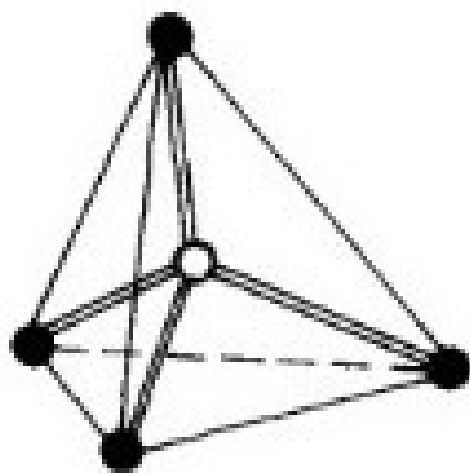


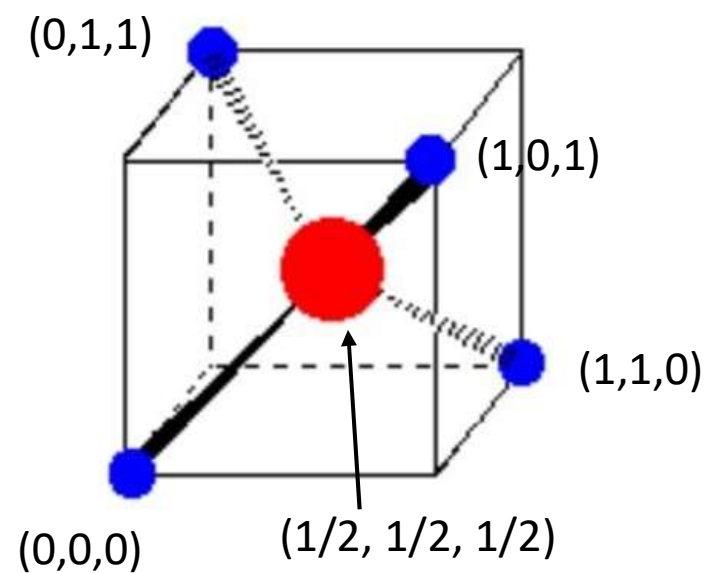
# 正四面体配位

中心原子位于正四面体中心，配位原子位于正四面体四个顶点



(a) 正四面体结构

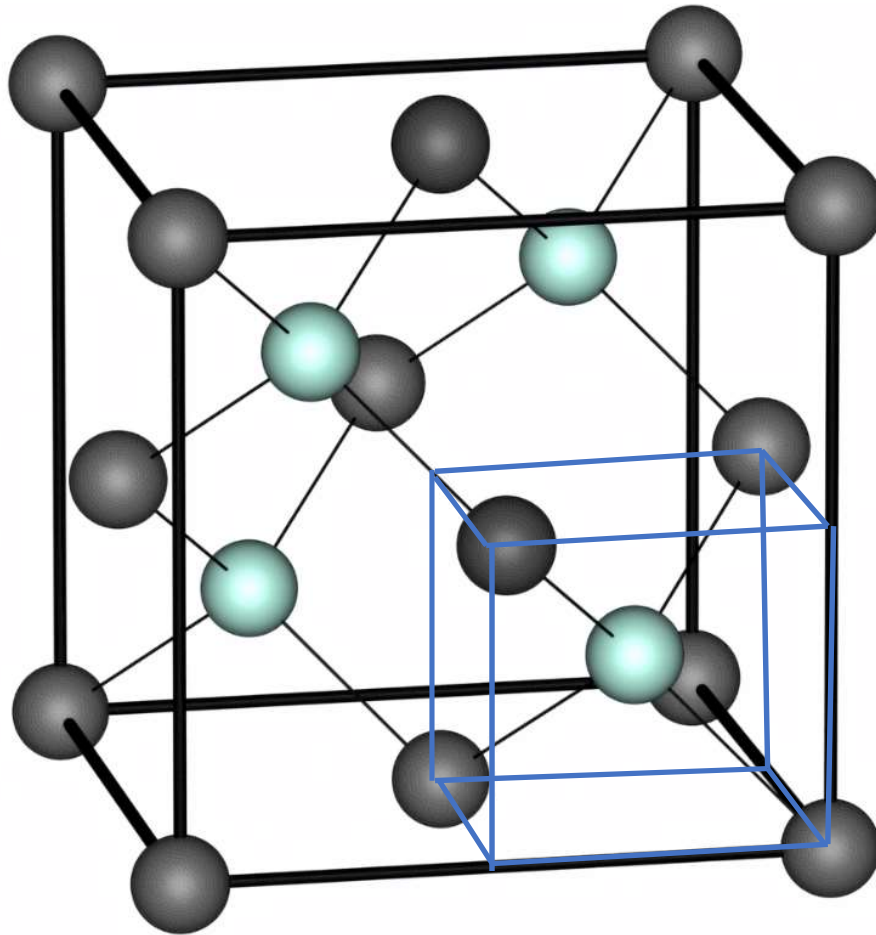
正四面体配位的另一种表示方法



键角怎么计算？

# 硅晶胞的详细结构

注意观察白球的正四面体配位



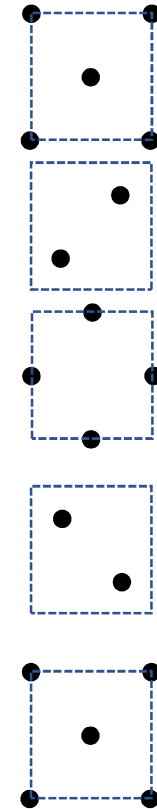
第五层=第一层

第四层

第三层

第二层

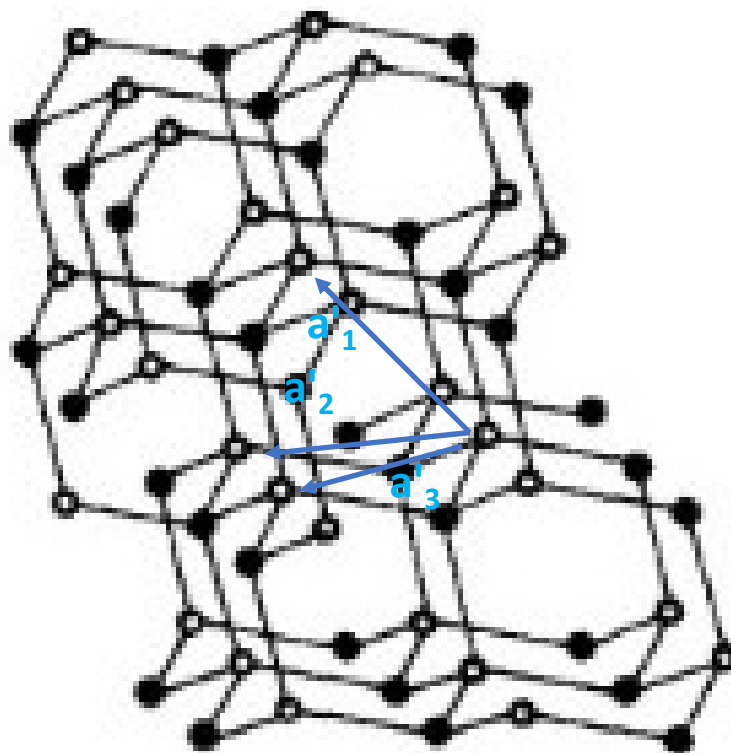
第一层



键长怎么计算？

# 正四面体间的连接

硅晶体从另外一个方向看：注意正四面体之间是怎么连接的

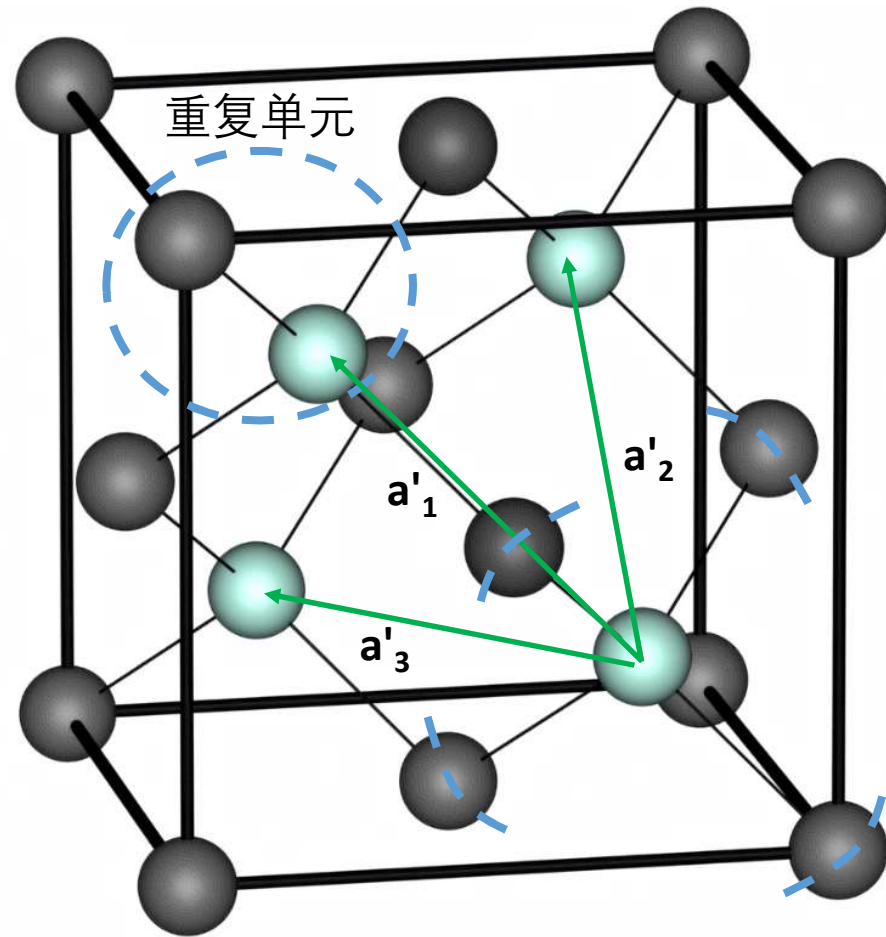


(b) 金刚石型结构

白球和白球、黑球和黑球之间（“隔一个硅”）似乎也有平移不变性？

# 原胞

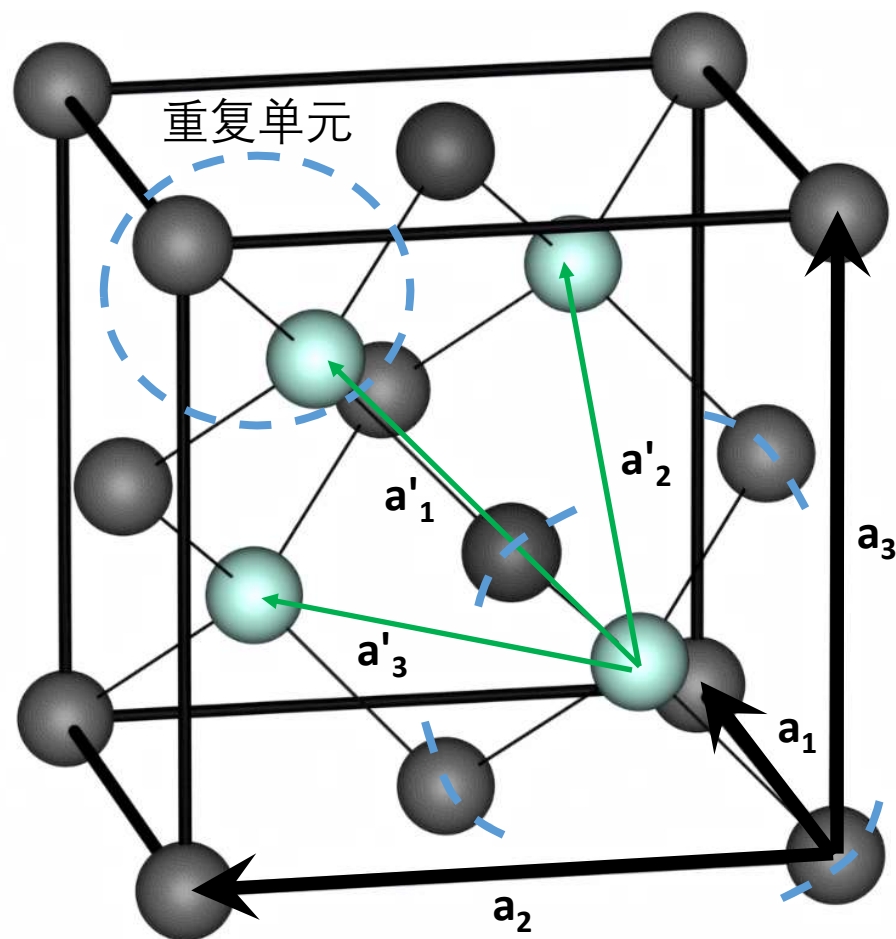
- 晶体中的最小重复单元称为原胞
- 晶胞可等于原胞，或是原胞的整数倍



此时，硅原胞是硅晶胞的1/4

