

國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

氧化鋅薄膜之低溫電性傳輸行為研究

Low-Temperature Electrical-Transport Properties
of ZnO thin films

研究生：黃詠隆

指導教授：林志忠 教授

中華民國九十八年七月

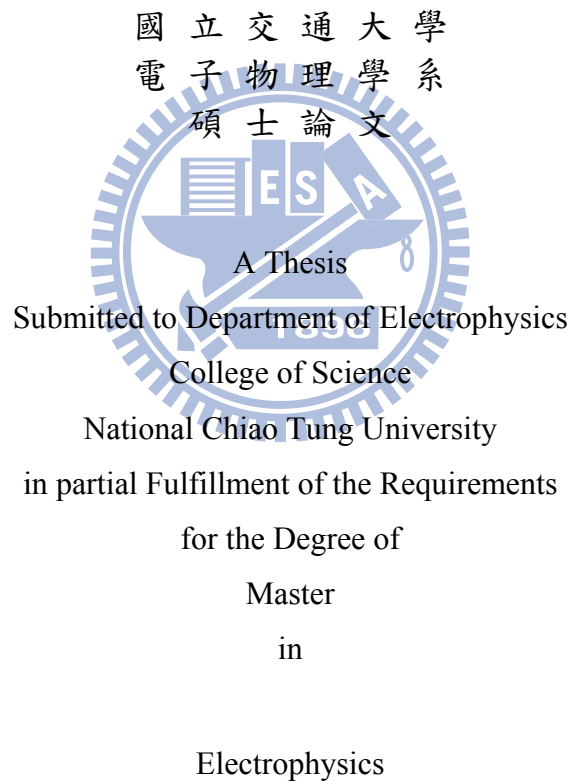
氧化鋅薄膜之低溫電性傳輸行為研究
Low-Temperature Electrical-Transport properties
of ZnO thin films

研究生：黃詠隆

Student : Yung-Lung Huang

指導教授：林志忠

Advisor : Juhn-Jong Lin



July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

氧化鋅薄膜之低溫電性傳輸行為研究

學生：黃詠隆

指導教授：林志忠 教授

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘 要

在氧化鋅材料中，載子的傳輸性質一直是一項極重要且基礎的研究課題。在本論文中，我們藉由觀察室溫到液態氮整個溫度範圍的電阻率跟溫度的關係來揭示基本的氧化鋅薄膜傳導機制。

我們對一系列由射頻濺鍍時通純氬氣或通氬氣和氧氣的混合氣體沈積的氧化鋅薄膜執行四點直流電阻量測，發現氧化鋅薄膜的室溫電阻率會隨通過氧氣流量的減少而變小。這暗示著在氧氣不足情況下所濺鍍出來的氧化鋅薄膜可能會因為被視為施體雜質的氧空缺增加而使導電載子濃度變大。我們也由電阻率跟溫度關係知道在低於 100 K 溫度下，氧化鋅薄膜的導電機制是由變程跳躍(Variable Range Hopping)機制所主導而非近程跳躍(Nearest Neighbor Hopping)機制主導。

除此之外，在濺鍍沈積時通過混合氣體(氬氣和氧氣)的氧化鋅薄膜會有從 Mott VRH 過渡到 Efros-Shklovskii VRH 的現象發生。而且我們的實驗數據還能被 Mott VRH 與 ES VRH 的公式在所對應的不同溫區中擬合的相當好。經由擬合結果，我們可以得到 VRH 的特徵溫度(T_M 和 T_{ES})。然後由已知的特徵溫度，我們就可以估算其它 VRH 的參數值如載子的平均跳躍距離(\bar{R}_{hop})、平均跳躍能量(\bar{W}_{hop})和庫倫能隙(Δ_{CG})等。最後，我們討論這些得到的值是否符合 VRH 規範。

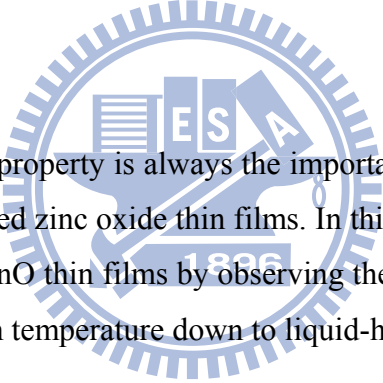
Low-Temperature Electrical-Transport Properties of ZnO thin films

student : Yung-Lung Huang

Advisors : Prof. Juhn-Jong Lin

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

ABSTRACT



The electrical transport property is always the important and fundamental studies in both the pure (undoped) and doped zinc oxide thin films. In this work, we revealed the underlying conduction mechanisms in ZnO thin films by observing the temperature behavior of electrical resistivity, $\rho(T)$, from room temperature down to liquid-helium temperature.

We have performed the four-probe dc resistance measurements on a series of zinc oxide thin films deposited by rf sputtering in pure argon gas or in mixture of argon and oxygen atmosphere. Room temperature electrical resistivity of these films has been found to decrease with decreasing the flux of oxygen gas. It could imply the higher carrier concentration in oxygen deficient films owing to increasing of the donor impurities like oxygen vacancies or zinc interstitials. The conduction mechanism in the temperature below 100 K was dominated by Variable Range Hopping (VRH) mechanism instead of the Nearest Neighbor Hopping (NNH) mechanism.

Moreover, a clear crossover from Mott variable range hopping to Efros-Shklovskii variable range hopping phenomenon occurs in the zinc oxide thin films depositing in mixture gas (argon-oxygen). The experimental data was fitted very well with the equations of Mott VRH and ES VRH in different temperature regimes, respectively. We can extract

characteristic temperature (T_M and T_{ES}) of VRH from results of fitting and estimate other parameters, such as average hopping distance (\bar{R}_{hop}), average hopping energy (\bar{W}_{hop}), and coulomb gap (Δ_{CG}) for a given characteristic temperature (T_M and T_{ES}). Finally, we discussed if the quantities satisfied the VRH criterions.



誌 謝

首先誠摯的感謝指導教授林志忠老師給我這個研究物理的機會，並提供我一個優質的研究環境，使我能夠快速且深入的進到低溫實驗的領域裡。兩年來，老師除了跟我討論外，還給我許多做研究的寶貴建議與觀念，並瞭解到作研究所必須重視的嚴謹與態度。

感謝口試委員對我的指導與建議，還有天津大學李志青老師，有您們的幫助使我的碩士論文可以更加完備，衷心的感謝您們！

感謝林永翰學長、葉勝玄學長、黃旭明學長、邱紹斌學長的細心指導與傾囊相授，不論是實驗技術、理論教導、還是實驗數據的分析討論，他們都是非常用心且熱心的在教導我，並適時給予我解答與鼓勵！特別是邱紹斌學長，這兩年來不管遇到什麼問題，幾乎都難不倒他，在他的身上我學到了很多經驗與方法，他是我們實驗室的大家長，也是品行兼修養最好的一個大哥哥，一直是我學習的好榜樣。

感謝王兆圻學長、林伯聰學長、王詩雯學姐和孫羽澄學姐，你們的活力與熱情讓實驗室不僅僅是作研究的地方，因為有你們，實驗室留下許多歡樂。去年看著你們畢業離開這裡，心中不免多了幾分不捨與感傷，但天下無不散之宴席，在此祝福你們前途無量！你們都是我生命中最美麗的回憶。現在，換我畢業了，完全可以瞭解你們當時心中也對我們這份離別的不捨，因為我現在的確捨不得離開實驗室這個大家庭了拉！

感謝大衛、安劭、奕甫兩年來的日子有你們陪我一起成長，讓我在研究路上一點都不孤單，想起一起熬夜作實驗的熱血經驗肯定是大家忘不掉的回憶，大家互相加油打氣與相互照應，讓實驗室多了一分溫暖與體貼。另外實驗室也新進了兩個博班學長，一個是越南開心果 Tra，全身充滿了喜感，總是能令人會心一笑；另一個是佑仁學長，他也是全身充滿智慧，會很多東西的超神學長，很多問題他都會想辦法幫你解決，也是好人一枚。

感謝林宗和耀文兩位學弟，有你們的幫忙，讓我們在碩二時可以專心的作自己的研究，如果沒有你們幫忙管理實驗室，我想實驗室一定是一片混亂，你們可是實驗室的大棟梁和幕後功臣喔！

謝謝陪伴我多年的大學死黨們，有阿星、小軒、小賴、阿伯、智帆、馬璋、小學……太多人打不完拉，記住，你們是地球最強的人類，在百忙之餘還不忘跟我一起喇低賽，讓我生命一直很精彩，地球有你們真好，科科。

最後，我要感謝最愛我的爸爸、媽媽、哥哥、大嫂與我的女朋友寶貝香，因為有你們在我背後的支持與鼓勵，讓我擁有了無比的勇氣與毅力來完成我的學業，在接下來的人生旅途中，希望你們能夠幸福又開心，而我也會加油，不讓你們失望。謝謝你們！我愛你們。

目 錄

中文提要	i
英文提要	ii
誌謝	iv
目錄	v
表目錄	vi
圖目錄	vii
一、	緒論.....	1
二、	基本理論.....	2
2-1	氧化鋅基本性質與應用.....	2
2-1-1	氧化鋅之晶體結構.....	2
2-1-2	氧化鋅之特性與優勢.....	3
2-2	n 型半導體.....	5
2-2-1	施體雜質原子及能階.....	5
2-2-2	解離能與淺佈雜質.....	6
2-2-3	低摻雜半導體的雜質能帶結構.....	7
2-2-4	低摻雜半導體中載子濃度與溫度的關係.....	8
2-3	跳躍傳導(hopping conduction).....	11
2-3-1	局域狀態與定域化長度.....	11
2-3-2	變程跳躍(Variable Range Hopping)電導.....	13
三、	實驗方法與原理.....	18
3-1	樣品來源與製作條件.....	18
3-2	實驗量測方法與儀器簡介.....	19
3-2-1	四點量測.....	20
3-2-2	強森雜訊.....	22
3-2-3	高阻抗量測儀器(Keithley Model 6430 Sub-fA 電源電錶).....	23
3-2-4	溫度計(thermometer).....	24
3-3	⁴ He 低溫系統(CRYO).....	27
3-4	實驗儀器的接法.....	30
四、	實驗結果與分析.....	31
4-1	A 類樣品 R(T)原始實驗數據.....	31
4-2	A 類樣品實驗數據分析與討論.....	33
4-3	B 類樣品 R(T)原始實驗數據.....	40
4-4	B 類樣品實驗數據分析與討論.....	42
五、	結論.....	63
參考文獻	64

表 目 錄

表 2-1	氧化鋅的參數表.....	4
表 3-1	A 類樣品濺鍍條件.....	18
表 3-2	各種溫度計特性表.....	24
表 3-3	本實驗室中各類低溫致冷儀所搭配的溫度計.....	25
表 4-1	氧化鋅薄膜 A 類樣品資訊.....	31
表 4-2	實驗數據 fitting 所得到的參數.....	36
表 4-3	如果氧化鋅的電子局域長度為 2 nm，則 10 K 時其它參數值	37
表 4-4	氧化鋅薄膜 B 類樣品資訊.....	40
表 4-5	# no5-9 樣品 Mott VRH 區域的參數表.....	54
表 4-6	# no5-9 樣品 ES VRH 區域的參數表， T_{ob} 為觀察的溫度.....	55
表 4-7	# no5-9 樣品的實驗值與理論值.....	56



圖 目 錄

圖 2-1	氧化鋅晶格結構	2
圖 2-2	摻雜磷原子的矽晶格二維表示圖	4
圖 2-3	(a)離散的施體能量狀態(b)施體被解離的效應	5
圖 2-4	各帶電雜質所建立的電位圖， μ 為費米能階	7
圖 2-5	低摻雜半導體的電阻率跟溫度的關係圖	9
圖 2-6	兩個局域態能量 <i>i</i> 與 <i>j</i> 之間的跳躍傳輸示意圖	12
圖 2-7	跳躍電導之示意圖	14
圖 2-8	(a) Mott VRH 示意圖(b) ES VRH 跳躍傳導示意圖	17
圖 3-1	四點量測示意圖	20
圖 3-2	氧化鋅薄膜樣品示意圖	21
圖 3-3	氧化鋅薄膜使用四點量測接法示意圖	21
圖 3-4	電表本身有輸入組抗與輸出組抗	22
圖 3-5	Keithley Model 6430 Sub-fA 電源電錶	23
圖 3-6	二極體溫度計 silicon diode DT-670-CU-13 外觀與裝置使用 示意圖	26
圖 3-7	外加電流為 10 μ A 時，二極體溫度計量測電壓與溫度的關係 圖	26
圖 3-8	Cernox 溫度計的溫度與敏感度關係圖	26
圖 3-9	CRYO 的結構	29
圖 3-10	各儀器間的連結圖	30
圖 4-1	A1 組所有樣品的 ρ - <i>T</i> 圖	32
圖 4-2	樣品 oxygen-1 的 ρ - <i>T</i> 圖	33
圖 4-3	所有 A 類樣品的 ρ - $T^{-1/4}$ 圖，其中為了讓 oxygen-1 能放進此 圖中，我們將 oxygen-1 電阻率除以 10，插圖為 argon-2 在 各溫度下的 <i>I</i> - <i>V</i> 曲線	35
圖 4-4	原始 data 和 fitting 的結果圖。空心點為原始 data，虛線為 fitting data	36
圖 4-5	樣品 argon-1 在溫度 300 K-100 K 的 $\ln\rho$ - T^{-1} 圖	38
圖 4-6	B 類所有樣品的 ρ - <i>T</i> 圖	41
圖 4-7	# no5 ~ 9 從 300 K 到 4.2 K 的 $\ln\rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線為直線輔 助線	42
圖 4-8	# no5 ~ 9 從 120 K 到 20 K 的 $\ln\rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形	43
圖 4-9	# no5 樣品的 $\ln\rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線代表直線輔助線;表示在 溫度介於 90 K 到 26 K 有明顯線性區域	43
圖 4-10	# no6 樣品的 $\ln\rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線代表直線輔助線;表示在 溫度介於 90 K 到 28 K 有明顯線性區域	44

圖 4-11	# no7 樣品的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線代表直線輔助線；表示在溫度介於 90 K 到 32 K 有明顯線性區域·····	44
圖 4-12	# no8 樣品的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線代表直線輔助線；表示在溫度介於 90 K 到 40 K 有明顯線性區域·····	45
圖 4-13	# no5 樣品 5 K 到 2 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/2}$ 作圖。圖上直線為方便讀者觀察·····	46
圖 4-14	# no6 樣品 6 K 到 2 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/2}$ 作圖。圖上直線為方便讀者觀察·····	47
圖 4-15	# no7 樣品 10 K 到 5 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/2}$ 作圖。圖上直線為方便讀者觀察·····	47
圖 4-16	# no8 樣品 20 K 到 10 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/2}$ 作圖。圖上直線為方便讀者觀察·····	48
圖 4-17	# no5 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。空心點為原始數據，實線為 fitting 線·····	49
圖 4-18	# no5 原始數據和 fitted ES function 結果圖。空心點為原始數據，實線為 fitting 線·····	49
圖 4-19	# no6 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。空心點為原始數據，實線為 fitting 線·····	50
圖 4-20	# no6 原始數據和 fitted ES function 結果圖。空心點為原始數據，實線為 fitting 線·····	50
圖 4-21	# no7 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。空心點為原始數據，實線為 fitting 線·····	51
圖 4-22	# no7 原始數據和 fitted ES function 結果圖。空心點為原始數據，實線為 fitting 線·····	51
圖 4-23	# no8 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。空心點為原始數據，實線為 fitting 線·····	52
圖 4-24	# no8 原始數據和 fitted ES function 結果圖。空心點為原始數據，實線為 fitting 線·····	52
圖 4-25	# no9 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。空心點為原始數據，實線為 fitting 線·····	53
圖 4-26	# no5 Mott 轉 ES 的 crossover 圖。空心點為原始數，dash-dotted line 是用表 4-5 參數代入方程 $\sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 結果；dashed line 是用表 4-6 參數代入方程 $\sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 得到的結果·····	57
圖 4-27	# no6 Mott 轉 ES 的 crossover 圖。空心點為原始數，dash-dotted line 是用表 4-5 參數代入方程 $\sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 結果；dashed line 是用表 4-6 參數代入方程 $\sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 得到的結果·····	58

圖 4-28	# no7 Mott 轉 ES 的 crossover 圖。空心點為原始數，dash-dotted line 是用表 4-5 參數代入方程 $\sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 結果；dashed line 是用表 4-6 參數代入方程 $\sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 得到的結果·····	59
圖 4-29	# no8 Mott 轉 ES 的 crossover 圖。空心點為原始數，dash-dotted line 是用表 4-5 參數代入方程 $\sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 結果；dashed line 是用表 4-6 參數代入方程 $\sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 得到的結果·····	60
圖 4-30	樣品 # no1 與 # no3 從 300K 到 1.5 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形·····	61



一、緒論

氧化鋅是一個最近很熱門又相當有趣的 n 型半導體，它除了擁有寬 3.4 eV 的直接能隙外，室溫下也具有很高的激子 (exciton) 束縛能 60 meV [1]，這些優點讓它逐漸受到大家青睞並廣泛的被應用到許多電子、光電的元件上，如氣體感測器、LED [2] 和太陽能電池發展等技術層面中，是一個非常有應用價值的材料。而這些利用氧化鋅材料做成的元件其實都跟導電載子在氧化鋅材料中的傳導機制息息相關，因此深入加以瞭解導電載子在氧化鋅的傳輸過程是非常有用且極重要的課題。

雖然近十幾年來已經有很多關於純的或被摻雜的氧化鋅薄膜導電機制的研究報導與參考文獻，但還是沒有一個讓大家完全認同的看法，尤其是在低溫區域的導電機制上，更是觀察到各種不同的現象，實在令人非常驚訝與好奇。

在比較高的溫度或室溫附近的溫度， n 型氧化鋅薄膜的載子傳輸機制被認為是由於熱激發形式造成電子由雜質能帶躍遷到導電帶裡傳輸；在低溫區域時，導電電子被局限在雜質能帶裡，吸收聲子能量進行跳躍傳導，不過在近期相關研究文獻上除了有出現近鄰跳躍 (Nearest-neighbor hopping) 導電機制外 [3,4]，還有變程跳躍 (Variable range hopping) 導電機制的出現 [5,6,7]。因此其實大家對氧化鋅薄膜導電機制的了解還並未完整透徹，還有需要研究與釐清的地方。

我們藉由 RF 濺鍍過程中利用缺乏氧氣環境與控制氧氣和氬氣流量比例來達到一系列氧化鋅薄膜樣品，再量測其室溫到液態氬整個溫區的電阻率來觀察電阻率隨溫度變化的行為，使清楚顯示氧化鋅薄膜最為根本的載子傳輸機制，加以探討並找出隱含於其中的物理圖相與其正確性是我們以下最主要的研究目的。

二、基本理論

2-1 氧化鋅基本性質與應用

2-1-1 氧化鋅之晶體結構

氧化鋅(Zinc Oxide, ZnO)薄膜，為原生 n 型 II-VI 族的半導體，是一種金屬氧化物半導體。氧化鋅晶體因為以離子鍵鍵結，所以具有高熔點(1975°C)和熱穩定性，其密度為 5.68 g/cm^3 ，溶於酸鹼，不溶於水和酒精，在室溫下粉體為白色，高溫加熱處理後則因氧原子之散逸而略呈淡黃色，其晶體結構為閃鋅礦(Zinc-blende)或纖維鋅礦(wurtzite hexagonal structure)結構[8]，晶體中鋅原子和氧原子都是以六方最密堆積的方式交錯形成整個纖維鋅礦結構，晶格常數 $a = 0.32495 \text{ nm}$ ， $c = 0.52069 \text{ nm}$ ，其 c/a 的比值為 1.602，接近理想的六角形結構 1.633。其原子排列如圖 2-1 所示，每個鋅(氧)原子各有四個氧(鋅)原子。

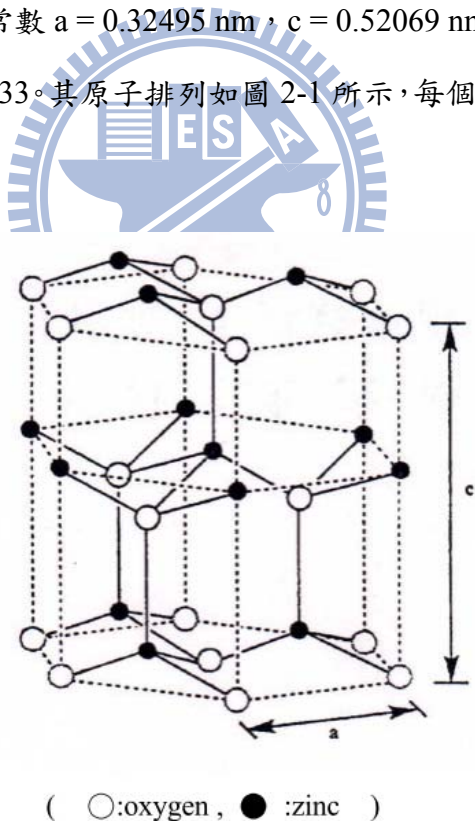


圖 2-1 氧化鋅晶格結構

2.1-2 氧化鋅之特性與優勢

氧化鋅材料是最近很熱門的半導體，這原因是因為它擁有許多優點。譬如在在光電方面，ZnO 是直接能隙的 II-VI 族半導體材料，能夠產生有效量的光子(光電轉換的量子效率)比非直接能隙半導體多(大)，能隙大小 3.4 eV 則非常適合作為發藍光和紫外光的光電原件，如雷射二極體或短波長發光材料[9]。在室溫下也具有很高的電子-電洞對 (exciton) 束縛能(60 meV)，優於 ZnSe (22 meV)、ZnS (40 meV)、GaN (25 meV)等材料，使得室溫下仍然可以很穩定的發光。

在電性方面，本徵性(intrinsic)的缺陷如氧空缺或是鋅填隙原子使其容易成為 n-type，摻雜 III 族元素如 Al、Ga、In 可以得到更高的電子濃度。由於 n-type 的 ZnO 具有高的穿透率和導電率，在透明導電玻璃的應用上日漸受到重視。R.L.Hoffman 等人使用 ZnO 製造出在可見光波長範圍內，透光率達 75% 的薄膜電晶體，號稱透明電晶體，有製程簡單、成本低等優點，他們認為應用在平面顯示器的主動元件或透明光電元件上，有很大的潛力[10]。另外 ZnO 本身具有壓電特性[11]，因此也可以應用在微型感測器與微型致動器上，此外由於多晶態的氧化鋅薄膜晶界的能障較大，所以也常被使用在變阻器[12]。

表 2-1 列出氧化鋅許多的基本參數[13]，但是應該要注意的是這裡面還存在許多的不確定值，譬如在 p-type 的 ZnO 中對於電洞的遷移率和有效質量還有一些爭論，同樣的，在熱導率的值也有爭論，這些不同值可能是一些錯位缺陷的影響所導致的[14]。

表 2-1 氧化鋅的參數表[8]

