

高等学校
工科电子类

规划重点教材

电子材料导论

李言荣 主编
恽正中
曲喜新 主审

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书较为系统地介绍了电子信息技术和产业中所涉及的主要电子材料的制造方法、结构特征、电磁性能、元器件设计和应用开发等所需的材料基础知识。本书既有相应电子材料的重要理论叙述,又结合当前这些材料与应用的发展趋势作必要的引导。全书共分 9 章,包括超导、导电、半导体、电阻、电介质材料,以及磁性、光电和敏感材料等。

本书可供电子材料与元器件、半导体、光电子、材料科学等专业作为专业基础课教材,也可作为冶金、物理、化学化工等相关学科领域的大学生、研究生、教师及工程技术人员参考使用。

书 名: 电子材料导论

作 者: 李言荣 恽正中 主编

出版者: 清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者: 印刷厂

发行者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 787×1092 1/16 印张: 27.5 字数: 632 千字

版 次: 2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-04396-5/TB·32

印 数: 0001~0000

定 价: 元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定,我部承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978—1995年,已编审、出版了四个轮次教材,及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻国家教委“高等教育‘九五’期间教材建设规划纲要”的精神,“以全面提高教材质量水平为中心,保证重点教材,保持教材相对稳定,适当扩大教材品种,逐步完善教材配套”,作为“九五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想,组织我部所属的九个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会,在总结前四轮教材工作的基础上,根据教育形势的发展和教学改革的需要,以拓宽专业口径、增强适应性为中心,培养具有复合型创新人才为目的,制订了1996—2000年的“九五”(第五轮)教材编写出版规划。列入规划的,以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材300余种。这批教材的评选推荐和编审工作,由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿,其一是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的,其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的,其三是经过质量调查在前几轮组织编写出现的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会(小组)、教学指导委员会和有关出版社,为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还可能不足之处,希望使用教材的单位,广大教师和同学积极提出批评和建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

信息产业部电子类专业教材办公室

前言

本书为全国高校电子材料与元器件专业教学指导委员会审定并推荐出版。

电子材料是电子信息技术的基础与先导。一代材料孕育出一代器件、一代系统、一代整机,从而改变着人们的生活方式和生存环境。从石器时代、铜器时代、铁器时代到硅时代,经验一再表明,材料是人类社会进步的关键。电子材料是指电子信息技术与产业中所广泛使用的具有功能特性、结构特性以及物理、化学性能等特定要求的材料,是当前材料领域中最重要和最活跃的部分。

本书根据当前我国高等教育学科调整后的形势,以拓宽专业口径、增强适应性和大力培养具有创新能力的复合型人才为目的,将原分散在电子材料与器件、半导体技术、光电子技术等专业的多门本科生材料课程浓缩综合并成一门“电子材料导论”新的课程。本书在 1996 年西安会议上被指定为重点统编教材,并作为另一本书——《电子器件导论》的姊妹篇(由天津大学组织编写)。

本书几乎囊括了电子信息技术中的主要材料类型,如以电导率高低分类的超导、导电、半导体、电阻、电介质材料,以磁导率分类的磁性材料,以材料功能特性间的耦合分类的光电子、敏感材料。本书既对这些重要材料的基础理论作了必要介绍,又结合了 20 世纪 90 年代国内外研究与应用的新成果,对今后发展趋势作了必要的叙述,力求在“导”和“论”上突出特色。本书既介绍了这些材料的常用制备方法、结构与性能关系、电磁性能及测试技术,又加强了对器件制作中实际应用情况的介绍。

