

第 1 章

绪 论

1.1 电子材料概述

1.1.1 电子材料的发展背景

人类社会的发展历经石器时代、陶器时代、青铜器时代、铁器时代直至今日信息时代，用材料来标记文明发展阶段特征，说明材料既是人类赖以生存和发展、征服自然的物质基础，亦是人类进步的里程碑。当今时代，国防、电子信息、电力电子等反映一个国家最高科学技术与工业水平的诸多领域，无一不体现先进材料发挥的基础性重大作用。其中，电子信息领域中材料起到了“一代材料，一代信息技术”的奠基性作用。

以集成电路为核心基础的电子信息领域的发展经历了漫长的过程。下面按照时间顺序简述集成电路的发展过程。1906年，皮卡德(Greenleaf Whittier Pickard)给出了用硅制作的点接触检波器。1935年，硒整流器和硅点接触二极管已经可用作收音机的检波器。1947年12月，贝尔实验室的肖克利(William Shockley)、巴丁(John Bardeen)和布拉顿(Walter Houser Brattain)基于多晶锗制作了第一个晶体管并进行了测试，很快在硅上也显示了同样的晶体管效应。1958年9月，德州仪器公司的基尔比(Jack Kilby)首先在锗材料上实现了集成电路。1959年7月，仙童半导体公司的诺伊斯(Robert Noyce)在硅材料上也实现了集成电路。1966年，美国贝尔实验室使用硅外延平面工艺制成世界上第一块公认的大规模集成电路^[1]。

1965年，戈登·摩尔(Gordon Moore)提出了摩尔定律，指出了在成本维持不变的前提下，集成电路上可容纳的晶体管数目约每隔18到24个月便会增加一倍，性能也将提升一倍。这一定律揭示了信息技术进步的速度。1988年，16M动态随机存储器(DRAM)问世，1 cm²大小的硅片上集成有3500万个晶体管，标志着集成电路进入超大规模阶段。集成电路上器件的尺寸是用技术节点来描述的。技术节点定义的权威文件是国际半导体技术路线图(International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS)^[1]。它是由国际半导体制造技术联盟和全球集成电路生产商共同制定的，意在指导行业内的技术发展。半导体设备和材料供应商可以通过这个路线图了解集成电路制作技术的发展方向和下一步需求，从而提前安排新设备和新材料的研发。按照技术节点来看，世纪之交，集成电路进入深亚微米时

代。最近几年,集成电路已经进入纳米时代。2022年5月17日,据 BusinessKorea 报道,台积电宣布启动开发 1.4 nm 芯片制造工艺的行动。

从集成电路的发展来看,材料的进步是基础性的,在此基础上大力发展新设备和新工艺技术方能使集成电路技术发生迭代更新。目前人类已经全面进入信息时代,而且大踏步地向智能时代迈进。材料、能源和信息技术作为当前国际公认的新科技革命的三大支柱,其中材料和信息技术息息相关。信息技术的进步离不开材料的突破,材料的发展又促进信息技术的革新,以集成电路为核心领域的信息技术必须以材料为基石。

支撑电子信息技术的材料可以统称为电子材料。电子材料是指在电子学与微电子学中使用的材料,是制作电子元器件和集成电路的物质基础。电子材料处于材料科学与工程的最前沿,电子材料的优劣直接影响电子产品的质量,与电子工业的经济效益有密切关系。一个国家的电子材料的品种、数量和质量,是衡量国家科学技术、国民经济水平和军事国防力量的重要标志之一。

1.1.2 电子材料的分类

当前,电子信息特色的材料科学与物理、力学、化学、数学、人工智能、电子等科学组成的相互依赖、协同发展的复杂系统趋势开始显现。因此,电子材料作为一个十分庞大的材料家族,具有品种繁多、门类复杂、用途广泛、涉及面宽等特点。电子材料除了用于制作电子元器件与集成电路,还广泛用于印制电路板和微线板、封装用材料、元器件和整机、电信电缆和光纤、各种显示器和显示板,以及各种控制和显示仪表等。

电子材料在分类上尚无统一标准,比较常见的分类是把它们分为功能电子材料和结构电子材料两大类。功能电子材料的定义是具有优良的电学、磁学、光学、热学、力学、化学和生物功能以及交互转换的非结构材料。例如,利用电学性能的功能电子材料有导电材料、超导材料、半导体材料、绝缘材料等。结构电子材料在电子元器件中用来制作外壳、基片、框架、散热片,以及用于加固和封装等,因此此类材料需要能承受一定压力和重力,并能保持尺寸和相应的力学性质(如强度、硬度及韧性等)。

