

□ 中国高等职业技术教育研究会推荐

高职高专电子、通信类专业“十一五”规划教材

微电子制造工艺技术

主 编 肖国玲

副主编 黄从贵

主 审 劳文薇

西安电子科技大学出版社

2008

内 容 简 介

本书是一本综合介绍微电子制造工艺的教材,是按照高职高专电子、通信类专业“十一五”规划教材的要求编写而成的。

本书以硅器件平面工艺为主线,适当兼顾其他工艺方法。内容侧重于微电子制造工艺技术的介绍,为方便半导体业界以外人士阅读,还介绍了一些半导体理论知识以及半导体工业方面的内容,使读者可以在较短时间内对微电子制造工艺有较为完整的认识,同时深入了解微电子技术的特点,掌握微电子制造工艺技术。每章后附有复习思考题,便于读者自测、自查。针对微电子技术更新速度极快的特点,书后附录中给出了常用集成电路相关网址,便于读者及时查阅新技术与新工艺。本书参考教学时数为 48 学时。

本书针对高职高专院校微电子类专业学生的特点,坚持实用为主,够用为度,详细介绍微电子制造工艺,重点突出应用能力培养。本书结构清晰,语言通俗易懂,适用于教学、培训和自学。

★本书配有电子教案,需要者可登录出版社网站,免费下载。

图书在版编目(CIP)数据

微电子制造工艺技术 / 肖国玲, 主编. —西安: 西安电子科技大学出版社, 2008.9

中国高等职业技术教育研究会推荐 高职高专电子、通信类专业“十一五”规划教材

ISBN 978-7-5606-2103-6

I. 微... II. ①肖... ②黄... III. 微电子技术—高等学校: 技术学校—教材 IV. TN4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 117652 号

策 划 张 媛

责任编辑 曹 旻 张 媛

出版发行 西安电子科技大学出版社(西安市太白南路 2 号)

电 话 (029)88242885 88201467 邮 编 710071

http://www.xduph.com E-mail: xdupfxb001@163.com

经 销 新华书店

印刷单位 陕西光大印务有限责任公司

版 次 2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷

开 本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印 张 13

字 数 301 千字

印 数 1~4000 册

定 价 18.00 元

ISBN 978-7-5606-2103-6/TN · 0453

XDUP 2395001-1

如有印装问题可调换

本社图书封面为激光防伪覆膜, 谨防盗版。

第1章 半导体工业概述

整个电子工业可分为半导体工业和系统(电子产品)两个主要部分。广义的半导体工业包括原材料生产供应、电路设计、芯片制造和半导体工业设备制造及化学品供应;系统部分包括基于半导体器件的各类电子产品的设计和制造,比如消费类电子产品,甚至太空飞船。通常我们理解的半导体工业主要指狭义的概念,即电路设计和芯片制造。

1.1 引言

1.1.1 半导体技术的发展

电信号处理工业始于 Lee Deforest 在 1906 年发现的真空三极管。真空三极管有两个重要的功能:开关和放大。开关是指电子器件可接通和切断电流(“开”或“关”);放大则是指电子器件可把接收到的信号放大,并保持信号原有特征的功能。1947 年世界上第一台计算机 ENIAC(Electronic Numerical Integrator And Computer)就是主要用真空管制造出来的。ENIAC 的制造用了 19 000 个真空管和数千个电阻及电容器。这台电子计算机和现代的计算机大相径庭,它花费了当时的 400 000 美元,占据约 1500 平方英尺的面积,重量达 30 吨,工作时产生大量的热量,需要一个小型发电站来供电。

真空管有一系列的缺点,如体积庞大,元器件老化很快,要求相对较多的电能维持运行,连接处易于变松导致真空泄漏,易碎等。ENIAC 和其他基于真空管的电子设备的主要缺点是由于真空管易烧毁而导致运行时间有限,这种情形一直持续到 20 世纪 40 年代。

1947 年 12 月 23 日,贝尔实验室的三位科学家巴丁(John Bardeen)、布莱顿(Walter Brattin)和肖克莱(William Shockley)演示了用半导体材料锗制成的电子放大器件,这种器件不但有真空管的功能,而且为固态无真空,体积小、重量轻、耗电低且寿命长。这种器件最初被命名为“传输电阻器”,而后更名为晶体管(Transistor),这三位科学家也因他们的这一发明而被授予 1956 年的诺贝尔物理学奖。

第一个晶体管和今天的高密度集成电路相去甚远,但它标志着固态电子时代的诞生。除晶体管之外,固态技术还用于制造二极管、电阻器和电容器。

现在,我们把这些每个芯片中只含有一个器件的电子器件称为分立器件。大多数分立器件在功能和制造上比集成电路的要求少。20 世纪 50 年代,早期半导体工业进入了一个非

常活跃的时期，大量生产供晶体管收音机和晶体管计算机使用的器件。虽然分立器件不被认为是尖端产品，然而它们却用于最精密复杂的电子系统中。1998 年，它们的销售额仍占全部半导体器件销售额的 12%。

1959 年，分立器件的统治地位走到了尽头。当年，在德州仪器(TI)公司工作的青年工程师 Jack Kilby 第一次成功地在—块锗半导体基材上，用几个晶体管、二极管、电容器和利用锗芯片天然电阻的电阻器组成了一个完整的电路。这一发明就是影响深远的集成电路(Integrated Circuit)。

Kilby 开发的电路并不是现今所普遍应用的形式，早些时候在 Fairchild Camera 公司的 Jean Horni 开发出—种在芯片表面上形成电子结来制作晶体管的平面制作工艺，使用铝蒸气镀膜并使之形成适当的形状来做器件的连线，这种技术称为平面技术(Planar Technology)。Fairchild Camera 公司的 Robert Noyce 应用这种技术把预先在硅表面上形成的器件连接起来。Kilby 和 Noyce 开发的集成电路成为以后所有集成电路的模式，Kilby 和 Noyce 也共同享有集成电路的专利。