Property	Value
Lattice parameters at 300 K	
a_0	0.324 95 nm
c_0	0.520 69 nm
a_0/c_0	1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
u	0.345
Density	5.606 g cm^{-3}
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	$1975 \text{ }^\circ\text{C}$
Thermal conductivity	0.6, 1–1.2
Linear expansion coefficient (/C)	$a_0: 6.5 \times 10^{-6}$ $c_0: 3.0 \times 10^{-6}$
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	$200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	$5\text{--}50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

2-2 n 型半導體

2-2-1 施體雜質原子及能階

半導體材料可以經由加入雜質或缺陷來大幅改變半導體的電性。將雜質刻意加入半導體裡，我們稱為摻雜 (doping)。^[15]

一般來說，雜質原子可以分施體雜質原子 (donor impurity atom) 和受體雜質原子 (acceptor impurity atom) 兩種，而雜質視為哪一種型態則是由雜質加入在一固體裡所產生的行為表現來決定的。

舉例來說，在單晶矽裡加入 V 族元素如磷原子作為矽的替代性雜質，如圖 2-2。第五族元素有五個價電子。其中四個會與矽原子形成共價鍵，剩下的一個價電子則是被磷原子鬆散的束縛住。我們稱這個價電子為施體電子 (donor electron)。

在溫度夠低時施體電子被磷原子所束縛住，而要將施體電子提升進入到導電帶中所需要的能量應該遠低於破壞共價鍵的電子所需要的能量，如果溫度上升，施體電子會得到小量熱能，讓其可以被提升至傳導帶中並留下帶正電的磷離子。而導電帶中的電子可以在晶體之中移動產生電流，帶正電子離子則是固定在晶體之中。這種型式的雜質原子會施捨一個電子至傳導帶，因此被稱為施體雜質原子 (donor impurity atom)。其中能階 E_d 是施體電子的能量狀態 (donor level)，如圖 2-3 所示。(如圖 2-3 所示， E_d 代表施體最外層電子所處的能量位置。) 值得注意的是施體雜質原子會增加導電帶中電子但不會增加價電帶的電洞。所得到的材料稱為 n 型 (n-type) 半導體。^[16]

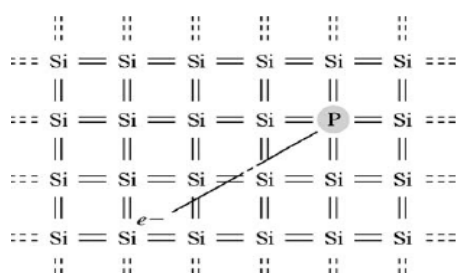


圖 2-2 摻雜磷原子的矽晶格二維表示圖

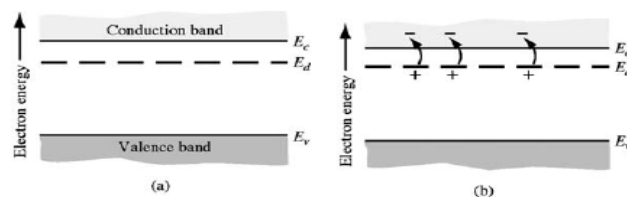


圖 2-3 (a) 離散的施體能量狀態
(b) 施體被游離的效應

非故意摻雜的氧化鋅在自然生成中可能因為某些鋅原子插入或氧原子空缺被視為施體雜質原子，這些雜質缺陷使 ZnO 成為 n 型半導體材料。

2-2-2 解離能與淺佈雜質

我們可以計算施體電子與施體雜質離子的大概距離，也可以計算施體電子提升至傳導帶之中所需的大概能量，這個能量被稱為游離能(ionization energy)。由游離能可估算出摻雜原子所處的能階。

將施體最外層電子以內的部分視為帶一個+e的離子實(ion core)，利用波爾氫原子理論

1. 令電子與離子之間的庫侖吸引力等於軌道電子的向心力
2. 假設角動量也是量子化的

由以上的假設可以求出被束縛電子與雜質中心的距離 r

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi\epsilon}{m^* e^2} = n^2 \epsilon_r \left(\frac{m_0}{m^*} \right) a_0 \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (2.1)$$

a_0 : 波爾半徑, ϵ_r : 半導體材料的相對介電常數, m_0 : 電子的靜止質量, m^* : 電子的有效質量。

這個繞行電子的總能量為

$$E = T + V = \frac{-m^* e^4}{2(n\hbar^2)(4\pi\epsilon)^2} \quad (2.2)$$

解離能公式就是這樣產生的。由這公式看來，解離能跟兩種東西有密切關係，就是 m^* 和 ϵ ，而 ϵ 是由 $\epsilon_0 \epsilon_r$ 所組成， ϵ_0 為真空介電係數， ϵ_r 是半導體材料的相對介電常數。這兩項是決定解離能大小的主要因素。這些解離能即對應到各施體能階或受體能階的能量。

目前相關研究都顯示 n 型氧化鋅的本徵缺陷所產生的施體雜質原子解離能大約為 0.01-0.05 eV，表示施體雜質能階(impurity donor level)大概落在導電帶(conduction band)下面約 0.01-0.05 eV 處，這個能量遠小於氧化鋅的能隙(band gap) 3.4 eV，我們稱這樣的施體雜質原子為淺佈雜質(shallow impurity)。因為室溫的 kT 約 26 meV，所以這樣型態的雜質濃度容易對半導體電性造成改變。

2-2-3 低摻雜半導體的雜質能帶結構

製作一個 n 型半導體時，經過摻雜過程，可以在禁止能隙中得到由施體原子提供的能階 E_d 。然而在摻雜時，我們很難確保 n 型半導體中百分之百都是施體原子而沒有受體原子，故大部分半導體中同時存在兩種雜質，施體雜質 N_D 和受體雜質 N_A ，我們稱此為補償半導體(compensation semiconductor)，也就是會有施體狀態和受體狀態存在於禁止能隙裡。不過當 $N_D > N_A$ 時仍然為 n 型半導體。

由於在受體狀態上的電子能量是低於施體狀態上的電子能量，因此受體狀態會從施體狀態捕捉電子過去，而帶負電荷。相反的，施體狀態失去電子而帶正電荷。這樣的結果會導致一個由 $2N_A$ 隨機的分佈電荷來建立額外電場。所以在此額外電場影響下，對所有的施體原子能量都會被修正成

$$\varepsilon_i = E_d + \Delta\varepsilon_i \quad ,$$

$$\Delta\varepsilon_i = \frac{e^2}{\varepsilon} \left[\left(\sum_a \frac{1}{|r_j - r_a|} \right) - \left(\sum_{id} \frac{1}{|r_j - r_{id}|} \right) \right] \quad (2.3)$$

ε_i : 施體原子能量， r_a : 受體原子的座標， r_j : 任意施體原子座標， r_{id} : 已游離的施體原子座標， ε : 介電常數， e : 基本電荷。

這一個位移能量 $\Delta\varepsilon_i$ 使得所有施體能階的能量都不相同，有高有低，甚至在低摻雜中也會造成差異。另外由能帶圖來看，狀態能量不同使能量範圍變寬，這會讓原本是一個能階而變成一個能帶的分佈範圍，而此能帶的狀態密度均不為零，此能帶我們稱之為雜質能帶。必須注意的地方是在雜質能帶中，所有的電子狀態都是局域的。

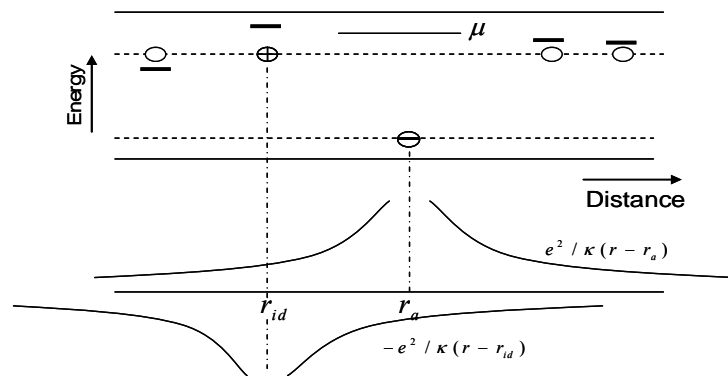


圖 2-4 各帶電雜質所建立的電位圖， μ 為費米能階

2-2-4 低摻雜半導體中載子濃度與溫度的關係

低摻雜是指各雜質的電子波函數之間存在很小部分的重疊，也就是雜質分佈的平均距離超過波函數(wave function)的定域化長度大小 ξ ，即 $N\xi^3 \gg 1$ ， N 為雜質濃度。這樣的結果導致摻雜原子的最外層電子波函數都處於局域狀態。[17]

我們知道在 n 型半導體擔任傳導的載子是電子，而載子濃度跟費米機率分佈與能量狀態密度分佈有關。在很高溫時，半導體因熱激發使載子從價電帶躍過禁止能隙到導電帶裡而擁有本徵載子濃度(intrinsic carrier concentration)，這個溫度區域稱為本徵區(intrinsic region)。此時電子和電洞的本徵載子濃度 n, p 是一個溫度的指數函數[18]

$$n = p = \frac{(2\pi\sqrt{m_e m_h} k_B T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp(-E_g / 2k_B T) \quad (2.4)$$

m_e : 電子的有效質量, m_h : 電洞的有效質量, E_g : 禁止能隙能量

由式子(2.4)中因為 $\exp(-E_g / 2k_B T)$ 的關係，本徵載子濃度隨著溫度降低而快速減少。當溫度夠低時，本徵載子濃度對導電載子的貢獻遠比雜質濃度對導電載子的貢獻還要小，也就是導電機制幾乎是由雜質濃度所控制的。在這個溫度區域我們稱為外質區(extrinsic region)。

圖 2-5 [19] 表示在輕摻雜半導體中，電阻率和溫度倒數的示意圖，溫區 A 是對應到本徵導電(intrinsic conduction)，而溫區 B 到 D 是對應到外質導電(extrinsic conduction)，由雜質控制導電機制。如果我們考慮一個游離能遠小 E_g 的情況，則 B 區存在一個飽和區，即所有的雜質原子都被游離了，所以載子濃度跟溫度無關，這溫區電阻率跟溫度的變化完全決定於跟導電載子的遷移率(mobility)。在 C 區的溫度時，所有導電電子慢慢被雜質原子補捉回來(這裡我們以 n 型半導體來說明)，此時電導率跟溫度

的關係完全有還留在導電帶中自由的電子濃度決定，溫度持續降低，停留在導電帶中的自由電子濃度快速減少使電阻率快速上升，圖上 C 區為直線是由理論計算且忽略了雜質能階的色散與假設所有雜質原子都有相同的游離能所得到的結果。[20]

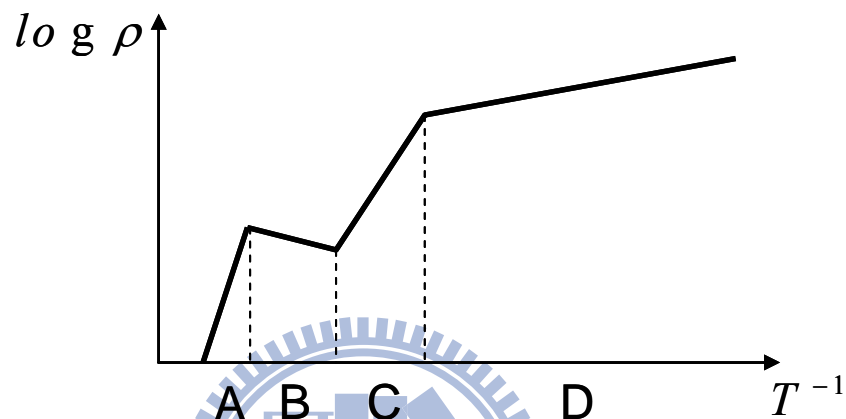


圖 2-5 低摻雜半導體的電阻率跟溫度的關係圖

我們簡單來說明此結果，對一個半導體而言，當 $K \cdot N_D \ll n(T)$ ； $K \equiv \frac{N_A}{N_D}$ (N_A 為受體雜質濃度， N_D 為施體雜質濃度， K 為一個補償係數)，則費米能階比較靠近導電帶底部和施體能階的中間，此時載子濃度對溫度的關係式為：

$$n(T) = \left[\frac{N_D N_C}{2} \right]^{1/2} \exp(-E_d / 2k_B T) \quad (2.5)$$

其中 $N_C = \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{4\pi^3 h^3}$ 稱為傳導帶的有效狀態密度。當 $n(T) \ll K \cdot N_D$ 時，費米能階會比較靠近施體能階，此時載子濃度跟溫度的關係為下面的式子：

$$n(T) = \frac{N_C (N_D - N_A)}{2N_A} \exp(-E_d/k_B T) \quad (2.6)$$

不過在式子(2.5)只有在很窄的溫度區間有用，溫度不能太高也不能太低，因為溫度很低的情況下導電帶的自由電子 $n(T) \ll N_D$ ，然後式子(2.5)是在 $K \cdot N_D \ll n(T)$ 下成立，表示 $K \cdot N_D \ll n(T) \ll N_D$ ，這除非 K 真的夠小，不然基本上很難看到式子(2.5)的行為。實驗上，在 C 溫度區域的電阻率和溫度的關係通常視為一個熱激發能量 E_a 的指數形式，即

$$\rho(T) = \rho_1 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

這裡的 E_a 其實就是非常接近孤立施體原子的解離能 E_d ，而只有在 K 很小的半導體中在 C 區域比較高溫地方可以觀察到 $\frac{E_d}{2}$ 的能量大小。

當隨著溫度持續降低進入到 D 區時，這時候導電載子幾乎都回到雜質原子上，在這情況下電導率已不再是由導電帶中的載子濃度貢獻，反而是載子(電子)直接在雜質間作跳躍所提供的，我們稱這樣的導電機制為跳躍傳導(hopping conduction)。我們將在下一節介紹更多跳躍傳導的物理模型與電阻率跟溫度的關係式。

因此，只要觀察室溫到液態氫溫度的電阻率隨溫度變化的表現，大至上就可以看到 C 和 D 區的電阻率隨溫度變化的行為。而我們實驗室剛好可以讓氧化鋅樣品量測的環境溫度從室溫降到液態氫的溫度，因此我們在第四章所討論的溫度區域剛好是 C 和 D 區電阻率與溫度關係的現象，特別是溫度落於 D 區時所表現的跳躍(Hopping)行為。

2-3 跳躍傳導 (hopping conduction)

2-3-1 局域狀態與定域化長度

局域狀態(localized states)定義為當狀態的電子波函數主要被集中於侷限區域，且當波函數離開這個區域時，則會隨呈指數遞減。[21]

$$\psi \rightarrow f(r)e^{-r/\xi} \quad \text{as} \quad r \rightarrow \infty \quad (2.8)$$

指數函數內的 ξ 稱為定域化半徑(localization radius)或是定域化長度(localization length)，因此，在一個三維等向性能井，並假設井寬 $a \ll \xi$ ，

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r > a \\ -U_0, & r \leq a \end{cases} \quad (2.9)$$

則波函數會在有限的距離衰減，並遵守下列公式

$$\psi \propto \frac{1}{r} e^{-r/\xi}, \quad \xi = \frac{1.896 \hbar}{\sqrt{2m|E|}} \quad (2.10)$$

E 是在電子能階在位能井最上緣位置的能量。而在電子-電子交互作用產生的庫倫位勢 $U = -(e^2/r)$ 中，定域化半徑被稱為波爾半徑(Bohr radius) $a_B = \hbar^2/me^2$ (由一正一負的單位電荷 e 所產生的庫倫位勢 $U = -(e^2/r)$ 中，定域化半徑被稱為波爾半徑(Bohr radius))，又根據氫原子理論，電子能階 E_n 和等向性電子波函數 ψ_n 跟主量子數 n 有關

$$E_n = E_1/n^2, \quad \psi_n(r) \rightarrow C(n)r^{n-1} \exp(-r/na_B) \quad \text{as} \quad r \rightarrow \infty, \quad (n=1,2,3\dots) \quad (2.11)$$

$C(n)$ 是常數，從上式中可以看到定域化長度 ξ 是跟主量子數 n 有關，即 $\xi_n = na_B$ ，所以在基態時， $\xi_1 = a_B$ 。在固體中，我們通常會利用這種類似氫原子模型的有效波爾半徑 (effective Bohr radius) 來描述淺佈施體原子或受體原子雜質在固體中的波爾半徑。

$$a_B^* = \epsilon \hbar^2 / m^* e^2 \quad (2.12)$$

ϵ : 介電常數 (the dielectric constant), m^* : 有效電子質量 (effective electron mass)

所以處於基態的定域化長度 ξ , 我們一般會假設是雜質原子的有效波爾半徑 a_B^* 。

在有限溫度下, 這些局域態對電子傳輸過程有很大的影響, 因為局域態的關係, 載子無法像自由電子氣體一樣到處游動, 而是只能經由已被佔據的態跳到未被佔據的空態。載子跳躍到空態所造成的傳輸稱之為跳躍傳導 (hopping conduction)。

下圖 2-6 為兩個局域態能量 i 與 j 之間的跳躍傳輸示意圖。兩態距離為 $|r_{ij}|$ 。兩態的電子局域化半徑為 ξ , 並假設兩態的 ξ 相同。

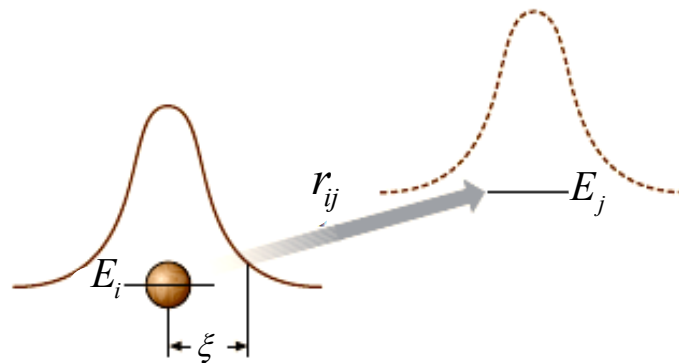


圖 2-6 兩個局域態能量 i 與 j 之間的跳躍傳輸示意圖。

實線為電子在狀態 i 的波函數, 虛線為電子在狀態 j 的波函數。

ξ 為定域化半徑。

2-3-2 變程跳躍 (Variable range hopping) 電導

1968 年，Mott 首先提出當溫度很低時，局域態電子跳躍之距離將隨著溫度降低而增加。考慮一無序三維體系及費米能階附近經由熱激發所產生的之跳躍機制，當電子波函數為局域態時，電子從空間座標 R_i 與能量 E_i 的初態，跳躍至空間座標 R_j 與能量 E_j 之末態，跳躍距離 $R = |R_j - R_i|$ ，兩狀態能量差 $\Delta E = E_j - E_i$ ，Mott 假設費米能量附近的狀態密度函數是一個固定常數，並計算系統之費米能階附近的單位能量之狀態數目與兩狀態能量差（兩能階之間的能量差）分別表示為(2.13)式與(2.14)式：

$$(4\pi/3)R^3 N(E_F) \quad (2.13)$$

$$\Delta E = 1 / \left[(4\pi/3)R^3 N(E_F) \right] \quad (2.14)$$

另外跳躍態間波函數之交疊可以決定初態穿隧至末態的機率。假設兩態之定域化長度幾乎相同，則穿隧機率正比於：

$$\exp(-2R/\xi) \quad (2.15)$$

而實際之跳躍導電，亦伴隨著電子吸收與放射聲子，其機率將正比於能量為 ΔE 之熱平衡聲子數。而在溫度很低的情況下 ($k_B T \ll \Delta E$)，此機率將可由波茲曼因子 $\exp(-\Delta E/k_B T)$ 決定。因此，總躍遷機率將正比於以上兩種主要因子之乘積：

$$P \propto \exp\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

若 $\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ 有最大值，即代表機率最大之躍遷情形。可將(2.14b)帶入 $\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ 中的 ΔE ，並令

$$\frac{d}{dR} \left[-\frac{2R}{\xi} - \frac{1/\left[(4\pi/3)R^3 N(E_F)\right]}{k_B T} \right] = 0 \quad (2.17)$$

最後可以得到

$$R = \left[\frac{9\xi}{8\pi N(E_F)k_B T} \right]^{1/4} \quad (2.18)$$

將(2.18)式再帶入到(2.16)式中便可得到此躍遷機率，由於躍遷機率 P 又正比於電導率 σ ，故可以另外表示成電導率形式：

$$\sigma = \sigma_{M0} \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \quad (2.19)$$

σ_{M0} 稱為 pre-factor，而 T_M 是個特徵溫度，通常表示為

$$T_M = \left[\frac{18}{k_B N(E_F) \xi^3} \right] \quad (2.20)$$

(2.19)式即為三維系統中跳躍傳導隨溫度變化之關係式；由(2.18)式可知，跳躍距離將會隨著溫度而作改變，故這樣的機制又稱為變程跳躍(variable range hopping)。

就整體而言，溫度稍高時，聲子可提供足夠能量使跳躍能量 ΔE 變大，將造成跳躍距離縮短，如圖 2-7 之 A 情形；當溫度很低之情況下，勢必要在更大之範圍內選擇能量相近之末態進行跳躍，如圖 2-7 之 B 情形。

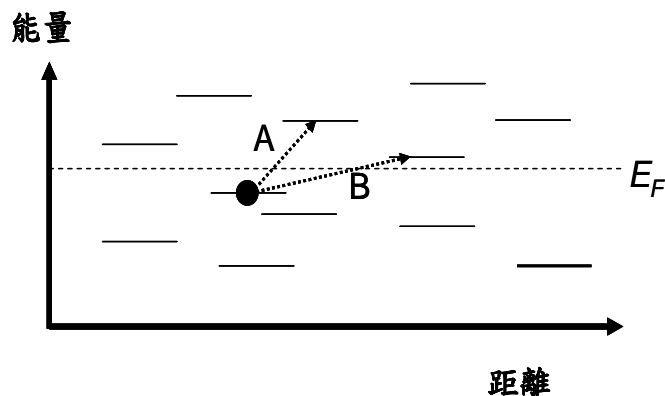


圖 2-7 跳躍電導之示意圖。A、B 為跳躍途徑之選擇。

利用(2.20)式可將 R 和 ΔE 表示成 T_M 的函數：

$$R = \frac{3}{8} \xi \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} = \bar{R}_{hop,Mott} \quad (2.21)$$

$$\Delta E = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} = \bar{W}_{hop,Mott} \quad (2.22)$$

(2.21)式為平均跳躍距離表示式，(2.22)式為平均跳躍能量表示式。

對於二維或一維系統而言，推導過程類似，其結果分別對應(2.19)式之指數項為 1/3 及 1/2。故跳躍電導模式可以表示為：

$$\sigma = \sigma_{M0} \exp \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/(d+1)} \quad (2.23)$$

其中 d 即代表系統維度。[22][23]



