

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

氧化鋅薄膜和單晶導電機制之研究

Electrical conduction mechanisms of ZnO
films and single crystals

研究生:連健期

指導教授:林志忠教授

中華民國九十九年七月

氧化鋅薄膜和單晶導電機制之研究

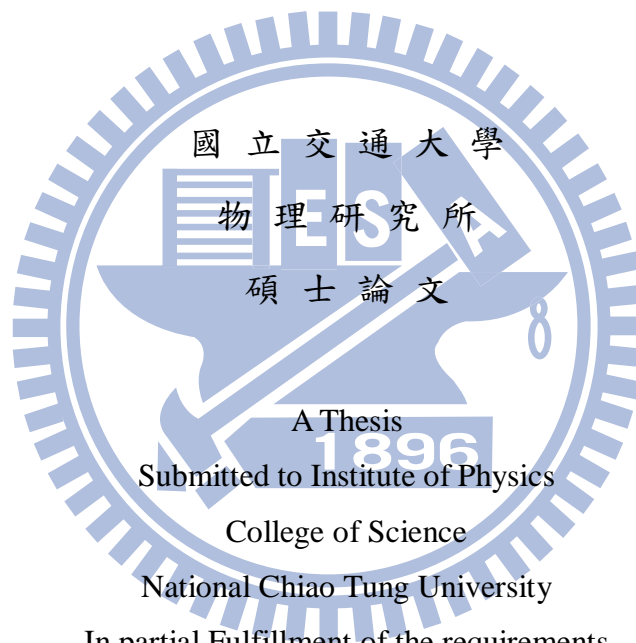
Electrical conduction mechanisms of ZnO
films and single crystals

研究生：連健期

Student : Lien-Chien Chi

指導教授：林志忠

Advisor : Juhn-Jong Lin



In partial Fulfillment of the requirements

for the Degree of

Master

In

Physics

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

氧化鋅薄膜和單晶導電機制之研究

學生:連健期

指導教授:林志忠 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

氧化鋅的導電機制一直是令人相當好奇的課題，儘管從 1930 年代就已有相關的討論，讓人驚訝的是，直到現在都還沒有能讓大家滿意的物理圖像。本研究藉由量測單晶和薄膜氧化鋅電阻率隨溫度的變化，充分地探討在大範圍的溫區中氧化鋅所發生的各種導電過程，使我們對氧化鋅導電機制有深刻的了解。

本實驗以四點量測的方式得到單晶氧化鋅電阻率跟溫度的關係，由結果我們找到深層和淺層的雜質能階，兩者均以受熱激發的方式對導電帶提供導電電子，且分別在不同的溫區主導著導電機制。由真空高溫退火前後的數據確認了氧空缺為淺層雜質之一。

其次對一系列在氫氣、氧氣比例不同的環境中所濺鍍出來的薄膜樣品進行直流電阻的四點量測，並和單晶的結果作比較。我們發現溫度在 498 K-100 K 時，薄膜的導電機制除了深層和淺層的雜質能階外，近程跳躍導電會在較低溫時主導著導電機制。

分析 100 K 以下的實驗結果可以知道 Mott 變程跳躍機制主導著電導率的行為趨勢，利用特徵溫度便可知平均跳躍能量與距離，最後將受熱激發導電和近程跳躍機制的熱激發能與 Mott 變程跳躍的平均跳躍能量作比較與分析。

Electrical conduction mechanisms of ZnO films and single crystals

Student : Chien-Chi Lien

Advisor : Prof. Juhn-Jong Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

Abstract

The electrical conduction mechanisms of ZnO makes people curious for many years . Although there has been some researches since 1930's , but the comprehension in electrical properties of ZnO nowadays is still not complete . In this thesis , we exhibit the conduction processes of ZnO between 498 K-10 K .

We use four probes measurement to get $\rho(T)$ of single crystal ZnO . The deep and shallow donor levels are verified in band structure , and each of them leading the conduction process in different temperature region upon 100 K . Both of them affect the total conductivity by thermally activation conduction . Comparing data with the results after vacuum annealing , we affirm oxygen vacancy to be one kind of shallow donors in ZnO .

we found that thermally activation conduction caused by deep and shallow donor levels are the major conduction processes in higher temperature region between 498 K-100 K and nearest neighbor hopping (NNH) dominates the conductivity of films slight upon 100 K after performing four probes measurement on a series of ZnO films deposited by rf sputtering in mixture of argon and oxygen atmosphere .

Mott variable range hopping conduction (Mott VRH) occurs in films when temperature is below 100K . By using characteristic temperature T_M , we can calculate

the average hopping energy and distance . Finally we compare the activation energy of the two donor levels and NNH process with the average hopping energy of Mott VRH .



誌謝

很感謝林志忠老師提供我研究的機會和一個自由開放的研究環境，使我們在分析上可由各個不同的角度去嘗試。而老師積極的研究態度，也深深影響著我，在跟老師的討論中，更讓我學習到實驗上該有的嚴謹態度。

感謝天津大學李志青老師和他的學生李志新所提供的樣品。感謝輔仁大學吳至原老師時常地關心我並給予我指教。也感謝許鈺宗老師、孟心飛老師擔任我的口試委員，並提供我寶貴的意見，讓我的研究能更加的完整。

感謝邱劭斌、賴祐仁兩位學長在實驗上和我經驗的分享，和你們的討論，能讓我再一次的檢視自己研究上的一些想法，兩位對我來說像大哥也像朋友，陪我度過一段充實又愉快的研究生生活。

感謝許耀文和蔡林宗，與你們互相砥礪切磋的時光，讓我在實驗室並不孤單。也感謝Tra為實驗室增添不少趣味，也祝福你今後一切順利。也很感謝學弟妹楊秉諭、游凱復、陳朝俊、林佩蓉，你們幫了實驗室不少的忙，讓我們能更專注的在自己的研究上。

謝謝爸爸、媽媽還有阿姨對我的關心照顧和支持，讓我能對自己有興趣的事全力以赴。

在實驗室的這段時光，回過頭來看是十分充實的，而與各成員相處則是非常愉快的，我會好好珍惜在實驗室生活的這段回憶。也祝福林老師與學長、學弟能一切順利成功。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iv
目錄	v
表目錄	vi
圖目錄	vii
一、	緒論.....	1
二、	基本理論.....	2
2-1	氧化鋅簡介.....	2
2-2	雜質能階.....	4
2-3	半導體高溫導電機制.....	7
2-4	半導體低溫導電機制.....	8
三、	實驗方法.....	13
3-1	四點量測.....	13
3-2	封閉循環至冷機降溫原理.....	14
3-3	實驗流程.....	14
四、	實驗結果分析與討論.....	17
4-1	單晶氧化鋅塊材(bulk).....	17
4-1-1	樣品資訊與原始實驗數據.....	17
4-1-2	單晶氧化鋅實驗數據分析討論.....	18
4-2	氧化鋅薄膜(ZnO films).....	25
4-2-1	樣品資訊與原始實驗數據.....	25
4-2-2	498 K-100 K.....	26
4-2-3	100 K以下.....	41
	100 K至26 K.....	45
	26 K至10 K.....	56
五、	結論.....	61
參考文獻	62

表目錄

表 2-1	氧化鋅的一些基本性質	3
表 4-1	單晶氧化鋅塊材的樣品資訊	17
表 4-2	擬合單晶氧化鋅電導率所得各項參數值	21
表 4-3	薄膜樣品的基本條件	25
表 4-4	擬合所得各樣品的參數值	34
表 4-5	薄膜樣品關於 Mott VRH 的各項參數值，氧通量為真空高溫退火前數值， $\overline{W}_{hop,Mott}$ 為溫度 40K 時的數值	53
表 4-6	薄膜樣品熱激發能和平均跳躍能量比較， $\overline{W}_{hop,Mott}$ 為溫度 40K 時的數值，氧通量為真空高溫退火前數值	53
表 4-7	真空退火前後的 $\overline{W}_{hop,Mott}$ (40K) 值	54
表 4-8	直接擬合的參數值 T_M 和根據此理論所得的 T'_M 比較	59



圖目錄

圖 2-1	氧化鋅六方晶系 wurtzite 結構圖.....	2
圖 2-2	閃鋅礦結構圖.....	2
圖 2-3	在單晶矽中參雜磷的二維示意圖.....	5
圖 2-4	施體雜質能階在能帶結構的位置圖.....	6
圖 2-5	雜質被游離的情況.....	6
圖 2-6	低參雜半導體 $\ln p-T^{-1}$ 關係圖.....	8
圖 2-7	Mott VRH 的示意圖.....	12
圖 2-8	ES VRH 的示意圖.....	12
圖 3-1	四點量測法示意圖.....	13
圖 3-2	封閉循環致冷機系統的示意圖.....	15
圖 3-3	冷頭(cold head)裝置示意圖.....	15
圖 3-4	封閉循環至冷機的裝置示意圖.....	16
圖 4-1	單晶氧化鋅的 $\rho-T$	17
圖 4-2	單晶氧化鋅的在 498K-100K 的 $\sigma-T^{-1}$ 圖.....	20
圖 4-3	單晶氧化鋅之電導率在 498K-100K 的擬合結果圖，黑色實心點為原始數據，紅線為擬合線.....	20
圖 4-4	單晶氧化鋅電導率在兩機制間轉變的示意圖。深綠線是表示將表 4-2 參數帶入 $\sigma_1 \exp(\frac{-E_1}{kT})$ 的結果，淺綠線是表示將表 4-2 參數帶入 $\sigma_2 \exp(\frac{-E_2}{kT})$ 的結果。紅線是直接擬合的結果.....	21
圖 4-5	一般半導體(左圖)與本實驗所量測到單晶氧化鋅(右圖)的電阻率隨溫度的表現.....	22
圖 4-6	前後兩次量測到電阻率的差異，在溫度約 300K-100K 兩者電阻率的差異明顯比 498K-300K 來的大.....	24
圖 4-7	所有薄膜樣品在 498K-10K 的 $\rho-T$ 圖.....	26
圖 4-8	樣品 no9 的 $\ln p-T^{-1}$ 圖。黑色實心線為原始 data，紅色線為擬合線.....	27
圖 4-9	樣品 no8 的 $\ln p-T^{-1}$ 圖。紅色實心線為原始 data，綠色線為擬合線.....	28
圖 4-10	樣品 no7 的 $\ln p-T^{-1}$ 圖。綠色實心線為原始 data，黑色線為擬合線.....	28
圖 4-11	樣品 no6 的 $\ln p-T^{-1}$ 圖。藍色實心線為原始 data，粉紅色線為擬合線.....	29
圖 4-12	樣品 no5 的 $\ln p-T^{-1}$ 圖。藍色實心線為原始 data，紅色線為擬合線.....	29
圖 4-13	樣品 no3 的 $\ln p-T^{-1}$ 圖。粉紅色實心線為原始 data，黑色線為擬合線.....	30

圖 4-14	no9 實驗數據與擬合的結果，黑色實心線為原始 data，紅色線為擬合線.....	31
圖 4-15	no8 實驗數據與擬合的結果，紅色實心線為原始 data，藍色線為擬合線.....	31
圖 4-16	no7 實驗數據與擬合的結果，綠色實心線為原始 data，紅色線為擬合線.....	32
圖 4-17	no6 實驗數據與擬合的結果，藍色實心線為原始 data，紅色線為擬合線.....	32
圖 4-18	no5 實驗數據與擬合的結果，藍色實心線為原始 data，紅色線為擬合線.....	33
圖 4-19	no3 實驗數據與擬合的結果，粉紅色實心線為原始 data，紫色線為擬合線.....	33
圖 4-20	單晶氧化鋅和薄膜的 $\ln \rho - 1/T$ 行為比較.....	35
圖 4-21	樣品 no3 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-3 的參數帶入 $\sigma_3 \exp(\frac{-E_3}{kT})$ ，藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp(\frac{-E_2}{kT})$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp(\frac{-E_1}{kT})$	36
圖 4-22	樣品 no5 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-3 的參數帶入 $\sigma_3 \exp(\frac{-E_3}{kT})$ ，藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp(\frac{-E_2}{kT})$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp(\frac{-E_1}{kT})$	37
圖 4-23	樣品 no6 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-3 的參數帶入 $\sigma_3 \exp(\frac{-E_3}{kT})$ ，藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp(\frac{-E_2}{kT})$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp(\frac{-E_1}{kT})$	37
圖 4-24	樣品 no7 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-3 的參數帶入 $\sigma_3 \exp(\frac{-E_3}{kT})$ ，藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp(\frac{-E_2}{kT})$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp(\frac{-E_1}{kT})$	38

圖 4-25	樣品 no8 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-3 的參數帶入 $\sigma_3 \exp(\frac{-E_3}{kT})$ ，藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp(\frac{-E_2}{kT})$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp(\frac{-E_1}{kT})$	38
圖 4-26	樣品 no9 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-3 的參數帶入 $\sigma_3 \exp(\frac{-E_3}{kT})$ ，藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp(\frac{-E_2}{kT})$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp(\frac{-E_1}{kT})$	39
圖 4-27	$\ln\sigma$ 對 T^{-1} 在 100 K 以下並沒有明顯的線性區域.....	40
圖 4-28	氧化鋅薄膜在 100 K 到 10K 的 ρ - T 圖.....	41
圖 4-29	氧化鋅薄膜在 100 K 以下的 $\ln\sigma$ - T^{-1} 圖.....	43
圖 4-30	氧化鋅薄膜在 100 K 以下的 $\ln\sigma$ - $T^{-1/2}$ 圖.....	43
圖 4-31	氧化鋅薄膜在 100 K-26 K 的 $\ln\sigma$ - $T^{-1/4}$ 圖.....	44
圖 4-32	no9 在 100 K-29.5 K 的 $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$ 圖.....	45
圖 4-33	no8 在 90 K-30 K 的 $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$ 圖.....	46
圖 4-34	no7 在 100 K-36 K 的 $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$ 圖.....	46
圖 4-35	no6 在 90 K-30 K 的 $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$ 圖.....	47
圖 4-36	no5 在 75 K-26 K 的 $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$ 圖.....	47
圖 4-37	no3 在 100 K-36 K 的 $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$ 圖.....	48
圖 4-38	no9 在 100 K-29.5 K 的 ρ - T 圖，黑色實心點為原始數據，紅色為擬合線.....	48
圖 4-39	no8 在 90 K-30 K 的 ρ - T 圖，紅色實心點為原始數據，黑色為擬合線.....	49
圖 4-40	no7 在 100 K-36 K 的 ρ - T 圖，綠色實心點為原始數據，紅色為擬合線.....	49
圖 4-41	no6 在 90 K-30 K 的 ρ - T 圖，藍色實心點為原始數據，紅色為擬合線.....	50
圖 4-42	no5 在 75K-26K 的 ρ - T 圖，藍色實心點為原始數據，粉紅色為擬合線.....	50
圖 4-43	no3 在 100K-36K 的 ρ - T 圖，粉紅色實心點為原始數據，藍色為擬合線.....	51
圖 4-44	26K-10K 的 $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$ 圖，並沒有發現明顯的線性區域.....	55
圖 4-45	26K-10K 的 $\ln\rho$ - $T^{-1/2}$ 圖，並沒有發現明顯的線性區域.....	56
圖 4-46	左邊為 Y.L.Huang.et.al[11]所量測薄膜在未經過真空高溫退火的 $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$ 圖，右邊為本實驗量測薄膜在經過真空高溫退火後的 $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$ 圖.....	57

圖 4-47 各樣品的 $\ln\rho-T$ 圖及擬合曲線..... 58

圖 4-48 各樣品的 $\ln(\rho/\rho_0)/A$ 對 $\ln(T/T_X)$ 圖。可看到各樣品曲線最後均
落於同一條曲線..... 59



一、緒論

氧化鋅為鋅的氧化物，是近年來被廣泛研究及應用的一種半導體材料，在工業上的應用也越見普及。氧化鋅吸引注意的是其具有寬的能隙和大的激子束縛能。其直接能隙對應到紫外光頻譜的特性使其常被應用於各種光電的裝置。而一些電子元件上也經常看到氧化鋅的應用，如變阻器[38]。其製成的薄膜可以透過可見光，也是氧化鋅的一大特色之一。近年的研究對氧化鋅電性仍有爭論，若能更了解氧化鋅的導電機制，相信我們能更適切的、更廣泛的將其應用。

對於氧化鋅導電機制對溫度的關係，直到目前為止，文獻上觀察到的現象不盡相同。對於低溫至高於室溫時的導電機制，似乎欠缺一個完整的物理圖像，高溫時通常認為是受熱激發導電，低溫則為跳躍(hopping)導電，但都傾向對小範圍溫區的電性作討論，而較無法觀察各機制轉變的過程。而單晶氧化鋅和一般薄膜導電機制的差異也少有作一系列的探討。

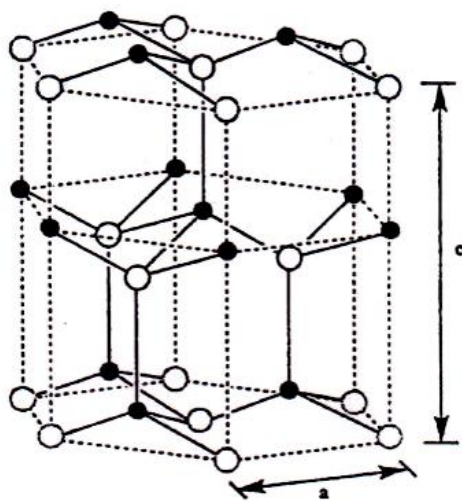
本研究對結構完整的單晶氧化鋅塊材和一系列在不同氧氣、氫氣比例的環境中由射頻濺鍍的氧化鋅薄膜進行電阻率的量測。在結果與討論的章節中，我們分析單晶氧化鋅的電導率以探討各個導電的機制，在掌握單晶的電性後，則藉由分析一系列濺鍍條件不同的薄膜電阻率隨溫度的變化以了解多晶氧化鋅在各溫區的導電過程，並比較和單晶的差異。藉由本研究，可完整的了解氧化鋅單晶和多晶的特性及差異，並且能對氧化鋅的電導率和溫度的關係及根本的物理機制有通盤的了解。

二、基本理論

2-1、氧化鋅簡介

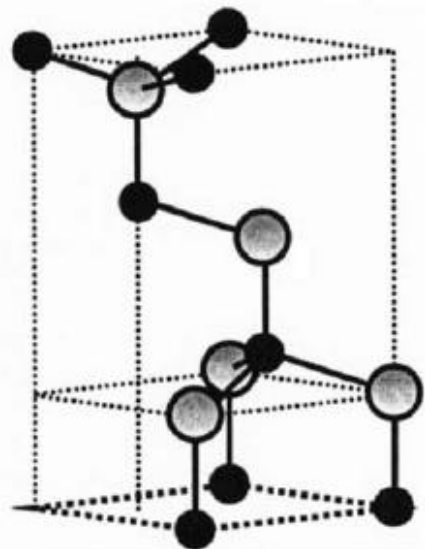
ZnO 為一種原生 n 型半導體[23]，是一種相當具有應用潛力的半導體材料。ZnO 最大的特色之一是其具有很大的直接能隙(大約是紫外光光子的能量)[26][30-33]。另一項引人注意的是其激子束縛能(約 60meV)使得激子的發射在高於室溫時也可以持續;在製程方面,比起其他大能隙的半導體,如:GaN(21meV)或 ZnSe(20meV), ZnO 能在相對上較低溫時製作完成。也因為 ZnO 有較大的直接能隙使得其被廣泛應用於短波長的光電裝置,如:UV 雷射、藍光至紫光的發光二極體,在資料儲存密度高的裝置中所扮演的角色也是相當重要。ZnO 若與氣體接觸將導致電阻率的改變,因此 ZnO 被認為是高感度的氣體偵測元件。ZnO 薄膜也具有壓電特性[24][37],可應用於微型感測器等等。

氧化鋅晶體具備熔點高(1975 °C)的特性,密度為 5.68 g/cm^3 。本身不溶於水和酒精,但溶於酸和鹼,晶體結構為纖維鋅礦(wurtzite hexagonal structure)或閃鋅礦(Zinc-blende)。而屬於六方晶系 wurtzite 結構的 ZnO 晶體比起 GaN 更容易製成大的單晶塊材。



(○:oxygen , ● :zinc)

圖 2-1 氧化鋅六方晶系 wurtzite 結構圖



灰色表示Zn原子,黑色表示O原子

圖 2-2 閃鋅礦結構圖[14]

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 °C
Thermal conductivity	0.6, 1–1.2
Linear expansion coefficient (/C)	a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.0×10^{-6}
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$<10^6$ cm ⁻³
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5–50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

表 2-1 氧化鋅的一些基本性質[15]

2-2 雜質能階

一般來說，本質性(intrinsic)半導體內部的總電子數會等於總電洞數，即 $n=p$ ，對於n型半導體來說，導電電子由共價帶提升至導電帶而出現一電洞於共價帶；p型半導體的導電則可看成電洞由導電帶躍遷至共價帶並出現一電子於導電帶。

半導體被加入了雜質(impurity)或缺陷(defect)之後將會改變半導體的能帶結構及其導電性[13]。此時導電載子將部分由雜質所形成的雜質帶(impurity band)所提供，我們稱這種半導體為外質性(extrinsic)半導體。

對於刻意把雜質加入半導體的步驟，我們稱為摻雜(doping)，利用此步驟可控制半導體的導電性。而雜質原子原則上分為施體雜質(donor impurity)和受體雜質(acceptor impurity)，可由半導體在摻雜之後的導電方式認定其為何種雜質。

對於雜質在n型半導體中的影響，我們以單晶矽中加入磷原子作為雜質為例。磷的5個價電子中4個會和矽形成共價鍵，至於多出來的一個電子則仍感受磷原子些許的束縛，這個電子稱為施體電子，而磷的作用在於提供一個額外的電子，可稱為施體雜質原子。

在較低溫時施體電子仍受到磷原子的限制，並在能帶結構中產生一個雜質能帶，若溫度升高，少量能量便可使得施體電子受熱激發至導電帶中。能態上位於導電帶中的電子便可以在半導體中移動產生導電作用。而施體雜質的參雜只會增加導電帶中的電子，對於價電帶中的電洞數目並不會有影響，此種半導體屬於n型半導體。若半導體非刻意的被加入雜質，而是在生成過程中自然產生的雜質，如ZnO中的氧空缺或鋅填隙原子，則稱其為原生n型半導體。

對於將電子由雜質帶激發至導電帶所需的能量，一般來說會以游離能來稱呼。此時以施體電子繞雜質中心作運動來近似，施體電子所感受到的為類氫原子的中心場電位

$$U = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}$$

上式中 ϵ_r 為半導體的相對介電常數， m_0 、 m^* 分別為電子的靜止質量和有效質量。
而施體電子的總能為

$$E = -\left(\frac{13.6}{n^2}\right)\left(\frac{1}{\epsilon_r}\right)\left(\frac{m^*}{m_0}\right) \quad (n=1,2,3\dots) \quad (2.1)$$

Eq(2.1)單位為eV，其中n為主量子數。與雜質中心相距

$$r = 0.053\epsilon_r\left(\frac{m_0}{m^*}\right) \quad [\text{nm}]$$

此種估計法稱為等效質量法(effective mass method)。在eq(2.1)中，通常來說， $1 \ll \epsilon_r$ 且 $m^* \ll m_0$ ，因此游離能顯得很小，稱為淺層雜質的游離能。至於深層雜質的游離能則無法以此估算，但基本上兩者均以熱激發型式是向導電帶提供電子。

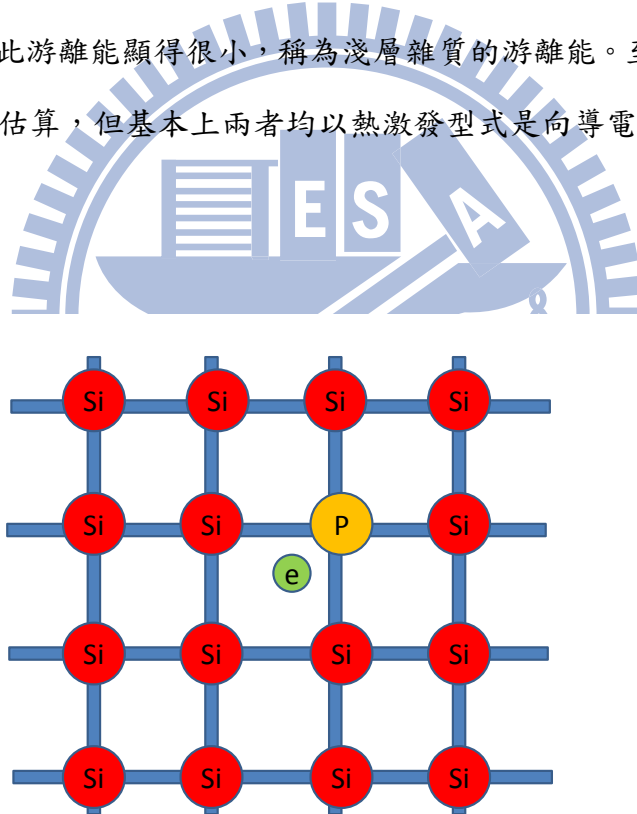


圖 2-3 在單晶矽中參雜磷的二維示意圖

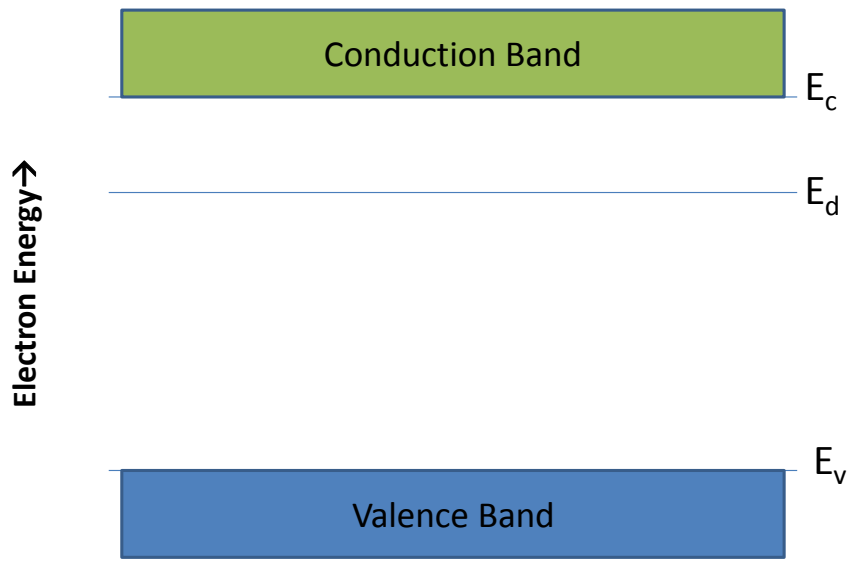


圖2-4 施體雜質能階在能帶結構的位置圖

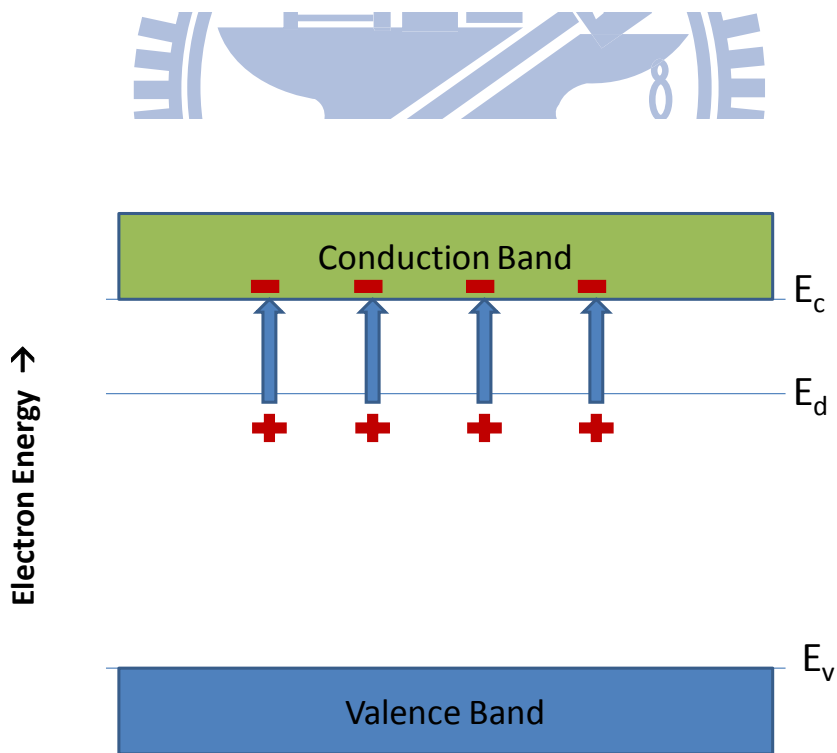


圖2-5 雜質被游離的情況

2-3 半導體高溫導電機制

半導體在高溫中，若導電電子是由價電帶經過受熱激發提升至導電帶，則稱為本質導電，導電電子是從雜質帶經過受熱激發提升至導電帶，則稱為異質導電。本質導電所對應到的電導率為[36]

$$n = p = \frac{(2\pi kT \sqrt{m_e m_h})^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$$

