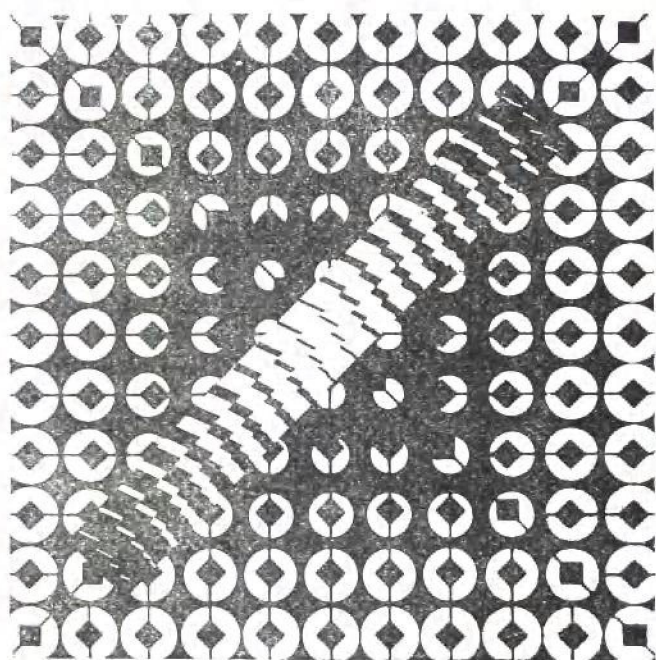


高等学校物理学小丛书

非晶态材料及应用

王绪威 编



高等教育出版社

高等学校物理学小丛书

非晶态材料及应用

王绪威 编

高等教育出版社

(京)112号

内 容 简 介

本书为高等学校物理学小丛书之一，主要介绍非晶态半导体和非晶态金属的基本知识及应用。全书共分三部分：第一部分介绍非晶态材料的基本概念及基本知识；第二部分介绍非晶态半导体的基本知识及在各方面的应用；第三部分介绍非晶态金属的基本知识及在各方面的应用。

本书可作为工科本科各专业学生的参考书，也可供有关科技工作者参考。

高等学校物理学小丛书

非晶态材料及应用

王绪威 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

民族印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张4.875 字数126 000

1992 年10月第1版 1992 年10月第1次印刷

印数0001- 1 330

ISBN7-04-003865-X/O · 1129

定价3.10元

GF52/26

前 言

非晶态材料是一种重要的固态材料，也是一种新型的功能材料，它具有一般晶态材料所不具有的许多卓越的物理和化学等方面的特性。因此，近十多年来，世界上不少国家，大量投资，对非晶态材料积极进行应用开发，并已取得显著进展，已有不少产品进入商业市场。例如，利用含氢非晶硅制作的各种太阳能电池，又如利用非晶态合金带、丝和薄膜制作的敏感元件和传感器已超过百余种。至于在复印机中利用非晶硒制作的硒鼓和在录音机、录像机中利用非晶态合金制作的磁头更是十分普遍。我国在这方面虽然起步较晚，但通过广大科技工作者的努力，无论在材料性能研究以及在材料应用的开发方面都已取得不少重要成果。例如，非晶硅太阳能电池，已在小面积上达到转换效率超过8%，硒鼓的研究已接近国际水平。在实际生产中已能制成不同规格的非晶态合金薄带，研制成几种非晶态合金敏感元件和传感器、功率变压器、高频变压器、电源开关和磁头等等。

我国数量最多的大学生是学习工程技术专业的，有不少专业（例如电子、控制、仪表和测试等专业）与各种功能材料有密切关系。但由于各方面的原因，除个别专业外，一般没有机会接触有关非晶态材料方面的基本知识。以工科大学物理课程内容为基础，编写一本有关非晶态材料基本知识的教材，可以为工科大学生了解非晶态材料提供一些方便。同时这也是适应于目前世界新技术革命和我国高等工科院校的教学改革发展形势的。

属于非晶态材料的种类很多，一般狭义的理解，即指以非晶态半导体和非晶态金属为主的一些普通低分子的非晶态材料，这种材料目前得到广泛研究和迅速发展。而广义的理解，非晶态材料还应包括传统的氧化物玻璃、非氧化物玻璃和非晶态高分子聚合

