

手段各有优点,也存在其短处. LEEM 的思想虽然 30 多年前就提出了,但在表面显微术家族中还是个新成员,现在国际上只有三、四台 LEEM 仪器在出结果,研究所涉及的体系很有限. 今后 LEEM 仪器的发展主要集中在两个方面:一是使之能谱化,具备化学成分识别能力;二是简化仪器配备,使之成本降低、操作简便,以利于 LEEM 的普及和应用. 而 LEEM 图像分析,在图像的正确理解和图像对比度的定量分析等方面,都有大量的工作要做. 总之,随着 LEEM 的发展和普及,其应用将更加广泛,更多的新现象将会被发现.

参 考 文 献

- [1] R. M. Tromp, M. C. Reuter, *Ultramicroscopy*, **50**(1993), 171.
- [2] E. Bauer, *Surf. Sci.*, **299/300**(1994), 102.
- [3] W. Telieps, E. Bauer, *Ultramicroscopy*, **17**(1985), 57.
- [4] O. H. Griffith, W. Engel, *Ultramicroscopy*, **36**(1991), 1.
- [5] L. H. Veneklesen, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(1992), 5513.
- [6] R. M. Tromp, *MRS Bulletin*, **6**(1994), 44.
- [7] E. Bauer, *Chemistry and Physics of Solid Surface* ■, Springer-Verlag, (1976), 267.
- [8] E. Bauer, *Reports on Progress in Physics.*, **57**(1994), 895.
- [9] W. Telieps, M. Munschau and E. Bauer, *Optik*, **77**(1987), 93.
- [10] E. Bauer, M. Munschau and W. Swiech, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(1991), 403.
- [11] G. F. Rempfer, O. H. Griffith, *Ultramicroscopy*, **47**(1992), 35.
- [12] E. Bauer, W. Telieps, *Surface and Interface Characterization by Electron Optical Methods*, New York: Plenum, (1988), 195.
- [13] W. F. Chung, M. S. Altman, to be published.
- [14] W. Telieps, E. Bauer, *Surf. Sci.*, **162**(1985), 163.
- [15] M. Munschau et al., *Philosophical Magazine A*, **61**(1990), 257.
- [16] R. J. Phaneuf et al., *Surf. Sci.*, **268**(1992), 227.
- [17] E. Bauer et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(1991), 1007.
- [18] E. Bauer, W. Telieps, *NATO ASI Series: RHEED and Reflection Electron Imaging of Surfaces*, Series B, Vol. **188**, p. 381.
- [19] W. Telieps, M. Munschau and E. Bauer, *Surf. Sci.*, **225**(1990), 87.
- [20] M. Altman, E. Bauer, to be published.
- [21] M. S. Altman et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(1991), 659.
- [22] A. W. Denier Van der Gon, R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 3519.
- [23] W. Swiech, E. Bauer and M. Munschau, *Surf. Sci.*, **253**(1991), 283.
- [24] E. Z. Luo et al., to be published.
- [25] H. Pinkvos et al., *Ultramicroscopy*, **47**(1992), 339.
- [26] R. M. Tromp et al., *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 3299.

透明导电氧化铟锡薄膜的特殊应用*

刘 隆 鉴

(四川工业学院物理实验室, 成都 611744)

章 壮 健

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘 要 阐述了氧化铟锡(ITO)薄膜的气敏特性及其导电扩散阻挡作用,对 ITO 气敏薄膜及扩散阻挡层薄膜的制备过程、测试方法和应用进行了研究讨论.

关键词 ITO 薄膜, 气敏特性, 扩散阻挡层, 超导薄膜

* 1995 年 3 月 6 日收到初稿, 1996 年 3 月 15 日收到修改稿.

1 引言

氧化铟锡(ITO)薄膜是透明的 n 型半导体薄膜,它作为透明导电薄膜已经得到广泛的研究^[1-7],而对它的气敏特性和扩散阻挡效果的研究却并不多见.从 80 年代初开始,复旦大学真空物理(薄膜)实验室对 ITO 薄膜的制备方法、灵敏度及其与温度和气体浓度的关系等气敏特性进行了详尽的研究^[8,9],发现它是一种很好的乙醇气敏材料,在 ITO 薄膜表面溅射一层适当厚度的不连续的 Pt 膜后,其灵敏度大大提高,而且稳定性变好.90 年代初,复旦大学真空物理实验室将 ITO 导电薄膜用在硅片上制备 YBCO 高 T_c 超导薄膜时的扩散阻挡层,取得了好的结果^[10,11],目前尚未见有更好的报道.

