

机构就需在比室温更高的温度才能表现出来。

4. 非晶态半导体的掺杂^[4]

在晶态半导体中，可以通过掺杂控制导电类型和电阻率，这在半导体技术应用中是十分重要的。人们一直想实现在非晶态半导体中的掺杂效应，但是长期没有解决，做出的材料都是高阻的。这被认为有两个原因：

(1) 在非晶态半导体的无规网络中实现取代式掺杂是比较困难的。

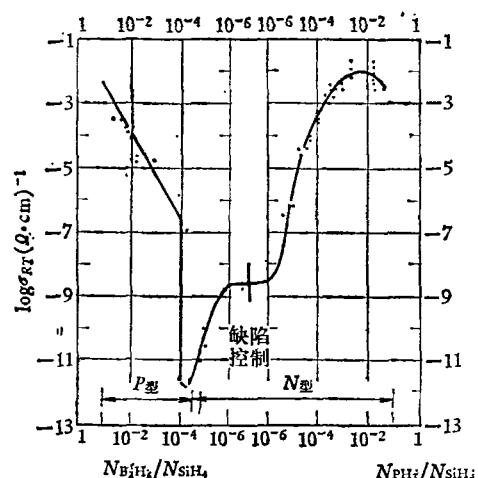


图 13 非晶硅室温电导率与掺杂气体杂质比之间的关系

(2) 非晶态半导体中缺陷定域态密度很高，(甚至达到 10^{20} cm^{-3})，有很强的补偿作用。

斯皮尔等人 1975 年利用硅烷分解的辉光放电技术，首先实现了非晶硅中的掺杂效应。他们在硅烷中加入适量的磷烷（或硼烷），通过调节磷烷（或硼烷）的比例，可以在很大范围内控制非晶硅的电阻率。图 13 给出了他们的实验结果，图中的中间部分是没有掺杂的情况，可以看出通过掺杂可以使非晶硅的电阻率在很大范围内变化，一直到 $\sigma \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这被认为是硅烷分解出的活性氢，填充了非晶硅中的悬挂键，从而缺陷定域态密度大大减少的结果。这时费米能级 E_F 不再是被“钉死”在禁带中的定域态能带之中，而是移向了导带底或价带顶。

参 考 文 献

- [1] N. F. Mott and E. A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, (1971).
- [2] N. F. Mott, Proc. of the 13th Int. Conf. on the Physics of Semicond., (1976), 3—11.
- [3] N. F. Mott, Proc. of the 4th Int. Conf. on the Physics of Non-Crystalline Solids, (1976), 3—17.
- [4] W. E. Spear, Proc. of the 13th Int. Conf. on the Physics of Semicond., (1976), 515—524.

关于非晶态合金的结构相变问题

赵 见 高

(中国科学院物理研究所)

近年来对非晶态合金的研究，无论从基础研究的角度，还是从应用的角度发展都很迅速。非晶态合金的力学、半导体、磁学、超导性、声学、抗腐蚀和抗辐射等性能都很优异，而且常常综合了几方面的优点，是很有希望的新材料。

制备非晶态材料，无论是以原子团形式的沉积（蒸发、溅射或电镀等），还是从液态的固化，很高的冷却速率都是重要条件之一。图 1 是过冷液态中晶体成核、生长速率的温度关系。由图可见，当液态金属冷却到熔点 T_m 以下时，首

先出现生长速率的极大值，但这时的成核率还很小，当然谈不上生长；而当温度下降到成核率极大时，由于材料的粘度已相当大，生长速率又很小了。因此，只要冷却速度足够快（大于 10^6 度/秒），就可以抑制晶体的成核生长，在二类相变点 T_g 固化成非晶态。

这样形成的非晶态，是从过冷液态固化而成，结构与液态很类似，没有长程序，近程原子间的键长和键角也呈统计分布。图 2 是晶态和非晶态的位阱分布示意图。由图可见非晶态的