以圖 2-6[9]來看，A 區為本質導電，B、C、D 為異質導電。在 B 區時雜質均已游離，導電電子濃度不再隨溫度改變，此時電導率將由遷移率所主導，溫度降至 C 區，電子再度被雜質所捕捉，此時導電率由仍在導電帶中的電子所決定。定義 $K = \frac{N_A}{N_D}$ ，

C 區中 K 與 $n(T)$ 的關係將分成幾種情況討論：當 $n(T)$ 遠大於 KN_D 時，

$$n = \left[\frac{N_C N_D}{2} \right]^{1/2} \exp\left(\frac{-E_d}{2kT}\right) \quad (2.2) \quad N_C = \frac{(2\pi kT m_e)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3}$$

當 $n(T)$ 遠小於 KN_D 時

$$n(T) = \left[\frac{(N_D - N_A) N_C}{2N_A} \right] \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right)$$

我們必須強調在此區中 $n(T)$ 遠小於 N_D ，故 eq(2.2) 適用於 $KN_D \ll n(T) \ll N_D$ ，由此看來 K 必須很小才能滿足此條件，故 eq(2.2) 適用的範圍非常小。所以在 C 區

通常電導率即表示為

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right)。$$

到了 D 區半導體的導電機制將由跳躍(hopping)導電所主導

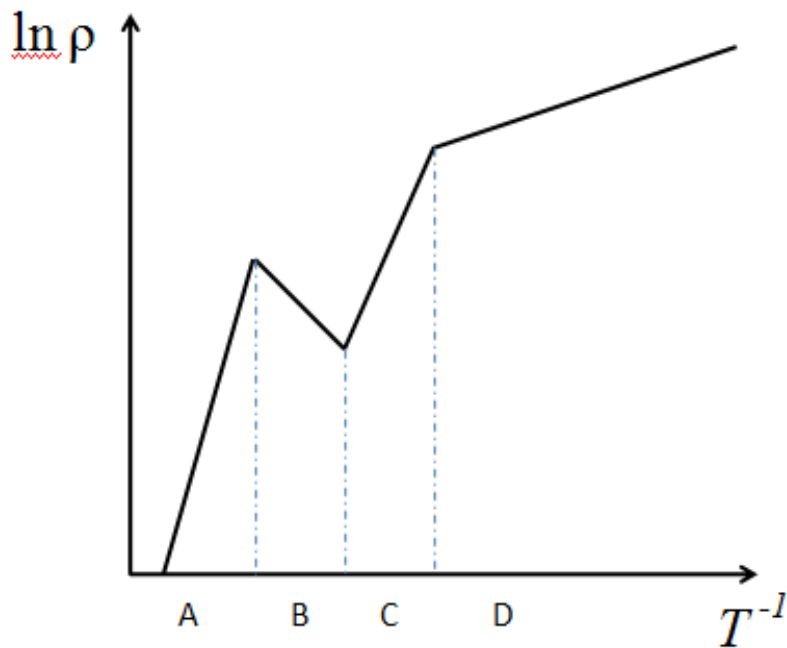


圖 2-6 低參雜半導體 $\ln\rho-T^{-1}$ 關係圖

2-4 半導體低溫導電機制

侷域態(localized state)

而電子在低溫時，波函數彷彿被約束於侷限的區域，離開此區域，便會隨著指數作遞減，表示為 $\psi \propto f(r) \exp\left(\frac{-r}{\xi}\right)$ as $r \gg \xi$ ，其中 ξ 為定域化長度或半徑。

現在考慮正電荷和負電荷交互作用，產生的位能為 $U = \frac{-e^2}{r}$ ，電子能階和波函數為

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad , \quad \psi \propto F(n)r^{n-1} \exp\left(\frac{-r}{na_B}\right) \text{ as } r \rightarrow \infty \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (2.3)$$

，由 eq(2.3) 可看出定域化長度或半徑 $\xi_n = na_B$ ，在基態時， $\xi_n = a_B$ 。由雜質原子所產生的位能中，一般會假設基態的電子波定域化長度 ξ 為類氫原子的有效

波爾半徑 $a^* = 0.053\epsilon_r \left(\frac{m_0}{m^*}\right)$ [nm]， ϵ_r 為相對介電常數 (relative dielectric

constant)， m^* 為有效電子質量 (effective electron mass)。

當溫度降低使得電子處於侷域態，電子的移動必須由佔據的態向空的態作跳躍，故稱作跳躍導電(hopping conduction)。

近程跳躍(nearest neighbor hopping)

當溫度較低時，電子的能量不足以躍升至導電帶，從而再次的被雜質原子所捕獲，此時電子會由費米能階附近所在的位置(sites)向最近的相鄰空位做跳躍，此機

制稱為近程跳躍。此時跳躍機制正比於 $\exp\left(-\frac{|\mu - E_D|}{kT}\right)$ ，電導率可表示為

$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{|\mu - E_D|}{kT}\right)$ 。在跳躍導電機制中有個假設：跳躍機制發生的前後兩個態具有的能量不相同，具有相同能量的態彼此相距無限遠。而且跳躍機制的發生伴隨的是吸收或發射一個聲子。

變程跳躍(variable range hopping)

當溫度更低使得最近雜質間的電阻相對較大，使得電子轉而向能量相差較少的態作躍遷。此時電子跳躍距離將隨溫度的降低而增加，稱為特徵跳躍距離(characteristic hopping length)，這種跳躍距離隨溫度改變的機制稱為變程跳躍[20][21][22]。

Mott 變程跳躍(Mott variable range hopping)

當 $kT \ll |\mu - E_D|$ ，介於最近雜質間空態的數目變得太少，對於電子跳躍機制來說，在費米能階附近一個能量範圍內的能階 $\mu \pm \frac{\Delta E}{2}$ 間作跳躍在此時顯得較為

重要。

Mott 假設跳躍的機率正比於

$$P \propto \exp\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.4)$$

，上式中， R 為在兩能態間距離， $\Delta E = E_f - E_i$ ， E_i 和 E_f 分別為初態和末態的能態。兩能態間能量差可表示成

$$\Delta E = \frac{1}{N(E_F) \cdot \frac{4\pi R^3}{3}} \quad (2.5)$$

此跳躍過程最可能發生在 $\exp\left(-\frac{2R}{\xi} - \frac{\Delta E}{kT}\right)$ 為最大值的時候，故將 eq(2.5) 代入

$\frac{2R}{\xi} + \frac{\Delta E}{kT}$ ，並令

$$\frac{d\left(\frac{2R}{\xi} + \frac{\Delta E}{kT}\right)}{d(\Delta E)} = 0$$

，最後得到

$$R = \left[\frac{9\xi}{8kTN(E_F)} \right]^{1/4} \quad (2.6)$$

已知電導率正比於躍遷的機率，且 $kT \ll |\mu - E_D|$ ，故

$$\sigma = \sigma_{M0} \exp\left(-\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4}\right) \quad (2.7)$$

$$T_M = \left[\frac{18}{\xi^3 kN(E_F)} \right]^{1/4} \quad (2.8)$$

由 eq(2.6) 可以知道此種傳輸機制的確具有跳躍距離隨溫度改變的特性，故稱為 Mott 變程跳躍。

值得注意的是，Mott 是假設在費米能階附近的能態密度是一常數，但是當溫度降得更低時，此理論將必須作修正。

ES hopping

考慮溫度持續往下降，在費米能階附近電子躍遷產生的電子電洞對之間庫倫作用影響也必須納入考量。兩躍遷態間的能量差應修正為

$$\Delta E = E_f - E_i - \frac{e^2}{\kappa R} > 0 \quad (2.9)$$

κ 為介電係數。這個條件說明了電子由費米能階下的初態 E_i 躍遷至費米能階上的末態 E_f ，形成一電子電洞對，因此需考量相互間庫倫作用的影響。而此限制不但改變了費米能階附近的態密度，也會使得電子電洞對間存在個最小的距離。隨著費米能階附近的能量範圍越小，態密度也越小。在三維尺度下，態密度可表示為

$$N(E) = N_0 |E - E_F|^2 \quad (2.10)$$

電導率為

$$\sigma = \sigma_{ES0} \exp\left(-\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2}\right) \quad (2.11), \text{ 其中 } T_{ES} = \frac{\beta_I e^2}{\kappa k_B \xi} \quad (2.12)$$

β_I 為一常數，約為 2.8。而平均跳躍能量和平均跳躍距離分別為

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

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

而引入庫倫作用後在費米能階附近便產生一個能隙，稱為庫倫能隙[2][41]，當環境熱能等級與此相近時，便須納入考量。其值表示為

$$\Delta_C = e^3 \left(\frac{N(E_F)}{\kappa^3}\right)^{1/2}$$

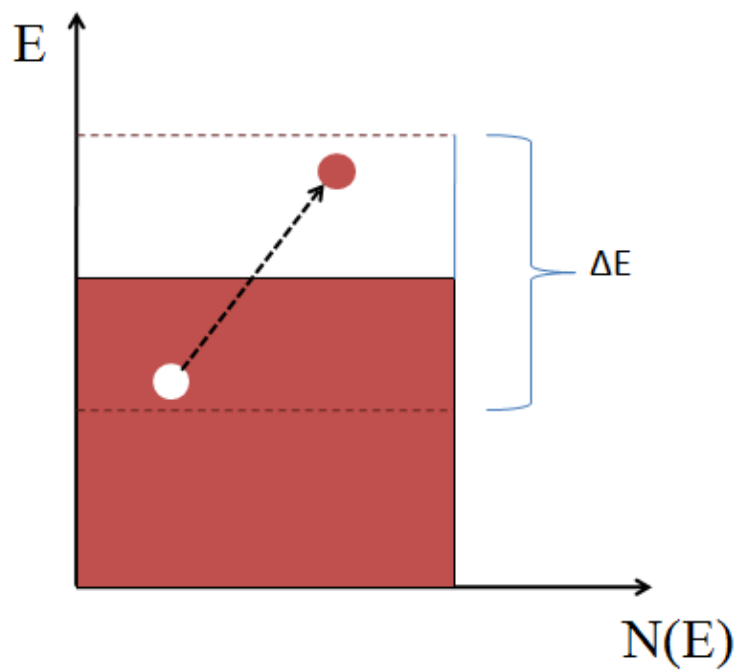


圖 2-7 Mott VRH 的示意圖，

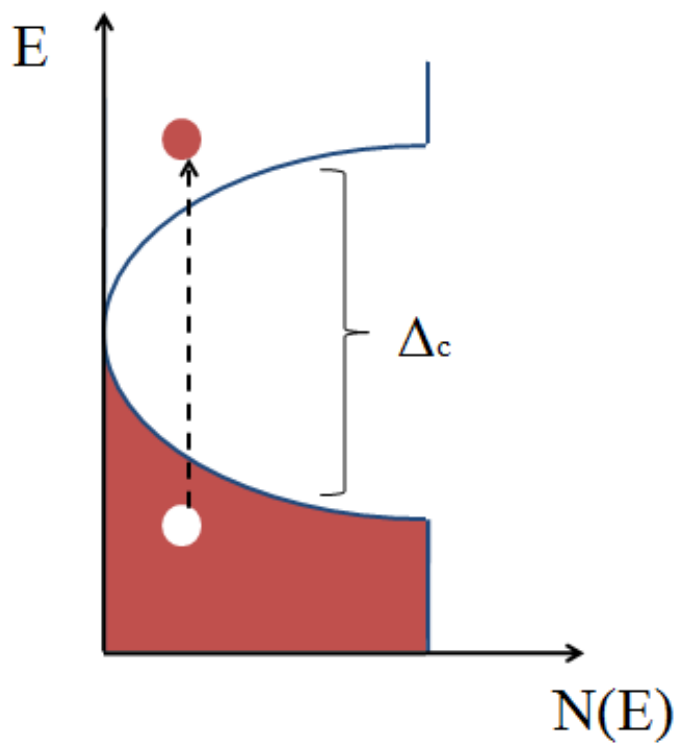


圖 2-8 ES VRH 的示意圖

三、實驗方法

3-1 四點量測

本實驗所採用的為四點量測法，實驗時於外側接一台電錶以送電流，內側以另一台量測電壓，因為內側接的電錶為 K-6430(Keithly Model 6430 Sub-fA)，其阻抗達 $T\Omega$ 的等級，在本實驗中仍遠大於樣品的電阻，使得內側的電流大小幾乎可以忽略，因此能避免量到接面電阻。

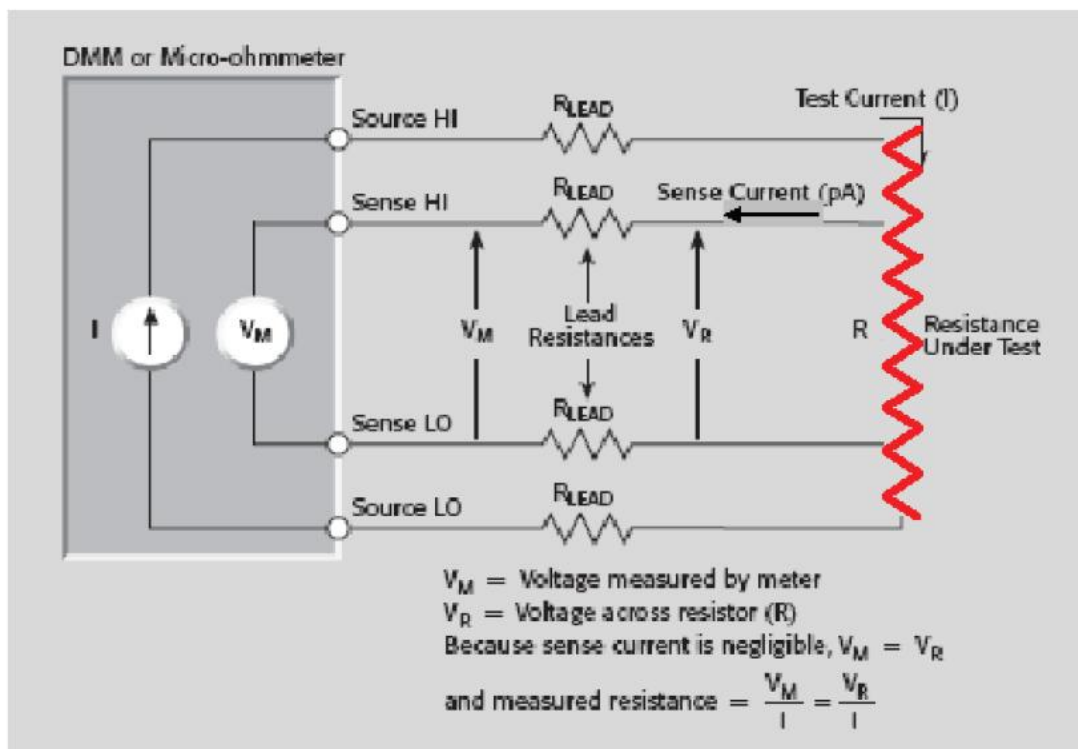


圖 3-1 四點量測法示意圖

3-2 封閉循環致冷機降溫原理

如圖 3-2 所示，壓縮氣體源透過閥 A 和 B 連接著移氣器的底部，當高壓力閥 A 開著，且低壓力閥 B 關著時，壓縮氣體由高壓力閥 A 進入移氣器，此時活塞往上移，移氣器內部的氣體體積膨脹，當高壓力閥 A 關著，且低壓力閥 B 開啟，活塞往下移，將氣體送入排出管線，將移氣器內部的氣體體積減到最小，經過此循環，氣體對外作功，故本身的溫度下降。

以下將對封閉循環致冷機(close cycle refrigerator)系統的幾個部件作介紹：

1. 壓縮機：主要功能是提供高壓的氬氣給冷頭。
2. 冷頭：以氬氣降低樣品的溫度，但也包含樣品座及輻射隔絕層(隔絕外界環境溫度的輻射)
3. 氣體管線：連結壓縮機和冷頭以傳輸氬氣
4. 溫度計：本系統是連接 Lakeshore331

此裝置另外配有 25 ohm 的電阻以加熱樣品，圖 3-4 所示為本實驗系統的裝置圖。

3-3 實驗流程

本實驗以封閉循環致冷機來降溫，Lakeshore331 來控溫，以兩台 K-6430 (Keithly Model 6430 Sub-fA) 作量測，一台是電流源，一台是電壓計，開始量測前，先以機械幫浦將腔體抽至 0.01-0.05 torr 間，再對油擴散幫浦抽氣約 15 分鐘，使油擴散幫浦運作的環境能保持於真空中，並暖機作準備。確認腔體內壓力維持在 0.01-0.05 torr 後，即開始以油擴散幫浦將內部抽至 10^{-5} torr，之後將溫度升至 498K，待訊號穩定後，即開始量測，在高溫中，樣品被加熱使其持續放出氣體，故我們在量測時也繼續的抽氣，保持真空。本實驗所量測的溫度範圍相當大，當溫度大幅降低，腔體內部壓力也跟著下降，這時可能會使得系統內的壓力小於擴散幫浦，造成幫浦內部物質隨氣體被倒抽回腔體，進而汙染整個系統，這是我們不樂見的，故在 250K 時停止抽氣，並量測直至 10K

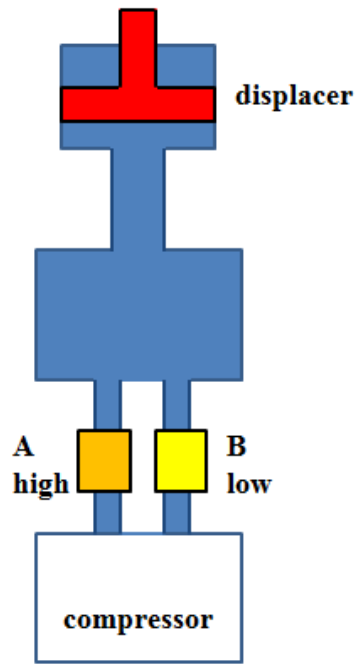


圖 3-2 封閉循環致冷機系統的示意圖

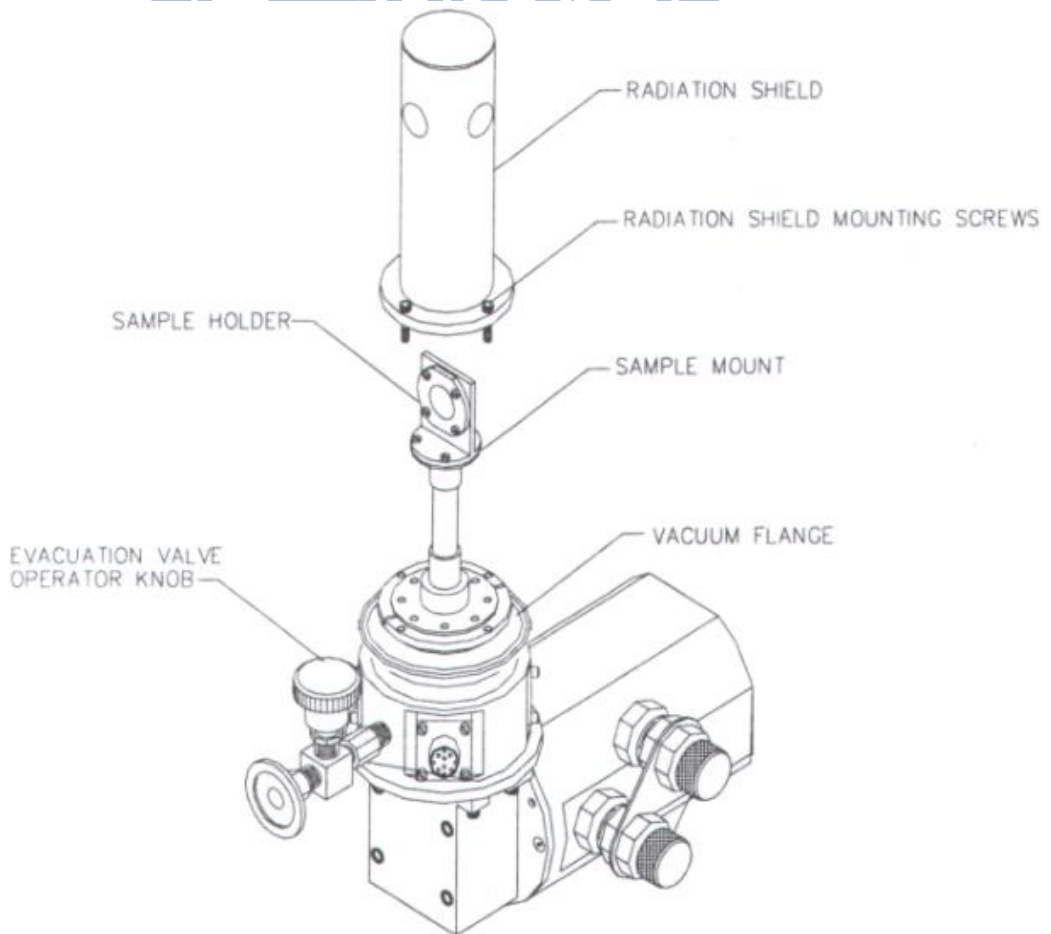


圖 3-3 冷頭(cold head)裝置示意圖

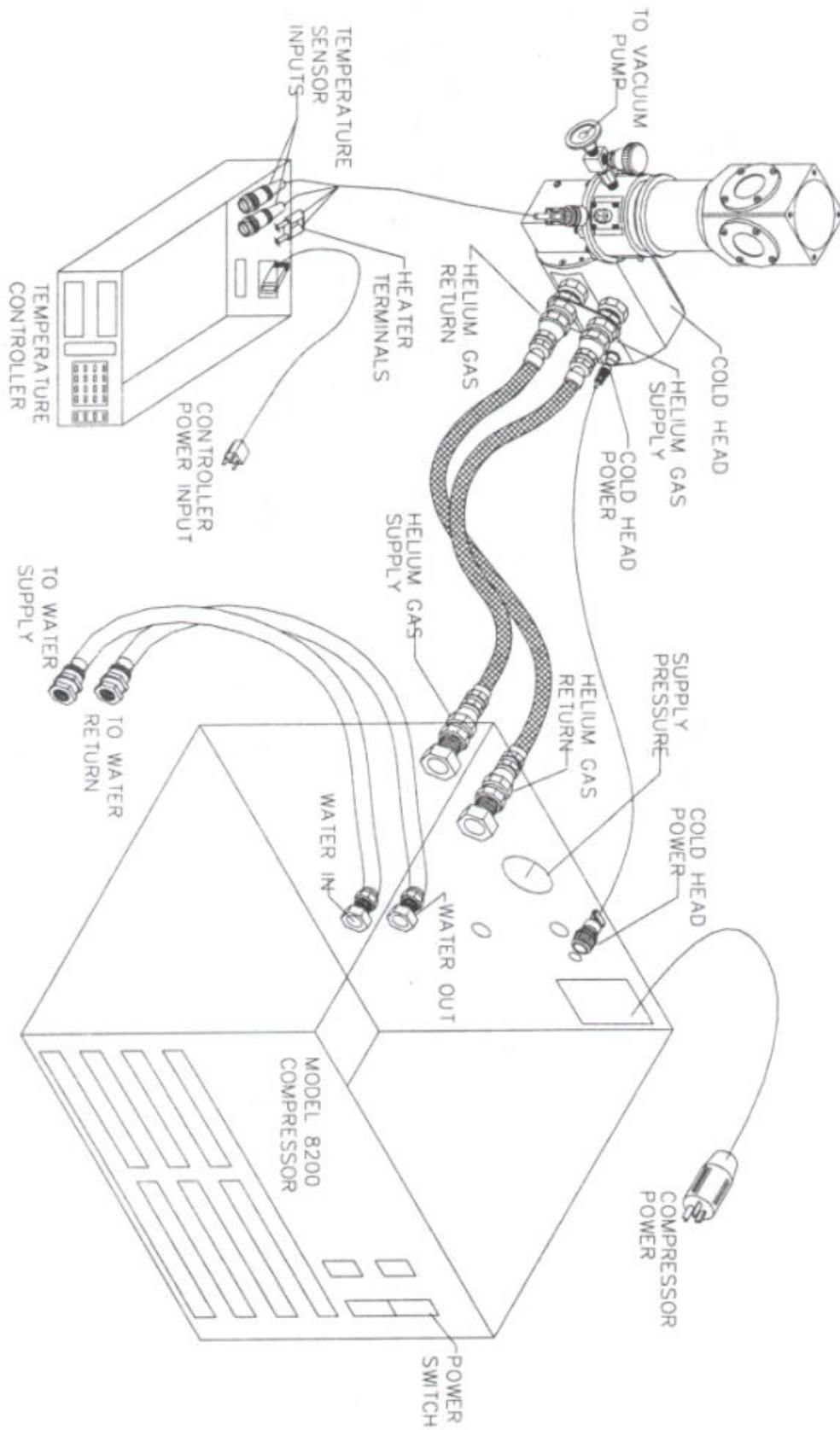


圖 3-4 封閉循環至冷機的裝置示意圖

四、實驗結果討論與分析

4-1 單晶氧化鋅塊材(bulk)

4-1-1 樣品資訊與原始實驗數據

我們量測的樣品為一結構完整的單晶氧化鋅。在還未放入儀器中所量測到的樣品室溫電阻率約為 $5.98 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ ，因為我們是將樣品保持在真空中由高溫到低溫作量測，所以下面表格所列的電阻率是經過高溫真空退火後所呈現的數值。

類別	l (mm)	W (mm)	d (mm)	$\rho(300\text{K})$ (Ωcm)
單晶塊材	2.5225	1.9425	0.45	5.45×10^4

表 4-1 單晶氧化鋅塊材的樣品資訊

樣品(氧化鋅)本身是屬於原生(native)的 n 型半導體，而一般半導體本身電阻率就會隨溫度的降低而升高，且隨著溫度持續地下降，電阻率上升的幅度也越來越劇烈，這由我們量測到的 $\rho(T)$ 圖中可清楚的觀察到。

圖 4-1 為單晶氧化鋅塊材的 $\rho(T)$ 圖，我們量測的方法為四點量測，也確認了樣品電阻率仍遠小於電錶阻抗的大小，而電阻值是在 498 K 到 100 K 間每個待測溫度的 I-V 曲線上線性區域取多次平均所得來。