2 特殊功能 ITO 薄膜的制备

本实验采用直流平面磁控溅射方法制备 ITO 薄膜(必要时也可用高频交流电所产生的涡流将溅射靶熔融后除气).待真空室中的气压抽至低于 1×10^{-3} Pa 时,利用针阀将一定配比的 O_2 和 Ar 混合气体通入真空室,使真空室的气压上升到 5×10^{-2} Pa,调节扩散泵对真空室的有效抽速,使真空室的气压稳定在实验所需值(约 1Pa).

2.1 ITO 气敏薄膜的制备

将清洗干净的微晶玻璃基片置于溅射器正下方 60mm 处的不锈钢加热舟上,加热舟的温度可用温差电偶进行测量.实验发现,成膜温度越低,则方块电阻越大,灵敏度也就越高,同时响应时间越短,因此在制备 ITO 薄膜时,基片不用加热.

对部分 ITO 薄膜样品表面,利用平面磁控溅射的方法再沉积一层 Pt 膜,Pt 膜的厚度可在溅射功率及气压一定的条件下,根据溅射的时间来控制.实验发现,Pt 膜的平均厚度在小于 0.3nm 的范围内时,都能起到积极的作用.为使薄膜的气敏特性稳定,所制备的薄膜需在大

气中 450℃ 温度下焙烧 5h,进行退火热处理.

2.2 ITO 导电扩散阻挡薄膜的制备

将硅片按(111)取向切割成 $5\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的长方形小块,将清洁干燥的硅基片固定在距平面磁控溅射器 11cm 处的基片支架上,溅射过程中对硅基片既不加热也不冷却.为了提高超导薄膜的 J_c ,还需要在扩散阻挡层上再蒸镀一层 Ag 膜.在这种 Ag/ITO/Si 基体上所作的 YBCO 超导薄膜 T_c 可达 85K, J_c (液氮温度,无磁场)可达到 $2 \times 10^3 \text{A/cm}^2$,目前尚未见有更好的结果报道.

3 气敏 ITO 薄膜

对于 ITO 气敏薄膜,其气敏特性测试原理如图 1 所示.设薄膜电阻为 R_x ,取样电阻为 R_0 ,电源电压为 E , R_0 两端的电压为 U ,电压表和记录仪并接在 R_0 两端,则 $U = R_0 E / (R_x + R_0)$.实验时,选取 $R_0 < (1/100)R_x$,则 $U \approx (R_0/R_x)E$.加热 ITO 薄膜至工作温度,当一定浓度的乙醇蒸汽通入时,ITO 薄膜吸附乙醇蒸气分子后,其阻值迅速减小,经一定时间后达到一稳定值.相应地, R_0 两端的电压值变大.因此,可通过 R_0 两端电压变化的情况(可用记录仪记录)来反映薄膜阻值的变化情况,从而检测出其气敏特性.当乙醇蒸汽排除后,薄膜的阻值又恢复到原来的数值,变化是可逆的.设空气中 R_0 两端的电压为 U_0 ,吸附乙醇蒸气分子后,其电压为 U ,灵敏度 $G = (U - U_0)/U_0$.实验发现,ITO 气敏薄膜对乙醇蒸汽的检测灵敏度与乙醇蒸汽在空气中的浓度成线性关系,浓度越大,灵敏度越高.当乙醇蒸汽的浓度低至 4ppm 时,仍有明显的响应.但在浓度低于 80ppm 时,不是严格的线性关系,这可能是由于分子的涨落所致.因此,一般应取乙醇浓度大于 80ppm.在我们的实验中,取乙醇蒸汽的浓度为 100ppm.实验分别对没有 Pt 的薄膜和加有 Pt 的薄膜的气敏特性进行了测试.测试结果表明,对于加有 Pt 的催化型 ITO 薄膜(Pt 膜厚小于 0.2nm),其灵敏度大大提高,且响应

