

400—800℃ 下烧结,就构成气敏元件。

氧化物半导体气敏元件测定  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等有害气体较通常的红外线吸收法优越。气敏元件对大气污染的微量气体感量灵敏,而且测定方法方便,价格便宜,所以得到很快发展。

除去上述各种陶瓷半导体元件外,氧化钒热敏电阻(具有特征温度的负温度系数的热敏电阻)、钛酸锌陶瓷半导体二次电子倍增管(用于电子测量及空间探测器)以及湿敏元件等陶

瓷半导体元件也都有较快的发展。

### 参 考 文 献

- [1] W. Heywang, 应用物理 39-4(1970), 294—300.
- [2] W. Heywang, J. Material Science, 6(1971), 1214—1226.
- [3] 早川茂, Nat. Tech. Rept., 20-1 (1974), 21—34.
- [4] 田中哲郎ほか, 电子技术, 19—2 (1977), 10—18.
- [5] 二木久夫, 17. セラ, 8 秋号(1977), 50—56, 9 冬号(1978), 51—55.

(上接第 83 页)

电视台曾报导苏联科学家发现氯化亚铜是 140 K 的高温超导体。大会讨论表明,氯化亚铜的反常抗磁性是在美国首先发现的,苏联人只是重复了该实验,并宣称得到了近 90% 的抗磁性,提出是超导迈斯纳效应的假设。由于苏联

人的实验现象很难重复,所谓高温迈斯纳效应的假设是十分可疑的。

第十六届国际低温物理会议将于 1981 年在美国洛山矶举行。

## 透明导电薄膜研究现状

崔 元 日

(郑州测绘学院)

一

透光率高电阻率低的透明导电薄膜,在飞机、航天飞行器和太阳能光伏电池诸方面,都有重要应用。具体地说,可用作电光显示器件的透明电极;超大口径电光快门透明电极;飞行器上防霜加热玻璃窗;防反射多层膜以及特制毛

玻璃等。透明导电薄膜,有各种制备材料及制备方法。制备材料有金、银等纯金属和金属氧化物。金属氧化物中,目前最好的材料为  $\text{SnO}_2$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  等。获得透明导电膜的方法,通常有下列几种。

### 1. 蒸熏法

把  $\text{SnO}_2$  等金属氧化物和被镀基片放在特

制烘炉,加热到一定温度(约 470°C),在热空气中 SnO<sub>2</sub> 被气化蒸熏于基片上。

## 2. 喷镀法

在烘炉中加热基片到一定温度,用 SnCl<sub>4</sub> 溶液喷于被热基片形成 SnO<sub>2</sub> 薄膜。

上述两种方法,简单经济附着力好。但因空气中加热膜层易被污染,温度较高基片变形,破坏其光学平整度。用于液晶数字显示等尚可,但用于电光快门的电极是不适宜的。

## 3. 射频溅射法

沃森(J. L. Vossen)<sup>[5, 8]</sup>等人用溅射法得到了低电阻率高透光率的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜。电阻率低于  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,但在可见光波段透光性不好。大畑豊等人<sup>[6]</sup>用溅射法得到 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sn) 薄膜,电阻率为  $3.63 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,在可见光波段透光率达 90% 以上,但不易得到大面积电阻率分布均匀的薄层。

## 4. 真空蒸镀法

目前有如下几种蒸镀装置<sup>[1]</sup>: 一是木村贺勇<sup>[2]</sup>等进行的在氧气中蒸镀金属 In,二是波斯涅尔(J. L. Bosnell)<sup>[3]</sup>等在氧气中蒸镀 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 方法,其三是堀芳郎<sup>[4]</sup>等进行的蒸镀之后氧化处理。还有我们进行的工作,在 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中掺进 SnO<sub>2</sub> 作靶材,用电子枪真空蒸镀。这些方法,能克服蒸熏法和喷镀法的缺点,取得导电性良好(电阻率低于  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ),透光性(可见光波段透光率达 90%)好的薄膜。但膜层厚度分布不均匀。