现在所说的集成电路是指由多个元器件(如晶体管、电阻器、电容器等)及其连线按一定的电路形式制作在—块或几块半导体基片上，并具有一定功能的一个完整电路。它具有体积小、重量轻、功耗低、可靠性高等—系列优点。

集成电路中器件的尺寸和数量是集成电路发展的两个共同标志。器件的尺寸是以设计中的最小尺寸来表示的，通常以微米($1\text{ }\mu\text{m}=10^{-6}\text{ m}$)为单位，称做特征图形尺寸。电路中器件的数量也就是电路的密度，用集成度水平表示，其范围从小规模集成(SSI)到超大规模集成(ULSI)，有些地方称其为百万芯片(Megachips)。

从 1947 年开始，半导体工业的工艺水平持续发展。工艺的提高导致了集成电路具有更高的集成度和可靠性，从而进一步推动了电子工业的革命。工艺进步使半导体工业可以以更小的尺寸来制造器件和电路，电路性能更佳，密度更高，数量更多，可靠性更高。半导体工业在整体上—直在全世界范围内持续增长，即使到了今天，虽然已显示出成熟迹象，但其增长速度依然高于其他成熟行业，说明它仍有很大的发展潜力。英特尔公司的创始人之一 Gordon Moore 在 1964 年预言集成电路的密度会每 18 个月翻—番，这个预言就是著名的摩尔定律。

近几十年来，在固体物理、微电子器件工艺和电子学三者的基础上发展起来—门新的学科——微电子学科。它发展迅速，主要归功于微电子器件工艺(也就是常说的半导体器件工艺)的迅速发展。大规模集成电路和超大规模集成电路的诞生和发展，是微电子器件工艺发展的里程碑。

1.1.2 集成电路产品发展趋势

半导体技术的兴起，是从 1947 年出现第一个晶体管开始的；1960 年发明了平面工艺及外延技术，为半导体集成电路的发展奠定了基础；1961~1962 年，出现了各类中、小规模半导体数字逻辑集成电路；1963~1964 年，出现了小规模线性集成电路；1967 年，大规模集成电路出现；1978 年，超大规模集成电路出现。在短短二三十年的时间内，经历了晶体管、集成电路、大规模集成电路、超大规模集成电路时代，目前已开始向巨大规模集成电路发展。今天，集成电路(IC)技术及其应用已经涉及到工业部门和人类生活的各个领域，以

IC 技术为基础,以计算机为核心的信息技术,正在推动着新的世界性工业革命高潮的来临。

集成电路产品的发展趋势主要体现在如下几个方面:

(1) 特征图形尺寸减小,芯片和晶圆尺寸增大。近几十年,集成电路的发展趋势是体积越来越小,速度越来越快,电路规模越来越大,功能越来越强,衬底硅片尺寸越来越大。这正是大规模和超大规模集成电路的小型化、高速、低成本和高可靠性、高效率生产等特点所带来的结果。提高速度和减小体积、提高集成度是统一的,而且前者必须通过后者来实现,体积小了速度就快。微电子学对无限小空间的追求也就是对速度的追求,MOS 集成电路的关键尺寸是“源”和“漏”之间的距离,双极型集成电路的关键尺寸是基极厚度。这些尺寸越小,载流子渡越时间越短,集成电路的开关速度也就越快。

工艺的进展不仅把线宽压缩到尽可能小的尺寸,还要使单位面积所含元器件数目更多,而且把集成块的面积扩大到尽可能大的程度,因而超微和超大同时出现,综合体现了集成电路工业的现在和未来。无论是电子计算机,还是电视、雷达等,它们的工作原理和作用早已为大家所认识,但正是因为出现了大规模和超大规模集成电路,才有可能将包含数亿只晶体管的电子计算机塞进巡航导弹的小小弹头里;计算机由数百平方米之大减小到不足半平方米,且可将这种过去需占满整幢大楼的电子设备安置在飞船上;将微小型跟踪雷达装到小型喷气式战斗机上;将小型自导雷达安装到火箭、导弹上;甚至将雷达信管装进炮弹弹头,以便随时测定目标距离和在临近目标时自动爆炸。这些都是过去不能想象的事情。

由于光刻和多层连线技术的极大提高,使单个元件特征图形尺寸减小,电路密度增加,电路速度大大提高,芯片或电路耗电量大大降低,集成度从 SSI 发展至 ULSI(百万芯片)。在圆形的晶圆上制造方形或长方形的芯片导致在晶圆的边缘处剩余一些不可使用的区域,当芯片的尺寸增大时,这些不可使用的区域也随之增大。为了弥补这种损失,半导体业界采用更大尺寸的晶圆。

(2) 低成本,高可靠性。超大规模集成电路制造成本和价格比小规模集成电路大幅度下降是显而易见的。不管超大规模集成电路内部线路结构多么复杂,它们所包含的元器件数目如何庞大,一旦完成制版,制造一块超大规模集成电路芯片,其所需的成本几乎与制造一块小规模集成电路芯片相差无几。

超大规模集成电路的生产特点是设计、研制费用较高,这实际上是将一部分整机设计所需要的费用转移到元器件上去了,但一经投产,成本就开始下降,且随着生产批量的加大成本可进一步降低。价格的降低又促进应用的普及,应用的普及又向电路的生产单位提出更大的需求量。可以说,没有电子设备的大规模集成化,就不会呈现电子技术应用的大普及。今天电子设备的价格已反映出集成电路的研制和生产水平,特别是超大规模集成电路的水平。现在每个家庭平均拥有的集成电路芯片在 200 块以上,而且还在不断增长,这在大规模集成电路发展起来之前是不可能达到的。

