

# 第一章 緒論

對凝態物理而言，電子在固體中的傳輸性質一直是個重要的議題，因此舉凡所有固體的各類電性，無一不是科學家們所極力想瞭解的。再者，若從能帶理論的基礎上觀看電子傳輸之特性，我們可將固態材料區分為金屬導體與絕緣體，將金屬導體與絕緣體以不同成分體積比，混合製成金屬-絕緣體複合物，則此複合物在特定的臨界體積比(critical volume fraction)可以呈現出導體向非導體轉變，稱之為金屬-絕緣體轉變(metal-insulator transition)，由於此一物理現象的重要性，而使金屬-絕緣體複合物之電子傳輸特性的臨界行為[1,2]便被廣泛的研討許久。

## 1-1 金屬-絕緣體複合物之臨界行為

金屬-絕緣體轉變蘊含著許種不同的物理機制，而其在臨界成分體積比所發生的臨界行為，也有各種可探討之物理現象，此處我們所感興趣的是，複合物在臨界成分比下，所發生的展透(percolation)行為。



### (1) 展透模型(percolation model)

『展透』譯自原文 percolation，意指由系統一端延展穿透至另一端。展透原本僅為一數學理論，在 1941 年時，康乃爾大學化學教授 Flory[3]，首次將其應用在模擬預測聚合物非平衡相變的過程(sol-gel transition)，隨後，1957 年，J. M. Hammersley[4,5,6]提出了『展透模型』，此模型適用於隨機無序系統，可得知在此系統中延伸傳遞的行為模式，且其應用範圍極為廣泛，涵蓋各個領域，例如森林大火的蔓延、傳染疾病的爆發、石油的探勘以及複合物電性的量測...等，繁不及備載。此處我們將專注探討，此模型在金屬-絕緣體複合物的電子傳輸特性之延展穿透的行為。

『展透模型』是用來模擬無序系統展透行為的一個良好方法，且對於金屬-絕緣體複合物之電性量測的研究而言，更是一強而有力的工具。圖 1-1 示意二維展透模型，當系統內的通道數逐漸增加，遠距離的連接線(long-rang connectivity)[7]將突然出現，此時即產生劇烈的相轉變，行為如同金屬-絕緣體複合物在特定的臨界體積比所呈現的導體向非導體轉變一般，此處亦說明兩者密切的關聯性。1971 年[8], B. J. Last 和 D. J. Thouless

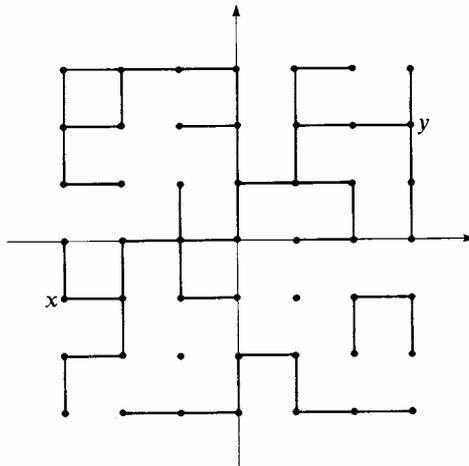


圖 1-1 此圖為二維展透示意圖[9]，圖中的二維座標視為我們的系統，在座標圖中標記上許多實心黑點，當中我們將許多棍棒隨機的擺放在黑點與黑點間，此處我們假設擺放上的棍棒為通道，倘若棍棒數不斷的增加，遠距離的连接線(long-range connectivity)將出現( $x \rightarrow y$ )，此時即產生劇烈的相轉變。

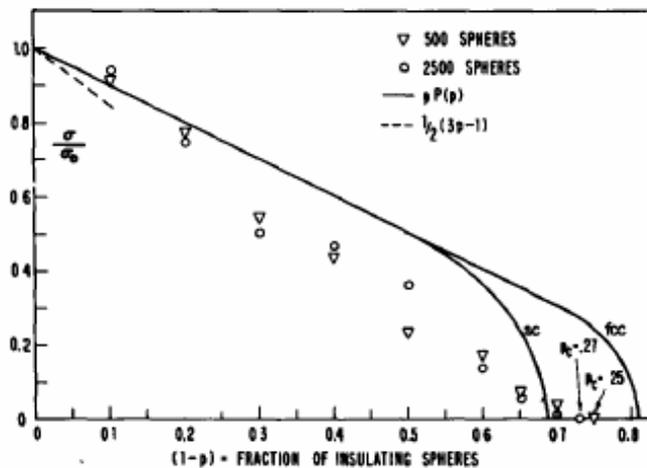


圖 1-2 此圖為 Fitzpatrick, Malt 以及 Spapepen 之實際測量圖[10]，為塑膠圓球比  $(1-p)$  與導電率  $\sigma/\sigma_0$  做圖。而圖中顯示兩組不同數據，分別以倒三角以及圓形所表示，當中倒三角表示系統內的總小球數為 500 顆，而圓形小球數為 2500 顆，且圖中的實線是依照 J. C. Maxwell[12]所推倒出的公式  $\sigma/\sigma_0 = \frac{1}{2}(3p-1)$  作圖，顯示此實驗數據在理論所接受的合理範圍內，即符合了此理論的預測，相對的也準確的定出臨界成分比  $p_c$  值。

第一次將此模型應用在金屬-絕緣體複合的導電特性上，並給出了一個簡單的 power law：

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = (p - p_c)^t \quad (1-1)$$

當中  $p$  定義為金屬的成分體積比， $p_c$  定義為臨界成分體積比，而  $t$  [13] 為臨界指數，意指在臨界成分體積比下，系統相轉變的劇烈程度。

## (2) 金屬-絕緣體複合物之電性展透行為

1974 年，哈佛大學物理系學生 Fitzpatrick, Malt 以及 Spapepen 等人，依據這個理論，做了個簡單有趣的小實驗[10,11]。他們準備了許多鋁(Aluminum)、塑膠(plastic)兩種不同材質的小圓球，當中每個小圓球的體積大小，幾何形狀完全相同。隨後，將各小球以不同成分比例的數量，雜亂無序的將其緊密的倒入大酒杯中，並在酒杯的上端與底部，加上鋁箔為電極接出導線，測量各種不同成分比的導電率。此處，我們可以將酒杯視為一雜亂無序的系統，當中鋁為金屬性，導電率良好，因而鋁製小圓球便被視為展透模型中的通路，反之，塑膠的導電性極差，是個良好的絕緣體，在此模型下被視為斷路，如此他們不斷的改變鋁球與塑膠球間的比例關係，而發現在臨界成分體積比處，原兩電極串聯的通道瞬間斷裂，此時塑膠小圓球阻斷了電子的傳導，進而導電率劇烈的下降，如圖 1-2(實際實驗圖)，呈現出金屬-絕緣體複合物導電率之展透(percolation)行為。在研究金屬-絕緣體複合物電性的展透(percolation)現象中，除了上述的導電率(電阻率)外，仍有許多物理電性需探討，如磁電阻、熱電效應...等。

## (3) 熱電效應(thermoelectric power)

『熱電效應』一般是指在物質兩端有溫差時，所產生電位差或吸放熱的現象。其中有三種主要的效應，第一種是 Seeback 效應，在 1821 年，德國物理學家 T. Seeback 發現此效應後，自此，我們便瞭解到，當固態材料兩端處於不同溫度下，將可產生電位差。第二種效應是 Peltier 在 1834 年發現，即一電流通過兩個不同金屬所構成的線路時，在金屬與金屬相連的接點上，會產生吸放熱的現象，稱之為 Peltier 效應，此效應亦可視為 Seeback 的逆效應。第三種效應為 Thomson 效應，是物理學家 Thomson 在 1854 年所發現，當有一條導線兩端處在不同溫度下，導線內部會有一因溫差而感應的電流通過導

線，而使導線與外界環境產生熱交換，然而此熱轉移無法僅用以往所知的焦耳熱描述，需多加入 Thomson heat，其公式描述如下：

$$\dot{Q} = I_{ind}^2 R + I_{ind} \mu \Delta T \quad (1-2)$$

當中  $\dot{Q}$  是指導線與環境交換熱的功率，而式(1-2)中的第一項為焦耳熱，次項為 Thomson heat 所貢獻的熱功率，當中  $\mu$  與導線的材質有關。而由式中所示，Thomson heat 吸放熱的功率與感應電流  $I_{ind}$ 、兩端溫差  $\Delta T$  成正比，比例常數  $\mu$ ，其大小是由實驗所得到的平均值決定。在此三個效應確定後，同時也建立了熱電效應良好的理論基礎。

在熱電效應理論基礎建立的同時，許多科學家們也極力的想尋求其應用[14]，企圖利用此效應的特質，來創造一新的能源替代方案，但在隨後許多年的研究裡發覺，由於大多材料產生的效能極低，若要成為替代能源著實不易，進而使得各個科學家們逐漸的喪失興趣與研究動力，同時亦讓熱電性質的研究停滯了許久。然而科學發展至今，熱電效應在少數人的研究下終有了轉機，例如鉍鉍合金(bismuth- telluride alloys)、以及鉍銻合金(bismuth- antimony alloys)為最好的冷卻用熱電材料，以及  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe})_x$ 、Si-Ge alloys、LaCl<sub>3</sub> 和 CoAs<sub>3</sub>... 等良好的發電熱材料的發現[15]，重新開啟了大家對熱電效應的興趣，也讓熱電效應的生命展現了一絲曙光。

研究金屬-絕緣體複合物之電性展透行為是相當有趣的一件事，加以在能源日漸耗盡的今天，替代能源逐漸被重視（熱電發電已被美國之太空總署確認為二十世紀初，太空探勘之主要動力來源），熱電效應的研究亦趨於重要，若將兩者緊密的結合，即對金屬-絕緣體複合物熱電效應的展透行為深入探討，想必是相當有趣，又值得奉獻心力加以深究的。

本文主要架構如下：

第一章 緒論：敘述長久以來的歷史發展，以及研究此題目的動機。

第二章 基礎理論：簡述熱電效應的理論基礎(Seebeck、Peltier、Thomson 效應以及一般金屬所展現的熱電效應行為與聲子拖曳現象)，敘述展透理論的基礎行為。

第三章 實驗方法：包含樣品的選取、測量方式和儀器的工作原理以及本實驗所使用的樣品座其設計概念。

第四章 實驗結果與分析：利用電阻率以及熱電勢之展透理論，找出， $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$ ，「電阻率」以及「熱電勢」之展透行為的臨界體積比(critical point)與臨界指數(critical exponent)。

第五章 結論：此章主要分為兩部分，第一部份主要為實驗儀器架設的結果，而第二部分為鋅-氧化矽之金屬絕緣複合物，熱電勢的展透行為，以及其與電阻率的展透行為作比較。



## 第二章 基礎理論

對於一金屬導體而言，若想使電流從其內部通過，一般有兩種簡便的方法。第一種方法是在導體內加上一電場，使樣品兩端產生壓降，而其費米面附近的電子，將會受外加的電壓所驅動，由低電位向高電位流動，進而產生電流。而此電流密度正比於外加電場，且其大小與導體的導電率相關，符合歐姆定律[16]：

$$\vec{J}_E = -\sigma \nabla V \quad (2-1)$$

式(2-1)為歐姆定律之簡單表示，當中， $\vec{J}_E$ 為金屬導體受電場所產生的電流密度， $\sigma$ 為導電率；與樣品本性有關， $\nabla V$ 為兩端壓降，而式中的負號，是由於電場與電位的轉換所給出的( $\vec{E} = -\nabla V$ )。



另一種讓金屬導體內部產生電流的方法，便是製造溫度梯度。1821年，T. Seebeck 首先發現熱電效應，亦即『Seebeck effect』，此效應闡明，當一金屬兩端置於不同溫度下，則其導體內部將產生一壓降，進而推動內部可動電子，形成電流，且此電流大小，與樣品本身特性有關，並與外界溫差成正比：

$$\vec{J}_E = -\sigma S \nabla T \quad (2-2)$$

式(2-2)可視為熱電效應的基石，當中， $\vec{J}_E$ 為不需依賴外加電場而直接由導體兩端溫差  $\nabla T$  所造成的電流密度，而  $\sigma$ 、 $S$  分別為導電率與 Seebeck 係數，此兩參數反映了樣品本身的性質。

在 1972 年，物理學家 Ziman 在 "Electrons and Phonons"[17] 一書中提出了一對方程式，描述一同質(homogeneous)等向(isotropic)的導體材料，其電流密度  $\vec{J}_E$ 、熱流密度  $\vec{J}_Q$  與熱導  $\kappa$ 、導電率  $\sigma$ 、Seebeck 係數  $S$  以及一些物理參數間的行為，其方程式描述如下：

$$\vec{J}_E = -\sigma \nabla V - \sigma S \nabla T \quad (2-3)$$

$$\vec{J}_Q = -S \sigma T \nabla V - (\sigma S^2 T + \kappa) \nabla T = -S \sigma T \nabla V - \gamma \nabla T = S T \vec{J}_E - \kappa \nabla T \quad (2-4)$$

其中  $\kappa$  可視為零電流 ( $\vec{J}_E = 0$ ) 時的熱導係數，而  $\gamma = \sigma S^2 T + \kappa$  為零電場時的熱導。倘若我們以式(2-3)為基礎出發，讓金屬導體兩端建立一穩定的溫度梯度，瞬時導體內的傳導電子在此時將被推動(如式(2-2)所述)而推積在導體兩端，隨後，由於電荷堆積的效應，導體間將產生一感應電場，而此電場將迫使受溫度趨前的電子停止腳步，而讓電流密度為零，並使兩端的感應電場達到一穩定值，在此情況下 ( $\vec{J}_E = 0$ )，原(2-3)將重新被改寫為：

$$\sigma \nabla V = -\sigma S \nabla T \quad ; \quad \vec{J}_E = 0$$

$$S = -\frac{\nabla V}{\nabla T} \quad (2-5)$$

式(2-5)為量測熱電動勢(thermoelectric power)的一個重要關係式，當中  $\nabla V$  與  $\nabla T$  分別為導體兩端的電位梯度以及溫度梯度。然而值得我們注意的是，此為一個簡化模型所得的結果，當中僅考慮  $S$  (Seebeck 係數) 為一反應樣品熱電特性的物理量，並假想其不隨溫差的改變而有所增減，但實際的情形卻不然，在實際上 Seebeck 係數往往是一個隨著溫度偏移有明顯變化的物理參數，因而在嚴謹的使用(2-5)式時，必須在兩端溫差 ( $\nabla T$ ) 很小的情形下，此時 Seebeck 係數方可視為一不隨溫度偏移的定值，而此式才可成立。

截至目前為止，我們是以簡單的物理概念闡述量測熱電動勢時，所需的基本定理，以下我們將分章節，依序深入的探討關於熱電效應的一些重要性質。

## 2-1 Peltier 效應與 Thomson 關係式

1834 年，J. Peltier 發現，若將兩金屬導體連接在一塊，並在其內部通入一電流，則接點處將會有吸(放)熱的現象，此情形有別於一般我們所熟知的焦耳熱，乃是一個可逆的行為；意指若將電流反方向通入此導體，則此吸(放)熱的行為亦將反向，此稱之為 Peltier 效應。此效應的應用廣泛，常應用於製冷機、熱電偶式溫度計(thermocouple)...等，在熱電效應中可說是最主要的一個效應。而後在 1854 年，Peltier 效應發現後的第二十年，物理學家 Thomson 同樣去研究了金屬導體吸放熱的行為，此時他發覺，若金屬導線

的兩端有溫差時，我們無法僅用焦耳定律描述其吸放熱之現象，因而定義了 Thomson heat，並找出了 Thomson relation 為 Peliter 與 Seebeck 兩大效應作出了連結，亦同時建立起熱電效應的基礎理論，以下在本文中將仔細介紹 Peltier 效應與 Thomson 關係式。

### 2-1-1 Peliter 效應與 Peltier heat

首先，我們考慮單一材質所構成的導線，倘若在導線內通入一個穩定的電流，此時將會釋放一穩定熱流(Joule heat)，情形滿足焦耳定律：

$$\dot{Q} = I^2 R \quad (2-6)$$

當中  $\dot{Q}$  為放熱的功率，而  $I$  為流過樣品的電流， $R$  指導線電阻。我們發現放熱功率與電流的平方成正比，即暗示此行為將永遠為放熱的現象，不因電流反向而改變，亦是一不可逆的放熱行為，而如今，我們若將兩種不同材質的導體銜接，同樣給以一穩定電流通過導體內部，此時我們所要考慮的不單只是兩種導線之放熱行為，同時也必須考慮在此兩種導體介面間所產生的吸放熱現象，而『Peltier 效應』[18]即描述了此現象：

$$\dot{Q} = I^2 R + I(\Pi_A - \Pi_B) = I^2 R + I \Pi_{AB} \quad (2-7)$$

當中  $R$  為兩導線( $A$ 、 $B$ )以及交介面的接點電阻， $I$  為外加電流，而符號  $\Pi$  定義為 Peltier 係數。在等式中的第一項，為焦耳定律所給出的 Joule heat 如之前所述，與導體內的總電阻成正比，而第二項稱之為 Peltier heat，此項是由導線接點處所給出的熱，而其大小與通過接點的電流成正比，比例常數為 Peltier 係數( $\Pi_{AB}$ )，此係數的大小與導體本質有關，亦反應了導體的熱電特性，而底標( $A$ 、 $B$ )定義了電流流動的方向( $A \rightarrow B$ )。若我們將(2-7)式中的  $\dot{Q}$  拆成兩項，即是指將 Joule heat 與 Peltier heat( $\dot{Q}_{Peltier}$ )的貢獻在式中區分開來，而僅完全以 Peltier heat 為主軸，重新敘述此方程式，則原式的第二項將可重新改寫：

$$\dot{Q}_{Peltier} = I(\Pi_A - \Pi_B) = I \Pi_{AB} \quad ; \quad (\Pi_A - \Pi_B) = \Pi_{AB} = \frac{\dot{Q}_{Peltier}}{I} = \frac{\dot{Q}_A - \dot{Q}_B}{I}$$

$$\Pi_A = \frac{\dot{Q}_A}{I} ; \quad \Pi_B = \frac{\dot{Q}_B}{I} \quad (2-8)$$

當中  $\dot{Q}_{Peltier}$  表示接點處所吸收或放出的熱，而  $\dot{Q}_A$ 、 $\dot{Q}_B$  分別定義為流過導體 A 以及導體 B 的熱流，故此時我們便可重新敘述 Peltier 係數  $\Pi$ ，而將其視為通過的電流與熱流比：

$$\Pi_x = \frac{\vec{J}_Q}{\vec{J}_E} \quad (2-9)$$

當中 Peltier 係數 ( $\Pi_x$ ) 的下標  $x$ ，視為導體材質的標記，而  $\vec{J}_Q$ 、 $\vec{J}_E$  分別為通過導體  $x$  的電流密度以及熱流密度。(式(2-9)亦可由(2-4)式與 Thomson relation 所導出，但在此處將不再贅述)

