

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

錳、鉻摻雜 InGaZnO_4 非晶態透明導電薄膜的物性研究

The Physical Properties of Mn, Cr-doped Amorphous InGaZnO_4

Transparent Conducting Thin Films



研究生：蘇仕豪

指導教授：莊振益 教授

中華民國九十八年一月

錳、鉻摻雜InGaZnO₄非晶態透明導電薄膜的物性研究

The Physical Properties of Mn, Cr-doped Amorphous InGaZnO₄

Transparent Conducting Thin Films

研究生：蘇仕豪

Student : Shih-Hao Su

指導教授：莊振益

Advisor : Jenh-Yih Juang

國立交通大學

電子物理學系



Submitted to Department of Computer and Information Science

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Electrophysics

January 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年一月

錳、鉻摻雜InGaZnO₄非晶態透明導電薄膜的物性研究

學生：蘇仕豪

指導教授：莊振益

國立交通大學電子物理系

摘要

本實驗的動機，在於嘗試將錳、鉻元素摻雜至非晶態半導體InGaZnO₄裡，以期製備出非晶型稀磁性半導體，並探討其物理特性。在探討的基板溫度範圍內，以脈衝雷射鍍膜製備的薄膜均為非晶相，未生成錳、鉻元素的第二相。從磁性量測結果觀察到磁滯效應，且溫度與摻雜濃度均會對磁性反應強弱造成影響，而磁性來源可由束縛磁極化子模型解釋。薄膜的載子遷移率可達 $20\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 以上，符合薄膜電晶體應用要求。從光性分析得知，在可見光範圍內穿透率達 80% 以上，錳、鉻元素摻雜會降低吸收邊緣的穿透率，但不影響能隙大小。

The Physical Properties of Mn, Cr-doped Amorphous InGaZnO₄ Transparent Conducting Thin Films

Student : S. H. Su

Adviser : J. Y. Juang

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

We try to fabricate amorphous diluted magnetic semiconductors by doping Mn, Cr into amorphous InGaZnO₄ transparent conducting oxide, and study the physical properties of Mn, Cr-doped amorphous InGaZnO₄ thin films. The thin films were fabricated on sapphire substrates by pulsed laser deposition. All thin films are amorphous with no secondary phase induced by Mn, Cr dopings. Apparent magnetic hysteresis effects at room temperature are observed. The hysteresis effect is significantly influenced by substrate temperature during deposition and doping concentration. The magnetic behaviors can be explained by bound magnetic polaron model. The films display carrier mobility larger than $20\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ and have over 80% of transparency in the visible light region. The transparency near absorption edge is reduced, but the band gap is not influence by doped Mn, Cr.

誌謝

時光飛逝，轉眼間碩士生涯將要結束了。首先要感謝我的指導教授莊振益教授，在我的碩士生涯予以悉心指導，使我獲益良多。

感謝旭禎學長在我陷入研究的迷霧時，為我指引方向，使我得以找到明確的道路完成研究，並感謝學長在我實驗遇到障礙，以及在理論觀念上遇到困難時，總是能不吝指教。也要感謝皓葦，在實驗上的鼎力相助。

感謝實驗室志昌學長、家宏學長、宗漢學長、裕仁學長的指導與幫助。還有實驗室同學峻揚、宗祐、彥宇的義氣相伴與實驗上的幫助，學弟妹凱婷、宗叡、長彧、佩茹、崇真、書瑩、東穎、家權的相伴。

還有鋼琴社的學弟妹們，在我研究感到苦悶時，我們能一起聆賞音樂。可惜研究忙碌，沒有能開場獨奏會與大家同樂。

最後要感謝我的家人，因為你們的支持與鼓勵，讓我得以面對研究的困苦，最終走完這段漫長的路程。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 緒論.....	1
第二章 DMS 理論機制與 IGZO 簡介.....	3
2.1 Dietl 平均場近似理論.....	3
2.2 束縛磁極化子模型.....	5
2.3 非晶態半導體InGaZnO ₄ 的特性介紹.....	8
第三章 樣品製備與量測方法.....	10
3.1 樣品製備.....	10
3.1.1 靶材製作.....	10
3.1.2 薄膜製備.....	11
3.2 結構與物性量測分析.....	14
3.2.1 X-ray 繞射.....	14
3.2.2 能量色散光譜儀.....	14

3.2.3 van der Pauw 量測方法.....	15
3.2.3.1 電阻量測.....	16
3.2.3.2 霍爾效應量測.....	16
3.2.4 電阻與溫度關係量測.....	20
3.2.5 超導量子干涉儀.....	22
3.2.6 紫外光-可見光光譜儀.....	22
第四章 量測結果與討論.....	24
4.1 薄膜結構與成分分析.....	24
4.2 電性量測分析.....	27
4.2.1 摻雜對電阻率的影響.....	27
4.2.2 摻雜對載子濃度的影響.....	28
4.2.3 摻雜對遷移率的影響.....	29
4.3 磁性量測分析.....	30
4.4 光學量測分析.....	36
第五章 總結.....	40
5.1 總結.....	40
5.2 未來工作展望.....	41
參考文獻.....	42

圖目錄

圖 2.1 在半導體中的預測居里溫度.....	4
圖 2.2 圖中展示極化子的形成,與鐵磁性的產生,以及反鐵磁性的來源.....	6
圖 2.3 稀磁性半導體的磁相圖.....	7
圖 2.4 非晶態InGaZnO ₄ 鍵結示意圖.....	9
圖 3.1 雷射鍍膜系統配置.....	13
圖 3.2 雷射鍍膜示意圖.....	13
圖 3.3 van der Pauw 量測接點示意圖.....	15
圖 3.4 電阻率的量測方法.....	18
圖 3.5 霍爾效應的原理.....	19
圖 3.6 量測霍爾效應的接線方式.....	19
圖 3.7 低溫電阻-溫度量測系統.....	21
圖 4.1 室溫製備InGaZnO ₄ 的XRD圖.....	25
圖 4.2 150°C製備InGaZnO ₄ 的XRD圖.....	25
圖 4.3 摻雜比例對電阻率的影響.....	27
圖 4.4 摻雜比例對載子濃度的影響.....	28
圖 4.5 電阻率對載子濃度的關係.....	29
圖 4.6 摻雜比例對遷移率的影響.....	30
圖 4.7 150°C製備錳摻雜InGaZnO ₄ 薄膜M-H圖.....	33

圖 4.8 室溫製備錳摻雜 InGaZnO_4 薄膜 M-H 圖.....	33
圖 4.9 150°C 製備鉻摻雜 InGaZnO_4 薄膜 M-H 圖.....	34
圖 4.10 室溫製備鉻摻雜 InGaZnO_4 薄膜 M-H 圖.....	34
圖 4.11 未摻雜 InGaZnO_4 薄膜的 M-H 圖.....	35
圖 4.12 Mn-doped InGaZnO_4 穿透光譜.....	38
圖 4.13 Cr-doped InGaZnO_4 穿透光譜.....	38
圖 4.14 Mn-doped InGaZnO_4 吸收係數開根號對能量關係圖.....	39
圖 4.15 Cr-doped InGaZnO_4 吸收係數開根號對能量關係圖.....	39



表目錄

表 4.1 EDS 成分分析結果.....26



第一章 緒論

積體電路元件的發展是近幾十年來的重要課題，傳統積體電路的運作是利用載子的電荷性質，藉由外加電場來控制半導體中載子的流動。為到達更高速的使用需求，元件的製作趨向更精密的地步，然而在元件大小接近奈米級尺寸時，量子效應會使傳統元件產生不可預期的作用。此時科學家考慮將載子的自旋(spin)特性引入，以解決奈米尺寸下因量子效應而遭遇的問題，從而產生一門新的學科，自旋電子學(spintronics)。

自旋電子學是結合磁學與電子學的新學科，相較於傳統以電荷驅動的元件，將能以更低的功率達到更快的速度。目前已有許多自旋元件的雛形產生，諸如自旋電晶體(spin-FET)，自旋發光二極體(spin-LED)，量子電腦(quantum computer)等[1]。在自旋電子學的領域裡，如何控制自旋偏振化(spin polarization)以及自旋偏振電流，變成相當重要的課題，而將磁性與半導體功能相結合的稀磁性半導體(diluted magnetic semiconductors, DMS)，則提供製造實用自旋電子元件的可能性。

稀磁性半導體是將少量磁性元素摻雜到半導體中，而形成的新材料。這類材料可以產生極大的自旋偏振化，而作為自旋電子元件裡提供自旋偏振的載子源，此外實用的電子元件必須能在室溫下操作，因此研發居里溫度高於室溫的稀磁性半導體，是當前的研究重點。然而早期的研究並不順利，均無法製備出居里溫度高於室溫的稀磁性半導體[2]，直至Dietl等人從理論上建構新的模型[3]，不僅

成功的驗證 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 與 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 的居里溫度，並且進一步預測擁有更高居里溫度的稀磁性半導體材料，從而促使這個研究領域的大幅進展。

截至目前為止，稀磁性半導體的研究對於鐵磁特性的來源仍互有爭議，各種不同的理論機制也陸續被提出，諸如束縛磁極化子(bound magnetic polaron, BMP)模型[4]，雙交換作用(double-exchange)[5]等。至今許多團隊仍嘗試使用不同的半導體材料，以期製備出新的稀磁性半導體，並且試圖釐清其中的磁性現象與理論機制。

本實驗嘗試將磁性元素錳、鉻摻雜在非晶態半導體 InGaZnO_4 (IGZO)裡，以探究非晶態稀磁性半導體的性質。在本論文中，第二章將介紹稀磁性半導體的理論機制，以及 InGaZnO_4 的物理特性；第三章則描述薄膜的製備方法與薄膜性質的量測；第四章將敘述實驗的結果與討論；第五章作總結。

第二章 DMS 理論機制與 IGZO 簡介

本章將分別介紹兩個主要的稀磁性半導體(DMS)理論機制，以及介紹非晶態半導體InGaZnO₄(IGZO)的物理性質。

2.1 Dietl 平均場近似理論(Dietl mean-field approximation theory)

Dietl 等人根據Zener模型[6]與Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) 理論，不僅成功的解釋Ga_{1-x}Mn_xAs與Zn_{1-x}Mn_xTe的居里溫度來源，更預測Mn摻雜之ZnO與GaN可以形成居里溫度高於室溫的稀磁性半導體。

Dietl 的理論裡，有兩個基本假設：1. 鐵磁性的來源源自於磁性摻雜原子侷圍磁矩(localized moment)間，以電洞載子作為傳媒的間接交互作用(indirect exchange)，稱為載子引致鐵磁性(carrier-induced ferromagnetism)。2. 自旋之間的耦合作用(spin-spin coupling)為長距離之交互作用。

在這些材料裡，Mn 離子能提供侷圍的自旋，而在III-V族半導體裡亦扮演受體(acceptor)的角色，能提供電洞作為載子；此理論並假設 Mn 摻入III-V族半導體是電荷轉移絕緣體，並不提供 d 殼層的電子參與電荷傳輸。Dietl 等人利用 Zener 的 p-d 交互作用(p-d exchange)模型，以平均場近似理論[7]計算不同材料、Mn 的含量及電洞密度下的居里溫度，可經由鐵磁與反鐵磁競爭作用下被預測出來。

Dietl 更進一步推算相關 p-type 的III-V族及II-VI族半導體中，居里溫度

與摻入的 Mn 離子濃度與電洞濃度呈現正比的關係，進而預測出 GaN、ZnO 等稀磁性半導體其居里溫度可能高於室溫，如圖 2.1。Dietl 的理論預測引起科學家對此領域的興趣，開始大量投入稀磁性半導體的研究。