除上述四种方法外,还有化学蒸镀法(简称 C. V. D. 法)和化学流体镀膜法(简称 C. L. D. 法),均因基片过热和透光性不好,现多不被采用。

## 二

现简要介绍射频溅射和真空蒸镀法以及研制透明导电薄膜的现状。

## 1. 射频溅射方法

为了获得低电阻的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,曾进行过各种尝试。沃森等人<sup>[5]</sup>最早于 1971 年报道在氩气中,含有 SnO<sub>2</sub> 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结体进行射频溅射,得到电阻率比 SnO<sub>2</sub> 薄膜低的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜。实验表明,要获得低电阻,SnO<sub>2</sub> 在 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的比例首先要控制在 20% (按克分子百分比),这时具有最低的面电阻  $3\text{k} \Omega/\square$ ,见图 1。透光率与波长关系见图 2。当面电阻  $320 \Omega/\square$  时,在可见光波段透光率达 80—90%。

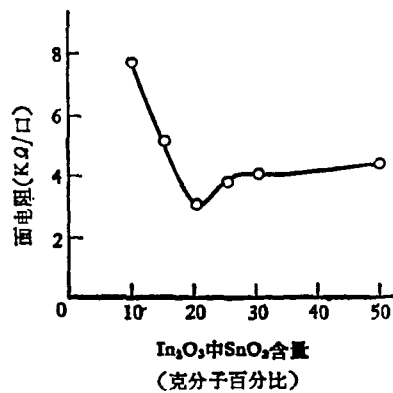


图1 靶材组分与面电阻

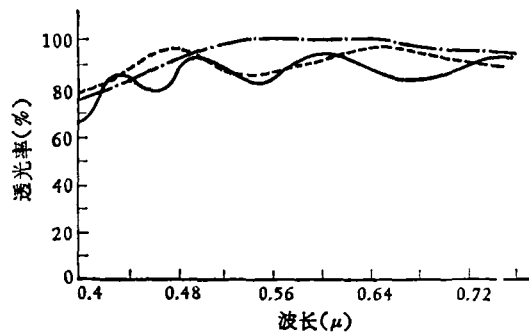


图2 透光率与波长

由图 3 看出,透光率还与膜层退火条件有关。膜厚与面电阻的关系由图 4 表示。当膜厚大于 1500 Å 时,面电阻 70—80Ω/□,导电性能良好。但是在可见光波段透光性能不佳。

有人<sup>[6]</sup>把含有 9% 克分子的 SnO<sub>2</sub> 的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结体当作靶,使用双极射频溅射得到了膜厚 3100 Å 的透明导电膜。

根据特鲁德(Drude)理论,对自由载流子

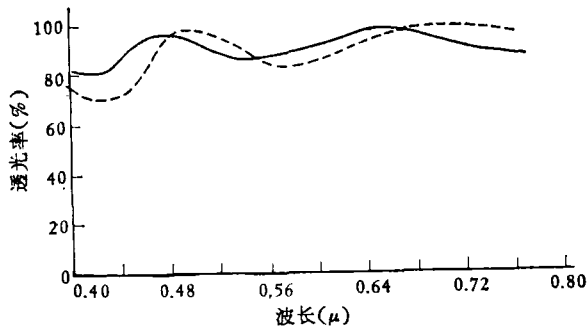


图3 透光率与波长

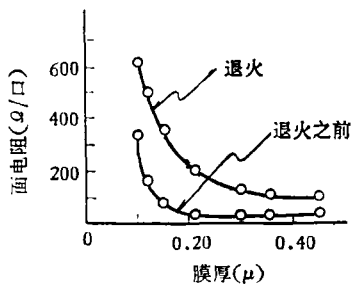


图4 面电阻与膜厚

物质的介电常数  $\bar{\epsilon}$  为频率的函数<sup>[6]</sup>:

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \epsilon_1 - i\epsilon_2, \\ \epsilon_1 &= \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \\ \epsilon_2 &= \frac{\omega_p^2 \cdot \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \end{aligned} \quad (1)$$

其中,  $\epsilon_\infty$  为  $\omega \rightarrow \infty$  时介电常数,  $\tau$  为弛豫时间,  $\omega_p$  为等离子的频率:

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi n e^2}{m^*} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$n$  为载流子密度,  $m^*$  为载流子的有效质量,  $e$  为电子的电荷. 若用等离子能量  $E_p = \hbar \cdot \omega_p$ , 弛豫能量  $E_c = \hbar/\tau$  和  $E = \hbar \cdot \omega$ , 则(1)式变成:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_\infty - \frac{E_p^2}{E_p^2 + E_c^2}, \\ \epsilon_2 &= \frac{E_c \cdot E_p^2}{E(E^2 + E_c^2)}. \end{aligned} \quad (3)$$

利用公式(3)计算得的结果与实验结果基本相符, 参见文献[6]. 实验指出, 欲得高透光率导电薄膜, 溅射气体中含2%氧为宜. 图5表示电阻率  $\rho$ , 载流子密度  $n$ , 空穴迁移率  $\mu_H$  和溅射气体中含氧量之间关系.

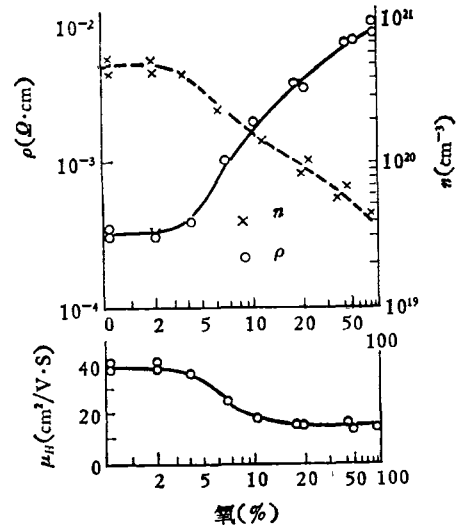


图5 电阻率、迁移率以及密度与氧含量

含氧量对薄膜的光学和电学特性起重要作用. 当氧含量为2%, 基片温度在240—560°C变化时, 可见光领域透光率与温度的依赖性不很大, 但对电阻率有大的改变. 温度从室温上升到350°C时,  $\rho$  从  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  减至  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .  $n$  和  $\mu_H$  分别从  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  增加到  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 从  $10 \text{ cm}^2/\text{v.s}$  增加到  $30 \text{ cm}^2/\text{v.s}$ . 当温度大于350°C时,  $\rho$ 、 $n$ 、 $\mu_H$  跟温度的依赖性就不大. 在真空中对于薄膜进行热处理, 可改变导电性能. 当低于400°C范围内, 随热处理温度的增高,  $\rho$  显著减少,  $n$  显著增加. 但当大于400°C时, 导电性能增加不显著.

铃木坚吉<sup>[12]</sup>等用ITO( $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ )作为靶, 在氩气中溅射得到了较好结果. 实验表明, 当输入功率大, 基片温度高时, 电阻值变小. 当膜厚较厚, 基片温度高时, 电阻值小而较为稳定. 可见, 基片温度对于薄膜结构有较大的影响. 对于一定的膜厚, 基片温度较高或输入功率大的透光率不甚好.

## 2. 真空蒸镀方法

真空蒸镀法, 可获得低电阻率、高透光率膜层. 我们在  $\text{In}_2\text{O}_3$  中, 掺进10% (或20%)  $\text{SnO}_2$  的烧结体作为靶材, 用电子枪蒸镀法, 控制蒸镀速度、基片温度、充氧压力, 得到适度的含氧组

分,取得了可见光波段透光率约90%,电阻率约  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 口径  $\phi 140 \text{ mm}$  的薄膜。但不易得到大面积均匀膜层,膜层的稳定性也较差。有人<sup>[1]</sup>设计了能使基片相对于蒸发源直线运动的真空镀膜装置,得到了大小为  $60 \times 90 \text{ cm}^2$  的较为均匀分布的  $\text{In}_2\text{O}_3$  膜层。但其膜厚不均匀度为 10%。这可能是因靶材蒸发量随时间变化所引起。由图 6 看出,随着蒸发速度的加快,电阻率明显下降,当蒸镀速度为  $5 \text{ \AA/s}$  时,  $\rho \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当大于  $5 \text{ \AA/s}$  时,  $\rho$  反而缓慢增加。当蒸镀速度从零增加到  $5 \text{ \AA/s}$  时,  $n$  和  $\mu_H$  直线增加,当速度大于  $5 \text{ \AA/s}$  时,  $n$  就基本上不增加,  $\mu_H$  就很快减少。当蒸镀速度大于  $5 \text{ \AA/s}$  时,由于产生一些缺氧型氧化物(如  $\text{SnO}$ ,  $\text{InO}$  等)而使透光率变低。