## 2-1-2 Thomson 效應與 Thomson heat

在 Peltier 對導體放熱的性質做了探討後，Thomson 亦開始重新檢視導體放熱的行為。在此效應中考慮一金屬導線，其兩端處於不同溫度下，若在其內部通入一電流，且此電流密度定義為  $\vec{J}_E$ ，並且由於電流流動亦會拖動著熱能，而產生一熱流，若將此產生的熱流密度值定為  $\vec{J}_Q$ ，則  $\vec{J}_Q$ 、 $\vec{J}_E$  在導體內部之行為滿足式(2-3)、(2-4)。在此之同時，倘若依照能量守恆定律，我們可寫出一個重要的關係式：

$$\frac{\partial \rho_Q}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_Q = 0 \quad (2-10)$$

當中， $\rho_Q$  為單位體積內的熱能，因而其由於能量守恆定律所給出的放熱功率  $\dot{Q}_E$  (單位時間單位體積所放出的熱能) 便可視為  $-\frac{\partial \rho_Q}{\partial t} = \dot{Q}_E = \nabla \cdot \vec{J}_Q$ ，然而當我們再進一步的加上焦耳定律所放出的熱能，則此系統中的放熱行為將被定義為：

$$\dot{Q} = \dot{Q}_E + \dot{Q}_J = \nabla \cdot \vec{J}_Q + \vec{E} \cdot \vec{J}_E = \nabla \cdot \vec{J}_Q - \nabla V \cdot \vec{J}_E \quad (2-11)$$

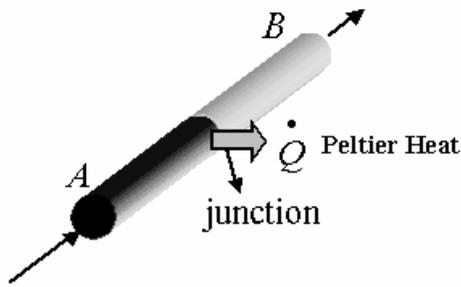


圖 2-1(a) Peltier heat 示意圖

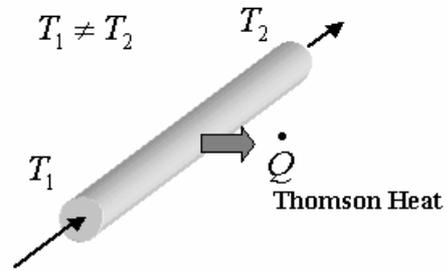


圖 2-1(b) Thomson heat 示意圖

圖 2-1(a) 為 Peltier heat 的示意圖，當中 A、B 為相異的兩金屬導線，在此導線內部外加一個穩定的電流  $I$ ，此時兩相異材質的導線之接點處，將有吸放熱的行為，情形滿足  $\dot{Q} = I\Pi_{AB}$  稱之為 Peltier heat，當中  $\Pi_{AB}$  為 Peltier 係數，與接點兩端材質有關，隨後，Peltier 亦定義單一材質的 Peltier 係數  $\Pi_x = \frac{\vec{J}_Q}{\vec{J}_E}$ ，底標  $x$  為此材質的標記，而此係數其物理意義為電子在導體  $x$  中負載熱的能力。

圖 2-1(b) 為 Thomson heat 示意圖，在 Thomson 的系統中是考慮一可導電的固體材料，在兩端處於不同溫度下，通入一個穩定的電流，進而決定其吸放熱的行為，如圖所示， $T_1$ 、 $T_2$  分別為導線兩端所處的溫度，而  $\dot{Q}$  為導線吸放熱的功率，Thomson 在能量守恆以及焦耳定律的條件下，發現了此功率滿足  $\dot{Q} = -\nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \vec{J}_E \cdot \nabla T \cdot T \frac{\partial}{\partial T} S - \nabla V \cdot \vec{J}_E$ ，當中一、三項分別為，熱導與焦耳熱所產生的熱功率，而第二項在當時無法解釋，因而被 Thomson 定義為 Thomson heat ( $\mu = T \frac{\partial}{\partial T} S$ ) 的貢獻，當中  $\mu$  與環境溫度和樣品本身的特性有關。

(2-11)中的第二項為焦耳定律所給出。而若將前文中 Ziman 描述  $\vec{J}_Q$ 、 $\vec{J}_E$  的關係式(式(2-3)

、(2-4))引入而重新改寫(2-11)，則系統的放熱功率將為：

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= -\nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \vec{J}_E \cdot \nabla T \cdot T \frac{\partial}{\partial T} S + \vec{J}_E \cdot S \cdot \nabla T + \frac{J_E^2}{\sigma} \\ &= -\nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \vec{J}_E \cdot \nabla T \cdot T \frac{\partial}{\partial T} S - \nabla V \cdot \vec{J}_E\end{aligned}\quad (2-12)$$

如(2-12)式所示，第一項是由於導線兩端有溫差時熱導所貢獻的熱功率，且當導線兩端沒有溫差時( $\nabla T = 0$ )，導線內的電流僅剩我們所外加的電流，而此式將僅存最後一項，回歸至焦耳定律，顯示此式的合理性，然而式中第二項在當時卻無法解釋，Thomson 認為此項是跨出焦耳定律之外的放熱，並將其命名為 Thomson heat，當中我們定義一個與樣品特性相關的物理量  $\mu = T \frac{\partial}{\partial T} S$ ，並將其稱之為 Thomson 係數，此即為『Thomson 效應』。



### 2-1-3 Thomson 關係式

在探討完 Peltier 效應以及導體的吸放熱特性後，我們將以熱力學的角度，重新連結 Peltier 係數( $\Pi$ )與 Seebeck 係數( $S$ )，並導出 Thomson 關係式( $\Pi = TS$ )。首先，我們假想一導體，其兩端處於不同的環境溫度，由於 Seebeck 效應使樣品產生電流，並且在 Peltier 效應敘述下，此電流將會帶著一股熱流前進，情形仿如電子背著熱能，由樣品的一端向另一端流動著。然而，此行為改變了導體的內能，同時也放出了熱能，但如此多樣化的行為，卻依舊逃不出熱力學第一定律：

$$dQ = dU + W \quad (2-13)$$

如式(2-13)所示，固態材料吸收一熱量後，一部份將轉換為內能，其餘可對外界作功，此現象即由此式描述。而今，觀看此效應的系統，倘若我們令導體的冷端溫度為  $T$ ，熱端為  $T'$ ，由於 Peltier 效應所產生的熱流是一個可逆的過程，因而其吸收(放出)的『熱』將可被表示為：

$$dQ = \int_S^{S'} T ds = s'T' - sT - \int_T^{T'} s(T)dT \quad (2-14)$$

當中  $s(T)$  為導體內的熵(entropy)，由熱力學第二定律可知  $ds \geq \frac{dQ}{T}$ ，其等號出現在系統吸(放)熱為可逆過程時，因而我們可很容易的推得(2-14)式。且電子背負著熱能由一端向另一端前進時，導體『內能』亦不斷改變：

$$U = \int C_v dT ; s(T) = \int \frac{C_v}{T} dT$$

$$dU = s'T' - sT \quad (2-15)$$

上式敘述內能所改變的大小，當中  $C_v$  為導體比熱(special heat)。而電子克服系統電位所做的『功』可寫成：



$$W = -q dV = \int_T^{T'} S(T)dT \quad (2-16)$$

當中  $q$  是指系統中移動電荷的電量，而負號是由於此處是以電子為思考出發點，且  $S$  為 Seebeck 係數，因此最終利用熱力學第一定律(式 2-13)將此三式統整可知：

$$S(T) = \frac{s(T)}{q} \quad (2-17)$$

式(2-17)顯示，Seebeck 係數即為在導體內移動的『單位電荷之 Entropy』，而將此觀念引入 Peltier 效應中，我們便可發現在相異的兩金屬導體(A、B)中，其 Peltier 係數將可重新定義為：

$$(\Pi_A - \Pi_B) = \Pi_{AB} = \frac{\dot{Q}_{Peltier}}{I} = \frac{\dot{Q}_A - \dot{Q}_B}{I} = \frac{dQ_{AB}}{q} = \frac{T ds_{AB}(T)}{q} = T(S_A - S_B)$$

$$\Pi_x = TS_x \quad (2-18)$$

(2-18)式即為 Thomson 關係式，而在 Peltier 係數與 Seebeck 係數的下標  $x$  為導體材質的標記，故此式顯現了 Peltier 效應與 Seebeck 效應間的密切關係，也建立了熱電效應的基礎理論。

#### 2-1-4 Thomson 關係式的物理圖像

Thomson 關係式串聯了 Peltier 係數與 Seebeck 係數，並建立起熱電效應的基礎理論，此處我們將以一個簡單物理圖像，定性說明 Peltier 係數與 Seebeck 係數在熱力學系統所對照的物理意義，同時推導出其關係式(Thomson 關係式)[19]。

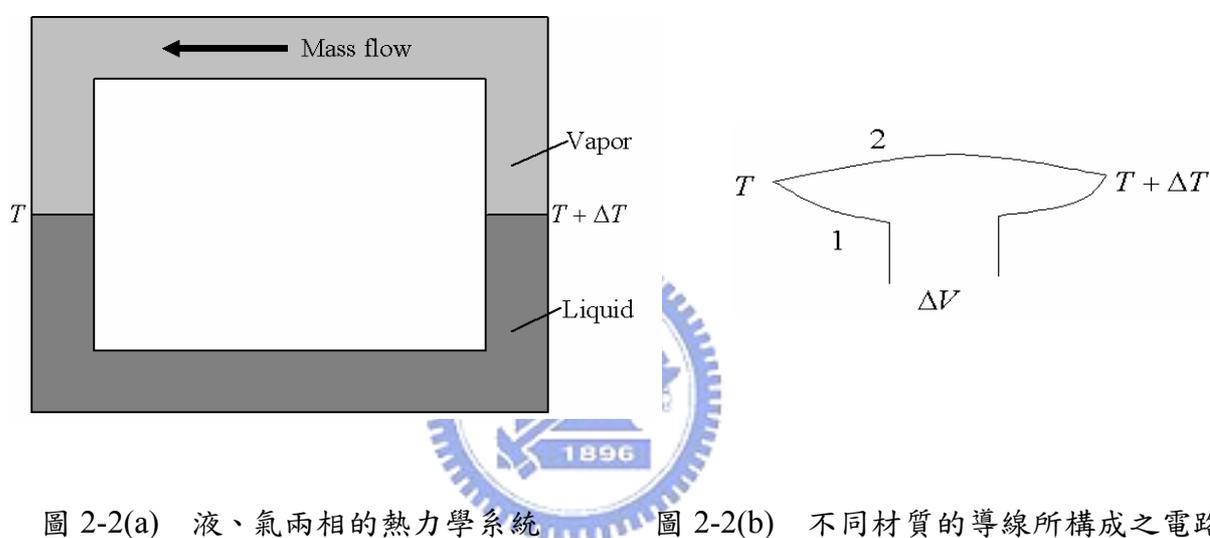


圖 2-2(a) 液、氣兩相的熱力學系統      圖 2-2(b) 不同材質的導線所構成之電路

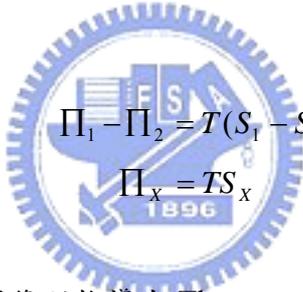
首先我們先觀看一個熱力學系統，如圖 2-2 (a)，此圖是由同一種物質的兩種相所構成的熱力學系統，圖中的下層為液體，上層為此液體的蒸氣。我們知道，物質有相變，如水的液、固、氣三相，而在溫度高於沸點時，會由液態轉變為氣態，相對的在低於沸點時，會由氣態轉固態，然而，並非只有在溫度到達沸點時，液體才會氣化(或氣體液化)。物質有其飽合蒸氣壓，此代表在無時無刻液體都在揮發，其揮發的劇烈程度，與外界的壓力以及本身的溫度有關，倘若外界壓力固定，其揮發的速率將與自身的溫度成正比。圖中顯示，此系統右端為熱端，意指在此交界面上的揮發速率高於左端，若此溫度關係恆不變，我們便可視此系統，有一質量流由右端逆時針向左端流動，而此情形可類比於圖 2-2 (b)；此圖為兩種不同材質的導線所構成之電路圖，如圖所示，此兩材質交界的兩端處於兩不同的溫度，由 Seebeck 效應可知，其內部將有一電流回路行成，若將此回路對照於上述的熱力學系統，觀看交界面時液體揮發成氣體的行為，我們可以發覺，當液體轉變成氣體時，其需吸收  $mL_v$  的熱量，當中  $m$  為揮發液體的質量，而  $L_v$  被

定義為液體轉變為氣體時所需的潛熱(latent heat)；單位質量通過交介面所需的熱，此物理參數可對比於 Peltier 效應之係數  $\Pi_{12}$ ；單位電荷通過交介面所需的熱，且熱力學系統中的質量流亦帶著熱流由右端逆時針出發，行為如同 Peltier 效應，因此熱力學系統中的  $s_v$  以及  $s_l$ ；單位氣體(液體)質量上的 entropy，亦可等同對照於 Seebeck 效應之係數  $S_1$  以及  $S_2$ ；單位電荷上的 entropy。此兩系統有著完美的對應，我們亦可利用其此特性導出 Thomson 關係式。在熱力學的系統中，我們可以利用簡單的關係式表明潛熱( $L_{lv}$ )與單位質量上的 entropy( $s_l$ 、 $s_v$ )間的關係：

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

$$L_{lv} = T(s_l - s_v) \quad (2-19)$$

而在熱力學與 Peltier 效應、Seebeck 效應的對應下( $L_{lv} \rightarrow \Pi_{12}$ 、 $s_v \rightarrow S_1$ 、 $s_l \rightarrow S_2$ )即可得知 Thomson 關係式：



$$\Pi_1 - \Pi_2 = T(S_1 - S_2)$$

$$\Pi_x = TS_x \quad (2-20)$$

而此處即為由熱力學的物理圖像所推導出 Thomson 關係式。

## 2-2 熱電效應在金屬中的行為與聲子拖曳現象

導體中的熱電勢一般可視為單位電荷上的熵值； $S_{thermopower} = \frac{s_{entropy}}{q}$ ，且在當中的熵值貢獻，主要來自於兩種物理機制，其中一者與電子或電洞的傳導有關，另一者是由於導體內的晶格震盪所造成的聲子拖曳現象，稱之為『phonon drag』。在我們著手處理熱電效應在金屬中的行為時，先假設熵值僅與電子或電洞本身關聯著，隨後我們才將探討被其他熱能載子拖曳的行為。

### 2-2-1 熱電效應在金屬中的行為

在金屬中的載子為電子，我們假設絕大部分的熱流都是由電子流動時所牽動的，且在 Peltier 效應中熟知 Peltier 係數為電流密度以及熱流密度之比，故由此可先寫下一個粗略的式子：

$$\Pi = \frac{\dot{Q}}{I} = \frac{\sum_i h_i v_i(x)}{e \sum_i v_i(x)} \quad (2-21)$$

並非導體內的所有電子皆為載子，在實際行情中，僅只有費米面附近的電子才可移動成為載子，因而(2-21)式中，我們將可移動的傳導電子以底標*i*編號，而 $v_i(x)$ 是指第*i*個電子沿壓降方向的速度， $h_i$ 為此電子所拖曳的熱能，而 $e$ 為電子電量。在上式中，可以很容易發覺分母 $e \sum_i v_i(x)$ 所表示的，即為導體內的總電流，因而我們所要考慮的僅剩下單位載子所傳輸的熱能( $h_i$ )，在金屬導體中必須以怎樣的形式寫下。

雖然在金屬中的傳導電子有著許種不同的能量 $E_i$ ，但都有著一個共通的自由能 $E_F$ ，這是它們的費米能，用來表示整體分佈的特性，如圖 2-3，當不考慮熱擾動時，所有電子皆處於費米能之下，隨著溫度的上升，在費米能階附近電子將受熱激發，而越過費米能，因而我們可以合理的假設，電子或電子群所負載的熱能 $h_i$ 並不是傳導電子的總內能 $E_i$ ，而是傳導電子的內能與費米能之差； $h_i = E_i - E_F$ 。若在以 Thomson 關係式； $\Pi = TS$  加以整合式(2-21)重新表示熱電效應在金屬中的行為，則將可寫為：

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\sum_i (E_i - E_F) v_i(x)}{\sum_i v_i(x)} \quad (2-22)$$

式(2-22)是一個描述金屬之熱電勢行為的良好公式，但它還不是最方便的形式，倘若我們引入電流密度 $j_x(E)$ 的概念，將總電流 $I = e \sum_i v(x)$ 以電流密度的形式表示：

$$e \sum_i v(x) = \int j_x(E) dE \quad (2-23)$$

而後，我們在引入歐姆定律對電流密度的表示式(2-1)，再次改寫電流密度的形式：

$$e \sum_i v(x) = -\varepsilon_x \int \sigma_x(E) \frac{df_0}{dE} dE \quad (2-24)$$

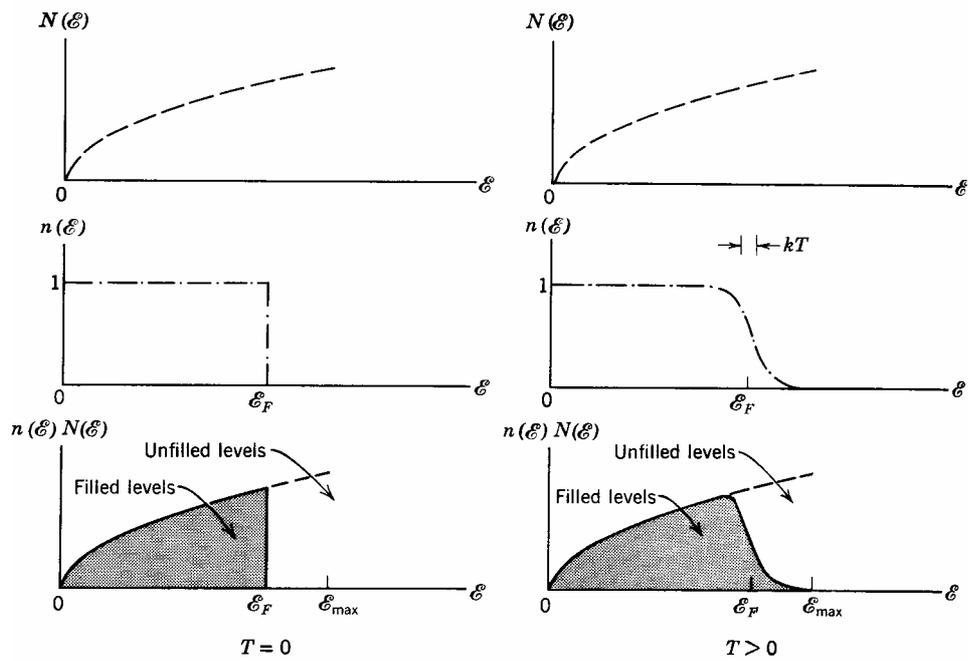


圖 2-3 左：在導體中且溫度為 0 K 時，導電電子隨著能量的分佈曲線[20]。右：在較高溫度的情形。如圖所示，當溫度位於絕對零度時，所有電子皆處於費米能之下，而僅只有費米面附近的電子可作為傳導電子，而隨著溫度的上升，在費米能階附近電子將受熱激發，而越過費米能，增加了導電電子的數目。

