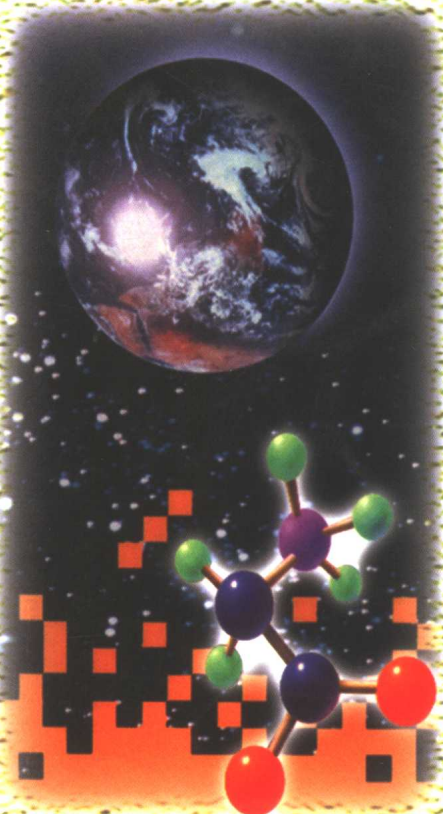




中国科学院研究生教学丛书



薄膜生长

吴自勤 王 兵 著

科学出版社

内 容 简 介

本书为《中国科学院研究生教学丛书》之一。

本书集中介绍了薄膜科学中的关键部分——薄膜生长。全书由 15 章五个方面的内容组成:第一至四章主要从薄膜的角度介绍相平衡和晶体表面原子结构的基础知识。第五至七章主要介绍薄膜中的缺陷和扩散。第八、九章主要介绍薄膜生长的三种模式和成核长大动力学。第十至十三章主要介绍金属薄膜、半导体薄膜、氧化物薄膜的生长和生长中出现的分形现象。第十四、十五章介绍薄膜制备和研究的各种方法。

本书不仅系统地介绍了有关薄膜生长的固体物理学知识,而且介绍了薄膜生长的前沿进展和薄膜检测的各种先进方法。

本书可作为固体物理、材料科学专业的研究生教学用书,也可供从事薄膜研制和生产的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

薄膜生长/吴自勤,王其善. —北京:科学出版社,2001

(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 7-03-009152-3

I. 薄… II. ①吴… ②王… III. 薄膜生长 IV. O484.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 03523 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 9 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2001 年 9 月第一次印刷 印张:13 7/8

印数:1—2 500 字数:351 000

定价:28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《中国科学院研究生教学丛书》序

在 21 世纪曙光初露,中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际,《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了.相信这套丛书的出版,会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难,对提高研究生教育质量起着积极的推动作用.

21 世纪将是科学技术日新月异,迅猛发展的新世纪,科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力,成为经济和社会发展的首要推动力量.世界各国之间综合国力的竞争,实质上是科技实力的竞争.而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量.我国要想在 21 世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略,实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家,关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理,有能力参与国际竞争与合作的科技大军,这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务.

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心,在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨,长期坚持走科研与教育相结合的道路,发挥了高级科技专家多,科研条件好,科研水平高的优势,结合科研工作,积极培养研究生;在出成果的同时,为国家培养了数以万计的研究生.当前,中国科学院正在按照江

泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示,在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时,加强研究生教育,努力建设好高级人才培养基地,在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时,为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命,全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务.研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要基础性工作.由于各种原因,目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展.为了改变这种情况,中国科学院组织了一批在科学前沿工作,同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材,并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版.希望通过数年努力,出版一套面向 21 世纪科技发展,体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书.本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性,同时也兼顾前沿性,使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识,也能被引导进入当代科学研究的前沿.这套研究生教学丛书,不仅适合于在校研究生学习使用,也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书.

“桃李不言,下自成蹊.”我相信,通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘,《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花,也将似润物春雨,滋养莘莘学子的心田,把他们引向科学的殿堂,不仅为科学院,也为全国研究生教育的发展作出重要贡献.

