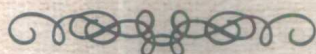




国家自然科学基金研究专著
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA



近代半导体材料的 表面科学基础

许振嘉 编著



北京大学出版社

数
理
科
学
系
列



国家自然科学基金研究专著

NATURAL SCIENCE FUND OF CHINA RESEARCH MONOGRAPH

表面科学

近代半导体材料的 表面科学基础

许振嘉 编著

北京大学出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

近代半导体材料的表面科学基础/许振嘉编著. —北京:北京大学出版社, 2002. 3

(北京大学物理学丛书)

ISBN 7-301-05514-5

I. 近… II. 许… III. 半导体表面-处理 IV. TN305.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 012709 号

书 名: 近代半导体材料的表面科学基础

著作责任者: 许振嘉

责任编辑: 周月梅 王 妍

标准书号: ISBN 7-301-05514-5/O · 0538

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 发行部 62754140 邮购部 62752019

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排版者: 高新特激光照排中心 62637627

印刷者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

850 毫米×1168 毫米 32 开本 24.5 印张 636 千字

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷

定 价: 46.00 元

序

表面科学是近代半导体材料科学的基础之一. 这两个领域关系十分密切, 彼此互相渗透、互相促进. 因此, 一个半导体材料科学工作者必须具有表面科学的基础知识. 本书目的有二: 一是总结我们十多年来建设表面物理国家实验室及承担许多国家基金课题和攻关任务的工作成果与学习心得; 另一个是结合实际为广大半导体材料科学工作者提供一些有关的表面科学基础知识. 因此, 全书分为两部分: 上篇以基础知识为主, 下篇以专题为主. 本书不是一本表面物理/化学专著, 而仅是提供近代半导体材料研究的一些成果和有关基础知识的书. 因此, 对一些表面物理/化学的理论和实验专题并未深入涉及, 只提供了一些概念和简单论述. 为了有些同志想深入研究的需要, 在正文之后列出一些关于理论和实验的参考资料, 以补充这方面的不足. 在此, 想说明几点:

1. 我深深体会到, 近年来, 许多科学著作有一个很好的发展趋向, 就是力图把一些难于理解的概念, 用深入浅出的说明和十分形象的图例予以讲解, 极力避免严格、繁难的数学推导. 我也尝试这样做, 但是, 能力所限, 不一定能做到, 甚或事与愿违, 希望大家指正.

2. “文化大革命”后, 国家十分重视表面科学的发展. 国内许多同行在这方面做了很多很好的工作. 我希望改正不引用我国工作成果的恶习, 尽可能多引用. 另一方面, 表面科学本身是一个十分巨大的交叉学科领域, 著作浩如烟海, 我能读到的只是其中很小的一部分, 真正理解的又是这一小部分中的小部分, 所以引用资料时肯定有很大局限性和遗漏, 希望能得到谅解.

3. 表面科学和半导体材料科学是两个十分重要的领域. 同时

也是多学科的综合领域。因此,把这两个领域的边缘联结起来显然很有意义,但这也是一个十分艰巨的任务,我希望为此做点工作。由于自己才疏学浅,担负这个任务,肯定有许多缺点和错误,希望大家指正。

多年来,我深深体会到,科研成果是集体劳动的成果。这本书也是在大家的集体劳动成果的基础上写成,所以我应当首先感谢曾与我多年一起工作、同甘共苦、给我很大帮助的同志和我的学生,其中特别要感谢:陈维德,李宝骐,丁孙安,何杰,金高龙,顾诤,王佑祥,邢益荣,吴汲安,钟战天,殷士端,白成锐等同志;其次感谢中国科技大学的季明荣,吴建新,赵特秀,刘洪图等同志;中国科学院表面物理国家实验室林彰达教授、王鼎盛教授等;复旦大学应用表面物理国家实验室谢希德老师,王迅教授等。同时,我要感谢许多国内外朋友多年来曾给我惠寄他们的专著、论文、报告,不吝赐教,使我受益匪浅;感谢王玉田研究员审阅了第一章,第二章原稿。感谢徐耕教授曾书面详细给我赐教。

我还要感谢国家自然科学基金委、攻关任务领导多年来的资助;夏建白教授支持我出版此书和北京大学出版社周月梅副总编为此书出版所作的大量编审工作。

最后,我要感谢贾国成博士和许秉诚为我提供很好的写作条件和关心、支持。

许振嘉

1999年5月·北京

绪 论

回顾与展望

一百多年前,人类已发现固体材料中的一类材料——半导体。早期,由于半导体并没有广泛的应用价值,所以对半导体远不如对金属重视。另外,半导体材料的质量(如纯度,完整性)都很差,许多有关半导体的早期工作是在非常艰难的情况下进行的。现在,我们回顾这些历史才能充分体会到当时的困难。因此,当时有些错误结论是不难理解的。1947年,发明了晶体管,这是自1906年真空管出现后,电子工业开创了一个崭新的历史时期。不仅如此,人们可以预料,面临21世纪信息时代的到来,半导体科学技术必将成为高技术的关键基础之一。回顾20世纪50年代初关于半导体器件是否有前途的争论,可以体会到人类在科学技术方面已经迈进了一大步。

