

玻璃半導體譯文選編



贈 閱 * 請 交 換

上海科技情報研究所可控硅服務交流小組

1969年10月

最 高 指 示

对于外国文化，排外主义方针是錯誤的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展新文化的借鏡；盲目搬用的方针也是錯誤的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必須經過自己的口腔咀嚼和胃腸运动，送进胃液唾液腸液，把它分解为精华和糟粕两部份，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，決不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

要採用先进技术，必須發揮我国人民的聪明才智，大搞科学试验。外国一切好的經驗、好的技术，都要吸收过来，为我所用。学习外国必須用独創精神相结合。採用新技术必須同群众性的技术革新和技术革命运动相结合。必須实行科学研究、教学同生产相结合。

*

*

*

編 者 按

玻璃半导体是近年来电子工业中发展起来的新型器件之一，它打破了半导体“结”的概念，具有独特的导电机理，是一种体效应的半导体器件。玻璃半导体具有速度快、抗辐射能力强、制作简单、功耗低、可靠性高等特点，因此近二年来，美帝、苏修等国家正开始从事这方面研制工作，並越来越引起各国的注意。根据伟大领袖毛主席“中国人民有志气有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平”的教导，我国广大工人和革命的科技人员正在着重开展对玻璃半导体材料及器件的研制。

只有知己知彼，才能百战百胜。为了使我国玻璃半导体材料器件研制迅速地赶超世界先进水平，更好地为无产阶级政治服务，为工农业生产服务，我们选译了国外玻璃半导体发展概况，予以报导，以供参考。

本辑，我们編譯了有关玻璃半导体的发展历史，各国对玻璃半导体的评价以及玻璃半导体器件的导电机理、应用等几篇文章，供广大工人、革命科研人员参考。由于我们活学活用毛泽东思想很不够，对国外水平报导真实性的鉴别和分析，必有錯誤与缺点，請广大工人师傅和革命科技人员給我們提出批評、建议。

上海科技情报研究所

可控硅交流服务小组

69·10

对奥弗辛斯基玻璃半导体的评价

1968年11月11日美帝物理学会会誌上刊登了奥弗辛斯基的有关玻璃半导体开关器件的文章，题目为：“无序开关中可反转的电开关现象”。这篇文章发表后轰动一时，如美帝、日本各报刊、杂志上都大力鼓吹：“用玻璃半导体有可能制造超小型电子计算机或银幕电视，可能领先于晶体管等……”

日本对玻璃半导体也出现了各种各样的评价。本文着重就这个器件的发表经过、玻璃半导体的概念、玻璃半导体开关器件以及对这个器件的评价加以叙述，最后谈一下应用玻璃半导体的可能性。

发表经过：

玻璃有源元件的研究约在1960年开始活跃起来，用研制的新组分的玻璃状物质制作半导体、电光导体、磁光体、传感器、光开关、记忆材料等等已引起人们注意。

1957年苏修开始进行光导电玻璃的研究，1962年美帝贝尔实验室研究了有关作用和记忆作用的玻璃元件，但可靠性仍有问题，未能应用。

这次奥弗辛斯基在美帝物理学会会誌上发表的内容，早在1963年9月20日申请了专利，于1966年9月6日公布的。

1960年奥弗辛斯基发现奥弗辛斯基效应后，为了立即着手研制玻璃半导体，开设了能量转换器件有限公司，据说该公司现在研制计划为日产量15万只样品，并在几年之前就把样品供给一些研究所、大学，委托他们对它进行试验并作评价。另外，美帝的电子技术杂志上也发表了有关这方面的消息，如奥弗辛斯基发表的应用该器件所组成的线路以及制造工艺的照片等等。

然而，为什么在68年底才在物理学会会誌上发表呢？（投稿是8月23日），据美帝报刊記者说是等待解决工业所有权的问题，但有关消息早在66年已公布，因此估计美帝将此器件是应用于军事方面的，不过在物理学会会誌上发表的内容与公布的内容相差不多，都是十分简单的。

