

第 1 章 晶体结构与晶体结合

半导体是指常温下导电性能介于导体与绝缘体之间的材料。半导体按元素组成为元素半导体和化合物半导体。由一种元素构成的半导体叫做元素半导体，由二种或两种以上元素构成的半导体叫做化合物半导体。现在发现的具有半导体性质的元素大多位于元素周期表中从金属到非金属的过渡区(见图 1.1)，如IV族元素硅(Si)和锗(Ge)。

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|--|--|--|--|---------|
| | 1A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 |
| 1 | 1 H | II A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| 2 | 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne | | | | | |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | III B | IV B | V B | VIB | VII B | VIII | | | I B | II B | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | | | | | |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 Y | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | | | | | |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe | | | | | |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | 57 *La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn | | | | | |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89 +Ac | 104 Rf | 105 Ha | 106 Sg | 107 Ns | 108 Hs | 109 Mt | 110 110 | 111 111 | 112 112 | 113 113 | | | | | | | | | | |

图 1.1 元素周期表

硅是集成电路中最常用的半导体材料，而且应用越来越广泛。由于人们对硅和锗认识最早、使用最广泛，因此称之为第一代半导体材料。

化合物半导体主要有三种组成形式：III-V族化合物，如砷化镓(GaAs)、磷化铟(InP)、氮化镓(GaN)；II-VI族化合物，如硫化锌(ZnS)、氧化锌(ZnO)；IV-VI族化合物，如碳化硅(SiC)等(见表 1.1)。GaAs 是其中应用最广泛的一种化合物半导体材料。20 世纪 70 年代，随着砷化镓单晶制备技术的成熟，其良好的光学性能使其在光学器件中获得广泛应用，同时也应用在需要高频、高速器件的特殊场合。GaAs 被称为第二代半导体材料。

进入 20 世纪 80 年代，宽禁带半导体材料，尤其是氮化镓(GaN)开始日益受到人们的重视，制造出了蓝光发光二极管和激光器。以氮化镓为代表的宽禁带半导体材料被称为第三代半导体材料。

表 1.1 半导体分类和应用

| 元素半导体 | IV族化合物半导体 | III-V族二元化合物半导体 | II-VI族二元化合物半导体 | 三元化合物半导体 |
|-------------------|---------------------------|---|---------------------------------|--|
| Si、Ge | SiC、SiGe | AlP、AlAs、AlSb、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、InSb | ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、ZnO | GaAs-P、InAs-P、Ga-InSb、Ga-InAs、Ga-InP、Cd-HgTe |
| 主要用于集成电路和大多数半导体器件 | 新兴的半导体材料，用于高温半导体器件、异质结器件等 | 主要用于高速器件，高速集成电路，发光，激光，红外探测等 | 主要用于高速器件，高速集成电路，发光，激光，红外探测等 | 主要用于异质结，超晶格和远红外探测器 |

半导体物理学主要研究半导体的物理现象、物理规律、物理性质和理论。研究的对象是固体半导体。按照构成固体的粒子在空间的排列情况，固体主要分为晶体和非晶体两类。晶体又有单晶体和多晶体之分。

单晶体的基本特点是原子排列长程有序，具有内部结构的周期性。单晶 Si 就是典型的单晶半导体材料(见图 1.2(a))。

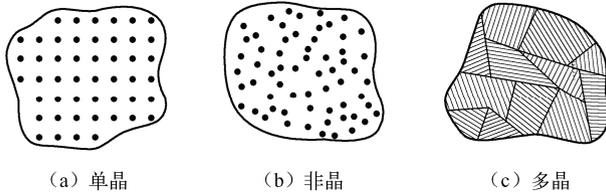


图 1.2 单晶、非晶和多晶二维示意图

多晶体中构成固体的原子在局域空间内有序排列，但在不同区域间又无序排列，典型材料如多晶硅等。在局域空间内类似单晶有序排列的部分，称为晶粒；不同的晶粒间的界面称为晶界。

非晶体中原子排列完全无序。非晶体有时又称为过冷液体。玻璃、塑料等都是非晶体。

在半导体物理中所涉及的晶体主要是单晶体，后面所说的晶体指的就是单晶体。

晶体的性质主要决定于它们的化学组成和内部结构。由不同化学成分组成的晶体，其性质固然是不同的。但化学成分相同，内部结构不同的晶体，性质也不相同。例如金刚石和石墨，虽然都是由碳原子组成的晶体，但由于晶体结构不同，两者的性质差别很大。这说明晶体的内部结构对其性质有着决定性的影响。因此，为了了解半导体的物理性质，有必要首先介绍一些有关晶体结构和晶体结合的基础知识。

1.1 晶体结构

教学要求

1. 掌握空间点阵、晶格、晶胞和原胞等概念，了解描述晶体结构的三种方法及其相互关系。
2. 了解晶体结构和晶格的区别。
3. 正确画出面心立方格子的晶胞和原胞。
4. 了解晶体的平移对称性。

晶体的主要特点是原子的排列是长程有序的，或者说原子的排列具有周期性。按照晶体的定义，晶体只能是一个理想的概念。因为晶体的定义意味着：晶体中原子是固定不动的；晶体中不存在杂质和缺陷；晶体是无穷大的，没有边界。否则就不能满足原子排列的“长程有序”的条件。实际上，在一定温度下，实际晶体中的原子都在其平衡位置附近振动着；实际晶体中也不可避免地存在着杂质和缺陷；此外实际晶体的大小总是有限的，不可能是无穷大的。考虑到这些实际因素(非理想因素)，晶体只是一个理想的概念。但是这种理想的假设抓住了晶体结构的主要方面——原子排列的周期性，使得易于搞清晶体结构。这些非理想因素的影响可以在搞清晶体结构的基础上进行讨论。

1.1.1 晶格和晶胞

晶体中的原子是规则地、周期地排列起来的，因此整个晶体可以看做是由构成晶体的原子、

离子、分子或某些基团等基本的结构单元沿三个不同的方向周期性地重复堆积的结果。这些“构成晶体的基本结构单元”简称为基元。经过长期的研究，在 19 世纪提出了布拉维空间点阵学说。空间点阵学说认为晶体的内部结构可以概括为一些相同的点阵——阵点在空间有规则地做周期性的无限分布。阵点就是基元的代表点。每个基元的代表点，可以选择在基元中的同类原子上，也可以选择在基元的重心上。阵点的总体称为空间点阵。点阵中的每个阵点与一个结构的基元相对应：阵点是基元的代表点，基元是阵点的内容物。图 1.3 分别画出空间点阵、基元和实际晶体的示意图。