除了以上分类方法,还可以从化学成分的角度将电子材料分为无机电子材料和有机电子材料两类。无机电子材料又可分为金属材料和非金属材料。有机电子材料主要是由碳、氢、氧、氮、氯、氟等组成的高分子材料,大部分是以共价键和分子键结合。

本章在以功能电子材料为核心,同时兼顾传统材料体系的基础上,重点介绍半导体材料、金属材料和陶瓷材料。同时也向读者介绍电子信息领域涉及的有机电子材料和以量子材料为代表的新兴前沿电子材料。

1.2 半导体材料

半导体是指室温下电导率介于导体和绝缘体之间的一类电子材料,其主要特性包括导电可控性、热敏性、光敏性以及单向导电性等。本节重点介绍的半导体材料包括元素半导体材料和化合物半导体材料。

1.2.1 元素半导体材料

1. 锗

锗(Ge)在化学元素周期表中位于第四周期、第ⅣA族。锗元素分布很广,但富集的锗矿却比较少,是一种典型的“稀散金属”。1886年,德国化学家温克勒(Clemens Alexander Winkler)首先从银硫锗矿中分离出锗。1930年,在德国成立了全球第一家生产氧化锗(GeO_2)的公司。1935年,美国伊格尔-皮切尔工业公司开始从锌冶炼中回收锗,并逐步应用到工业生产。1941年,锗晶体管首先被西门子公司发明。1947年12月,美国贝尔实验室采用高纯锗制成了晶体管整流器。锗晶体管的发明,奠定了现代半导体技术的基石,该年也被认为是现代半导体工业的发展元年。此后,锗半导体技术不断取得突破和发展。应该说,半导体材料中的许多基本概念与定义,以及固态电子学的发展,与锗半导体技术发展与应用是分不开的,如空穴导电、有效质量、带隙、禁带中的杂质态等都是用锗半导体首先进行研究并用于器件实践的,相关的固态电子学一些基本原理性实验也是基于锗半导体完成的。

但自20世纪70年代以来,硅半导体及其相关器件应用逐步取代了锗半导体器件,到20世纪80年代,锗半导体器件在整个半导体器件中占比已不到10%。相对于硅半导体材料,锗晶体管在大功率器件中的性能具有明显优势。尤其锗材料对于制备整流及提升电压的二极管、混频、功率放大与直流交换三极管,光电池和热电效应元件等一些高频与大功率器件具有硅不可比拟的优势,因此目前锗在半导体工业上仍有一席之地。此外, GeO_2 添加于 SiO_2 玻璃,可使其折射率和红外透过率增大,因此其被广泛用作红外窗口、导流罩、广角透镜和显微镜等方面。基于锗材料所制备的红外器件已应用于军事遥感和空间科学技术,如用于红外通信、红外夜视、红外侦察、红外雷达与导弹制导,以及各类军事目标的侦测与搜索等^[2]。

2. 硅

硅(Si)是当前非常重要的半导体材料之一,当今半导体工业大多数应用的是基于硅的集成电路。它的产量和用量标志着一个国家的电子工业水平。

集成电路中所应用到的硅材料多为硅的单晶体,其纯度高达11个“9”以上。高纯的单晶硅是重要的集成电路原材料。与锗相比,使用硅的最大优点就是能够采用氧化、光刻、扩散等工艺来制作微小的、性能优良的元器件,从而实现各类高端集成电路的制备。

当掺杂以施主杂质(V族元素:磷、砷、锑等)为主时,硅以电子导电为主,称为N型硅;当掺杂以受主杂质(Ⅲ族元素:硼、铝、镓等)为主时,硅以空穴导电为主,称为P型硅。硅中P型和N型之间的界面形成PN结,是半导体器件的基本结构和工作基础。

硅和锗作为元素半导体,没有化合物半导体那样的化学计量比问题和多组元提纯的复杂性,因此在工艺上比较容易获得高纯度和高完整性的硅、锗单晶。硅的禁带宽度比锗大,所以相对于锗器件,硅器件的漏电流比较小,工作温度比较高;此外,地球上硅的存量十分丰富,比锗的丰度大得多。所以,硅材料的原料供给可以说是取之不尽的。20世纪60年代开始,人们对硅做了大量的研究和开发,在电子工业中硅逐渐取代了锗,占据了主要的地