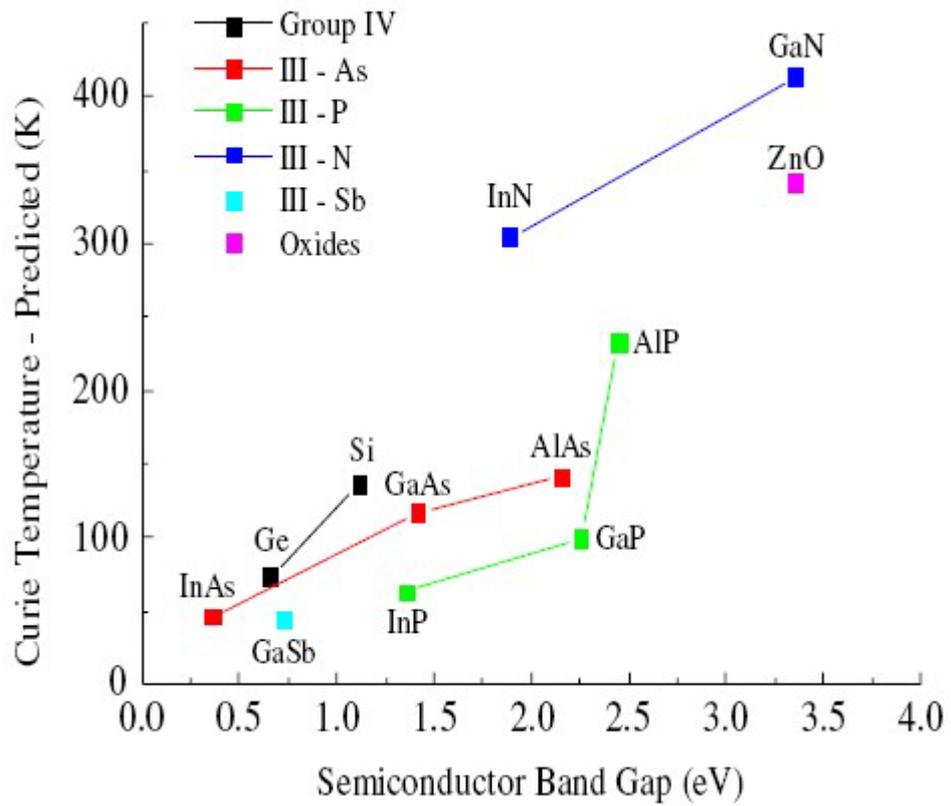


圖 2.1 在半導體中的預測居里溫度[8]

2.2 束縛磁極化子(bound magnetic polaron, BMP)模型

即使 Dietl 預測 ZnO 將會有高於室溫的居里溫度[3]，然而平均場理論並不全然適用於氧化物稀磁性半導體，此類氧化物材料的導電性通常並不佳甚至是絕緣體。因此載子引致鐵磁性的機制並不能完全應用於解釋此系統的磁性行為；此外，其摻雜的過渡金屬元素濃度很低，傳統超交換(superexchange)或雙交換(double exchange)交互作用無法產生長程磁序[9]。2005 年，Coey[4]等人提出束縛磁極化子模型，假設在此類稀磁性半導體中的鐵磁性來源，是由淺層施體(shallow donor)形成的束縛磁極化子所主宰。在束縛磁極化子的模型裡，結構缺陷能束縛電子於特性有限區域內，並與此區域內的過渡金屬離子產生交互作用形成束縛磁極化子，因而產生磁性。其示意圖如圖 2.2。

在圖 2.2 裡，來自於氧空缺(oxygen vacancy)的受體形成束縛極化子，並與陽離子 3d 軌域的磁矩產生耦合作用。與同一個束縛極化子耦合的陽離子群，其 3d 軌域的磁矩將會互相平行，從而形成鐵磁性。當來自於氧空缺的缺陷越多，隨機分佈的缺陷其軌域將會開始疊合，而形成施體雜質價帶(donor impurity band)，從而提供電性。

在此模型裡，整體磁性的作用，可解釋為束縛磁極化子的鐵磁作用，與來自於陽離子的反鐵磁作用，相互競爭的結果。在陽離子滲透閾值(percolation threshold)以下，即使 3d 磁性元素的摻雜濃度增加，反鐵磁超交換作用也無法形成長程磁序，最多只能與鄰近的陽離子產生交互作用，從而降低了陽離子群的

平均磁矩。當濃度超過陽離子滲透閾值的界線後，反鐵磁性的效應增強到足以壓過鐵磁性的效應，此時就會產生從鐵磁轉變成反鐵磁的相變。

Coey 等人根據束縛磁極化子模型，製作磁相變的相圖，如圖 2.3。在此相圖中，極化子滲透閾值(polaron percolation threshold, δ_p)與陽離子滲透閾值(cation percolation threshold, x_p)是磁相變相圖裡的重要指標。透過這兩個值的變化，即半導體的載子濃度與摻雜磁性元素陽離子濃度的比較，而能描述氧化物磁性半導體的磁性機制。

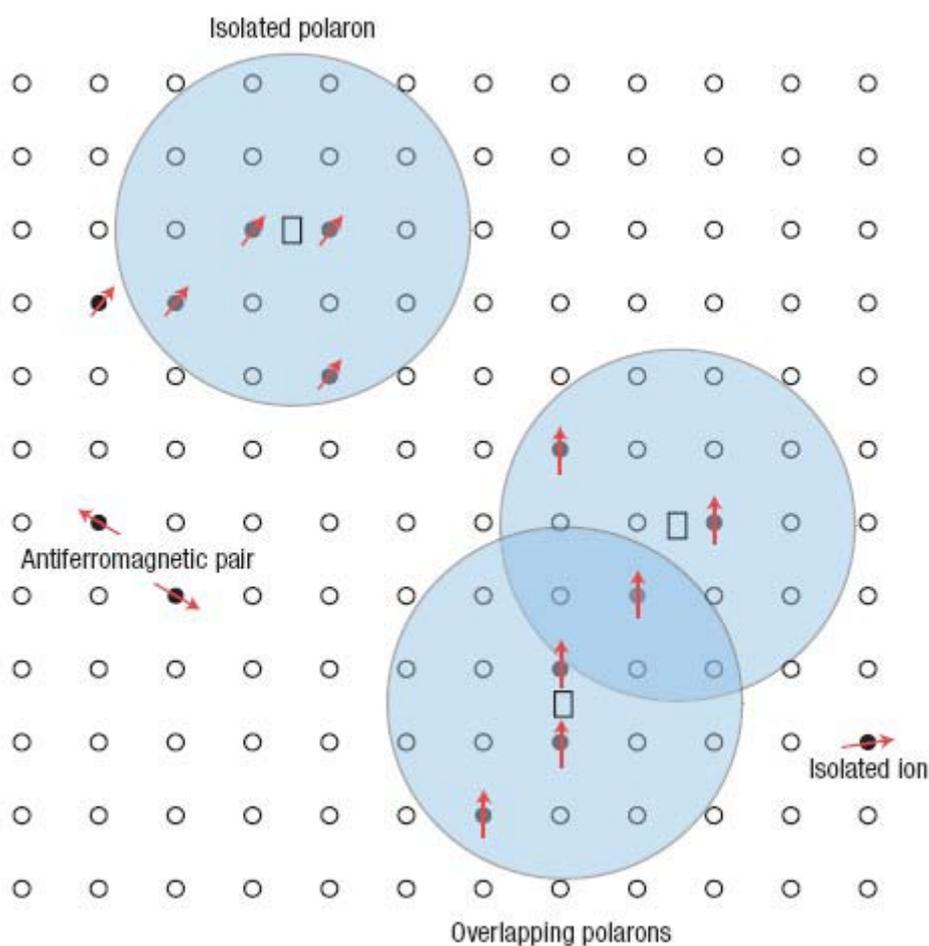


圖 2.2 圖中展示極化子的形成，與鐵磁性的產生，以及反鐵磁性的來源。

由氧空缺由方塊表示，陽離子由小圓表示。[4]

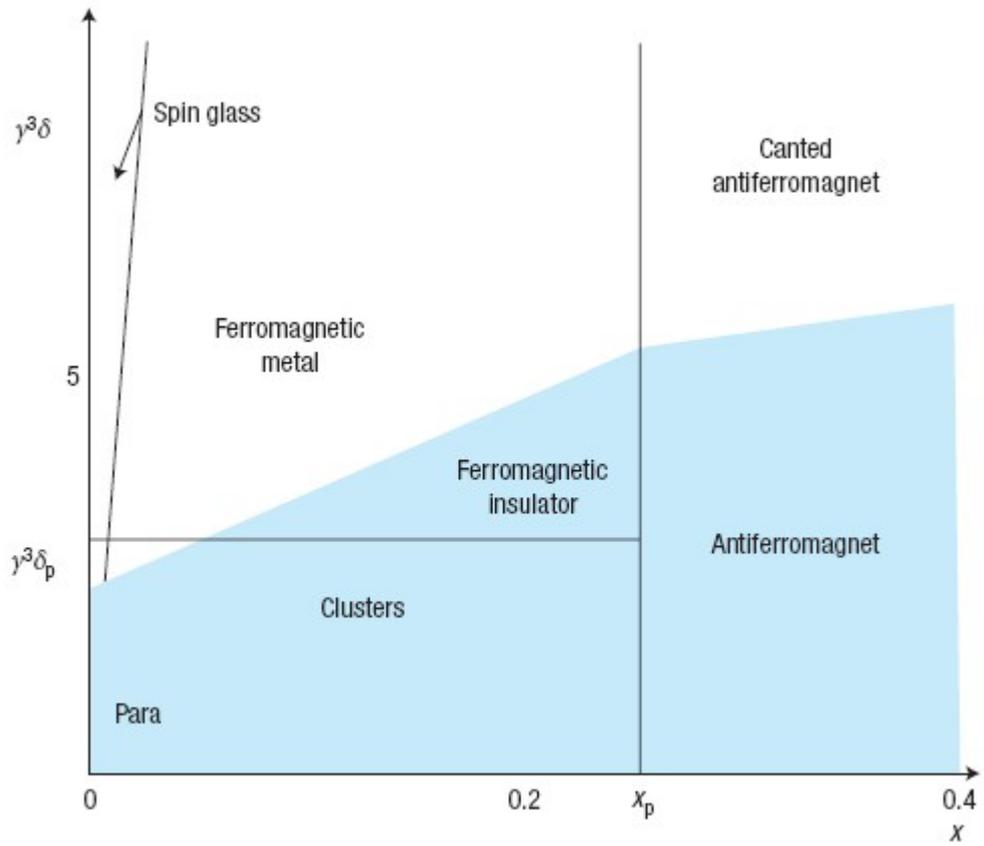


圖 2.3 稀磁性半導體的磁相圖。陰影部分表示電子局域， x_p 與 δ_p 則是陽離子與極化子的滲透閾值。 γ 則是施體氫原子軌域半徑對波爾半徑的比值。[4]

2.3 非晶態半導體InGaZnO₄的特性介紹

非晶態半導體InGaZnO₄是在研發透明薄膜電晶體的過程中，發現的新型透明導電氧化物(transparent conducting oxides, TCOs)。最初Hideo Hosono的研究團隊在從事以ZnO做透明電晶體的研究裡，嘗試摻雜不同的元素以改善薄膜的物體特性，在無意中發現當In₂O₃:Ga₂O₃:ZnO以1:1:1莫耳比例混和製造的InGaZnO₄，擁有許多良好的特性[10][11]；能在室溫下沈積、薄膜載子遷移率(carrier mobility)可達10cm²V⁻¹s⁻¹、寬能隙(wide band gap)2.8~3.0eV、透光度大於80%，並在基板彎曲5%時不影響元件特性。當Hideo Hosono發表利用InGaZnO₄為主動層設計TFT後，旋即引起許多人的注意。

InGaZnO₄薄膜具有許多良好的物理特性，許多研究團隊亦嘗試釐清其理論機制。Hosono等人認為其高載子遷移率表現，是來自於s軌域金屬離子鍵結不具方向性。InGaZnO₄的金屬離子具有(n-1)d¹⁰ns⁰的電子組態，與氧離子的化學鍵屬於sp混成軌域鍵結，不具方向性，因此在非晶態下仍具有優良的導電度與載子遷移率，其鍵結示意圖如圖2.4。本實驗室過去曾針對InGaZnO₄的物理特性做過探討，並成功的製備以InGaZnO₄為主動層的薄膜電晶體[12][13]。在本實驗裡嘗試將錳、鉻兩種磁性元素摻雜至InGaZnO₄裡，探討其作為稀磁性半導體的可能性，並探討其物理特性的變化。

