

高等学校教材

半导体表面与 界面物理

丘思畴

华中理工大学出版社

7
4

半导体表面与界面物理

丘思畴

华中理工大学出版社

(鄂)新登字第 10 号

图书在版编目(CIP)数据

半导体表面与界面物理/丘思畴

—武汉:华中理工大学出版社,1995年1月

ISBN 7-5609-0987-6

I. 半…

I. 丘…

II. ①半导体表面—物理性能 ②半导体—半导体界面—物理性能

N.TN047.2

半导体表面与界面物理

丘思畴

责任编辑 傅岚亭

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山,邮编:430074)

新华书店湖北发行所经销

武汉市汉桥印刷厂印刷

开本:787×1092 1/32 印张:9.5 字数:235 000

1995年1月第1版 1995年1月第1次印刷

印数:1-1000

定价:5.20元

ISBN 7-5609-0987-6/TN·28

内 容 简 介

本书讨论发生于半导体表面,半导体/金属、半导体/绝缘体、半导体/绝缘体/金属、半导体/电解质的界面,多晶半导体的晶界以及半导体多层结构中的主要物理过程,介绍这些物理过程主要的理论模型和实验结果。讨论物理过程时着眼于电特性并以能带论为主要工具。

本书适用于半导体器件与微电子学专业及相近专业的研究生及高年级学生作为教材,也可供有关科技工作者参考。

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定,我部承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978~1990年,已编审、出版了三个轮次教材,及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神,“以全面提高教材质量水平为中心,保证重点教材,保持教材相对稳定,适当扩大教材品种,逐步完善教材配套”,作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想,组织我部所属的八个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会,在总结前三轮教材工作的基础上,根据教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1991~1995年的“八五”(第四轮)教材编审出版规划。列入规划的,以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300余种。这批教材的评选推荐和编审工作,由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿,其一是从通过教学实践、师生反应较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的,其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的,其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会(小组)、教学指导委员会和有关出版社,为保证教材

的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还可能有缺点和不足之处,希望使用教材的单位,广大教师和同学积极提出批评和建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系按电子工业 UK 的工科电子类专业教材 1991~1995 年编审出版规划,由“电子材料与固体器件”教材编审委员会、“半导体物理与器件”编审小组征稿并推荐出版。责任编委为王敬义。

本教材由华中理工大学丘思畴编写,哈尔滨工业大学刘振茂担任主审。

本课程的参考学时数为 50 学时,其内容为讨论发生于半导体表面,半导体/金属、半导体/绝缘体、半导体/绝缘体/金属、半导体/电解质的界面,多晶半导体的晶界以及半导体多层结构中的主要物理过程,介绍这些物理过程主要的理论模型和实验结果。

讨论物理过程时着眼于电特性,并主要以能带理论作为工具。

本书共分九章。第一、二、三章关于清洁表面、实际表面的表面态与界面态的概念和理论及第四章表面空间电荷层的概念和理论是第五、六、七章的基础。这几章都是讨论表面与界面处的电子过程的。第八章则是讨论原子过程。第九章简要介绍半导体超晶格的知识。

由于半导体表、界面问题涉及的内容很广,已发表的文章很多,本教材的侧重点是阐明有关的物理概念、介绍较典型的物理模型并辅之以必要的数学关系。进一步的了解可参看每章后面

的参考文献。

主审刘振茂教授以及华中理工大学王敬义、张绪礼、陈洗教授都为本书提出许多宝贵意见，华中理工大学出版社为本书的出版给予了大力支持，这里表示诚挚的感谢。由于编者水平有限，书中难免还存在一些缺点和错误，殷切希望广大读者批评指正。

编 者

1994年3月

目 录

第一章 表面结晶学概论

§ 1.1 概述	(1)
§ 1.2 二维结晶学	(4)
§ 1.3 二维晶体的电子衍射	(12)
§ 1.4 某些半导体的表面结构	(27)
复习与思考题	(33)
参考文献	(33)

第二章 表面态与界面态

§ 2.1 引言	(35)
§ 2.2 一维有界晶体的表面态	(38)
§ 2.3 金属/半导体界面	(52)
§ 2.4 硅/二氧化硅界面	(59)
复习与思考题	(63)
参考文献	(63)