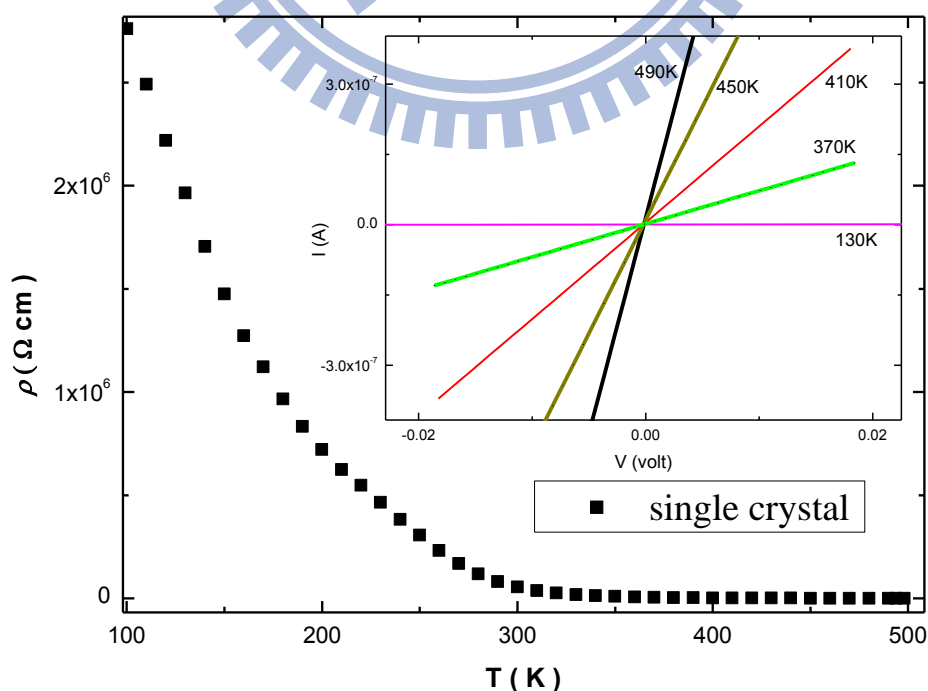


圖 4-1 單晶氧化鋅的 ρ -T 圖

實驗中我們觀察到單晶氧化鋅在 100 K 以下電阻率太大且上升的幅度快速增加使其訊號的擾動相對較大，故無法繼續作量測。

對於單晶氧化鋅在高溫時的電阻率行為我們非常感興趣，也希望能藉由單晶氧化鋅的電性，來與多晶(polycrystalline)氧化鋅(本研究中所量測的樣品為薄膜)電性做進一步的比較與分析。在 4-1-2 節中將對單晶氧化鋅在 498K 到 100K 的電性作更詳盡的探討。

4-1-2 單晶氧化鋅實驗數據分析討論

氧化鋅為 n 型半導體，一般來說在高溫時導電的電子是由於在 impurity band 中的電子受熱激發(thermal activation)到導電帶所致。電導率在高溫(以下的討論中將高溫視為 100K 以上)時與溫度的關係可以由 Arrhenius 式來描述，也就是

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

E_a 即所謂的 activation energy， k 為 Boltzmann 常數。

在氧化鋅中導電電子主要是由施體雜質所提供，而施體雜質就其在能帶結構中形成的區域與導電帶相距的大小一般可分為淺層施體能階(shallow donor level)和深層施體能階(deep donor level)。

關於氧化鋅的施體能階，在早期如 P. H. Miller, JR. 認為 Zn 填隙(zinc interstitial)雜質原子為深層雜質，Zn 填隙雜質原子對(pair)則為淺層雜質[4]。但是也有研究[5]認為淺層雜質原子主要是由鋅填隙原子所貢獻，而氧空缺[39]則是深層雜質。D. C. Look et .al.在[5]中討論用 1-2 MeV 的電子束轟擊 ZnO 使得原子產生位移，造成缺陷(defect)。利用電子束於不同的入射方向(Zn 面或 O 面)所產生雜質的效率，來討論何者較有可能是氧化鋅的淺層雜質原子，而因為電子束朝 Zn 面入射所產生施體的效率較高，故他們認為淺層雜質原子應為 Zn 的填隙雜質或與 Zn 填隙雜質相關的複合物(complex)。P. Kasai 則利用了電子順磁共振的方式研究氧

化鋅的施體能階，認為氧空缺為深層雜質，但其並未指出其能量。另一些研究 [6][7][8][34] 當中，將氧空缺(oxygen vacancy)和鋅填隙雜質(zinc interstitial)視為淺層雜質原子，而其在能帶結構中所處的地方約在導電帶下方幾十個 meV 左右，至於構成深層雜質的來源，被歸因於游離的氧空缺和鋅填隙原子所造成，其在能帶結構中所處的位置是導電帶下方約 100 到 300 meV 左右。

綜觀來說，過去的文獻中對於造成氧化鋅施體能階的雜質種類仍有爭論，但大部份的研究均認為氧化鋅施體能階可分為深層施體能階[40][41]和淺層施體能階[25]。導電的電子是由淺層和深層的施體雜質能階分別向導電帶提供的一定比例的電子所構成，而此比例即正比於

$$\exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

比例中的指數 E_a 表示施體能階必須感受到此等級的能量才能向導電帶提供載子，換句話說，電子必須得到此等級能量才足以擺脫原子的束縛並躍升至導電帶。由過去的研究我們知道這兩個施體能階向導電帶提供電子的機制並不會互相影響而且是互相獨立的，所以可以將電導率的形式表示為

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) + \sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right) \quad (4.1)$$

σ_1 、 σ_2 為 pre-factor， E_1 、 E_2 為深層施體能階和淺層施體能階所對應的熱激發能。

為了確認是否真的存在兩種施體雜質能階於高溫中主導著單晶氧化鋅的導電機制，首先必須確認單晶電導率是否符合 eq(4.1) 的描述，於是我們將量測到的 σ 取對數並對 T^{-1} 作圖，如圖 4-2 所示。

觀察圖 4-2 發現的確有兩段斜率明顯不同的線性區域，此結果顯示確實有兩種機制在不同的溫度區間主導著單晶氧化鋅在高溫的電導率行為，而且這兩種機制中電導率對溫度的依存均正比於 $\exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$ ，此結果暗示我們此兩種機制都是受熱激發導電，但提供施體電子的來源可能不同，必須知道熱激發能的能量等級才能做判斷。

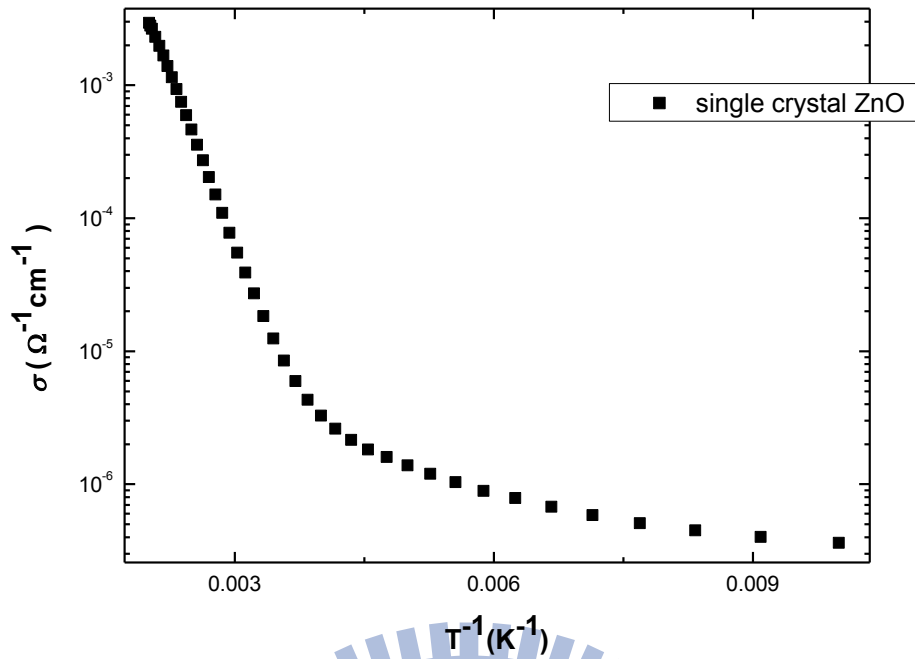


圖 4-2 單晶氧化鋅在 498K-100K 的 σ - T^{-1} 圖

確認兩種機制在不同溫區以 $\exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$ 的形式主導著單晶氧化鋅的電導率之後。接下來我們用 eq(4.1) 對溫度 498K 到 120K 的電導率作擬合，採用的是最小平方方法來對做擬合，以決定 σ_1 、 σ_2 和 E_1 、 E_2 等參數的值。在圖 4-3 中我們顯示擬合的結果。

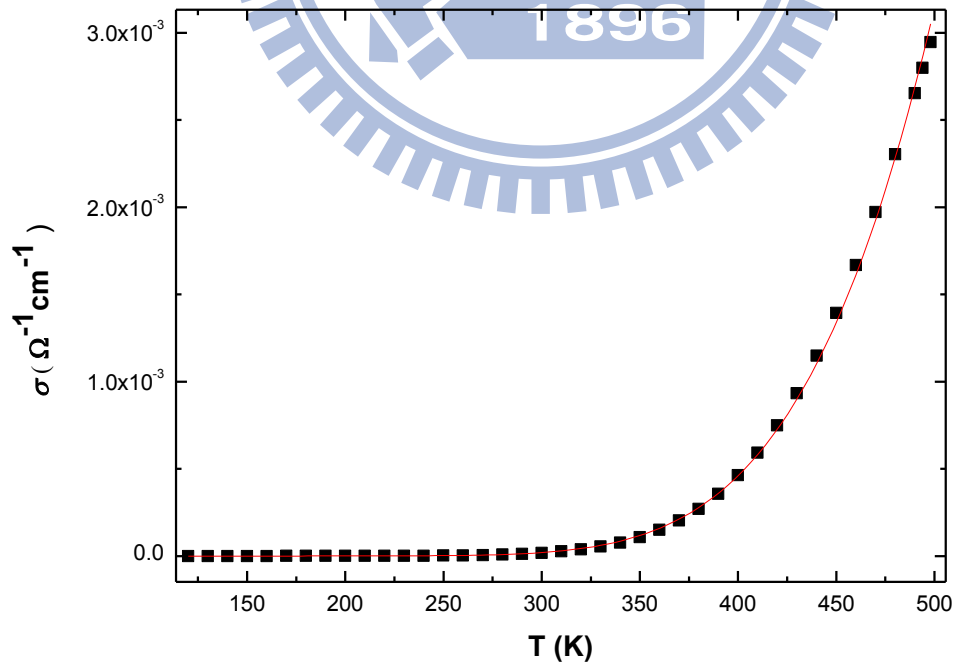


圖 4-3 單晶氧化鋅之電導率在 498K-120K 的擬合結果圖，黑色實心點為原始數據，紅線為擬合線

	σ_1	E_1	σ_2	E_2
1st annealing	6.9478	332.11054	8.18524×10^{-6}	34.5
2nd annealing	6.4787	329.92966	5.58195×10^{-5}	35.67058

表 4-2 擬合單晶氧化鋅電導率所得各項參數值

由圖 4-3 可看出氧化鋅在高溫的電導率符合 eq(4.1) 的描述，表 4-2 中所列的 E_1 、 E_2 則各自處於文獻中所記載深層施體能階和淺層施體能階熱激發能的能量範圍，因此，本實驗確實觀察到單晶氧化鋅中深層和淺層雜質能階並且確認了其所對應的熱激發能的能量等級。而藉由圖 4-4 可以了解到兩個機制隨著溫度的變化如何影響整個單晶氧化鋅的導電性質。

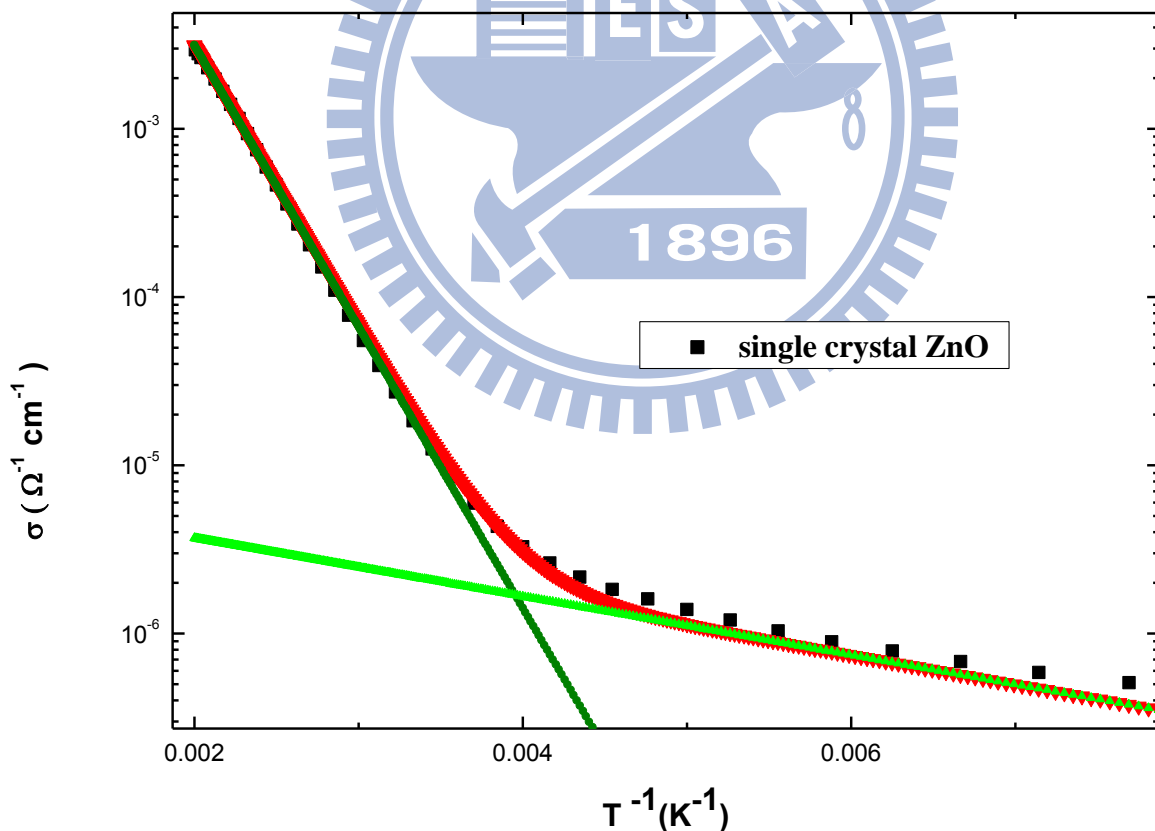


圖 4-4 單晶氧化鋅電導率在兩機制間轉變的示意圖。深綠線是表示將表 4-2 參數帶入 $\sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)$ 的結果，淺綠線是表示將表 4-2 參數帶入 $\sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)$ 的結果。紅線是直接擬合的結果。

圖 4-5 中將實驗數據和一般半導體的 $\ln\rho-T^{-1}$ 做個比較，發現到和一般半導體一樣，單晶氧化鋅的電阻率也存在著兩段斜率不同的線性區域，顯示出單晶氧化鋅的電阻率隨溫度的依存關係確實和一般半導體的行為相似。

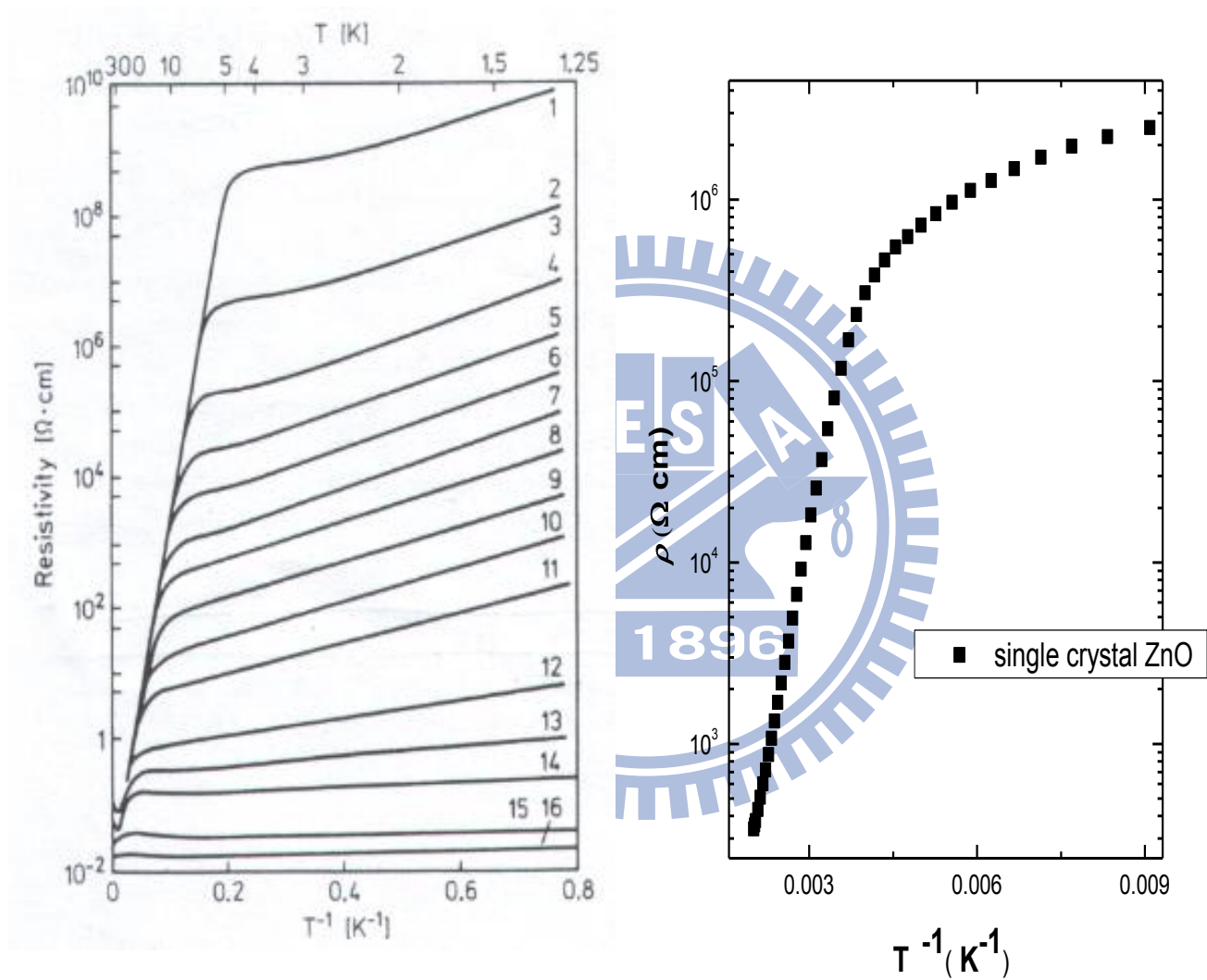


圖 4-5 一般半導體(左圖)[9]與本實驗所量測到單晶氧化鋅(右圖)的電阻率隨溫度的表現

由以上的數據分析，我們可以確認 $\sigma_1 \exp(\frac{-E_1}{kT})$ 及 $\sigma_2 \exp(\frac{-E_2}{kT})$ 兩個數學項確實是主導著氧化鋅在 498K-290K 及 190K-140 間的電導率 σ ，這個結果也意味著深層施體雜質能階和淺層施體雜質能階彼此在兩個不同溫區中所提供的施體電子分別占總導電電子數中很大的比例。至於造成深層施體雜質能階和淺層施體雜質能階的雜質種類為何，就如同前面所提的，至今還是有爭議，但從過去的研究中，可以肯定的是氧化鋅的雜質中，氧空缺是提供電子的一個重要雜質，而且其構成的雜質能階是以受熱激發的方式將電子提供給導電帶。文獻中對於氧空缺的熱激發能能量等級存在各種不一樣的說法也使得我們對於氧空缺在能帶結構中所處的位置相當好奇。

在我們開始量測電導率之前，我們會先抽真空至 $\sim 10^{-5}$ torr，再將溫度升到準備開始量測的溫度(498K)，等待訊號穩定後即開始量測，而在量測的過程中我們也持續的抽真空直至 250K。此步驟意味著在高溫時是持續地將氧化鋅中的氧抽走，換句話說，這個步驟會造成氧空缺的增加，並造成電導率的上升。圖 4-6 中的兩條曲線是表示同一個樣品的電導率在前後兩次量測的差異，編號 2 的曲線是第二次量測的結果。而前後兩次量測的差異在於第二次的量測多了一次的真空高溫退火過程。

由圖 4-6 我們觀察到真空高溫退火的作用使得同一個樣品的電阻率在兩次的量測當中隨著溫度的遞減，差異越大，就兩次量測的結果來說，在 460K 時兩個

電阻率的比值幾乎是 1:1，電阻率在 300K 時比值為 $\frac{\rho_1(300)}{\rho_2(300)} = 1.64133$ ，在 220K

時比值為 $\frac{\rho_1(220)}{\rho_2(220)} = 5.27725$ ，在約 300K-220K 之間電阻率差異隨溫度的變化

約是 460K-300K 之間的 4 倍。造成約 300K-100K 這個溫區兩次量測電阻率差異如此大的原因令人十分好奇，知道當溫度降到約 300K-100K 時，環境所提供的熱能降低，造成部分電子所帶有的熱能減少並再次受到雜質原子的束縛，提供這部分電子的雜質能階所具有熱激發能能量等級應與此溫區的環境熱能有相同的能量

尺度，故此種雜質能階屬於淺層雜質能階。此外，圖 4-6 中兩條曲線電阻率的差異，在實驗步驟上我們認為是由真空高溫退火所造成氧空缺的增加，電阻率的下降，而理論上來說，在此溫區的環境熱能變化最有可能影響到的是淺層雜質所提供的施體電子數，故合理的推測氧空缺屬於氧化鋅的淺層雜質之一。

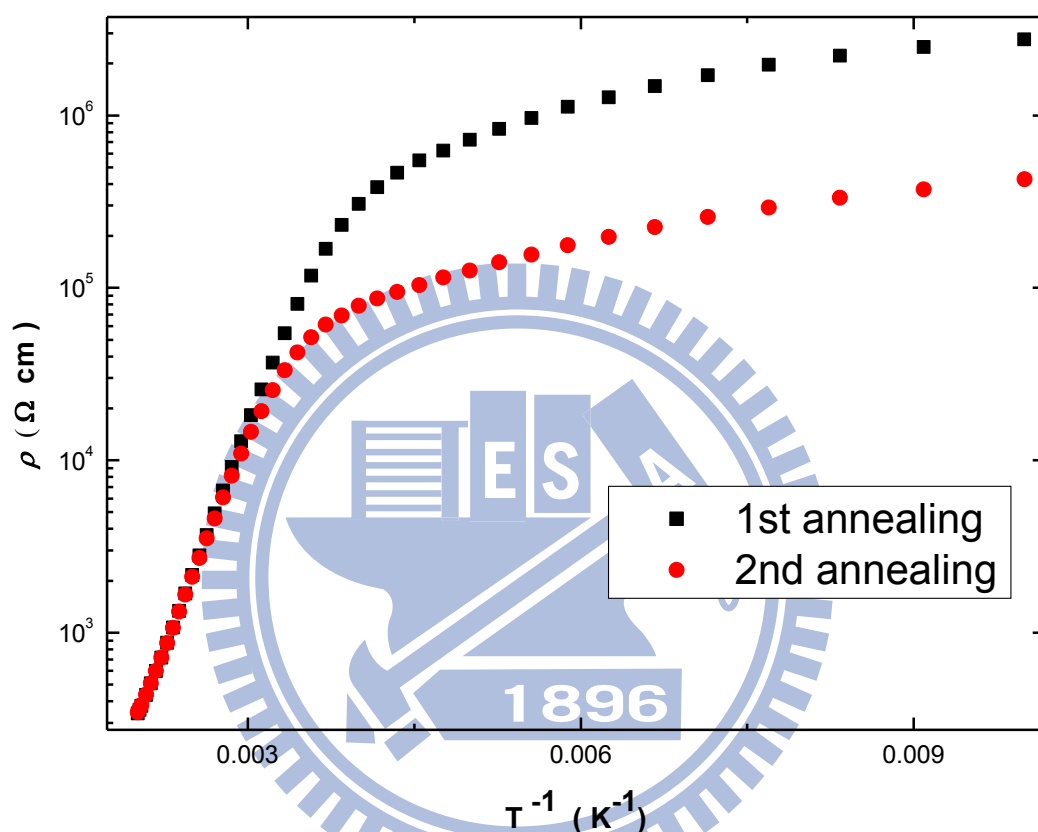


圖 4-6 前後兩次量測到電阻率的差異，在溫度約 300K-100K 兩者電阻率的差異明顯比 498K-300K 來的大

由我們實驗的結果找出了單晶氧化鋅深層和淺層雜質能階的熱激發能的確是與一般文獻記載相符。過去研究中，認為氫原子[28][29]、鋅填隙原子也都是淺層雜質，但這幾種淺層雜質的熱激發能能量等級都相同，如何區分它們甚至找出其佔總雜質數中的比例是個值得研究的課題。此外，區分游離的氧空缺和鋅填隙雜質，或由實驗中確認不同種類但同價數的游離雜質也都是有趣的研究方向。

4-2 氧化鋅薄膜(ZnO films)

4-2-1 樣品資訊與原始實驗數據

本研究所量測的多晶氧化鋅樣品為薄膜。樣品本身是由天津大學李志青教授的學生李志新所製作，是以射頻濺鍍方式，在不同氧氣、氬氣比例的環境中產生一系列的薄膜樣品。表 4-3 為各個樣品的基本條件，因為我們量薄膜的方式是在真空中由高溫往低溫作測量，故會有真空高溫退火的效果， ρ^b 表示真空高溫退火前的電阻率， ρ 為真空高溫退火後的電阻率。在濺鍍時雖然通入不同比例的氬氣和氧氣，但總通氣量是維持在 50 sccm (standard cubic centimeter per minute)(每分鐘標準毫升)。

<i>Film no.</i>	<i>O₂ flux</i> (sccm)	<i>L</i> (mm)	<i>W</i> (mm)	<i>d</i> (nm)	ρ^b (300K) (Ω cm)	ρ (300K) (Ω cm)
No3	0.02	0.96125	4.05267	1063	0.48	1.673
No5	0.1	2.9225	5.08	1047	3.23	2.724
No6	0.15	2.9467	2.72625	1090	11.41	2.01
No7	0.25	3.56538	4.68167	1088	26.24	11.269
No8	0.5	3.3925	4.34	1034	48.39	5.89
No9	0.8	4.1575	5.065	951	206	26.032

表 4-3 薄膜樣品的基本條件

我們量測的方法為四點量測，也確認了各樣品電阻率遠小於電錶阻抗的大小， ρ 值是在各溫度的 I-V 曲線上線性區域中取多次平均所得來。對於一些訊號擾動較大的樣品，也會以延長訊號穩定的時間或重複多次再平均以消除雜訊，種種的措施使得本研究中的數據是非常可信的。

