

玻 璃 半 导 体*

郭 有 思

(复旦大学物理系)

半导体材料通常是指电阻率介于绝缘体与导体之间,即电阻率的数值在 10^{-3} — 10^9 欧姆·厘米范围内的材料。如果按照化学成分来分类,有元素半导体(如锗、硅等)和化合物半导体(如砷化镓、磷化镓等)。如果从原子排列的状态来看,可分晶态半导体(如单晶体、多晶体)和非晶态半导体(如玻璃半导体)。在单晶体中,所有的原子是按一定的规则作周期性的排列,在任何一个原子的周围与任何一个同种原子的周围有着完全相同的情况。无数小单晶体不规则组合成一体则构成多晶体。在非晶态半导体中,原子的排列是不规则的,无定形的,所以非晶态半导体又称无定形半导体。事实上,无定形半导体也并不是完全杂乱无章的,而是短程有序、长程无序的^[1],就是说,在非晶态半导体中,最近邻的原子还是有规则的排列着,但次近邻的原子就可能杂乱地分布着。我们可以这样认为,在无定形材料中,最邻近的第十个原子很可能开始完全无序地排列着。

了解了上述分类后,我们就可明白,同样一种元素半导体因有多种状态就可具有多种的名称,如硅就有单晶硅、多晶硅之分。此外,如果将硅真空蒸发至冷的衬底上,所得的薄膜是无定形硅,这就是非晶态半导体的一种,因此,非晶态半导体对我们来说并不是陌生的。

玻璃通常被认为是过冷的液体,其原子排列的状态是无定形的,因此玻璃态的半导体材料简称玻璃半导体,乃是一种典型的无定形半导体或非晶态半导体。玻璃态与晶态结构上的区别见图1。X光衍射分析是鉴定材料是晶态还是玻璃态的一种常用的方法。由于玻璃态是无定形结构,因此对玻璃半导体进行X光衍射分析时,衍射强度的分布应没有峰值显示出来。如果强度分布曲线

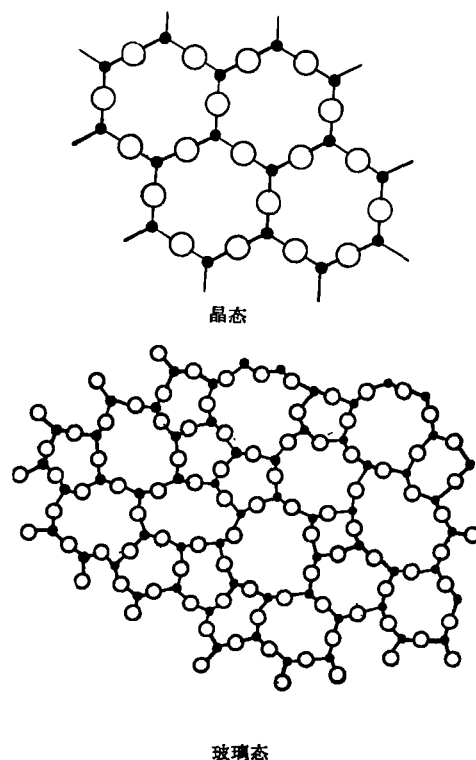


图1 结晶态与玻璃态结构的模型

* 1972年9月13日收到。

有峰值显示出来,则至少说明此材料玻璃态不完全,有晶态的材料掺杂其中。在图 2 内,下曲线是一硫系玻璃半导体材料的 X 光衍射分析曲线,图中没有峰值出现。上曲线是一不完全玻璃态的硫系半导体材料衍射图,图中峰值是所含结晶态材料的特征谱线。

构成玻璃态的半导体材料,有我们熟悉的构成一般玻璃的金属氧化物体系如氧化铜-氧化钙-氧化硼($\text{CuO-CaO-B}_2\text{O}_3$)体系,但引起人们注意的是硫系玻璃半导体如砷-碲-硅-锗的四元体系(As-Te-Si-Ge)。