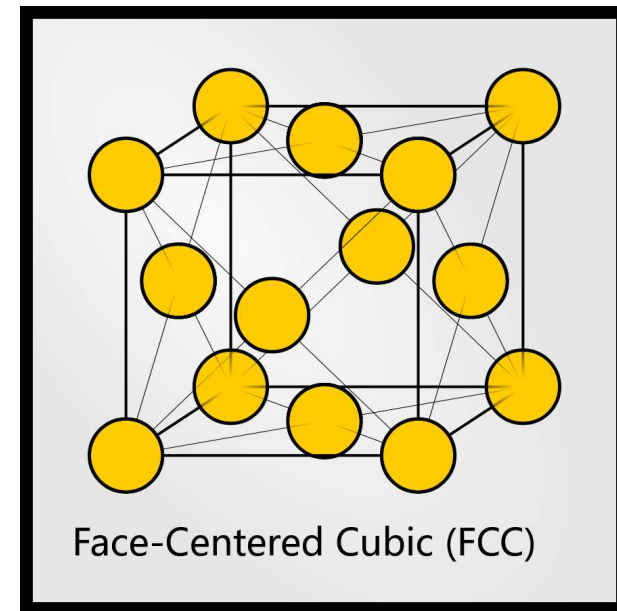
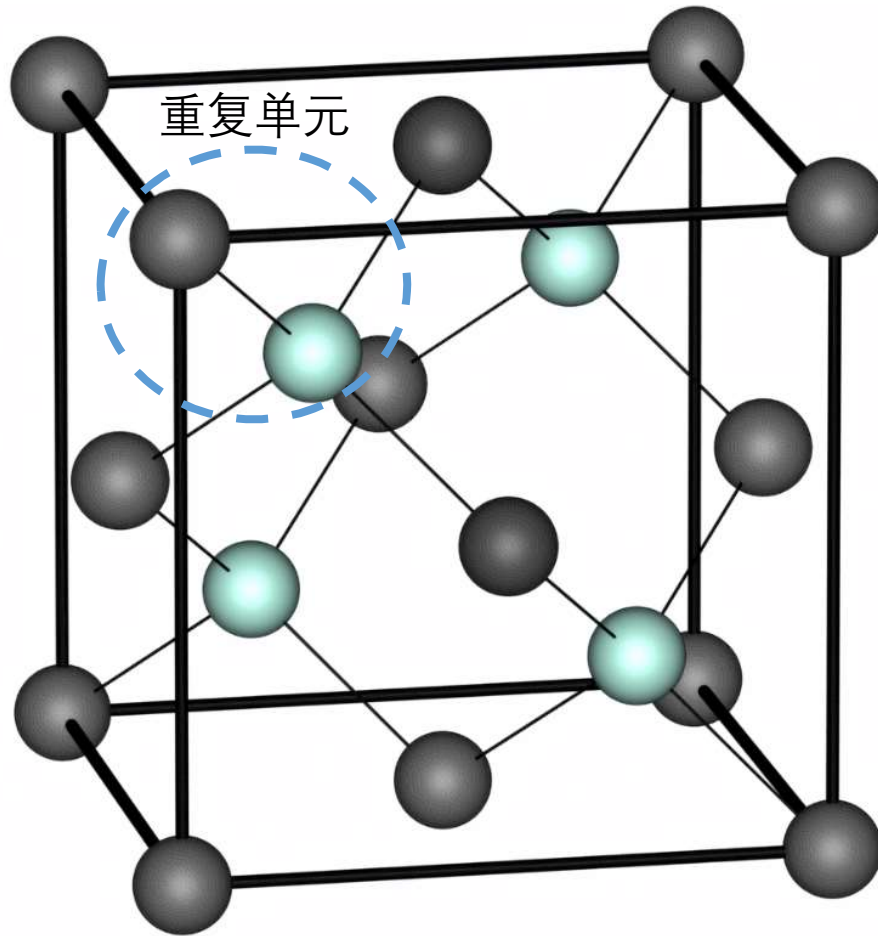
# 硅原胞和晶胞的平移矢量

- 原胞和晶胞的平移矢量可以不同
- $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 和 $\mathbf{a}'_1$ 、 $\mathbf{a}'_2$ 、 $\mathbf{a}'_3$ 的大小、夹角均不同
  - 是多少？



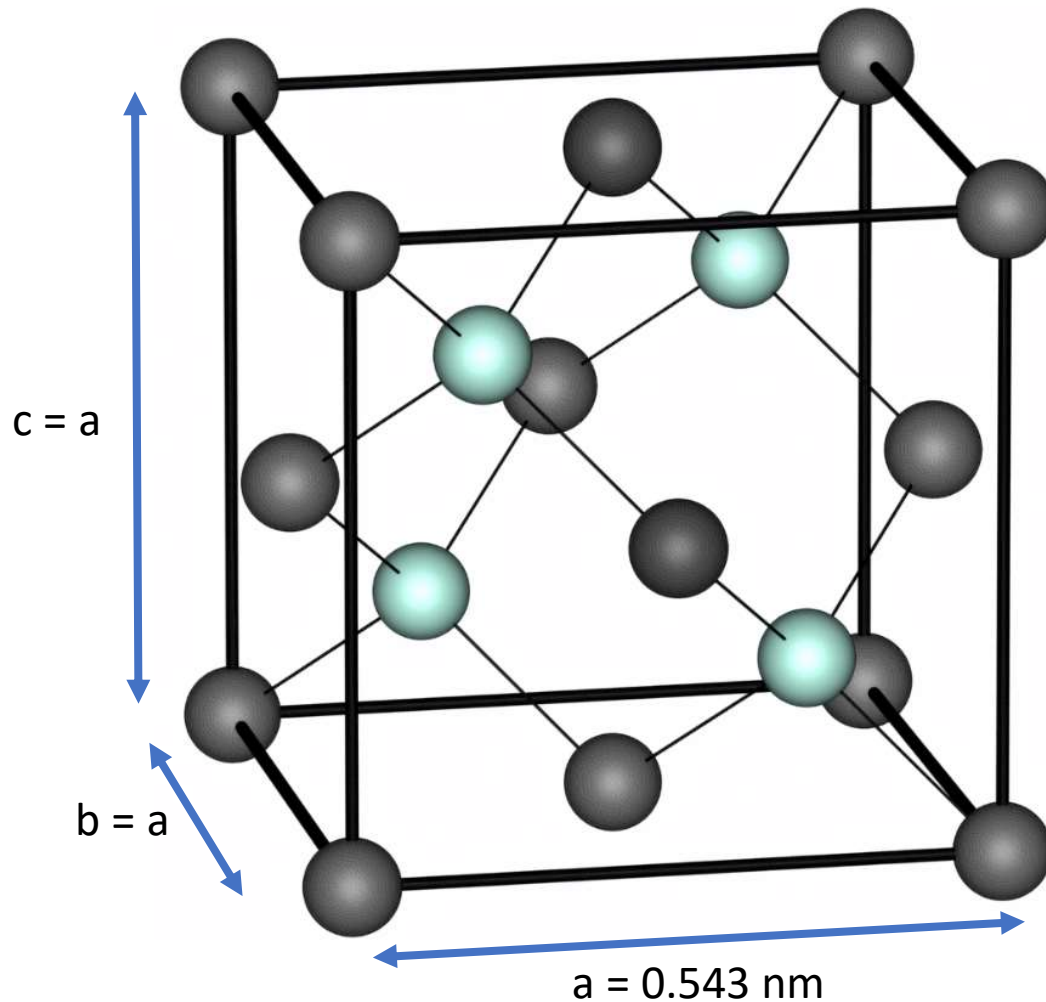
# 硅原胞和晶胞的晶格

原胞和晶胞可有不同的晶格



面心立方晶格/点阵

# 硅的晶格参数和相关计算



立方晶格:

晶格常数  $a = b = c$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

( $a$ 、 $b$ 夹角为 $\gamma$ ,  $b$ 、 $c$ 夹角为 $\alpha$ ,  $c$ 、 $a$ 夹角为 $\beta$ )

对于硅, 实验测得  $a = 0.543 \text{ nm}$

原子位置、键长、共价半径 (键长除以2)、密度可由此精确计算

如何由晶体结构计算物质密度?

