

5 结构与性能的关系

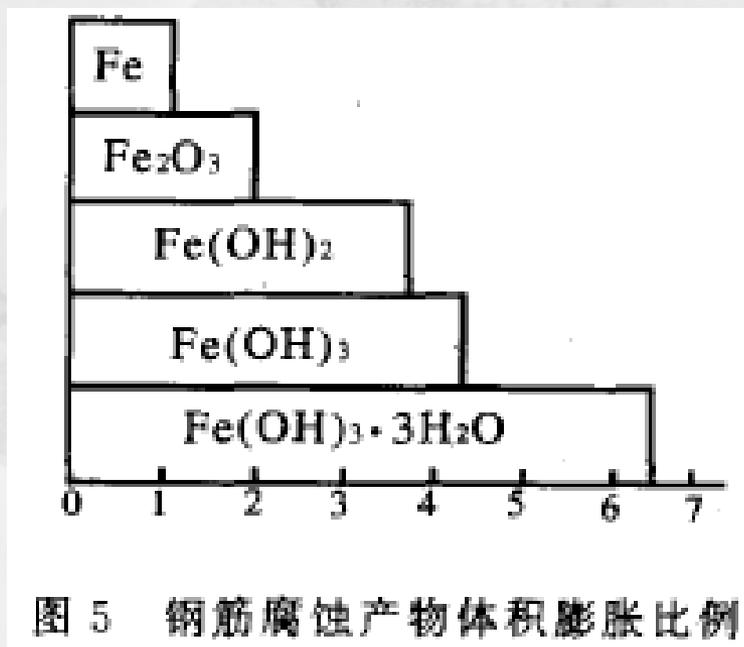
经典的化学结构理论指出，物质的内部结构完全决定了它的典型的化学和物理性能。因此，探索晶体的结构与性能之间的关系是材料科学中重要的基础性研究课题之一。

5.1化学性能

- * 5.1.1 金属材料的化学性能
- * 5.1.2 无机非金属材料化学性能
- * 5.1.3 高分子材料的化学性能

5.1.1 金属材料的化学性能

- * 金属材料主要涉及氧化腐蚀问题。金属的锈蚀对于材料和制品有严重的破坏作用。根据不同的锈蚀机理，分为化学锈蚀和电化学锈蚀。



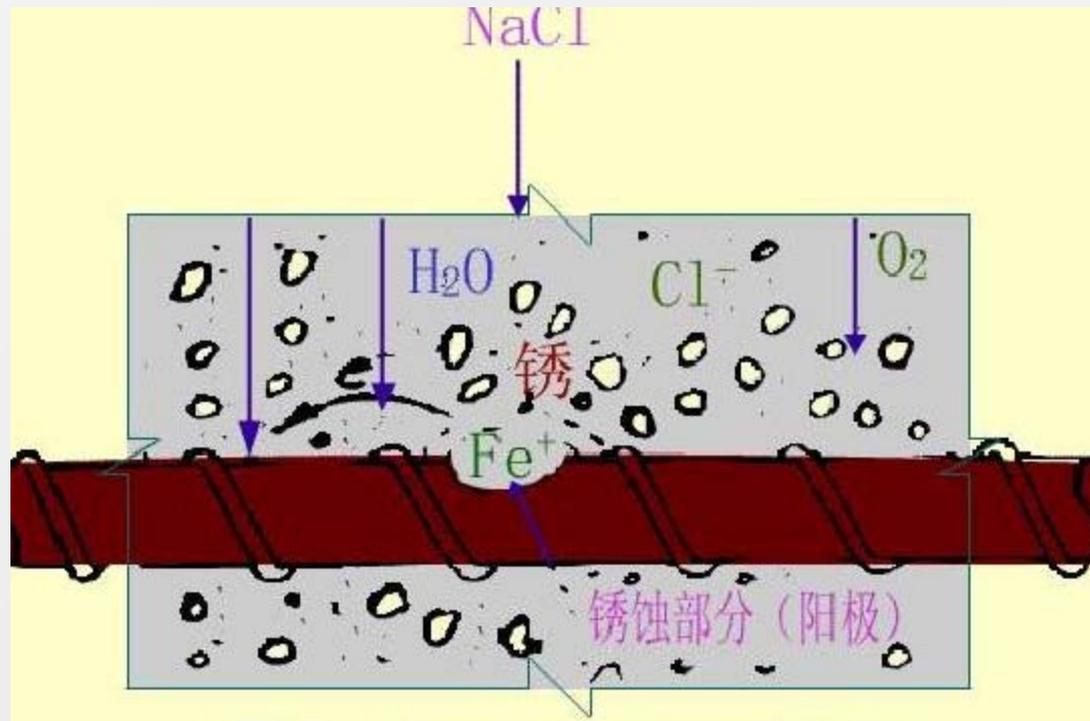
通电加速锈蚀

5.1.2无机非金属材料化学性能

- * 无机非金属材料大多数为化合物，不易发生氧化还原反应。无机非金属材料的化学性能主要是指耐酸碱性。
- ✦ 钢筋在混凝土的高碱性环境中，能在表面形成氧化的钝化膜，隔绝水分、氧气与金属的接触，不会锈蚀。
- ✦ 通过氯离子渗透和碳化作用使钝化膜破坏，钢筋发生锈蚀。
 - ① 氯离子从混凝土表面扩散到钢筋表面并累积到临界浓度，钝化膜破坏。
 - ② 混凝土碳化发展到钢筋表面位置，钝化膜破坏。
- ✦ 氯盐引起锈蚀远比碳化锈蚀严重。

钢筋锈蚀 (Cl⁻)

- * Cl⁻通过保护层渗透到钢筋表面，破坏钝化膜，使钢筋由钝化态转为活化态。



钝化膜破坏示意图

我国耐久性现状

- ✦ 我国现在面临的耐久性问题是在发达国家早在二、三十年以前曾经遇到过的
- ✦ 宁波北仑港码头混凝土梁 — 建成后11年就出现大规模开裂现象。



宁波北仑港码头混凝土梁-建成后11年



5.1.3 高分子材料的化学性能

- * 高分子材料涉及到的化学性能主要是耐有机溶剂性和耐老化性。



手卷钢琴



防水纸

(最适用于制成海运标签)

《时代》周刊评出的2005年最迷人的发明



无气轮胎(Michelin)

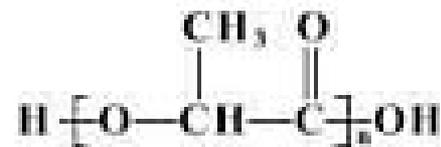




发展循环经济 建设节约型城市



玉米塑料



5.2材料的电性能及半导体和超导体

- * 材料的电性能就是材料被施加电场时所产生的响应行为，主要包括导电性、介电性、铁电性和压电性等。

5.2.1 能带理论

研究材料电学性能的重要理论工具。

5.2.1.1 晶体的能带

5.2.1.2 布洛赫函数

5.2.1.3 能带的填充与导电性

材料按电性能分类: 导体、半导体、绝缘体

一些固体的电阻率(室温 25°C)

金属	电阻率 (欧姆·米)	半导体	电阻率 (欧姆·米)	绝缘体	电阻率 (欧姆·米)
银	1.6×10^{-8}	锗	0.47	玻璃	$10^9 \sim 10^{15}$
铜	1.7×10^{-8}	硅	5×10^3	云母	9×10^{14}
铝	2.8×10^{-8}	磁铁矿	0.01	金刚石	10^{14}
纯铁	10×10^{-8}	锑化铟	2×10^4	氧化铝	10^{13}
铅	20×10^{-8}			酚醛塑料	10^{11}
				聚乙烯	$10^{15} \sim 10^{17}$

导体 纯金属的电阻率在 $10^{-8} \sim 10^{-7} \Omega \cdot m$
金属合金的电阻率为 $10^{-7} \sim 10^{-5} \Omega \cdot m$

半导体 电阻率为 $10^{-3} \sim 10^{+5} \Omega \cdot m$

绝缘体 电阻率为 $10^{+9} \sim 10^{+17} \Omega \cdot m$

电阻率的大小取决于材料的结构。

我们从金属开始

*****在材料电性能研究中，金属处于相当特殊的地位

*****物理学家曾经为以下两个问题绞尽脑汁

*****金属为什么容易导电？

*****金属为什么是良好的热导体？

金属电子论概念

- 1897 年，汤姆逊 (J.J. Thomson) 首先发现了金属中电子的存在
- 1900 年，特鲁德 (P. Drude) 提出了一个关于金属的简单模型
- 最后，索末菲 (A.J.W. Sommerfeld) 提出了金属电子论

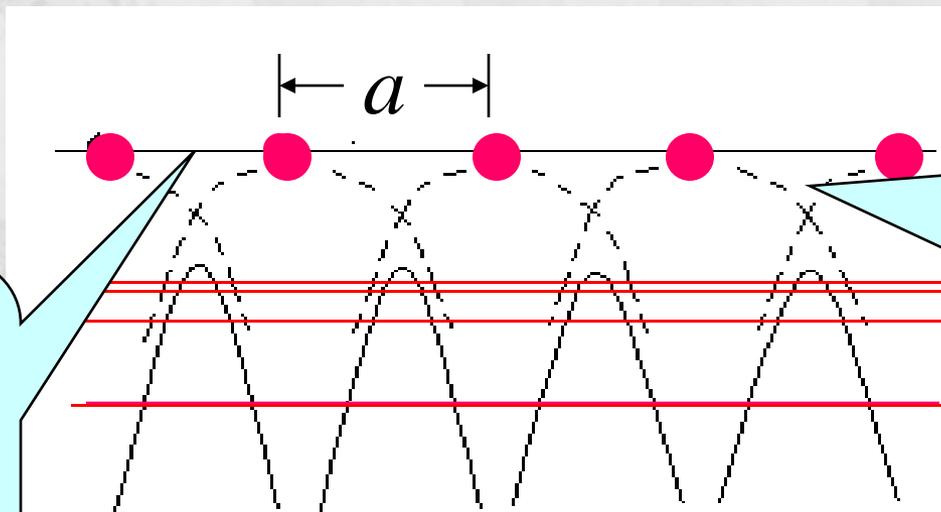
自由电子理论忽略了金属离子的作用，同时还假定在金属内部存在均匀的势能。实际上电子是在由金属离子组成的非均匀势场中运动的，因此，自由电子理论的假设与实际情况相差很远。

