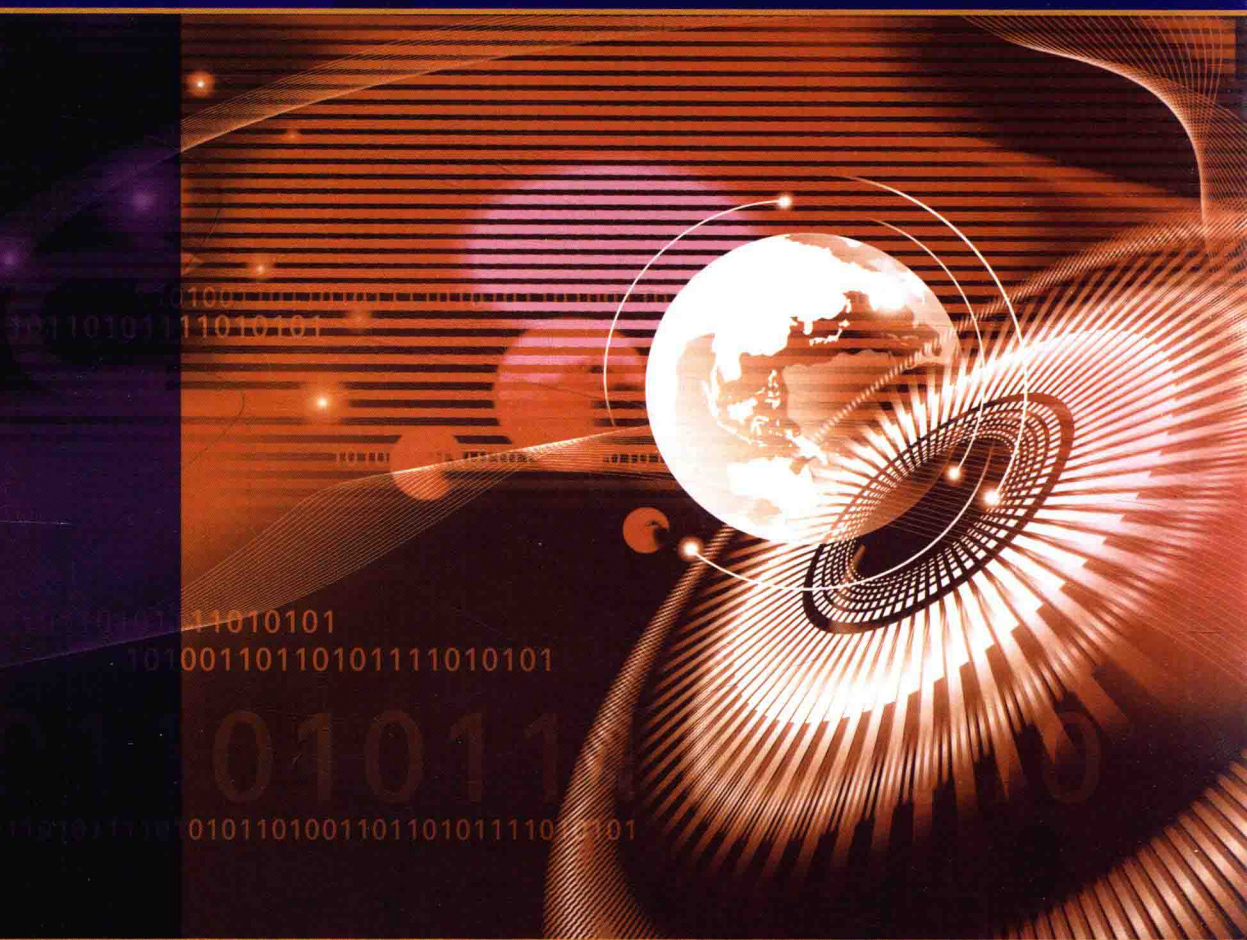


电子材料物理

(第二版)

吕文中 汪小红 范桂芬 编



科学出版社

电子材料物理

(第二版)

吕文中 汪小红 范桂芬 编

科学出版社

北京

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303

内 容 简 介

本书较为系统地介绍了电子材料的结构、缺陷、相变等相关基础知识,以及电、磁、光等物理性能,阐述了电子材料物理性能的本质及其与结构之间的关系。本书共6章,具体章节包括绪论,电子材料的结构、缺陷及相变,电子材料的电导,电子材料的介电性能,电子材料的磁学性能和电子材料的光学性质。书后附有常用物理常数表,以及32种点群类型及其符号。

本书不仅可供电子科学与技术、材料科学、电子材料与元器件、半导体、光电子等相关专业本科生、研究生作教材或参考书,也可供从事电子功能材料及元器件研究、生产、应用及其他相关行业科技人员阅读使用。

