

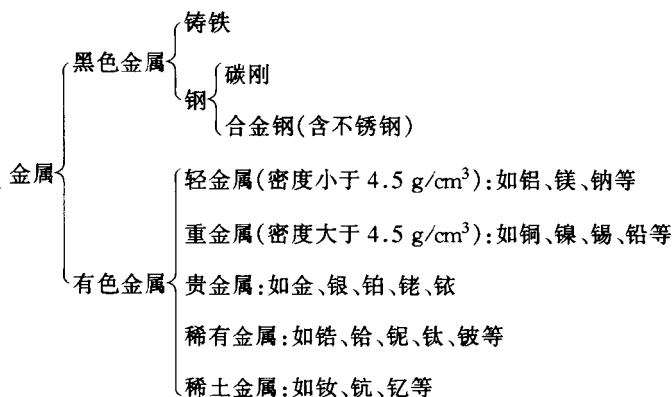
绪 论

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、电导、介电、磁学、光学、相变及界面等方面的基本物理知识。

1. 材料的分类

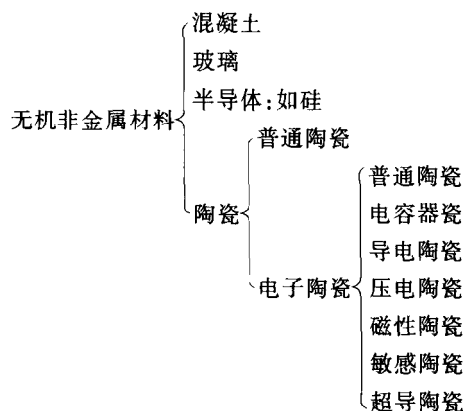
按材料的化学成分和基本物理性能进行分类，可将材料分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料三大类。

金属材料大致又可分为下面几类：



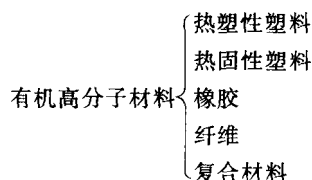
金属材料在常温下一般都是固体，具有熔点较高、比重较大、有光泽、有塑性和延展性、高的电导率和热导率等特性。

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。

有机高分子材料是以碳、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：



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，还可将其分为功能材料和结构材料。功能材料是具有优良的电学、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。

本书重点讲述电子材料的结构及其基本物理性质，下面首先论述一下电子材料的发展与在当今社会中的作用。

2. 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 等人发现了磷化铟材料；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，用直拉法制备出第一颗锗单晶；1952 年，制备出第一颗硅单晶；1954 年，用区熔法制备出砷化镓单晶；1954 年，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 等人首次报道了优

质声光晶体——钼酸钼 PbMoO_3 单晶的熔体生长 ;1970年 美国康宁公司首次成功研制低损耗光纤。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 (1mW 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。用钇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。在阳光照射下的物体都会呈现出不同的颜色,如果把物体分割成犹如袅袅轻烟中飘浮的颗粒那样大小,将会出现什么景象?科学家们发现,当物质被分割到它的极限尺寸—— 10^{-9}m (1nm , 或称 1 纳米) 的时候,就会出现一些鲜为人知的奇异现象:1 g 具有这种尺寸的微粒,它的表面积可高达几万平方米,由于表面积增大,活性就会增强,就很容易引起燃烧和爆炸。当把五颜六色的金属分割成纳米级超微细粉末时,由于吸光能力急剧增加而一律变成黑体,它再也不能熠熠生辉了。但是这些超微粒子的奇妙效能并没有因此而减色。把本来不发光的纯氧化铝 (Al_2O_3) 和纯三氧化二铁 (Fe_2O_3) 的纳米材料混合在一起,所获得的纳米粉体或细晶材料在蓝绿光波段会出现一个较宽的光致发光带。

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一直放在重要位置，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。

3. 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和基础两个层次。属于系统层的一般按功能分，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。

大规模集成电路的集成度是微电子技术革命的重要标志，它遵循摩尔定律，每大约 18 个月翻一番，预计可延伸到 2010 年。届时，每个芯片可包含 100 亿 (10^{10}) 个元件，面积可达到 10 cm^2 ，作为动态存储器的存储量可达 64 GB，接近理论极限 10^{11} 个元件和 256 GB 的存储量。微处理器芯片的运算速度大约每 5 年提高一个数量级，到本世纪末，每个芯片运算速度可达 $10\sim 100$ 亿次每秒。有人认为，实现运算速度 2000 亿次每秒的单片微处理器在技术上是可能的。与此相适应，每个芯片比特存储量与每 MIPS (兆指令每秒) 运算量的成本将呈指数式下降，现在一个 100 兆指令每秒专用数字信号处理芯片只售 5 美元。如果飞机的价格也像微电子器件那样呈指数式下降的话，20 世纪 70 年代初买一块比萨饼的费用在 20 世纪 90 年代就可以买一架波音 747 客机。由于微处理器芯片价格持续下降，构成了它广泛应用的基础。现在，一般家庭、汽车或办公室中就共有 100 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 20 多种可编程微处理器，一架波音 777 客机含有 100 多万行的计算机程序代码。