陈至立

前 言

随着固态高科技产业(集成电路产业、固体发光和激光器件产业、磁记录材料和器件产业等)的迅速发展,薄膜科学和技术愈来愈受到重视,其原因是薄膜的研究和开发对生产的贡献日益增大,薄膜科学研究成果转化为生产力的速度愈来愈快.这些产业的一个特点是,它们使用的单项设备和实验仪器是接近的(当然整体规模上有很大的差距).这些产业的另一个特点是,要求工艺的控制精度达到纳米级水平.例如,美国半导体工业界预计 2001 年集成电路中的特征尺寸为 150 nm、互补金属-氧化物-半导体(CMOS)器件中栅氧化物的厚度为 2~3 nm,作为欧姆接触的金属硅化物层的厚度为 45 nm.随着集成电路的使用频率的不断增大,这些尺寸还将不断减小.半导体激光器件中广泛使用的量子阱和超晶格材料的单层厚度一般为 10 nm.近年来在磁头材料中引起广泛关注的巨磁电阻金属多层膜的单层厚度是 1 nm 量级.

正是由于这种情况,薄膜领域中科学研究和生产的联系变得十分紧密.没有对薄膜生长的原子过程的深刻了解,没有在此基础上制定出来的高超的薄膜生长工艺,要使集成电路的运行速度不断提高,要使固体激光器的寿命达到几万小时,要利用巨磁阻现象提高磁记录密度,都是不可能的.

这些年来,在高科技产业需求的推动下,薄膜科学研究的深度和广度不断发展,这主要表现在:

1. 为了不断提高器件的性能,要求通过外延生长出缺陷很少的单晶薄膜,要求它们具有特定的组态(二维单晶薄膜组成的量

子阱和超晶格、一维的单晶量子线、零维的单晶量子点等).例如,已经在精确定向的邻晶面衬底上外延生长了包含量子线或量子点的薄膜.

2. 希望深入了解薄膜外延生长的原子过程,特别是了解促成二维逐层生长的条件或三维岛优先横相生长的条件,以便更好地控制薄膜工艺.这里的一个突出例子是通过三维岛优先横相生长得到了缺陷较少的 GaN 外延薄膜,为 GaN 蓝色固体发光管和激光管产业的兴起提供了材料基础.

3. 改进和发展新的薄膜工艺,以便更好地控制薄膜的结构和性能.除了改进分子束外延、金属有机化学气相沉积(MOCVD)等方法使它们达到原子级精度外,还发展了多种溅射方法、脉冲激光熔蒸(ablation)方法等.

4. 为了精细地观察薄膜生长过程,改进和发展了一系列纳米级、以至原子级的研究方法.这里最突出的例子是多种多样的扫描探针显微术.目前,不仅扫描电子显微镜早已纳入集成电路生产线,高分辨透射电子显微镜和扫描探针显微镜也已经在许多高科技产业的检测部门中发挥着十分重要的作用,例如 Intel 公司就一贯用最先进的仪器武装它的检测部门.

薄膜的研究丰富了凝聚态物理的内容,高质量的半导体异质结、量子阱和超晶格、量子点,为发现量子霍尔效应、分数量子霍尔效应、量子尺寸效应、单电子隧穿效应提供了材料基础.薄膜的研究推动了晶体学的发展,例如在超高真空中用原子级分辨率的扫描隧道显微术得出了增原子的表面扩散激活能,观察到密排衬底上超薄膜的分形生长和再构表面上的各向异形生长以及邻晶面上的台阶流动生长模式,从而扩展了晶体的成核长大理论.

薄膜的研究和开发为微电子学、光电子学、磁电子学等新兴交叉学科的发展提供了材料基础,高质量薄膜的生长工艺、有关薄膜的组成、晶体结构和物理性能成为这些新学科的重要组成部分.

