

小结：常见半导体的晶体结构

IV族单质：C（金刚石）、
Si、Ge

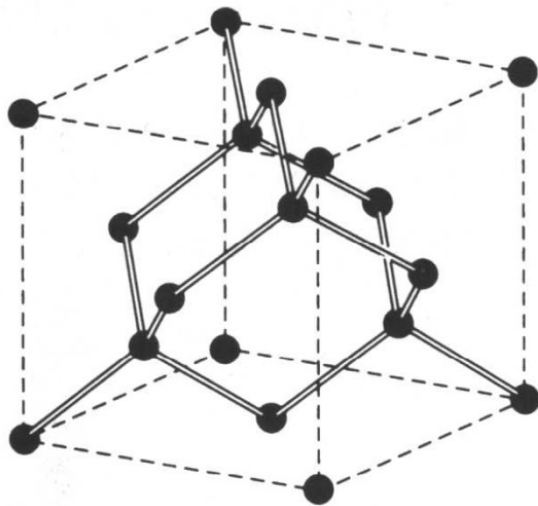


图 23 金刚石型晶体结构。图中显示了四面体键合的排列方式。

金刚石结构
非极性共价键

IV、III-V、II-VI族化合物：
SiC、GaAs、InSb、ZnS等

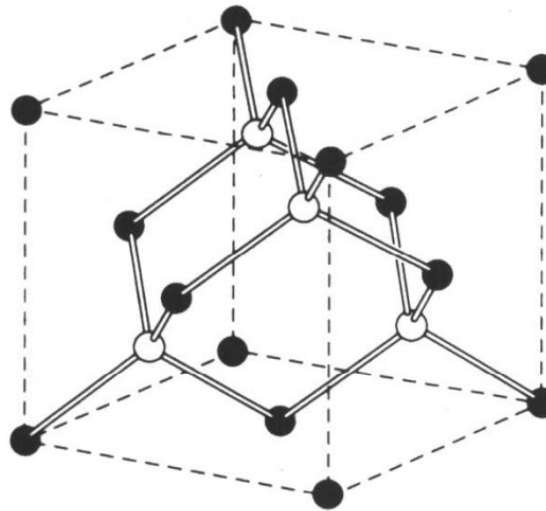


图 24 立方硫化锌的晶体结构。

立方闪锌矿结构
弱极性共价键

IV、III-V、II-VI族化合物：
SiC、GaN、ZnO、ZnS等

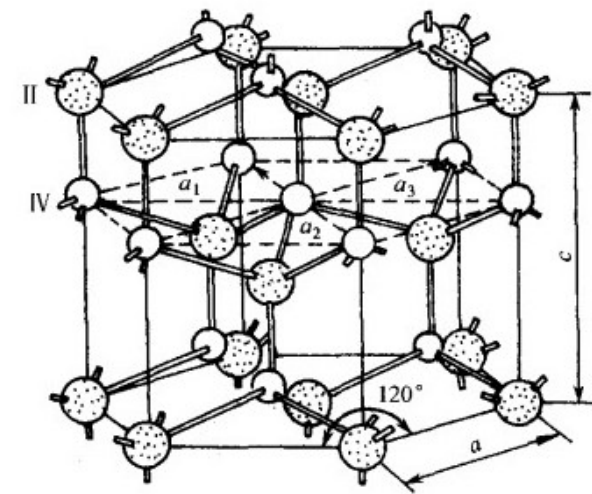
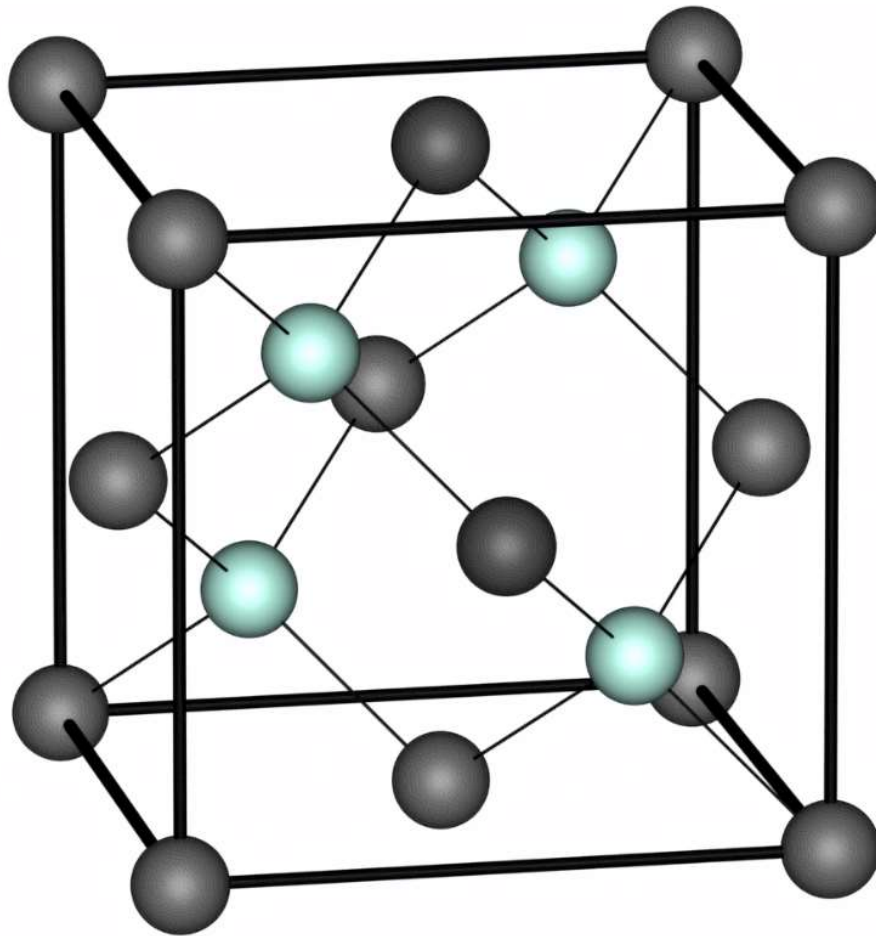


图 1-3 纤锌矿型结构

六方纤锌矿结构
强极性共价键

小结：金刚石/闪锌矿晶体结构

例：Si或GaAs



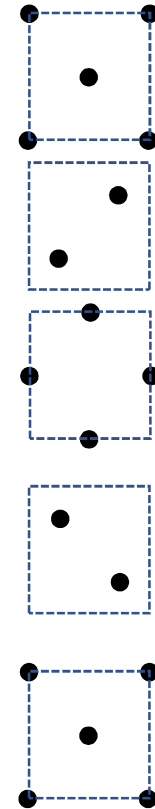
第五层=第一层

第四层 $3c/4$ Si或As

第三层 $c/2$ Si或Ga

第二层 $c/4$ Si或As

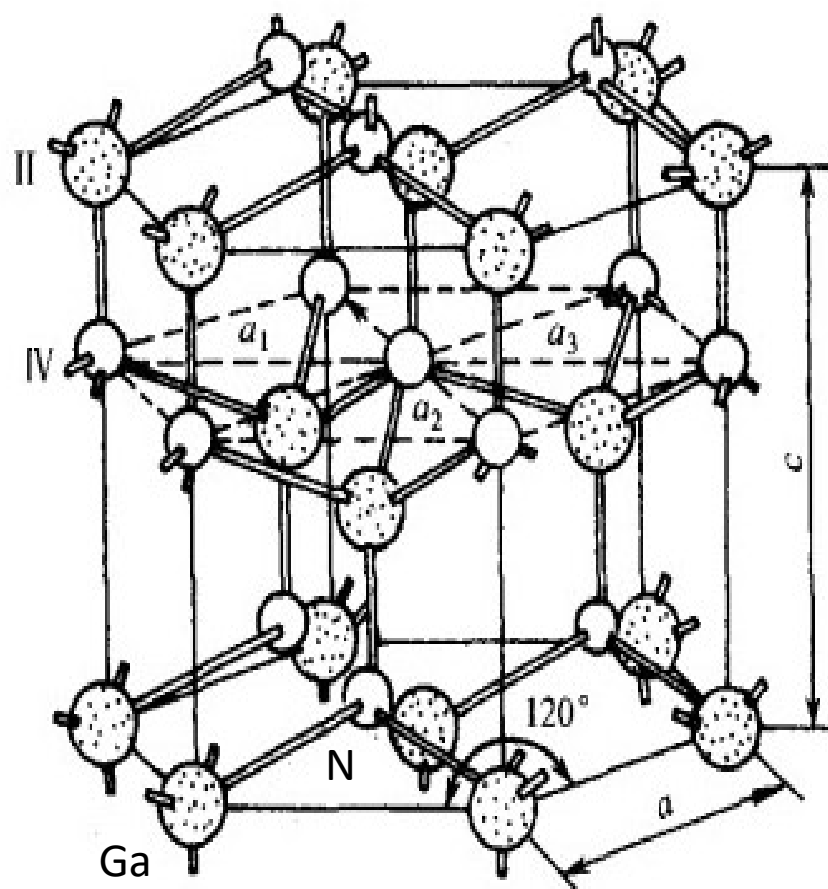
第一层 0 Si或Ga



小结： 金刚石/闪锌矿晶体结构

- 晶胞： 金刚石/立方闪锌矿AB结构
 - 正四面体配位， 非极性/弱极性共价键
 - 每个晶胞含8个原子/A、B原子各4个
- 晶格： 立方晶格
- 晶格常数： $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- 原胞： 2个相邻原子/1A + 1B （可多种方式选择）
- 原胞晶格： 面心立方晶格

纤锌矿晶体结构



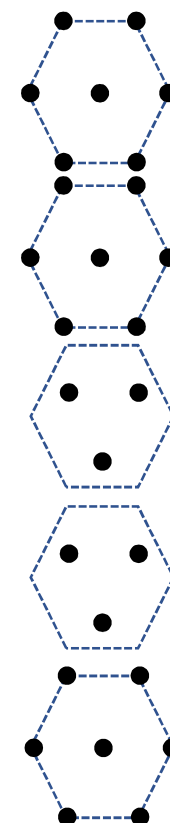
第五层=第一层

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

小结：纤锌矿晶体结构

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

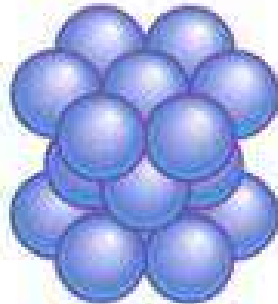
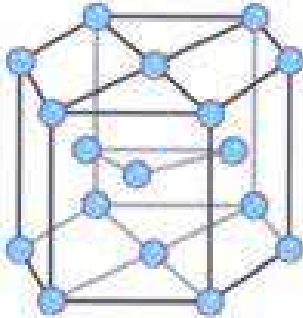
固体的结构

- 不局限于半导体材料，微电子产业中所用到的固体材料都可分类为单晶、多晶、非晶
 - 导体(metal)、绝缘体/电介质(insulator/dielectric)以多晶和非晶为主
 - 导体如铜Cu、铝Al、钨W、钛Ti、氮化钛TiN、氮化钽TaN等
 - 绝缘体如氧化硅SiO₂、氧化铝Al₂O₃、氧化钽Ta₂O₅、氧化锆ZrO₂、氧化铪HfO₂、氮化硅Si₃N₄等
- 需要用到相应晶体结构时可查询Springer Materials等数据库

例：金属的晶体结构

六方密堆积hcp

*Close-packed hexagonal
structure CPH*

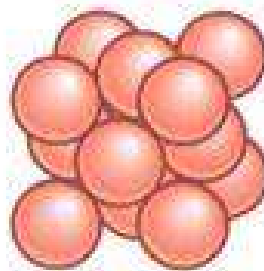
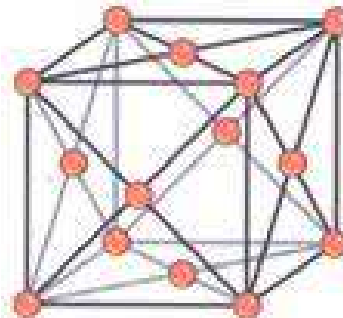


*Zinc, magnesium,
cadmium*

Ti

面心立方fcc

*Face-centred cubic
structure FCC*

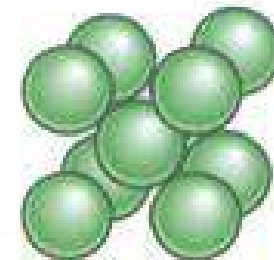
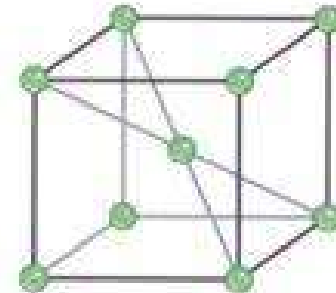


*Aluminium, copper,
silver*

Cu、Al

体心立方bcc

*Body-centred cubic
structure BCC*



*Chromium, tungsten,
iron*

W

例：金属的晶体结构

Crystal Structure

face-centered cubic

body-centered cubic

hexagonal close-packed

simple cubic

rhombohedral

diamond

cubic

hexagonal

tetrahedral

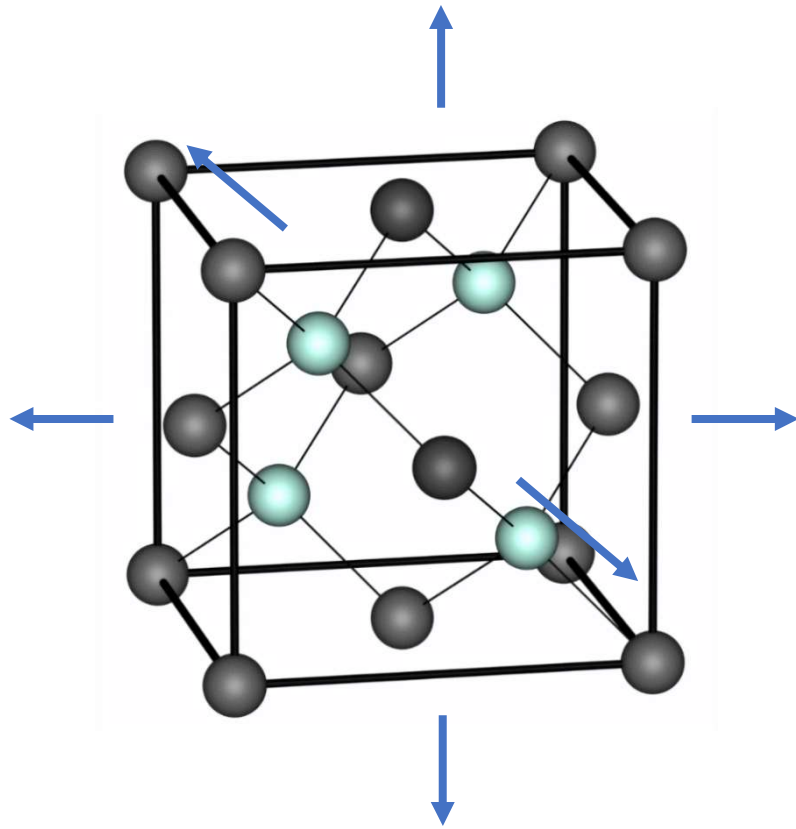
complex

1												18							
H	hcp											He							
Li	bcc	Be	hcp																
Na	bcc	Mg	hcp	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
K	bcc	Ca	fcc	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	bcc	Sr	fcc	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	bcc	Ba	bcc	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	--	Ra	--	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	113	114	115	116	117	118