Amorphous



圖2.4 非晶態 InGaZnO_4 鍵結示意圖[11]

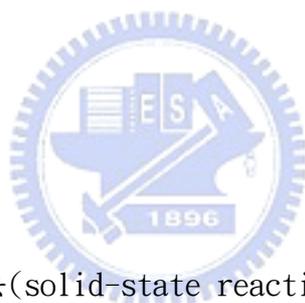


第三章 樣品製備與量測方法

本章包含了靶材製作、薄膜製備、樣品性質分析；包括用 X-ray 繞射分析量測薄膜結構、能量色散光譜儀(energy dispersion spectroscopy, EDS)量測薄膜成分、用 van der Pauw 方法量測電阻率與霍爾效應、四點量測法量測電阻與溫度的變化、以超導量子干涉儀(superconducting quantum interference device, SQUID)量測磁性、紫外光-可見光光譜儀(UV-visible spectrophotometer)量測穿透光譜與反射光譜。

3.1 樣品製備

3.1.1 靶材製作



我們利用固態反應法(solid-state reaction)製作所需之 InGaZnO_4 的靶材，其步驟如下列敘述。

根據預期之生成物IGZO計算出反應物各成分所需之莫耳數，在本實驗中為 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZnO 三種藥粉，以1：1：1的比例調配而成。

1. 將高純度(99.99%)之反應物粉末以微量天平取得所需之量以後，以球磨機研磨 80 分鐘，再將混合後的粉末到入瑪瑙研鉢中，研磨 20 分鐘，使其混合均勻。
2. 將以混合均勻的粉末倒入氧化鋁坩鍋中，置入高溫爐以所需之溫度(800°C)進行反應，反應時間 6 小時。

3. 將反應過後的粉末取出，重複將混合物置入瑪瑙研鉢中研磨 40 分鐘，以確保均勻反應；後再將粉末倒入氧化鋁坩鍋，置入高溫爐以 800°C 反應 6 小時。
4. 將反應後的粉末取出，取 6g 的粉，將合成物置於模具中形成塊材，置於於氧化鋁板上，送入管狀爐中以 1250°C 反應 2 小時，燒結完成後，取出塊材。
5. 本實驗所做不同比例 Mn 與 Cr 摻雜，則計算摻雜所需之莫耳數，在步驟 1. 中摻入混合，重複步驟 2.~4. 燒製而成。

3.1.2 薄膜製備

實驗所需薄膜是由脈衝雷射蒸鍍(pulse laser deposition, PLD)技術製成，所用雷射光源為 KrF 準分子雷射，波長 248nm，脈衝寬度 20~30ns。

脈衝雷射系統配置如圖 3.1，圖中透鏡將雷射光導引並聚交於靶材上，雷射脈衝將瞬間蒸發出部分的靶材物質，並將之噴發至基板上，如圖 3.2。我們使用加熱器以及溫控裝置，控制薄膜成長時所需的溫度，並且藉由通入氧氣的控制，使薄膜成長在我們所需要的條件下，本實驗所用基板為 sapphire(0001)雙面拋光基板。

鍍膜前基板的清潔，雷射的能量及頻率和真空腔中的氧壓，都將對成長薄膜的品質造成影響。實驗步驟如下列敘述。

1. 依序將基板分次置於丙酮(acetone)、甲醇(methanol)、去離子水(DI water)中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘。
2. 重複以上步驟 3 次。
3. 將清洗好的sapphire(0001)基板以銀膠黏在基座(holder)上，以 120°C 烤乾 10 分鐘後，用氮氣清潔基板表面。將清潔過的基板固定在真空腔內的固定架上，先以倍頻Nd-YAG雷射光檢視準分子雷射出光的路徑與聚焦於靶材上的位置。
4. 開rotary pump，至壓力小於 2×10^{-2} torr後，關rotary pump閥門，開turbo pump，將壓力抽至 4×10^{-6} torr以下。
5. 加熱基板使其升溫至鍍膜溫度。
6. 達到鍍膜溫度後，關閉高真空計並切換至低真空計，將渦輪幫浦閥門關小，並通入氧氣到預定鍍膜的氧壓，等待預定溫度與氧壓穩定。
7. 設定雷射功率、頻率以及雷射次數後，啟動雷射開始鍍膜。
8. 待鍍膜完成，關掉渦輪幫浦閥門、加熱器和電源，並通入大量氧氣於真空腔中，進行淬冷(quench)，當溫度降到室溫時即可拿出樣品。

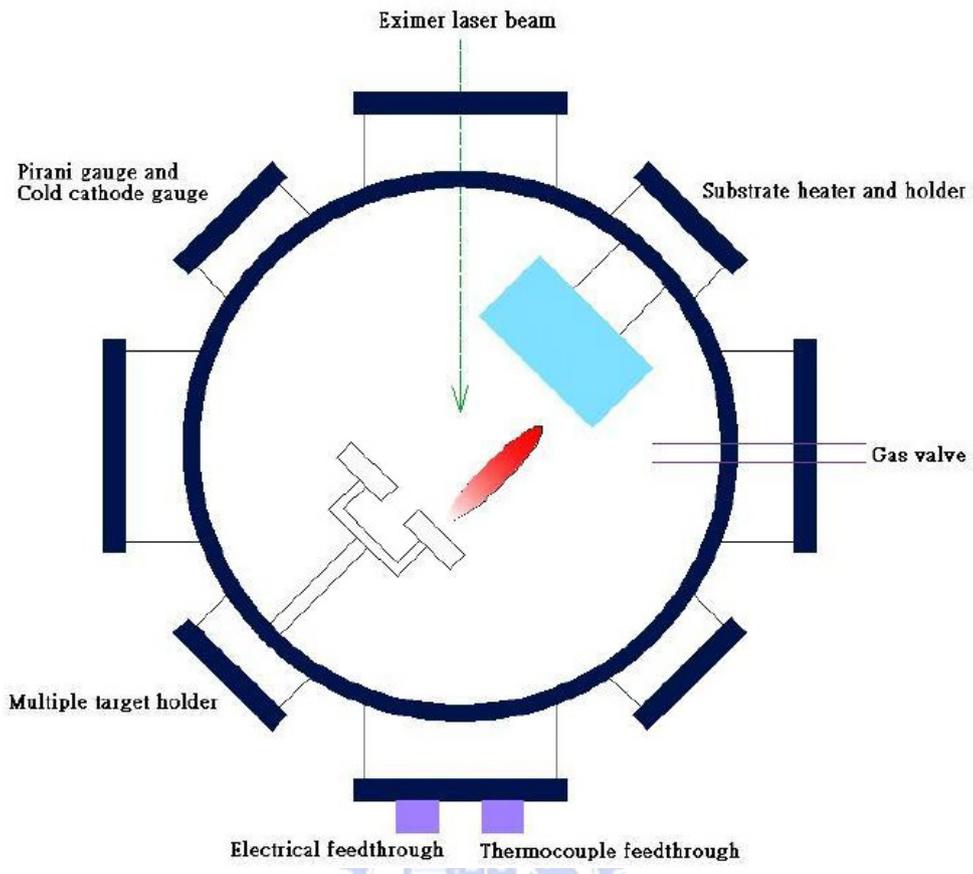


圖 3.1 雷射鍍膜系統配置

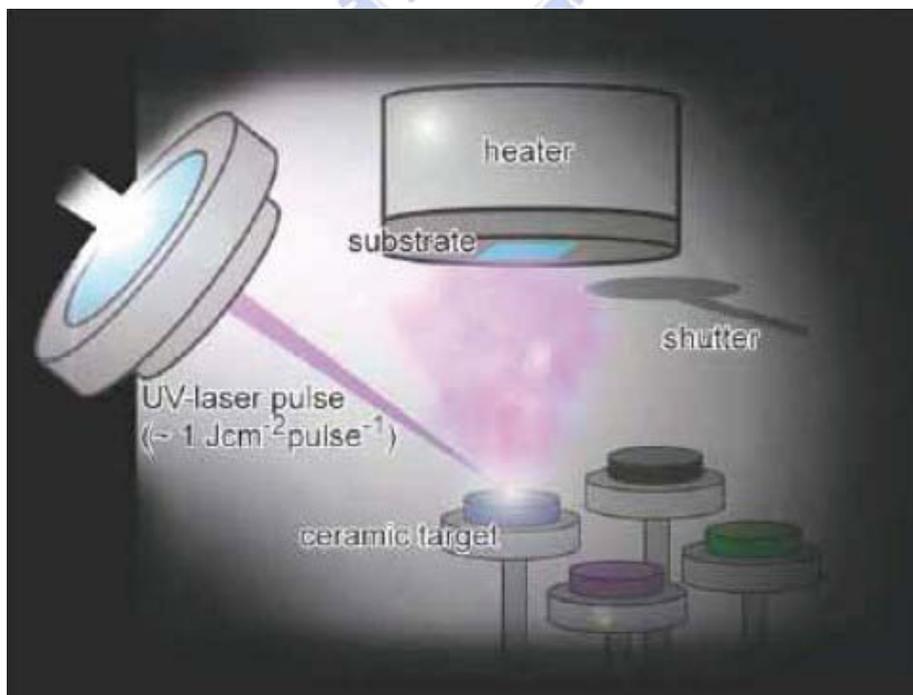


圖 3.2 雷射鍍膜示意圖

3.2 結構與物性量測分析

3.2.1 X-ray 繞射(X-ray Diffraction, XRD)

利用 X-ray 繞射可以檢視薄膜之結構及其軸向，本實驗室的 X-ray 繞射分析儀為 REGAKU 二環式薄膜繞射儀，其樣品固定座之法線與 X 光入射夾角 θ 可以改變，且偵測器也可以隨著角度的轉動而作 2θ 角的變動。當 X-ray 入射樣品時會產生繞射，由 Bragg 繞射條件：

$$2d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (3-1)$$

其中 d 為晶格平面間的距離， θ 為入射光與樣品間的夾角， λ 為入射光波長， n 為 1。根據 Bragg 繞射原理，當入射光與樣品之間角度移動 θ 時，則偵測器需在相對移動 2θ 之處，才可以量到此建設性干涉的峰值。系統入射光角度 θ 可由 0° 掃到 45° ，而偵測器角度亦可由 0° 轉到 90° ，再依據強度 (intensity) 對角度 (2θ) 的關係圖，來判斷此薄膜的軸向為何。

3.2.2 能量色散光譜儀(energy dispersion spectroscopy, EDS)

薄膜的成分分析，是藉由裝置在場發射掃描式電子顯微鏡(field emission gun scanning electron microscopy, FEG-SEM)上的能量色散光譜儀分析，所使用的型號為 JOEL JSM-7000F。由一高壓產生電子束，照射至試片表面，將會激發出二次電子、吸收電子、歐傑電子、X 射線等。當試片原子受到電子撞擊，將會釋放出弱鍵結電子，不同的元素釋放出的 X 射線，其

波長均不相同，而能形成各元素獨有的能譜特徵。藉由擷取物質放射出來的電子其特性能譜散佈圖，即可知道該試片元素的組成。

3.2.3 van der Pauw 量測方法

半導體的電性量測上，材料的電阻率(resistivity)、載子濃度(carrier concentration)、遷移率(mobility)是電性的重要參數。本實驗利用 van der Pauw 量測方法，來測得上述重要參數。van der Pauw 技術[14]的優點是，可以量測任意形狀樣品的電阻率，而其先決條件是膜厚是均勻的，且所量測樣品其接點要遠小於薄膜表面積，如圖 3.3。但為了之後要將同樣的樣品也作霍爾效應的量測，我們選擇正方形的基板製備樣品。