位。自1959年发明半导体集成电路以来,硅的需求量逐年增大,质量也相应提高。现在,半导体硅已成为生产规模最大、单晶直径最大、生产工艺最完善的半导体材料,是信息技术的重要基础。

硅也存在不足之处,如其电子迁移率比锗以及砷化镓(GaAs)和氮化镓(GaN)等化合物半导体低。因此,简单的硅器件在高频下工作时其性能逊于以上锗等高频器件。此外,硅是间接禁带半导体材料,由于光发射效率较低,不能作为可见光器件材料。简而言之,虽然硅在现代电子信息领域的地位举足轻重,但是也有硅材料不能胜任的诸多领域,因此继硅之后,有第三代半导体的惊艳问世。

3. 金刚石

金刚石是一种超宽禁带半导体材料,其禁带宽度为5.5 eV,约是硅禁带宽度的5倍,载流子迁移率是硅的3倍。金刚石还具有半导体材料中最高的热导率,为氮化铝(AlN)的7.5倍。基于这些优异的性能参数,金刚石被认为是制备下一代高功率、高频、高温及低功率损耗电子器件最有希望的材料,被业界誉为“终极半导体”。

20世纪50—60年代,高温高压合成和化学气相沉积技术的问世使人工合成金刚石成为可能。20世纪80年代,人造金刚石获得了快速发展和普及。近几年不断有各种新型金刚石半导体器件的研制报道,包括高压大电流高频/高功率场效应晶体管、深紫外发光二极管、深紫外光电探测器等。

基于高温高压合成和化学气相沉积技术制备的金刚石材料分为多晶与单晶两大类。对金刚石半导体器件而言,一定尺寸的高质量单晶金刚石材料以及精准的电导调控是高性能金刚石半导体器件的重要前提。近10年来,国际上金刚石晶体和外延薄膜的制备技术已取得较大进展,人工合成的单晶金刚石晶体质量可与天然金刚石媲美。然而,要能广泛用于半导体器件的研制,制备大面积的金刚石晶体依然是巨大的挑战。金刚石半导体的P型掺杂已取得较大进展,利用微波等离子体技术,在金刚石同质外延过程中引入硼杂质,可获得高质量的P型金刚石半导体。但金刚石半导体的N型掺杂则困难得多,最常见的施主杂质是N元素,但其在金刚石带隙中能级太深,很难获得N型电导。金刚石半导体有效的N型掺杂技术目前依然在艰难的探索中^[3]。

1.2.2 化合物半导体材料

由两种或两种以上元素以确定的原子配比形成化合物,并具有确定的禁带宽度和能带结构的电子材料称为化合物半导体材料。依据当前现状和未来前景评估,目前研究的化合物半导体材料主要分为Ⅲ-V族、Ⅱ-VI族和Ⅳ-Ⅳ族三大类。其中Ⅲ-V族的GaN、Ⅳ-Ⅳ族的碳化硅(SiC)是第三代半导体材料的典型代表。

1. Ⅲ-V族化合物半导体

Ⅲ-V族化合物半导体是由周期表中Ⅲ族和V族元素化合而成的,例如GaN、AlN、GaAs、InP等。自1952年德国人海因里希·韦尔克(Heinrich Welker)发现了GaAs等Ⅲ-V族化合物的半导体性质以来,特别是1962年用GaAs制成激光器之后,Ⅲ-V族化合物半

导体的研究和应用取得了巨大进展。目前,Ⅲ-V族化合物半导体是除锗、硅外研究和应用得最广泛的半导体材料之一。Ⅲ-V族化合物的禁带宽度大,载流子迁移率高。此外,Ⅲ-V族二元化合物之间还可形成多元系固溶体,在这些固溶体中,其能带结构和禁带宽度将随化合物间的相对比例而变化,因而适应制备多种性能器件的需要。目前许多光电器件,如发光二极管、激光器、光电探测器,以及场效应晶体管等微波器件,大都用Ⅲ-V族化合物材料制作^[4]。