作为现代晶体学的组成部分的薄膜生长和相关的基础学科有

着密切的联系,这些学科(如表面物理、金属物理、衍射物理等)为薄膜科学技术的发展提供了坚实的理论基础.例如要深入了解薄膜生长的原子过程,需要有关衬底表面原子结构和薄膜中的缺陷和扩散的基础知识.因此本书由以下五部分(共 15 章)组成.

一、界面相和表面结构(1~4 章);

二、薄膜中的缺陷和扩散(5~7 章);

三、薄膜的成核和长大理论(8~9 章);

四、金属、半导体、氧化物薄膜的生长和薄膜生长中的分形现象(10~13 章);

五、薄膜的制备和研究方法(14~15 章).

第一部分主要从薄膜的角度介绍相平衡(如介绍界面相概念、讨论表面能和界面能对薄膜稳定性的影响)和晶体表面原子结构(特别是表面的台面-台阶-扭折结构和再构表面)的基础知识.

第二部分主要介绍薄膜中的缺陷和扩散.薄膜中的缺陷可以从衬底延伸出来,也可以在薄膜生长过程中产生.获得高质量薄膜的关键是抑制影响器件性能的某些缺陷(如错配位错和穿过位错)的产生.薄膜中的扩散,特别是短路扩散对薄膜结构有重大的影响,需要掌握它的规律以趋利避害.这部分还包括了集成电路工艺中经常采用的双层膜反应扩散过程的推导.

第三部分主要介绍薄膜生长的三种模式和成核长大动力学.经典理论一般以形成规则外形晶核及规则晶核长大为前提,近年来超高真空变温扫描隧道显微术显示的多枝杈分形生长、台阶流动和再现的二维逐层生长等现象丰富了成核长大理论和薄膜的生长模式,并证实了非线性科学中著名的扩散控制聚集(DLA)生长模型.在这一部分还介绍了薄膜生长的计算机模拟工作.

第四部分主要介绍金属薄膜、半导体薄膜和氧化物薄膜的生长.除了介绍大量重要的原子级分辨率研究成果外,综述了若干种金属磁性薄膜(包括自旋阀巨磁阻多层膜)、半导体薄膜(包括量子阱和超晶格)和氧化物薄膜(包括高温超导体和铁电体)的生长.

这一部分还介绍了薄膜中出现的分形现象。

第五部分除了介绍一般的薄膜制备和研究方法外,还介绍多种新的方法,包括新的溅射、化学气相沉积和激光熔蒸(ablation)等制备方法以及新的 X 射线衍射方法(如全反射 X 射线衍射)、显微术(如扫描探针显微术、低能电子显微术)和表面分析方法(如热原子散射)等。

在本书的编著中整理了过去研究生教学中有关讲稿,充实了大量当前薄膜生长研究前沿的资料,包括我们近几年访问美国几所大学(柏克莱加州大学、斯坦福大学等)、香港科技大学以及参观美国硅谷一些公司获得的资料 and 知识。编著中还利用了国内学者和我们在《物理》上发表的一些综述文章。在编著中我们力图做到:基础概念清楚和易于理解,尽可能反映当前的学科先进水平,简明、系统地介绍薄膜制备方法和研究方法。

近 10 年来,在国内出版了若干本薄膜物理和薄膜材料方面的专著和教材,其中的以下三本各有特色。

薛增泉等的《薄膜物理》完成于 1989 年,1991 年由电子工业出版社出版。它的特色是把原子团物理(或团簇物理)和薄膜物理结合起来,这是一本很有参考价值的著作。根据该书的特色,它大量介绍了多晶薄膜、特别是颗粒膜及其电学性质的知识。

曲喜新等的《电子薄膜材料》1996 年由科学出版社出版。它的特色是系统介绍微电子技术和光电子技术中使用的超导薄膜、导电薄膜、电阻薄膜、半导体薄膜、介质薄膜、磁性薄膜、压电薄膜和热电薄膜的技术资料,包括它们的制造技术、组成、性能和应用,对广大读者、特别是专业人员很有参考价值。

