

掺磷四面体非晶碳薄膜的电学性能 *

刘爱萍^{1,2)} 朱嘉琦²⁾ 唐为华¹⁾ 李超荣¹⁾

1) 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 (浙江理工大学), 杭州 310018

2) 哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150080

摘 要 采用过滤阴极真空电弧技术以 PH_3 为掺杂源, 施加 0—200 V 基底负偏压, 制备了掺磷四面体非晶碳 (ta-C:P) 薄膜. 利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Raman 光谱研究 ta-C:P 薄膜的微观结构, 通过测定变温电导率和电流—电压曲线, 考察 ta-C:P 薄膜的导电行为. 结果表明, 磷掺入增加了薄膜中 sp^2 杂化碳原子含量和定域电子 π/π^* 态的数量, 提高了薄膜的导电能力, 且以 -80 V 得到的 ta-C:P 薄膜导电性能最好. 在 293—573 K 范围内 ta-C:P 薄膜中的载流子表现出跳跃式传导和热激活传导两种导电机制. 电流—电压实验证明 ta-C:P 薄膜为 n 型半导体材料.

关键词 掺磷, 四面体非晶碳, 基底偏压, 电导率, 导电机制

中图法分类号 O484.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2010)02-0201-05

ELECTRICAL PROPERTIES OF PHOSPHORUS INCORPORATED TETRAHEDRAL AMORPHOUS CARBON FILMS

LIU Aiping^{1,2)}, ZHU Jiaqi²⁾, TANG Weihua¹⁾, LI Chaorong¹⁾

1) Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018

2) Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080

Correspondent: LIU Aiping, lecturer, Tel: (0571)86843468, E-mail: liuaiping1979@gmail.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50902123) and Education

Department Foundation of Zhejiang Province (No.Y200806012)

Manuscript received 2009-08-17, in revised form 2009-10-21

ABSTRACT Great attention has been given to diamond-like carbon (DLC) or tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films due to their potential applications in electronic devices as semiconductor materials. The controlled variation of electrical conductivity through doping is of primary importance. Active phosphorus element could be introduced into ta-C films to achieve n-type doping and the resulted films show potential applications as photovoltaic solar cells, semiconductor field emitters or biomedical coatings. However, an inconsistency of doping effect and graphitization of the bonding still exists in the role of phosphorus atoms in carbon films. A detailed study on the conduction mechanism related to the structural changes should be attempted to further understand the conductive behavior of the films. Based on this purpose, phosphorus incorporated tetrahedral amorphous carbon (ta-C:P) films were deposited using filtered cathodic vacuum arc technology with PH_3 as a dopant source under negative substrate biases of 0—200 V. The structural characteristics of ta-C:P films were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy, and the electrical behaviors of the films were examined by measuring electrical conductivity at the temperature range of 293—573 K and current-voltage curves. Results indicate that phosphorus implantation enhances the contents of sp^2 sites in ta-C films and the numbers of localized electronic π and π^* states as hopping sites, and improves the conductive ability of the films. ta-C:P film obtained at -80 V shows the best conductive property. The carriers of ta-C:P films represent the hopping conduction in localized

* 国家自然科学基金项目 50902123 和浙江省教育厅科研项目 Y200806012 资助

收到初稿日期: 2009-08-17, 收到修改稿日期: 2009-10-21

作者简介: 刘爱萍, 女, 1979 年生, 讲师, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2009.00538

band tail states and the thermally activated conduction in extended states in the temperature range of 293—573 K. The results of current-voltage curves indicate that ta-C:P films are n-type semiconductor materials.