通信技术的进步还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 1s 内传输 1000 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。

信息技术的飞跃发展及其渗透到各行各业的广泛应用，不仅推动了产业革命，而且也深刻改变了人们的工作、学习和生活的方式。信息技术不仅拓宽了人的视觉、听觉等感官范围，而且还渗透到思维领域，减轻或部分替代了人的脑力劳动，提高思维的效率和质量，

实现人的思维能力的延伸，增强人的认知能力。

电子材料是现代信息技术的基础和先导。电子材料的各种物理性能如电导特性、光学特性、磁学特性、介电特性被用于现代信息技术中的信息获取、信息传输、信息处理、信息存储等方面。如各种光电转换半导体材料、各种传感材料已广泛用于信息的获取设备上；硅、砷化镓等半导体材料则是大规模集成电路的核心；用于信息传输的光纤主要采用石英材料；磁性材料可调谐激光器及掺铒光纤放大器（EDFA）的发明更为提高信息高速公路的容量和传输速率奠定了坚实基础。在信息显示技术方面，传统的阴极射线发光材料如 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ （红色）， $\text{ZnS}:\text{Ag}$ （蓝色）， $\text{ZnS}:\text{Cu}$ （绿色）是阴极射线管（CRT）发光的基本物质，而当今发展异常迅猛的有机液晶材料则对平板显示技术带来了革命性的变化。可以说，现代信息技术的快速发展完全是建立在电子信息材料的快速发展基础之上的，并将随着电子材料的发展而继续发展。

参 考 文 献

- 1 沈能钰 孙同年 余声明 张臣，现代电子材料技术，北京：国防工业出版社，2000
- 2 干福熹，信息材料，天津：天津大学出版社 2000

第 1 章 电子材料的结构

自然界中的固体物质按照其内部原子排列形式可分为单晶体、多晶体、非晶体、液晶体、准晶体等多种类型。在这些形态结构中，最基本的形态结构是晶体。本章重点介绍各种典型电子材料晶体的结构和有关规律。

1.1 晶体的主要特征

晶体是结晶状态的固体，自然界中的固体物质绝大多数是晶体物质。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(称为粒子)在空间的排列是周期性的，有规律的。在研究晶体结构时，我们将粒子作为一个几何点来处理，此时称为质点。换言之，晶体是由许多质点严格地说是无穷多个质点在三维空间作周期性排列的固体物质，晶体中质点的排列是远程有序的。

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、对称性、异向性和稳定性等。

- 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规则排列，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。这就是晶体的均一性。

- 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，从而是稳定的。

以上讨论的对象是单晶体。实际上，常见的很多晶体是以多晶体的形态出现的，多晶体是由若干个单晶体杂乱无章聚合形成的晶体，其中包含有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。

除此之外，有些物质如玻璃、石蜡、沥青等，其内部构造只具有粒子短程有序的排列，这类物质称为非晶体，或称玻璃体。1957年出现的液晶材料，其性质介于液体和晶体之间，它们表现出液体的流动性，但又不像真正的液体那样是各向同性的。非晶体、液晶体的结构和晶体有很大的不同，但弄清晶体的结构以后，就很容易理解其他形态的固体的结构了。下面详细讨论一下晶体的结构。

1.1.1 晶体的点阵结构

一切晶体不论其外形和大小如何，其内部质点总是作完全规则有序排列的，即晶体中的质点的排列是按照一定的方式不断地重复的。这种性质称为晶体结构的周期性。晶体中所有基本单元的化学组成相同、空间结构相同、排列取向相同、周围环境相同，将这种基本单位称为基元 (motif)。基元可以是单个原子，也可以是一组相同或不同的原子。若将基元抽象为一个几何点，即在基元中任意规定一点，然后在所有其他基元的相同位置也标出一点，这些点的阵列就构成了该晶体的点阵 (lattice) 如图 1.1 所示，即点阵是用来描述晶体物质中质点的排列方式的。点阵按其阵点分布的情况分为直线点阵 (一维点阵)、平面点阵 (二维点阵) 和空间点阵 (三维点阵) 如图 1.2 所示。