物等等。本书只限于讨论非晶态半导体和非晶态金属，我们先在概论部分介绍两种非晶态材料的一些共同的基础性的内容，再在后两部分分别介绍这两种非晶态材料的基本性质及有关的重要应用。

目 录

一、概论	1
二、非晶态半导体	15
(一)结构模型	15
(二)种类	17
(三)电子态和能带结构	18
(四)直流电导	22
(五)掺杂效应	25
(六)温差电效应(塞贝克效应)	26
(七)光吸收和光电导	31
(八)光生伏特效应	36
(九)压阻效应	55
(十)光学器件	59
(十一)电子器件	72
三、非晶态金属	81
(一)结构模型	81
(二)种类	83
(三)基本磁性	84
(四)技术磁性	94
(五)电阻率及其温度特性	100
(六)霍耳效应	103
(七)独特的力学性能	105
(八)耐腐蚀性	112
(九)铁芯材料	113
(十)固态敏感元件和传感器	123
(十一)其他应用举例	143

一、概 论

固态材料按其组成的原子排列的不同，可分为晶态和非晶态两大类。非晶态材料与晶态材料相比最主要的区别在于，非晶态结构具有长程无序、短程有序的特点并且非晶态属于热力学的亚稳态。

1. 非晶态材料结构的主要特点

已知晶态材料具有各种规则的晶体结构，例如如图 1 所示，晶体原子排列的最主要特点是排列的空间周期性和对称性。晶体的这一根本特征又称为原子排列的长程有序，简称长程序。多种衍射实验（X射线衍射、电子衍射、中子衍射等等）都证实了这一点。

同时多种衍射实验也表明，非晶态材料是一种无序结构，其原子排列不再具有长程周期性。为便于说明，先考虑图 2 所示多晶体对单色X射线的衍射，可得到如图 中 (b) 所示的衍射图

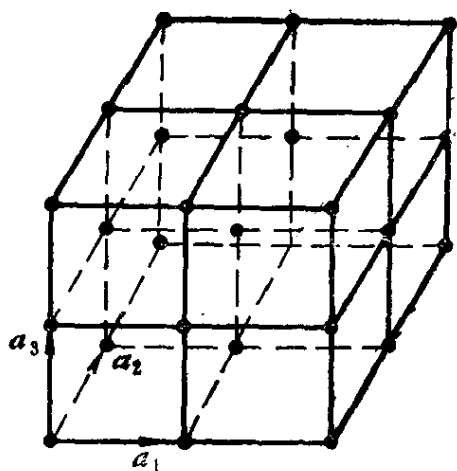


图 1 晶体结构及其长程序

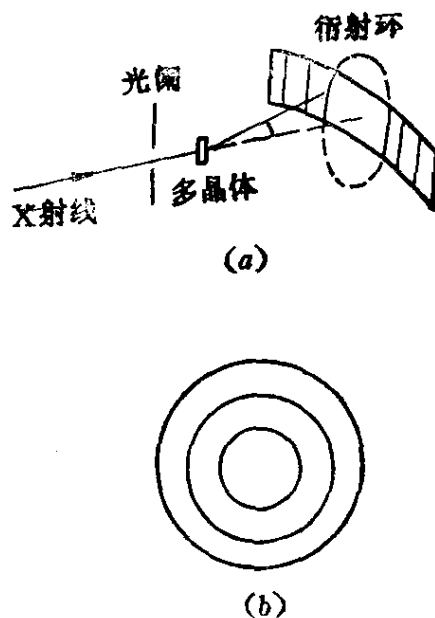


图 2 多晶体对X射线的衍射

象，是以 λ 射线为轴的一系列明锐的同心圆环。分析表明，这种图象对应于组成多晶的晶粒在空间无规排列。每个衍射环是由其衍射X射线沿同一圆锥面的各个晶粒衍射结果所形成。对于某种材料，当组成多晶的晶粒平均尺度减少时，相应的各衍射环将变宽，由明锐细线变成弥散。而且晶粒平均尺度越小，衍射环变得越宽。由于在每个晶粒内原子是周期性规则排列的，因此衍射环变宽的程度能够表示无规取向的原子周期性规则排列区域的线度。