KEY WORDS phosphorus incorporation, tetrahedral amorphous carbon, substrate bias, electrical conductivity, conduction mechanism

四面体非晶碳 (tetrahedral amorphous carbon, 简称 ta-C) 是一种长程无序、短程有序的非晶材料, 它的结构和性能主要取决于薄膜中 sp^2 和 sp^3 杂化碳原子的相对含量, 可通过控制沉积过程中入射离子能量在较宽范围内调节^[1]. ta-C 薄膜的硬度主要由 sp^3 含量决定, 电学特性主要由 sp^2 含量决定. 高 sp^3 含量 (>50%) 的 ta-C 具有许多类似于金刚石的优良特性, 如优良的力学性能、耐溶液腐蚀、生物相容等^[2-4]. 此外, ta-C 还具有低成膜温度、原子表面光滑、结构和性质可调, 以及易于均匀而大面积沉积的特点, 因此有广泛的应用前景. 然而, ta-C 的电阻率高, 导电性差, 限制了它在某些半导体工业中的应用. 退火和掺杂是改善 ta-C 薄膜电学性能的有效办法. 虽然退火可以提高 ta-C 的电导率^[5], 但是, ta-C 与基底热膨胀系数的差异限制了基底材料的选择^[6]. 通过在 ta-C 沉积过程中掺入 B, N, P 和 Si 等非金属元素^[7-10], 在不明显影响薄膜致密性、非晶结构和力学性能的基础上, 可有效调整薄膜的导电能力. 目前对掺磷 ta-C (ta-C:P) 薄膜的研究极为有限, 而对 ta-C:P 薄膜的导电机制的解释依然存在相互对立观点^[11,12].

本文采用过滤阴极真空电弧 (FCVA) 系统, 以高纯 PH_3 气体为掺杂源制备 ta-C:P 薄膜. 通过 X 射线光电能谱 (XPS) 和 Raman 光谱研究不同基底负偏压下制备 ta-C:P 薄膜的微观结构. 利用变温电导率和电流-电压 (I - V) 曲线的测定研究不同 ta-C:P 薄膜电学性能, 并探讨 ta-C:P 薄膜的导电机制.

1 实验方法

约 80 nm 厚的 ta-C 和 ta-C:P 薄膜采用 FCVA 沉积系统制备, 高纯碳靶 (纯度 >99.99 %) 作为碳源, PH_3 (纯度 >99.999%) 作为掺杂源. 基底为 p 型导电 Si 片 (电阻率为 0.001—0.002 $\Omega\cdot\text{cm}$) 和绝缘玻璃 (电阻率为 10^{15} — 10^{16} $\Omega\cdot\text{cm}$). 设定沉积 ta-C 的基底脉冲负偏压为 80 V, 沉积 ta-C:P 薄膜的基底脉冲负偏压为 0, 80, 150 和 200 V (以下分别表示为 ta-C:P-0, ta-C:P-80, ta-C:P-150 和 ta-C:P-200), 脉冲频率 200 Hz, 电弧电流 60 A, PH_3 气体流量 10 mL/min. 薄膜沉积之前, 用纯度为 99.999% 的 Ar^+ 对 Si 基底表面刻蚀 5—12 min, 以除去基底表面的氧化层, 然后激发碳靶放电, 产生的碳等离子体轰击仓内的 PH_3 气体使之电离后, 一并沉积到基底表面.

采用美国 Phi ESCA 5700 型 XPS 测定 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的成分和键合结构, 激发源为 $Al K_{\alpha}$

(1486.6 eV). 采集 Si 片基底上 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的 C1s 核心能谱, 扫描步长为 0.125 eV. 利用 Labram HR 800 型共聚焦 Ar^+ 激光 (波长为 458 nm) Raman 评测 Si 片基底上 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的结构, 激光输入功率为 20 mW, 在 800—2000 cm^{-1} 范围内采样 100 s. 采用 Keithley 2400 数字源表和 AI 708 数字控温仪, 测试沉积在绝缘玻璃上 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的变温电阻率, 温度从 293 上升到 573 K, 然后缓慢降至 293 K. 采用 SI1260 阻抗分析仪测定电流-电压曲线, 薄膜表面和 Si 片背面通过蒸发镀膜法分别沉积 Au 和 Al 点电极, 并通过 Ag 胶连接导线.