发展到超大规模集成电路后,一块电路就是一个系统,甚至就是一个功能齐全的整体电子系统,其内部包含的大量元器件都已彼此极其紧密地集成在一块小芯片上,避免了由于外部焊接和相互连接的损坏而引起的故障,以及由于元器件与元器件、电路与电路之间装配不密、互连线过长而受到的外来干扰及大量功耗,从而更保证了系统工作的可靠性。

晶体管和中、小规模集成电路的工作可靠性虽分别比电子管提高 10 倍和 100~1000 倍,而由大规模集成电路组装的系统,其可靠性要比具有相同功能的中、小规模集成电路

组成的系统又高 100 倍以上。

(3) 缺陷密度减小, 内部连线水平提高。虽然从晶体管发明至今, 微电子技术的历史只有短短 60 多年, 但发展之迅猛, 常常令人感到迷惑: 晶体管特征尺寸的极限是多少, 50 nm, 27 nm, 还是更小尺寸; 对于这个问题, 如同原子物理中的“基本粒子”一样, 发现“基本粒子”以后, 又发现更小的“粒子”。光学光刻时代的极限问题也早已提出, 可是光学光刻技术仍然在发展, 人们还会利用几十年间形成的成熟的硅微电子技术去开拓新的领域, 发展新型微电子技术。世界集成电路的生产水平在 2004 年左右进入 0.1 μm , 2011 年有望达到 0.05 μm 。整个微电子领域的前沿热点从制造技术、器件物理、工艺物理到材料技术等方面全部进入了 100 nm 以下的纳米领域。

随着特征图形尺寸的减小, 以及在元件表面上使用多层绝缘层和导电层相叠加的多层连线工艺, 在制造中, 减小缺陷密度和缺陷尺寸的要求变得十分关键, 污染控制变得更加重要, 半导体厂家在污染控制上的花费将会更大。

综上所述, 集成电路的这几方面特点正迎合了科学技术发展的迫切需要。集成电路的迅猛发展将为越来越多的技术领域提供日益优质的服务, 从而不断为人类做出重大贡献。

1.2 半导体工业的构成

半导体工业被称为现代工业的“吐金机”。1998 年, 美国出版了《美国半导体工业是美国经济的倍增器》一书, 该书称: “半导体是一种使其他所有工业黯然失色, 又使其他工业得以繁荣发展的技术”。书中介绍, 美国半导体工业 1996 年创造了 410 亿美元的财富, 并以每年 15.7% 的速度增加, 比美国整个经济增长速度快 13 倍以上。可以毫不夸张地说, 半导体工业是现代工业的生命线。

半导体技术作为推动信息时代前进的原动力, 是现代高科技的核心与先导。世界发达国家和地区的经济起飞都是从大力发展半导体产业开始的, 其中最具有代表性的是美、日、韩和台湾地区。

半导体工业包括材料供应商、电路设计、芯片制造和半导体工业设备及化学品供应商, 这是广义的概念。我们又往往把制造半导体固态器件和电路的企业生产过程称为晶圆制造(Wafer Fabrication), 认为它是半导体工业的主要组成部分。在这个行业中有三种类型的芯片供应商: 第一种是集设计、制造、封装和销售为一体的公司; 第二种是做设计和晶圆市场的公司, 它们从晶圆厂购买芯片; 第三种是晶圆代工厂家, 它们为顾客生产各种类型的芯片。

半导体产业中以产品为终端市场的生产商和为内部使用的生产商都生产芯片。以产品为终端市场的生产商制造并在市场上销售芯片, 以产品为内部使用的生产商生产的芯片用于它们自己的终端产品, 如计算机、通信产品等, 其中一些企业也向市场销售芯片, 还有一些企业生产专业的芯片供内部使用, 在市场上购买其他的芯片产品。

1.3 半导体器件的生产阶段

固态器件的制造有四个不同的阶段, 分别是原材料准备、晶体生长和晶圆准备、晶圆

制造以及封装(见图 1-1)。



图 1-1 半导体制造阶段

在原材料准备阶段，将开采的半导体材料根据半导体标准进行提纯。例如硅材料是以沙子为原料，沙子通过转化可成为具有多晶硅结构的纯净硅。

第二个阶段，经过提纯的材料首先形成带有特殊的电子和结构参数的晶体，再进行晶体生长。接下来的晶体生长和晶圆准备工艺中，将晶体切割成薄片，称为“晶圆”(Wafer)，并进行表面处理。半导体工业除了用硅单晶，也用锗和不同半导体材料的混合物来制作器件与集成电路。

第三个阶段是晶圆制造，也就是在晶圆表面形成器件或集成电路。每个晶圆上通常可形成 200~300 个同样的器件，有时也可多至几千个。在晶圆上由分立器件或集成电路占据的区域叫做芯片。晶圆制造也可称为制造、Fab、芯片制造或是微芯片制造。晶圆的制造有几千个步骤，它们可分为两个主要部分：第一，在晶圆表面上形成晶体管和其他器件，称为前线工艺(FOEOL)；第二，以金属线把器件连在一起并加一层最终保护层，称为后线工艺(BEOL)。晶圆上的芯片完成后，仍然保持晶圆形式，接下来，每个芯片经过晶圆电测来检测是否符合客户的要求。经过电测检验合格的芯片送入封装阶段。

封装阶段是通过一系列的过程把晶圆上的芯片分割开，然后把它们封装起来。封装起到保护芯片免于污染和外来伤害的作用，并提供坚固耐用的电气引脚以和电路板或电子产品相连。

我们可以把整个微电子制造基本工艺归纳为以切、磨、抛为主体的衬底制备，以外延、氧化、蒸发、淀积为主体的薄膜制备，以光刻、制版为主体的图形加工和以扩散、离子注入等为主体的掺杂技术等方面的内容。