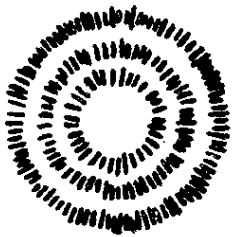


图3 非晶态材料的衍射环

若在上述衍射实验中，用一块非晶态材料取代多晶体，则得到如图3所示的衍射图象。

需要指出，图上的这种衍射环的弥散程度要比任何小晶粒组成的多晶体大得多。这表明非晶态材料与多晶体有些类似，可以看作由数目极多，无规取向的小集团组成，而在每个

小集团内部原子排列是有序的。只是这种小集团比小晶粒要小得多。因此，在非晶态材料内部不再存在长程序，但在其很小范围内存在一定序，称为短程有序，简称短程序。

通过大量实验的分析进一步指出：非晶态材料原子排列的长程无序又可分两种情况，一种是位置（几何）无序，具体指原子在空间位置排列的无序，又称“拓朴”无序。另一种是成份（化学）无序，具体指多元系中不同组元的分布为无规随机分布。另一方面非晶态材料中原子排列的短程序，表现在每个原子的近邻原子的排列仍具有一定规律，呈现一定几何特征。在许多非晶态材料中，仍然较好地保留着相应晶态材料中所存在的近邻配位情况，形成具有确定配位数和一定结构的单元。例如，在非晶硅中保留着晶态硅中的硅四面体结构单元，在非晶锗中保留着晶态锗中的锗四面体结构单元，这里包括了配位数、原子间距、键长和键角等，如图4（a）所示。又如在非晶态 Pd_4Si 合金、非晶态 Pd_4Ge 合金和非晶态 Co_4P 合金中还保留着相应晶态合金中的三棱柱体结构单元，如图4（b）所示。但还需指出，非晶态材料

中的这种短程有序的结构单元，或多或少都有某种程度的变形，例如四面体的键长和键角有不同程度的变化范围，非晶硅中四面体键长变化约为5%，键角变化约为 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 。正是由大量这种具有某种程度变形的短程有序的结构单元的无序堆积，组成了非晶态材料的整体。因此，非晶态材料结构的主要特征是长程无序而短程有序。

由于非晶态材料的这种结构特征，因此由目前研究非晶态材料结构的主要实验手段——X射线衍射所能得到的信息非常有限，主要是有关原子分布的径向分布情况，通常引入分布函数具体描述。

