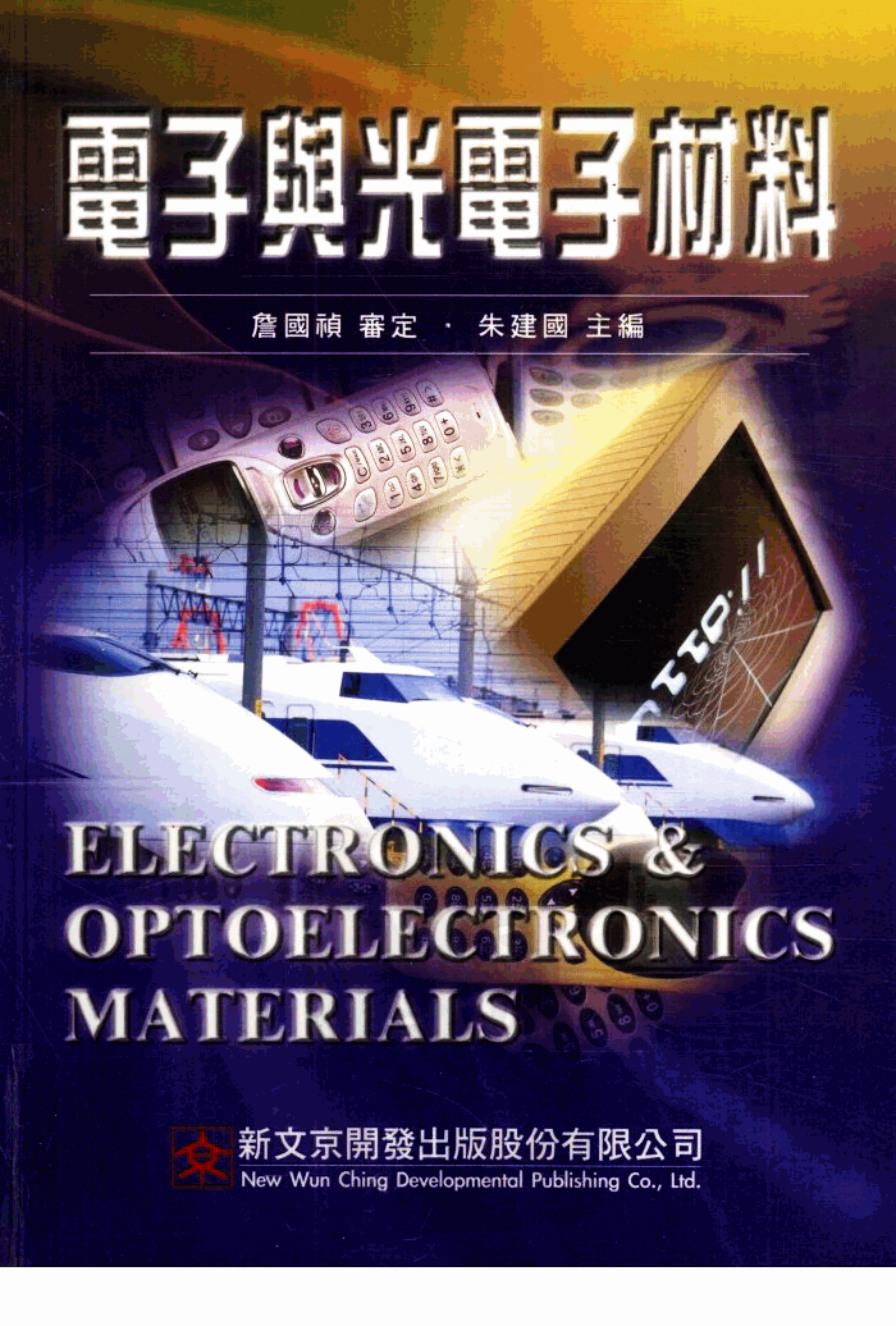


電子與光電子材料

詹國禎 審定 · 朱建國 主編



ELECTRONICS &
OPTOELECTRONICS
MATERIALS



新文京開發出版股份有限公司

New Wun Ching Developmental Publishing Co., Ltd.