半导体材料是半导体科学技术的基础。社会对半导体科学技术的巨大需求,极大地推动了半导体材料的研究。几十年来,半导体材料研究可以分为几个阶段。

20世纪40年代末以前属于初始阶段,40年代末开始可称为第一阶段。这阶段的特点是,按晶体管设计的要求,进行了大量研究元素半导体(锗、硅)的工作。例如,利用金属物理和金属工艺的知识,发展区域熔化提纯技术(固-液相之间的杂质分凝原理);提拉法生长单晶(Czochralski原理);水平与垂直接籽晶生长单晶(Bridgeman原理);悬浮熔区法生长单晶(区熔原理),等等。为了提高单晶的完整性,也做了大量工作。例如缩颈技术(Dash提出的原理)。这一阶段成功地生长出高纯、完整的半导体单晶,满足了制

备晶体管的需求.此外,在这一阶段中,H. Welker 在 1952 年发现 III-V 族化合物半导体,开创一个崭新的化合物半导体材料的领域.同时,为了解决缺乏对半导体材料质量的检验手段,建立了各种参数的检测方法和设备.如电阻率、寿命、超纯分析等.材料质量提高了,半导体物理研究也蓬勃开展.这些基础研究大大加深了我们对半导体的了解和认识.总结这阶段的特点:所有半导体材料研究都是以体材料为对象.

50 年代末,开始了第二阶段.这一阶段的特点是研制数千埃以上的单晶薄膜.所用的技术主要是外延生长原理.外延一词(epitaxy)源于希腊字根 epi 它的意思是“在其上”(upon),taxi 的意思是“有规则地排列”(arrangement).这是一种在具有一定晶向的晶体(衬底)上,延伸出并按一定取向生长单晶薄膜的技术.自然界许多晶体就是借助这种方法生长的.因此,外延生长单晶薄膜并不是一种发明,而是具有历史渊源的一种现象.这一时期,半导体的器件工艺已进入微电子学的初始阶段——平面工艺.材料工艺与器件工艺开始紧密地结合在一起.在材料工艺学方面,从事材料研究的人,利用别的学科(光学、磁学)的成果,针对本身学科的特点,发展了各种各样生长薄膜的技术:如汽相外延技术(VPE),液相外延技术(LPE),异质外延技术,等等.值得指出,60 年代初,半导体器件出现另一个新领域——半导体激光器.这一领域的出现使半导体科学技术进入光电子学的新时期,同时大大推动了化合物半导体的研究和进展.由于半导体材料的发展已进入薄膜的新阶段,检测、分析技术因而也进入薄膜的检测、分析的新领域.

第三阶段,60 年代开始,超高真空技术有了很大进展,在此基础上,产生了各种各样的表面分析技术.这些实验技术的突破,使科学向前迈进了一大步,出现了大量表面与界面的物理/化学工作,并在 70 年代初,形成了迅速发展的表面科学.伴随科学技术的发展,半导体材料研究也进入另一个新阶段,即原子量级的研究阶段^[1].在这时期,有两个十分活跃的领域,一是超薄层单晶薄膜的

生长,这类方法有很多.例如,1969年提出半导体超晶格的设想.1970年利用分子束外延技术(MBE)成功地制备出组分调制的半导体超晶格.由于材料研究这一突破,出现了许多与量子尺寸有关的物理现象,形成了介观物理这一新领域.同时,超晶格的出现,也为各种新器件开拓了宽广的发展领域.人类正面临另一个新的飞跃时期.目前,材料科学正向纳米材料、量子线、量子点继续发展.在这一阶段中还有另一个发展十分活跃的领域,即结合微电子学、光电子学的发展,根据器件的需求,从原子量级,很精细地研究器件工艺中有关材料科学的问题.例如薄膜的生长,多层膜间的扩散、反应等界面的许多物理/化学现象,多层膜的设计,金属化系统,表面吸附与偏析,表面钝化,等等.半导体材料研究不仅是工艺学的研究,而且不断与物理/化学和器件设计、研究紧密结合在一起.这也可以认为是第二阶段的延续与发展.今天,半导体材料研究的范围已经较以前有很大拓宽.所以目前广泛采用“半导体材料科学”一词,少用“半导体材料研究”和不用“半导体材料工艺学”等提法.显然,“半导体材料科学”一词含义更广泛.同时应当指出:表面科学目前已成为半导体材料科学的十分重要基础之一,而从事这方面工作时,表面科学基础知识已经必不可少.

