

# 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

# 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

- 5.1 典型半导体材料晶体结构类型
- 5.2 半导体材料晶体结构与性能
- 5.3 电子材料中其他几种典型晶体结构
- 5.4 固溶体晶体结构
- 5.5 液晶的结构及特征
- 5.6 纳米晶体的结构及特征

半导体的发现实际上可以追溯到很久以前，1833年，英国巴拉迪最先发现硫化银的电阻随着温度的变化情况不同于一般金属，一般情况下，金属的电阻随温度升高而增加，但巴拉迪发现硫化银材料的电阻是随着温度的上升而降低。这是半导体现象的首次发现。不久，1839年法国的贝克莱尔发现半导体和电解质接触形成的结，在光照下会产生一个电压，这就是后来人们熟知的光生伏特效应，这是被发现的半导体的第二个特征。

1873年，英国的史密斯发现硒晶体材料在光照下电导增加的光电导效应，这是半导体又一个特有的性质。半导体的这四个效应，(jianxia霍尔效应的余绩——四个伴生效应的发)

虽在1880年以前就先后被发现了，但半导体这个名词大概到1911年才被考尼白格和维斯首次使用。而总结出半导体的这四个特性一直到1947年12月才由贝尔实验室完成。在1874年，德国的布劳恩观察到某些硫化物的电导与所加电场的方向有关，即它的导电有方向性，在它两端加一个正向电压，它是导通的；如果把电压极性反过来，它就不导电，这就是半导体的整流效应，也是半导体所特有的第三种特性。同年，舒斯特又发现了铜与氧化铜的整流效应。

# 5.1 典型半导体材料晶体结构类型

## 第一代：单质半导体(元素半导体)

锗(Ge)、硅(Si)、硒(Se)、硼(B)...

## 第二代：化合物半导体

砷化镓(GaAs)、锑化铟 (InSb) ;

三元化合物半导体, 如: GaAsAl、GaAsP;

一些固溶体半导体, 如: Ge-Si、GaAs-GaP;

玻璃半导体(又称非晶态半导体) , 如: 非晶硅、玻璃态氧化物半导体;

有机半导体, 如: 酞菁、酞菁铜、聚丙烯睛等。

## 第三代：宽禁带半导体

氧化锌(ZnO)、碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)、金刚石、氮化铝(AlN) 为代表的宽禁带半导体材料 ( $E_g > 2.2\text{eV}$ ) 。

## 5.1 典型半导体材料晶体结构类型

目前使用的晶态半导体主要是Ge、Si 以及Ⅲ - V、Ⅱ - VI 族化合物，它们的晶体结构主要是金刚石型及闪锌矿型，个别有纤锌矿型及氯化钠型。

晶体结构	晶系	点群	主要半导体材料
金刚石型	立方	$O_h - m3m$	C、Si、Ge、灰Sn
闪锌矿型 (立方ZnS型)	立方	$Td - \bar{4}, 3m$	BP、AlP、GaP、InP、BAs、AlAs、GaAs、InAs、AlSb、GaSb、InSb、 <b>BN*</b> 、 <b>ZnS*</b> 、ZnSe、ZnTe、CdTe、HgSe、HgTe、 <b>SiC</b>
纤锌矿型 (六方ZnS型)	六方	$C_{6v} - 6mm$	<b>BN*</b> 、 <b>ZnS*</b> 、CdS、CdSe、ZnO、AlN、GaN、InN
氯化钠型	立方	$O_h - m3m$	PbS、PbSe、PbTe、GdO(钷)

\*具有两种结构类型

## 5.1.1 金刚石型结构

Si 核外电子数 14

电子排布式  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Ge 核外电子数 32

电子排布式子  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

在Si原子与Si原子、Ge原子与Ge原子相互作用构成Si、Ge晶体时，由于每个原子核对其外层电子都有较强的吸引力，且是同一种原子相互作用，因此原子之间将选择共价键方式结合。

非极性共价键

## 5.1.1 金刚石型结构

Si 核外电子数 14

电子排布式  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Ge 核外电子数 32

电子排布式  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

在Si原子与Si原子，Ge原子与Ge原子相互作用构成Si、Ge晶体时，由于每个原子核对其外层电子都有较强的吸引力，又是同一种原子相互作用，因此原子之间将选择**共价键**方式结合。

为了形成具有八个外层电子的稳定结构，必然趋于与邻近的四个原子形成四个共价键，由杂化理论可知，一个s轨道和三个p轨道杂化，结果产生四个等同的 $sp^3$ 轨道，电子云的方向刚好指向以原子核为中心的正四面体的四个顶角，四个键在空间处于均衡，每两个键的夹角都是 $109^\circ 28'$ 。如图5.11所示。

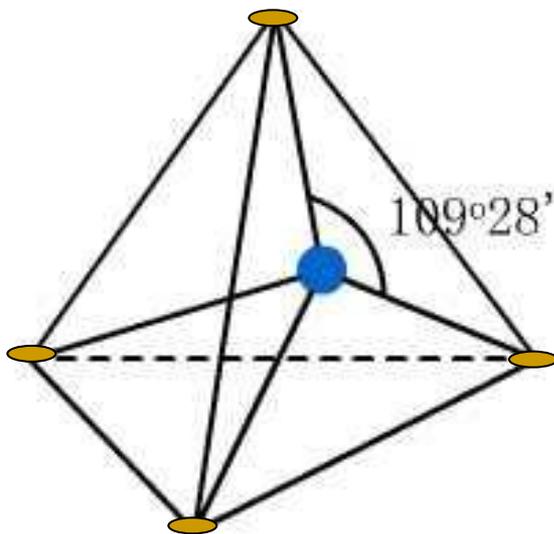


图5.11  $sp^3$ 杂化轨道

每个原子都按此正四面体键，彼此以共价键结合在一起，便形成如图5.1.2和图5.1.3所示的三维空间规则排列结构—金刚石性结构。

金刚石型结构的晶体具有 $O_h$ 群的高度对称性 !!!

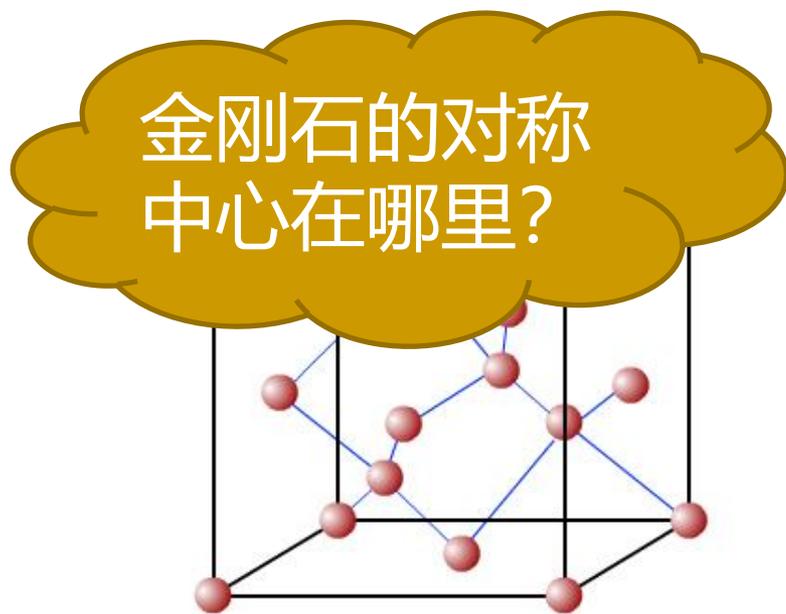


图5. 1. 3 金刚石型结构晶胞

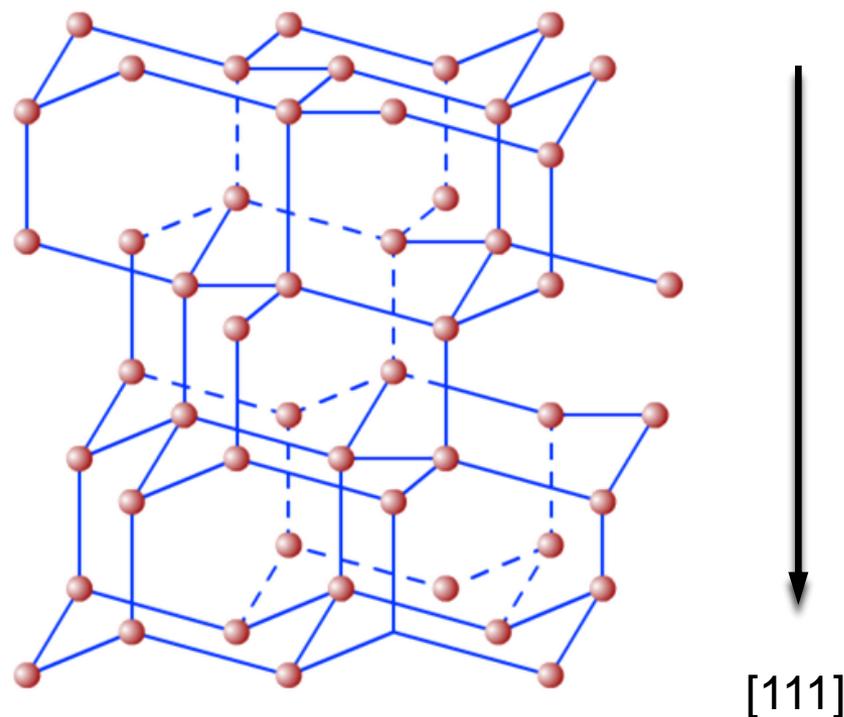


图5. 1. 2 金刚石型结构原子连接方式

## 5.1.2 闪锌矿结构

化合物半导体 GaAs、InSb、GaP等都属于闪锌矿结构，以GaAs为例介绍其结构特点。

Ga 的原子序数 31

核外电子排布式  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

As 的原子序数 33

核外电子排布式  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Ga 的电负性  $x = 1.6$       As的电负性  $x = 2.0$

$\Delta x = 0.4 < 1.5$       形成共价键 (极性共价键)

**在GaAs形成共价键的过程中，与Si、Ge的结构相似，也发生 $sp^3$ 杂化，所不同的是每个As原子周围有4个Ga原子，每个Ga原子周围有4个As原子。如果不考虑原子的种类，单从骨架上看GaAs与Si的结构十分相似。**

## 闪锌矿结构与金刚石结构的区别：

- (1) 有一定的离子键成分，公用电子对不是位于Ga、As原子中间，而是偏向As原子一边。
- (2) 比金刚石的对称性低，是由于缺少一个对称中心而引起的，属于Td群。

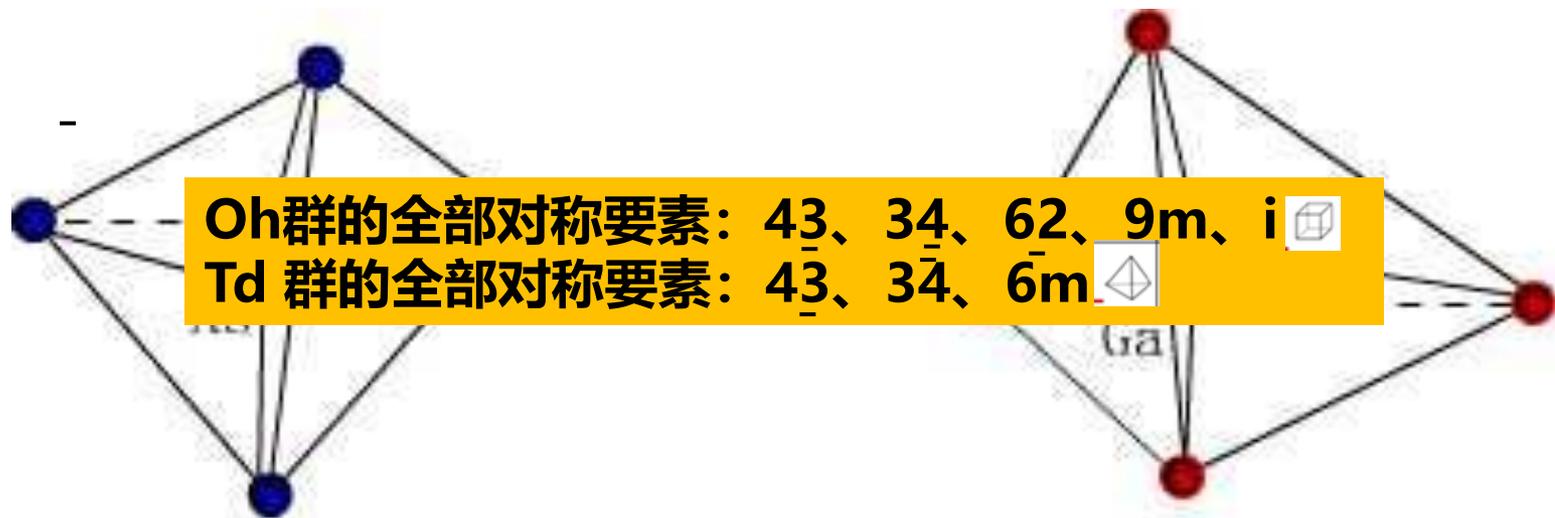


图5.1.4 As和Ga原子的近邻原子排布情况

## 5.1.3 纤锌矿和氯化钠结构

离子键没有方向性和饱和性，在极性共价键中存在的离子键成分不仅在直接成键的原子之间产生作用，而在次近邻的原子之间也将产生一定的作用，使正负电荷不同的原子倾向靠近，并导致晶型变化。

闪锌矿(立方ZnS)与纤锌矿(六方ZnS)结构的区别：

**共同点**—每个原子均处于异种原子构成的正四面体的中心，配位数4。

**不同点**—闪锌矿结构中的次近邻的A层和B层是上下彼此错开 $60^\circ$ 的，纤锌矿结构中则是上下相对的。

后者对提高离子键成分的相互作用有利！！

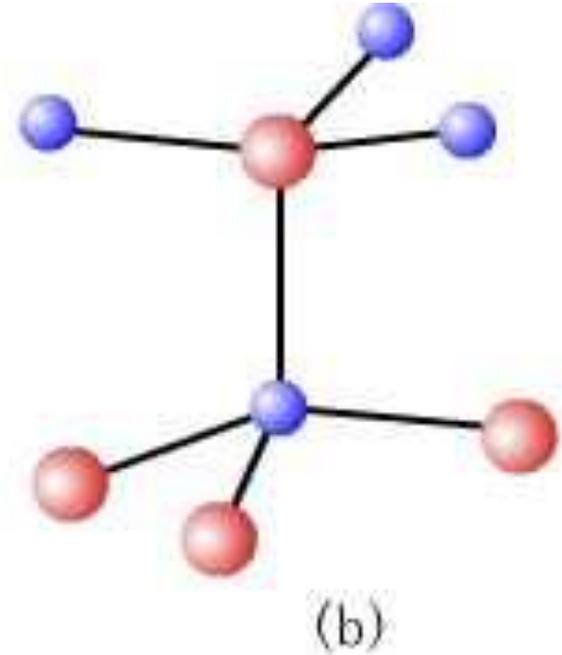
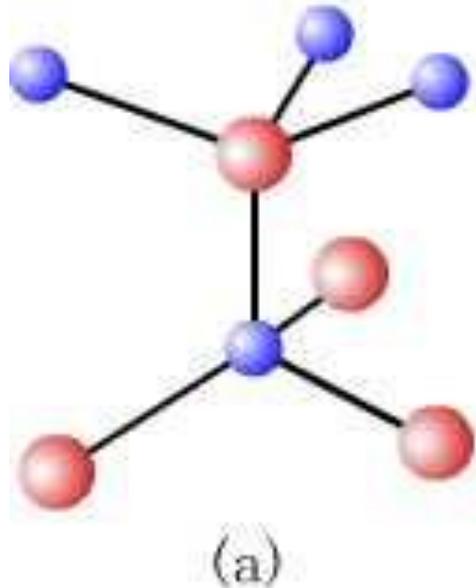


图5.1.8 纤锌矿型结构 (a) 和闪锌矿型结构 (b) 的区别

请同学们实习课上认真观察模型

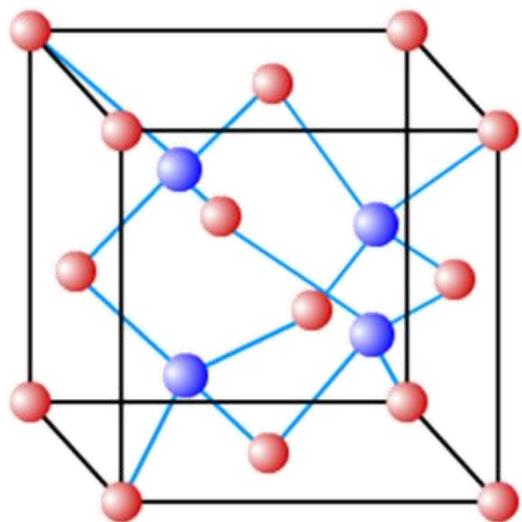


图5.1.6 闪锌矿型结构晶胞

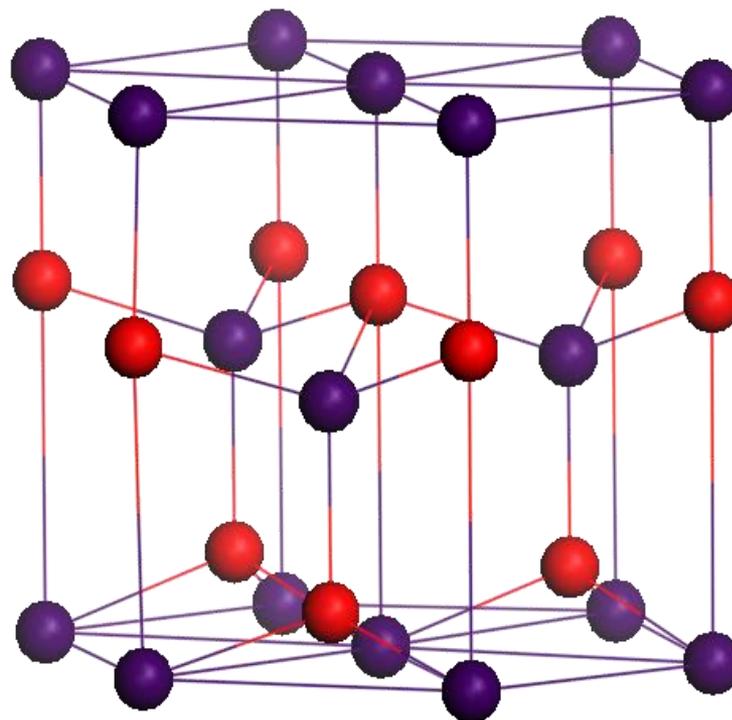
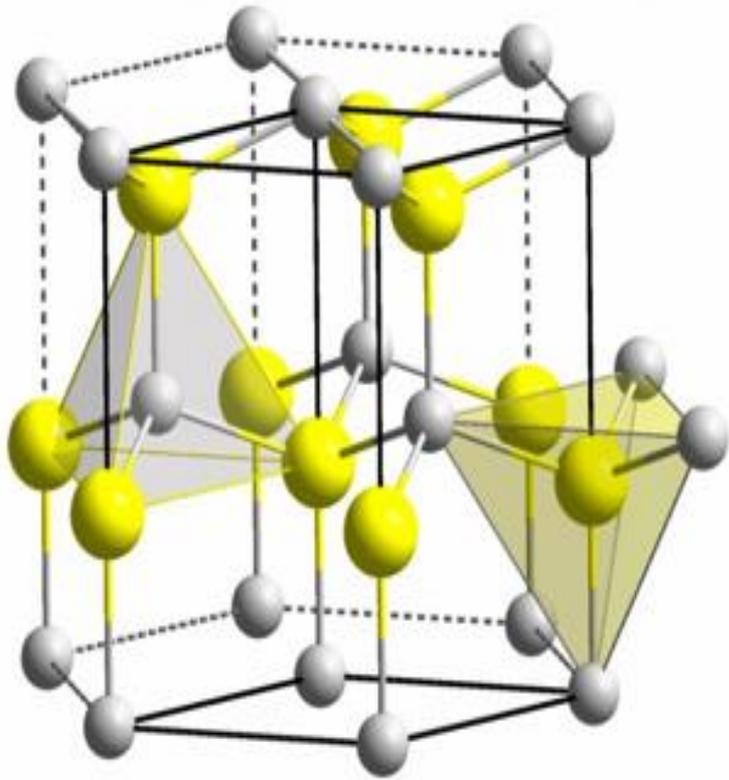