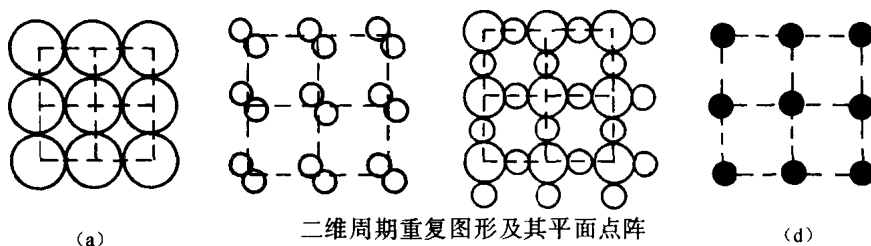


图 1.1 二维周期重复图形及其平面点阵

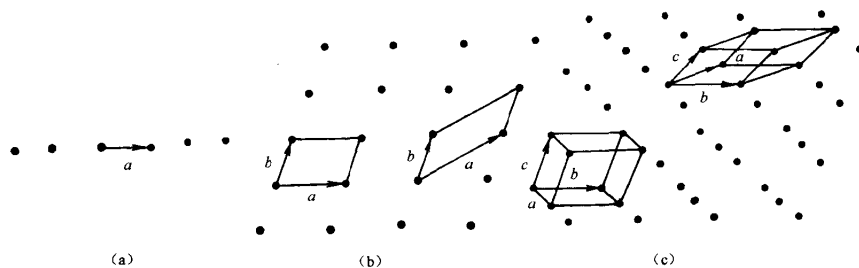


图 1.2 点阵示意图

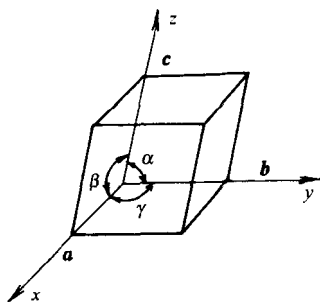


图 1.3 单位晶胞和晶胞常数

各阵点分布在三维空间的点阵，称为空间点阵。在任何晶体的空间点阵中都可以划出一个平行六面体单元，整个晶体可以看作是由这种单元在三维空间紧密堆积而成。平行六面体单元是对抽象的空间点阵而言的，在具体的晶体结构中引入相应的划分单元时，则这样的单元又称为晶胞。晶胞是能反映晶体对称性的最小构造单位，如图 1.3 所示，棱长 a, b, c 表示三个轴方向上的基矢（重复周期）， α, β, γ 分别表示基矢间夹角。这六个参数是决定晶胞形状和大小的主要参数，称为晶胞常数或晶格常数。

1.1.2 晶体的宏观对称性

对称是指物体相同部分作有规律的重复；对称操作指不改变等同部分内部任何两点距离而使物体中各等同部分调换位置后能恢复原状的操作。对称操作所依据的几何元素亦即在对称操作中保持不动的点、线、面等几何元素成为对称元素。晶体的对称性包括宏观上的旋转对称性和微观上的平移对称性。由于晶体在宏观上有一定大小，排除了平移对称性，因而晶体的宏观对称性只有旋转对称性。而晶体在作旋转对称操作时，空间至少有一点保持不动，所以旋转对称操作一定是点对称操作，旋转对称性一定是点对称性。

为了对点对称操作给以数学描述，需要引入一个坐标系作为参考系。通常采用的坐标系是晶体学惯用坐标系，即以惯用晶胞的轴矢为单位矢，表示为 a, b, c 而坐标系表示为 $oxyz$ 。描述对称操作的方法有两种：一种方法是在对称操作算符 R 作用下使空间所有的点都相对于固定的参考轴移动，这称为主动算符；另一种方法是在对称操作算符作用下，使参考轴移动而保持空间中所有的点不动，这称为被动算符。通常采用的方法是前一种。

设有空间一点 $r = xa + yb + zc$ ，其点坐标可表为 x, y, z ，经某个点对称操作后变到 r' 点坐标 x', y', z' 则可用矩阵算式表为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

或简写为

$$r' = Rr$$

显然，选定坐标系之后，各种点对称操作的矩阵都可以具体写出来。

点对称操作可分为两类：第一类点对称操作是真旋转，被作用的对象没有手性的变化，即没有从右手到左手的变化；第二类点对称操作是像旋转，被作用的对象有手性的变化。

对于第一类点对称操作，总有一个不动的轴（旋转轴）作为它的对称元素。如果空间物体绕这个轴转动 $\alpha = 360^\circ/n$ 之后图形复原，则称此旋转对称轴为 n 次旋转对称轴，简称 n 次旋转轴，称 α 为基转角。

根据晶体对称轴定律，晶体只可能有 1, 2, 3, 4, 6 五种旋转轴。实际上，这五种旋转轴可以从空间点阵图像给以证明，因此有时将这一定律称为晶体对称轴定理。五种旋转轴的符号依次为 $1(C_1), 2(C_2), 3(C_3), 4(C_4), 6(C_6)$ ，括号前为国际符号，括号内为熊夫利斯符号。

第二类点对称操作是像转操作，这是旋转和反演相结合的操作，即晶体绕某一旋转轴进行 n 次旋转后，对中心定点进行倒反，与此相关联的对称元素称为像转对称轴，简称像转轴。晶体中的像转轴也只有五种，它们的符号依次为 $1(S_2), 2(S_1), 3(S_6), 4(S_4), 6(S_3)$ ，括号前为国际符号，括号内为熊夫利斯符号。实际上，一次像转轴 $1(S_2)$ 就是反演中心，有时表示为 i ；二次像转轴 $2(S_1)$ 就是反映面，有时表示为 σ ；而 3 和 6 是不独立的，它们可以分解为另外两个独立的对称操作： $3 = 3 + i, 6 = 3 + \sigma$ 。