复 习 思 考 题

- 1-1 简述电子器件的发展过程。
- 1-2 真空管与晶体管有何区别？
- 1-3 什么是分立器件？什么是集成电路？
- 1-4 什么是集成度水平？按照集成度水平，集成电路的发展趋势是怎样的？
- 1-5 什么叫特征图形尺寸？
- 1-6 试描述混合电路和集成电路的区别。
- 1-7 半导体工业由哪几部分构成？各部分主要包括哪些内容？
- 1-8 描述半导体器件生产的主要阶段。
- 1-9 用哪些技术指标来描述集成电路工艺技术水平？
- 1-10 集成电路是哪一年由谁发明的？
- 1-11 为什么说实现社会信息化的网络及其关键部件不管是各种计算机和/或通讯机，它们的基础都是微电子？

1-12 采用哪些途径来提高半导体器件的集成度？

1-13 简单描述一下你认为 21 世纪微电子芯片将沿着那些方向继续向前发展。

1-14 对如下英文缩写给出简要解释：

(1) IC; (2) SSI; (3) MSI; (4) LSI; (5) VLSI; (6) ULSI; (7) GSI。

1-15 硅集成电路制造工艺主要由哪几个工序组成？

1-16 从微电子科学技术中里程碑式的发明事件出发，谈谈你对微电子科学研究发展及创新的认识和体会。

第2章 半导体材料基础知识

2.1 晶体学基础知识

2.1.1 晶体与非晶体

固体可分为晶体和非晶体两大类。

晶体是由原子、离子或分子有规律地排列而成的，它具有一定规则的几何形状和对称性。半导体中的锗、硅、砷化镓等材料都是晶体。晶体的基本特征是晶体结构的周期性，其外形的对称性是内在结构规律性的反映。也就是说，晶体中原子的排列完全是有规则、有秩序的，并且按照一定的方式不断地作周期性的重复。

非晶体是指不形成结晶的固体，也即不具有规则性、周期性、对称性等晶体特征的固体。陶瓷、玻璃、松香、石蜡等都是非晶体。非晶体没有明显的熔点，它的物理性质是各向同性的。非晶体中的原子排列是完全没有秩序的，也没有周期性。

实际上，无秩序的程度也是多种多样的。粒子的排列完全是随机的，约在几十个原子以至几百个原子的近距离范围内。非晶体的原子的排列是有秩序的，但随着距离的增大，这样有序性也就消失了，更长距离就没有规则了。非晶体的这个特性叫做近距离有序或称短程有序，而晶体有序性是长距离有序，又叫长程有序。

如果在整块晶体中其长距离的有序性保持不变，则该晶体称为单晶体。用人工方法控制形成的锗、硅晶体就是单晶体。单晶体具有完整可重复的晶体结构，这就使得它的物理性能，尤其是电学性质具有特殊的优越性。

2.1.2 原子间的键合

一切晶体中的原子或离子在空间的排列都是有规则的。不同的晶体有各自的排列规则，这主要取决于组成晶体的原子或离子间相互结合力的性质，这种相互结合力一般称为化学键。原子间的键合不同，所形成的晶体结构也就不同。下面我们具体讨论晶体中几种典型的化学键类型，以及它们和晶体结构的关系。

1. 离子键

我们知道，在元素周期表中，从左到右元素的非金属性逐渐增强，从上到下元素的金属性逐渐增强。两类不同的原子互相结合成晶体时，金属性强的原子容易失去价电子成为带正电的离子，非金属强的原子容易得到价电子成为带负电的离子。正负离子依靠静电吸

引力而互相结合，组成晶体。这种正负离子间的静电引力作用称为离子键，依靠离子键组成的晶体称为离子晶体。离子晶体大多是键合力比较强而且稳定的晶体。一般离子晶体的特性是：配位数较高、硬度大、熔点高、电子的导电性弱、高温时离子可以导电、电导率随温度的增加而增加。

离子键是一种极性键，正负离子分别是键的两极，所以，离子晶体是一种极性晶体，如氯化钠(NaCl)晶体。金属性很强的钠原子(Na)(I族元素)和非金属性很强的氯原子(Cl)(VII族元素)组成氯化钠(NaCl)晶体时，钠原子(Na)的一个价电子就容易转移到氯原子(Cl)的外层轨道上去，使钠原子(Na)失去一个价电子变成带正电的钠离子(Na^+)，而氯原子(Cl)获得了一个电子成为带负电的氯离子(Cl^-)。此时，它们的最外层电子呈 8 个电子的稳定壳层结构，钠离子(Na^+)和氯离子(Cl^-)具有相反电荷，彼此间依靠静电吸引力而互相结合，组成氯化钠(NaCl)晶体。

离子晶体结构都有一个共同的特点：由于离子晶体中正负离子间静电引力的作用，任何一个离子的最近邻必定是带相反电荷的离子，亦即每一个离子都被一定数目的带相反电荷的离子直接包围着。图 2-1 所示的是由实验测定的氯化钠(NaCl)晶体结构的一个基本单元，其中每一个钠离子(Na^+)的最近邻是 6 个氯离子(Cl^-)，而每一个氯离子(Cl^-)的最近邻是 6 个钠离子(Na^+)。通常我们把每一个离子(或原子)最近邻的离子数或原子数称为配位数。这里，氯化钠的配位数是 6。

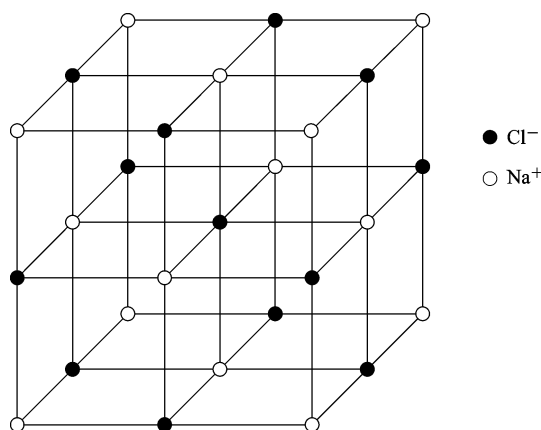


图 2-1 NaCl 晶体结构

在氯化钠(NaCl)晶体中，钠离子(Na^+)和氯离子(Cl^-)的最外层都是填有 8 个电子的稳定壳层，电子都被紧紧地束缚在各个离子上，而不能在晶体内自由行动，因此钠离子(Na^+)和氯离子(Cl^-)中的电子都不能参加导电。另一方面，在一般情况下，离子本身很难移动，所以也不能参加导电。只有在高温时离子才能移动，才会有一些导电性，但仍然是很弱的。因此，像氯化钠(NaCl)这样的典型离子晶体是一种良好的绝缘体。