玻璃半导体

(一)什么叫做玻璃，玻璃是什么？有各种各样的定义，但一般认为“液体结构的冷凝态”，即玻璃不是固体，而是坚固的液体，也就是说，液体冷却后，增加了粘性，当粘度达到 10^{14} 泊以上就成为玻璃。泊是粘度的单位，在正常情况下，水的粘度约是 0.01 泊，甘油粘度为 10 泊，有人甚至定义说：“在真空中所形成的非结晶性膜均为玻璃……”

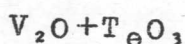
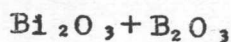
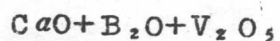
(二)玻璃的电导性能：普通玻璃被认为是绝缘体，一般按下列形式进行电传导：

1. 碱性离子的移动。
2. 除碱性离子外的电荷粒子的移动。
3. 网状结构的极化现象。

众所周知，做MOS FET的栅极绝缘物的玻璃由于 SiO_2 中的钠离子移动，使栅极的绝缘性不良，至使特性变差。

另一方面钒玻璃的电传导过程是： $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{5+} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{V}^{4+}$ ，也就是说是在4价的钒与5价的钒之间电荷移动。上述的玻璃中的电荷移动，据说大部份是属于跳跃式传导，同掺杂的锗中传导相似的。

通常情况下玻璃的主要成份由氧化物组成，而在所谓半导体玻璃中，有不包含氧化物的，例如有明显西贝克效应的玻璃有：



不含氧化物的光导电玻璃例如是： $\text{As} + \text{Se} + \text{Te}$

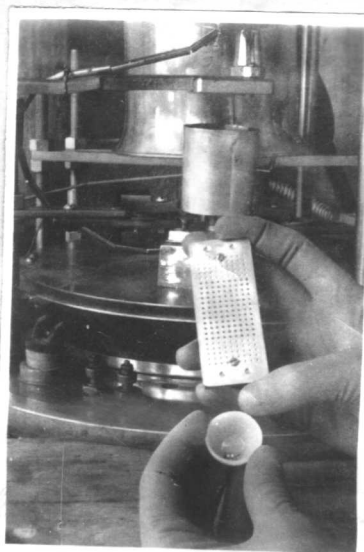
紅外線用的玻璃有： $\text{As} + \text{Ge} + \text{S} + \text{Te}$ 奧弗辛斯基半导体玻璃是非氧化物系玻璃。

玻璃半导体开关器件

(一)材料、器件的结构与特性：奧弗辛斯基所申請的上述專利、玻璃的成份有40多种，但在學會上發表的成份如下：

$\text{Te} (48\%) + \text{As} (30\%) + \text{Si} (12\%) + \text{Ge} (10\%)$ 通過對該材料的電特性測定，雖其激活能量是 1.0eV ，但一般是在 $0.7 - 1.0\text{eV}$ 之間，以光學方法求出的能量間隙之間存在着極大密度的俘獲中心或复合中心，要製造這樣成份的玻璃原材料，首先要分別把各種材料加以混合，然後放入如照片1所示的那種爐子中進行加熱至 1000°C ，熔融時間為24小時，雖然至今還沒有發表過詳細的製造方法，實際情況又不太明了，但據說製作方法是極為簡單的。

上述的元件重疊在碳極之間，玻璃半導體蒸發厚度約為 $5 \times 10^{-5}\text{cm} (0.5\mu)$ 。其電極的接觸面積據說是 10^{-4}cm^2 。它的製造方法如在照片上所示那樣，用那種陶瓷工具上裝入小的碳球，先把玻璃真空蒸發後，用碳極夾上並壓接住，然後進行封裝。這種玻璃的電阻率為 $2 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ 。報告中又說：電極最好是用鎳。



图一所示的是把电压加于二个电极上时，其电压—电流特性，大致上是中心对称的，虽然不同的电极材料维持电压 V_b 稍有不同，但镍是 $0.5V$ 左右，碳是 $1V$ 左右，阈值电压 V_t 大致与膜的厚度成正比，一般在 $2.5V$ 到 $300V$ 之间可以任意选择