以上我们简单地回顾了半导体材料科学发展的几个历史过程,同时也展望了未来发展的趋势.在此,还想说明几点:

文献中常常把表面看作是一个相,主要包括从晶体内部到与晶体平衡的另一个相的整个过渡区.同时,有些文献和著作则明确采用“表面与界面”一词,把最外层和过渡区分开.为了讨论方便,我们把固体表面按厚度分为两种情况:

- (1) 外表面层:研究表面几个原子层,相当于 $1\sim 10\text{ \AA}$ 厚度.
- (2) 内表面层:研究表面 $10\sim 10^3$ 个原子层,相当于 $10\sim 10^3\text{ \AA}$ 厚度.此时仍采用体内能带的概念,但要考虑空间电荷和能带弯曲等问题.

一般情况,提及的“表面”是指真空/半导体的外表面层.

严格说,以上定义的表面相并不合理.因为从热力学定义,“相”应当是系统中任一均匀部分.但在表面层范围内,这条件常常并不都能满足.表面层部分范围内并不均匀.例如表面再构,使表面原子排列与衬底原子排列不同,弛豫使层间距离也不相同.为了解决这一困难,Gibbs 很早以前已建立了表面热力学方法.在这方法中,Gibbs 用表面相和体内相的关系来定义表面相的状态函数,即先定义 Gibbs 界面.这方面的论述,在许多著作中都作了详细讨论,有兴趣的读者可以参阅有关著作.

在《前言》中,我们已说明了本书的目的.由于表面科学和材料科学都是很大的领域,有几十年的历史,全面论述是不可能的.所以在本书最后,列出了有关理论和实验技术的一般参考书目,以补充这方面的需要.

· 数 · 理 · 科 · 学 · 系 · 列 ·



国家自然科学基金研究成果专著出版基金资助

目 录

绪论	(1)
----------	-------

上篇 基 础

第一章 二维结晶学	(3)
-----------------	-------

引言	(3)
----------	-------

§ 1.1 二维晶体的周期性与对称性	(3)
--------------------------	-------

§ 1.2 命名法	(11)
-----------------	------

参考文献	(14)
------------	------

第二章 表面形态与原子排列	(15)
---------------------	------

引言	(15)
----------	------

§ 2.1 表面能	(16)
-----------------	------

§ 2.2 表面热力学函数	(19)
---------------------	------

§ 2.3 平衡表面形态	(22)
--------------------	------

§ 2.4 悬键	(25)
----------------	------

§ 2.5 表面能的估算	(29)
--------------------	------

§ 2.6 表面缺陷	(30)
------------------	------

§ 2.7 邻位面与台阶	(33)
--------------------	------

§ 2.8 台阶蜿蜒与 TSK 模型	(37)
--------------------------	------

§ 2.9 理想表面原子排列	(45)
----------------------	------

一般参考书目	(51)
--------------	------

参考文献	(51)
------------	------

第三章 表面吸附	(57)
----------------	------

引言	(57)
----------	------

§ 3.1	物理吸附.....	(58)
§ 3.2	化学吸附.....	(61)
§ 3.3	Lennard-Jones 模型	(65)
§ 3.4	吸附物诱导的功函数变化.....	(68)
§ 3.5	气-固表面吸附的功函数	(71)
§ 3.6	气-固表面吸附动力学	(75)
§ 3.7	吸附等温线.....	(80)
	一般参考书目	(83)
	参考文献	(84)
第四章	表面电子性质	(86)
	引言	(86)
§ 4.1	经典线性链模型.....	(88)
§ 4.2	近自由电子模型.....	(90)
§ 4.3	紧束缚近似.....	(96)
§ 4.4	表面势	(100)
§ 4.5	定域态密度	(104)
§ 4.6	表面能带	(107)
§ 4.7	光电子能谱	(112)
	一般参考书目.....	(122)
	参考文献.....	(123)
第五章	表面振动与散射.....	(126)
	引言.....	(126)
§ 5.1	Rayleigh 表面波	(127)
§ 5.2	晶格的表面振动模	(130)
§ 5.3	离子束弹性散射	(132)
§ 5.4	低能电子束的非弹性散射	(137)
§ 5.5	低能电子束的弹性散射	(142)
§ 5.6	表面光束散射	(147)
	一般参考书目.....	(151)