1975 年 Shklovskii and Efros 提出庫倫交互作用會讓費米能階極附近的狀態密度函數是一個跟能量成拋物線形式的關係。他們指出當溫度持續降低時，庫倫交互作用的屏蔽減弱使得電子-電子庫倫交互作用變成很重要，這是因為如此長距離庫倫交互作用導致電子跳躍從低於 E_F 能量填滿狀態 i 跳到高於 E_F 能量未填滿狀態 j 的能量差 E_{ij} 要修正成：

$$E_{ij} = E_j - E_i - \frac{e^2}{\kappa R_{ij}} > 0 \quad (2.24)$$

κ : 介電係數， e : 基本單位電荷。

(2.24)式中最後面一項是由在一個電子-電洞對產生過程中因為電子與電洞互相吸引之庫倫交互作用(代表一個電子-電洞對的庫倫交互作用能量)。任何兩個分佈在費米能階

不同側的狀態能量 i 和 j 都必須要滿足不等式(2.24)式來使基態穩定。這個約束會讓極靠近費米能階的狀態密度函數(DOS)改變，並會在極靠近費米能階附近的電子和電洞的能量差 E 中建立一個最小距離 $R_{\min} \approx \frac{e^2}{\kappa E}$ 。

考慮一個以費米能階為中間的能量範圍 ΔE ，局域電子的狀態濃度為 n ，則 n 不能大於 $R_{\min}^{-3} \approx \frac{\kappa^3 \Delta E^3}{e^6}$ ，或是費米能階的狀態密度函數 $N(E_F) = \frac{\delta n}{\delta E}$ 不能超過 $\frac{3\kappa^3 \Delta E^2}{e^6}$ ，所以狀態密度函數會隨能量範圍減小而變小，最後在費米能階的狀態密度會為零。如圖 2.8(b) [24]。這個理論預測 DOS 跟能量差的 power law 有關，即

$$N(E) = N_0 |E - E_F|^\gamma \quad (2.25)$$

指數係數 $\gamma=2$ 為三維系統， $\gamma=1$ 代表是二維系統。

因此 Shklovskii and Efros 認為在溫度極低的情況下因為 DOS 改變而使得電導率跟溫度的關係式在三維系統中轉變成

$$\sigma = \sigma_{ES0} \exp\left(-\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad (2.26)$$

T_{ES} 為特徵溫度，表示為

$$T_{ES} = \frac{\beta_1 e^2}{\kappa \xi k_B} \quad (2.27)$$

β_1 為數值係數，由電腦模擬計算得到的值，大約為 2.8。另外也可以將平均跳躍距離與平均跳躍能量表示為下列兩式

$$\bar{R}_{hop,ES} = \frac{1}{4} \xi \left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad (2.28)$$

$$\bar{W}_{hop,ES} = \frac{1}{2} k_B T \left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad (2.29)$$

而庫倫能隙大小為：

$$\Delta_{CG} = \frac{e^3 N(E_F)^{1/2}}{\kappa^{3/2}} \quad (2.30)$$

或是利用(2.20)和(2.27)式將其替換成 $\Delta_{CG} = k_B \left(\frac{T_{ES}^3}{T_M} \right)^{1/2}$ 。因此只要知道 T_M 和 T_{ES} 兩個

值，就可以計算庫倫能隙的大小了。

另外當 $\bar{W}_{hop,Mott}$ 約等於 $\bar{W}_{hop,ES}$ 時，可以預期出現一個由 Mott VRH 過渡到 ES VRH

的溫度 T_{cross} ，故可由 $\bar{W}_{hop,Mott} = \bar{W}_{hop,ES}$ 求出，列於下式：

$$T_{cross} = 16 \left(\frac{T_{ES}^2}{T_M} \right) \quad (2.31)$$

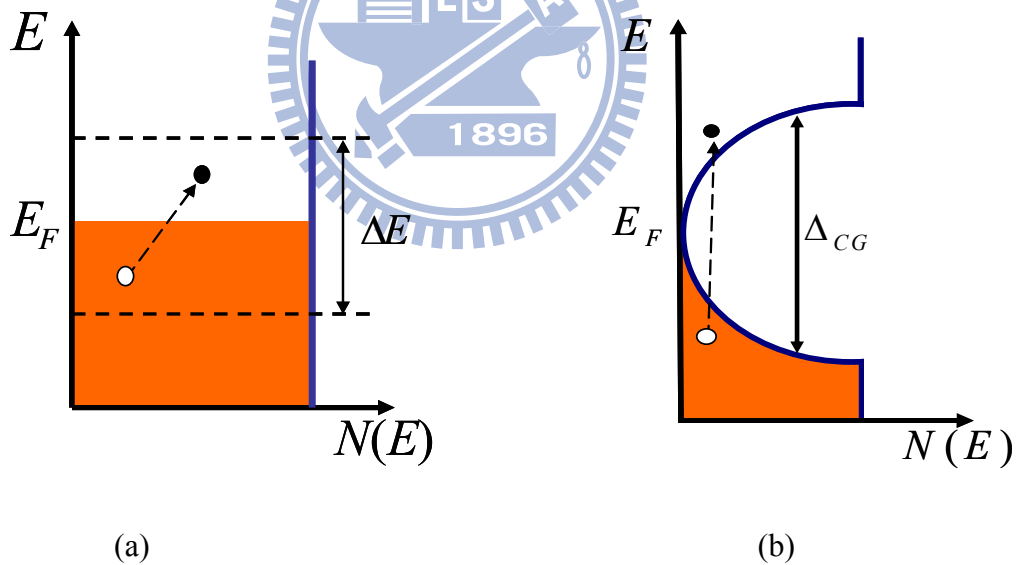


圖 2-8 (a) Mott VRH 示意圖。費米能階附近的 $N(E)$ 為固定值

(b) ES VRH 跳躍傳導示意圖，費米能階附近 DOS 為拋物線形式，且 $N(E_F) \sim 0$ ， Δ_{CG} 為庫倫能隙大小。

三、實驗方法與原理

我們的實驗是在做 ZnO 薄膜的電性量測，樣品分兩批，第一批是樣品在濺鍍時通純氬氣和通氧氣和氬氣的混合氣體來作區分，第二批則是藉由樣品在製作過程中用通氧氣流量多寡的不同來作一系列的比較與探討。第一批樣品歸為 A 類，第二批樣品歸為 B 類。

3-1 樣品來源與製作條件

樣品是由天津大學應用物理系李志青教授的學生製作的，分別為 A 類與 B 類。根據他們陳述，A 類氧化鋅薄膜是藉由 RF 濺鍍方法使其沈積在玻璃基板上，拿 99.99% 的 ZnO 當作靶材，濺鍍真空度控制在 10^{-5} Pa 以下。樣品是各別通過純氬氣(99.99%)與氧氣和氬氣的混合其體（氧氣密度和氬氣密度比例為 0.2%），也是主要差異點。我們將 A 類分為 A1 與 A2 組。

表 3-1 A 類樣品濺鍍條件

Category	A1	A2
Sputtering power	84 W	84 W
Base pressure	5×10^{-5} pa	5×10^{-5} pa
Sputtering time	1.5 h	2 h 20 min
Substrate temperature	500 °C	550 °C
The pressure during sputtering	0.6 pa	0.6 pa
Oxygen flux	0 sccm	0.1 sccm
Average thickness	1396 nm	2089 nm

接下來談的是 B 類氧化鋅薄膜的濺鍍條件，一樣是用 RF 濺鍍方法沈積在玻璃基板上，拿 99.99% 的 ZnO 當作靶材，濺鍍時真空度為 8.8×10^{-5} Pa ~ 9.2×10^{-5} Pa；基底溫度為 550 °C；濺射壓力強度為 0.55 pa；濺射功率為 150 W；濺射時間為 110 min；降溫速率為 100 K/h；氧氣流量+氬氣流量總共為 50 sccm，這組總共有 7 片，但是 7 片差異是由氧氣流量由低到高分別為 0、0.02、0.1、0.15、0.25、0.5 和 0.8 sccm，透過通氧氣量(sccm)的不同來作一系列量測的探討。以上兩類氧化鋅薄膜樣品為不同時間製作。最後，A 類和 B 類詳細的樣品尺寸則分別列於第四章中的表 4-1 與表 4-4 中。可以先行翻閱參考。

3-2 實驗量測方法與儀器簡介

因為氧化鋅為半導體，所以當溫度越來越低時，電阻率會快速上升，此時就需要一台高阻抗的電錶來量測其電壓與電流值，這樣可以避免量到不屬於樣品的特性。此外我們用銀膠把銅線接在樣品上時，銀膠（金屬）和氧化鋅（半導體）會產生接點電阻，這種金半接面的接點電阻必須使用四點量測方法來加以避開，透過上述的方法，我們相信樣品的量測結果是非常精準且是可靠的。

一開始，樣品靜置於乾淨的平台上，將四條銅線用銀膠附著於樣品兩端，靜待 12 小時後銀膠才會乾，此時才能移動樣品，此過程是確保銀膠與樣品完全附著在一起。接下來，樣品用導熱良好的 N grease 固定在 ^4He 低溫系統的(cryostat)的基座上，並將銅線用低溫鐸錫 (wood's metal) 鐸於基座旁的針腳上，(在這之前針腳以完全用酒精清潔過)，此過程完畢後便可以接上兩台 K-6430 當電源計及電壓計來測試其室溫(約 300 K) 電阻，如果電阻不隨偏壓大小不同而有所改變時，就可以將 cryostat 放進液氮桶中開始量測，溫度 300 K 降到 100 K 以下即可將 cryostat 放入液氮桶中並控制針閥大小和 cryostat 的高度，使溫度可以從 100 K 以下持續下降到 1.5 K，值的大家注意地方的是我們是利用溫控器來固定所要的溫度且在每一固定溫度量測樣品 $I-V$ 曲線來計算出(零偏壓附近) 電阻值，其中 $I-V$ 曲線都很明確是線性的。且都是經過平均多次所記錄下來的曲線。等到所有溫度都量完以後，再將 cryostat 拉高，且掛一顆氦氣球在 cryostat 大閥上，氦氣能將液氮逼出 cryostat 外，等一段時間使其自然回溫到 30 K，再從液氮桶中將 cryostat 拉出來，掛氣球的好處在於不僅可以在液氮桶裡利用氦氣將液氮逼出 cryostat，還能避免在 cryostat 接觸到空氣時結冰的水氣流入 cryostat 內。

3-2-1 四點量測 (Four-probe dc resistance measurements)

量測方法是四點量測的方式，而不用兩點量測。因為四點量測可以避免量測到接點電阻，可以確保量測是樣品的電阻而非包含其它的電阻。使用四點量測時，電流由外側的一對導線送入，再由內側的一對導線來量測待測電阻兩端的壓降，由於電壓計(K-6430)的阻抗達 $T\Omega$ 級相對於待測樣品電阻來說是非常大的，所以電壓計導線上的電流相對待測電阻的電流大小可以忽略，反觀兩點量測，量測到的電阻值會因為導線的長度而增加，而且也會受到金屬和半導體間接點電阻的影響，所以只能粗略的量測待測的電阻，所以不予採用，因此四點量測法是我們最佳的選擇。

four-wire resistance measurement !

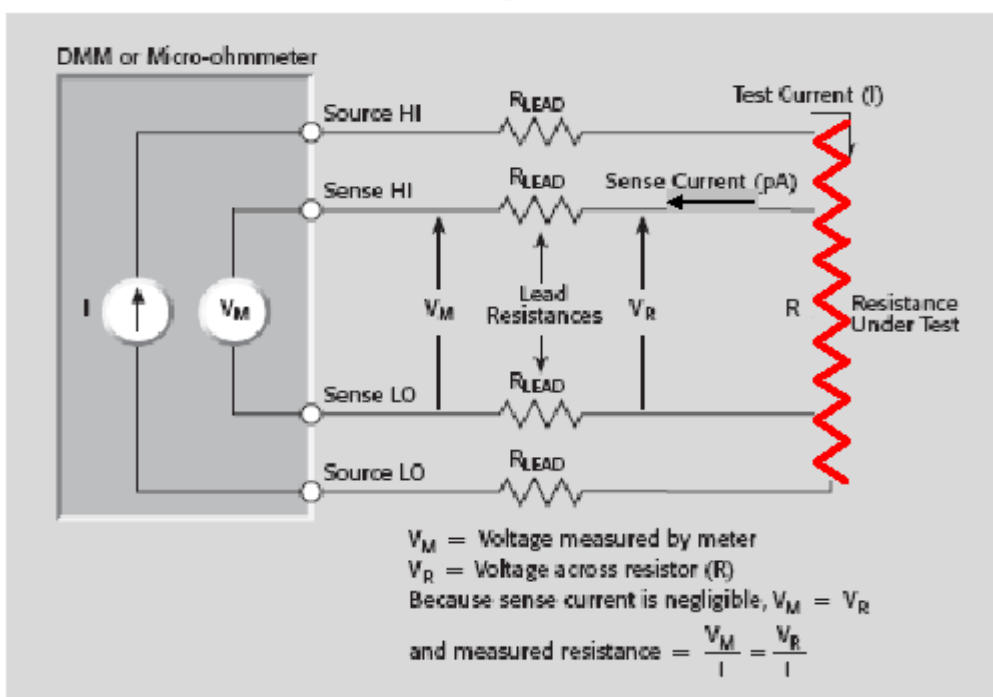


圖 3-1 四點量測示意圖

圖 3-2 為氧化鋅薄膜，且於薄膜兩端點上銀膠來達到四點量測，這是樣品準備放入低溫儀器前的樣品最終完成圖。

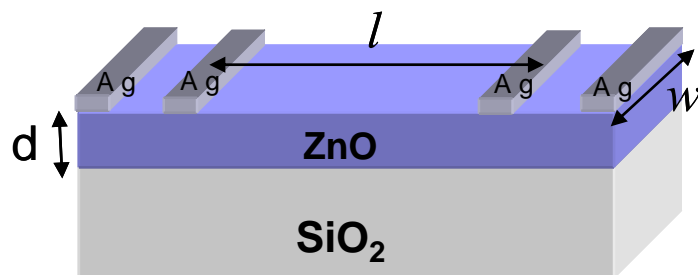


圖 3-2 氧化鋅薄膜樣品示意圖

下圖 3-3 是氧化鋅薄膜使用四點量測接法的俯瞰圖，本實驗所量測到的數據都是利用此量測方法所得到的。

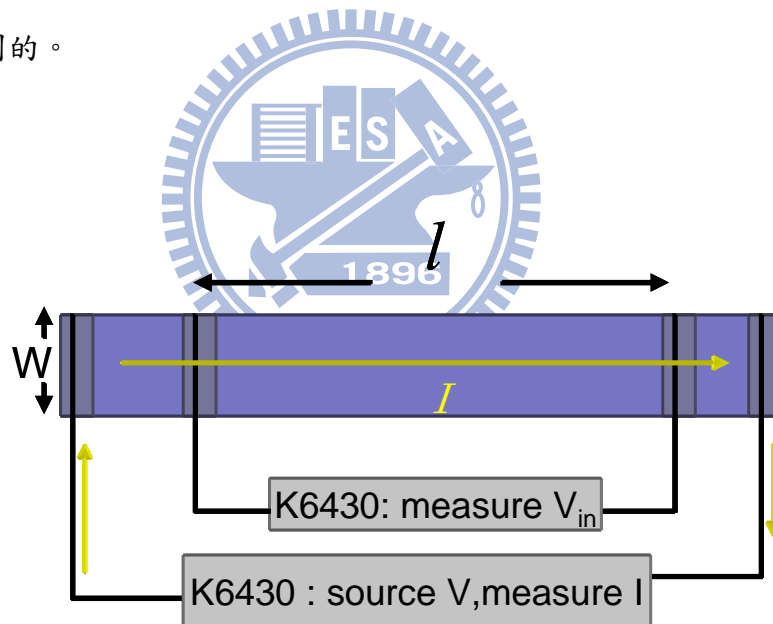


圖 3-3 氧化鋅薄膜使用四點量測接法示意圖

3-2-2 強森雜訊 (Johnson noise)

強森雜訊是量測必會遇到的雜訊，目前我們無法藉由其他方式來消除強森雜訊，當我們實驗所量到的雜訊大小和強森雜訊大小一樣時，便代表我們已經幾乎沒有其它多於雜訊來干擾我們的量測，即量到的訊號便是樣品本身電性訊號。

理論推導是用古典普郎克的量子統計所得的，如下所示：

$$P = 4k_B T B = \frac{V_{rms}^2}{R} = I_{rms}^2 R$$

$$V_{rms} = \sqrt{4k_B T B R} \Rightarrow \text{noise voltage } \uparrow \text{ as } R \uparrow$$

$$I_{rms} = \sqrt{\frac{4k_B T B}{R}} \Rightarrow \text{noise current } \downarrow \text{ as } R \uparrow \quad (3.1)$$

P：強森雜訊所造成的功率

V_{rms} ：量測電壓上的強森雜訊

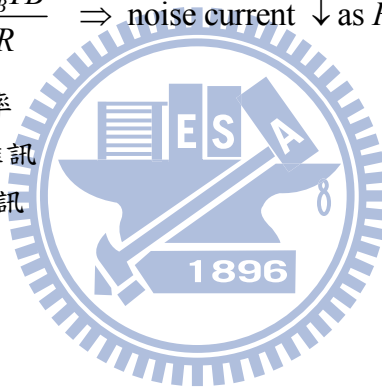
I_{rms} ：量測電流上的強森雜訊

k_B ：波茲曼常數

T：溫度

B：量測時的訊號頻寬

R：待測物的電阻值



將上式取對數： $\log V_{rms} = const + \frac{1}{2} \log B$ ； $\log I_{rms} = const + \frac{1}{2} \log B$ (3.2)

如下圖所示

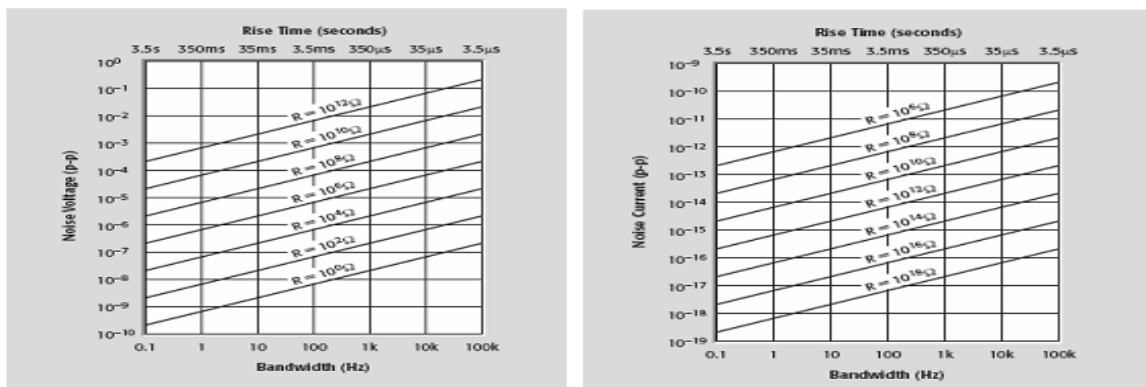


圖 3-4 由於電表本身有輸入組抗與輸出組抗，所以可瞭解到電表量測上的極限。

3-2-3 高阻抗量測儀器(Keithley Model 6430 Sub-fA 電源電錶)

主要特性與優點:

- 0.4fA p-p(4E-16A)雜訊
- 遠端訊號放大器可放置在信號源旁以減少導線雜訊
- 電壓量測時，大於 1016 歐姆的輸入阻抗
- 快速量測速度，最大可至每秒 2000 個讀數
- 最大可至 6 位半的解析度
- 可程式化的數位 I/O 及介面可加快自動化量測

Model 6430 結合了 Keithley 儀器中電源電錶及輸出量測單位中的電壓，電流輸出及量測功能，不過靈敏度，雜訊及輸入阻抗規格都比低電流計要好。K6430 結合了多功能及良好量測能力，其遠端訊號放大器擁有了雙向性靈敏的放大器，並使用感應良好的回授元件在量測及輸出電流上。K6430 在電壓，電流，電阻的量測速度比電子儀表要快得多。它可以將每秒 2000 筆的讀數存進內部記憶體中。在 100nA 的電流量測範圍內，可以在 5ms 內取得數值。隨著使用較高的電流量測範圍，讀取時間可縮至數百微秒。



圖 3-5 Keithley Model 6430 Sub-fA 電源電錶 (圖擷取自 Keithley 官方網站)

3-2-4 溫度計 thermometer

溫度計依制訂溫度的協定，可以分為兩種溫度計：

1. 原始溫度計 (primary thermometer)

原始溫度計是指可用來制訂溫度用的溫度計，且依據熱力學相關的理論式，來定作出溫度的物理環境，故只要架設好是不需要經過校正。

2. 從屬溫度計 (secondary thermometer)

從屬溫度計是指大部分實驗室或是一般量測溫度時所用的溫度計。此溫度計有方便使用、可覆線性、更敏捷感受溫度變化的特性，故從屬溫度計有大熱導、小熱容、優良的熱接觸等特性，但最好必須經過原始溫度計的校正。一般實驗室所用的從屬溫度計以熱電偶溫度計及電阻式溫度計居多。其中電阻式溫度計主要以送電流量電壓或送電壓電流的方式來量測電阻，有以下幾種：鉑溫度計、二極體溫度計、鎳溫度計、碳溫度計、碳玻璃溫度計、Cernox 溫度計、RuO₂ 溫度計。特性如下表所列：

表 3-2 各種溫度計特性表

thermometers Overview	Temperature Range	Standard Curve	Below 1 K	Can be used in radiation	Performance in magnetic field
Positive Temperature Coefficient RTDs					
<i>Platinum</i>	14 K to 873 K	<i>o</i>		<i>o</i>	<i>Fair above 30 K</i>
Diodes					
<i>Silicon</i>	1.4 K to 500 K	<i>o</i>			<i>Fair above 60 K</i>
Negative Temperature Coefficient RTDs					
<i>Germanium</i>	0.05 K to 100 K		<i>O</i>	<i>o</i>	<i>Not recommended</i>
<i>Carbon</i>	1.4K to 300K(A-B)				<i>Good</i>

	0.28 to 6.2K(S)				
Carbon-Glass	1.4 K to 325 K			o	Good
Cernox™	0.10 K to 325 K		O	o	Excellent above 1 K
Ruthenium oxide*	0.01 K to 40 K	o	O	o	Good below 1 K
Other					
Thermocouples	1.2 K to 1543 K	o			Fair

表 3-3 本實驗室中各類低溫致冷儀所搭配的溫度計

Facilities	sensor position	sensor name	be calibrated	be calibrated temperature range
CRYO I	sample holder(ch1)	silicon diode DT-470-CU-13	o(1998/2)	1.4K ~ 325K
		silicon diode DT-470-CU-13	x	
CRYO II	sample holder	Cernox-1050-CU-1.4L	o(2002/7)	1.4K ~ 325K
		thermal couple	x	
		thermal couple	x	
CRYO III	sample holder (B)	silicon diode DT-670-CU-13	o(2006/11)	1.4K ~ 325K
		silicon diode DT-670-CU-13	x	
Old ³ He	sorb	Allen-Bradley sensor 270Ω(carbon resistor)	x	
	1K pot	Speer 470Ω sensor (carbon resistor)	x	
	³ He-pot	CGR-1-1000	o(1995/8)	1.5K ~ 300K
	³ He-pot	RuO ₂	o	0.3K ~ 3.8K
New ³ He	sorb	Allen-Bradley sensor 270Ω(carbon resistor)	x	
	1K pot	RuO ₂	x	
	³ He-pot	Cernox-1050-AA-1.4L	o(2003/5)	1.4K ~ 325K
	³ He-pot	RuO ₂	o(2003/3)	25mK ~ 4.2K
	³ He-pot	RuO ₂	x	
Dilution	sample holder	RuO ₂	o(2001/12)	20mK ~ 4.2K