自由能要比晶态高得多,只是一种亚稳结构,在适当条件下必然要发生结构相变而逐步向稳定态过渡。

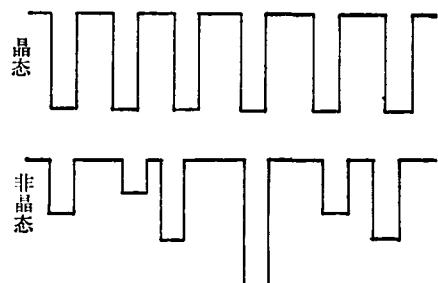
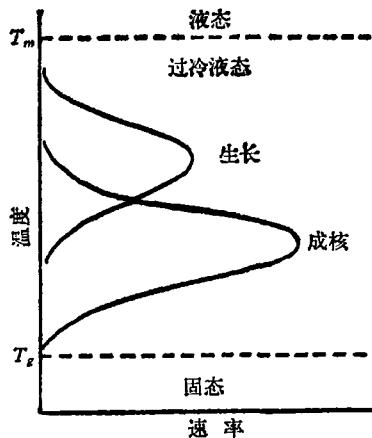


图 2 晶态和非晶态位阱分布示意图

一、研究非晶态结构相变的意义

非晶态是亚稳态,很容易向稳定态转变。在一定的温度 T_{cr} 下就晶化成稳定相。因此,研究非晶态的晶化过程和规律,探索提高玻璃化温度 T_g 及晶化温度 T_{cr} 的途径,改善非晶态合金的温度稳定性,是很有意义的课题。

固然,非晶态的晶化将使材料丧失原有的许多特性。但问题应一分为二。非晶态的晶化并不一定只起破坏作用,也许我们将非晶态作为一种过渡相,控制其晶化过程而获得另一些未知亚稳相和一系列过饱和固溶体,由此而又开辟另一个新材料领域。这个新领域虽也属亚稳相,但其稳定性应比非晶态好得多,至于各种特性如何,目前尚无法估计。

另外,除了上述晶化过程这类扩散型相变外,非扩散型相变,即低温弛豫过程也应充分重视。因为用急冷法制备的样品,原子间的堆积处于很不稳定的状态,即使不作扩散型的原子重新排列,稍有扰动也会引起原子相对位置、键长和键角的调整,使系统的自由能降低。至于这种弛豫过程对某些使用性能是有益还是有害,如何克服它或利用它,也都是今后需研究的课题。

氧化物玻璃是发展较早的非晶态材料,然而近年来就是适当地控制其晶化,从而又获得了具有许多优良性能的“微晶玻璃”这类新材料,这对非晶态金属的发展也是很好的借鉴。

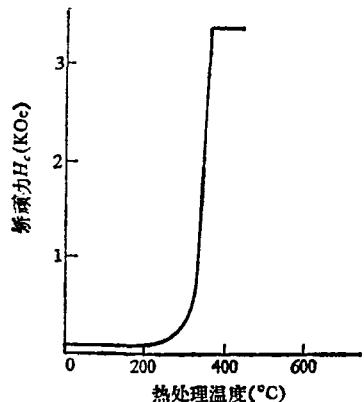


图 3 非晶态薄膜 TbFe_2 在 6 千奥磁场中热处理时的室温矫顽力的变化

对于非晶态合金 TbFe_2 薄膜的研究也表明,通过适当的热处理,控制其晶化过程,可以使磁性矫顽力从 100 奥增加至 3.75 千奥,磁能积达 8.7 兆高奥,成为一种有希望的薄膜永磁材料^[1]。

由上可见,研究非晶态的结构相变问题,不仅从克服非晶态缺点的消极意义上讲是必要的,而且从寻找新材料的积极意义上讲也是很必要的。

二、非晶态结构相变的概况

关于非晶态结构相变的研究,已有过若干较好的工作,使用了差热分析^[2]、透射电镜、选区衍射^[3]、穆斯堡尔效应^[4]、俄歇谱仪^[5]、X 光衍

射和小角散射^[6] 等等实验手段，本文仅能简单综述一下。

非晶态金属的结构相变是个很复杂的过程，它不是立即转变成稳定的晶态，而是要经过一些中间步骤。其自由能与原子位形坐标的关系如图 4 所示：处在自由能较高的 A 位置的非晶态如果立即转变到自由能最小的 C 位置，将需克服的势垒很高，但如果分作几步转变，经过 B 位置或更多的亚稳位置，则需克服的势垒就可以小得多。因此，非晶态的晶化过程总是分作几步完成的，这就增加了复杂性。而且对于其中的每一步又常常包含有多种晶相，这也是复杂化的一个因素。我们对 Fe₅Co₇₀Si₁₅B₁₀ 非晶态合金作了磁天平和差热分析测量，如图 5 所示，可见其晶化分作几步进行，而且是多相的特点。