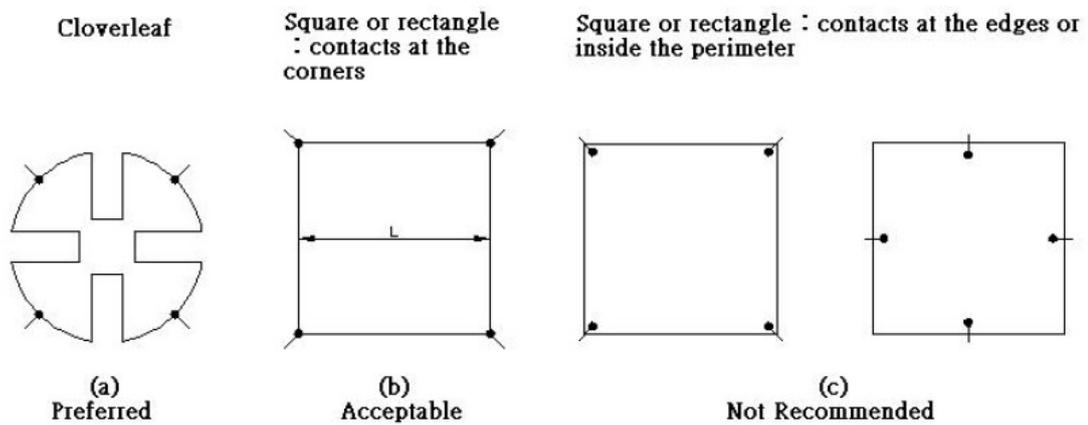


圖 3.3 van der Pauw 量測接點示意圖[15]

3.2.3.1 電阻率量測

將樣品四個角落的接點依逆時鐘方向定義為接點 1、接點 2、接點 3、接點 4，如圖 3.4，注意接點盡可能做小，用快乾銀膠連接導線在樣品的四個角落。在接點 1、2 輸入一電流 I_{12} ，在接點 4、3 可量得一電壓 V_{43} ，令 $R_A = V_{43} / I_{12}$ ；在接點 2、3 輸入一電流 I_{23} ，在接點 1、4 可量得一電壓 V_{14} ，令 $R_B = V_{14} / I_{23}$ ；得到 R_A 、 R_B 後，即可代入 van der Pauw equation：

$$\exp(-\pi R_A / R_s) + \exp(-\pi R_B / R_s) = 1 \quad (3-2)$$

如此可得到樣品的片電阻(sheet resistance) R_s ，再量得膜厚 d 以後，可得到電阻率(bulk electrical resistivity) $\rho = R_s d$ 。

以上為樣品厚度均勻的情形，若樣品厚度不均勻，則需定義 $R_{21,34} = V_{34} / I_{21}$ ，依此定義依序求得 $R_{21,34}$ 、 $R_{12,43}$ 、 $R_{43,12}$ 、 $R_{34,21}$ ，將以上四個值取平均值，此平均值即為 R_A ；同理可得，依序求得 $R_{32,41}$ 、 $R_{23,14}$ 、 $R_{14,23}$ 、 $R_{41,32}$ ，將以上四個值取平均值，此平均值即為 R_B ，如此可避免膜厚不均所帶來的誤差。

3.2.3.2 霍爾效應量測

由電磁學，當一電流(X 方向)流經一有外加磁場(Z 方向)的物體時，帶電粒子會因為受到一與粒子移動方向垂直的勞倫茲力作用，而會在 Y 方向累積電荷；累積的電子會形成一 Y 方向的電場，而此電場對帶電粒子會形成一與勞倫茲力剛好反向的庫倫力，隨著電子累積的數目增加，此庫倫力也隨著變大，

直到兩力互相平衡為止；此時在物體的Y方向產生一壓降，此壓降稱為霍爾電壓(V_H)，其原理如圖 3.5 所示。

經過推導後可得公式 3-3：

$$n = \frac{IB}{dqV_H} \quad (3-3)$$

式中 n 為樣品的載子濃度， I 為流經的電流， B 為外加的磁場， d 為樣品的厚度， q 為電子的帶電量， V_H 為所量到的霍爾電壓，其中 I 、 B 、 d 、 q 為已知，且可量得 V_H ，代入公式 3-3 可得到物體的載子濃度。

因為是在電流的垂直方向量測，所以我們的樣品選擇 5x5cm 的正方形，在一對角通電流，另一對角量電壓，所得的值即為 V_H ，實驗接線如圖 3.6 所示。詳細量測步驟如下。

依序在樣品的四個角落接上接線，且此四個接腳依序為 1、2、3、4；首先我們提供一個與樣品垂直的磁場，然後再接點 1、3 通電流取作 I_{13} ，在接點 2、4 所量得的電壓取作 V_{24} ，此 V_{24} 即為 V_H 。同樣為避免厚度不均帶來的誤差，因此總共量了八組的 V_H ，再取其平均值，此八組依序為：

磁場向上時：

取了 I_{13} 、 V_{24} ； I_{42} 、 V_{13} ； I_{42} 、 V_{31} ； I_{24} 、 V_{31} 這四組接線方法所量得的電壓。

磁場向下時：

取了 I_{13} 、 V_{24} ； I_{42} 、 V_{13} ； I_{42} 、 V_{31} ； I_{24} 、 V_{31} 這四組接線方法所量得的電壓。

然後將以上八組電壓全部取絕對值相加再除以 8，所得的值即較為準確

的 V_H 。再將所得的 V_H 帶入公式 3-3 中，即可得到樣品的載子濃度。取得載子

濃度 n 的值以後，再加上用 van der Pauw 所得到的 ρ 代入公式 3-4：

$$\mu = 1/qn\rho \quad (3-4)$$

如此可得樣品的遷移率(mobility)。

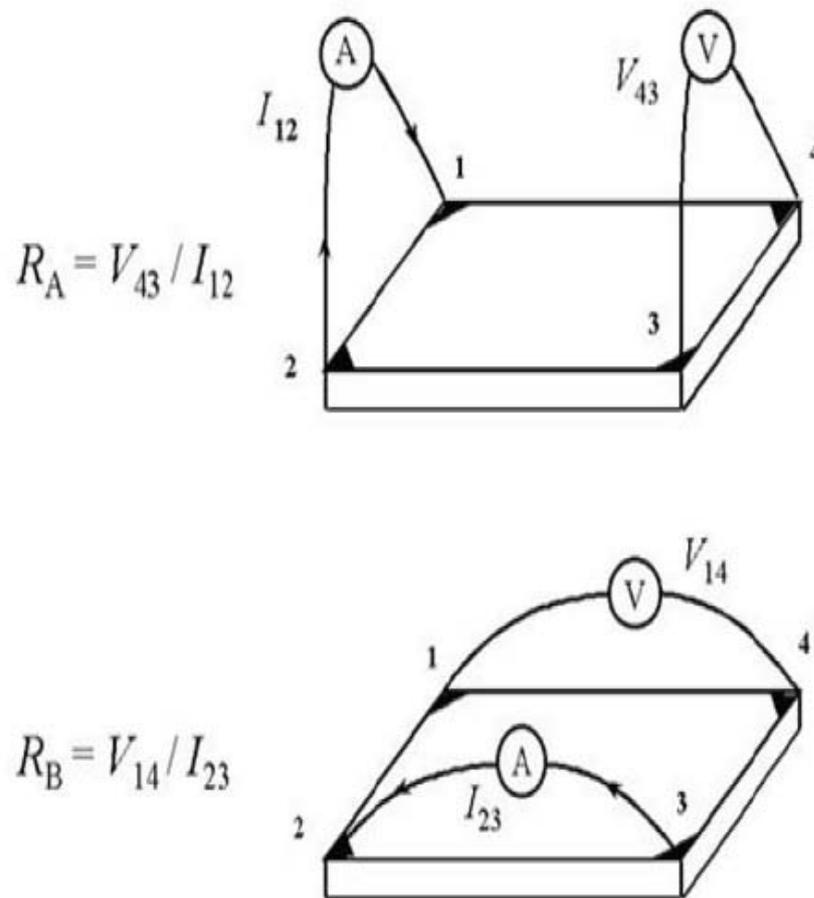


圖 3.4 電阻率的量測方法

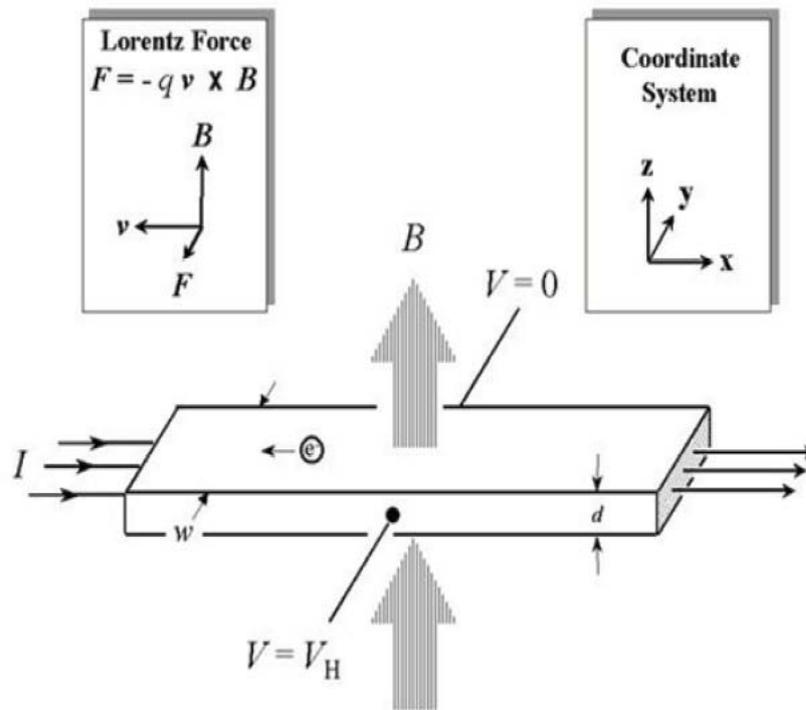


圖 3.5 霍爾效應的原理

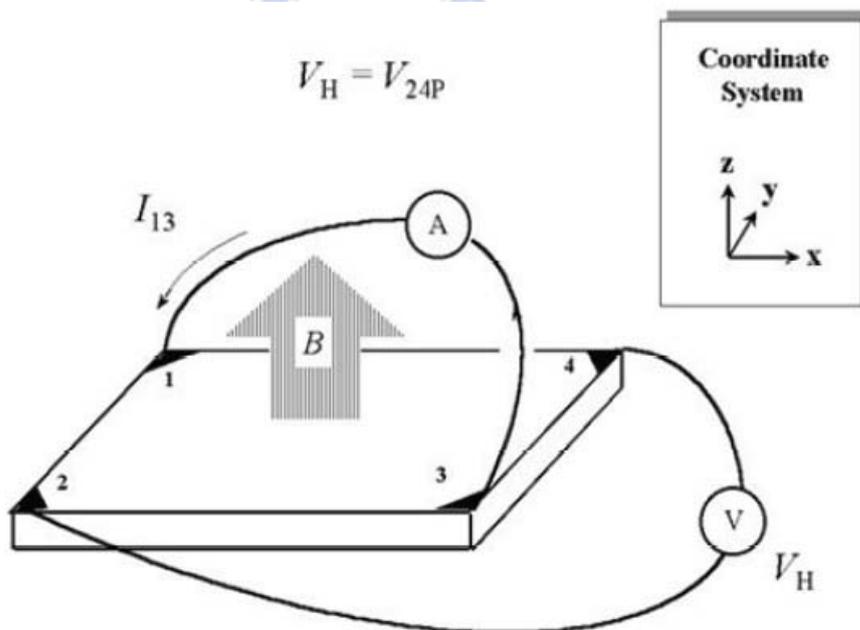


圖 3.6 量測霍爾效應的接線方式

3.2.4 電阻與溫度關係量測(R-T)

本實驗室電阻-溫度量測系統可用來量測電阻值隨溫度變化的關係，

量測系統如圖 3.7 所示。儀器構造介紹如下：

低溫系統：氮氣壓縮閉路冷卻系統

真空系統：機械幫浦與真空腔

電性量測系統：電源供應器(Keithley 220 Programmable Current Source)、多功能電表(Hewlett Packard 34401A Multimeter)

溫控系統：二極體溫度計、溫控器(Lake Shore DRC-91CA Controller)

