

结 晶 学

徐宝琨 阎卫平 刘明登 编

吉林大学出版社

内 容 提 要

本书由两部分组成，第一部分为结晶学基础，主要讲述几何结晶学的基本概念和基础知识，第二部分为晶体的缺陷，系统而扼要地讲述各类晶体缺陷的基本概念和基础理论。

本书为半导体化学、半导体材料、半导体物理与器件、电子材料与元器件以及其它相近专业的教材，所引实例以半导体材料和电子材料为主，但其整体内容完全按结晶学本身的体系编写的，因此也可供从事其它与晶体有关的专业师生和科技人员参考。

结 晶 学

徐宝琨 阎卫平 刘明登 编

责任编辑：唐万新

封面设计：张沐沉

吉林大学出版社出版
(长春市东中华路29号)

吉林省新华书店发行
吉林大学印刷厂印刷

开本：850×1168毫米 1/32

1991年12月第1版

印张：10.5

1991年12月第1次印刷

字数：258千字

印数：1—1000册

ISBN7-5601-1060-6/O·119

定价：3.45元

目 录

第一部分 结晶学基础

第一章 晶体的特性.....	(3)
1.1 晶体和非晶体	(3)
1.2 晶体的基本性质	(5)
1.3 晶体的类型和结合力	(9)
习题及思考题	(18)
第二章 晶体构造理论——点阵理论.....	(19)
2.1 点阵和平移群	(19)
2.2 十四种空间点阵型式	(23)
2.3 晶体结构	(26)
2.3.1 晶体点阵结构	(26)
2.3.2 晶体结构中的等同点系概念	(29)
2.3.3 晶胞的概念.....	(30)
2.3.4 理想晶体和实际晶体	(30)
2.4 晶体结构的描述方法.....	(31)
2.4.1 球体密堆积原理	(31)
2.4.2 配位多面体	(36)
2.4.3 三种描述方法举例	(39)
习题及思考题	(40)
实习一	(42)
第三章 晶体对称性理论.....	(43)
3.1 对称性概念、对称动作和对称要素	(43)
3.1.1 基本概念	(43)
3.1.2 对称动作和对称要素	(43)
3.1.3 对称要素在点阵中的取向	(49)
3.1.4 晶体中对称轴和反轴的轴次	(50)

3.2 晶体的宏观对称性及32个点群	(52)
3.2.1 晶体宏观对称要素	(52)
3.2.2 宏观对称要素的组合及32种对称类型	(53)
3.2.3 点群按特征对称要素分类及点群的表示符号	(58)
3.3 晶体的微观对称性及230个空间群	(61)
习题及思考题	(69)
实习二	(69)
第四章 晶向、晶面等概念	(72)
4.1 原子坐标	(72)
4.2 晶面及晶面指数	(73)
4.3 晶向及晶向指数	(76)
4.4 倒易点阵	(79)
4.4.1 倒易点阵几何	(79)
4.4.2 倒易点阵的矢量分析	(83)
4.5 晶面间距、晶面夹角及晶带	(86)
4.5.1 晶面间距	(86)
4.5.2 晶面及晶向间夹角	(89)
4.5.3 晶带	(91)
4.6 晶体的极射赤面投影表示	(93)
4.6.1 球面投影	(93)
4.6.2 极射赤面投影	(94)
4.7 晶体的定向方法	(98)
习题及思考题	(101)
实习三	(102)
第五章 典型半导体材料及电子材料晶体结构特点 及有关性质	(104)
5.1 典型半导体材料晶体结构类型	(104)
5.1.1 金刚石型结构	(104)
5.1.2 闪锌矿型结构	(107)
5.1.3 纤锌矿和氯化钠型结构	(109)
5.2 半导体材料晶体结构与性能的关系	(112)

5.2.1	金刚石型和闪锌矿型结构的一些重要参数	(112)
5.2.2	解理性	(117)
5.2.3	腐蚀特性	(119)
5.2.4	晶体生长特性	(126)
5.3	电子材料中其它几种典型晶体结构	(131)
5.4	固溶体晶体结构	(136)
	习题及思考题	(139)