第三章 半导体表面吸附

§ 3.1 表面与吸附物间的相互作用	(66)
§ 3.2 平衡吸附规律	(68)
§ 3.3 吸附表面结构	(73)
§ 3.4 吸附表面电子态	(76)
§ 3.5 半导体表面的常见吸附	(83)
§ 3.6 吸附层测试	(89)
复习与思考题	(89)

参考文献	(90)
------------	------

第四章 表面空间电荷层

§ 4.1 表面空间电荷层的描述	(92)
§ 4.2 表面输运	(101)
§ 4.3 二维电子气	(112)
§ 4.4 表面非平衡载流子过程	(122)
复习与思考题	(129)
参考文献	(130)

第五章 半导体/电解质界面

§ 5.1 半导体/电解质界面的双电层	(132)
§ 5.2 溶液中离子的能级	(137)
§ 5.3 半导体/电解质界面的能带模型	(148)
§ 5.4 半导体/溶液离子间的载流子传递	(150)
§ 5.5 应用举例	(164)
复习与思考题	(169)
参考文献	(169)

第六章 MIS 结构中的隧道过程

§ 6.1 半导体中的隧道效应	(172)
§ 6.2 简并半导体衬底上的 MIS 隧道二极管	(177)
§ 6.3 非简并半导体衬底上的 MIS 隧道二极管	(182)
§ 6.4 卡德等的工作	(188)
§ 6.5 MIS 及发射区钝化太阳电池	(191)
§ 6.6 MNOS 存储器	(200)
复习与思考题	(202)
参考文献	(202)

第七章 多晶半导体

§ 7.1 晶界的结构与势模型	(205)
-----------------------	-------

§ 7.2 多晶材料输运理论	(207)
§ 7.3 多晶材料中的非平衡载流子	(228)
§ 7.4 多晶半导体的光电导	(233)
§ 7.5 晶界钝化	(236)
复习与思考题	(239)
参考文献	(240)

第八章 半导体/金属界面、金属薄膜内 及金属薄膜间的原子迁移现象

§ 8.1 半导体/金属界面的原子迁移现象	(244)
§ 8.2 金属薄膜间的原子迁移现象	(255)
§ 8.3 金属薄膜内的原子迁移现象——电迁移	(262)
复习与思考题	(270)
参考文献	(271)

第九章 半导体多层结构

§ 9.1 超晶格的结构和物理功能	(273)
§ 9.2 超晶格研究的发展	(279)
复习与思考题	(289)
参考文献	(290)

第一章 表面结晶学概论

§ 1.1 概 述

1.1.1 薄膜及表面、界面

在近代电子技术特别是微电子术中,薄膜常成为关键性的组成部分。例如,半导体元件、大规模集成电路、太阳能电池、大面积显示系统、存储器及复印技术等,广泛使用半导体的以及金属的、介质的、以至有机质的薄膜材料,根据器件的功能要求,把有关薄膜结合起来。所谓薄膜,通常是指厚度为几十纳米至 $30\mu\text{m}$ 左右的材料,对有源区材料,如果载流子平均自由程可以和材料厚度相比拟时,则该有源区材料是薄膜材料。半导体集成电路是在半导体衬底上制作晶体管、用金属膜连接晶体管和电源元件,再用介质膜钝化表面,最后封装而完成的。MOS-FET中的栅极是金属-绝缘膜-半导体(MIS或MOS)的组合。常规半导体太阳能电池在半导体 $n^+ - p$ 结的 n^+ 层上制作金属栅指,再覆盖介质层作减反射膜。在半导体多层结构器件中,用异质外延(或淀积)逐层生长不同成分(或不同结晶形态)的薄膜,以实现独特的器件功能。

和块体材料相比,薄膜材料有大得多的表面/体积比,因而表面对薄膜中发生的过程的影响上升甚至占主要地位,表现出与块体中发生的过程有很大差别。

不同的薄膜组合在一起时存在界面问题。多晶材料和如金属氧化物电子陶瓷一类材料,其晶粒之间存在边界,成为另一类界面问题。和表面一样,界面的存在对器件的性能常有重要影响,有的器件就是利用界面效应来工作的。因此,我们将薄膜、表面与界面结合起来讨论。