5.2.1.1晶体的能带

1.电子共有化

晶体具有大量分子、原子或离子有规则排列的点阵结构。

* 电子受到周期性势场的作用。



在每个离子的附近势能具有绝对值较大的负值

两个离子之间的空间势能为零

电子沿正离子一维阵列运动时势能的变化

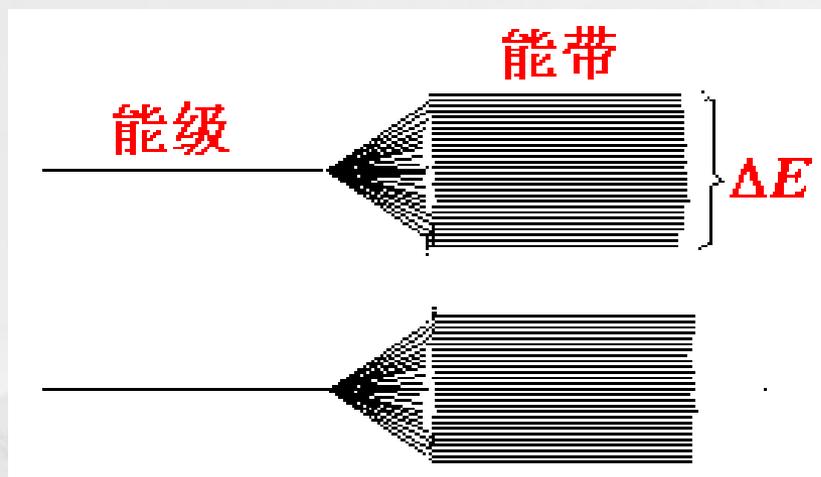
由于晶格周期性的关系，势场也表现为周期性变化

- * 按量子力学须解定态薛定谔方程。
- * 可以得出两点重要结论：
 1. 电子的能量是分立的能级；
 2. 电子的运动有隧道效应。
- * 原子的外层电子(高能级)，势垒穿透概率较大，电子可以在整个晶体中运动，称为**共有化电子**。
- * 原子的内层电子与原子核结合较紧，一般不是共有化电子。

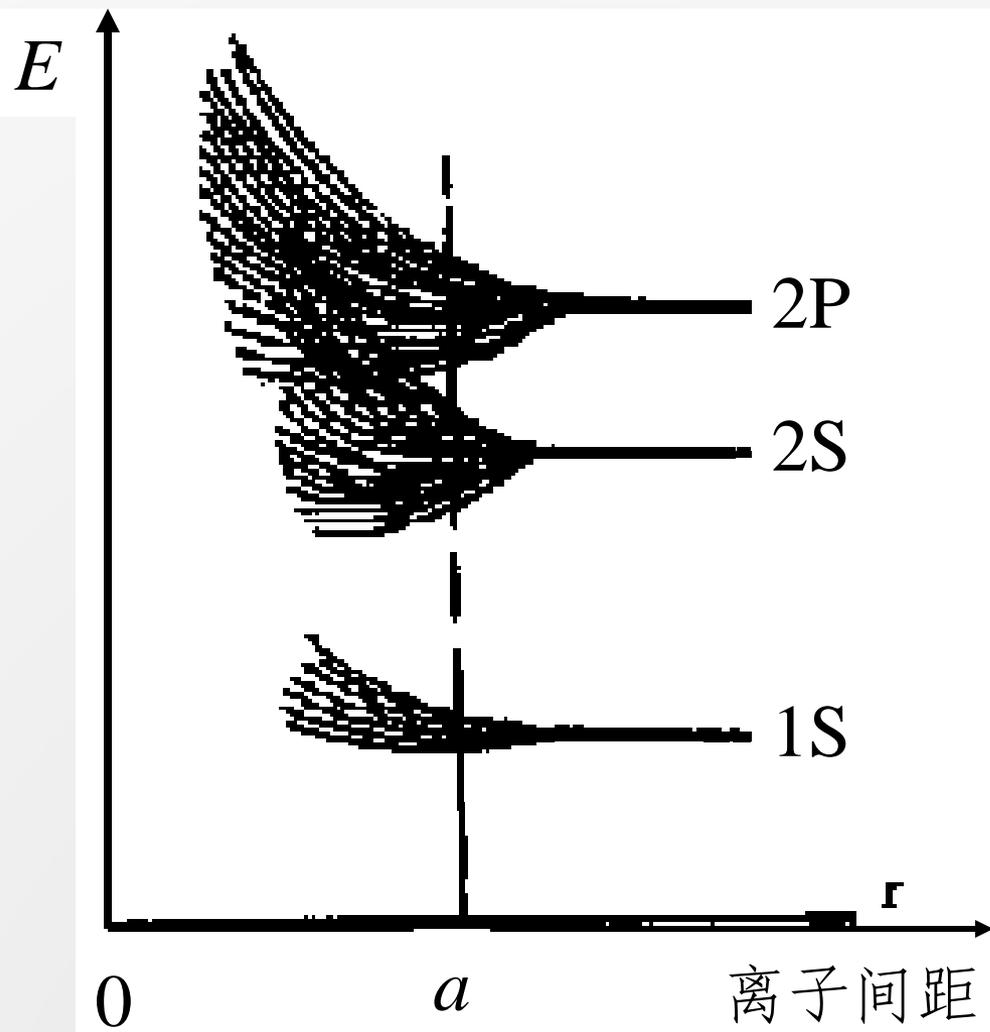
2. 能带 (energy band)

晶体中的电子能级
有什么特点？

- * 量子力学计算表明，晶体中若有 N 个原子，由于各原子间的相互作用，对应于原来孤立原子的每一个能级，在晶体中变成了 N 条靠得很近的能级，称为**能带**。



- * 能带的宽度记作 ΔE ，数量级为 $\Delta E \sim \text{eV}$ 。
- * 若 $N \sim 10^{23}$ ，则能带中两能级的间距约 10^{-23}eV 。
- * 一般规律：
 1. 越是外层电子，能带越宽， ΔE 越大。
 2. 点阵间距越小，能带越宽， ΔE 越大。
 3. 两个能带有可能重叠。



能带重叠示意图

3. 能带中电子的排布

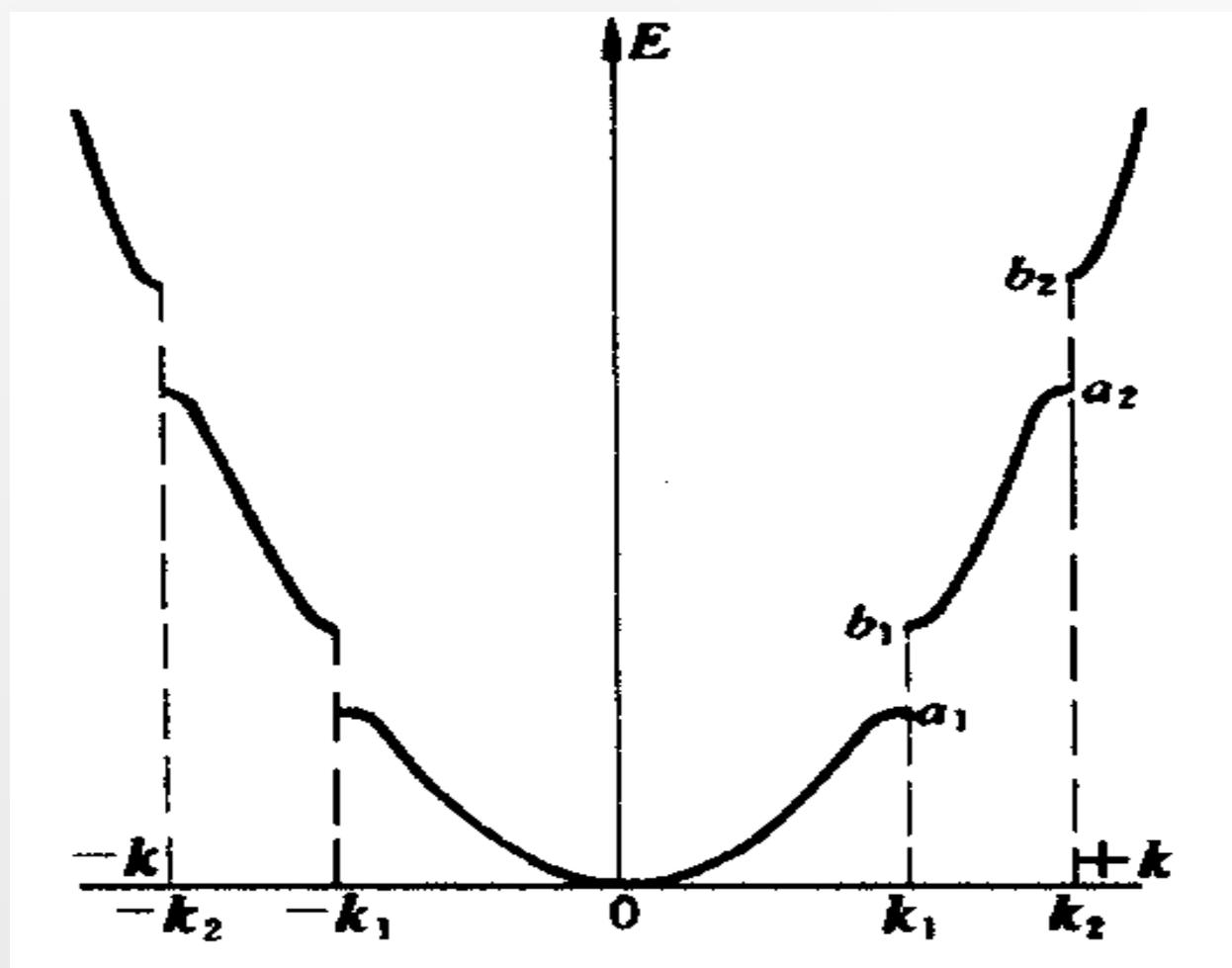
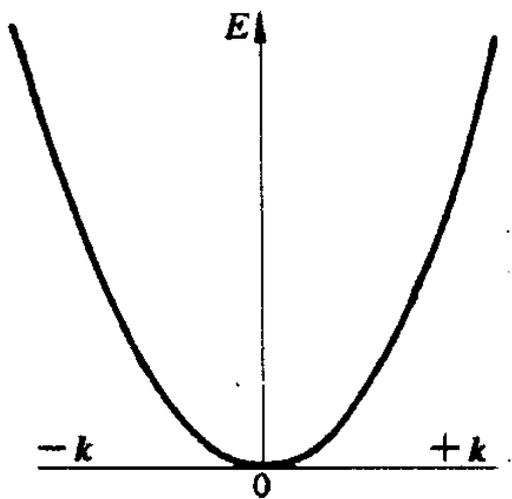
- * 晶体中的一个电子只能处在某个能带中的某一能级上
- * 排布原则：
 1. 服从泡里不相容原理（费米子）
 2. 服从能量最小原理
- * 设孤立原子的一个能级 E_{nl} ，它最多能容纳 $2(2l + 1)$ 个电子。
- * 这一能级分裂成由 N 条能级组成的能带后，能带最多能容纳 $2N(2l + 1)$ 个电子。
- * 电子排布时，应从最低的能级排起。