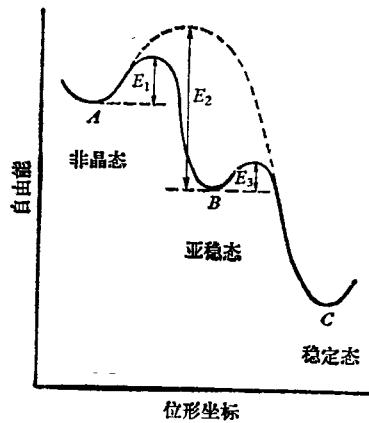


图 4 不同位形坐标下的自由能变化

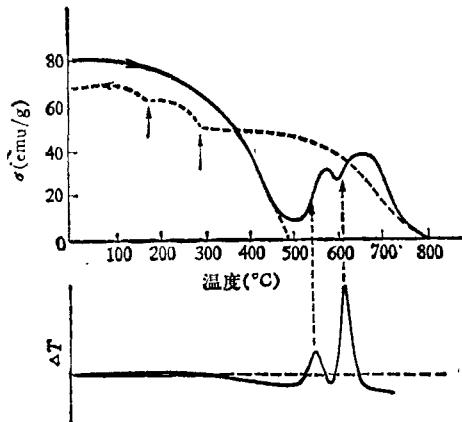


图 5 Fe₅Co₇₀Si₁₅B₁₀ 非晶态带磁化强度的温度关系及相应的差热分析曲线

物理

非晶态合金由于是由急冷法制备，原子堆积相当混乱，犹如大量乘客刚挤进一辆公共汽车一样，每个人都处在很不稳定的位置，要将乘客排列起来是很困难的。比较方便的调整首先是各人在原地进行，在局部地区加点能量，使各人都稍松动一下。这种局部调整所需能量最小。其次是所有乘客作为整体，基本在原位置作一调整，犹如汽车的突然加速或刹车，使所有成员都调整一下位置，这时虽然各自的位置基本未变，但车里显得空多了，不再拥挤不堪；而这种整体的调整所需的能量就要高些。

对非晶态中类似上述的位置调整，一般都在玻璃化温度 T_g 以下，材料的非晶态特征并不改变，属于低温弛豫过程，所需的激活能也较低， $\Delta E < 30$ 千卡/克分子。低温弛豫对材料性能的影响是显著的。H. S. Chen^[7] 利用差热分析法，对非晶态合金在玻璃化温度以下热处理的比热变化作了研究，明显看到两种弛豫峰，并且与材料的硬度、电导率等的变化很好地对应，如图 6 所示。

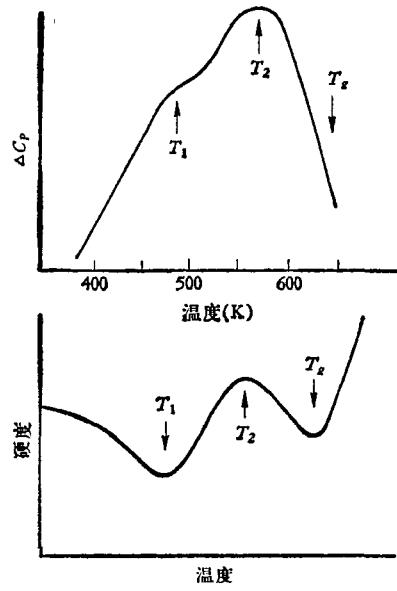


图 6 非晶态材料的低温弛豫及其对材料性能的影响

非晶态的玻璃化温度 T_g 是二类相变点，比热 C_p 在这点发生突变，但体积 V 和熵 S 则没有突变，如图 7 所示。当热处理温度高于 T_g 后，就会逐步发生扩散型结构相变，产生相分离或