量測薄膜時，由於電阻率在 100K 以下比單晶來的小，雜訊較少，訊號也較穩

定，故我們量測的範圍可以下至 10K。

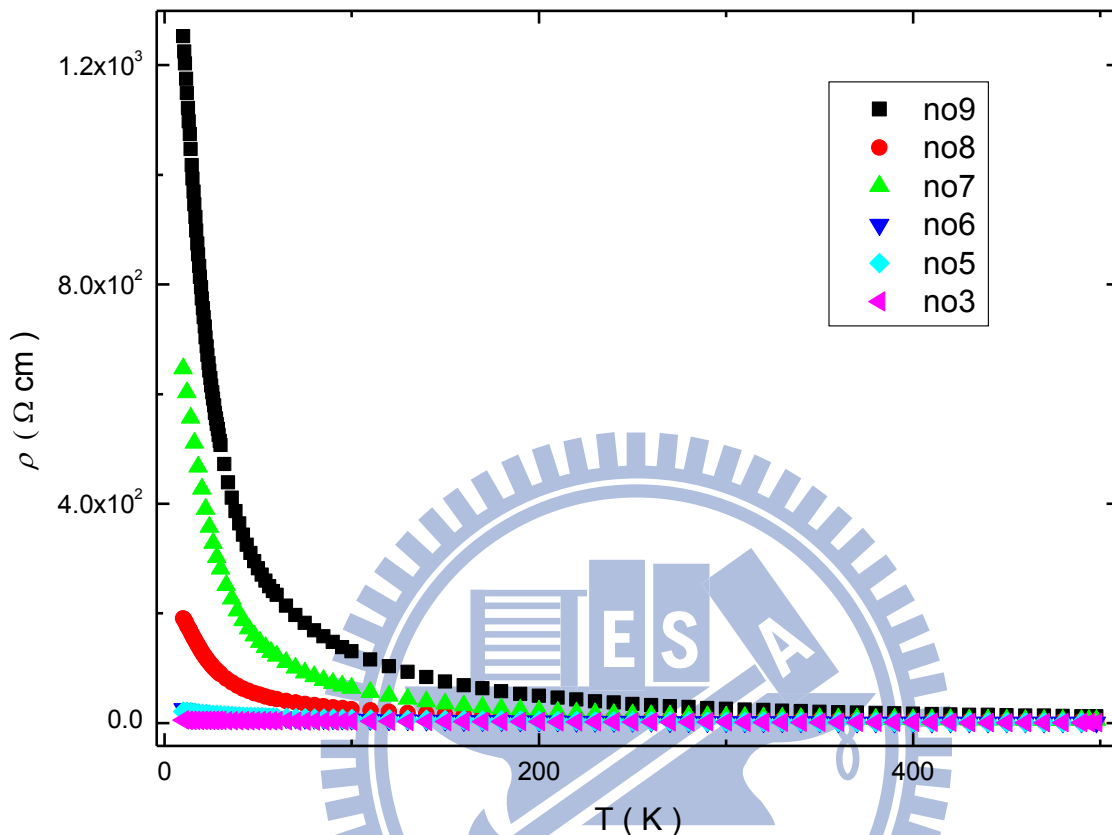


圖 4-7 所有薄膜樣品在 498K-10K 的 $\rho - T$ 圖

由 4-1 節的研究，了解對單晶氧化鋅而言，在高溫的電導率分別由深層和淺層施體雜質在不同溫區所主導；對於氧化鋅薄膜，我們也好奇是否存在相同的導電過程，接下來我們將定性的討論薄膜中的導電機制，並對原始數據作定量的擬合。

4-2-2 498K-100K

在單晶的氧化鋅中，兩種不同熱激發能的雜質能階主導著在 100K 以上兩段不同溫區的電導率，稱熱激發能較大的為深層施體雜質能階，熱激發能較小的為淺層施體雜質能階。施體雜質能階主要是以受熱激發的方式向導電帶提供施體電子，故電導率正比於 $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ 。

當溫度繼續降低，使得施體電子具有的能量下降，其能量狀態不再處於導電帶，

而再度受到雜質原子的束縛。在多晶的氧化鋅中，其晶格的排列不如單晶氧化鋅來的整齊，故當環境的溫度不足以將電子激發至導電帶，電子將會在費米能階附近，選擇位置空間中最近的空位(sites)作跳躍，此時的導電機制稱為近程跳躍(nearest neighbor hopping) (NNH)[17][18][19]。

由以上討論，我們推測氧化鋅薄膜的電導率應該表示成：

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) + \sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right) + \sigma_3 \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right) \quad (4.3)$$

其中 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 為 pre-factor， E_1 、 E_2 為深層和淺層雜質能階的熱激發能， E_3 為 NNH 的熱激發能。有了 eq(4.3) 的假設，便以此式擬合氧化鋅薄膜高溫的部分的電阻率。以下將由對數 ρ 對 $1/T$ 的圖，定性的檢視原始數據是否與擬合的結果有相同的趨勢。

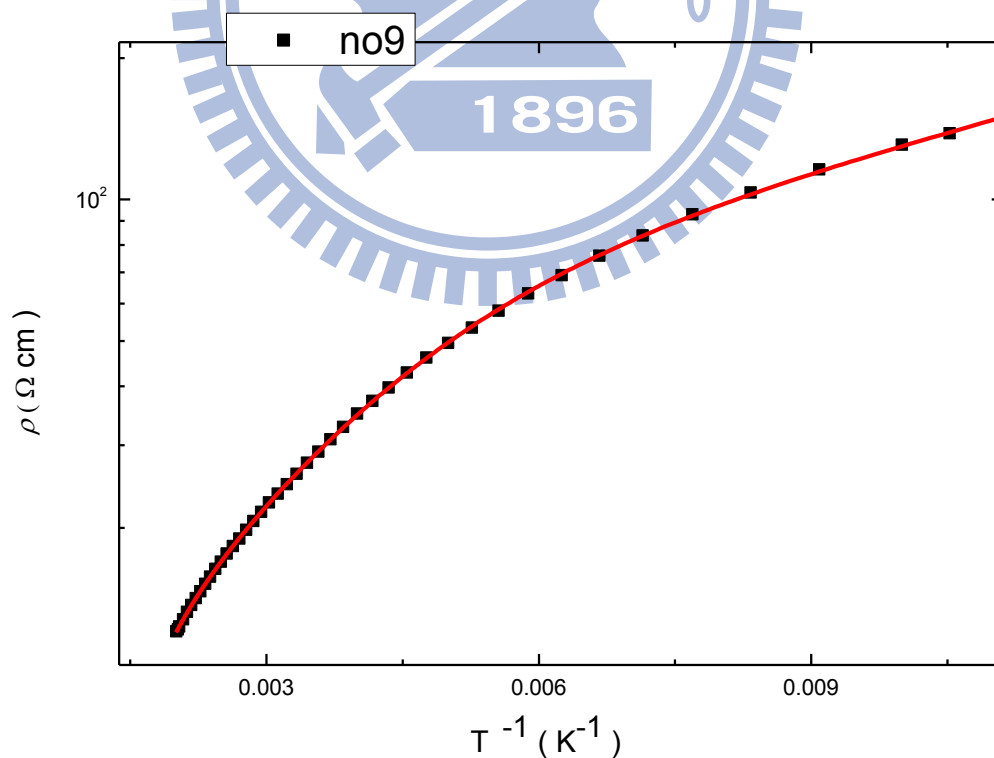


圖 4-8 樣品 no9 的 $\ln\rho - T^{-1}$ 圖。黑色實心點為原始 data，紅色線為擬合線

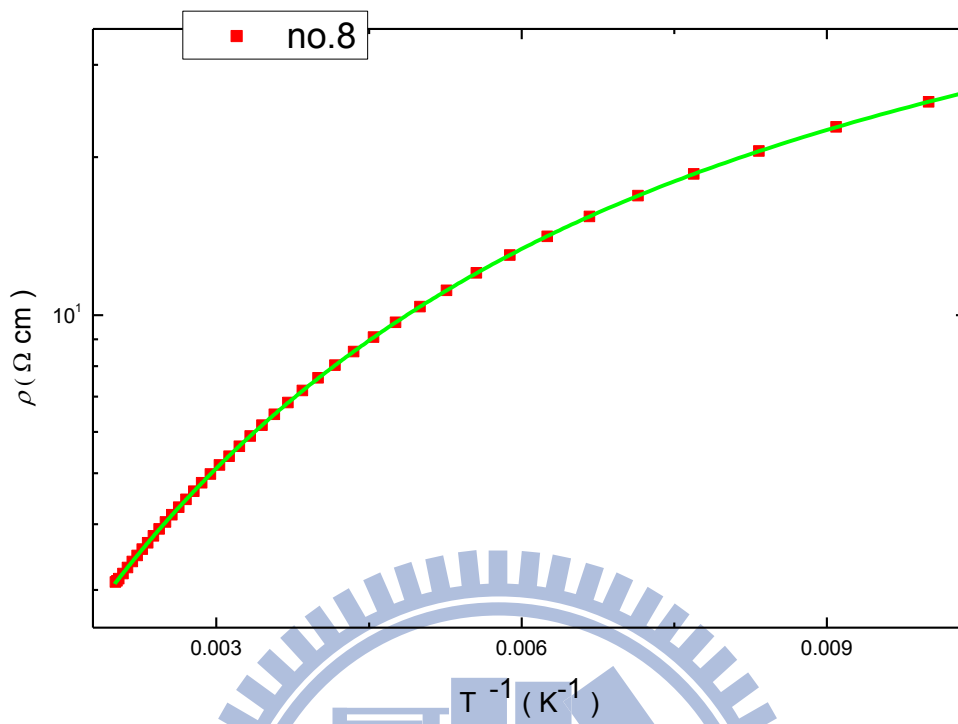


圖 4-9 樣品 no8 的 $\ln\rho - T^{-1}$ 圖。紅色實心點為原始 data，綠色線為擬合線

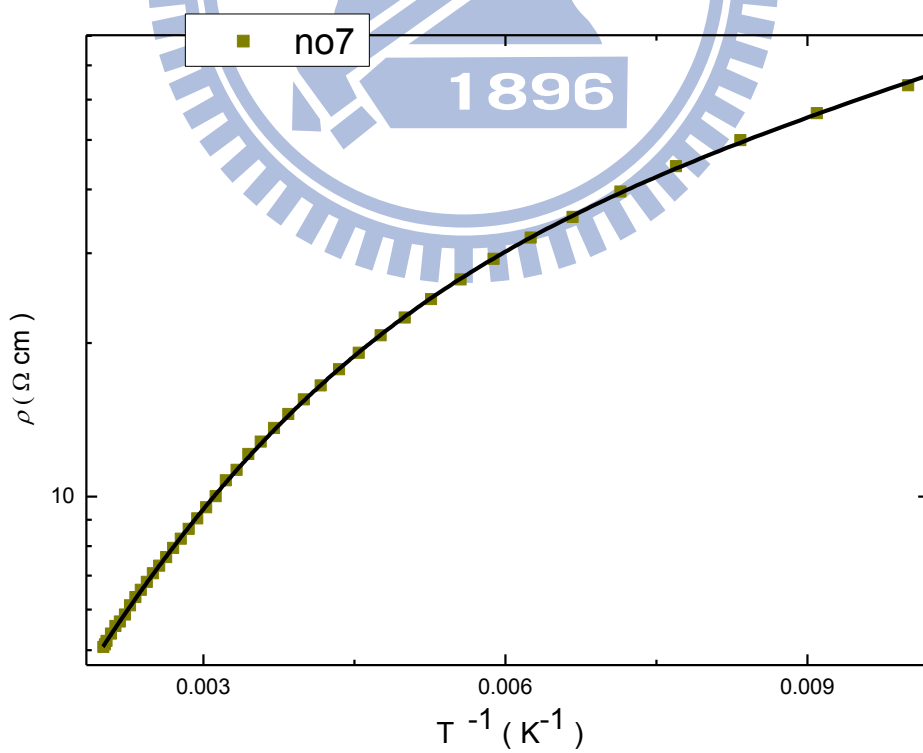


圖 4-10 樣品 no7 的 $\ln\rho - T^{-1}$ 圖。綠色實心點為原始 data，黑色線為擬合線

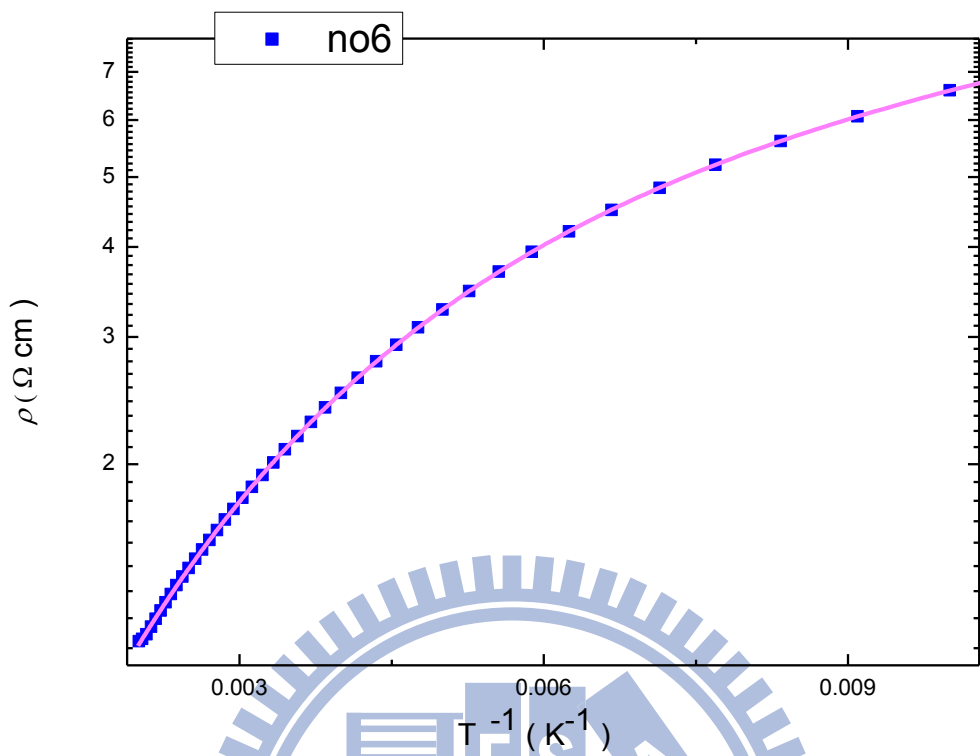


圖 4-11 樣品 no6 的 $\ln\rho - T^{-1}$ 圖。藍色實心點為原始 data，粉紅色線為擬合線

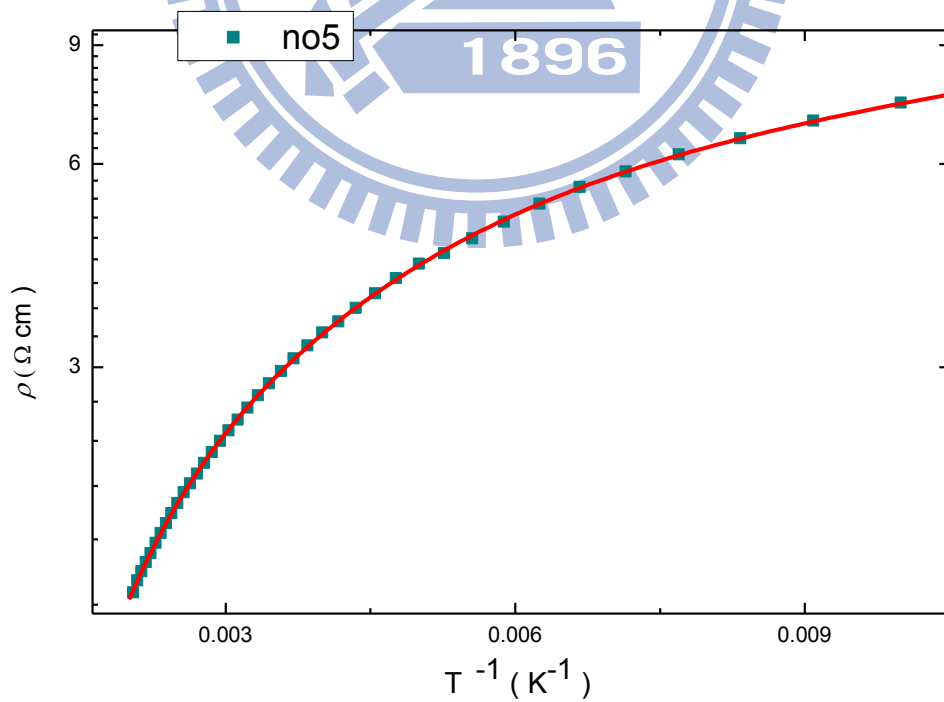


圖 4-12 樣品 no5 的 $\ln\rho - T^{-1}$ 圖。藍色實心點為原始 data，紅色線為擬合線

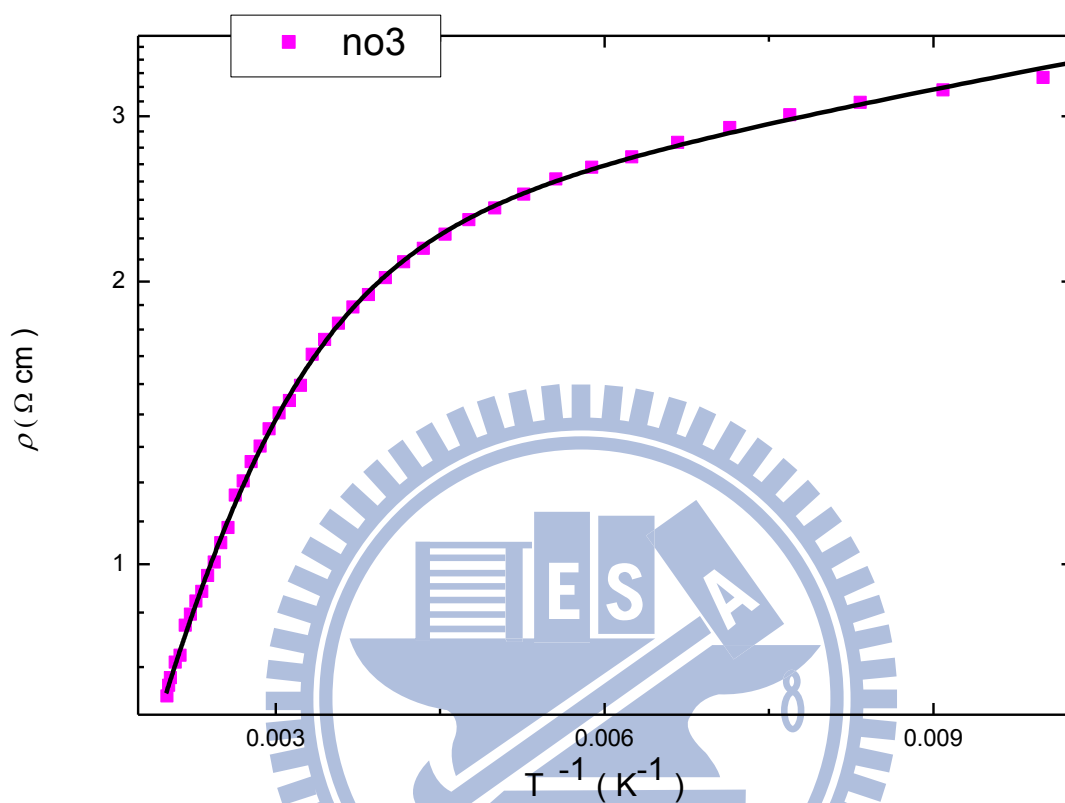


圖 4-13 樣品 no3 的 $\ln\rho - T^{-1}$ 圖。粉紅色實心點為原始 data，黑色線為擬合線

由圖 4-8 -圖 4-13，我們看到 eq(4.3) 的確很貼切的描述電阻率的行為，但是要確認我們所推測的導電機制是否發生，除了擬合方程式可以描述原始數據的行為趨勢，更必須確認各參數都屬於合理的數量級。因此以下將以最小平方法作擬合並定量的將各個參數值找出來。