2 实验结果与讨论

2.1 XPS 光谱

图 1 给出了 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的 C1s 核心谱. ta-C 薄膜的 C1s 核心谱主要源于 sp^2 和 sp^3 两种杂化碳组分, 且二者能量相差 0.8—1.0 eV. 由于薄膜表面吸附的氧会影响核心谱曲线高能端的轮廓, 因此, 用 3 个峰拟合 ta-C 薄膜的 C1s 核心谱, 即 (284.5 \pm 0.1) eV 的 A 峰 (C=C 键), (285.5 \pm 0.1) eV 的 B 峰 (C-C 键) 和 (286.9 \pm 0.1) eV 的 C 峰 (C-O 键), 峰型采用 80% Gaussian 峰 + 20% Lorentz 峰. 当磷掺入 ta-C 薄膜后, C1s 峰的峰位由 (285.5 \pm 0.1) eV 移动到 (285.3 \pm 0.1) eV, 峰的宽度增加. 这表明碳网络中增加了新的键

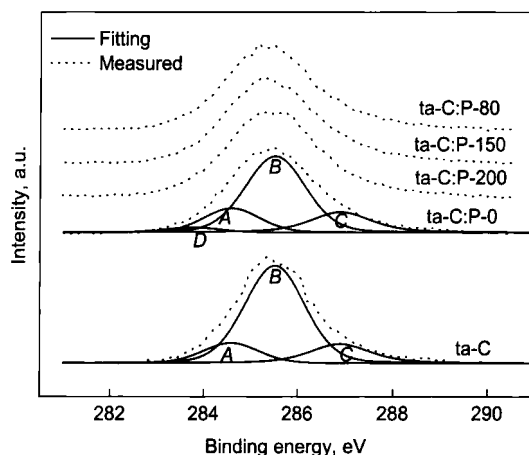


图 1 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的 C1s 光谱

Fig.1 C1s spectra of ta-C and ta-C:P films (A—D peaks are attributed to C=C, C-C/C-P, C-O and C=P, respectively; ta-C:P-0, ta-C:P-80, ta-C:P-150 and ta-C:P-200 samples showing ta-C:P films prepared at negative biases of 0, 80, 150 and 200 V, respectively)

合形式. 由于 $C\equiv P$ 键极不稳定, 很容易转化为 $C=P$ 键, 因此认为, ta-C:P 薄膜中碳与磷的结合形式主要以 $C-P$ 和 $C=P$ 为主. 根据 Yamamoto 和 Konno^[13] 对有机磷碳化化合物的研究, $C-P$ 键与 $C-C$ 键的结合能相近, $C=P$ 键的结合能约为 (283.7 ± 0.1) eV(D 峰). 因此, ta-C:P 薄膜的 C1s 核心谱可用 $A(C\equiv C)$, $B(C-C$ 和 $C-P)$, $C(C-O)$ 和 $D(C=P)$ 4 个峰进行拟合. 拟合结果显示, ta-C 薄膜中 sp^2 杂化碳原子含量约为 16.2%, sp^3 杂化碳原子含量约为 83.8%. 磷的掺入增加了薄膜中 sp^2 杂化碳原子含量 ($C=C$ 和 $C=P$ 键含量), 减小了 sp^3 杂化碳原子含量 ($C-C$ 和 $C-P$ 键含量). 随着基底偏压从 0 增加到 -200 V, sp^2 杂化碳原子含量从 25.9% 增加到 37.4%, 最大值在 -80 V 时得到, sp^3 杂化碳原子含量相应地从 74.1% 减小到 62.6%.

2.2 Raman 光谱

图 2 为 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的 Raman 光谱, 在 $900-1000\text{ cm}^{-1}$ 的峰为 Si 二阶峰, 中心在 $(1560\pm 5)\text{ cm}^{-1}$ 的峰是碳一阶峰. 对于 ta-C 的碳一阶峰通常可用两个 Gaussian 峰拟合, 即 $(1370\pm 5)\text{ cm}^{-1}$ 的 D 峰和 $(1560\pm 10)\text{ cm}^{-1}$ 的 G 峰. D 峰代表无序环状 sp^2 碳的呼吸振动, G 峰代表环状和/或短链状 sp^2 碳的伸缩振动^[14]. 由于碳与磷负电性的差异, 磷掺入必定引起 sp^2 团簇极化率的改变. 然而 $C=C$ 和 $C=P$ 在 C 点和 P 点是离散的, $C=C$ 和 $C=P$ 的振动频率又十分接近, 很难精确地区分两者模式. 因此认为, ta-C:P 薄膜的 Raman 光谱是由 sp^2 振动引起的 (包括 $C=C$ 和 $C=P$), 简单地用 D 峰和 G 峰对 Raman 光谱进行拟合^[9]. 前期工作^[15] 的结果显示, 在 -80 V 时 ta-C:P-80 薄膜近表面的磷含量最高, 说明 -80 V 的偏压最有利于磷原子进入碳网络. Raman 结果表明, 磷掺入没有引起薄膜