當中  $\varepsilon_x$  為導體兩端的電位差， $\sigma_x(E)$  為實際導電電子的導電率，而  $f_0$  為『Fermi-Dirac distribution』用以描述實際導電電子(費米子)在金屬導體內分佈的情形。最終，將式(2-22)以上式改寫可表成[21]：

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int_0^{\infty} \sigma_x(E)(E - E_F)(df_0/dE) dE}{\int_0^{\infty} \sigma_x(E)(df_0/dE) dE} \quad (2-25)$$

此式即描述了金屬的熱電勢行為，我們亦可利用『Sommerfeld Expansion』將此式的積分形式，做一個簡單的化簡(『Sommerfeld Expansion』在 Neil W. Ashcroft 以及 N. David Mermin 所著作之，”Solid State Physics”[22]中的 Appendix C 有詳盡的推導)：

$$S = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right) kT \left[ \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E_F} \quad (2-26)$$

上式為(2-25)式依『Sommerfeld Expansion』所得出的簡化式，亦是一般描述金屬熱電勢行為所常用的式子。對於導體而言其導電率  $\sigma \propto \tau(E) \int v(E) dA(E)$ ，當中  $\tau(E)$ 、 $v(E)$  和  $A(E)$  分別為，散射時間、電子速度以及能量為  $E$  時在費米面上的電子數。因而(2-26)式可改寫為：

$$S \cong \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \left( \frac{\partial \ln(\tau(E))}{\partial \ln E} + \frac{\partial \ln(v(E))}{\partial \ln E} + \frac{\partial \ln(A(E))}{\partial \ln E} \right)_{E_F} \quad (2-27)$$

以自由電子氣體模型為例， $\tau(E) \propto 1/D(E)$ 、 $v(E) \propto E^{1/2}$  而  $A(E) \propto E$ ，因而在此例子下，其熱電勢將為：

$$S \cong \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \left( \frac{3}{2} - \frac{\partial \ln(D(E))}{\partial \ln E} \right) \quad (2-28)$$

以三維的情形為例，其狀態數可表為  $D(E) = (\sqrt{2m^3}V / \pi^2 h^3) E^{1/2}$ ，當中  $m$  為電子質量， $V$  為導體體積，將其代入(2-28)式為：

$$S \cong \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \quad (2-29)$$

式(2-29)為自由電子氣體模型下，其熱電勢與溫度關係的一個簡略的表示式。

### 2-2-2 聲子拖曳現象

式(2-26)描述了金屬導體之熱電勢將與溫度一次方成正比的形式變化，然而，此結果是考慮熱流皆由電子流動所牽動，但事實卻不見得是如此，實際上所得出的熱電勢，還需考慮其他非電子或電動的熱載子，如聲子的貢獻，因而完整的熱電勢(Seebeck 係數  $S$ )將需被表示為：

$$S = S_d + S_g \quad (2-30)$$


式(2-30)中， $S_d$  是指僅由電子或電洞所貢獻的熱電勢，亦即為式(2-26)所示，而  $S_g$  則是表示聲子為熱載子時所貢獻的熱電勢。晶格受熱震盪產生聲子，聲子牽動著熱能向前移動而增加金屬的 entropy，產生熱電勢( $S_g$ )，此現象稱之為『phonon drag』；聲子拖曳現象。

『聲子拖曳』是指聲子背負著熱能而產生熱電勢的現象，因而我們首先必須考慮的是聲子在導體內傳導熱的能力。在固態物理[23]中，我們瞭解到固態導體的熱通量可以寫成以下的形式：

$$j_U = -K \frac{dT}{dx} \quad (2-31)$$

其中  $j_U$  是熱能通量(flux of the thermal energy)， $dT/dx$  表示單位長度下的溫差，而  $K$  為導

體的热導係數。而由理想氣體動力論，我們知道熱導係數可以寫成：

$$K = -\frac{1}{3}C_V \nu l \quad (2-32)$$

當中  $C_V$  是指單位體積的热容量， $\nu$  是粒子的平均速度， $l$  是粒子在兩次碰撞間的平均自由徑(mean free path)。然而此式的結果首先被 Debye 用來描述介電材料的热導性，當中 Debye 將  $C_V$  視為單位體積的聲子热容，而  $\nu$  為聲子在此材料內的平均速度，且  $l$  是聲子的平均自由徑，然而我們熟知在介電材料中，熱傳導的載子可將其完全視為聲子，因而在 Debye 的描述下，我們可以合理的把此式套用於描述導體內，僅由聲子所貢獻的热導係數，換而言之，式(2-31)亦可描述聲子在導體內的热導係數，因而在導體內聲子所貢獻的热通量將為：

$$j_U = -\frac{1}{3}C_V \nu l \frac{dT}{dx} \quad (2-33)$$

其中  $C_V$  是指單位體積之聲子比熱， $\nu$  是聲子速度， $l$  是聲子之平均自由徑。而在高溫的極限下；溫度遠大於  $\Theta$  (Debye temperature) 時， $C_V$  則會滿足杜龍-柏帝定律(Dulong-Petit law)為一定值( $3Nk_B$ )，倘若固定單位長度下的溫差( $dT/dx$ )，我們將可以推論熱通量將完全正比於聲子速度以及平均自由徑( $\nu$ 、 $l$ )，且在一般固態材料或金屬導體中，聲子速度( $\nu$ )幾乎不隨溫度改變，因而隨著溫度上升，聲子的平均自由徑降低( $l \downarrow$ )，其所貢獻的热通量將逐漸被忽略( $j_U \cong 0$ )，而就另一方面而言，此亦代表『phonon drag』的效應在溫度遠大於  $\Theta$  時，將可忽略其效應：

$$T \gg \Theta ; S = S_d \quad (2-34)$$

雖然我們已經定性的說明『phonon drag』在高溫極限下是不重要，但並不表示在低溫時( $T \ll \Theta$ )亦無聲子拖曳的現象。如同我們所知道，在溫度小於  $\Theta$  時，導體內的热容將可表示為：

$$C_V = \gamma T + AT^3 \quad (2-35)$$

當中第一項為電子的貢獻，而次項為聲子比熱。而且，由熱力學的基本公式裡，我們知道固體比熱與熵值的關係式[24]為：

$$s_{entropy} = \int \frac{C_V}{T} dT \quad (2-36)$$

當中  $s_{entropy}$  為導體熵值，且在本章中得知了熱電勢可定義為『單位電荷上的 entropy』；

$S_{thermopower} = s_{entropy}/q$ ，因而此時我們便可在考慮電子(電洞)以及聲子共同貢獻下，定性表示出金屬的熱電勢行為：

$$T \ll \Theta ; S = C_1 T + C_2 T^3 \quad (2-37)$$

當中  $C_1$ 、 $C_2$  與導體的特性有關，而第一項為  $S_d$ ，是電子或電洞所貢獻之熱電勢，行為如同式(2-26)與溫度的一次方成正比，而次項是指  $S_g$ ，為聲子拖曳現象下的熱電勢，其與溫度的三次方成正比。(圖 2-4 為 Au, Cu, Ag 的熱電勢對隨溫度變化之圖形[19]，此為明顯且典型的聲子拖曳曲線)。

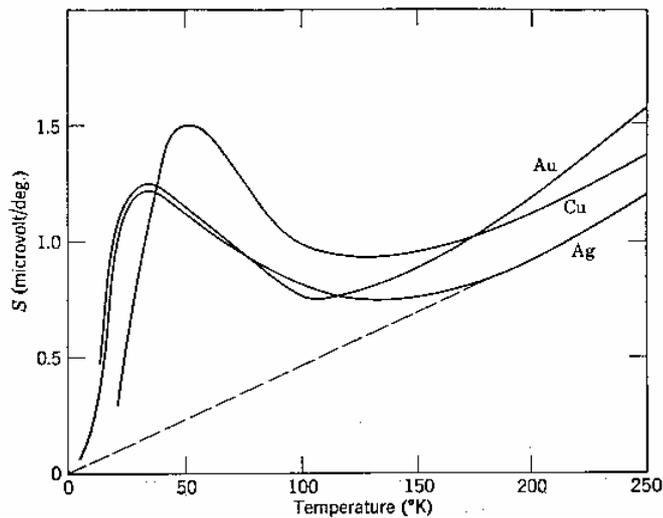


圖 2-4 Au, Cu, Ag 的熱電勢對隨溫度變化之圖形[19]。在溫度高時( $T \gg \Theta$ )其曲線呈現線性的行為；熱電勢( $S$ )與溫度的一次方成正比，符合前所述的熱電勢在金屬中的行為，而當溫度逐漸下降(50 K 左右)，熱電勢出現峰值隨之快速往下掉，此即是由聲子拖曳的現象所造成。

### 2-3 展透理論(Percolation theory)

『展透理論』是用來處理無序系統滲透行為的一個常見理論，而其最初的模型起源於 1957 年，一位數學家 J. M. Hammersley 提出的『percolation model』；展透模型。我們先考慮此模型的二維系統(如圖 2-5)，此二維系統是由許多小方格所組成，白色方格在此系統中視為斷路；不能被滲透的途徑，而填滿顏色的方格將被視為通路；可完全被滲透的路徑。若在開始之初，我們假設此二維系統皆由白色方格所組成，則可明顯發現將無任何機率讓此系統的一端延展穿透至另一端，而後我們逐漸隨機的填滿白色方格，而此二維系統之展透機率(Percolation probability)亦隨之上升，當填滿數的面積達一臨界面積比( $p_c$ )時，展透的機率將快速上升，情形滿足(2-38)式稱之為『power law』 [11]：

$$P(p) \approx (p - p_c)^t ; p > p_c \quad (2-38)$$

當中  $P(p)$  是展透機率(Percolation probability)， $p$  為填滿數的面積比， $t$  為臨界指數。

#### 2-3-1 臨界現象

展透理論的『power law』良好描述了展透模型的臨界現象；在式(2-38)中  $p_c$  為臨界現象發生處(critical point)、 $t$  則敘述著在臨界點  $p_c$  (critical point)附近，滲透機率  $P(p)$  是以怎樣的行為向上升。1980 年 Kesten 利用統計模型推導出，在二維時發生展透行為的臨界面積比為二分之一； $p_c(2) = 1/2$  [25](此值是建立在 Bond 模型且晶格形狀為 Square 的整齊排列下)，隨即亦證明在三維系統中，臨界體積比將會小於二維系統； $p_c(3) < p_c(2)$  [26]，並在其之後，J. van den Berg 及 A. Frieze 更廣義的認為：

$$p_c(d+1) < p_c(d) ; d \geq 1 \quad (2-39)$$

當中  $d$  是指系統的維度，而此式明白的表示臨界點將隨著維度增大而下降。

#### 2-3-1a 描述臨界行為的兩種展透模型之臨界點

『展透模型』依照其傳輸的行為模式可分為 Site 以及 Bond 兩種模型，圖 2-6(a)為 Site 模型的二維示意圖，在圖中填滿的方格定義為通路；可被滲透的途徑，同為填滿且鄰近的方格即可被滲透。圖 2-6(b)為 Bond 模型的二維示意圖，當中點與點間若有棍棒

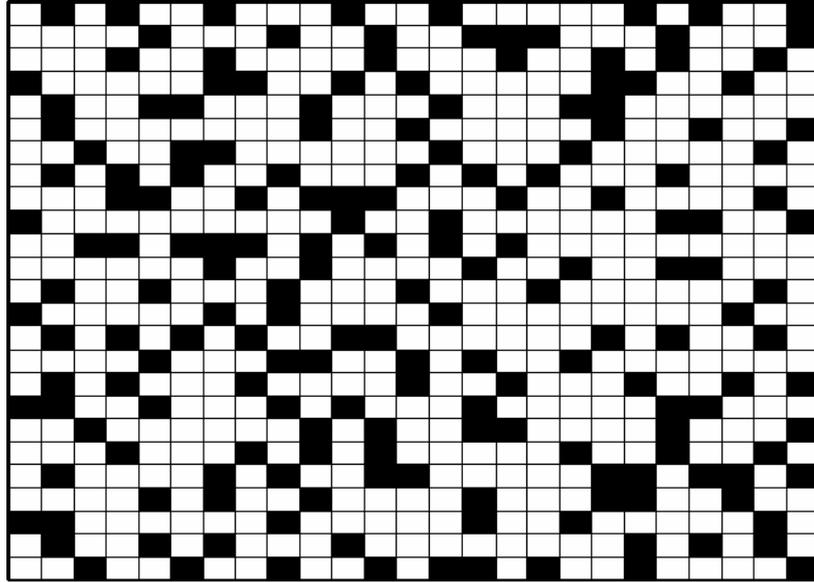


圖 2-5 二維系統的展透模型的示意圖

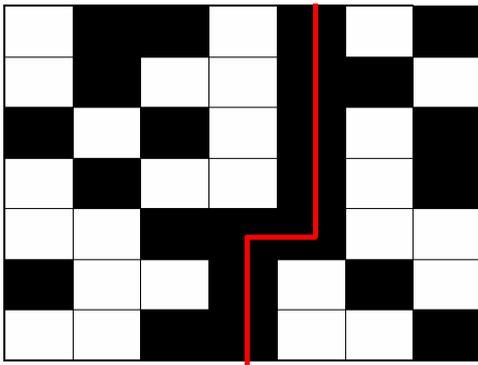


圖 2-6(a) Site 模型二維通路示意圖

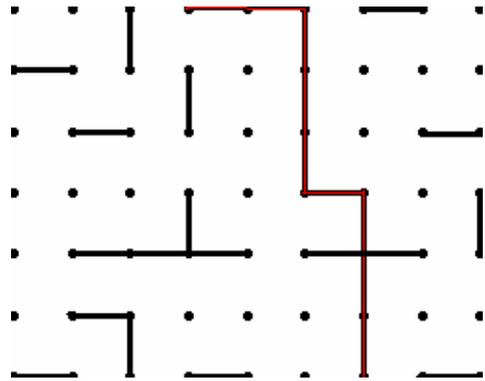


圖 2-6(b) Bond 模型二維通路示意圖

連接，則意指其可相互滲透。在 1962 年[27]，J. M. Hammersley 和 D. J. A. Welsh 利用數值分析(Monte Carlo Estimates)的方法估算不同晶格形狀之展透機率，發覺不同的晶格下其臨界體積比( $p_c$ )亦將不同，下表[28]為一般常見的晶格，其臨界體積比(Site、Bond 為兩種不同的滲透模型)：

Lattice	Dimension	Critical point (Site)	Critical point (Bond)
Honeycomb	d=2	0.696	0.652
Square	d=2	0.592	0.5
Triangular	d=2	0.5	0.347
Diamond	d=3	0.43	0.388
Simple cubic	d=3	0.311	0.248
BCC	d=3	0.246	0.18
FCC	d=3	0.198	0.119

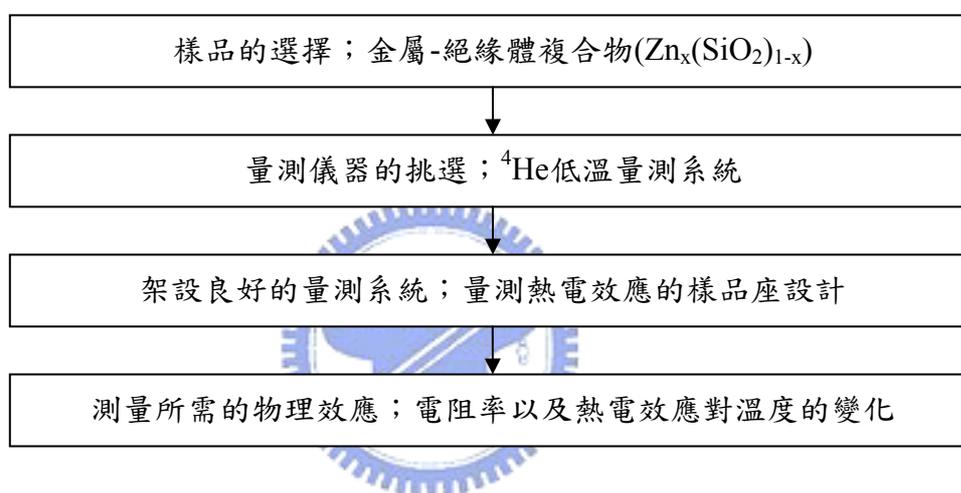
表 2-1 一般常見的晶格，其臨界體積比

表中 Honeycomb、Square 與 Triangular 為二維系統，而 Diamond、Simple cubic 以及 BCC 和 FCC 則為一般常見的三維晶格。

## 第三章 實驗方法

在我們開始著手進行此項實驗前，首先有幾項重點事項必須準備，第一是挑選量測的樣品，第二是選擇合宜的量測儀器，最後，亦是最困難的一點，即是架設一個良好的量測系統，來測量我們所欲得知的物理現象。對於熱電效應的量測技術，我們花了很長的時間研討，因而在本章節的最後，將有一小節專門探討此次實驗中的樣品座設計。

### 流程圖



### 3-1 樣品的選擇

為了研究熱電效應之金屬-絕緣體相變的傳輸行為，我們需要導電率相差極大的兩材料，以各種不同成份比所製成的複合物，因而我們從香港科技大學物理系的張西祥教授實驗室，取得了一系列 $Zn_x(SiO_2)_{1-x}$ 厚膜；Zn是良好的金屬，而 $SiO_2$ 亦為良好的絕緣性材料，香港科技大學的張西祥教授，他們改變了Zn與 $SiO_2$ 間的成份比，利用濺鍍的方式把兩種靶材材料鍍到康寧玻璃的基板上，如此製備了一系列各個成份比的金屬-絕緣體厚膜，且在此厚膜中其厚度皆在數千個angstrom以上，為良好的三維厚膜，當中在此批樣品的Zn與 $SiO_2$ 裡，其室溫電阻率的比值約略為 $10^5$ 以上； $\rho_{SiO_2} / \rho_{Zn} > 10^5$  (此值是由香港科技大學所測得的室溫電阻值作估算)故可得知此兩材料的導電特性相差極大，因而，在研究熱電效應之金屬-絕緣體相變的傳輸行為上，此批樣品應當是一組相當良好且有用的樣品(圖 3-1 為香港科技大學所測得的各成份比對室溫電阻率的變化圖)。