图书在版编目(CIP)数据

电子材料物理/吕文中,汪小红,范桂芬编. —2版. —北京:科学出版社, 2016.11

ISBN 978-7-03-050721-1

I. ①电… II. ①吕… ②汪… ③范… III. ①电子材料-物理性能
IV. ①TN04

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第278504号

责任编辑:闫 陶 黄彩霞/责任校对:孙寓明

责任印制:彭 超/封面设计:苏 波

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

武汉市首壹印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

开本:787×1092 1/16

2017年2月第 二 版 印张:20 1/2

2017年2月第一次印刷 字数:486 000

定价:48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



序

电子信息技术的发展主要依赖于电子材料的创新。电子材料中涉及的物理效应、物理现象众多,但都遵循材料结构-性质的关系规律。

《电子材料物理(第二版)》围绕材料结构-性质间的制约规律,重点针对无机非金属电子材料的电导、介电性能、磁学性能、光学性质进行了讲述,对所涉及的相关物理规律和物理效应进行了归纳总结。整本书的构架特色明显,逻辑性强,知识点层层递进,有利于读者学习参考。

随着电子材料技术的进步,近年涌现出许多新的材料及新的物理效应,电子材料物理与其他学科的交叉也越来越深入,但究其本质,所有这些新的物理现象均没有摆脱传统物理规律的制约,那些经过长期实验验证和生产实践证明为正确的物理机制、物理效应仍然是该专业入门必学的基础内容。该书在第一版的基础上,对有关内容进行了补充、完善和删减,系统性及专业性更加明显,十分有利于本专业的教学与工程实践。

作为编者的同行及朋友,我非常高兴看到该书能修订重版,相信该书的出版对我国高等学校“十三五”教材的丰富和强化、国内相关专业领域的人才培养及行业发展大有裨益。

張怀武

2016年10月于成都电子科技大学

前 言

《电子材料物理》一书自 2002 年出版以来,受到许多高等院校师生和工程技术人员的欢迎,在厚基础、宽口径的专业教育中达到了初步效果。但根据多年的教学实践,结合电子科学与技术专业的快速发展,编者深感原有的部分章节设置不尽合理,部分内容过于肤浅,不太适应当今信息社会快速发展的需要。为此,在作者近年的科研、教学基础之上,应广大读者的建议,对本书进行了较大幅度的修订。

修订过程中,围绕无机非金属电子材料结构-性能间的关系这一主线,重点针对氧化物电子材料,阐述其结构、缺陷与相变、电导性质、介电性能、磁学性能、光学性质。在材料结构部分,为适应后面磁学性质章节的需要,增加了晶体场理论的介绍。在电导性质部分,针对氧化物中缺陷与氧分压之间的特殊性关系,完善了氧化物电子材料电导的分析与计算。在磁学性能部分,进一步理顺了其逻辑性,增加了动态磁化、微波铁氧体、磁性材料的典型物理效应等内容,希望能较全面地反映磁性物理的全貌。在光学性质部分,重新搭建了该章节的框架,大部分内容也进行了重写,补充了光与物质的作用、透光性、电光效应、弹光效应等内容,进一步规范了单位、符号和图表。

总体上,此次修订后,仍保留了《电介质物理》《磁性物理》中那些基础、经典的内容,对知识点架构及逻辑进行了优化,而近年来电子材料的一些研究热点,如超材料、纳米材料、量子点材料、多铁材料、声表面波材料等,有兴趣的读者可参考相关专著或书籍。

本书第 1,2,4,6 章由范桂芬编写,第 3,5 章由汪小红编写,全书最后由吕文中统稿。

电子材料的发展十分迅猛,涉及的学科也较多,鉴于编者水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

2016 年 10 月于武汉华中科技大学

目 录

第 1 章 绪论	1
第 2 章 电子材料的结构、缺陷与相变	7
2.1 晶体的结构与对称性	7
2.1.1 晶体的基本特征	7
2.1.2 晶体的点阵结构	10
2.1.3 晶体的对称性	16
2.2 典型晶体的结构	27
2.2.1 晶体的类型	27
2.2.2 典型原子晶体结构	28
2.2.3 典型离子晶体结构	30
2.2.4 晶体场理论	46
2.3 晶体中的点缺陷	52
2.3.1 点缺陷概念及分类	52
2.3.2 点缺陷准化学反应	56
2.3.3 点缺陷平衡浓度	57
2.3.4 点缺陷的扩散机制	59
2.4 固溶体	62
2.4.1 固溶体的定义与分类	62
2.4.2 影响固溶体固溶度的因素	64
2.4.3 固溶体的性质	65
2.5 材料的相变	66
2.5.1 相变的基本概念	67
2.5.2 相变的分类	69
第 3 章 电子材料的电导	72
3.1 电导的物理参数与分类	72
3.1.1 电导的物理参数	72
3.1.2 电导的分类	75
3.2 离子电导	76
3.2.1 载流子浓度	76
3.2.2 离子迁移率	77