非晶结构的明显变化. 当基底偏压从 0 增加到 -80 V 时, 由于薄膜中磷含量的增加, G 峰峰位减小, sp^2 杂化团簇尤其是环状 sp^2 杂化团簇增加, I_D/I_G 值从 (0.29 ± 0.02) 增大到 (0.37 ± 0.02) . 当基底偏压继续增至 -200 V 时, 随着薄膜中磷含量减小, G 峰上移, I_D/I_G 值略有降低. 根据 Ferrari 和 Robertson 的研究^[14] 得出: G 峰位置及 I_D/I_G 都是反应薄膜结构变化的因素. ta-C 薄膜 sp^3 含量较高, I_D/I_G 值小. 磷掺入增加了 sp^2 杂化碳原子含量和 I_D/I_G 值, 尤其增加了环状 sp^2 碳原子含量, 使薄膜有序程度提高.

2.3 变温电导率

ta-C 薄膜电学性质是由 sp^2 杂化碳原子含量及 sp^2 点上的 π 和 π^* 键空间分布决定的, 可以利用 Mott-CFO (Cohen-Fritzsche-Ovshinsky) 模型^[16] 和 Mott-Davis 模型^[17] 来表述: 非晶材料能带边缘受到无序势场干扰, 形成定域态并延伸出来, 形成带尾结构, 价带和导带的带尾甚至可以交叠; 非晶态半导体中, 大量缺陷可在能级深处形成缺陷定域态. 当这些缺陷、悬挂键和空位在能隙中央引起未填满的定域能带时, Fermi 能级就处于这个定域能带中^[16,17]. 因此, 非晶半导体通常有 3 种导电机制^[18]: 高温段在扩展态传导、室温范围内在带尾定域态传导和低温段在 Fermi 能级附近定域态传导. 高温下载流子是热激发到扩展态的, 符合 Arrhenius 定律^[18]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_{\text{act}}/(kT)) \quad (1)$$

式中, $\sigma(T)$ 为变温电导率, $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; σ_0 为前指数因子, $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; E_{act} 为激活能, eV; k 为 Boltzmann 常数, J/K; T 为温度, K. 室温或低温下载流子的传导是变程跳跃传导, 符合 Mott 定律^[19]

$$\sigma(T) = \sigma_{00} \exp(-(T_0/T)^{1/4}) \quad (2)$$

式中, σ_{00} 是指数因子, $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; $T_0^{1/4}$ 为斜率, $\text{K}^{1/4}$.

前期研究^[15] 结果显示, 随 ta-C:P 薄膜中的磷含量增加, ta-C:P 薄膜的 E_{04} 带隙 (利用紫外/可见分光光度计测定的吸收光谱曲线上吸收系数为 10^4 cm^{-1} 所对应的能量) 减小, 并且 ta-C:P-80 薄膜的带隙最小. 这可能是由于磷掺入增加了 sp^2 团簇, 拓宽了带尾区域, 缩短了 π 和 π^* 态空间距离^[9]. 为了进一步研究 ta-C:P 薄膜导电机理, 图 3 给出了 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的电导率随温度变化的曲线. 从图中看到, ta-C 薄膜电导率很低, 磷掺入大大提高了薄膜电导率并以 -80 V 下制备的 ta-C:P 薄膜导电性最好. 电导率随温度倒数的变化不满足 Arrhenius 规律, 因为 $\sigma(T)$ 与 $1/T$ 的关系在整个温度范围内不是线性的, 在所研究的温度范围内应该存在两种导电机制. 激活能 (曲线斜率) 随温度的变化也证实了