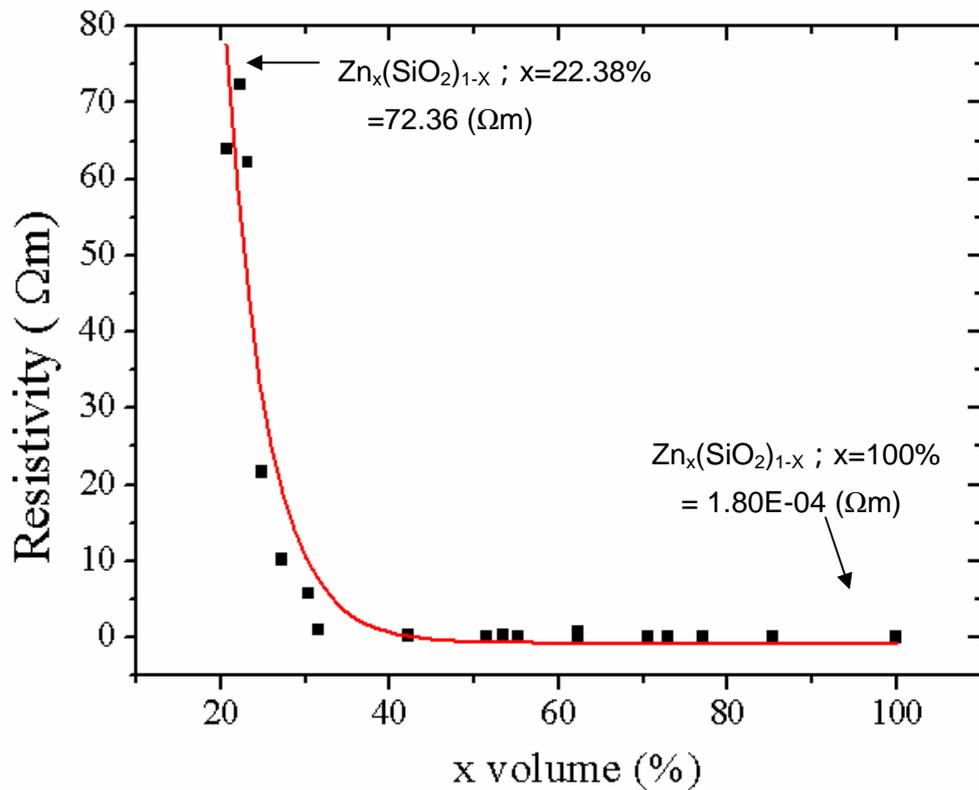


圖 3-1  $\text{Zn}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 之室溫電阻率(Resistivity)對樣品成份體積比作圖，圖中橫座標為金屬Zn在測量樣品中所佔的比率  $x$  volume (%)，而縱座標為樣品的室溫電阻率。由圖中可以明顯看出，當Zn在樣品內的比例逐漸減少時，所量測到電阻率會開始上升，而當Zn的體積比來到 25%左右時，電阻率瞬間飆高，如同相變化一般以指數的形式上升。而由此明顯的金屬-絕緣體相變行為可知，對於研究複合物電性的展透行為上，其應為一批良好的複合物材料。

## 3-2 量測系統的選用及原理

在金屬-絕緣體複合物的熱電效應研究中，為了精準的定出室溫以及低溫下，複合物相變的臨界成分體積比(critical volume fraction)，我們必須測量樣品的電阻率對溫度的曲線，以及固定在各個溫度下熱電勢(Seebeck 係數)對溫度的關係。實驗所需量測的溫度範圍在 1.5 K~300 K，因此，量測儀器主要是降溫系統、溫控器、溫度計以及各類精密的電表。以下我們將先介紹各個儀器的原理以及使用方式，最後在敘述它們在實驗中扮演的角色，以及如何連結各電表與儀器來完成我們的實驗。

### 3-2-1 降溫系統

降溫系統的主要設計原理，是來自熱力學的相圖(圖 3-2 與圖 3-3)，因而將氣體液化，便是突破溫度下限的主要要素之一。1908 年，荷蘭物理學家Kamerlingh Onnes成功的將氦氣( $^4\text{He}$ )液化後，自此，液氦就成為降溫系統的主要冷媒；液氦在大氣壓中的沸點為 4.2 K，而利用 $^4\text{He}$ 液體為主要冷媒的降溫系統則通稱為 $^4\text{He}$ 系統，圖 3-4 為此系統減壓降溫的簡易示意圖，當抽氣時，環境壓力降低，而液氦表面的冷原子會加速揮發，同時吸收環境的熱能，達到降溫的效果，此為 $^4\text{He}$ 系統的主要降溫原理，稱之為『減壓降溫』，然而此降溫方式有個極限，一般可降至 1.5 K，最低約在 1.0 K 上下。1950 年後，凝結點更低的氦同位素 $^3\text{He}$ 亦被利用來作為冷媒，稱之為 $^3\text{He}$ 系統，可降至 0.3 K，目前最低可降至 240 mK。1951 年，H. London提出了 $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ 混合致冷的方式。而至 1962 年， $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 的稀釋致冷機出現，溫度可達數個mK。

本實驗所使用的是CRYO公司所設計的 $^4\text{He}$ 降溫系統，其構造如圖 3-5，最低溫可至 1.5 K。而其主要的降溫步驟有三個：I. 300 K~95 K：我們使用液態氮作為冷媒，液態氮的沸點為 77 K，將 $^4\text{He}$ 系統插入裝有液氮的杜耳(Dewar)瓶中，利用對流傳導的方式降溫。II. 95 K~5 K：將系統置入裝有液氮的杜耳瓶中，同樣地利用傳導對流的方式即可降至 5 K。III. 5 K~1.5 K：液氦在一大氣壓下的沸點是 4.2 K，因而此處將無法僅用傳導對流的方式使其降溫，必須利用之前所述『減壓降溫』的方法。如 $^4\text{He}$ 的三相圖所示；改變蒸氣壓，降低沸點、增加冷原子(液氦)揮發的量，而使系統降溫。以下將介紹實際操作所須注意的事項。

圖 3-6 為我們所使用的 $^4\text{He}$ 降溫系統之儀器底端，亦是待測樣品放置處，在執行一切降溫步驟前，有兩個首要注意事項，第一，樣品必須封入真空腔內，即是將系統底端

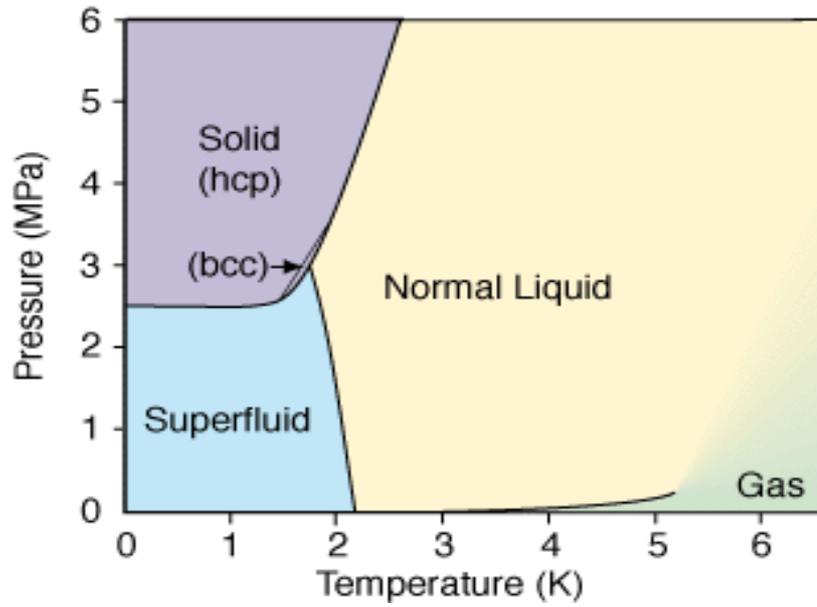


圖 3-2  $^4\text{He}$ 相圖

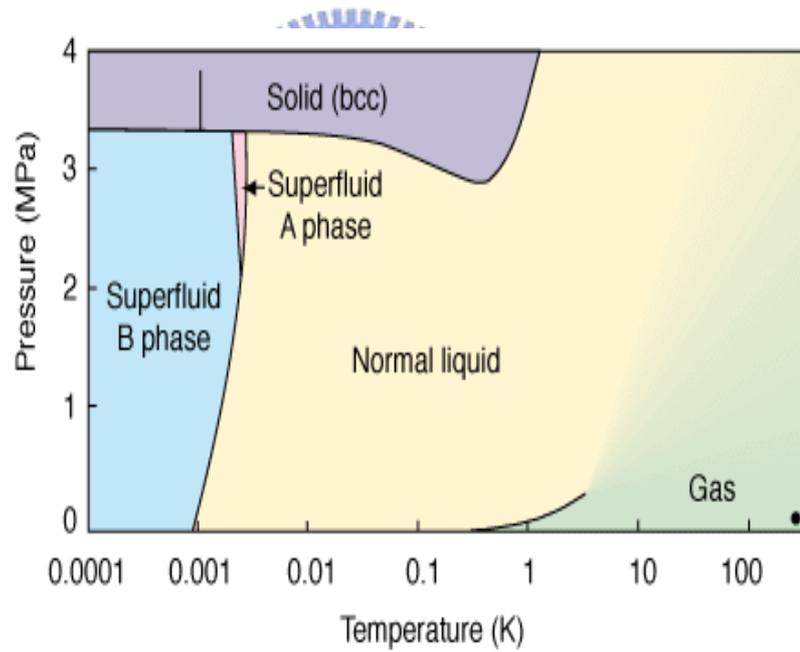


圖 3-3  $^3\text{He}$ 相圖

圖 3-2、3-3 分別為 $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ 的三相圖，當中液氣共存曲線上的點，代表其沸點，因而我們可以發現，無論為 $^4\text{He}$ 或是 $^3\text{He}$ 其沸點皆隨著壓力降低而下降，此一特點即是 $^4\text{He}$  ( $^3\text{He}$ ) 系統的降溫原理。

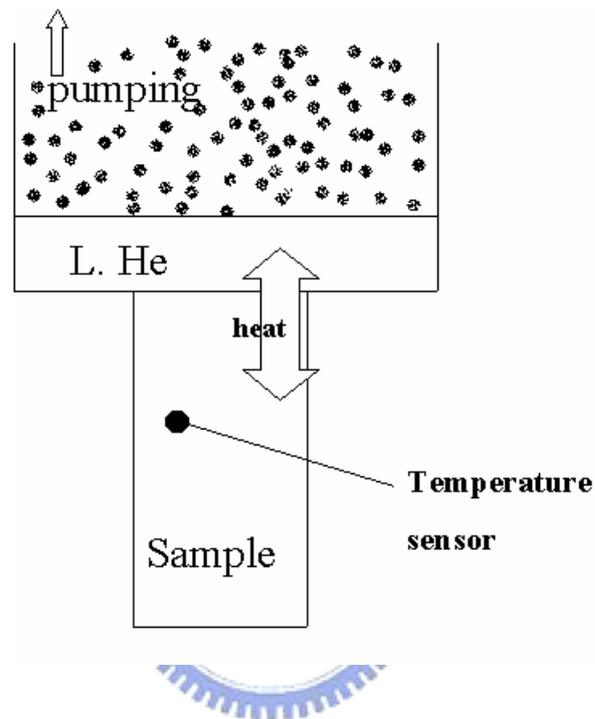


圖 3-4 此為 $^4\text{He}$ 系統降溫方式的簡易示意圖。我們將待測系統銜接一可吸進液氦的容器中，不斷的抽出容器內的氣體( $^4\text{He}$ )，當抽氣時，環境壓力(蒸氣壓)降低，此時氦氣的沸點將隨之降低，亦即液氦表面的冷原子將會快速揮發，而帶走熱能達到降溫的效果，此為 $^4\text{He}$ 系統的主要降溫原理，稱之為『減壓降溫』，然而此降溫方式有個極限，一般可降至 1.5 K，最低約在 1.0 K 上下。

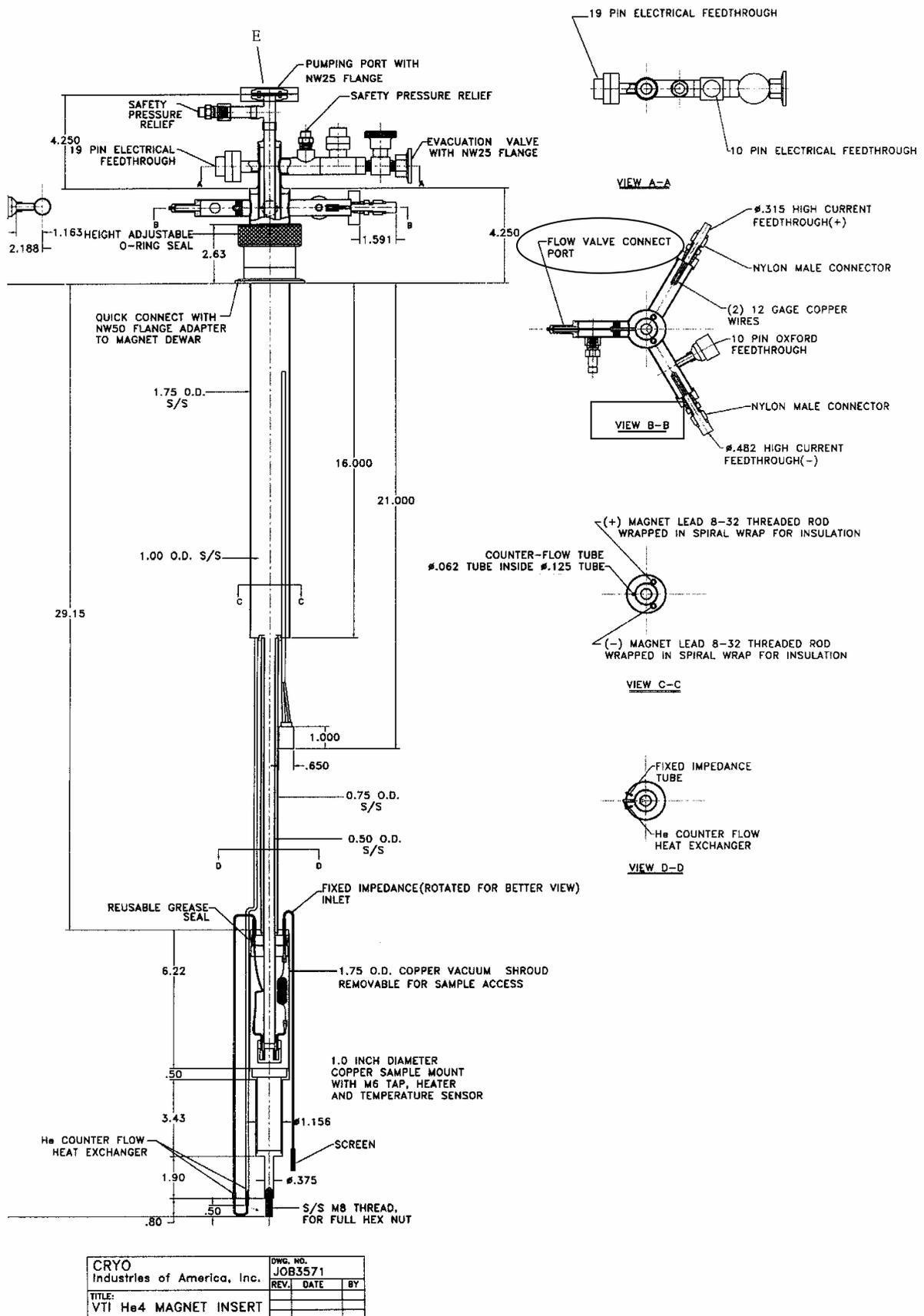


圖 3-5 CRYO公司的<sup>4</sup>He降溫系統

的樣品座以一銅製的外殼封上，並利用旋轉式機械幫浦，使內部保持在 7 mtorr 左右的壓力，此目的有二，第一是為了讓系統能緩慢降溫，第二是避免抽離杜耳瓶後，水氣會凝結至樣品上，而破壞了我們的樣品。隨後我們必須注意的是，讓抽取氦氣的管路(圖 3-6 之 C、D)保持暢通，由於空氣中含有水氣，而這些水氣在我們將系統溫度下降時，會凝固成冰，故我們必須確定管路內無任何水氣或是在低溫( $\sim 4.2$  K)下會凝固的氣體，而其方法是在管路內通入氦氣，我們知道氦氣的凝結點極低，而我們通入氦氣使管路保持一正向壓，如此一來不但可趕走管路內的水氣，亦能使管內充滿氦氣而不會結冰堵塞(此動作將持續至前文所述之『降溫步驟 II.』)，在完成上述的兩個注意事項後，我們才開始進行降溫所需的步驟。然而一般在量測電阻率時，會在真空腔內加入交換器體(約 6cc 氦氣)，作為和外界熱交換的媒介，此處在我們測熱電勢時，並無此動作，原因除了方便我們定溫量測外，亦是由於在量測熱電勢時，必須盡可能的確定熱流動的行為，因而在測量時需避免交換氣體的干擾而影響量測值(1977 年，Y. R. Shen 等人[29]曾指出，在空氣中與在良好真空中的環境測量，由於樣品表面與環境間的熱導情形改變，而會影響測量值，其值約會相差 1~2%)。隨後，當我們封好銅製外殼，確定良好的真空環境後，我們便將系統緩慢插入液氮杜耳瓶內，令外界的冷源(液氮)使其自然緩慢的下降至 95 K。

當溫度下降至 95 K 時，液氮的冷卻功率將會變的極為緩慢，此時我們將系統拉離液氮桶，改以液氮作為冷源使其降至更低之溫度，我們知道液氮的溫度約在 4.2 K 左右，因而將系統置於其中，溫度便能自然下降，但在實際操作中，由於擺放樣品的環境是在 7 mtorr 的真空下，且由於腔壁溫度降低，內部原本殘餘的氣體亦會冷凝，此種現象會使真空腔內的壓力更加降低( $\ll 7$  mtorr)，因而此時若僅靠接觸傳導的方式，將極不易使溫度下降，故在此時，我們必須提前利用『減壓降溫』的方法使溫度下降，即將圖 3-5 中的 Flow Valve Connect port 接上幫浦抽取氦氣(此處銜接至圖 3-6 C、D 之管路；而 Flow Valve Connect port 亦是原通入正向壓氦氣處，並與 Cold finger (圖中 A 處)行成一通路)，如圖 3-6 所示，液氮將被抽入 Cold finger 中，而此處銜接至幫浦，且不斷抽取其揮發的氦氣，造成減壓降溫的效果，而其下連接的樣品座亦將因而降低溫度。

若我們細看抽取液氮管路的流向便會發覺，圖 3-6 的管路 D 會延伸出液氮桶而來到室溫，管路 C 則較直接進入 Cold finger，這會有兩種效應產生，第一是由於 D 管路行經整根  $^4\text{He}$  系統，使其連接至外部的導線降溫，此行為在溫度較高時(約 95 K~10 K)能防止經由導線所導入的熱源，但隨溫度下降至低溫時(約 10 K~1.5 K)會使 D 管路流入 Cold