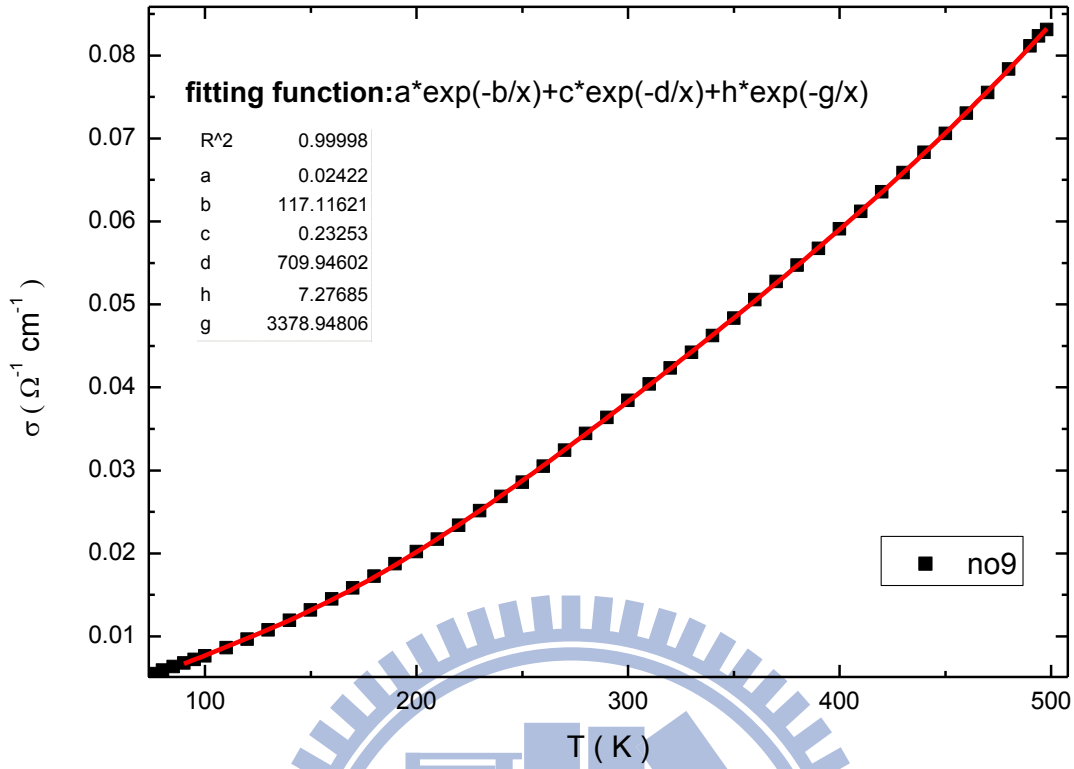


圖 4-14 no9 實驗數據與擬合的結果，黑色實心點為原始 data，紅色線為擬合線

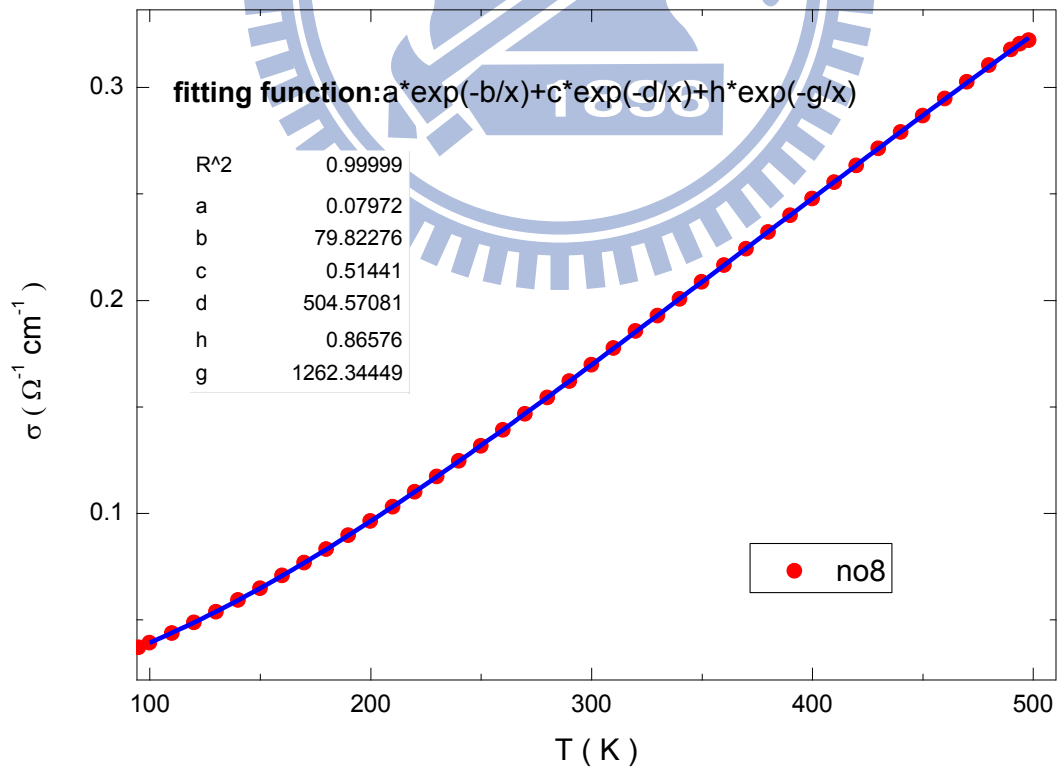


圖 4-15 no8 實驗數據與擬合的結果，紅色實心點為原始 data，藍色線為擬合線

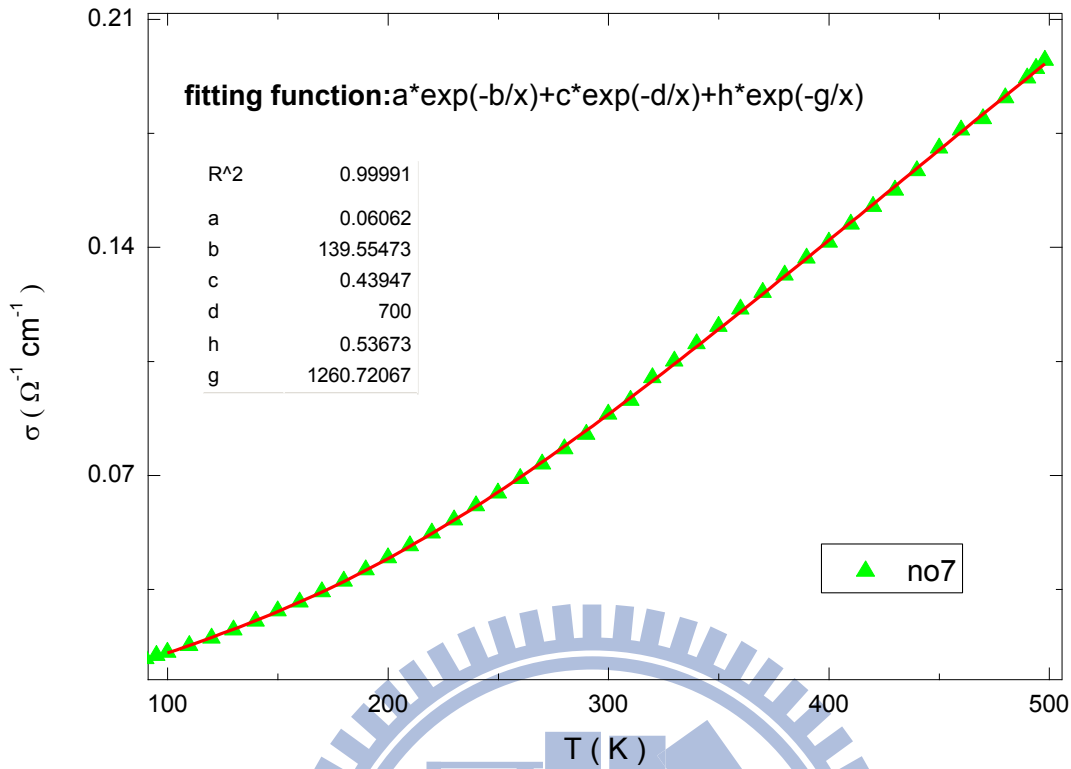


圖 4-16 no7 實驗數據與擬合的結果，綠色實心點為原始 data，紅色線為擬合線

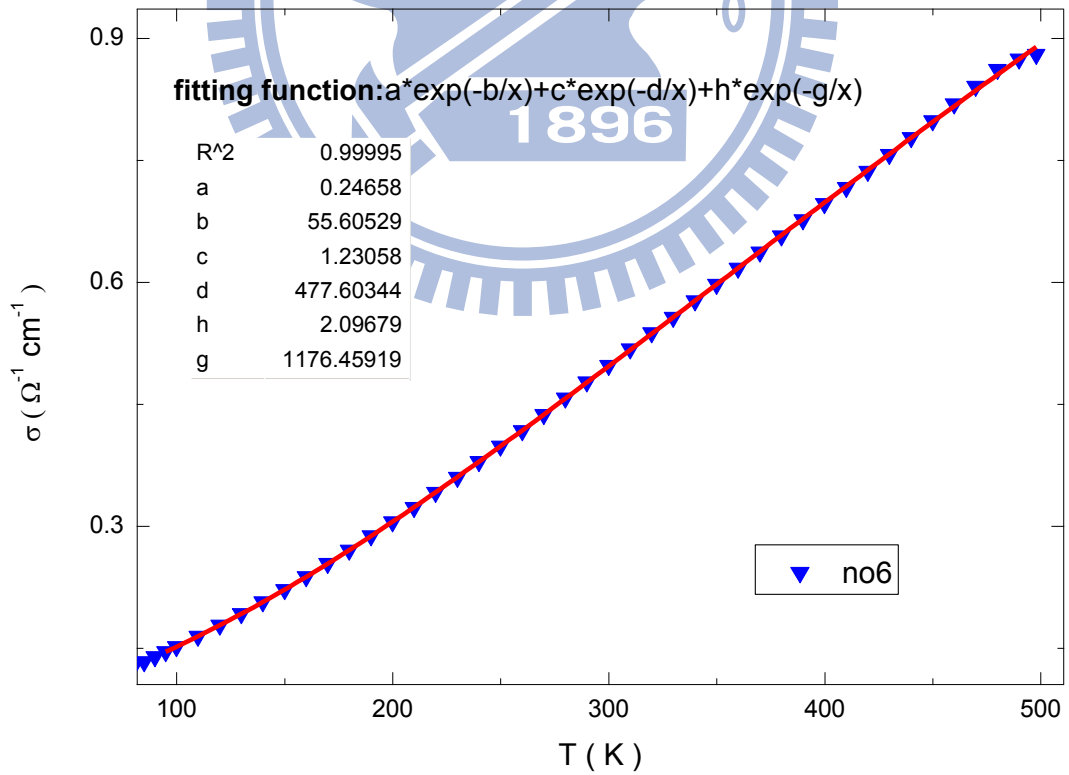


圖 4-17 no6 實驗數據與擬合的結果，藍色實心點為原始 data，紅色線為擬合線

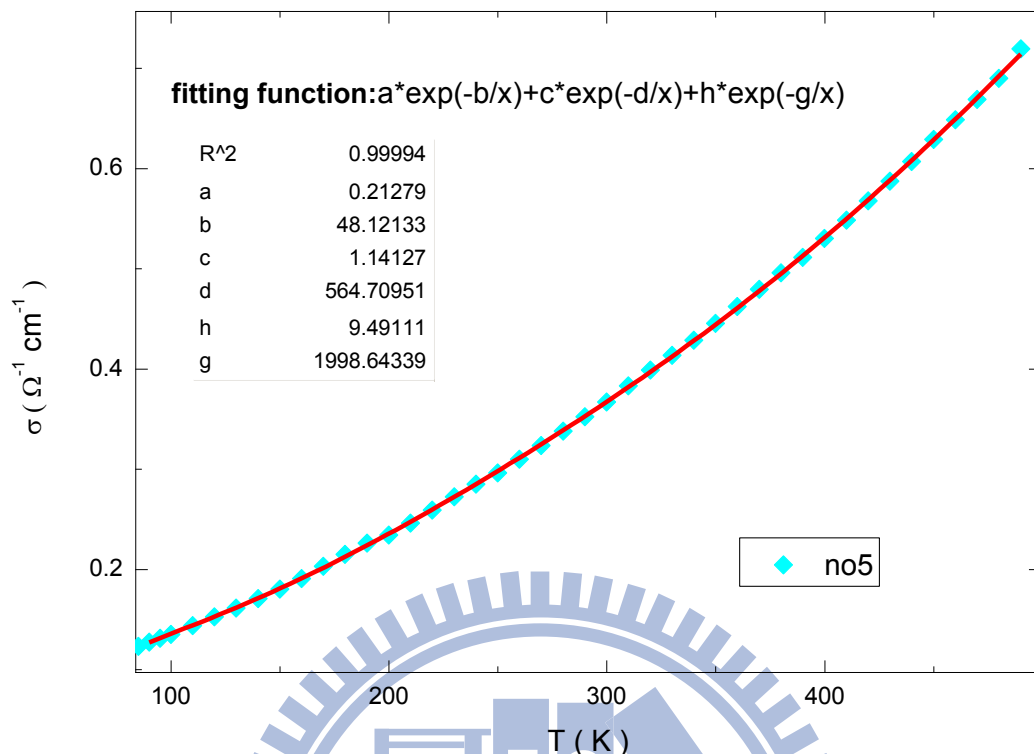


圖 4-18 no5 實驗數據與擬合的結果，藍色實心點為原始 data，紅色線為擬合線

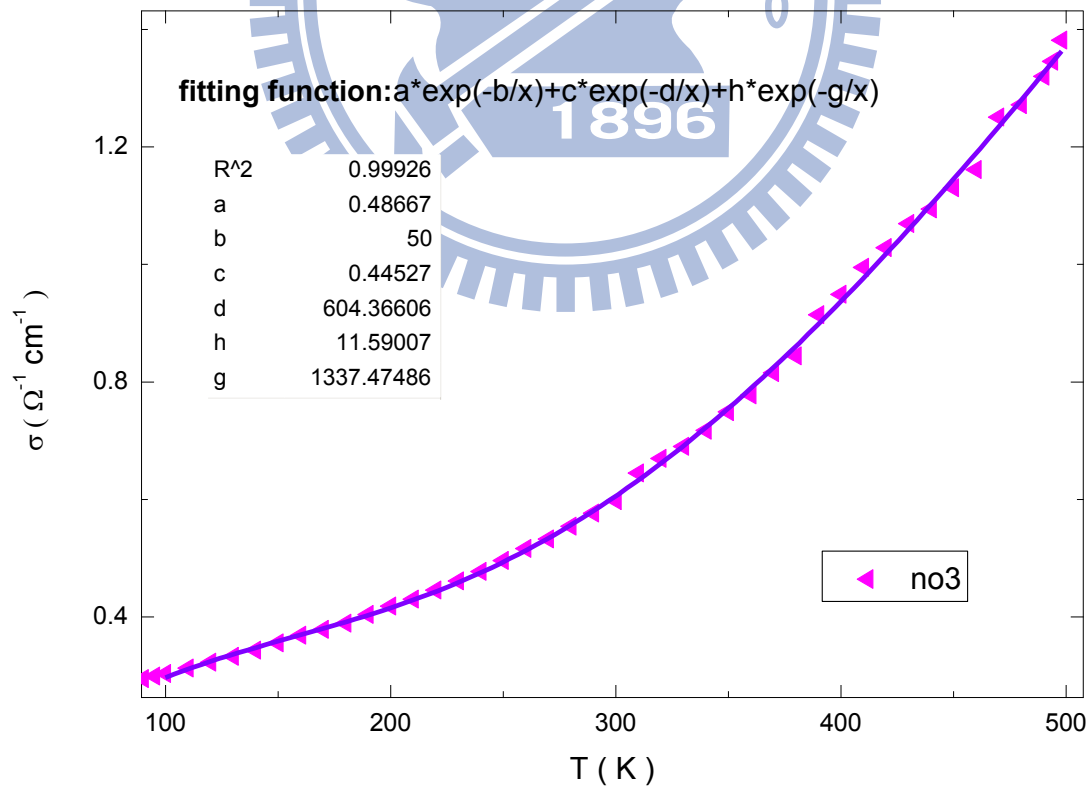


圖 4-19 no3 實驗數據與擬合的結果，粉紅色實心點為原始 data，紫色線為擬合線

<i>Film no.</i>	$\rho(300K)(\Omega \text{ cm})$	$E_1(\text{meV})$	$E_2(\text{meV})$	$E_3(\text{meV})$
3	1.673	115.357	52.127	4.313
5	2.724	172.383	48.706	4.150
6	2.01	101.47	41.193	4.796
7	11.269	108.737	60.375	12.037
8	5.89	108.877	43.519	6.885
9	26.032	291.434	61.233	10.101
Single crystal	5.45×10^4	332.11054	34.5	

表 4-4 擬合所得各樣品的參數值

在圖 4-14 至圖 4-19 和表 4-4 當中，展示了各能量參數的擬合值，我們發現 E_1 、 E_2 均處於過去研究中所記載對於深層和淺層雜質熱激發能的能量範圍內，而 E_3 的等級也和 NNH 的相符[10]，至此我們確定了有三種機制影響著氧化鋅薄膜在高溫的導電率。

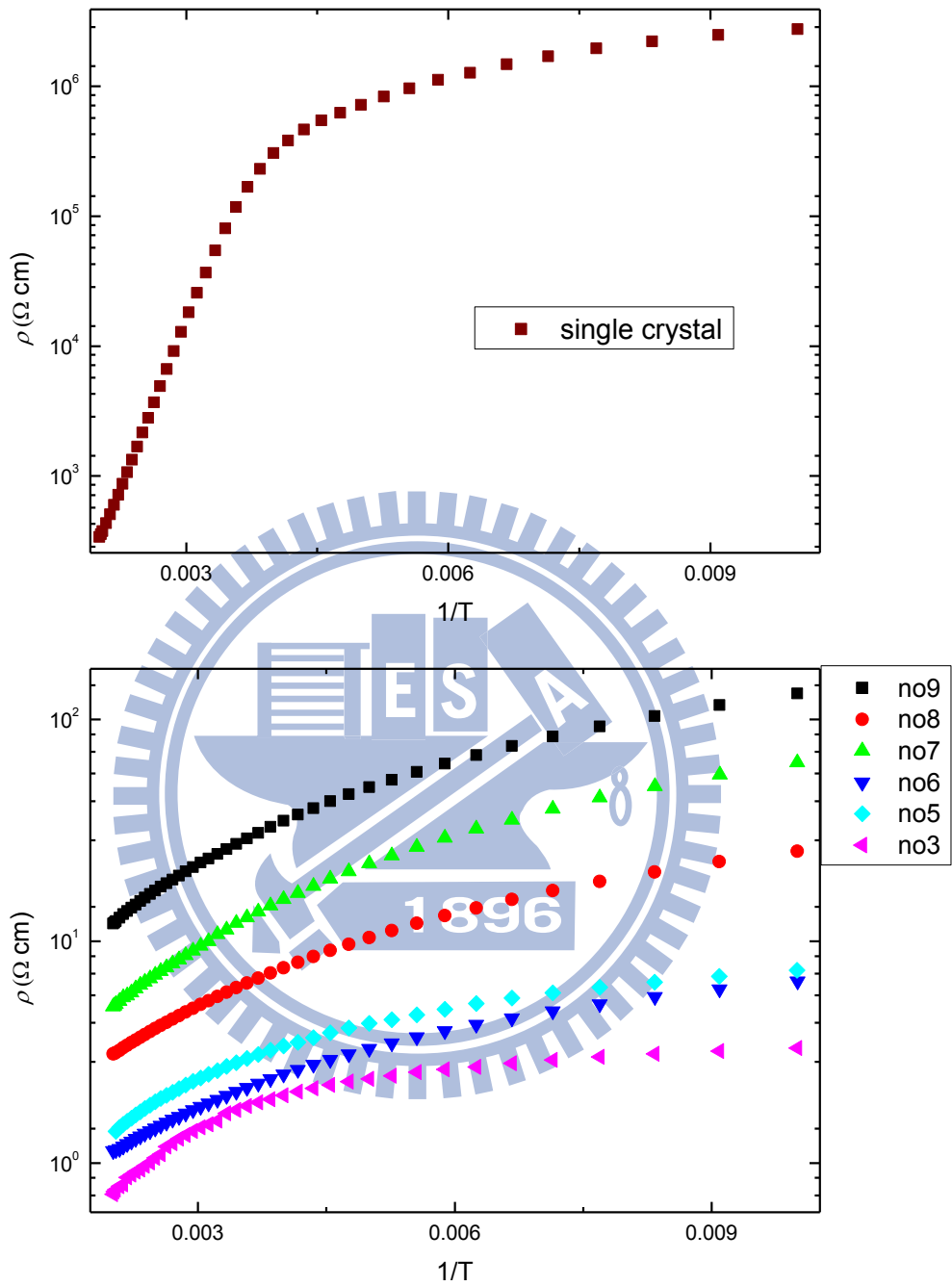


圖 4-20 單晶氧化鋅和薄膜的 $\ln \rho - 1/T$ 行為比較

在 4-1 節當中將單晶氧化鋅的電阻率取對數並和 T^{-1} 作圖，可以觀察到兩段斜率不同的線性區域，這是由於兩種熱激發能的雜質分別在不同溫區主導著電導率所造成的。我們很好奇在氧化鋅薄膜中，三種機制會如何地彼此競爭並影響著薄

膜的電導率，在圖 4-20 中，我們發現薄膜的電阻率隨溫度的變化曲線比起單晶平滑地多，而且相對之下薄膜的 $\ln\rho-1/T$ 圖中並沒有很直的線性區域，為了更清楚的了解造成差異的原因，以下將從樣品 $\sigma-T$ 圖中檢視各機制轉變的過程。

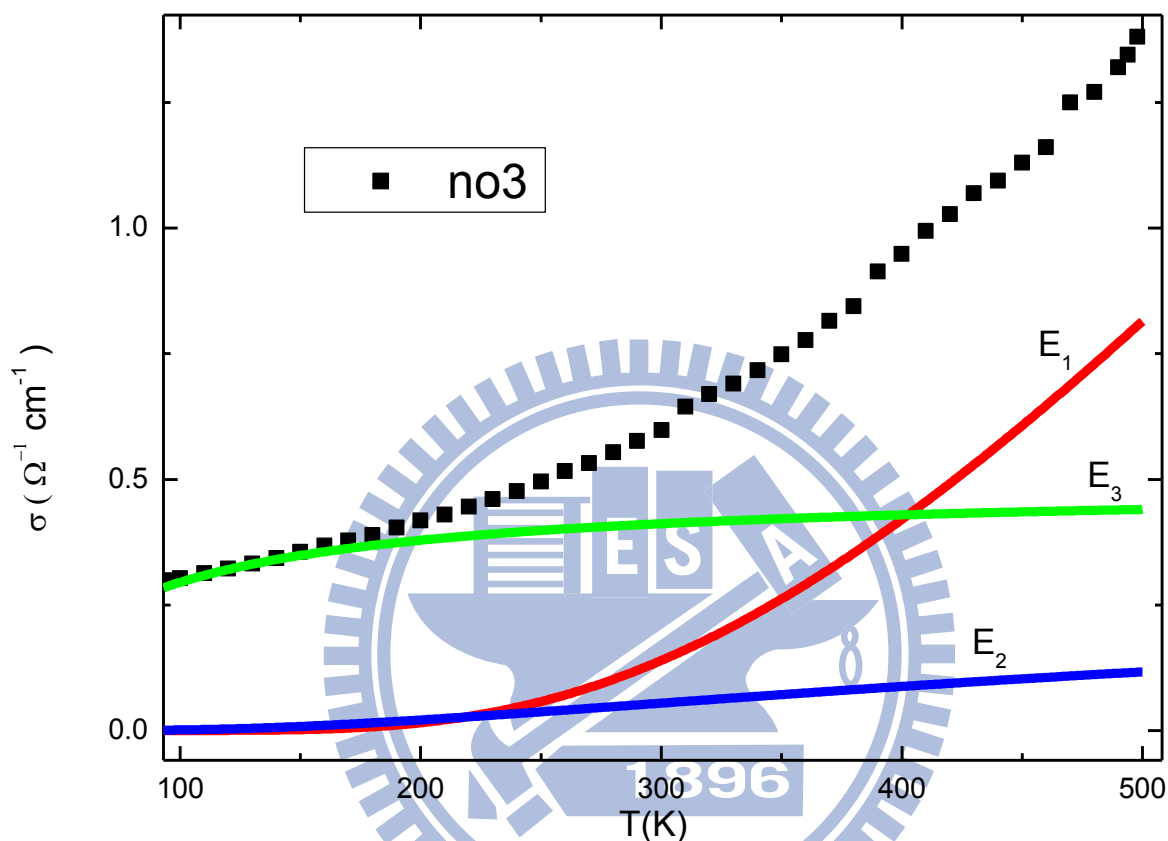


圖 4-21 樣品 no3 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-4 的參數帶入

$\sigma_3 \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right)$ ，藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)$ ，紅線是將參數

帶入 $\sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)$

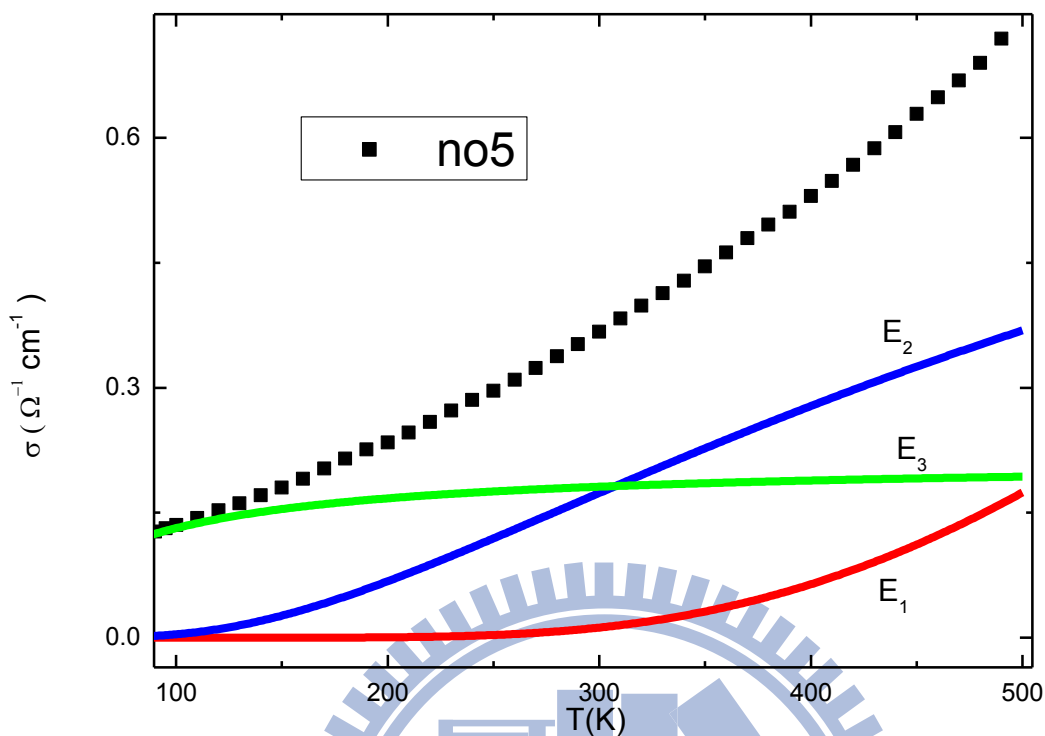


圖 4-22 樣品 no5 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-4 的參數帶入 $\sigma_3 \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right)$ ，
藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)$

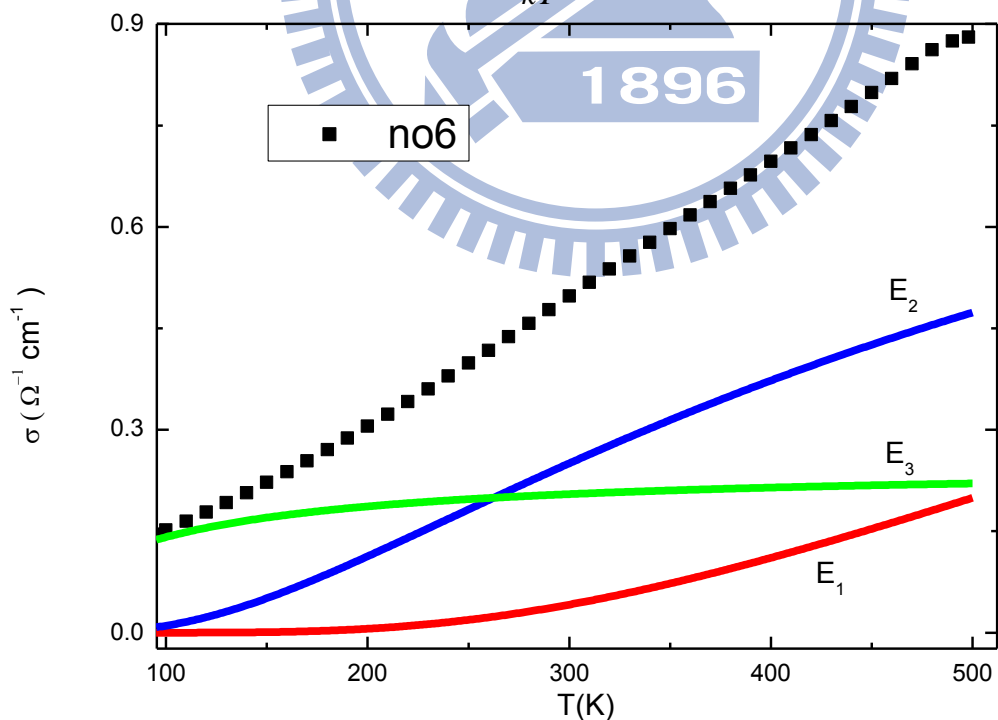


圖 4-23 樣品 no6 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-4 的參數帶入 $\sigma_3 \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right)$ ，
藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)$

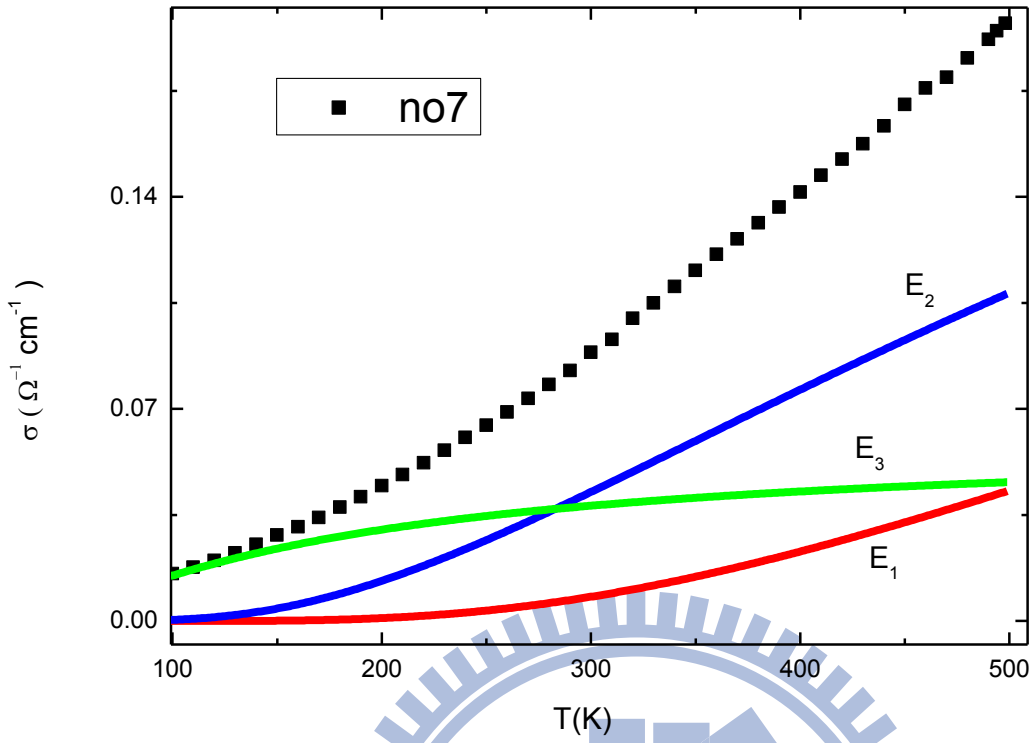


圖 4-24 樣品 no7 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-4 的參數帶入 $\sigma_3 \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right)$ ，
藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)$

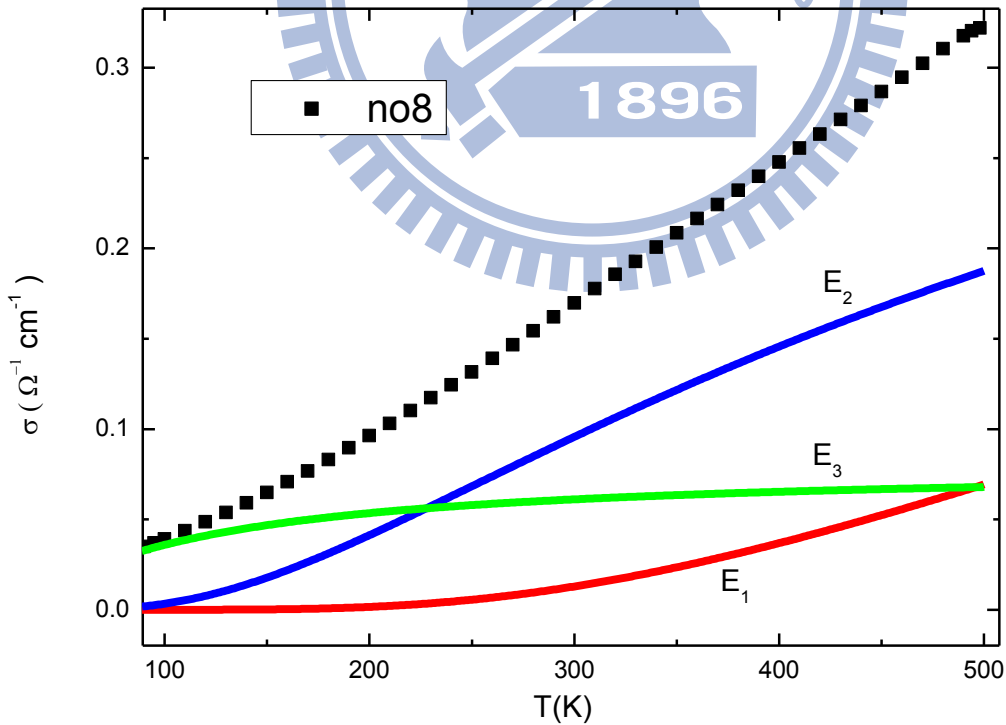


圖 4-25 樣品 no8 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-4 的參數帶入 $\sigma_3 \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right)$ ，
藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)$