杜江宁等著、黄信凡等译、陈坤基校的《电子薄膜科学》英文原版 1992 年在美国由 MacMillan 出版公司出版,中译本 1997 年由科学出版社出版。这是一本为大学生和研究生写的教材,书中介绍了有关薄膜的材料科学的基础知识、半导体的外延生长和电学、光学性质以及薄膜中的动力学过程和相变,很有参考价值。

本书集中介绍薄膜科学中的关键部分——薄膜生长,并且尽可能把近几年来有关的重要结果概括进来,它可以作为凝聚态物理、材料科学和有关薄膜科学技术的专业的研究生的教材,也可以作为有关专业高年级大学生的教学参考书,对于从事薄膜研制和生产的专业人员也有参考价值.

在本书的编写过程中得到张庶元、高琛教授、王晓平副教授、孙霞博士、何维、赵瑾、万威同学的大力协助,我们在此表示感谢.

由于我们的水平有限,本书中的错误和缺点在所难免,我们衷心希望得到读者的指正.

吴自勤 王 兵

2000年3月

于合肥中国科学技术大学

目 录

第一章 相平衡和界面相	1
1.1 相平衡	1
1.2 元素和合金的相图	3
1.3 固溶体的能量	5
1.4 固溶体的组态熵	7
1.5 界面相	9
1.6 界面曲率半径的影响	14
1.7 晶体表面能、界面能和黏附能	14
1.8 固体表面张力的测定方法	18
1.9 表面能对薄膜稳定性的影响	20
参考文献	22
第二章 晶体和晶体表面的对称性	23
2.1 晶体的对称性	23
2.1.1 晶体的平移对称性(平移群)	23
2.1.2 14种布拉维点阵和7种晶系	25
2.1.3 32种点群	28
2.1.4 230种空间群	30
2.1.5 群的基本概念	31
2.2 晶体表面的对称性	33
2.2.1 晶体表面的平移对称性	33
2.2.2 5种二维布拉维点阵和4种二维晶系	34
2.2.3 10种二维点群	36
2.2.4 17种二维空间群	37
2.3 晶面间距和晶列间距公式	39
2.3.1 晶面间距公式	39

2.3.2 晶列间距公式	40
2.4 倒易点阵	41
2.4.1 三维倒易点阵	41
2.4.2 二维倒易点阵	42
2.4.3 倒易点阵矢量和晶列、晶面的关系	42
参考文献	46
第三章 晶体表面原子结构	47
3.1 晶体表面的原子结构	47
3.2 表面原子的配位数	53
3.3 表面的台面-台阶-扭折(TLK)结构	55
3.4 邻晶面上原子的近邻数	58
3.5 晶体表面能的各向异性	59
3.6 台阶和台面的粗糙化	63
参考文献	64
第四章 再构表面和吸附表面	65
4.1 再构表面和吸附表面结构的标记	65
4.2 半导体再构表面结构	67
4.2.1 Si(111)	67
4.2.2 Si(001)	70
4.2.3 Si(110)	73
4.2.4 Ge(111)	74
4.2.5 Ge(001)	75
4.2.6 GeSi(111)	75
4.2.7 GaAs(110)	76
4.2.8 GaAs(001)	77
4.2.9 GaAs(111)	77
4.3 金属再构表面结构	78
4.4 吸附表面结构	78
4.4.1 物理吸附和化学吸附	78
4.4.2 Si 吸附表面	81