5.2.1.2 布洛赫函数

- * 因为晶体中的电子并非在一个恒定的均匀的势场中运动，而是在由离子晶格点阵所形成的周期势场中运动，因此电子的势能不是常数，而是位置的函数，随晶体的点阵发生周期性的变化。
- * 布洛赫指出：对于含周期性势场的薛定谔方程，其解应该具有如下形式

$$\psi(r) = U_k e^{ikr}$$

U_k 是一个与波矢 k 有关且随坐标而变化的函数



考虑到势场周期性变化的影响后，能量与波矢之间的关系曲线将发生一些变化。

曲线的最下端与自由电子的曲线相似

在 高能阶段，曲线出现了一系列间断

曲线的每一部分称为一个带

能量不连续变化的区域称为禁带

能量连续变化的区域称为能带

从电子在晶体中运动的角度来分析禁带的形成

在周期场中沿着晶体的某一个方向运动的电子，如果满足以下的布拉格方程

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

任意正整数

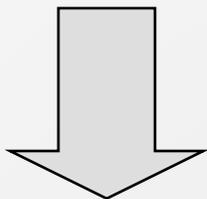
电子的波长

晶面间距

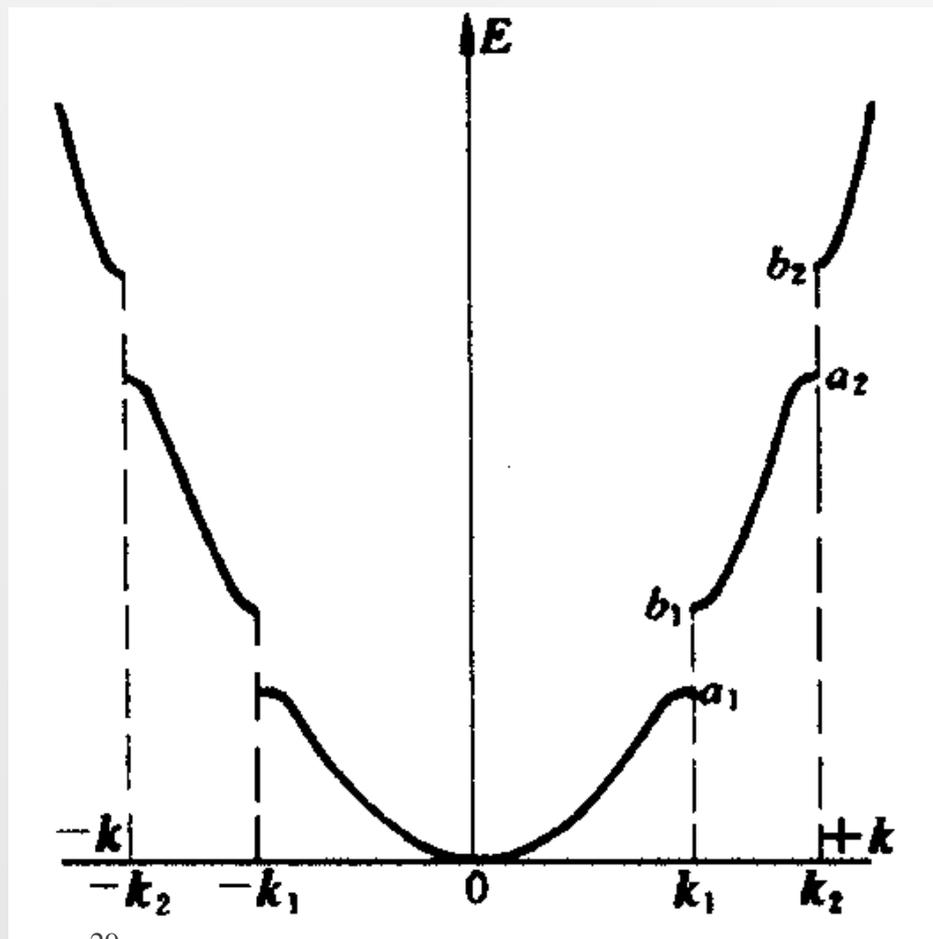
电子就会发生发射，相应的电子能态就会发生一个跳跃，从而形成能隙。

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$



$$k = \frac{n\pi}{d \sin \theta}$$



5.2.1.3 能带的填充与导电性

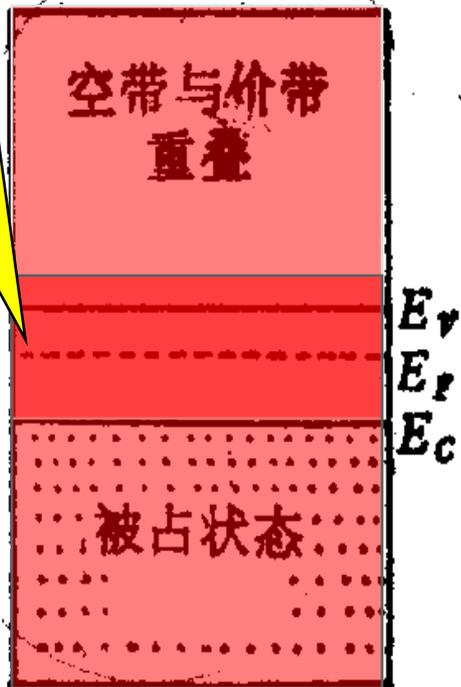
- * 所有能级全部被电子所填充的能带称为满带；部分能级被电子填充的能带称为不满带。
- * 在外电场作用下，满带不起导电作用，而不满带则可以导电。
- * 在绝缘体中，电子刚好填满最低的一系列能带，最上面的满带称为价带；再高的各能带全部是空的，称为空带。由于没有不满带，所以尽管晶体中存在有很多电子，却不能导电。

- 在导体中，除去满带和空带外，存在有不满带。一部分价电子在不满带中，这样的能带称为导带。导带以下的第一个满带称为价带。各能带的间隙是电子不能存在的区域，叫做禁带。
- 在半导体中，0K 下能带的填充情况与绝缘体是相同的，差别仅在于禁带的宽度。由于禁带宽度比较小，半导体可以依靠热激发，把满带上的电子激发到本来是空的能带，从而具备了导电能力。
- 在半导体中，少数电子受热或光的激发从满带跃迁到空带中，原来的满带就变成了近满带，出现了空穴。在外电场作用下，空穴也会发生定向迁移，从而导电。

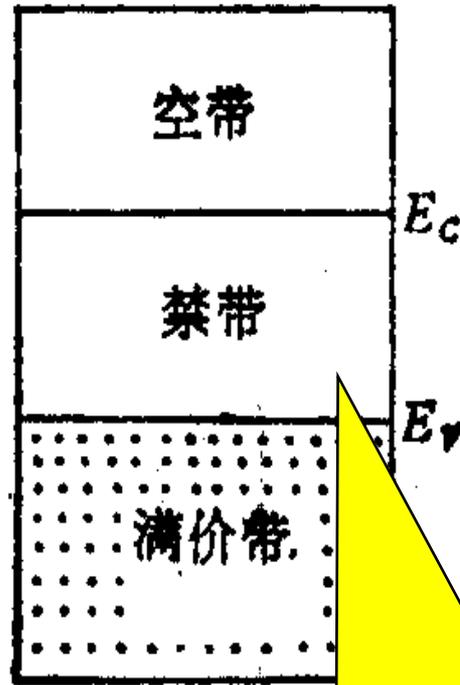
导体、半导体和绝缘体的比较

导带和价带重叠

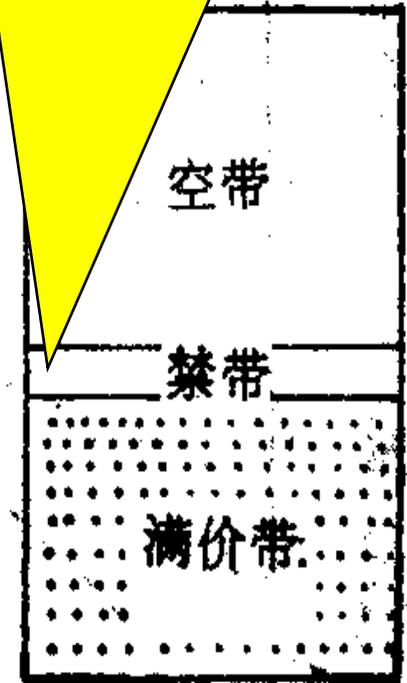
半导体的禁带一般小于 3 eV



导体
(a)