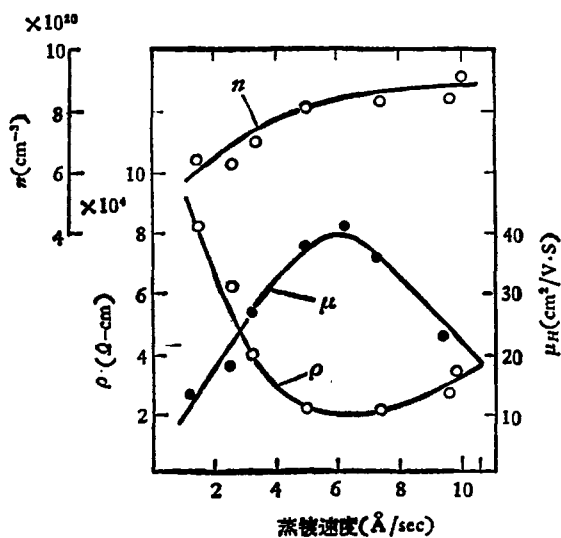


图 6 电阻率、密度以及迁移率与蒸镀速度

在  $\text{In}_2\text{O}_3$  中掺进 Sn,使电阻率减少一个数量级,但为什么减少,原因尚不清楚。实验指出,在  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜中含氧组分对电阻率有很大的影响。因为  $\text{In}_2\text{O}_3$  中缺乏氧<sup>[13,14]</sup>,使得金属 In 的剩余电子对电阻率产生明显作用。

### 三

根据试样的电阻率,霍尔电压的测定<sup>[16]</sup>,求电子的密度和迁移率,确定导电机构。通过 X

光分析和电子显微分析,了解薄膜的电学性质和膜结构。

$\text{SnO}_2$  单晶属 N 型导电。掺有 Sb 的  $\text{SnO}_2$  膜,当温度降低时,载流子密度  $n$  在减少。在晶体中存在外来原子时,就出现热缺陷,直接受温度的影响。当温度升高时,热缺陷数目增多,温度降低时,热缺陷数目减少。空位或填隙原子的运动,影响着晶体的电学性质。

根据莫特 (Mott) 理论<sup>[17]</sup>,高温下 N 型导电材料的电流几乎由与杂质施主能级上电子相平衡的导带中的电子来决定。低温下,所有施主实际上处于非电离化态,杂质中心之间有充分的载流子输运过程。即电流决定于施主能级上的杂质。中等温度下,导带中的电子和杂质能级上的载流子,都参与总的电荷输运过程,总电导率  $\sigma$  可写成:

$$\sigma = n_1 \mu_1 e + n_2 \mu_2 e,$$

其中,  $n_1$  和  $\mu_1$  分别为导带中载流子密度和迁移率,  $n_2$  和  $\mu_2$  分别为杂质能级上载流子密度和迁移率。如图 7 所示,温度降低使迁移率减少。

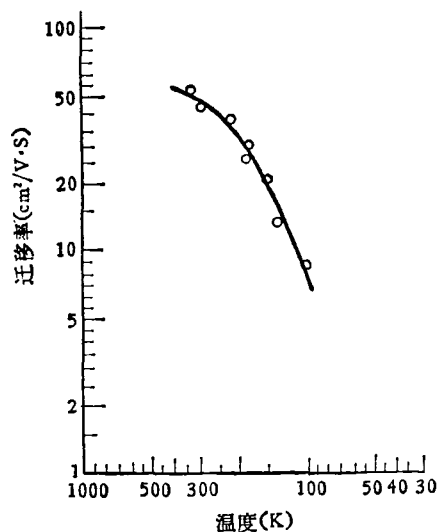


图 7 迁移率与温度

大约 300K,因存在杂质能级开始有载流子扩散,具有一定的电子迁移率。室温下的电子密度接近于  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  或稍大一些,见图 8。当温度大于 350K 时,杂质效应就显得不重要。由于  $\text{SnO}_2$  结构是中心对称型,点阵振动的有极