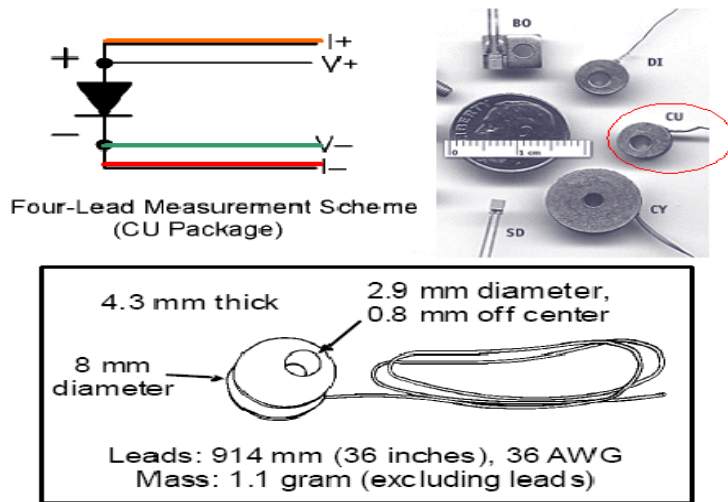


圖 3-6 二極體溫度計 silicon diode DT-670-CU-13 外觀與裝置使用示意圖

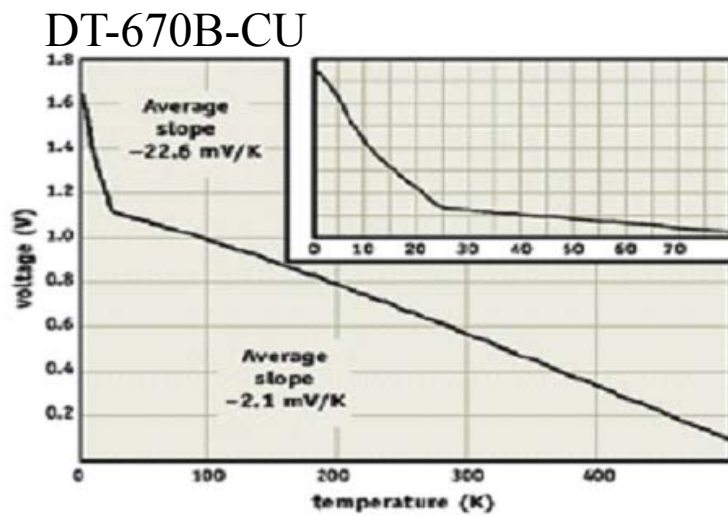


圖 3-7 外加電流為 $10 \mu\text{A}$ 時，二極體溫度計量測電壓與溫度的關係圖

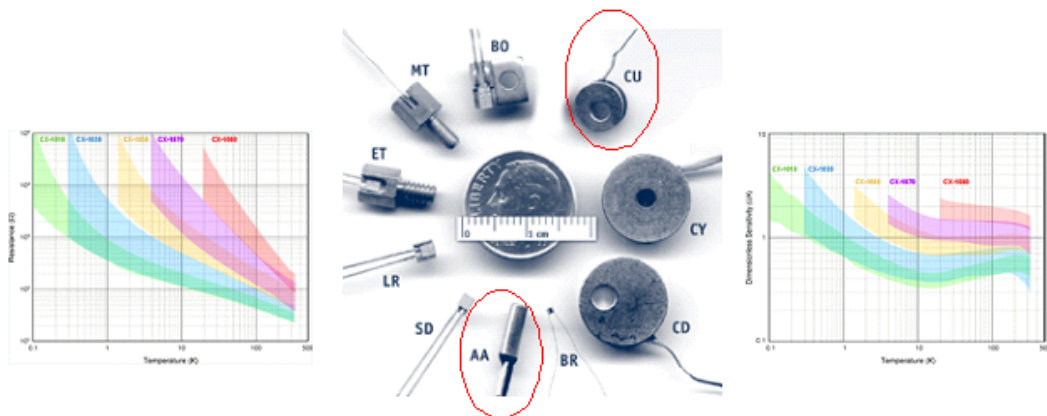


圖 3-8 Cernox 溫度計的溫度與敏感度關係圖

3-3 ^4He 低溫系統(CRYO)

一般用來冷卻的儀器我們會統稱它為致冷器，我們實驗室也有所謂的致冷器來將待測樣品降溫到我們希望的溫度，使我們能在此溫度作一些電性或是光學等等量測，當然不同的致冷器所能到達的最低溫度並不一樣，故根據我們所需要的量測溫度來決定使用哪一種致冷器，而每種致冷器的運作方式也不竟相同且有趣，以下我們將介紹一種能夠將溫度降到 1.5 K 系統的致冷器。

我們實驗室所用的低溫量測系統是 ^4He 低溫系統(CRYO)，透過它提供冷源及帶走熱源來穩定我們要量測的溫度，溫度一旦穩定以後，我們便可以再透過高階電源供應器與量測儀器來量測樣品的電性，因此每一個環節都是非常重要的課題。以下我們將簡單介紹 ^4He 低溫系統(CRYO)的工作原理，看它是如何將溫度降到我們想要達到的低溫環境。

傳熱的主要方式有：傳導、對流、輻射。如圖 3-9 就是我們實驗室的 ^4He 低溫系統(CRYO)的構造圖，此裝置有一外真空夾層的地方，它能夠讓 CRYO 內部溫度（樣品環境溫度）與外界溫度（室溫）多一道隔熱防線，這道防線擔任重要的任務，如果這部分的真空度不足，實驗時，我們便不容易將內部溫度控制在某一溫度值，想當然爾，定溫量測必定會有擾動，這樣的結果並不是我們所樂見的，因此實驗的第一步驟就是將這一外真空夾層利用擴散幫浦抽至 5×10^{-5} torr 以下，在進氮桶之前，還必須打開大閥並將內真空夾層抽至低真空度，再將氮氣灌入內真空夾層，使整個內真空夾層充滿氮氣，這過程需重複 3 次以上，以避免針閥在低溫時因殘留在內真空夾層的水氣或其它氣體而凍住。

降溫過程分三個步驟完成：(a) 300 K ~ 77 K (b) 77 K ~ 4.2 K (c) 4.2 K ~ 1.5 K

(a) 300 K ~ 77 K

這個溫度區段最主要是利用熱的傳導。因為液態氮容易取得，且相對於液體氦來說，其成本很低，故我們將 CRYO 放入液氮桶，並將其大部浸泡於液氮裏，利用液氮這冷源來對整個 CRYO 做冷卻的動作，而 CRYO 雖然有內真空夾層與外真空夾層的保護，

不過因為冷源太強，仍可以藉由傳導方式來達到降溫手段，那為何一開始要抽外真空夾層呢？外真空夾層抽太真空不是更不好降溫嗎，沒錯，讓外真空夾層的真空度越強，溫度就越不好降，但是在持續降溫的過程中我們不希望溫度降太快，因為我們會將溫度穩穩的控制在我需要的溫度作電性量測，如果冷源太強，導致一下溫度降太快又停不住，那就無法將溫度固定來量測樣品的電性。

(b) 77 K ~ 4.2 K

經過幾個小時的冷卻以後 CRYO 可達到約 90 K 溫度，雖然液氮在一大氣壓下的沸點為 77 K，但是由於外界高溫一直傳到 CRYO 上，所以實際上大約只能到達 90 K 左右就要換成浸泡在液態氮裏，並裝置回收氮氣管路抽氮氣的通道，利用機械幫浦抽冷氮氣從針閥抽進內真空夾層裏，再從大閥抽出，(控針閥、控大閥、幫浦選擇與抽液氮的管路選擇) 此溫區的降溫方式是利用傳導與對流的方式使溫度降至 4.2 K。因為液氮桶中的氮氣溫度會成梯度變化，越接近液氮面則會越冷，經由控制 Cryo 針閥和離液態氮面的高度來控制降溫速度。

(C) 4.2 K ~ 1.5 K

在一大氣壓下，液態氮的沸點是 4.2 K，所以我們必須利用一些小技巧來讓溫度再往下探，這個小技巧便是減小壓力來讓 4.2 K 降到 1.5 K，這就是所謂減壓降溫法。其方法大致如下，利用機械幫浦持續的抽內真空夾層的壓力，不斷將上方的氣體分子移除，使腔體內壓力降低，而液體為了維持飽和蒸氣壓，所以會一直蒸發來保持平衡，經過一連串的動作，熱源不斷被帶走，最後能使溫度降至 1.5 K，而溫度無法在再進一步往下降的原因是因為液態氮的飽和蒸氣壓會隨溫度的降低而減少，故當液態氮不需蒸發即可維持其蒸氣壓時，也就是當溫度接近 1.5 K 時，參與揮發的液氮會越來越少，自然所能帶走的熱量也變小了，到了某個溫度極限就無法再讓溫度更低了，這就是這的 ^4He 低溫系統(CRYO)最終所能達到的最低溫的極限。

另外，我們在 CRYO 中使用了兩個二極體溫度計，一個是在樣品座的上端，用來偵

測樣品的環境溫度；另一個則是在樣品空間底部，靠近液氮進入的地方，這則是做為參考的用途。為了要確認樣品座的溫度和溫度計上的溫度是一樣的，所以我們使用導熱良好的無氧銅當作樣品座。溫度計附近都有一個電阻式的加熱器，這加熱器是利用電流流過電阻產生熱，再透過調整流經電阻的電流大小，改變加熱器所提供的熱功率，來控制溫度。[25][26]

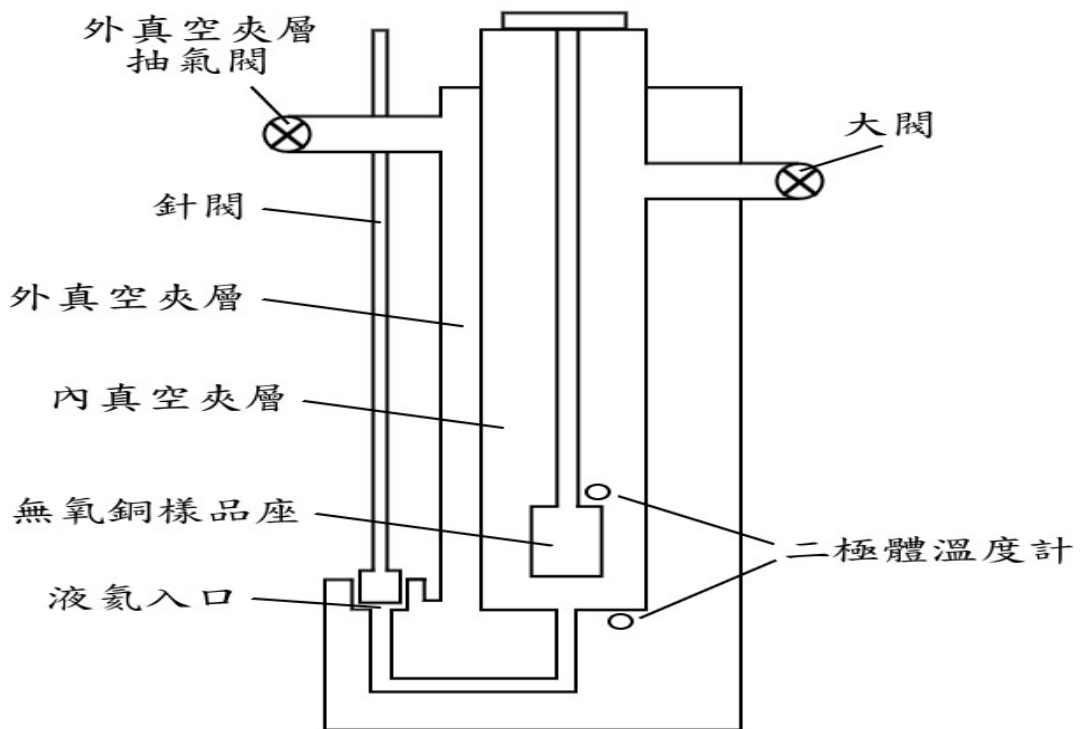


圖 3-9 CRYO 的結構

3-4 實驗儀器的接法

當樣品以放入 CRYO 內並放氮桶後，接下來就是儀器互相的連接，我們實驗需用到兩台 K6430，其目的是四點量測 R 值，另外還有一台 Lakeshore 331，目的是控制要量測的溫度，它必須接到 CRYO 上。CRYO 內 sample holder 上面的 ping 腳對應到 BOX 的接頭，此接頭在接上電壓源(K6430)與電壓計(K6430)。這些儀器會將量測到的值透過 GPIB 線傳送電腦來記錄。

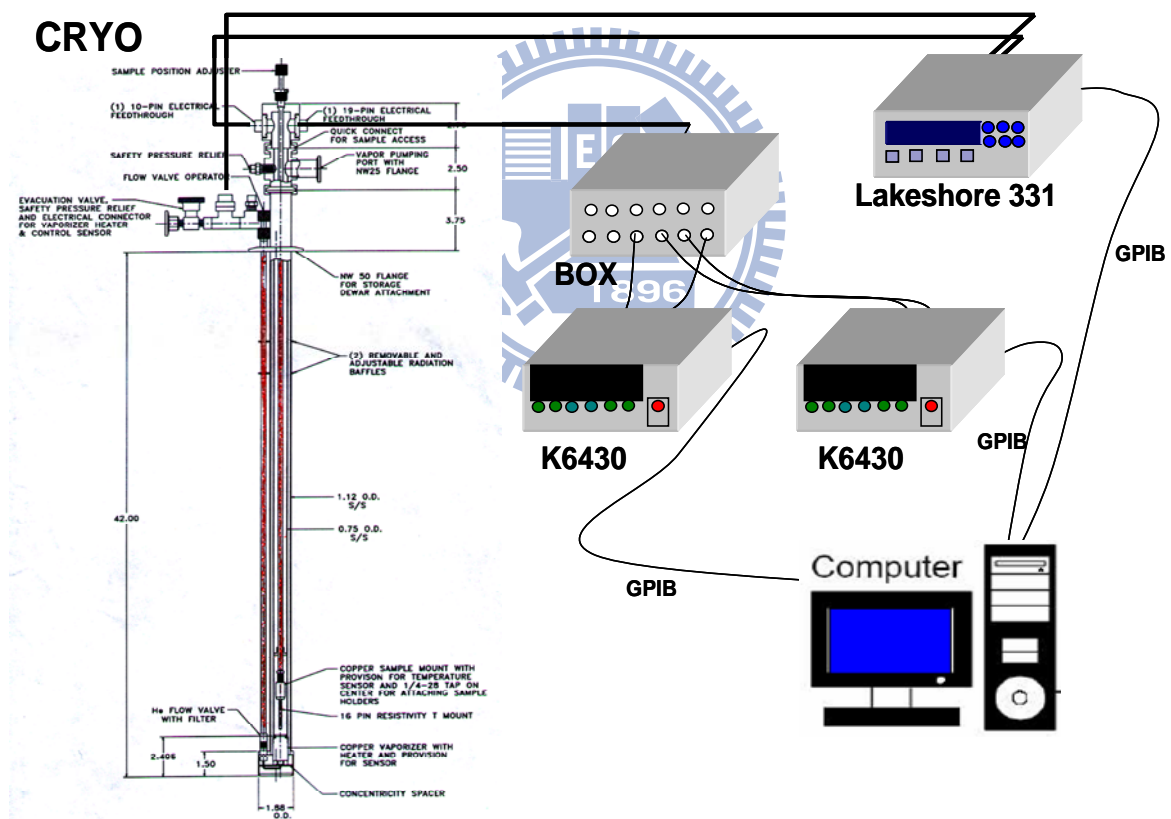


圖 3-10 各儀器間的連結圖

四、實驗結果與分析

樣品是由天津大學應用物理系李志青教授的實驗室所提供的，樣品資訊也是由他們所提供的，一共有兩批樣品，第一批樣品與第二批樣品為不同時間濺鍍的，樣品在濺鍍時透過通過不同濺鍍氣體與控制氣體流量來達到電阻率不同來形成一系列氧化鋅薄膜。第一批樣品我們列為 A 類，第二批樣品我們列為 B 類。

A 類樣品的不同是在濺鍍樣品時通過的氣體不同分 A1 和 A2 組：

A1 組：全部是通純氬氣，不通任何氧氣。我們量測三個這種樣品。

A2 組：除了通氬氣外還有通氧氣流量。我們量測了一個這種樣品。

B 類樣品則是在濺鍍時通入氬氣且加入氧氣流量並維持總流量在 50 sccm 條件，再依序改變通氧流量的多寡來製作樣品，通氧量多寡由小到大分別為 0、0.02、0.1、0.15、0.25、0.5、0.8，單位為 sccm：Standard Cubic Centimeter per Minute, (每分鐘標準毫升)。我們由四點量測來求出樣品的電阻率，再來討論溫度對氧化鋅薄膜電性傳導的課題。

4-1 A 類樣品 R(T)原始實驗數據

氧化鋅是一種原生 n 型半導體，所以在量測其電阻時並不像金屬會隨溫度降低而下降，它是隨溫度降低而電阻升高，尤其在很低溫時會有劇烈且快速的電阻變化，也就是電阻急遽上升的現象產生。因此在量測前要注意儀器與電錶的阻抗是否有遠大於待測樣品的電阻，這樣才能避免量到其它不屬於樣品(氧化鋅)的電阻值。

表 4-1 氧化鋅薄膜 A 類樣品資訊 (l 是指 V^+ 到 V^- 的距離)

組別	Sample name	O_2 flux (sccm)	l (mm)	w (mm)	d (μ m)	ρ (300K) (Ω cm)
A1	argon-1	0	4.64	4.54	1.4	4.89
	argon-2	0	4.93	3.82	1.4	2.24
	argon-3	0	7.82	3.80	1.4	0.85
A2	oxygen-1	0.1	7.17	3.65	2.1	797

我們從室溫 300 K 一直量測到 5 K 左右，而且在圖上每一點的 R 值都是在零偏壓附近且 $I-V$ 曲線呈線性區並取多次平均得來的，數據是非常準確且可信的。

我們來看 A1 組 argon 1-3 所有樣品電阻率對溫度的關係圖：

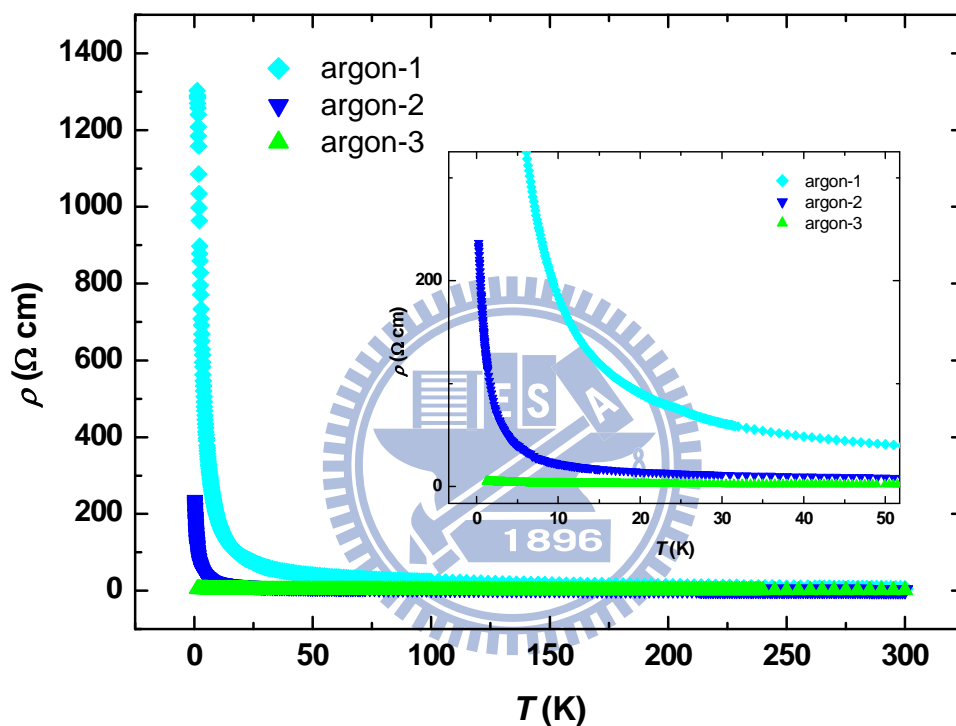


圖 4-1 A1 組所有樣品的 $\rho-T$ 圖

A2 組只有一個樣品即 oxygen-1，它的室溫電阻率已非常大，而我們也只能量測到約 50 K 的數據，往更低的溫度以下，它的 $I-V$ 曲線已經非線性了。

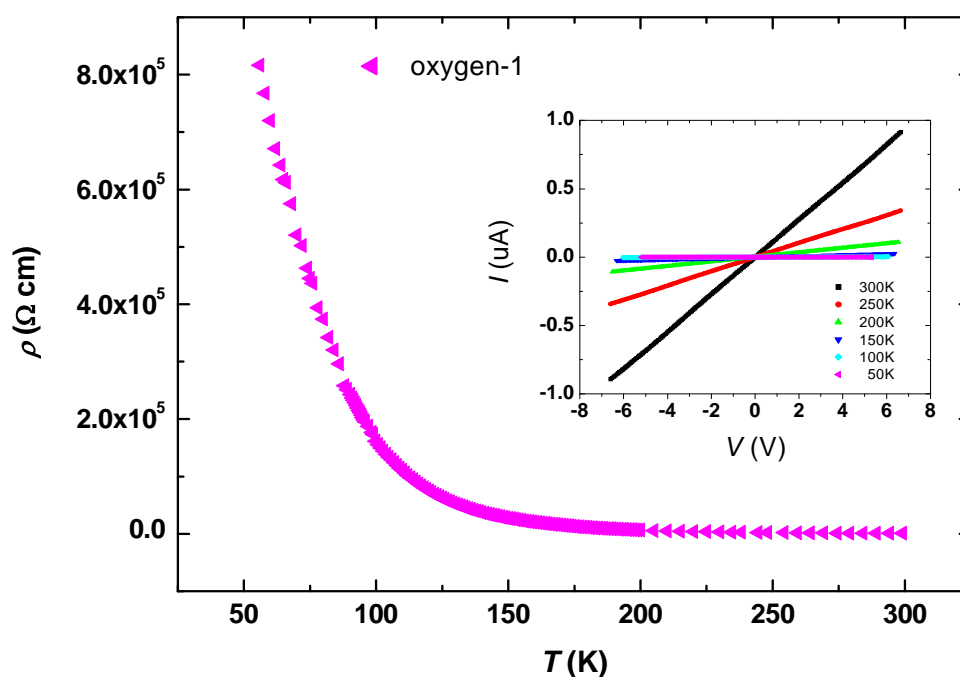


圖 4-2 樣品 oxygen-1 的 ρ -T 圖

4-2 A 類樣品實驗數據分析與討論

我們對於樣品在低溫的電性特別有興趣，在低摻雜半導體中，少量雜質缺陷會造成雜質的狀態在空間中（最外層電子的波函數）屬於局域狀態 (localized states) [17]，當溫度下降時，電子的主要傳輸機制會從導帶傳導 (band conduction) 轉變成雜質能帶中的跳躍傳導 (hopping conduction)，而目前 hopping conduction 有三種行為 [19,21]，第一種為 Nearest-neighbor hopping (Kasuya and Koide, 1958; Miller and Abraham, 1960)，第二種為 Variable-range hopping (Mott, 1969)。而第三種為 Efros-Shklovskii 所說的 Variable-range hopping 修正，這種通常發生在比 Mott 所提的 VRH 更低的溫度區域，原因則是受到電子-電子交互作用所導致的結果。上述所提到的 hopping model 對於電導率 σ 都有各自對應的物理公式，並不會混淆。