本书由李言荣教授、恽正中教授主编,曲喜新教授主审。参加编写的人员有:恽正中教授(第 1 章初稿),张鹰教授(第 7 章初稿),陈艾教授(第 6 章),黄书万教授(第 3 章),李言荣教授(第 1 章和第 4 章),罗佳慧副教授(第 7 章),兰中文副教授(第 8 章),姜斌副教授(第 9 章),邓宏副教授(第 2 章),李燕副教授(第 5 章),吴志明副教授编写了本书中与有机材料有关的章节(1.3、2.6、6.6、9.8 节);王恩信教授和蒋亚东教授参加了第 9 章初稿部分工作,并初审了有机材料内容。曲喜新老先生仔细地审阅了各章内容,并提出了许多宝贵的意见。经各编者修改后由李言荣、恽正中对全书进行统稿。

《电子材料导论》是国家教育部新颁布电子科学与技术专业的基础课教材,参考教学时数为 60~80 学时。本书也可供材料、冶金、化工、物理等相关学科领域的大学生、研究生和工程技术人员参考使用。

西安交通大学的姚熹院士、武明堂教授、李心平副教授,天津大学吴霞宛教授、谢道华教授,华中理工大学周东祥教授等对本书提出了宝贵意见,并给予了大力支持和帮助。“电子材料与器件”专业教学指导委员会作了方向性指导,清华大学出版社在编辑出版过

程中给予了许多帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于编写此书的参考资料众多,限于篇幅,未能一一列出,在此向原作者致敬。鉴于作者水平有限,加之本书涉及的内容广泛,书中缺点、错误和遗漏在所难免,恳请同行和读者批评指正。

李言荣 恽正中

2000 年 10 月于电子科技大学

目 录

第 1 章	电子材料概论	1
1.1	电子材料的分类与特点	1
1.2	无机电子材料	5
1.3	有机电子材料	17
1.4	电子材料的表面与界面	26
1.5	电子材料常用微观分析方法	36
1.6	电子材料的应用与发展动态	46
	复习思考题	55
	参考文献	55
第 2 章	导电材料	56
2.1	金属导电材料	56
2.2	电极和电刷材料	62
2.3	厚膜导电材料	66
2.4	薄膜导电材料	72
2.5	复合导电材料	81
2.6	导电聚合物	83
	复习思考题	88
	参考文献	88
第 3 章	电阻材料	89
3.1	电阻材料概述	89
3.2	线绕电阻材料	97
3.3	薄膜电阻材料	100
3.4	厚膜电阻材料	122
	复习思考题	135
	参考文献	135
第 4 章	超导材料	137
4.1	引言	137
4.2	超导材料的基本性质与理论基础	139
4.3	低温超导材料	151

4.4	高温超导材料发展现状	154
4.5	高温超导材料的结构特征	159
	复习思考题.....	175
	参考文献.....	175
第5章 半导体材料.....		176
5.1	半导体材料的一般性能	176
5.2	锗、硅半导体材料.....	192
5.3	Ⅲ-V族化合物半导体	198
5.4	Ⅱ-VI族化合物和硫属半导体	206
	复习思考题.....	215
	参考文献.....	215
第6章 电介质材料.....		216
6.1	电容器介质材料	216
6.2	铁电材料	229
6.3	压电材料与热释电材料	234
6.4	微波陶瓷介质材料	242
6.5	玻璃电介质材料	249
6.6	有机电介质材料	257
	复习思考题.....	265
	参考文献.....	265
第7章 光电子材料.....		267
7.1	固体激光材料	267
7.2	半导体发光材料	276
7.3	光导纤维材料	288
7.4	透明导电薄膜材料	301
7.5	其他光电材料	307
	复习思考题.....	312
	参考文献.....	312
第8章 磁性材料.....		314
8.1	材料的磁性	314
8.2	软磁材料	317
8.3	永磁材料	340
8.4	旋磁材料	354
8.5	压磁材料	362

8.6	磁光材料	365
8.7	其他新型磁性材料	368
	复习思考题.....	370
	参考文献.....	370
第9章 敏感电子材料.....		371
9.1	敏感材料的分类	371
9.2	力敏材料	378
9.3	热(温)敏材料	382
9.4	磁敏材料	392
9.5	湿敏材料和气敏材料	396
9.6	离子敏材料	410
9.7	电压敏感电阻器材料	412
9.8	有机敏感电子材料	417
	复习思考题.....	428
	参考文献.....	428