3.2.3	离子电导率	79
3.2.4	固体电解质	81
3.3	电子电导	84
3.3.1	电子迁移率	84
3.3.2	载流子的产生与载流子浓度	87
3.3.3	影响电子电导的因素	96
3.3.4	晶格缺陷与电子电导	105
3.4	界面、表面效应	113
3.4.1	晶界效应	114
3.4.2	表面效应	119
3.4.3	塞贝克效应与珀耳帖效应	122
3.4.4	p-n 结	123
3.5	超导体	124
3.5.1	超导体简介	124
3.5.2	约瑟夫逊效应	125
3.5.3	超导体的主要性质	126
3.5.4	超导体的应用	129
第 4 章	电子材料的介电性能	130
4.1	介质的极化	130
4.1.1	极化现象及性能表征	130
4.1.2	克劳修斯-莫索提(Clausius-Mosotti)方程	136
4.1.3	介质极化类型	137
4.1.4	高介晶体的极化	147
4.1.5	多晶多相无机材料的介电常数	151
4.2	介质的损耗	155
4.2.1	介质损耗的形式	155
4.2.2	复介电常数	157
4.2.3	介电弛豫与德拜方程	158
4.2.4	cole-cole 圆	160
4.2.5	介电损耗与温度、频率的关系	162
4.3	介电强度	164
4.3.1	热击穿	165
4.3.2	电击穿	169
4.3.3	无机材料的击穿	170
4.4	铁电性与热释电性	172
4.4.1	铁电体的基本特征与分类	172
4.4.2	位移型铁电体自发极化的微观机理	176

4.4.3 铁电体的电畴结构	177
4.4.4 铁电相变	180
4.4.5 弛豫铁电体	184
4.4.6 热释电效应与热释电体	186
4.5 压电性	188
4.5.1 压电效应和晶体结构	188
4.5.2 压电性与压电方程	190
4.5.3 压电振动模式与压电参数	195
4.5.4 压电材料及其应用	197

第5章 电子材料的磁学性能

199

5.1 材料的磁性	199
5.1.1 基本磁学量	199
5.1.2 磁性的起源与原子磁矩	201
5.1.3 磁性的分类	209
5.2 自发磁化	215
5.2.1 铁磁体的自发磁化	215
5.2.2 反铁磁体的自发磁化	218
5.2.3 亚铁磁体的自发磁化	221
5.3 磁畴与磁化	226
5.3.1 磁晶各向异性与磁致伸缩	226
5.3.2 磁畴	228
5.3.3 静态磁化	230
5.3.4 动态磁化	237
5.4 微波磁性 & 微波铁氧体	244
5.4.1 旋磁性与铁磁共振	244
5.4.2 微波铁氧体的主要效应	248
5.5 磁性材料在外场下的典型物理效应	250
5.5.1 磁-电效应	250
5.5.2 磁-光效应	255
5.5.3 磁-热效应	256

第6章 电子材料的光学性质

258

6.1 光与物质的相互作用	258
6.1.1 电子极化	258
6.1.2 电子能态转变	261
6.2 物质的折射率与色散	262
6.2.1 物质的折射率	262

6.2.2 介质的色散	263
6.2.3 双折射和光率体	266
6.3 介质的透光性	270
6.3.1 光的吸收	271
6.3.2 光的散射	274
6.3.3 无机材料的透光性	278
6.4 材料中的光发射	281
6.4.1 光发射原理	281
6.4.2 电致发光	286
6.4.3 光致发光	288
6.4.4 激光	289
6.5 介质中的光学效应	295
6.5.1 电光效应	295
6.5.2 弹光效应	302
6.5.3 非线性光学效应	306
参考文献	313
附录 A 常用物理常数	314
附录 B 32 种点群类型及其符号	315