B	C	N	O	F	Ne
rhombic	diamond	cubic	complex	--	fcc
Al	Si	P	S	Cl	Ar
fcc	diamond	complex	complex	complex	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc	fcc	fcc
Kr	fcc	fcc	fcc		

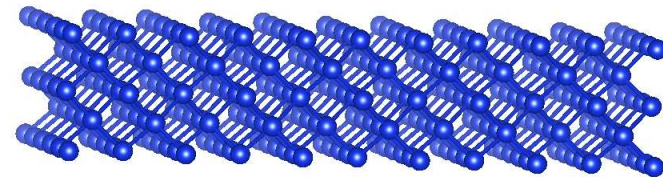
晶体的截断与晶面

理想晶体：向三个方向无限伸展



实际晶体：在某个面上会截断
这种面称为晶面(crystal plane)

例如：在x、y方向有5个晶胞，z方向有1个晶胞



还可以斜着截断

也可以假想截断，也称为晶面

晶面指数（密勒指数）

截面和晶胞的三个轴的截距的倒数，约分到最小整数，称为晶面指数

又称为密勒指数（Miller index）

用圆括号括起来： (hkl) 或 (HKL)

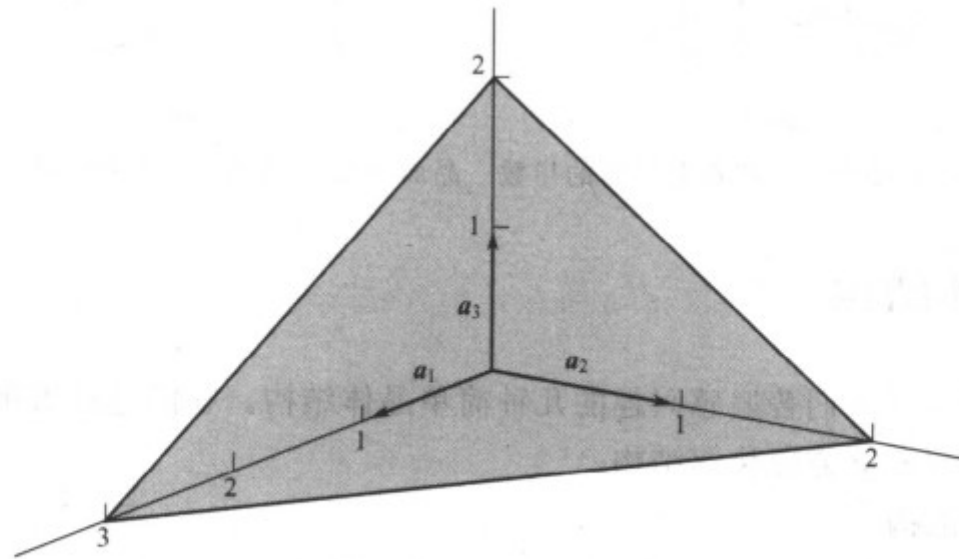


图 13 图中所示平面在 a_1 、 a_2 和 a_3 三个轴上的截距分别为 $3a_1$ 、 $2a_2$ 和 $2a_3$ ，其系数的倒数为 $1/3$ 、 $1/2$ 、 $1/2$ 。与之具有同样比率的三个最小整数是 2、3、3。因而，该面的指数为 (233) 。

常见的晶面

常用的晶面为(100)、(110)、(111)三类

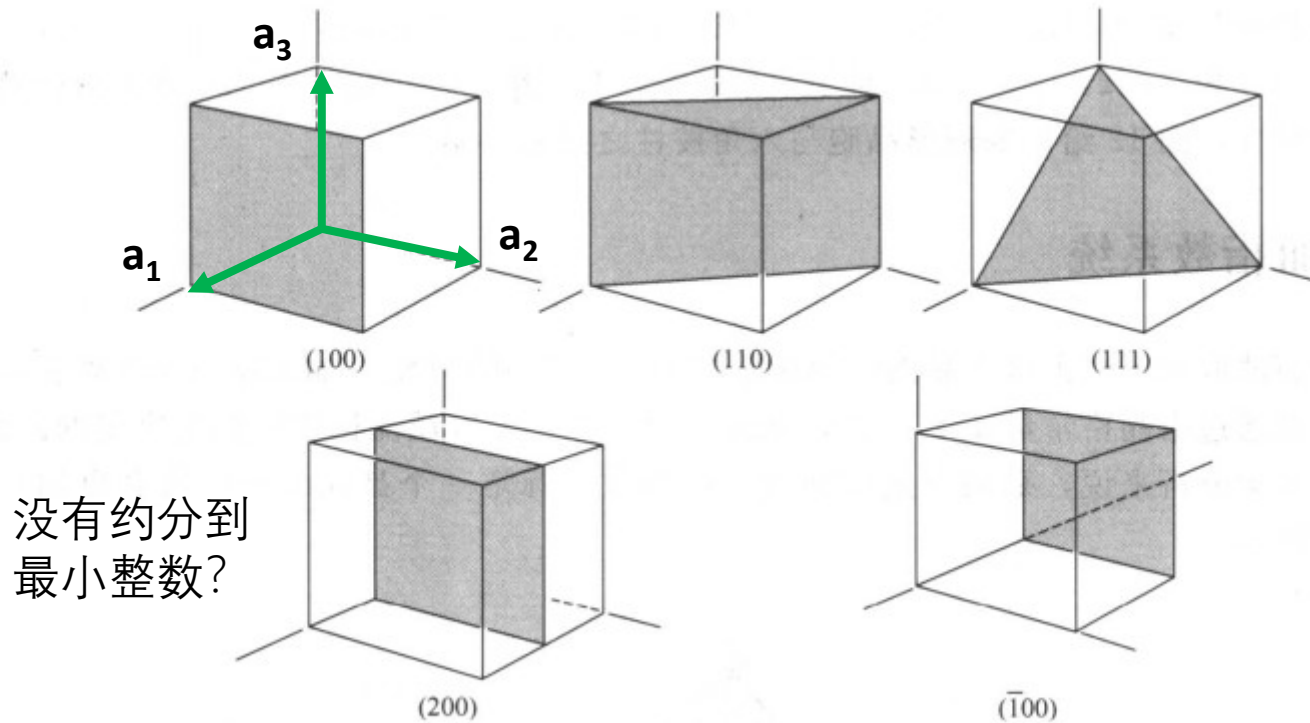


图 14 立方晶体中一些重要晶面的指数。晶面 (200) 平行于 (100) 和 $(\bar{1}00)$ 。

截距为无穷大，指数为0；截距为负向，指数为负，可在前面或上面加负号
 对称性相同的晶面可统一用花括号表示，如在立方晶体中，{100}为(100)、(010)、(001)等的总称。每种有多少个？

晶面命名的传统

- 第一种：只关注面的取向，不关心位置
 - 截面和晶胞的三个轴的截距的倒数，约分到最小整数，作为晶面指数
 - 教材上这样讲的多一点
- 第二种：既关注面的取向，也关心位置
 - 截面和晶胞的三个轴的截距的倒数，不约分，作为晶面指数
 - 通常此时所关心的面都在晶胞之内
 - 科研中用得略多一点
 - 原点和晶面(hkl)的距离称为晶面间距

晶向

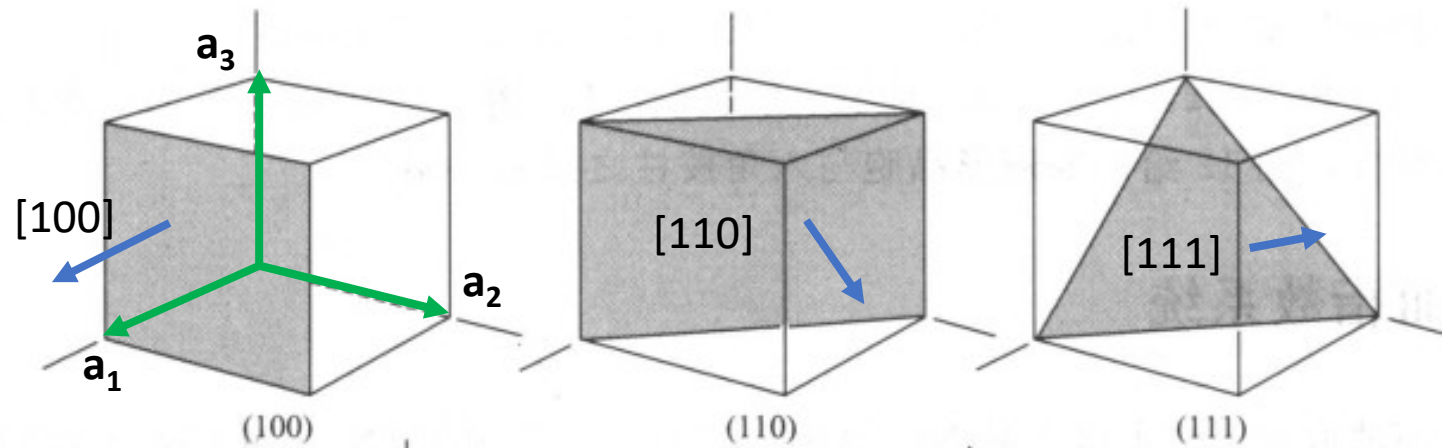
任意一个方向按照晶胞的三个正格矢分解，约分到最小整数，称为晶向
(crystal orientation)

用方括号括起来[hkl]或[HKL]

晶向通常都会约分

晶向方向为 $ha_1+ka_2+la_3$

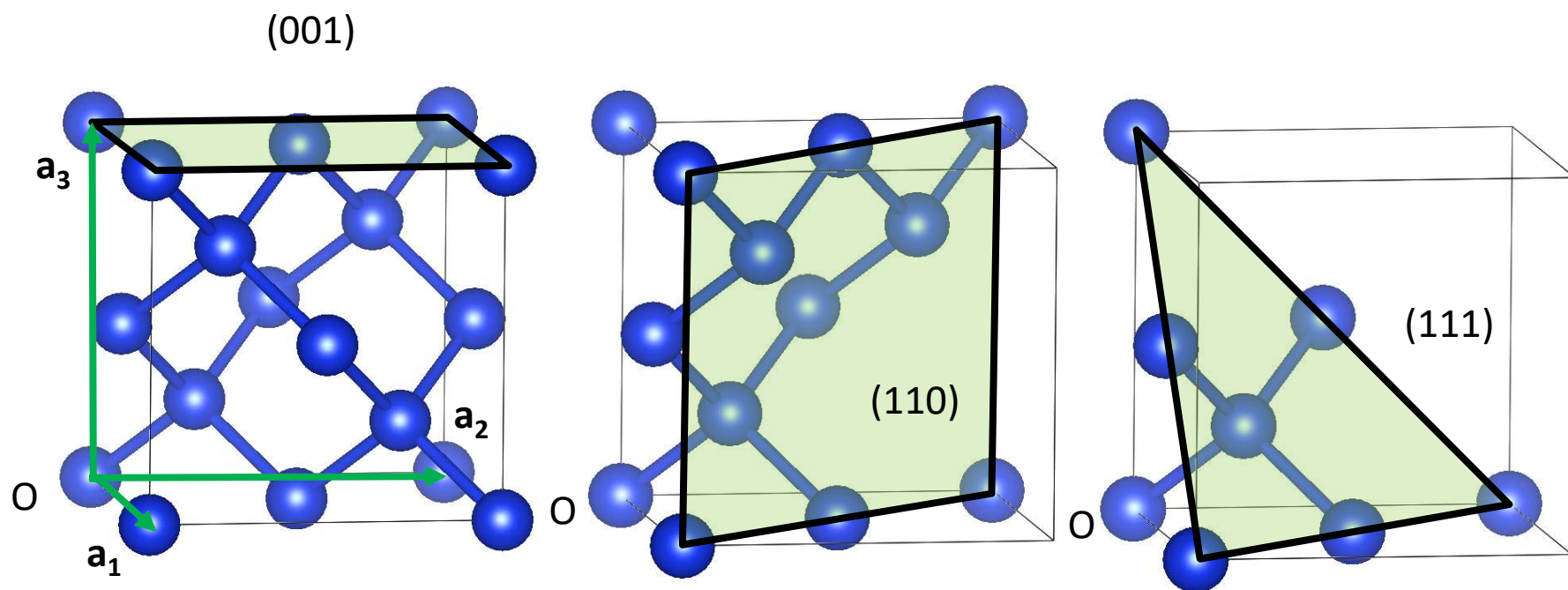
在立方晶系中，晶向[hkl]和晶面(hkl)垂直



晶向为负时，可在数字前面或上面加负号

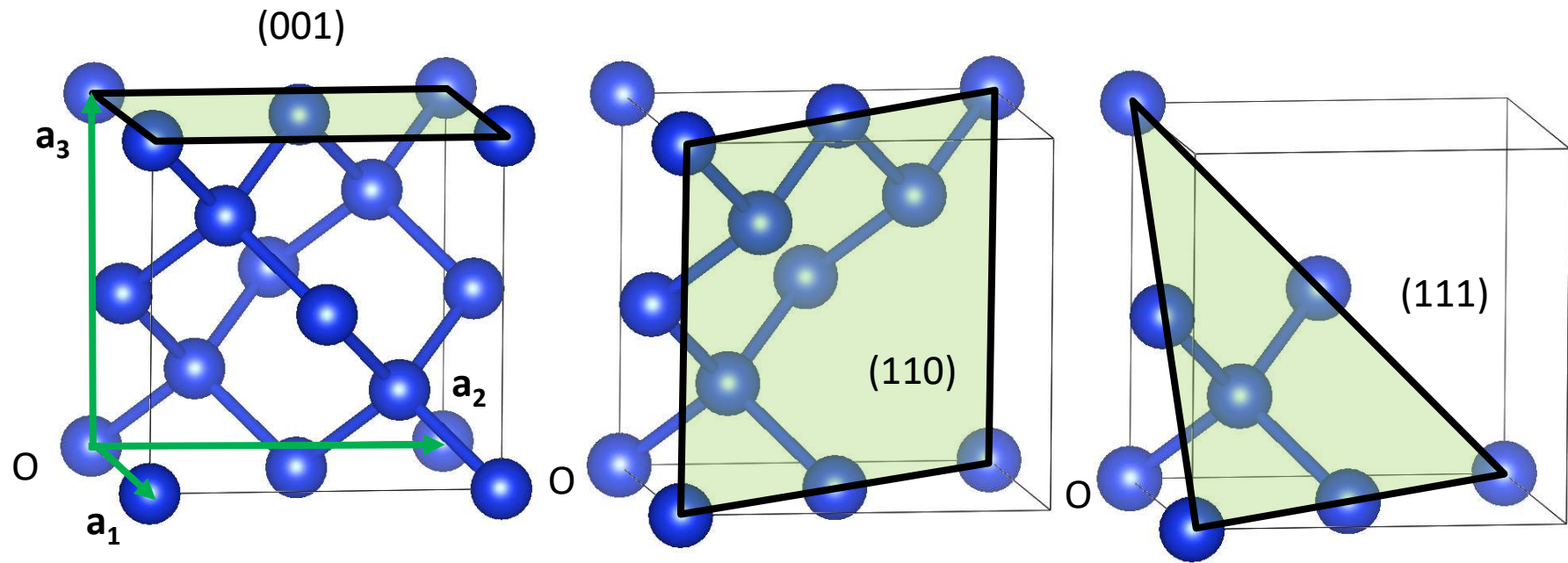
对称性相同的晶向可统一用尖括号表示，如在立方晶体中， $\langle 100 \rangle$ 为[100]、[010]、[001]等的总称