第 1 章

电子材料概论

电子材料是当前材料科学的一个重要方面,电子材料品种繁多,用途广泛,涉及面宽。它是制作电子元器件和集成电路的基础,是获得高性能、高可靠先进电子元器件和系统的保证。电子材料除用于制作电子元器件与集成电路外,还广泛用于印制电路板和微线板、封装用材料、元器件和整机、电信电缆和光纤、各种显示器及显示板,以及各种控制和显示仪表等等。本章就电子材料的分类和特点、无机电子材料、有机电子材料、电子材料的表面与界面、电子材料的微观分析方法和电子材料的发展动向等内容作一概貌性的介绍。

1.1 电子材料的分类与特点

1.1.1 电子材料在国民经济中的地位

人类社会发展的历史证明,材料既是人类赖以生存和发展、征服自然的物质基础,同时又是人类社会发展的先导,是人类进步的里程碑。

电子材料是指与电子工业有关的、在电子学与微电子学中使用的材料,是制作电子元器件和集成电路的物质基础。人类正在进入信息社会;材料、能源和信息技术是当前国际公认的新科技革命的三大支柱。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质量,与电子工业的经济效益有密切关系。一个国家的电子材料的品种、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。

1.1.2 电子材料的分类

电子产品已经渗透到科研、生产、国防和生活的各个方面,品种五花八门,所需的直接材料和配套材料数以万计。电子材料种类繁多,用途广泛,可以从不同的角度对电子材料来进行分类。世界各国和不同的科学家,对电子材料的分类方法不尽相同。本节按照目前常用的方法来对电子材料进行分类。

1. 按电子材料的用途分类

从应用的角度,通常把电子材料分为结构电子材料和功能电子材料两大类。能承受一定压力和重力,并能保持尺寸和大部分力学性质(强度、硬度及韧性等)稳定的一类材料,称为结构电子材料。结构电子材料在电子元器件中用来制作外壳、基片、框架、散热片,以及用于加固和包封等。

功能电子材料是指除强度性能外,还有其特殊功能,或能实现光、电、磁、热、力等不同形式的交互作用和转换的非结构材料。在应用中主要是利用其功能而不是机械力学性能。例如,太阳能电池具有将太阳能(光、热能)转换为电能的功能。一般来说,功能材料对外界环境具有灵敏的反应能力,即对外界的电、磁、光、热、压力、气氛等各种刺激,可以有选择性地作出反应。在电子领域中,通常功能电子材料被加工成一定的形状,配以必要的连接,具有将各种形态的能量互相转换的功能。在电子元器件、集成电路中,就是选用了相应的功能电子材料来工作的。可以认为,没有许多功能材料的出现,就不可能有现代电子科学技术的发展。

2. 按组成分类

从化学作用的角度,可以将电子材料分为无机电子材料和有机(高分子材料)电子材料两类。无机材料又可分为金属材料(以金属键结合)和非金属材料(硅等元素半导体、金属的氧化物、碳化物、氮化物等,它们以离子键和共价键结合)。有机电子材料主要是由碳、氢、氧、氮、氯、氟等组成的高分子材料,大部分是以共价键和分子键结合。

3. 按材料的物理性质和应用领域分类

根据材料的物理性质,可将电子材料分为导电材料、超导材料、半导体材料、绝缘材料、压电材料、磁性材料、光电材料和敏感材料等。根据电子材料所制作的元器件和集成电路的应用,又可分为微电子材料(锗、硅、砷化镓等制作半导体器件与集成电路的材料)、电阻器材料、电容器材料、磁性材料、光电子材料、压电材料、电声材料等。

4. 传统电子材料与先进电子材料

将其分为传统电子材料与先进电子材料,是另外一种分类方法。传统电子材料是指已在大量生产,价格一般较低,在工业应用上已有较长期使用的经验和数据。先进电子材料则指具有优异的性能的高科技产品,正在进行商业化或研制之中,并具有一定的保密性。