因此如果是處於 Nearest-neighbor hopping (NNH)時，則

$$\sigma_h(T) = \sigma_{h0} \exp\left(\frac{-\varepsilon_h}{T}\right) \quad (4.1)$$


即 $\ln \rho(T)$ 會正比於 T^{-1} ，也就是將 $\rho(T)$ 取對數並對 T^{-1} 作圖，會有一段直線的區域。

假使處在 Variable-range hopping (Mott VRH) 行為時，依 Mott 理論表示在三維的系統裡

$$\sigma_M(T) = \sigma_{M0} \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \quad (4.2)$$

而我們樣品的維度正好是三維(3-D)，因此 $\ln \rho(T)$ 會正比於 $T^{-1/4}$ ，即將 $\rho(T)$ 取對數並對 $T^{-1/4}$ 作圖，會有直線區域的存在。

如果處於 Efros-Shklovskii 修正的 Variable-range hopping (ES VRH) 行為時，此時不論在任何維度裡電導率有其對應的公式


$$\sigma_{ES}(T) = \sigma_{ES0} \exp\left(-\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad (4.3)$$

即 $\ln \rho(T)$ 會正比於 $T^{-1/2}$ ，只要將 $\rho(T)$ 取對數並對 $T^{-1/2}$ 作圖，會有直線區域的存在。

我們對 A 類樣品的 $\rho(T)$ 取對數並對 T^{-1} 作圖並無所獲，但是在對 $T^{-1/4}$ 作圖時卻發現很清楚且明顯的直線區段，意思是指 Variable-range hopping 的確發生在我們所觀察的樣品裡。

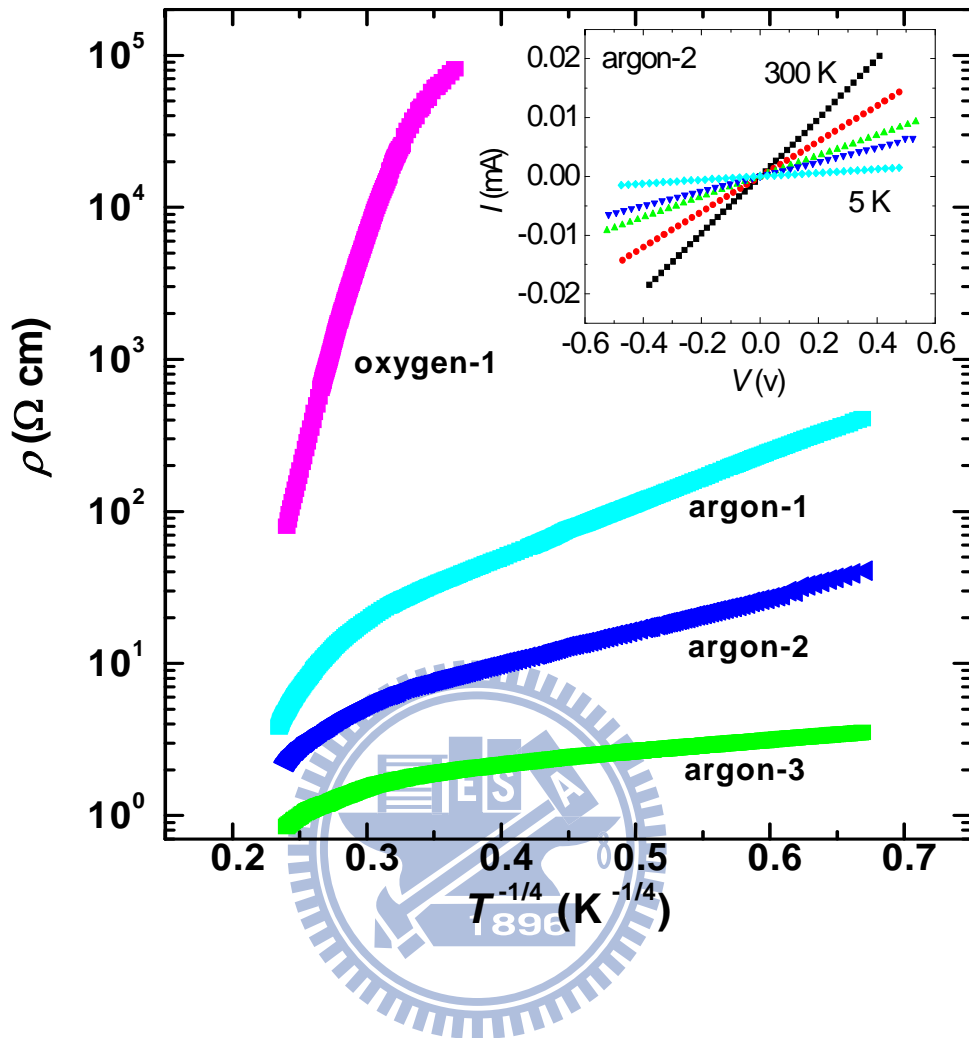


圖 4-3 所有 A 類樣品的 $\rho - T^{-1/4}$ 圖，其中為了讓 oxygen-1 能放進此圖中，我們將 oxygen-1 電阻率除以 10，插圖為 argon-2 在各溫度下的 $I-V$ 曲線。

圖 4-3 表示樣品 argon-1, argon-2, argon-3 的電阻率是一個 $(1/T)^{1/4}$ 的函數，且非常清楚可見在 100 K 以下以 $\ln \rho \propto (1/T)^{1/4}$ 為主要的現象，而 oxygen-1 因為電阻太大而無法量測到 60 K 以下，故無法明確得知。撇開 oxygen-1 樣品不談，我們知道在電阻率對溫度這樣的表徵是符合 Variable-range hopping (VRH)，在 Mott 的理論中指出在三維系統中電阻率跟溫度的關係式是 $\rho_M(T) = \rho_{M0} \exp(T_M/T)^{1/4}$ ，知道了電阻率對溫度的關係式，我們更可以進一步來求 ρ_{M0} 與 T_M 這兩個參數來比較。

由圖 4-3 得知 $\ln \rho \propto (1/T)^{1/4}$ 的溫度區域並不太相同，樣品電阻率越小，則 VRH 發生在更低的溫度，以樣品 argon-1, argon-2, argon-3 來說，發生 VRH 的溫度大概分別在 75 K, 45 K, 35 K 以下並持續到 5 K。我們利用最小平方法以(4.2)式去 fitted 每個樣品的發生 VRH 溫度區間以求得樣品的 ρ_{M0} 與 T_M 。

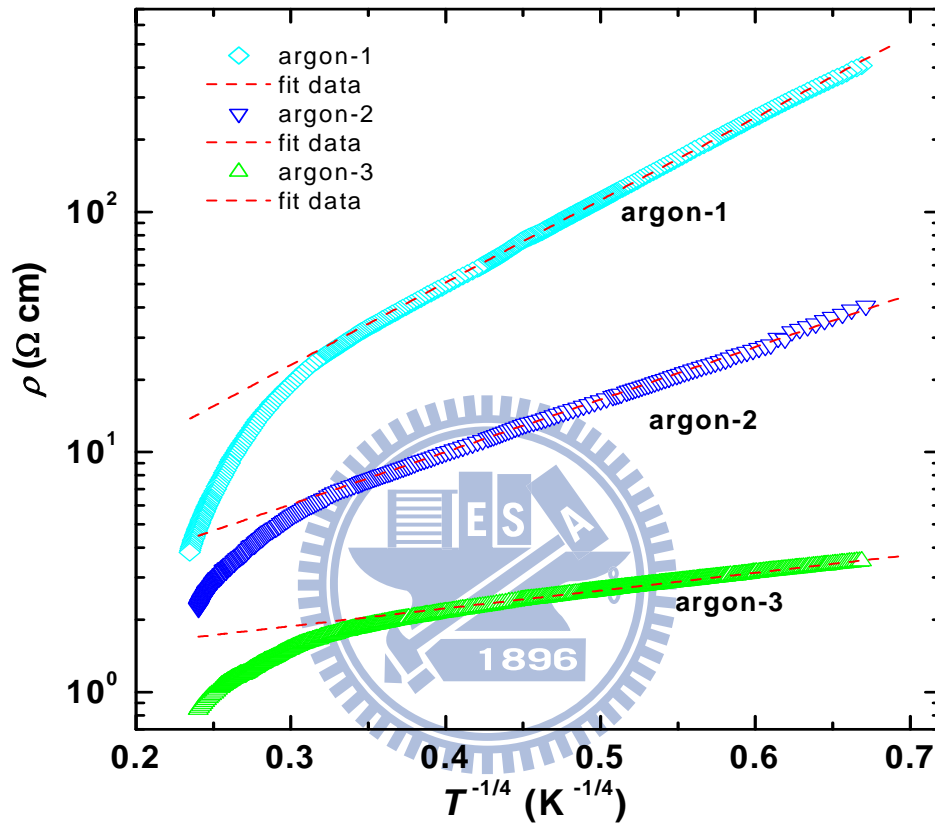


圖 4-4 原始 data 和 fitting 的結果圖。空心點為原始 data，虛線為 fitting data。

表 4-2 右邊兩行是由實驗數據 fitting 所得到的參數

Sample name	$\rho(300\text{ K})$ ($\Omega\text{ cm}$)	fitting T regime	ρ_{M0} ($\Omega\text{ cm}$)	T_M (K)
argon-1	4.89	75 – 5 K	2.15	3903
argon-2	2.24	45 – 5 K	1.34	640
argon-3	0.85	35 – 5 K	1.13	8.84

在 Mott 的 VRH 理論裡，特徵溫度 T_M 被定義為[17,19]：

$$T_M = \frac{18}{k_B N(E_F) \xi^3} \quad , \quad (4.3)$$

ξ : localization length of the relevant electronic wavefunction.

$N(E_F)$: electronic DOS near the Fermi energy.

k_B : Boltzmann constant.

這公式裡我們已有經由實驗數據 fit 出的 T_M 值了，但我們沒有辦法量出樣品的 $N(E_F)$ 與 ξ ，不過在一般情況下，我們可以把氧化鋅裡淺佈施體原子(shallow donors)的有效波爾半徑 a_B^* 視為 ξ 的近似值。在氧化鋅裡，最主要的淺佈施體原子像是氧原子的空缺或是鋅原子的插排等等，其有效波爾半徑 $a_B^* \approx 2 \text{ nm}$ [27]。再來，Mott 表示在 VRH 裡，電子必須跳躍一個平均距離(average hopping distance, $\bar{R}_{hop,Mott}$)，這個距離必須大於最近的雜質原子距離，也必須大於定域化長度 ξ 。當跳躍一個平均距離時則會對應到一個能量，我們稱為平均跳躍能量 (average hopping energy, $\bar{W}_{hop,Mott}$) [17,19]。

$$\bar{R}_{hop,Mott} = \frac{3}{8} \xi \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \quad (4.4)$$

$$\bar{W}_{hop,Mott} = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \quad (4.5)$$

我們利用理論公式將樣品在溫度 10 K 的數據計算出來，列於下表：

表 4-3 如果氧化鋅的電子局域長度為 2 nm，則 10 K 時其它參數值

Sample name	$\rho(300 \text{ K})$ ($\Omega \text{ cm}$)	ρ_{M0} ($\Omega \text{ cm}$)	T_M (K)	$N(E_F)$ ($\text{J}^{-1} \text{m}^{-3}$)	$\bar{R}_{hop,Mott}$ (nm)	$\bar{W}_{hop,Mott}$ (meV)
argon-1	4.89	2.15	3903	4.17×10^{46}	3.334	0.958
argon-2	2.24	1.34	640	2.55×10^{47}	2.121	0.610
argon-3	0.85	1.13	8.84	1.84×10^{49}	0.727	0.209

我們由實驗與理論計算出的值和過去文獻上在真空退火的氧化鋅薄膜在 10 K 所求的數據是非常一致的[28]。

我們由理論估計在費米能階附近的狀態密度(DOS)大約是 $10^{46} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3}$ 左右，所以我們可以大略估算一下在 10 K 時跳躍傳導下的載子濃度 $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

而最重要的是 Mott VRH 理論中有一些規範必須要符合，即 $T_M > T$ 和薄膜厚度 $d > \bar{R}_{hop,Mott}$ [12,16]，從表 4-3 中得知 argon-3 並無法滿足，因為一開始 fitted 出的 T_M 值就明顯太小以致於它並不是 VRH 可以完整描述，即使它的 $\ln \rho \propto (1/T)^{1/4}$ ，它可能因為接近 metal-insulator transition 而造成 $\frac{\bar{R}_{hop,Mott}}{\xi} \leq 1$ 。反觀 argon-1 和 argon-2 的樣品就完全可以描述了。

在溫度介於 300 K 到 100 K 區間，我們舉 argon-1 在橫軸為 T^{-1} 的圖來作例子。由圖 4-5 所示，室溫 300 K 到 100 K 的 $\ln \rho$ 在 T^{-1} 圖中是一直在漸變，並無直線區段。

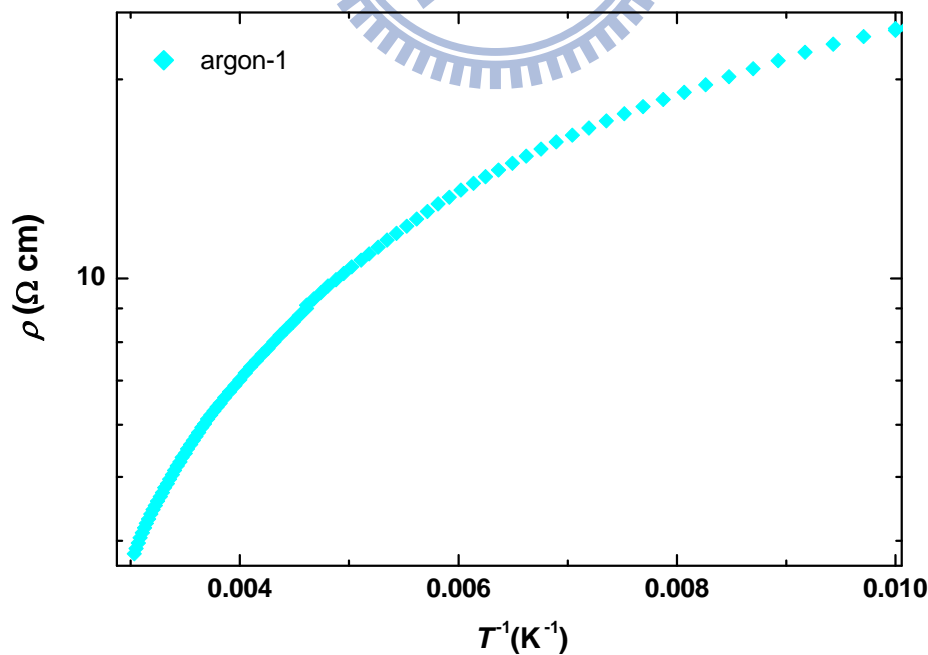


圖 4-5 argon-1 樣品在溫度 300 K-100 K 的 $\ln \rho - T^{-1}$ 圖

我們曾經有試著用 thermal activation 的公式 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ 來 fit 300 K 到 100 K 的數據，但是結果是無法描述的很好，這結果是從圖上早就能看出的，因為圖中曲線並無明顯線性區。事實上必須透過兩個數學式子的相加成才能夠跟原始數據吻合。因此我們認為這段溫區的導電最可能機制是 grain-boundary scattering [29,30] 或 band conduction 和 NNH 的效應互相疊加造成的傳導。這個地方還是推測的部分，相信如果能夠把我們的樣品量測到比 300 K 更高的溫度區間，也許能藉由電阻率對溫度的相依關係圖，就能求出 thermally activated band conduction 的 E_a 值了。

綜合以上的結果可以得知，在氧化鋅薄膜的濺鍍過程中，氧氣的不足的確會造成施體(donor)濃度增加[31]，這是因為氧原子空缺的缺陷增加，導電性相對上會比氧氣充足時好，再者當溫度低於 100 K 時，大部分施體電子被冷凝在雜質原子上，其電性的傳導主要是由雜質能帶局域態電子的 hopping conduction，而在氧化鋅薄膜中我們所觀察到是 variable-range hopping 機制所主導使 $\ln \rho \propto (1/T)^{1/4}$ ，隨著越接近絕緣區的樣品，它的電阻率越大，其 T_M 值也較大，同樣的 $\bar{R}_{hop,Mott}$ 和 $\bar{W}_{hop,Mott}$ 也比較大。這個結論是非常有趣的，因為在最近的一篇文獻中，單晶的氧化鋅奈米線在低溫下並未發現有 Mott VRH 的傳導機制存在[32]，這樣的各種不同結果反映出在非故意摻雜原生氧化鋅材料中微妙的電荷傳輸之過程。

4-3 B 類樣品 R(T)原始實驗數據

表 4-4 氧化鋅薄膜 B 類樣品資訊 (l 是指 V^+ 到 V^- 的距離)

類別	sample name	O_2 flux (sccm)	l (mm)	W (mm)	d (nm)	ρ (300K) (Ω cm)
B	# no1	0	6.02	3.59	1021	0.073
	# no3	0.02	2.93	4.18	1063	0.48
	# no5	0.1	6.56	4.94	1047	3.23
	# no6	0.15	3.24	2.69	1090	11.41
	# no7	0.25	5.74	4.80	1088	26.24
	# no8	0.5	5.06	4.625	1034	48.39
	# no9	0.8	4.34	5.16	951	206

我們看到在濺鍍時加上氧氣的流量的確會造成樣品的電阻率的改變，流量越高，室溫電阻率越大。我們一樣將樣品接上銀膠並使用四點量測方法把樣品放入到 CRYO 儀器內，從 320 K 量測到低溫，其中 # no1、# no3 量測到 1.5 K，# no5、# no6 量測到 2 K，而 # no7 量測到 5 K，# no8 量測到 10 K，# no9 只到 20 K。我們發現在濺鍍過程中氧化鋅薄膜隨通過氧氣流量的增加，樣品的電阻會在比較高的溫度發生大量上升的現象，可從圖 4-6 清楚看出。且從表 4-4 中得知在室溫時的電阻率也會相差好幾倍之多。

以上所得到的電阻都是經過四點量測且平均多次所得到的數據結果，在各溫度下的零偏壓附近的 $I-V$ 曲線都是線性的。量測電阻數據的結果也完全符合半導體的現象。

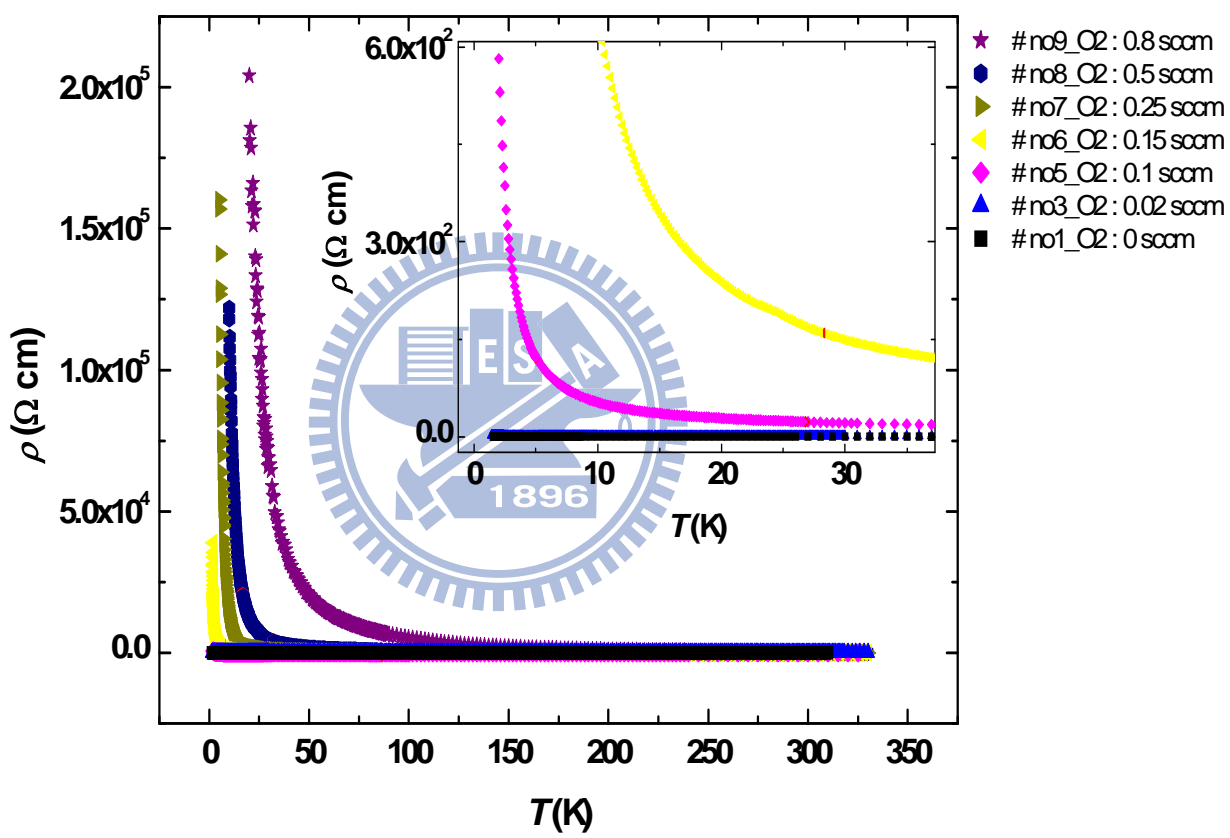


圖 4-6 B 類所有樣品的 ρ -T 圖

4-4 B 類樣品實驗數據分析與討論

因為在 A1 組樣品中我們有發現在低溫時適用於 Mott VRH 的理論來描述電子有跳躍傳導的行為發生。我們也將 B 類樣品作一系列的分析，看低溫下是 B 類氧化鋅薄膜屬於哪一種電子跳躍傳導的機制。