以上点对称操作共有 10 种，但其中独立的只有 8 种，即 1, 2, 3, 4, 6, $i, \sigma, 4$ 。任何晶体所具有的对称操作都是由这 8 种点对称操作组合而成的。这 10 种对称操作如图 1.4 所示。

点对称操作的集合构成群，称为点群。由于周期性制约和封闭的规则几何外形，对称元素的组合必须遵循一定的规律，即组合后形成的对称元素必相交于一点，且不能有与点阵不相容的对称元素，因此可能组合的数目是有限的。晶体学点群共有 32 种，称为 32 晶体学点群。每一个点群代表着一种对称类型，任何一个晶体所具有的对称类型必为这 32 种对称类型之一。附表列出了 32 种点群的类型及其标记符号。这 32 种对称类型分属于 7 种晶系。7 种晶系及其晶胞常数示意图如图 1.5 所示（假设在同一坐标系下）。

1855 年，法国结晶学家布拉菲（Bravais）用数学方法证实，所有晶体的空间点阵都是由 14 种具有特征的平行六面体单胞重复组成，这种单胞称为布拉菲原胞，也称布拉菲空间格子。图 1.6 为 14 种布拉菲空间格子的示意图。其中六方晶系和三方晶系的单胞轴之间有相同的关系，因此，三方晶系也可以表示为六方晶系，晶胞常数与六方晶系相同。

1.1.3 晶体的微观对称性

晶体结构中的微观对称具有下列 3 个特点：

在晶体结构中任何一种微观对称元素不仅具有方向性，而且具有严格的位置。完全相同的对称元素在空间按照晶体的空间点阵规律互相平行排列，数目无限。

在微观对称操作中，除了操作具有在宏观对称操作中的旋转、反映、倒反外，还有平移操作。平移操作与其他对称操作联合操作的结果，将产生无限图形所特有的微观对称元素：平移轴、螺旋轴和滑移面。

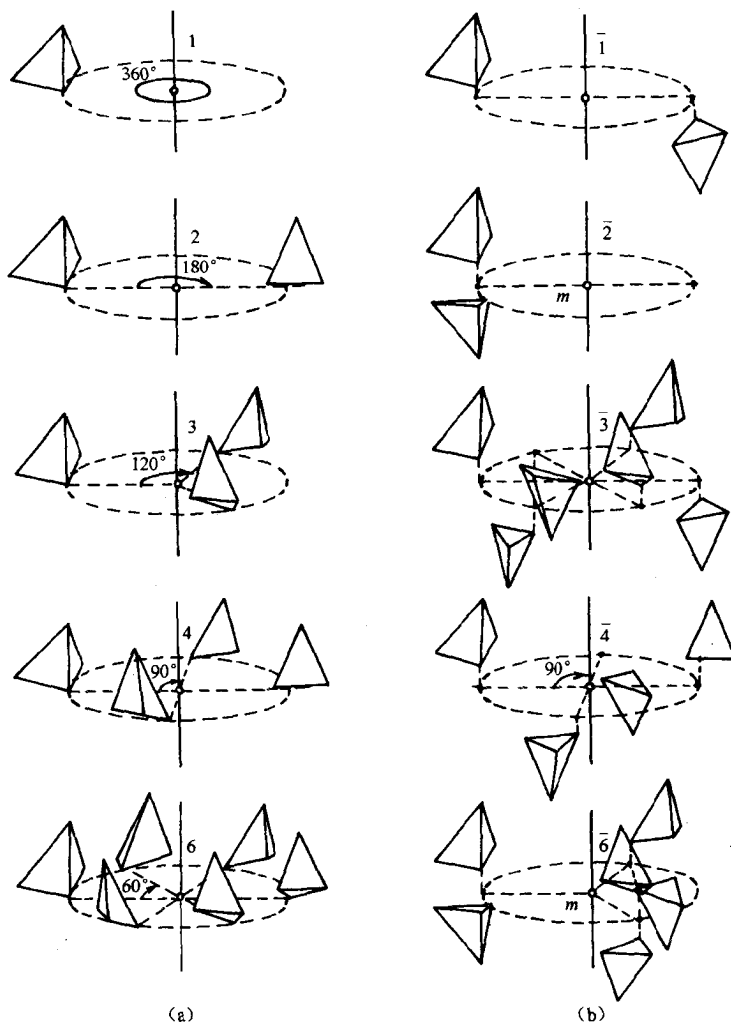


图 1.4 10种对称操作示意图

● 平移轴。平移轴是一条假想的直线，晶体结构沿此直线移动一个或数个结点间距时，结构中每个质点都与完全相同的质点重合，整个结构自相重合。这个操作称为平移操作。

● 螺旋轴。螺旋轴是晶体结构中的一条假想的直线，晶体结构围绕此直线旋转一定角度后再沿此直线方向平移一定的距离时，结构中每个质点都与完全相同的质点重合，整个结构自相重合。这个对称操作作为旋转加平移的操作，与操作的顺序无关。螺旋轴如同宏观对称操作中的旋转轴一样，必须满足晶体的对称轴定理。