序 言

電子材料係指電子技術所用材料，主要透過材料內部電子的運動來完成信息的檢測、識別、放大與儲存，而光電子材料則係指光電子技術所用的材料，光電子技術是雷射技術與電子技術結合的產物，也可說光電子技術是電子技術在光頻波段的延伸與擴展。光電子技術發展的主要趨勢是光技術與微電子技術相結合，進行光、電綜合的信息傳輸、儲存與處理，製作新型雷射、光探測器等。

為了讓讀者對現代電子與光電子材料的現狀及發展趨勢有較全面的瞭解，作者參考了大量相關的資料，對電介質材料、壓電鐵電與熱電材料、磁性材料、超導材料、雷射材料、非線性材料、光纖材料、光顯示材料和光信息儲存材料的原理、製備方法、性能及應用領域都有詳盡的介紹，且各章均編寫相關例題，同時可參照條理分明的解答，使讀者提高研讀之效率，收事半功倍之效。

本書由朱建國教授主編，同時台灣大學詹國楨教授根據實際課程要求予以細心審定，在此併致謝忱。本書既可作為大專院校相關科系的教材，同時也可供從事這方面工作的科研人員或對電子與光電子材料有興趣的讀者參考。編者衷心地希望本書能對電子與光電子材料技術及研究起拋磚引玉的作用。本書雖經審慎編寫與統整，並經審定者細心校閱及修訂。若仍有疏誤或疑義，尚祈不吝賜正，以便再版時能更臻完美。

編著者 謹識

2002年12月

目 錄

第一章	基礎晶體學與能帶理論	1
1.1	空間晶格與對稱性.....	2
1.2	化學鍵與晶體.....	5
1.3	晶體結構.....	8
1.4	能帶理論基礎.....	15
	習 題.....	26
第二章	電介質材料	27
2.1	電介質的基本物理性能.....	28
2.2	微波介質陶瓷.....	52
2.3	多層電容器陶瓷.....	62
	習 題.....	78
第三章	壓電、鐵電與熱電材料	79
3.1	引 言.....	80
3.2	壓電材料.....	86
3.3	熱電材料.....	115
3.4	鐵電材料.....	124
	習 題.....	156
第四章	磁性材料	157
4.1	金屬軟磁材料.....	159
4.2	金屬永磁材料.....	167

4.3	磁致伸縮材料	184
4.4	鐵氧體磁性材料	192
4.5	磁性薄膜	202
	習 題	219
第五章	超導材料	221
5.1	超導電性的基本性質	223
5.2	超導原理	230
5.3	第 I 類超導體和第 II 類超導體	237
5.4	低溫超導體	240
5.5	高溫超導體	247
5.6	超導材料的應用	261
	習 題	265
第六章	雷射材料	267
6.1	雷射原理	268
6.2	固體雷射工作物質的性質	276
6.3	雷射晶體	287
6.4	雷射玻璃	309
	習 題	317
第七章	非線性光學材料	319
7.1	光學非線性效應	321
7.2	無機非線性光學晶體	335
7.3	有機非線性光學晶體	355
7.4	非線性光學晶體的應用	366
	習 題	373

第八章 光導纖維	375
8.1 導波光學原理	377
8.2 光學纖維結構與傳輸特性	381
8.3 光學纖維的製備方法	386
8.4 玻璃光纖.....	399
8.5 塑料光纖與晶體光纖	420
8.6 光學纖維的應用.....	430
習 題	435
第九章 光顯示材料	437
9.1 光顯示技術發展概況	438
9.2 陰極射線管(CRT)發光材料	444
9.3 場發射顯示材料.....	448
9.4 等離子體顯示材料	450
9.5 電致發光材料	455
9.6 發光二極管材料.....	461
9.7 液晶顯示材料	468
習 題	489
第十章 光信息儲存材料	491
10.1 光信息儲存原理.....	492
10.2 光全像儲存材料.....	495
10.3 光盤儲存材料	520
習 題	534
習題解答	535
參考書目	563