图 5.1.7 纤锌矿结构



## 纤锌矿结构

(wurtzite structure)

## 六方硫化锌结构

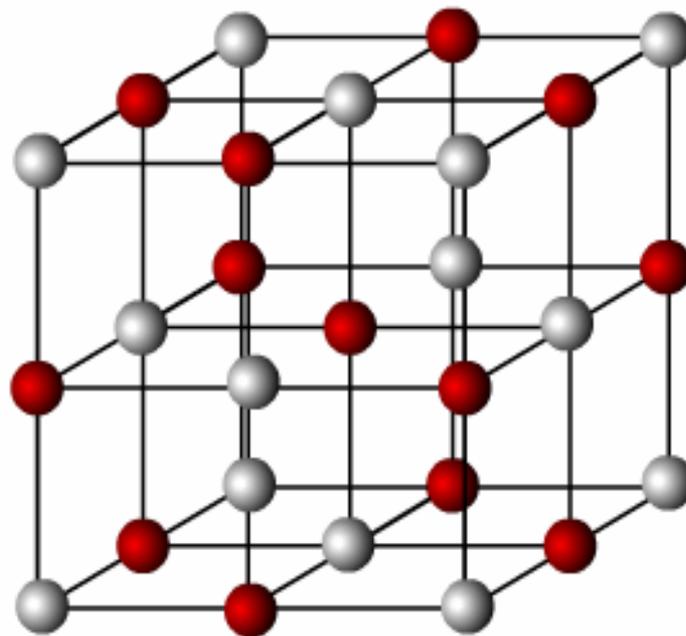
(hexagonal structure)

S原子作六方密堆积，Zn原子填充在四面体的空隙，Zn、S原子的以共价键相结合，配位数均为4。

请思考：布拉菲格子？ 几套等同点系？ 结构基元？

由于离子键没有饱和性和方向性的限制，正、负离子倾向于以尽可能多的配位数相互结合。对于离子键成分更大的II-VI族化合物，如PbS、PbSe等都以NaCl型结构存在。

NaCl型结构的异号离子配位数为6，属立方晶系 $O_h$ 点群。



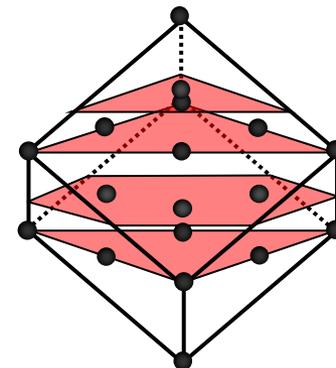
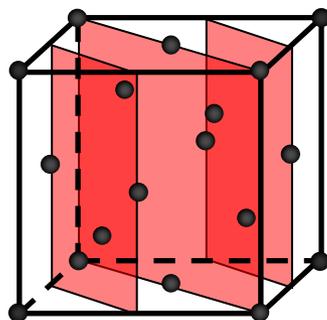
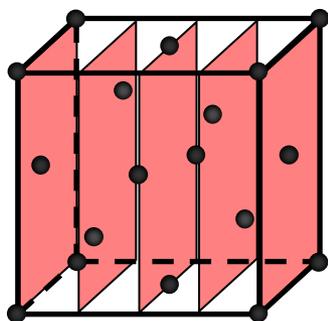
NaCl 结构

## 5.2 半导体材料晶体结构与性能的关系

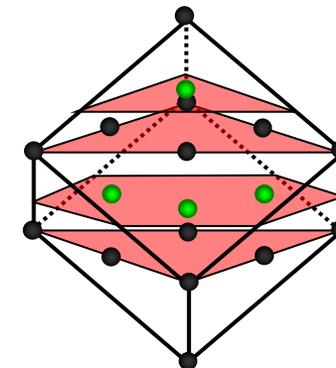
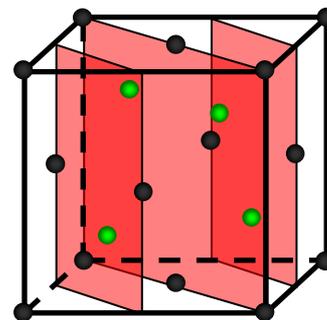
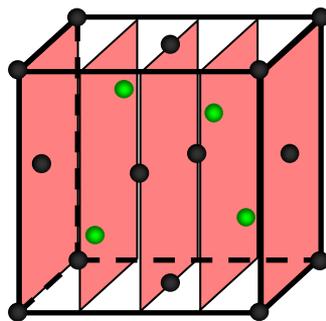
### 5.2.1 金刚石型和闪锌矿型结构的一些重要参数(各向异性)

金刚石结构与闪锌矿结构的常用晶面, (约简的晶面指数)

金刚石  
结构



闪锌矿  
结构



(100)

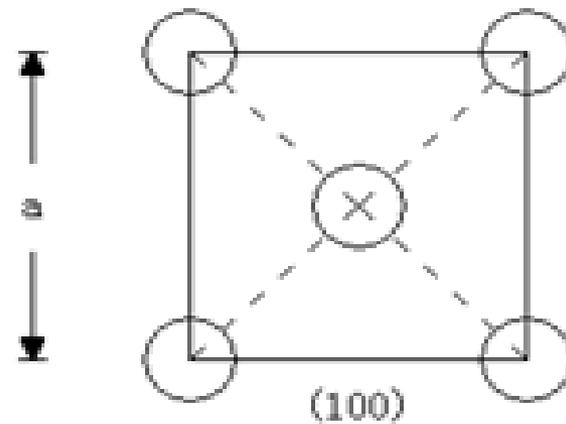
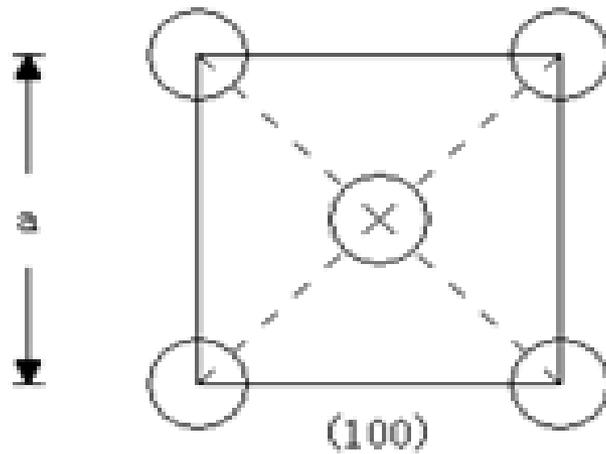
(110)

(111)和复合(111)

# (1)原子面密度

金刚石型结构和闪锌矿型结构虽然原子的分布方式相同，但原子种类上有差异。

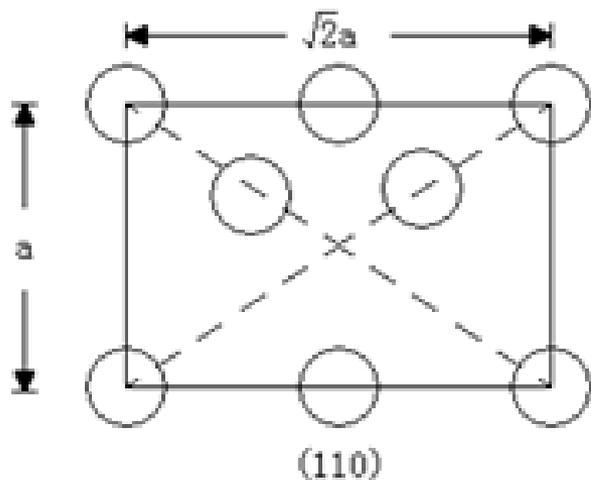
金刚石上的各晶面上仅包含有一种原子，而闪锌矿的 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 面结构中虽然是由同种原子组成的，但他们由两种原子交替排布的，GaAs的 $\{110\}$ 面是由Ga和As两种原子组成的。相互靠近的两层(111)面由于内部键的密度大，结合的比较牢固。因此，常把他当成一个原子面加以考虑，称为**复合的(111)面**。



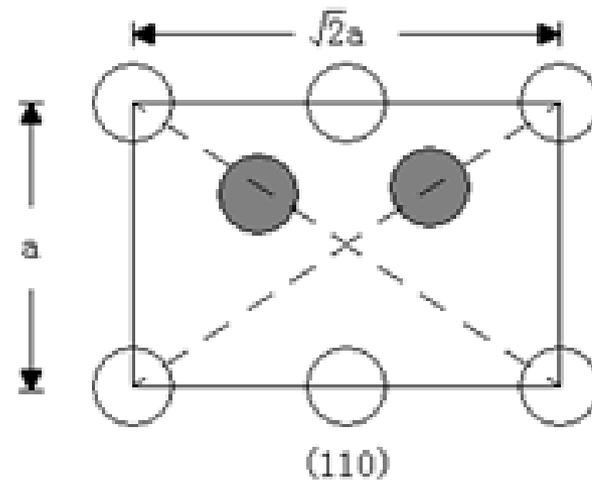
**金刚石型**

**闪锌矿型**

$$N_{(100)} = \frac{(1 + \frac{1}{4} \times 4)}{a^2} = \frac{2}{a^2}$$



辛



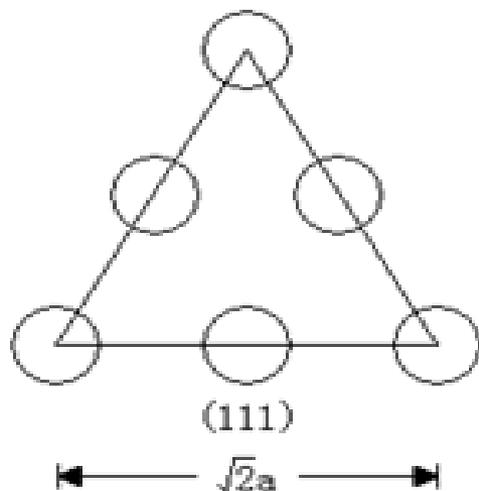
## 金刚石型

## 闪锌矿型

原子数： $2 + \frac{1}{2} \times 2 + \frac{1}{4} \times 4 = 4$

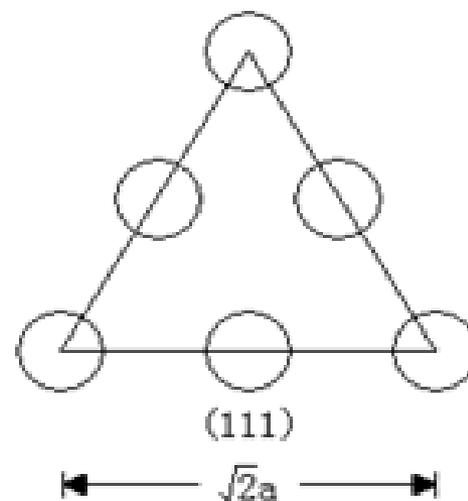
面积： $\sqrt{2}a \times a = \sqrt{2}a^2$

$$N_{(110)} = \frac{2\sqrt{2}}{a^2} = \frac{2.8}{a^2}$$



**金刚石型**

图中(111)面的面积 =  $\frac{\sqrt{3}}{4}(\sqrt{2}a)^2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2$



**闪锌矿型**

$$N_{(111)} = \frac{(3 \times \frac{1}{2} + 3 \times \frac{1}{6})}{\frac{\sqrt{3}}{2}a^2} = \frac{2.3}{a^2}$$

$$N_{(111)\text{复合}} = 2 N_{(111)} = \frac{4.6}{a^2}$$

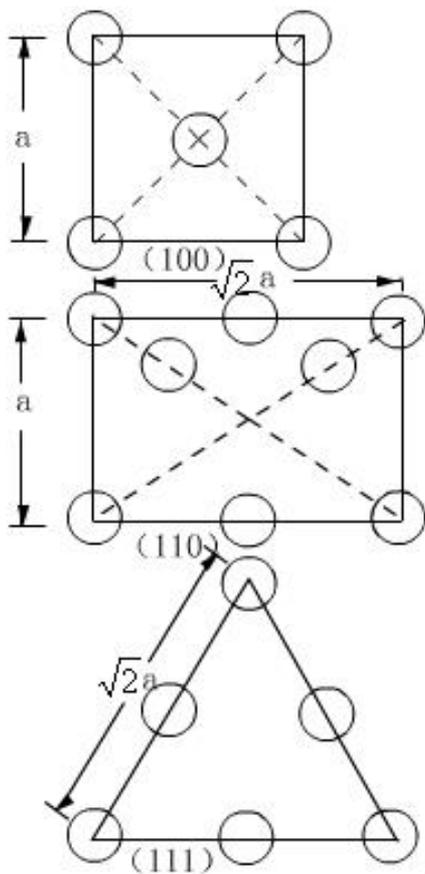


图5. 2. 1

### 金刚石型

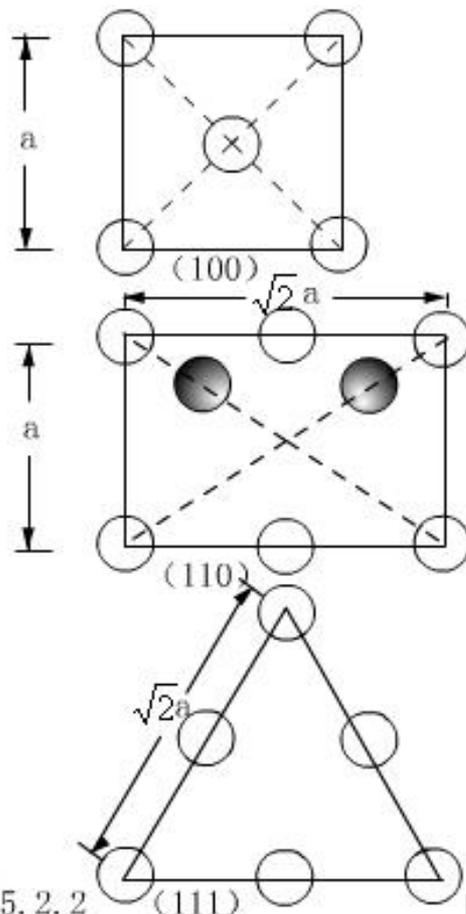


图5. 2. 2

### 闪锌矿型

$$N_{(100)} = \left(1 + \frac{1}{4} \times 4\right) / a^2 = 2/a^2$$

$$N_{(110)} = 2\sqrt{2}/a^2 = 2.8/a^2$$

$$N_{(111)} = \left(3 \times \frac{1}{2} + 3 \times \frac{1}{6}\right) / \frac{\sqrt{3}}{2}a^2 = 2.3/a^2$$

$$N_{(111)\text{复合}} = 2N_{(111)} = 4.6/a^2$$

无内容

面的  
1/3

## (2)晶面间的价键密度

——单位面积上指向相邻晶面的价键数

在(100)面上每个原子的4个共价键有两个键向着面内，有两个向着面外，

$$P_{(100)} = 2N_{(100)} = 4/a^2$$

在(110)面上每个原子的两个价键与面内的原子结合了，其余两个价键分别贡献给相互邻近的(110)面，对于一个(110)面来说，每个原子有效贡献一个价键

$$P_{(110)} = N_{(110)} = 2.8/a^2$$

在(111)面上，每个原子的四个价键中有三个贡献给近邻的(111)面形成稳定的复合晶面，有一个贡献给稍远距离的(111)面，因此：

$$P(111) = 3N(111) = 6.9/a^2$$

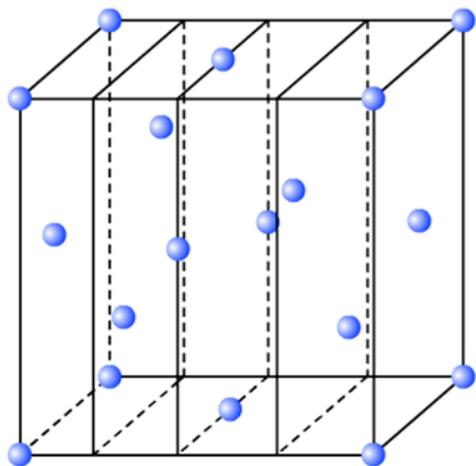
$$P(111)' = N(111) = 2.3/a^2$$

$$P(111)_{\text{复合}} = N(111) = 2.3/a^2$$

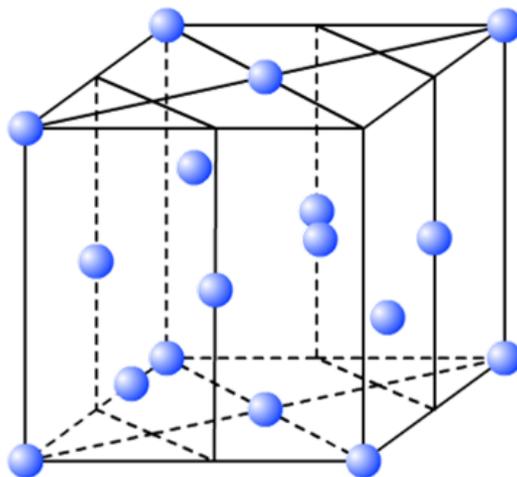
对于闪锌矿型的晶体，其价键密度的分布情况与金刚石型晶体一样。只是原子种类有所差异，故带来其性质上的一些差异。

**进一步理解复合(111)面的概念！！**

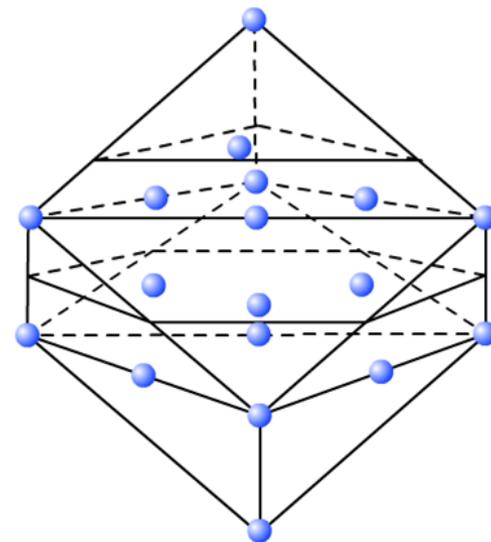
### (3)晶面间距



(100)  
(111)



(110)



	简立方	面心立方	金刚石
(100)面	$a$	$1/2a$	$1/4a$
(110)面	$(\sqrt{2}/2)a$	$(\sqrt{2}/4)a$	$(\sqrt{2}/4)a$
(111)面	$\frac{\sqrt{3}}{3}a$	$\frac{\sqrt{3}}{3}a$	$\frac{1}{4}\sqrt{3}a = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.43a$ 距离较远 $\frac{1}{3}\sqrt{3}a - \frac{1}{4}\sqrt{3}a = \frac{1}{12}\sqrt{3}a = 0.14a$ 距离较近