4.4.3 Ge 吸附表面	83
4.4.4 GaAs 吸附表面	83
4.4.5 金属吸附表面	84
4.5 表面相变	84
参考文献	85
第五章 薄膜中的晶体缺陷	87
5.1 密堆积金属中的点缺陷	87
5.1.1 八面体间隙	88
5.1.2 四面体间隙	88
5.2 半导体中的点缺陷	91
5.2.1 四面体间隙	92
5.2.2 六角间隙	93
5.2.3 点缺陷的畸变组态	94
5.2.4 替代杂质原子	96
5.3 表面点缺陷	98
5.4 位错和层错	103
5.4.1 面心立方金属中的位错和层错	103
5.4.2 金刚石结构中的位错和层错	107
5.4.3 闪锌矿结构中的位错和层错	111
5.4.4 纤锌矿结构中的位错和层错	113
5.5 孪晶界和其他面缺陷	114
参考文献	117
第六章 外延薄膜中缺陷的形成过程	118
6.1 晶格常数和热膨胀系数的影响	118
6.2 异质外延薄膜中的应变	122
6.2.1 外延薄膜的错配度	122
6.2.2 异质外延薄膜中的应变	123
6.3 外延薄膜中的错配位错	125
6.3.1 产生错配位错的驱动力	125
6.3.2 错配位错的成核和增殖	128

6.4 岛状薄膜中的应变和错配位错	133
6.5 外延薄膜中其他缺陷的产生	136
参考文献	140
第七章 薄膜中的扩散	141
7.1 扩散的宏观定律和微观机制	141
7.2 短路扩散	144
7.3 半导体晶体中的扩散	147
7.4 短周期超晶格中的互扩散	149
7.5 反应扩散	151
7.6 表面扩散	155
7.6.1 表面扩散的替代机制	157
7.6.2 表面扩散系数	160
7.6.3 增原子落下表面台阶的势垒	162
7.7 表面扩散的实验研究方法	163
7.8 电迁移	166
参考文献	168
第八章 薄膜的成核长大热力学	170
8.1 体相中均匀成核	170
8.2 衬底上的非均匀成核	172
8.3 成核的原子模型	176
8.4 衬底缺陷上成核	179
8.5 薄膜生长的三种模式	181
8.6 薄膜生长三种模式的俄歇电子能谱(AES)分析	188
参考文献	189
第九章 薄膜的成核长大动力学	190
9.1 成核长大的热力学和动力学	190
9.2 起始沉积过程的分类	195
9.3 成核率	199

9.4	临界晶核为单个原子时的稳定晶核密度	201
9.5	临界晶核为多个原子时的稳定晶核密度	204
9.6	成核长大动力学的透射电子显微镜研究	206
9.7	合并过程和熟化过程的影响	208
9.8	成核长大过程的计算机模拟	210
9.9	厚膜的生长	213
	参考文献	215
第十章	金属薄膜的生长	216
10.1	金属超薄膜的成核过程	216
10.2	二维晶核的形貌	218
10.2.1	二维岛的分形生长	218
10.2.2	二维岛的枝晶状生长	221
10.2.3	二维岛的规则形状生长	222
10.3	准二维逐层生长和再现的逐层生长	225
10.4	表面剂对二维逐层生长的促进作用	228
10.5	巨磁电阻金属膜的生长	230
10.5.1	巨磁电阻多层金属膜	231
10.5.2	巨磁电阻金属颗粒膜	235
10.6	作为软 X 射线元件的周期性多层膜的生长及其 热稳定性	236
	参考文献	238
第十一章	半导体薄膜的生长	240
11.1	台阶流动和二维成核	240
11.2	自组织量子线和量子点的形成	247
11.3	双层台阶的形成	248
11.4	超晶格的生长和化学组分突变界面的形成	250
11.5	实际半导体薄膜的生长	252
11.5.1	半导体的一些性质	252
11.5.2	SiGe 薄膜的生长	253