硅的常见晶面



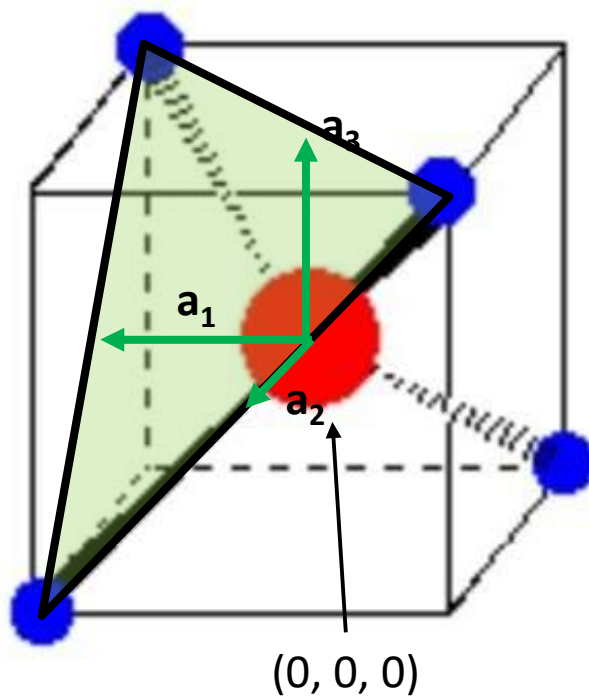
硅的晶面间距

- 定义为：原点和晶面(hkl)的距离
- 硅的晶面间距怎么计算？

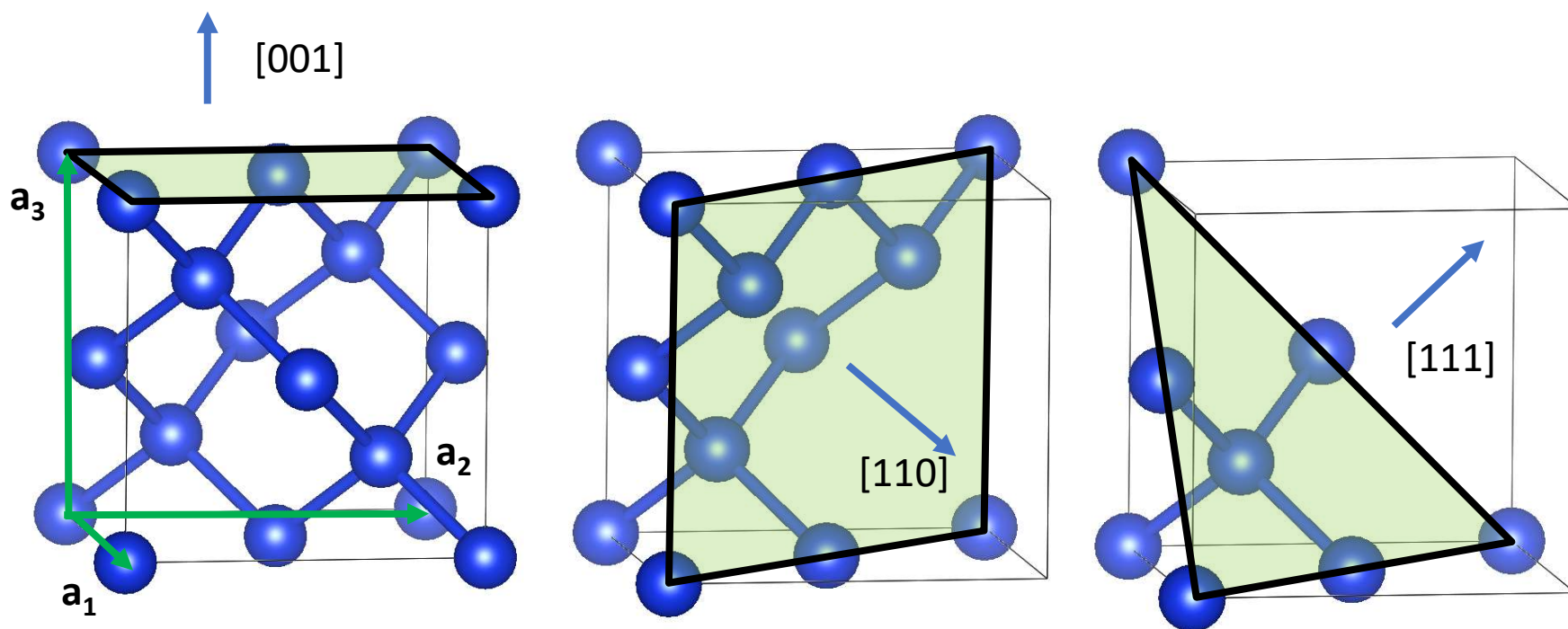


正四面体配位和晶面

- 中心原子置于原点，正格矢定为半个立方体边长
- 正四面体的每个面是什么晶面？



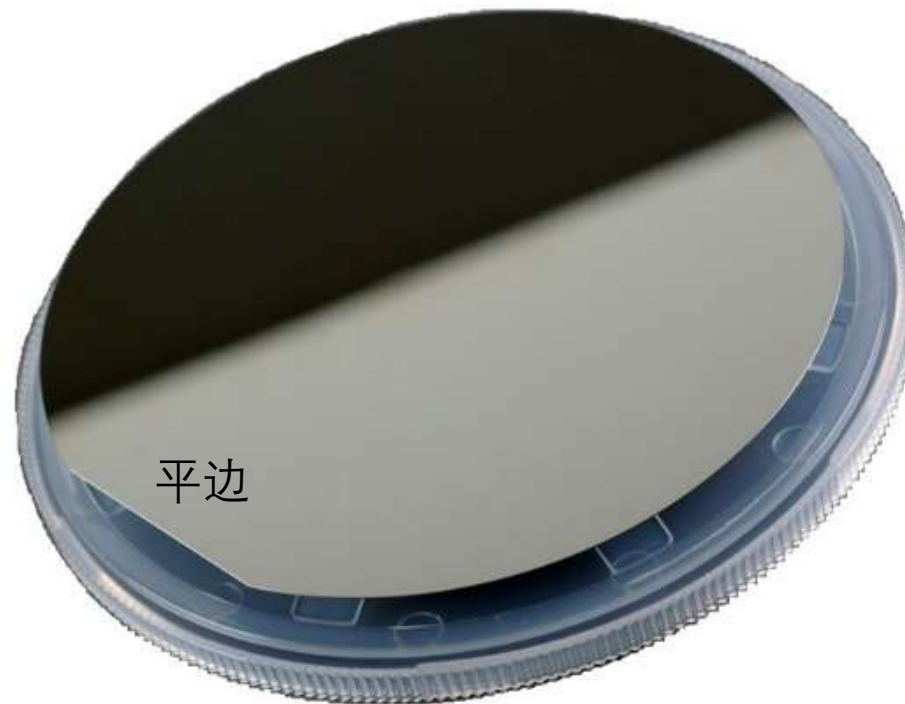
硅的常见晶向



怎样判定两个晶向之间的相对位置关系（如垂直）？

硅晶圆的晶向

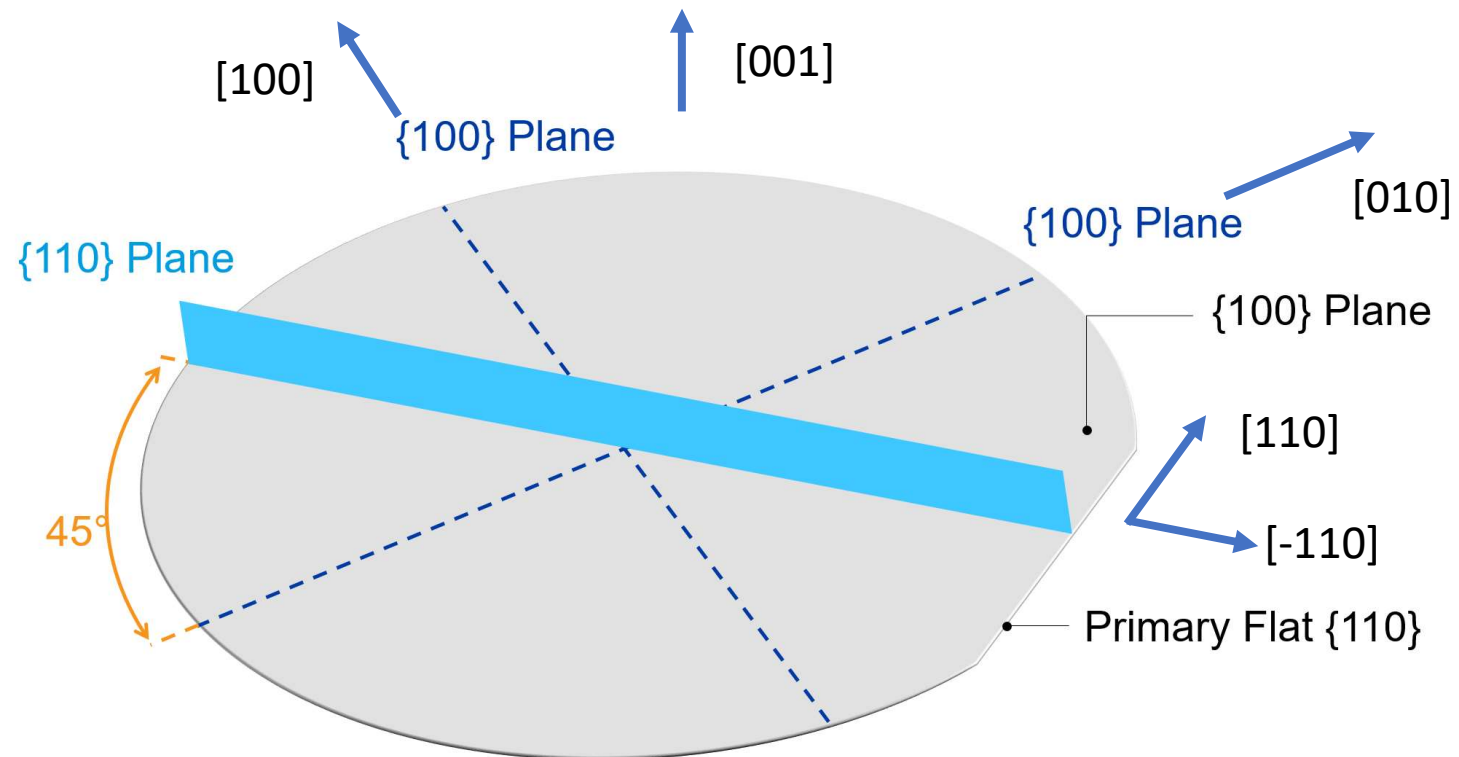
常用的硅晶圆有(100)（或者叫做(001)）、(110)、(111)三种表面



用不同晶面截断的硅晶圆理化性质有差异：
例如功函数；刻蚀、单晶生长等性质

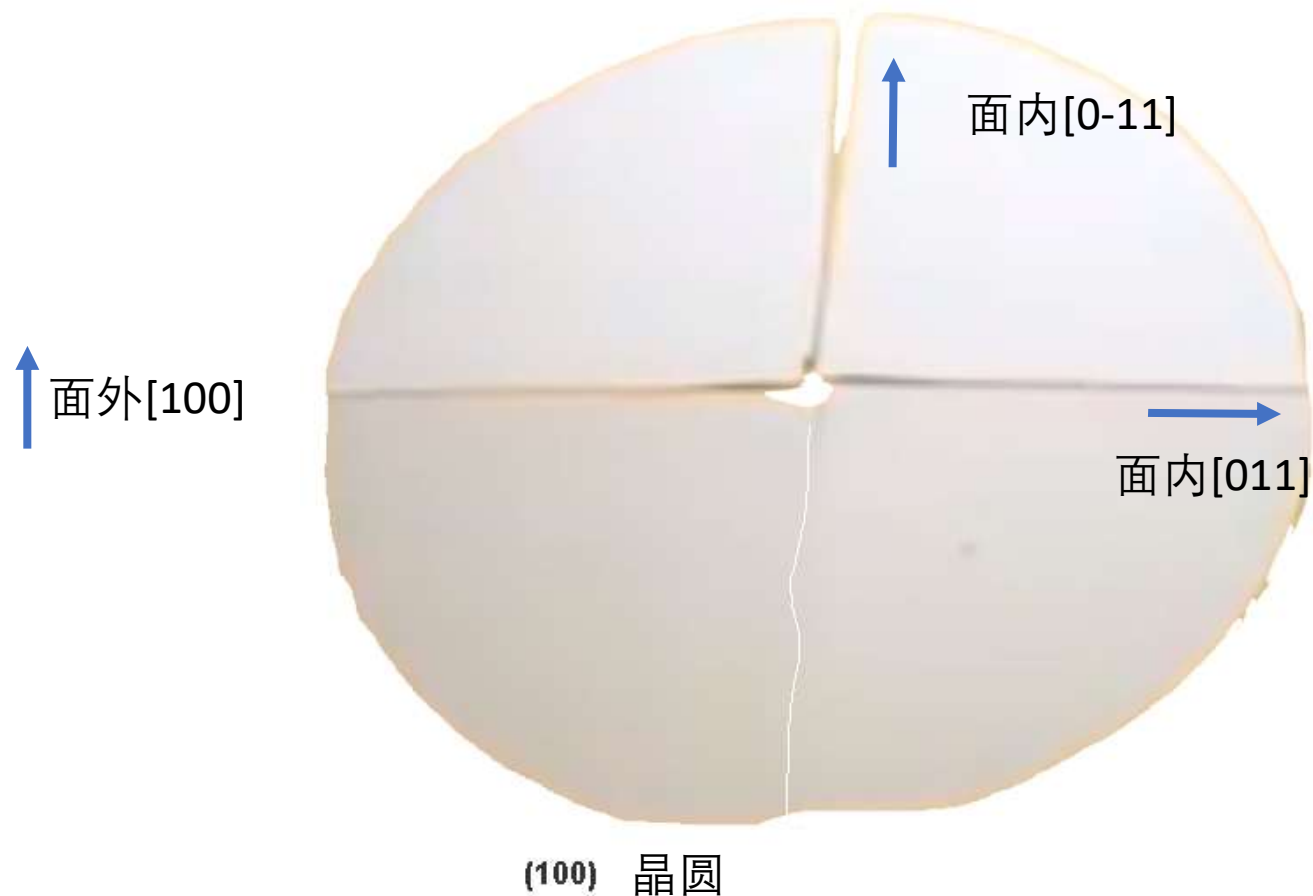
硅晶圆的晶向

常见的Si(001)晶圆的结构，注意平边



硅的解理面(cleavage plane)