Ⅲ-V族化合物半导体中非常重要的一个分支是Ⅲ族氮化物半导体材料,主要指AlN、GaN、InN以及由这三种二元化合物相互组成的三元、四元化合物(包括AlGaN、InGaN、InAlN、AlInGaN)。本节以GaN为例说明此类材料的研究历程。关于GaN的系统研究始于20世纪60年代,最早科学家采用氢化物气相沉积技术在蓝宝石衬底表面沉积出了较大面积的GaN薄膜,但由于其材料质量较差和P型掺杂难度大,一度被认为没有应用前景。随着金属有机化学气相沉积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)技术的发展,20世纪80年代末90年代初,GaN的外延制备和P型掺杂取得了重大突破,先后发展了异质外延缓冲层技术和新型P型杂质激活技术,一举解决了GaN外延质量和P型掺杂两大难题,在此基础上研制出国际上第一只可实用的GaN基蓝光发光二极管,并迅速投入商业化应用。赤崎勇(Isamu Akasaki)、天野浩(Hiroshi Amano)和中村修二(Shuji Nakamura)因此获得了2014年度诺贝尔物理学奖。

GaN基半导体材料还具有非常强的自发极化和压电极化效应,构成异质结构时极化电场可在异质界面感应出面密度高达 10^{13} cm^{-2} 量级的二维电子气(2-dimensional electron gas, 2DEG)。20世纪90年代以来,人们也一直致力于GaN基高迁移率晶体管(high electron mobility transistor, HEMT)的研究。1993年,美国南卡罗来纳大学M. A. Khan等首次研制出具有2DEG特性的AlGaN/GaN异质结构及国际上第一只GaN基HEMT器件。1994年,研究人员报道了其射频特性。随后,GaN基HEMT器件在工艺技术和器件结构设计方面取得了一系列重大进展。因GaN基异质结构的射频电子器件及其模块在半导体射频电子器件中功率密度较高,同时其带宽、效率、工作频率等性能也很突出,所以可广泛应用于相控阵雷达、电子对抗、卫星通信等军事领域,以及移动通信数字等民用领域。特别是其功率密度、带宽等优异的综合性能,使GaN基微波功率器件和模块在5G移动通信技术中不可替代。

另外,基于GaN基异质结构的功率电子器件在相同阻断电压下其导通电阻比硅器件低2个数量级,开关速度比硅器件高1个数量级以上,可在10 MHz频率下进行功率转换,电力利用效率大幅度提升,并可减小电力系统中属于无源器件的电容、电感,以及其体积、质量。同时,GaN基功率电子器件的工作耐受温度远高于同类硅基器件,可简化功率模块的散热系统,使功率模块的质量和体积也大幅度减小。因此GaN基功率电子器件正成为新一代高效、智能化电力管理系统中最具竞争力的功率开关器件之一,可满足新一代功率开关模块对小型化、高效率、智能化的需求。基于这些优势,GaN基功率电子器件和模块有望在新能源汽车、激光雷达等领域获得广泛应用,提高电源系统的集成度和效率^[3]。

2. II-VI族化合物半导体

II-VI族化合物半导体的主要组成元素为第II B族元素(如Zn、Cd、Hg等)和第VI A元

素(如 S、Se、Te 等)。比较受关注并已投入实际应用的 II-VI 族化合物半导体有 ZnSe、CdTe、ZnS、CdS 等。这些化合物半导体由于禁带宽度变化范围大,具有直接跃迁能带结构,以及离子键成分大等特点,在制备固体发光、激光、红外、压电效应等器件方面都得到了广泛的应用。例如,ZnS 是著名的发光材料;CdS 是光敏电阻材料;CdTe 是唯一能得到 N 型和 P 型两种导电的材料,能隙约 1.5 eV,与太阳能电池最高转换效率所要求的能隙十分接近,是制作薄膜高效光电池的理想材料。又如, $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 是最重要的红外探测器材料之一,改变组分 x ,可以覆盖红外辐射的 3 个“大气窗口”,即 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 、 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 及 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 波长。

表 1.1 列出了几种代表性 II-VI 族化合物半导体的一些性质。由表中看出,与 III-V 族化合物相比,II-VI 族化合物有以下特点:II B 族和 VI A 族元素在周期表中的位置相距比 III 主族和 V 主族大,故 II-VI 族的电负性差值大,其离子键成分也比 III-V 族化合物大;禁带宽度变化范围大,且具有直接跃迁的能带结构等优点。但是,由于 II-VI 族化合物熔点较高,而且组成化合物的两组元的单质蒸气压也较高等,因此要制备 II-VI 族化合物的完整单晶是比较困难的;另外,由于 II-VI 族化合物晶体内点缺陷密度较大,易发生补偿效应,故这类材料除少数外,很难制成 PN 结。这就导致 II-VI 族化合物材料在生产和应用方面不如 III-V 族化合物材料普遍^[4]。