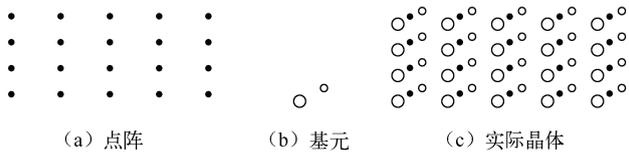


图 1.3 晶体组成示意图

通过点阵中的阵点画任意三组平行直线就可以得到一个空间格子，称为布拉维格子(Bravis lattice)或简称为晶格(为了方便，在有些书中不区分点阵和晶格，通称为晶格)。在晶格的概念中，阵点称为结点或格点。空间点阵或晶格完全反映了晶体内部结构的周期性。

值得注意的是，晶格和晶体结构是两个不同的概念。晶体结构是指晶体中的原子排列，而晶格则是指基元的代表点在空间的分布。

在晶格中，一个以结点为顶点，以三个独立方向上的周期(称为晶格常数)为边长构成的平行六面体叫做晶胞(亦称为单胞)。晶胞是晶体中的一个小体积。它是晶体中的一个周期性重复单元，是晶体内部结构的一个缩影。晶胞的无限、无缝、重复堆积就可以得到整个晶体。可见，一个晶胞包含了有关原子排列的全部信息，因而也可以用晶胞来描绘晶体结构。

晶胞的三个棱线叫做晶轴，用 x 、 y 、 z 轴表示，如图 1.4 所示。晶轴的单位矢量叫做基矢量，简称为基矢。基矢的长度分别等于晶胞的三个边长。三个轴之间的夹角分别用 α 、 β 、 γ 表示。 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 为单胞的六个参数。线度 a 、 b 、 c 称为晶格常数。

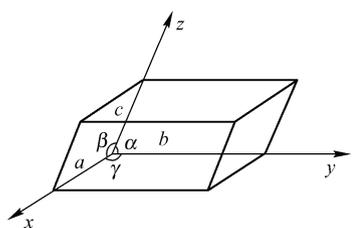


图 1.4 晶轴

对晶体的分析研究表明，根据晶体的六个参数可以将晶体分为七个晶系：

- (1) 立方(等轴)晶系 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- (2) 正方(四方)晶系 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- (3) 正交晶系 $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- (4) 三角(菱形)晶系 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
- (5) 六角(六方)晶系 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
- (6) 单斜晶系 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
- (7) 三斜晶系 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

在七个晶系的晶胞中，原子存在于晶胞的顶点上。但是原子也可以存在于晶胞的侧面中心、底中心或体中心。把这些情况考虑在内，七个晶系则有简立方、体心立方、面心立方；简正方、体心正方；三角；六角；简正交、面心正交、底心正交、体心正交；简单斜、底心单斜；简三斜等 14 种空间格子即 14 种布拉维格子，如图 1.5 所示。

布拉维格子是空间格子的基本组成单位，只要知道了格子形式和单位平行六面体的参数，就能够确定整个空间格子的一切特征。

一些半导体的基本结构是立方晶系晶体结构，其中，简立方体的八个角顶各有一个原子，

体心立方是在简立方的中心加进一个原子，面心立方则是在简立方的六个面的中心各加有一个原子。

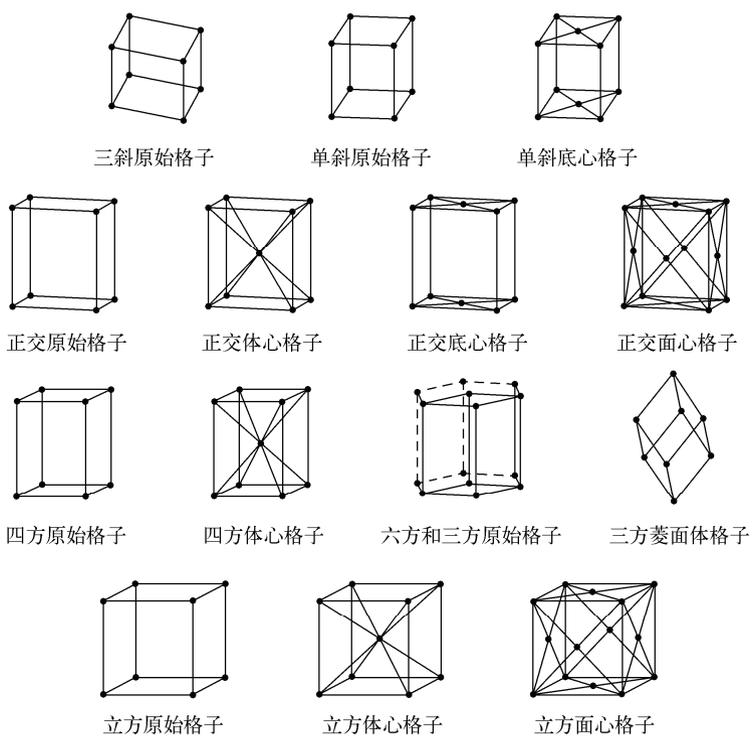


图 1.5 14 种布拉维格子

1.1.2 原胞 原基矢量 晶格平移矢量

晶体内部结构的周期性也叫做晶体的平移对称性。为了充分地、细致地描述晶体的平移对称性，引入原胞的概念。原胞也是单胞，只不过是体积最小的单胞。也就是说，原胞是晶体中体积最小的周期性重复区域。所以，原胞能更充分、更细致地描述晶体内部结构的周期性。三维晶格的原胞是平行六面体，每个原胞只含有一个格点，且格点位于原胞的角顶上，体心和面心不能有布拉维格点存在。原胞的取法不是唯一的，但无论如何选取，同一晶格的原胞都具有相同的体积。图 1.6 是三维晶格原胞的示意图。