第 1 章 绪 论

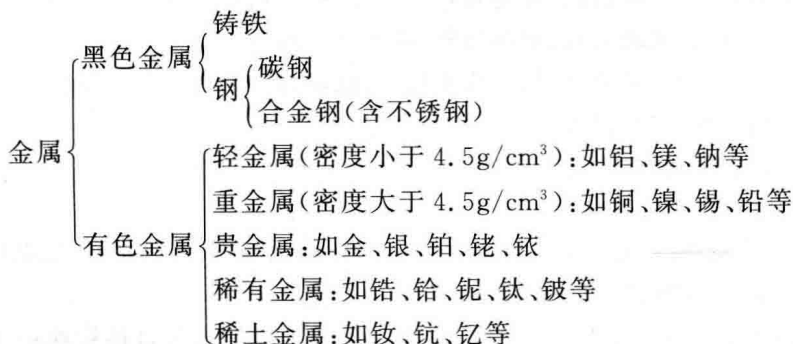
信息、能源、材料是现代人类社会赖以生存与发展的三大支柱。由石器时代开始的人类文明史,从某种意义上说,也可称之为世界材料发展史,人类社会经由石器时代、青铜器时代、铁器时代,迈入了当今电子材料时代。电子材料是指电子工业所使用的具有功能特性、结构特性以及物理和化学性能等特定要求的材料,它广泛应用于国民经济和现代化国防建设等领域。电子材料是材料王国中的新秀,快速的发展和广泛的应用决定了它不但是 21 世纪信息社会发展的基石,也是研制现代化电子装备系统的基础和先导,更是实现我国科技现代化的重要前提和保证。本教材的主要内容就是针对电子材料,论述其结构、缺陷与相变、电导、介电、磁学、光学等方面的基本物理知识。

1. 电子材料的分类

世界万物,凡于我有用者,皆谓之材料。材料是具有一定的成分与结构、特性与功能,使得其可用来制造特定的元件、器件、零件、部件、结构、生物组织或器官以及其他生产或生活用具的特定物质(一般为凝聚态物质)。

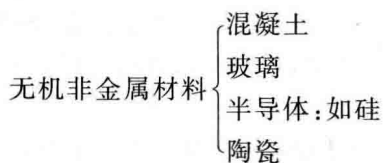
按凝聚态材料的化学成分和基本物理性能进行分类,可将其分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料三大类。

金属材料大致又可分为下面几类:



金属材料在常温下一般都是固体,具有熔点较高、比重较大、有光泽、有塑性和延展性、高的电导率和热导率等特性。

无机非金属材料主要是指非金属单质和由金属元素与非金属元素构成的氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、氢氧化物等材料,可分为以下几种:



上述无机非金属材料大多数在常温下是绝缘体,并具有键合力强、熔点高、耐热、耐蚀、坚硬、性脆和导热性差等特性。

有机高分子材料是由碳、氢、氧三种元素中的一种或几种结合而成,有些高聚物中也含有氮、硫、氯、氟、硅等元素,分子量一般都较大。有机高分子材料可分为下面几类:

有机高分子材料	{	热塑性塑料
		热固性塑料
		橡胶
		纤维
		复合材料

按材料的结晶状态,可将其分为单晶体、多晶体、非晶体、液晶体等。

按材料完成的功能和用途来区分,还将其分为功能材料和结构材料。功能材料具有优良的电学、磁学、光学、声学、力学、化学和生物功能及互相转化的功能,被用于非结构目的的高技术材料。结构材料是指用于制造力能机械或结构件的材料。

电子材料是以发挥材料物理性能(如电、磁、光、声、热等)或物理与物理性能之间、化学与物理性能之间相互转换为主而用于电子信息工业的一类材料。电子材料属于功能材料的范畴。根据形态、成分、用途、功能的不同可以对电子材料进行分类,但由于电子材料本身涉及的范围非常广泛,且材料本身兼有多种功能特性,因此电子材料无论采用哪种分类标准,各类之间仍存在相互重叠与交叉的情况。

为便于本书后续章节的学习,按照电子材料的基本定义,我们根据使用特性进行分类,具体如下:

(1) 利用物理性质可以分为:

电——电阻材料、绝缘材料(介电材料)、半导体材料、超导材料等;

磁——软磁材料、永磁材料、旋磁材料、磁记录材料等;

光——光发射材料、光波导材料、激光材料、窗口材料等;

热——导热材料、隔热材料等;

其他——触点材料、衬底材料等。

(2) 利用物理效应可以分为:

物理-物理性能转换:光电转换材料、压敏材料、磁敏材料、热敏材料、压电材料等;

化学-物理性能转换:气敏材料、湿敏材料等。

电子材料处于材料科学与工程的最前沿。电子材料的优劣直接影响电子产品的质量。一个国家电子材料的品种数量和质量,成了一个衡量该国科学技术、国民经济水平和军事国防力量的主要标志。

2. 电子材料的特点

随着电子信息产业的快速发展,电子整机和设备具有小型化、轻量化、薄型化和多功能化等特点,要求电子元器件的开发生产必须向小型化、高集成化、片式化的方向发展。作为物质载体,对电子材料的发展提出了新的要求。目前,电子材料的特点可归纳为以下三点。