硅的密度  $2.3 \text{ g/cm}^3$

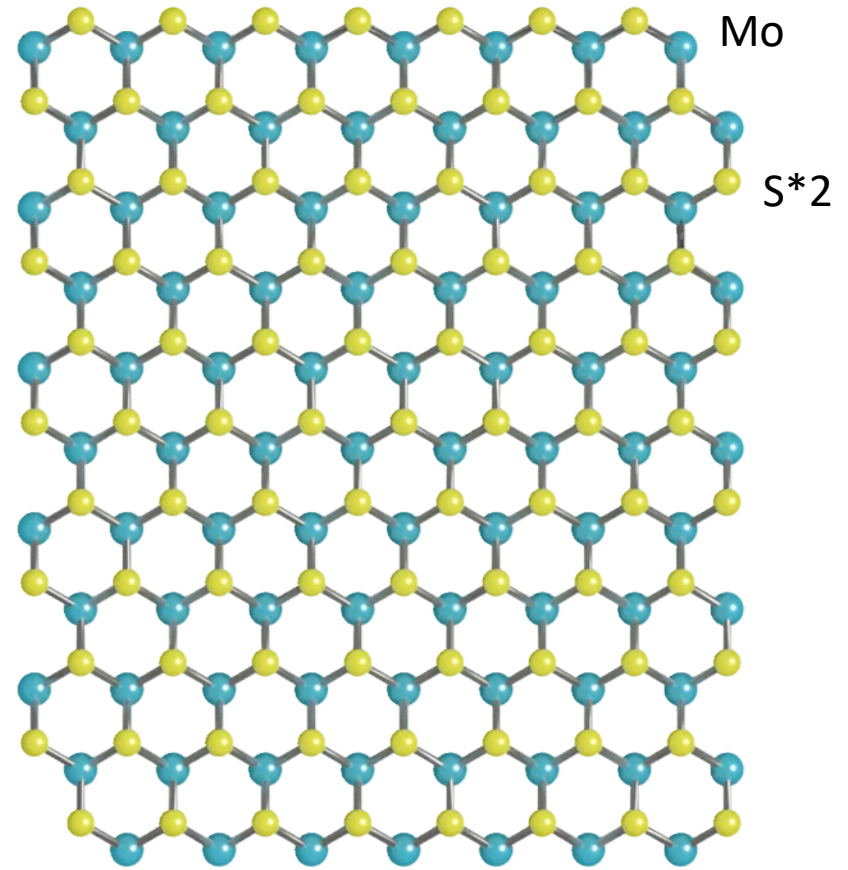
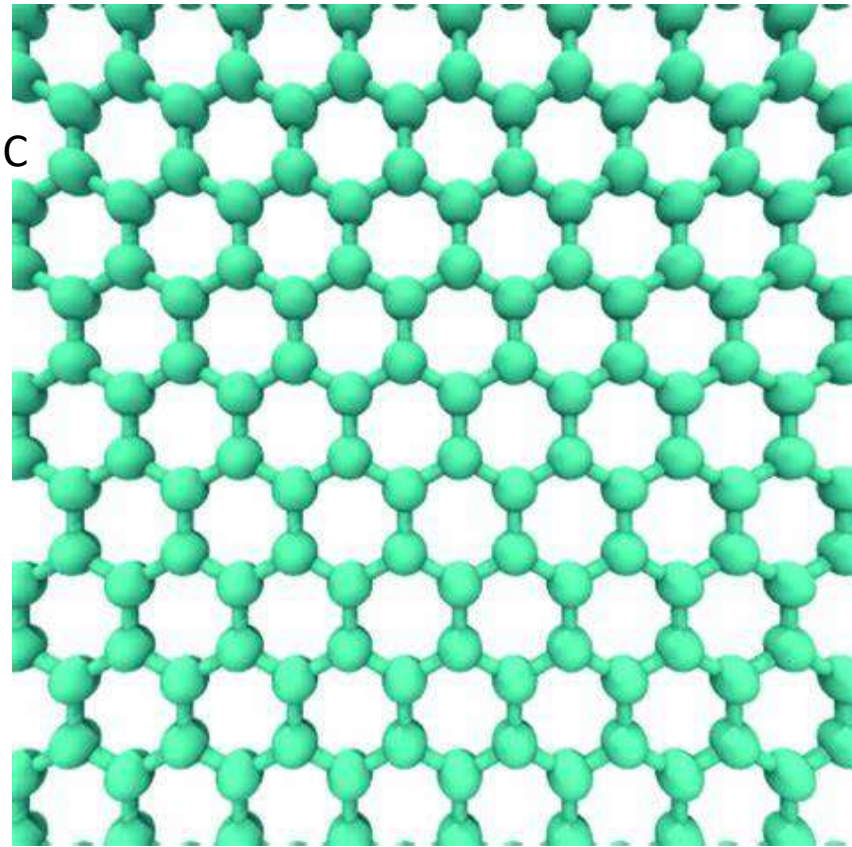
# 小结：硅晶体结构

- 晶胞：金刚石结构
  - 正四面体配位，共价键
  - 每个晶胞含8个硅原子
- 晶格：立方晶格
- 晶格常数：  $a = b = c = 0.543 \text{ nm}$
- 原胞：1黑球+1白球（可多种方式选择）
- 原胞晶格：面心立方晶格
- 晶胞和原胞的晶格可以不同



# 例：二维晶体中的原胞和晶胞

原胞是什么样的？可以怎样选择晶胞？  
原胞和晶胞对应的晶格是否可以有区别？



# 常见半导体的晶体结构

IV族单质：C（金刚石）、  
Si、Ge

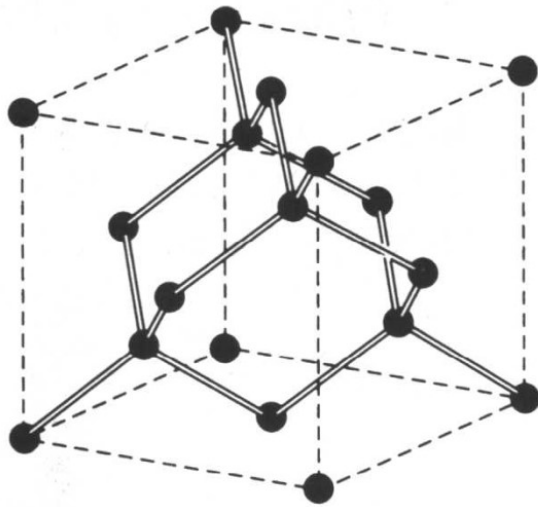


图 23 金刚石型晶体结构。图中显示了四面体键合的排列方式。

金刚石结构

Diamond

III-V、II-VI族化合物：  
GaAs、InSb、ZnS等

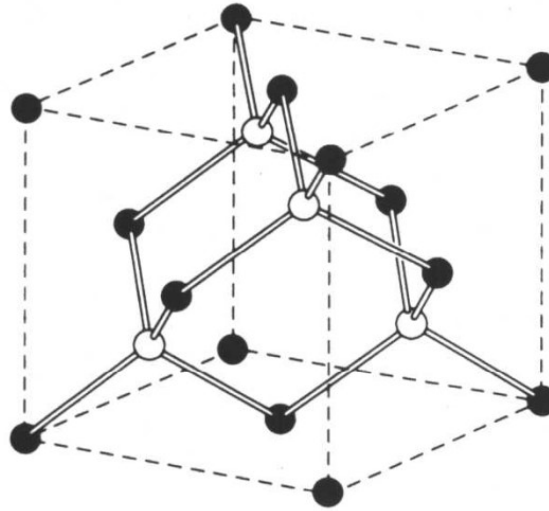


图 24 立方硫化锌的晶体结构。

立方闪锌矿结构

Zinc Blende

III-V、II-VI族化合物：  
GaN、ZnO、ZnS等

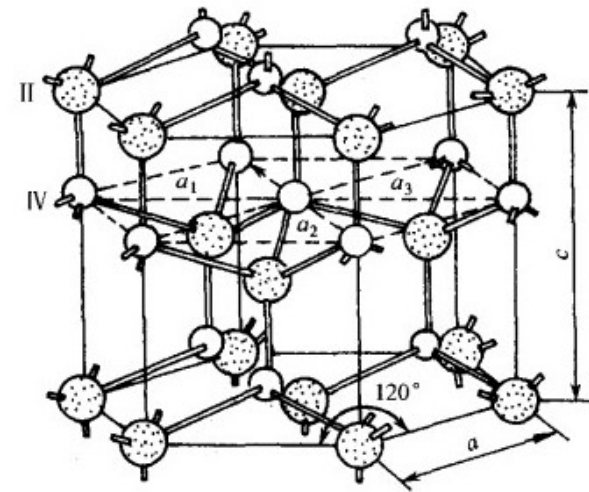


图 1-3 纤锌矿型结构

六方纤锌矿结构

Wurtzite

# 氮化镓的用途

GaN: 高亮度、高效率蓝光/白光LED

## The Nobel Prize in Physics 2014



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

Isamu Akasaki

Prize share: 1/3



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

Hiroshi Amano

Prize share: 1/3

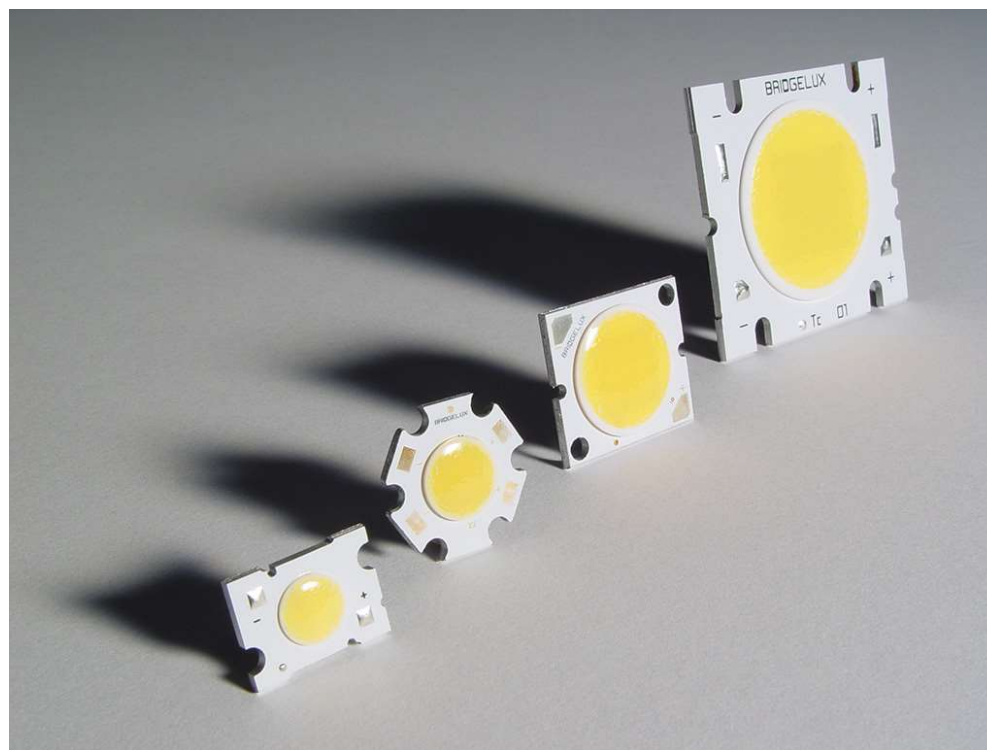


© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

Shuji Nakamura

Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Physics 2014 was awarded jointly to Isamu Akasaki, Hiroshi Amano and Shuji Nakamura "for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources"