旋节分解(Spinodal decomposition)，某些组分逐步浓缩、富集、乃至脱溶出一些亚稳相。譬如在非晶态 Pd-Si 中脱溶出 Pd；Co-Si-B 中脱溶出 Co。我们在对非晶态 Gd₇Co₈₃ 溅射膜的电子显微和电子衍射观察还表明，这个脱溶过程本身又可分为两步：首先是立方相，然后又转变为六角密堆相。在这些六角密堆相脱溶物中还明显存在支结构。所有这些脱溶物又常是亚稳相，在更高的温度下将转变为另一些更复杂的、未知结构的亚稳相。这些都还是未知领域，从这里也许可以发现一系列的新型材料。

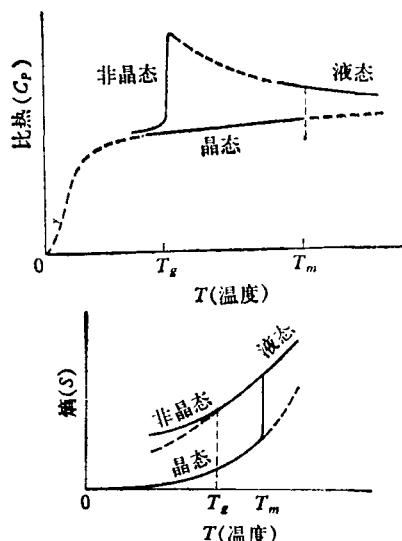


图 7 比热 C_p 和熵 S 在 T_g 点附近的变化

发生这类结构相变所需的激活能约 60 千卡/克分子。

继续提高温度时，所有的亚稳结构最终将

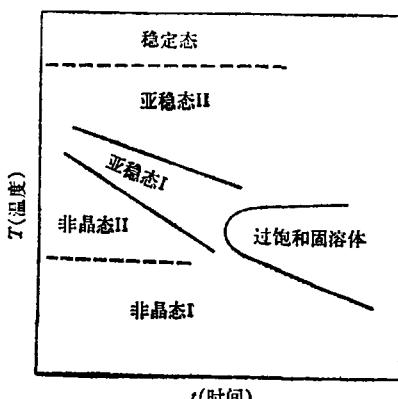
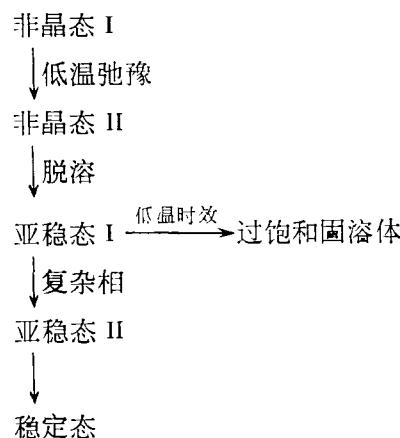


图 8 非晶态合金结构相变的温度-时间关系

转变为稳定的晶相，完成非晶态的有序化过程。这种转变约需激活能 100 千卡/克分子以上。

如果非晶态金属不是进行高温晶化相变，而是进行低温时效，产生的将是过饱和固溶体，这从材料应用的角度也是需密切注意的过程。

增本健教授曾绘出了一系列的温度-时间-相变的“三T”图(如图 8 所示)。并总结出一般结构相变的规律如下^[8]：



三、影响非晶态合金结构相变的因素

影响非晶态结构相变的因素，亦即影响非晶态稳定性的因素，这方面的工作和讨论已很多，本文仅简要地提出其中几点：

1. 位形熵

成玻液态的位形熵 S_c 、与内聚能及近程结构密切有关的势垒高度 $\Delta\mu$ 也许是影响非晶态形成和稳定性的首要因素。凡是使系统位形熵减小，势垒增高的因素必然可增加稳定性。我们对溅射法和轧辊法制备的同种材料 Fe₅Co₇₀Si₁₅B₁₀用磁天平比较了两者的晶化温度，在升温速率为 20 度/分下分别为 425℃ 和 512℃，可见以原子团形式溅射的样品更易晶化，因为其位形熵比液态固化的样品高。