绝缘体
(b)



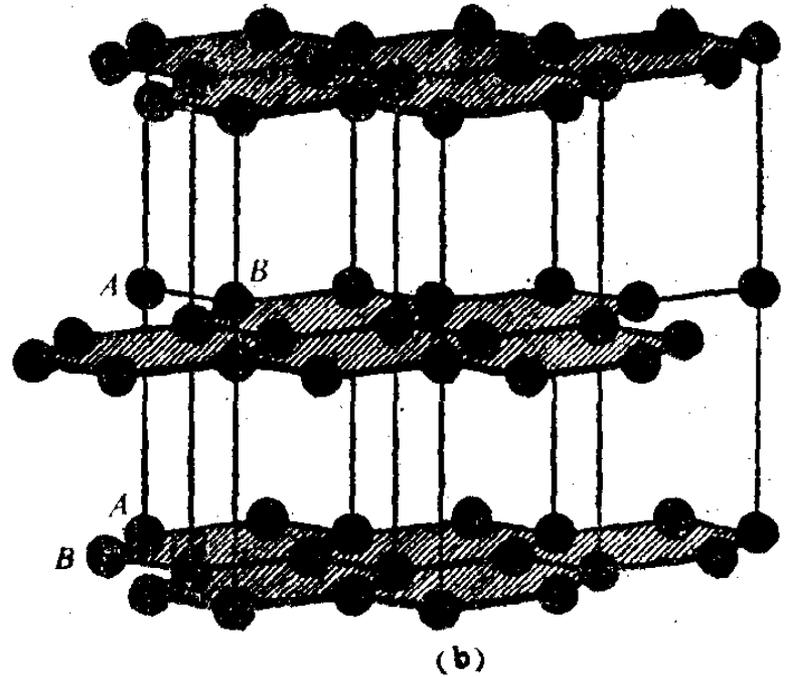
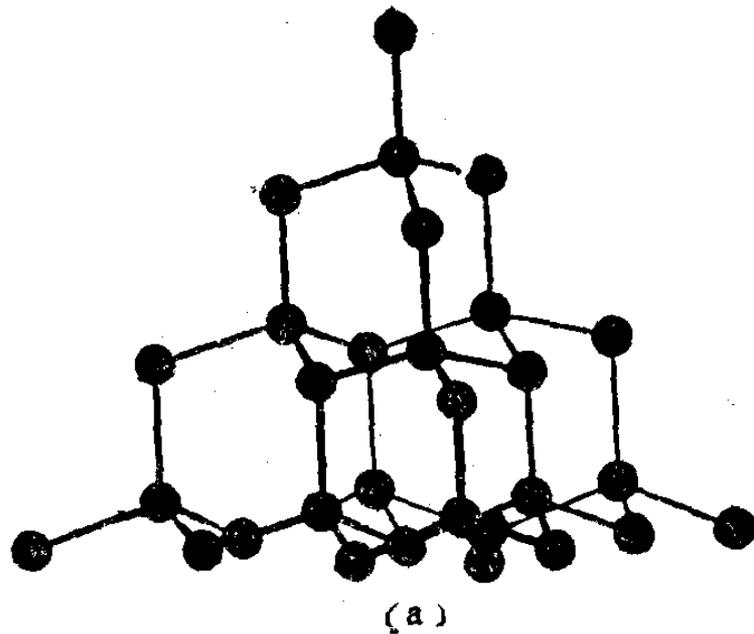
半导体
(c)

绝缘体的禁带一般大于 5 eV

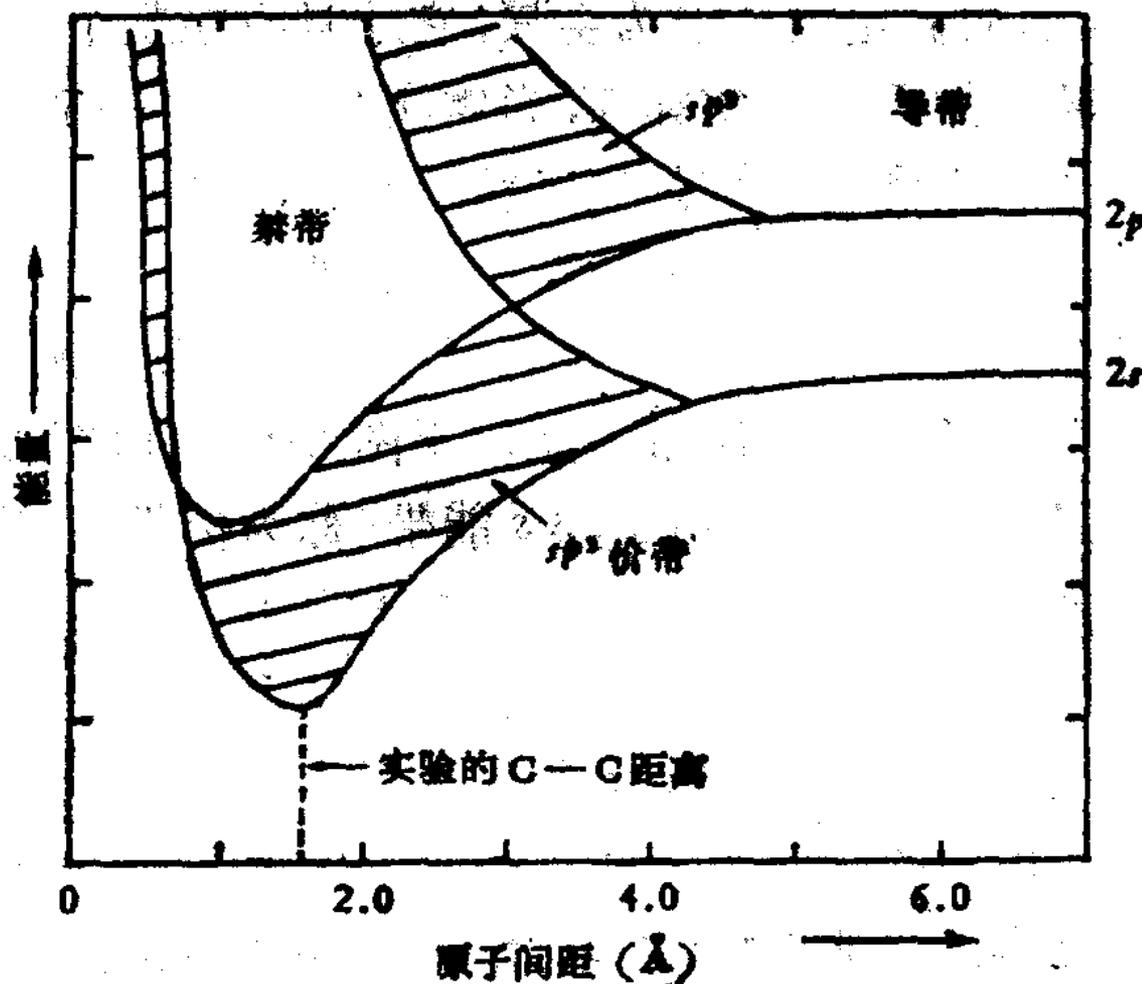
金刚石、硅和锗的对比

- *三者均为金刚石结构；禁带宽度分别为 $\sim 5.4 \text{ eV}$ 、 $\sim 1.2 \text{ eV}$ 和 $\sim 0.7 \text{ eV}$
- *在硅和锗中，一些电子在一般温度下就能受到热激发，越过禁带占据一些导电的能级。而当施加电场作用时，占据导带的电子就能引起电导。为半导体。
- *只有在0 K时，硅和锗才变得和金刚石一样，为绝缘体。