回顧一下之前的理論，當 $\ln \rho \propto (1/T)$ 時 hopping 機制為 Nearest-neighbor hopping；當 $\ln \rho \propto (1/T)^{1/4}$ 時 hopping 機制為 Mott VRH，當 $\ln \rho \propto (1/T)^{1/2}$ 時 hopping 機制為 ES VRH。

從定性上來，在原始數據圖中我們認為在 $(1/T)$ 中 $\ln \rho$ 是逐漸轉彎的曲線，並沒有直線線性區域，這樣可以確定的是 Nearest-neighbor hopping 的機制沒有在我們所有量測的的氧化鋅薄膜中給觀察到。我們轉向對 $(1/T)^{1/4}$ 作圖。

在圖 4-7 中，我們樣品 # no5 ~ 9 的 $\ln \rho$ 對 $(1/T)^{1/4}$ 圖形曲線裡，明顯可以看出有一段線性的地方介於 90 K 到 30 K 左右，而 30 K 以下的數據都有往上翹的趨勢，感覺似乎還有另一種傳導機制牽引著曲線作變化。

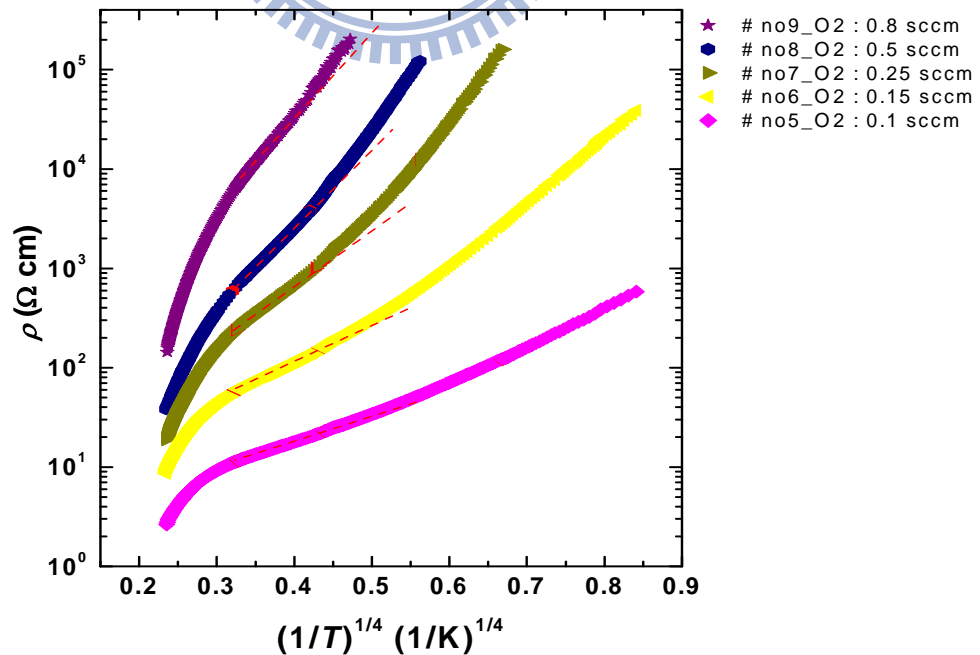


圖 4-7 # no5 ~ 9 從 300K 到 4.2 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線為直線輔助線。

我們在來細看 120 K 到 25 K 左右的數據。

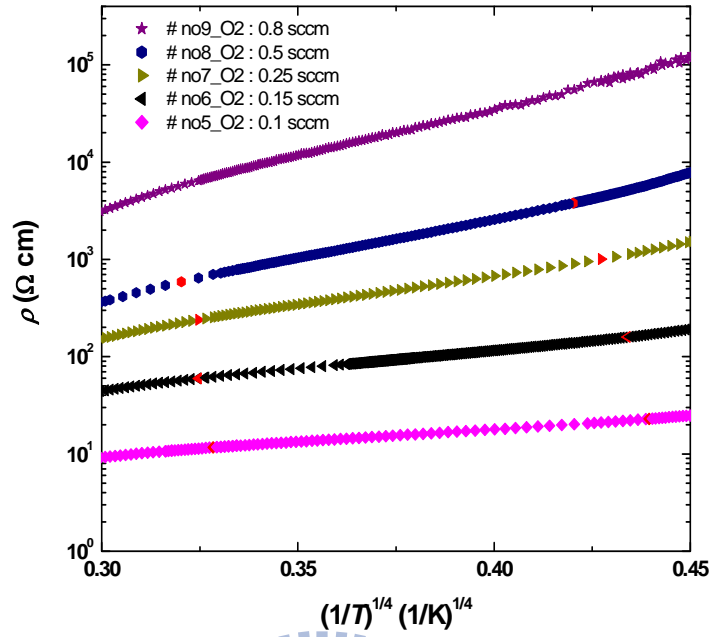


圖 4-8 # no5 ~ 9 從 120 K 到 20 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形

單獨看樣品 # no5 ~ 8 的各自 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，相信大家會更清楚我要描述的現象。

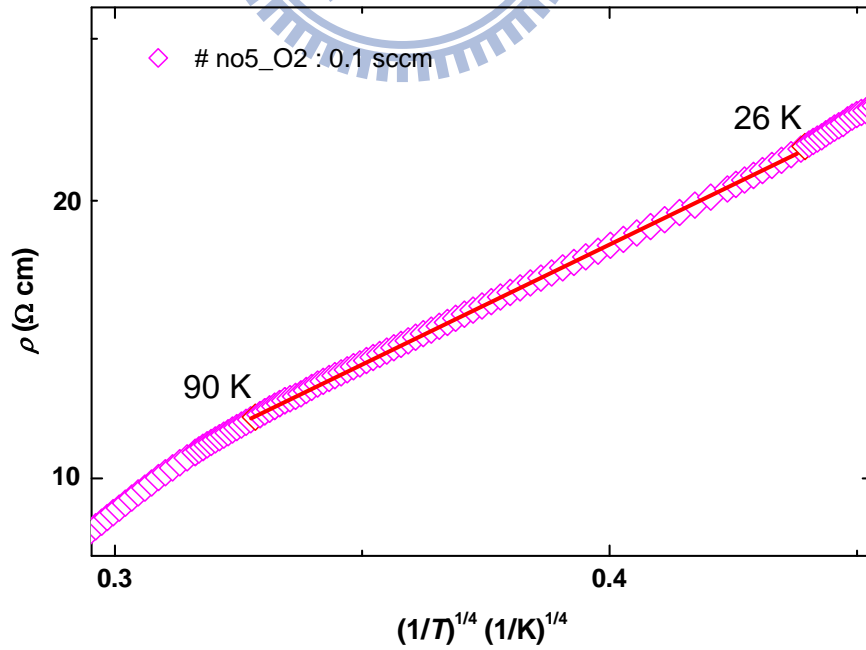


圖 4-9 # no5 樣品的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線代表直線輔助線；表示在溫度介於 90 K 到 26 K 有明顯線性區域。

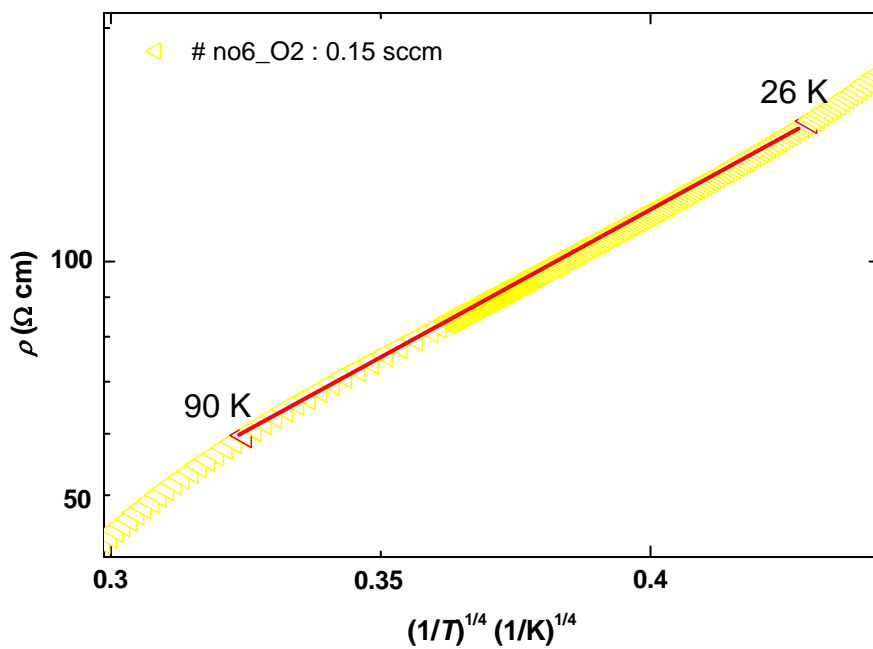


圖 4-10 # no6 樣品的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線代表直線輔助線；表示在溫度介於 90 K 到 28 K 有明顯線性區域。

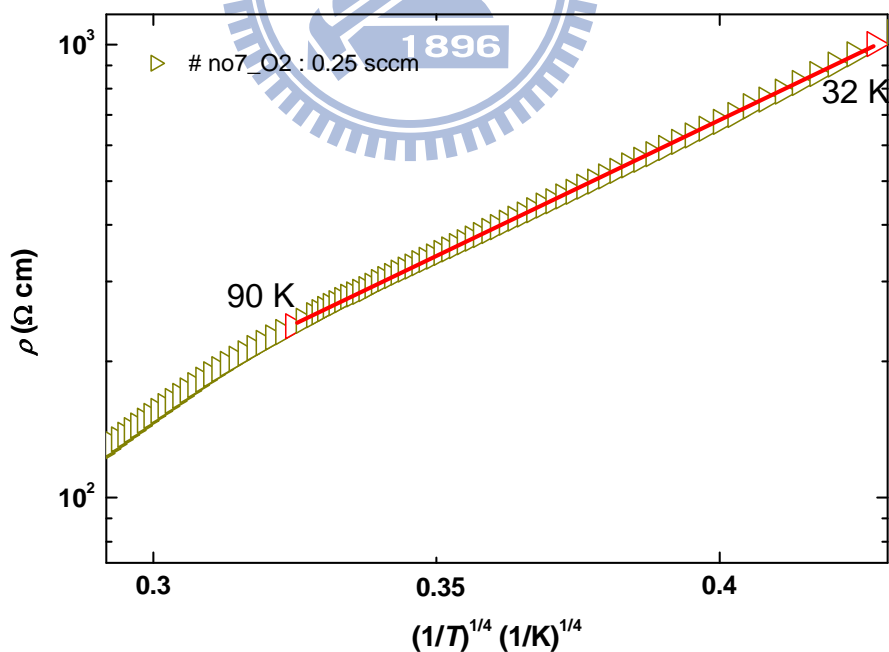


圖 4-11 # no7 樣品的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線代表直線輔助線；表示在溫度介於 90 K 到 32 K 有明顯線性區域。

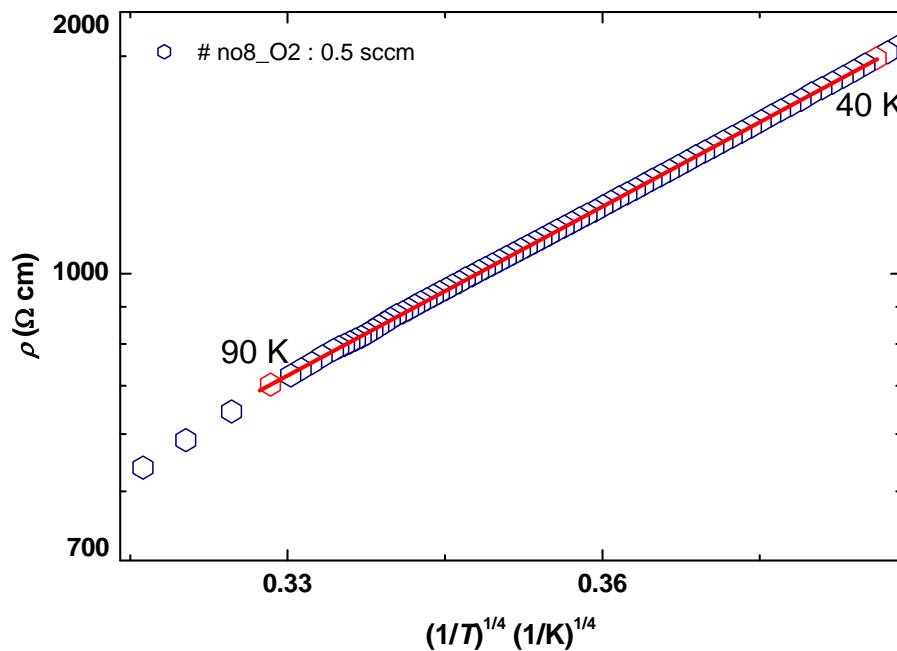


圖 4-12 # no8 樣品的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形，虛線代表直線輔助線。
；表示在溫度介於 90 K 到 40 K 有明顯線性區域。

由圖形 4-9 ~ 4-12 中，以定性來描述，似乎這一段溫度範圍(90 K - 40 K)內，是屬於 VRH 的傳導。且對於電阻率小的樣品來說，VRH 的溫度能達到比較低溫，但是相差不多。當溫度低於 40 K 之後，電阻率對溫度的關係似乎有明顯的變動，可能有其它效應伴隨著溫度降低而逐漸重要以致於改變本來的 Mott VRH 機制。

從實驗曲線來推論 $\ln \rho$ 對溫度這樣的一個變化可能是由電子吸收的聲子(phonon)能量太小導致 Mott VRH 理論必須加入庫倫能隙(Coulomb gap)的觀念，也就是 Efros and Shklovskii 對 Mott 的 Variable-range hopping 理論所提出的修正[19]。

簡單的說；Efros-Shklovskii 修正 Mott 理論的地方就是 Mott 在提 VRH 的時候並沒有考慮到庫倫交互作用對電子跳躍傳導的影響，Efros-Shklovskii (ES) 指出因為局域的電子狀態因庫倫交互作用影響下，費米能量的狀態密度並非如 Mott 所說的是固定常數，反而是趨近於零，且跟能量呈一個拋物線形的能隙，再經過多年的研究後，電子狀態的庫倫能隙已經被許多做穿隧實驗的結果所看到過[33]被證實是存在的。

庫倫能隙的引入導致電子在費米能階附近作跳躍(hop)傳導時會受狀態密度改變而轉變。其最終結果直接反映在電阻率對溫度的關係上[19]：

$$\rho_{ES}(T) = \rho_{ES} \exp(T_{ES} / T)^{1/2} \quad (4.7)$$

有了這個假設，便可以著手來分析，第一步我們先從定性分析上去執行，舉個例子，以圖 4-7 中樣品 # no7 來說，90 K 到 40 K 是符合 Mott 理論，而在 10 K 以下可能是 Efros-Shklovskii 的理論，而介於 40 K 到 10 K 的溫度可能就是兩個理論的過渡區了。

我們將各樣品的電阻率取對數並對 $T^{-1/2}$ 作圖，觀察溫度比 VRH 發生的溫度更低時有沒有 $\ln \rho \propto (1/T)^{1/2}$ 的現象出現，如果有，那我們的假設就能夠成立了。

這裡有一點必須提到的是 $\ln \rho \propto (1/T)^{1/2}$ 的行為除了適用於 ES VRH 理論外，還有一個可能因素則是適用於一維(1-D)的 Mott VRH 理論[17,21]，不過這可能因素已被我們的樣品尺寸給剔除了。

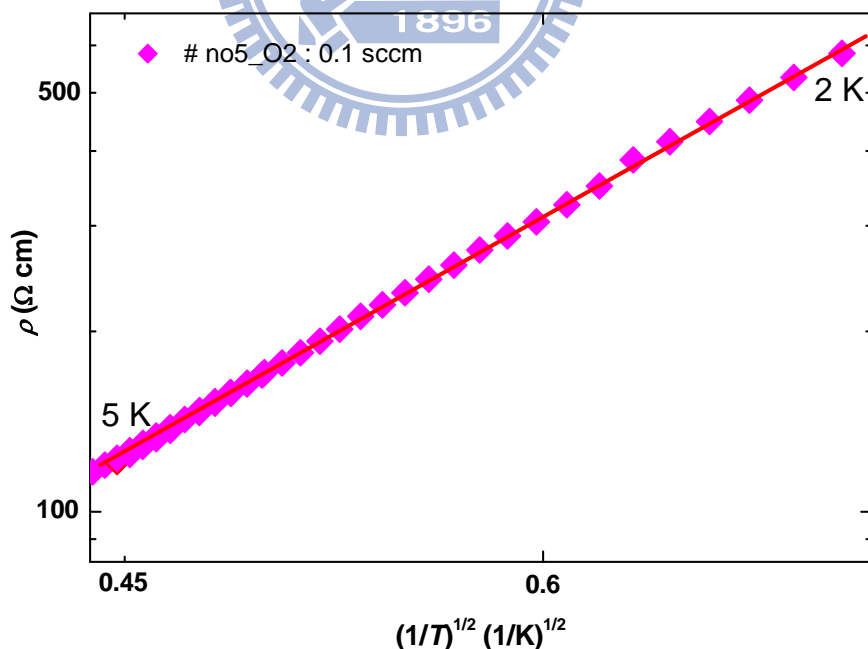


圖 4-13 # no5 樣品 5 K 到 2 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/2}$ 作圖。圖上直線為方便讀者觀察。

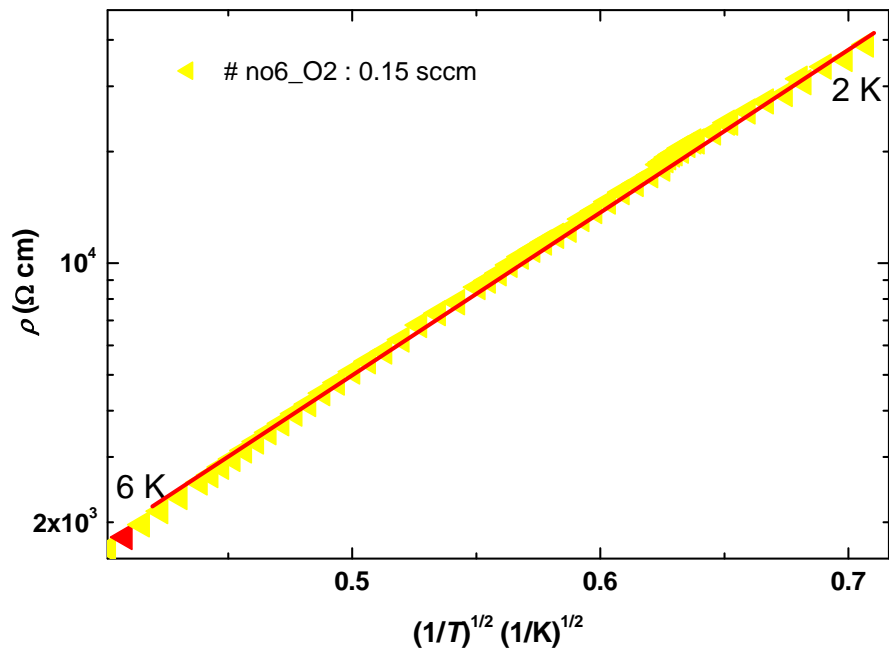


圖 4-14 # no6 樣品 6 K 到 2 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/2}$ 作圖。圖上直線為方便讀者觀察。

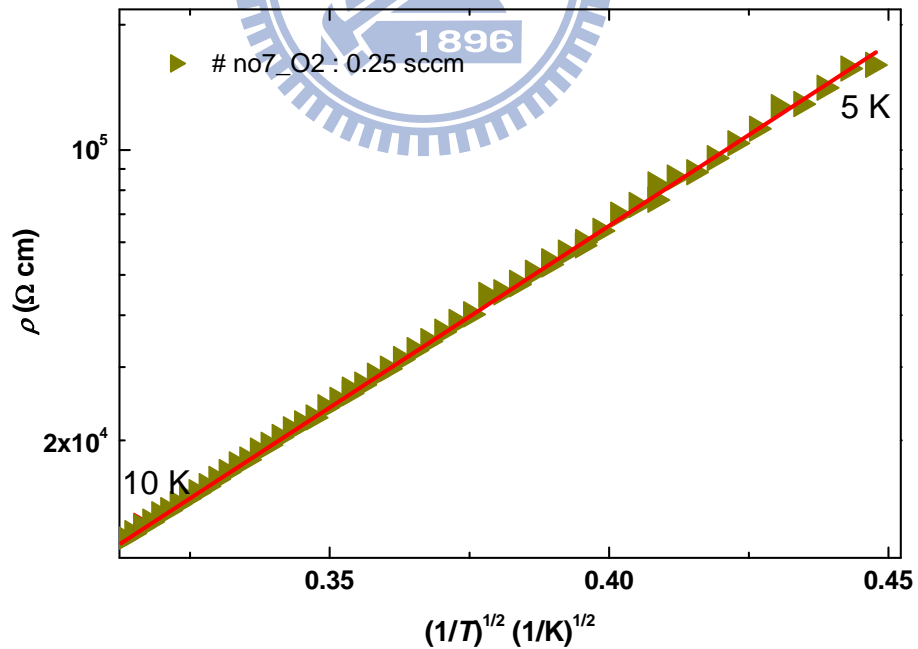


圖 4-15 # no7 樣品 10 K 到 5 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/2}$ 作圖。圖上直線為方便讀者觀察。

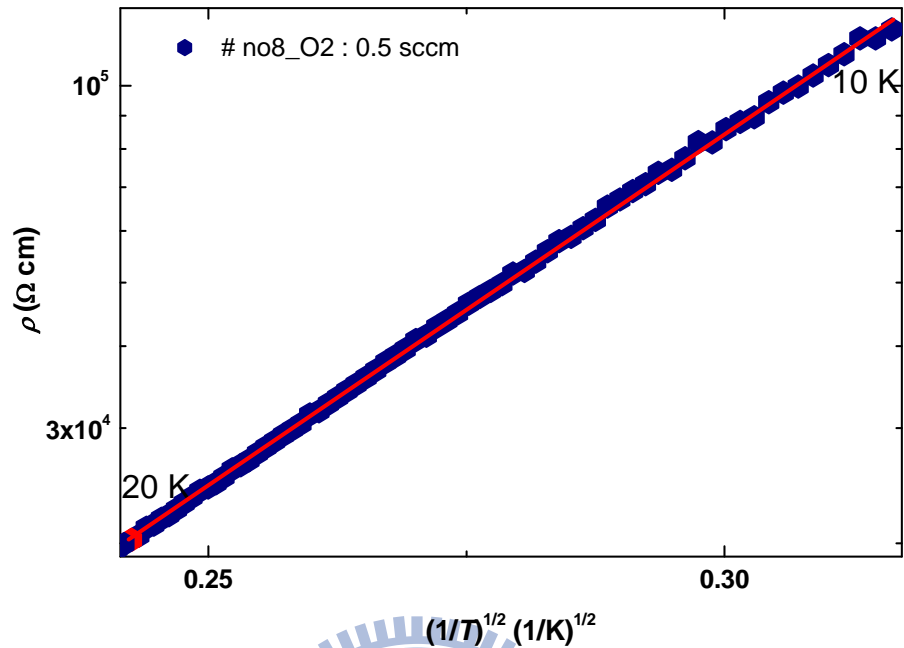


圖 4-16 #no8 樣品 20 K 到 10 K 的 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/2}$ 作圖。圖上直線為方便讀者觀察。