如图5所示，首先引入双体概率分布函数 $g(r)$ ，具体

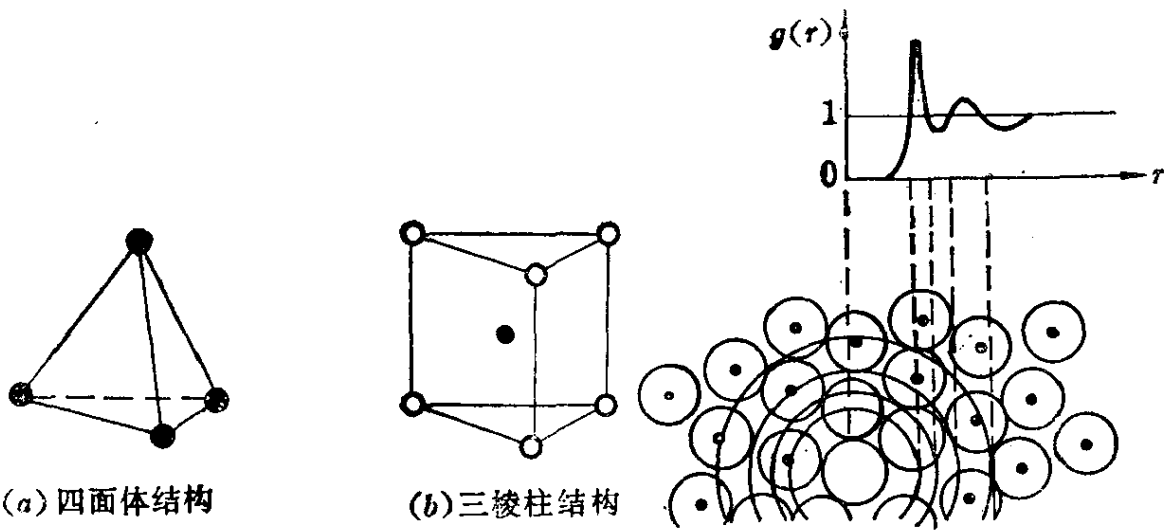


图4 四面体结构和三棱柱体结构

图5 双体概率分布函数

定义

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$$

式中 ρ_0 表示材料的平均原子数密度， $\rho(r)$ 表示当以任一原子为中心时，在距离为 r 处球面上的平均原子数密度。因此 $g(r)$ 表示当以任一原子为中心时，在距离为 r 处球面上的原子分布概率的统计平均值，它随 r 的变化即反映出材料中距任一原子不同位

置处的原子的分布状况。

其次，还可以根据双体概率分布函数引入径向分布函数 RDF ，具体定义

$$RDF = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$$

可以看到， RDF 表示以任一原子为中心时，在距离为 r 的球面上的平均原子数。可以视问题方便，用这两个分布函数之一或由此再定义的其他分布函数来表示非晶态材料的原子分布规律。由于这些分布函数都是以每一个原子为中心来考虑其它原子相对该原子的径向分布情况，再对所有原子求统计平均，因此它们只给出了材料中每个原子周围原子分布的统计平均情况，而没有给出某一个原子周围的情况，例如不能给出原子角分布的情况。这实际上是作为具有球对称性的结果，是把三维空间的原子分布压缩到一维空间。分布函数所具有的统计平均和球对称这些特点，使得它所能给出的有关非晶态材料结构的信息是有限的。但是对于一些比较简单的非晶态材料，由其分布函数仍然可以获得不少有关结构的知识。

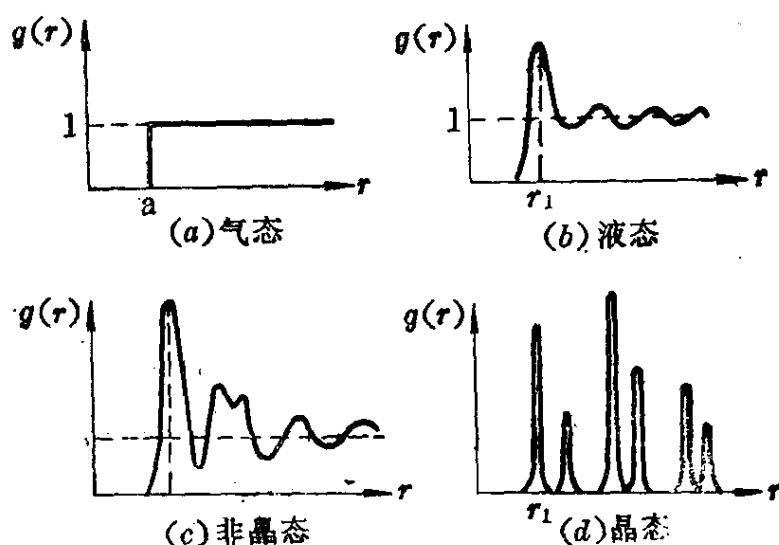


图 6 气、液、非晶态和晶态的双体概率分布函数

图 6 的 (a)、(b)、(c) 和 (d) 分别表示材料的气、液、

非晶态和晶态这四种状态的双体概率分布函数随 r 的变化情况。

气态是原子完全无序分布的典型。材料处于气态时，各原子杂乱分布，平均自由程很大。在小于平均原子间距 a_0 的范围内，不可能再有原子，因此 $g(r) = 0$ 。在大于 a_0 的区域，由于原子的无规分布，各点的原子数密度没有偏离，即各点原子出现的概率相同，因此 $g(r) = 1$ 。

材料处于液态时，原子运动亦较剧烈，但原子间相互作用较强，平均自由程较短，原子相当密集。由图 6(b) 所示液态金属的 $g(r)$ 在某些距离处有较大值，即在该距离原子分布概率大，在该处附近的原子数密度比平均数密度大。图中 r_1 处 $g(r)$ 出现明锐的尖峰， r_1 即对应于最近邻间距。随着距离 r 增大，原子间相互作用减弱，原子数密度很快接近于平均值。液态 $g(r)$ 的这种特点表明，尽管处于液态的原子运动剧烈，因而到处运动，分布很不规则，但是 $g(r)$ 出现一些峰值，显示出在一些距离原子的分布概率比完全无规的情况大。该处的原子分布存在着某种规律性，即原子分布存在着短程序。