金刚石和石墨的对比



金刚石



在0K时， sp^3 原子杂化轨道分裂为两个能带，一个是全满的价带，另一个则是全空的导带。在这两个带之间是不能填充电子的禁带。

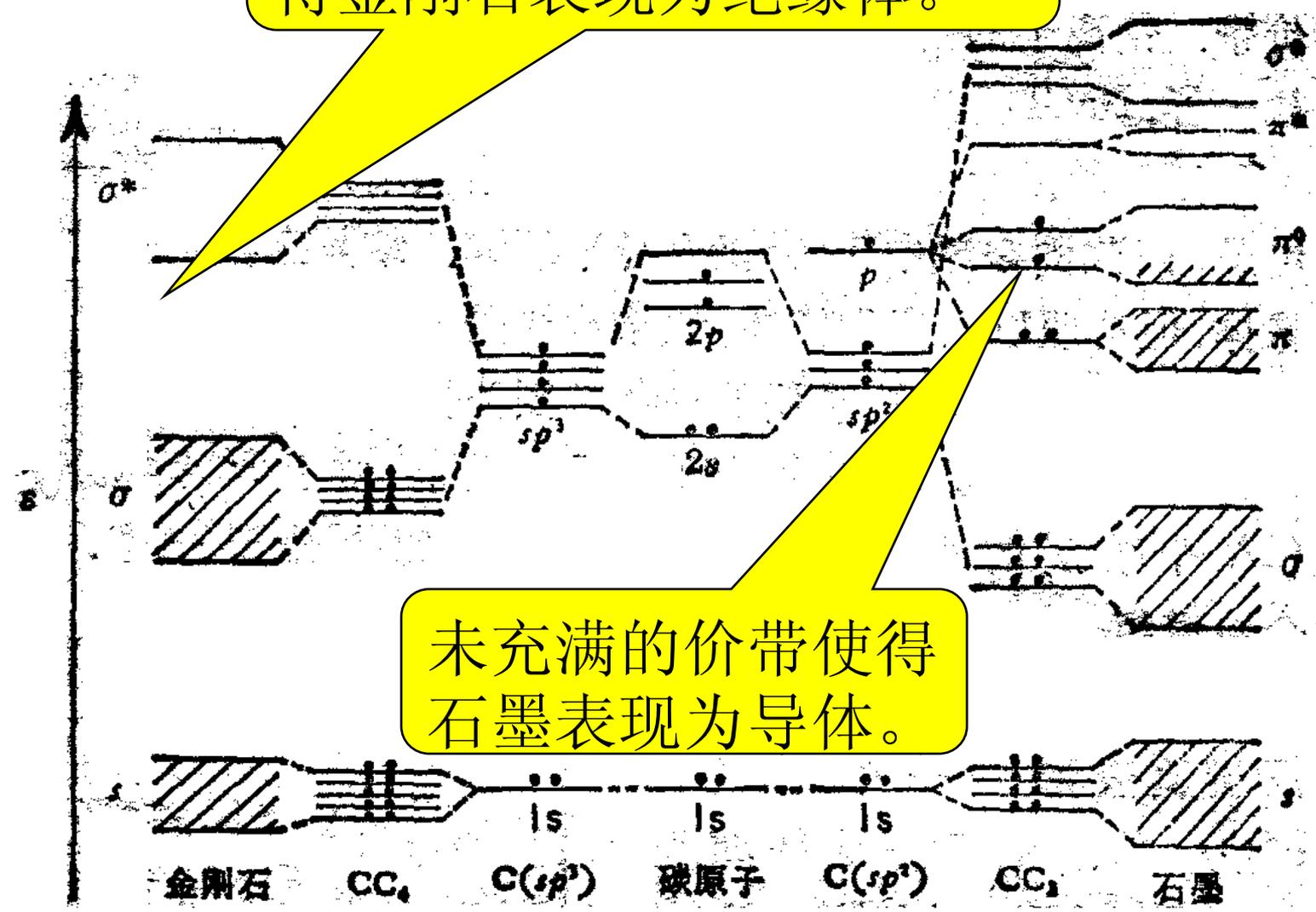
石墨是一种层状的非金属自然单质矿物。六方晶系。

颜色呈铁黑色至钢灰色，条痕亮黑色。金属光泽，不透明。

石墨层间极易产生滑移，从而使得它具有一种良好的固体润滑性能。

在基晶面上石墨显示出金属般的高传导性，而在其垂直的方向上则具有半导性能。

高达 5.4 eV 的禁带宽度使得金刚石表现为绝缘体。



未充满的价带使得石墨表现为导体。

5.2.2 半导体材料

- * 基于半导体结构与性能的关系，半导体结构设计、合成制造以及后期加工等都与化学学科密切相关。故，半导体材料在相当程度上是关于半导体化学的学科分支。
- * 半导体化学是涉及到无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、高分子化学、晶体化学、配位化学和放射化学等多领域的理论和内容是一门交叉学科。

半导体的分类

* 按成分分：元素半导体、化合半导体、固溶半导体

元素半导体分：本征半导体和杂质半导体

化合物半导体分：合金、化合物、陶瓷和有机高分子半导体

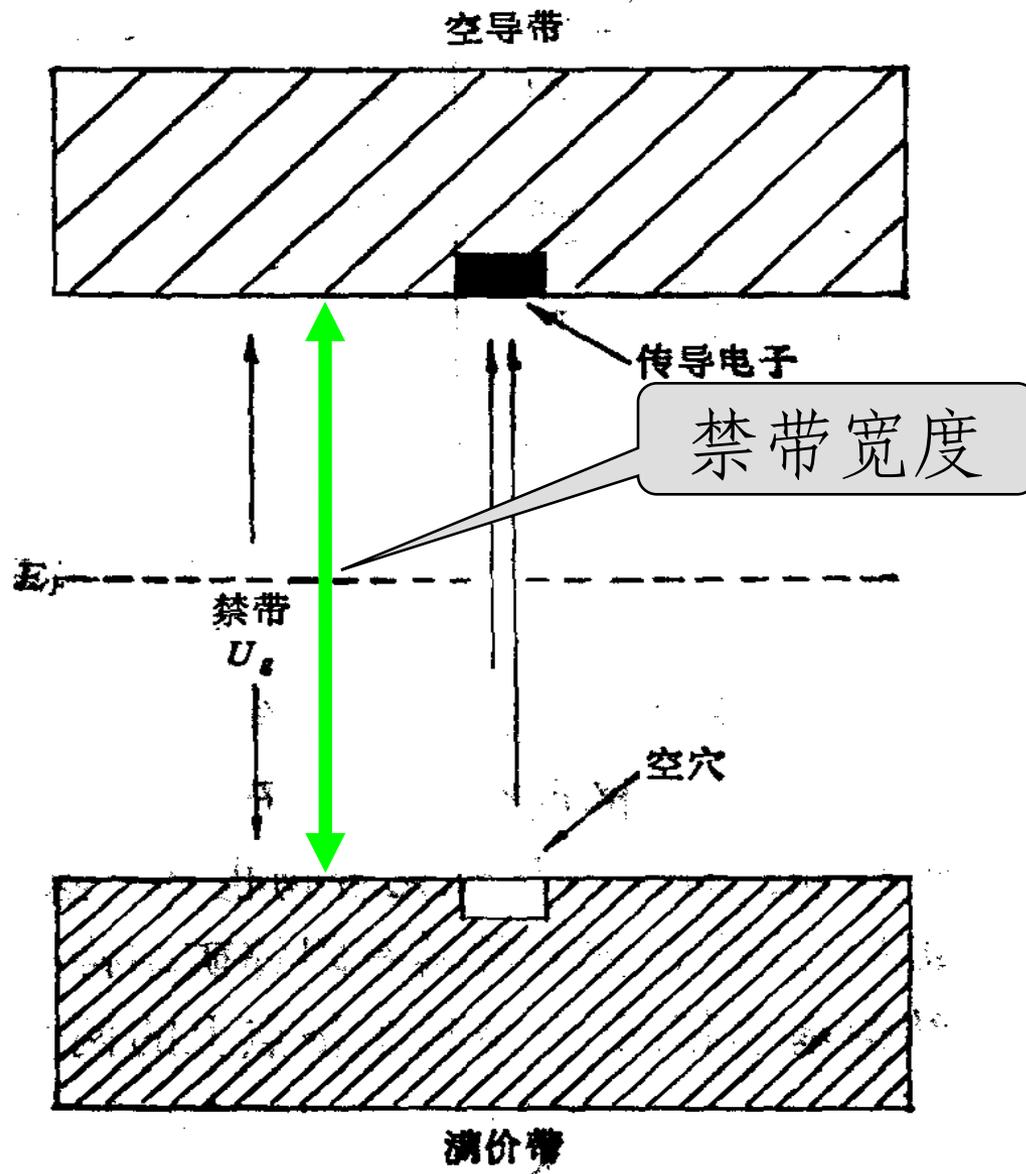
* 按掺杂原子的价电子数分：n-型半导体和p-型半导体

* 按晶态分：结晶半导体、微晶半导体、非晶半导体

- * 半导体的性能是由导带中的电子数和价带中的空穴数决定的
- * 电子和空穴可以借助于热、电、磁等形式的能量激发产生，称为本征激发；相应形成**本征半导体**
- * 电子和空穴也可以借助于引进杂质元素而激发，称为非本征激发；相应形成**非本征半导体** (杂质半导体)

5.2.2.1 本征半导体

在 0K 下，大多数纯净完整的半导体的晶体都是绝缘体。但在适当的温度下，高纯半导体呈现本征导电性。在 0K 时，本征半导体的导带是空的，价带是充满的。在导带和价带之间间隔着一个禁带，其宽度为 E_g 。禁带宽度是价带的最高点与导带的最低点之间的能量差。



禁带宽度可以用实验方法测定

在温度 T 时，被激发到导带中的电子载流子的浓度 n_e 与禁带宽度 E_g 有关，

$$n_e = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

当 $E_g > kT$ 时，半导体的电导率 σ 可以表示为

$$\sigma = \underline{e\mu N_0} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