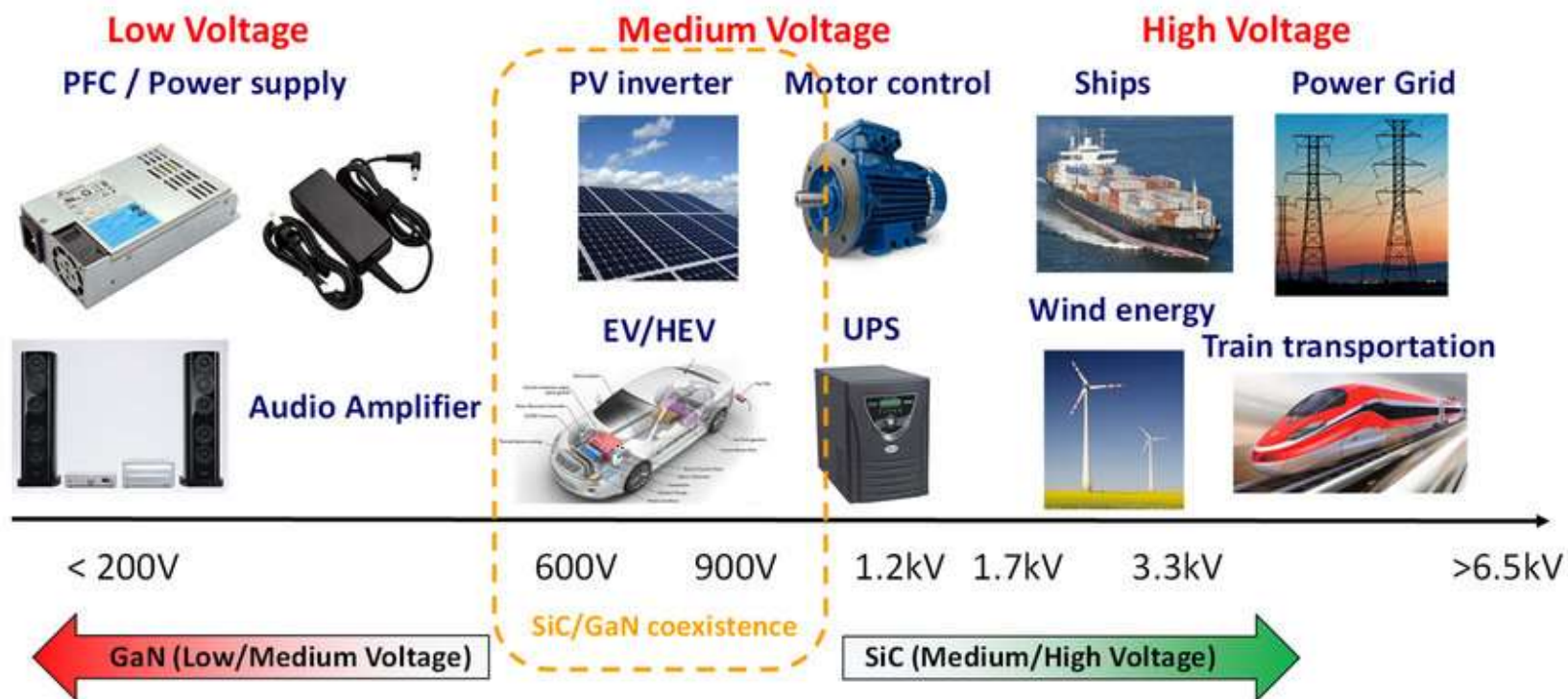


[nobelprize.org](http://nobelprize.org)

[ledinside.com](http://ledinside.com)

# 氮化镓的用途

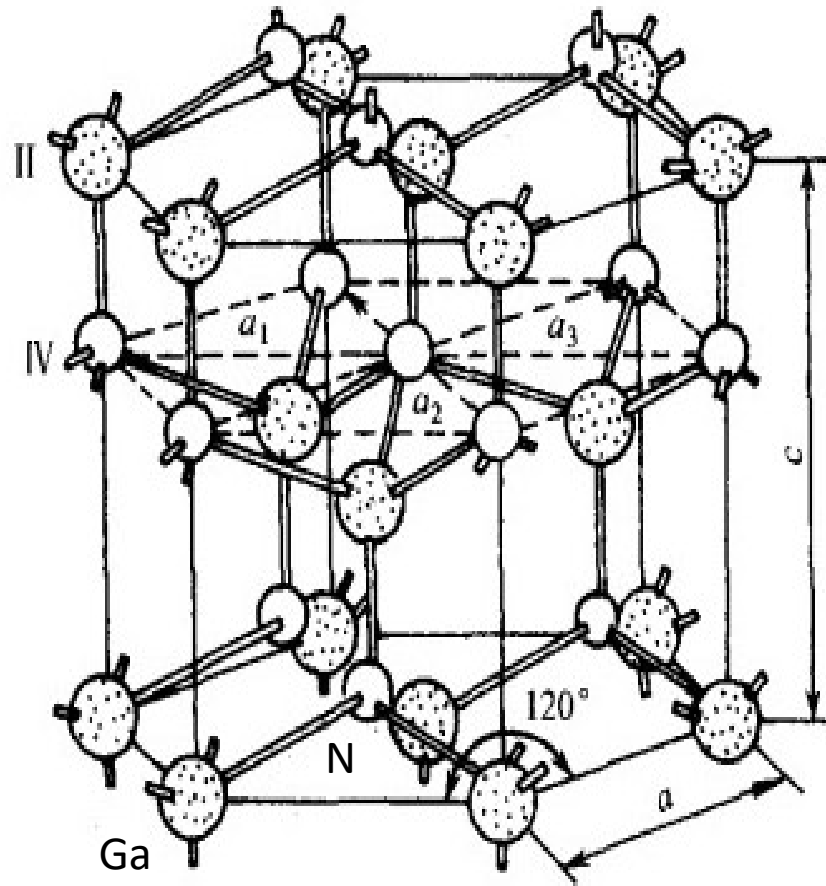
GaN: 功率器件



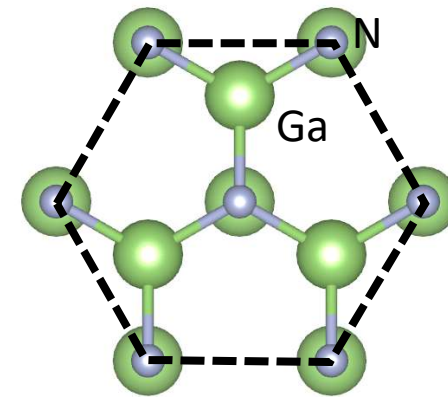
F. Roccaforte et al., Materials 12, 1599 (2019)



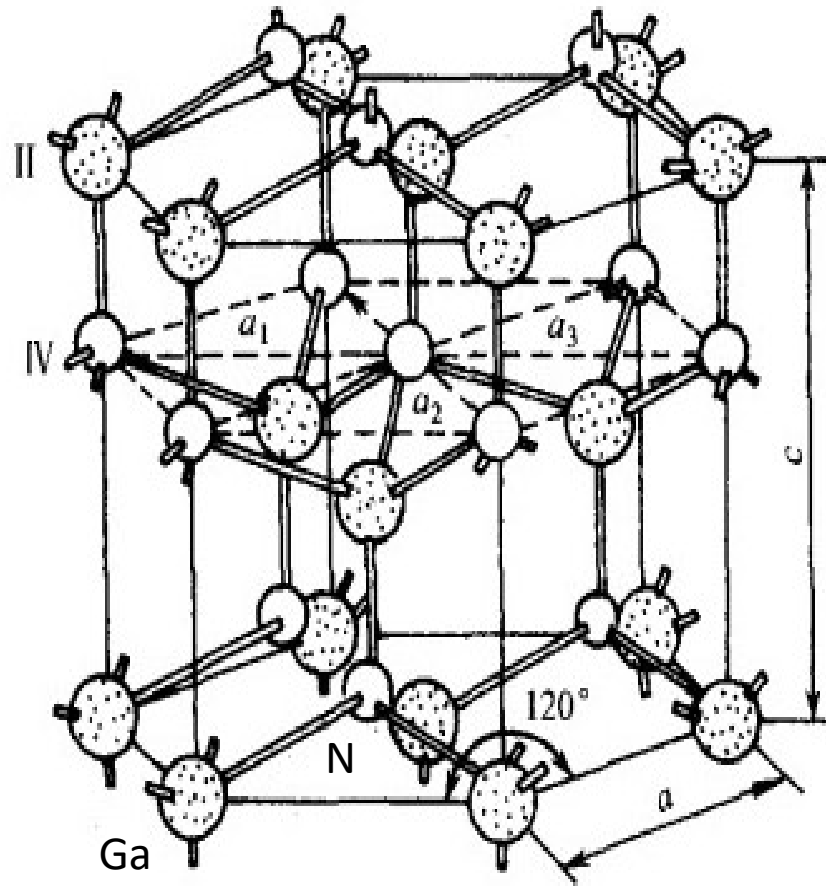
# 氮化镓晶胞的详细结构



- 晶胞如图
- 晶格、平移矢量是怎样的？
  - 俯视图：类似石墨烯的六方格



# 氮化镓晶胞的详细结构



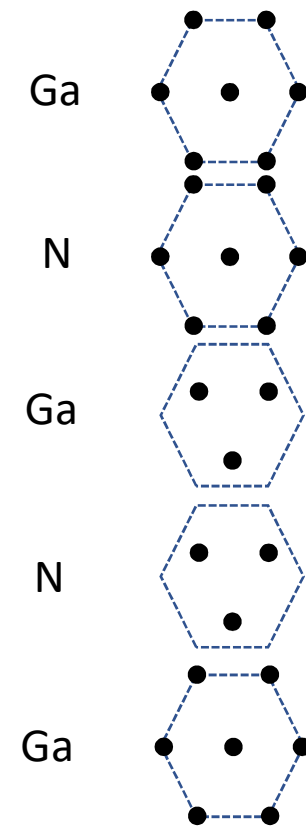
第五层=第一层 Ga

第四层

第三层

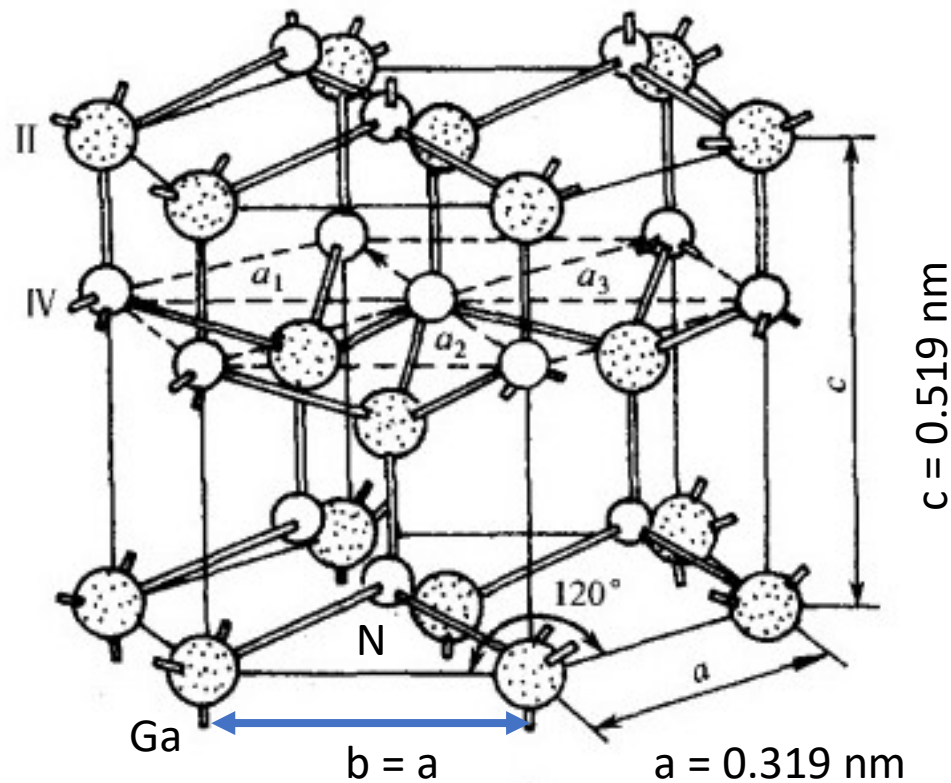
第二层

第一层



注意：层间的间距不是均匀的

# 氮化镓晶胞的各项参数



六方晶格:

$a = b$  不一定等于  $c$

$\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$

(a、b夹角为 $\gamma$ , b、c夹角为 $\alpha$ , c、a夹角为 $\beta$ )

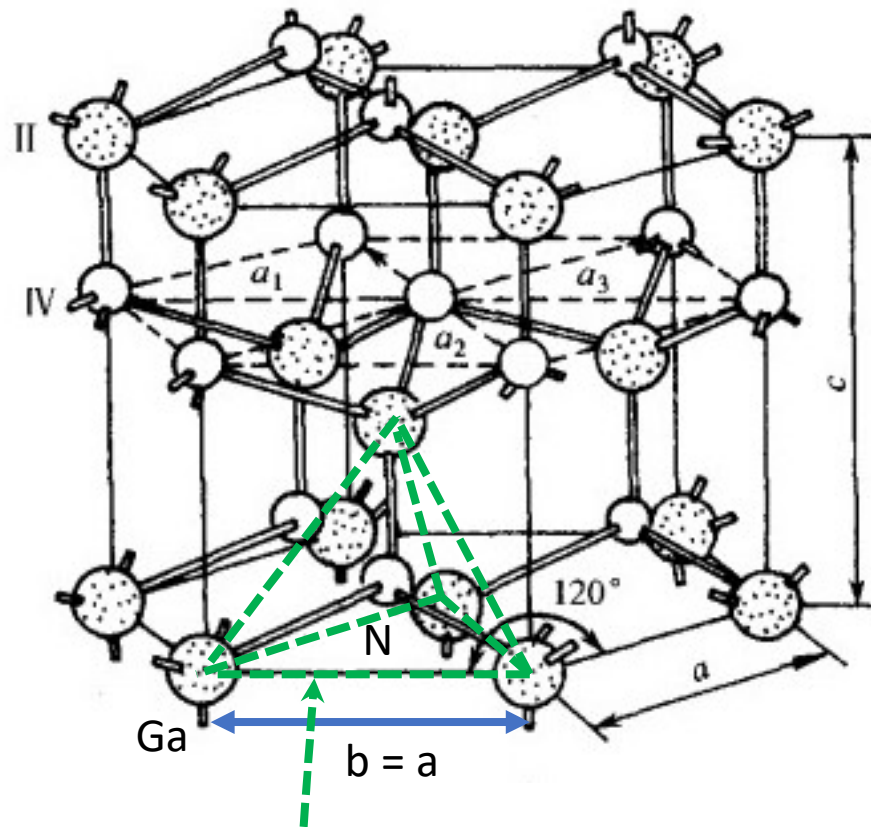
同样, 原子位置、键长、密度可由此精确计算

共价半径不能计算

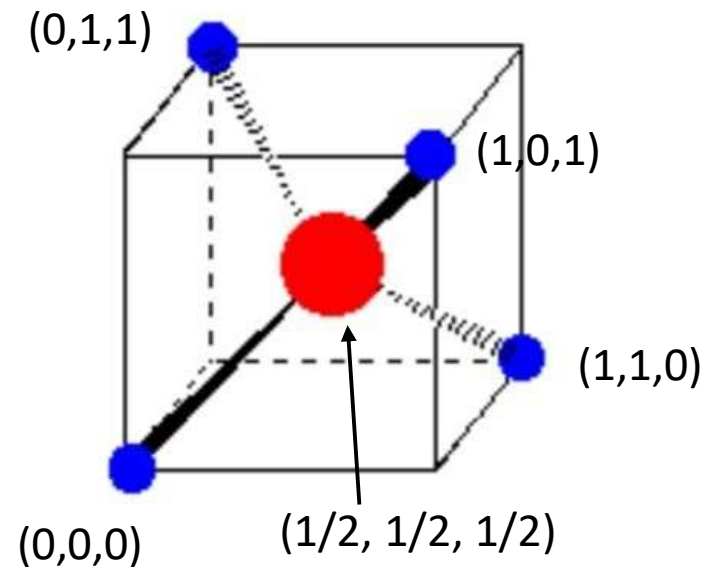
氮化镓的密度  $6.1 \text{ g/cm}^3$

# 氮化镓晶胞的详细结构

六方晶格中怎么计算键长键角、原子位置？

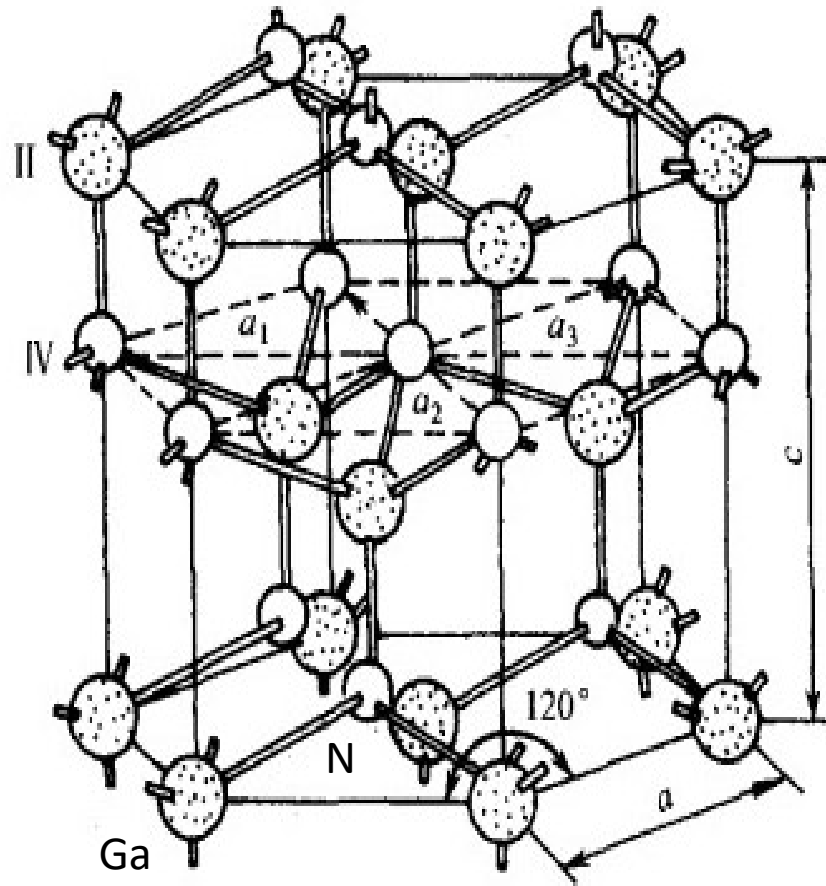


正四面体配位





# 氮化镓晶胞的详细结构



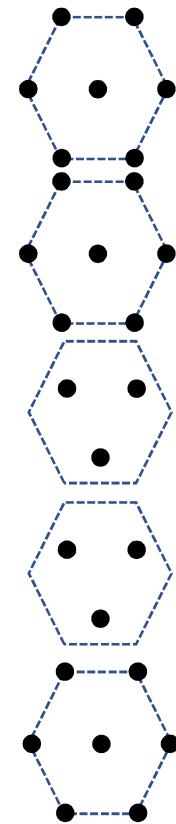
第五层=第一层 Ga

第四层  $5c/8$  N

第三层  $c/2$  Ga

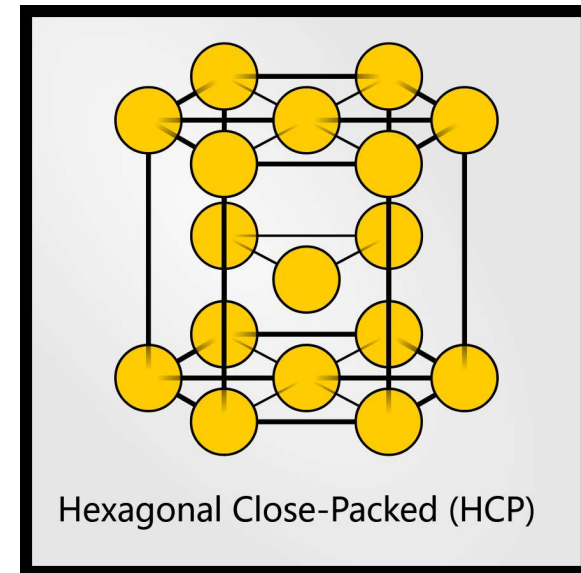
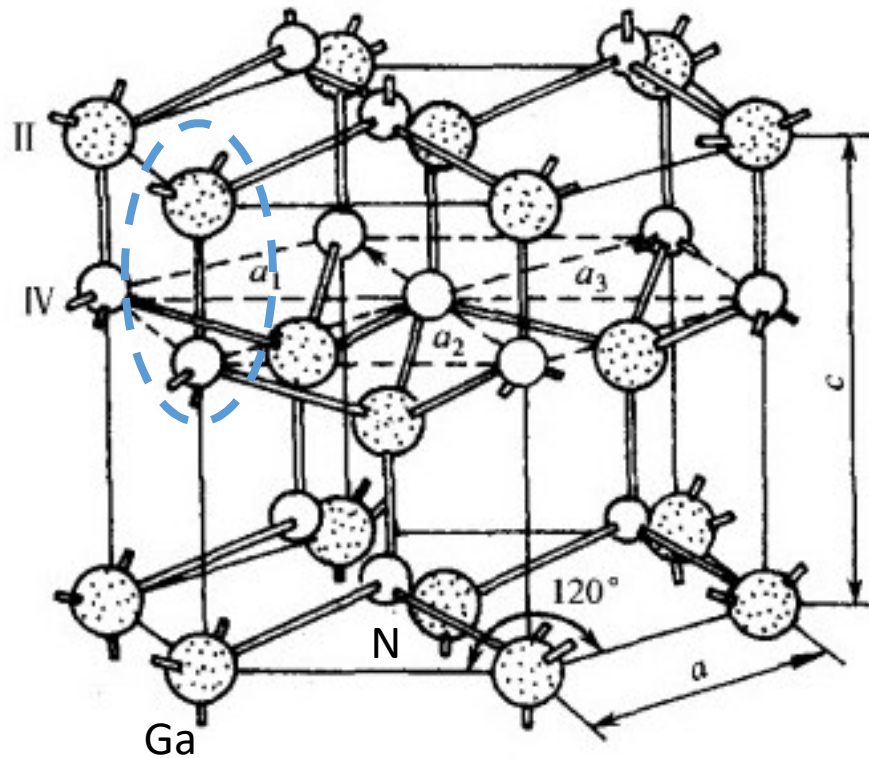
第二层  $c/8$  N