## 5.2.1 金刚石型和闪锌矿型结构的一些重要参数

晶面	原子面密度	晶面间价键密度	晶面间距
{100}	$\frac{2}{a^2}$	$\frac{4}{a^2}$	$0.25a$
{110}	$\frac{2.8}{a^2}$	$\frac{2.8}{a^2}$	$0.35a$
{111}	$\frac{2.3}{a^2}$	$\frac{6.9}{a^2}$ 或 $\frac{2.3}{a^2}$	$0.14a$ 或 $0.43a$
复合{111}	$\frac{4.6}{a^2}$	$\frac{2.3}{a^2}$	$0.43a$

## 5.2.2 解理性

### 什么是晶体的解理？

晶体在受到机械力作用时，会沿着某些特定的晶面发生破裂的性质，称为**解理**，发生解理破裂的那些晶面称之为**解理面**。

解理是半导体材料的一个重要性质，在材料加工和使用过程中经常会遇到如切割、划片、磨抛及超声清洗等操作工艺，晶体材料常会发生解理破裂现象，而且晶体破裂是有规律的。

- (1) 利用它的解理面判断晶体的取向；
- (2) 利用平整、光滑、清洁的解理面做某些器件。

研究大量的晶体的解理性质以后发现，解理面总是沿着**晶体中具有低指数的晶面发生**。

金刚石结构： Ge、 Si等晶体受力后易发生破裂的晶面是**{111}面**。

闪锌矿结构： GaAs、 InSb 等晶体受力后易发生破裂的晶面是**{110}面**。

为什么？

## 为什么金刚石型和闪锌矿型结构的晶体，解理面有所不同呢？

晶体在解理时，要拉断价键，键合最薄弱的晶面间最易解理；低指数的晶面，晶面间距离大；原子面密度大，晶面本身的内聚力大，晶面间的结合力小。对于Si、Ge、金刚石型结构(111)复合面，价键密度 $P = 2.3/a^2$ ，晶面间距 $d = 0.43a$ ，原子面密度 $4.6/a^2$ ，所以解理最易在(111)面上产生。

## 金刚石型和闪锌矿型结构的一些重要参数

晶面	原子面密度	晶面间价键密度	晶面间距
{100}	$\frac{2}{a^2}$	$\frac{4}{a^2}$	$0.25a$
{110}	$\frac{2.8}{a^2}$	$\frac{2.8}{a^2}$	$0.35a$
{111}	$\frac{2.3}{a^2}$	$6.9/a^2$	$0.43a$
复合{111}	$\frac{4.6}{a^2}$	$\frac{2.3}{a^2}$	$0.43a$

对于闪锌矿结构的晶体，其键合中除了有共价键成分之外，还有离子键成分存在，因此考虑解理性质时，除考虑晶面间距、价键密度等因素外，还要**考虑静电力的存在**。

在Ⅲ - V族化合物半导体中。由于形成{111}的原子层都是Ⅲ族或V族原子。它们是交替安插的，离子键成分使V族原子带负电，Ⅲ族原子带正电，使相近的(111)面相互产生静电吸引，(111)面的结合力有所加强，不易断开。除(111)之外，价键密度最低，面间距最远的是{110}晶面。而且**{110}面是由等同的数目的Ⅲ族和V族原子所组成。面之间无静电引力，而且当相邻二层{110}沿 [211] 方向移动一定距离后，Ⅲ、V原子上下对齐，产生斥力，**所以其解理面是{110}。

## 金刚石型和闪锌矿型结构的一些重要参数

晶面	原子面密度	晶面间价键密度	晶面间距
{100}	$\frac{2}{a^2}$	$\frac{4}{a^2}$	$0.25a$
{110}	$\frac{2.8}{a^2}$	$\frac{2.8}{a^2}$	$0.35a$
{111}	$\frac{2.3}{a^2}$	$\frac{6.9}{a^2}$ 或 $\frac{2.3}{a^2}$	$0.43a$
复合{111}	$\frac{4.6}{a^2}$	$\frac{2.3}{a^2}$	$0.43a$

## 5.2.3 腐蚀特性

### 什么是腐蚀特性？

晶体在遭受化学腐蚀剂腐蚀时，通常呈现出明显的各向异性。那些低晶面指数的晶面腐蚀的速度较慢，**硅的晶体其腐蚀最慢的晶面是{111}**。

原因如下：

低晶面指数的晶面具有较大的原子面密度，晶体的内部原子间的相互结合力较强，而暴露在晶体外部的不饱和键的数目较少或较弱，具有较好的化学稳定性。

有一种观察缺陷的方法——化学腐蚀法

**{111}晶面的Si遭受腐蚀后出现三角形锥蚀坑；**

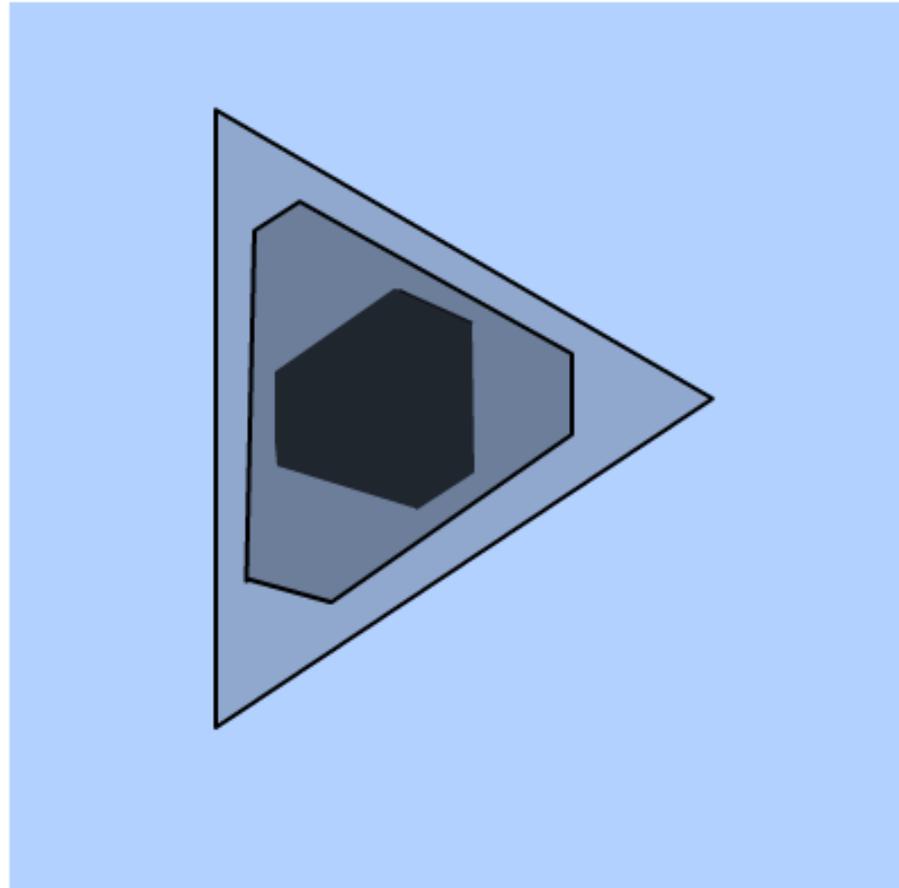
**{100}晶面的 Si遭受腐蚀后出现方形锥蚀坑；**

**{110}晶面的Si遭受腐蚀后出现长方形或菱形蚀坑。**

**为什么在有位错的晶体表面会出现具有规则形状的蚀坑呢？**

有**位错**的部分原子排列不规则产生晶格畸变，大量不饱和键，能量高，位错部位体系能量较高、不稳定、易被腐蚀，会出现腐蚀坑。腐蚀坑的侧沿是由腐蚀过程中暴露出的{111}晶面所围成。腐蚀刚开始会有许多晶面暴露出来，它们的腐蚀速度有快有慢。最终腐蚀速度慢的晶面将“吃掉”腐蚀速度快的晶面而暴露在外。

如何理解？



腐蚀速度慢的晶面将“吃掉”腐蚀速度快的晶面  
暴露在外的是腐蚀速度慢的一些晶面

晶体的各向腐蚀异性常被用来作晶体的光学定向。

当一束激光照射在带有位错蚀坑的晶体的表面时，这些暴露在蚀坑侧面的平整的 $\{111\}$ 面反射的光束也是对称配置的，用反射屏来接受这些反射光束时，通过反射光斑的对称性，可以判断晶面的取向。

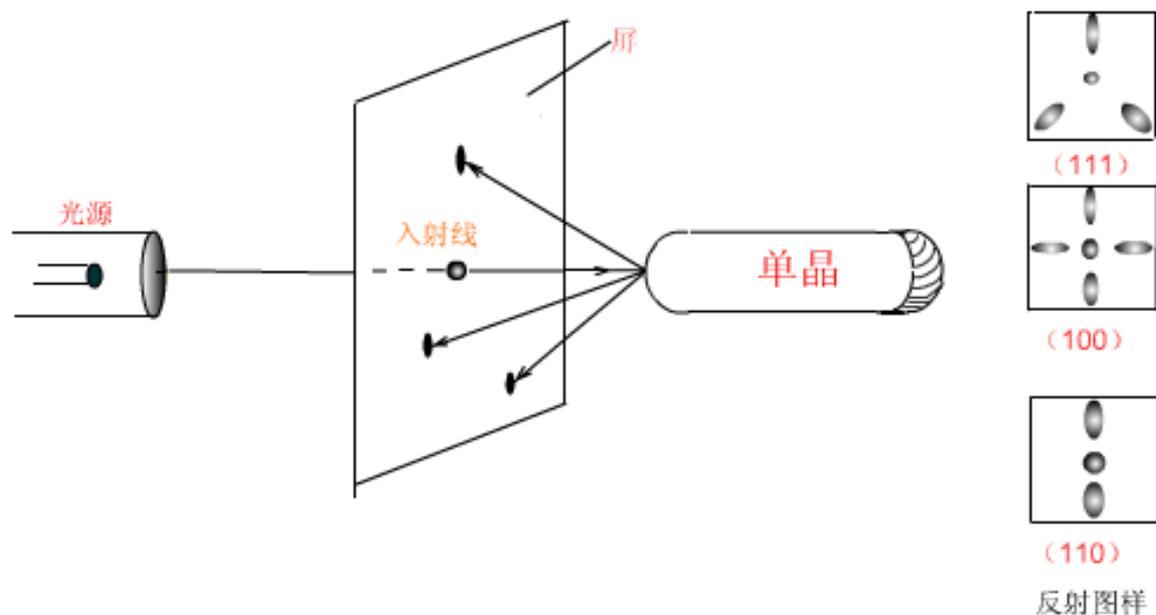


图5.2.8 晶体的光学定向

- <110>** 取向的硅单晶可以得到有**二重对称性**的反射斑点；  
**<111>** 取向的硅单晶可以得到有**三重对称性**的反射斑点；  
**<100>** 取向的硅单晶可以得到有**四重对称性**的反射斑点；  
晶体的取向发生偏离，斑点花样也会产生相应的偏移。

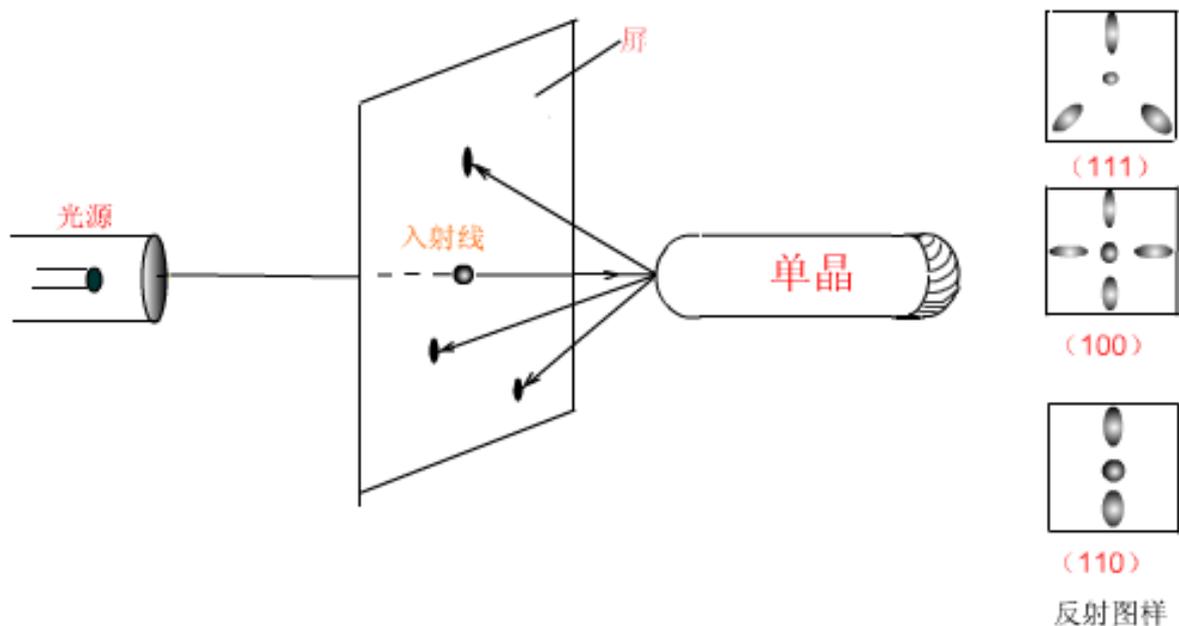


图5.2.8 晶体的光学定向

晶体的腐蚀受许多因素的影响，如腐蚀剂的种类、配比、腐蚀温度等，常见腐蚀剂的分类有：

**择优腐蚀剂** —— 对晶体的取向有敏感依赖性，用于位错腐蚀显示、光学定向晶体的微细加工等定向腐蚀工艺。

**非择优腐蚀剂** —— 对晶体的取向的依赖性较小，用于抛光晶体的腐蚀等非定向腐蚀工艺。

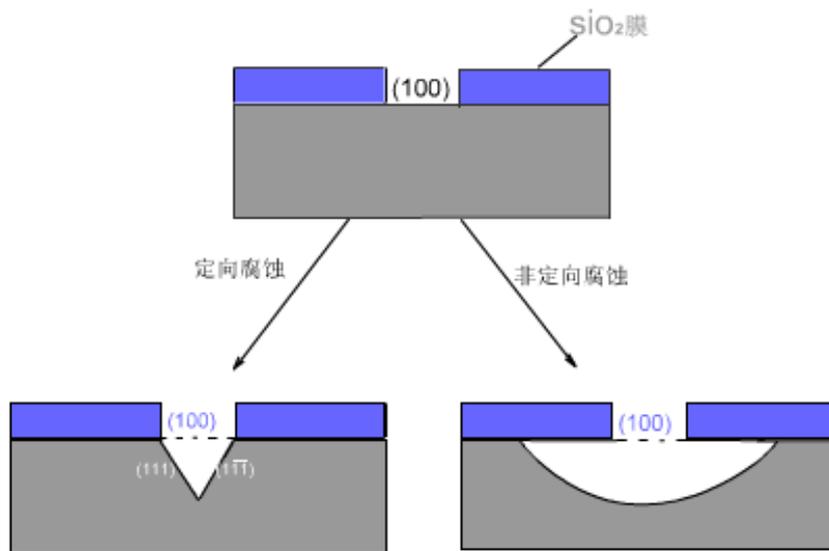


图5.2.9 定向腐蚀与非定向腐蚀

## 具有闪锌矿结构的晶体的腐蚀特性怎样？如何区分GaAs的(111)面和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ？

Si、Ge 是金刚石型结构的晶体，是由同种元素组成的晶体。(111)面和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面是完全等同的。因此，这两个面所表现的物理和化学性质也是相同的，没有差异。

对于GaAs, 属于闪锌矿型结构的晶体，在结构对称性上缺少一个对称中心。它的(111)面和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面在结构上看是不同的晶面，导致在性质上有许多差异。

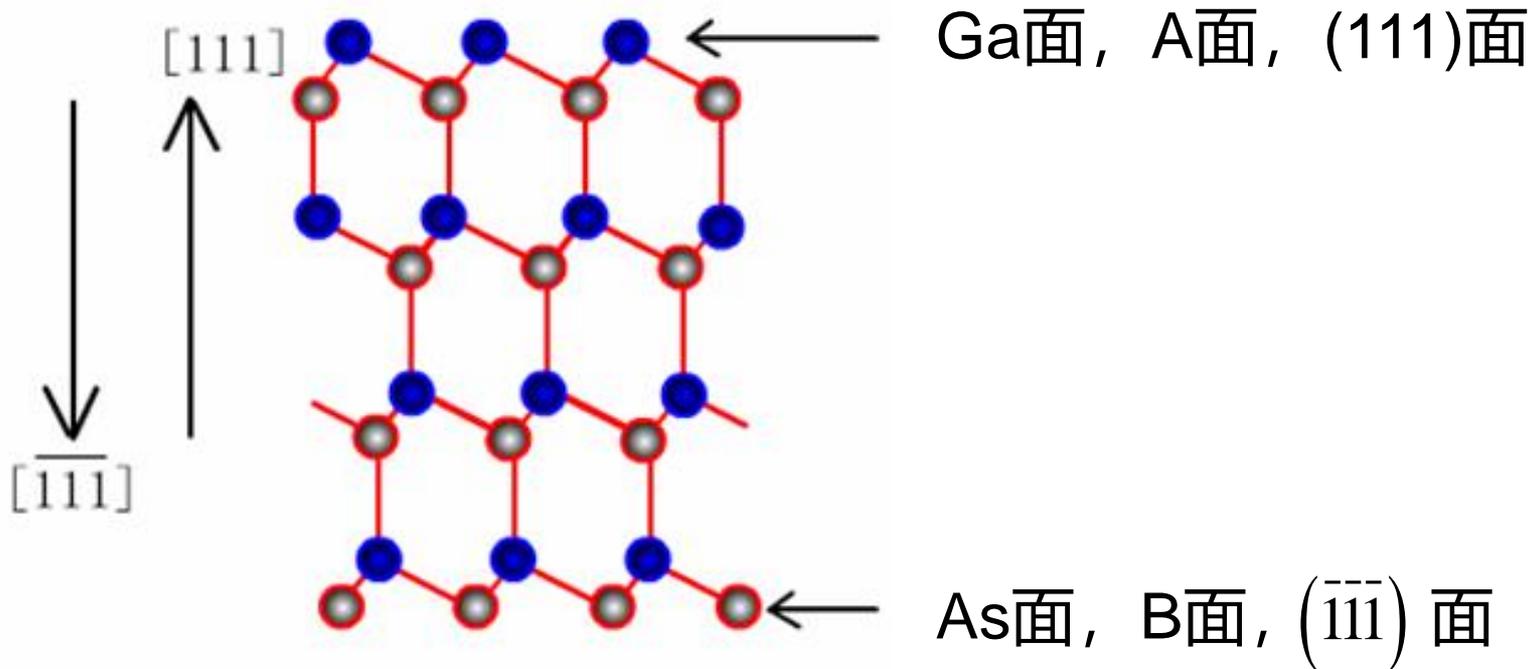


图5.2.10 GaAs晶体中的 $(111)$ 面与  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面

## 表面的As原子与晶体内部As原子不同

( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )面上, As原子的5个价电子中有3个与体内Ga结合形成共价键, 暴露在体外的键, 其轨道上还有两个未成键电子, 以电子偶 (对) 形式存在; 相反位于(111)面上的Ga原子其外层的三个价电子全部与体内的As原子形成共价键, 暴露在体外的只有一个空轨道, (111)面与( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )面表现出来的差异是由这些悬挂键引起的。