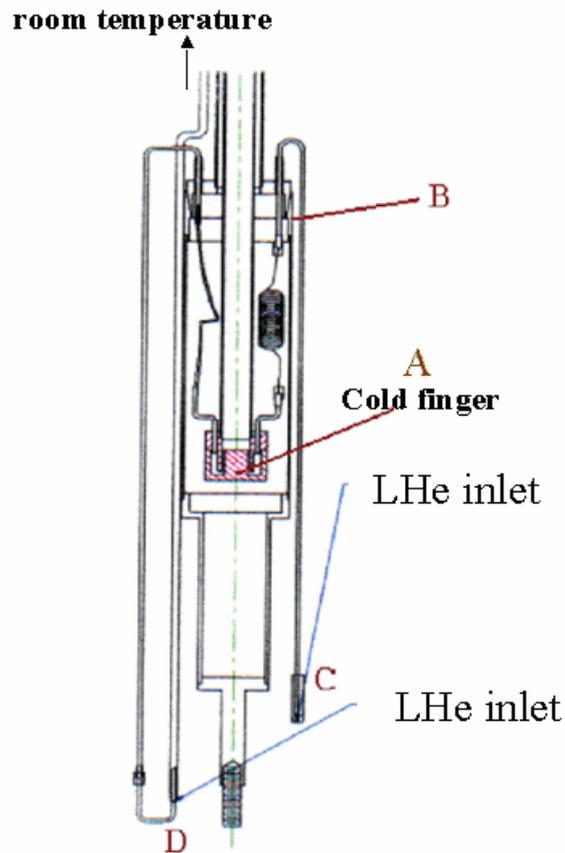


圖 3-6  $^4\text{He}$ 降溫系統下端設計之透視圖

圖 3-6 為 $^4\text{He}$ 系統下端設計圖，此處亦是我們樣品所放置處，液氦將由 $^4\text{He}$ 系統兩處流入，C處為一網狀結構，會控制液氦以一定的量流入，而D處的流量較大，且其流經 $^4\text{He}$ 系統上方的導線，在高溫時降低由量測導線所帶來的熱流，而A處為 1 K port，即『減壓降溫』的所在處，B是封真空的交界處，即只由此處之下，皆為vacuum can所保護著(流進液氦的C、D兩處未在vacuum can內)。

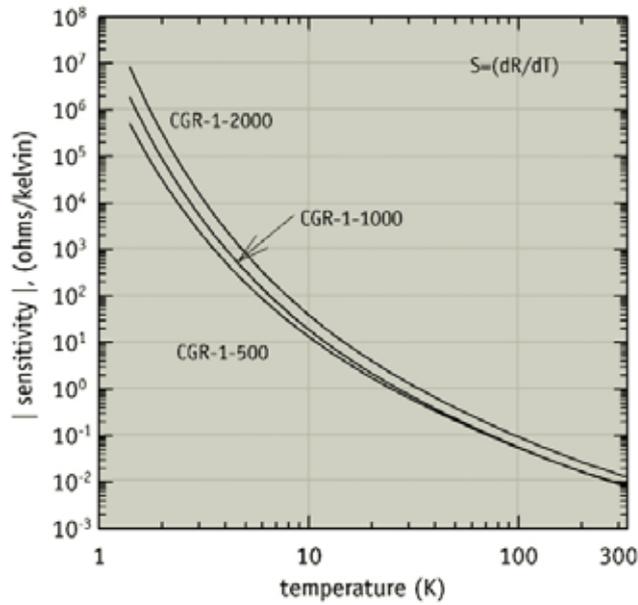
finger 的氦氣成為熱源，故我們在此回路中設計了一個閘門(此閘門位於圖 3-5 view B-B 處)，讓在較低溫度時能僅由管路 C 的液氦進入 Cold finger 中，用以增加降溫的效率，得以使溫度順利的降至 1.5 K。

### 3-2-2 溫控器與溫度計

在我們測量樣品電阻率對溫度的曲線、以及固定在各個溫度下熱電勢(Seebeck 係數)對溫度的關係時，無庸置疑的，溫度是我們必須準確紀錄下的物理量，因而了解溫度計的種類，應用範圍，以及各類溫度計的特性，亦是實驗的重點之一。一般溫度計的製作原理多是利用其電性對溫度的行為而設計的；舉例而言，常見的半導體電阻溫度計 silicon diode，其是利用二極體的基本電性，在固定電流下量取其電壓，而由電壓與溫度的關係式找出所對應的溫度；此為量測電阻對溫度的曲線時所使用的溫度計。在我們熱電勢量測的系統中，使用了兩種電阻式溫度計去作測量，而其分別為 Carbon-glass 以及 Cernox 溫度偵測器。

由於在量測熱電效應時，需得知樣品冷熱兩端的溫差、以及控制所處環境的溫度，因而在實驗中所使用了三個『電阻式溫度計』(一個 Carbon-glass 以及兩個 Cernox 溫度計)；電阻式溫度計是指量測電阻值以及利用其電阻值與溫度的關係得知所處的溫度。在我們量測樣品熱端溫度計為 Carbon-glass 電阻式溫度計，它是高靈敏度的低溫溫度計，適用範圍在 1.4 K~325 K，符合我們使用的低溫量測系統的極限( $^4\text{He}$  系統)，且由圖 3-7 中靈敏度( $dR(T)/dT$ )與溫度關係圖中得知，其在低溫時電阻率爬升的速度明顯便大，意指其在低溫時有較高的靈敏度；一般在判斷電阻式溫度計的好壞時，是取決於以其  $dR(T)/dT$  值決定，此值除了顯現出溫度計的靈敏度外，亦決定此溫度計的適用範圍，大致上來說若  $dR(T)/dT$  介於  $10^{-3} \sim 10^6$  ( $\Omega/k$ ) 間則有良好的解析，而此溫度計方可適用。實驗中我們所使用的另一種溫度計為 Cernox，此溫度計亦為一個靈敏度高的電阻式溫度計，其適用範圍與 Carbon-glass 相同，且當測量溫度至於 300 K~100 K 時，其靈敏度又更優於 Carbon-glass，(圖 3-8 顯示其靈敏度對溫度的曲線圖)，在此次實驗中有兩個 Cernox 電阻式溫度計，一個是測量冷端溫度，另一個則用來控制環境溫度。

測量溫度時，除了所使用的溫度計外，另一個重點即是溫控器，我們所使用的溫控器為 OXFORD 公司所出產的，其型號為 ITC503，而內部有三個頻道(channel)，可聯結三個溫度計做測量，此實驗中，我們僅使用兩個頻道，分別接上兩個 Cernox 電阻式溫



(3mm diameter by 8.5mm)

圖 3-7 此圖為 Carbon-glass 溫度計其靈敏度  $S = (dR/dT)$  對溫度的曲線圖，我們所使用的型號為 CGR-1-1000，右下角為此溫度計的示意圖。

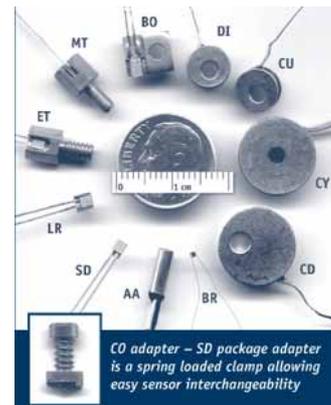
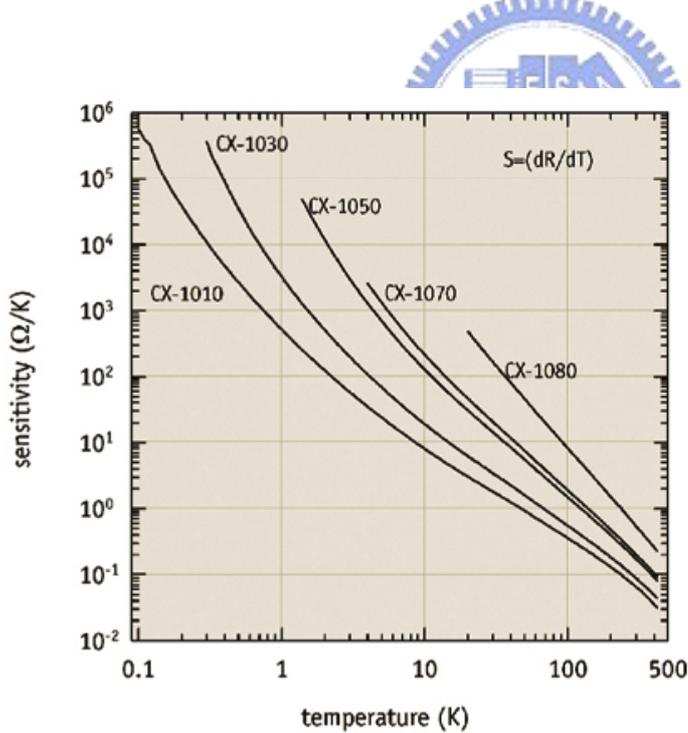


圖 3-8 此圖為 Cernox 溫度計其靈敏度  $S = (dR/dT)$  對溫度的曲線圖，我們使用的兩個 Cernox 溫度計，其編號為 CX-1050-CU-1.4L，當中 CX-1050 是其型號，而 CU 是指外包裝樣式(如右下角圖示)，而 1.4L 代表其適用範圍(1.4 K~300 K)。

度計，以量測冷端溫度和控制環境溫度。量測方式亦如前所述，以四點量測的方式測量電阻值，並在 ITC 503 內部輸入一溫度對電阻關係的關係式，而其便可將此量測出的電阻值轉換成溫度，顯示在面板上。我們除了利用 ITC 503 量測溫度外，亦會使用它來控溫，而控制系統環境溫度的 Cernox 溫度計位於 Cold finger(圖 3-6 之 A 處)上，此溫度計表殼鎖著一個電阻值為  $50\Omega$  的小電阻作為加熱器，如此一來我們便可利用溫控器(ITC 503)、溫度計(Cernox)以及加熱器( $50\Omega$  的小電阻)所架設而成的溫控系統控制環境溫度。利用 ITC 503 控溫的模式有兩種，一種為手動控溫(“MAN” mode)；此模式可輸入一固定電壓給加熱器，使其產生穩定熱源，另一種模式為自動控溫(“AUTO” mode)；可自動控制加熱器下的溫度計，使其穩定的達到我們所設定的溫度，而此自動控制的方法為 PID 控制，P、I、D 為三個可調的參數，當中 P 是指比例帶(Proportional band)，亦是指開始控溫的範圍(圖 3-9(a)、(b))，若此參數調小則到達控溫點的速度較快，但波動易較大，反之若調大則溫度波動小，但到達控溫點的速度慢，而 I、D 參數則分別是利用積分與微分的方法，消除實際控溫點的些許偏移以及減少溫度波動，因而適當的控制此三參數便可快速而穩定的控制到我們所設定的溫度。

### 3-2-3 小訊號量測與雜訊來源(Johnson Noise)

量測熱電勢的值是十分困難的，主因有二，一是由於熱的流向不易確定，而導致冷熱端的溫度無法真實的取得；此問題會在最後一小節細談，而另一個主因便是與小訊號量測有關。當我們實際量測熱電勢時，往往發覺所得的值多半約在數個至數十個  $\mu V/K$  間；背景溫度趨近於 10 K 或更低溫時，值約為  $10^{-1} \mu V/K$  左右，此代表著每建立一個 Kelvin 的溫度梯度時，僅只能量測到  $0.1 \mu V$  左右的電壓，且由於環境溫度必須精準確定，我們所建立的溫度梯度亦不可過大(往往只有背景溫度的百分之一到百分之五上下，約 1 K~3 K，至 20 K 左右，溫差約在 1 K 以下)，因而小訊號量測以及判斷雜訊的來源，便成為相當重要的議題。以下將敘述測量此小訊號時，所須注意的幾點重要事項：

1. 樣品上的銀膠以及連接低溫儀器的銲點必須接觸良好，以免增加雜訊來源或在測量途中脫落造成開路。
2. 來自其他儀器的電磁輻射，可能使電壓計所測量到的電壓產生偏移，因而在量測前需考慮儀器間接地的處理，但接地時應避免量測儀器與大功率的儀器共用同處接地，而產生過多的脈衝雜訊。
3. 在使用電表量取訊號時需開 Filter，此可濾除高頻雜訊，且連接電腦讀取數據的電

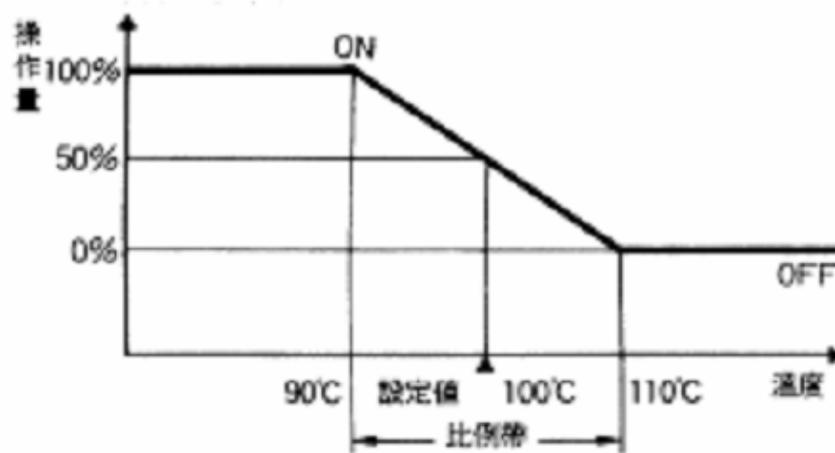


圖 3-9(a) 為參數 P(proportional band)的示意圖，當中橫座標為此參數設定值，縱座標為功給熱源的百分率。

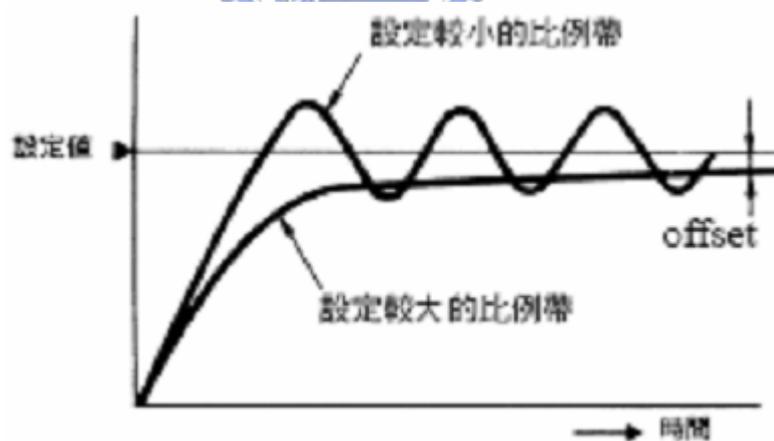


圖 3-9(b) 比例帶與平衡時間的關係示意圖。當我們設定較小的比例帶時，較易達到所設定的溫度，但其溫度波動較大，而若調小比例帶時，若非時間趨於無限久則將與設定值有一偏移量。

表需經過 Isolator;我們實驗室所使用的是由 iotech 所生產的 Isolator488, 而 Isolator 是個可將數位電子訊號轉為光學類比訊號, 再以光學類比訊號轉成數位電子訊號存進電腦的儀器, 此舉的目地, 是為讓光學訊號隔離電腦與電表間的聯繫, 而使其可分別接地於不同點, 減少測量時由電腦所產生的干擾, 且將數位轉類比的光學訊號, 亦可降低高頻雜訊。

4. 量測儀器一般都有連接 UPS(不斷電系統), 一般來說, UPS 有濾波的功能, 能提供較穩定的電源, 但在實際測量中卻發現大功率的 UPS 若開著, 會使得測量時的雜訊增大, 此應是 UPS 所發出的輻射影響所致, 因而在實驗中, 我們會將其關掉。
5. 在測量電阻值較高的樣品時, 為了降低其接點電阻, 以減少量測時的雜訊, 我們會在接點的地方壓上錫(Indium), 隨後在以銀膠接上導線, 此舉會大幅的降低我們製作接點時所產生的接點電阻。

上述的方法確實能減少雜訊, 使我們量測到精準的數據, 但無論接點多完美, 接地多理想, 依舊有無法改善的雜訊, 此為物理極限。在實際情況中量取數據, 一定存在著熱擾動, 熱會使得電子在固體中無規則的運動而產生熱雜訊(thermal noise)或稱『Johnson Noise』 [30], 此大小與所測量的電阻值有關, 同時也與環境溫度有關, 被表示成:


$$V = \sqrt{4k_B TR\Delta f} \quad (3-1)$$

當中  $k_B$  為波茲曼常數,  $T$  是絕對溫度,  $\Delta f$  為儀器所測量的頻寬與儀器的好壞特性有關, 而在我們所使用的儀器中, 其所量測的頻寬皆遠小於 1 Hz, 故以一個電阻為 100  $\Omega$  的樣品為例, 其室溫的雜訊值將約為  $10^{-9}$  Volt, 而由電表上跳動的位數並比照此一理論值, 如此便是快速判斷訊號好壞的一個簡便方法。

#### 3-2-4 四點量測與兩點量測

四點量測法是此實驗中, 量測樣品電阻值所使用的量測方法, 而具有別於一般三用電表所採用的兩點量測; 使用四點量測可以避免線電阻與接點電阻所造成的誤差, 而量取真正來自於樣品本身的訊號。

##### 3-2-4a 四點量測原理

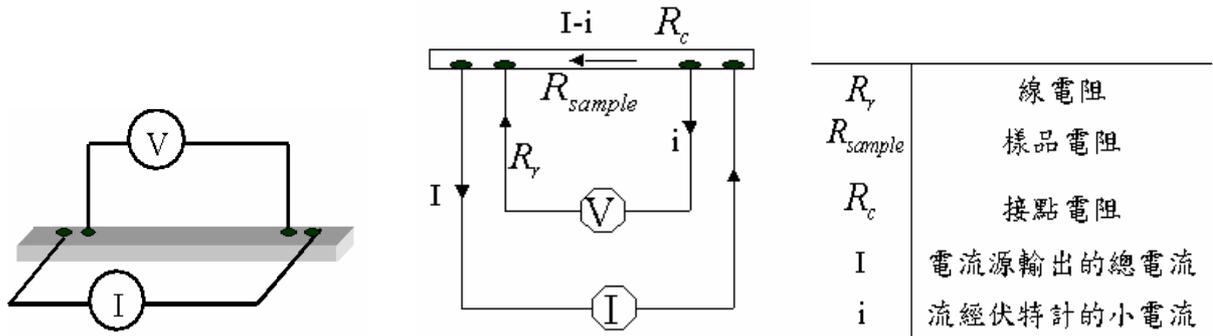


圖 3-10 四點量測接線方式

圖 3-10 為四點量測接線圖，當中電流供給的線路與量測樣品的線路被分開，且由於伏特計為高阻抗的電表，所以流經接點與伏特計的電流( $i$ )極為微小，因而線電阻與接點電阻的貢獻可被移除，而使得量測到的壓降將可完全視為由樣品本身而來，換而言之，其樣品本身的電阻值，將可被表示為：

$$R = \frac{V}{I} = \frac{(I-i)R_{sample} + 2iR_c + 2iR_l}{I} ; I \gg i$$

$$R = \frac{V}{I} = R_{sample}$$
(3-2)

式(3-2)顯示，採用四點量測時，由於伏特計的阻抗遠大於樣品電阻( $I \gg i$ )，其所量測到的電阻值( $R$ )將完全等同於樣品本身的電阻值( $R_{sample}$ )。