第二部分 晶体的缺陷

第六章	点缺陷	(143)
6.1	点缺陷的基本概念	(143)
6.1.1	热缺陷的种类	(143)
6.1.2	热缺陷的统计计算	(146)
6.1.3	杂质原子	(150)
6.1.4	锗、硅晶体中的空位及组态	(154)
6.2	化合物半导体中的点缺陷	(156)
6.2.1	化合物点缺陷的种类	(156)
6.2.2	点缺陷的电离及对材料电学性能的影响	(158)
6.2.3	点缺陷平衡浓度的计算	(162)
6.2.4	点缺陷与化学计量比偏离	(166)
6.2.5	外压对点缺陷浓度的影响	(168)
6.3	点缺陷的缔合	(171)
	习题及思考题	(175)
第七章	线缺陷——位错	(177)
7.1	晶体滑移机构及位错模型的提出	(177)
7.1.1	临界切应力概念	(177)
7.1.2	晶体滑移机构及位错模型的建立	(179)
7.1.3	位错的基本类型	(182)
7.2	柏氏矢量	(186)
7.2.1	柏格斯回路与柏格斯矢量	(187)
7.2.2	柏氏矢量的守恒性	(192)

7.2.3	一种常用的确定柏格斯矢量方法——Frank 处理方法	(194)
7.2.4	柏氏矢量的一种符号表示法	(195)
7.3	位错的产生、运动及增殖机构	(197)
7.3.1	机械应力和热应力产生位错的分析	(198)
7.3.2	空位团的崩塌产生位错及位错的攀移运动	(204)
7.3.3	位错增殖的机制	(205)
7.4	位错的应力场和应变能	(209)
7.4.1	刃型位错的应力场	(210)
7.4.2	螺型位错的应力场	(212)
7.4.3	位错的应变能	(213)
7.5	位错与其它缺陷间的相互作用	(216)
7.5.1	位错与杂质原子的相互作用	(216)
7.5.2	位错与空位、自间隙原子等点缺陷的相互作用	(219)
7.5.3	位错的交割与割阶	(221)
7.5.4	位错的弹性交互作用	(223)
7.6	锗、硅单晶中的位错	(230)
7.6.1	金刚石型晶体的几种典型位错	(230)
7.6.2	位错对半导体材料性能的影响	(239)
	习题及思考题	(242)
第八章 面缺陷		(243)
8.1	堆垛层错及不全位错	(243)
8.1.1	堆垛层错	(243)
8.1.2	不全位错	(245)
8.1.3	扩展位错	(249)
8.1.4	金刚石型结构的堆垛层错及不全位错的原子排 布特点	(253)
8.2	晶界	(257)
8.2.1	小角度晶粒间界的位错模型	(257)
8.2.2	孪生晶界	(260)
8.2.3	镶嵌组织、亚晶界	(262)

8.2.4 晶界能及杂质 吸附	(264)
8.3 相 界	(266)
习题及思考题	(268)
第九章 晶体缺陷的观测	(269)
9.1 腐蚀金相法	(269)
9.1.1 位错及面缺陷的显示	(270)
9.1.2 微缺陷的腐蚀显示	(278)
9.1.3 腐蚀速率法检测损伤层深度	(279)
9.2 缀饰法	(281)
9.3 X射线法	(282)
9.3.1 X射线衍射方法	(282)
9.3.2 X射线形貌法	(286)
9.4 电子显微分析技术	(291)
9.4.1 透射电子显微技术	(292)
9.4.2 扫描电子显微技术	(299)
附录一 群的定义及举例	(303)
附录二 标准投影图	(307)
附录三 《结构报告》中使用的符号	(311)
附录四 同质多象和多型变体	(314)
附录五 若干半导体材料和晶体的化学腐蚀剂	(316)
主要参考书	(323)

第一部分

结晶学基础



第一章 晶体的特性

1.1 晶体和非晶体

在通常条件下，物质有三种不同的存在形态：气态、液态和固态。人们在与多种天然固态物质的长期接触中，曾建立起这样一个初步的概念：有一类固体通常具有天然的整齐的多面体外型。例如，水晶呈六角柱状，食盐呈立方体，方解石呈菱面体等，并把这类有整齐多面体外型的固体称做晶体。这一晶体的概念是很不严谨的。例如许多矿石，如花岗石虽不具有规则的多面体外型，但仔细观察它的剖面上的精细结构会发现它又是由许多小的有多面体外型的晶体颗粒构成的。因此促使人们开始从探索晶体的微观结构入手来揭示晶体的秘密。当把某些大块晶体（例如方解石）打碎后会发现破碎的小晶块仍保存有某些规则的晶面。因此人们很早就从晶体的外形规律中推测在晶体内部构造中存在有一定规律性。1895年伦琴发现了一种波长短、穿透能力很强的辐射线称 X 射线，随后人们便把它作为一种研究物质内部结构的有力工具。1912年劳埃通过晶体对 X 射线的衍射实验证实了：一切晶体是由在空间排列得很有规律的微粒（原子、分子或离子）组成的固体，晶体内部微粒的规则排列如同一种格子构造。从此对于晶体的认识由表及里、由现象到本质地提高了一大步。关于晶体的现代定义应是：其内部微粒（原子、分子或离子）按一定规则周期性排列而构成的固体、或具有格子构造的固体称为晶体。