这种划分方法有一定的相对性。先进材料经过解密、商业化、大量生产、广泛应用,并积累了经验之后,就成为了传统材料了;也有一些传统电子材料,采用特殊高科技工艺加工后,具有了新的、更优良的性能,就成为先进电子材料了。

1.1.3 电子材料对环境的要求

电子材料除了具备电、磁、光、热、压力等特性外,做成元器件和集成电路之后,还应具

备一致性和稳定性,能够承受各种恶劣环境。由于电子产品已进入国民经济、国防和民用等各个领域,这就要求电子产品能在不同的环境下性能稳定,工作正常。目前对电子材料的环境要求越来越严格,主要表现在以下几个方面:

1. 温度

电子产品一般要在 $-55 \sim +55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内使用,若用于航天装置,低温会延伸到 $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或接近热力学温度的零度($-273\text{ }^{\circ}\text{C}$);在汽车电子装置中,工作温度可达 $500 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$;在反应堆中,工作温度可高达 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,甚至到 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2. 压力

电子产品一般在一个大气压下工作,但也有处于真空中的,而用于航天设备中,真空度约为 10^{-11} Pa 。但在海洋里,水深每增加 10 m 压强增加 1 个大气压(1 个标准大气压 = 101.325 kPa),在海洋深处压力可达上千个大气压。由于压力的改变,会引起电子材料耐压强度下降、密封外壳变形和散热效率降低,器件性能劣化等现象。

3. 湿度

温带地区相对湿度(RH)平均为 $65\% \sim 75\%$,沙漠地区则不高于 5% ;而靠近海洋、湖泊的地区,湿度经常可达饱和状态(100%)。测量中发现,在相对湿度为 $65\% \sim 80\%$ 的空气中,物体上水膜的厚度为 $0.001 \sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$;而在 100% 的相对湿度下,水膜厚达几十微米,这对电子材料会产生不良影响。水分还会引起一些电子材料(特别是化工材料)尺寸变化,绝缘性能下降,发生击穿和短路等现象。

4. 环境中的化学颗粒及尘埃

工业区的空气中往往含有多种成分的酸、碱、盐等颗粒,这些颗粒能腐蚀电子材料,降低绝缘电阻和击穿电压。海面及沿海地区空气中的盐雾含量一般为 $2 \sim 5\text{ mm}^3/\text{m}^3$,这能在材料的表面覆盖一层导电层,使材料表面的漏电导增加,并能引起材料腐蚀和加速材料的老化。空气中的尘埃含量一般为 $20 \sim 60\text{ mm}^3/\text{m}^3$,沉积在材料表面会使水气凝结,劣化介电性能。

5. 霉菌和昆虫

在温度 $25 \sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 RH 超过 70% 、缺少日光照射的阴暗地区,霉菌和昆虫容易大量繁殖,造成电子材料介电特性的下降,器件或包封材料的腐蚀和损坏。

6. 辐射

太阳中的紫外线,潮湿条件下的日光照射,都能引起材料的氧化;雷雨时产生的臭氧以及宇宙空间的 γ 、 β 等高能粒子的辐射等,都会使电子材料蜕化、变质或分解。

7. 机械因素

运载环境中的机械因素是指冲击、振动和离心力等。在坦克、舰艇、飞机、火箭、卫星

胀系数、润湿性的匹配性等方方面面的问题。

在设计和使用电子材料时,在确定材料成分的同时,还必须充分注意到材料的表面和界面、材料结构与性能、工艺与结构间的关系,这是一个系统工程的问题。为此,我们在这一章中除了讨论电子材料的一般性能外,还着重讨论了材料的表面与界面、电子材料的微观分析等问题。