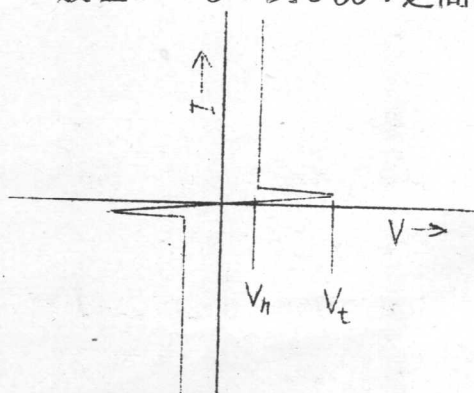


图 一

假定外加电压由零开始增加（正或负或交流双向增加），当电压值达到阈值电压 V_t 时，夹在电极间的玻璃就以 0.15 毫微秒的极快速度从绝缘态转换为导通态，而开通后的动态阻抗几乎等于零。

玻璃半导体器件大致分为有记忆作用和无记忆作用即在导通状态时当去掉外加电压后，再加上低于 V_t 的电压，器件具有回复到绝缘状态的特点。而相反，具有记忆作用的器件，若是取掉外加电压时，只要不加另项电流脉冲，则器件一直可维持导通状态。据说上述二种元件仅是制取的材料上有些不同，例如从无记忆元件的组分中减去 $5\%AS$ 就可以变成有记忆作用的元件。该记忆元件由于能保持记忆，所以不需要象以前的能量而作为记忆元件。

器件的结构虽在奥弗辛斯基的专利上已描述了十七种例子，但也可参考图二，图中双斜线部份是表示没有外加电压时的绝缘玻璃层，而单斜线部份是表

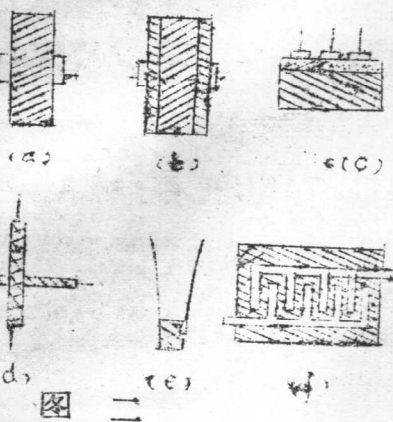
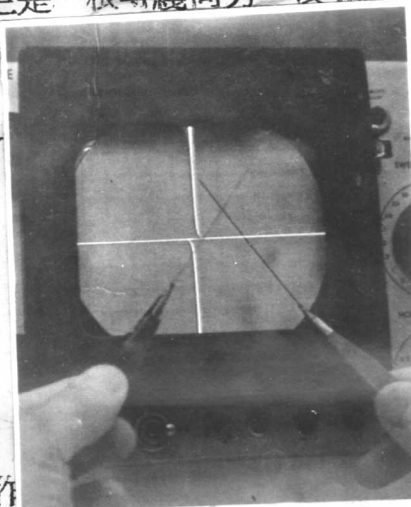


图 二

示开始导电性物质。为了夹住上述玻璃层起见，在玻璃片上装上几对电极即可。图二(a) 是用玻璃涂层的导线交叉接触的例子，而图二(f) 是适用于薄膜集成电路的例子。照片三是一根导线同另一根导线（一部份有玻璃涂层的）象图二(a) 那样交叉接触时，当外加电压分别加在导线上在示波器上显示的 $V-I$ 特性。



(二)动作机构：关于奥弗辛斯基玻璃半导体的开关动作或记忆作用如用一般的半导体理论来说明是很难的。在物理学会会誌前几年发表过的文章中或在所发表的专利上，虽有些动作的解答，因此本文里省略了详细的说明，但应该注意的是俘获中心或复合中心（过去是集中于从半导体的禁带中除掉，或引进微量的一定量的杂质）在这个半导体中一开始就大量存在着。

从上述“状态”起以 10^{17} V/cm 强度的电场，通过内部电场的辐射或电离来产生载流子，所以迁移率小，由于在局部上存在着大量载流子的状态，这就使阻抗有激变的可能。