2. 共价键

共价键晶体是由同一种原子所组成的，两个原子间共有一对价电子。它与离子晶体不同，价电子不可能从一个原子转移到另一个原子，而是它们的电子云在原子间互相重叠而具有较高的密度，于是带正电的原子实与集中在原子间的带负电的电子云互相吸引，从而

把原子结合成晶体。这种依靠共有价电子对而使原子相互结合的力称为共价键。共价键没有极性，所以又称为无极键。由共价键结合成的晶体称为共价晶体，如金刚石、锗、硅都是典型的共价晶体。

共价键具有明显的饱和性和方向性。共价键的饱和性指某一原子和其他原子结合时，能够形成的共价键数目有一最大值，这个最大值取决于它所含有的未成对的电子数。共价键的方向性指原子只在特定的方向上形成共价键。

例如：碳、锗、硅等元素具有 4 个价电子，每个价电子只能与周围的 4 个原子相结合，形成 4 个共价键，从而使每个原子的最外层都成为具有 8 个电子的稳定壳层，因此共价键的配位数只能是 4。

根据共价键理论，共价键的强弱取决于形成共价键的两个电子轨道相互交迭的程度。实验和理论指出，在金刚石、硅、锗中，共价键是从正四面体中心原子出发指向它的 4 个顶角原子，共价键之间的夹角为 $109^{\circ}28'$ 。这种正四面体通常称为共价四面体，如图 2-2 所示。

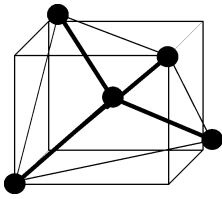


图 2-2 共价四面体

孤立碳原子外层电子的组态是 $2s^22p^2$ ，实验证明，在和其他碳原子结合时，有一个 $2s$ 电子被激发到 $2p$ 态，由一个 $2s$ 及 3 个 $2p$ 态组成 4 个杂化的共价键。所以，金刚石结构的碳原子外壳层公有 4 个价电子 $2s$ 、 $2p^3$ 而形成共价键。每个碳原子和周围 4 个原子共价，一个碳原子在正四面体的中心，另外 4 个同它共价的碳原子在正四面体的顶角上，在中心的碳原子和顶角上每一个碳原子共有两个价电子。金刚石晶体中的几乎所有的价电子都被共价键束缚住，可以参加导电的自由电子极少。在室温下，金刚石晶体是良好的绝缘体。

半导体材料，如锗、硅等都有 4 个价电子，它们的晶体结构都和金刚石的结构相同，都属于共价晶体。不过在大多数共价晶体中，共价键的束缚并不像金刚石那么强。即使在室温下，仍有一部分价电子依靠热运动的能量，摆脱共价键的束缚，成为自由电子，使晶体具有一定的导电本领，这种晶体称为半导体。大多数的共价键晶体都是半导体，像锗、硅等都是典型的半导体。

一般说来，共价键晶体的物理性质与共价半径(最近邻原子中间距的一半)的大小有关。共价键半径越小，相邻两原子对其共有的价电子的束缚越紧，共价键的强度越大，晶体的导电能力就越差，硬度和熔点就越高。

表 2-1 列出了金刚石、硅、锗的电阻率、熔点、硬度和共价半径的关系。

表 2-1 共价晶体的物理性质与共价半径的关系

名称	金刚石	硅	锗
原子次序	6	14	32
共价半径/ Å	0.77	1.17	1.22
最近邻原子间距/ Å	1.54	2.34	2.44
电阻率(3000 K)/(Ω · m)	≈10	2.1×10^3	47×10^{-2}
熔点/℃	3800	1420	937
相对硬度	10	7	6

3. 混合键

单原子晶体大多数是由一种键构成的。大多数化合物半导体材料，如 GaAs、InSb、AlP 等具有比较复杂的键，它们既不是纯粹的共价键，也不是纯粹的离子键，而是两者的混合，称为混合键。

化合物半导体中的锑化铟就是混合键晶体(如图 2-3 所示)。锑是 V 族元素，有 5 个价电子。铟是 III 族元素，有 3 个价电子。它们构成共价键时，锑的原子移交一个电子给铟原子，以组成四面体结构，构成饱和键。但这时原子实际已不是电中性的了，锑由于失去一个电子而带上了正电荷，铟原子由于得到了一个电子而带上了负电荷，这样的晶体具有离子性。锑化铟晶体由共价键和离子键混合而成，所以把它们叫做混合键。III-V 族化合物(InSb、GaAs、InP、GaP 等)、II-VI 族化合物(CdS、ZnS 等)和铅的化合物(PbS、PbSe 等)都是属于这种类型的半导体。

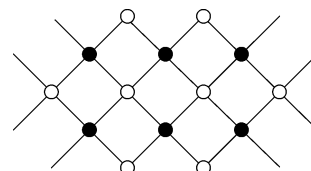


图 2-3 混合键示意图

4. 金属键

金属键的基本特点是电子的“共有化”，也就是说，在结合成晶体时，原来属于原子的价电子不再束缚在原子上，而转变为在整个晶体内运动，它们的波函数遍及整个晶体。这样，在晶体内部，一方面是由共有化电子形成的负电子云，另一方面是浸在这个负电子云中的带正电的原子实。金属键就是靠共有化的负电子云和正离子实之间的相互作用而形成的，如图 2-4 所示。