Chapter 1

基礎晶體學與 能帶理論

本章大綱

- ▶ 1.1 空間晶格與對稱性
- ▶ 1.2 化學鍵與晶體
- ▶ 1.3 晶體結構
- ▶ 1.4 基礎能帶理論

1.1

空間晶格與對稱性

1.1.1 空間晶格

原子或分子在三維空間中有規律的分佈形成**晶體(Crystal)**。如果將晶體中每一個可重複的單位用一個點來表示，就能形成一個有規則的三維晶格，稱為**空間晶格(Space Lattice)**。圖 1-1 表示了二維晶體結構和空間晶格示意圖。為了便於分析各種晶體中原子排列的規律，空間晶格常用空間格子來表示，見圖 1-2(a)，這種空間格子稱為**晶格(Lattice)**。由於晶格具有週期性，可取一單位體積（平行六面體）作為重複單元，來概括整個晶格的特徵。這樣選取的重複單位稱為**原始晶胞(Primitive Cell)**，見圖 1-2(b)。空間晶格就其對稱性，可以分為十四種**布拉菲晶格(Bravais Lattice)**，（見圖 1-3），隸屬於七個**晶系(Crystal System)**，它們分別是三斜晶系(Triclinic System)、單斜晶系(Monoclinic System)、正交晶系(Orthorhombic System)、六方晶系(Hexagonal System)、菱方晶系(Rhombohedral System)、正方或四方晶系(Tetragonal System)和立方晶系(Cubic System)。

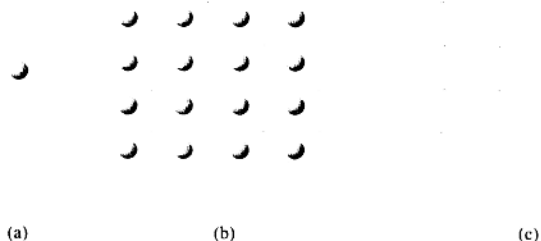


圖 1-1 二維晶體結構和空間晶格示意圖

(a)包含兩種原子的結構單元；(b)晶體結構；(c)空間晶格

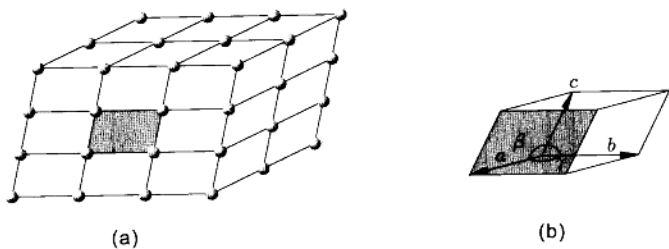


圖 1-2 晶格和原始晶胞

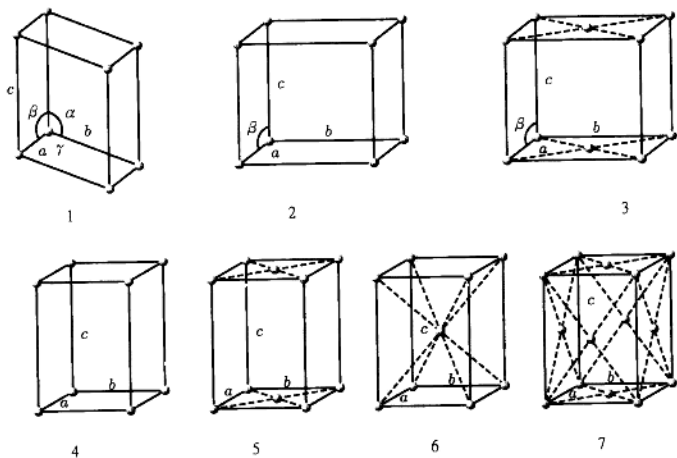


圖 1-3 14 種布拉菲晶格的晶胞

- 1-簡單三斜；2-簡單單斜；3-底心單斜；4-簡單正交
5-底心正交；6-體心正交；7-面心正交

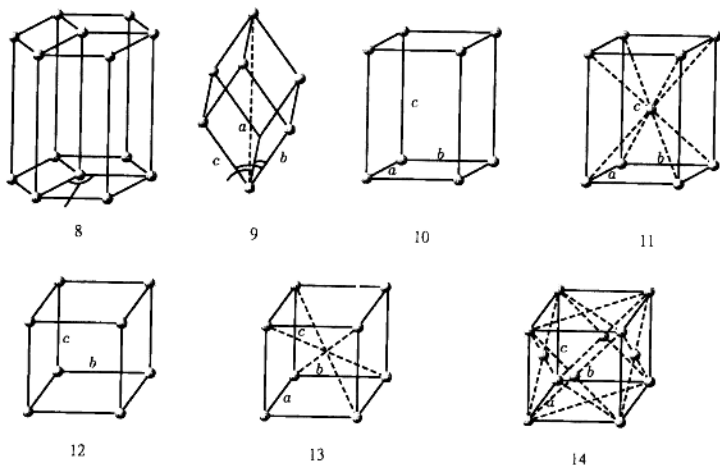


圖 1-3 14 種布拉菲晶格的原始晶胞 (續)