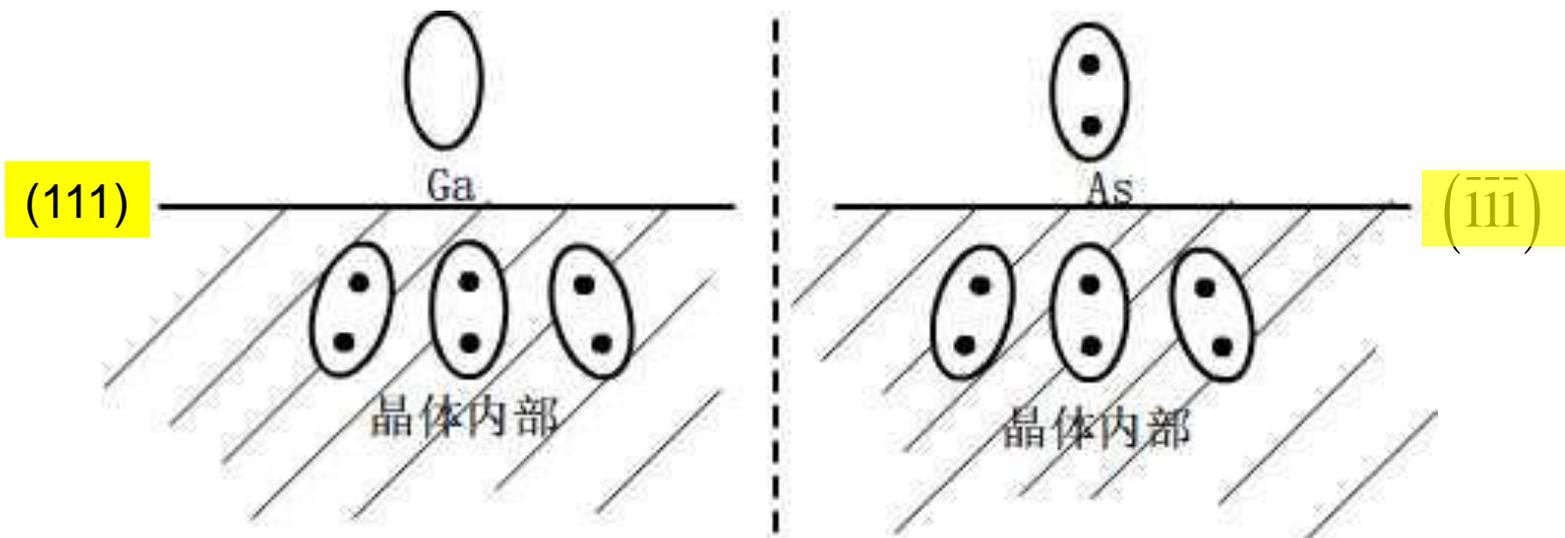


图5. 2. 11 GaAs晶体表面Ga、As原子的价电子分布

As原子面未成键的电子偶使表面具有较高的化学活性。Ga原子只有空轨道，在化学性质上比较稳定。因此，**当遭受化学腐蚀作用时， $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面(As)的腐蚀速度明显高于(111) (Ga)面的腐蚀速度。**

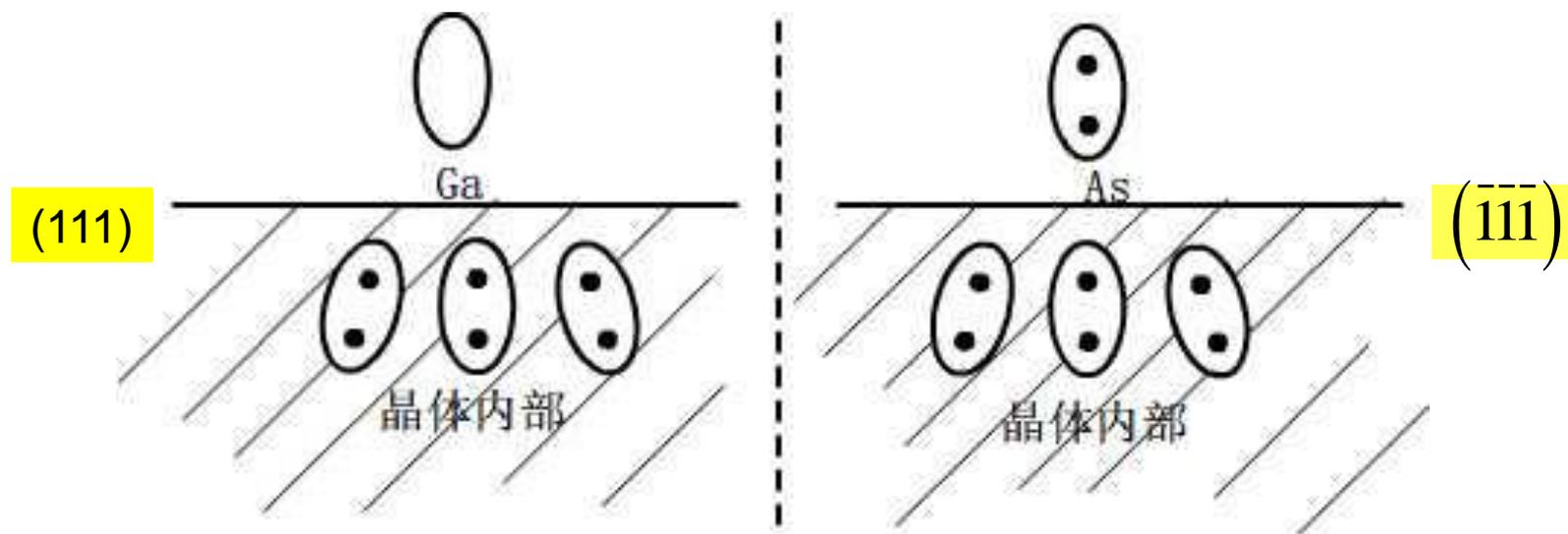


图5. 2. 11 GaAs晶体表面Ga、As原子的价电子分布

# 如何判断GaAs的表面是As面还是Ga面？

对GaAs的(111)面和( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )面的进行判断时，

- ①利用非择优腐蚀剂对晶片进行抛光处理；
- ②利用择优腐蚀剂对晶片进行腐蚀。

如果经过了一段时间，晶片仍然保持光亮的则是(111)面；如果经过了一段时间，晶片变暗变模糊，则可以判断是( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )。

利用(111)面和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的腐蚀特性上的差异，可以通过定向腐蚀技术对GaAs等III - V族化合物晶体材料进行微机械加工。

图5.2.12就是利用溴 - 甲醇定向腐蚀剂在GaAs的(100)面上加工得到的各种腐蚀沟道的剖面图。沟道的整齐的侧沿是由(111)面围成。利用产生的“倒台面”结构和“V”型沟道可以设计制造一些结构新颖的器件。

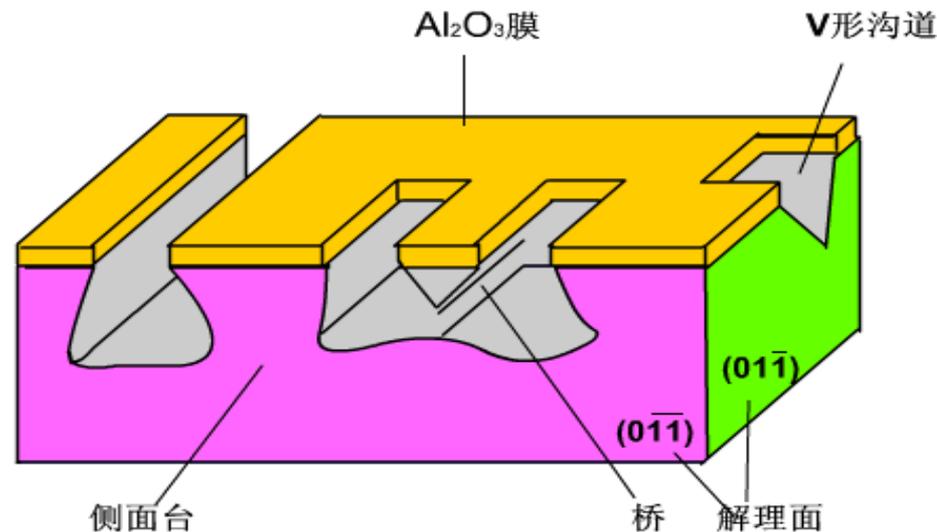
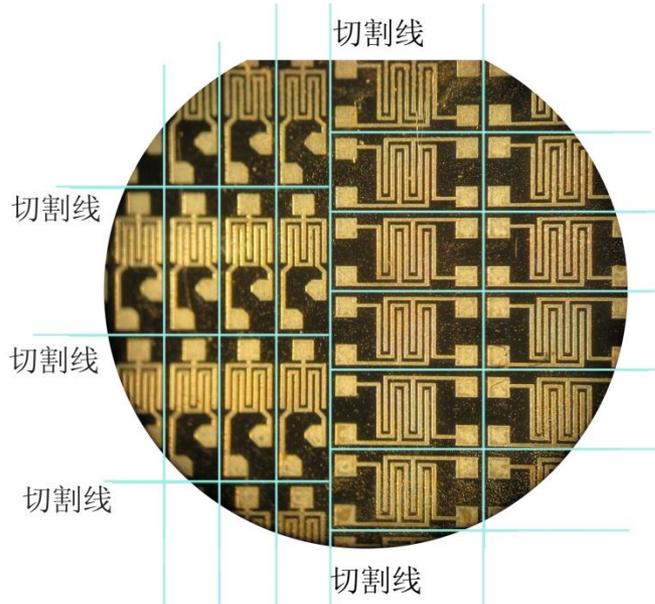
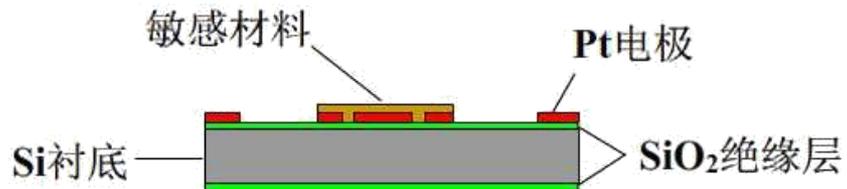


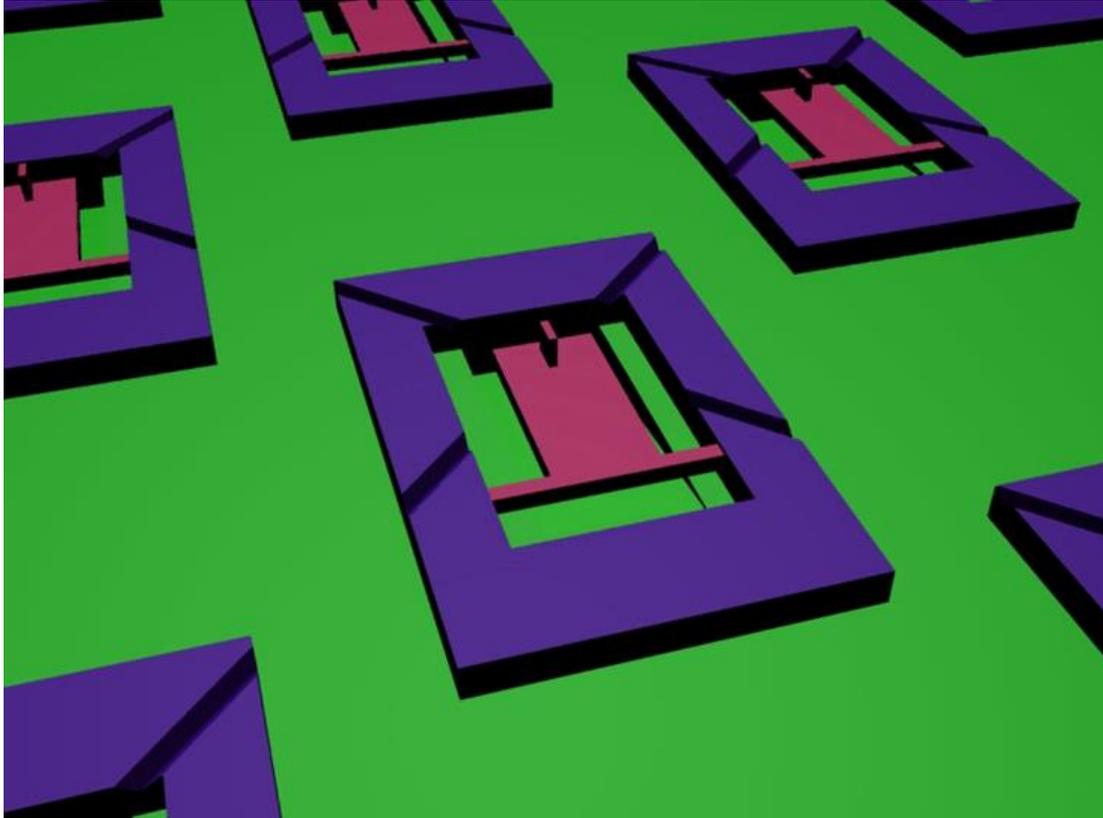
图5.2.12 腐蚀沟道的剖面图

# 晶体解理的实例1：



微结构传感器的衬底结构示意图与器件照片

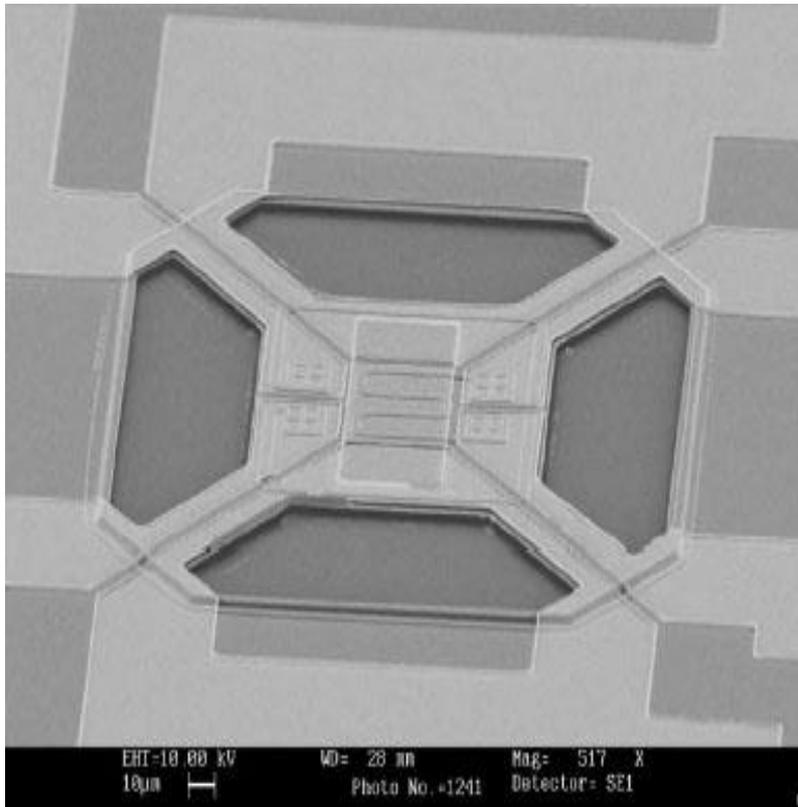
## 晶体腐蚀的实例2:



光开关器件结构示意图

# 文献报道的利用硅腐蚀工艺制作的传感器基底

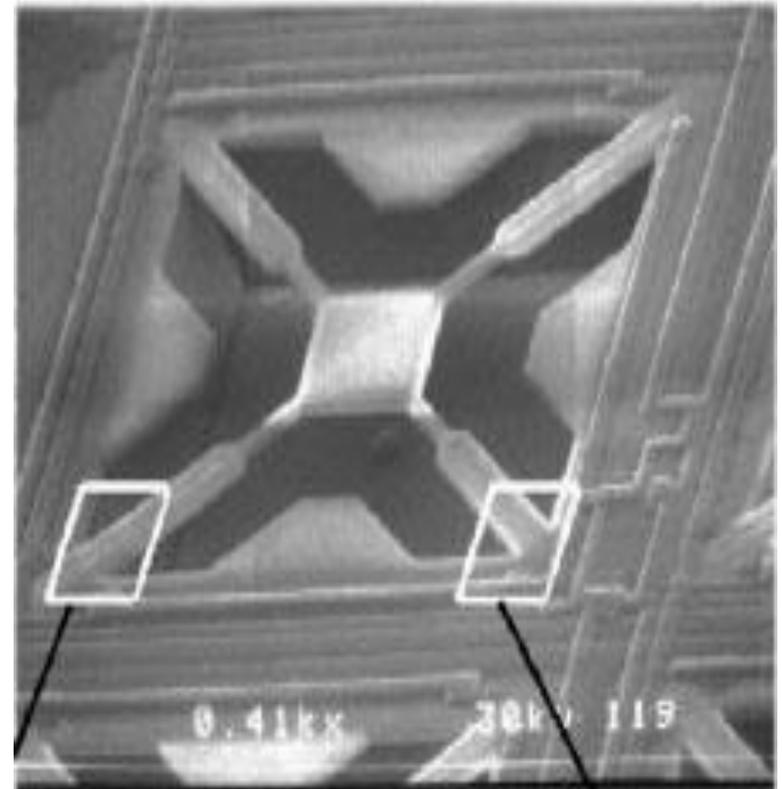
## ——悬臂梁结构



悬浮式气体传感器的SEM图片

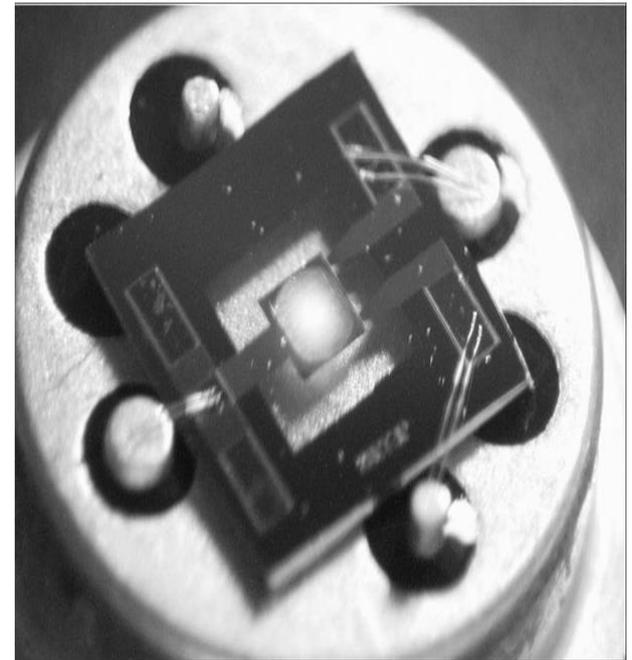
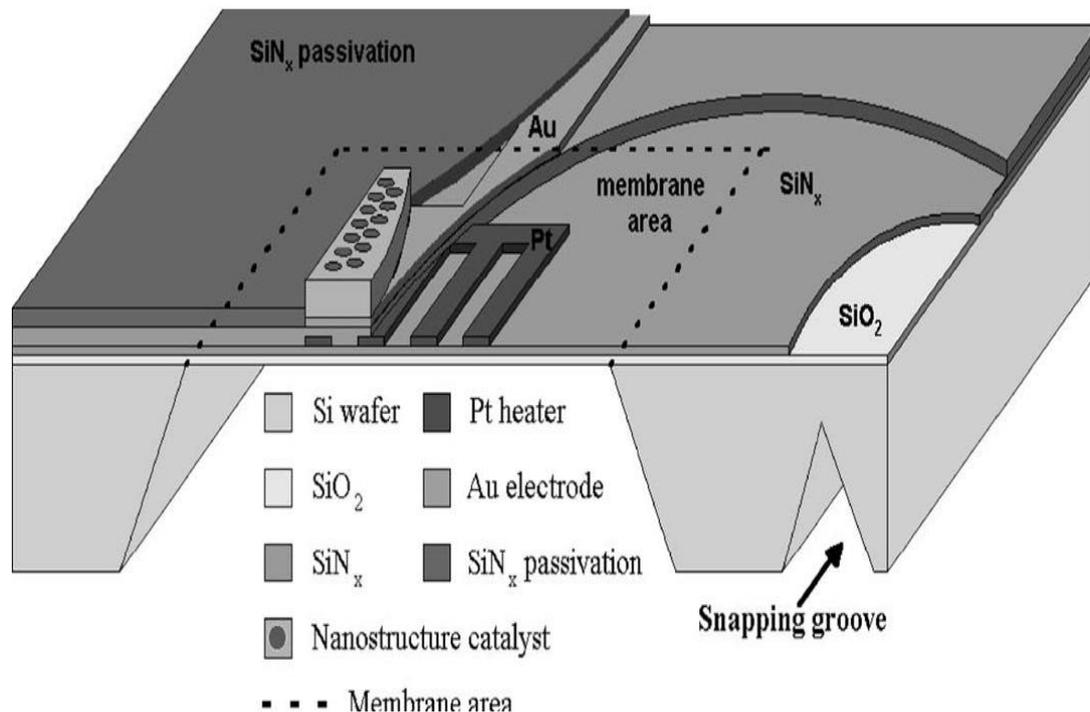
*Guizhen, Sensors and Actuators B 86 (2002) 1-11*