其次也可以用粗浅的观点来分析：“这种玻璃半导体具有象聚合物那样的结构，该结构起着控制乃至分裂作用，以此来保持它本身的不规则或无定型。但是若加上适当电压时，这种控制或分裂的作用就减弱；相反，结晶的作用增强使聚合物接近于规律性的结构。无记忆作用的材料是被认为是控制作用较强的，记忆元件是结晶作用较强。而在 Te（碲）—As（砷）—Si（硅）—Ge（锗）系统的玻璃中，其相互作用是通过增减 As（砷）的分量加以控制。

对奥弗辛斯基半导体器件的各种评价

在美帝萊特帕特遜空軍 地認為由于該器件抗輻射性能強，所以考慮用于彈導制導系統中，大概用來制作超小型電子計算機，這種計算機裝在洲際彈導彈的彈頭上。根據所發表的這種器件應用上的特點，歸納如下：

(一)材料具有固有的性能，對雜質的混入或表面狀態的變化及輻射有較強的抵抗力。

(二)可設計成多種多樣的結構。

(三)易超小型化、薄膜化。

(四)電壓—電流 ($V-I$) 特性是中心對稱的。

(五)維持電壓 V_h 小，閾值電壓 V_t 能在任意範圍內變化，

(六)有記憶作用，而且不需要能量就能保持記憶作用，

(七)不必取消所記憶的信息，能進行下一次信息的存儲。

(八)由關到開的開關時間極短，為 0.15 毫微秒。

(九)價廉，適合大量生產。

當然，假定只看到或完全相信上述的現狀和特點，則就會象美帝報刊吹虛的那樣，奧弗辛斯基半導體開關恐怕在開關領域中將會領先于晶體管。但是也有不少人对这次发表採取冷淡態度，拿貝爾實驗來說，它早就試驗了具有同樣性質的玻璃半導體，因此他們認為：“这次发表没有什么新东西”。國際電話電報公司雖也使用了少量的奧弗辛斯基半導體器件，但對其研製却抱有消極態度。美國半導體廠家的一些人甚至嘲笑奧弗辛斯基的發表是個未知數，是騙人的把戲。

美帝美帝主要研究所的專家雖認為上述玻璃半導體器件值得重視，但對它也抱着保留的態度，等待進一步研究結果。

經調查，象上述那樣的評價有各種各樣，而至今有關可靠性方面的

資料完全沒有，有關重複性方面也沒什麼特別的數據，但在製造方法上把玻璃薄膜蒸發在平滑金屬面上，再在上面蒸發鎢絲等金屬來製作器件時，其重複性比較好，但象照片上那種方法使用碳電極作器件的話，則各器件的差距就是很大的了。

有關玻璃原料上，上述已提供了一種成分比，在其它文章中也報導過製造同類器件的其它組分比，如：

$\text{Te}(47.7\%) + \text{As}(29.90\%) + \text{Si}(12.64\%) + \text{Ga}(9.76\%)$

還有 $\text{Te}(71.8\%) + \text{As}(14.05\%) + \text{Ga}(13.06\%) + \text{PbS}$

還有 $\text{Te}(85\%) + \text{Ge}(12\%) + \text{Si}(3\%)$

組分比的變化到底對器件特性有什麼影響，特別是對記憶作用有什麼影響，尚有很多不清楚的地方。此外開關時間為 0.15 毫微秒是否確實，以及開→關的時間等都不清楚。雖然存在着各種各樣的問題，但使用玻璃物質作有源器件無疑是今後一個新動向和新的領域。

玻璃半導體開關器件的應用

這種奧氏玻璃半導體器件，象上述的那樣具有許多優點，在實際應用中是很廣泛的，由於它體積小，重量輕，抗輻射能力強。因此用該器件試制人造衛星上用的小型計算機記憶裝置的地址譯碼也要比通常使用的集成電路更為優越。另外預計能做成台式電子計算機或銀幕電視。

最近，被人們引起重視的液態晶体也象銀幕電視一樣哄動一時，但奧氏器件同液態晶体不同，完全作為開關器件來使用，其特點是易顯示，而其本身對發光方面沒有什麼貢獻。在奧弗辛斯基公司正在進行熒光體發光的顯示方面的預備試驗。根據這種試驗，在涂敷于奈薩玻璃（*NeSa glass* 一種透明導電玻璃）上的熒光體的背面排列玻