玻璃半导体的制备是较简单的,对原料纯度的要求也不很高,如据称,英国德雷克(C. F. Drake)^[2]将 1.2 克 B_2O_3 , 0.4 克 CaO 和 1 克 CuO 置于瓷坩埚内,在空气中加热熔融至 1150°C ,即得一组分约是 46% B_2O_3 , 15% CaO , 39% CuO 的氧化物玻璃半导体。美国奥弗辛斯基(S. R. Ovshinsky)^[3]将砷、碲、硅、锗按 $\text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$ 的配比,将原料装入石英管内,抽空熔封,加热至 1000°C 保温 24 小时,急冷,制得硫系玻璃半导体,其外形是呈棕黑色的玻璃体。

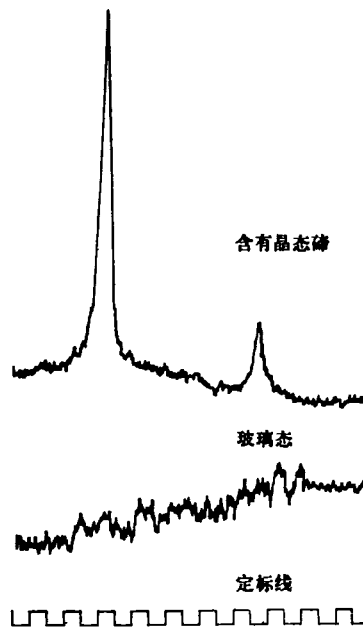


图 2 上曲线表明材料中含有晶态砷,其中较高的峰是砷的主峰,较低的是砷的次峰;下曲线表明所测定的材料是完全的玻璃态。

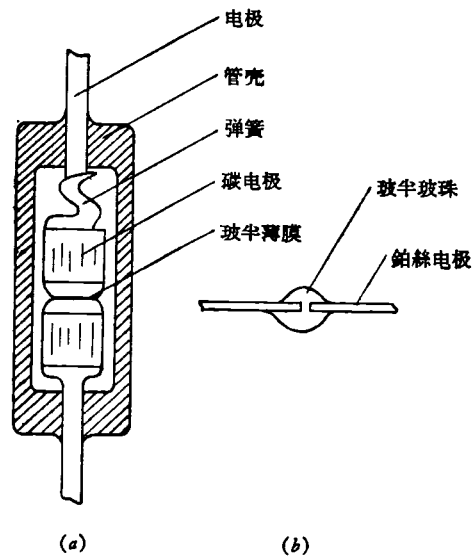


图 3 (a) 玻璃薄膜二极管结构图
(b) 玻璃珠式玻璃二极管结构图

玻璃半(玻璃半导体简称,下同)由于是无定形态,故不需拉晶工艺。使用时一般将玻璃材料制成薄膜,如用真空蒸发、高频溅射制成薄膜,也可将它研成粉末后,拌以介质如环氧树脂经丝网印刷成厚膜,也有将玻璃材料切成薄片,然后再在二面加上对电极即成玻璃器件。简单的玻璃薄膜二极管结构如图 3(a)所示。对氧化物玻璃半也可直接在空气中加热制成玻璃珠状器件,如图 3(b)所示。

玻璃态半导体材料和晶态半导体材料一样,具有热敏、光敏甚至整流等特性,可以利用这些特性制成热敏电阻、电视摄像靶等。例如氧化钒体系的玻璃热敏电阻,可用于测量

低温区域(120℃—70℃)的温度,具有小型、灵敏、工艺简单、原料价廉等优点;而利用玻璃的光敏特性制成的电视摄像靶具有小型、高灵敏、寿命长的优点。为什么玻璃半导体也会具有和晶态半导体相似的特性呢?这是因为玻璃材料虽是无定形态,但同时又是长程无序、短程有序的。半导体的能带结构主要是由原子最近邻的状态决定的,这样无定形的能带结构就与晶态时的半导体能带结构有相似之处,而把长程无序的影响看作是一种微扰。实验也表明长程的周期性并不能显著地影响电学性质,图4表示一些材料电导率与温度的关系。让温度超过熔点,当其长程周期性消失时,材料的电导率几乎没有什么变化,金属仍保持其金属性,半导体仍保持其半导体性,绝缘体仍具有绝缘性。虽然玻璃具有和晶态半导体相似的许多特性与应用,并且在这些方面无论理论上和实际应用上还很有研究的价值,但近年来人们被它的开关、记忆特性吸引住了,尤其是它的记忆特性,可用来制成薄膜化的大容量的电子计算机存储器。