由于晶体内部粒子的分布有高度的规律性，因此晶体具有远程有序性。也就是说，在一定方向的直线上，粒子有规则地重

复千百万次。非晶体内的粒子的分布则只具有近程有序性,就是说只有近邻的一些粒子形成了有规则的结构。例如图 1.1.1 (a)和(b)分别表示出石英晶体和石英玻璃的平面结构示意图。构成两者的基体都是 SiO_2 ,四面体,硅在四面体的中心,氧在四面体的顶点上。然而,在石英晶体中这些四面体有规则地堆积起来,在石英玻璃中则没有严格的堆积顺序,表明后者是非晶体,没有远程有序性,只有短程有序性。

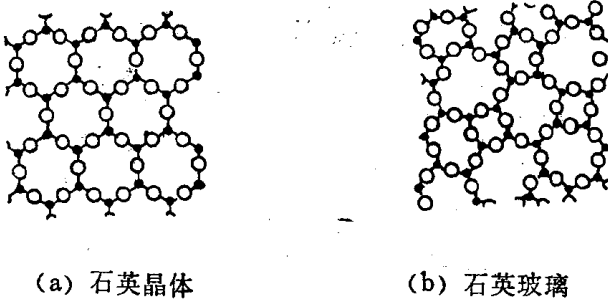


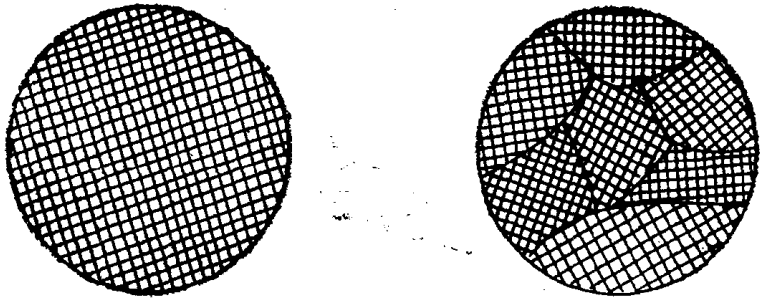
图 1.1.1

液体物质的内部结构也只具有近程有序性,从内部结构的观点来看,非晶体和液体是很相似的,因此有时把非晶物质看作是过冷却的液体,或硬化了的液体。另外,有相当多的有机物质,在从固态转变为液态之前,经历了一个或多个中间态,中间态的性质介于晶体和液体之间,所以称做液晶态,简称液晶。

非晶体由于不具有格子构造,从而也就不能自发地形成规则多面体的外形,因而有时也把非晶体称为无定形体。

有些晶体,在整个体内,微粒都是按一定规则周期性排列着的,这类晶体叫做单晶体。另外有些晶体是由许多小单晶块组成,这些晶块大小和取向又各不相同,这样的晶体叫做多晶。譬如常见的金属材料就都是多晶体。锗、硅、砷化镓等半导体材料在制备的初期也常呈多晶状态,之后需要进一步加工使其长成单晶才能成为供器件制造用的实用材料,由多晶生产单晶的

工艺就是我们常说的拉单晶。图1.1.2(a)、(b)为单晶体和多晶体的示意图。



(a) 单晶体

(b) 多晶体

图 1.1.2

通常的多晶体其内部的小晶粒的尺寸比较大，一般可通过肉眼分辨。有一类固体例如碳黑等，系由更微小的晶体颗粒构成，每个晶粒的尺寸在一个微米以下，但从微观上看它们仍由数以千计、万计的原子、分子、离子构成，但其晶粒比通常所指的多晶体中的晶粒要微小得多，因此称这类固体为微晶或微晶体。