处于晶态的原子都位于晶格的格点上，形成周期性排列的长程序。因此它的 $g(r)$ 是不连续的，如图 6(d) 所示。对应格点位置， $g(r)$ 出现极明锐的峰，在格点外的位置，分布概率为零。

非晶态 $g(r)$ 的形状与液态很相似，表明结构类似。处于非晶态时，原子只能在平衡位置附近振动，运动比较弱。非晶态 $g(r)$ 与液态相比，形状雷同，但第一峰更明锐，这表明非晶态材料中的短程序比相应液态更加突出。此外，对于非晶态金属，其 $g(r)$ 的第二峰常分裂为两个小峰等等。

对于各种不同非晶态材料，虽然分布函数可以有不少差异，但是上述表示短程序的特点，为各种不同非晶态材料的分布函数曲线所共有。

由分布函数不仅能说明原子近邻的分布状况，还可以给出原子的平均的近邻数。例如由分布函数第 i 个峰曲线下的面积可得出相应的原子平均的近邻数。即

$$N_i = \int_{r_{i\min}}^{r_{i\max}} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr$$

第 i 峰

对于非晶态材料，一般只有第一、二个峰比较尖锐。例如，对于第一个峰，积分下限 $r_{i\min}$ 由峰左侧峰谷位置决定，积分上限 $r_{i\max}$ 由峰右侧峰谷位置决定， N_i 即为原子的第一近邻数的平均值。对于各种具体非晶态材料，正是由X射线衍射实验所测得的分布函数曲线来确定其结构中存在的的基本结构单元的形式及其变形范围的。

总之，大量实验事实都肯定非晶态材料结构中存在短程序，同时测出短程序范围通常为 $15 \sim 20 \text{ \AA}$ ，非晶态材料结构的主要特点是长程无序、短程有序。

2. 非晶态材料的制备

目前，常用的制备非晶态材料的方法有液相急冷和汽相沉积两类。处于汽相和液相时，组成材料的原子排列是长程无序的。很多材料只有高温时才处于气相和液相。在冷却过程中转变成固

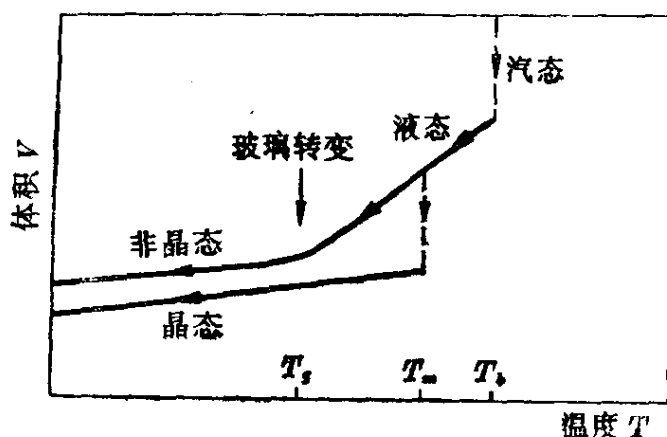


图7 液态材料在冷却过程中体积随温度的变化

态。而此时如果原子排列成有规则的点阵结构，便成为晶态材料。如果能维持高温液相时原子排列的长程无序和短程有序分布，并使之固化，便形成了非晶态材料。显然，一般只有很快的冷却速度才能达到这一点。图7所示为处于高温液态的材料在冷却过程中体积随温度变化曲线。可以看到，材料若能由高温液态通过熔点 T_m 不发生晶化，成为过冷液体后，再继续冷却到某个温度 T_g ，就转变成非晶态，成为非晶固态材料，温度 T_g 称为玻璃转变温度。这里通过 T_m 后，材料到底转变成非晶态，还是晶态，主要取决冷却速度。因此，非晶态材料制备的根本原则是要通过尽快的冷却，把处于高温液态的材料温度降到 T_g 以下。由于通常氧化物或非氧化物等各种玻璃就是这样制得的，因此，由这种液相急冷（或称淬火）方法制得的非晶态金属或合金又称为金属玻璃。