通常把固体与真空之间的分界面叫“表面”,而把不同相或不同类的物质之间的分界面叫“界面”。无论表面或界面,实际上都不可能是一理想的几何面。例如“表面”,由于垂直表面方向上的三维平移对称性被破坏,表面上的原子一般会发生两个方向——与表面垂直及与表面平行的方向——的原子重排(分别叫“弛豫”和“重构”)。所以通常所说的“表面”是指块状晶体的三维周期结构与真空之间的过渡区,包括所有不具有体内三维周期性的原子层。其范围一般是一个或几个原子层,厚度约 $0.5 \sim 2\text{nm}$ ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10\text{\AA}$)。在“界面”,情况更复杂,通常存在两侧原子的相互扩散和反应,存在由于晶格失配等带来的应力及由此造成的缺陷,因此更不能视为一理想的几何面。

1.1.2 表面物理与表面分析测试技术

由于固体是通过表面同周围的环境相互作用的,许多重要的物理和化学性质和表面层密切相关,如光的反射和吸收,热电子和光电子发射,摩擦和润滑、腐蚀、粘接、吸附和催化、钝化,生命过程等等,因此,长期以来表面就是人们十分关注的研究领域。但只是在近二十年来随着科学技术的高度发展,各种表面分析手段的创立与日臻完善,表面物理才成为一门新兴的边缘学科。

表面物理的基本课题是研究固体材料表面的微观结构,表面原子(包括分子或离子)、电子的运动及它们相互作用的规律。更具体些,大体可分为表面静态和动态特性两类:静态特性如表

面化学组分(表面层的组分、杂质种类及含量、表面层与体内的差异等);表面层的结构(表面原子的二维周期性、表面重构与弛豫、吸附原子的排列等,这部分内容构成二维结晶学);以及表面电子态(表面电子的空间分布与能量分布)等。动态特性如吸附过程;外来粒子(光子、电子、分子、离子、中子和外场)与表面的相互作用;表面生长动力学;晶格动力学;表面相变;表面输运与跃迁过程等。

半导体表面与界面的研究内容是表面物理研究内容的一个重要方面,它主要研究表面与界面对半导体中电子过程的影响。

表面物理的建立与发展,离不开先进的实验手段。表面分析仪器必须具备下述特点:高的表面灵敏度,这是因为取样深度一般只有一个到几个原子层。高分辨本领,由于取样层很薄,因而信息很弱,又往往存在强烈的本底干扰。超高真空条件,在普通真空(10^{-3} Pa)条件下,一个清洁表面只需一秒钟就可以吸附一个单层外来原子层,这就掩盖了表面的原有信息。由此可见,只有基于超高真空技术、电子及离子光学、微弱信号检测、计算机技术以及优质样品制备技术的成就,才有条件从原子、分子的水平去认识表面。目前表面分析技术已有一百多种,其工作原理是:用一束粒子(或某种手段)作探针,在探针作用下,样品表面发射或散射粒子(或波),检测这些粒子(或波)的某些物理量(如粒子的能量、动量、荷/质比、束流强度;波的频率、方向、强度、偏振等)从而得到表面的有关信息。表面分析方法可以从不同的角度来分类。例如按“探测粒子”与“发射粒子”分类。如探测粒子或发射粒子之一是电子,称电子谱;如探测粒子或发射粒子都是光子称光子谱;都是离子称离子谱;如探测粒子是光子、发射粒子是电子,称光电子谱。也可以按用途分类。例如:研究表面形貌和表面原子结构的分析方法;研究表面原子组分的分析方法;

研究表面电子特性的分析方法。现在还在不断地发展新的测试原理和方法。要全面考察一个表面,往往需要多种分析技术的配合,以获得多方面的信息。从仪器设计上,也常将多种功能组合在一起。

为参考方便,附录中列举了常用表面分析方法的名称及用途。^[1]

§ 1.2 二维结晶学

1.2.1 清洁表面与实际表面

我们把没有任何杂质玷污的单晶表面叫“清洁表面”。设想在无限晶体中插进一个平面而将晶体分成两部分,此时除给晶体加了一组边界条件以外,没有其他任何变化,则其被分开后的表面叫“理想表面”。理想表面实际上是不存在的。由于垂直表面方向上三维平移对称性被破坏,在表面附近的电子波函数不同于晶体体内相应处的电子波函数,换言之,形成了新的电子态。表面处的原子也可以发生重排,其典型情况有:弛豫——垂直表面方向上周期发生变化;重构——与表面平行的方向上周期也发生变化;台阶——切割偏离解理面时发生(如图 1-1)。