近年来，由于固体材料制造技术的提高，人们可以制出晶粒尺寸仅在纳米量级的固体粉末，称为纳米晶。纳米晶晶粒界面上的原子将多于体内的原子，导致它具有许多特异的性质，是一种很有发展前景的功能材料。

1.2 晶体的基本性质

晶体的最根本的特性在于其内部结构具有格子构造，因此导致晶体具有许多基本性质。晶体的基本通性有如下几个方面：

1. 自范性

晶体具有自发地生长成一个结晶多面体的可能性，即晶体常能以平面作为与周围介质的分界面，这种性质称为晶体的自范性。非晶体则无此种性质。当生长环境不理想时，晶体的外形

也可能是无规则的，但是如果将此外形不规则的晶体重新置于良好的生长环境中，使之作为结晶中心，则仍然会长成一个结晶多面体。在拉制半导体材料锗、硅、砷化镓单晶过程中，有时在**放肩部位**会出现平整的晶面、在等径部位会出现棱线等，这就是晶体的自范性的表现。

晶体外部出现的晶面、晶棱等是晶体内部格子构造中存在的微粒平面的外部反映。至于格子构造中的哪些微粒平面能够暴露在晶体的外部，取决于微粒平面所具有的表面能的大小，理论和实践证明那些具有最低表面能的微粒平面在晶体生长过程中倾向于暴露在晶体的外部。

2. 均匀性和各向异性

一块晶体中的各个部位由于微粒的成分和排列规律完全一样，因此各个部位表现出的各种宏观性质是完全相同的，这就是晶体的均匀性。气体、液体和无定形体也具有均匀性，但它们的均匀性是由于微粒排列得极为混乱，各种宏观性质都以平均值形式表现出来，因而在本质上和晶体的均匀性有所不同。

另一方面，从不同的方向上看，晶体内部的微粒排列的情况又有所不同，由此导致在晶体中，不同方向上性质有所差异，这就是晶体的各向异性。例如，在云母片上蜡的熔化图形呈椭圆形，它说明不同方向上的导热速度不同。又例如，石墨（层状结构）在与层垂直的方向上的电导率为层平行方向上的电导率的 10^{-4} 。以后我们将讲到锗、硅、砷化镓等半导体材料沿各个方向的生长特性、腐蚀特性等也具有明显的差别，这些都是晶体各向异性的表现。

气体、液体和无定形体都不具有各向异性，它们表现为各向同性。

3. 对称性

所有的晶体在外形上和各种性质上都具有或多或少的对称性。例如，具有立方体外形的食盐晶体其各个面之间的关系是

相互对称的。云母片上蜡的熔化图形呈椭圆形，而不是呈其它任意的不规则形状，表明沿各个方向的热传导性质是对称的。

晶体的对称性是由于内部微粒的排列的对称性所引起的。关于晶体内部微粒排列的对称性规律，在第三章中将专门加以讨论。

4. 最小内能和固定熔点

实验证明：从气体、液体和非晶体过渡到晶体时要放热；相反地，从晶体转变为非晶体、液体和气体时都要吸热。这说明在一定热力学条件 (p 和 T) 下，同样化学组成的物质以形成晶体状态时具有的内能最小。

晶体受热至一定温度时开始熔化，从熔化开始到熔化完成，全部变为液体时为止，一直保持着一定的温度，就是说晶体具有固定的熔点。非晶体受热至某一温度时开始时软化为粘度很大的物体，然后随着温度升高粘度逐渐变小，最后过渡为流动性大的液体。在由固态过渡到液态的全部过程中，非晶体的温度与时间俱增，即无固定的熔点。晶体和非晶体的受热熔化情况可以从以时间为横坐标，温度为纵坐标作成的加热曲线看出（见图 1.2.1 (a) 和 (b)）。晶体的加热曲线具有一段水平部分，它对应晶体的熔点，非晶体的加热曲线则是连续变化的，由