1.2 无机电子材料

无机电子材料大部分是由原子或小分子组成的固态材料。固体有一定的形状和体积。通常根据组成固体的原子、离子或分子在空间的排列是否有周期性和对称性,将它们分为晶体和非晶体两大类。本节对无机固体材料作简要介绍,有些结论也适用于有机电子材料。

1.2.1 晶体的特征

晶体的主要特征是:① 有规则的外形(自范性);② 均匀性(一般情况晶体的性质与晶体的取样位置无关);③ 解理性;④ 固定的熔点;⑤ 各向异性。这些特征都反映了晶体中原子排列的对称性和周期性。

1. 空间点阵、晶胞和晶面的表示

在研究晶体结构时,通常将原子(分子,离子)中的一些位置(如重心等)抽象成一些点,这些点的集合称为点阵;由于晶体是三维结构,所以称为空间点阵。晶体的对称性反映了其中原子排列的周期性与对称性。

因为晶体中原子排列具有周期性,因此可以选出一个最小单位,由它作上下、左右、前后的移动,可以得到整个空间点阵,这个最小单位称为晶胞。晶胞的尺寸用 a_1 、 a_2 、 a_3 (或 a 、 b 、 c) 表示,它们称晶格常数。通常将点阵加上一个空间坐标,此坐标的原点在点阵上的某一点上。这个坐标系一般不是直角坐标,而且其基本单元的长度 a_1 、 a_2 、 a_3 (或 a 、 b 、 c) 不一定相等。根据 a_1 、 a_2 、 a_3 间夹角和长度关系,从对称性的角度,可将晶体分为 7 个晶系,它们之间的关系如表 1.2.1 所列。

表 1.2.1 七类晶系的特性

名称	晶格常数	夹角	必须确定的参数
三斜系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta \neq \gamma$	$abc\alpha\beta\gamma$
单斜系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$abc\beta$
正交系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	abc
六角系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	ac
正方系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ac
三角系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	α
立方系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a

由不同位置原子组成的平面称为晶面；原子的线列方向称为晶向。由于晶体的各向异性，不同晶面和晶向的性质不同，所以有必要将它们表示出来。为下面讨论方便，我们以正交晶系（晶胞尺寸为 a, b, c ）为例来说明晶面的表示方法。

选出晶面族中不经过原点的晶面，确定它在各坐标轴上的截距 ra, sb, tc ，取倒数比后整数化

$$\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = h : k : l \tag{1.2.1}$$

h, k, l 可用来表示该晶面，以 $(h\ k\ l)$ 表之； h, k, l 称面指数，又称密勒指数。必须指出，由于晶体的周期性，表示的晶面和晶向并非一个，而是一族（它们彼此平行）。所以密勒指数 h, k, l 表示了一族晶面。

由于存在对称性，晶体中的一些体晶面，它们的性质相同，如立方晶系中的 (100) 、 (010) 、 (001) 以及与它们平行的 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$ ，一般可以表示为 $\{100\}$ 晶面族。

密勒指数较小的晶面的原子密度大，表面能小，它们经常暴露在外面。在立方晶系中，常见的晶面有 (100) 、 (110) 和 (111) 等。图 1.2.1 为立方结构中的主要晶面的晶面指数。