### 3-2-4b 兩點量測原理

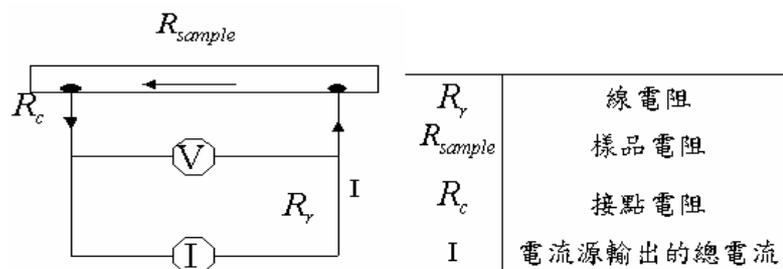


圖 3-11 兩點量測接線方式

圖 3-11 為兩點量測接線圖，電流的功給與電壓的量測源於同一組線路，因而所量測到的電阻值除樣品本身外，同時也將包含接點電阻以及導線電阻：

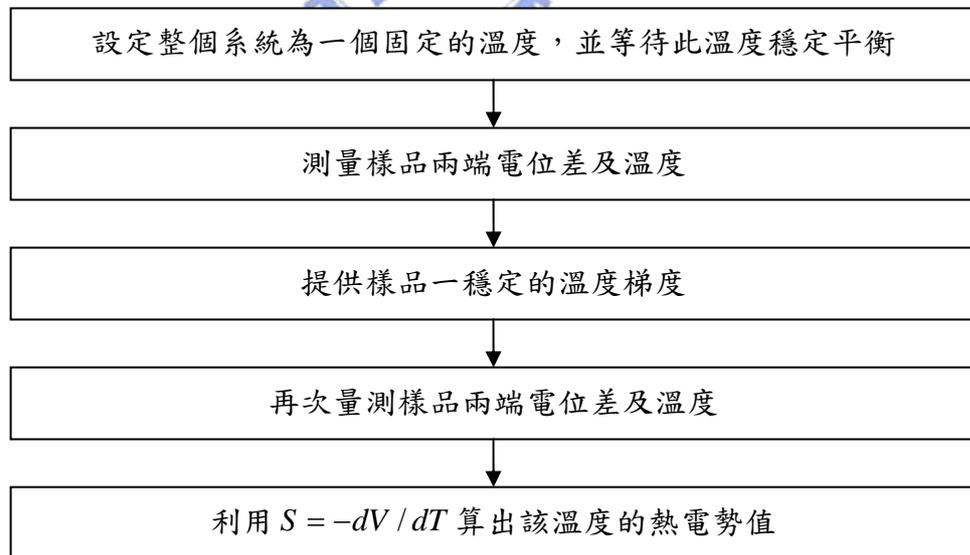
$$R = \frac{V}{I} = R_{sample} + 2R_c + 2R_r \quad (3-3)$$

由於兩點量測法同時量到接點以及導線的電阻，因而使得量測出的電阻值將比實際樣品的電阻值大。

### 3-2-5 儀器之間的連結以及初步量測流程

量測電動勢對溫度變化曲線之實驗，其相關儀器的連結方式如圖 3-12。當中，電腦連結了交流式電阻橋(LR-700)、溫控器(ITC-503)以及高靈敏度電壓計(K182)，如前所述我們利用 ITC-503 控溫，用 K182 量測樣品兩端壓差，而 LR-700 則是連接著熱端溫度器(carbon-glass)；我們量測著 carbon-glass 的電阻值，並利用其溫度對電阻值的關係式轉換成熱端溫度。而量測熱電勢對溫度關係的流程如下：

量測流程圖



實驗中我們將重複此流程，進而量測出固定在各個溫度下，其熱電勢與溫度的關係曲線。

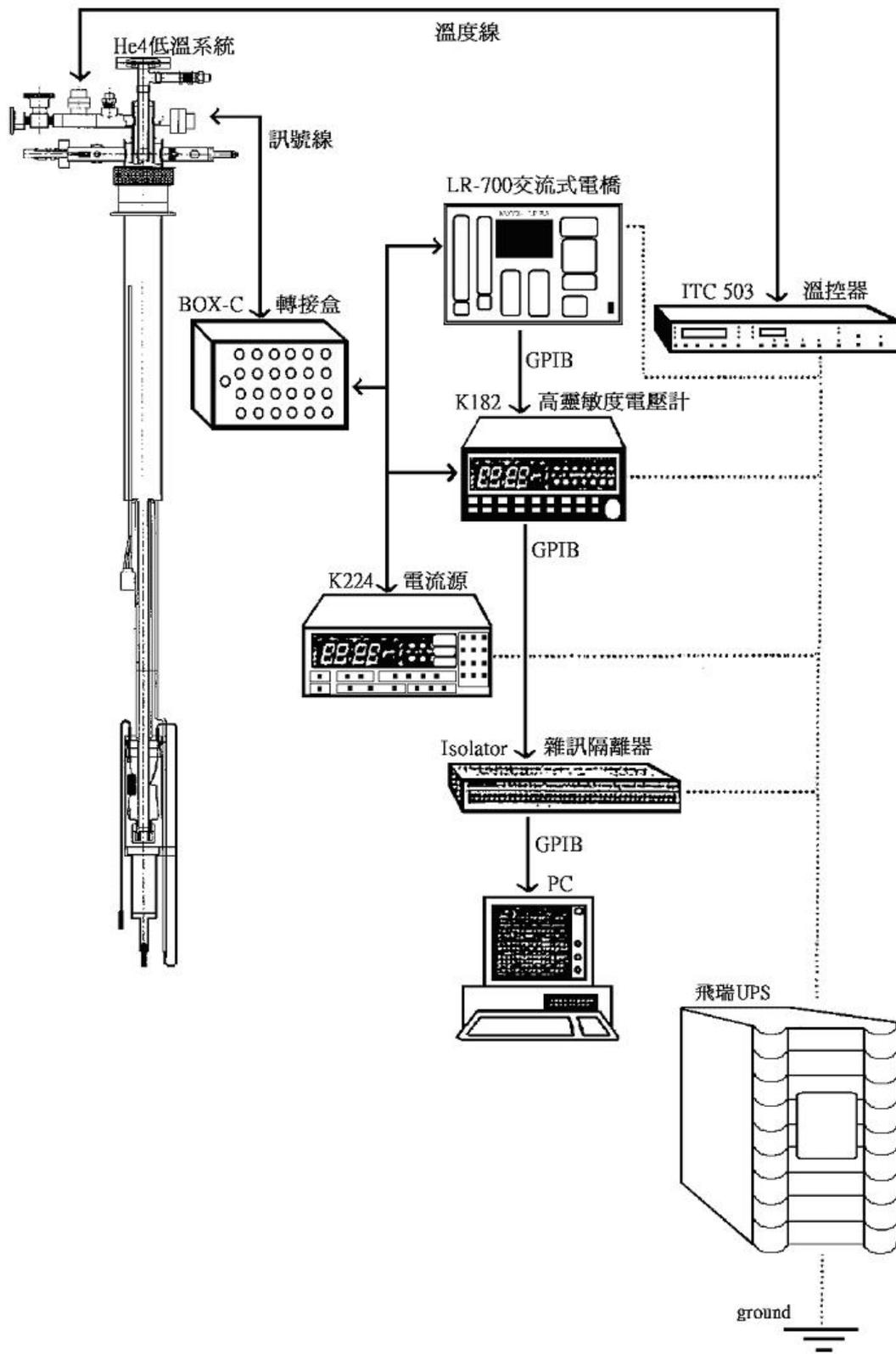


圖 3-12 熱電勢對溫度量測系統儀器圖

### 3-3 熱電效應的測量概念

在熱電效應的測量中，我們設計了兩種主要的方法作量測，第一種是利用電阻式溫度計以及高靈敏度的電壓計分別量取兩端溫度與電壓差，進而得知熱電勢，而另一種方法是利用(thermocouple)熱電偶式溫度計，以下將仔細敘述這兩種方法的基本概念以及本實驗的樣品座設計。

#### 3-3-1 利用電阻式溫度計量測熱電效應

此節主要的重點將著重在樣品座的設計、以及如何準確的量測熱電效應上。我們知道 Seebeck 效應將熱電勢表示為：

$$S(T) = -\frac{dV}{dT} \quad (3-4)$$

$dV$  是指樣品兩端的電位差、 $dT$  是指其兩端的溫差，而此即代表著若要量測熱電勢隨溫度的關係，則必須設計一個可精準量測兩端溫差以及電位差的樣品座。

##### 3-3-1a 樣品座的位置以及製作過程

我們所要量測的是熱電勢對溫度的關係曲線，因而設計了一個樣品座，其緊鎖在  $^4\text{He}$  系統下端；圖 3-6 A 處(cold finger)下緣，如此可以用  $^4\text{He}$  系統降溫或定溫量測。圖 3-13 為樣品座的製作過程，而其中有幾點需要注意的事項：

1. 樣品座的底座材質為無氧銅，其導熱性良好，當我們定溫測量時，此一特性可確保樣品的環境溫度為一定值。
2. 我們使用了兩個電阻值為  $1\text{k}\Omega$  的 SMD 電阻作為穩定的熱庫(持續以一穩定的電流通入此兩電阻，使其發熱)，且為了使樣品產生穩定的溫度梯度，我們在熱端(熱源供應端)與樣品底座間以 Teflon 片隔開，因 Teflon 的導熱性差，可使熱流不易由樣品底座傳至樣品冷端而讓兩端保持一固定溫差。(註：SMD 是指 Surface Mount Device 表面接著零件，其是將傳統電子零件縮小化後的零件)
3. 樣品熱端與冷端所用的溫度計分別為 carbon-glass 與 cernox，此兩溫度計為高靈敏度的電阻式溫度計，且為了精準的量測兩端的溫度，我們使用了無氧銅緊靠著樣品與溫度計，而利用其絕佳的導熱性質讓樣品與溫度計能達成熱平衡，使測量的溫度更精準。

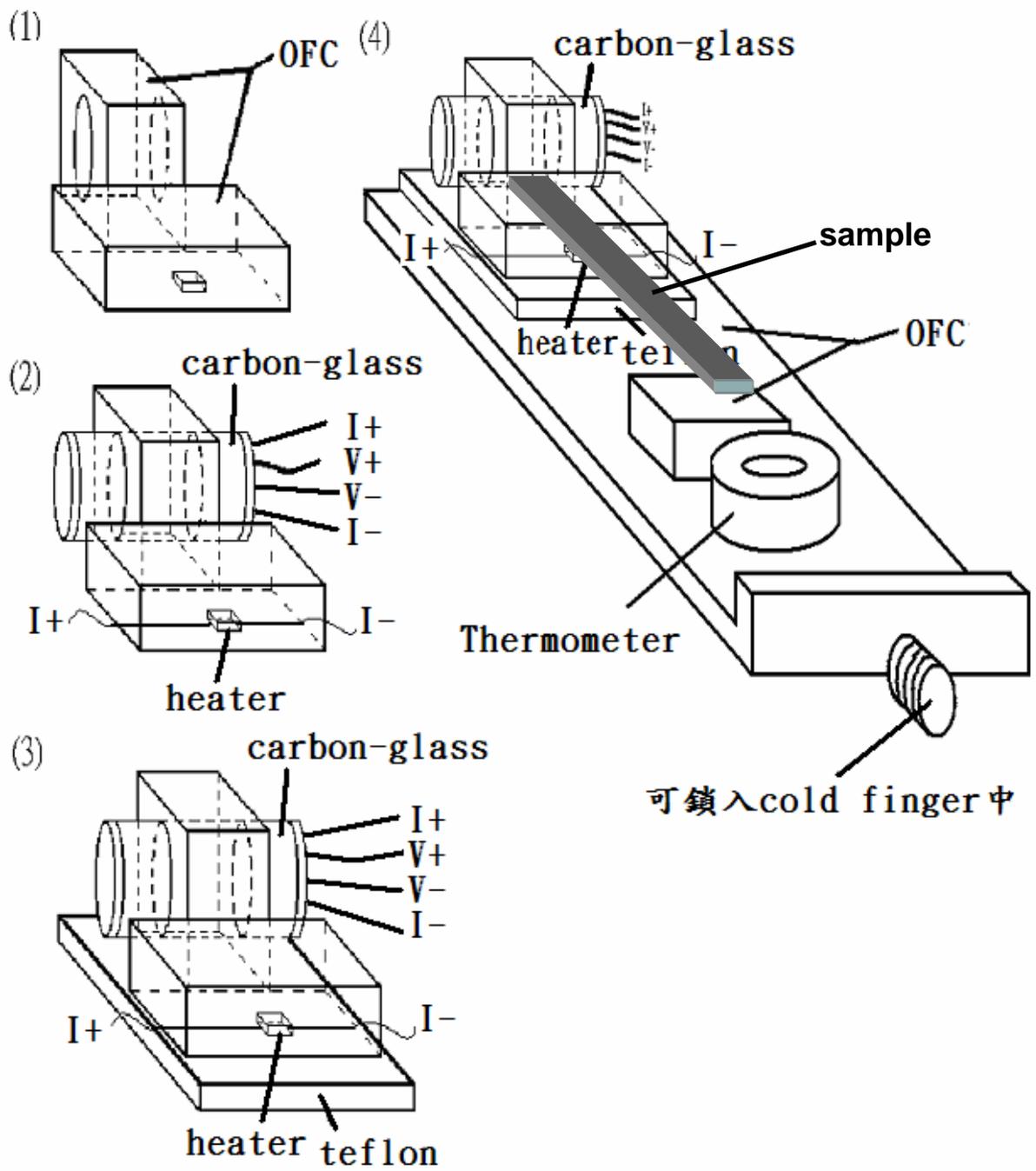


圖 3-13 樣品座製作過程示意圖

### 3-3-1b 溫度計的校正

每個溫度計都有其特性，也有其適用範圍，在我們量測系統中 carbon-glass 與 cernox 雖然在購入之前皆有精準的校正過，但並不能保證此兩溫度計在量測溫度曲線上能有絕對重合的數值，然而，在我們實驗中測得溫度的精準性是決定數據好壞的重要因素，因而即使無法使得兩端的溫度計完全一致，亦必須確保此兩溫度計所量測每一個溫度間格都是相同的。

此處我們選擇以 cernox 為基準校正 carbon-glass，期望能使此兩溫度計在量測溫度時能有較一致的行為。如圖 3-14(a)所示，我們將 cernox 與 carbon-glass 分別放置在樣品座水平的兩側，此是為了避免降溫時所造成(鉛直方向)的溫度梯度，並且在放置兩溫度計的樣品座是以導熱性良好的無氧銅製程，確保兩溫度計所處的溫度是一致的，而我們將此樣品座鎖在  $^4\text{He}$  系統上，進行定溫量測。圖 3-14(a)標示兩個 cernox 溫度計，其分別編號為 1、2，(cernox)2 號溫度計是我們量測熱電效應的冷端溫度計，而 1 號溫度計是  $^4\text{He}$  系統本身就原有的溫度計，而其上方鎖著一個  $50\Omega$  電阻作為熱源(heater)，可利用其控溫，當確認好所有設置步驟後我們便開始校正兩個溫度計：

1. 定溫量測 carbon-glass 之電阻對溫度的關係圖，當中以冷端溫度計(cernox)量測其所處的溫度。
2. 定溫量測時，溫度間格隨著環境溫度的下降而逐漸緊密(300 K~100 K 間格 5 K 一點、100 K~50 K 間格 4 K 一點、50 K~30 K 間格 3 K 一點、30 K~10 K 間格 2 K 一點而 10 K 以下每隔 1 K 皆量曲一點直至 1.4 K)。
3. 參照 K. White 以及 J. Meeson 所著的 *Experimental Techniques in Low-Temperature Physics*[31]一書，所描述的 carbon-glass 的特性將電阻對溫度的關係圖分三段(300 K~100K、100 K~30 K、30 K~1.4 K)以  $\ln T = \sum_{n=0}^6 A_n (\ln R)^n$  做近似，因而可以重新寫出 carbon-glass 的電阻對溫度的關係式，如此便以 cernox 校正了 carbon-glass 的溫度。
4. 圖 3-14(b)為利用 carbon-glass 與 cernox 同時量測同一樣品對溫度的曲線圖，由此圖的緊密重合可知，在使用 cernox 與 carbon-glass 量測溫度時，其行為因能較有一致性。