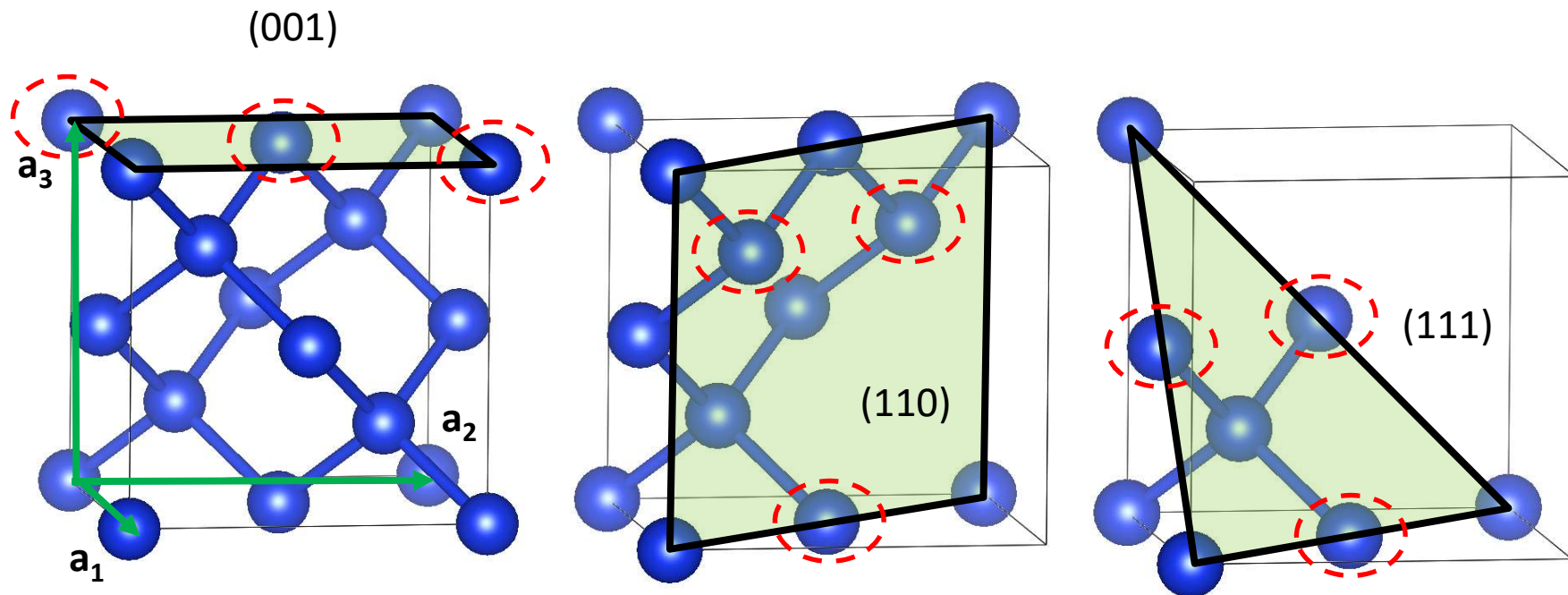
解理：容易沿着某方向破裂



University wafer company

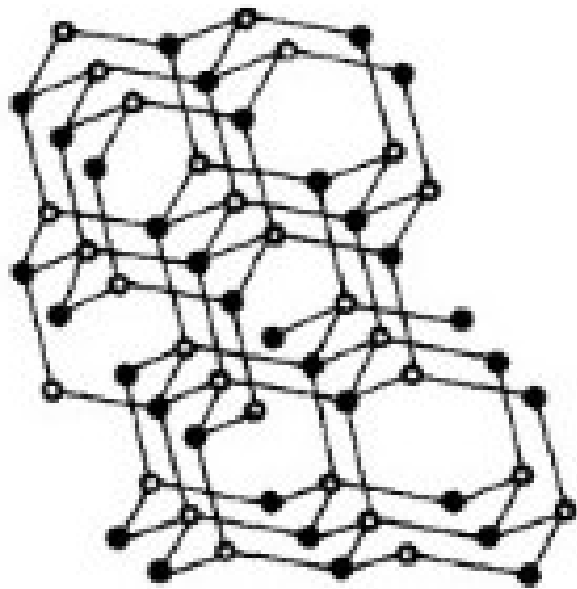
晶面上的化学键密度

比较不同晶面的化学键面密度，可得知 $\{110\}$ 面容易解理

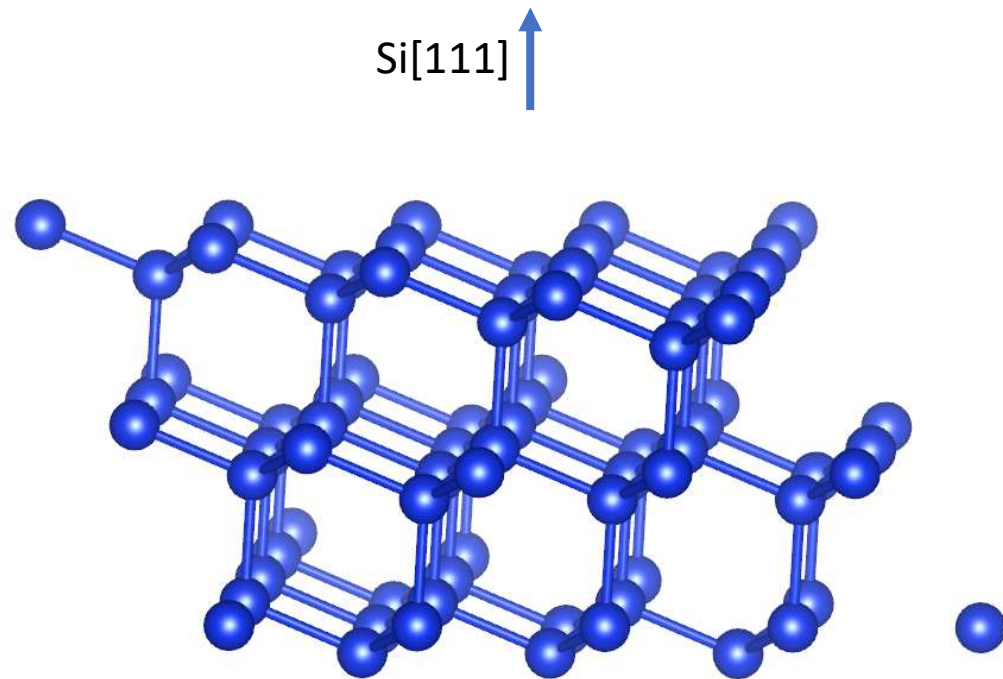


半导体晶体结构的不同画法

这是什么晶面/晶向？

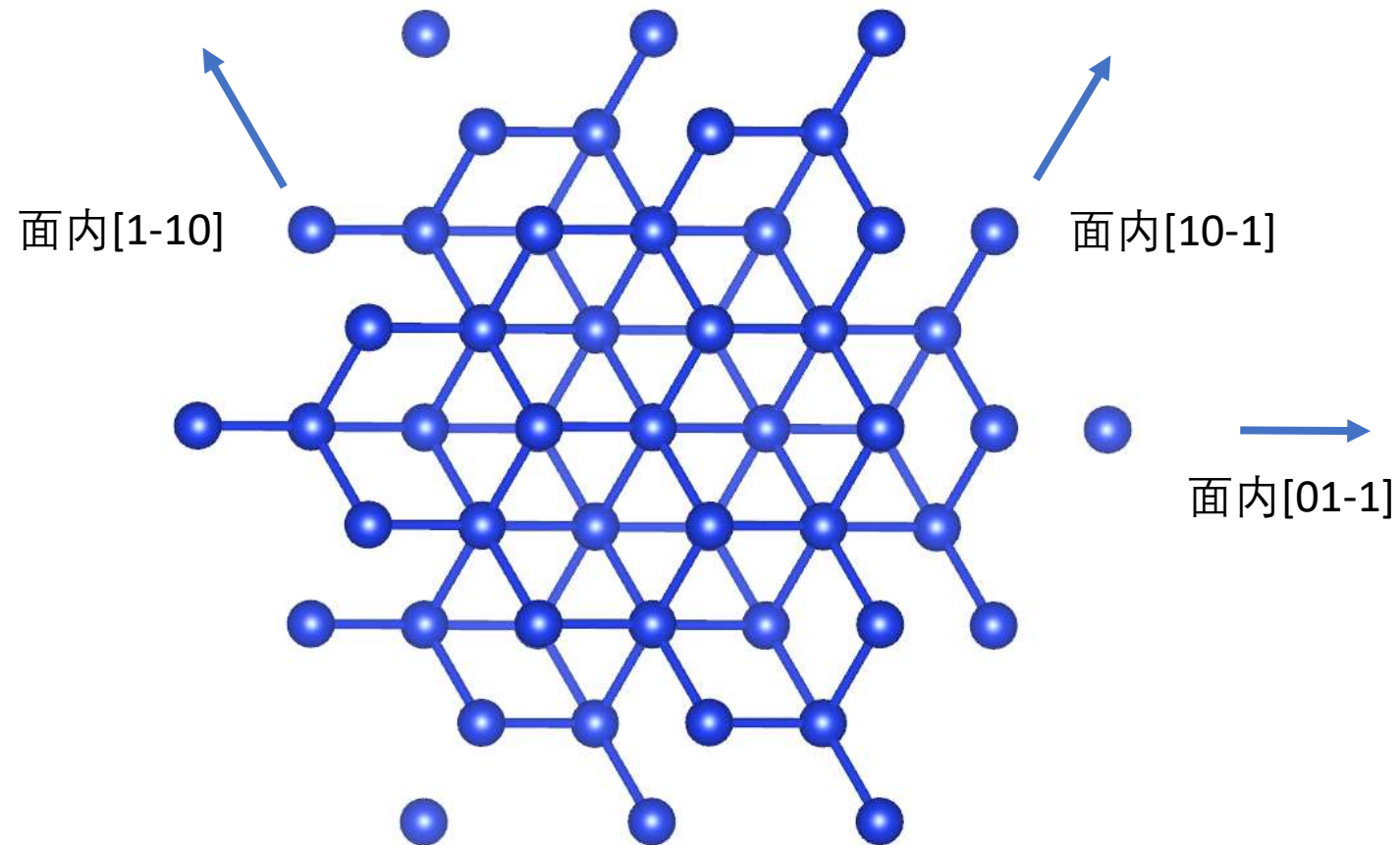


(b) 金刚石型结构

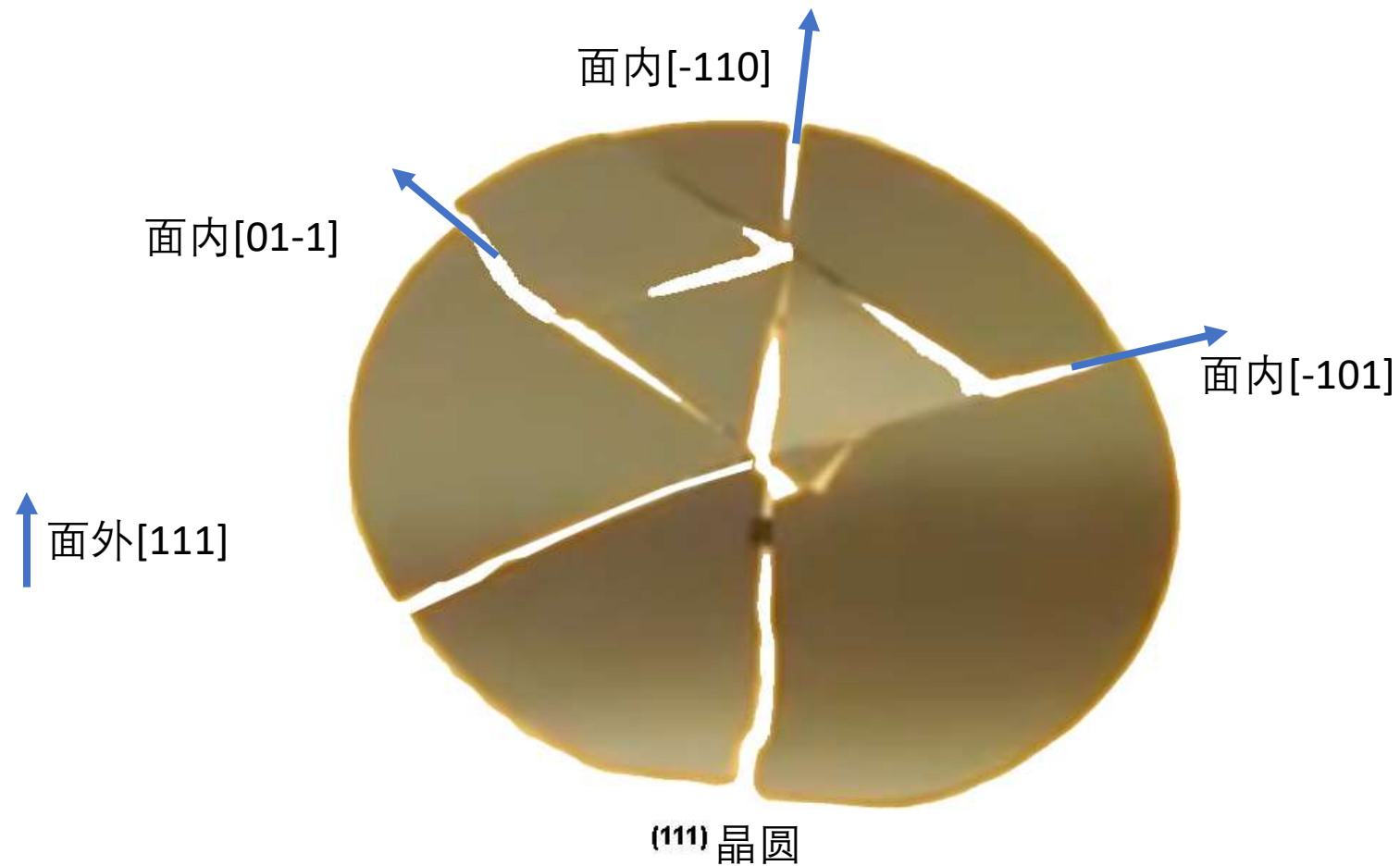


半导体晶体结构的不同画法

Si(111) 俯视：六方对称性

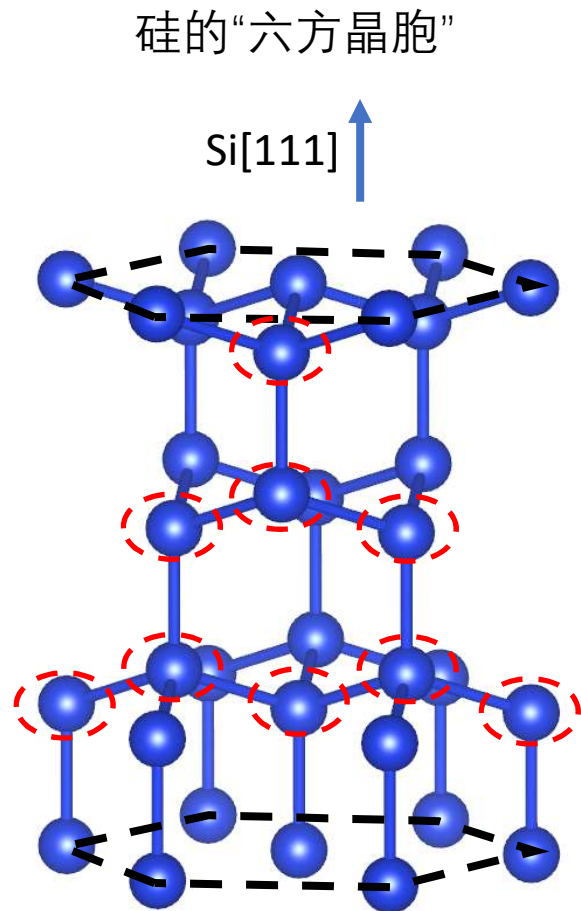


硅的解理面



University wafer company

半导体晶体结构的不同画法



晶胞中有多少个原子？
正格矢如何？

第七层=第一层

第六层

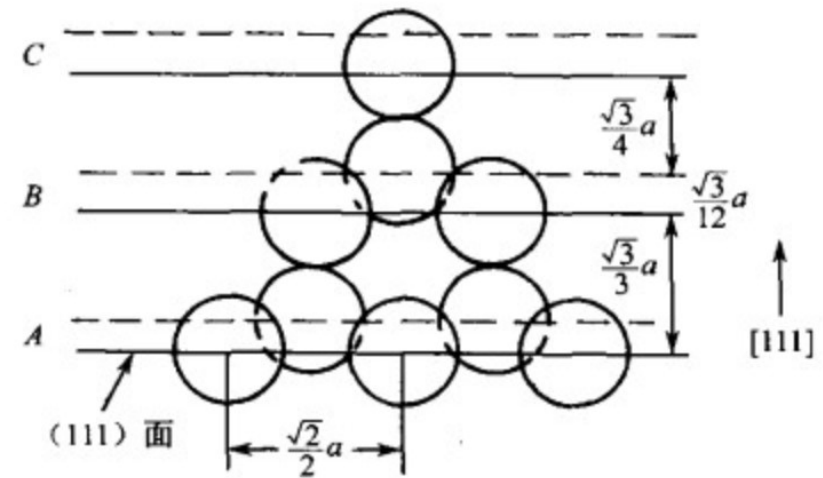
第五层

第四层

第三层

第二层