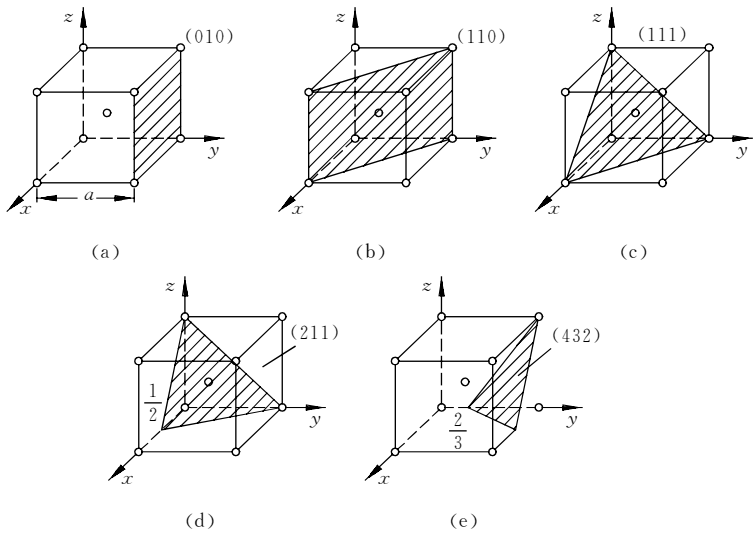


图 1.2.1 立方结构中的晶面指数

2. 无机晶体的分类

物质能以晶态存在的原因是由于组成晶体的原子、离子或分子之间的相互作用。在一个稳定的晶体中，存在着两类作用力：吸引力和排斥力。吸引力把原子、离子或分子结合在一起，防止它们分散；排斥力阻止它们无限接近，只有这样，才能使晶体保持一定的形状和体积。

组成晶体的吸引力的来源是各种键力，它们是离子键、共价键、金属键、范德瓦尔斯键、氢键。排斥力的来源有两种，一是同性电荷间的库仑斥力（主要是原子核之间的排斥

力);二是相邻原子的电子云重叠后由泡利原理引起的排斥力。排斥力只有在距离很短时才起作用,这种力称为短程力。

通常可以按照组成晶体时原子间的作用力(常称为键力),将无机晶体分为离子晶体、共价晶体(原子晶体)、金属晶体、分子晶体和氢键晶体等五类。

(1) 离子晶体

当电负性小的原子(金属)与电负性大的原子(非金属)接近时,发生价电子转移,前者给出电子成为正离子,后者获得电子成为负离子。通常两者都会具有满壳层结构,这时正、负离子因库仑引力而接近(又称马德隆势);当它们到一定距离后,由于闭合壳层电子云重叠而产生短程排斥力,当吸引力与排斥力平衡时就形成稳定的结构。由离子键结合的晶体称为离子晶体。IA族(锂、钠、钾)和ⅥA族(氟、氯、溴)等一价离子所生成的化合物,均为典型的离子晶体。

离子的大小通常以离子半径来表示,这表示离子的电子云分布范围。在离子晶体中,一个离子的电子云的分布除了决定于本身的电子结构(如 $1s^2 2s^2 2p^1$ 、 $1s^2 2s^2 2p^2 \dots$)外,还跟周围相反电荷的离子数有关。一个原子(离子)周围最近邻原子(离子)的数目称配位数(CN)。对于同一种离子来说,其配位数为8时的离子半径比配位数6的大3%~5%;配位数为12时,则增大8%~10%;若配位数从6变为4,则离子半径减小4%~6%。离子半径随配位数变化的原因是由于异性电荷的吸引。因此,在引用原子半径的数据时应考虑到它的配位数。离子的相对大小,除决定于配位数外,还跟晶体的结构有关。

离子晶体导电性能差,膨胀系数小,熔点高,硬度高,大多数离子晶体对可见光是透明的。

(2) 金属晶体

元素周期表中Ⅰ、Ⅱ族和ⅢB族元素,由于电负性小,易于失去电子,当这些原子接近组成晶体时,原子都可以提供电子,形成电子的公有化,这时金属原子则成为带正电的原子实(离子芯),金属的结合就是由原子实和电子云间的互作。以上称为胶冻模型,金属结合力的定量计算要用到量子力学。

因为价电子在金属内是均匀分布(公有化)的,对纯金属而言,它们的原子大小相同,所以可能形成紧密堆积结构。实际上,大多数金属的确如此。对于作这种紧密堆积的材料,可能表现出良好的延展性,所以许多金属在断裂之前,能延展40%~60%。

在金属中由于电子公有化,所以有良好的电导和热导,并对各种波长光波都产生强烈的吸收和反射,所以产生特有的金属光泽。

钠、钾等碱金属在结合时主要通过外壳层 s 电子间的键合,键能较低,所以强度和熔点都较低,性质活泼。过渡金属除有 s 电子参加键合外,还有 d 电子,键能高,所以强度和熔点都很高。