存在外来原子或分子的固体表面叫“实际表面”。衬底表面原子与外来原子(也可能是分子或离子)之间有相互作用,根据其性质可分为物理吸附和化学吸附。被吸附的外来原子在衬底表面上也可以形成各种表面结构,叫覆盖表面结构。

为了得到没有杂质污染,没有吸附外来原子的材料表面即清洁表面,常用办法有:在超高真空下解理;真空下加热样品,使温度升高到足以蒸发掉表面污染物;离子轰击加退火;以及场致蒸发等。

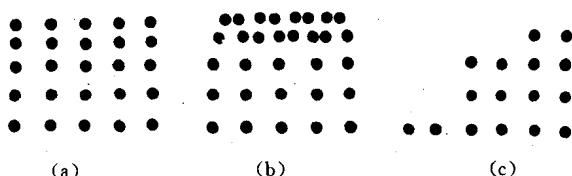


图 1-1 清洁表面结构示意图

(a)弛豫;(b)重构;(c)台阶

1.2.2 二维结晶学

晶体表面的原子和体内原子一样,也是不停地在其平衡位置附近作热振动的,作为一级近似,认为表面原子静止在各自的平衡位置上。在平坦的晶体表面上,在与表面平行的晶面中,原子是有序排列的,并具有二维周期性结构。表面结晶学(二维结晶学)就是讨论二维周期性问题的。二维结晶学是三维结晶学的延伸,和三维类似,二维晶体原子的排列可以看作一些点的二维集合,用二维晶格(网格)的点阵加上基元来描述。网格是平面上点子沿两个方向周期排列所形成的无限点阵。这里说的“点”(也称格点或结点)可以代表一个原子,或代表一个原子团的中心。因为任何一个格点周围的环境应该与另一格点周围的环境完全一样,格点代表了以同样方式聚集在一起的作为有序排列基础的那些原子。这种聚集在一起的原子集合(或原子基团)称为基元。因此,一个网格加上基元就唯一地确定了一个表面结构。对于简单结构,基元可以由一个原子组成,此时网格点就代表原子;对于复杂结构,基元可以由许多原子组成,格点可以代表其中任一同种原子,也可以代表该原子基团的质心。

二维结晶学要研究格点能组成哪些二维点阵,这些点阵有

哪些对称性质。在此基础上,确定最表层原子的排列情况,即:基本晶格单元(元格)的大小和形状;表面元格相对于衬底元格的取向以及表面基元中原子的数目和排列。对于弛豫表面和重构表面还要确定最表面层原子相对于衬底原子的距离变化;对吸附表面形成表面化合物的,要确定成分和原子排列以及分布剖面;对台阶表面要确定台阶的高度和宽度。但是表面结晶学不能完全反映表面的结构(结构学),例如表面的各种结构缺陷。

1. 表面的周期性和对称性

晶体结构的对称性可用对称操作来说明。所谓对称操作就是经过该操作后得到的状态和它的出发状态完全一样。相同性质的对称操作组成一个集合,叫一个对称群。二维晶体可用三类对称操作(或者说三个对称群)来说明其对称性质。分述如下:

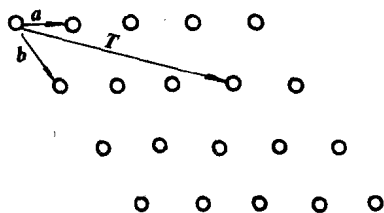


图 1-2 平移操作

平移群。如图 1-2 所示,将某一格点作平移操作,移动一个距离 T ,

$$T = ma + nb \quad (1-1)$$

分别取 m, n 为某整数,可得某一格点,变更 m, n 值可得

另一格点,取 m, n 为任意整数,可得二维点阵一切格点。 a 及 b 是二维点阵基矢,由 a, b 构成了二维点阵的最小网格(叫元格),式(1-1)表达的操作就是将元格在平面上无限次地平移铺砌得到整个二维点阵的操作。任意一组整数 (m, n) 代表元格移动到一个新位置,显然,平移前后二维点阵的情况完全一样,因此是一个对称操作,式(1-1)代表了平移对称操作的集合。平移群描述了点阵的二维周期性。