*Tekin A.Kunt, Sensors and Actuators B 53(1998) 24-43*



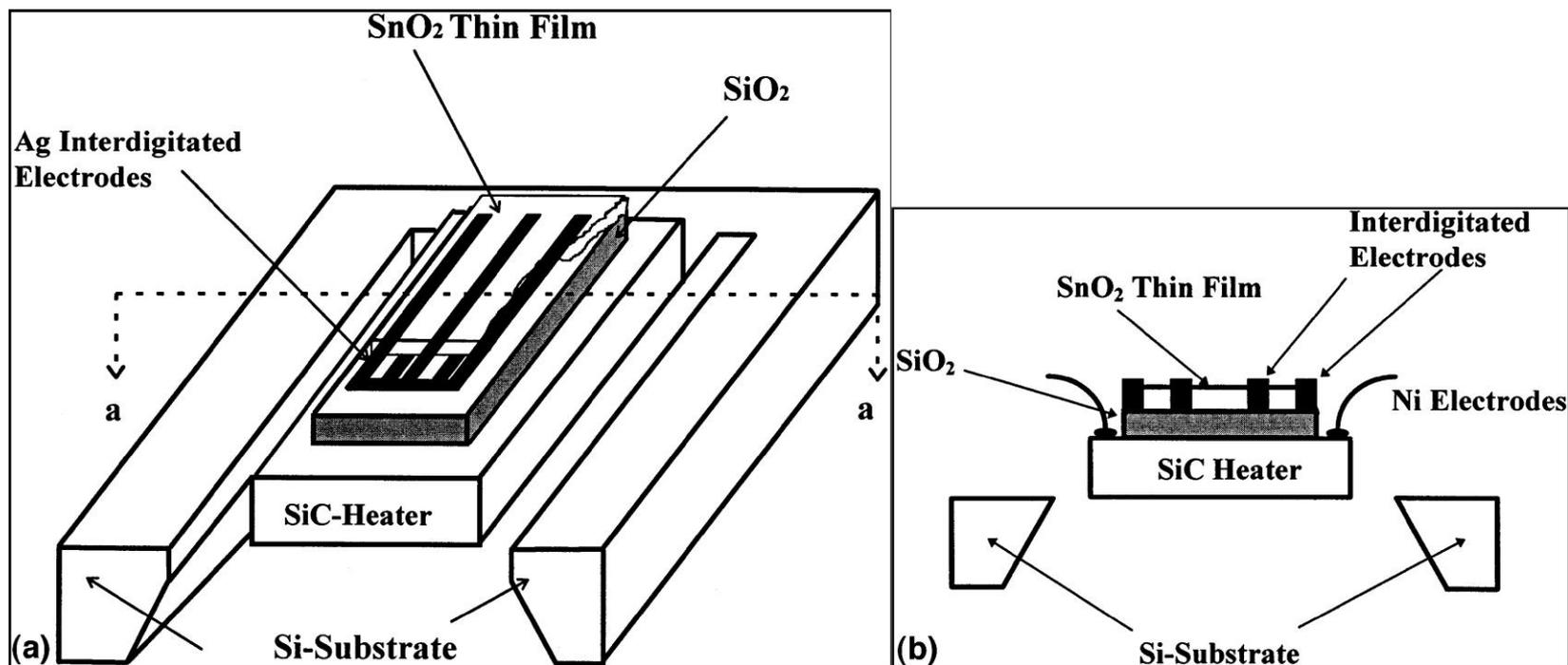
正面各向异性腐蚀传感器SEM

# 文献报道的利用硅腐蚀工艺制作的传感器基底 ——“三明治”型微结构气体传感器



美国S.M.Lee等人研制出的以Si为衬底，Pt为加热电极，Pa为催化剂的平面热线型气体传感器。实验测得对HCHO气体有很好的敏感性，且能在500°C下工作1000小时以上。 *Microelectronics Journal* 34 (2003) 115–126

# 文献报道的利用硅腐蚀工艺制作的传感器基底 ——薄膜电阻型气体传感器



台湾的Jyh-Jier Ho等人采用SnO<sub>2</sub>作为气体敏感膜，SiC做加热材料制作出乙醇气体传感器。敏感薄膜的尺寸为400×450μm<sup>2</sup>。工作温度在300°C时对1000ppm乙醇气体有良好的选择性。响应时间10s，恢复时间120s。 *Sensors and Actuators B 50 (1998) 227–233*

## 5.2.4 晶体的生长特性 (Silicon Run)

本节只讨论晶体生长速度与晶面间的依赖关系

**横切方向生长速度：**沿横切方向扩展速度，晶体趋向于变粗

**垂直方向生长速度：**沿垂直方向推移速度，晶体趋向于变长

**晶体的生长规律：**晶体有优先在原子排列最密的晶面上扩展的倾向，也就是说，在这些晶面上横向生长速度较快，垂直生长速度较慢。

原子面密度较大的晶面，面上的原子间距较小，原子之间的键合较强，易于拉取介质中的原子沿横向生长，即横向生长速度较快；晶面与晶面之间的间距较大，在已有的晶面上生长出新晶面相对困难，即垂直生长速度较慢。

由于面密大的晶面横向生长速度快，它将逐渐排挤掉其它晶面最终暴露在晶体的外表面，见图5.2.13 的示意图。这就是晶体能自发发生生长多面体外形的**自范性**的内在原因。

最终暴露在晶体表面的晶面是那些**面密度大、生长速度慢**的晶面。

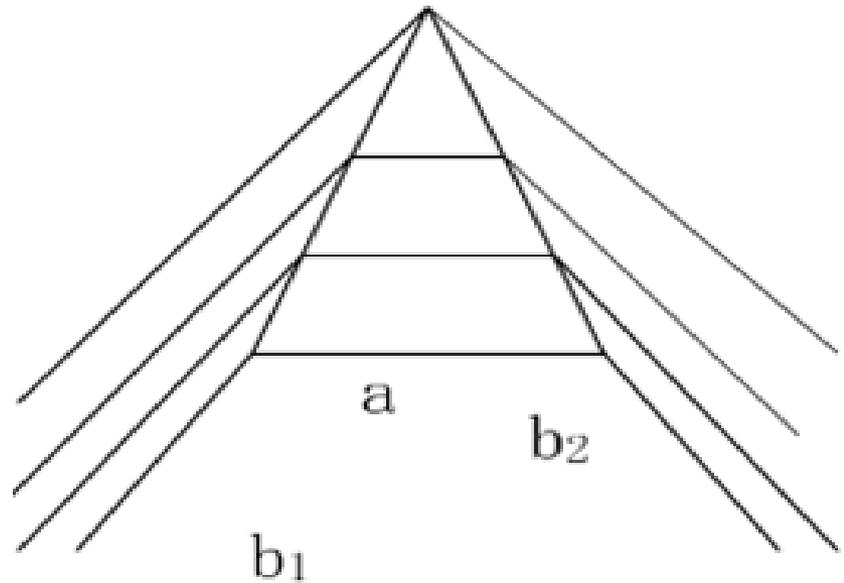


图5.2.13 晶体生长外形图示

# 常用的半导体材料晶体生长技术

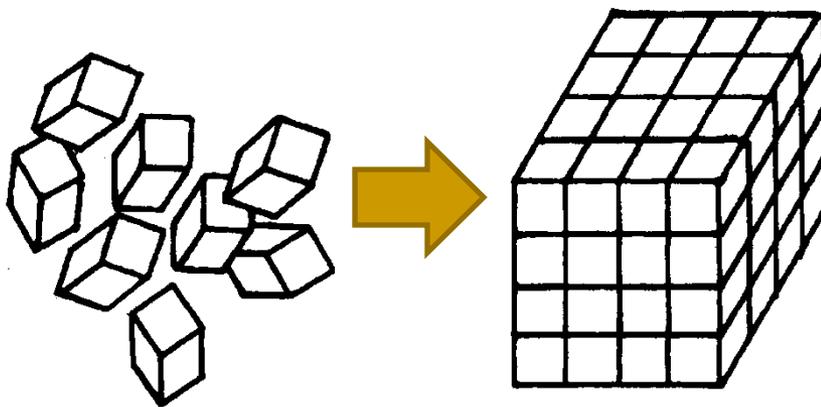
从固体中生长：应变退火法、烧结法.....

从熔体中生长：直拉法、区域熔化法、定向凝固法、  
焰熔法.....

从液体中生长：水热合成法、溶液化学反应法、电化  
学沉积法.....

## 晶体生长

半导体材料都是由构成其成分的原子规律排列而成，通常把这种原子规律排列而成的材料称为**单晶**；它是由大块的具有多晶结构和未掺杂的本征材料生长得来的；**把多晶块转变成一个大单晶，并给予正确的定向和适量的N型或P型掺杂，叫做晶体生长。**



## 直拉法

大部分的单晶都是通过直拉法生长的。生产过程如图所示。

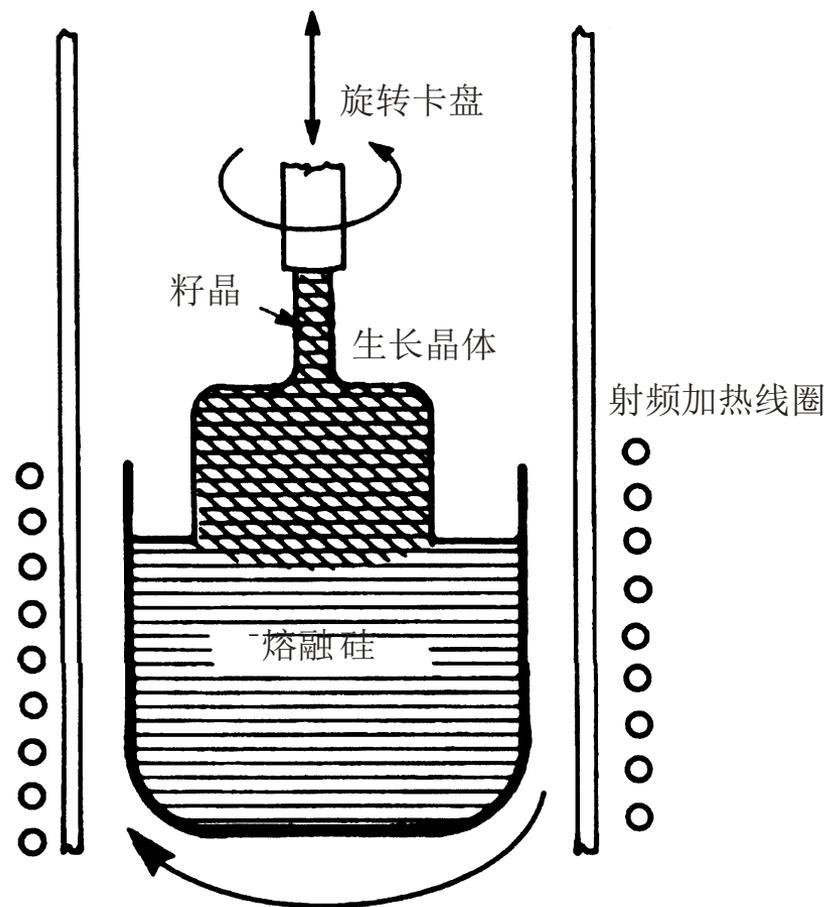
## 特点

工艺成熟，能较好地拉制低位错、大直径的硅单晶。

## 缺点

难以避免来自石英坩埚和加热装置的杂质污染。

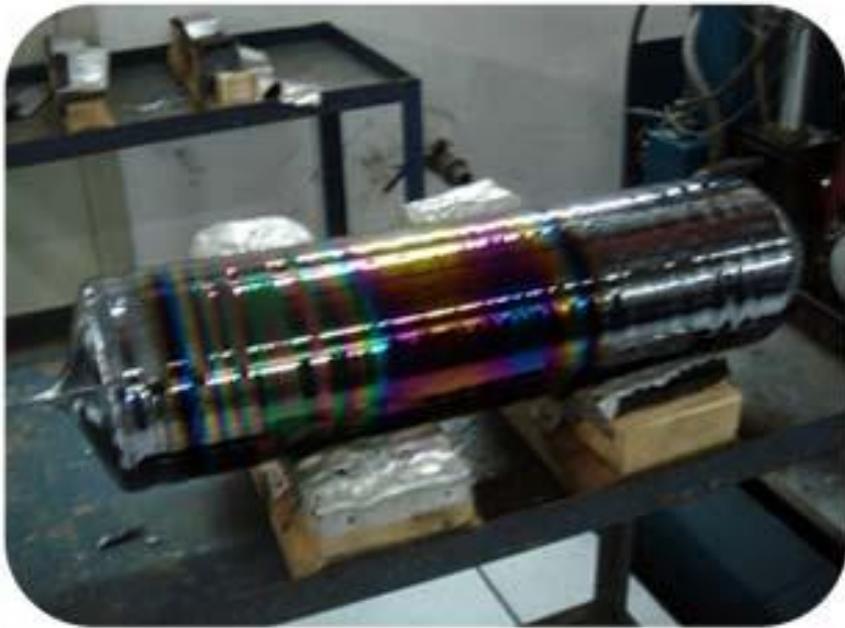
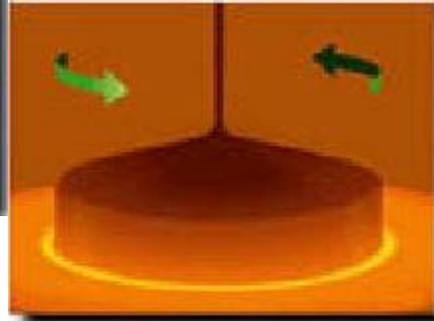
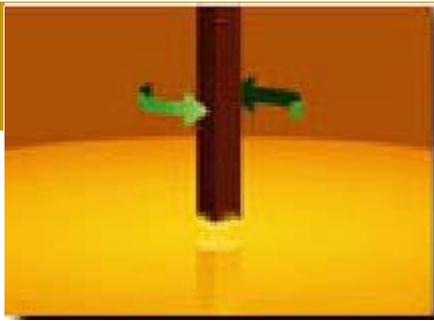
**硅的熔点 $1410^{\circ}\text{C}$**





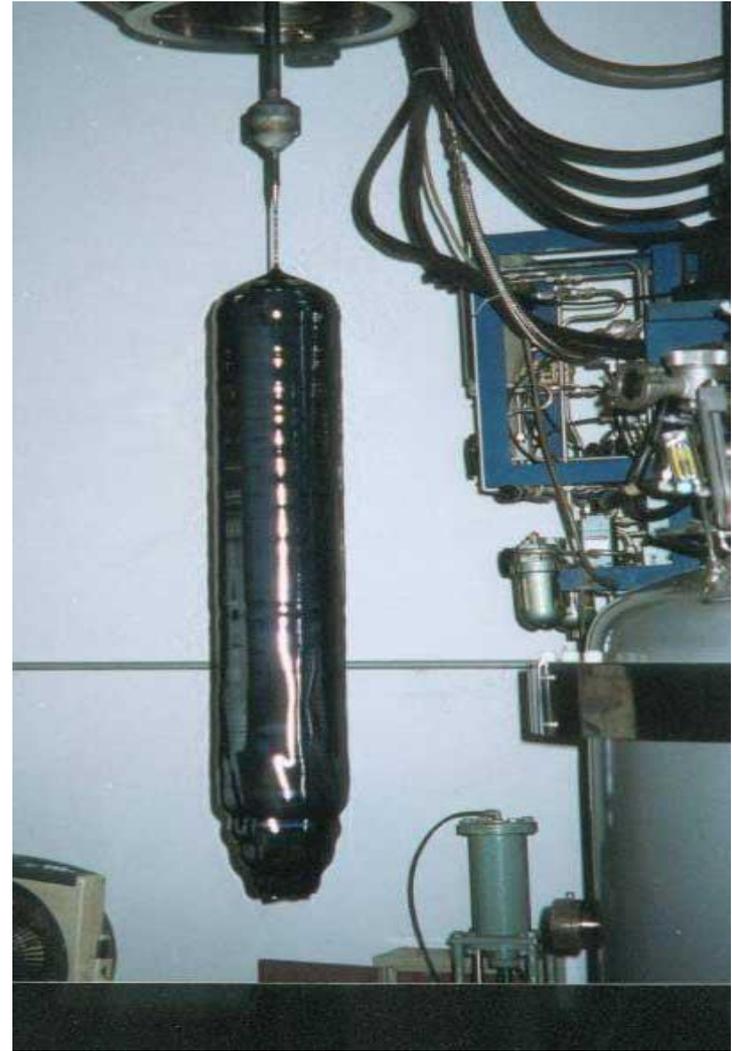
20 3:58 PM





**烤晶 → 润晶 → 引晶 → 缩颈 → 放肩 → 等颈生长**

From [http://www.fullman.com/semiconductors/\\_crystalgrowing.html](http://www.fullman.com/semiconductors/_crystalgrowing.html) Hong Xiao, Ph. D.  
[www2.austin.cc.tx.us/HongXiao/Book.htm](http://www2.austin.cc.tx.us/HongXiao/Book.htm)



直拉单晶Silicon Run (Lite)

例如：具有金刚石结构的Si，Ge晶体，原子面密度最大的晶面为(111)，由八个等同的{111}晶面族围成的正八面体如图5.2.14所示。此八面体外形就是Si，Ge及C(金刚石)晶体不受任何外部因素影响的条件下自发生长的理想外形。

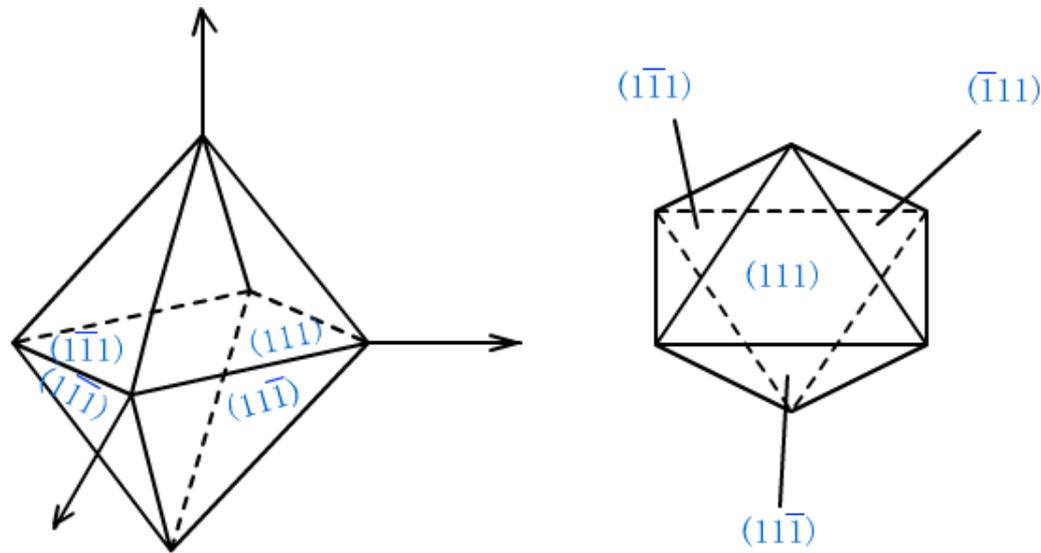


图 5.2.14 金刚石结构中的正八面体

实际生长晶体的过程总是偏离理想化的，但是晶体的自范性特征仍然“**顽强且执拗**”地显示着。例如，直接法生长硅单晶的放肩部位，水平区熔法生长的上端部，甚至气相外延生长的边缘部位，硅的{111}晶面都会不同程度的显露出来。