表 1.1 几种代表性 II-VI 族化合物半导体的一些性质^[4]

| 化合物 | 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 禁带宽度/eV | 晶格常数/ \AA | 迁移率 | | 有效质量 | | 电容率 ϵ | 德拜温度 $\theta_{\text{D}}/\text{K}$ | 熔点下的最小蒸气压/kPa |
|------|------------------------|---------|--------------------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-----------------------------------|---------------|
| | | | | 电子 μ_{n} /($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) | 空穴 μ_{p} ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) | 电子 $m_{\text{n}}^*/m_{\text{n}}$ | 空穴 $m_{\text{p}}^*/m_{\text{p}}$ | | | |
| ZnS | 1850 | 3.6 | 5.4093 | 140 | — | — | — | 10 | 336 | 374.9 |
| ZnSe | 1500 | 2.7 | 5.6676 | 200 | 15 | 0.1 | — | 8 | 400 | 53.7 |
| ZnTe | 1240 | 2.26 | 6.101 | 100 | 7 | 0.2 | — | 19 | 250 | 64.8 |
| CdS | 1475 | 2.4 | 5.582 | 150 | 1.5 | 0.2 | 0.07 | 11.6 | — | 385.0 |
| CdSe | 1250 | 1.67 | 6.05 | 500 | — | 0.3 | — | 11 | 230 | 41.5 |
| CdTe | 1090 | 1.6 | 6.477 | 600 | — | — | 0.3 | 10.4 | 200 | 23.3 |

3. IV-IV 族化合物半导体

目前 IV-IV 族化合物半导体比较有代表性的是 SiC,其禁带宽度约是硅半导体的 3 倍,临界击穿场强约是硅的 8 倍,热导率约是硅的 3 倍,因此 SiC 基功率电子器件具有很高的电流密度和耐压能力。在相同阻断电压下,SiC 基器件的导通电阻比硅基器件小 1 个数量级。与 GaN 类似,SiC 基功率电子器件的工作耐受温度也远高于硅基器件,可大幅度简化功率模块的散热系统。这些优异特性使 SiC 成为制备新一代功率电子器件的最优选半导体材料之一,可广泛应用于新能源汽车、轨道交通、电网等大功率高电压领域。国际上一般认为 GaN 基功率电子器件的应用领域主要是小于 900 V 的中低压市场,而 SiC 基功率电子器件的应用领域则主要在 650 V 以上的中高压和特高压市场,特别是在高压、大电流的电网系统应用上具有不可替代性。

为了满足各种电子器件制备的需求,生长制备高质量的 SiC 单晶材料并实现其电导调

控至关重要。迄今,高功率密度的 GaN 基射频电子器件须使用半绝缘 SiC 衬底以实现高散热特性,并降低其射频损耗和其他寄生效应。N 型和 P 型 SiC 单晶则适合于研制各种结构的功率电子器件。20 世纪 60—70 年代,SiC 单晶生长研究主要集中在苏联。1978 年,泰洛夫(Yury Mikhailovich Tairov)和茨韦特科夫(Vladimir Feliksovich Tsvetkov)发明了改良的 Lely 单晶生长法,成功获得了较大尺寸的 SiC 晶体。20 世纪 80 年代后期,SiC 单晶材料研究的重心逐步转到了美国。1991 年,美国 CREE 公司采用升华法生长出可商业化应用的 6H-SiC 单晶,并在 1994 年成功获得了 4H-SiC 单晶。

单晶制备技术的突破开辟了 SiC 基功率电子器件研究的新时代。自 20 世纪 90 年代初,国际上研制出各种结构和功能的 SiC 基功率电子器件。其中,SiC 基肖特基势垒二极管(Schottky barrier diode,SBD)由于工艺相对简单且用途广泛而率先实现了产业化生产。研究较多的 SiC 基功率开关器件包括金属-氧化物-半导体场效应晶体管(metal-oxide-semiconductor field-effect transistor,MOSFET)、双极结型晶体管(bipolar junction transistor,BJT)、结型场效应晶体管(junction field effect transistor,JFET)和绝缘栅双极型晶体管(insulated gate bipolar transistor,IGBT)等,其中 SiC 基 MOSFET 器件的研发和商业化应用相对领先。这四种 SiC 基功率开关器件均有望取代硅基 IGBT 器件和其他硅基功率开关器件,成为下一代高压、大功率电力电子技术的核心半导体元件^[3]。