为达到足够高的冷却速率以形成非晶态结构，非晶态材料至少有一个维度方向的尺寸非常小，以便在尽可能短的时间内将热量散出。因此，在相当长一段时间内所形成的非晶态材料的形状和大小受到一定限制，在工艺上可以做到的基本上是薄带、箔片、细丝、薄膜和粉末等，很难形成块状材料。而在当前，这个限制也已正被飞跃发展的新工艺、新技术所逐渐打破。

常用的液相急冷法有双辊法、单辊法和锤砧法等，这里只介绍用于制备非晶态合金薄带的双辊法和单辊法。

图8给出了利用双辊快速淬火法（简称双辊法）制备非晶态合金薄带的示意装置。用于制备非晶态薄带的合金材料放在石英坩埚中，外面是高频加热线圈。坩埚上有一进气口，当合金熔炼好后，将气体压入坩埚，使合金喷射到轧辊间，经过高速转动的轧辊而冷却成非晶态合金薄带。这里由于辊子导热性能好，再加上双辊接触，冷却很快，可使合金达到快速淬火的目的。同时利用双辊可以调整薄带的厚度（10~100 μm 范围），利用控制液态合金的喷射速率和辊子转速可调整薄带的宽度和厚度等。这种方法

存在的问题是接触时间太短，有些不易形成非晶态的合金很难用这种方法制成非晶态薄带。改进方法，可以在大辊下面再加一个小辊，以增加薄带与辊的接触时间，也可以改用单辊快速淬火法。

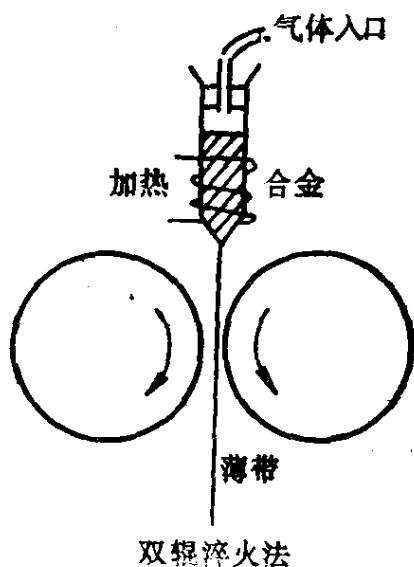


图8 双辊法示意装置

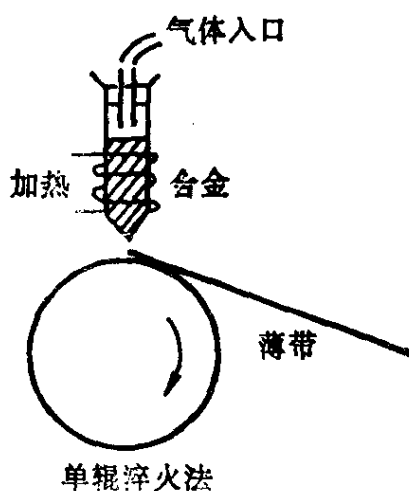


图9 单辊法示意装置

图9给出了利用单辊快速淬火法（简称单辊法）制备非晶态合金薄带的示意装置。可以看到，其与双辊法的区别是被气体压出小孔的液态合金直接喷射在冷却辊子的表面上。由于辊子高速旋转，高温熔态合金碰到辊面上立即固化并附在表面上转动，由于离心作用使固化了的薄带脱离辊面向外飞去。这里也可通过控制喷射液态合金速率和辊子转速来调整薄带的宽度和厚度。这种方法存在的问题是所制出的薄带的两个表面有些差别，一是贴辊面的，其光洁度与辊面有很大关系，另一是与空气接触，称自由面，比较光滑，但总有些凹凸不平。