第一层 0 Ga



注意：层间的间距不是均匀的；上下不对称→压电性质

# 最小重复单元和晶格



六方密堆积晶格/点阵

# 小结：氮化镓晶体结构

- 晶胞：六方纤锌矿结构
  - 正四面体配位，共价键
  - 每个晶胞含Ga、N原子各6个
- 晶格：六方晶格
- 晶格常数： $a = b = 0.319 \text{ nm}$ ,  $c = \sqrt{8/3} a = 0.519 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$
- 原胞：1Ga + 1N （可多种方式选择）
- 原胞晶格：六方密堆积晶格

# 常见半导体的晶体结构

IV族单质：C（金刚石）、  
Si、Ge

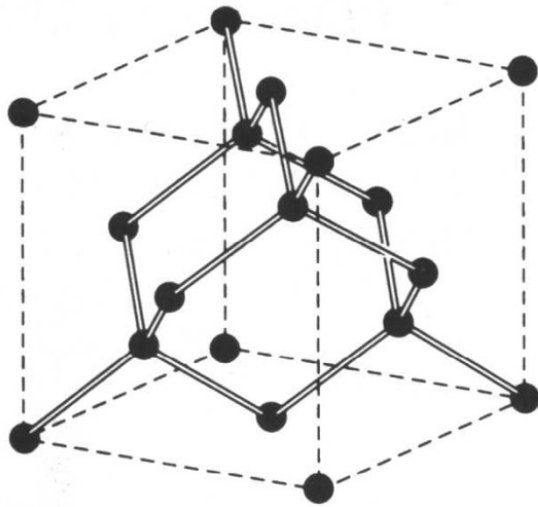


图 23 金刚石型晶体结构。图中显示了四面体键合的排列方式。

金刚石结构

Diamond

III-V、II-VI族化合物：  
GaAs、InSb、ZnS等

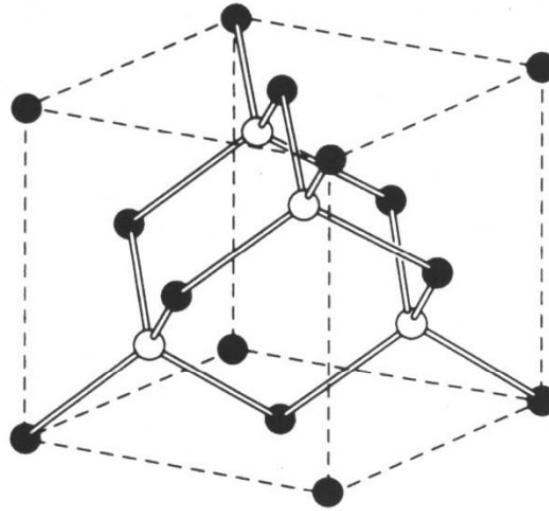


图 24 立方硫化锌的晶体结构。

立方闪锌矿结构

Zinc Blende

III-V、II-VI族化合物：  
GaN、ZnO、ZnS等

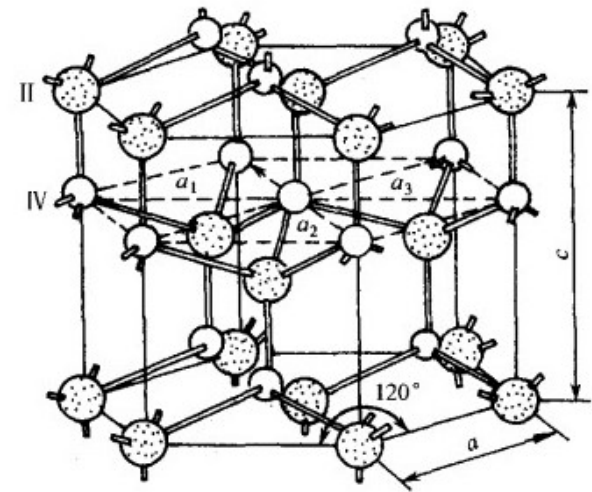


图 1-3 纤锌矿型结构

六方纤锌矿结构

Wurtzite

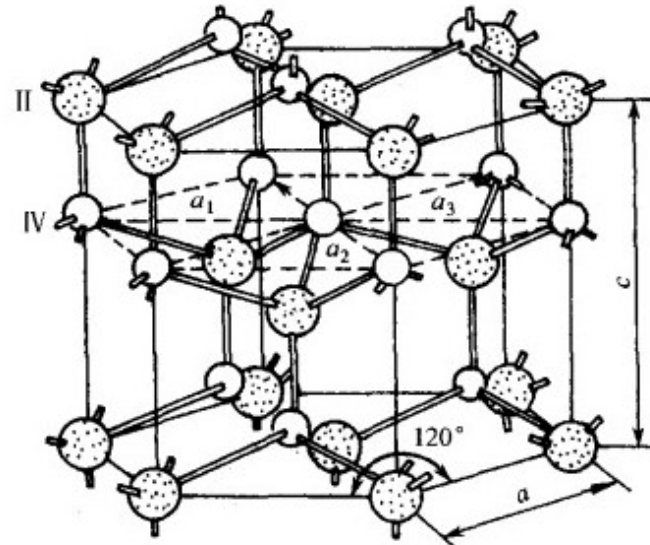
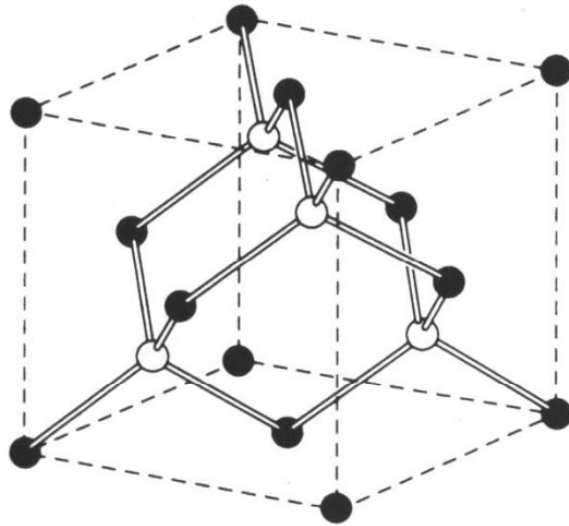
1	2	<div> <div>Atomic Number</div> <div>Valence</div> <div>Symbol</div> <div>Element Name</div> <div>Atomic Mass (u)</div> </div>																		18	2	0				
1	2																			He	Helium	4.003				
3	4																			5	6	7	8	9	10	0
Li	Be																			B	C	N	O	F	Ne	0
Lithium	Beryllium																			Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine	Neon	20.180
6.941	9.012																			10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	39.948	0
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	0								
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar					Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
Sodium	Magnesium	Aluminum	Silicon	Phosphorus	Sulfur	Chlorine	Argon					Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton								
22.990	24.305	26.982	28.086	30.974	32.066	35.453	39.948					65.38	69.723	72.631	74.922	78.971	79.904	83.905								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	0								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
Potassium	Calcium	Scandium	Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton									
39.098	40.078	44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.845	58.933	58.693	63.546	65.38	69.723	72.631	74.922	78.971	79.904	83.905									
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	0								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdenum	Technetium	Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silver	Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium	Iodine	Xenon									
85.468	87.62	88.906	91.224	92.906	95.95	98.907	101.07	102.96	106.42	107.868	112.414	114.818	118.711	121.760	127.6	126.904	131.294									
55	56	57-71	72	73</																						

# 闪锌矿还是纤锌矿？

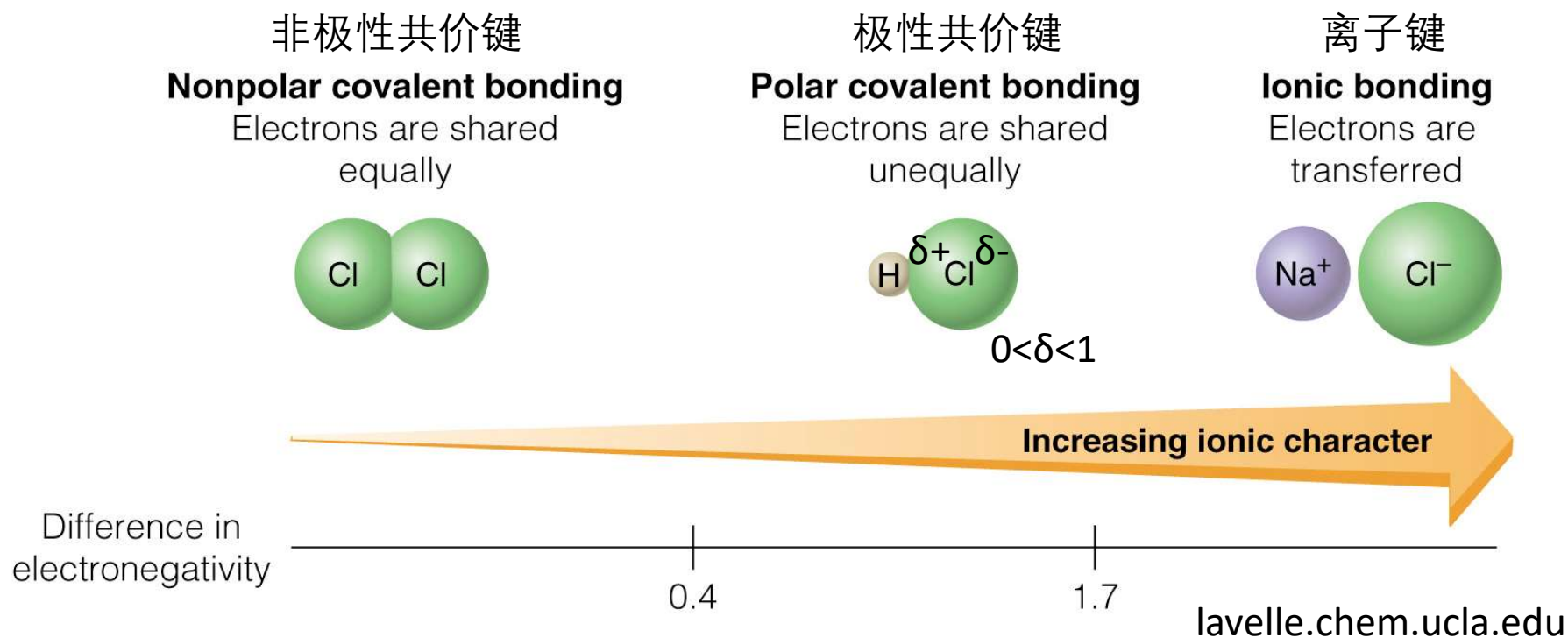
具体形成哪种晶体结构，是看哪种能量低

书上的结论：

立方闪锌矿结构：化学键多偏共价      六方纤锌矿结构：化学键多偏离子



# 电负性和共价键、离子键



离子键和极性共价键还依靠库仑力降低能量，使得原子相互结合

离子键没有电子共有化运动，只有库仑力



# 电负性表

Pauling参考了元素的电子亲和能/电离能，编制了电负性表

Group (vertical)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period (horizontal)																		
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lanthanides	*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
Actinides	**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.291		