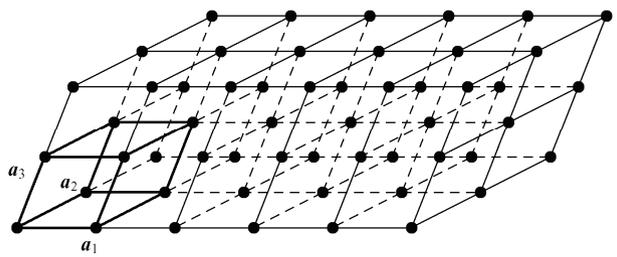


图 1.6 三维晶格原胞示意图

图 1.7 为二维晶格中的原胞的选取。在二维晶格中，原胞是平行四边形。平行四边形 C 和 D 包含两个格点。A 和 B 包含一个格点。因此平行四边形 A 和 B 是二维晶格的原胞。

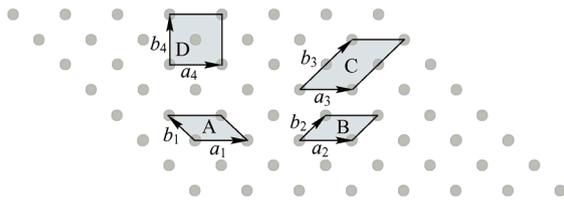


图 1.7 二维晶格中的几种不同的晶胞

按原胞的定义，图 1.5 中的立方面心格子和立方体心格子不是原胞。但可以按图 1.8 (a)、(b) 的方式选取原胞。它们都只含一个格点且格点处于角顶上。

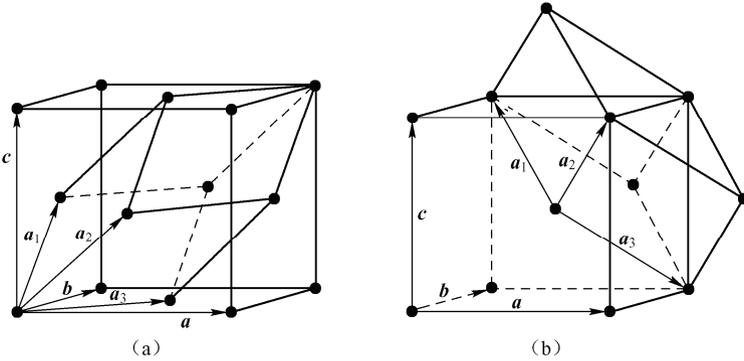


图 1.8 面心立方和体心立方晶格的原胞

原基矢量是支撑起原胞的三个独立矢量。它们是以原胞的一个格点为原点，方向分别沿原胞三边，长度分别等于三个边长的一组矢量，用 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 表示 (有时也记做 $\mathbf{a}_i, i=1, 2, 3$)。原胞的体积为

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (1.1-1)$$

利用原基矢量来表示布拉维格点的位置是非常方便的。由于每个布拉维格点都位于原胞的角顶上，因此，所有的布拉维格点的径向量——称为晶格矢量 \mathbf{R}_m ，都可以表示为

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{a}_i \quad (1.1-2)$$

这里 m_1, m_2, m_3 为任意整数。例如，图 1.9 中

$$\mathbf{R}_1 = 2\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2, \quad \mathbf{R}_2 = -2\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2, \quad \mathbf{R}_3 = 3\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$$

引入了上述概念之后，对于晶体内部结构的周期性可以这样来叙述：从各个原胞的对应点 (任意点，不仅是格点) 上来看，原子排列的情况是相同的。各原胞的对应点的径向量之间只能相差一个晶格矢量 \mathbf{R}_m 。所以，也可以这样描述晶体结构的周期性：若晶体中任一点 \mathbf{r} 和另一点 \mathbf{r}' (见图 1.9) 满足

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}_m \quad (1.1-3)$$

则从这两点上看，晶体中原子的排列情况完全相同。因此对于这两点，晶体的微观物理性质完全相同。比如，不同原胞的对应点 \mathbf{r} 和 $\mathbf{r} + \mathbf{R}_m$ 的电子势能函数相同：

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = V(\mathbf{r}) \quad (1.1-4)$$

把晶体平移任一个晶格矢量 \mathbf{R}_m 后，晶体中原子的排列情况同它们原来的情况重合。也可以说，经过晶格矢量 \mathbf{R}_m 的平移，将得到晶体的所有格点，既没有遗漏，也没有重叠。因此， \mathbf{R}_m 又称为晶格平移矢量。所谓晶格的周期性，从数学上看就是这种平移对称性。

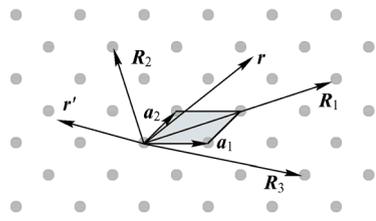


图 1.9 二维晶格矢量

综上，空间晶格、晶胞与原胞、基矢量是描述晶体结构的三种方法。这三种方法是彼此相关的。如果知道了一种方法，就可以找出另外两种方法。应当指出的是，对于一定的晶体，其内部结构的周期性是一定的，即布拉维格子是一定的，但在晶胞、原胞、基矢量和原基矢量的选择上却并不是唯一的。

小结

1. 半导体是指常温下导电性能介于导体与绝缘体之间的材料。半导体按元素组成分为元素半导体和化合物半导体。
2. 晶体的主要特点是原子的排列是长程有序的，或者说原子的排列具有周期性。按照晶体的定义，晶体只是一个理想的概念。理想晶体意味着，晶体中原子是固定不动的；晶体中不存在杂质和缺陷；晶体是无穷大的，没有边界。
3. 空间点阵学说认为晶体的内部结构可以概括为一些相同的点子——阵点在空间有规则地做周期性的无限分布。阵点是基元的代表点，基元是阵点的内容物。晶体可划分为七大晶系，14种布拉维格子。
4. 可以采用晶格、晶胞(原胞)和基矢量三种方式描述晶体结构。
5. 晶体内部结构的周期性在数学上叫做平移对称性，可以用晶格矢量描述：

$$\mathbf{R}_m = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3 = \sum_{i=1}^3 m_i\mathbf{a}_i \quad (m_i \text{ 为任意整数})$$