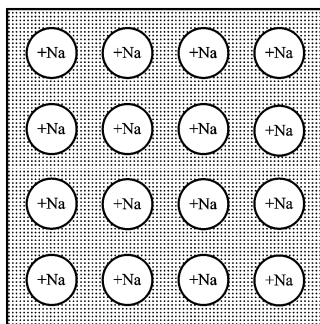


图 2-4 金属键示意图

金属键没有饱和性和方向性，故金属晶体一般按密堆积的规则排列，配位数高，密度大。我们所熟悉的金属特性，如导电性、导热性、金属光泽、很高的硬度和熔点等，都是与共有化电子可以在整个晶体内自由运动和金属晶体密堆积的规则排列、配位数高、密度大相联系的。

通过以上化学键性质的分析和讨论可以看出，价电子在两种不同原子间的完全转移形成离子键；价电子在同一种原子间的共有形成共价键；价电子在两种不同原子间的部分共有和部分转移形成混合键；价电子为晶体中所有金属原子所共有形成金属键。晶体中化学

键的性质决定着原子如何键合，也是决定晶体种类的主要因素，对晶体的物理性质也有很大影响。而各种不同的化学键性质，归根结蒂是由晶体中原子的最外层价电子的分布情况决定的。所以，各种化学键相互之间既有联系又有区别。它们之间的变化过程是由电子转移程度或电子共有化程度从量变到质变的过程。

2.1.3 空间点阵

1. 晶体的结构特点

晶体物质在适当条件下，能自发地发展成为一个凸多面体形的单晶体。这个多面体的各相邻面之间的夹角都小于 180° ，围成这样一个多面体的面称为晶面，晶面的交线称为晶棱，晶棱的会聚点称为顶点，如图 2-5 所示。

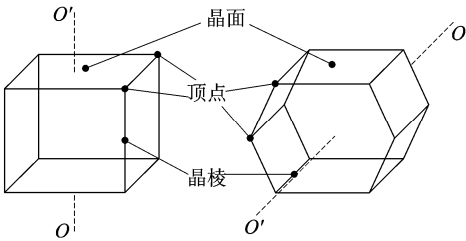


图 2-5 晶体结构

晶体可以是天然的，也可以由人工培养出来。发育良好的单晶体外形上最显著的特征是晶面有规则的配置。一个理想完整的晶体，相当的晶面具有相同的面积，晶体常能沿着某一个或某些具有一定方位的晶面劈裂开来。这种性质称为晶体的解理性，这样的晶面称为解理面。显露在晶体外表的往往是一些解理面。单晶体的另一显著的特征是它的晶面往往排列成带状，晶面的交线互相平行，这些晶面的组合称为晶带。这些互相平行的晶棱共同的方向称为该晶带的带轴(如图 2-5 中 $O'O$ 表示带轴)。晶轴是重要的带轴。

同一品种的晶体，由于生长条件的不同，其外形是不一样的，如图 2-6 和图 2-7 所示。例如，氯化钠晶体的外形可以是立方体或八面体，也可能是立方和八面的混合体。晶面本身的大小和形状受结晶生长时外界条件影响，不是晶体品种的特征因素，而晶面间的夹角却是晶体结构的一种特征因素。

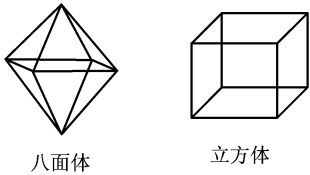


图 2-6 NaCl 晶体的不同外形

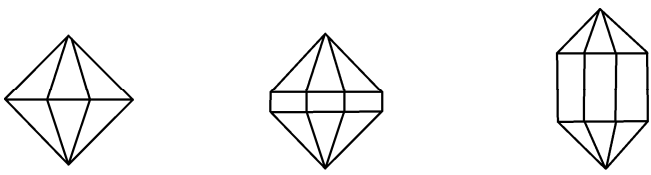


图 2-7 石英晶体的不同外形

2. 空间点阵

晶体外形上的规律性，特别是外形上的对称性，是晶体内在微观结构规律性的反映。

理论和实践证明，晶体内部微观结构是：晶体中的原子、离子、分子等质点在空间有规则地作周期性的无限分布。这些质点的总体称为空间点阵，点阵中的质点所在的位置称

为结点。

通过点阵中的结点,可以作许多平行的直线族和平行的晶面族。这样,点阵就成为一些网格,称为晶格,如图 2-8 所示。

晶格的具体形式是多种多样的,但是,一切晶格都有一个共同的特点,即具有周期性。我们说,晶格是原子的规则排列,这里所谓的“规则”,首先是指晶格的周期性。晶格的周期性可以看成是以完全相同的平行六面体单元堆积而成的。我们先用品格中最简单的简单立方晶格来说明这一点。简单立方晶格是由沿三个垂直方向等距离排列的结点组成的,如图 2-9 所示,它沿 X 、 Y 、 Z 三个垂直方向每隔距离 a 有一个结点。在图上可以明显看到晶格的周期性。整个晶格可以看成是由边长为 a 的小立方体(即平行六面体单元)堆砌而成的,晶格的这种基本特征,就是整个晶格是由立方单元沿着 X 、 Y 、 Z 按照“周期” a 的不断重复。这种周期重复的六面体单元称为晶胞。图 2-9 右边的小立方单元就是一个简单立方晶格的晶胞。一个晶格中虽然有千千万万的结点,但是,其结构只是晶胞的不断重复,所以,讨论晶格问题时往往可以取其晶胞作为代表。

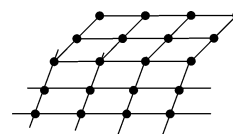


图 2-8 晶体的晶格

晶格的晶胞可以用其平行六面体的三边之长 a 、 b 、 c 及交角 α 、 β 、 γ 来表示。我们将这三个矢量称为基本矢量,简称基矢,如图 2-10 所示。基矢的大小可以彼此相等,也可以互不相等,它们之间可以互相正交(垂直),也可以互不正交。在结晶学中,晶胞是按对称性和周期性的特点来选取的,基矢在晶轴方向,晶轴上的周期就是基矢的大小,称为晶格常数,一般用 a 表示。