● 滑移面。滑移面是晶体结构中的一个假想的平面，晶体结构对此平面进行镜面操

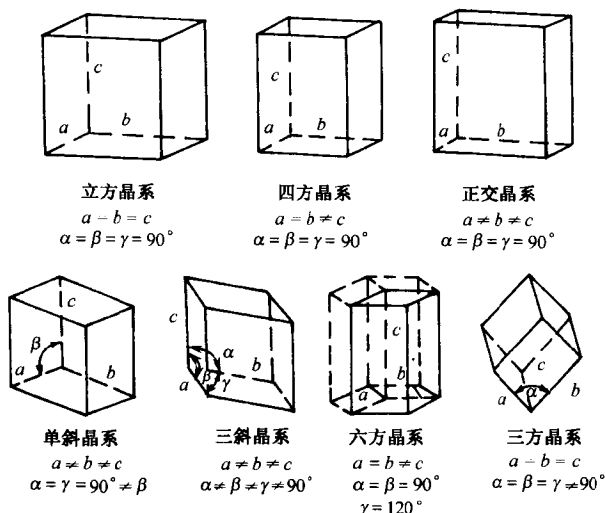


图 1.5 7 个晶系及晶胞常数

作，即再平行于此平面平移一定距离时，结构中每个质点均与完全相同的质点重合，整个结构自相重合。这个对称操作是反映加平移的操作，与操作的顺序无关。

当平移距离为零时，微观对称元素为同类型的宏观对称元素。因此，晶体外形上的宏观对称元素在晶体结构的对称中必然存在。

4 晶体的点、线、面指数

为了描述晶体中的点、线、面 常采用点、线、面指数的描述方法。

晶体中取定一点为原点，取定了晶轴方向及其单位矢之后，则晶体中某一点的坐标可表示为

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

于是点指数即表示为 $[[xyz]]$ 或简写为 xyz 。注意，这里的三个指数之间不写逗号。如果某一指数为负值，则将负号写在它的顶上。

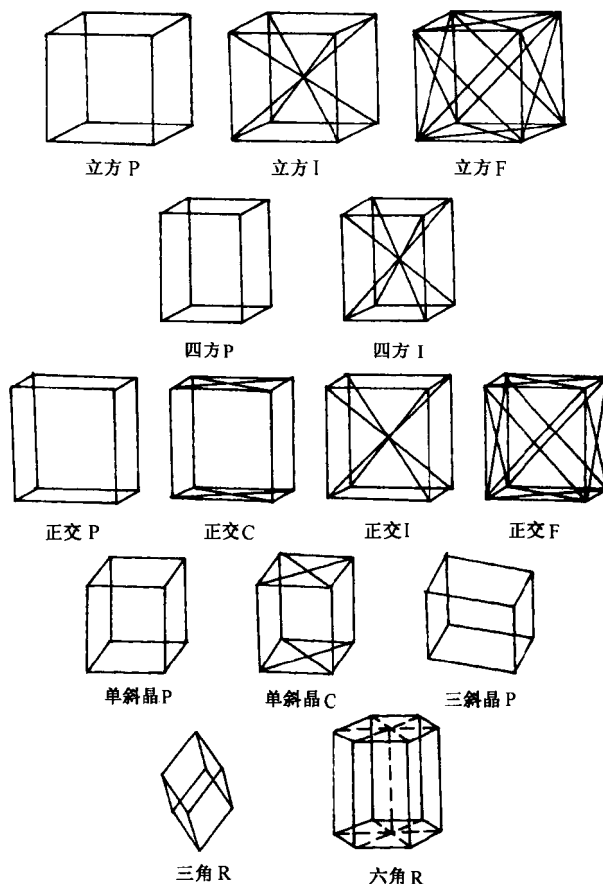
晶体中的某一方向总可以用从原点出发的一个矢量代表。例如，某个矢量为

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

则此矢量代表的方向可以用方向指数 $[uvw]$ 表示 此处 u, v, w 要约化为最简整数。

晶体中某一个晶面方向的表示要稍为复杂一些，通常用密勒指数来表示晶面指数，它是由英国学者密勒 Miller 在 1839 年提出的。密勒指数是这样得到的：如果晶面在三个晶轴上的截距分别为 p, q, s ，而 $\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{s} = h : k : l$ ，此处 $h : k : l$ 为最简整数比，则将这个面表示为 (hkl) 称为面指数。