(1) 体现多学科交叉性。电子材料尤其是新型电子材料的出现是多种学科之间相互

交叉、互相渗透、彼此融合的结果,它反映了固体物理、固体化学、有机化学、冶金学、陶瓷学和微电子学等多种学科的新成就,这是电子信息产业知识密集的主要反映之一。

(2) 依赖合成制备与测试分析技术。电子材料的诞生与发展与材料制备、加工和检测技术的突破密不可分。随着微纳加工技术和纳米技术的发展,人们开发制备了许多新型电子材料,如纳米材料、超结构材料等;利用极端条件或技术作为制备手段,如超高压、超高温、超高真空、超低温、超高速冷却及超高纯、超精细加工等,制备出常规条件下无法获取的材料。另外,从对电子材料的测试和分析来看,所要求的技术条件也越来越苛刻,要求精确测量超微量杂质、原子级缺陷、电子迁移以及材料对环境(温度、湿度、气氛、声音及外力等)微小变化的反应。

(3) 材料种类繁多且更新换代快。电子材料的这一特点是其上述两个特点的必然结果,也是电子材料最直观、最典型的特色。随着各个学科的发展、相互交叉与融合,以及材料制备工艺技术、设备的完善和更新及测试分析技术的不断提升,更多的新型电子材料将不断涌现,性能也不断改善。

3. 电子材料与人类社会的发展

半个世纪以来,众多研究人员走出传统的思维定式,勇于探索,锲而不舍,使一代又一代充满生机勃勃的新材料如雨后春笋般脱颖而出。电子材料是它们之中的佼佼者,因其新材料的不断涌现而改变世界科技的进程。例如,1910年,蒂埃尔(Thiel)等发现了磷化铟材料;1946年,科学家发现钛酸钡(BaTiO_3)陶瓷经极化处理后具有压电效应;1950年,科学家用直拉法制备出第一颗锗单晶;1952年,科学家制备出第一颗硅单晶;1954年,科学家用区熔法制备出砷化镓单晶;1954年,科学家发现了压电性能远比 BaTiO_3 优良的锆钛酸铅(PbZrTiO_3),推动了压电陶瓷的广泛应用;1960年,第一台红宝石激光器问世;1965年,耐特(Knight)首次用气相外延(VPE)法成功地制备了砷化镓单晶薄膜;1967年,皮诺(Pinnow)等首次报道了优质声光晶体——钼酸铅(PbMoO_3)单晶的熔体生长;1970年,美国康宁公司首次成功研制了低损耗光纤。历史上的这些每一个重大发现都带来了人类文明的快速进步,造就了目前变化万千、多姿多彩的科技世界。用化合物半导体材料砷化镓(GaAs)和氮化镓(GaN)制作的发光二极管(LED)可分别发出红、黄和蓝光。用钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)晶体制成的激光器所发出的激光,可熔化金属、穿透薄金属板,常用于工业上的打孔、切割、焊接、划线和雕刻等作业,这种激光器发出的功率不到普通照明灯泡功率万分之一(1 mW)的激光,其亮度为太阳光的100倍。用液晶材料制备的显示器已广泛用于各种平板显示设备。在一根头发丝般粗细的硅芯片面积上可制出成百上千个晶体管。用热释电材料制作的传感器配上适当光学系统,能探测到100 m处的人体,用于入侵报警。用锆钛酸铅压电陶瓷做成的打火机用的“火石”“打火”次数可达100万次以上。磁铁早已是人们所熟知的常见之物,但是,如果把某些磁性材料置于电磁场的作用下,将产生诸如磁光、磁热、磁吸收、磁弹性、磁致伸缩等多种物理效应和具有电、声、温度、位移、振动等多种能量和信息转换的奇异功能。陶瓷是人类社会文明进步的产物和特征之一,秦始皇陵出土的大批陶兵马俑,制作之逼真,气派之宏伟,被认为是世界奇迹。具有电磁、电声、电光、电热、电弹耦合效应的电子陶瓷登上人类文明舞台,意味着陶瓷材料已进入一个新的时代。人脑有130亿个细胞,人们所记忆的图像、文章、数字等一切信息,全靠这些细

胞存储,但是人的记忆功能会随着年龄的增长或者体质、外界条件的变化而逐渐减退,于是可代替人脑记忆功能的电脑、“光脑”相继登台亮相。“光脑”的记忆“细胞”就汇聚在用钆钴(GdCo)合金等存储材料制作的光盘或光卡上,一个菜碟大小的光盘能容纳相当于一个小型图书馆的信息量,一张扑克牌大小的光卡可储存近百万字巨著,储存期可达10年以上。