目前利用上述两种方法已可制成几千米长，宽几厘米的薄带。最宽的可达到20厘米左右，但仍很薄，要增加带的厚度难度较大。

常用的气相沉积法有溅射法、辉光放电法、真空蒸发法及电解和化学沉积法等，这里只介绍用于制备非晶态合金或半导体薄

膜的溅射法和用于制备非晶态半导体薄膜的辉光放电法。对于溅射法，我们介绍两极直流溅射法和高频溅射法。

图10所示为两极直流溅射法的基本装置。在此装置中将整个真空室作为放电管，在真空室中导入放电用的气体，在两个电极之间加上高电压时，气体中产生辉光放电现象。这里由冷阴极发射的电子被加速达到足够能量后，就可以撞击气体分子使之电离，从而产生大量离子和电子。正离子撞击到由制备薄膜材料做的阴极靶，把靶原子打出来，并飞到装在阳极处的基片上形成薄膜，此即溅射法制备薄膜的简单原理。溅射装置中的真空系统与一般的相同。又在真空室上装有形成正离子的气体（例如氩气）的导入口和测量其气压的装置。阴极用水冷，阳极底板用液氮冷却。

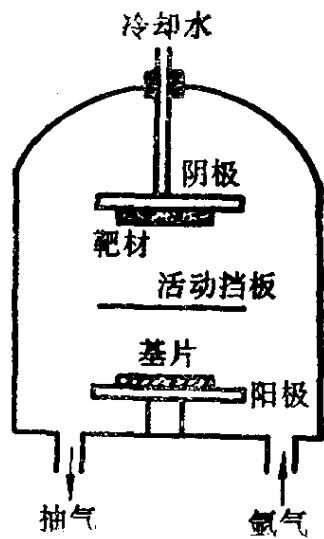


图10 两极直流溅射法基本装置

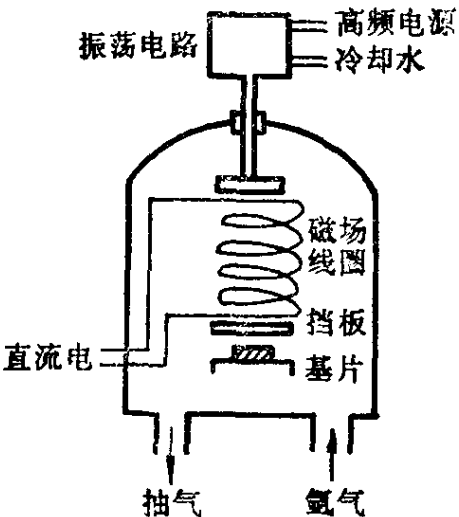


图11 高频溅射法基本装置

两极直流溅射法比较简便。但是有由于放电时气体压强较高（ $1-10^{-2}$ 托）对薄膜的污染以及放电电流不稳定等缺点。于是，人们提出了高频溅射法。图11所示为高频溅射的基本装置。与两极直流溅射装置相比，在这种装置中没有阳极和阴极之分，真空室用金属制成，放电电源是高频振荡器，通过匹配箱连接在靶上，为使放电局限在靶和基片之间，在垂直于靶的方向加一直流

磁场。

在高频溅射时，放电过程中产生的电子由于质量较轻能很快地到达靶、基片以及其他接地部分。正离子能均等地打在靶和基片上，但这过程比电子慢得多，同时逆溅射还会把打在基片上的正离子再打出来。如果靶是用绝缘体制成，设在高频电压某半周时，靶电极为正极，电子飞向靶，并在靶上积存，因而在靶上自动加了负偏压。在负半周时，基片和其他接地部分是正极，这时电子飞向这些部分，由于它们都是导体，不会积存电荷。因此，总的效果是，一方面正离子受到高频电压的作用飞向靶和基片产生溅射和反溅射，另一方面还受到靶上负偏压（电子聚集或外加）的作用，使正离子只飞向靶产生溅射。这就是高频溅射能形成薄膜的原因。如果靶是导体，在靶的接线端串联 $100\sim 300\text{pF}$ 的电容器，就可起到在靶上加一个负偏压的作用，以达到高频溅射的目的。当然高频溅射法也还存在一些缺点，现在又有一些新的方法，例如磁控溅射法（高速低温溅射）。但这只属于在上述基本方法基础上的进一步改进，在此不再介绍。