这方面的影响还可表现在原子组分间相互作用的强弱、不同原子的合金化程度、共晶区、电负性差及对称性的影响等等，在此不一一细述，读者可参考文献[9]。

2. 原子尺寸差

一般讲，组元原子半径差大于 10% 者较有利于非晶态的形成和稳定，这是许多文章里谈到的。需指出的是，在通常结构模型中，认为副组元比主组元小，是填隙在主组元原子骨架内而构成非晶态的；但实际的非晶态材料中并不一定副组元原子尺寸比主组元小，比如 $\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}$ 、 $\text{Pt}_{0.66}\text{Sb}_{0.34}$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}$ 、 $\text{Ge}-\text{Bi}$ 等的副组元原子比主组元还大。可见这种结构模型不是唯一的。

3. 冷却速率

冷却速率必然影响到非晶态的形成，这是大家共知的。同时，冷却速率的差异也将造成非晶态结构的差异，从而又影响到材料结构相变的过程，这一点也是可以想像到的结论。但

这方面的实验工作还相当少。

参 考 文 献

- [1] H. T. Savage and A. E. Clark, *IEEE Trans. on Mag.*, **10**(1974), 807.
- [2] N. Funakoshi, *Japan. J. Appl. Phys.*, **15**(1976), 1833.
- [3] J. M. Vitek, J. B. Vander Sande, N. J. Grant, *Acta Met.*, **23**(1975), 165.
- [4] A. S. Schaafsma, F. Van der Woude, *Amorphous magnetism II* p. 335.
- [5] H. G. Suzuki, K. Yamamoto, *Mat. Sci. Eng.*, **33**(1978), 57.
- [6] C. P. Peter Chou, D. Turnbull, *J. Non-Crys. Solids*, **17**(1975), 169.
- [7] H. S. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **28**(1976), 245.
- [8] T. Masumoto, H. Kimura et al., *Mat. Sci. Eng.*, **23**(1976), 141.
- [9] S. Takayama, *J. Mat. Sci.*, **11**(1976), 164.

若干固体器件噪声研究的进展

裘 小 松

(山东大学电子系)

十四年前，作者曾综述了电噪声的基本问题与物理内容^[1]。近来，在电子电路中广泛地应用了各种新型的电子器件，电子器件的噪声限制了任何测量的精确度，它影响了电子电路允许处理的信号的最低极限。因此，在近代的精密测量中，在微弱信号的接收与处理中，电子器件的噪声具有特别重要的意义。

电真空器件是最早使用的有源电子器件。自从 1918 年肖特基 (Schottky) 指出电子管板流中因电子的微粒性与随机性所发生的散粒噪声以后，到本世纪五十年代，电真空器件中的噪声已有较完善的理论，且与实验良好地一致。本文重点阐明常用的半导体器件、量子器件与参量放大器件的噪声研究的新进展，作一综合介绍。

一、半导体器件的噪声

1. 场效应晶体管 (FET) 中的噪声

物理

1967 年，克拉逊 (Klaassen) 与泼林斯 (Prins)^[2] 用朗之万 (Langévin) 方程推导出在场效应晶体管的导电沟道内所产生的热噪声公式。他们得到的电流谱强度是

$$S_i(f) = \gamma \cdot 4kTg_{do}. \quad (1)$$

其中 k 为玻耳兹曼 (Boltzmann) 常数， T 为沟道温度，以及 g_{do} 为漏极电压等于零时的漏极电导。设在沟道内离源极距离 x 处的单位长度沟道电导是 $g(x)$ ，它当然唯一地决定于该处的电位 $V_0(x)$ ，所以 $g(x)$ 又可写作 $g(V_0)$ 。设 V_d 为漏极电压，因此 (1) 式中的 γ 定义为

$$\gamma = \frac{\int_0^{V_d} [g(V_0)/g_0]^2 dV_0}{\int_0^{V_d} [g(V_0)/g_0] dV_0}. \quad (2)$$

(2) 式中的 g_0 是源极的沟道电导。从 (2) 式可见，

$$\gamma \leq 1. \quad (3)$$

仅在 $V_d = 0$ 时，即漏电压为零时， $\gamma = 1$ ；此外， $\gamma < 1$ 。详细的计算表明 γ 值随 $|V_d|$ 的上