正是由于电子材料对人类社会发 展进程的巨 大推动作用,世界各国都将电子材料的研究和开发置于特殊地位,竞相制定发展规划,采取各种措施,力争抢占新材料技术“制高点”。如美国国防部于1991年所提出的20项关键技术中,有5项以材料为主,在其他项目中有2/3也都与材料有关。在海湾战争后仅三个星期,美国白宫发布了美国国家关键技术项目,共6个关键技术领域22个关键技术项目,而新材料技术位居6个关键技术领域之首,并把材料合成与加工、电子和光电子材料、陶瓷等5项列入关键技术之中。日本把发展新材料作为“技术立国”的基础,并把新材料的发展放在与微电子技术同等重要的地位。在2000年以前,日本以高性能陶瓷、用于苛刻环境中的高性能材料、非线性光电子材料和超导材料等为研究重点。我国政府历来把电子材料的研究开发放在重要位置,半导体材料、光电子材料在研究水平和实际应用方面取得了很大进展;永磁材料、软磁材料和旋磁材料分别在永磁电机、电源变压器磁芯和移相器方面获得广泛应用;介质陶瓷、敏感陶瓷在关键技术方面均有重要突破,有些已达到或优于目前国外同类产品水平。

可以预见,随着世界各国都竞相把当代最先进的科学技术用于新型电子材料的研究开发,未来电子材料将会出现日新月异的变化,新原理、新效应、新工艺和新材料的不断涌现,又将带动人类社会的快速发展。

4. 电子材料与现代信息技术

信息技术是一个复杂的、多层次多专业的技术体系,粗略地可以分为系统层和基础层两个。系统层一般按功能分,如信息获取、传输、处理、控制、对抗(简称为5C技术,即Collection, Communication, Computing, Control, Countermeasure)等;基础层技术一般按专业分,如微电子、光电子、微波真空电子等。

从古代烽火台、驿站到电报、电话、雷达技术的发明,再到当今世界已渗透到人们日常生活中的计算机、移动通信、光纤通信、卫星通信、导航定位、医疗检测等技术,信息传递、检测及处理的速度、容量均已不可同日而语,信息技术领域产生的多次革命性变化不但改变了社会的产业结构,同时也对人类的 思想观念、思维方式和生活方式产生着重大而深远的影响。

在信息技术的发展与实践中,电子材料以及由电子材料制备而成的多种电子元件、电子器件与算法技术交相辉映、相辅相成,共同推动着信息感知、信息传输、信息处理、信息存储技术的飞速进步。例如,各种基础电子元器件——电阻、电容、电感、天线、滤波器、晶体振荡器等的不断小型化、片式化,放大电路单元器件由真空电子管—晶体管—MOS管超大规模集成电路的提升,信息传输媒介由金属电缆—光纤的改变,显示屏幕由黑白阴极射线管(CRT)—彩色—液晶显示(LCD)的跨越等,这些建立在电子材料基础上的硬件产业为信息技术的进步奠定了物质基础;各种自动控制算法、数据传输协议、信号处理算法、多媒体技术等又为信息技术的软件产业提供了坚实技术支撑。以上这些电子元件、电子

器件、电子电路及模块、传感器、存储及处理模块等构成了信息系统的基本元素,导致 21 世纪的人类社会快速进入“信息大爆炸”时代。

信息技术发展中尤其值得一提的是大规模集成电路的集成度,它是微电子技术革命的重要标志。目前,半导体集成电路的特征线宽已达到深亚微米级甚至纳米级别,单个芯片包含的 MOSFET 器件可达 10^{10} (100 亿) 个,微处理芯片的运算速度可达 $10 \sim 100$ 亿次每秒,同时其价格持续下降。现在,一般家庭、汽车或办公室中就有一百多个微处理器在工作,这些微处理器不仅在 PC 机上,而且在电话机、移动电话机、电视机、洗衣机、烘干机、立体声音响、家庭影院等产品上处处可见。一辆高档汽车中包含二十多种可编程微处理器,一架波音 777 客机含有一百多万行的计算机程序代码。

如今,光通信技术的进步得力于光子技术的进步。光通信速率(比特每秒)大约每两年翻一番,现在实验室中已可达到 10^{12} b/s,即可将全世界可能传输的全部通信量于同一时刻内在一根光纤中传送,或相当于 1 s 内传输 1 000 份 30 卷的百科全书。通信速率的提高和通信容量的增大,使光通信成本也不断降低,与 20 世纪 80 年代相比,通信成本降低两个数量级。

无线移动通信技术的发展更是电子材料与元器件飞速发展的一个例证。20 世纪 80 年代,第一代移动通信技术(1G)出现时,移动电话还像一个砖头块那么大,俗称“大哥大”。随着集成电路芯片及微波分立元件尺寸的小型化,移动电话的体积大幅缩小,在 2G、3G、4G 移动通信技术中,不仅可以实现语音通信,更实现了图像、音乐、视频、网页等多种媒体信息的处理形式,通信容量、通信质量和通信速度得到了极大提高。下一代 5G 通信技术正在研发中,有望很快投入实际应用。

随着互联网+、物联网等新的技术出现,未来信息技术的发展有可能导致“智慧城市”“数字地球”“智能世界”的出现,人类社会有望步入“信息社会”。

5. 电子材料发展展望

电子材料在历经了几十年的快速发展后,仍然保持着强劲的发展势头,尤其是在先进的材料制备技术层出不穷并且不断完善的情况下,电子材料发展的深度与广度是历史上任何一个时期都无法比拟的。