的时间变短,同时,稳定性变好. 两种不同类型的薄膜均有一最佳工作温度:对 ITO 薄膜,最佳温度为 320℃;掺入一定量的 Pt 后,其最佳温度可降为 280℃. Pt 膜的平均厚度为 0.03nm 时,灵敏度最高,可达到 14.4;超过 0.3nm 时,灵敏度减小,这时, Pt 膜未能起到积极的作用. 另外,ITO 气敏薄膜具有很好的选择性,在 300℃ 左右时,只对乙醇及其衍生物乙醚有气敏特性,而对 CO 和汽油等其他气体无响应,并且在 CO 及汽油的气氛中,对乙醇的响应仍然十分灵敏;在温度稍低时(约 200 - 280℃),薄膜分别吸附乙醇和乙醚后,其电阻值的变化情况相反(前者变小, $G > 0$;后者变大, $G < 0$);在 240℃ 左右时,差别最明显,由此可将这两种气体区分开来. 280℃ 以后,两者 G 的变化趋于一致. 作为气敏薄膜,ITO 薄膜具有选择性好,灵敏度高,性能稳定,响应灵敏,有较好的抗环境温度的能力,热容量小,且容易制作等优点.

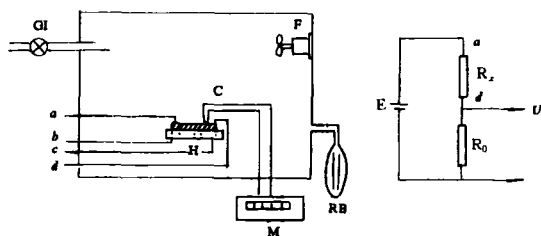


图1 气敏特性测试系统示意图
(CI 为气体进口, F 为风扇, C 为热偶, H 为加热器, M 为电压表, RB 为橡皮胆)

由于 ITO 气敏薄膜对乙醇蒸汽分子有极为敏感的反应,因此可用它制作对乙醇进行检测、监控和报警用的传感元件. 事实上,由于司机酒后驾车所造成的危害很大,而 ITO 薄膜对乙醇的气敏选择性特佳,而且在汽油环境中,对乙醇蒸气响应的灵敏度仍然很高,因此,将它用于检测和监督司机是否饮酒,甚至用于汽车制动控制系统,使酒后乙醇分子浓度超过某一一定量的司机不能起动汽车,这一潜力无论从社会效

益还是经济效益来看都是十分巨大的.

4 超导薄膜研究中的 ITO 薄膜

为了研究 ITO 扩散阻挡层薄膜是否能承受制备 YBCO 薄膜时的高温,将 ITO/Si 样品放进制备 YBCO 超导薄膜的溅射系统中,进行 2h 的模拟退火实验,即退火条件与制备 YBCO 超导薄膜时的条件完全相同(将样品加热到 650℃,加热时间为 2h),但不进行放电溅射,然后对该样品进行卢瑟福背散射(RBS)谱分析,结果表明,ITO 与 Si 的界面情况良好. 用俄歇探针作深度分析的结果也表明,ITO 薄膜基本上阻挡住了薄膜两边元素(Y, Ba, Cu, O 和 Si)间的相互扩散,如图 2 所示. 在薄膜表面层只测到 Y,