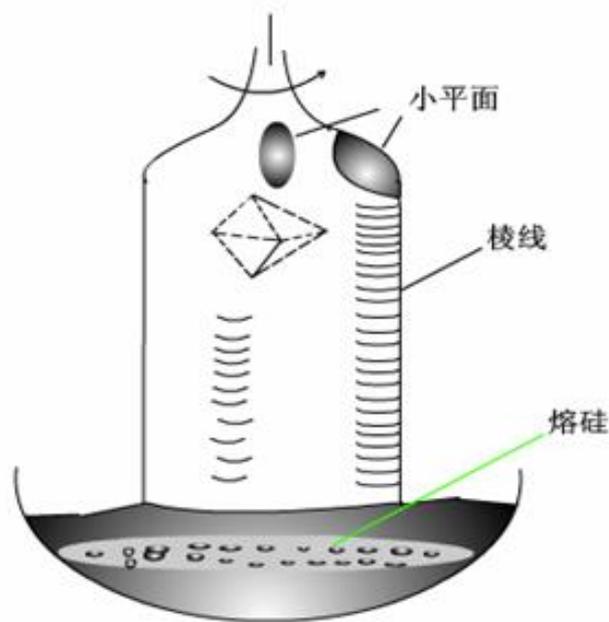


图5.2.15  $\langle 100 \rangle$ 方向的直拉硅单晶



清晰的棱线和小平面

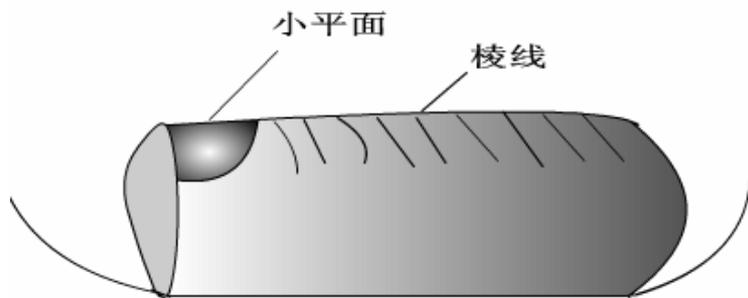


图5.2.16 水平区熔法横向拉制的单晶

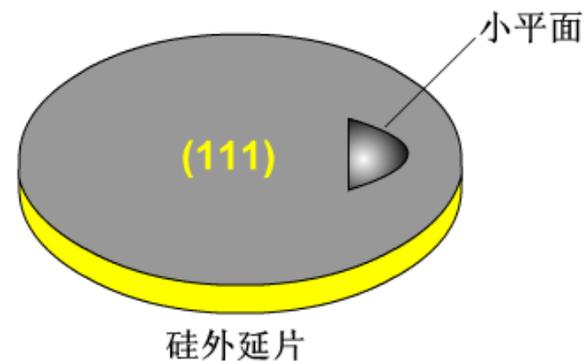


图5.2.17 (111)面的取向小平面

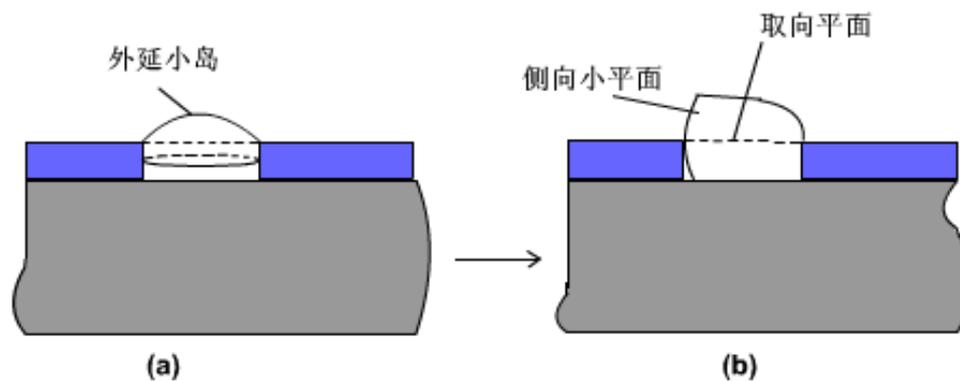
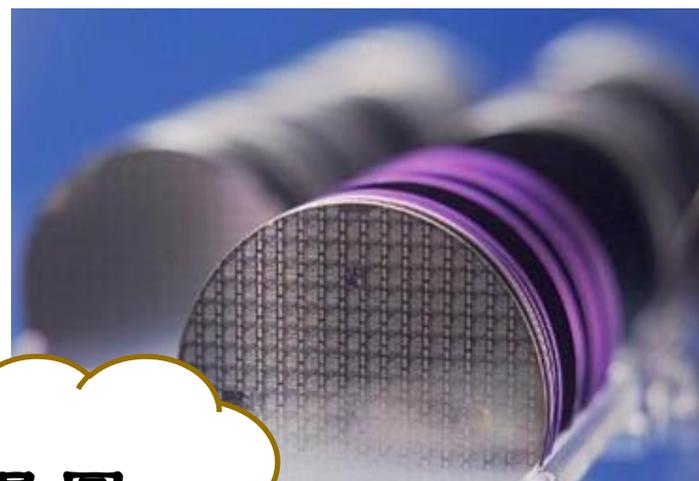
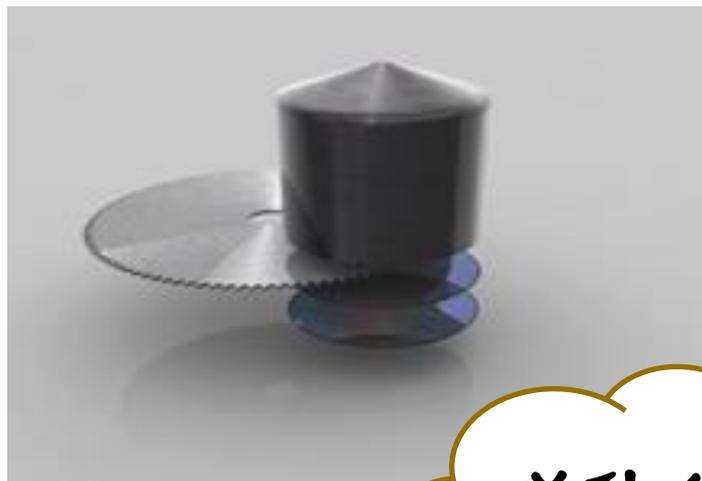
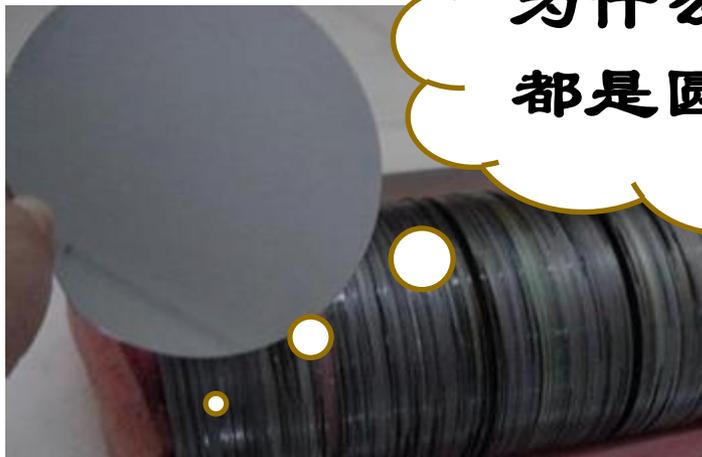


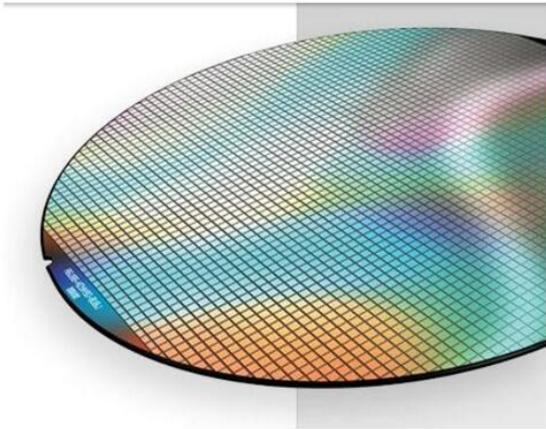
图5.2.18 外延小岛和取向平面

硅锭切割：横向切割成圆形的单个硅片，也就是常说的晶圆 (Wafer)。

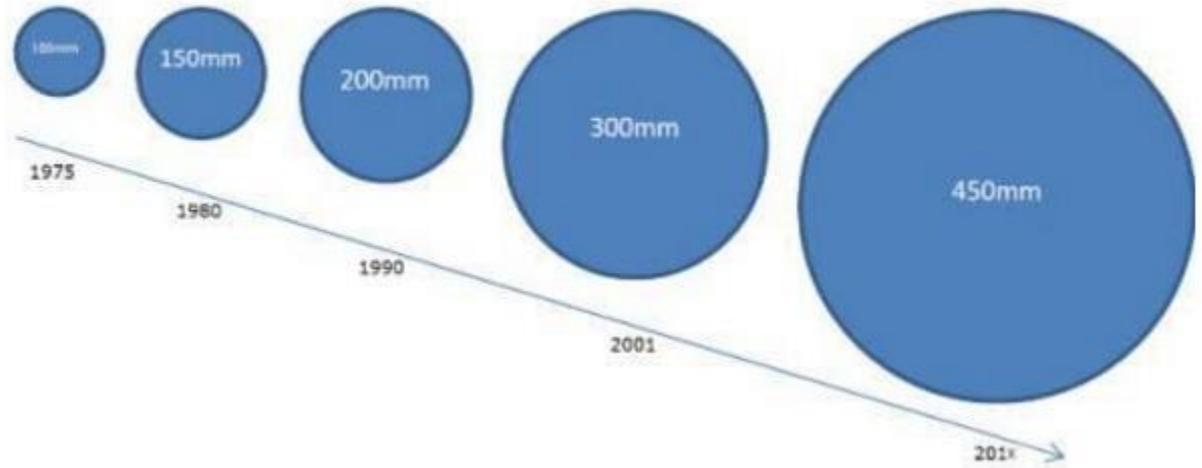


为什么晶圆  
都是圆形？





**1 inch=2.54cm**



---

几个与晶体生长相关专业英文词汇及其缩写：

**液相外延** LPE: liquid phase epitaxy

**气相外延** VPE: vapor phase epitaxy

**分子束外延** MBE: molecule beam epitaxy

**金属有机物化学气相淀积**

MOCVD: metal organic chemistry vapor deposition

**低压化学气相淀积**

LPCVD: low press chemistry vapor deposition

**等离子增强化学气相淀积**

PECVD: plasma enhanced chemistry vapor deposition

## 晶体生长的一般规律

一般原子面密度比较大的晶面，面上的原子间距较小，在面横切方向上原子之间相结合的键较强，易于拉取介质中的原子沿横向生长。

晶面沿横向扩展的生长速度较快。晶面与晶面间距较大，相对吸引较弱。在这些晶面上继续生长新的晶面是相对比较困难。

晶体生长的最终外形，由面密度大的晶面所包围而成。

## 为什么(100)硅单晶在等径生长时会出现棱线，在放肩部会出现小平面？

具有金刚石结构的硅单晶在自发生长时，八个等同的(111)面将趋向于暴露在外面，这是由于晶体的自范性决定的。

利用直拉法、横位法、气相外延法生产单晶时，实际的生长条件都与自发的生长条件有所偏离，{111}面只能是或多或少地暴露在外面，在放肩部分，创造条件允许径向生长，有小平面暴露，在等径生长时，硅熔体表面张力收缩，形成圆柱，生长条件的波动，{111}面时隐时现，暴露在外，形成棱线。

## 5.3 电子材料中其它几种典型晶体结构

### 构

#### (1) NiAs结构(AB型)

这是个六方晶胞，其中Ni原子的配位多面体是一个八面体，As原子的配位多面体是一个三方柱体。具有NiAs型结构的AB型化合物，一般为不透明物质，**易呈现金属组份过剩形式的化学偏离状态，这时材料的电导率较高，而在1:1组成时电导率降到最小**，过渡金属与非金属元素形成的二元化合物多为这种结构类型。

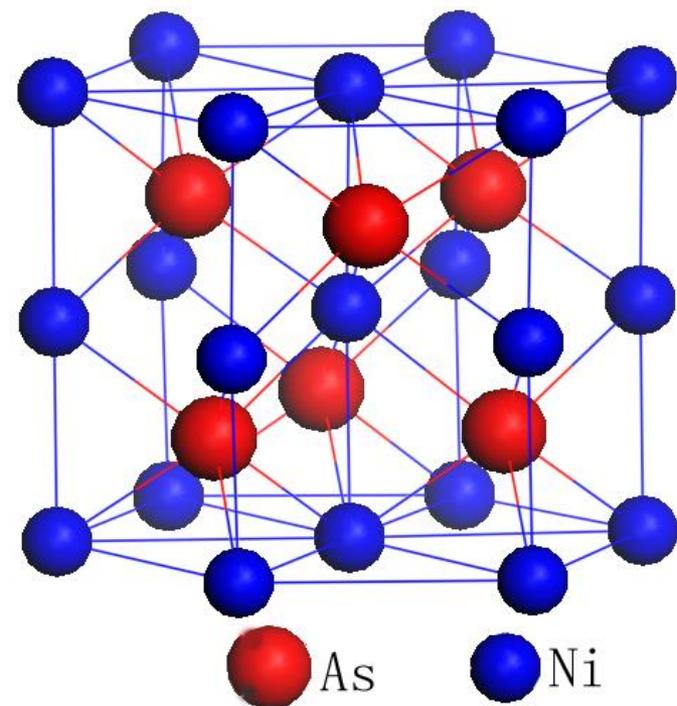


图5.3.1 NiAs 型结构的六方晶胞

## (2)金红石( $\text{TiO}_2$ )型结构( $\text{AB}_2$ 型)

金红石结构属四方晶系。在此结构中每个正离子( $\text{Ti}^{4+}$ )位于由6个负离子( $\text{O}^{2-}$ )形成的略微变形的正八面体中心。

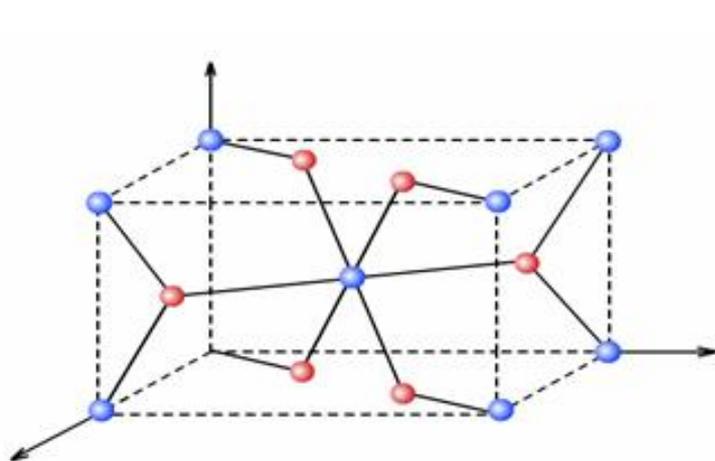


图5.3.2 (a) 金红石型的晶胞

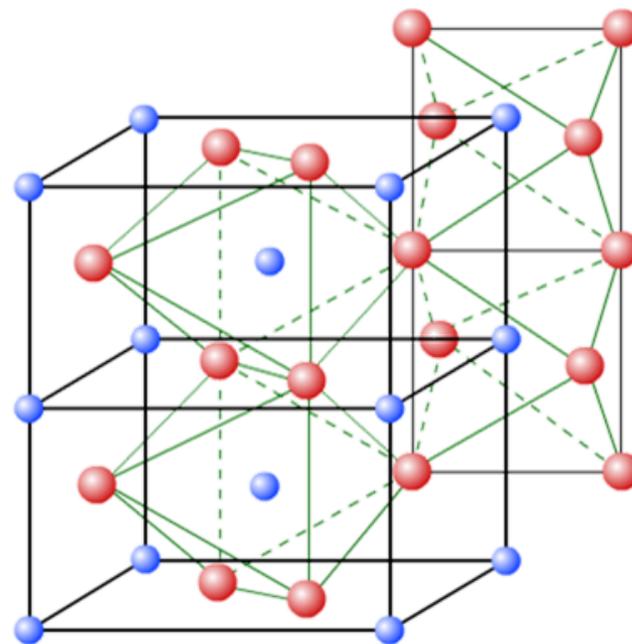


图5.3.2(b) 金红石结构的配位多面体图示

---

二氧化钛是一种半导体，分别具有：

锐钛矿 (Anatase)

金红石 ( Rutile )

板钛矿 (Brookite)

三种晶体结构，其中只有**锐钛矿结构和金红石结构**具有光催化特性。

## 1 TiO<sub>2</sub>的基本结构

TiO<sub>2</sub> 具有金红石型(Rutile)、锐钛矿型(Anatase)和板钛矿型(Brookite)三种晶型。板钛矿结构的 TiO<sub>2</sub> 属于正交晶系，锐钛矿和金红石结构的 TiO<sub>2</sub> 属于立方晶系<sup>[4]</sup>。TiO<sub>2</sub> 锐钛矿(A)型和金红石(R)型的 TiO<sub>2</sub> 的晶胞结构和晶胞参数如图 1 所示。两者的配位体虽然都是 Ti-O<sub>6</sub> 八面体，但其配位体的排列方式不同<sup>[5]</sup>，R 型的 Ti-O<sub>6</sub> 八面体之间的 Ti-Ti 间距较 A 型中的短，因而晶格能 R 型比 A 型高<sup>[6]</sup>。一般 A 转化为 R 的起始转化温度在 800~1200℃，纳米级的 TiO<sub>2</sub> 转化温度要低一点(600~1000℃)。

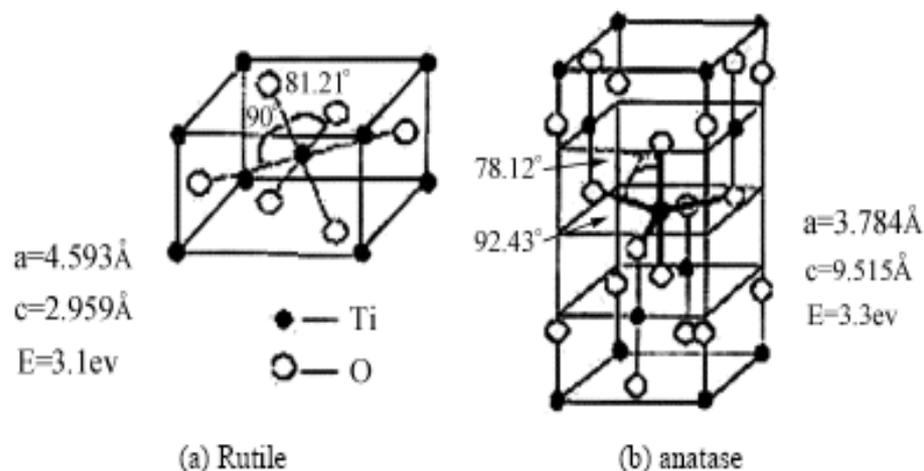


图1 金红石型和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的晶胞结构<sup>[1]</sup>

Fig.1 Crystal structure of rutile TiO<sub>2</sub> and anatase TiO<sub>2</sub>

### (3)钙钛矿型结构( $\text{CaTiO}_3$ ) ( $\text{ABO}_3$ 型)

钙钛矿型结构的晶胞有图(a), (b)两种表示方式。属立方晶系。多数钙钛矿型结构的化合物因为A, B, O三种离子的半径比的几何因素导致立方晶胞结构产生一定的变形而呈现假立方晶系结构。