对于六方晶系和三方晶系，面指数的表示方法要增加一个指数，这是因为这两种晶系



P—简单结构；C—底心结构；F—面心结构；I—体心

图 1.6 14 种布拉菲空间格子

采用的坐标系是四轴坐标系， a, b, d 为位于同一平面的三个坐标轴的基矢，互相交成 60° 角，有 $a + b + d = 0$ 的关系， c 为垂直于此平面一坐标轴的基矢。晶体中某一个面在这四个坐标轴上截距倒数的最简整数比如果是 $h:k:i:l$ 则面指数表示为 $(hkil)$ 。

在晶体中，由晶体所具有的对称操作联系起来的一组点、一组方向和一组平面构成等效点、等效方向和等效平面。例如，在立方晶系中，点群 $m\bar{3}m$ (见附录 2) 的对称操作有 48 个对称要素有三个 4 轴四个 3 轴六个 2 轴 9 个反映面，一个反演中心 (即 $3C_4 4C_3 6C_2 9m_i$)。于是任意一点的等效点有 48 个，任意一个方向的等效方向和任意一个平面的等效平面也都有 48 个。只有在一些特殊的情况下，等效倍数才会成倍地减小。等效方向的符号为尖括号，等效面的符号为花括号 ($\{ \}$)。例如 $\langle 321 \rangle$ 表示晶体中与 $[321]$ 等同的所有方向， $\{321\}$ 表示晶体中所有与 (321) 等同的所有晶面。

1.1.5 晶体中键的构型

对于一个晶体来说，其性质并不单纯表现在几何观念上，在化学和物理方面的特征都随时可以显示出来。分布于空间结构中的质点之间相互维系的引力，是影响晶体性质的最重要因素之一，通常把这种引力称为键。典型的键分为以下四种。

(1) 离子键

这种键的特点是分布于晶格结点上的离子，每一个离子被带有相反价号的离子直接围绕着。离子键是结合力很强的键，许多离子晶体很坚硬且具有很高的熔点，不导电，透明或半透明，无金属光泽。

(2) 共价键

这种键的特点是分布于晶格结点上的质点是单个的原子，各原子以自己的电子和相邻的原子共有的方式结合。由共价键形成的最重要的晶体结构是金刚石结构，最重要的半导体硅和锗就是以这种方式结晶的。共价键通常是强键，共价晶体通常具有很强的硬度和很高的熔点。

(3) 范德瓦尔斯 (Van der Waals) 键

这种键的特点是分子占据着晶格上结点的位置，相互间仅以分子间引力相结合，这一类结构通常是一些在低温时转变为晶体的惰性气体。分子型晶体熔点低，压缩性大，热膨胀系数大，导热系数小，硬度低，不导电。

(4) 金属键

这是一些金属所特有的质点结合方式，这类结构中同时包含着中性的和离子化了的原子，其特性介于离子键和共价键之间。每个原子被离子化的机会是均等的，即电子可以自由移动并不断地在原子间相互交换着，并且总有着一些自由电子，也就是在一瞬间不受一定的原子束缚的电子。由于晶体中自由电子的存在，表现出高的导电性、导热性、不透明和有金属光泽等特性。

1.2 典型晶体的结构

1.2.1 密堆积与配位数

如果把原子或离子看作具有一定刚度的等径球，其占用空间最小，最紧密（因而最稳定）的堆积方式有两种，即六方密堆和面心立方密堆。六方密堆如图 1.7 所示，在平面上任一球均与相邻六球紧密相切为第一层；然后具有同样密排的第二层球位于第一层球之上，使其球心正好落在第一层中三球相切的三角形间隙之上（另一半三角间隙是空着的），即第二层每一球均与第一层中相邻三个球紧密相切；最后放上第三层密排的球，使其球心正好对准第一层，这样便构成如图 1.7(a) 所示的 ...ABAB... 型排列，这样六方密堆中每个

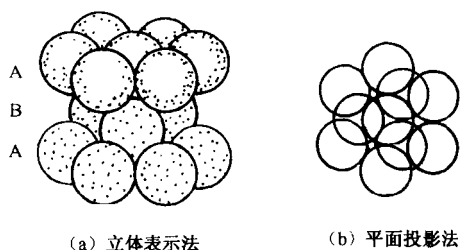


图 1.7 等径球的六方密堆示意图

球都与相邻空间的 12 个球紧密相切。

立方密堆和六方密堆不同之处在于，立方密堆将六方密堆的第三层垂直提高为第四层，然后插入球心对准第一层中另三个三角形间隙的第三层，即图 1.8 中的 C 层 而构成 $\cdots ABCABC \cdots$ 排列，图中各层垂直轴为三次旋转对称轴，是 $[111]$ 方向。图 1.9 为立方密堆另一种表示方法，明显地可以看出，立方密堆结构和六方密堆一样，立方密堆中任一球也与相邻空间的 12 个球紧密相切。和某一圆球相切的相邻空间圆球数，称为配位数。