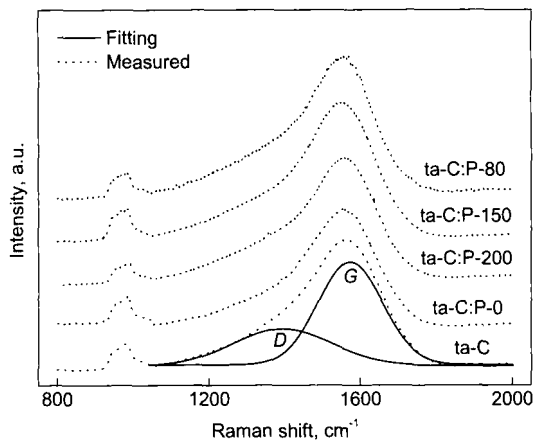


图 2 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的 Raman 光谱

Fig.2 Raman spectra of ta-C and ta-C:P films (G peak is attributed to the bond stretching of sp^2 atoms in rings as well as chains, while D peak is related to the breathing modes of sp^2 sites only in rings)

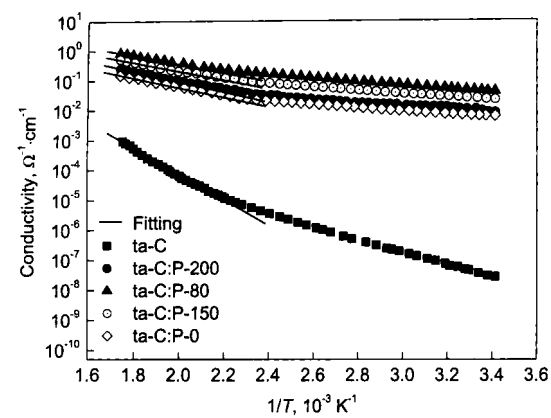


图 3 ta-C 和 ta-C:P 薄膜电导率随温度倒数的变化

Fig.3 Arrhenius plots of electrical conductivity vs reciprocal temperature T for ta-C and ta-C:P films

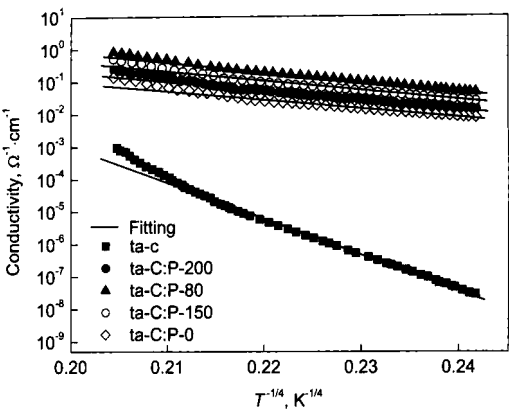


图 4 ta-C 和 ta-C:P 薄膜 Mott 电导率随 $T^{-1/4}$ 的变化

Fig.4 Mott plots of electrical conductivity vs $T^{-1/4}$ for ta-C and ta-C:P films

表 1 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的拟合参数
Table 1 Fitting parameters using Arrhenius and Mott models for ta-C and ta-C:P films

Sample	$\sigma_0, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{00}, 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$T_0^{1/4}, \text{K}^{1/4}$
	($T > 463 \text{ K}$)	($T < 463 \text{ K}$)	($T < 463 \text{ K}$)
ta-C	2.2×10^4	2.4×10^{12}	238.5
ta-C:P-0	132.4	4.1	74.2
ta-C:P-80	181.9	2.8	66.3
ta-C:P-150	168.5	3.4	68.2
ta-C:P-200	143.1	3.8	70.7

Note: σ_0 is pre-exponential prefactor in Arrhenius model; σ_{00} and $T_0^{1/4}$ are exponential prefactor and slope in Mott model, respectively