由圖 4-13 ~ 4-16，我們也看到明顯的線性區，這個結果跟我們的假設在 Mott VRH 區域更低溫時會存在因庫倫能隙影響而轉變成 ES VRH 的現象是非常吻合且貼切的。

接下來，我們要定量的來敘述樣品的參數。我們拿各樣品在 Mott VRH 溫度範圍的數據來做 $\sigma_M(T) = \sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 最小平方方法的 fitting，並求出我們要的 T_M 值；拿 ES VRH 溫度範圍的數據來做 $\sigma_{ES}(T) = \sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 最小平方方法的 fitting，求出 T_{ES} 值。

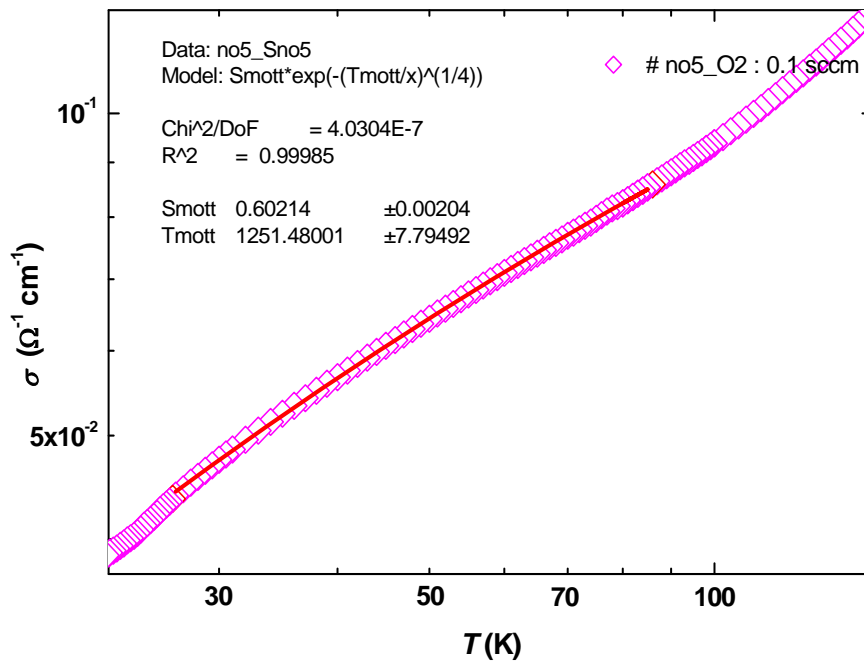


圖 4-17 # no5 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。
空心點為原始數據，實線為 fitting 線。

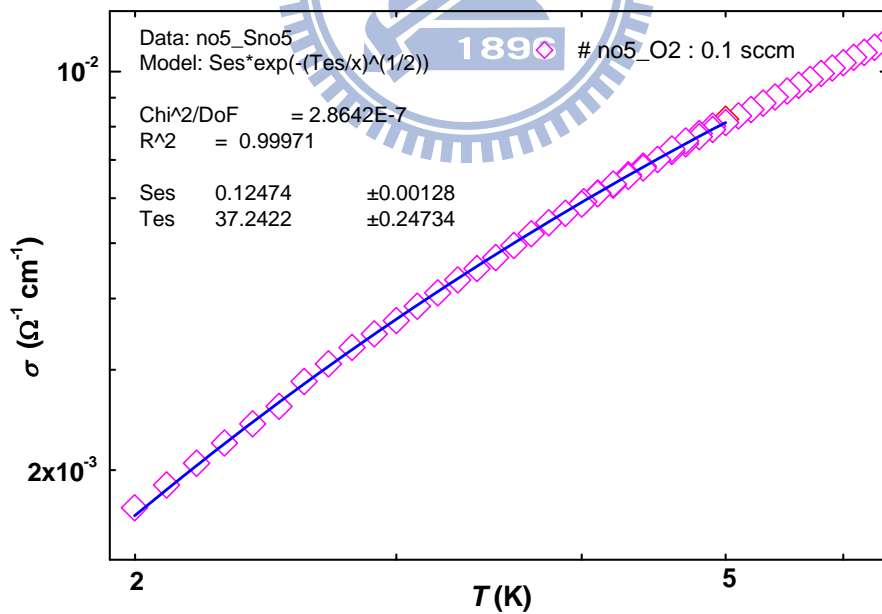


圖 4-18 # no5 原始數據和 fitted ES function 結果圖。
空心點為原始數據，實線為 fitting 線。

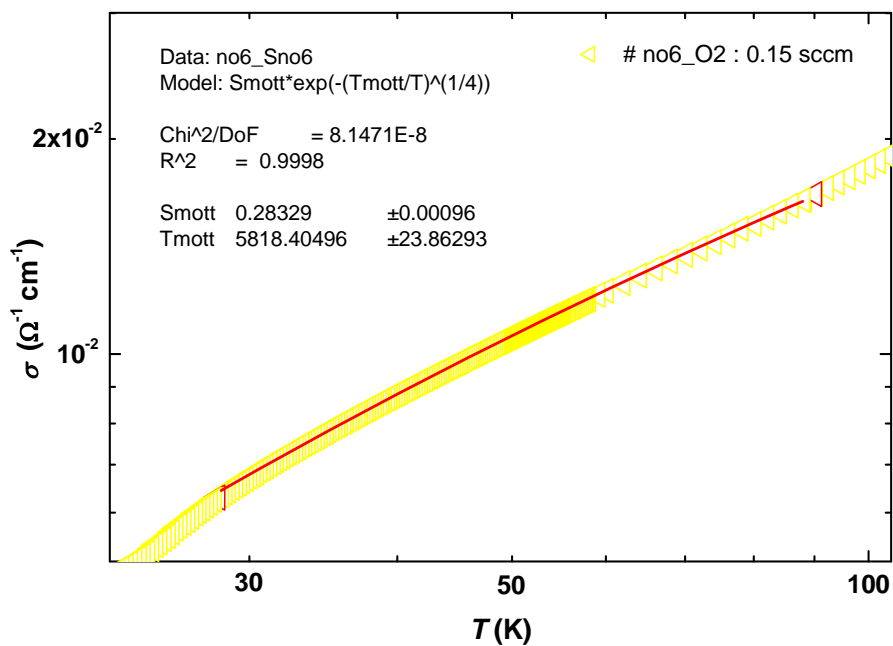


圖 4-19 # no6 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。
 空心點為原始數據，實線為 fitting 線。

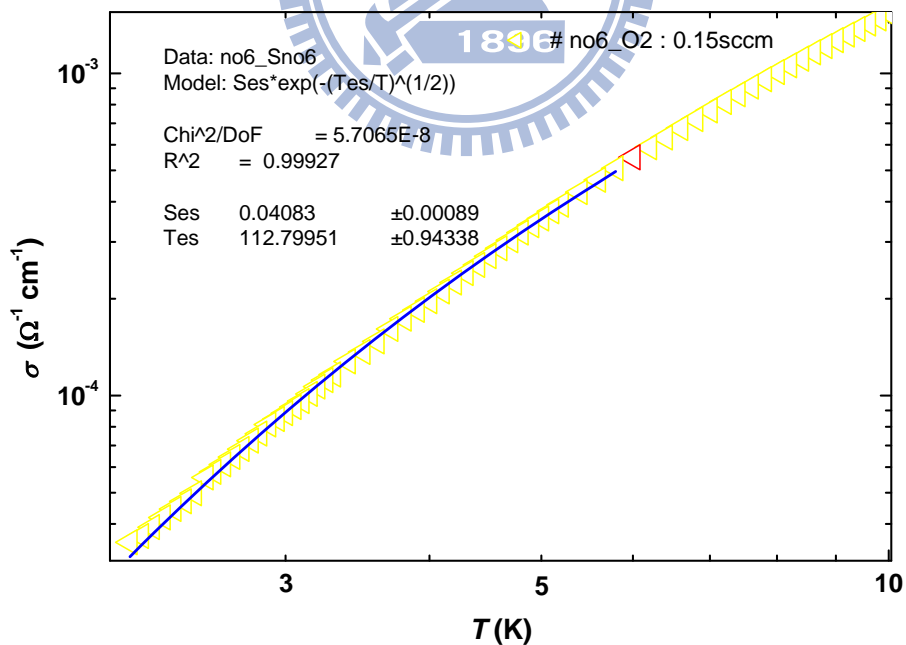


圖 4-20 # no6 原始數據和 fitted ES function 結果圖。
 空心點為原始數據，實線為 fitting 線。

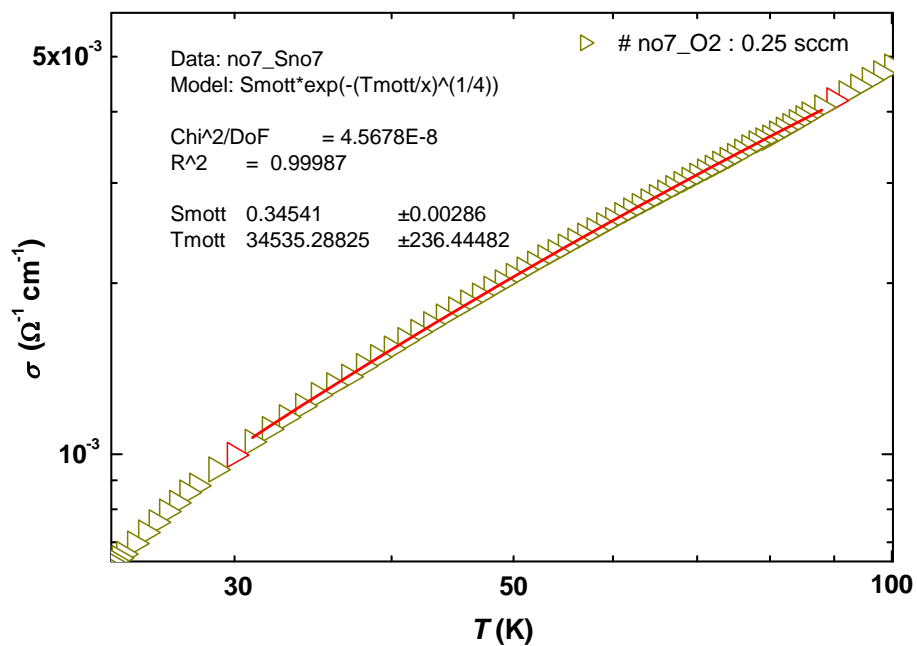


圖 4-21 # no7 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。
空心點為原始數據，實線為 fitting 線。

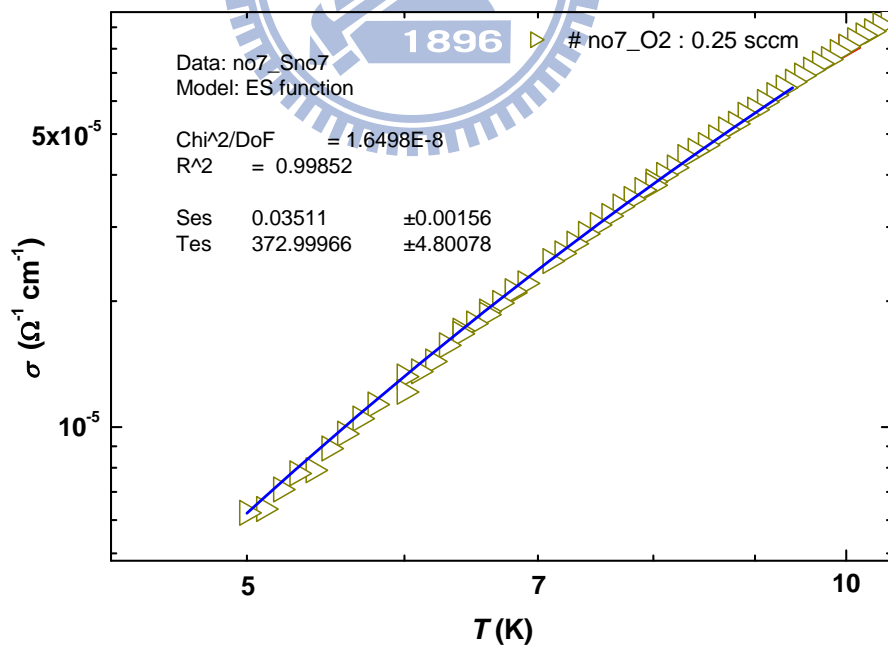


圖 4-22 # no7 原始數據和 fitted ES function 結果圖。
空心點為原始數據，實線為 fitting 線。

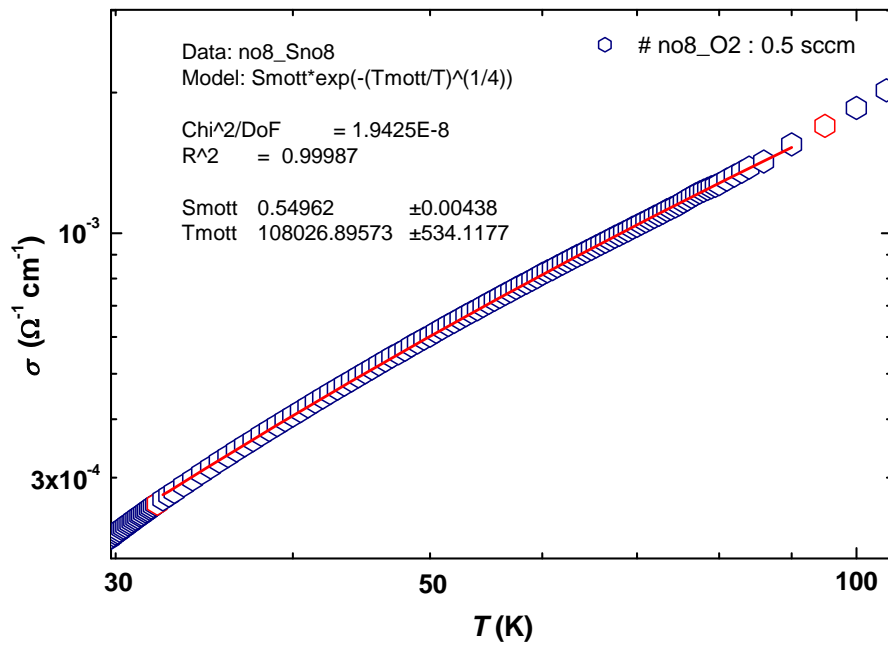


圖 4-23 # no8 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。

空心點為原始數據，實線為 fitting 線。

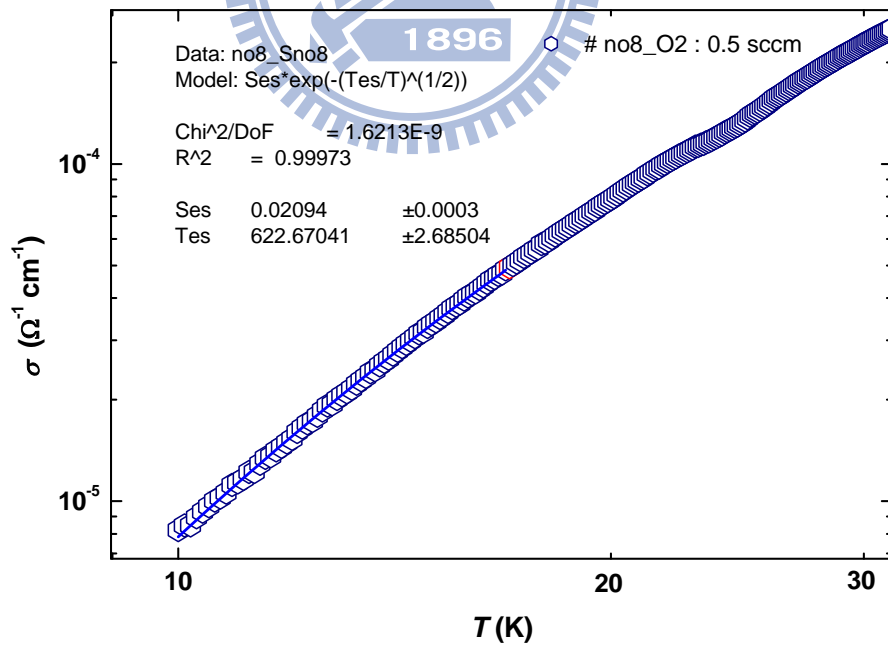


圖 4-24 # no8 原始數據和 fitted ES function 結果圖。

空心點為原始數據，實線為 fitting 線。

我們不探討編號 9 號的樣品是因為它的室溫電阻已經是 1 M Ω 左右，當溫度下降到 20 K 時，電阻已經快速變大到 T Ω 等級，因此無法量測到 20 K 以下的數據，故無法從圖上得知是否存在 Mott 過渡到 ES 區，加上大電阻量測誤差相對上本來就比較大，所以在這裡我們只將它的 T_M 值 fitting 結果秀出來給大家參考。

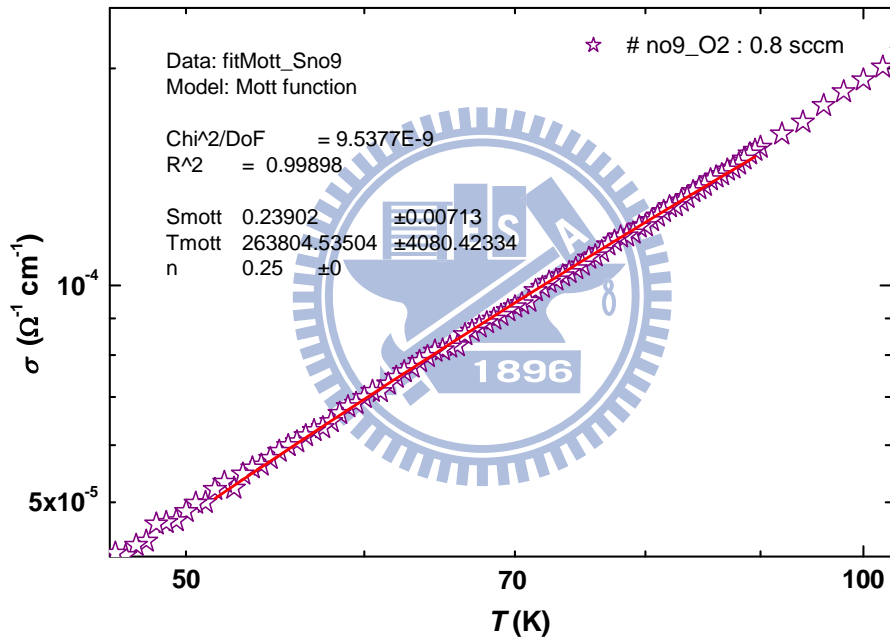


圖 4-25 # no9 原始數據和 fitted Mott function 結果圖。

空心點為原始數據，實線為 fitting 線。

由圖 4-17 ~ 4-25 可看出實驗數據跟 fitting 結果是非常吻合的。我們可以從中得到重要的實驗值 T_M 與 T_{ES} ，透過這兩個實驗值我們可以求得其它參數，如在 Mott VRH 區域中電子平均跳躍距離(average hopping distance; $\bar{R}_{hop,Mott}$)與平均跳躍能量(average hopping energy ; $\bar{W}_{hop,Mott}$)和在 ES VRH 區域中電子平均跳躍距離(average hopping distance; $\bar{R}_{hop,ES}$)與平均跳躍能量(average hopping energy ; $\bar{W}_{hop,ES}$)。

$\bar{R}_{hop,Mott}$ 和 $\bar{W}_{hop,Mott}$ 的求法在前面已經有敘述過，即式子(4.3)、(4.4)、(4.5)，我們再次假設氧化鋅的定域化長度 ξ 與有效波爾半徑 $a_B^* \approx 2 \text{ nm}$ 差不多大。因此可以計算一下 Mott VRH 區域的參數值並求出 40 K 的 $\bar{W}_{hop,Mott}$ 列於下面的表中。記住 T_M 是由原始數據去 fitting 的實驗值。

表 4-5 # no5-9 樣品 Mott VRH 區域的參數表

Sample name	O_2 flux (sccm)	$\rho(300K)$ ($\Omega \text{ cm}$)	ρ_{M0} ($\Omega \text{ cm}$)	T_M (K)	$N(E_F)$ ($J^{-1}m^{-3}$)	$\frac{\bar{R}_{hop,Mott}}{\xi}$	$\bar{W}_{hop,Mott}(40K)$ (meV)
# no5	0.1	3.23	1.66	1252	1.3×10^{47}	$2.23/T^{1/4}$	2.04
# no6	0.15	11.41	3.53	5818	2.8×10^{46}	$3.27/T^{1/4}$	2.99
# no7	0.25	26.24	2.90	34536	4.7×10^{45}	$5.11/T^{1/4}$	4.67
# no8	0.5	48.39	1.82	108027	1.5×10^{45}	$6.80/T^{1/4}$	6.21
# no9	0.8	206	4.18	263805	6.2×10^{44}	$8.50/T^{1/4}$	7.77

由理論求出 # no5 的 $N(E_F) \sim 10^{47} J^{-1}m^{-3}$ ，# no6 的 $N(E_F) \sim 10^{46} J^{-1}m^{-3}$ ，值跟 A1 組樣品是差不多的，因為 # no5 和 # no6 通氧氣流量較少，是 B 組樣品最接近 A1 組濺鍍條件，室溫電阻率也相差不大，故得到的 $N(E_F)$ 會很接近 A1 組樣品。當通過氧氣流量逐漸增加，造成氧空缺減少，施體雜質原子濃度變少，導電性就變差，得到的 $N(E_F)$ 相對上也變小許多，而由表 4-5 看來整個數據都非常一致的。

另外 ES VRH 區域中的 $\overline{R}_{hop,ES}$, $\overline{W}_{hop,ES}$ 可用下面的公式求得[19,34]：

$$\overline{R}_{hop,ES} = \frac{1}{4} \xi \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$\overline{W}_{hop,ES} = \frac{1}{2} k_B T \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

但是因為每個樣品達到 ES VRH 溫度不太一樣，所以我們分別列出每個樣品處於 ES VRH 溫區的參數，列於下面表中。

表 4-6 # no5-9 樣品 ES VRH 區域的參數表， T_{ob} 為觀察的溫度。

Sample name	ρ_{ES} (Ω cm)	T_{ES} (K)	T_{ob} (K)	$\frac{\overline{R}_{hop,ES}}{\xi}$	$\overline{W}_{hop,ES}$ (meV)
# no5	8.02	37	2	$1.52/T^{1/2}$	0.37
# no6	25.25	113	2	$2.66/T^{1/2}$	0.65
# no7	28.48	373	5	$4.83/T^{1/2}$	1.86
# no8	47.76	623	10	$6.24/T^{1/2}$	3.40