電腦系統：Labview 軟體與電腦

量測時，由電源供應器提供一電流，以多功能電表量試片的電壓差，並將換算得來的電阻與由二極體溫度計的溫度紀錄，可得 R-T 圖。實際量測步驟如下：

1. 剪裁四條長度相同的漆包線，用錫槍加熱錫，利用加熱的錫錫熔掉漆包線兩端的漆，再將一端以銀膠黏在樣品上，依序將四條漆包線平行黏在樣品上，加熱將銀膠烤乾。
2. 用雙面膠將樣品故釘在銅座上，再將漆包線的另一段用錫槍接於銅座的四個接點上。
3. 蓋上真空腔，並以機械幫浦抽真空。
4. 降溫，進行量測。

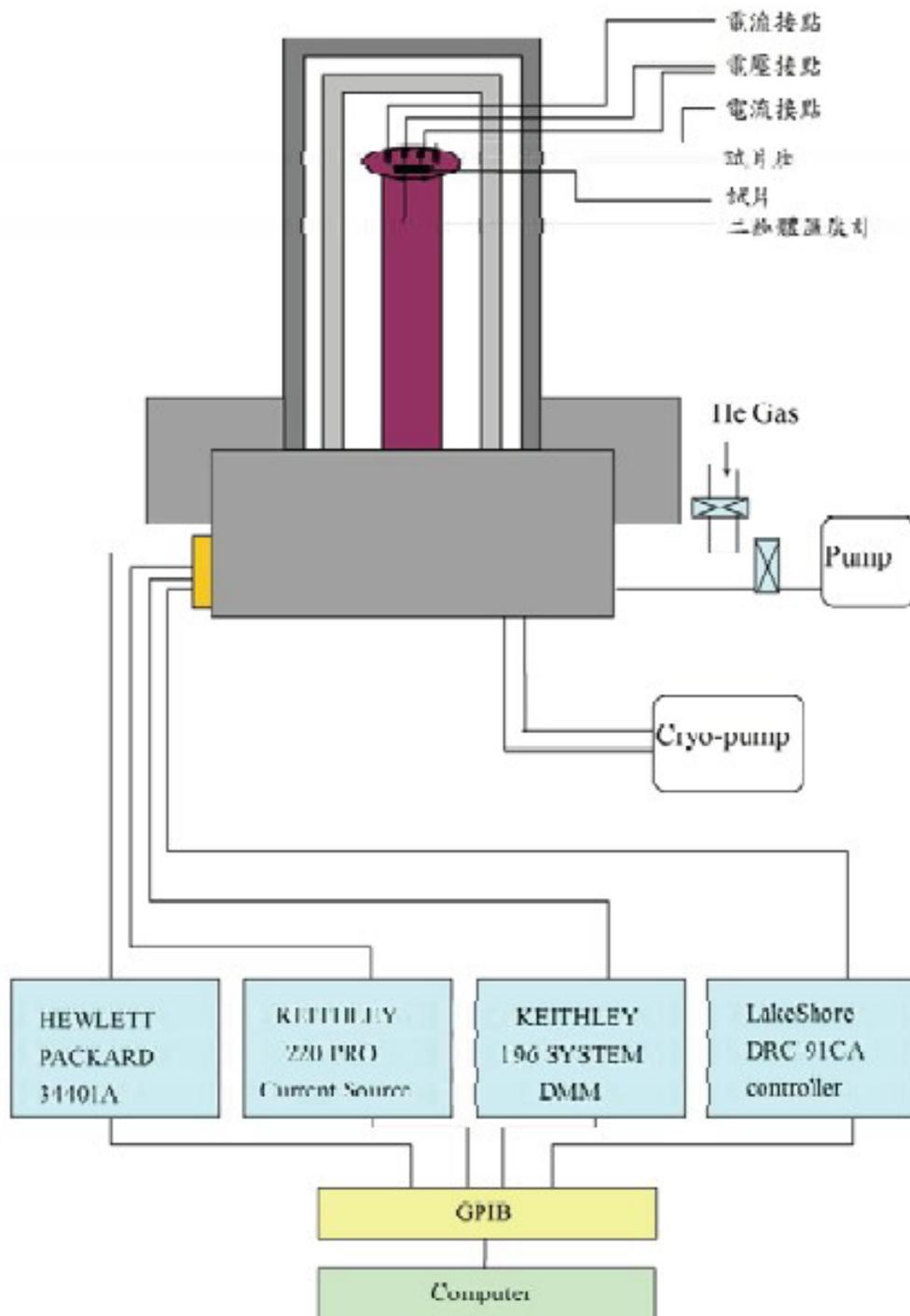


圖 3.7 低溫電阻-溫度量測系統

3.2.5 超導量子干涉儀(superconducting quantum interference device, SQUID)

超導量子干涉儀的製作原理，主要是利用約瑟芬(Josephson)超導元件，並結合電子、機械、低溫、真空等技術開發而成。本實驗所使用的超導量子干涉儀由交大貴重儀器中心提供。超導量子干涉儀具有高度敏感的特性，能用來量測電磁領域中，任何能轉換成磁通量(magnetic flux)的物理特性，包括磁場強度、電流電壓或是磁感應，是至今為止量測物質磁性最靈敏與功能強大的設備。

超導線圈於超導態時對外在磁場的改變會有相對應的電流變化，此種變化較一般磁性物質靈敏，因此可利用來感測外部磁場的變化。超導量子干涉儀的設計即為將樣品置於超導線圈內，施加一磁場，而後讓樣品往復進出線圈。樣品若對磁場有所感應，則會對週遭的磁場產生影響，而這種影響可由超導線圈的電流變化得知，進而得知樣品的磁特性。

3.2.6 紫外光-可見光光譜儀(UV-visible Spectrophotometer)

本實驗所使用的光譜儀機型為 JASCO V-650 型。紫外光-可見光光譜儀是利用紫外光與可見光之光源作為比較，並藉由高解析度光子儀，量測出樣本的穿透率以及反射率，並可量測物質對特定波長之吸收程度。光譜儀光源由氘燈與鹵素燈提供，量測波長範圍為 190~900nm，量測時入射一白光，當

入射光波長等於某兩能階差時，電子將會吸收此能量而躍遷至較高能階。

實驗時入射的白光，包含許多不同的頻率，透明導電薄膜的透光範圍，在短波長邊界由能隙(energy gap)決定。當穿透的光子能量等於或大於能隙時，會被半導體吸收，只有能量小於能隙的光子能通過。因此當穿透率大幅下降時所處的波長，其對應的能量為樣品的能隙。



第四章 量測結果與討論

本實驗目的在於摻雜錳、鉻兩種元素於 InGaZnO_4 ，以期能製備具有磁性與電性的稀磁性半導體。在這個實驗裡，將錳、鉻兩種元素各以莫耳百分比 2.5%、5%、7.5%比例作摻雜，並與純 InGaZnO_4 做性質上的比較。由實驗室過去的研究[12]得知， InGaZnO_4 的薄膜在低溫製備($<300^\circ\text{C}$)下，擁有良好電性與光性，而在高溫下製備則不具導電性；由於室溫(25°C)與 150°C 製備的薄膜有明顯電性與光性的差異，因此選擇這兩個溫度為變溫條件鍍膜作為比較。

4.1 薄膜結構與成分分析

此節我們以 X-ray 繞射分析薄膜的結構，並以能量色散光譜儀(EDS)分析薄膜的成分。

圖 4.1 為在室溫製備的薄膜，圖 4.2 為 150°C 製備的薄膜。如圖 4.1 與圖 4.2 所示，透過脈衝雷射鍍膜法製備的 InGaZnO_4 ，為一非晶態材料，沒有明顯的繞射峰。而在不同比例的磁性元素摻雜後製備的薄膜，可以觀察到並未生成錳氧化物與鉻氧化物的相，因此可以推論錳、鉻兩種元素是摻雜在 InGaZnO_4 裡，沒有生成第二相。兩圖中明顯的繞射峰為sapphire基版(0001)軸向。

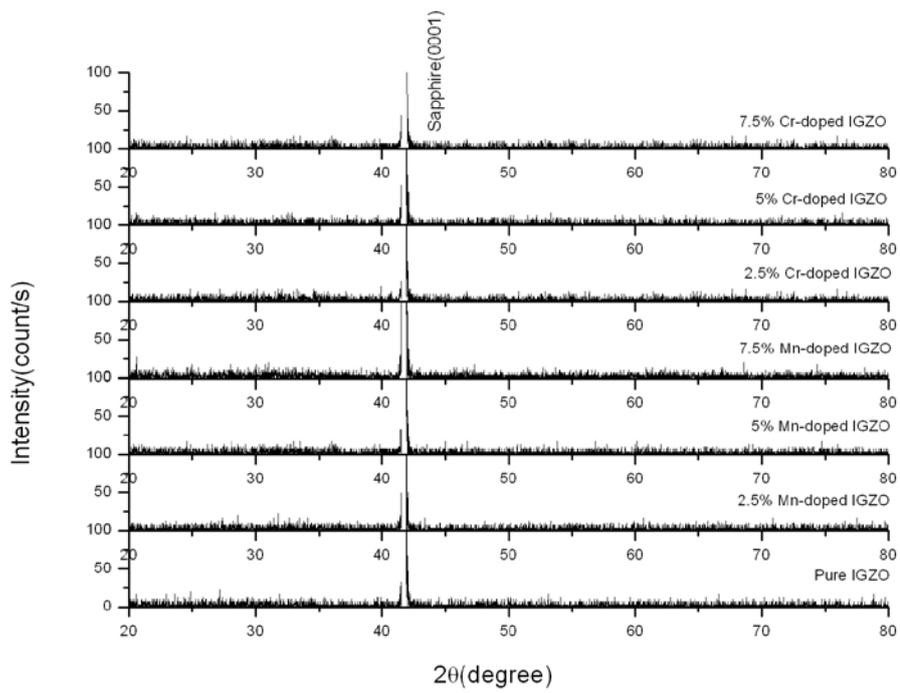


圖 4.1 室溫製備 InGaZnO_4 的 XRD 圖

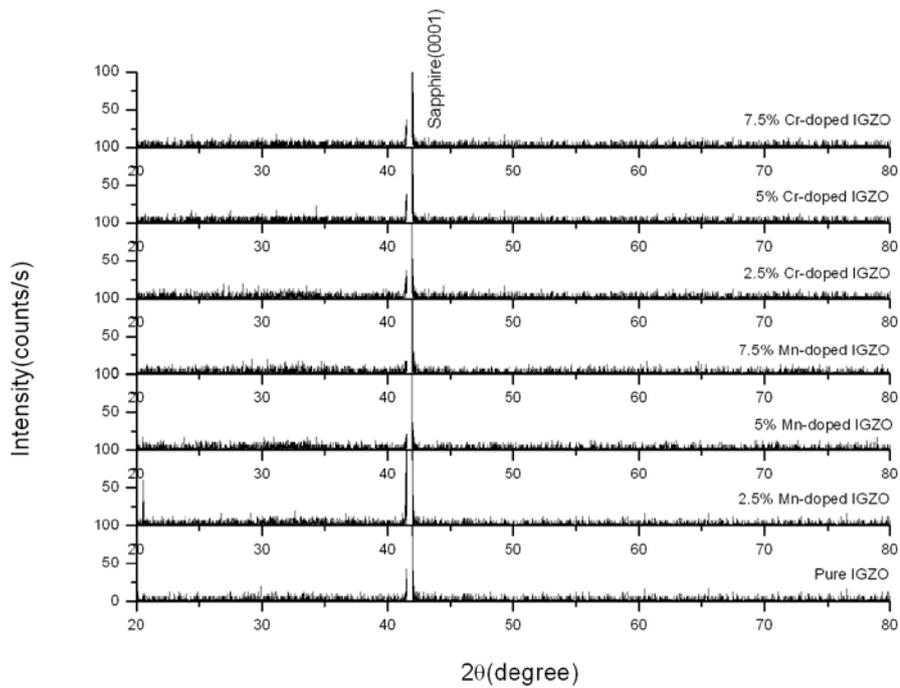


圖 4.2 150°C 製備 InGaZnO_4 的 XRD 圖

為確認錳、鉻元素是否摻雜進薄膜裡，進一步以 EDS 定性分析，結果如表

4.1 所示。

150°C製備薄膜所含成分

薄膜所含元素	靶材 Mn2.5%摻雜	靶材 Mn5%摻雜	靶材 Mn7.5%摻雜	靶材 Cr2.5%摻雜	靶材 Cr5%摻雜	靶材 Cr7.5%摻雜
Mn	0.9%	4.5%	6%	1.92%	4.28%	6.84%
In	19.4%	16.33%	20.19%	30.79%	13.98%	19.34%
Ga	48.75%	50.68%	49.35%	49.72%	52.52%	49.60%
Zn	31.54%	33%	30.46%	19.55%	33.48%	31.02%