8-簡單六方；9-簡單菱形；10-簡單正方；11-體心正方
12-簡單立方；13-體心立方；14-面心立方

1.1.2 晶面指數

在晶體中，常使用三個整數來表達與晶軸相關的晶面(crystal plane)方向或晶向，稱為密勒指數(Miller Indices)。如圖 1-4 所示，設有一晶面與 a 、 b 、 c 軸交於 M_1 、 M_2 、 M_3 三點，通過求出三個截距值倒數的最小整數比，即可得到該晶面的晶面指數(236)。圖 1-5 中標出了晶體中一些晶面的密勒指數。密勒指數簡單的晶面，如(100)、(110)，晶面上原子聚集密度較大，晶面之間的距離較大，結合力較弱，易分裂，這樣的晶面為解理面(cleavage plane)。

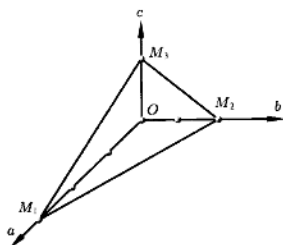
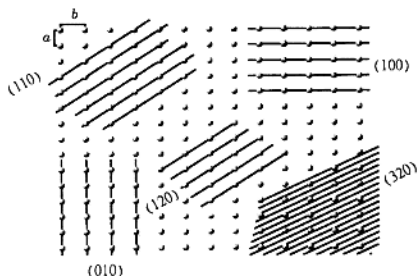


圖 1-4 晶面指數圖



1-5 晶面指數與面間距

1.1.3 對稱性

晶體具有一定的對稱性，晶體的對稱性(symmetry)是指晶體經過某些對稱操作後仍然能回復原狀的特性。基本的對稱操作(symmetry operation)為旋轉與鏡射，對稱操作所依賴的幾何要素，如點、線、面，稱為對稱元素(symmetry element)。

1.2

化學鍵與晶體

當自由原子結合成晶體時，其最外層價電子的分佈情況將發生變化，並由此產生不同類型的結合力，晶體的結構和性質則主要決定於組成晶體的原子結構以及它們之間結合力的性質。

1.2.1 離子鍵與離子晶體

原子間最簡單的作用力是**離子鍵**(ionic bond)，它產生於正、負電荷之間的靜電力，典型的**離子晶體**(ionic crystal)是元素週期表中 I_A 族的鹼金屬元素 Li, Na, K, Rb, Cs 和 VII_A 族的鹵族元素 F, Cl, Br, I 之間形成的化合物晶體。這種晶體是以正、負離子為結合單元的，最典型的結構有兩種：一種是 NaCl 型結構，配位數為 6；另一種是 CsCl 型結構，配位數為 8。離子晶體結構穩定，結合能較大，具有導電性差、熔點高、硬度高和膨脹係數小等特點。大多數離子晶體對可見光是透明的，但在紅外線區域有一個特徵吸收峰。

1.2.2 共價鍵與共價晶體

在晶體中，一對為兩個原子所共有的自旋相反、配對的電子結構稱為**共價鍵**(covalent bond)。共價鍵有兩個基本特點：飽和性和方向性。IV_B-VI_B 族元素是共價鍵結合，大多數共價鍵的最大數目符合 8-N 定則，其中 N 為原子的價電數目，並且原子總是在其價電子波函數最大的方向上形成共價鍵。

元素週期表中第 IV_A 族元素 C (鑽石)，Si, Ge, Sn (錫) 的晶體是這類晶體的典型代表，它們的結構是鑽石結構(diamond structure)。共價鍵結合是一種強的結合，晶體有很高的熔點和硬度，如鑽石是目前所知最硬的晶體，其熔點高達 3,550°C。同時，**共價晶體**(covalent crystal)中價電子定域(localization)在共價鍵上，因而其導電性很弱，一般屬於絕緣體或半導體。

1.2.3 金屬鍵與金屬晶體

金屬鍵(metallic bond)的基本特徵是電子為晶體共有，即原屬於各原子的價電子不再束縛在原子上，可在整個晶體內運動，原子間結合較強。多數**金屬晶體**(metallic crystal)以面心立方(face-centred cubic, FCC)結構排列，配位數為 12。金屬具有良好的導電性、導熱性及高延展性，其熔點較高。