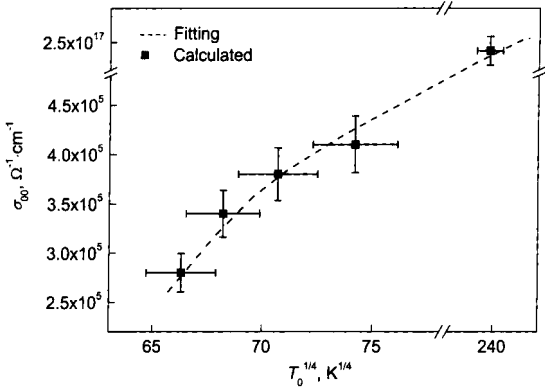


图 5 温度低于 463 K 时 ta-C 和 ta-C:P 薄膜的 σ_{00} 随 $T_0^{1/4}$ 的变化

Fig.5 Variation of prefactor σ_{00} vs $T_0^{1/4}$ at the temperature below 463 K for ta-C and ta-C:P films

这一点, 在温度超过 463 K 时激活能明显增大, 表明薄膜的导电机制由一种转换到另一种. 利用 Arrhenius 定律计算温度高于 463 K 时的 σ_0 值并列于表 1. 通常认为, σ_0 与薄膜传导机制有关. 当 $\sigma_0 < 10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 薄膜载流子在定域态上跳跃传导, 而当 $\sigma_0 > 100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 薄膜载流子在扩展态上热激活传导^[9]. 从表 1 的数据可以看到, 不同基底偏压下制备的 ta-C 和 ta-C:P 薄膜, 在温度高于 463 K 时都满足 $\sigma_0 > 100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 因此, 这些薄膜载流子是热激活到扩展态并进行传导的. 而 ta-C:P-80 具有最大 σ_0 值, 因此在所有的 ta-C:P 薄膜中, 它也具有最好的激活传导能力.

如果利用 Arrhenius 规律对温度低于 463 K 的曲线拟合, 得到的 σ_0 值在 $0.5 \sim 5.4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间, 表明薄膜载流子符合定域态的跳跃传导. 因此, 用 Mott 公式^[19]对该温度范围的曲线进行拟合, 此拟合曲线表现出良好的线性关系, 如图 4 所示, 拟合参数列于表 1 中. 如前面所述, 定域态的跳跃传导有两种: 一种是在 Fermi 能级附近定域态的跳跃传导, 一种是在带尾定域态的跳跃传导. 为了区分二者, 将 σ_{00} 随 $T_0^{1/4}$ 的变化作图, 如图 5 所示, 曲

线呈现递增变化的趋势, 即 σ_{00} 随 $T_0^{1/4}$ 的增加而增加, 这不符合 Fermi 能级附近定域态的跳跃传导, 而是带尾态的跳跃传导模式^[20]. 因此在 293—463 K 的温度范围内, ta-C:P 薄膜载流子是在带尾态上进行跳跃传导的^[9]. 参数 σ_{00} 对薄膜态密度的变化十分敏感, 由于结构的石墨化能够提供大量定域的 π 和 π^* 态, 因此, 磷掺入在提高 sp^2 杂化碳原子含量的同时, 也减小了定域半径. π 电子能更好地在跳跃点之间跳跃传导, 从而大大提高薄膜电导率^[9]. ta-C:P-80 薄膜的 I_D/I_G 最大, sp^2 杂化碳原子含量最多, 导电能力相应最强.

2.4 I-V 特性曲线

图 6 给出了 Au/ta-C:P/p-Si/Al 异质结构的 $I-V$ 整流特性曲线. 在 Au 和 ta-C:P 薄膜之间形成了 Schottky 接触, 正向电流是负向电流的 1—2 倍. 当在 ta-C/p-Si 和 ta-C:P/p-Si 结构上施加相同负电压时能得到极性不同的信号. 由于 ta-C 薄膜是弱 p 型半导体^[1], 因此 ta-C:P 是 n 型半导体材料, 即 ta-C:P 薄膜表现为具有大量“n 型”带尾态的电子结构. 就 ta-C:P-80 薄膜而言, 在一个给定的电压下正向电流与负向