25°C製備薄膜所含成分

靶材成分	靶材 Mn2.5%摻雜	靶材 Mn5%摻雜	靶材 Mn7.5%摻雜	靶材 Cr2.5%摻雜	靶材 Cr5%摻雜	靶材 Cr7.5%摻雜
Mn	1.8%	3.51%	5.4%	2.4%	3.9%	7.35%
In	18.62%	13.38%	16.9%	19.64%	18.74%	20.68%
Ga	49.5%	42.46%	53.09%	50.57%	54.56	49.35%
Zn	31.85%	27.22%	30.01%	28.98%	26.62	30.07%

表 4.1 EDS 成分分析結果

如成分分析所示，透過 EDS 的量測結果，能確認錳、鉻兩種元素確實存在於製備的薄膜裡。存在於薄膜裡的錳、鉻元素成分，與靶材並不相當，但隨著靶材中摻雜元素比例的增加，薄膜裡摻雜元素的比例亦有遞增的趨勢。

4.2 電性量測分析

本實驗探討摻雜不同比例的錳、鉻元素，其對材料的電阻率(resistivity)、載子濃度(carrier concentration)、和遷移率(mobility)的影響。從實驗結果得知，150°C製備的薄膜均可導電，而室溫製備的薄膜則部分不導電，因此主要以 150°C製備的薄膜作為探討對象。

4.2.1 摻雜對電阻率的影響

如圖 4.3 所示，隨著錳的摻雜比例增加，電阻有上升的趨勢，變化幅度不明顯；而鉻摻雜的電阻變化幅度較明顯，但 2.5%與 5%兩個比例的電阻率實際上相差不大，到了摻雜比例 7.5%時才有明顯增幅。影響電阻率的因素除了各種載子散射機制之外，載子濃度亦為一重要影響參數。

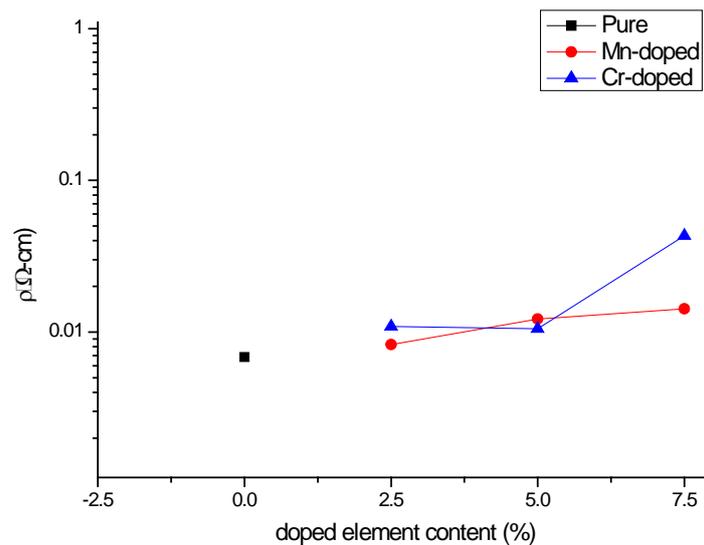


圖 4.3 摻雜比例對電阻率的影響

4.2.2 摻雜對載子濃度的影響

由圖 4.4 可以得知，錳的摻雜會降低載子濃度，但隨著錳摻雜比例的增加，載子濃度會隨之增加；鉻摻雜對載子濃度造成的改變則不明顯。

在 150°C 製備的 InGaZnO_4 薄膜，其載子濃度超過 10^{18}cm^{-3} ，具有類似單晶 InGaZnO_4 的行為 [16]。單晶 InGaZnO_4 是由 InO_2 層與 GaZnO_2 層交替構成的層狀結構，其傳導路徑 (conducting path) 主要由 InO_2 的 5s 軌域形成 [17]，錳元素的摻雜可能取代了錒的位置，影響傳導路徑的結構，或形成位陷 (potential trap)，從而導致 InGaZnO_4 導帶裡，參與傳導的載子數量減少。而隨著摻雜比例的增加，錳元素能提供額外的載子參與傳導作用，因此載子濃度隨著摻雜比例而增加。鉻元素的摻雜，可能未取代錒的位置，而是取代鎵或鋅的位置，因此對傳導路徑不造成影響，使鉻摻雜對載子濃度的影響不明顯。

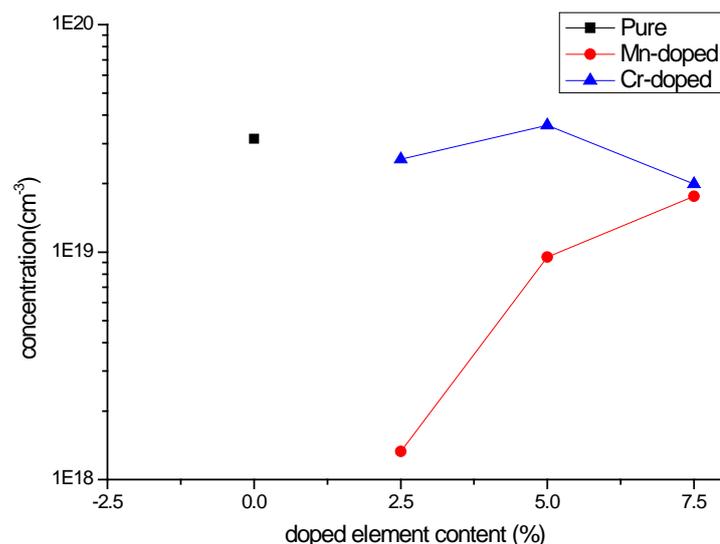


圖 4.4 摻雜比例對載子濃度的影響

而透過電阻率對載子濃度作圖，如圖 4.5，發現兩者並無明顯的變化關係。

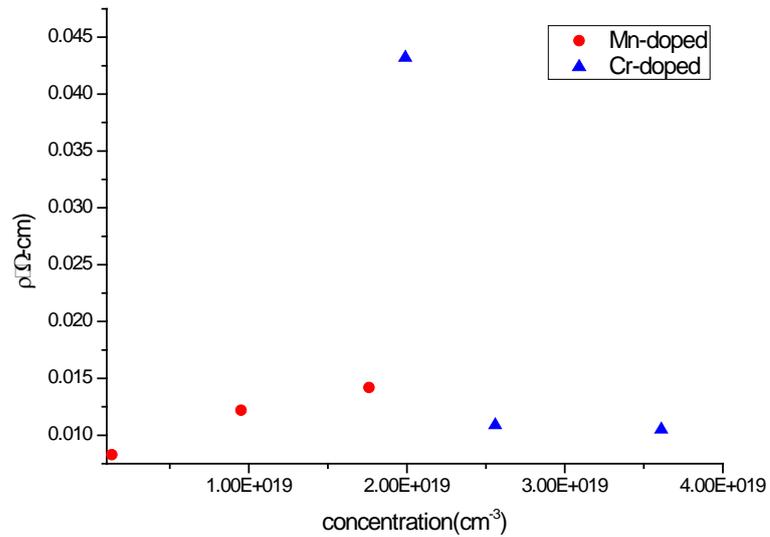
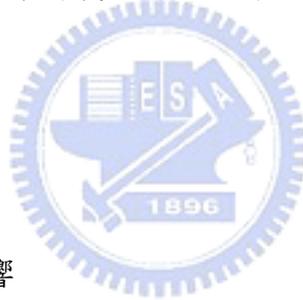


圖 4.5 電阻率對載子濃度的關係



4.2.3 摻雜對遷移率的影響

如圖 4.6 所示，隨著摻雜比例的增加，遷移率有逐漸遞減的趨勢。遷移率的大小與載子散射機制有關，主要的散射機制包括雜質散射(impurity scattering)、缺陷散射(defect scattering)等。隨著摻雜比例的增加，錳、鉻元素本身以及其造成的缺陷，都可能造成載子散射，從而降低遷移率。

值得注意的是，少量錳的摻雜造成遷移率上升，摻雜過渡元素而提高遷移率的現象，在文獻中曾被論及[18][19]。遷移率升高的原因，可能來自於過渡元素的磁交互作用(magnetic interaction)或庫倫作用力將傳導路徑周圍的離子吸引過來，從而減少傳導路徑裡自由載子的散射機率，而提高遷移率。

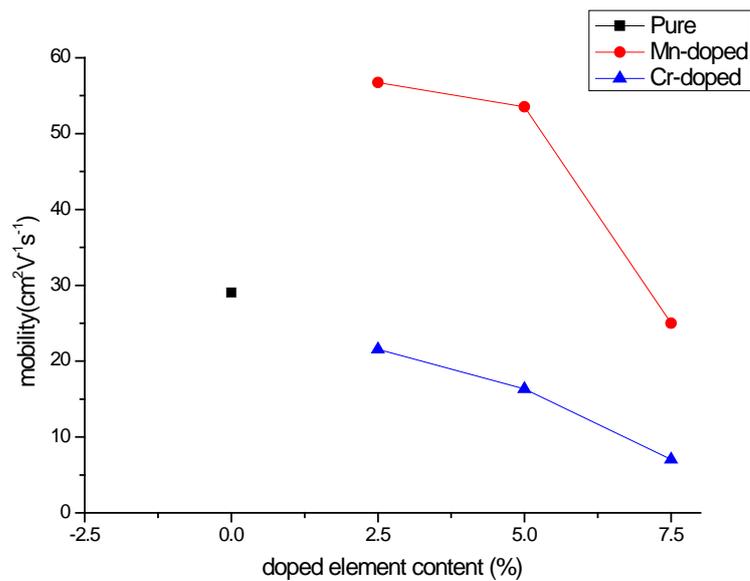


圖 4.6 摻雜比例對遷移率的影響



4.3 磁性量測分析

本實驗探討錳、鉻元素摻雜後，是否能形成稀磁性半導體，在室溫下具有鐵磁性與導電性。由超導量子干涉儀的量測結果，薄膜均表現出磁滯效應。不過，不同的摻雜比例，以及不同的鍍膜溫度，磁性的反應亦有所差別，下文將探討磁性量測的結果。

從圖 4.7 至圖 4.10 可以觀察到薄膜具有磁性，鉻摻雜 InGaZnO_4 薄膜具有較明顯的磁滯效應，而 150°C 製備與室溫製備的薄膜，其磁性也有很大的差別。鍍膜溫度是影響薄膜成長，以及薄膜特性的重要參數之一， 150°C 製備的薄膜具有明顯的磁滯效應，可以估算殘留磁量 (Remanent flux, M_r) 與矯頑磁力 (Coercive

field, H_c)的大小，而室溫製備的薄膜則無明顯的磁滯效應。

在 150°C 製備的錳摻雜薄膜裡，隨著摻雜比例增加，薄膜的殘留磁量與矯頑磁力亦有增加的趨勢。在室溫製備的錳摻雜薄膜裡，則沒有明顯的磁滯效應，如圖 4.7 與圖 4.8 所示。鍍膜溫度造成的磁性差異，可以藉由束縛磁極化子模型(BMP model)解釋[4]。150°C 製備的薄膜具有較高的載子濃度，當受體載子濃度增加，束縛磁極化子的數量也會隨之增加，因此磁極化子疊合(overlap)的機率上升，疊合的磁極化子其磁化方向同向，而能產生長程的自旋有序現象，在巨觀行為下形成較強的鐵磁效應。