1.2 晶列与晶面

教学要求

1. 理解晶向、晶向族、晶面、晶面族的概念。
2. 正确识别和标志晶向和晶面。
3. 了解晶向指数和晶面指数之间的关系。

晶体中的原子是在空间规则地、周期性地排列起来的，它们组成一系列的直线和平面。晶列是晶体中的原子排列成的直线。晶面是晶体中的原子排列成的平面，如图 1.10 所示。不同的晶面和晶列具有不同的原子排列和不同的取向。材料的许多性质和行为(如各种物理性质、力学行为、相变、X 光和电子衍射特性等)都和晶面、晶列有密切的关系。所以，为了研究和描述材料的性质和行为，需要表征晶面和晶列。

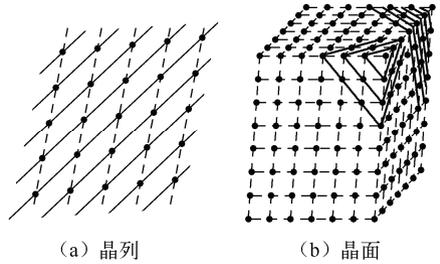


图 1.10 晶列与晶面

1.2.1 晶向指数

通过晶格中任意两个格点连一条直线就得到一个晶列。彼此平行的晶列构成一族晶列。晶列的取向称为晶向。描写晶向的一组数称为晶向指数(或晶列指数)。晶向指数的确定步骤如下：

- (1) 建立以晶胞的基矢 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 为单位矢量的坐标系 (x, y, z) ，坐标原点取在待标晶向上(见图 1.11)。
- (2) 选取该晶向上原点 O 以外的一点 $P(x, y, z)$ 。

(3) 将 x, y, z 化成最小的简单整数比 u, v, w , 且 $u : v : w = x : y : z$ 。

(4) 将 u, v, w 三数置于方括号内, 就得到晶向指数 $[uvw]$ 。

例 1.1 确定图 1.12 中晶向 OP 的晶向指数。

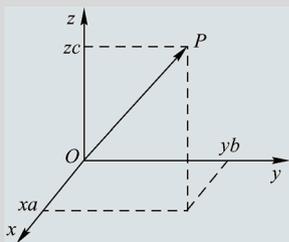


图 1.11 晶向指数的确定

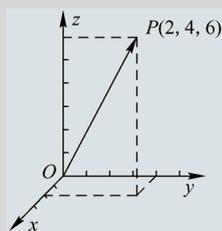


图 1.12 例 1.1 图

解: 如图 1.12 所示, P 点坐标为 $(2, 4, 6)$ 。把 $2, 4, 6$ 化成最小的整数比:

$$2 : 4 : 6 = 1 : 2 : 3$$

因此晶向 OP 的晶向指数为 $[123]$ 。

当然, 若原点不取在待标晶向上, 那就需要选取该晶向上两个点的坐标 $P(x_1, y_1, z_1)$ 和 $Q(x_2, y_2, z_2)$, 然后将截距 $(x_1 - x_2), (y_1 - y_2), (z_1 - z_2)$ 三个数化成最小的简单整数 u, v, w , 并使之满足 $u : v : w = (x_1 - x_2) : (y_1 - y_2) : (z_1 - z_2)$, 则 $[uvw]$ 为该晶向的指数。

显然, 晶向指数表示了所有相互平行、方向一致的晶列的方向。若所指的方向相反, 则晶向指数的数字相同, 但符号相反(见图 1.13 中 $[0\bar{1}0]$ 与 $[010]$)。

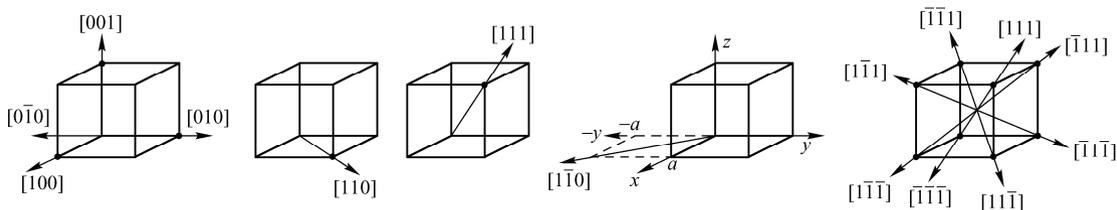


图 1.13 晶向指数实例

图 1.13 列举了一些晶向指数实例。图中晶体中原子排列情况相同但空间位向不同(即不平行的)晶列, 用 $\langle uvw \rangle$ 表示。数字相同, 但排列顺序不同或正负号不同的晶列属于同一晶列族, 例如:

$$\langle 100 \rangle: [100] [010] [001] [\bar{1}00] [0\bar{1}0] [00\bar{1}];$$

$$\langle 111 \rangle: [111] [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] [1\bar{1}\bar{1}] [\bar{1}11] [\bar{1}\bar{1}1] [1\bar{1}1] [\bar{1}\bar{1}1] [11\bar{1}].$$

1.2.2 晶面指数

描写晶面取向的一组数称为晶面指数, 常称为密勒 (Miller) 指数。晶面指数标定步骤如下:

(1) 建立一组以晶胞基矢 a, b, c 为单位矢量的坐标系 (x, y, z) , 坐标原点不取在待标晶面上(见图 1.14)。

(2) 求出待标晶面截距 x, y, z 。如该晶面与某轴平行, 则截距为 ∞ 。

(3) 取截距的倒数 $1/x, 1/y, 1/z$ 。

(4) 将这些倒数化成最小的简单整数比 h, k, l , 使 $h : k : l = 1/x : 1/y : 1/z$ 。

如有某一数为负值, 则将负号标注在该数字的上方, 将 h, k, l 置于圆括号内, 写成 (hkl) ,

2. 描写晶面取向的一组数称为晶面指数 [密勒 (Miller) 指数] (h, k, l) 。晶体中原子排列和晶面间距完全相同但空间位向不同的各组晶面构成晶面族, 用 $\{hkl\}$ 统一表示。

3. 晶面指数与晶向指数具有如下关系: 若晶面与晶向同面, 则 $hu + kv + lw = 0$; 若晶面与晶向垂直, 则 $h = u, k = v, l = w$ 。