4. 其他化合物半导体

近年来,另一种宽禁带氧化物半导体材料—— Ga_2O_3 受到了国际上半导体功率电子材料和器件领域的极大关注。 Ga_2O_3 目前已知有 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ (κ) 五种同素异形体,各种同素异形体之间的转化关系如图 1.1 所示。其中单斜相的 β - Ga_2O_3 是热力学上的稳定相。其他亚稳定结构在高温下易于转变成 β - Ga_2O_3 ,所以目前大部分 Ga_2O_3 材料和器件研究工作集中在 β - Ga_2O_3 上。

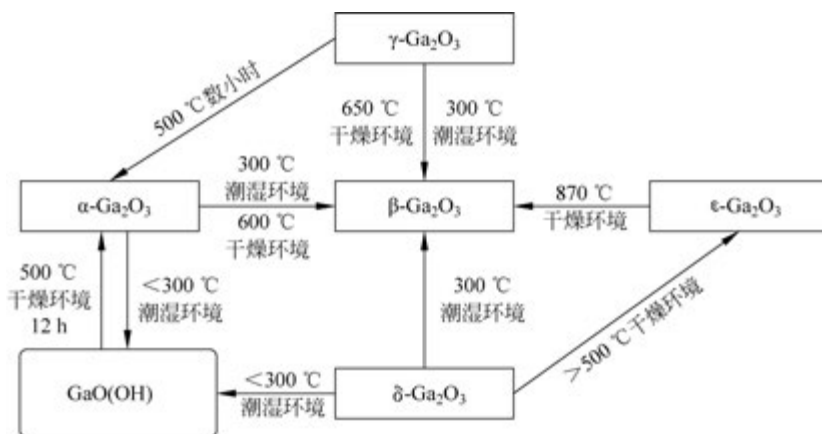


图 1.1 不同晶相 Ga_2O_3 之间的转化条件^[3]

β - Ga_2O_3 晶体属于单斜晶系,其晶格常数为 $a=12.2\text{ \AA}$, $b=3.0\text{ \AA}$, $c=5.8\text{ \AA}$,如图 1.2 所示。其晶体中 $[\text{GaO}_6]$ 八面体组成的双链沿 b 轴方向排列,链之间又以 $[\text{GaO}_4]$ 相连,这种结构有利于载流子的输运。 β - Ga_2O_3 的室温带隙为 $4.8\sim 5.0\text{ eV}$,比硅高约 3 倍;其临界击

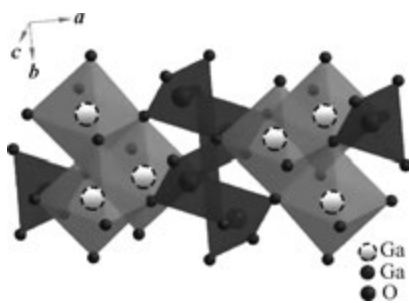


图 1.2 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 晶体的晶格结构示意图^[3]

穿场强度约为 8 MV/cm , 是硅的 20 倍, 也比 SiC 和 GaN 高 2 倍以上。同时 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的 Baliga 指数较高, 在耐压能力相同的情况下, Ga_2O_3 基功率电子器件的导通电阻理论上可降至 SiC 基器件的 $1/10$ 。除了材料的优异特性, 制备成本低是 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 半导体材料的另一优势, 采用类似于蓝宝石单晶制备的成熟晶体生长方法可实现低成本、高质量 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶材料的大规模制备。因此, 与 GaN 或 SiC 相比, 采用 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 有望以更低的成本研制出性能相同, 甚至性能更好的高耐压、低损耗半导体功率电子器件。

近期的研究也发现 Ga_2O_3 其他晶型中拥有与 β 相不同的材料特性, 如 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 拥有与蓝宝石一样的刚玉型晶体结构, 可在现有很成熟的蓝宝石衬底上外延生长 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 单晶薄膜。如果可以解决 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上外延过程中由晶格失配带来的缺陷和位错, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 就有希望借助低廉的蓝宝石衬底实现低成本、高性能的功率器件和光电器件研发与量产。

$\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 作为另一种 Ga_2O_3 同素异形体, 是继 β 相之后的第二稳定晶相, 也是当前 Ga_2O_3 研究的热点之一。由于该同素异形体的晶体结构具有中心反演不对称性, 表现出比 GaN、ZnO 更大的自发极化系数, 有利于在其异质结构界面形成高密度的 2DEG^[3]。