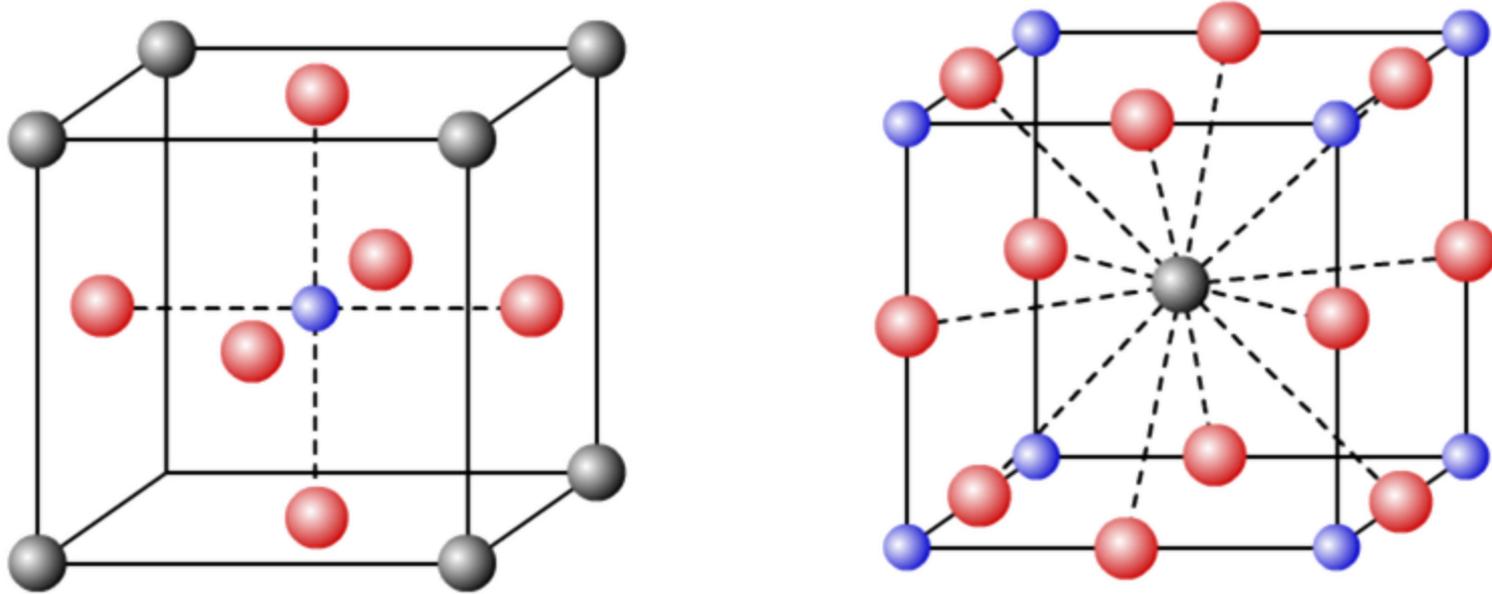


图 5.3.3  $\text{CaTiO}_3$ 型 结构的立方晶胞  
由五套简单立方格子沿着四个不同的方向交叉套构而成的

#### (4)尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )型结构( $\text{AB}_2\text{O}_4$ 型)

尖晶石属于立方晶系的晶体。在其结构中，O原子按面心立方密堆积排列，A、B原子分别位于O的四面体和八面体间隙中，**每个晶胞内包含32个O、16个B离子和8个A离子。**（在哪呢？找找看！）

在单位晶胞中总共有64个四面体空隙，只有8个被A占据，总共有32个八面体空隙，只被16个B占据，因此结构中存在较多的空位。

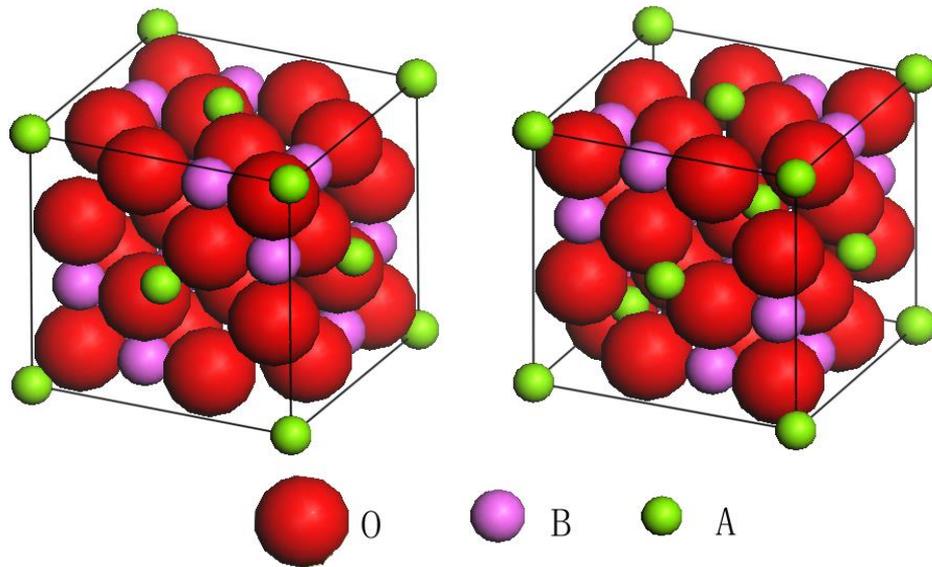


图5.3.4 尖晶石结构晶胞

## 5.4 固溶体晶体结构

### 什么是固溶体？

在固体条件下，一种组分内“溶解”了其它组分，由此形成的单一结晶相的均匀晶体，可以形象地称之为**固体溶液**。固溶体是两种或两种以上元素A、B在原子尺度内的溶合，单相均匀。

它与机械混合物或一般化合物存在本质上的区别。机械混合物不可能是原子尺度内的融合，各自保持自身的性质。

- 比如：
- ⊙ Ge、Si中掺杂Ⅲ、V型材料，固溶体。
  - ⊙ 均匀单相敏感浆料中 $\text{SnO}_2$ 基体材料，掺入添加剂，研磨，机械混合物，均匀多相。

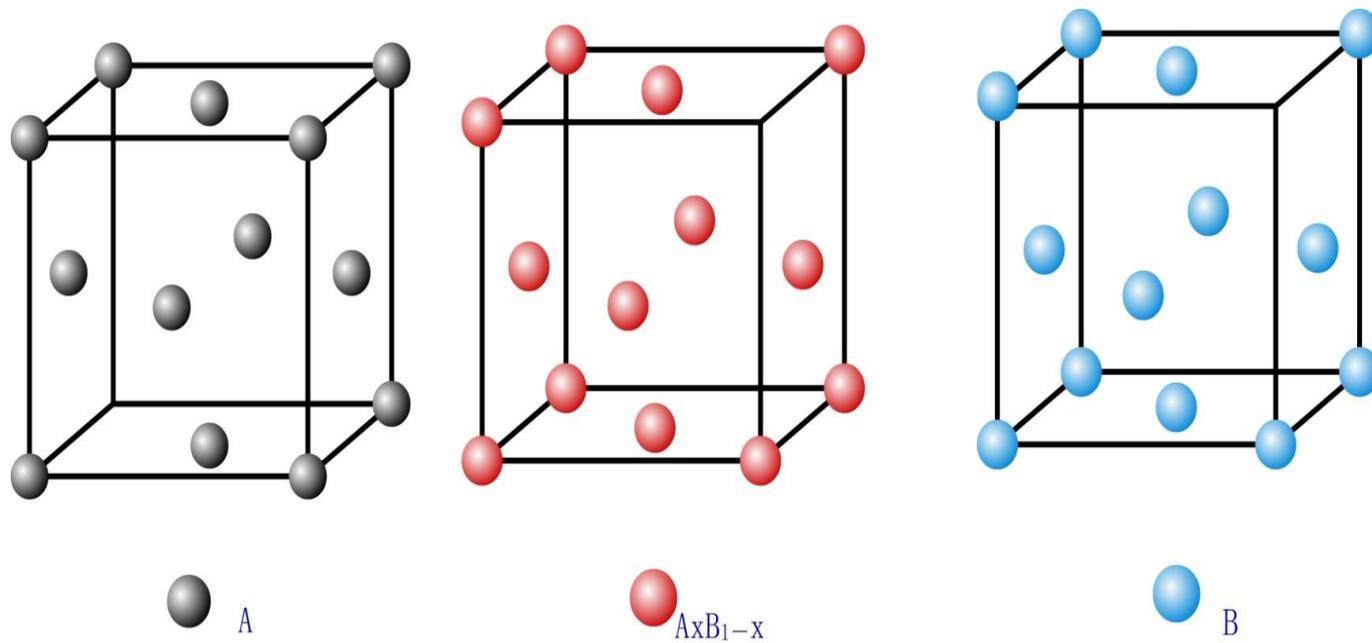


图5.4.1 说明纯组元A和固溶体 $A_xB_{1-x}$ 的晶体结构间关系的示意图

## 5.4.1 替代式固溶体(或称置换式固溶体)

由组元B(溶质)的原子替代了一部分组元A(溶剂), 并占据其原来的点阵位置而形成的晶体。

**固溶体的点阵结构 = 纯组元A的点阵结晶**

只是A原子、B原子的原子半径有所差异, 晶格参数有所变化。

替代式固溶体具体可分为以下几类:

- 1、无序固溶体
- 2、有序固溶体
- 3、缺位固溶体
- 4、连续固溶体
- 5、有限固溶体

# 替代式固溶体(或称置换式固溶体)

## 1、无序固溶体

B组分随机地替代了A组分，即A、B原子在晶格中的排列没有一定规律，从整体上看(统计观点看)，组分为 $A_xB_{1-x}$ 的固溶体相当于由一种统计原子( $A_xB_{1-x}$ )形成的同一结构的晶体。如图5.4.1所示。

## 2、有序固溶体

高温时，溶质溶剂原子是无序的，温度降到一定临界温度时，位置调整。每一种原子占据一定的位置。

## 3、缺位固溶体

A、B电价不同，为保持整个晶格的电中性，通过缺位来调整电荷平衡，有的格点无原子占据，出现空位。

# 替代式固溶体(或称置换式固溶体)

## 4、连续固溶体

A、B组元结构相似，无限互溶，任一成分下都能形成固溶体，各种性质随成分连续变化。

## 5、有限固溶体

成份不连续变化，一定范围内变化。

## 5.4.2 间隙式固溶体

组元B(溶质)的原子占据着由组元A(溶剂)原子所构成的点阵结构的空隙位置, 也称**填隙式固溶体**。

一般情况下溶质原子只限于H、O、N、C、B等原子半径小的元素。

若溶剂基体的晶格间隙较大, 也容许半径较大的原子填入。  
Au、Ag、Cu、Fe、Ni ---- Si、Ge溶解度小, 晶胞胀大, 发生畸变。

## 5.5 液晶的结构及特征

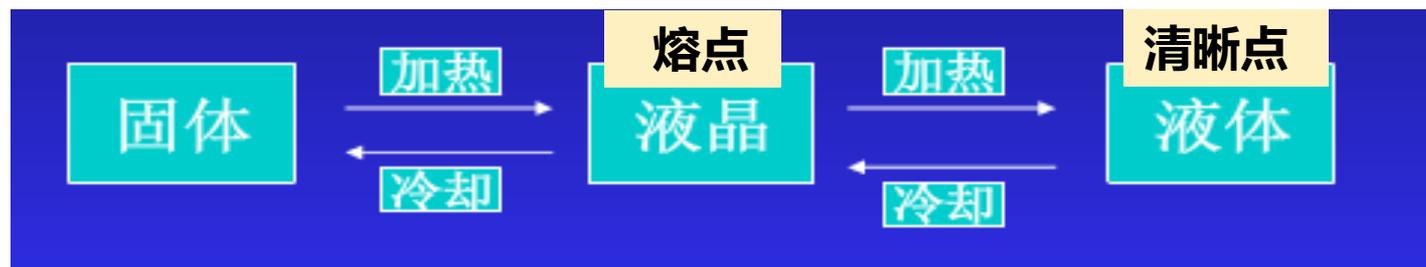


据统计，大约有5%的**有机物**中可呈现液晶态。这类化合物的晶体被加热时，达到熔点后首先形成混浊的液体，当温度进一步升高到熔点之上的某一温度时熔体突变为各向同性的透明液体，其相应的转变温度称为**清晰点**。在熔点和清晰点之间的温度范围内，物质为各向异性的熔体，即液晶态。清晰点的高低和熔点到清晰点之间的温度范围对不同物质是不同的。

## 5.5 液晶的结构及特征

在熔点到清亮点的温度范围内，物质处于不同于各向同性液体的中介相，物质在中介相具有强烈的各向异性的物理性质，同时又能象普通液体那样具有流动性，这种中介相被称为液晶相。具有液晶相的物质被称为液晶。

液晶物质并不是总处于液晶相，只有在一定的物理条件，才能显示出液晶的物理特性。



## 5.5 液晶的结构及特征

液晶或介晶态是晶体固体与各向同性液体之间的中间态，它具有两者的一些特性，即具有类似晶态的分子排布的较高度度的**有序性**，同时具有类似液态的**可流动性**。

出现液晶态的主要是一些**有机、高分子材料**

具有**不对称几何形状分子**(如细长棒状、平板状或盘状分子)，**分子又具有一定的刚性**(如分子中含有多重键、苯环等)，且**分子之间具有适当大小的相互作用力**(一般含有极性或易极化的基团等)的一类有机高分子材料在从晶态向液态转化的过程中，分子之间的长程有序排列很难立即转化为短程有序排列，因此会出现一个过渡状态—液晶态。

根据液晶态中分子聚集排列的方式不同，液晶的结构大体上可划分为三种类型。

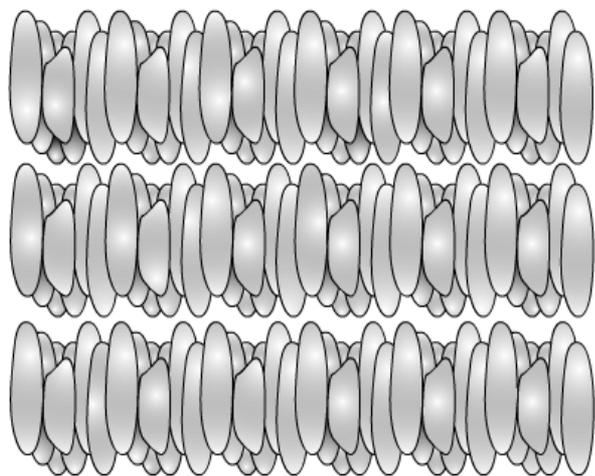


图5.5.1 近晶型液晶结构示意图

← 类似粘土状的  
**Smectic液晶**  
(近晶型)

← 类似细火柴棒  
的**Nematic液**  
**晶** (向列型)

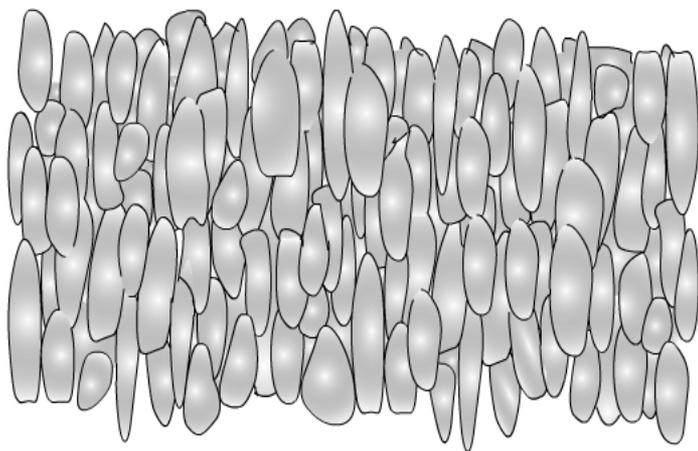


图 5.5.2 向列型液晶结构示意图

↑ 类似胆固醇状的**Cholestic液晶** (胆甾型)

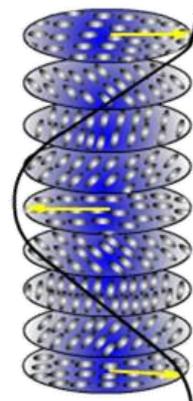
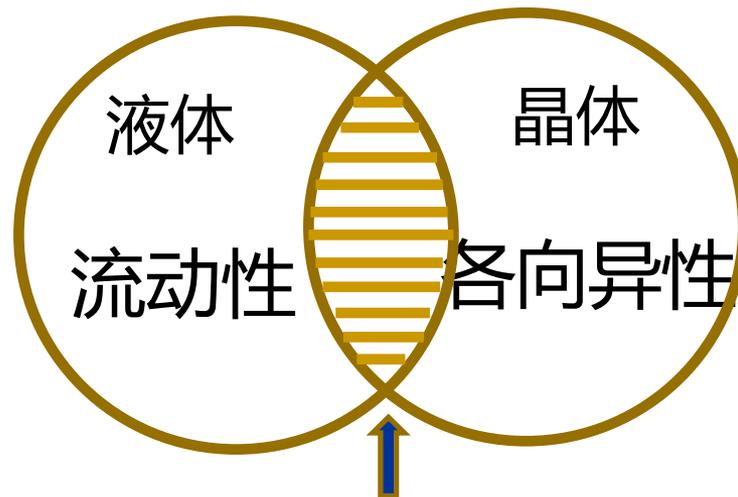


图5.5.3 胆甾形液晶结构示意图

液晶这三种液晶的物理特性都不尽相同，用于液晶显示器的是**Semitic近晶型液晶**，分子都是长棒状的，在自然状态下，这些长棒状的分子的长轴大致平行。

# 液晶的物理特性

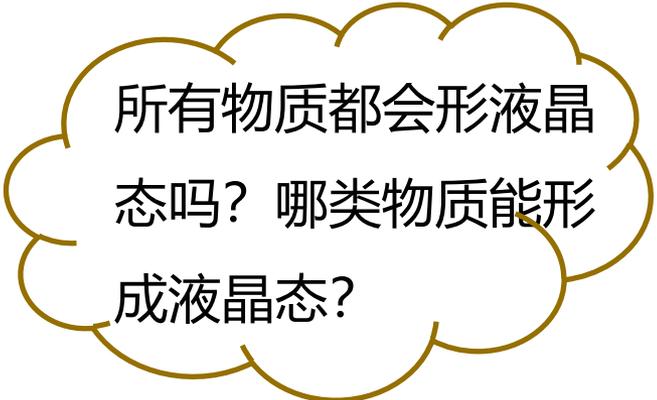


液晶的独特性质在于他对某些因素（如：热、电、磁、光、声、应力、化学气体、辐射等）微小变化，都非常敏感，很小的外界能量，就能使它的结构发生变化，从而使其功能发生相应的变化。