不同摻雜比例造成磁性反應強度的差異，其原因可能來自於束縛磁極化子的鐵磁效應，與錳摻雜的反鐵磁效應間的競爭作用[4]。少量錳離子的摻雜，是形成束縛磁極化子的關鍵，而受體載子與錳離子的數量決定磁極化子的多寡，從而決定鐵磁效應的強弱。在 150°C 製備的載子濃度較高，因此鐵磁性可能遠大於錳離子形成的反鐵磁效應，因此殘留磁量隨摻雜比例升高；然而室溫製備的薄膜載子濃度較低，磁極化子的生成數量較少，可能沒有足夠數量的磁極化子形成長程的自旋有序現象，因此沒有觀察到磁滯效應。

150°C 製備的鉻摻雜薄膜裡，隨著摻雜比例增加，薄膜的殘留磁量與矯頑磁力亦有增加的趨勢，這點與錳摻雜薄膜相似。室溫製備的鉻摻雜薄膜，能觀察到磁滯現象，而其殘留磁量均比 150°C 製備的薄膜小，隨著鉻摻雜比例增加，鐵磁性隨之增加，如圖 4.9 與圖 4.10 所示。鍍膜溫度造成的磁性差異，其成因與錳

摻雜薄膜相似，能藉由束縛磁極化子模型(BMP model)解釋[4]。摻雜比例造成的磁性差異，由於鉻摻雜薄膜的載子濃度變化並不明顯，但隨著摻雜比例增加而有遷移率遞減的趨勢，遷移率的降低表示造成散射的雜質或缺陷數目增加，雜質與缺陷也是束縛磁極化子的來源之一。因此隨著鉻摻雜比例增加，形成的束縛磁極化子數量也隨之增加，使得整體的鐵磁效應亦隨之增加。

比較錳摻雜與鉻摻雜的結果，雖然其磁性現象有類似的表現，但鉻摻雜有比較強的鐵磁性。這個差異的成因可能來自於，鉻摻雜的 InGaZnO_4 薄膜具有較高的載子濃度，亦即有較多的受體載子，此外鉻摻雜薄膜的遷移率較低，缺陷的數量可能較錳摻雜薄膜多，因而形成較多的束縛磁極化子，使其鐵磁效應增強；此外，錳離子形成的反鐵磁效應較鉻離子大，大幅降低束縛磁極化子的鐵磁貢獻，因此從整體的鐵磁與反鐵磁競爭結果可推論，鉻摻雜薄膜具有較強的鐵磁性。

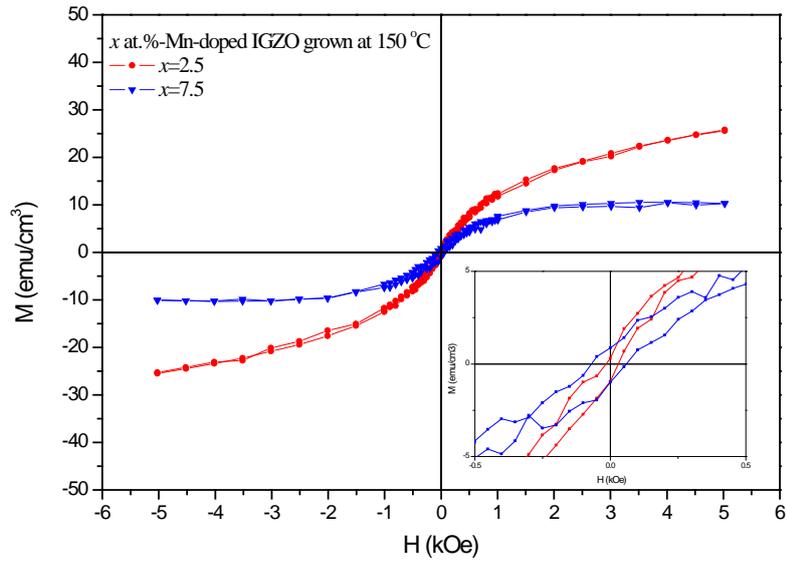


圖 4.7 150°C 製備錳摻雜 InGaZnO_4 薄膜 M-H 圖

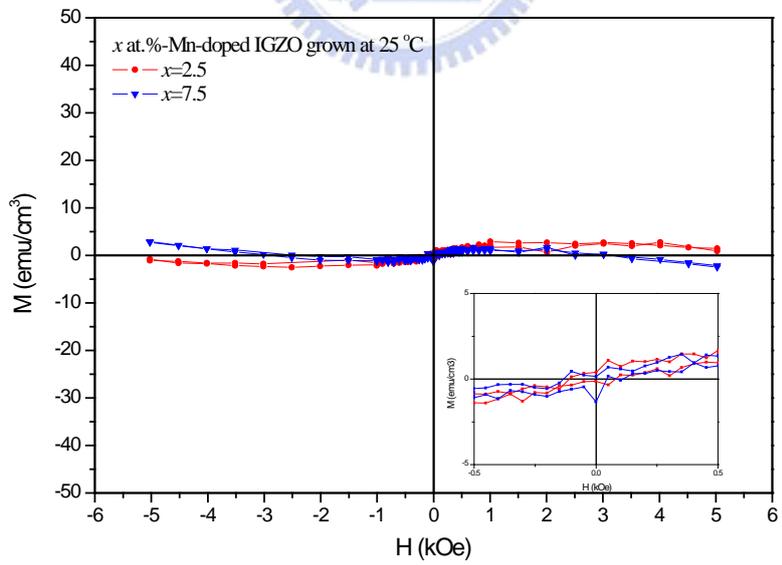


圖 4.8 室溫製備錳摻雜 InGaZnO_4 薄膜 M-H 圖

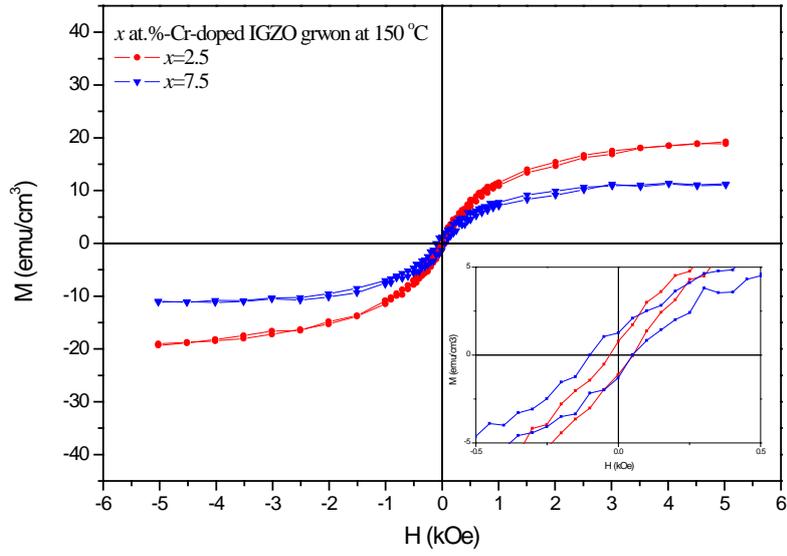


圖 4.9 150°C製備鉻摻雜InGaZnO₄薄膜M-H圖

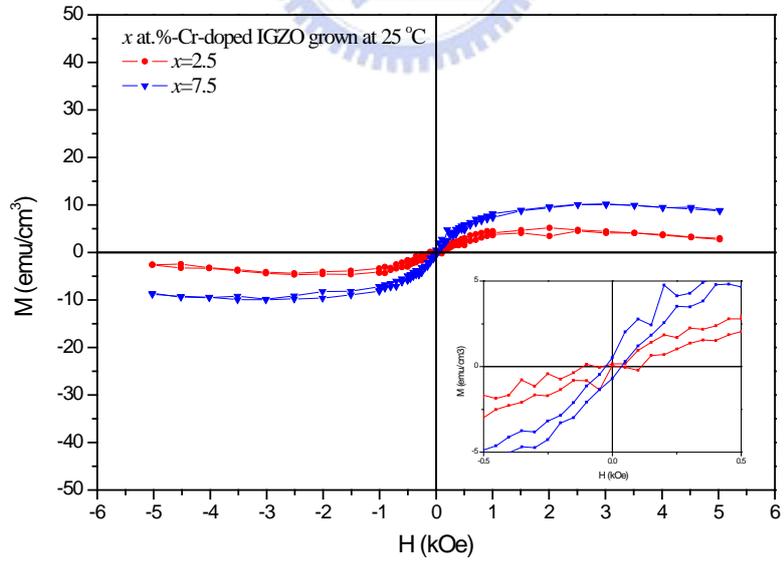


圖 4.10 室溫製備鉻摻雜InGaZnO₄薄膜M-H圖

值得一提的是未摻雜錳、鉻元素InGaZnO₄薄膜的鐵磁性反應，如圖 4.11。未摻雜過渡元素而具有鐵磁效應，此現象最早由M. Venkatesan等人發現[22]，推測其成因可能是由雜質能帶(impurity band)與d軌域(d orbital)產生耦合作用，而使氧化物產生鐵磁效應，此現象則被稱為d⁰鐵磁性(d⁰ ferromagnetism)。其後許多團隊在研發稀磁性半導體過程中，亦發現d⁰鐵磁性現象。雖然氧空缺(oxygen vacancy)、晶格失配(lattice mismatch)等說法被提出[23-25]，此一現象真正的理論機制仍未釐清。

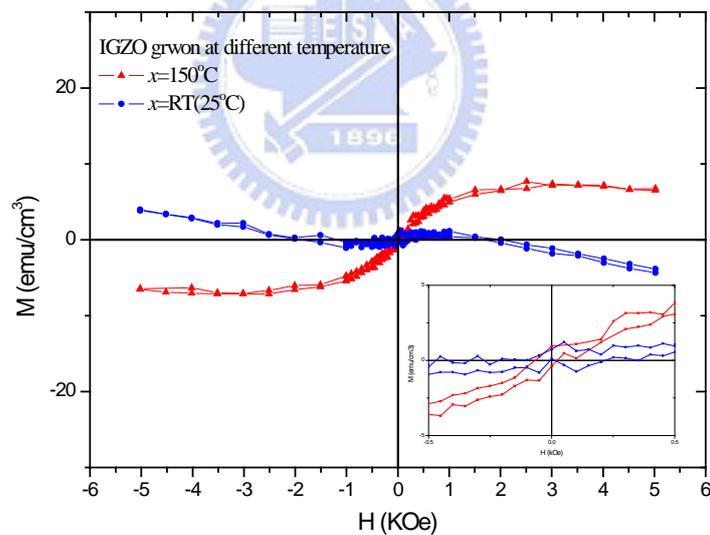


圖 4.11 未摻雜InGaZnO₄薄膜的M-H圖

4.4 光學量測分析

實際觀察到的薄膜顏色，會因鍍膜溫度而有黃褐色與透明無色的差異。圖 4.12 為錳元素摻雜的穿透光譜，圖 4.13 為鉻元素摻雜的穿透光譜。在室溫下製備的 InGaZnO₄ 薄膜，其穿透率在 450nm 左右時，會大幅下降至 0.6 以下，表示藍光會被吸收無法穿透，此時薄膜呈現黃色；而摻雜錳、鉻元素室溫製備的薄膜，則在較低波長時穿透率下降至 0.6，此時薄膜顏色偏黃褐色。從穿透強度對波長變化的情形，室溫製備的薄膜在接近 InGaZnO₄ 本質能隙時有較強的吸收，但由於 InGaZnO₄ 的非晶態特性，並無明顯的吸收邊緣。

在 150°C 製備的 InGaZnO₄ 薄膜，可以看出有一明顯的吸收邊緣。在此溫度下製備的薄膜，其載子濃度可超過 10^{18} cm^{-3} ，此時的 InGaZnO₄ 薄膜具有簡併半導體的特性，具有類似單晶 InGaZnO₄ 的行為。這時的 InGaZnO₄ 薄膜，具有較為明顯的能帶結構，而且在可見光波長範圍內，具有 80% 以上的穿透率。在摻雜錳、鉻元素後製備的薄膜，會隨著摻雜比例的增加，使吸收邊緣轉折處的變化較不明顯，推測可能是摻雜後的錳、鉻離子，或是自由載子吸收，影響 InGaZnO₄ 薄膜在吸收邊緣的透光表現。