金属材料在电子元器件中主要用作电极、引线、外壳、散热片和包封材料等。

(3) 共价晶体

当电负性较大的ⅣB、ⅤB、ⅥB、ⅦB等族元素相遇,彼此难于失去电子但又易于获得电子,这时比较可能的方式是共有电子,这样就形成了共价键。

金刚石是典型的共价键,它是 sp^3 轨道杂化以后形成的。 sp^3 电子云的分布集中在四

面体中心向四个顶角方向,所以共价键有方向性;在每个价键处只能有两个自旋相反电子来配对,不允许第三个电子再在那里出现,故共价键有饱和性。

原子间以共价键为主组成的晶体,称共价晶体,Ge、Si 是典型的元素共价晶体;SiC、GaAs 等为化合物共价晶体。

以共价键结合的晶体都较坚硬,强度高,熔点也高,导电性能差。微电子中常用的元素半导体材料 Ga、Si,以及化合物半导体 GaAs、SbIn 等是共价晶体;还有很大一部分用于高温和抗恶劣环境的先进电子材料,如金刚石(C)、BN、SiC 等也是共价结合。

(4) 分子晶体

分子晶体靠范德瓦尔斯力结合。范德瓦尔斯力是一种电矩间的作用力,其大小正比于距离 d 的负七次方,一般称此为长程力。这是由于原子或分子的电矩(也可能由外界诱导产生的电矩)相互间会发生耦合作用,当它们作有规则排列时,处于低能状态,所以,原子或分子间存在一种引力,这种力就是范德瓦尔斯力。它的强度远小于前面三种键力,但在其他键力不存在时,它能使原子或分子结合成晶体。

由范德瓦尔斯力结合成的晶体称分子晶体,许多有机物晶体都是分子晶体。范德瓦尔斯键没有发生电子转移或电荷重新分布,所以键的强度比较弱,从而分子晶体的强度和熔点都很低。范德瓦尔斯力对悬浮在流体中粒子的流动性(如厚膜浆料流变性)、挤压、喷射成型和其他塑性形变等有很大的影响。

(5) 氢键晶体

由于氢原子很小,又易失去电子,因此当它与某一原子形成共价键后,带正电的氢核就暴露在一边,这时它可以和另一个电负性大的、原子半径较小的原子结合,这种结合力称氢键。氢最容易与氧、氟、氮、氯等形成氢键。氢键晶体熔点低、硬度小,在许多有机材料中氢键起重要作用。

(6) 结合中的复杂性

前面讨论的五种结合方式,是一种理想化和极端的情况。实际的晶体中可能同时存在几种键力。例如,范德瓦尔斯键可能在任何晶体中都有,但是因为它很弱,所以在有其他键力存在的场合,可以将它忽略,但并非所有键都可如此处理。

石墨由碳元素 C 组成,碳的电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^2$,在组成石墨晶体时,有一个电子公有,另外三个电子形成 sp^2 杂化,形成层状结构, sp^2 杂化的石墨层之间则由范德瓦尔斯键结合。因此石墨由金属键、共价键和范德瓦尔斯键三种键构成。石墨的高电导、高热导和金属光泽由金属键(公有电子)提供;高熔点由共价键提供;石墨的松、软、滑则是范德瓦尔斯键的结果。

由于组成晶体的原子(离子)尺寸、电负性的不等,故即使是典型的离子晶体,其中仍可有部分的共价键成分。根据同样的理由,共价晶体中也可能有部分离子键。例如, GaAs 中离子键的成分为 6%,InSb 为 8%,GaP 为 29%,而在 AlN 中离子键高达 43%。许多陶瓷材料也是离子键和共价键的结合。如 CaSO_4 ,硫氧间共价结合形成 SO_4 ,钙给出两个价电子给 SO_4 后钙成为正离子,再通过正负离子键结合成晶体。