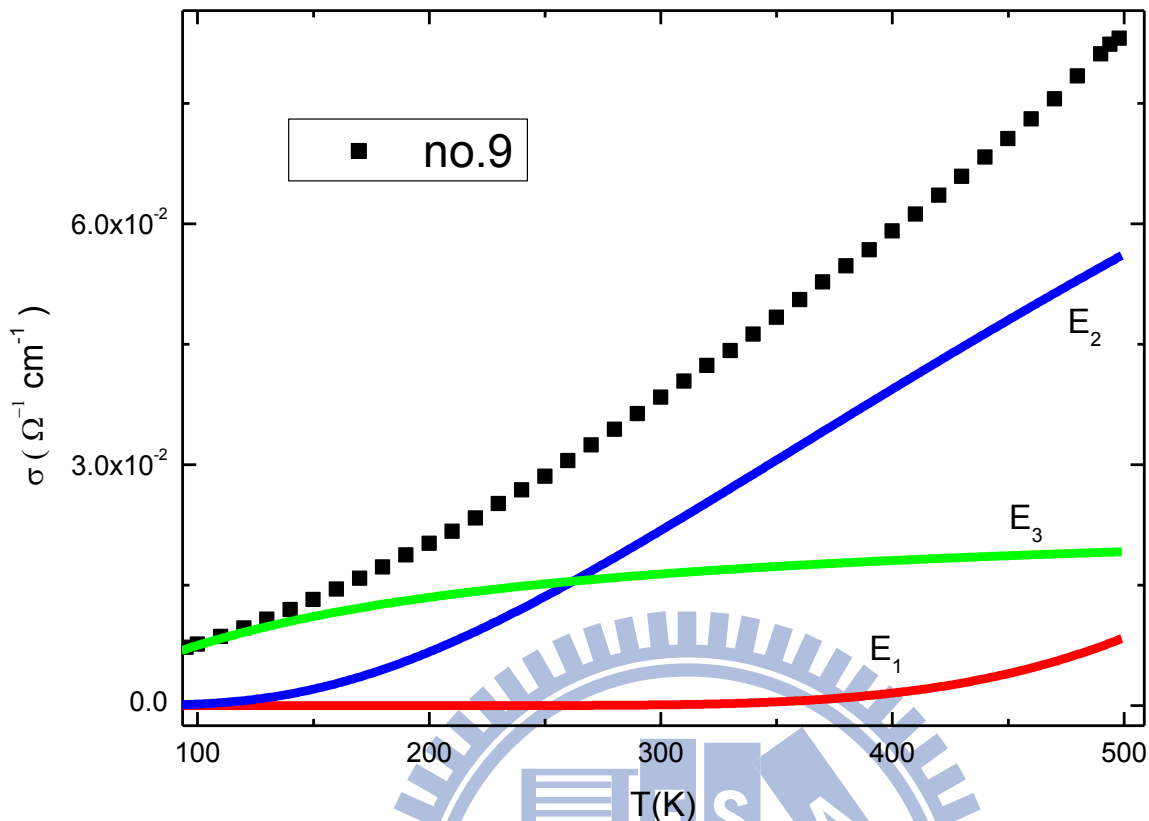


圖 4-26 樣品 no9 導電機制轉變的過程，綠線是將表 4-4 的參數帶入 $\sigma_3 \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right)$ ，

藍線是將參數帶入 $\sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)$ ，紅線是將參數帶入 $\sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)$

由圖 4-21 到圖 4-26 中可看到各導電機制轉變的趨勢，除了因為我們曾嘗試以焊接的方式將銅線固定於 holder 上，高溫經由銅線局部加熱樣品造成 no3 電導率行為較不一樣外(其他樣品並沒有經過此步驟)，其餘編號樣品的導電機制在位於比 100 K 稍高的溫區主要是由 NNH 所主導，也就是電導率中 $\sigma_3 \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right)$ 所占比例較大，溫度再往上升， $\sigma_3 \exp\left(\frac{-E_3}{kT}\right)$ 曲線的增加漸漸趨緩， $\sigma_2 \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)$ 在電導率中比例開始增加，也就是電導率行為將由淺層雜質所主導。當溫度高於約 200K 以上， $\sigma_1 \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right)$ 的曲線開始微幅上升，此時的電導率可由三項 $\sigma \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ 相加所得。對於 $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$ 這一數學式，我們知道其值位於 0 到 1 之間，當 T 上升，此函數曲線將先緩慢往上升，之後上升幅度增加，最後則漸漸趨緩，逐漸趨近於 1。若 E 值大幅地增加，則使得 T 必須變化地很大才可以觀察出曲線有所變化。在三項機制中，熱激發能大小順序為 $E_3 < E_2 < E_1$ ，故知當溫度由 100 K 往上升，

NNH 為最早發生，其電導率曲線也最早飽和；其次淺層雜質為主要導電機制，溫度持續升高，深層雜質電導率曲線才開始漸漸上升，故我們相信當溫度升得更高時導電機制將會由深層雜質能階所主導。

由電導率在高溫的行為，我們知道在氧化鋅薄膜和單晶氧化鋅，均存在深層和淺層雜質，並且均以受熱激發形式向導電帶提供電子。當溫度相對較低時，因為施體電子具有的能量降低，多數電子再次被捕捉於雜質的周圍，自由電子的傳輸機制不再顯得那麼重要；這個時候，電子在雜質帶中，費米能階附近作跳躍 (hopping) 則成為主要的傳輸機制。在 hopping 發生的溫區中，在兩位置 (sites) 間躍遷的機率主要是由一個空間隨機分佈所決定，電導率則正比於此機率。值得注意的是，電子是由所在的位置 (sites) 向空的位置作跳躍，而單晶氧化鋅因為晶格結構排列整齊的關係，施體雜質相對較少，使得兩位置 (sites) 之間相距遠，電子具有的能量不足以使其跳躍至鄰近的位置，故發生 NNH 的機率較小。由對數 ρ 對 $1/T$ 的圖中比較兩者的不同，單晶氧化鋅很明顯的存在兩段線性的區域，而氧化鋅薄膜的曲線則較為平滑，在數學上是因為多了一個 exponential 項所致，物理上則是因為其導電機制多了 NNH 的緣故。

將 100 K 以下的電阻率取對數並對 $1/T$ 作圖，如圖 4-27，可以看到並沒有呈現線性的區域，故 100 K 以下已由 NNH 轉變成其他的導電機制，這是在下個部分所要探討的。

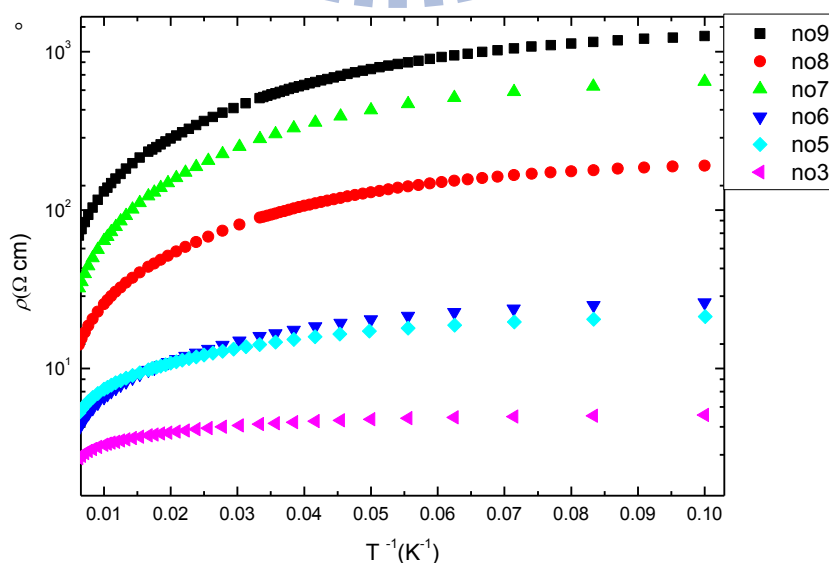


圖 4-27 $\ln\rho$ 對 T^{-1} 在 100 K 以下並沒有明顯的線性區域

4-2-3 100 K 以下

在 100K 以下氧化鋅薄膜的電阻率隨溫度的下降持續的上升, 我們希望從量測到的數據得知其電性的行為, 並了解氧化鋅薄膜在低溫是經由何種機制來導電。

圖 4-28 為氧化鋅在約 100K 到 10K 的 ρ -T 圖。

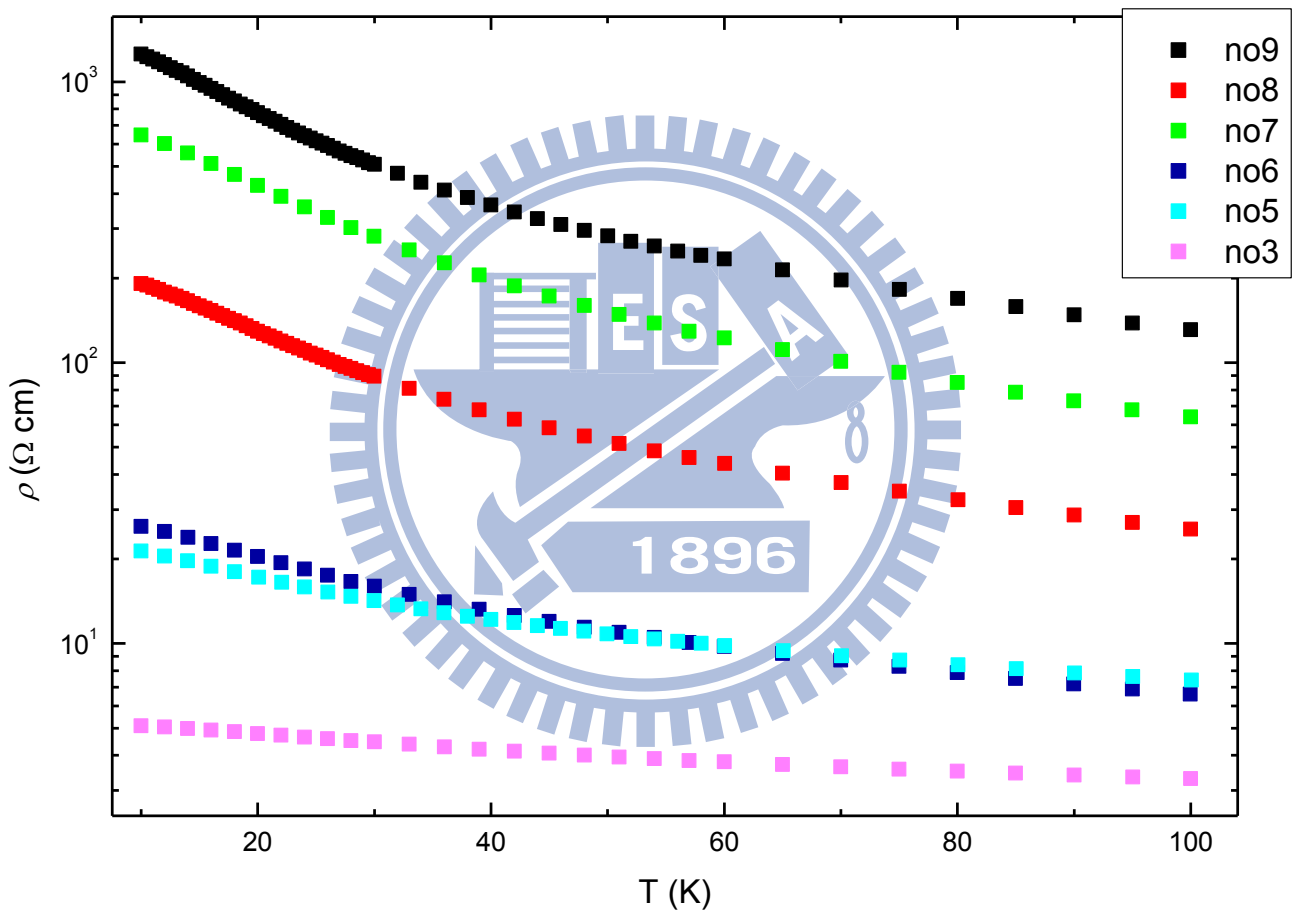


圖 4-28 氧化鋅薄膜在 100K 到 10K 的 ρ -T 圖

對於半導體在低溫的導電機制, 載子的傳輸方式主要是在費米能階的附近作跳躍導電, 主要可以分成: nearest neighbor hopping (NNH)、Mott variable range hopping (Mott VRH)和 Efros-Shlikovskii variable range hopping (ES VRH)。以上三

個物理機制都有其對應的方程式。

若導電機制由 nearest neighbor hopping (近程跳躍) 所主導，則電導率的形式為

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

所以若對 $\ln \sigma$ 和 T^{-1} 作圖，則可看到兩者成一線性關係。

若電導率的行為符合

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_d}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}\right]$$

d 可為 1、2、3，對 $\ln \sigma$ 和 $T^{-\frac{1}{1+d}}$ 作圖會呈一線性關係。 $d=1, 2, 3$ 所對應到的則是 Mott variable range hopping (Mott 變程跳躍) 的一維、二維、三維模型。雖然我們研究的是氧化鋅薄膜，但我們的薄膜厚度 ($\sim 10^3$ nm) 仍是太大，必須視為 3 維的系統。(厚度為幾個 nm 的薄膜或許可用 $d=2$ 來描述)。

若電導率的行為符合

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

在 $\ln \sigma$ 對 $T^{-1/2}$ 的圖中將可觀察到線性區域。滿足此行為的導電機制為 ES VRH (ES 變程跳躍)。

圖 4-29 將 σ 取對數並對 T^{-1} 作圖，我們並沒有發現線性的區域，由此可知在 100K 到 26K 電子主要並不是經由 nearest neighbor hopping 來傳導。

圖 4-30 將 σ 取對數並對 $T^{-\frac{1}{2}}$ 作圖，也沒有看到線性的區域，可知在 100K 到 26K 電子並不是經由 Efros-Shlikovskii variable range hopping 來傳導。在 26K 以下，Y. L. Huang et al. [11] 雖然與我量測的是同一批樣品，但電導率卻有不一樣的結果，我們認為主因是這次的量測中樣品有經過真空中高溫退火的步驟，這個部分我們將在之後做進一步的討論。

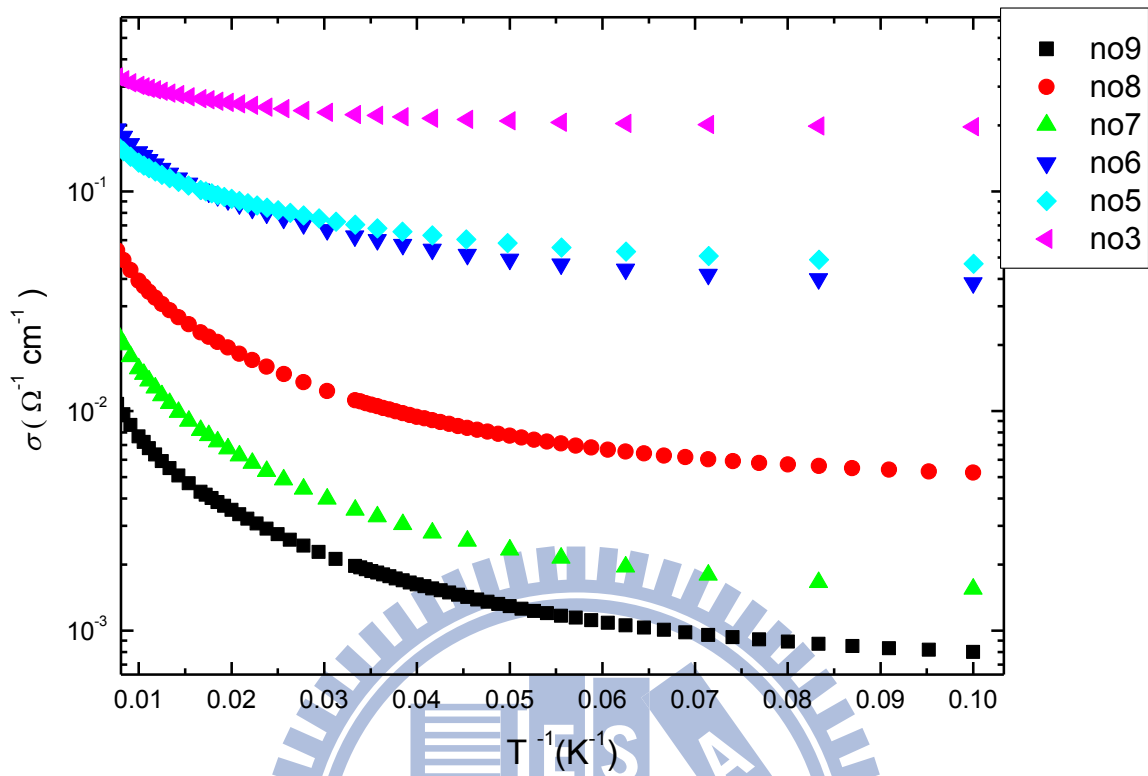


圖 4-29 氧化鋅薄膜在 100K 以下的 $\ln \sigma - 1/T$ 圖

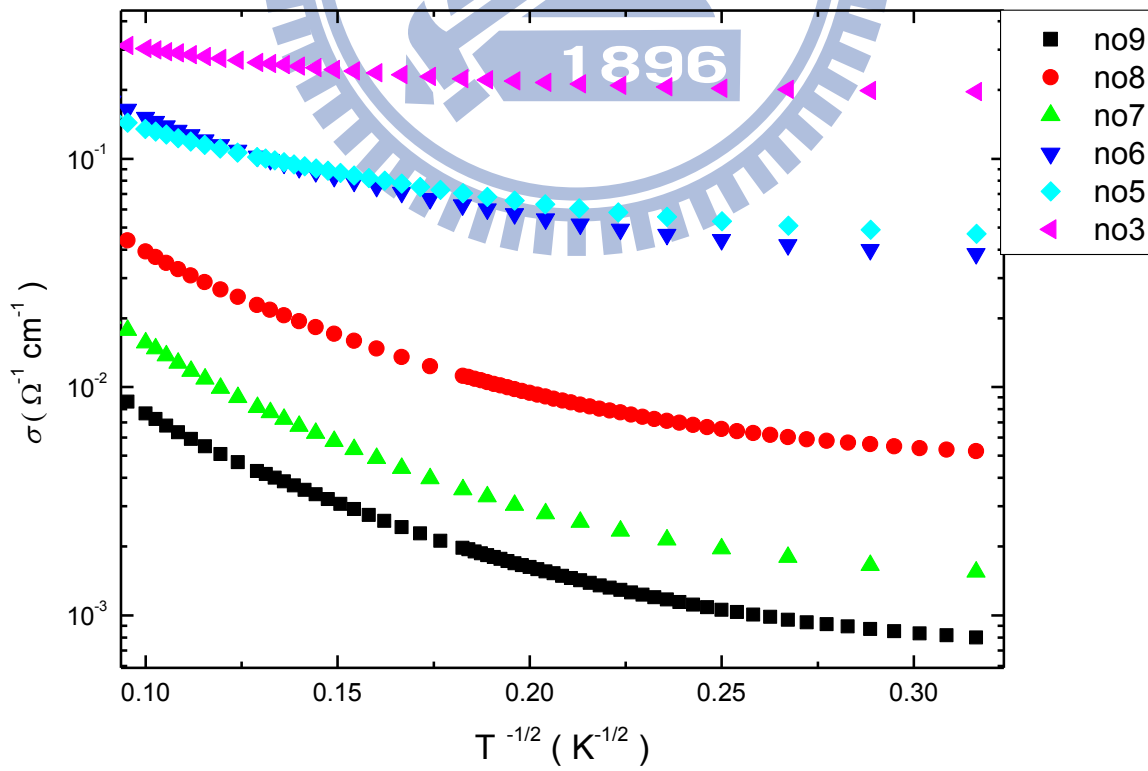


圖 4-30 氧化鋅薄膜在 100K 以下的 $\ln \sigma - T^{-1/2}$ 圖

將量測到的 σ 取對數並對 $T^{-1/4}$ 作圖，可以看到明顯的線性區域位於 100 K 至 26 K 間，此結果顯示這個溫度區間電導率的趨勢與 Mott 變程跳躍機制相符。

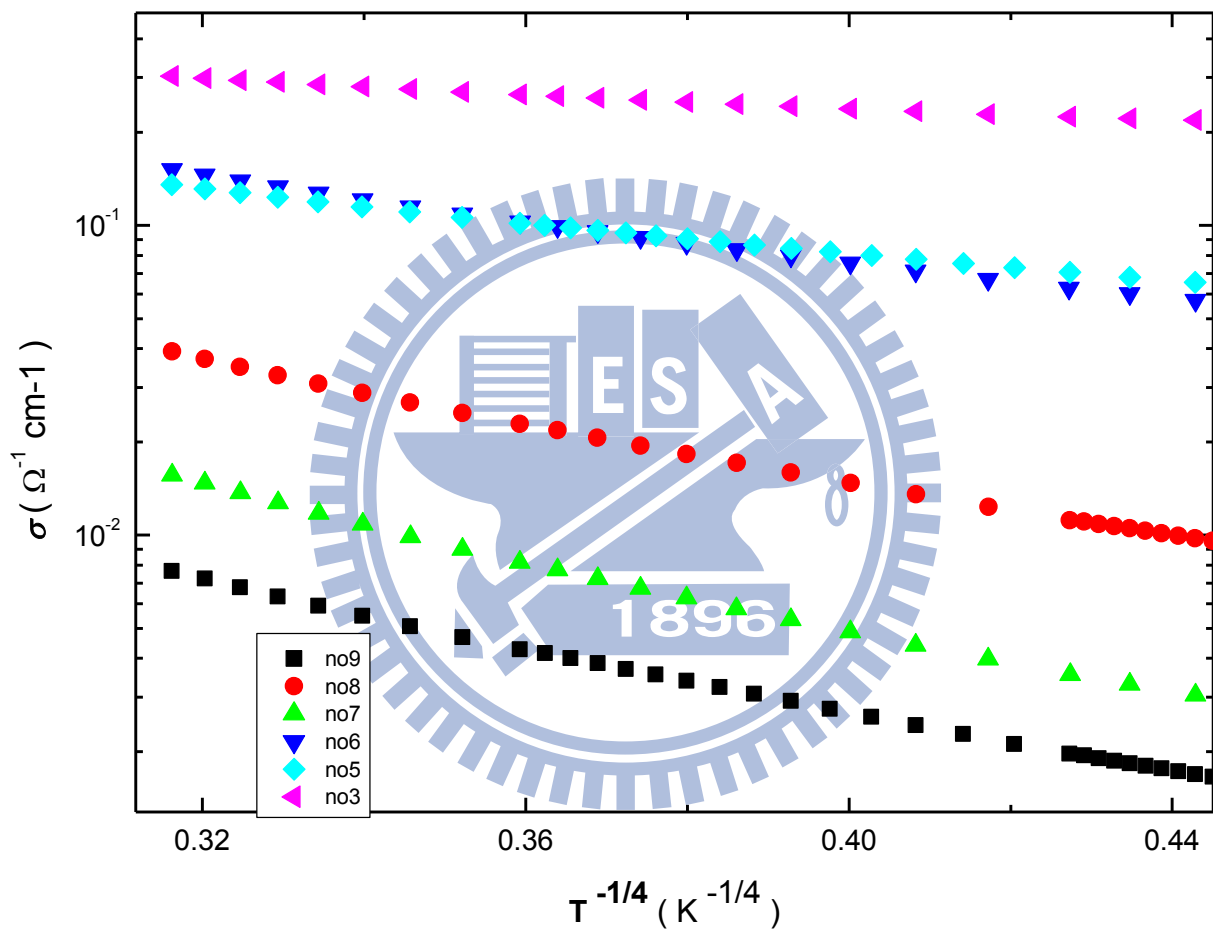


圖 4-31 氧化鋅薄膜在 100K-26K 的 $\ln \sigma - T^{-1/4}$ 圖

以下兩個小節將分別對 100 K 至 26 K 及 26 K 至 10 K 兩個溫區的電性做詳細地討論。

100 K 至 26 K

圖 4-31 顯示對數的 σ 隨 $T^{-1/4}$ 的變化，圖中每號樣品雖然呈現線性的溫區有些許的差異，但大致上在介於約 100K 至 26K 之間都可明顯觀察到 $\ln\sigma$ 和 $T^{-1/4}$ 的線性相依，也就是在這個溫區電阻率的趨勢是符合 Mott VRH 機制。

接著下來，我們希望能透過擬合得到 $\sigma_{M0} \exp\left[-\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right]$ 中的各個參數值，並檢視其合理性，在圖 4-32—圖 4-37 中可以看到各樣品在 $\ln\rho - T^{-1/4}$ 圖中的線性區域，在圖 4-38—圖 4-43 中顯示擬合的結果及各項參數值。