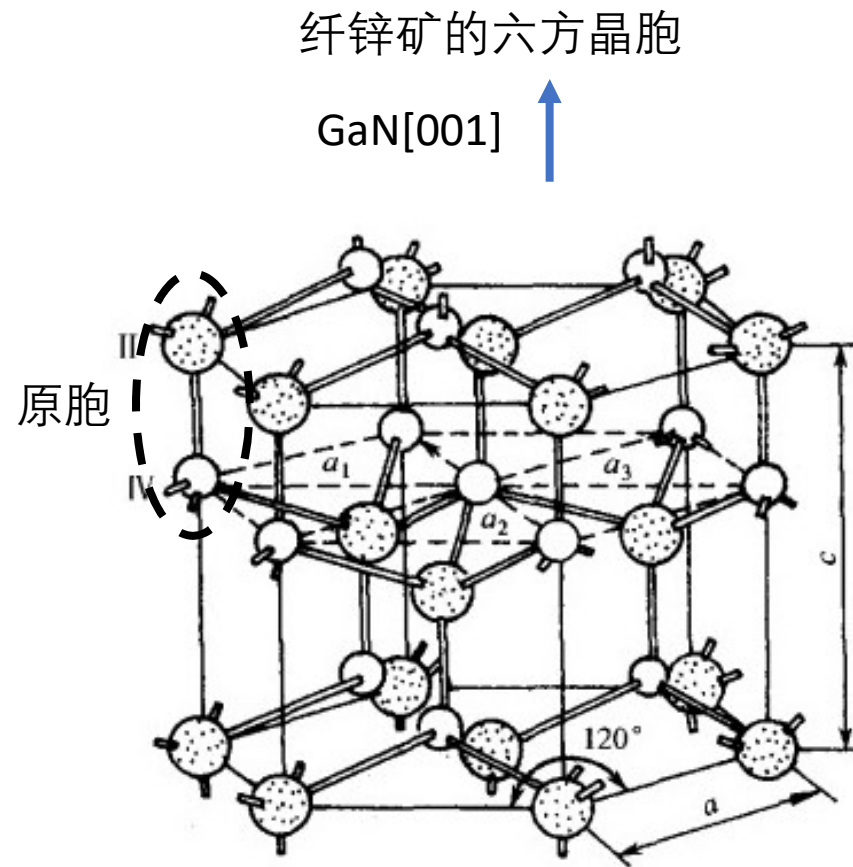
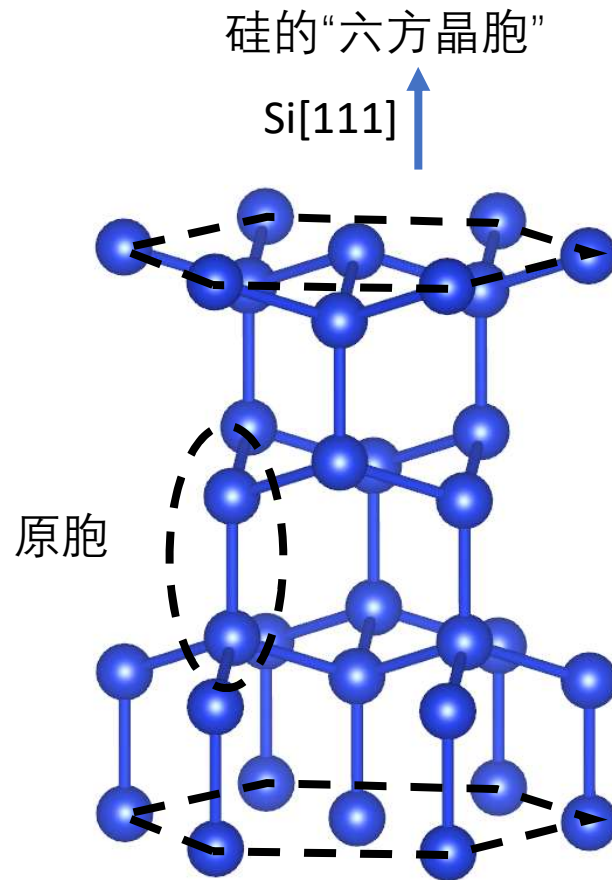
第一层



(d) (111) 面的密堆积

为什么硅不是六方晶体？

金刚石[111]和纤锌矿比较

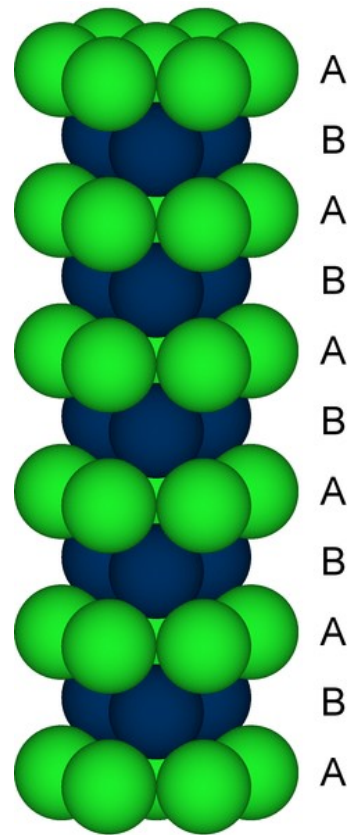


两者层数、 c/a 、原子排布均有显著差异

原胞晶格的差异到底在哪里？

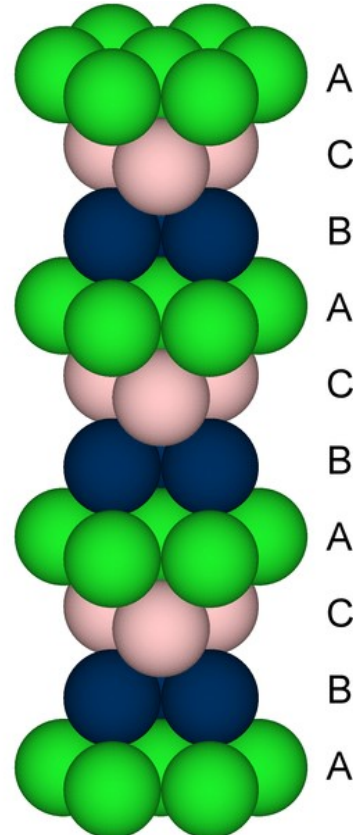
金刚石[111]和纤锌矿原胞比较

hcp晶格：A-
B两种方式不
断叠层



(a) HCP

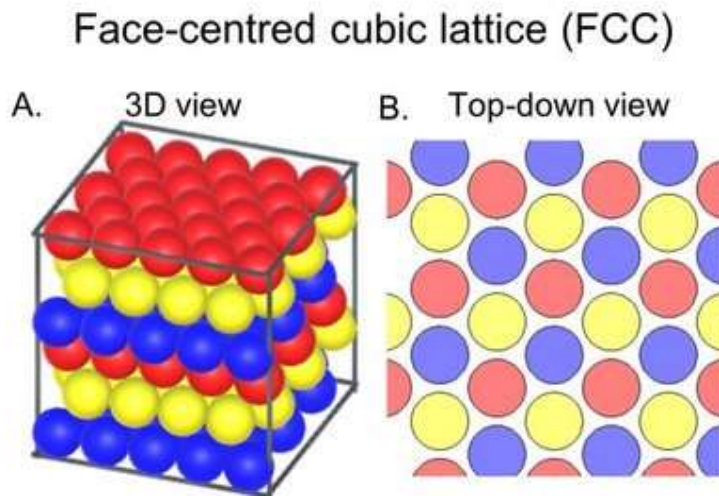
fcc晶格：A-
B-C三种方式
不断叠层



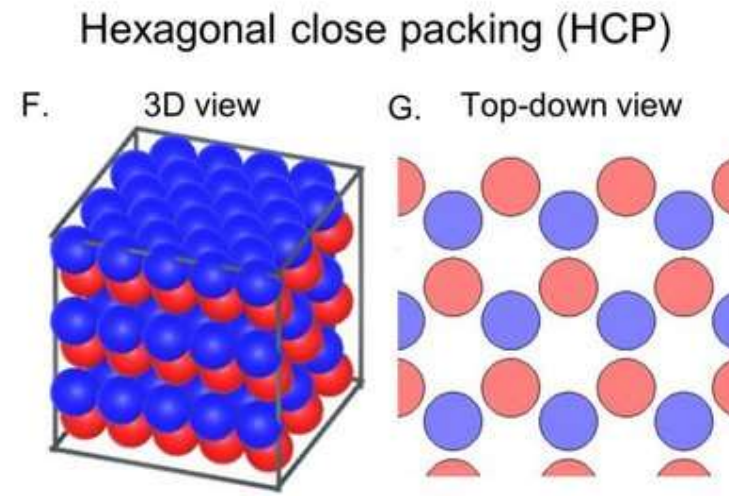
(b) FCC

金刚石[111]和纤锌矿原胞比较

fcc晶格：A-B-C三种方式不断叠层

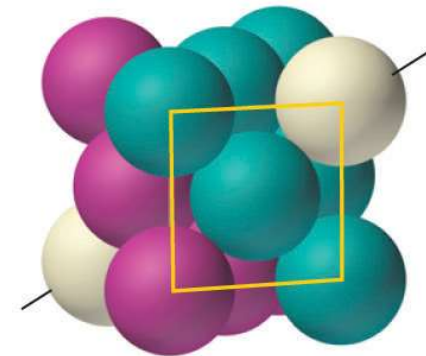
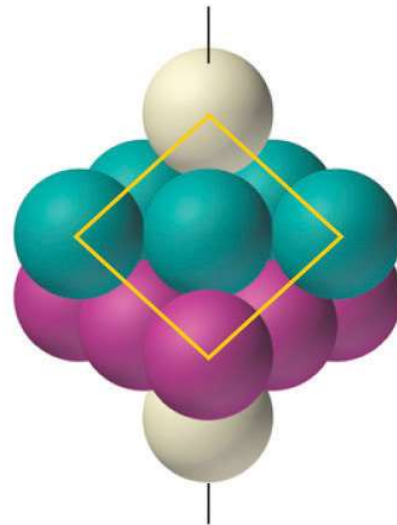
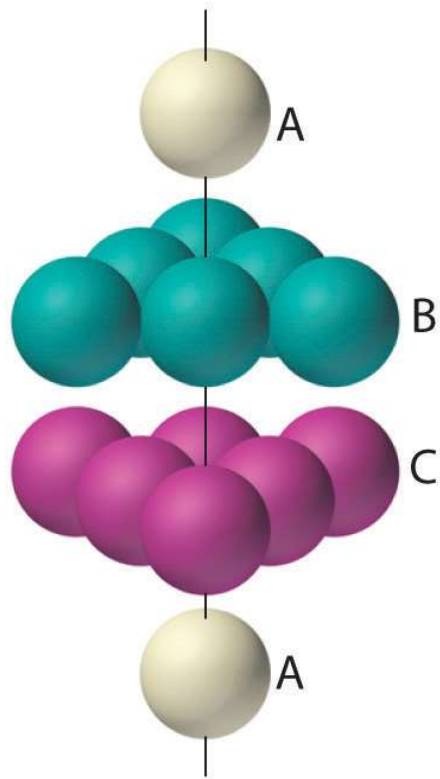