3. 密堆积与空隙

在讨论空间点阵时,我们将原子或分子用一个点来代表,从晶格结构图上看,似乎晶

体中很“空”。实际上在形成晶体时,原子或分子彼此要尽可能靠拢,缩小它们占据的空间,以减小自由能,所以原子或分子有作密堆积的趋势。自然界中的许多金属晶体,就是由元素金属原子作等球堆积而成。

作密堆积时,密排层每个原子靠紧,它们的近邻 $CN=6$,若第一层 A 层;第二层在第一层三个原子中间的空隙上放一个,也可形成密排层 B 层。第三层有两种放法。① 原子排列与第一层一样,这样排列为 $ABABAB\cdots$,形成六方密堆(hexagonal close packed, hcp),如 Co 、 Be 、 Cd 、 Mg 、 Zn 、 Ti 等金属就具有这种结构。② 密堆积层上的空隙(空洞)有两种形状:一种是三角形向上,一种是三角形向下。如果第三层放在 A 层和 B 层和公共空隙处而形成 C 层,于是就成为 $ABCABCABC\cdots$ 的排列,形成一种立方密堆,即面心立方密堆(face center cubic, fcc) Ca 、 Cu 、 Ni 、 Ag 、 Pd 、 Pt 等金属均为 fcc 结构。六方密堆与立方密堆的排列如图 1.2.2 所示。

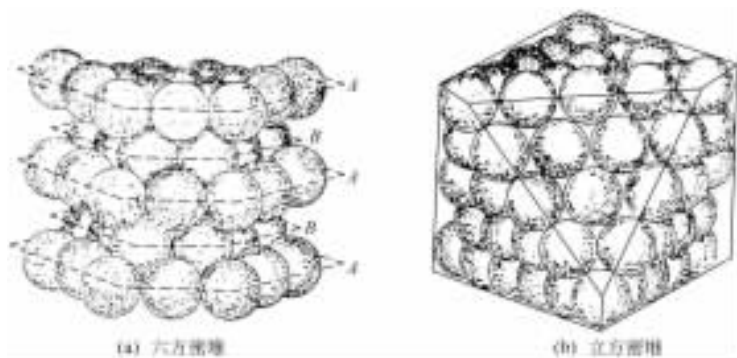


图 1.2.2 两种密堆积

hcp 和 fcc 等密堆积的配位数都是 12,原子的空间占有率(即体积分数)为 74%,余下的 26%为空隙。

在等球堆积中的空隙有两种:一种是由 4 个球包围的四面体空隙;另一种由第一层 3 个球(原子)与第三层 3 个球形成的八面体空隙。平均每个原子周围有 1 个八面体空隙和 2 个四面体空隙。

实际的晶体可以看作一些一定尺寸(原子半径或离子半径)的硬球的堆积,尺寸大的原子或离子尽量靠近,为了使自由能最小,它们作最紧密堆积(面心密堆积 fcc,或六方密堆积 hcp)。在形成密堆积后,还存在四面体空位(空隙)和八面体空位,一些小尺寸的原子或离子就进入这些空位。对于不等半径球作密堆积时,空隙的形状和数量就比较复杂,需根据情况作具体分析。在室温下,约有 90%以上的金属具有面心密堆积、六方密堆积和体心结构。

一般来说,负离子半径比正离子半径要大,所以在离子晶体中,通常由负离子作密堆积,正离子占据其中的空隙。例如: $NaCl$ 中, Cl 离子形成面心密堆积(fcc), Na 占据八面体空隙;在许多金属氧化物中,大都是氧离子作密堆积,金属离子根据它们的离子半径的大小去占据四面体空隙或八面体空隙。如 MgO 、 MnO 、 FeO 、 NiO 、 SrO 、 CaO 、 BaO 、 CdO 等氧化物均为氯化钠结构,由氧离子作面心密堆积,金属离子占据八面体空隙。对于