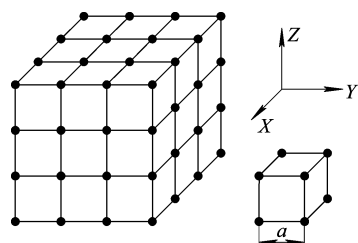


图 2-9 简单立方晶格

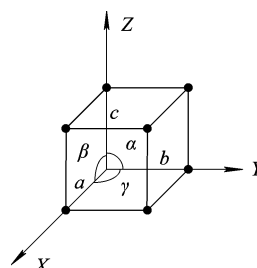


图 2-10 晶格对称轴和夹角

从晶胞的角度看,由无数个晶胞互相平行紧密地结合成的晶体叫做单晶体,由无数个小单晶作无规则排列组成的晶体称为多晶体。

3. 立方晶系

根据边长及其交角的不同,晶格的晶胞有 7 种不同的形状。按此可以把晶体分为 7 类,称为 7 个晶系。这 7 个晶系的名称为立方晶系、六方晶系、四方晶系、三方晶系、单斜晶系、三斜晶系、正交晶系。我们主要介绍立方晶系(见图 2-11)。

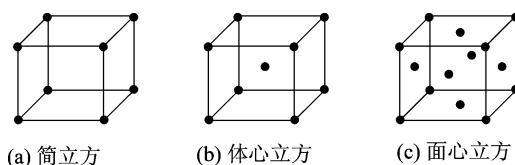


图 2-11 立方晶系图

立方晶系的三个基本矢量长度相等，并且互相正交。即 $a=b=c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

在立方晶系中又有简立方晶系、体心立方晶系和面心立方晶系之分。

1) 简立方晶系

原子在立方体的顶角上，晶胞的其它部分没有原子，这样的晶胞自然也是最小的重复单元，每个原子为 8 个晶胞所共有，它对一个晶胞的贡献只有 1/8，而每个晶胞有 8 个原子在其顶点，所以这 8 个原子对一个晶胞的贡献恰好是一个原子，晶胞的体积也是一个原子所“占”有的体积，如图 2-11(a)所示。

2) 体心立方晶系

原子除占有 8 个顶角外，还有一个在立方体的中心，故称体心。显然，体心立方的晶胞只有两个原子，如图 2-11(b)所示。

初看起来，顶角和体心上的原子周围情况似乎不同，实际上从整个空间的晶格来看，完全可以把晶胞的顶点取在另一晶胞的体心上，这样，心就变成角，角也就变成心。所以，在顶角和体心上原子周围的情况仍是一样的。

事实上可以把体心立方看成是由简立方套构而成的。它们的顶点取在相邻立方空间对角线的 1/2 处，如图 2-12 所示。

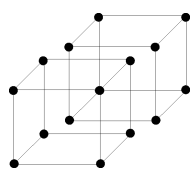


图 2-12 简立方套构成体心立方

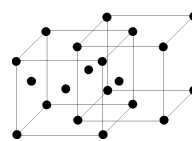


图 2-13 简立方套构成面心立方

3) 面心立方晶系

除顶角上有原子外，立方体的 6 个面的中心还有 6 个原子，故称面心立方。同体立方的体心讨论相同，面心的原子和顶角的原子周围的情况实际上是一样的。面心立方实际是由简立方套构成的，如图 2-13 所示。面心立方每个面为两相邻的晶胞公有，于是每个面心原子只有 1/2 是属于一个晶胞的。6 个面心原子有效地只有 3 个是属于这个晶胞的，因此，每个面心立方晶胞具有 4 个原子。

以上讨论的简立方、体心立方和面心立方都是简单格子。还有一种晶体，由两种或者两种以上的原子组成，或者虽属于同一种原子组成，但每个原子周围的情况不一样，如氯化钠和金刚石结构，就是复式格子。

锗、硅等元素半导体属于金刚石结构，砷化镓等化合物半导体属于闪锌矿结构。两者在几何结构上是相同的，所不同的是金刚石结构由同一种原子组成，闪锌矿结构是由两种不同的原子组成的。

2.1.4 晶向和晶面的表示方法

晶体的一个基本特点是各向异性，即沿晶格的不同方向具有不同的性质。下面介绍怎样区别标志晶格中的不同方向。

晶格中的结点在各个不同方向，都是严格按照平行直线排列的。图 2-14 所示是一个平

面图，它形象地描绘了规则排列的结点沿两个不同方面都是按平行直线成行排列的。这些平行的直线把所有的结点包括无遗。在一个平面中，相邻直线之间的距离相等。此外，通过每一结点可以有无限多族的平行直线。当然，晶格中的结点并不是在一个平面上，而是规则地排列在立体空间中，它们在空间沿不同方向就是利用晶向来区分的，而每一个晶向是用写在方括号内的一组数目，如 $[111]$ ， $[110]$ ， $[100]$ ， $\cdots$ 来标志的。标志晶向的这组数目称为晶向指数。

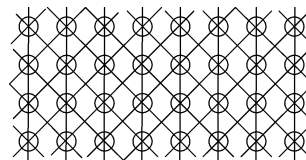


图 2-14 结点的规则排列

下面，我们以立方晶体为例说明如何确定晶向指数的问题。

确定晶向指数先要根据晶格结构规定一个坐标系。对于立方晶格，规定坐标平行于立方的三个边，三个轴构成一个直角坐标系，如图 2-15 所示。有了坐标系，空间任何一个点，如图中 P 点，都可以用 (XYZ) 三个坐标来确定其位置。立方晶格中的晶向如图 2-16 所示。