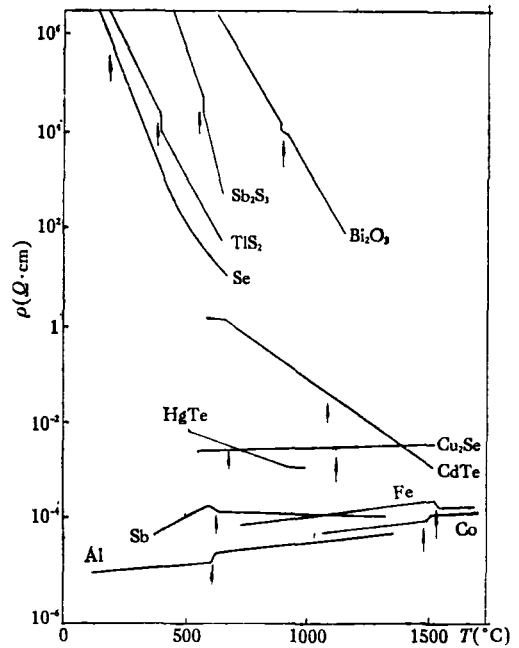
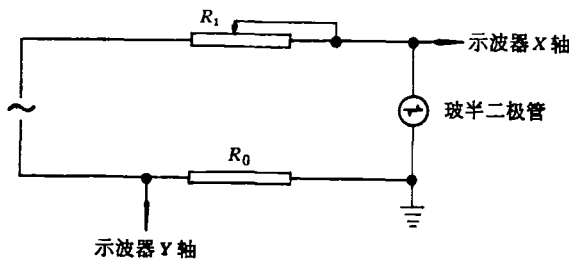
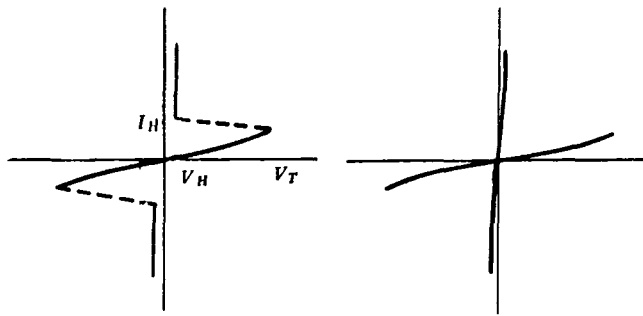


图4 一些材料在其晶态和液态时电阻率与温度的关系。此图表明材料的电阻率对长程无序是不灵敏的,在熔点时(图中箭头之处)电阻变化不大。



(a) 玻璃二极管伏安特性测试线路, R_1 是限流电阻, R_0 是固定电阻。



(b) 开关特性的伏安曲线, I_H 、 V_H 是维持电流和电压, V_T 是阈值电压。
(c) 记忆特性的伏安曲线。

图 5

机存储器。

所谓玻璃的开关特性,就是说在玻璃器件二端加上电压后,当电压超过某一定数值(称阈值电压 V_T) 时,该器件就会由原来的高阻态变到低阻态(例如由一兆欧变到数拾欧),在低阻态时,玻璃器件二端的电压(称维持电压 V_H) 往往是很小的,但不等于零。在由高阻态到低阻态的过程中,有时可看出有一个不稳定的负阻区,就是说在这段过程中即使电压减少时电流仍然升高,好象电阻的数值是负值一样。开关特性的测量线路和伏安曲线如图5(a)、(b)所示,由图中可看出伏安曲线是对称性的,它表

明开关作用与所加电压的极性无关。试验还表明玻半开关作用具有抗辐射性的特点,即在通常晶体管不能忍受的强辐射线照射下,玻半的开关特性仍然保持着。玻半开关器件的开关时间具有 100ns 的数量级,但在开始加上阈值电压到开关作用发生时刻之间,还有一个延迟时间。这延迟时间随所加电压增加而减少,可从微秒减少到毫微秒的数量级。玻半开关器件的稳定性和寿命迄今还没有很好地解决,但由于它具有抗辐射性,器件结构简单,用它组成的振荡器等在抗辐射系统中有重要的意义,因此人们对它的机理和特性的改进正积极地进行探讨着。