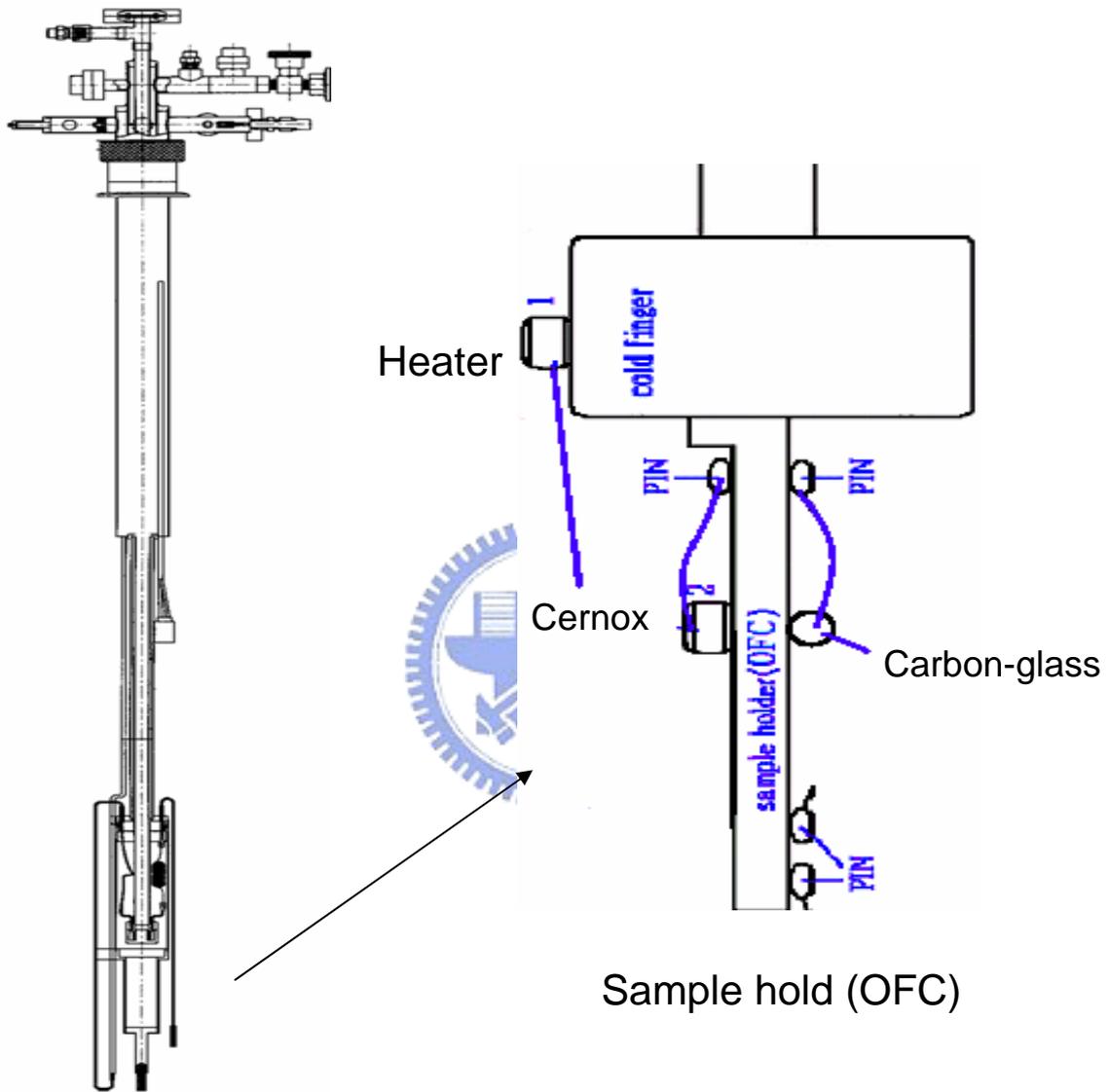


圖 3-14(a) 溫度校正裝置示意圖

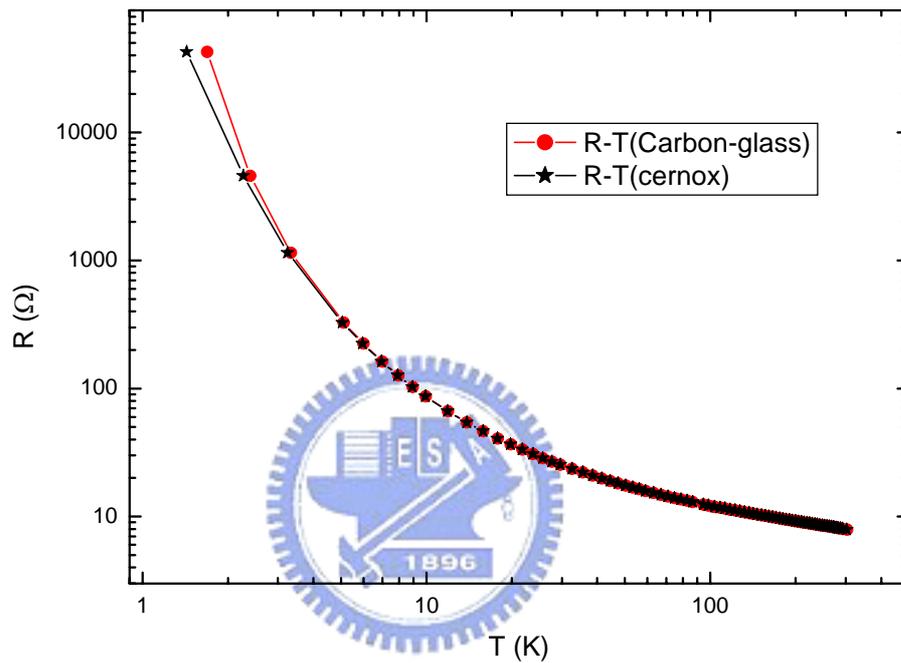


圖 3-14(b) 此圖是將 cernox 以及 carbon-glass 兩溫度計放置在樣品座的水平位置上，並同時利用此兩溫度計，量測同一樣品(此處我們以 carbon-glass 作為量測的樣品)，分別得出兩組 R-T 圖，如上所示，我們發現利用 cernox 以及 carbon-glass 量測溫度的曲線幾乎重合，無太大偏差(RMS error = 3.011 mK；此值是將每測量點之 cernox 與 carbon-glass 的溫度值相差作方均根)，因而可知此兩溫度計之讀值將相當接近。

### 3-3-1c 測量方法

利用電阻式溫度計量測熱電勢對溫度的變化中，若依照步驟順序討論，大致可區分為『環境溫度的建立』、『樣品電位差的量測』、『溫度梯度的估算』以及『樣品溫度的取值』。

#### (a) 環境溫度的建立

圖 3-15(a)、(b)為樣品座的示意圖以及其接線方式，當中有三顆溫度計，除了位於樣品兩端的溫度計外，還有一顆鎖在 cold finger 上，此為 cernox；高靈敏度電阻式溫度計，在此溫度計上還附加著一個  $50\Omega$  的小電阻作為加熱器(heater)，實際測量時我們使用此電阻控制 cold finger 的溫度至一穩定值，由於樣品座緊鎖在 cold finger 下端，且其材質為無氧銅，故在 cold finger 溫度穩定建立時，樣品座也將有一穩定的環境溫度。

#### (b) 樣品電位差的量測

觀看我們的待測樣品(圖 3-15)，其兩端拉出了兩條導線連接至 2、3pin，此兩導線材質為鉛(Pb)，用來量測樣品兩端的電位差。在熱電勢( $S = -(dV/dT)$ )的量測中，電壓是我們需要量測的值，然而測量的過程中我們不但會量到樣品本身的壓降，也同時量到了導線的壓降，換句話說，此即是指在量測的過程中將會量到導線的熱電勢，而鉛線的熱電勢較不隨雜值影響，且其值在許多文獻中已被測量過，有一標準且固定的數值，圖 3-16 為 1977 年，B. B. Reberts 所量測到『鉛線的電動勢對溫度的曲線圖』，此為我們測量時所採用的數值。

#### (c) 溫度梯度的估算

若想確定加熱前後溫度梯度的精準數值，除了需要有一顆校正準確的溫度計外，溫度梯度( $dT$ )的取法亦是十分重要的：

$$dT = (T'_H - T_H) - (T'_L - T_L) \quad (3-5)$$

式(3-5)為溫度梯度的取法，當中  $T_L$  與  $T_H$  分別為加熱前冷端與熱端溫度，而  $T'_L$  與  $T'_H$  則為加熱後冷端與熱端溫度。我們知道兩相異的溫度計在同一環境下，不見得能有同樣的溫度讀值，但由之前圖 3-14(b)我們已經可以確定此兩溫度計，對於溫度的間隔大小應當相同，因而此溫度梯度的取法應當可消除兩相異溫度計所照成的誤差。

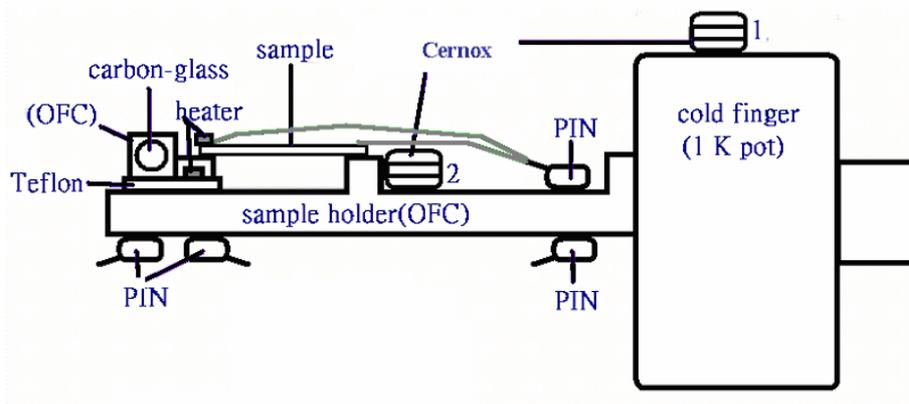


圖 3-15(a) 樣品座側面示意圖

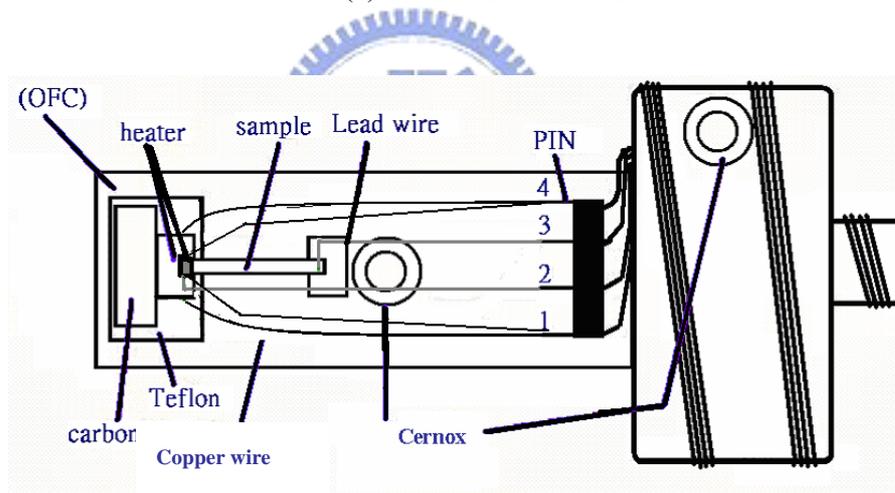


圖 3-15(b) 樣品座正面示意圖

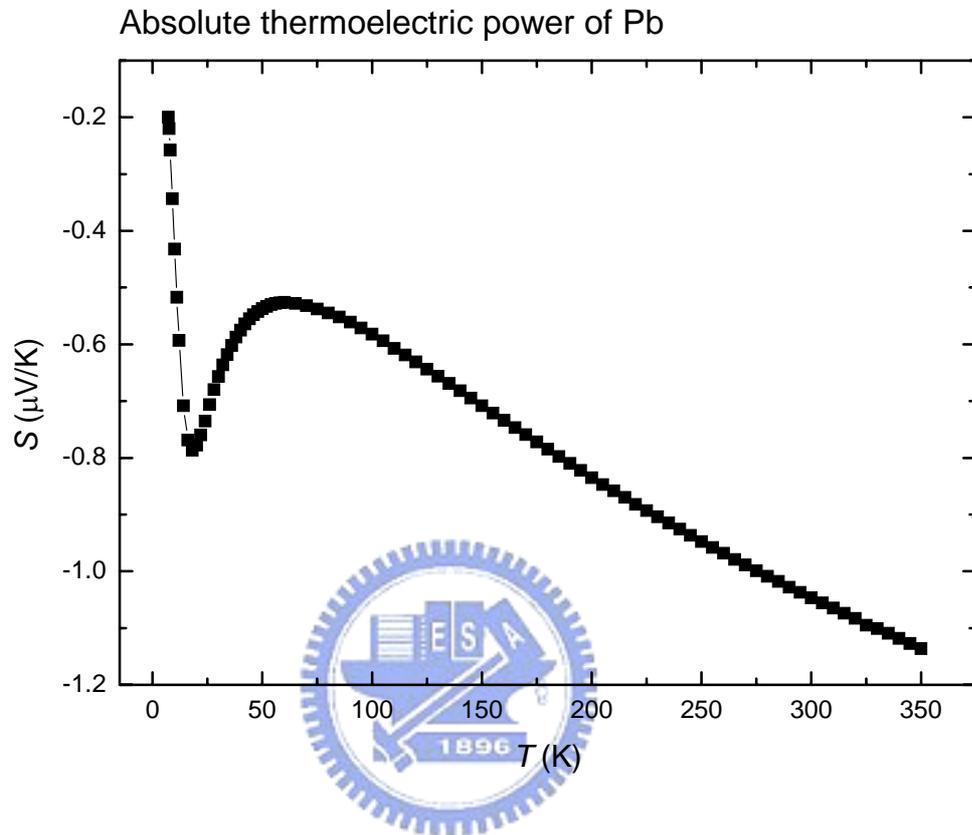


圖 3-16 此數值是採用 1977 年，B. B. Reberbs 所量測鉛線熱電勢對溫度的曲線圖，其測量方式為定溫量測，量測的溫度間格極密；在室溫下溫度間格約 0.5 K 一點，而隨著溫度下降間格相差更小約 0.1~0.2 K。此數據所量測的溫度範圍是 350 K 至 7.18 K；當溫度低於 7.18 K 時鉛線超導而熱電勢為  $0 \mu\text{V/K}$  (此數據準確至  $0.01 \mu\text{V/K}$ )

#### (d) 樣品溫度的取值

一般而言，若在測量中樣品兩端的溫度差異不大時，則樣品的溫度取其冷端的溫度或是冷熱端間任一點的溫度皆可，而在我們實驗中，是取加熱前樣品熱端溫度計所測得的溫度加上二分之一的溫度梯度，作為測量樣品的溫度：

$$T_{ave} = T_H + \frac{(T'_H - T_H) - (T'_L - T_L)}{2} = \frac{(T'_H + T_H) - (T'_L - T_L)}{2} \quad (3-6)$$

式(3-6)即為我們樣品溫度( $T_{ave}$ )的取法。

#### 3-3-2 利用 thermocouple 量測熱電勢

利用 thermocouple 量測熱電勢是我們所架設的第二套系統，雖然沒有用來量測我們此次實驗的樣品，但隨著欲測量樣品尺寸的縮簡，原有之電阻式溫度計的系統將不在能使用，因而如何使用 thermocouple 來量測熱電勢將成為一項重點。此處我們將著重於『靈敏度的概念』以及『溫差的取法與熱電勢的計算』上。

##### 3-3-2a 靈敏度的概念

本實驗中所使用的熱電偶(thermocouple)為『type E』；是由康銅(constantan)以及鎳鉻(chromaga)兩種不同材質的導線所組成。圖 3-17 為參考點在  $0^{\circ}\text{C}$  時，其量測的電壓與溫度的關係值，利用此表便可量測熱電偶的電壓而知其所處的溫度，然而，在本實驗裡是在  $^4\text{He}$  降溫系統內架設一樣品座作量測，隨著溫度不斷的下降，我們不易維持固定的參考點使用熱電偶，為了克服此點，本文在實驗的設計裡引入了靈敏度的概念。圖 3-18(a) 是將表 3-1 上溫度對電壓的關係值作圖，而若考慮在不同的參考點下，我們會發現圖 3-18(a) 僅會有上下的偏移，但其形狀不會改變，倘若我們將此圖的縱座標(V)對溫度作一次微分，便可得到圖 3-18(b)； $(\frac{dV}{dT}(T))$  對溫度的關係曲線圖，此曲線上的值僅與圖 3-18(a) 的形狀有關，意味著其不隨參考溫度的改變而有所增減，而縱座標 $(\frac{dV}{dT}(T))$  即指此熱電偶在溫度為  $T$  時所呈現的靈敏度。

##### 3-3-2b 溫差的取法

圖 3-19(a) 為溫差取法的裝置示意圖，當中的兩個熱電偶為兩相同類型(type E)的熱

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

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	°C
Thermoelectric Voltage in Millivolts												
-270	-9.835											-270
-260	-9.797	-9.802	-9.808	-9.813	-9.817	-9.821	-9.825	-9.828	-9.831	-9.833	-9.835	-260
-250	-9.718	-9.728	-9.737	-9.746	-9.754	-9.762	-9.770	-9.777	-9.784	-9.790	-9.797	-250
-240	-9.604	-9.617	-9.630	-9.642	-9.654	-9.666	-9.677	-9.688	-9.698	-9.709	-9.718	-240
-230	-9.455	-9.471	-9.487	-9.503	-9.519	-9.534	-9.548	-9.563	-9.577	-9.591	-9.604	-230
-220	-9.274	-9.293	-9.313	-9.331	-9.350	-9.368	-9.386	-9.404	-9.421	-9.438	-9.455	-220
-210	-9.063	-9.085	-9.107	-9.129	-9.151	-9.172	-9.193	-9.214	-9.234	-9.254	-9.274	-210
-200	-8.825	-8.850	-8.874	-8.899	-8.923	-8.947	-8.971	-8.994	-9.017	-9.040	-9.063	-200
-190	-8.561	-8.588	-8.616	-8.643	-8.669	-8.696	-8.722	-8.748	-8.774	-8.799	-8.825	-190
-180	-8.273	-8.303	-8.333	-8.362	-8.391	-8.420	-8.449	-8.477	-8.505	-8.533	-8.561	-180
-170	-7.963	-7.995	-8.027	-8.059	-8.090	-8.121	-8.152	-8.183	-8.213	-8.243	-8.273	-170
-160	-7.632	-7.666	-7.700	-7.733	-7.767	-7.800	-7.833	-7.866	-7.899	-7.931	-7.963	-160
-150	-7.279	-7.315	-7.351	-7.387	-7.423	-7.458	-7.493	-7.528	-7.563	-7.597	-7.632	-150
-140	-6.907	-6.945	-6.983	-7.021	-7.058	-7.096	-7.133	-7.170	-7.208	-7.243	-7.279	-140
-130	-6.516	-6.556	-6.596	-6.636	-6.675	-6.714	-6.753	-6.792	-6.831	-6.869	-6.907	-130
-120	-6.107	-6.149	-6.191	-6.232	-6.273	-6.314	-6.355	-6.396	-6.438	-6.478	-6.518	-120
-110	-5.681	-5.724	-5.767	-5.810	-5.853	-5.896	-5.939	-5.981	-6.023	-6.065	-6.107	-110
-100	-5.237	-5.282	-5.327	-5.372	-5.417	-5.461	-5.505	-5.549	-5.593	-5.637	-5.681	-100
-90	-4.777	-4.824	-4.871	-4.917	-4.963	-5.009	-5.055	-5.101	-5.147	-5.192	-5.237	-90
-80	-4.302	-4.350	-4.398	-4.446	-4.494	-4.542	-4.589	-4.638	-4.684	-4.731	-4.777	-80
-70	-3.811	-3.861	-3.911	-3.960	-4.009	-4.058	-4.107	-4.156	-4.205	-4.254	-4.302	-70
-60	-3.306	-3.357	-3.408	-3.459	-3.510	-3.561	-3.611	-3.661	-3.711	-3.761	-3.811	-60
-50	-2.787	-2.840	-2.892	-2.944	-2.996	-3.048	-3.100	-3.152	-3.204	-3.255	-3.306	-50
-40	-2.255	-2.309	-2.362	-2.416	-2.469	-2.523	-2.576	-2.629	-2.682	-2.735	-2.787	-40
-30	-1.709	-1.765	-1.820	-1.874	-1.929	-1.984	-2.038	-2.093	-2.147	-2.201	-2.255	-30
-20	-1.152	-1.208	-1.264	-1.320	-1.376	-1.432	-1.488	-1.543	-1.599	-1.654	-1.709	-20
-10	-0.582	-0.639	-0.697	-0.754	-0.811	-0.868	-0.925	-0.982	-1.039	-1.095	-1.152	-10
0	0.000	-0.059	-0.117	-0.176	-0.234	-0.292	-0.350	-0.408	-0.466	-0.524	-0.582	0
0	0.000	0.059	0.118	0.176	0.235	0.294	0.354	0.413	0.472	0.532	0.591	0
10	0.591	0.651	0.711	0.770	0.830	0.890	0.950	1.010	1.071	1.131	1.192	10
20	1.192	1.252	1.313	1.373	1.434	1.495	1.556	1.617	1.678	1.740	1.801	20
30	1.801	1.862	1.924	1.986	2.047	2.109	2.171	2.233	2.295	2.357	2.420	30
40	2.420	2.482	2.545	2.607	2.670	2.733	2.795	2.858	2.921	2.984	3.048	40
50	3.048	3.111	3.174	3.238	3.301	3.365	3.429	3.492	3.556	3.620	3.685	50
60	3.685	3.749	3.813	3.877	3.942	4.006	4.071	4.136	4.200	4.265	4.330	60
70	4.330	4.395	4.460	4.526	4.591	4.656	4.722	4.788	4.853	4.919	4.985	70
80	4.985	5.051	5.117	5.183	5.249	5.315	5.382	5.448	5.514	5.581	5.648	80
90	5.648	5.714	5.781	5.848	5.915	5.982	6.049	6.117	6.184	6.251	6.319	90
100	6.319	6.386	6.454	6.522	6.590	6.658	6.725	6.794	6.862	6.930	6.998	100
110	6.998	7.066	7.135	7.203	7.272	7.341	7.409	7.478	7.547	7.616	7.685	110
120	7.685	7.754	7.823	7.892	7.962	8.031	8.101	8.170	8.240	8.309	8.379	120
130	8.379	8.449	8.519	8.589	8.659	8.729	8.799	8.869	8.940	9.010	9.081	130
140	9.081	9.151	9.222	9.292	9.363	9.434	9.505	9.576	9.647	9.718	9.789	140
150	9.789	9.860	9.931	10.003	10.074	10.145	10.217	10.288	10.360	10.432	10.503	150
160	10.503	10.575	10.647	10.719	10.791	10.863	10.935	11.007	11.080	11.152	11.224	160
170	11.224	11.297	11.369	11.442	11.514	11.587	11.660	11.733	11.805	11.878	11.951	170
180	11.951	12.024	12.097	12.170	12.243	12.317	12.390	12.463	12.537	12.610	12.684	180
190	12.684	12.757	12.831	12.904	12.978	13.052	13.126	13.199	13.273	13.347	13.421	190