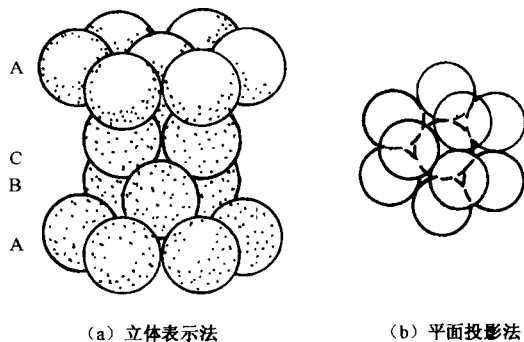


图 1.8 等径球立方密堆示意图

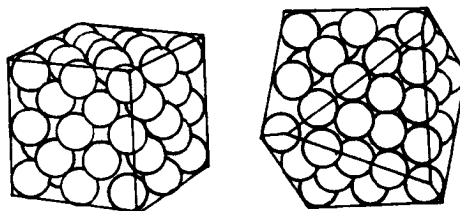


图 1.9 立方密堆的另一表示法

密堆度定义为堆积空间中被球体占用体积的百分数，以表示其密堆程度。利用简单几何关系可以得知，配位数为 12 的等径球六方密堆与立方密堆，均具有最高的密堆度，其空间占用率为 74.05%。此外，等径球如采取体心立方堆积或简立方堆积，则其配位数分别为 8 和 6 密堆度分为 68.02% 和 52.36%。可见，在等径球密堆积的情况下，配位数愈大则排列愈紧密，而等径球的最大配位数即为 12。

2.2 典型单质晶体的结构

硅和锗是典型的元素半导体材料，其中硅是目前最重要、用途最广泛的半导体材料，硅器件占整个半导体器件的 80% 以上。

硅在元素周期表中是第Ⅳ族主族元素，它的原子结构最外层有 4 个价电子，所以硅在它的化合物中呈现正 4 价。硅晶体和锗晶体的结构均为金刚石结构，其中硅晶体的金刚

石结构如图 1.10 所示。每个原子和邻近的 4 个原子以共价键相结合，组成一个正四面体，而且每个硅原子都可以看成位于四面体的中心，每两个相邻原子间的距离是 0.256 nm。为方便起见，把硅的共价键结构由立体形式改画到平面图中，如图 1.11 所示。原子间的共价键用平行的两条线表示。硅单晶体中的原子分布在不同的平面上，可以画出一系列彼此平行的平面，这些平面就是晶面。晶面方位用不同的晶面指数表示。如图 1.12 所示与 x, y, z 轴截距都为 a 的平面定义为 (111) 面；与 x, y 轴截距为 a 而与 z 轴平行的晶面定义为 (110) 面；与 x 轴的截距为 a 而与 y, z 轴平行的晶面定义为 (100) 面，这些面都是晶体结构描述中及常用的面。相应的晶面法线方向称作晶向，上述 3 个晶面对应的晶向分别为 $[111], [110], [100]$ 。

工业上制备单晶硅的方法主要有直拉法 (CZ 法)、区熔法 (FZ 法)、磁控直拉法 (MCZ 法) 等方法。

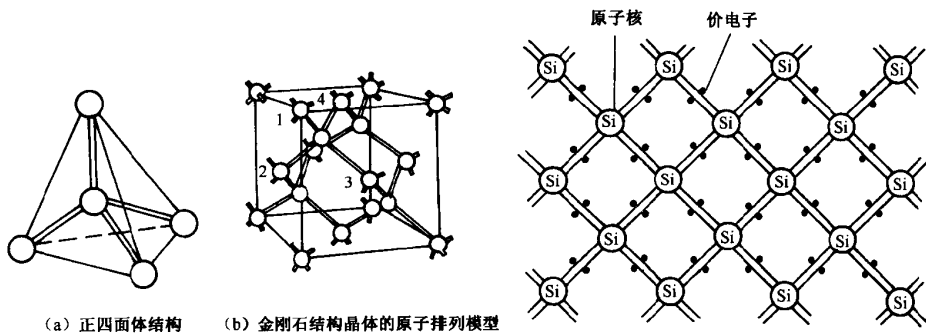


图 1.10 硅晶体的金刚石结构

图 1.11 硅晶体共价键结构的平面示意图

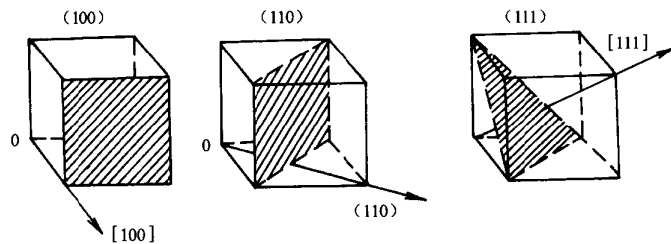


图 1.12 硅晶体结构描述中常用的晶面和晶向

至于半导体工业常用的共价型化合物晶体 (如 III-V 族化合物 GaAs, InP 晶体等) 的结构，绝大多数具有闪锌矿结构与金刚石结构类似。由 III 族原子和 V 族原子各自组成面心立方，再沿空间对角线彼此位移四分之一空间对角线长度套构而成。其晶胞结构见下节。