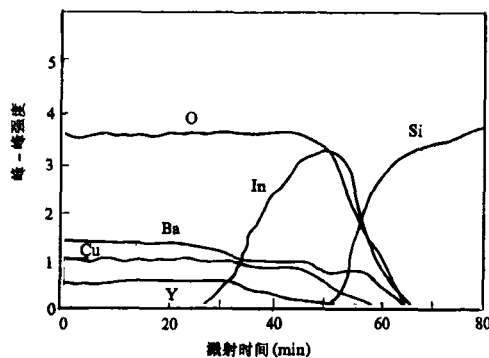


图2 YBCO/ In_2O_3 /Si 超导样品的 AES 深度分析图

Ba, Cu 和 O 四种元素信号,随着氩离子刻蚀的进行,逐渐测到 In 和 Si 的信号. 从图 2 可以看出,虽然 Cu 和 Ba 有些向 ITO 内扩散,但到达 Si 内的扩散较小(尽管 Y, Ba 和 Cu 经 ITO 膜后仍存在向 Si 的扩散,但这可通过在 ITO 薄膜上蒸镀一层 Ag 膜加以阻止,请参阅文献[11],但只用 Ag 则达不到阻挡作用),ITO 薄膜对 Si 的扩散阻挡效果很好, Si 向 ITO 内的扩散很小,不会透过 ITO 阻挡层而到达 YBCO 薄膜内. 事实上,ITO 膜是消耗型阻挡层,它以消耗一定厚度的膜层来阻挡 YBCO 与 Si 之间的扩散. 可见,ITO 薄膜对 YBCO 和 Si 起到了很好的扩散缓冲作用,使得它们之间的扩散被阻止.

参 考 文 献

- [1] J. Kane, H. P. Schweizer, W. Kern, *Thin Solid Films*, **29**(1975), 155.
- [2] P. Nath, R. F. Bunshah, *Thin Solid Films*, **69**(1980), 63.
- [3] A. Hjorteborg, I. Hamberg, C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **90**(1982), 323.
- [4] M. I. Brett, R. W. McMahon, J. Affinito et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**(1983), 352.
- [5] J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys.*, **E9**(1976), 1002.
- [6] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**(1983), 1214.
- [7] H. Demiryont, James R. Sites, Kent Geib., *Applied Optics*, **24-4**(1985), 490.
- [8] 陈烈敏、章壮健等, 薄膜科学与技术, **5-4**(1992), 41.
- [9] 黄跃文、章壮健, 真空科学与技术, **13-5**(1993), 330.
- [10] Zeng Youyi, Zhang Zhuangjian et al., *Thin Solid Films*, **214**(1992), 235.
- [11] Zeng Youyi, Zhang Zhuangjian et al., *Thin Solid Films*, **221**(1992), 235.
- [12] S. Witanachchi, S. Patel, H. S. Kwok et al., *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 578.
- [13] M. Migliuolo, A. K. Stamper, D. W. Greve et al., *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 859.
- [14] S. Miura, T. Yoshitake, S. Matsubara, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1967.

最新的 Van Hove LEED 程序库*

胡 晓 明 林 彰 达

(中国科学院物理研究所, 中国科学院表面物理
国家重点实验室, 北京 100080)

M. A. Van Hove

(美国加利福尼亚大学劳伦斯伯克利实验室材料科学部)

摘 要 用低能电子衍射(LEED)强度-电子能量曲线($I-V$ curve)确定晶体表面结构是目前国际上广泛采用的一种方法。由于理论计算的复杂性,充分利用世界上现有的计算程序已显得十分必要,本文对 Van Hove 的 LEED 程序库及其应范围和特点作一简单的介绍。

关键词 低能电子衍射, 张量 LEED 方法, 计算机程序库

低能电子衍射(low energy electron diffraction, LEED)是研究晶体表面结构的一种经典的方法^[1],特别是电子衍射斑点强度随电子能量的变化曲线($I-V$ curves)在实验上可用多种方法进行测量,在理论上这些曲线可用不同的表面结构模型及理论近似进行模拟^[2],将理论与实验比较即可得到符合最好的表面结构模型,从而确定所研究的表面结构。虽然在实验上人们早已可以对晶体表面的 LEED $I-V$ 曲线做精确测量,但理论上由于低能电子衍射中电子多重散射及表面对多个原子坐标变化计算的复杂性,人们一直难以在短时间内得到所有可

能的表面结构模型的理论计算曲线,因此这一方法显得比较繁琐。目前,全动力学张量微扰法(dynamical tensor LEED)在国际上获得了广泛的应用,这一方法的关键在于对一参考结构做全动力学计算的同时,建立一个可用于对参考结构做微扰计算的张量,因而所有与参考结构类似的表面模型不需要重新计算,而只需采用所建立的张量,便可对几十个表面结构参数在参考结构附近的变化做快速计算并与实验曲

* 1995年4月27日收到初稿,1995年8月2日收到修改稿。