1.3 金属材料

金属材料是以金属元素或以金属元素为主而构成并具有一般金属特性的材料。它是现代材料的一大类, 是现代工业、农业、国防及科学技术的重要物质基础, 各种机器和设备都需要使用大量的金属材料。石油、化工、水利、电力、电子、国防以及我们的日常生活到处可见金属材料。金属的性能是由其化学成分和组织结构决定的, 并与生产工艺密切相关。由此衍生的金属材料学是研究金属材料的成分、组织结构和性能之间关系的科学。

金属材料有两种: 一种是利用其固有特性以纯金属状态使用的, 如作导体用的铜和铝; 另一种是由几种金属组成或加入适当的其他成分以改善其原有特性而使用的合金, 如合金钢、铸铁等。金属的键合无方向性, 其结晶多是立方、六方的最密堆砌, 富有展性和延性, 具有良好的导电性及导热性、较高的强度及耐冲击性。用各种热处理方法可以改变金属及合金的组织结构, 从而赋予它们各种特性。这些特点使金属材料成为用途最广、用量最大的材料。

金属材料按使用性能和用途可以分为金属结构材料和金属功能材料两大类。本书重点介绍金属功能材料。但金属结构材料也是金属材料不可或缺的一部分, 有必要了解。

1.3.1 金属结构材料

金属结构材料主要利用金属材料所具有的耐高温、耐摩擦、耐腐蚀, 以及高强度、高硬度等力学和热学方面的优异性能。其中尤以航空航天领域所使用的金属结构材料最为先

进,因此我们将以航空航天领域为例简单介绍金属结构材料^[5]。航空航天领域使用的结构材料主要包括以铝合金、钛合金、镁合金、高强度钢、铍及铍合金等为代表的金属材料。此类材料强度高、弹性模量高、稳定性好、加工工艺性能好、材料规格齐全,可以用于飞机等本体结构、支撑结构、各种连接件等。

1. 钛及钛合金的特性

钛元素的化学符号为 Ti,原子序数为 22。钛是过渡元素,具有最外层未充满结构,其核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。由于这种未充满的电子结构的存在,钛可以与原子半径相差约 20% 范围内的其他元素形成固溶体。钛的密度低、延展性好、比强度高、熔点高、弹性模量低、导热性差,其密度高于锂、镁、铝而低于铁、铜、镍,比强度位于金属单质之首,弹性模量约为铁的一半,热导率只有铁的 1/6、铝的 1/16。钛具有两种同素异形体,纯钛的同素异形转变温度为 882℃。在相变温度之下,钛为 α 相,具有密排六方(HCP)结构;在相变温度之上,钛为 β 相,具有体心立方(BCC)结构。

钛合金具有高比强度、耐腐蚀、高生物相容性、低密度、可焊接性和耐高温等优良特性,在航空航天、舰船、国防武器装备、化工、生物医用等领域获得了广泛应用^[6-7]。

2. 铝及铝合金的特性

铝是元素周期表中第 III 周期主族元素,为银白色金属,密度为 2.70 g/cm^3 ,熔点为 660.4℃,具有良好的导电和导热性,其导电性仅次于银和铜。纯铝的性质很活泼,不易被还原,在潮湿的空气中易被氧化,表面形成一层能阻止内层金属继续被氧化的致密氧化膜,不溶于水,具有良好的抗大气腐蚀性能。纯铝具有面心立方(FCC)结构,无同素异构转变。铝具有极好的塑性和较低的强度,并具有较好的低温性能。按照纯度的不同,铝通常分为高纯铝、工业高纯铝和工业纯铝。

铝合金是以铝为基体添加一定量的其他合金元素制成的。铝合金除了具有纯铝的一般特性,由于添加的合金元素的种类和数量不同,还具有一些合金的特性。铝合金具有较高的强度,其比强度接近高合金钢,比刚度超过钢,有良好的铸造性能和塑性加工性能。铝合金还具有良好的导电、导热、耐蚀性和可焊性,可作为结构材料使用,在航空航天、交通运输、建筑、机电等领域有广泛的应用^[6]。