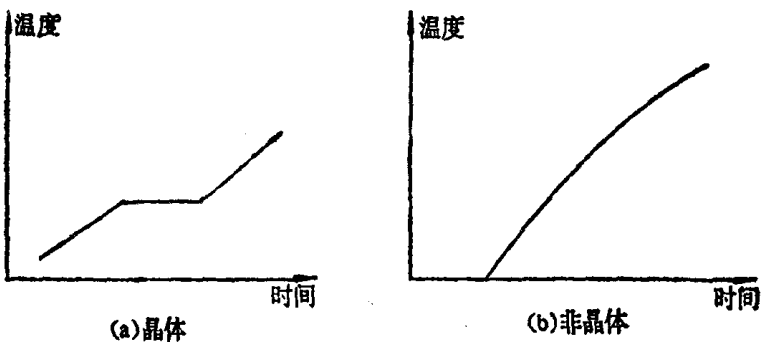


图 1.2.1

曲线形状看不出有明显的熔点。

晶体具有最小内能，也起因于晶体内部微粒规则排列特性。在下一节有关晶体的结合力的阐述中将要说明晶体内部微粒的规则排列是由于微粒间引力和斥力达到平衡的结果。如果把微粒间的距离相对于平衡的位置拉大或减小都将导致微粒间的相互作用势能增大，从而使整个物体内部的势能增大，即内能增加。由晶体转变到气体、液体或非晶体状态，也就是使微粒从规律排列状态变为无规则排列状态。这时微粒间的距离必然有的较平衡距离增大，有的较平衡距离减小，总的效果是使体系内能增大。因此在相同热力学条件下，以晶态内能最小。因此，相对非晶体来说，晶体状态是最稳定的，非晶体有自发调整其内部质点的排列方式而向晶体转变的倾向。例如，玻璃在经过一些年代以后，会产生一些由细小的晶体构成的白色羽毛状花纹，这就是非晶质的玻璃自发地转变为晶体的结果。

晶体具有固定的熔点也与晶体内微粒的规则排列有关。我们仍可以借助图 1.1.1 中石英玻璃的结构示意图来加以说明。当对石英晶体加热时，其格子构造中的微粒的热振动加剧，当达到某一温度时，微粒会脱离平衡位置转入不规则排列的液相状态。由于整个晶体中微粒的排列结构完全相同，如图 1.1.1 (a) 所示，各环的大小和构造相同，因此一个环能被破坏，其它的环也能在同一温度下破坏，于是整个系统将在这同一温度下完成固相向液相的转变，这一温度就是熔点。对于石英玻璃它没有规律的格子构造，从图 1.1.1 (b) 可见，各环大小不等形状不同，因此破坏每一个环所需要的热运动能量也不同。当温度升高到一定数值时，某些环上微粒的热运动能超过结合能，这些环的结构将会破坏，另一些环需要在更高的温度下才能破坏，因此石英玻璃在温度升高过程中逐渐软化，没有一定的熔点。总之对于非晶体，如前所述，它的内部构造与液体无本质差别，可以看作是过冷的液体，因此它的加热曲线与单纯液体

的加热曲线相似，没有明显的平台区。

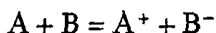
1.3 晶体的类型和结合力

晶体中粒子（原子、分子或离子）是在三维空间内规则排列着的。那么是什么原因使这些微粒彼此结合并规则地排列起来呢？这是由于粒子和粒子之间存在有使它们结合起来的相互作用力，这一结合力人们称为键或键合。根据构成晶体的结合力的不同可以把晶体分为如下几类：

1. 离子键和离子晶体

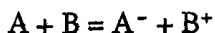
我们知道不同元素的原子由于它们在结构上的差别，所以他们接受和放弃电子的能力不同。特别是处在原子最外层的电子离原子核最远，原子核对它的吸引最弱，当受到外来影响时这一外层电子最容易脱离原子核。因此，当不同元素的原子之间相互作用时，首先是这些外层电子将引起重新分配，且重新分配的结果将使整个体系的势能趋于减少以形成稳定的系统。那些参与重新分配的外层电子称为价电子。为便于比较不同元素的原子相互作用时彼此拉取电子能力的大小，人们引入电负性的概念。

如考虑原子A和B相互作用，当从A取出一个电子和B结合即



若以 ΔE_1 表示完成上述过程所需的能量，则 $\Delta E_1 = I_A - Y_B$ ， I 是原子的电离势能，即原子放弃某一个电子时所消耗的能量， Y 为原子的电子亲合能，亲合能是原子获得一个电子形成一价负离子时放出的能量，故符号与 I 相反。

如果从B取一个电子和A结合，即



则 $\Delta E_2 = I_B - Y_A$ 表示这一过程所需要的能量，当 $\Delta E_1 = \Delta E_2$