圖 3-17 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

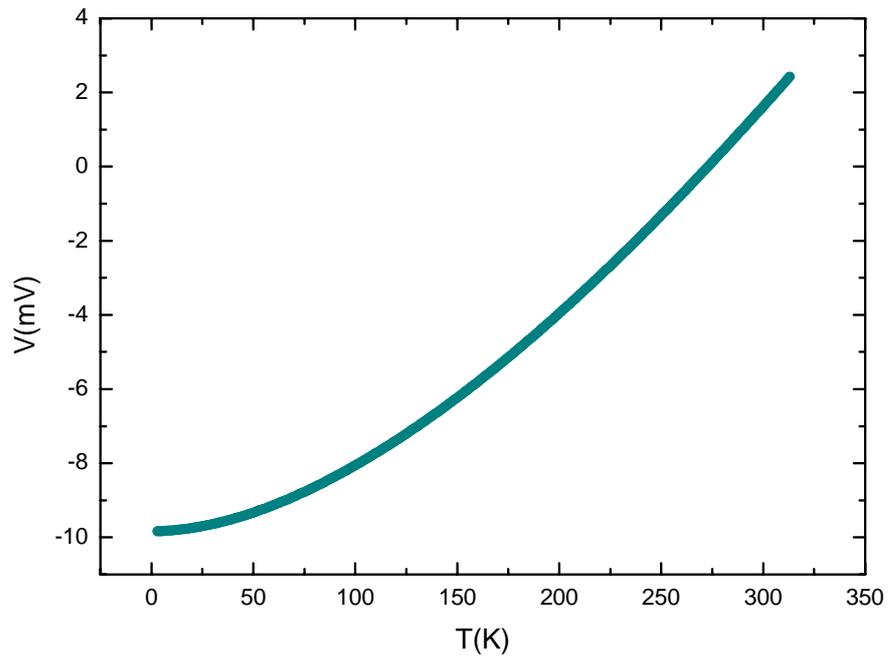


圖 3-18(a) E-type 熱電偶之溫度對電壓的關係圖

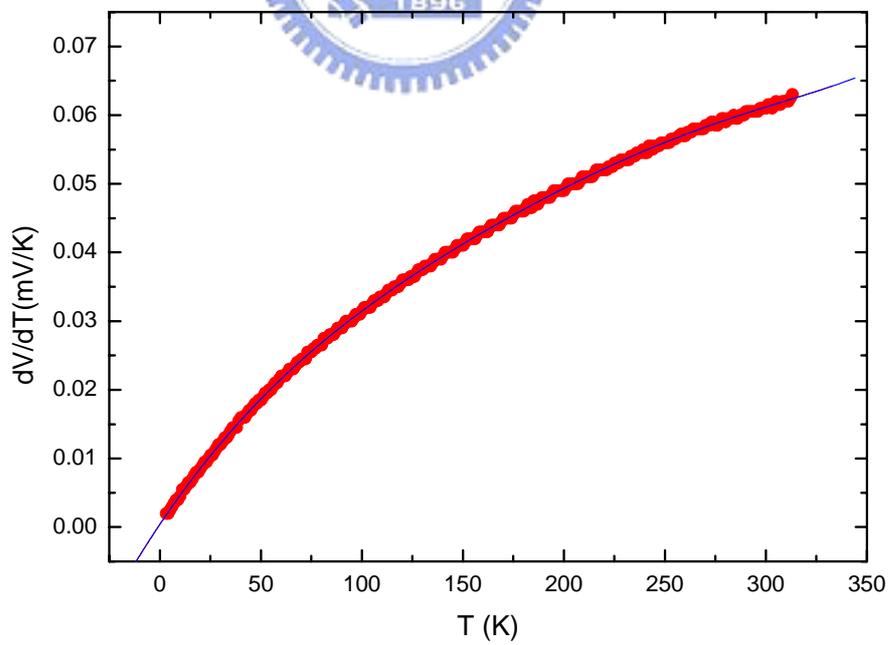


圖 3-18(b) E-type 熱電偶之靈敏度對溫度作圖

電偶，且參考點處皆處於一固定的溫度下，並假設未加熱前，兩熱電偶的量測端接點其所處的溫度皆為  $T$ ，隨後我們引入熱流讓兩熱電偶所處的溫度改變分別為  $T_1$ 、 $T_2$ ，而後利用上述靈敏度的改念可將引入熱流後的溫差 ( $dT_1 = T_1 - T$ 、 $dT_2 = T_2 - T$ ；此處的溫度改變量通常僅為環境溫度的百分之一上下，且通入的熱流不能過大而使環境溫度有所改變) 分別表示為：

$$dT_1 = \frac{dV_1}{dV/dT(T)} \quad , \quad dT_2 = \frac{dV_2}{dV/dT(T)} \quad (3-7)$$

當中  $dV_1$  與  $dV_2$  為引入熱流前後此兩熱電偶所測量到的電位差，而  $dV/dT(T)$  為上述的靈敏度，因而樣品兩端的溫差 ( $dT = T_2 - T_1$ ) 將被表示為：

$$dT_2 - dT_1 = \frac{dV_2 - dV_1}{dV/dT(T)} \quad (3-8)$$

由於  $dV/dT(T)$  是一個不隨參考點溫度變化而有所改變的值，因而(3-8)式所敘述的溫差取法，將不需控制一固定之參考點，只需在定溫量測時其參考溫度穩定不變即可。

### 3-3-2c 熱電勢的計算

圖 3-19(b) 為本裝置所採用的樣品座，在樣品的兩端我們利用銀膠個別點上了三條導線；(冷端三條、熱端三條，且每端的三條導線其接點皆在同一點上)，而此三條導線的其中一條為鉛線(Pb)用來量測樣品兩端電位差，另外兩條則是一組 E type(康銅-鎳鉻)的 thermocouple，用來量測樣品加熱前後的溫差，而所量測樣品熱電勢的值 ( $S(T)$ ) 被表示為：

$$S_{sample} - S_{Pb} = -\left(\frac{dV_{sample}}{dV_{12} - dV_{34}}\right) \times (dV/dT(T))$$

$$S_{sample} = -\left(\frac{dV_{sample}}{dV_{12} - dV_{34}}\right) \times (dV/dT(T)) + S_{Pb} \quad (3-9)$$

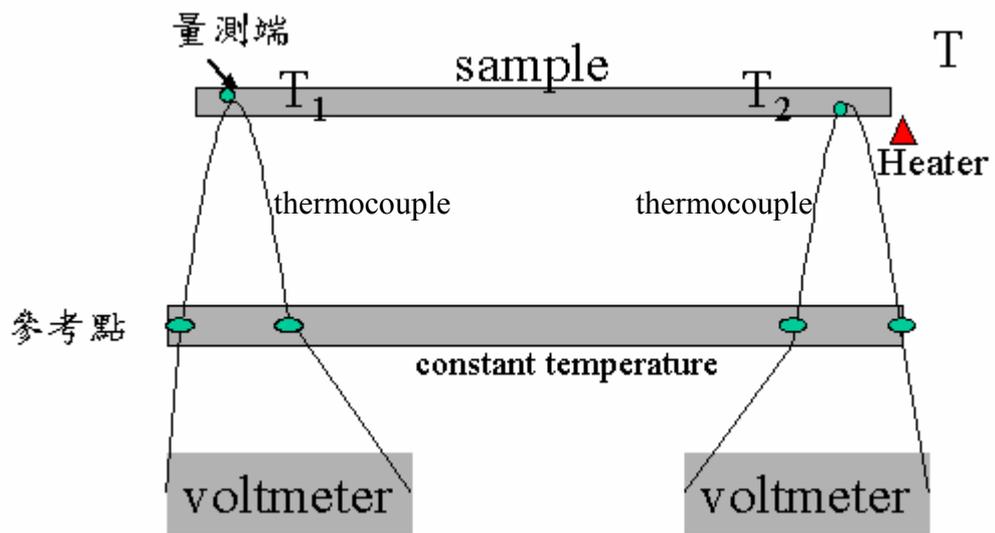


圖 3-19(a) 熱電偶的溫差取法之裝置示意圖

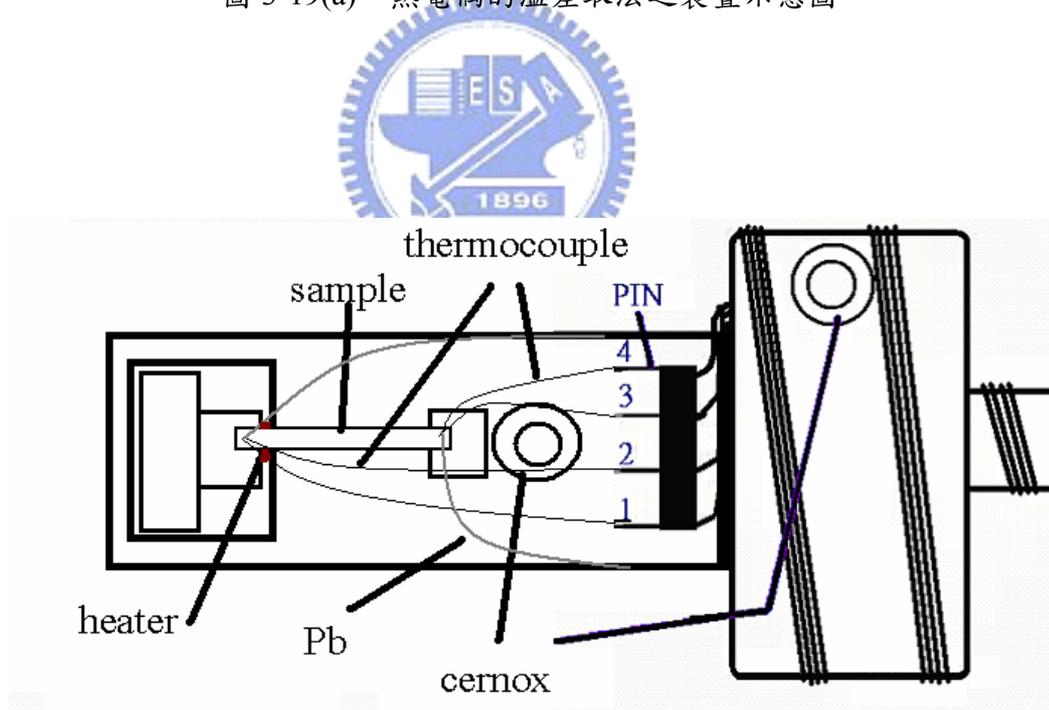


圖 3-19(b) 利用 thermocouple 量測熱電勢之樣品做示意圖

式(3-9)中之  $S_{sample}$  即為樣品的熱電勢，而當中  $dV_{12}$  與  $dV_{34}$  分別為樣品冷熱兩端其加熱前後熱電偶所改變的壓差，而  $dV_{sample}$  為鉛線所測得的壓差。在本實驗中熱電偶的使用有幾個重要的注意事項。I. 熱電偶連接至 PIN 的一端再測量時需等溫(意指在測量過程中 PIN 1、2、3、4 須等溫)，此為使用靈敏度的條件。II. 熱電偶的兩條導線應避免短路而量出錯誤的讀值。

### 3-3-3 電阻式溫度計與 thermocouple 之量法的測量值校正

為了檢視我們架設的系統，是否能測得準確的熱電勢值，我們量測了鎳(Ni)以及 Pd 等；一般被量測過且已有確定熱電勢值的材料，做為校正值，並同時確定我們系統所量測的值與標準值相符。圖 3-20(a)、(b)、(c)為實驗中的實際測量值，與文獻中[32,33,34,35]的標準值作比較，當中 Ni 在溫度 20 K 至 60 K 間的行為，為第二章所述的「聲子拖曳」現象，其與樣品本身晶格排列的特性有關，亦可能為此處偏移較大的原因，但撇開此效應的影響，我們所測量的數值已經相當符合標準值了。

在完成量測熱電勢樣品座的架設，並用標準值校正後，我們發覺在使用電阻式溫度計作為量測樣品兩端溫度的方法中，其樣品兩端溫度皆可得知，故可較準確的定出環境溫度，但由於其本身大小的限制，無法直接連結於樣品的兩端，因而實驗中如何讓溫度計讀得的溫度即為樣品溫度，將是此設置的重點。而在後來所使用熱電偶為量測裝置的樣品座設計裡，雖然無法得知樣品兩端準確的溫度，但由於熱電偶可直接連接樣品兩端，故是一個較好量測樣品兩端溫差的方法。

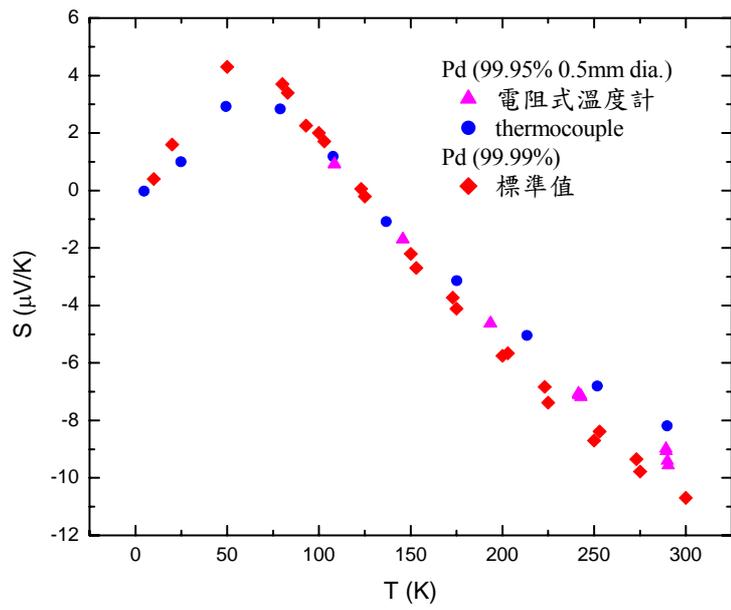


圖 3-20(a) 利用 Pd 為標準值[32]作校正所得的 S-T 圖

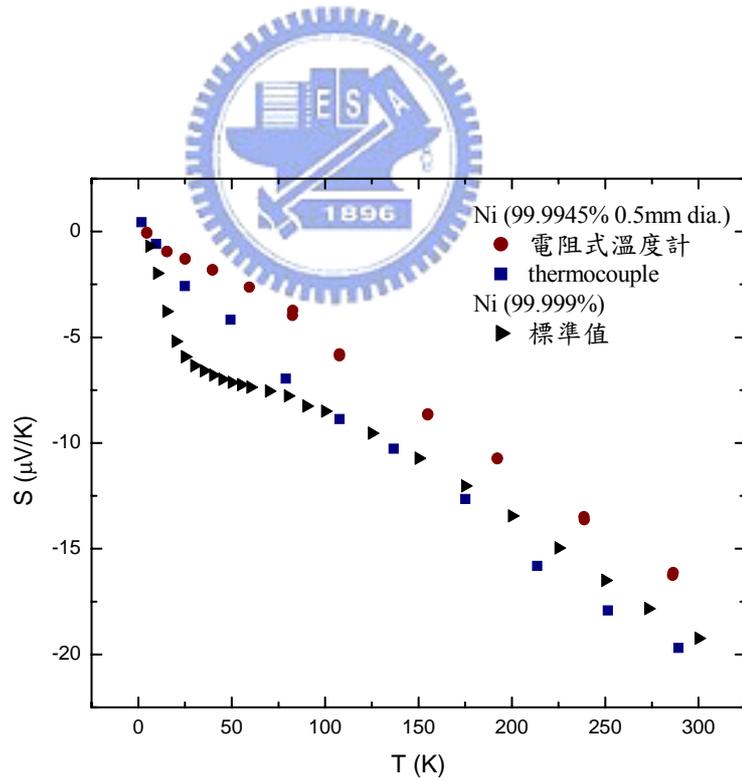


圖 3-20(b) 利用 Ni 為標準值[33,34]作校正所得的 S-T 圖

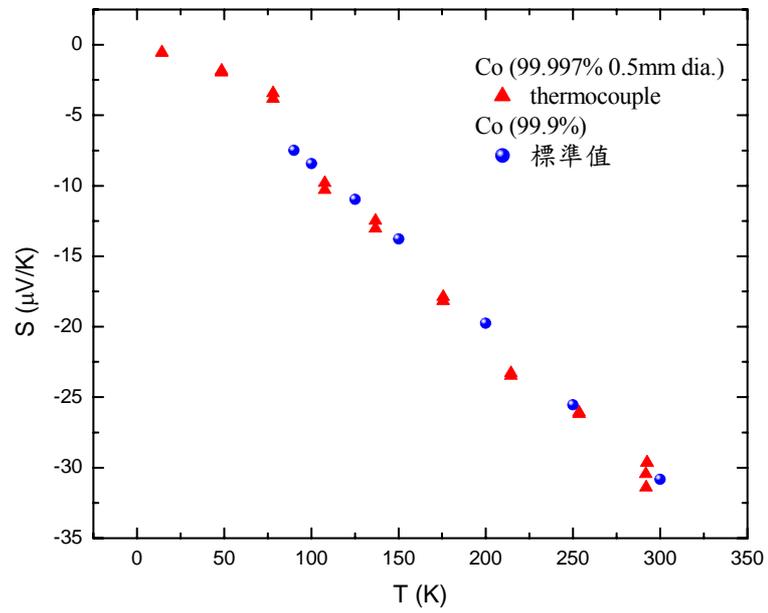


圖 3-20(c) 利用 Co 為標準值[35]作校正所得的 S-T 圖