半導體光學吸收機制，是藉由電子從價帶激發至導帶所需的能量，而決定此半導體的能隙 (band gap)。在非晶態半導體中，其吸收係數 (absorption coefficient, α) 與能隙的關係式，如式 4-5 所示：

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^2 \quad (4-5)$$

其中 ν 為光子頻率， C 為常數，而吸收係數可以直接由穿透率 T 算出，如式 4-6 所示：

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln T_R \quad (4-6)$$

其中 t 為薄膜厚度。由上兩式可以得到吸收係數開根號對能量關係圖，可以估算能隙。結果如圖 4.14 為錳摻雜的吸收係數開根號對能量關係圖，圖 4.15 為鉻摻雜的吸收係數開根號對能量關係圖。可以觀察到室溫製備的薄膜並沒有明顯的吸收邊緣， 150°C 製備的薄膜則有明顯的吸收邊緣，其能帶大小為 2.95eV ，錳、鉻元素的摻雜對能隙的影響不明顯。



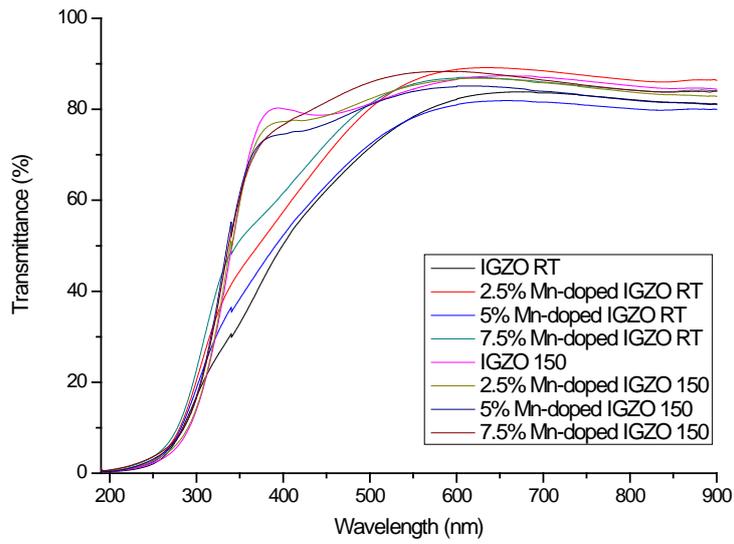


圖4.12 Mn-doped InGaZnO₄ 穿透光譜

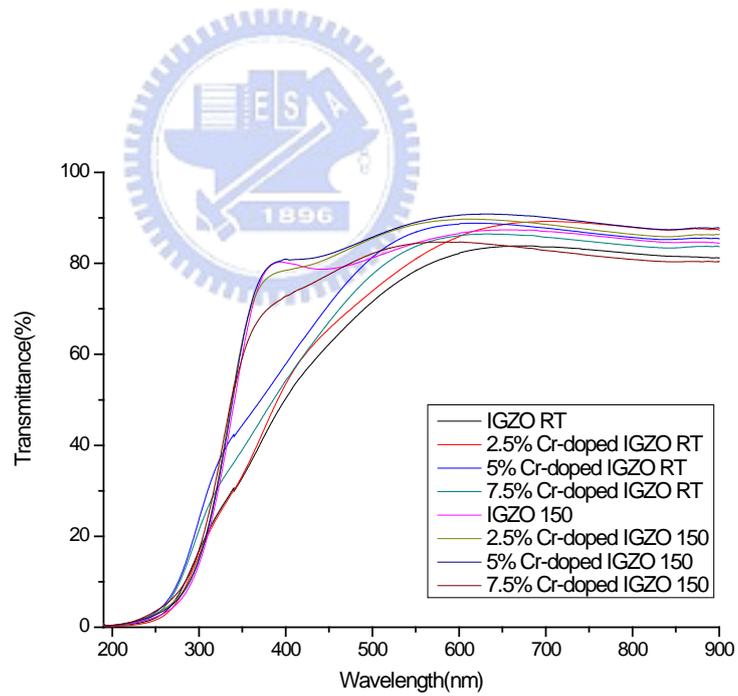


圖4.13 Cr-doped InGaZnO₄ 穿透光譜

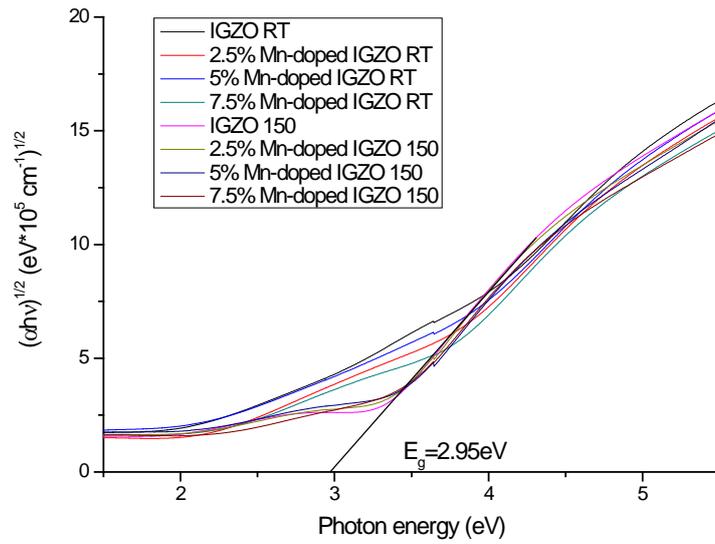


圖4.14 Mn-doped InGaZnO₄吸收係數開根號對能量關係圖

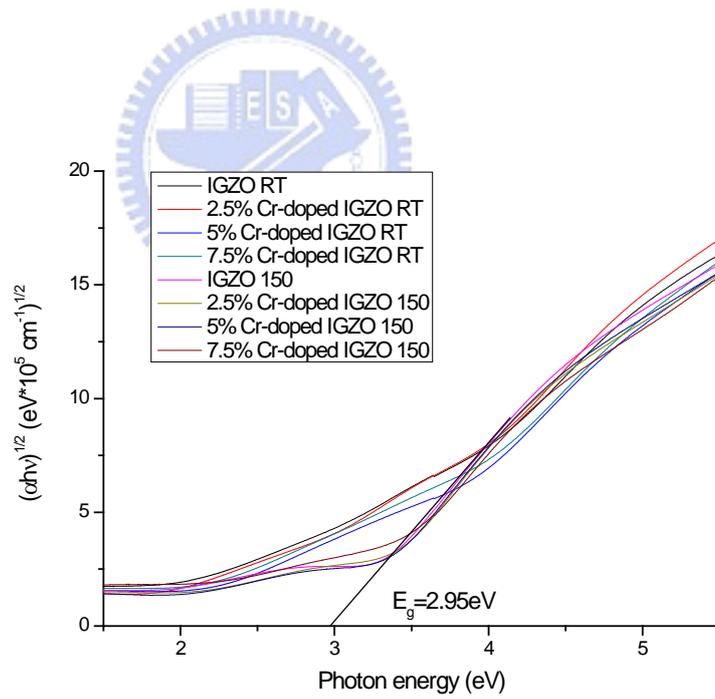


圖4.15 Cr-doped InGaZnO₄吸收係數開根號對能量關係圖

第五章 總結

透過脈衝雷射鍍膜法，我們成功的製備錳、鉻摻雜的 InGaZnO_4 薄膜，其具有良好的磁性與電性表現，為一非晶態稀磁性半導體薄膜。以下是總結與未來工作展望：

5.1 總結

1. 透過結構與薄膜成分分析，確認薄膜裡含有錳、鉻元素的成分，且未生成錳氧化物與鉻氧化物的相。
2. 從電性結果得知，錳元素摻雜會造成載子濃度的下降，隨著摻雜比例的增加，載子濃度隨之增幅，鉻元素摻雜對載子濃度影響不明顯。錳元素的摻雜造成遷移率上升，鉻元素摻雜的表現則是遷移率下降，同時具有摻雜比例增加而遷移率下降的趨勢。
3. 透過磁性的分析，確認薄膜具有室溫鐵磁性，且 150°C 製備的 InGaZnO_4 薄膜具有較強的鐵磁性。隨著摻雜比例的增加，鐵磁性會增強。溫度與摻雜比例的磁性現象，可透過束縛磁極化子模型解釋。
4. 光性量測顯示，錳、鉻元素的摻雜會影響接近吸收邊緣時的透光率表現，但並未改變能隙的大小，而整體在可見光波段的穿透率仍在80%以上。

5.2 未來工作展望

1. 關於未摻雜的 InGaZnO_4 薄膜，其 d^0 鐵磁性的表現，相關的磁性機制仍有待探究。
2. 溫度與氧壓對錳、鉻元素摻雜 InGaZnO_4 薄膜的影響，仍待研究，以其製備擁有更佳電性與磁性的稀磁性半導體薄膜。



参考文献

- [1]S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Science 294, 1488 (2001).
- [2]H. Ohno, Science 281, 951 (1998).
- [3]T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287, 1019 (2000).
- [4]J .M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, Nature Materials 4, 173 (2005).
- [5]S. G. Yang, T. Li, B. X. Gu, Y. W. Du, H. Y. Sung, S. T. Hung, C. Y. Wong, and A. B. Pakhomov, Applied Physics Letters 83, 3746 (2003).
- [6]C. Zener, Physical Review 81, 440 (1950).
- [7]T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Physical Review B 63, 195205 (2001).
- [8]S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner, Semiconductors Science And Technology 19, R59 (2004)
- [9]S. Ramachandran, Ashutosh Tiwari, and J. Narayan, Applied Physics Letters 84, 5255 (2004)
- [10]Satoru Narushima, Hiroshi Mizoguchi, Kenichi Shimizu, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Toshio Kamiya, Hideo Hosono, Advanced Materials 15, 1409 (2003)
- [11]Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi, Masahiro Hirano, Hideo Hosono,

Nature 432, 488 (2004)

[12] 陳建利，國立交通大學，碩士論文，民國94年。

[13] 馬文元，國立交通大學，碩士論文，民國95年。

[14] L. J. van der Pauw Philips Technical Review 20, 220 (1958/59)

[15] <http://www.eeel.nist.gov/812/intr.htm>

[16] Akihiro Takagi, Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya,

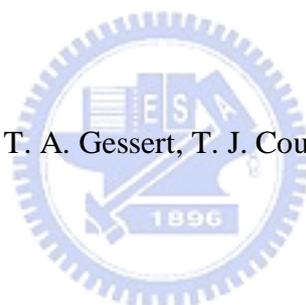
Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Thin Solid Films 486, 38 (2005)

[17] M. Orita, H. Tanji, M. Mizuno, H. Adachi, I. Takana, Physical Review B 61,

1811 (2000)

[18] Y. Yoshida, D. M. Wood, T. A. Gessert, T. J. Coutts, Applied Physics Letters 84,

2097 (2004)



[19] J. E. Madevedeva, Physical Review Letters 97, 086401 (2006)

[20] N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Noncrystalline Materials

(Clarendon, Oxford. 1979), and reference therein.

[21] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors,

edited by M. Caddona, P. Fulde, and H. J. Queisser, Springer series in Solid-state

Science, and Reference therein.

[22] M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, J. M. D. Coey, Nature 430, 630 (2004)

[23] S. D. Yoon, Y. Chen, A. Yang, T. L. Goodrich, X. Zuo, D. A. Arena, K. Ziemer,

C. Vittoria and V. G. Harris, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18, L355

(2006)

[24] H. Pan, J. B. Yi, L. Shen, R. Q. Wu, J. H. Yang, J.Y. Lin, Y. P. Feng, J. Ding, L.

H. Van and J. H. Yin, *Physical Review Letters* 99, 127201 (2007)

[25] N. H. Hong, N. Poirot and J. Sakai, *Physical Review B* 77, 033205 (2008)