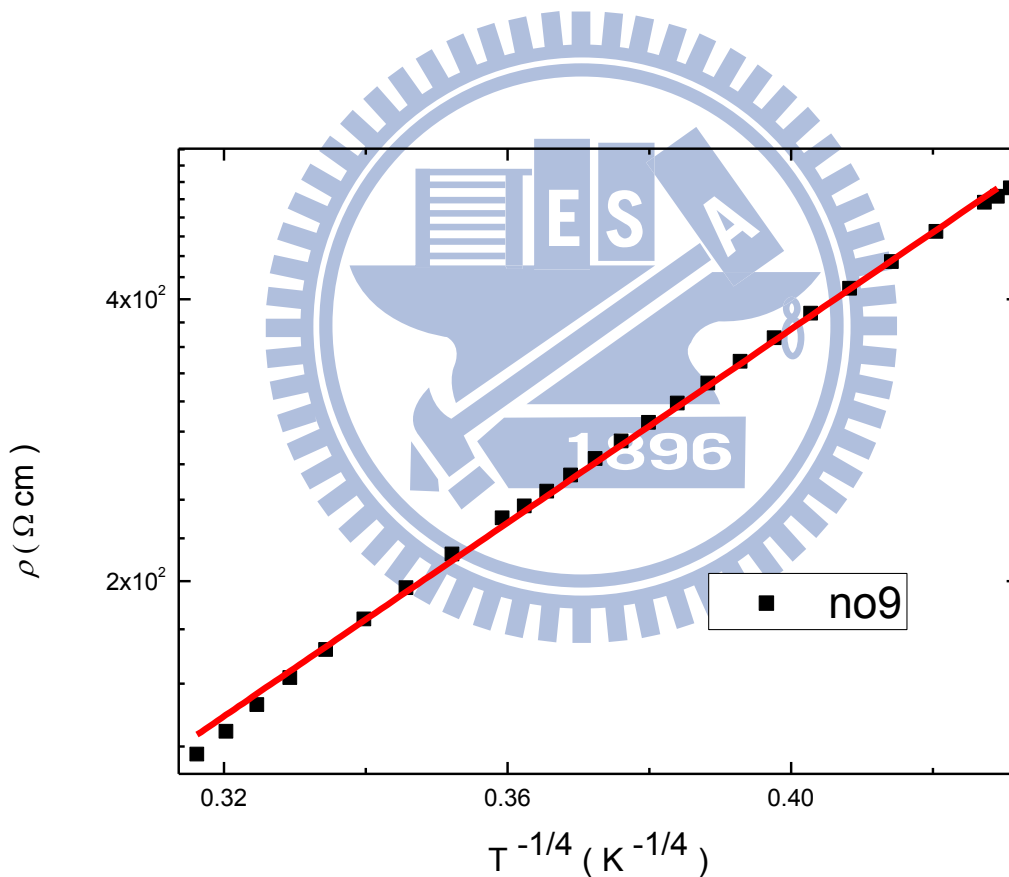


圖 4-32 no9 在 100K-29.5K 的 $\ln\rho - T^{-1/4}$ 圖

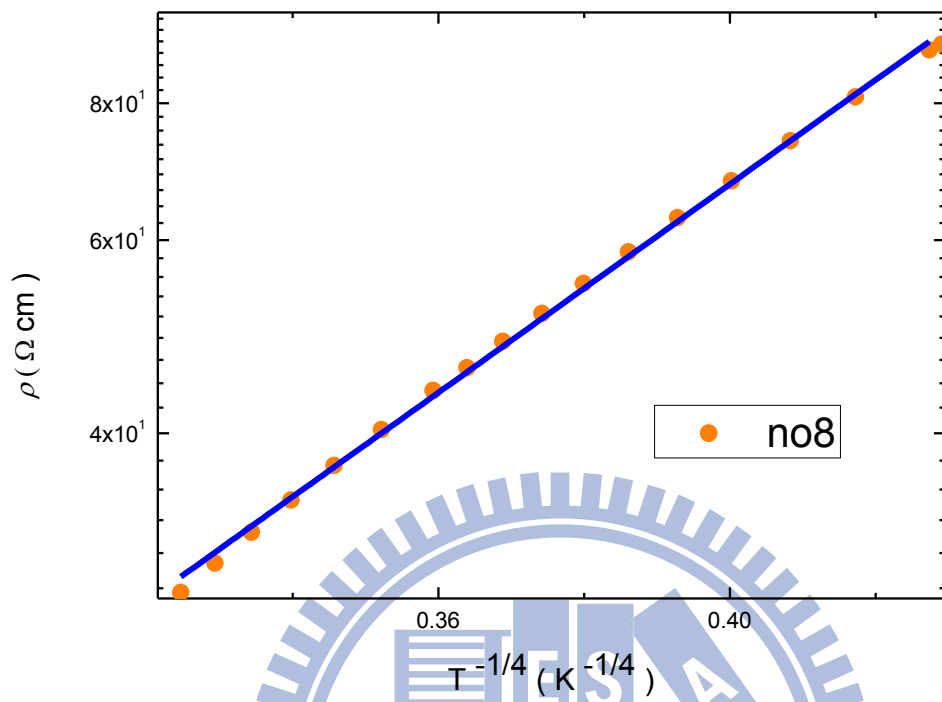


圖 4-33 no8 在 90K-30K 的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 圖

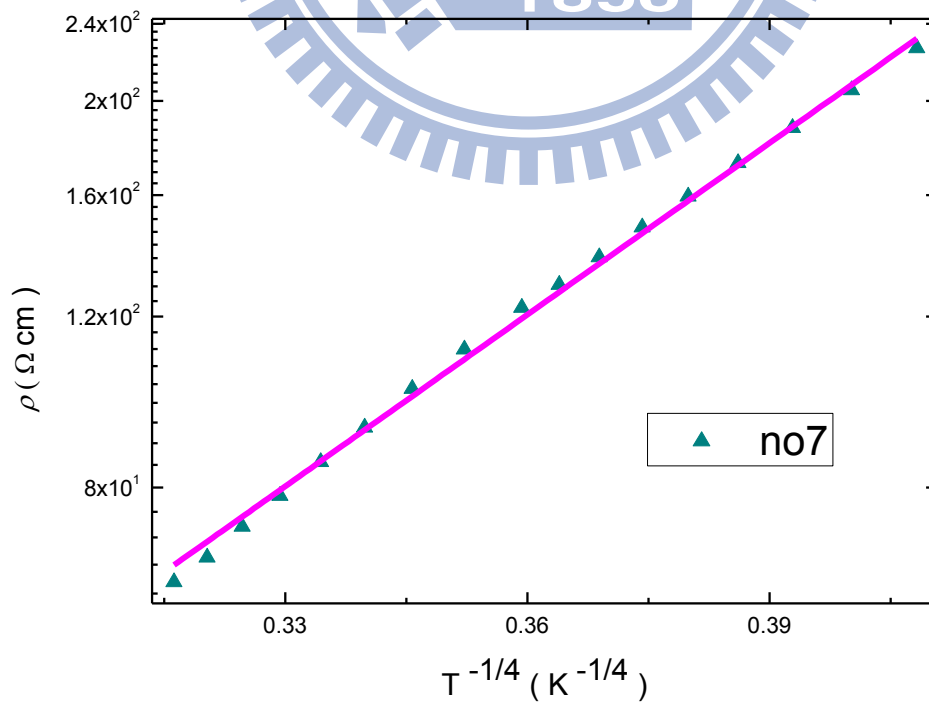


圖 4-34 no7 在 100K-36K 的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 圖

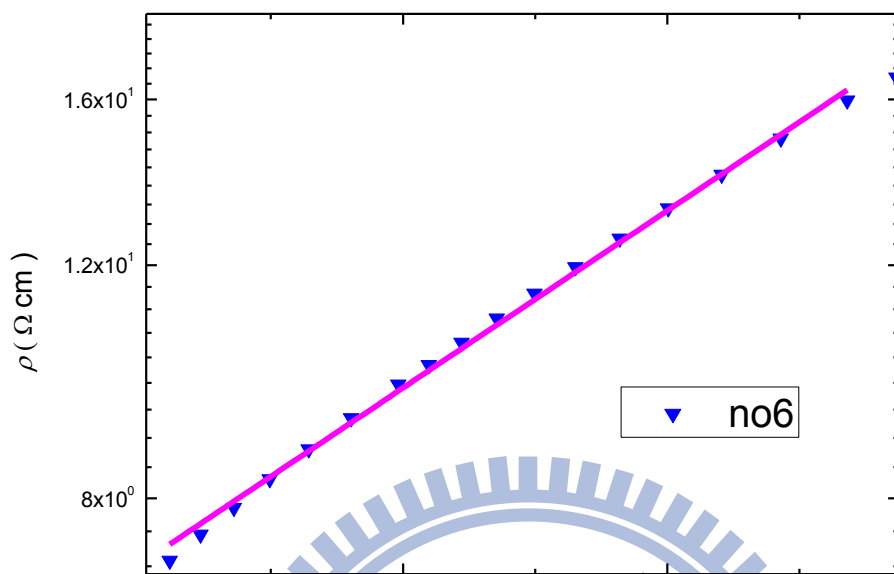


圖 4-35 no6 在 90K-30K 的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 圖

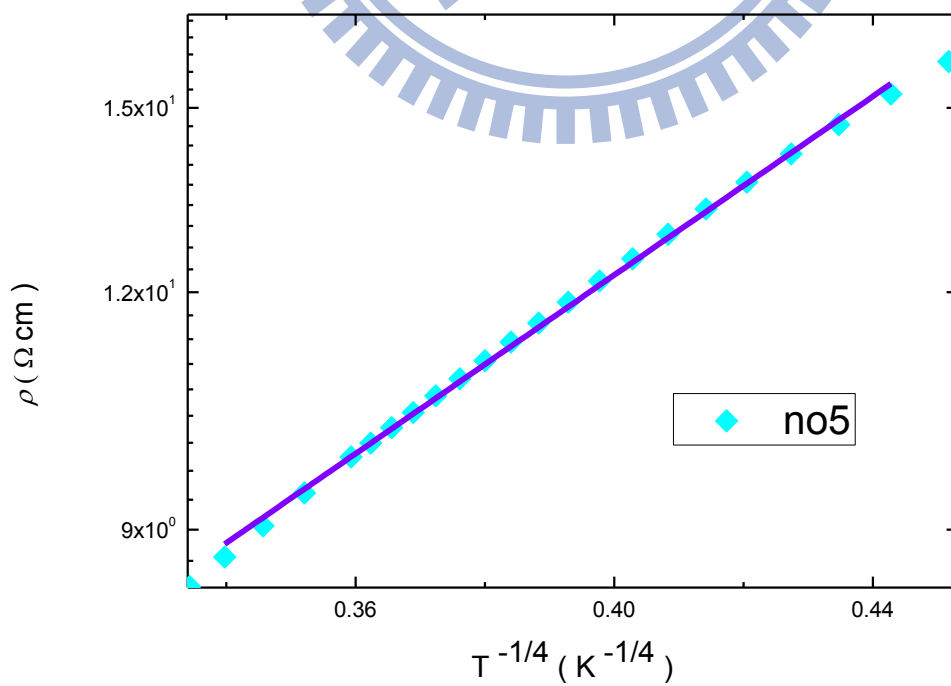


圖 4-36 no5 在 75K-26K 的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 圖

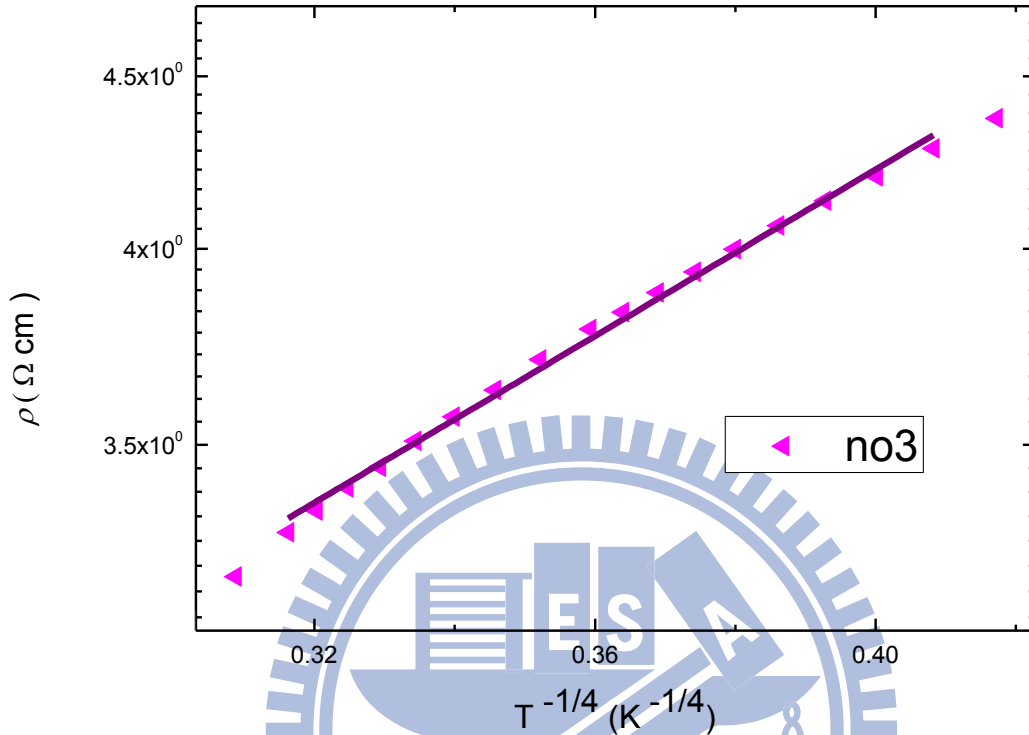


圖 4-37 no3 在 100K-36K 的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 圖

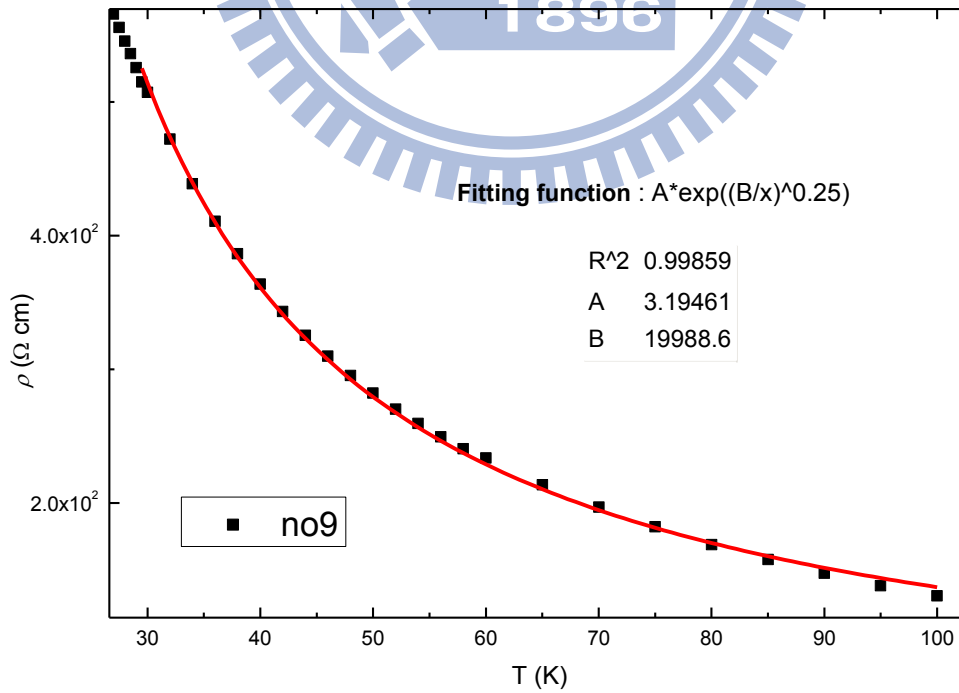


圖 4-38 no9 在 100K-29.5K 的 $\rho - T$ 圖，黑色實心點為原始數據，紅色為擬合線

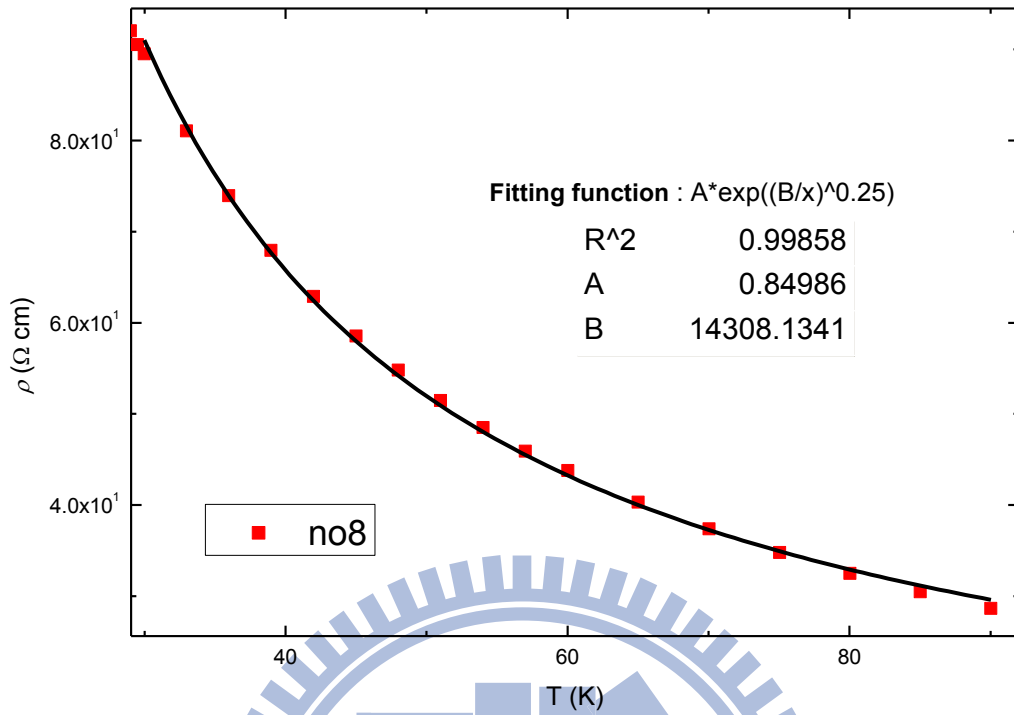


圖 4-39 no8 在 90K-30K 的 ρ -T 圖，紅色實心點為原始數據，黑色為擬合線

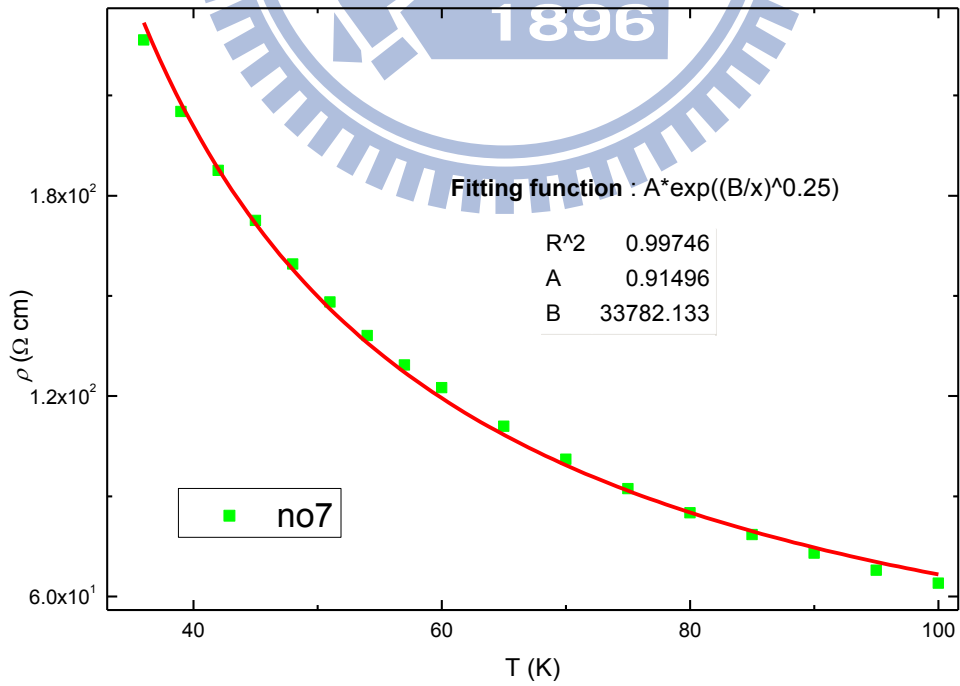


圖 4-40 no7 在 100K-36K 的 ρ -T 圖，綠色實心點為原始數據，紅色為擬合線

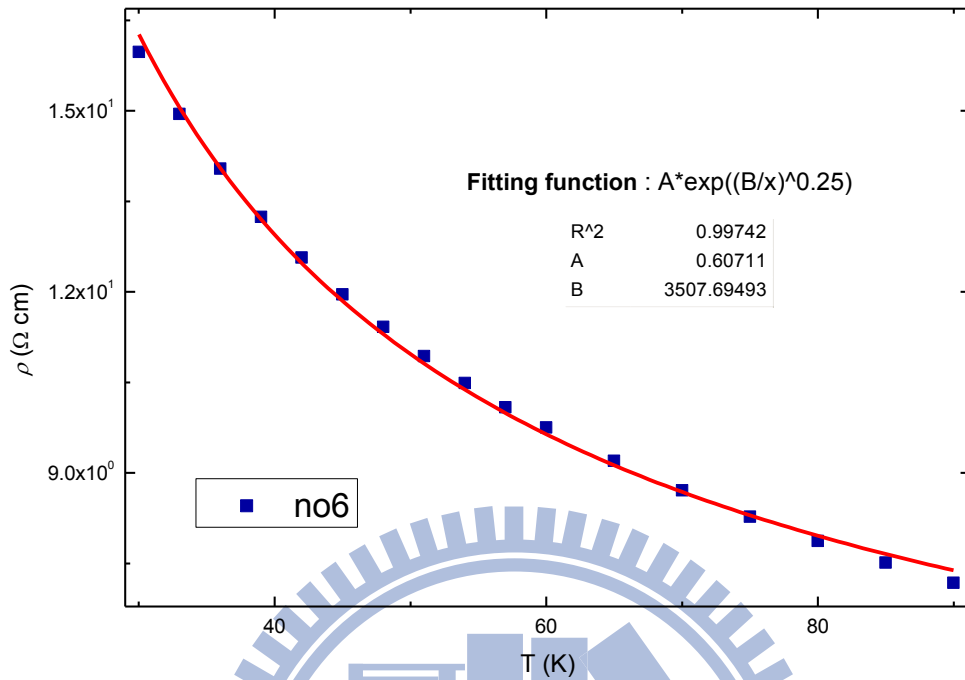


圖 4-41 no6 在 90K-30K 的 ρ -T 圖，藍色實心點為原始數據，紅色為擬合線

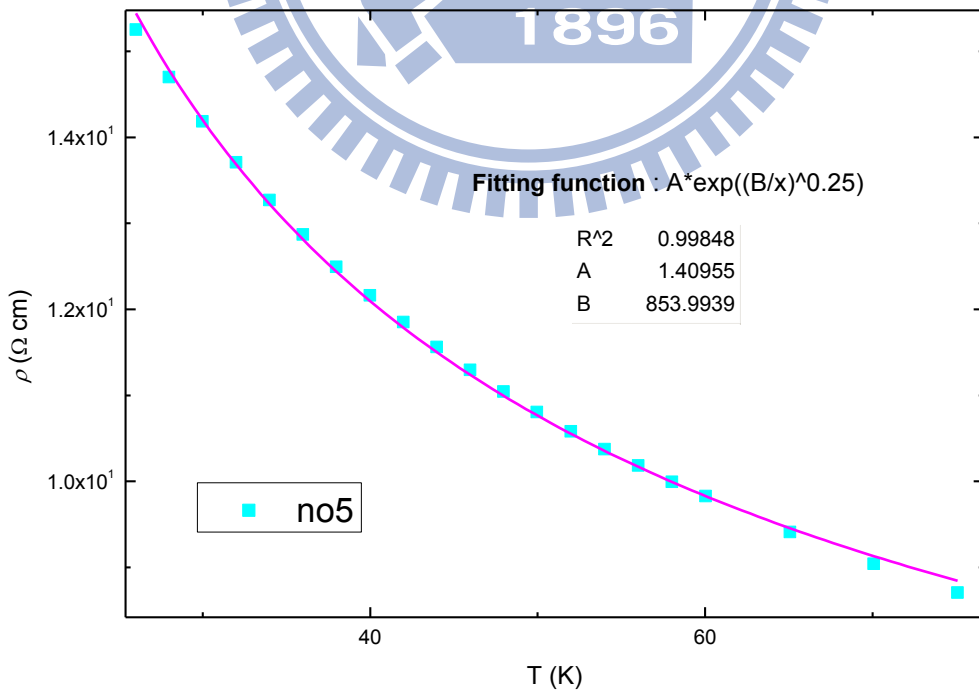


圖 4-42 no5 在 75K-26K 的 ρ -T 圖，藍色實心點為原始數據，粉紅色為擬合線

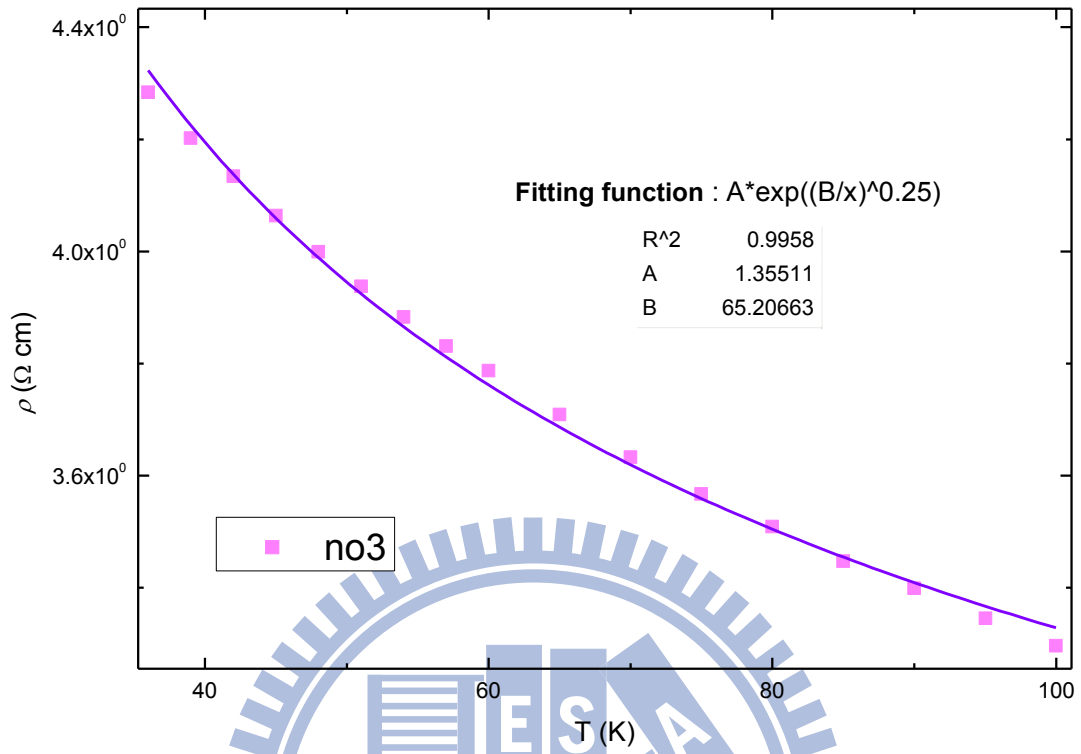


圖 4-43 no3 在 100K-36K 的 ρ -T 圖，粉紅色實心點為原始數據，藍色為擬合線

我們知道在 Mott VRH 中電導率的表示式為

$$\sigma = \sigma_{M0} \exp \left[- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (4.4)$$

T_M 為特徵溫度，表示成

$$T_M = \frac{18}{kN_0(E_F)\xi}, \quad \bar{W} = \frac{kT}{4} \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4}$$

$N_0(E_F)$ 為在費米能階附近的能態密度，在 Mott 理論中視為一常數。 ξ 為電子波函數的定域化長度，以 ZnO 來說， $\xi \sim a_B^* = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* e^2} \approx 2 \text{ nm}$ [35]，電子平均跳躍距離為

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

故利用擬合所得到的 T_M ，便可進一步算出 $N_0(E_F)$ 、 $\bar{R}_{hop,Mott}$ 及 \bar{W} 等值，將其列於表 4-5，觀察發現 no7-no9 在符合 eq(4.4) 描述的溫區中均滿足 Mott VRH 理論裡 $\frac{\bar{R}_{hop,Mott}}{\xi} > 1$ 條件。no3-no6 的 $\frac{\bar{R}_{hop,Mott}}{\xi}$ 較小，可能因為真空高溫退火造成其電阻率下降，但樣品本身電阻還算夠大使電子仍有機率發生 Mott VRH。此外，每個樣品在 Mott VRH 發生的溫區中平均跳躍距離 $\bar{R}_{hop,Mott}$ 確實都遠小於樣品的厚度。

Film no.	$O_2 flux$ (SCCM)	Thickness (nm)	$\rho(300K)$ (Ωcm)	ρ_{M0} (Ωcm)	T_M (K)	$N_0(E_F)$ ($J^{-1}m^{-3}$)	$\frac{\bar{R}_{hop,Mott}}{\zeta}$	$\bar{W}_{hop,Mott}$ (meV)
3	0.02	1063	1.673	1.355	65.207	2.5×10^{48}	$1.07/T^{1/4}$	0.97
5	0.1	1047	2.724	1.41	853.993	1.9×10^{47}	$2.03/T^{1/4}$	1.85
6	0.15	1090	2.01	0.607	3507.695	4.6×10^{46}	$2.89/T^{1/4}$	2.64
8	0.5	1034	5.89	0.85	14308.13	1.1×10^{46}	$4.10/T^{1/4}$	3.75
9	0.8	951	26.032	3.195	19988.68	8.2×10^{45}	$4.46/T^{1/4}$	4.08
7	0.25	1088	11.269	0.915	33782.13	4.8×10^{45}	$5.08/T^{1/4}$	4.65

表 4-5 薄膜樣品關於 Mott VRH 的各項參數值，氧通量為真空高溫退火前數值， $\bar{W}_{hop,Mott}$ 為溫度 40K 時的數值

Film no.	$O_2 flux$ (SCCM)	$\rho(300K)$ (Ωcm)	$N_0(E_F)$ ($J^{-1}m^{-3}$)	E_1 (meV)	E_2 (meV)	E_3 (meV)	$\bar{W}_{hop,Mott}$ (meV)
3	0.02	1.673	2.5×10^{48}	115.357	52.127	4.313	0.975
5	0.1	2.724	1.9×10^{47}	172.383	48.706	4.15	1.854
6	0.15	2.01	4.6×10^{46}	101.47	41.193	4.796	2.64
8	0.5	5.89	1.1×10^{46}	108.877	43.519	6.885	3.751
9	0.8	26.032	8.2×10^{45}	291.434	61.233	10.101	4.078
7	0.25	11.269	4.8×10^{45}	108.737	60.375	12.037	4.65

表 4-6 薄膜樣品熱激發能和平均跳躍能量比較， $\bar{W}_{hop,Mott}$ 為溫度 40K 時的數值，氧通量為真空高溫退火前數值

在表 4-6 中我們將 Mott VRH 的平均跳躍能量和高溫時兩種施體雜質能階及 NNH 的熱激發能做個比較，可以清楚的區別各種機制所對應的能量等級。由 NNH 和 Mott VRH 跳躍能量的差別可了解到必須在比發生 Mott VRH 溫區還要高的溫度範圍才會發生 NNH。