1.2.4 凡得瓦力與分子晶體

分子晶體的結合是依靠分子之間的作用力，這種作用力稱為**凡得瓦力**(Van de Waals' Force)，其作用範圍為 0.2~0.5 nm，一般不具有方向性和飽和性。

惰性元素在低溫下形成典型非極性**分子晶體**(molecular crystal)。Ne, Ar, Kr, Xe 的晶體是面心立方結構。它們是透明的絕緣體，熔點極低，分別為 24K, 84K, 117K 和 161K，溫度升高時，易昇華。

1.2.5 氫鍵

對含氫的物質如 H_2O 、 HF 等，分子是通過極性共價鍵相結合，而原子之間是通過**氫鍵**(hydrogen bond)連接的。氫鍵的產生主要原因是由於氫原子與某一原子形成共價鍵時，共有電子向這個原子強烈偏移，使氫原子幾乎變成一個半徑很小的帶正電荷的核，而這個氫原子還可以和另一個原子相吸引，形成附加的鍵。可以把氫鍵看成是一種較強的、有方向性的凡得瓦鍵。氫鍵的結合力比離子鍵、共價鍵等小得多。

1.3 晶體結構

1.3.1 元素的結構

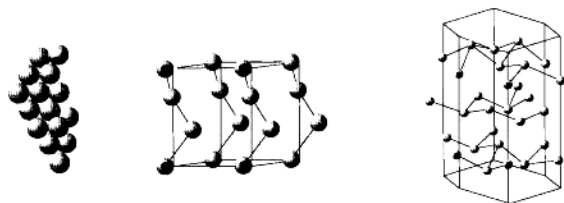
元素的晶體結構(crystal structure)大體可分為三類，如表 1-1 所示。週期表左面的元素屬於第一類。它們都是金屬，具有面心立方、六方最密堆積(hexagonal close-packed, HCP)和體心立方(body-centered cubic, BCC)等密堆積型的晶體結構，見圖 1-6。



(a)面心立方 (b)六方最密堆積 (c)體心立方

圖 1-6 典型密堆積型的金屬晶體結構

週期表右面的元素屬於第三類結構，它們是非金屬。由於形成共價鍵，這類結構的配位數不超過 8，遵守 8-N 規則。圖 1-7(a)是碘的晶體結構，配位數為 2，形成鏈狀結構；圖 1-7(b)是 Te 的結構，配位數為 3，形成層狀結構；圖 1-7(c)是 As 的結構，配位數為 4，形成三維伸展的網狀結構。



(a)碘的晶體結構 (b)碲的晶體結構 (c)砷的晶體結構

1-7 典型非金屬的晶體結構

表 1-1 元素的晶體結構

I _a	II _a	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII	I _B	II _B	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A
Li	Be									B	C			
b.	c.									hex				
Na	Mg.									al	Si	P	S	Cl
b.	c.									f.				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		Br
b.	f.c.	f.c.	c.	b.	b.c.	Cub	b.f.c.f.c.	f.	hex	orth	hex	orth	As	Se
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc.	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In		
b.	f.	c.	c.b.	b.	b.	c.	c. f. cab	f.	hex	tet	Sn	Sb	Te	T
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl		
b.	b.	c.f.	c.	b.	b.cub	c.	c. f. f.	f.	rho	c.f.	Pb	Bi		
			Th	U										
			f.											
									orth					

注：b.體心立方，c.六方最密堆積，f.面心立方堆積，cub立方，hex六方，orth正交，tet四方，tel四方，rho菱方

第一類結構 第二類結構 第三類結構

處於週期表中間的一些少數元素屬於第二類結構。它們之中鋅和銅雖屬六方結構，但不是密堆積。汞是簡單菱方結構，鎵的結構複雜。具有六方最密堆積的 α -Tl，具有面心立方的鉛以及具有四方結構的銻，在結構上均相似於金屬，但從原子間距上看，結構中卻存在著原子部分離解。碲和錫的結構介於第二類和第三類結構之間。