1.3 倒格子

教学要求

1. 理解倒空间与正空间的对应关系。
2. 了解倒格矢与晶格矢量的正交关系。

在第 2 章中将用波矢量来描述晶体中的电子、声子等微粒子的状态。为了使问题的数学处理更简单, 考虑问题更方便、更直观, 引入倒格子的概念。倒格子在处理 X 射线衍射、晶格振动、能带理论与电子、声子相互作用等固体物理问题时都非常有用。

1.1.2 节指出, 由于晶体内部结构的周期性, 晶体中任意一点 \mathbf{r} 处的物理量 $\Gamma(\mathbf{r})$, 具有晶格的周期性, 即:

$$\Gamma(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = \Gamma(\mathbf{r}) \quad (1.3-1)$$

式中, $\mathbf{R}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{a}_i$, 为晶格平移矢量。把 $\Gamma(\mathbf{r})$ 展开为傅里叶级数

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \sum_n \Gamma(\mathbf{K}_n) e^{i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}} \quad (1.3-2)$$

这里的 n 代表三个整数 n_1, n_2, n_3 。 \mathbf{K}_n 的意义将在后面说明。而

$$\Gamma(\mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = \sum_n \Gamma(\mathbf{K}_n) e^{i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{R}_m} \quad (1.3-3)$$

把式 (1.3-1) 和式 (1.3-2) 代入式 (1.3-3), 可得

$$e^{i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{R}_m} = 1 \quad (1.3-4)$$

于是 $\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{R}_m = 2\pi\mu$ (μ 为任意整数) (1.3-5)

可见 \mathbf{K}_n 和 \mathbf{R}_m 具有正交关系。因为 \mathbf{R}_m 为正格矢, 所以把 \mathbf{K}_n 称为倒格矢。

倒格矢 \mathbf{K}_n 是这样定义的: 对于晶格空间的一组原基矢量 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$, 设有一组基矢量 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ 与 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 满足以下正交关系

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \begin{cases} = 2\pi & (i = j) \\ = 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (1.3-6)$$

而且 $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]}{\Omega}$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1]}{\Omega}$, $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]}{\Omega}$ (1.3-7)

式中, $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]$ 是晶格原胞的体积, 则基矢量 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ 就叫做与基矢量 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 相应的倒基矢。由式 (1.3-6) 可见, 以 \mathbf{a}_i 为基矢的格子与 \mathbf{b}_j 为基矢的格子, 互为正倒格子。

由基矢量 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ 所确定的空间就叫做与基矢量 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 所确定的空间 (正空间) 的倒空间。由 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ 所确定的格子叫做与基矢量 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 所确定的格子 (正格子) 的倒格子。

倒格子线度的量纲为 $[\text{米}]^{-1}$, 而常用来描述电子状态和晶格振动的波矢量的量纲也是 $[\text{米}]^{-1}$, 所以往往将电子波矢量 \mathbf{k} 所在的空间 (\mathbf{k} 空间) 理解为倒空间, 而由正格子所组成的空间是位置空间或称坐标空间。由基矢量 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ 所确定的矢量

$$\mathbf{K}_n = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{b}_i \quad (n_i \text{ 为整数}) \quad (1.3-8)$$

就叫做倒格矢。可以证明

$$\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{R}_m = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{b}_i \cdot \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{a}_j = \sum_{i,j} (n_i m_j) \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_i = \sum_{i,j} \mu 2\pi \delta_{ji} = 2\pi \mu \quad (\mu \text{ 为任意整数})$$

此结果与式(1.3-5)一致。

例 1.3 晶格常数为 a 的一维晶格和它的倒格子。

按定义，晶格常数为 a 的一维晶格的倒格子的原胞是长度为

$b = 2\pi/a$ 的线段，如图 1.17 所示。晶体中晶格常数 $a \approx 0.5\text{nm}$ ，所以 $b \approx 10^8 \text{cm}^{-1}$ 。

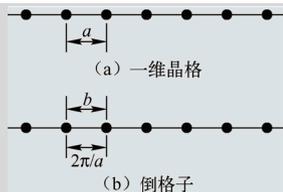


图 1.17 一维晶格及其倒格子

小结

1. 倒基矢 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ 与原基矢量 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 满足以下正交关系

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \begin{cases} = 2\pi & (i = j) \\ = 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

由基矢量 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ 所确定的空间就叫做由基矢量 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 所确定的空间(晶格)的倒空间(或倒格子)。矢量

$$\mathbf{K}_n = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{b}_i \quad (n_i \text{ 为整数})$$

就叫做倒格矢。

2. \mathbf{K}_n 和 \mathbf{R}_m 具有正交关系

$$\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{R}_m = 2\pi \mu \quad (\mu \text{ 为任意整数})$$

3. 倒格矢的单位是 m^{-1} 或 cm^{-1} 。

1.4 晶体结合

教学要求

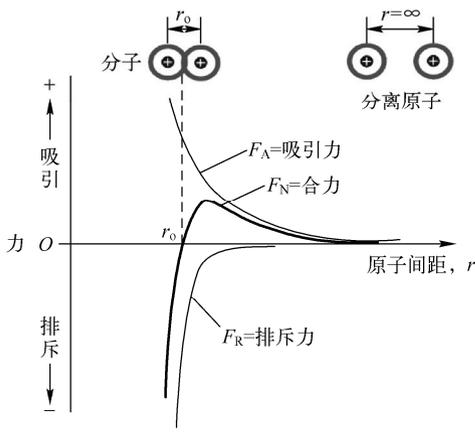
1. 了解晶体的四种结合方式。
2. 了解半导体的化学键的性质和特征。
3. 了解晶体的结合方式与晶体结构的内部关联性。

晶体中的原子是依靠原子之间的相互作用——化学键，结合在一起的。晶体的性质和结构往往与化学键的性质有关。本节将介绍固体结合形成晶体的结合方式、半导体的化学键的性质和特征及其与晶体结构的内部关联性。