参考文献.....	(152)
-----------	-------

下篇 专 题

第六章 清洁半导体表面.....	(157)
------------------	-------

引言.....	(157)
---------	-------

§ 6.1 Si(100)面	(158)
----------------------	-------

§ 6.2 Si(111)面	(166)
----------------------	-------

§ 6.3 GaAs(110)面	(182)
------------------------	-------

§ 6.4 GaAs(100)面	(193)
------------------------	-------

§ 6.5 GaAs(111)面	(199)
------------------------	-------

§ 6.6 高指数晶面	(203)
-------------------	-------

一般参考书目.....	(207)
-------------	-------

参考文献.....	(207)
-----------	-------

第七章 吸附半导体表面.....	(218)
------------------	-------

引言.....	(218)
---------	-------

§ 7.1 (氧, H_2O)-硅	(219)
----------------------------	-------

§ 7.2 氧-GaAs	(230)
--------------------	-------

§ 7.3 氢吸附	(235)
-----------------	-------

§ 7.4 III族元素吸附	(242)
----------------------	-------

§ 7.5 贵金属吸附	(247)
-------------------	-------

§ 7.6 碱金属吸附	(254)
-------------------	-------

§ 7.7 表面钝化和催化	(258)
---------------------	-------

一般参考书目.....	(265)
-------------	-------

参考文献.....	(265)
-----------	-------

第八章 半导体薄膜学.....	(281)
-----------------	-------

引言.....	(281)
---------	-------

§ 8.1 特征	(282)
----------------	-------

§ 8.2 体内扩散	(284)
------------------	-------

§ 8.3	晶粒间界扩散	(291)
§ 8.4	表面扩散	(295)
§ 8.5	反应	(302)
§ 8.6	薄膜生长的经典理论	(307)
§ 8.7	薄膜生长动力学	(311)
§ 8.8	固相外延	(325)
§ 8.9	同质与异质外延	(339)
	一般参考书目	(353)
	参考文献	(354)
第九章	几种半导体薄膜的生长	(364)
	引言	(364)
§ 9.1	Si/Si(001)	(364)
§ 9.2	GaAs/GaAs(001)	(373)
§ 9.3	GaAs/Si	(383)
§ 9.4	$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$	(400)
	参考文献	(414)
第十章	金属-半导体界面	(423)
	引言	(423)
§ 10.1	表面空间电荷区	(426)
§ 10.2	金属-半导体接触势垒	(431)
§ 10.3	金属-半导体接触的电流机制	(445)
§ 10.4	金属诱生能隙态	(453)
§ 10.5	金属-半导体界面缺陷	(461)
§ 10.6	金属-半导体界面原子结构	(471)
§ 10.7	金属-半导体界面的微观结构	(477)
	一般参考书目	(480)
	参考文献	(481)
第十一章	过渡金属硅化物	(488)
	引言	(488)

§ 11.1	背景	(489)
§ 11.2	制备	(504)
§ 11.3	杂质问题	(507)
§ 11.4	反应动力学与相序	(511)
§ 11.5	体过渡金属硅化物	(513)
§ 11.6	过渡金属-硅界面电子结构	(533)
§ 11.7	过渡金属-硅界面的形成	(541)
§ 11.8	硅化物外延生长	(555)
	一般参考书目	(563)
	参考文献	(564)
第十二章	铂、钴、钛硅化物	(575)
	引言	(575)
§ 12.1	Pt/Si 界面电子结构	(576)
§ 12.2	Pt/Si 界面的形成与反应	(582)
§ 12.3	Pt/Si-Si 界面	(591)
§ 12.4	CoSi ₂	(597)
§ 12.5	TiSi ₂	(605)
§ 12.6	金属硅化物的性质	(611)
	一般参考书目	(627)
	参考文献	(627)
第十三章	稀土金属硅化物	(634)
	引言	(634)
§ 13.1	制备	(635)
§ 13.2	晶体结构	(642)
§ 13.3	基础性质	(644)
§ 13.4	相图	(645)
§ 13.5	电学性质	(646)
§ 13.6	Schottky 势垒	(652)
§ 13.7	光学性质	(655)

§ 13.8	外延生长	(657)
§ 13.9	界面反应演化	(661)
§ 13.10	RE-Si 界面的电子性质	(673)
§ 13.11	界面反应与生长机制	(684)
	一般参考书目	(689)
	参考文献	(689)
第十四章	金属-化合物半导体接触	(696)
	引言	(696)
§ 14.1	一般讨论	(696)
§ 14.2	重掺技术	(708)
§ 14.3	N-GaAs	(710)
§ 14.4	P-GaAs	(722)
§ 14.5	N-和 P-InP	(724)
§ 14.6	P-InAs, P-GaSb	(725)
§ 14.7	AlGaAs	(726)
§ 14.8	InGaAs	(726)
§ 14.9	InGaAsP	(728)
§ 14.10	能带工程	(729)
§ 14.11	Si/Co/GaAs	(739)
§ 14.12	TiN/N-GaAs	(743)
§ 14.13	宽禁带半导体的金属接触	(745)
§ 14.14	工艺与可靠性	(748)
	一般参考书目	(749)
	参考文献	(750)
本书参考书目		(759)
部分缩写名词		(765)
部分符号表		(769)

上篇 基础