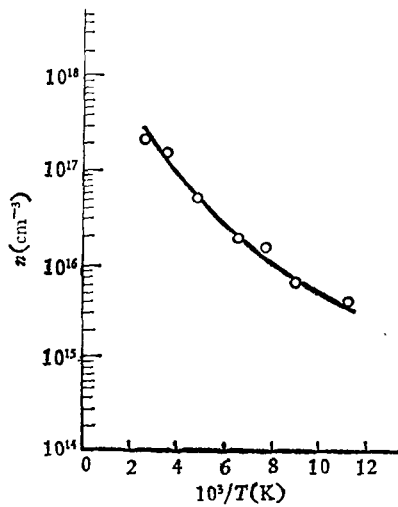


图8 密度与温度

散射声子模型可忽略不计。但对高温下电子迁移率，点阵振动的有极散射光学模型显得更为重要<sup>[14]</sup>。

由此可见，在低温下霍尔效应和迁移率实验数据，与杂质能级输运的理论相符。而在高温下迁移率可用有极散射光学模型获得较好的解释。至于另外一些散射结构，目前由于对SnO<sub>2</sub>能带结构的认识所限，没有更多的报道。

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sn)薄膜属N型导电机构。Sn<sup>+4</sup>或Sn<sup>+2</sup>离子跟In<sup>+3</sup>离子置换，或是Sn或In离子填充于晶体点阵之间<sup>[6]</sup>。但在In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中掺进Sn将增加晶格参数。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶格常数 $a_0=10.118 \text{ \AA}$ ，掺有Sn使晶格常数增加为从10.17  $\text{\AA}$ 到10.31  $\text{\AA}$ 不等<sup>[7]</sup>。此又跟Sn<sup>+4</sup>离子半径较In<sup>+3</sup>离子半径小相矛盾。所以有人<sup>[7]</sup>指出Sn<sup>+4</sup>不去置换In<sup>+3</sup>。关于N型导电机理，有两种可能的解释，即：Sn<sup>+2</sup>离子与In<sup>+3</sup>离子置换；晶体点阵之间被Sn或In金属离子所占据。若是前者，则因电子密度减少，为说明N型导电机理必须认为氧空位作为施主中心起作用。若是后者，则必须考虑填充于晶体点阵之间的填隙原子(即金属离子)提供电子。因金属离子属正离子，形成正电中心的电子束缚能级，一般也靠近导带，电子易激发到导带中去。象我们用电子枪真空蒸镀方法和大畑豊等人用射频溅射得到的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sn)薄

膜，可认为是氧原子空位作为施主中心的N型导电。

有人<sup>[12]</sup>报道In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有较宽的能带宽度( $\sim 4\text{eV}$ )，从室温下电阻率变化所得到的电离能非常小(约0.1eV左右)，这也说明施主能级靠近导带，属N型导电机构。

有人<sup>[12,5]</sup>用X光分析In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜结构。其X光绕射强度峰值分布图说明In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>单晶属立方晶系。这与我们所得分析结果一致。而SnO<sub>2</sub>是属四方晶系。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜，当基片温度150℃时，干涉面指数为(400)的峰值最大加强，而基片温度400℃时，干涉面指数为(222)的峰值变得最大加强。有人<sup>[5]</sup>还发现ITO膜[100]方向与基片面垂直。另有报道<sup>[10]</sup>认为只溅射In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的薄膜存有一致的[111]向晶列排列。可见，晶体面指数的取向和晶列的排列，决定于靶材、溅射条件，尤其决定于基片温度。有的实验<sup>[12]</sup>中还观测到与SnO<sub>2</sub>干涉面指数(111)相同的小峰值，这是否说明ITO膜中析出了SnO<sub>2</sub>成分，还是In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>立方晶系结构中存有部分金红石型结构，还不大清楚。这些实验指出，电阻率主要不决定于薄膜的晶体结构，而决定于薄膜的结晶性和致密性。