璃半导体小点的列陣，构成点列陣的电极。对电极点陣进行扫描，交叉点上的玻璃半导体为导电态，由于电场的作用，使荧光体发光。从固体图象变换装置的角度出发，这种玻璃半导体开关器件被实际应用是有希望的。

摘译《电子材料》（日文）

VO1.8, NO.2, P59—63

1969.2

玻璃的电子导电过程

A. E. 渥溫

結論：

本文是有关玻璃的电子导电过程的研究，歇費尔德大学玻璃工艺系在 1963 年 10 月开始了这方面的研究，1964 年 10 月，工艺部开始給予支持，随着本文作者 A. E. 渥溫調任至爱丁堡大学电气工程系，从 1967 年 4 月起，对这方面的研究在爱丁堡大学繼續进行下去。

到目前为止，工作的重点一直是在測定称为半导体玻璃的基本电性能，诸如溫度、电場、頻率同电导率、热电功率和迁移率的关系。基本目的之一是试图断定用半导体的“能带模型”来解釋輸运过程是否适用，对这样重要的一点，在許多論述这些材料的論文中，虽常常习惯地进行了假说，然而，並非进行了肯定。不过，对这个問題，至今还不能給以确切的答案，总的说来，在硅系玻璃中，有跡象表明这些材料同普通的本征半导体（或接近半导体）基本上是非常相似的，可也有一些不規則的特性不易解釋，看来，对此如进行解釋，最有希望的是假定由于内部势垒的存在而引起了它们能带结构的变化。

在过渡金属氧化物玻璃中，对輸运这一点，虽还没有明显的証据，但很有可能是由“跳跃”（hopping）过程发生的，到目前为止，对钒基玻璃已进行过大量的，极全面的研究，结果表明与混合价（mixed-valence）半导体简单的跳跃导电理論的預言有相当的偏离，这原因可能又是与内部势垒或不連續性的存在有联系。

用导电机构的概念来解釋实验性研究的半导体玻璃，遇到了非常辣手的问题。困难之处倒并不在于理論与实验之間明显的不符，而颇为困难的却是理論与实验二方面的实质性問題。至今，从研究所得

到的主要結論，大都是說這些實質性的問題正在變為清晰。

毫無疑問，困難的主要原因是由於這些材料的結構複雜，即使 As_2S_3 和 As_2S_5 ，這樣簡單的材料也是如此。因此，非常重要的是對那些結構比較簡單的玻璃積累更多的電學和其它物理特性方面的數據，特別是對遷移率的測量。但是，如果說目前所發展的試驗性設想有任何基礎的話，則這種對材料特性設想的基礎就是遠程結構，故今後，更為重要的應是對結構進行研究，特別是那些對結構的均勻性反應靈敏的技術研究。對這些材料相應的結構形式作更多的研究，也是很有價值的，雖然這種結構形式是難於制取成象優良的單晶體一樣。

因為半導體玻璃在電子學方面找到了更為恰當的應用，例如，應用大多數材料中所發現的重要的開關和記憶特性。所以，對於以解決這方面問題，也許是找到了必要的動力。不過，如果不作廣泛的研究，問題還是不可能解決的。

研究課題一覽

- | | |
|---------|----------------------|
| N·克拉爾 | 1963·10—1966·10 |
| | 硫化砷或類似硫化砷玻璃的交、直流導電性能 |
| S·符郎克 | 1964·10—1967·10 |
| | 鎢—硒玻璃的電子導電過程 |
| G·S·林斯來 | 1964·10—1967·10 |
| | 過渡金屬氧化物玻璃的電氣性能 |
| J·M·麥歇爾 | 1965·10— |
| | 半導體玻璃遷移率的測量 |