hcp晶格：A-B两种方式不断叠层



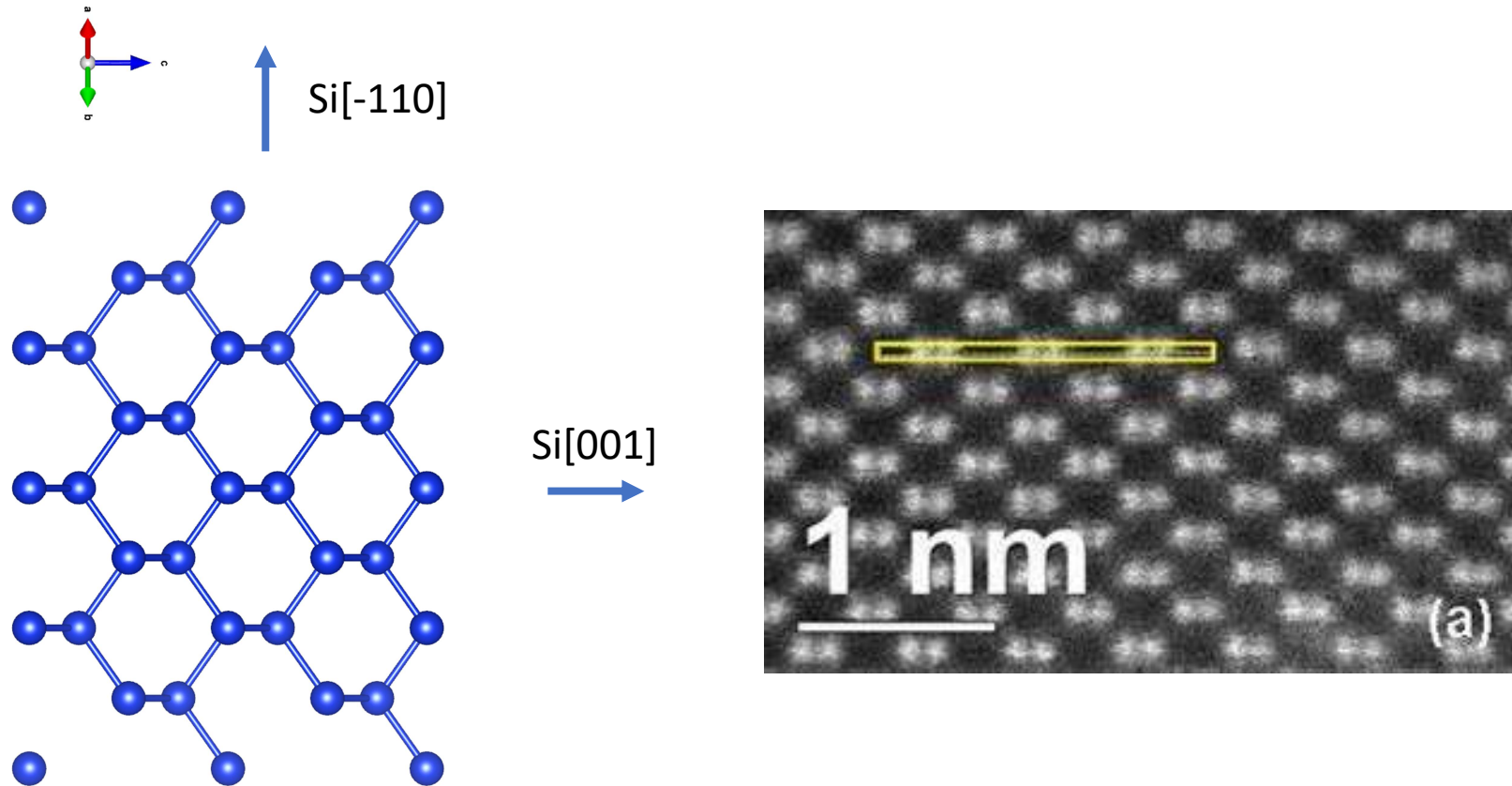
金刚石[111]和纤锌矿原胞比较

fcc晶格叠层和立方晶格的构造



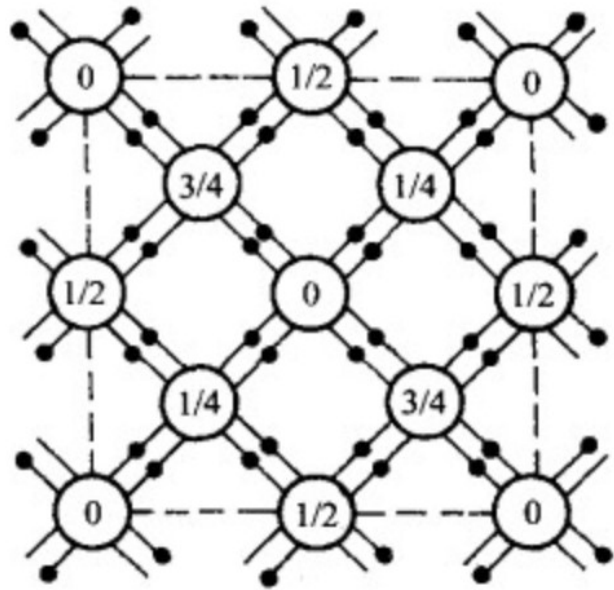
半导体晶体结构的不同画法

Si(110) 俯视：Si两两聚在一起

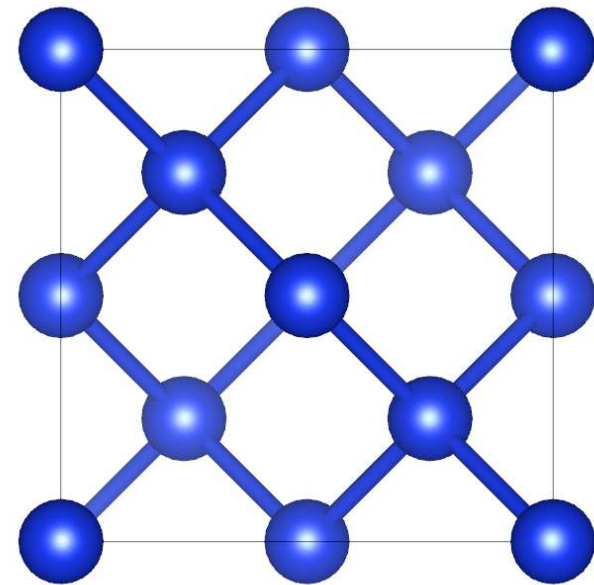
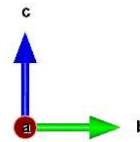


半导体晶体结构的不同画法

Si(100) 俯视

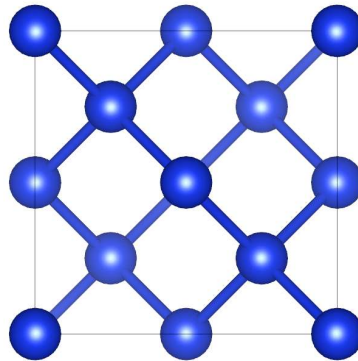


(e) {100}面上的投影

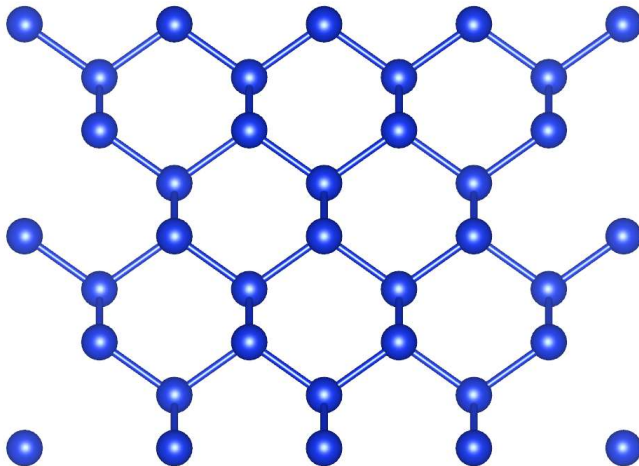


Si晶体在不同方向上的投影

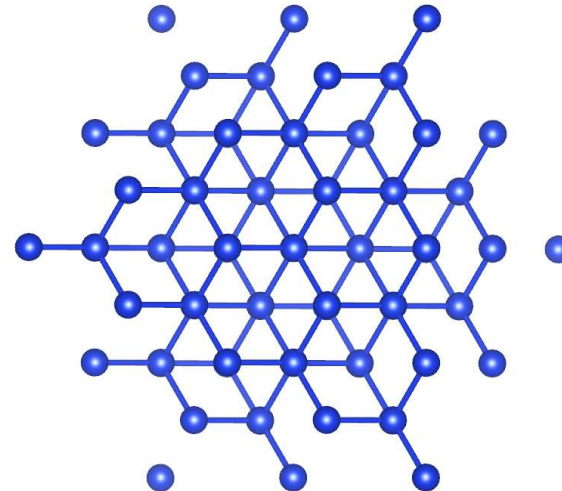
Si(100) 俯视



Si(110) 俯视



Si(111) 俯视

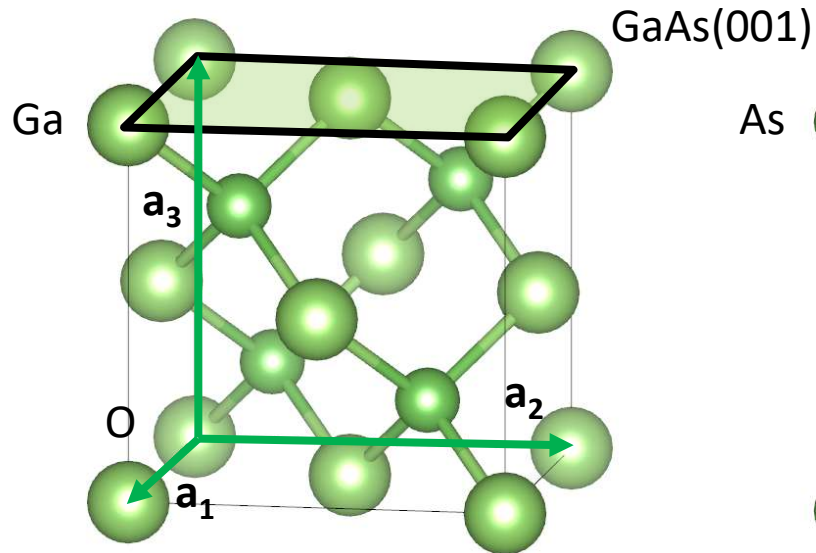


立方闪锌矿的常见晶面

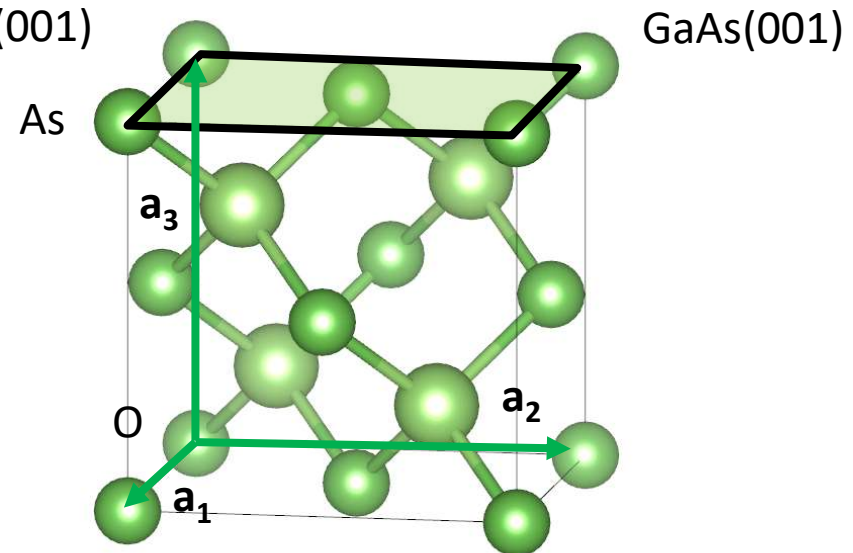
大部分和金刚石型相同

但立方闪锌矿中有某原子面终止(termination)的概念

镓原子面终止



砷原子面终止



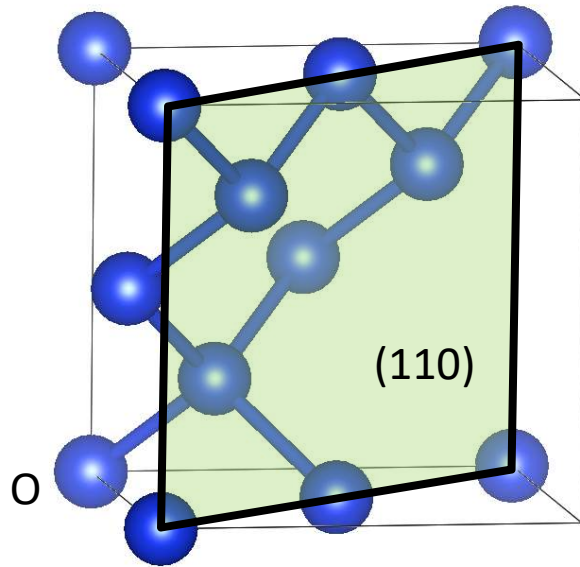
晶体表面终止在哪种元素上同样对其性质有影响

可标注为：某原子面终止的GaAs(001)

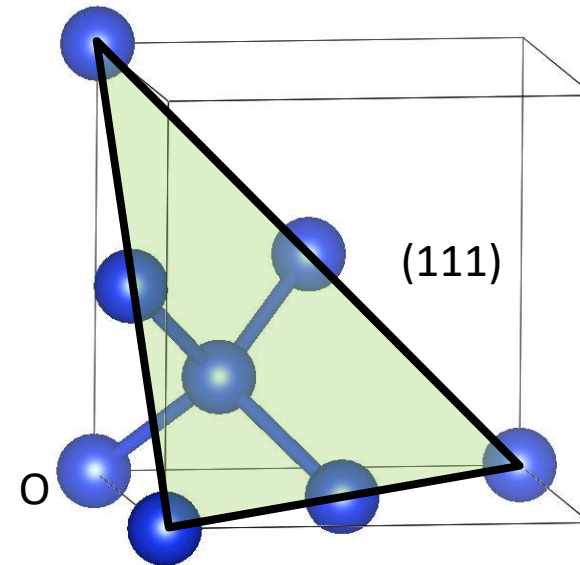
立方闪锌矿的常见晶面

大部分和金刚石型相同

(110)和(111)是否有某原子面终止的概念?