#### 四

利用射频溅射和真空蒸镀方法，可得到导电性良好(电阻率 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 量级)透光率较高(达到90%左右)的透明导电薄膜。但是，不易得到大面积均匀膜层，不易得到均匀的面电阻分布。欲得到膜层电光性能分布均匀，透光率高，而电阻率低的薄膜，须要从研制设备和靶材组分以及工艺等方面进行深入的探讨。

SnO<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜均属N型导电机构。但究竟是夫伦克耳(Frenkel)缺陷还是肖脱基(Schottky)缺陷，或是外来杂质造成的空位或填隙原子起主要作用，目前还不十分清楚。人们期望能测得全面而准确的诸光学和电学参数，以便进一步弄清导电机理和光学性能。

## 参 考 文 献

- [1] 吉田秀雄など, «真空» 19-1 (1976), 13.  
[2] 木村贺勇など, Omron Technics, 14 (1974), 121.  
[3] J. L. Bosnell et al., *Thin Solid Films*, 15 (1973), 141.  
[4] 堀芳郎など, «应用物理» 34 (1965), 507.  
[5] J. L. Vossen, RCA Rev., 32(1971), 289.  
[6] 大畑豊など, «应用物理» 46 (1977), 43.  
[7] John C. C. Fan et al., *J. Electro. Chem. Soc.*, 122(1975), 1719.  
[8] W. W. Molzen, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12(1975), 99.  
[9] J. L. Vossen et al., *Thin Solid Films*, 13(1972), 281.  
[10] IZV, Akad. Nauk SSSR, *Neorgan Mat.*, 5(1969), 551.  
[11] 佐伯博など, «真空» 19-12 (1976), 8.  
[12] 铃木坚吉など, «应用物理» 44 (1975), 247.  
[13] J. M. Eldridge, *Thin Solid Films*, 12(1972), 447.  
[14] J. A. Marley et al., *Phys. Rev.*, 140A(1965), 304.  
[15] 武藤隆二郎など, «应用物理» 41 (1972), 134.  
[16] J. H. W. Dewit et al., *J. Phys. Chem. Solid*, 38(1977), 819.  
[17] N. F. Mott et al., *Phil. Mag. Suppl.*, 10(1961), 107.

# 超 高 压 研 究 与 地 球 科 学

谢 鸿 森

(中国科学院贵阳地球化学研究所)

## 引 言

地球和星体内部具有很高的压力和温度。空间科学的发展获得了木星、金星、火星及月球的大量资料,表明这些行星内部是超高压世界。木星的中心压力为 140 兆巴,温度为 30000K。土星的中心压力和木星相近。地球的中心压力估计为 3.89 兆巴,温度约为 5000K。水星、火星和金星都分异出幔和核。水星和火星还具有金属核。空间探测获得了地球外空场存在有磁层和地冕,这些都是研究地球演化的重要资料。

对地球整体来讲,它应当包括磁层、电离层、大气层、水圈及固体地球——地壳、地幔和地核。组成地球的物质有气态、液态和固态,还有等离子体——第四态以及超高密度等离子体——第五态。在地球统一体中,各部分的物质运动是相互联系而又相互作用着。人们对地球的认识已经观察到许多宏观现象,这些宏观现象是地球物质的微观运动结果。所以,地球科学发展到今天,要求研究处于极高压下的地球内部物质的微观运动过程和进行模拟实验

及理论推导,从而把宏观现象和微观运动综合起来,这是地学基础研究的重要内容。钱学森同志从物理力学的观点阐述地核不是铁镍组成的<sup>[1]</sup>,而是岩石在超高压下出现的一种新物态——超高密度等离子体态,被称为物质的第五态。这一观点对研究地磁成因、磁层与地核的耦合关系以及研究核幔演化动力学问题是非常重要的。

## 一、地球科学的发展概况

地球科学是由研究地质现象开始的,已有过三次重大的发展:(1)从十八世纪末开始,由于对地层中古生物化石的研究,从生物的进化来确定地层时代的演化,使地质学由地壳宏观物质的空间分布性研究而进入到时间性的演化规律方面;(2)从二十世纪初开始,由于化学的发展及其在地学中的应用,开始研究地壳中的化学组成和演化,从而来推断地壳中的物质运动规律;(3)与此同时,还由于力学的引入而发展了地质力学,这主要是李四光同志的贡献,也由于物理学引入到地学中来,开始进行了一些