当通电时导通，排列变的有秩序，使光线容易通过；不通电时排列混乱，阻止光线通过。让液晶如闸门般地阻隔或让光线穿透。

从微观结构来看，液晶态是各种特定分子在溶剂中有  
序排列而形成的聚集态。

**芳香族、脂肪族、多环族、胆甾醇衍生物**



所有物质都会形液晶  
态吗？哪类物质能形  
成液晶态？

符合以下几个基本条件的有机物，才有可能形成液晶态：

1. 分子链必须具有刚性或比较刚性的物质，在溶液中，分子链呈棒状或者近乎棒状的分子构象；
2. 这类物质的分子链上，必须具有苯环和氢键等极性基团；
3. 对于形成胆甾型液晶的分子，除了具备上述两个条件外，还必须具有光学活性，如含有不对称碳原子等，因而分子本身具有较大的各向异性。

## 5.6 纳米晶体的结构及特征

纳米晶体或称纳米晶是尺寸在1-100nm之间的微小晶体，他们用肉眼和普通光学显微镜是观察不到的，需用电子显微镜(SEM或TEM)来观察，纳米晶体绝大多数是由人工制备出来的。

这种粒径在纳米尺度的微粒物质也称为介观物质，因为从尺寸上看他们是介于**宏观物质(是指尺寸很大，大到地球、行星、恒星乃至银河系，小到人的肉眼可见的最小物体)**和**微观物质(原子、分子以及原子内部的原子核和电子，比原子核更小的基本粒子，比如中子、质子、介子、超子等)**之间的一类物质。他们表现出许多既不同于宏观物体也不同于微观体系的奇异的性质和现象，成为20世纪末材料、物理、化学、电子、生物等多学科研究的热点领域之一。

表5.9 纳米微粒尺寸与表面原子数的关系 (from 《纳米电子材料与器件》)

纳米微粒尺寸(nm)	包含总原子数	表面原子所占比例 (%)
10	$3 \times 10^4$	20
4	$4 \times 10^3$	40
2	$2.5 \times 10^2$	80
<b>1</b>	<b><math>3 \times 10^1</math></b>	<b>99</b>

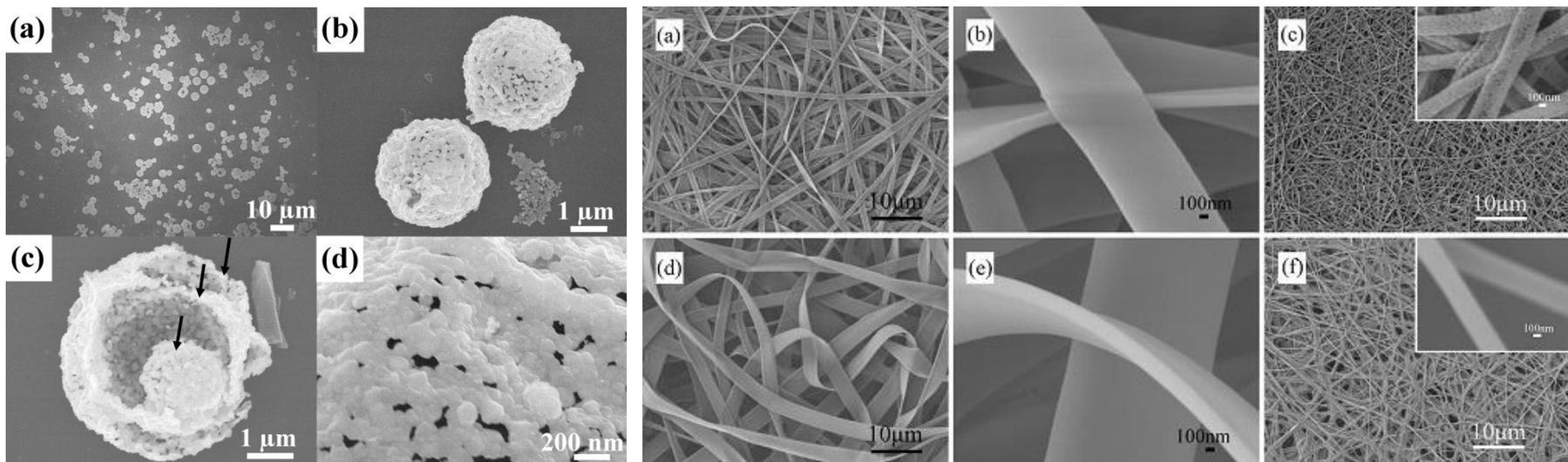
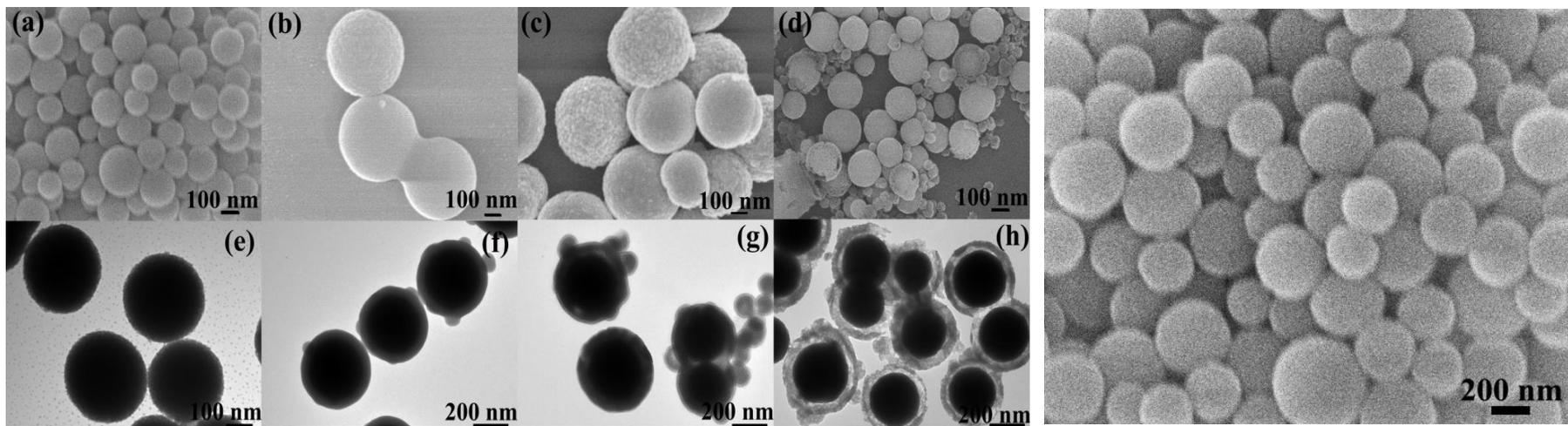
正是由于纳米晶体结构上的特点，即晶体中原子数目有限，且表面原子所占比例相当大，使其产生多种特别的物理效应，呈现出许多特异的性质：

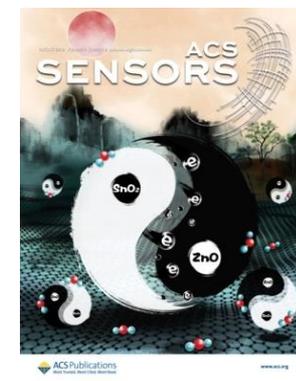
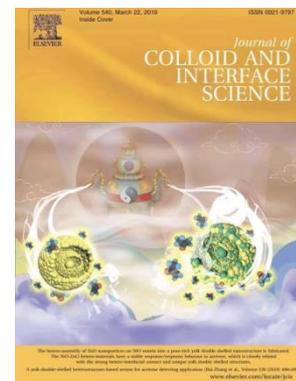
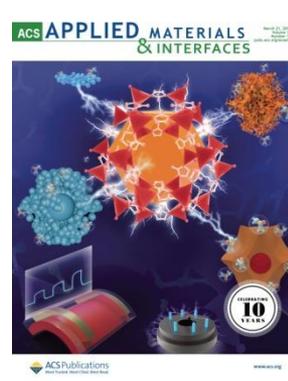
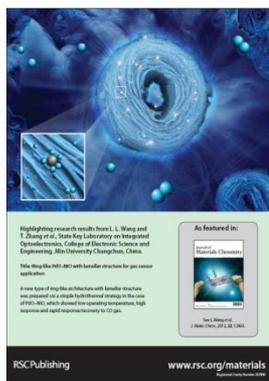
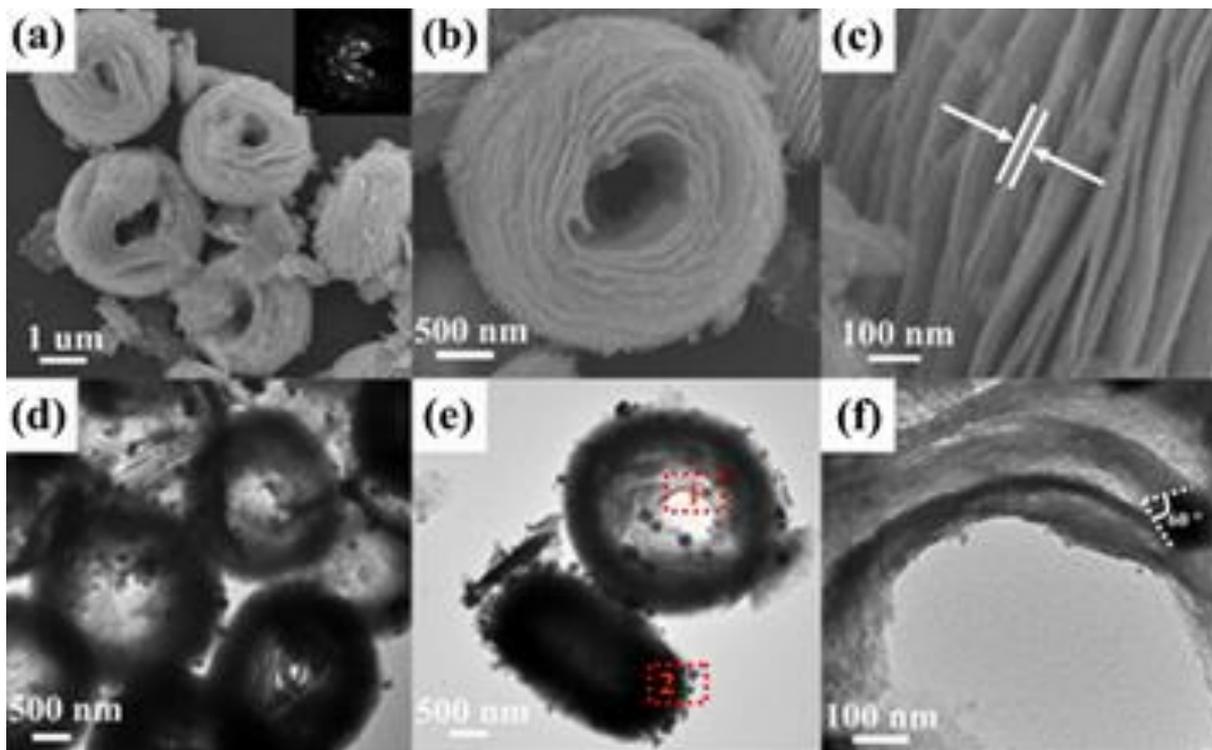
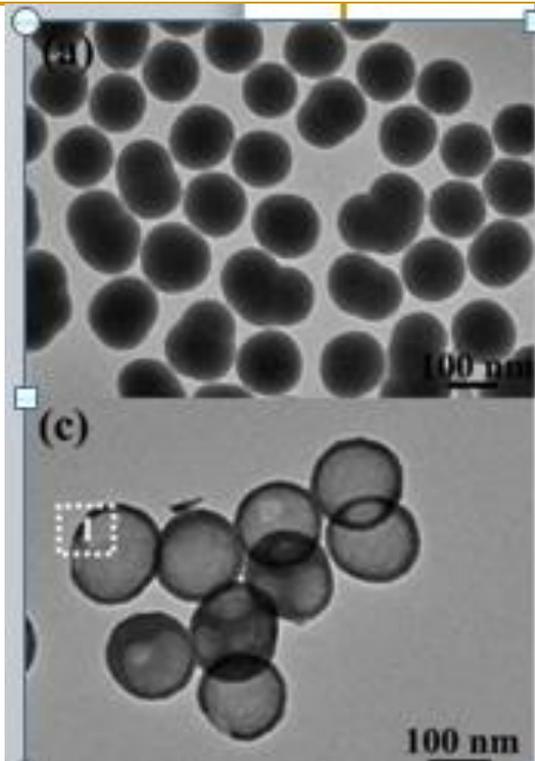
- (1) 量子尺寸效应；
- (2) 小尺寸效应；
- (3) 表面及界面效应；
- (4) 宏观量子隧道效应；

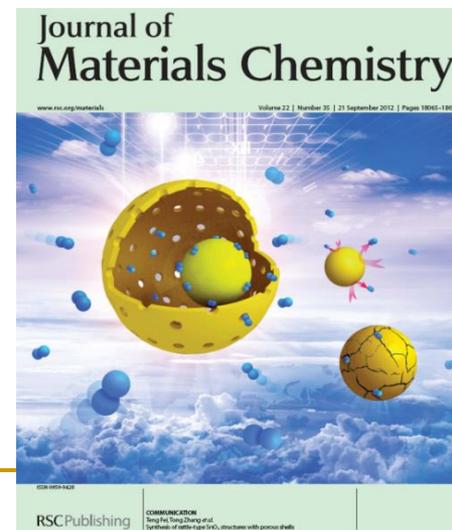
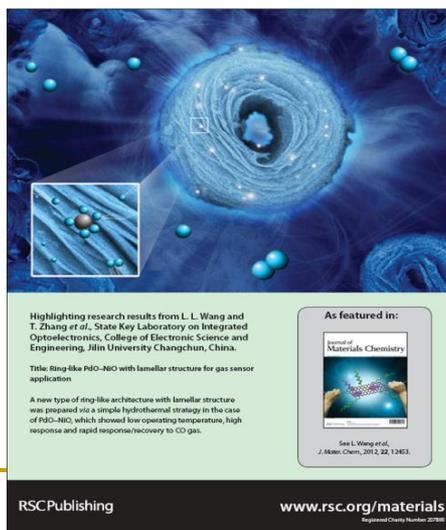
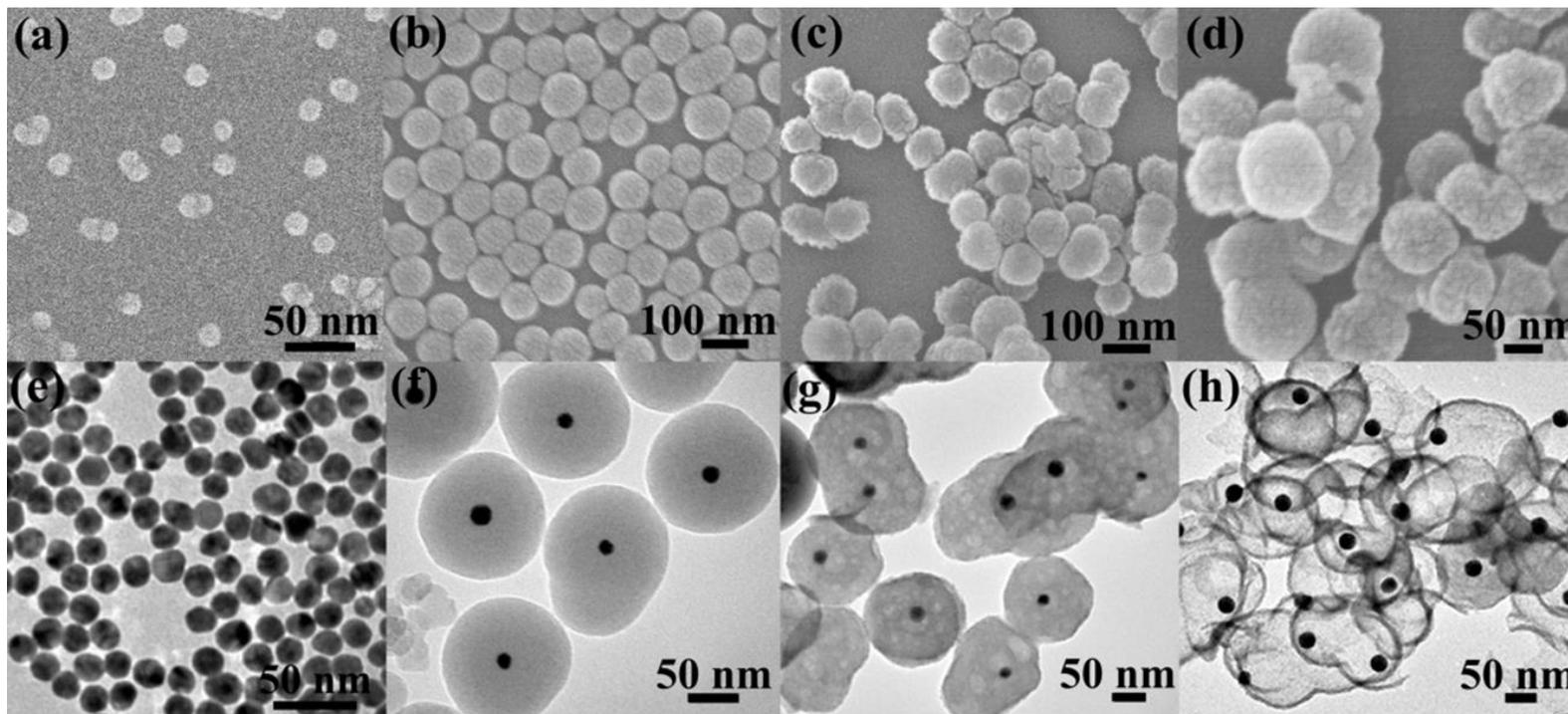
(一个纳米粒子中包含的原子数)

## 纳米晶

当某种物质的晶粒尺寸小到某一临界尺寸时，这种物质的某种或某些重要的性能开始发生突变，并表现出体相材料所不具有的新性能，这种具有晶格构型并且原子排列的尺寸在1 ~ 100纳米范围内的超微粒即为纳米微粒。当在高真空下，将其压致紧密而形成多晶时，即为纳米晶。







## 5.7 光子晶体

21世纪是互联网高速发展的时代。半导体材料、硅单晶、集成电路和摩尔定律，现代计算机是微电子技术发展的结晶，它们利用和控制了电子的特性。如果了解微光子技术，控制了光子的特性，将会带来怎样的突破？

### Moore定律

- 1965年Intel公司的创始人之一Gordon E. Moore预言了集成电路的发展规律，最先在1965年4月发表在Electronics Magazine上。
- 一直按该定律预言的速度持续发展。
- Moore（摩尔）定律：集成电路的集成度每3年增长4倍，特征尺寸每3年缩小 $\sqrt{2}$ 倍。

- 人类模仿天然晶体特性进行设计的具有代表性的光学元件就是介质多层膜。
- 当介质呈规则结构时，所产生的特殊反射现象为布拉格反射。对X射线来说，它是这样一种现象：当呈**埃级**尺寸的规则的原子排列时，每个原子的散射引起干涉，向特定方向以高反射率反射。
- 布拉格晶体不改变晶格间距相比，通过设计通过优化介质多层膜的介电常数、厚度，人工赋予其必要的特性。
- 介质多层膜是将有折射率差的介质以 $1/4$ 波长或 $1/2$ 波长的厚度有规律地堆积而成，可称之为人工一维晶体。

## 本章小结

- 1、Si (Ge) 和 GaAs 结构上的一些重要参数。
- 2、Si (Ge) 和 GaAs 的性能与结构参数的关系，  
如：解理特性、生长特性、腐蚀特性等。
- 3、简单了解电子材料中的其他典型晶体结构、固溶体晶体结构和一些准晶体等。
- 4、了解纳米晶、液晶等概念。