1、4、5层：混合了Ga和As



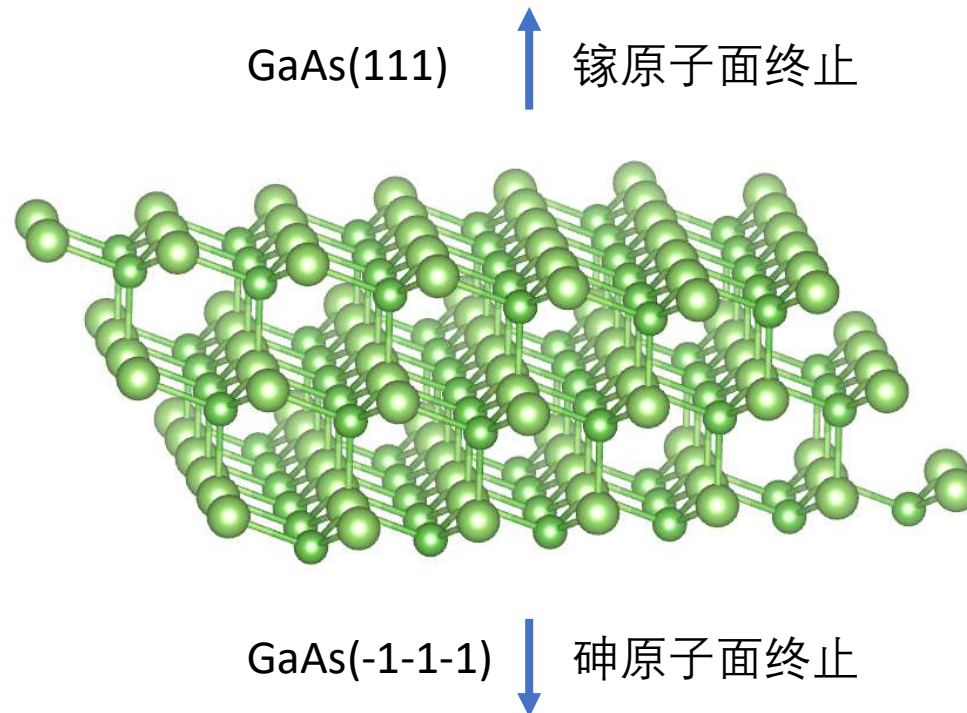
1、3、5层：可为纯的Ga或As

立方闪锌矿的常见晶面

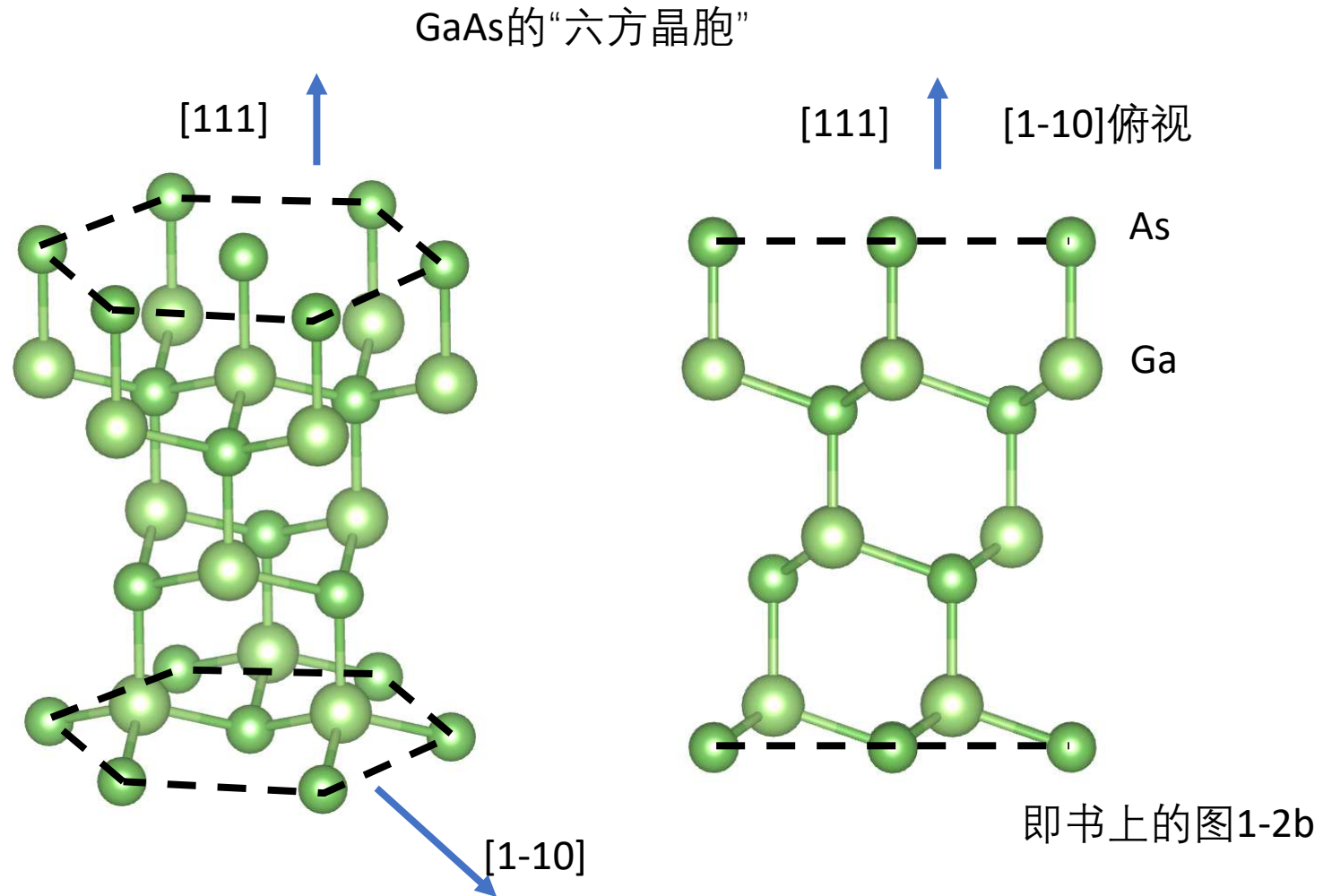
在 $\{111\}$ 晶面中也有Ga-和As-面终止的情况

可标注为：某原子面终止的GaAs(111)

也可以将本来等价的(111)和 $(-1-1-1)$ 晶面分别指III族和V族元素



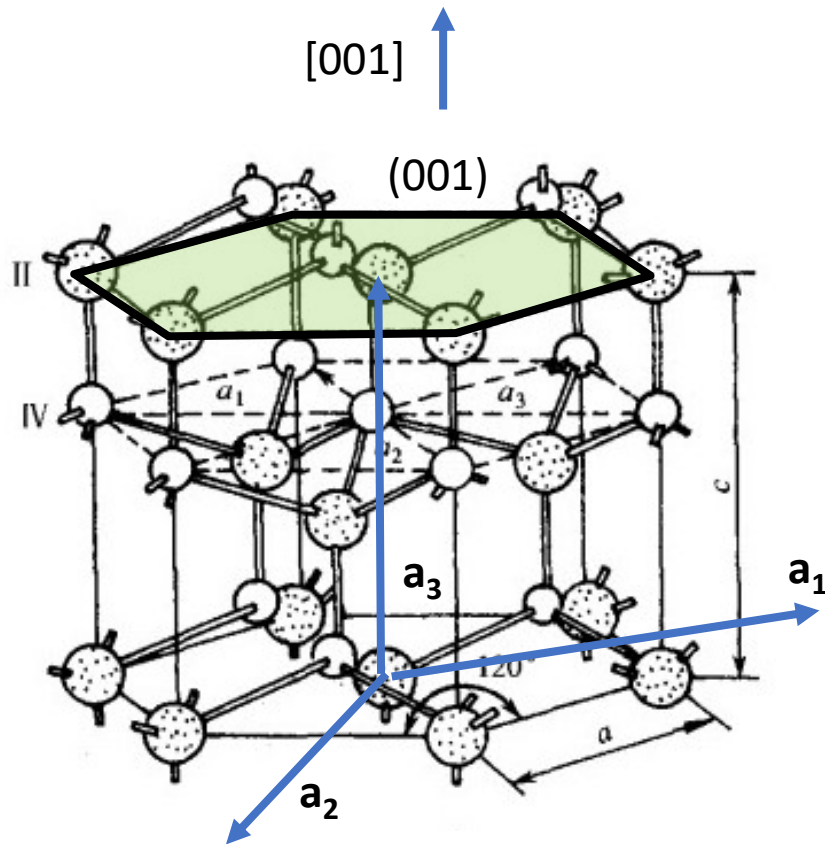
立方闪锌矿晶体的极性



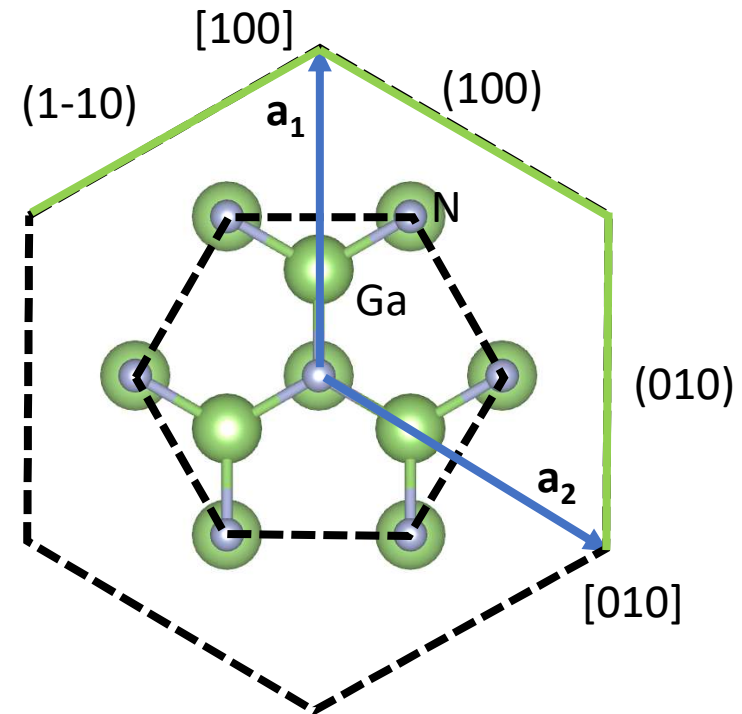
每层间距？As/Ga不对称是否会导致电偶极矩？

六方晶格晶面的表示方法

六方晶胞



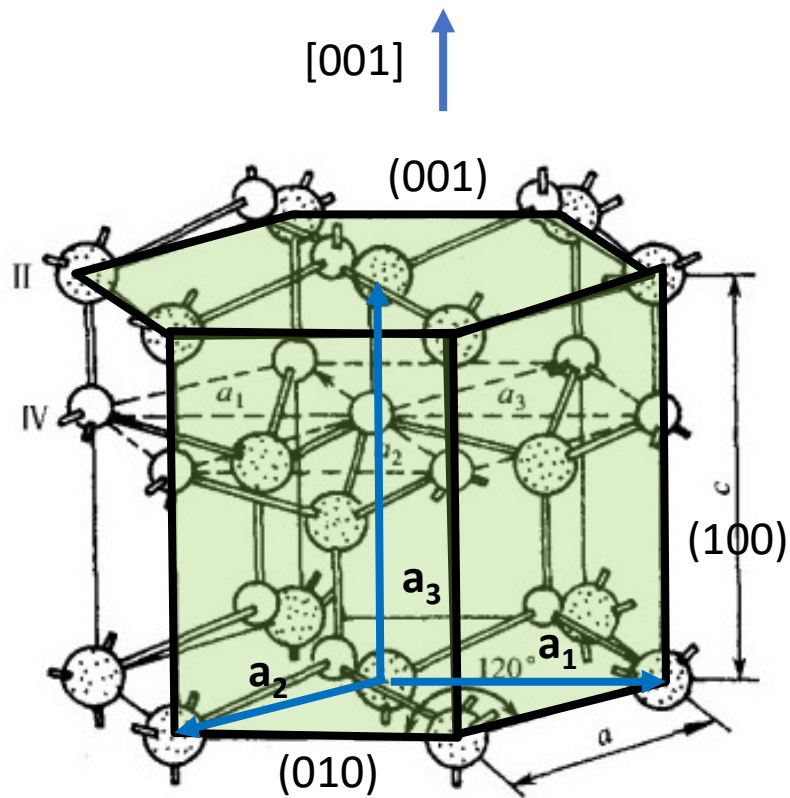
$[001]$ 方向俯视图



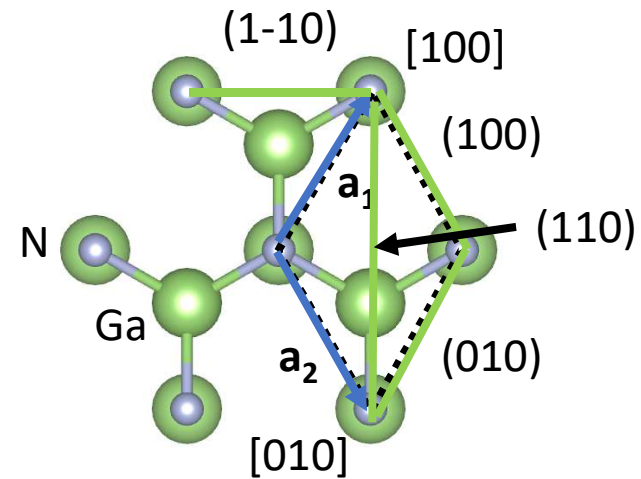
但这并不是常见的晶面表示法

六方晶格晶面的表示方法

平行四边形晶胞



$[001]$ 方向俯视图

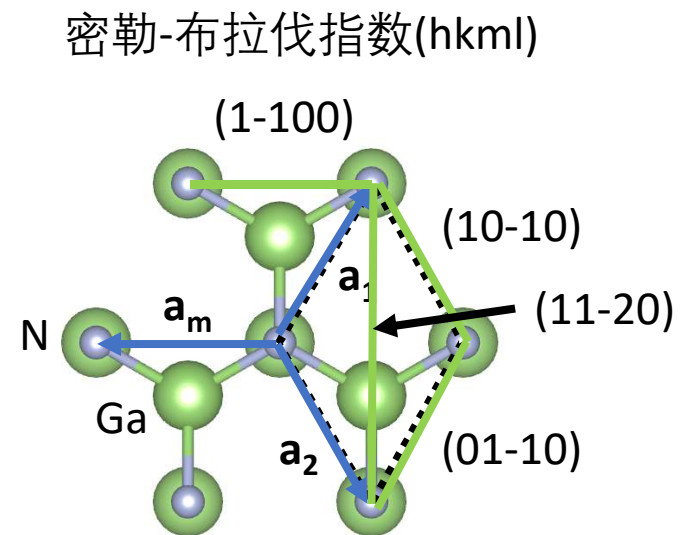
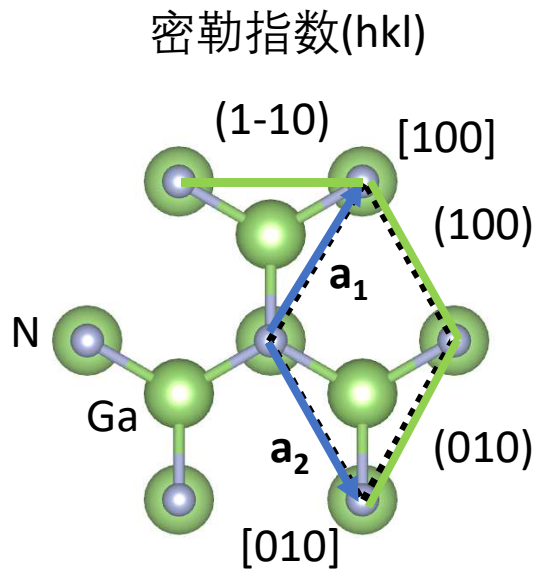