Film no.	$\bar{W}_{hop,Mott}^b$ (40K) (meV)	$\bar{W}_{hop,Mott}$ (40K) (meV)
no3		0.975
no5	2.04	1.854
no6	2.99	2.639
no7	4.67	4.65
no8	6.21	3.751
no9	7.77	4.078

表 4-7 真空退火前後的 $\bar{W}_{hop,Mott}^b$ (40K) 值

而表 4-7 所列的 $\bar{W}_{hop,Mott}^b$ (40K) 為 Huang et. al. [11] 所測到 Mott VRH 機制的平均跳躍能量，其值都比本實驗的 $\bar{W}_{hop,Mott}$ (40K) 來的大，對於此結果我們感到好奇。本研究是由 498K-10K 由高溫往低溫作測量，故多了真空高溫退火 (annealing) 的步驟，由結果看來確實造成 Mott VRH 的平均跳躍能量的降低，而高溫退火並持續抽氣這個步驟，最可能影響到的是雜質的濃度的變化，特別是氧空缺濃度的增加，故我們推測雜質濃度不只關係著熱激發導電機制，也對跳躍導電機制造成影響。

據我們所知，NNH 的理論並沒有明確指出熱激發能和雜質濃度的關係，對於 NNH 來說，雜質越多，費米能階附近的態密度越大，且可供電子躍遷的空位置 (sites)

也越多，在獲得同樣的熱能後，可跳躍的空位置增加，使得電子更容易被激發至鄰近空位，故其熱激發能會下降，由表 4-6 的 E_3 對應至各樣品的 $N_0(E_F)$ 大致上看得出此趨勢。而各樣品的 $\overline{W}_{hop,Mott}$ 和 $N_0(E_F)$ 大小順序的關係暗示著雜質的增加造成費米能階附近態密度變大，導致在相同溫度下，電子在進行 Mott VRH 時，平均跳躍距離變小，平均跳躍能量則降低，躍遷因此更容易。

將低於 26 K 的電阻率取對數並對 $T^{-1/4}$ 作圖，如圖 4-44，在圖中並沒有看到線性區域，故知此區的導電機制已經改變。

在 Mott VRH 中，電子電洞間的庫倫作用是忽略不計的， $N(E_F)$ 被視為一個常數。若考慮更低溫，與此時的環境熱能相比，電子電洞在費米能階附近造成的庫倫能隙將不能被忽略，以下將從 26 K-10 K 的數據中檢視在我們的系統中是否發生 ES VRH [16]。

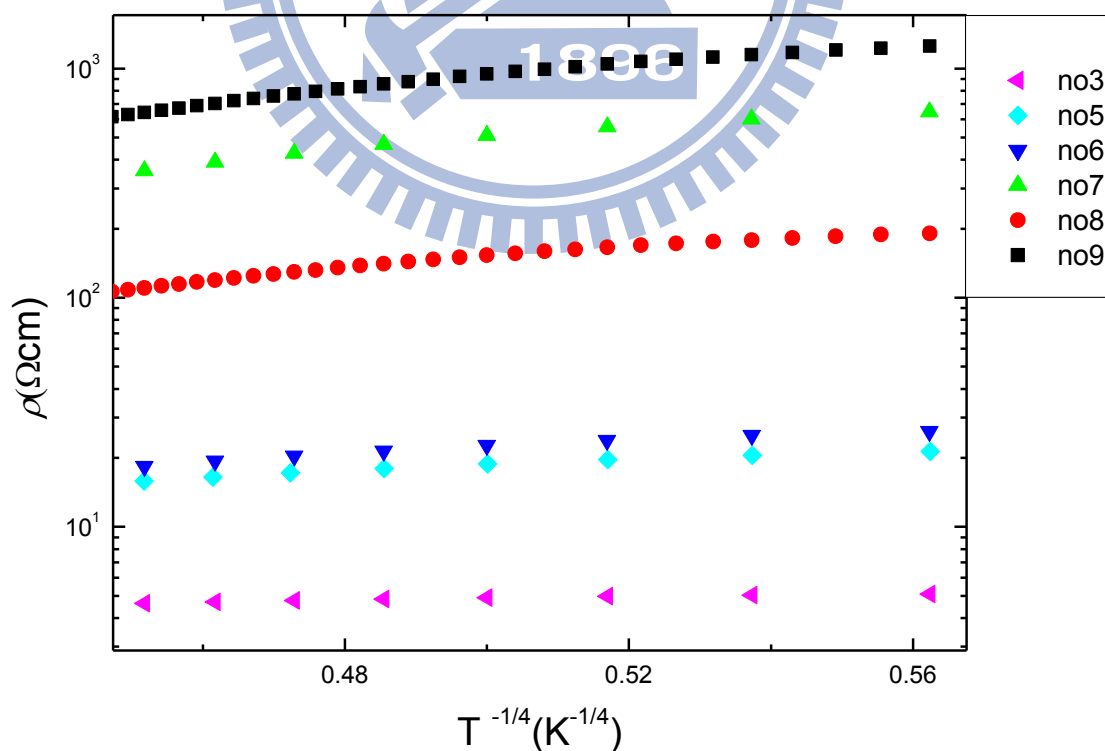


圖 4-44 26K-10K 的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 圖，並沒有發現明顯的線性區域

26 K 至 10 K

ES VRH 理論指出在費米能階附近的態密度為 $N(E) = \left(\frac{3}{\pi}\right) |E - E_F|^2$ ，並得到電阻率的形式為 $\sigma = \sigma_{ES0} \exp\left[-\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$ ，特徵溫度為 $T_{ES} = \frac{e^2 \beta}{k_B \xi \kappa}$ 。ES VRH 的模型中考量電子跳躍到費米能階上的空態中產生一電子電洞對，並造成費米能階附近出現一個能量的間隙，稱其為庫倫能隙。理論上當 Mott VRH 的平均跳躍能量等級大於庫倫能隙能隙時，即 $k(T_M T^3)^{\frac{1}{4}} > \Delta_{CG}$ 時庫倫作用可忽略不計，此時導電機制將由 Mott 所主導。但是當 $\Delta_{CG} > (T_{ES} T)^{\frac{1}{2}}$ 時，也就是若庫倫能隙大於 ES VRH 的平均跳躍能量時，則必須考慮 ES VRH。

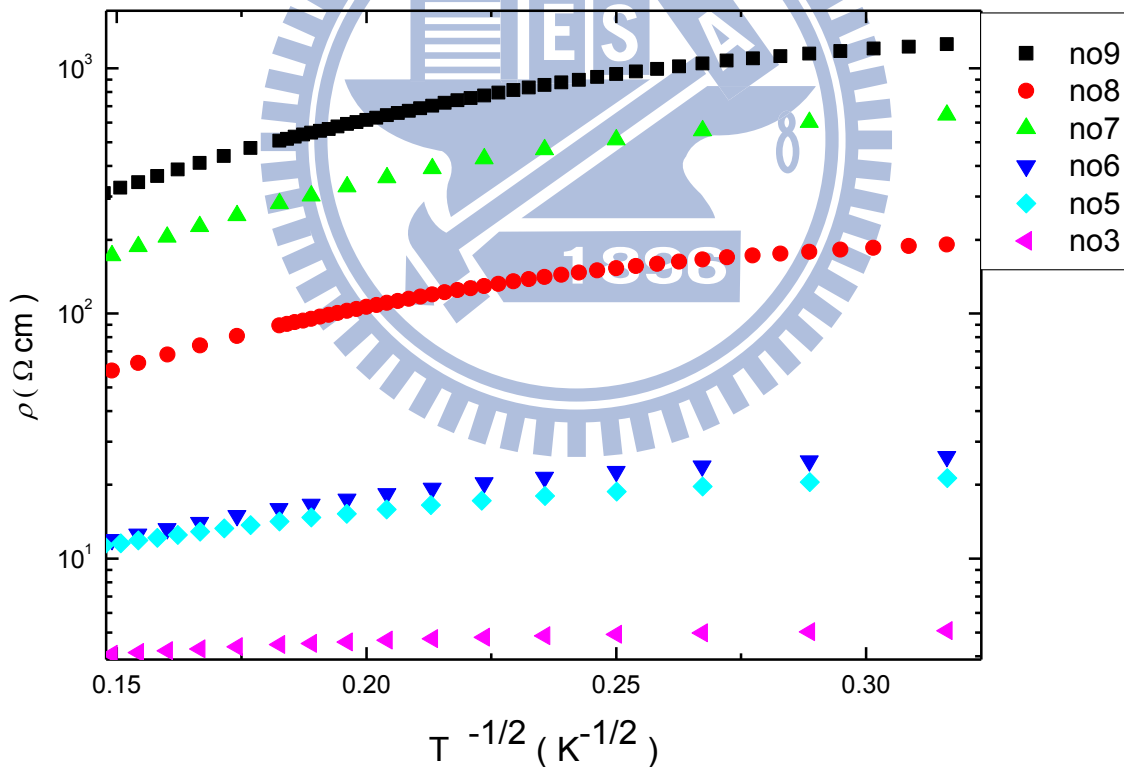


圖 4-45 26K-10K 的 $\ln \rho - T^{-1/2}$ 圖，並沒有發現明顯的線性區域

為了確認 ES VRH 是否發生於我們的系統中，在圖 4-45 中對 $\ln \rho$ 和 $T^{-\frac{1}{2}}$ 作圖，我們並沒有發現線性的區域，也就是此溫區並沒有發生 ES VRH。而在此溫區電阻率的上升似乎逐漸趨緩，圖 4-46 可看到真空高溫退火前後在低溫電阻率行為的不同，電阻率明顯的下降，對於這個差異我們推測真空高溫退火確實造成樣品性質的改變，以 $\ln \rho$ 對 $T^{-1/4}$ 的圖來看，我們知道 Mott VRH 在圖上會呈現線性的行為，若發生 ES VRH，則會有拋物線的趨勢，而 Mott VRH 轉變到 ES VRH 的過程就相當於一直線轉變成一拋物線的過程，特徵溫度 $T_{ES} = \frac{e^2 \beta}{k_B \xi K}$ 則決定了拋物線上升的快慢。我們推測在真空高溫退火後的樣品中，氧空缺的增加造成氧化鋅介電係數 κ 的上升，故由圖 4-46 的左圖真空高溫退火前的數據可以看到直線轉變成拋物線，而真空高溫退火後如右圖所示，直線所轉變的則是一上升較緩慢的拋物線，而在約 26K-10K 量測到的數據極有可能處於 Mott VRH 到 ES VRH 的過渡區，當溫度持續往下降，相信將可以看到電阻率上升的趨勢。

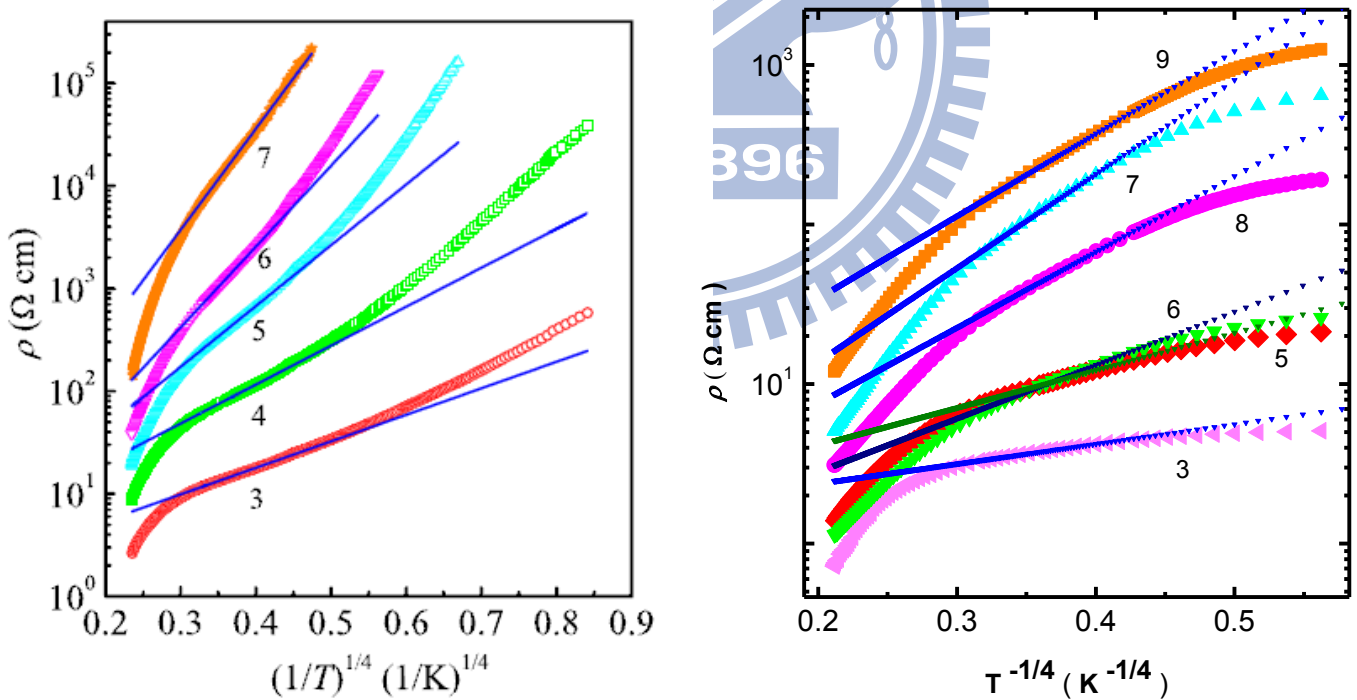


圖 4-46 左邊為 Y. L. Huang. et. al [11] 所量測薄膜在未經過真空高溫退火的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 圖，右邊為本實驗量測薄膜在經過真空高溫退火後的 $\ln \rho - T^{-1/4}$ 圖。

在過去文獻中，多種半導體中都可以觀察到由 Mott VRH 轉變成 ES VRH 的過程，在 Ahorony, Zhang 和 Sarachik[12] 的研究中，認為變程跳躍的整個機制轉變可由

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) = Af\left(\frac{T}{T_x}\right), \quad f(x) = \frac{1 + [(1+x)^{1/2} - 1]/x}{[(1+x)^{1/2} - 1]^{1/2}}$$

來描述。本實驗中確實觀察到 Mott VRH 的發生，但並未繼續降溫以確認 ES VRH 的機制，故只取發生 Mott VRH 的溫區之數據來作這項擬合。為了檢視其預測是否符合我們的實驗數據，在圖 4-47 中顯示以擬合的結果，並從此擬合找出參數 ρ_0, A, T_x 的值。之後將 normalized 後的電阻率和 normalized 後的溫度分別取對數並畫於圖 4-48。

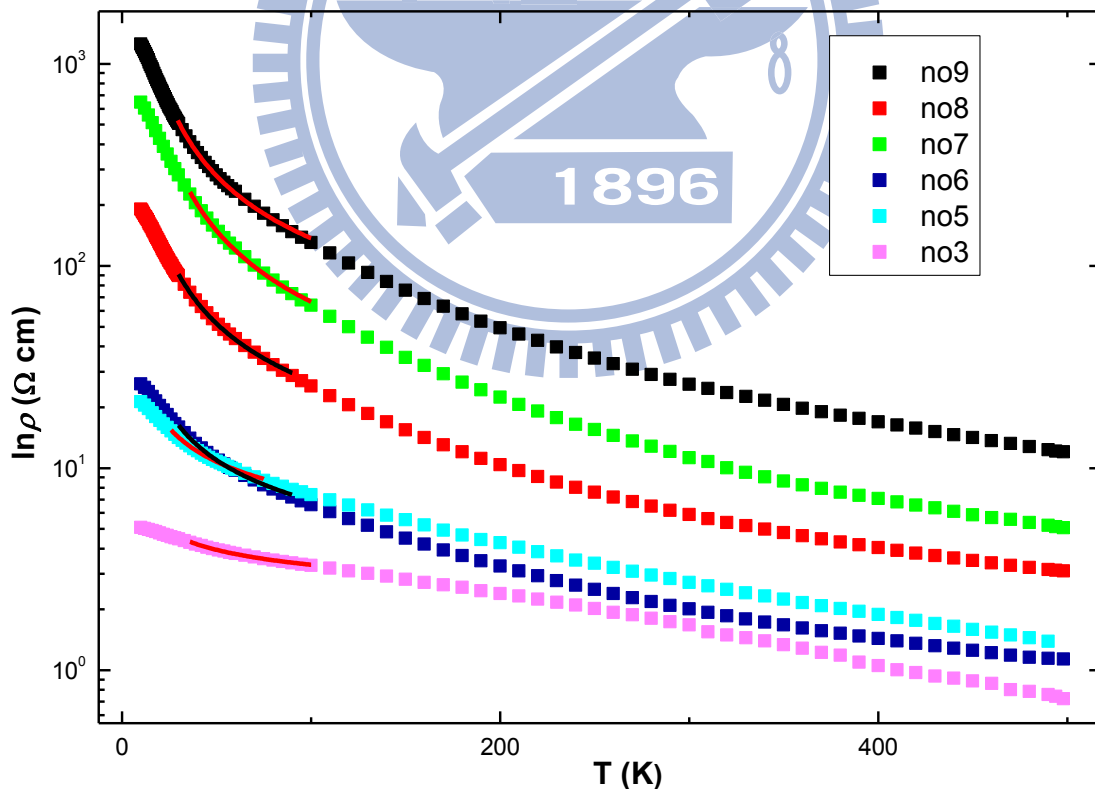


圖 4-47 各樣品的 $\ln \rho - T$ 圖及擬合曲線

由圖 4-48 可看到各個樣品的數據皆落於同一條曲線，說明此通式可清楚的描述 Mott VRH 的行為，在這個理論中 $T'_M = A^4 T_X$ ，在表 4-8 中比較由實驗數據直接擬合的參數值和根據此理論所得的 T'_M ，發現兩者確實非常接近。

Film no.	T_M	T'_M
no3	65.207	64.954
no5	853.993	847.118
no6	3507.695	3467.972
no7	33782.133	33140.523
no8	14308.134	9741.02
no9	19988.68	19639.525

表 4-8 直接擬合的參數值 T_M 和根據此理論所得的 T'_M 比較

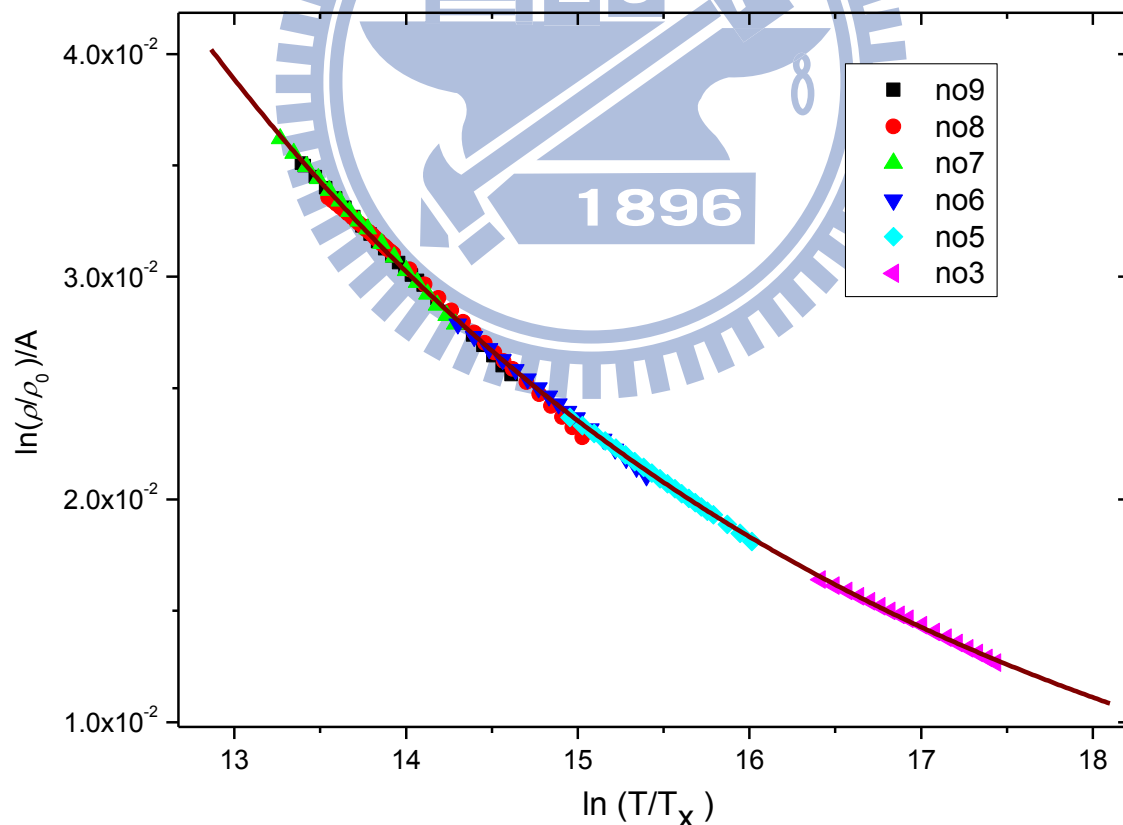


圖 4-48 各樣品的 $\ln(\rho/\rho_0)/A$ 對 $\ln(T/T_X)$ 圖。可看到各樣品曲線最後均落於同一條曲線

由本實驗對薄膜所作電阻率的量測，確認了在高溫(100 K)以上氧化鋅的導電機制由 3 種機制所主導，相較於單晶氧化鋅多了 NNH 的導電機制。在 100 K 以下觀察到 Mott VRH，並求出平均跳躍距離與能量等參數，發現平均跳躍能量在與熱激發能相對的大小及能量等級都非常合理。但在 26 K-10 K 間並未觀察到 ES VRH，推測真空高溫退火過程改變了樣品的性質，但相信 ES VRH 仍會在更低溫時出現。



結論

由量測單晶氧化鋅在 498 K-100 K 的電阻率, 證實單晶氧化鋅的電導率在較高的溫區由深層雜質能階所主導, 在較低溫則是淺層雜質能階為主。兩種雜質能階都是由熱激發的形式向導電帶提供電子。以兩項 Arrhenius 式的和來擬合實驗結果, 找出兩雜質能階的熱激發能等級約為 300 meV 和 30 meV。由真空高溫退火前後的實驗結果, 認為氧空缺為淺層雜質之一。

量測氧化鋅薄膜在 498 K-100 K 間的電阻率, 發現導電機制可以三項 Arrhenius 項的和來描述, 前兩項代表深層和淺層雜質能階, 熱激發能分別約為 300-100 meV 間和 40-60 meV; 此外, 薄膜相較於單晶結構, 晶格排列較不整齊, 因此存在較多的空位置(sites)以供電子在較低溫時作跳躍, 此種機制稱為近程跳躍導電, 此導電過程在較低溫時發生於薄膜中, 熱激發能約為 4-12 meV 間。

薄膜在約 100 K-26 K 的電導率可由 Mott 變程跳躍機制所主導, $\ln \rho$ 與 $T^{-1/4}$ 在此區成線性關係。由 T_M 可求得平均跳躍能量及距離, 與受熱激發導電和 NNH 的熱激發能相比, 確認了彼此都處在合理的能量等級。由實驗結果得知, 真空高溫退火後氧化鋅中雜質的增加, 造成費米能階附近態密度變大, NNH 的熱激發能及 Mott VRH 平均跳躍能量和距離相對減小, 意味著氧空缺的增加, 使得電子更容易進行跳躍導電。在 26 K-10 K 的結果中並沒有看到 ES VRH, 可能因為真空高溫加熱抽氣造成氧化鋅性質的改變, 推測於更低溫時將可觀察到此機制。

參考文獻

- [1] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Superlattices and Microstructure*, 34, 3-32 (2003)
- [2] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *J. Phys. C* 8, L49 (1975)
- [3] V. F. Gantmarkher, *Electrons and Disorder in Solids*, (Clarendon Press, Oxford, 2005).
- [4] P. H. Miller, JR, *Phys. Rev* 60, 890 (1941)
- [5] D. C. Look and J. W. Hemsky, J. R. Sizelove, *Phys. Rev. Lett.* 82, 12, 1999
- [6] J. C. Simpson and J. F. Cordaro, *J. Appl. Phys.* 63 (5), 1988
- [7] S. A. M. Lima et al. *International Journal of Inorganic Material* 3(2001) 749-754
- [8] Tapan K. Gupta, *J AmCeram Soc* 1990;73(7):1817-40
- [9] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, (Springer-Verlag, 1984)
- [10] Y. Natsume, H. Sakata, *Thin Solid Films* 372(2000) 30-36
- [11] Yung-Lung Huang, Shao-Pin Chiu, Zhi-Xin Zhu, Zhi-Qing Li and Juhn-Jong Lin, *J. Appl. Phys.*, 107, 063715(2010)
- [12] A. Aharony, Y. Zhang, and M. P. Sarachik, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3900(1992)
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, 2005)
- [14] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301 2005
- [15] Peter Schroer, et al., *Phys. Rev. B* 47, 6971 (1993)
- [16] Ralph Rosenbaum, *Phys. Rev. B*, 44, 3599 (1991)
- [17] A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* 120, 745 (1960)
- [18] N. A. PoklonskiI, S. Yu. Lopatin, and A. G. ZabrodskiI, *Phys. Sol. State*, 42, 3

- (2002)
- [19] J. Han, M. Shen, W. Cao, A. M. R. Senos, P. Q. Mantas, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 67
- [20] S. Bandyopadhyay, G. K. Paul, R. Roy, S. K. Sen, *Mater. Chem. Phys.* 74 (2002) 83
- [21] Y. Z. Yoo, T. Fukumura, Z. Lin, K. Hasegawa, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, H. Koinuma, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4246
- [22] O. D. Jayakumar, I. K. Gopalakrishnan, S. K. Kulshreshtha, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3541
- [23] D. A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices* (McGraw-Hill, 3rd, 2002)
- [24] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Solid State Commun.* 105, 399 (1998)
- [25] H. von Wenckstern, H. Schmidt, M. Grundmann, M. W. Allen, P. Miller, R. J. Reeves, and S. M. Durbin, *Appl. Phys.* 91, 022913 (2007)
- [26] D. Bagnall et al., *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230
- [27] Jang S et al 2005 *Appl. Phys. Lett.* 87 222113
- [28] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov, *Phys. Rev. Lett.* 88, 045504 2002
- [29] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, *J. Appl. Phys.* 106, 071101 (2009)
- [30] Thomas D G 1960 *J. Phys. Chem. Solids* 15, 86
- [31] Mang A, Reimann K and Rübenacke *St Solid State Commun.* 94, 251, 1995
- [32] Chen Y, Bagnall D M, Koh H-J, Park K-T, Hiraga K, Zhu Z-Q and Yao T *J. Appl. Phys.* 84, 3912 (1998)
- [33] Srikant V and Clarke D R, *J. Appl. Phys.* 83, 5447 (1998)

- [34] S. Lany and A. Zunger, Phys. Rev. B 72, 035215 (2005)
- [35] P. C. Chang and J. G. Lu, Appl. Phys. Lett. 92, 212113 (2009)
- [36] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices (John Wiley&Sons, 2nd, 1981)
- [37] X. L. Wang, J. Song, Science 312, 242 (2006)
- [38] S. Ezhilvalavan, T, R, N, Kutty, Appl. Phys. Lett, 69, 3540 (1996)
- [39] F. D. Auret, J. M. Nel, M. Hayes, L. Wu, W. Wesch, and E. Wendler,
Superlattices Microstruct. 39, 17 (2006)
- [40] G. H. Kassier, M. Hayes, F. D. Auret, M. Mamor, and K. Bouziane, J.
Appl. Phys. 102, 014903 (2007)
- [41] A L Efros, J. Phys. C: Solid State Phys. 9 2021 (1976)