关于辉光放电法，只介绍掺杂非晶硅薄膜的制备方法。1975年英国的斯皮尔等提出了利用硅烷（ SiH_4 ）的辉光放电制备非

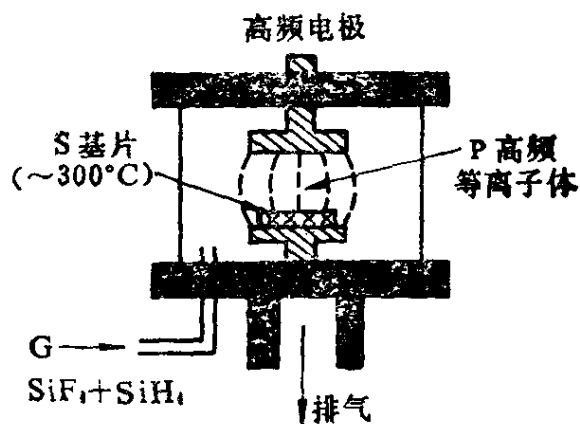


图12 辉光放电的基本装置

晶硅薄膜的方法。所谓辉光放电，就是在减压气体中，通过高频

或直流的高压放电，分解硅烷气体。装置的基本结构如图12所示，这是一种通过电容耦合激发辉光放电的装置，优点是可以获得大尺寸的薄膜，而且比较均匀。高频电极接高频功率源，一般 $10\sim 20\text{W}$ ，频率为 $10^5\sim 10^8\text{Hz}$ 。S为基片，其温度为 300°C 。G为准备输入反应室的气体，P为高频等离子体。当硅烷气体输入反应室中，通过高频交流电场分解，也即硅烷气体本身辉光放电，分解出硅原子和氢原子淀积在热基片上。在基片上所生长的非晶硅薄膜的物理性质和具体制备工艺有关。基片温度、气体的流量和压力、射频功率等都是影响所制备薄膜的重要因素。如果在向反应室输入气体时掺入少量的硼烷(B_2H_6)或磷烷(PH_3)就可以制成p型或n型非晶硅，并进而制成p-n结型非晶硅。

后面在介绍非晶硅的光生伏特效应时会讲到，制作非晶硅太阳能电池和非晶硅光传感器时，为了得到有效的光生伏特效应，

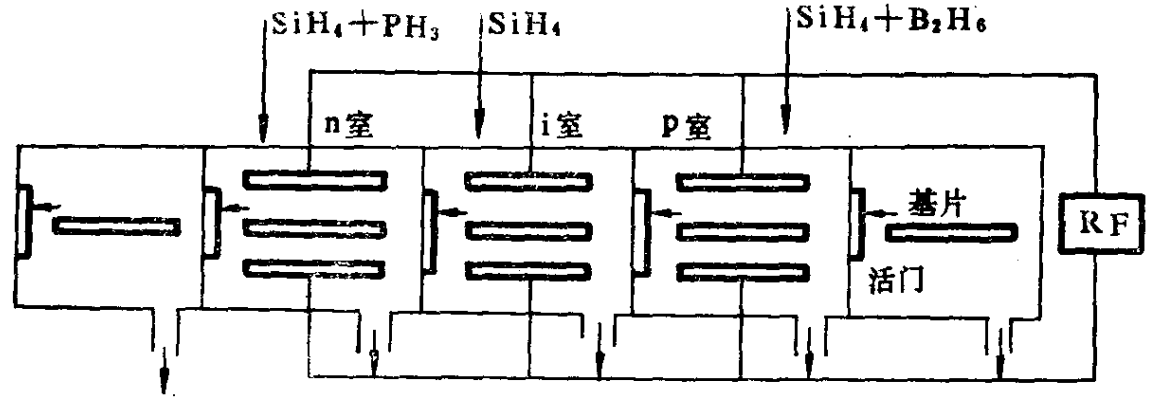


图13 在不同反应室中连续单独镀各种类型膜的示意装置

需制备p-i-n结型非晶硅薄膜，其中i表示本征层之意。现在一般采用图13所示连续分层镀膜的方法制备用于太阳能电池或光传感器的p-i-n结型非晶硅薄膜。如果是制作光传感器，如图，首先在最右面的反应室中使基片镀上作电极用的透明导电膜，然后通过活门进入p室，通过在硅烷和硼烷混合气体中高频放电形成一层约 $150\text{\AA}$ 厚的p型非晶硅薄膜，接着再进入i室，通过在硅烷气