由實驗的 T_{ES} 值我們可以利用下列式子來計算樣品的 κ (the dielectric permittivity) [19]

$$T_{ES} = \frac{\beta_1 e^2}{\kappa \xi k_B} \quad (4.10)$$

β_1 : the constant ~ 2.8 。有了 κ 我們可以帶入下式求庫倫能隙的大小 Δ_{CG} [19,34]

$$\Delta_{CG} = \frac{e^3 N(E_F)^{1/2}}{\kappa^{3/2}} \quad (4.11)$$

另外由 $\overline{W}_{hop,Mott} = \overline{W}_{hop,ES}$ ，我們可以簡單的求出這兩個機制的轉變溫度 T_{cross} ：

$$T_{cross} = 16 \frac{T_{ES}^2}{T_M} \quad (4.12)$$

表 4-7 # no5-9 樣品的實驗值與理論值

ZnO		assume	Experimental results			Theoretical results					
Sample number	oxygen flux (sccm)	ξ (nm)	T_M (K)	T_{ES} (K)	T_{cross} (K)	T_{cross} (K)	\overline{W}_{Mott} (meV)	Δ_{CG} (meV)	\overline{W}_{ES} (meV)	$\frac{\overline{R}_{hop,Mott}}{\xi}$	$\frac{\overline{R}_{hop,ES}}{\xi}$
# no5	0.1	2	1252	37	26 ~ 5	17	2.04	0.50	0.37	2.23/ $T^{1/4}$	1.52/ $T^{1/2}$
# no6	0.15	2	5812	113	28 ~ 6	35	2.99	1.22	0.65	3.27/ $T^{1/4}$	2.66/ $T^{1/2}$
# no7	0.25	2	34536	373	32 ~ 20	64	4.67	3.02	1.86	5.11/ $T^{1/4}$	4.83/ $T^{1/2}$
# no8	0.5	2	108027	623	40 ~ 27	57	6.21	3.68	3.40	6.80/ $T^{1/4}$	6.24/ $T^{1/2}$
# no9	0.8	2	263805	-	-	-	7.77	-	-	8.50/ $T^{1/4}$	-

越接近絕緣邊的氧化鋅薄膜擁有較大的 T_{Mott} , T_{ES} 和庫倫能隙 Δ_{CG} , 這在其它材料的文獻中也有提到[34], 另外樣品 # no5 ~ 9 的 $\frac{\overline{R}_{hop,Mott}}{\xi}$ 和 $\frac{\overline{R}_{hop,ES}}{\xi}$ 均大於 1, 都有遵守 hopping 規範。而所有 $\overline{W}_{hop,Mott} > \Delta_{CG} > \overline{W}_{hop,ES}$ 的確跟 hopping conduction 導入 Goulomb gap 的理論沒有任何抵觸的地方。

另外 # no5 和 # no6 的 T_{cross} 理論值和實驗值是非常接近的, 但 # no7 和 # no8 的 T_{cross} 理論值跟實驗值的差異除了可能來自於大電阻實驗量測的誤差外還有一個可能原因就是理論上 Mott VRH 和 ES VRH 的公式是 $\sigma_M(T) = \sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 和 $\sigma_{ES}(T) = \sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$, 但是實際上實驗的結果次方的係數不會剛好是 1/4 和 1/2, 這就會造成用這兩個公式下去 fitting 的 T_M 與 T_{ES} 值也會有理論誤差, 且這在電阻高的樣品更容易出現此種情況。

接下來, 我們把實驗參數各別代入方程式 $\sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 和 $\sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 並跟原始數據比較, 可以看出氧化鋅薄膜在低於 100 K 以下由 Mott VRH 過渡到 ES VRH 的溫度區域。

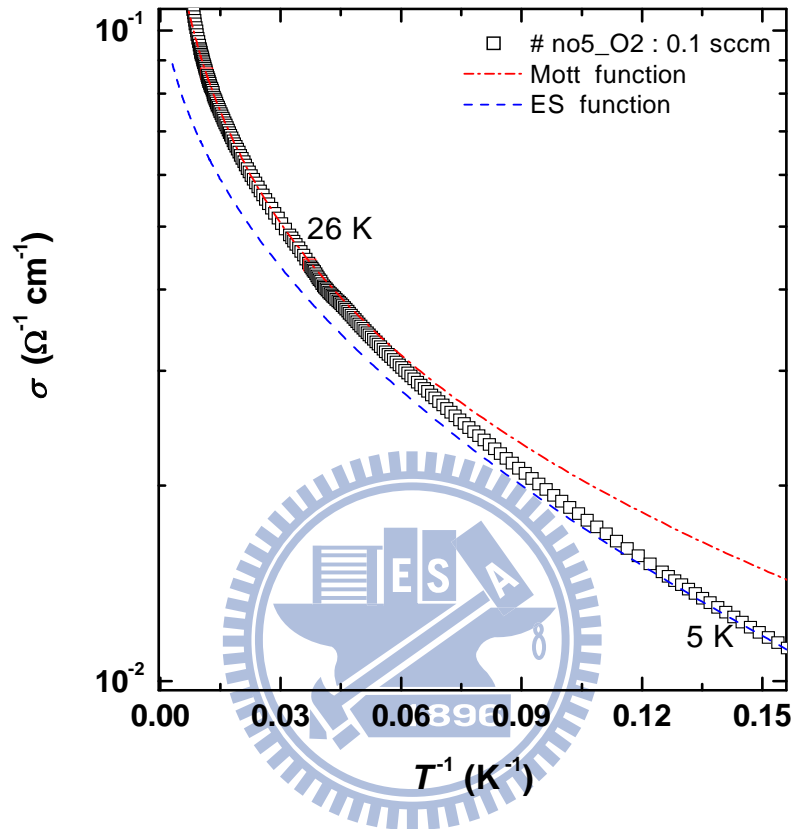


圖 4-26 # no5 Mott 轉 ES 的 crossover 圖。空心點為原始數據，dash-dotted line 是用表 4-5 參數代入方程式 $\sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 結果；dashed line 是用表 4-6 參數代入方程式 $\sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 得到的結果。

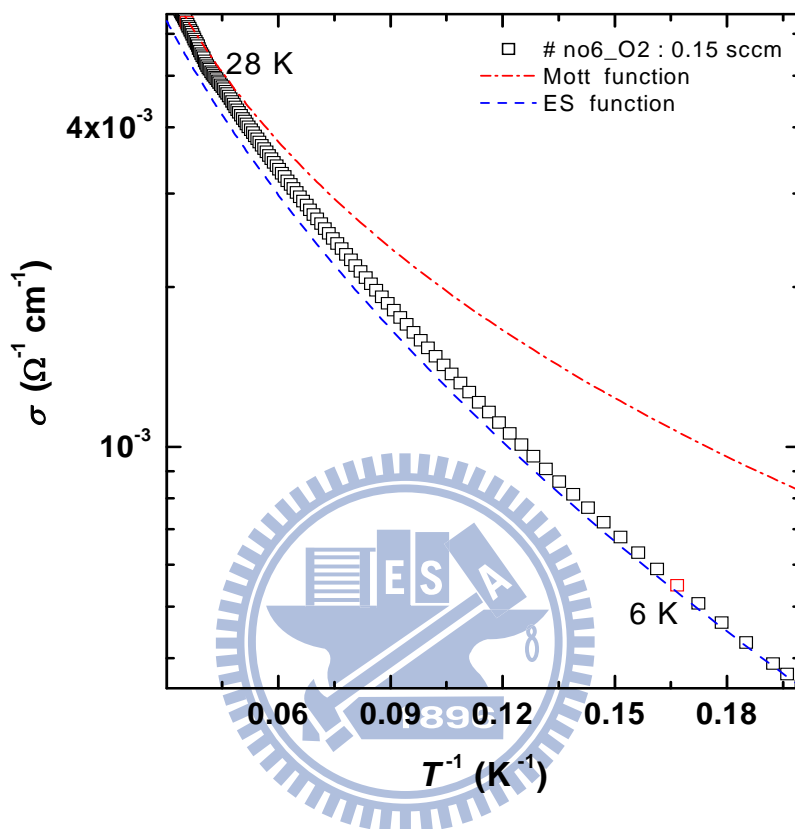


圖 4-27 # no6 Mott 轉 ES 的 crossover 圖。空心點為原始數據，dash-dotted line 是用表 4-5 參數代入方程式 $\sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 結果；dashed line 是用表 4-6 參數代入方程式 $\sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 得到的結果。

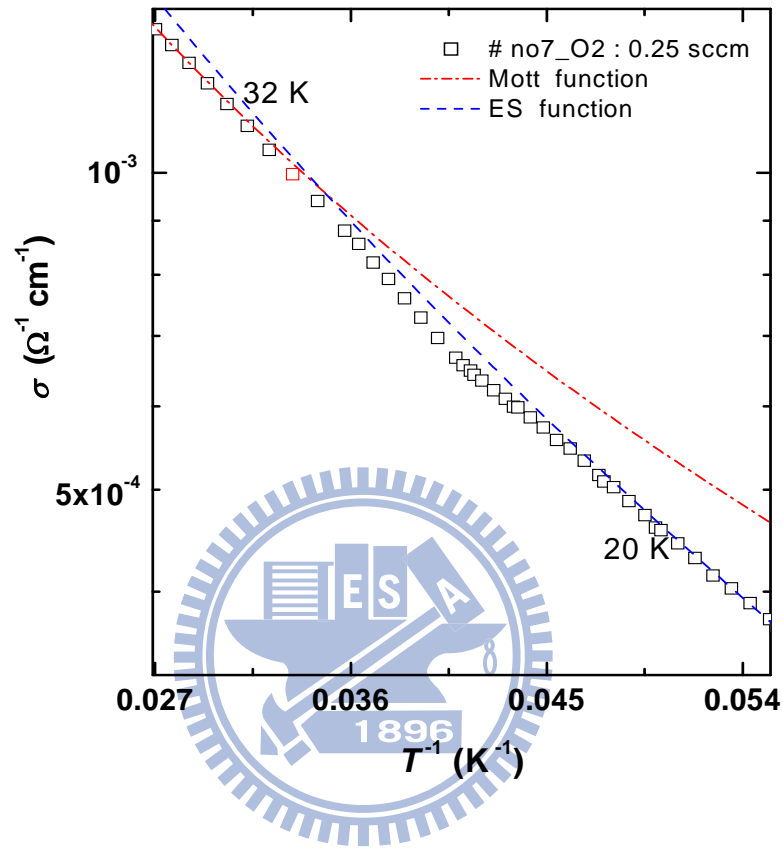


圖 4-28 # no7 Mott 轉 ES 的 crossover 圖。空心點為原始數據，dash-dotted line 是用表 4-5 參數代入方程式 $\sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 結果；dashed line 是用表 4-6 參數代入方程式 $\sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 得到的結果。

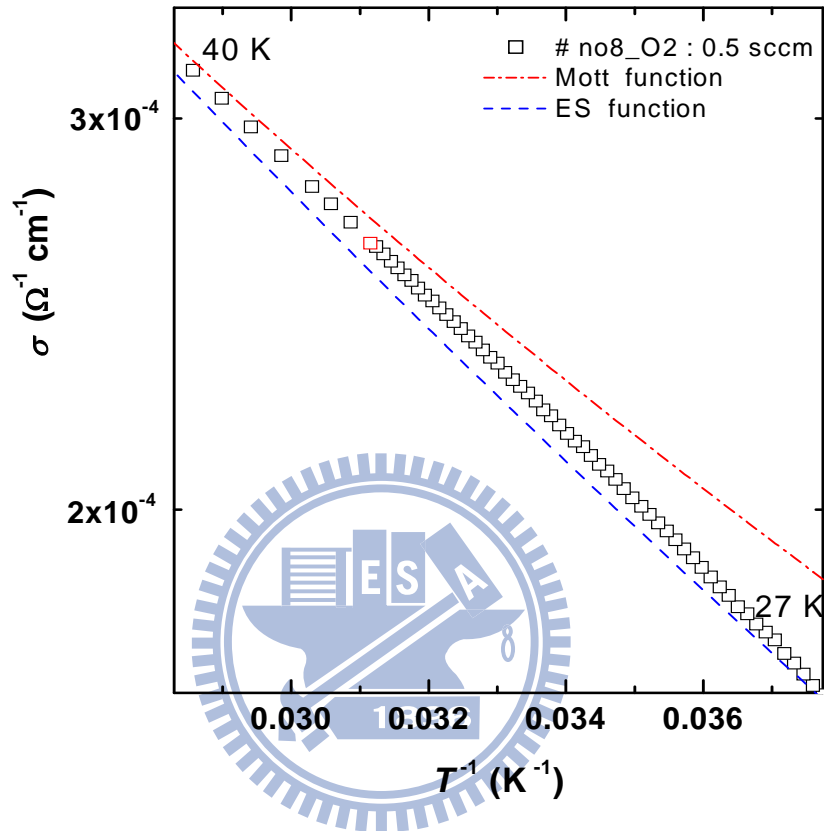


圖 4-29 # no8 Mott 轉 ES 的 crossover 圖。空心點為原始數據，dash-dotted line 是用表 4-5 參數代入方程式 $\sigma_{M0} \exp[-(T_M / T)^{1/4}]$ 結果；dashed line 是用表 4-6 參數代入方程式 $\sigma_{ES} \exp[-(T_{ES} / T)^{1/2}]$ 得到的結果。

我們在 # no5 ~ 9 的樣品中都有看到當溫度低於 100 K 時有電子跳躍傳導的機制，

但在 # no1 和 # no3 樣品中卻沒有出現，這其實是可以解釋的，因為 # no1 和 # no3 的 $\frac{\rho(1.5\text{ K})}{\rho(300\text{ K})} < 10$ ，這個比值小於 10 表示這兩個樣品已經非常接近金屬-絕緣轉變 (metal-insulator transition)[35]，故由 $\ln\rho$ vs $T^{-1/4}$ 圖也沒有明顯線性線段，則定性說明了沒有發生 VRH。

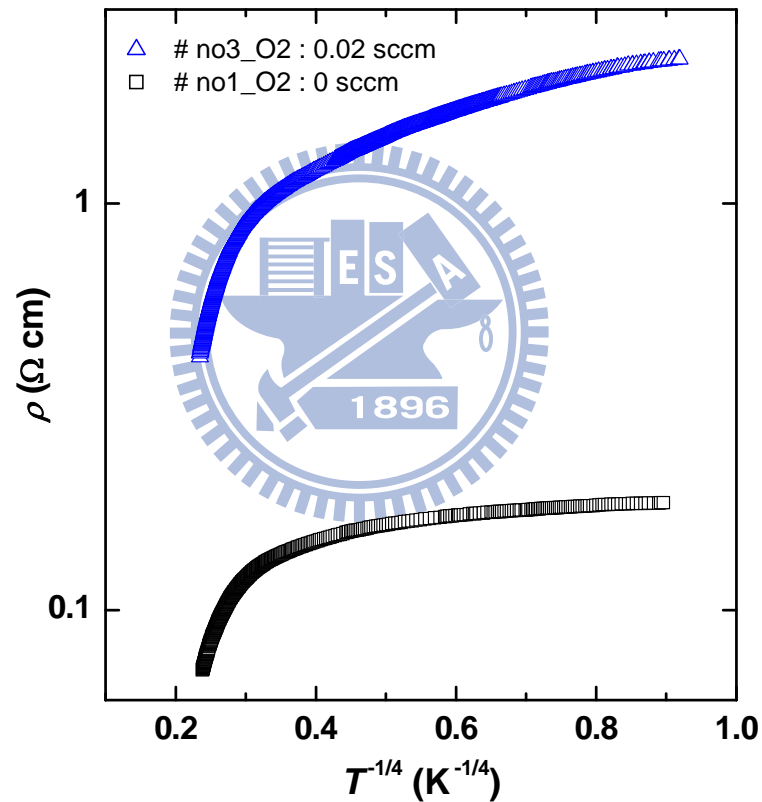


圖 4-30 樣品 # no1 與 # no3 從 300K 到 1.5 K 的 $\ln\rho$ 對 $T^{-1/4}$ 圖形。

最後，我們來回顧一下我們所做的事情，我們將氧化鋅薄膜分為 A 和 B 兩類，兩類樣品是不同時間 rf 濺鍍製作的樣品。濺鍍條件也些微不同。A 類由濺鍍過程通過氣體不同再細分 A1 組 (包含 argon-1、argon-2、argon-3 三個樣品) 和 A2 組 (oxygen-1 一個樣品) 兩組。B 類則由濺鍍時通過氧氣流量的低到高來分 # no1、# no3 與 # no5~9 共 7 個樣品。利用四點量測技術量測這 11 片從 300 K 到低溫 2 K 的電阻率，並對 A 類與 B 類作個別討論和分析。

其中 A 類的 argon-1、argon-2、argon-3 三樣品由 $\ln\rho$ vs $T^{-1/4}$ 圖定性看出在 100 K 以下有 Mott 的 Variable range hopping 傳導現象，並在 hopping 發生的溫度區間利用最小平方法去 fitting 出 Mott VRH 提到的 T_M 值，由實驗數據 T_M 值帶入理論公式將其餘參數求出列於表中給大家參考。而 oxygen-1 因為濺鍍通氧氣的關係，造成樣品電阻值過大而無法順利利用四點量測到低溫，故無法得知是否存在著 VRH 區域。

B 類樣品則在電阻率變化比較大的 # no5~9 由 $\ln\rho$ vs $T^{-1/4}$ 圖發現 100 K 以下還是有 Mott VRH 區，但是隨著溫度持續降低，則會發生由 Mott VRH 過渡到 ES VRH 的機制， $\ln\rho$ 也從原本正比於 $T^{-1/4}$ (Mott VRH) 轉變成正比於 $T^{-1/2}$ 。利用最小平方法去 fitting 這兩個機制所對應到的溫區，求出 T_M 與 T_{ES} 兩個實驗值，再透過理論計算求出 Mott 和 ES 的參數，得到的結果有符合 VRH 規範，也有規律性。

A 類的 argon-3 與 B 類的 # no1、# no3 都因為太接近金屬-絕緣轉變區而在溫度低於 100 K 時不是所得 T_M 太小，不然就是根本看不到 VRH 電阻率對溫度該有的關係圖。另外所有樣品在溫度介於 300 K 到 100 K 內，我們也曾經試著用 thermally activated band conduction 的公式 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ 來 fit 300 K 到 100 K 的數據，但是都無法描述的很好。相信如果我們能將量測溫度範圍拉的更高溫，就能更清楚這段溫區的機制了。

五、 結論

我們認為在射頻濺鍍沈積的氧化鋅薄膜中，室溫電阻率會隨濺鍍過程通過氧氣流量的增加而變大，而在低於 100 K 溫度以下的導電機制最主要是由變程跳躍(VRH)導電機制所主導，且在我們的樣品中並無觀察到最近鄰跳躍(NNH)行為。除此之外，在濺鍍時有通氧氣流量的氧化鋅薄膜，且比較靠近絕緣端的樣品，低溫下的導電程序是由兩種理論構成，即溫度比較高的 Mott VRH 和溫度比較低的 ES VRH，而介於兩個溫度區間則存在著一段兩個機制的過渡區。另外，不管在純氫氣或氧氣和氫氣的混合氣體濺鍍出來的氧化鋅薄膜在比較靠近金屬絕緣轉變的樣品中，則不適用於 VRH 理論敘述或者沒有觀察到 VRH 導電的機制。



參考文獻

- [1] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. /v/22
Subvolume a. Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-IV Compound,
Berlin: /Springer-Verlag,/1987
- [2] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, T. Yao, D. C. Look, Appl. Phys. Lett, **77**,
3761 (2000)
- [3] J. Han, M. Shen, W. Cao, A. M. R. Senos, P. Q. Mantas, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 67.
- [4] Y. Natsume, H. Sakata, Thin Solid Films 372 (2000) 30
- [5] S. Bandyopadhyay, G. K. Paul, R. Roy, S. K. Sen, Mater. Chem. Phys. 74 (2002) 83.
- [6] Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Z. Lin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, H.
Koinuma, J. Appl. Phys. 90 (2001) 4246.
- [7] O. D. Jayakumar, I. K. Gopalakrishnan, S. K. Kulshreshtha, J. Mater. Chem. 15 (2005)
3541.
- [8] Peter Schroer, et al., Phys. Rev. B **47**, 6971 (1993)
- [9] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, Solid State Commun., **99**, 837 (1996)
- [10] R. L. Hoffman et al., App. Phys. Lett, **82**, 733 (2003)
- [11] X. L. Wang, J. Song, Science **312**, 242 (2006)
- [12] S. Ezhilvalavan, T, R, N, Kutty, Appl. Phys. Lett, **69**, 3540 (1996)
- [13] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Superlattices and
Microstructure, **34**, 3-32 (2003)
- [14] D. Florescu, L. G. Mourouk, F. H. Pollack, D. C. Look, G. Cantwell, X. Li, J. Appl. Phys.
91, 890 (2002)
- [15] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 2005)
- [16] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices* (McGraw-Hill, 3rd, 2002)
- [17] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed.,

(Clarendon Press, Oxford, 1979).

- [18] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, 2nd, 1981)
- [19] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *J. Phys. C* **8**, 249 (1975)
- [20] J. Blakemore, *Semiconductor Statistics*, (Pergamon, New York 1962)
- [21] V. F. Gantmarkher, *Electrons and Disorder in Solids*, (Clarendon Press, Oxford, 2005).
- [22] 閻守勝 編著, 倪澤恩 效定, 五南出版社 “固態物理概論” (2006)
- [23] 陳建翔, “聚苯胺奈米纖維之導電特性研究”, 國立交通大學電子物理研究所碩士論文。
- [24] 沈豐傑, “銅鍍合金厚膜中電子-電子交互作用導致之量子傳輸現象之研究”, 國立交通大學物理研究所碩士論文。
- [25] 王兆圻, “氧化鈦奈米線的電性傳輸”, 國立交通大學電子物理研究所碩士論文。
- [26] 林伯聰, “二維氧化銦之非彈性電子散色時間及量子干涉傳輸現象之研究”, 國立交通大學物理研究所碩士論文。
- [27] P. C. Chang and J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 212113 (2009)
- [28] R. Kumar and N. Khare, *Thin Solid Films* **516**, 1302 (2008)
- [29] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H. Yanagide, *J. Appl. Phys.* **72**, 4203 (1992)
- [30] T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi and T. Ohgaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3682 (1999)
- [31] S. Lany and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **72**, 035215 (2005)
- [32] S. P. Chiu, Y. H. Lin and J. J. Lin, *Nanotechnology* **20**, 015203 (2009)
- [33] Massey, J. G. and Lee, M. (1995). *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4266
- [34] R. Rosenbaum, *Phys. Rev. B*, **44**, 8 (1991)
- [35] C. O. Yoon, Reghu M, D. Moses, A. J. Heeger, Y. Cao, T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *Synthetic Metals*, **75**, 229-239, (1995)