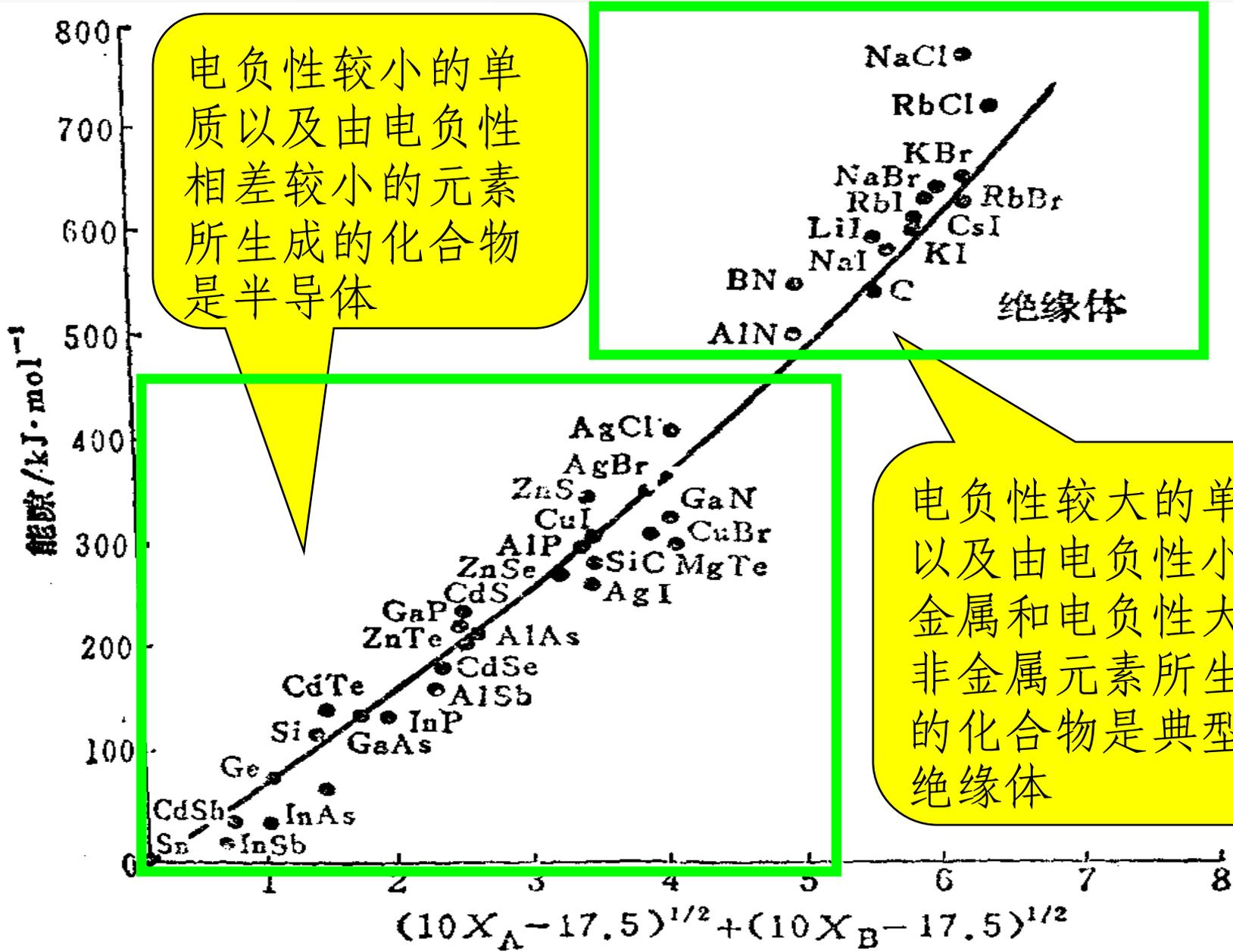
可以近似处理为一个
与温度无关的常数

于是，本征半导体的电导率可以写成

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

实验测得的 $\lg\sigma$ 与 $1/T$ 之间的关系为一直线。由直线的斜率即可算出禁带宽度。

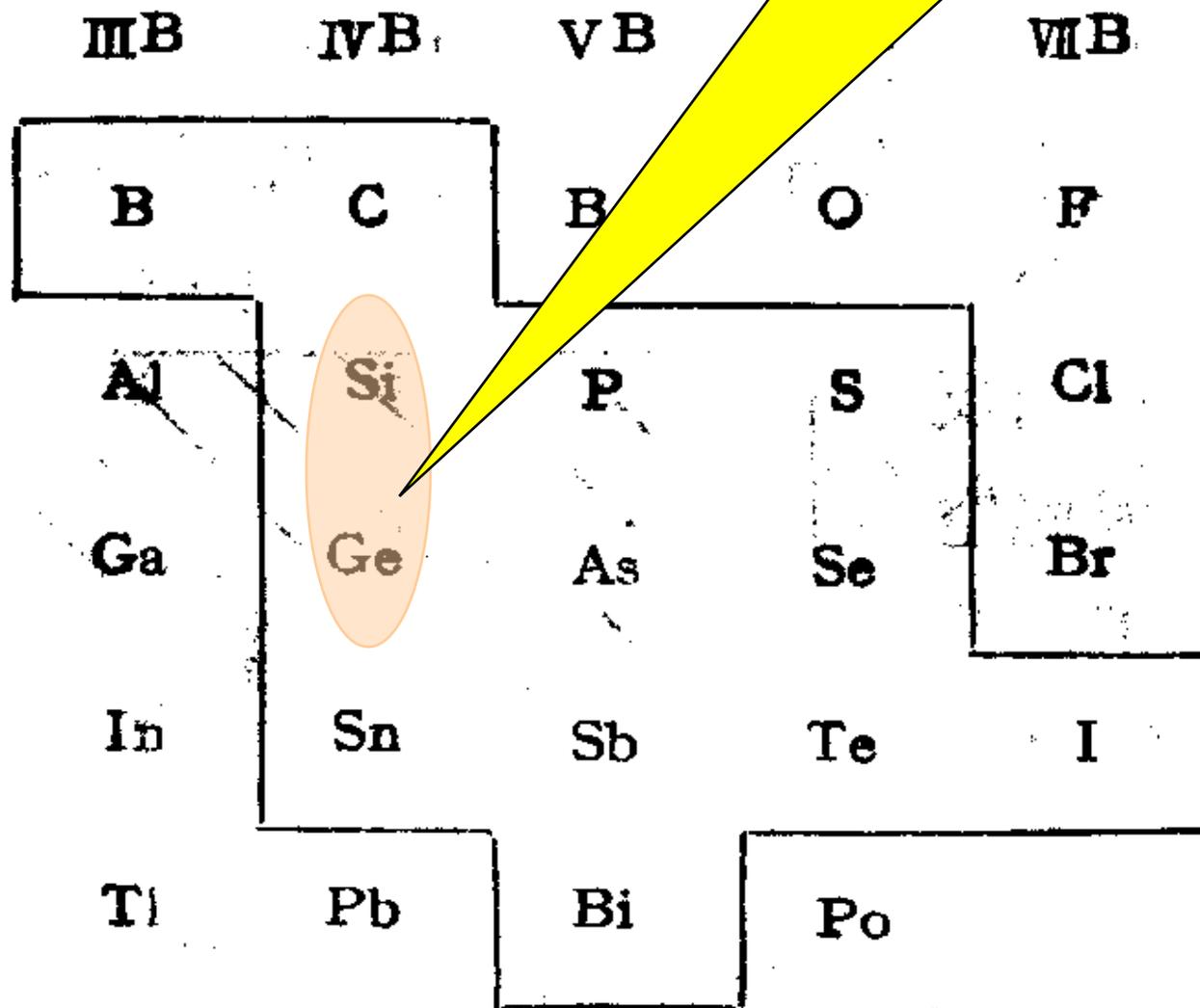
- ❖ 对温度十分敏感：随着温度的升高，电导率呈指数增大
- ❖ 对禁带宽度十分敏感：禁带越宽，电导率越低



键的离子性越强的化合物禁带越宽；因此半导体多以共价键方式结合，大多数离子晶体都不是半导体。

1. 元素半导体

硅和锗是两类十分重要的元素半导体



锗

- ❖ 锗是一种稀散元素，在地壳中分布很分散，没有集中的矿藏。
- ❖ 煤中含有微量的锗，煤燃烧后锗以 GeO_2 富集在烟道灰里，但含量也不高。
- ❖ 将 GeO_2 收集、氯化、还原、提纯后可以得到金属锗。工艺流程长，不利于大批量生产。所以应用极为有限。

硅

- ❖ 硅资源十分丰富，仅次于氧列第二位
- ❖ 硅的制备原料主要是石英砂。



Figure 23.26 Elemental silicon. To prepare electronic devices, silicon (powder, left) is melted, drawn into a single crystal, and purified by zone refining. Wafers of silicon, cut from the crystal, are subsequently treated by a series of elegant techniques to produce various electronic devices. (Courtesy of Texas Instruments)

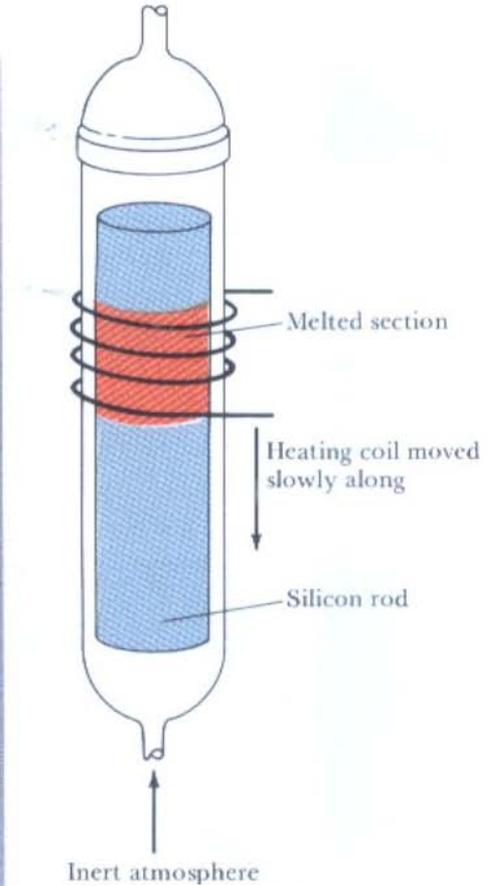
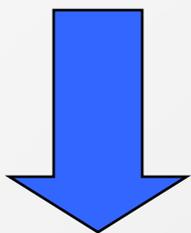


Fig 1 Zone-refining apparatus.