Periodic table of electronegativity using the Pauling scale



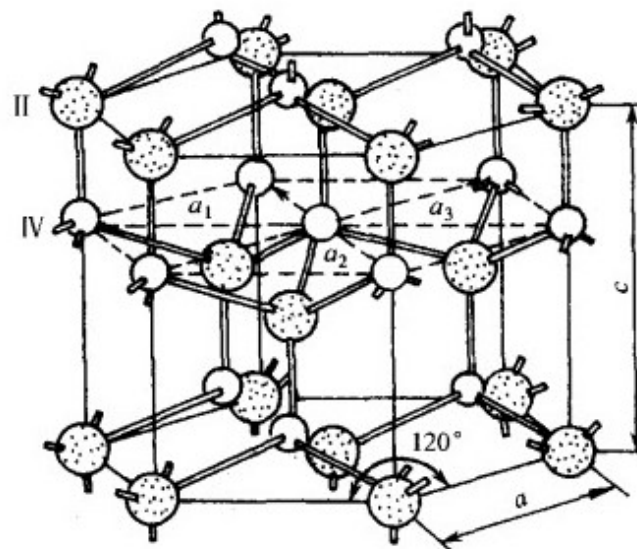
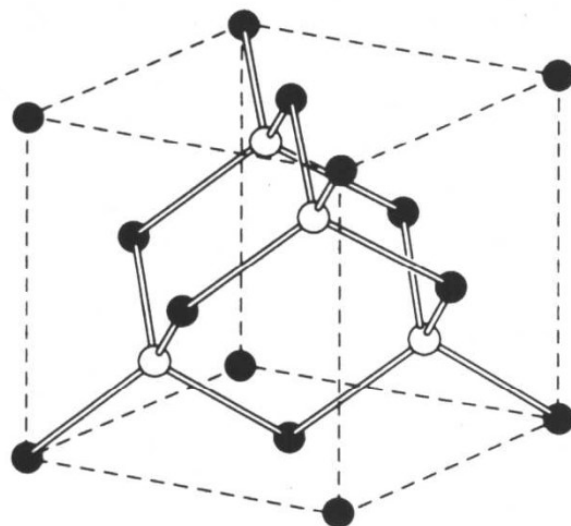
# 闪锌矿还是纤锌矿？

具体形成哪种晶体结构，是看哪种能量低

书上的结论：

立方闪锌矿结构：弱极性共价键

六方纤锌矿结构：强极性共价键



# 闪锌矿和纤锌矿的能量差

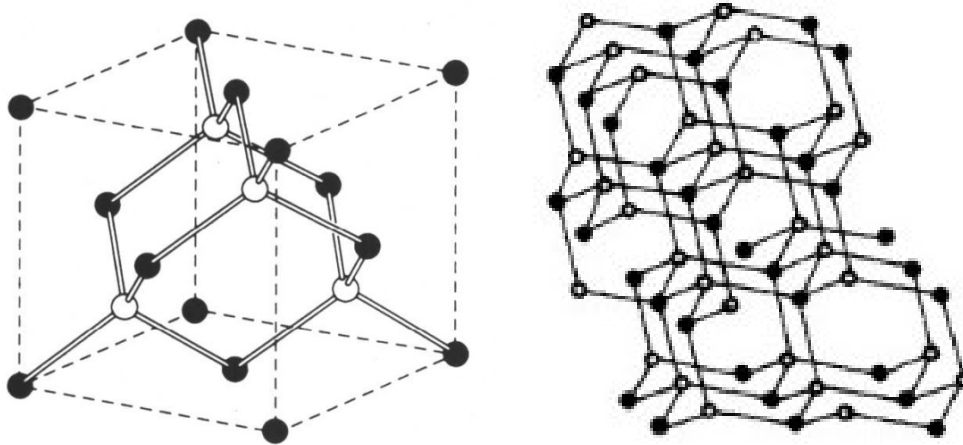
**Do all III-V compounds have the zinc-blende or wurtzite ground state structure?**

The traditional view of the structural stability of III-V compounds is based on the competition between the well-known zinc-blende (ZB) and wurtzite (W) phases. Theoretical and experimental works have revealed that the ZB and the W phases are the most common crystal structures of III-V compounds.<sup>1-5</sup> they differ structurally only in their third-nearest-neighbor atomic arrangement. Even the difference in total energy between these two phases is very small, giving strong evidence that both of them can be prepared experimentally.

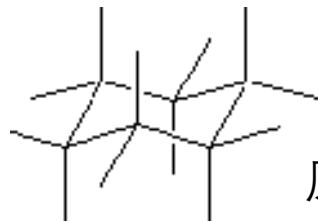
M. Ferhat et al., Appl. Phys. Lett. 88, 161902 (2006).

# 第三相邻原子的能量差

立方闪锌矿结构：弱极性共价键



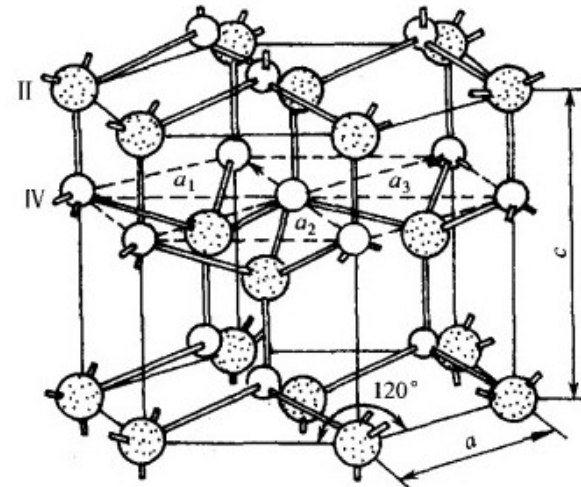
六边形为椅式结构



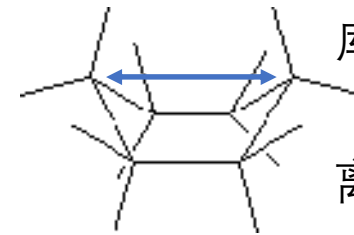
chair

原子相互排斥，  
降低能量

六方纤锌矿结构：强极性共价键



六边形为船式结构



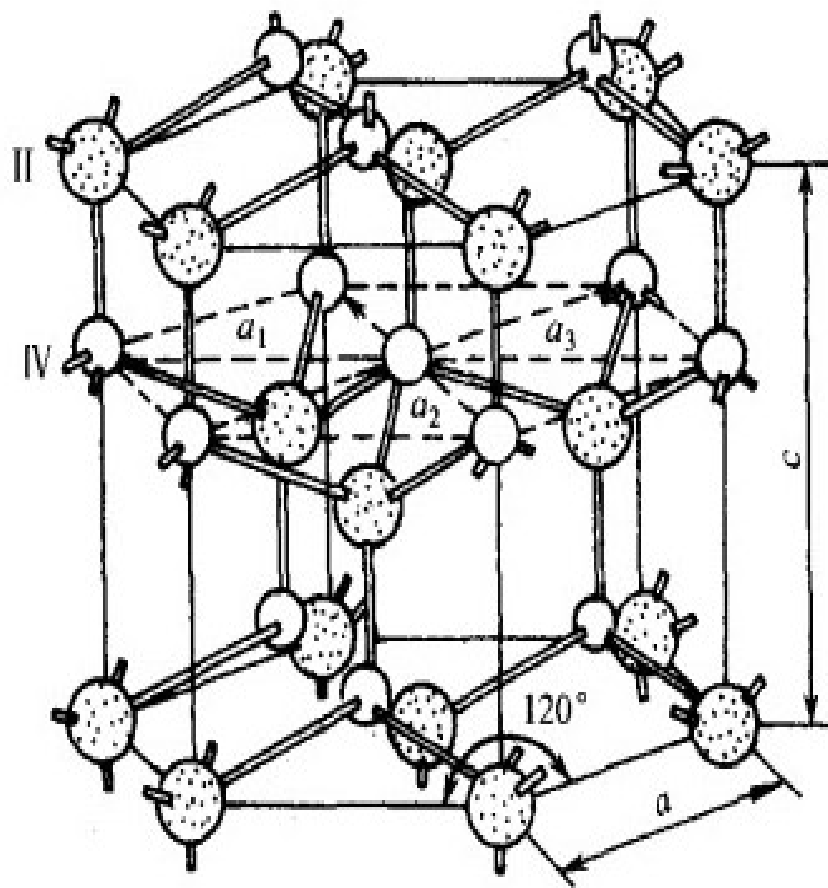
boat

库仑作用较强

离子相互吸引，  
降低能量

# 压电性质

正负电荷中心不重合→极性→压电性质



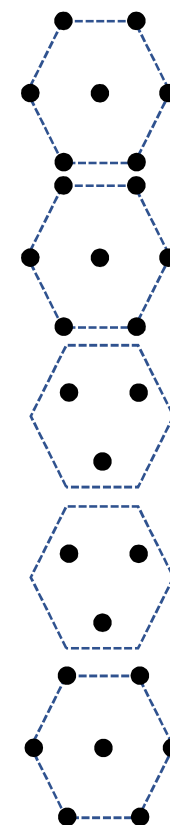
第五层=第一层 Ga

第四层  $5c/8$  N

第三层  $c/2$  Ga

第二层  $c/8$  N

第一层 0 Ga



# 常见半导体的晶体结构表

结构	半导体
金刚石（立方）	C（金刚石）、Si、Ge
立方闪锌矿	SiC；GaAs、InSb等化学键偏共价的III-V族和II-VI族
六方纤锌矿	SiC；GaN、ZnO等化学键偏离离子的III-V族和II-VI族
氯化钠（立方）	PbS、PbSe等化合物半导体
钙钛矿（立方）	ABC <sub>3</sub> 型复杂化合物，通常BC间为共价键，AC间为离子键，常见于太阳能电池、铁电材料等
二硫化钼（六方）	MX <sub>2</sub> 型层状化合物（“二维材料”）