11.5.3	金刚石薄膜的生长	256
11.5.4	SiC 薄膜的生长	259
11.5.5	BN 薄膜的生长	261
11.5.6	GaN 薄膜的生长	262
11.5.7	AlN 薄膜的生长	265
11.6	非晶态薄膜的生长	266
11.6.1	非晶态的分类(非金属)	266
11.6.2	非晶态材料的原子结构	268
11.6.3	非晶态结构的计算机模拟	274
	参考文献	274
第十二章	氧化物薄膜的生长	277
12.1	氧化物高温超导薄膜	277
12.2	氧化物磁性薄膜	282
12.2.1	超巨磁电阻氧化物薄膜	282
12.2.2	磁光和磁记录氧化物薄膜	284
12.3	氧化物铁电薄膜	285
12.4	氧化物介质薄膜	286
12.5	氧化物导电薄膜	288
	参考文献	289
第十三章	薄膜中的分形	290
13.1	分形的一些基础知识	290
13.1.1	规则几何图形的维数	291
13.1.2	规则分形和它们的分维	291
13.1.3	随机分形	295
13.1.4	随机分形维数的测定	297
13.1.5	标度不变性	299
13.2	多重分形	300
13.2.1	规则的多重分形谱	300
13.2.2	多重分形谱 $f(\alpha)$ 的统计物理计算公式	304
13.2.3	随机多重分形谱 $f(\alpha)$ 的计算	306

13.3 薄膜中的一些分形现象	313
13.3.1 薄膜生长初期的分形	313
13.3.2 非晶态薄膜中的分形晶化	314
13.3.3 溶液薄膜中的晶体生长	316
13.3.4 其他薄膜中的分形生长	317
参考文献	319
第十四章 薄膜的制备方法	320
14.1 真空蒸发和分子束外延	320
14.1.1 常规的真空蒸发	320
14.1.2 分子束外延	324
14.1.3 热壁生长	328
14.1.4 离子团束生长	328
14.2 溅射和反应溅射	329
14.2.1 溅射	330
14.2.2 磁控溅射	331
14.2.3 离子束溅射	332
14.3 化学气相沉积和金属有机化学气相沉积	333
14.3.1 化学气相沉积(CVD)	333
14.3.2 金属有机化学气相沉积(MOCVD)	335
14.3.3 原子层外延	336
14.4 激光熔蒸(ablation)	337
14.5 液相外延和固相外延	340
14.5.1 液相外延生长	340
14.5.2 固相外延生长	342
14.6 有机薄膜生长	344
14.6.1 朗缪尔-布洛吉特(Langmuir-Blodgett)法	344
14.6.2 自组装单层膜(self-assembled monolayer)	348
14.7 化学溶液涂层法	349
参考文献	353
第十五章 薄膜研究方法	354

15.1	X 射线衍射方法	354
15.1.1	研究晶体结构的衍射方法的物理基础	354
15.1.2	常规 X 射线衍射	359
15.1.3	双晶衍射和三轴晶衍射	360
15.1.4	外延薄膜的一些实验结果	361
15.1.5	全反射衍射方法	363
15.1.6	X 射线吸收谱精细结构(XAFS)	363
15.2	电子显微术	364
15.2.1	电子衍射	366
15.2.2	电子显微衍射衬度像	368
15.2.3	高分辨电子显微像	373
15.2.4	扫描电子显微术	375
15.2.5	电子全息术	380
15.3	表面分析方法	382
15.3.1	反射高能电子衍射(RHEED)	382
15.3.2	低能电子衍射(LEED)	385
15.3.3	反射电子显微术(REM)和低能电子显微术(LEEM)	387
15.3.4	氦原子散射(HAS)	389
15.3.5	俄歇电子能谱(AES)	390
15.3.6	光电子能谱(PES)	394
15.3.7	二次离子质谱(SIMS)	396
15.3.8	场离子显微镜(FIM)	397
15.4	扫描探针显微术(SPM)	399
15.4.1	扫描隧道显微术(STM)	400
15.4.2	原子力显微术(AFM)	402
15.4.3	其他扫描探针显微术	404
15.5	离子束分析方法	405
15.6	光学方法	408
15.6.1	反射光谱和吸收光谱	409
15.6.2	椭圆偏振法	410