典型单质半导体晶体硅、锗及共价化合物晶体砷化镓的物理性质见附录。

1.2.3 典型离子化合物晶体结构

在离子化合物晶体结构中，参与密堆的是各种正、负离子。由于外层电子的得或失，而使正、负离子的半径差别较大。通常负离子半径要比正离子的大得多。如果还是把它看作刚性球的话，那就必须研究不等径球的密堆问题。常见的情况是负离子以某种形式堆积，正离子填充于其堆积间隙之中。显然，负离子与负离子之间的配位数愈大，则其堆积密度愈大，其堆积间隙愈小，可容纳正离子的半径愈小，且正离子近邻的配位负离子数也愈少。反之即相反。例如，如果负离子为 12 配位的六方或立方密堆，则将构成四面体或八面体配位间隙，正离子的配位负离子数为 4 或 6，相切的正离子半径 r^+ 为负离子半径 r^- 的 0.225 倍或 0.414 倍。如果负离子为 8 或 6 配位的简立方或体心立方，则将构成八面体或六面（立方）体配位间隙，相应的配位负离子数 6 和 8， r^+/r^- 为 0.414 和 0.732。如正离子的半径再加大至接近于 $r^+/r^-=1$ 时，则正离子将与负离子一起形成六方密堆或立方密堆，配位负离子数为 12，配位多面体为十四面体（立方密堆）或二十面体（六方密堆）。如 $r^+/r^- < 0.225$ 时，正离子只能填充于负离子构成的平面三角形间隙，配位负离子数为 3，负离子自身的平面配位数则为 6。上述情况均列于表 1-1 中，相应的配位多面体间隙 则如图 1.13 所示。

表 1-1 不等径球的配位关系

负离子自身的配位数	负离子自身的堆积状态	负离子堆积构成的配位间隙	正离子的配位负离子数	正负离子最小半径比 r^+/r^-
6(平面)	平面三角形	金属平面三角形	3	0.155
12	六方或立方密堆	四面体(2/3)	4	0.225
		加八面体(1/3)	6	0.414
8	体心密堆	金属八面体	6	0.414
6	简立方密堆	金属六面体	8	0.732
		二十面体(六方) 或十四面体(立方)	12	0.904

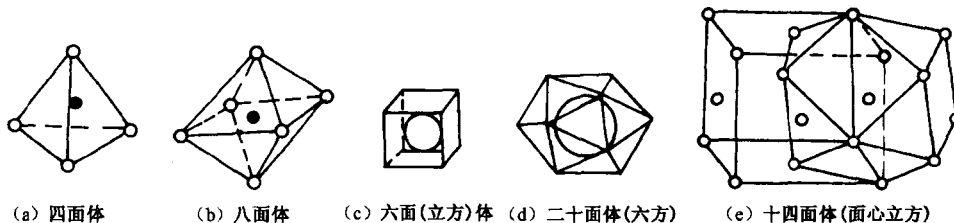


图 1.13 各种配位多面体
(中心为正离子，顶角为负离子)

此处从不等径刚性球的简单几何排列出发，得到了表 1-1 所列的配位关系，对于实际晶体中的离子一般是符合的，因为只有按照这种排列，才能获得能量最低，最稳定的结构。但也有例外，主要原因是在晶体中离子通常都不具球形对称，也谈不上刚性。在离子晶体中正、负离子的电子云分布将受到键的类型、极化、晶格构型等多种因素的影响。因而下面我们首先讨论离子晶体中的化学键及离子半径，再介绍对离子晶体结构有重要作用的鲍林规则，最后对典型的离子晶体结构进行分析。

1. 化学键型与离子半径

(1 离子晶体中键的特性

同类或异类原子之间的结合情况可以归结为化学键的特性。化学键的性质主要取决于其原子间电子云的分布，而电子云的分布则可以通过有关元素的电负性来反映。所以，有关元素结合成晶体时，其电负性与其键的特性密切相关。从中性原子中取出一个最外层电子，使之成为一价正离子时所作的功，称为第一电离能；而使中性原子获得一个电子成为一价负离子时所放出的能量则称为化学亲和能。两者都表征原子对电子的束缚能力，而电离能与亲和能之和则称为该元素的电负性。人们常常通过电负性的数值来比较不同原子束缚电子的能力，即得失电子的难易程度。表 1-2 列出一些原子的相对电负性，它是以锂的电负性定为 1 而得出的，由表可见在相对电负性约为 2 处是金属与非金属的分界线。非金属的相对电负性一般都等于或大于 2 电负性，故较易获得电子而成为负离子。

表 1-2 一些原子的相对电负性

Li 1.0	Be 1.5	B 2.0											C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5											Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 2.0	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-No 1.3										