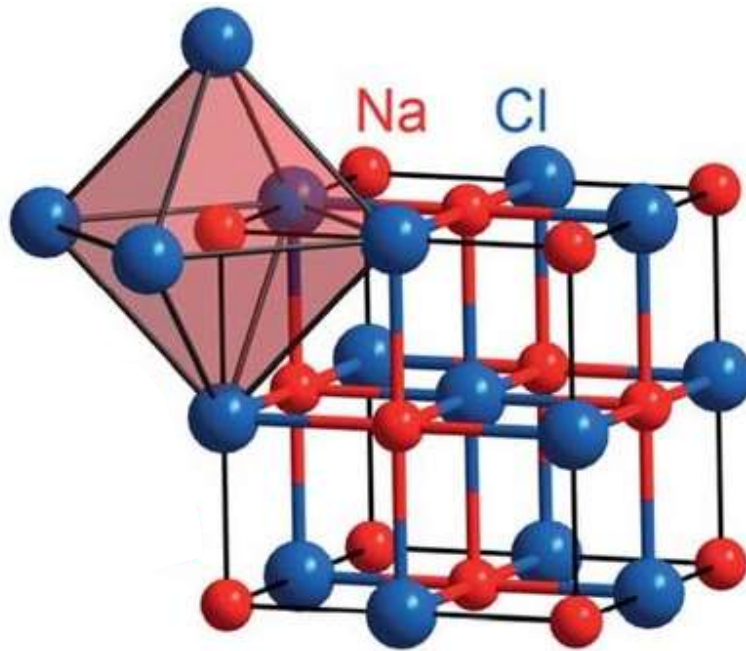
# 矿石收音机：Crystal radio

核心部件：半导体硫化铅（galena）



<https://geology.com/minerals/galena.shtml>

# 氯化钠型晶格的半导体



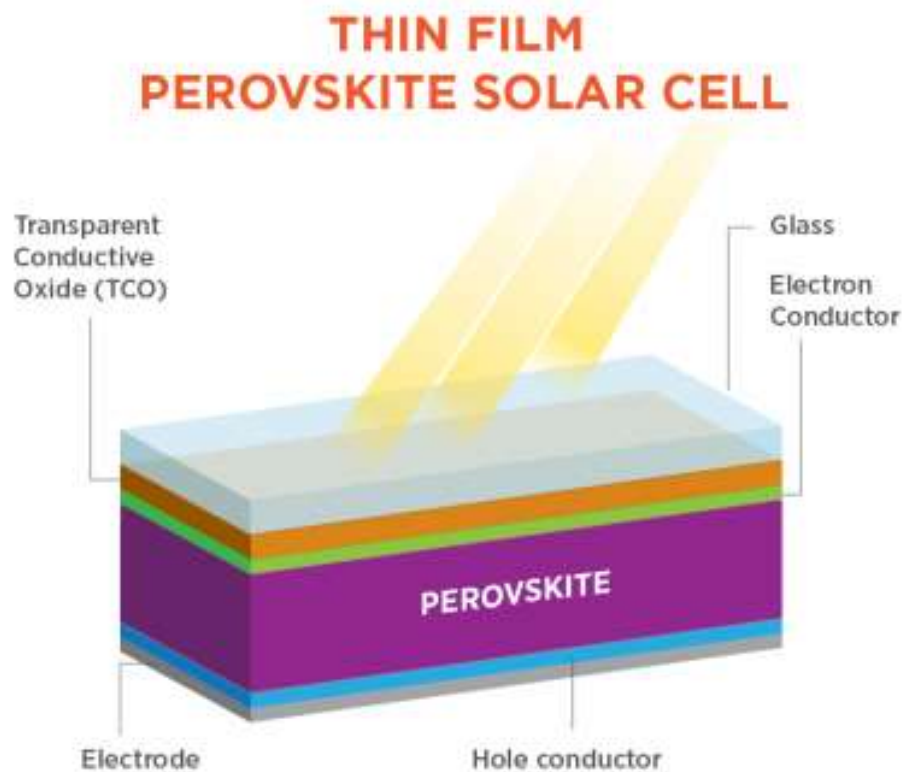
NaCl

Rock salt

- 例如PbS、PbSe
- 一个铅原子与其它6个硫原子连接
  - “正八面体配位”
- Pb电子结构为 $6s^26p^2$ , +2价时s电子不参与成键, p轨道可进行八面体配位

# 钙钛矿太阳能电池

卤化物钙钛矿（如 $\text{CsPbI}_3$ ）太阳能电池：效率高，价格低廉

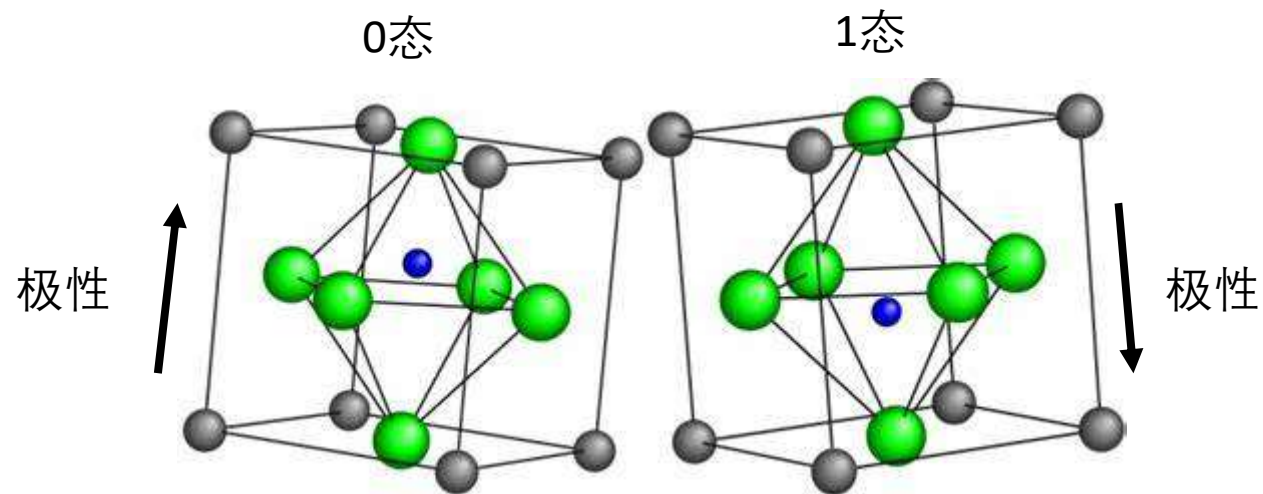


美国能源部

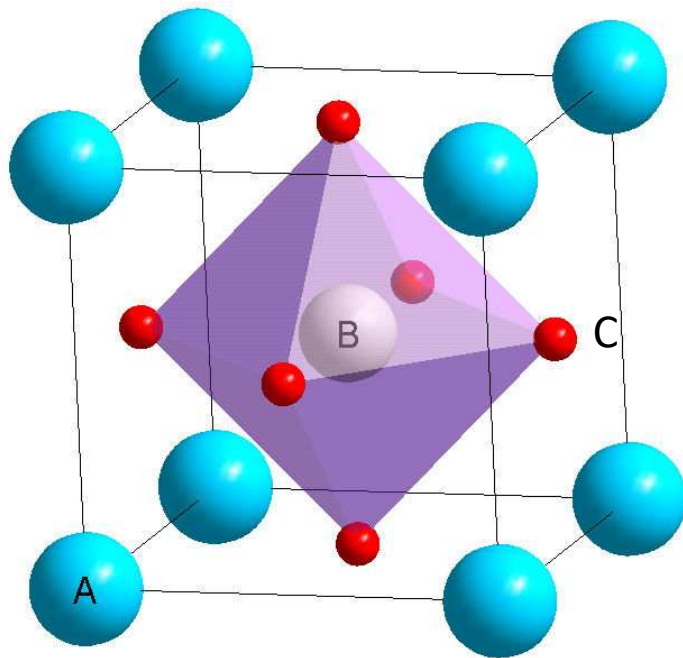


# 钙钛矿铁电材料

氧化物钙钛矿（如 $\text{BaTiO}_3$ ）铁电材料：利用极性储存信息，高速、非易失、低能耗



# 钙钛矿 $ABC_3$ 型晶格的半导体



Perovskite

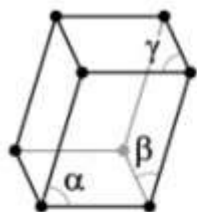
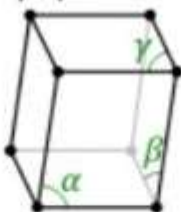
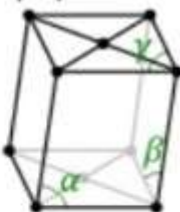
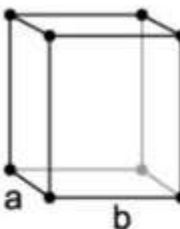
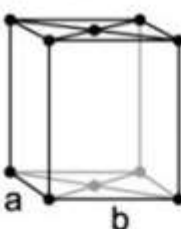
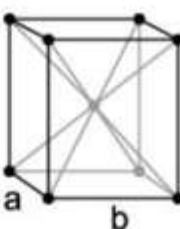

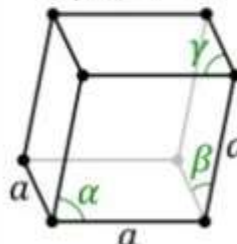
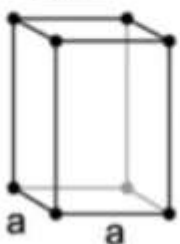
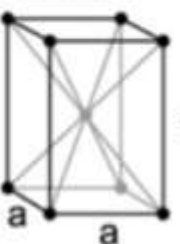
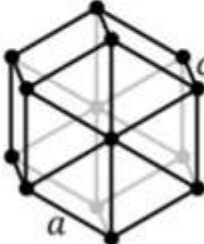
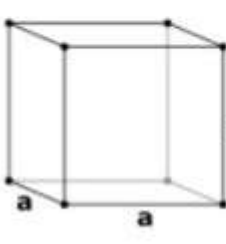
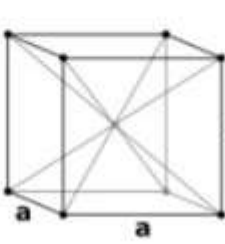
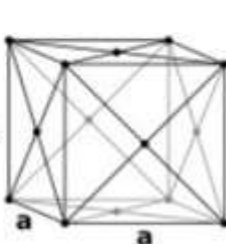
- 例： $CsPbI_3$ 、 $BaTiO_3$
- 一个B原子与其它6个C原子连接
  - 正八面体配位
- Pb电子结构为 $6s^26p^2$ ，+2价时s电子不参与成键，p轨道可进行八面体配位；或过渡金属以 $sp^3d^2$ 杂化成键，可进行八面体配位

# 所有晶格的种类

三斜

单斜

正交

$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  Centered $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  Simple	$a \neq b \neq c$  Simple $a \neq b \neq c$  Base Centered $a \neq b \neq c$  Face Centered $a \neq b \neq c$  Body Centered	
Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic	
$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	$a \neq c$  Simple $a \neq c$  Body Centered	$a \neq c$  $a \neq c$  Simple $a \neq c$  Body Centered $a \neq c$  Face Centered	
Rhombohedral	Tetragonal	Hexagonal	Cubic (or isometric)

菱方（三方）

四方

六方

立方

[https://www.geocaching.com/geocache/GC1F G1Z\\_speaking-of-crystals-dp-ec22](https://www.geocaching.com/geocache/GC1F G1Z_speaking-of-crystals-dp-ec22)

## 课后建议（非作业）

- 利用网络资源，旋转硅、砷化镓、氮化镓等晶胞，熟悉其结构
  - Springer Materials或其它网络资源
- 之后也可类似地熟悉其它半导体的结构