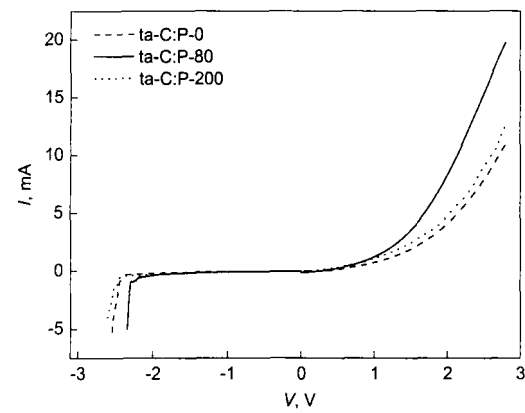


图 6 Au/ta-C:P/p-Si/Al 异质结构的电流 - 电压曲线
Fig.6 Current-voltage (*I-V*) characteristics of Au/ta-C:P/p-Si/Al structures

电流的比值比其它薄膜在相同条件下的测定值大，因此，具有突出整流能力的 ta-C:P-80 薄膜确实表现出最好的导电特性.

3 结论

(1) 磷掺入没有改变薄膜的非晶结构，只是增加了 sp^2 杂化碳原子含量，提供大量定域的 π 和 π^* 态，增强了 π 电子的跳跃能力，有效提高了 ta-C 薄膜电导率.

(2) 在温度低于和高于 463 K 时，n 型 ta-C:P 半导体薄膜中的载流子分别表现为带尾态的跳跃式传导和扩展态的热激活传导. -80 V 基底脉冲负偏压下制备的 ta-C:P 薄膜导电能力最强.

参考文献

[1] Robertson J. *Mater Sci Eng*, 2002; R37: 129
[2] Shum P W, Zhou Z F, Li K Y. *Wear*, 2004; 256: 362

[3] Kim H G, Ahn S H, Kim J G, Park S J, Lee K R. *Diamond Relat Mater*, 2005; 14: 35
[4] Ma W J, Ruys A J, Mason R S, Martin P J, Bendavid A, Liu Z W, Ionescu M, Zreiqat H. *Biomaterials*, 2007; 28: 1620
[5] Ferrari A C, Kleinsorge B, Morrison N A, Hart A, Stolojan V, Robertson J. *J Appl Phys*, 1999; 85: 7191
[6] Tay B K, Shi X, Liu E, Lau S P, Cheah L K, Sun Z, Shi J. *Surf Coat Technol*, 1999; 120-121: 448
[7] Tian X M, Rusop M, Hayashi Y, Soga T, Jimbo T, Umeno M. *Sol Energ Mater Sol*, 2003; 77C: 105
[8] Veerasamy V S, Yuan J, Jmaratunga G A, Milne W I, Gilkes K W R, Weiler M, Brown L M. *Phys Rev*, 1993; 48B: 17954
[9] Liu A P, Wu H P, Zhu J Q, Han J C, Niu L. *Diamond Relat Mater*, 2008; 17: 1927
[10] Kim H G, Ahn S H, Kim J G, Park S J, Lee K R. *Thin Solid Films*, 2005; 482: 299
[11] Veerasamy V S, Amaratunga G A J, Davis C A, Timbs A E, Milne W I, McKenzie D R. *J Phys Condens Matter*, 1993; 5: L169
[12] Rusop M, Soga T, Jimbo T. *Sol Energ Mater Sol*, 2006; 90C: 291
[13] Yamamoto Y, Konno H. *Bull Chem Soc Jpn*, 1986; 59: 1327
[14] Ferrari A, Robertson J. *Phys Rev*, 2000; 61B: 14095
[15] Liu A P, Zhu J Q, Han J C, Wu H P, Jia Z C. *Appl Surf Sci*, 2007; 253: 9124
[16] Cohen M H, Fritzsche H, Ovshinsky S R. *Phys Rev Lett*, 1969; 22: 1065
[17] Davis E A, Mott N F. *Philos Mag*, 1970; 22, 903
[18] Shi X, Fu H, Shi J R, Cheah L K, Tay B K, Hui P. *J Phys Condens Matter*, 1998; 10: 9293
[19] Mott N F. *Philos Mag*, 1969; 19: 835
[20] Godet C. *Diamond Relat Mater*, 2003; 12: 159