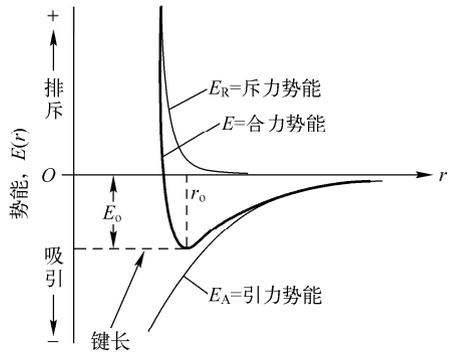
1.4.1 固体的结合形式和化学键

按照力学观点，原子间通过相互作用结合成形态一定的固体。这种作用必然同时存在吸引和排斥两种作用。固体的形态由这两种作用的平衡点决定。

原子通过相互作用结合形成具有稳定结构的固体时，其相互作用能必然取能量极小值。这种能够形成势能极小值的物理相互作用，被化学家形象地称之为化学键。形成稳定结构时的原子之间的间距，称为化学键键长，如图 1.18 所示。



(a) 力随原子间距的变化



(b) 势能随原子间距的变化

图 1.18 原子间相互作用力和作用能随距离的变化过程

在固体中存在四种基本结合形式，相应于四种化学键：共价结合（共价键）、离子结合（离子键）、金属结合（金属键）和范德瓦尔斯结合（范德瓦尔斯键）。

1.4.2 离子结合（离子键）

在离子晶体中，结合成晶体的基本单元是离子。在这种晶体中，一种原子上的价电子转移到另一种价电子壳层不满的原子的轨道上，相应地形成正、负离子。正、负离子相间排列，依赖其间的静电引力形成离子晶体。这种结合方式相应的化学键叫做离子键。由于离子键中电子的结合很强，原子之间结合很紧密，因此，形成密排结构。离子键对电子的约束很强，不容易导电，通常为绝缘体。其典型代表是 NaCl 晶体。图 1.19 为离子键示意图。

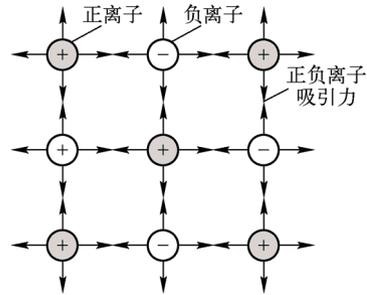


图 1.19 离子键示意图

1.4.3 共价结合（共价键）

在共价晶体中，相邻的两个原子各贡献一个价电子为两者所共有，通过它们对原子实的引力把两个原子结合在一起，这种结合方式称为共价键（也称为同极键），如图 1.20 所示。共价键结合强度比离子键要弱一些，但仍然也很强。相对于离子键较弱的结合会使一些电子脱离共价键结合，成为能够导电的自由电子。

金刚石和重要的半导体 Si、Ge 都是共价晶体。III-V 化合物和 II-VI 化合物等也都以共价结合为主。共价结合是一种比较强的结合。特别是键强度高的晶体，如金刚石、SiC、AlN 和 GaN 等，通常都有高的硬度、高的熔点、高的热导和高的化学稳定性。

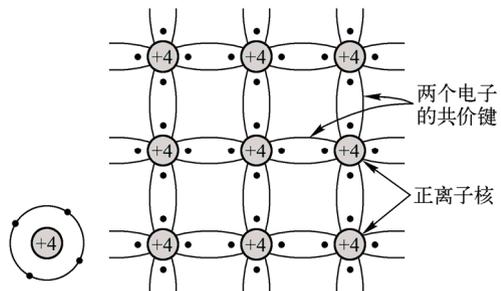


图 1.20 共价键示意图

1.4.4 金属结合（金属键）

金属键结合的基本特点是电子具有“共有化”运动的导电特征。组成晶体的各原子的价电

子脱离原子的束缚，成为在整个晶体内运动的自由电子。由每个原子贡献出的大量自由电子，在整个晶体内会形成所谓的“电子云”。失去价电子的原子成为带正电的离子，浸泡在电子云中的正电离子，由于电子云的作用，会产生吸引作用，从而使得金属原子(离子)结合形成晶体，如图 1.21 所示。靠电子云产生的带正电离子间的相互作用力往往会比较弱，因此，金属通常具有较好的延展性。金属键是金属材料结合的主要形式。

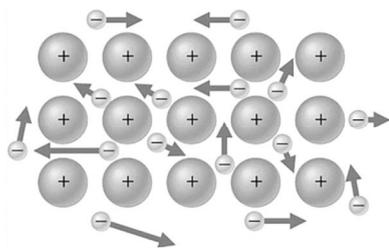


图 1.21 金属键示意图

1.4.5 范德瓦尔斯结合(范德瓦尔斯键)

对于具有稳定结构的原子(如有满壳层结构的惰性元素)之间或价电子已用于形成共价键的饱和分子之间结合成晶体时，原来原子的电子组态不能发生很大变化，而是靠偶极矩的相互作用而结合的，这种结合通常称为范德瓦尔斯结合。

在离子键、共价键、金属键等结合类型中，原子中的价电子态在成键时都发生了变化，而范德瓦尔斯键则发生在分子与分子之间，与前面几种结合键类型相比，形成晶体时各原子结构(电子结构)基本保持稳定。范德瓦尔斯键结合形成的晶体，原子或分子之间的相互作用很弱。通常惰性气体元素构成的晶体是靠范德瓦尔斯键结合形成的，往往在低温下形成。

小结

1. 在固体中存在四种基本结合形式，相应于四种化学键：共价结合(共价键)、离子结合(离子键)、金属结合(金属键)和范德瓦尔斯结合(范德瓦尔斯键)。
2. 固体原子之间能够形成势能极小值的物理相互作用，叫做化学键。
3. 在共价晶体中，相邻的两个原子各贡献一个价电子为两者所共有，形成共价键。共价键结合强度很强。在结晶半导体硅中，每个原子具有四个价电子，与其近邻的四个原子所共有，形成共价键。在低温下，这些电子被束缚住不能导电。低温下纯硅的电阻率为 $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在高温时，热能使一些电子摆脱价键束缚，成为自由电子，能够导电。因此半导体在低温时像绝缘体，高温时像导体。