有种玻半二极管,其维持电压可以小到零,就是说,超过阈值的电压使器件的电阻由高阻态变低阻态后,电源即使全部除去,它仍可保持低阻态,且稳定不变,其伏安曲线见图 5(c),我们称玻半这种特性为记忆特性。要它由低阻态回到高阻态必须加一电流脉冲。高阻态与低阻态都是二种稳定的状态,整个过程可以重复进行,因此这种玻半器件可以作为电子计算机的存贮元件,它的高阻和低阻二种状态,可以用来表示计算机中两个二进制数 1 和 0。一般说来,玻半电存贮元件的存取时间是毫秒数量级,速度是较慢的,因此只能作电子计算机的固定存贮器或主读存贮器。美国 ECD 公司试制了玻半存贮器,它的 256 位主读存贮器的结构是一个 16×16 的玻璃半导体单元的矩阵^[4],每一个玻半记忆器件单元串联一个起隔离作用的二极管,防止当相邻单元开态时造成此关态玻半单元开路的假象(如图 6 所示)。整个存贮器是做在一个硅片上的,故实际上是无定形和晶体半导体器件的

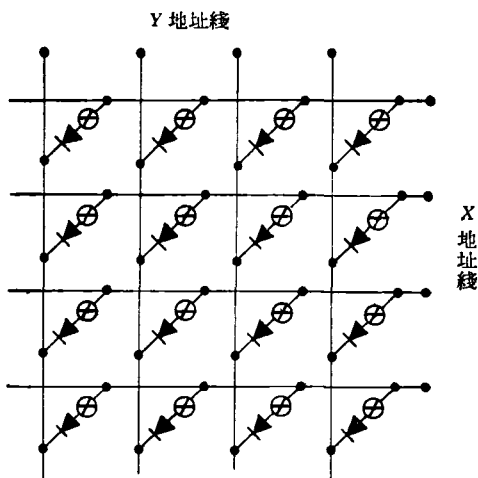


图 6 玻半存贮器的阵列

集成阵列。玻半主读存贮器具有小型、抗辐射、易集成化、能永久存贮不消耗电源等优点。

玻半为什么会具有二种稳定的电阻状态呢?用 X 光分析等实验方法进行检验,表明这是由于玻半器件在脉冲电压作用下,在二电极间的玻半材料内出现了晶态的导电通道(又称导电丝),如对于 $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ 的玻半材料有晶态 Te 和 GeTe 析出。无定形态相应高阻态,相分离析出的晶态导电丝相应低阻态。没有外界的影响,此晶态导电丝保持着,器件也就显示出稳定的低阻态;此后,如当一电流脉冲通过时,使低阻晶态通道“熔融”,恢复到玻璃态,相应地,器件就由低阻态回到高阻态了。由此我们可以了解玻半记忆作用是一种相变过程,电脉冲在这里是促使相转换的外因。实验表明^[5]也可以利用适当的加热和控制冷却速率来实现这种相变过程,但是这种纯热学过程的相转换速率较慢,要以“分”钟来计算。实验还表明^[6],如果以激光脉冲来代替电的脉冲也可以促使它相转变,并且这时其转变速率要大大加快,达“微秒”数量级。因此,利用玻半光学特性来实现存贮器的方案,现在已经越来越受人重视了。这种存贮器属于电子计算机光存贮的一种。当一激光脉冲照射到玻半薄膜的某一点时,该点的玻半材料受激光辐照的作用,将在无定形中析出晶态的材料来,它使该点的光学性质如透射率发生很大的变化^[7]。图 7 表明了 As-Te-Ge 三元体系