R. 蒙开斯脱 1965.10 —

过渡金属氧化物玻璃的电子自旋和光学特性研究

F. G. 麦克默 1966.10 —

硫系玻璃的电介质特性研究

目

录

一、引言

(1) 1. 玻璃的电子导电的实验证据

(1) 2 能带结构的存在

二、歇费尔德大学和爱丁堡大学对玻璃的电子导电过程的研究

(2) 1. 硫化砷型玻璃

(2) 2 锗—硒系玻璃

(2) 2.1 硒系玻璃的电介质特性

(2) 3. 过渡金属氧化物玻璃的电性能研究

(2) 4. 金属氧化物玻璃的电子—自旋—共振和光学研究

(2) 5 半导体玻璃迁移率的测量

三、今后工作

一、引言

普通的硅基玻璃基本上是离子性导体，所以可以认为是固体电介质。在正常情况下，这种玻璃，除了离子迁移以外的任何导电机构所携带的电流是不明显的。其电流通常是由带电的单个碱离子所携带。然而，几乎所有的玻璃都能发生电子导电现象。例如，乃尔逊声称硅酸硼玻璃经电子轰击和适当的光敏染料的光子发射曾引起了电子导电。柯勒和莱克斯脱也已研究过射綫辐照几种含有熔融二氧化硅的玻璃所产生的光电导性。

就目前研究来说，对玻璃的电子导电所做的大部份研究工作，主要是在所谓“半导体玻璃”方面。从化学性质来分，半导体玻璃略可分为二类：

A. 碲系玻璃：这种玻璃是由 S, Se 或 Te 的一种或几种元素同如 Si, Ge, P, As, Sb, Bi, Tl, Pb 的二种或几种元素化合而成。这里所列出的这些元素包括了除氧类以外的大部份潜在的玻璃类组份，并且明显地包含着大量的可能有的玻璃成份。元素 S 是这类元素中最简单的一个，它最易制成无定形或玻璃的形式，而的确是一个已进行大量定量研究的元素。对碲系化合物玻璃，苏修的柯罗米茨和他的同事已研究了多年，而其典型或原型的玻璃，常认为是化合物 As_2S_3 或 As_2Se_3 。

B. 过渡金属氧化物玻璃：这种玻璃的主要成份是过渡金属氧化物。丹通、劳逊和司旦伍首先报导了 V_2O_5 多到 90% 克分子的玻璃的直流导电率测量。此后，其它许多人对含钒玻璃进行了研究。然而其它过渡金属氧化物，如 Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , MoO_3 , WO_3 等也有可能作为玻璃的主要成份。

当然，如此分类不是唯一的。例如已报导过碲化钒和碲化钼的电

子导电过程，近来又报导了“金刚石型晶格”的半导体玻璃，苏修也一直在研究氧化物—硫系玻璃。然而，上述的分法对问题的讨论是方便的，因为现有的研究工作大多都可列入其中一类或另一类中。

元素硼、硅和锗，以及几种金属合金也能制取成玻璃的形式。但只能用蒸发沉积方法或其它一些聚冷技术来制取，这方面研究工作重要的是以正常的冷却技术由熔融金属制取块状的玻璃。

(1). 玻璃的电子导电的实验证据

虽然有些半导体玻璃的电导率相对说可能是很高的，当然最好把这些材料列入半—绝缘体类。因此要问如何能确信半导体玻璃实际上是电子电导体，简单地说，有二个实验可提供主要的证据：

(1)时间与电导率的关系，要是不特别地注意电极，离子导体的电导率通常是随着时间而减小的，也就是电极发生极化。而电子导电、电导率一般与时间无关。这类实验已由麦肯杰阐明过。

(2)脱朋斯实验：把三片或三片以上材料园片，分别进行称量，夹在适当的电极之间，在通了已知的电量后，重新对这些园片进行称量。如果电导率是由电离子迁移所提供的，则在阳极和阴极处的园片重量就要发生变化。其重量改变约相当于流过的电量。如果电导率是由电子（或空穴所提供的，则重量变化很小。

柯罗米茨报告，他对 As_2Se_3 、 As_2Te_3 系玻璃作过这类实验，观察不到在重量上的变化，甚至在温度接近软化点时，也不存在显著的离子电导率。

其它证据可由多种实验引证。

(3)压力效应：在离子导体中，电导率一般是随着压力增加而减小的，而预期在半导体玻璃中电导率也许会增加。麦肯杰证明，磷酸钒玻璃就有这样的增加。