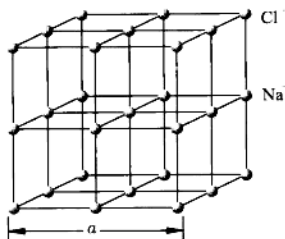
有些元素具有一種以上的結構形式，稱其為同素異構體 (polymorphism)。一種元素是否有同素異構體，它的每種同素異構體在什麼條件下生成，均取決於溫度、壓力等外部條件。碳可以立方鑽石結構存在，也可以六方石墨結構存在。把石墨變成鑽石需 1,000°C 以上的高溫及巨大壓力。鐵在室溫時具有體心立方，為 α -Fe；當溫度升至 906 ~ 1,400°C 之間，變成了面心立方的 γ -Fe；當溫度從 1,400°C 升至熔點 1,535°C 時，晶型又變回體心立方 δ -Fe，但晶格常數與 α -Fe 不同。

1.3.2 典型晶體結構

氯化鈉(NaCl)具有面心立方結構。每個結構單元含一個鈉離子和一個氯離子，該結構可認為是分別由鈉離子和氯離子組成的兩個相同的面心立方格子，沿體對角線相對位移 1/2 對角線長度套構而成(圖 1-8)。屬於 NaCl 結構的一些有代表性的晶體見表 1-2。

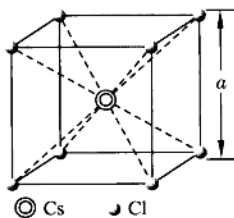
表 1-2 具有氯化鈉結構的晶體

晶體	a(nm)	晶體	a(nm)
LiH	0.408	AgBr	0.577
NaCl	0.563	MgO	0.422
KCl	0.629	MnO	0.443
PbS	0.592	KBr	0.659



1-8 氯化鈉晶體結構

氯化鈉(NaCl)具有簡單立方結構(圖 1-8)。鈉離子和氯離子分別組成兩個相同的簡單立方格子,沿體對角線相對位移 $1/2$ 的長度套構而成。具有 NaCl 結構的一些晶體見表 1-3。



1-9 氯化鈉晶體結構

表 1-3 具有氯化鈉結構的晶體

晶體	$a(\text{nm})$	晶體	$a(\text{nm})$
CsCl	0.411	CuZn	0.294
TlBr	0.397	AgMg	0.328
TlI	0.420	LiHg	0.329
NH_4Cl	0.387	AlNi	0.288
CuPd	0.299	BeCu	0.270

鑽石具有面心立方結構，每個結構單元包含兩個原子。鑽石結構可認為是由兩個相同的面心立方格子，沿體對角線相對位移 $1/4$ 的長度套構而成（圖 1-10）。半導體(semiconductor)鍺和矽也具有鑽石結構。

如果把鑽石結構中的兩個面心立方晶格上的碳原子，一個換成鋅原子，另一個換成硫原子，則形成閃鋅礦結構(Zinc-blend Structure)（圖 1-11）。一些重要的化合物半導體材料，如砷化鎵、銻化銾等晶體都具有閃鋅礦結構。屬於閃鋅礦結構的晶體還有 CuF ， CuCl ， ZnCl ， ZnSe ， CdS ， InAs ， SiC 等。

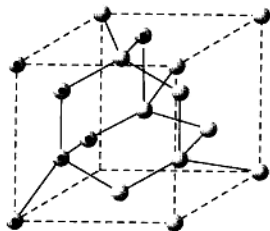


圖 1-10 鑽石晶體結構

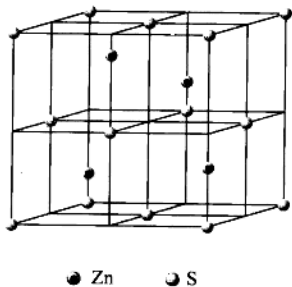


圖 1-11 閃鋅礦晶體結構

纖鋅礦結構(Wurtzite Structure)屬於六方晶系，晶格常數為 $a=0.384\text{nm}$ ， $c=0.5180\text{nm}$ 。在一個結晶學原始晶胞中含有兩個 Zn 原子、兩個 S 原子，纖鋅礦晶體結構見圖 1-12。

在纖鋅礦晶體結構中， S^{2-} 成六方最緊密堆積，而 Zn^{2+} 佔有 $1/2$ 的四面體(tetrahedron)空隙中，兩種離子的配位數均為 4。屬於纖鋅礦型結構的晶體有 CuBr ， CuI ， AgI ， ZnO ， CdS ， CdSe ， ZnSe ， BN ， GaN ， AlN 等晶體。