近年来,随着纳米技术的发展,纳米材料的制备及应用得到了快速的发展。纳米尺度决定纳米材料的结构特殊性,使它具有量子尺寸效应、表面界面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等块材不具有的特性,从而产生了一些新的特性。当纳米材料的尺寸与光波波长、自由电子波长、超导相干长度、磁(电)畴尺寸等相当后,纳米颗粒的分立能级的间距可能与热能、磁能、电能、光子能量相当或更大时,会引起某些物理和化学性质的突变,呈现出与宏观物体(块材)差异甚大的特性。由于纳米材料的尺寸远小于红外及雷达波波长,其透波性能和对电磁波的吸收效率比粗颗粒或块状物大得多,因此是一种重要的隐身材料。纳米粉体的烧结温度比常规粉体低几百度。粒径为 16 nm 的纳米铁的矫顽力比普通铁的矫顽力高 1000 倍,是一种优良的磁特性材料。纳米材料与其他材料形成的纳米复合材料,可以明显提高材料的性能(改性作用)。近年来纳米电子材料已在电子器件和设备中得到了较广泛的应用。纳米电子材料被认为是使功能电子材料发生跃变的关键,是 21 世纪最有前途的材料。

超常材料是 21 世纪物理学领域出现的一个新的学术词汇。超材料是自然界不存在的、人工制造的、三维的,具有周期性结构的复合材料。它通常是新型人工设计结构的复合材料,具有超常的物理性质(往往是自然界的材料所不具备的),且其性质往往不取决于构成材料的本征性质,而主要取决于其中的人工设计结构。目前人们已经发展出的这类“超常材料”包括左手材料、光子晶体、声子晶体以及超常磁介质等。随着超材料概念的不断扩展,其种类和范围也在进一步扩大,不单包括左手材料、光子晶体,还包括频率选择表面、人工磁导体、等离子结构等材料,它们将在电子器件和功能系统中发挥特殊的作用。

为满足现代科技对电子材料优异综合性能的需要,科学家在 1985 年提出一种组成和结构上发生连续变化的材料,以避免复合材料明显的界面,这种材料称为梯度功能材料(FGM)。梯度功能材料的完整定义是:“由一种功能向另一种功能在空间和时间上连续变化的材料”。最初的梯度功能材料是准备用作航天飞机的机体和发动机的耐热结构材料,这种思路在电子材料中也获得了应用。在 PZT 压电陶瓷中添加第三种成分的钙钛矿化合物后,压电系数可获得大幅度提高。目前开发的 PZT-NiNb 系梯度功能材料系列,成功地制出梯度功能的压电制动器和线性制动器。梯度功能电子材料主要利用压电体、磁性材料、金属及硅和化合物半导体的各自梯度成分,制备出优质振荡器、磁盘、三元复合电子部件等元器件。用于光学的梯度材料,已制备出高性能激光束、光盘、低损耗光纤和光缆等光功能材料。

新型先进电子材料包括仿生智能材料、纳米材料、柔性电子材料、低维材料(量子点、纳米线和巴基球等)、高温超导材料和生物电子材料等。这些材料将使今后的电子元器件具有多功能化、智能化、结构功能一体化等特点,能使电子元器件尺寸进一步缩小、功耗更小、运算速度更快,为分子器件、单电子器件、分子计算机和生物计算机打下基础。目前各国的材料工作者和元器件工作者正相互配合,进行全方位的研究,并取得了很大成果。但真正掌握这些技术还有许多工作要做,作为可供使用的商品元器件,估计还需要相当长的一段时间。

第 2 章 电子材料的结构、缺陷与相变

电子材料是在电子技术和微电子技术中使用的一类材料,广泛应用于信息领域,是现代电子工业和科学技术发展的物质基础。电子材料内的原子排布、结构缺陷等对材料物理性能有非常大的影响,从而最终影响了电子材料的应用性能水平。而电子材料中绝大多数为晶体材料,因此,本章重点介绍各种典型电子材料的晶体结构、缺陷及相变等基础知识。

2.1 晶体的结构与对称性

2.1.1 晶体的基本特征

自然界中的固体物质绝大多数为晶体物质,如我们日常接触到的矿石、砂子、金属、食盐、食糖等。晶体呈现晶莹透明、表面光洁、规则形状,具有多面体外形等特征。如图 2.1 所示的石英晶体。晶体的外形特征是由物质内部原子的排列方式决定的。人们对晶体内部结构进行研究之后,发现晶体内部原子的排列非常有规则,按照一定的周期方式进行排布,在三维方向上形成整齐而固定的阵列。1912 年,劳埃(Laue)和弗里德里希(Friedrich)提出的 X 射线衍射方法,验证了阿羽依(Haüy)从理论上推断出的晶体内部结构的特征,即无论晶体的外形如何,构成晶体的分子、原子或离子(称为质点)在空间的排列是周期性的,有规律的。总而言之,晶体是由许多质点在三维空间作周期性排列的固态物质。