1.5 典型半导体的晶体结构

教学要求

1. 熟悉金刚石结构和闪锌矿结构以及二者的异同点。
2. 正确计算原子的体密度和表面密度。

本节介绍几种重要半导体的晶体结构。

1.5.1 金刚石型结构

重要的元素半导体材料硅、锗等晶体的晶体结构属于金刚石型结构。金刚石型结构的特点是每个原子周围都有四个最近邻的原子，组成一个如图 1.22 所示的正四面体结构。这四个原子分别处在正四面体的角顶上，任一角顶上的原子和中心原子各贡献一个价电子为该两个原子所共有，通过它们对原子核的引力把两个

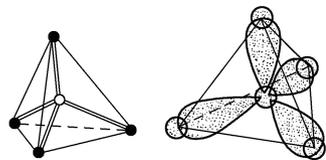


图 1.22 正四面体结构

原子结合在一起，这就是共价键。这样，每个原子和周围四个近邻原子组成四个共价键。上述四面体的四个角顶原子又可以各通过四个共价键组成四个正四面体。如此推广，将许多正四面体累积起来就得到如图 1.23 所示的金刚石型结构。

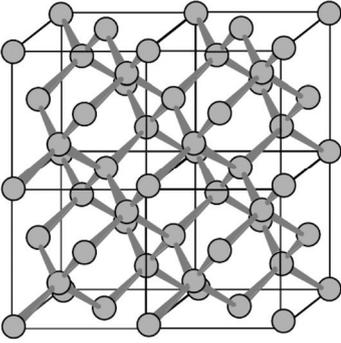


图 1.23 金刚石型结构

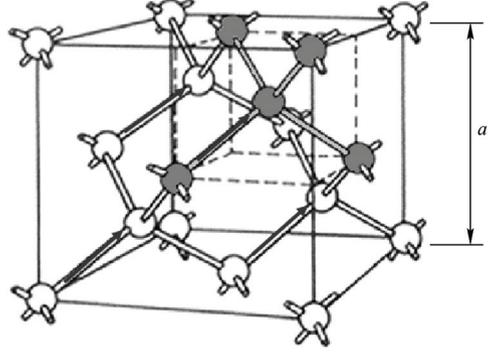


图 1.24 金刚石型结构的晶胞

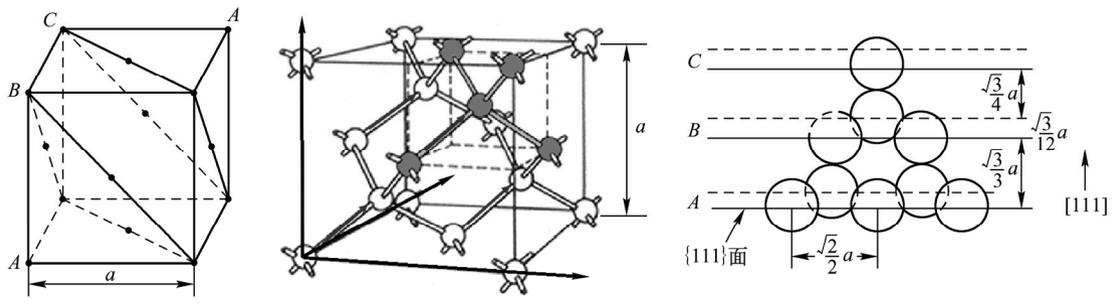


图 1.25 沿面心立方结构{111}面的原子排列

金刚石型结构的晶胞可看成是由两套基本面心立方布拉维格子套构而成的，套构的方式是沿着基本面心立方晶胞立方体对角线的方向移动 1/4 距离(见图 1.24)。原子在晶胞中排列的情况是：八个原子位于立方体的八个角顶上，六个原子位于六个面中心上，晶胞内部有四个原子。

金刚石型结构也可以看成是由许多(111)的原子密排面沿着 [111] 方向，按照双原子层的形式按 ABCABCA... 顺序堆积起来的(见图 1.25)。图 1.26 为金刚石型晶胞在 {100} 面上的投影，图中“0”和“1/2”表示面心立方晶格上的原子，“1/4”和“3/4”表示沿晶体对角线位移 1/4 的另一个面心立方晶格上的原子，“•”表示共价键上的电子。

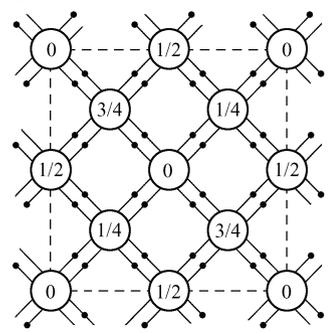


图 1.26 {100}面上的投影

例 1.4 假设 Si 的晶格常数是 5.43 \AA ，计算 Si 原子的体积密度(每立方厘米的原子数量)和(100)晶面上 Si 原子的表面密度(每平方厘米的原子数量)。

解：(100)晶面的角上有 4 个原子，表面中心有 1 个原子。

(100)晶面上 Si 原子的表面密度：

$$\frac{4 \times \frac{1}{4} + 1}{(5.43 \times 10^{-8})^2} = 6.8 \times 10^{14} \text{ (个/厘米}^2\text{)}$$

Si 晶胞有 8 个角原子、6 个面心原子、4 个体内原子，所以每个立方晶格含有的原子数为 $8 \times \frac{1}{8} + \frac{1}{2} \times 6 + 4 = 8$ ，体积密度为 $\frac{8}{(5.43 \times 10^{-8})^3} = 5.00 \times 10^{22} \text{ (个/厘米}^3\text{)}$ 。

1.5.2 闪锌矿型结构

闪锌矿型结构和金刚石型结构极为相似，只是闪锌矿型结构由两类不同的原子组成。许多重要的化合物半导体，如 III-V 化合物 GaAs、InP、AlAs、InSb 和 II-VI 化合物 CdTe、HgTe、CdSe 等以闪锌矿型结构结晶。III-V 化合物 GaN、AlN 等也可以闪锌矿型结构结晶。

这种结构由面心立方晶胞沿晶胞的体对角线错开其长度的 $1/4$ 套构而成，如图 1.27 所示。布拉维格子也是面心立方，也具有四面体结构，但四面体中心的原子与角顶的原子相异，例如对于 GaAs，若中心为 As，则角顶上为 Ga。结构中六方双原子层由两种不同原子的原子层构成。对 GaAs，若一层为 As，则另一层为 Ga。沿 $\langle 111 \rangle$ 方向双原子层的排列方式和金刚石型结构中的相同。