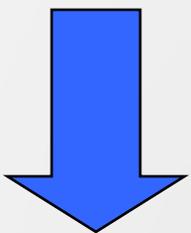


石英砂 + 焦炭
在电炉中加热



提纯
 $\text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$
将三氯甲硅烷液体蒸馏
后再用氢气还原

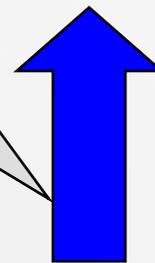
产品中硅的含量
不超过98%



高纯度多晶硅

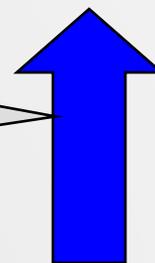
将单晶硅切成
几毫米厚的薄片，上下两面
打磨抛光

晶圆？

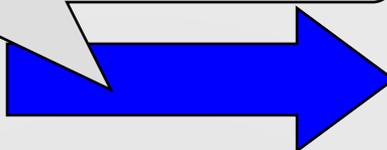


圆柱状单晶硅

将一根棒的顶端黏住
一颗硅的小晶体，使
小晶体与熔融硅接触，
然后缓慢向上提升，
拉单晶



在坩埚中1400°C 加热



高纯度熔融硅

单晶硅是产量最大、应用最广的半导体材料。具有良好的热导率 and 高温力学性能、优异的半导体性质，可以稳定地制备大直径无位错的单晶。世界上几乎所有的集成电路都是单晶硅制成的，而且集成电路用硅占单晶硅整个用量的 80% 以上。此外，绝大多数的电力电子器件（可控硅、整流器等）、功率晶体管都是单晶硅制成的。



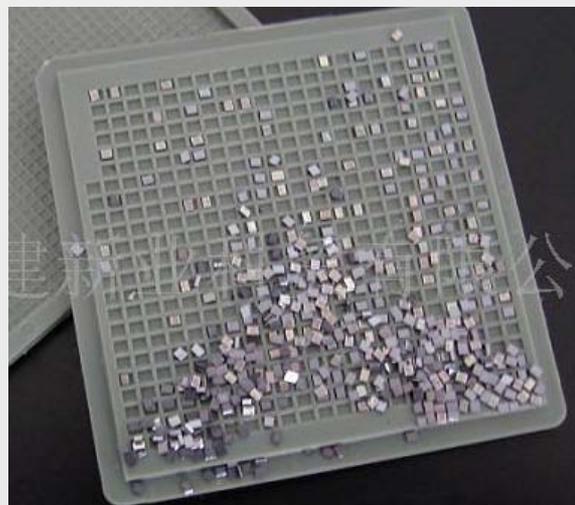
多晶硅料



单晶硅4N矿石



2009-11-4



52



刘晓塘

鉴于硅和锗的重要性及其不寻常的化学特性，对这两种单质的制备研究已经十分深入。目前已经能够制备出杂质含量低于 10^{-7} 的硅和锗。与纯度相对应的是晶体的完整性很高，使得理论和实验研究可以同步相辅相承地展开。事实上，对硅和锗的实验和理论研究已经达到了一个很高的高度。

2. 化合物半导体

化合物半导体一般是由围绕周期表中IV族对称位置的元素组成的。

III B	IV B	V B	VI B	VII B
B	C	B	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I
Tl	Pb	Bi	Po	

GaAs

砷化镓具有闪锌矿结构。也就是和硅、锗具有相似的结构。

优点：工作温度较高，承受的电压较大，可以在更高的频率下工作，有较好的抗辐射能力等

缺点：提纯和制备 GaAs 单晶比硅困难得多，GaAs 的寿命也比较短。

GaAs 目前只用于一些特殊的场合。

- * 化合物半导体的优点是具有范围较宽的禁带和迁移率，可以满足不同场合的特殊要求
- * 在一些化合物半导体中，应用了非化学计量原理来产生杂质能级，此时组分的控制特别重要
- * 由于纯度的限制，化合物半导体发展较为缓慢。事实上，就整个半导体工业来说，材料工艺的限制一直是器件发展步伐缓慢的原因。尽管理论已经非常成熟。

5.2.2.2 杂质半导体

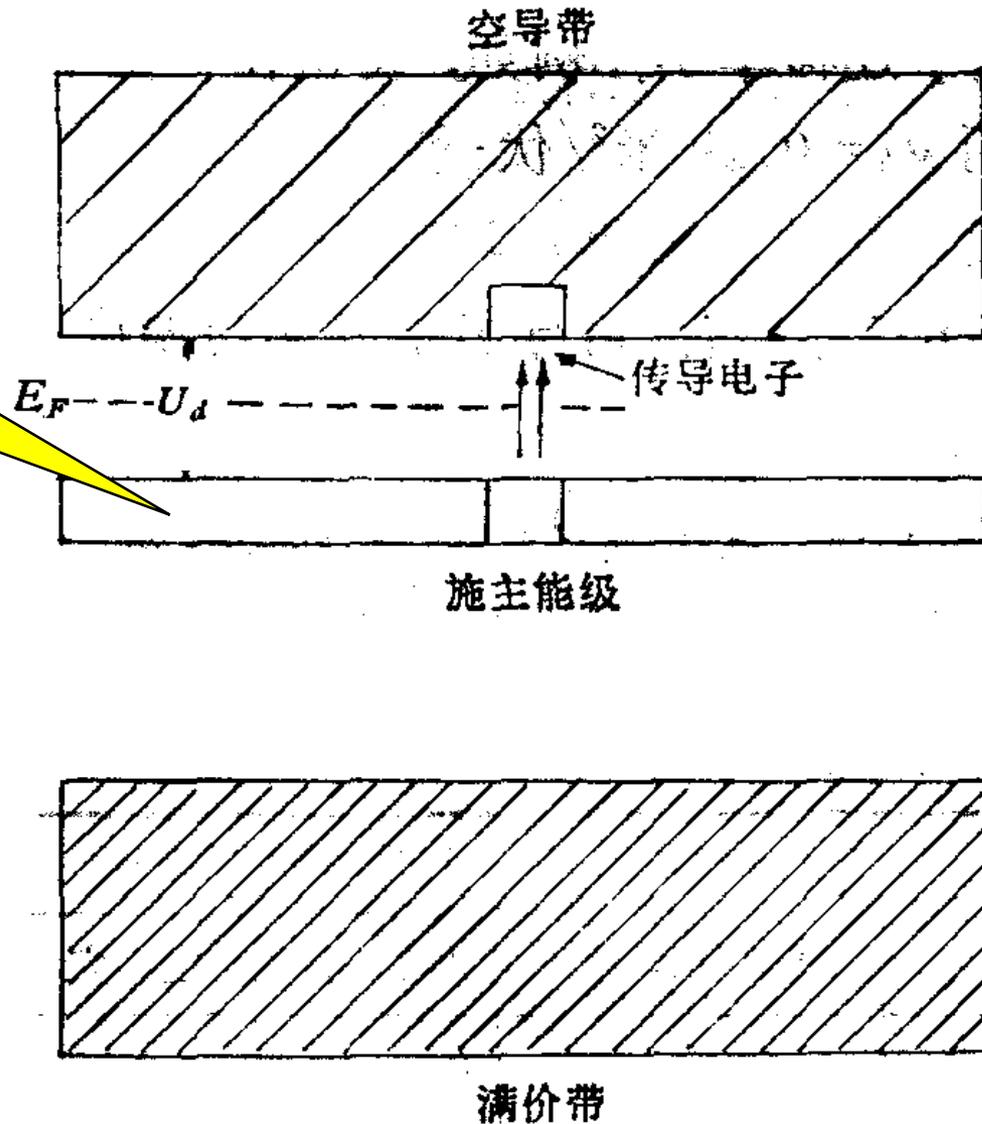
- ❖ 半导体中的载流子是电子和空穴，这两种载流子都可以通过引进杂质的方法而获得
- ❖ 如果杂质的引进导致了电子的产生，则相应形成的杂质半导体称为 **n** 型半导体
- ❖ 如果杂质的引进导致了空穴的产生，则相应形成的杂质半导体称为 **P** 型半导体
- ❖ 杂质半导体都是固溶体

1.N 型半导体

- ❖ 例如单晶硅中，每个原子有 4 个价电子，每个原子与另外 4 个原子一起形成 4 对共价键。如果以五价杂质原子 (如砷 As) 取代少量硅原子，砷多出 1 个价电子未参与价键结构中，这个电子容易受到激发，在晶体中运动相对较为自由。这相当于将电子给予了空带。
- ❖ 象这样由杂质的引进导致电子的产生，相应形成的杂质半导体称为 N 型半导体