一种相变过程,电脉冲在这里是促使相转换的外因。实验表明^[5]也可以利用适当的加热和控制冷却速率来实现这种相变过程,但是这种纯热学过程的相转换速率较慢,要以“分”钟来计算。实验还表明^[6],如果以激光脉冲来代替电的脉冲也可以促使它相转变,并且这时其转变速率要大大加快,达“微秒”数量级。因此,利用玻半光学特性来实现存贮器的方案,现在已经越来越受人重视了。这种存贮器属于电子计算机光存贮的一种。当一激光脉冲照射到玻半薄膜的某一点时,该点的玻半材料受激光辐照的作用,将在无定形中析出晶态的材料来,它使该点的光学性质如透射率发生很大的变化^[7]。图 7 表明了 As-Te-Ge 三元体系

的硫系玻半薄膜在受到激光辐照后,其透射率的大小有时可相差达30倍之多。由此利用一透射光就可读出被写入的信息,要使该位的信息擦掉,可通过大能量的光脉冲,它使结晶化的部分在激光辐射的作用下回到原来的无定形态。由于激光可聚焦在1微米直径以下,故玻半光存贮器的容量比电的存贮器容量要大得多,可达百万位以上。

以上所述是一般信息编制的光存贮器,即在存贮器当中,每个存贮的信息位对应一个指定的地址,读出和写入操作分别是靠一个光的脉冲来实现的,在这里玻半薄膜是作为信息位存贮的介质。利用上述玻半可逆感光的特性,玻半薄膜还可以作可逆的全息照相底板。在用全息照相办法的光存贮器中,作全息存贮的介质,具有高的信息密度,如可能在1毫米左右的直径面积内存贮上

万个信息位,而其存取时间有可能只有几个微秒,显然这是一般磁心存贮器无能为力的。玻半薄膜作为全息照相底板,同样是记录了干涉图样,这要求它具有较高的分辨率如1000条/毫米以上。玻半在光存贮器方面的应用虽然是很有希望的,但目前还存在不少问题,比如灵敏度低、多次的相转换导致组分变化^[6]、红外探测不利于操作等,离实际应用还有相当一段距离。

玻半的开关、记忆特性与某些玻半材料的非线性电阻的特性也被研究用于场致发光平板显示屏上。玻半的非线性电阻层配合场致发光层可以减少矩阵平板显示的交叉效应,增加对比度,使图像清晰,达到作一般电视显示的目的。而利用玻半的开关、记忆特性所做成的开关、存贮层可以配合场致发光层使显示的图像保存到所需的时间,达到特殊显示的目的。近年来,由于直流场致发光粉在亮度上取得较大的进展,使玻半材料在显示方面的应用也有起色。

总的说来,玻半材料是半导体材料的一个新兴领域,对它的研制工作无论在理论上和实际应用上都还处在探索的阶段,积极研制这一领域的新材料,为社会主义建设服务,正是大家所期望的,也是完全可能的。

参 考 资 料

- [1] D. Adler, *Electronics*, **20** (1970), 61.
- [2] C. F. Drake, *U. S. Patent*, No. 3440588 (1969, 4, 22).
- [3] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Letters*, **21** (1968), 1450.
- [4] R. G. Neale et al., *Electronics*, **20** (1970), 56.
- [5] S. R. Ovshinsky & H. Fritzsche, *Metallurgical Trans.*, **2** (1971), 641.
- [6] A. Hamada, et al., *Appl. Phys. Letters*, **20** (1972), 9.
- [7] 丸山,寺尾,浅井,电子材料, **11** (1971), 40.
- [8] R. K. Quim et al., *Solid State Comm.*, **9** (1971), 1397.

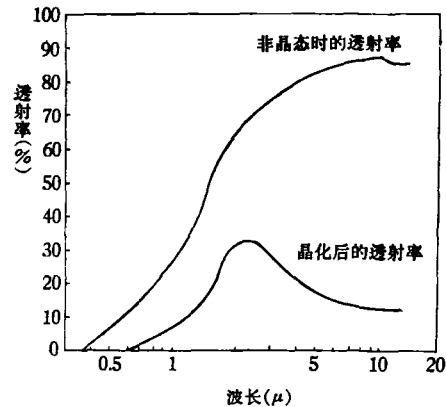


图7 一玻半材料晶化前后的光学特性