3. 镁及镁合金的特性

镁的资源十分丰富,在地壳中的含量为 2.1%~2.7%,总储量估计为 100 亿吨以上。进入 21 世纪,全球原镁生产能力已超过 60 万吨。镁及镁合金广泛应用于冶金、航空航天、电子与通信等领域。随着国内外镁产品市场开发应用空间的增大,镁资源将发挥更重要的作用。

镁的原子序数为 12,晶体结构为密排六方结构,25℃ 时晶胞的轴比为 $c/a = 1.6237$ 。镁在 20℃ 时的密度只有 1.738 g/cm^3 ,是常用结构材料中最轻的金属,这一特征使其具有较高的比强度和比刚度,这成为大多数镁基结构材料应用的基础。镁的体积热容比其他所有的金属都低,在 20℃ 时镁的体积热容为 $1781 \text{ J}/(\text{dm}^3 \cdot \text{K})$,在同样条件下铝的体积热容是 $2430 \text{ J}/(\text{dm}^3 \cdot \text{K})$,钛为 $2394 \text{ J}/(\text{dm}^3 \cdot \text{K})$,铜为 $3459 \text{ J}/(\text{dm}^3 \cdot \text{K})$,锌为 $2727 \text{ J}/(\text{dm}^3 \cdot \text{K})$ 。

因此,镁升温与降温速度都比其他金属快。

通过向纯镁中添加特定的合金元素,可以大幅提升镁的物理、化学及力学特性。镁合金凭借其优良的导热性能、可回收性、抗电磁干扰能力以及卓越的屏蔽效果,被誉为新时代的“绿色工程材料”。在众多镁合金中,其比强度和比刚度均表现突出,不仅显著优于铝合金和钢材,而且在绝对刚度上与铝合金和钢材相媲美,且远超工程塑料。镁合金的弹性模量相对较低,能够在外力作用下实现更均匀的应力分布,可有效避免极端的应力集中现象。在弹性范围内承受冲击载荷时,镁合金能够吸收的能量大约是铝的50%,因此其特别适合于制造那些需承受剧烈冲击的部件。另外,镁合金在受到冲击或摩擦时,表面不会产生火花,这一点也极具价值。镁合金还具备卓越的减振性能,在相同的载荷条件下,其减振能力是铝的100倍,是钛合金的300~500倍。在加工性能方面,镁合金的切削速度远超其他金属,其铸造性能也同样出色,几乎兼容所有铸造工艺^[7]。

1.3.2 金属导电材料

导电材料是电子元器件和集成电路中应用广泛的材料之一,用来制造传导电信号的导线、引线和布线等。导电材料最主要的性质是良好的导电性能。根据使用目的不同,除了导电性,有时还要求导电材料有足够的机械强度、耐磨、耐高温、抗氧化、耐腐蚀、耐电弧、高的热导率等^[8-9]。

1. 电极材料

电极材料是指具有优异电导性能和稳定性的材料,可用于制造各种电化学设备和电子元器件。近年来,随着新能源、新材料以及电力电子等领域的发展,对电极材料的需求越来越大,同时也促进了新型电极材料的不断研发和应用。

目前,电极材料涵盖了许多种类,最为传统和广泛应用的是金属基电极材料,如金、银、铜、铂、钯等。其具有较高的导电性能和抗氧化性能,广泛应用于微电子器件、集成电路等领域。除此之外,各类新型电极材料也陆续被使用,如低维材料也可用于制作电极。石墨烯、MXene、碳纳米管等低维材料具有出色的导电性能和化学稳定性,被尝试应用于电池、传感器和各类晶体管等领域^[10-15]。

2. 厚膜导电材料

在厚膜混合集成电路中,厚膜导电材料的作用是固定分立的有源器件和无源元件,作为元件之间的互连线,以及作为厚膜电容的上下电极和外引线的焊区等。厚膜导电浆料是一种高性能的导电材料,是厚膜工艺中使用的一种浆料。该材料具有良好的导电性能和优异的耐久性,广泛应用于电子、光电、航空航天等领域。

厚膜导电材料的选择是关键,需要选择具有良好导电性能和稳定性的材料,如金属粉末、炭黑、导电聚合物等。现在常用的厚膜导电材料主要是含有贵金属的厚膜导电浆料,它们在空气中烧结,所用的贵金属主要为金、银-金,以及银、铂、钯的二元或三元合金。这些厚膜导电材料的导电性能很好,并且铂-金导体具有非常好的抗焊料溶解性。由于贵金属价格非常昂贵,所以人们不断寻求价格低廉且性能优良的新导体材料,因此出现了一些价格低