释放出的电子处于较高的能级，该能级称为施主能级。

N型半导体中，杂质原子释放出电子，因此称为施主原子。释放出的电子处于较高的能级，称为施主能级。

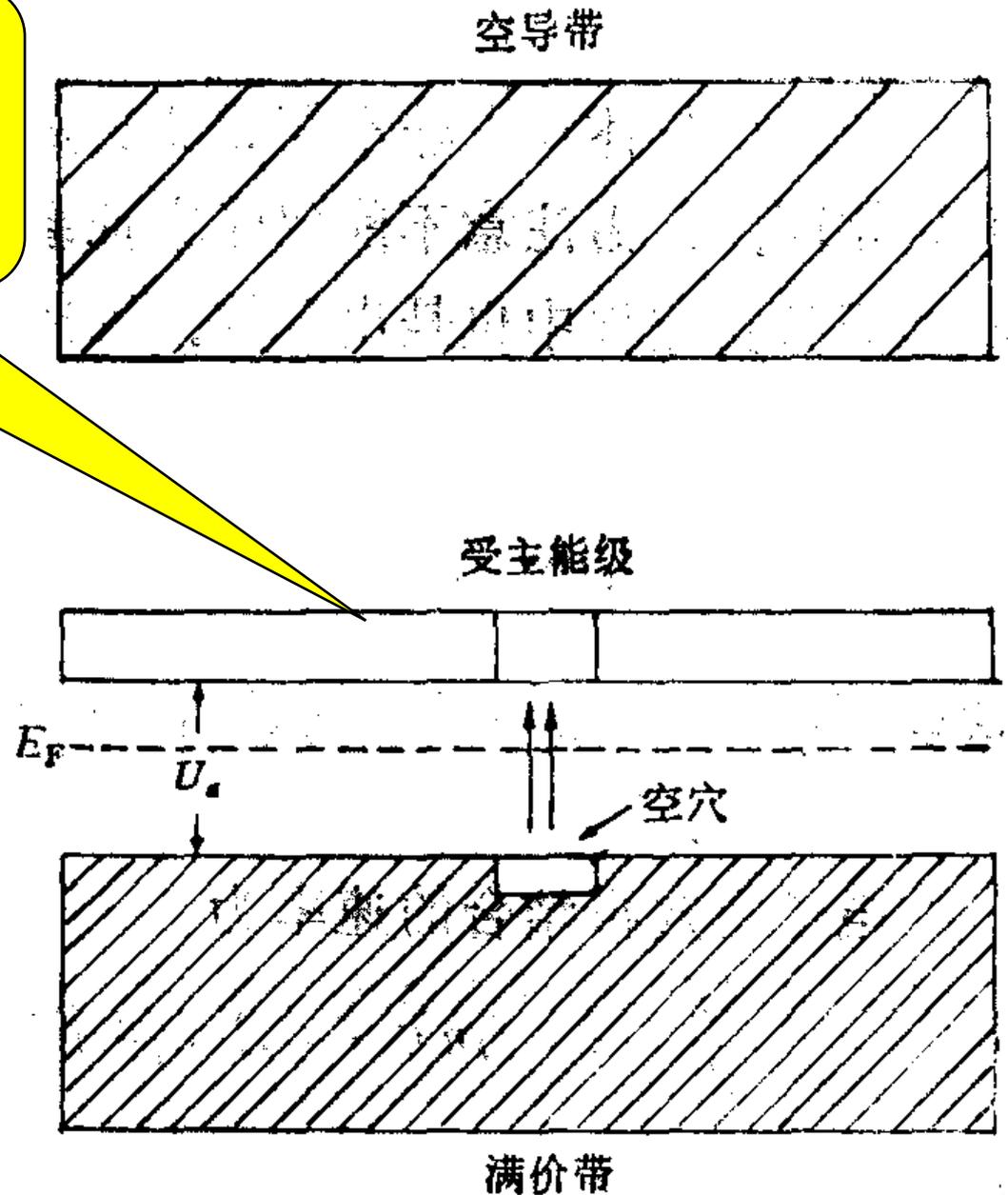


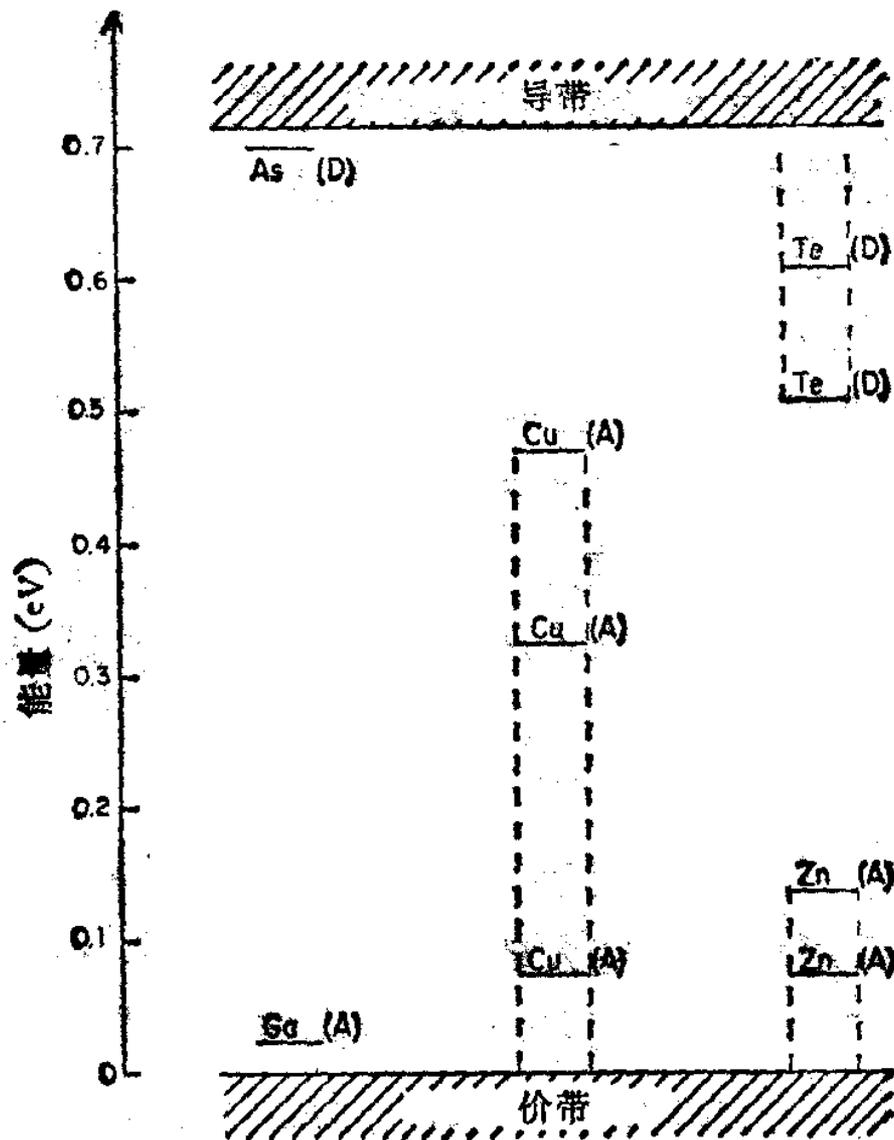
P 型半导体

- ❖ 例如单晶硅中，每个原子有 4 个价电子，每个原子与另外 4 个原子一起形成 4 对共价键。如果以三价杂质原子 (如镓 Ga) 取代少量硅原子，镓缺少 1 个价电子，就在满带中留下一个空穴，使得材料主要依靠满带中的空穴导电。
- ❖ 象这样由杂质的引进导致空穴的产生，相应形成的杂质半导体称为 P 型半导体

空穴所在的能级比空导带的能级低得多，为受主能级

P型半导体中，杂质原子从基体中获得电子，因此称为受主原子。相应形成的空穴处于一个比空带能级低得多的能级上，这一能级称为受主能级。



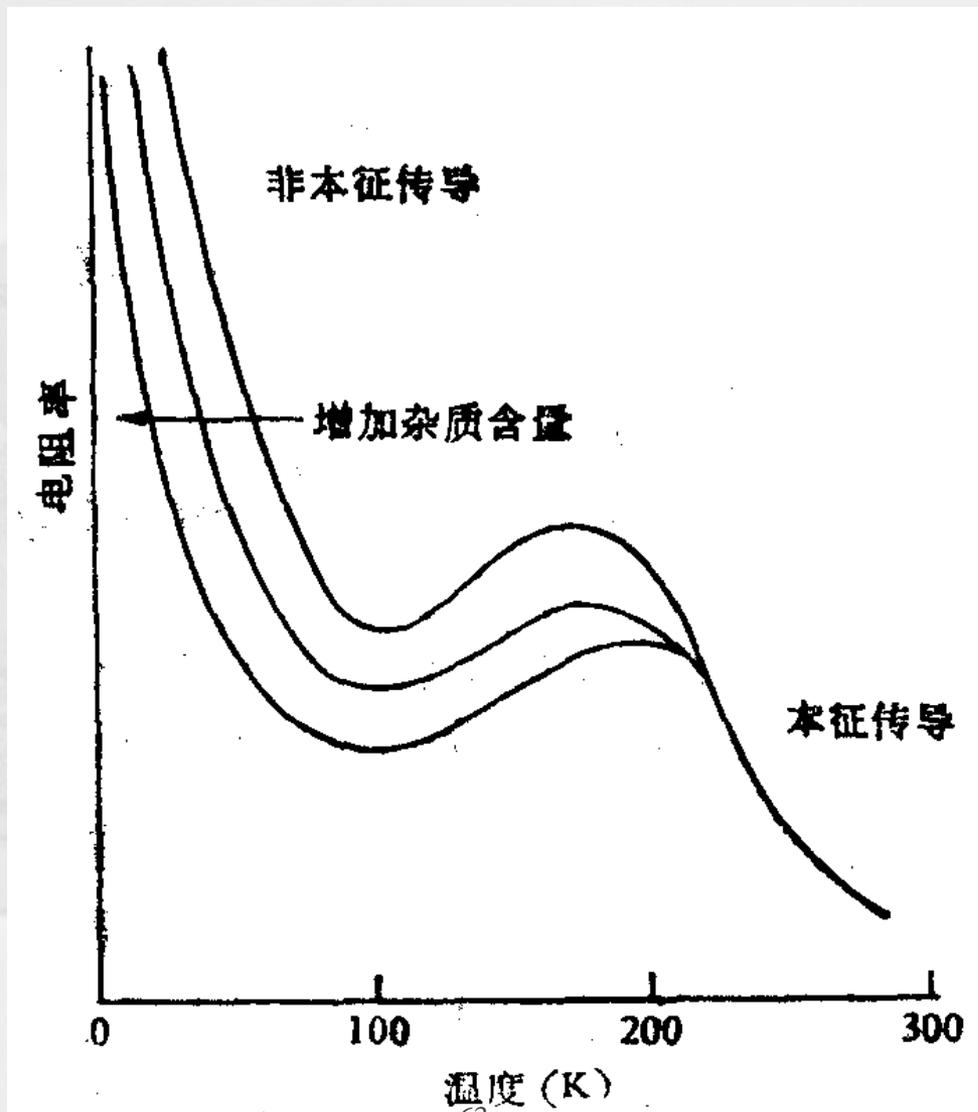


锗 (Ge) 基杂质半导体的能级图

受主As (砷) 一个施主态;
 受主Te (碲) 两个施主态;
 施主Ga (镓) 一个受主态;
 施主Zn (锌) 两个受主态;
 施主Cu (铜) 三个受主态

能产生两个或两个以上能级的杂质称为**深能级杂质**。

杂质半导体的电阻率随温度的变化关系



3. 非化学计量化合物

- ❖ 过渡金属氧化物一般都是绝缘体，但是偏离了化学计量后，材料的电导率将会有所增大，成为半导体。
- ❖ 非化学计量化合物相当于一类不等价置换的固溶体，也可以看出是掺杂的化合物，因此属于杂质半导体。