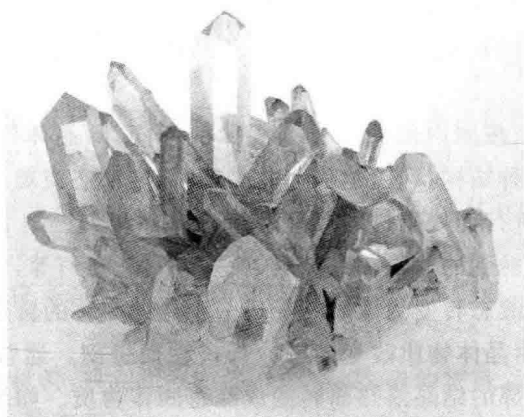


图 2.1 石英晶体

晶体在宏观上表现出各种特性。但晶体的周期性结构使其具有某些共同的特性,可概括为自范性、均一性、异向性、对称性和稳定性等。

自范性:自范性也称自限性,这是晶体具有自发地形成封闭的几何多面体外形,并以此占有空间范围的性质。由于晶体在生长过程中自发地形成晶面,晶面相交成晶棱,晶棱汇聚成顶点,从而形成具有多面体的外形把它们自身封闭起来,与周围的介质分开。自范性是晶体内部粒子规则排列的反映。

均一性:这是指晶体在它的各个不同部分上表现出相同性质的特性,也是晶体内部粒子规则排列的反映。由于晶体内部粒子具有周期性的排列规则,因而在晶体的各个部位取出相同的足够大的体积,其中粒子性质和排列方式应该是和其他部分相同的,从而由此决定的各项宏观性质也应该是相同的。

异向性:指晶体的性质在不同的观测方向上而有所差异的特性。晶体内部粒子沿不同方向观测会得到不同的排列情况。例如,粒子间的距离就因方向的不同而不同,从而导致在不同方向上表现出不同的宏观性质。晶体的均一性和异向性说明了在晶体的相同方向上具有相同的性质,而在不同的方向上有不同的性质,实际上都是晶体内部粒子规则排列的反映。

对称性:晶体的各向异性并不排除在某些特定方向上可以具有异向同性。这种相同的性质在不同方向或位置上有规律地重复出现的现象就称为对称性。显然,这也是晶体内部粒子规则排列的反映。

稳定性:晶体内部粒子的规则排列是粒子间相互作用引力和斥力达到平衡的结果。即在相同的热力学条件下,晶体的内能是最小的,从而是最稳定的。

晶体在自然界的分布非常广泛:天然的矿物、岩石和泥土等除极少数外几乎都是晶体,大多数的工业产品,如金属、合金、陶瓷等也是晶体。在半导体材料中,几乎所有的元素和化合物半导体,如锗、硅、砷化镓、磷化铟等也都是晶体。如果一个物体整体是由一个晶体构成的,则称之为单晶,如硅单晶、砷化镓单晶、红宝石单晶等;在天然矿物中也有水晶、方解石、金刚石等以单晶形态存在。如果物体是由几个或很多个小晶体杂乱地堆积而成,则称之为多晶,如金属、陶瓷、多晶硅等。多晶包含大量取向不同的晶粒,于是晶体的各向异性被掩盖了。但研究多晶体性质的基础仍然是全面了解单晶性质。

自然界中固态物质,按照内部原子排列规律的不同,除晶体外还有非晶体和准晶体等。非晶体是物质的一种结构状态,也称为非晶态、无定型态或玻璃态。非晶体内部的质点(原子、离子或分子)进行无规则排列或呈现短程有序排列。图 2.2 为晶体和玻璃体的结构特点比较。日常接触到的非晶体有玻璃、松香、石蜡、塑料等,它们没有规则的几何外形,没有固定的熔点,从液态转变为固态需经历一个连续变化的转变温区。非晶体有时也称为过冷液体,它可以由晶体物质改变熔融冷却过程而得到。通常的晶体物质从液态冷却至熔点后释放出全部的结晶潜热而转变成晶态固体物质。如果液态物质在凝固过程中具备如下条件,则有可能转变成非晶态:凝固时相变位垒很高,相变潜热不能及时得到释放;液体接近凝固温度时黏度很大,原子不容易交换位置;结晶核的形核功很大,熔体中没有促进结晶的非自发核心;物质原子的配位数较小等。由此可见,非晶态的物质不但不处于稳定状态,而且具有较高的内能。从结构化学的角度看,离子键、金属键及共价键的