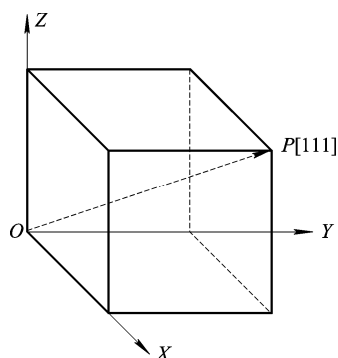


图 2-15 直角坐标系

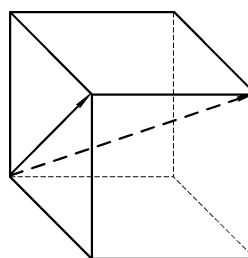


图 2-16 立方晶格中的几个晶向

在图 2-17 中， OA 、 OB 、 OC 表示立方晶胞的三个晶向。为了确定它们的晶向指数，随意选取晶体中任意一个结点作为坐标原点 O ，选取从原点出发三个互相垂直的晶轴为 X 、 Y 、 Z 轴。从原点 O 出发沿 X 轴晶向至第一个结点 A ，它在 X 轴上的投影为 a ，所以， A 的坐标为 $X=a$ ， $Y=0$ ， $Z=0$ ，分别除以 a ，就得到 $\overrightarrow{OA}$ 这个晶向的晶向指数 $[100]$ 。图 2-17 中， $\overrightarrow{OC}$ 是晶胞底面的对角线，它在 X 、 Y 、 Z 轴上的投影分别为 $X=a$ ， $Y=a$ ， $Z=0$ ，分别除以 a 得到 $\overrightarrow{OC}$ 的晶向指数为 $[110]$ 。图 2-17 中， $\overrightarrow{OB}$ 是一条体对角线，它在 X 、 Y 、 Z 轴上的投影分别为 $X=a$ ， $Y=a$ ， $Z=a$ 。分别除以 a 得到 $\overrightarrow{OB}$ 的晶向指数为 $[111]$ 。

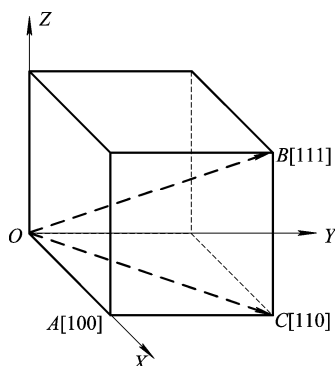


图 2-17 立方晶胞

根据坐标系的选定方法不同,晶向指数的表示方法也有正有负。例如我们选择图 2-18(a)所示的直角坐标系, $\overrightarrow{OA}$ 的晶向指数可以表示成 $[111]$,但是,假设选择图 2-18(b)所示的直角坐标系,很容易看出, $\overrightarrow{OA}$ 在 X 、 Y 、 Z 轴上的投影,分别为 $X=a$, $Y=-a$, $Z=a$, 分别除以 a , 则 $\overrightarrow{OA}$ 的晶向指数为 $[1\bar{1}1]$ 。其中 $\bar{1}$ 就是 -1 , 这是习惯表示方法。

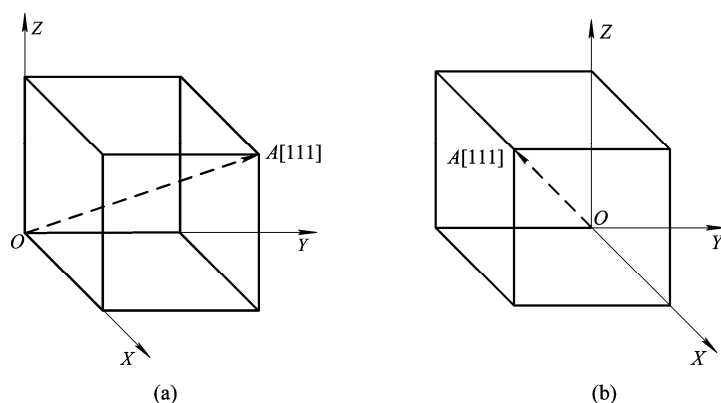


图 2-18 晶向指数的正负

由上面的讨论可知, X 、 Y 、 Z 三个轴都代表立方边的方向, 每个轴又可区分正、负两个方向, 所以, 立方边一共有 6 个不同的晶向, 如图 2-19 所示。由于晶格的对称性, 这 6 个晶向并没有什么区别。晶体在这些方向上的性质是完全相同的, 统称这样等效的晶向时, 习惯的标志方法是用尖括号取代方括号, 写成 $\langle 100 \rangle$ 。

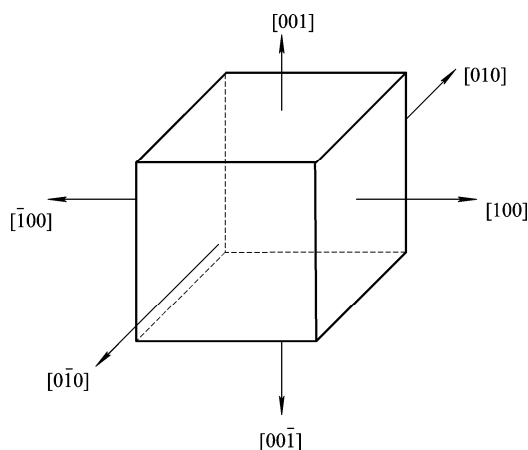


图 2-19 立方边的 6 个晶向

沿立方体对角线的晶向共有 8 个, 如图 2-20 (a)所示。它们显然是等效的, 统称这样的晶向时, 写成 $\langle 111 \rangle$ 。

面对角线的晶向共有 12 个, 如图 2-20 (b)所示。统称面对角线的晶向时, 写成 $\langle 110 \rangle$ 。

晶格中的结点不仅按照平行直线排列成行, 而且还排列成一层层平行平面, 这种由结点组成的平面称为晶面, 如图 2-21 所示。