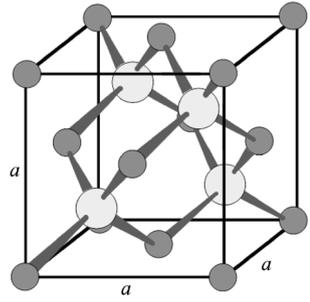


图 1.27 闪锌矿型结构

1.5.3 纤锌矿型结构

纤锌矿型结构和闪锌矿型结构相接近，它也是以正四面体结构为基础构成的，但是它具有六方对称性，而不是立方对称性，图 1.28 为纤锌矿型结构示意图，它由两类原子各自组成的六方排列的双原子层堆积而成，但它只有两种类型的六方原子层，它的(001)面规则地按 ABABA 顺序堆积而构成纤锌矿型结构。硫化锌、硒化锌、硫化镉等都可以闪锌矿型和纤锌矿型两种方式结晶。

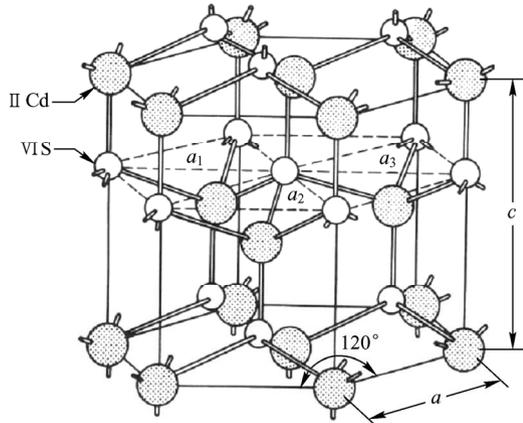


图 1.28 纤锌矿型结构

小结

1. 金刚石型结构的特点是每个原子周围都有四个最近邻的原子，组成一个正四面体结构。这四个原子分别处在正四面体的角顶上，任一角顶上的原子和中心原子各贡献一个价电子形成共价键。将许多正四面体累积起来就得到金刚石型结构。
2. 金刚石型结构的晶胞可看成是由两套基本面心立方布拉维格子套构而成的，晶胞内部有四个原子。
3. 闪锌矿型结构和金刚石型结构极为相似，只是闪锌矿型结构由两类不同的原子组成。布拉维格子也是面心立方，也具有四面体结构，但四面体中心的原子与角顶的原子相异。

思考题与习题

- 1-1 什么是元素半导体和化合物半导体？举例说明。
- 1-2 晶体的基本特征是什么？为什么说晶体只是一个理想的概念？
- 1-3 什么是晶格？晶格和晶体结构有什么区别？
- 1-4 原胞和晶胞有什么区别？
- 1-5 什么是晶格矢量？写出晶格矢量的表达式。
- 1-6 描述晶体结构有几种方法？它们之间有什么关系？
- 1-7 晶体共分为几个晶系？多少种布拉维格子？
- 1-8 倒基矢和原基矢有什么关系？

- 1-9 什么是倒格矢？倒格矢和晶格矢量有什么关系？
 1-10 晶面指数和晶向指数有什么关系？
 1-11 固体有哪几种结合形式？相应的化学键是什么？
 1-12 简述金刚石型结构的特点。
 1-13 图 1.28 所示 3 个单胞中哪些是二维晶格的原胞？

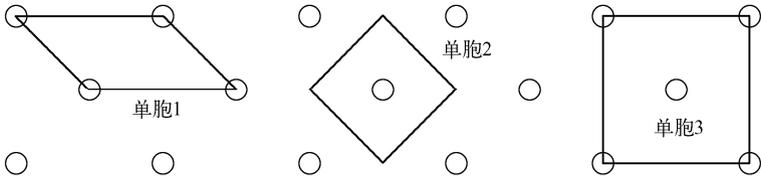


图 1.29 习题 1-13 图

1-14 描述图 1.30 中晶向 OP 的晶向指数。

1-15 下面的晶面(只显示了第一象限中 $0 < x, y, z < a$ 的部分, 虚线仅供参考)是从哪些等效晶面簇变化得来的？用正确的形式表达。

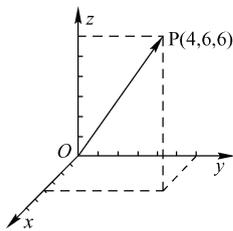


图 1.30 习题 1-14 图

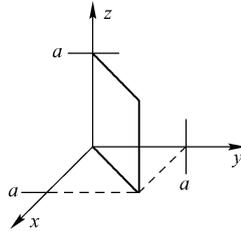


图 1.31 习题 1-15 图

1-16 以下的 3 个晶面(仅显示了第一象限)中, 哪个是 (121) 晶面？把它圈出来。

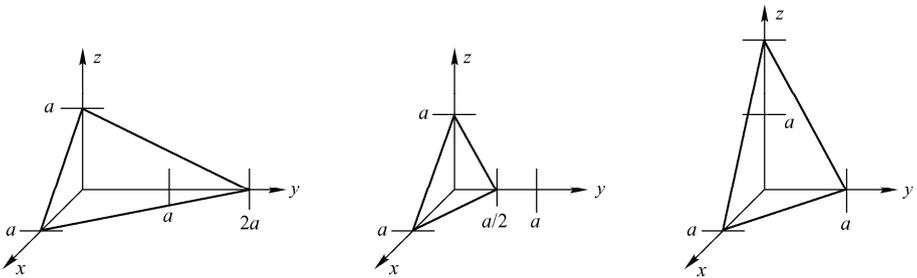


图 1.32 习题 1-16 图

1-17 假设 Si 的晶格常数是 5.43 \AA , 计算 (111) 晶面上 Si 原子的表面密度(每平方厘米的原子数量)。

1-18 面心立方晶格的晶格常数是 0.475 nm , 确定其原子体密度。

1-19 简立方晶格的原子体密度是 $3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 假定原子是钢球且与最近的原子相切, 确定晶格常数和原子半径。

1-20 硅的晶格常数是 0.543 nm , 计算硅的原子体密度。