六方晶格中， (100) 和 $[100]$ 并不垂直

六方晶格晶面的表示方法

平行四边形晶胞

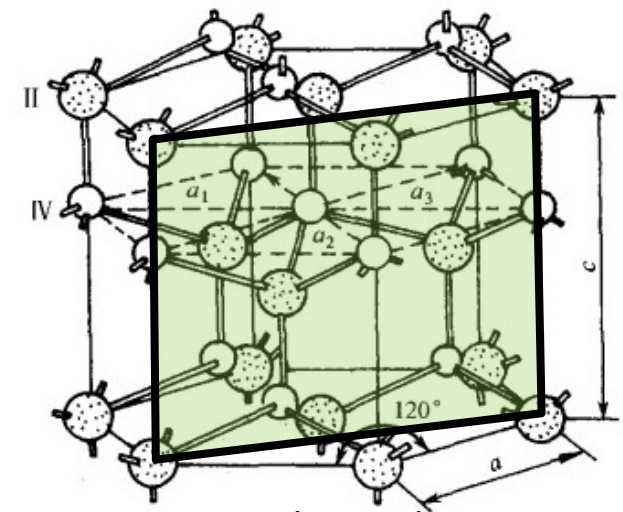
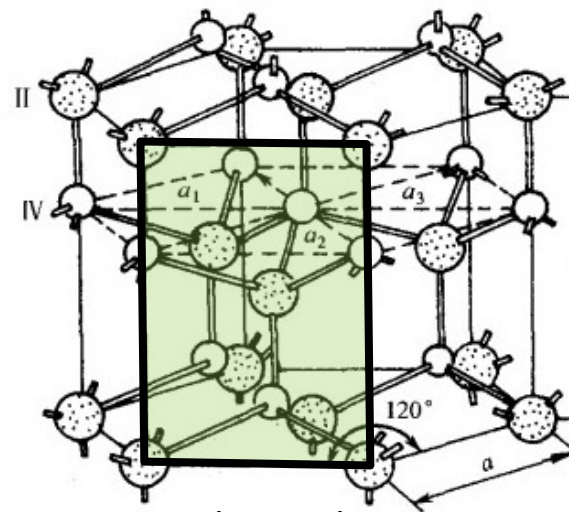
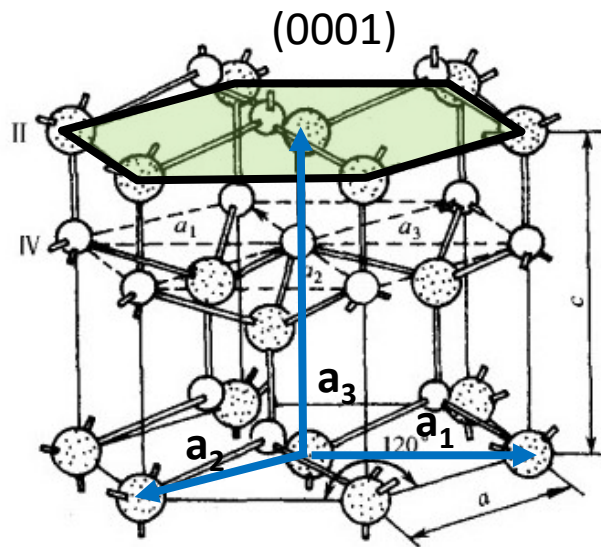
[001]方向俯视图



平行四边形晶胞+密勒-布拉伐指数(hkml)是六方晶格的一种惯用表示法

在很多文献里常见

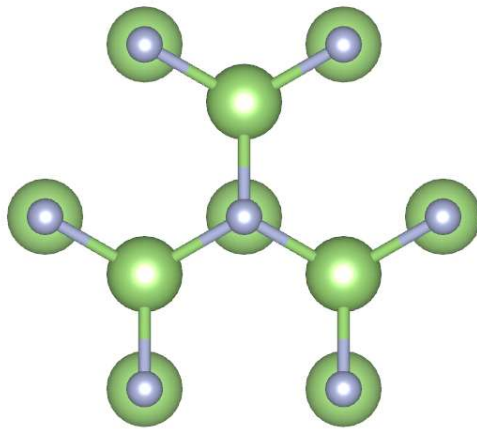
六方晶格的常见晶面



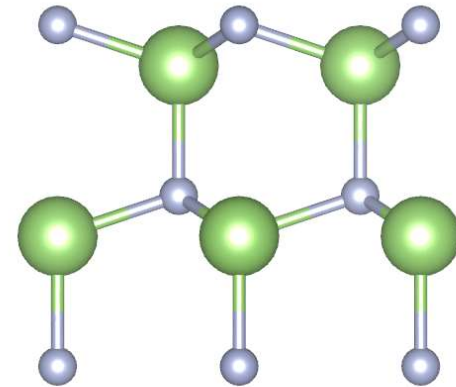
$\{0001\}$ 、 $\{01-10\}$ 、 $\{11-20\}$ 各有几个等价的晶面？分别是？

GaN晶体在不同方向上的投影

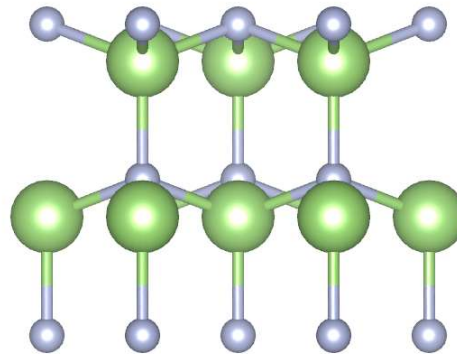
c-plane
俯视
(0001)



a-plane
俯视
(11-20)



m-plane
俯视
(01-10)



这些晶体结构都是真实存在的吗？

观测晶体结构的实验手段

- 直接观察手段
 - 透射电子显微镜 (TEM, transmission electron microscopy)
 - 扫描透射电子显微镜 (STEM, scanning transmission electron microscopy), 分辨率更高
- 间接精确测量手段
 - X射线衍射 (XRD, X-ray diffraction)

常见的电子显微技术

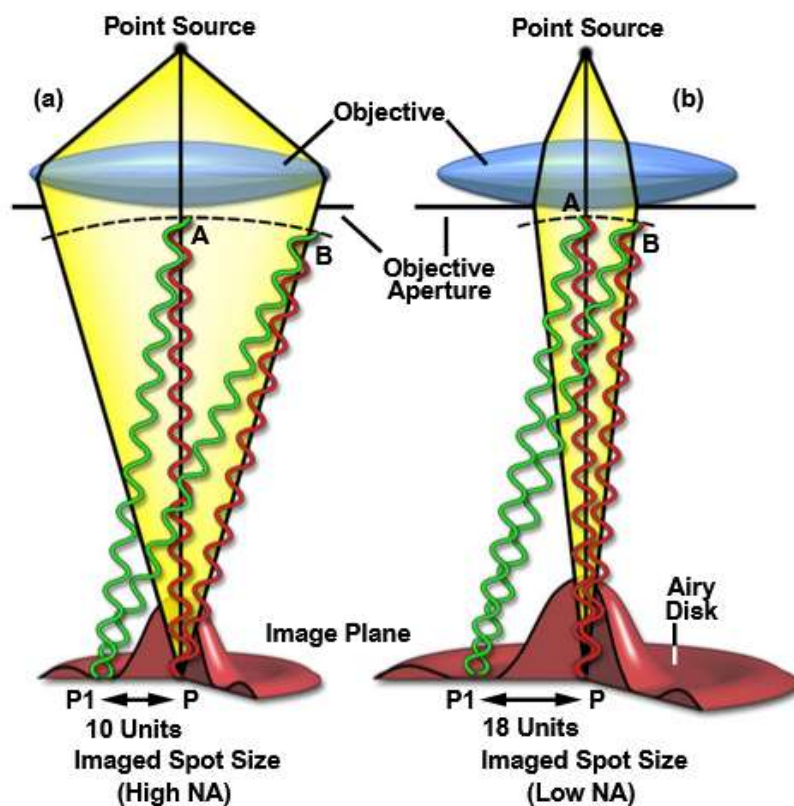
- 透射电镜技术
 - 透射电子显微镜 (TEM, transmission electron microscopy)
 - 扫描透射电子显微镜 (STEM, scanning transmission electron microscopy), 分辨率更高
- 扫描电子显微镜 (SEM, scanning electron microscopy), 分辨率为纳米, 适合观察器件
- 扫描隧道显微镜 (STM, scanning tunneling microscopy), 用于观察表面形貌和表面能带结构

显微镜的分辨率

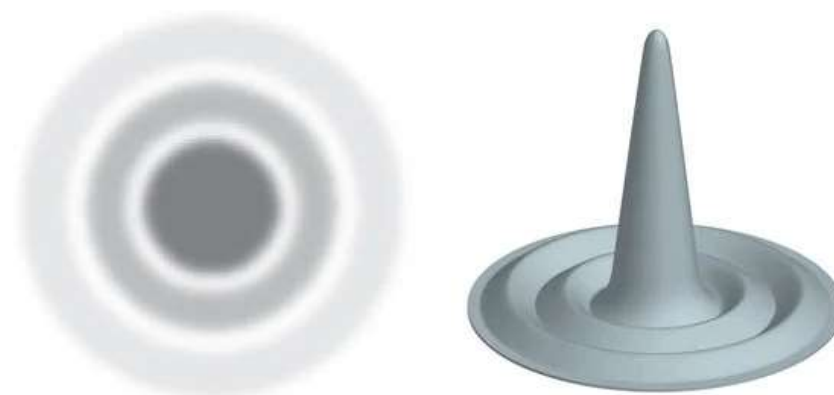
点光源经过透镜成像后由于衍射
形成艾里斑

艾里斑形状和强度分布

Figure 1 - Resolution Limit Imposed by Wave Nature of Light



Nikon, microscopyu.com

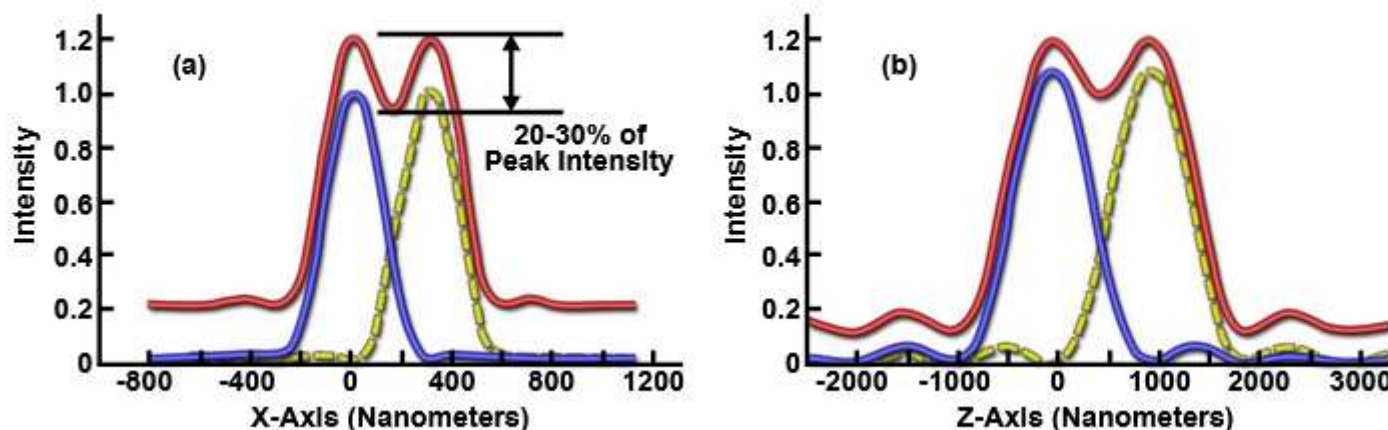


Leica, leica-
microsystems.com

显微镜的分辨率

两个点光源如果相隔太近，低于分辨率，就无法区分两者的艾里斑

Figure 2 - The Rayleigh Criterion for Lateral Axial Resolution



Nikon, microscopyu.com

$$R = 0.61\lambda/NA$$

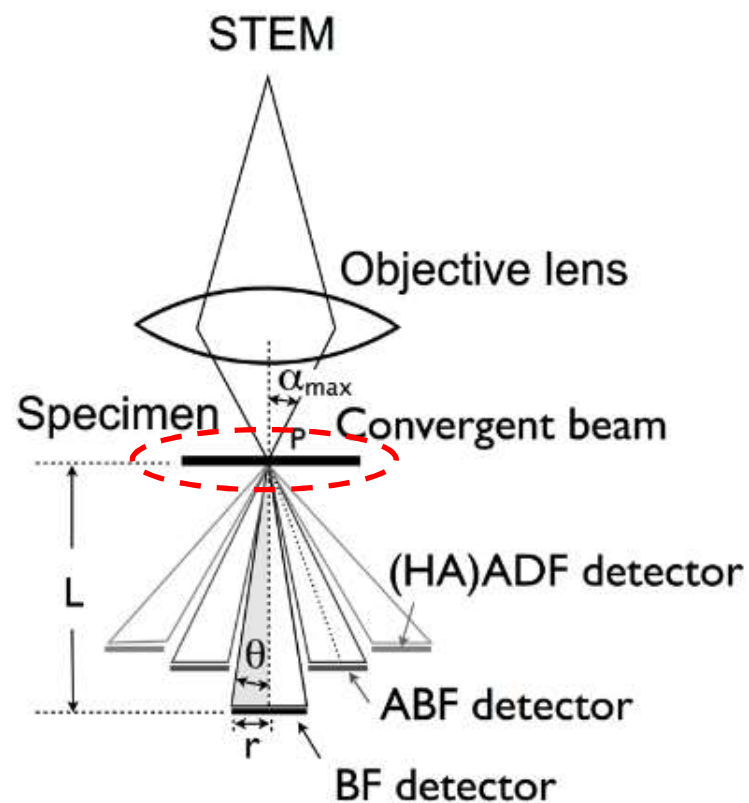
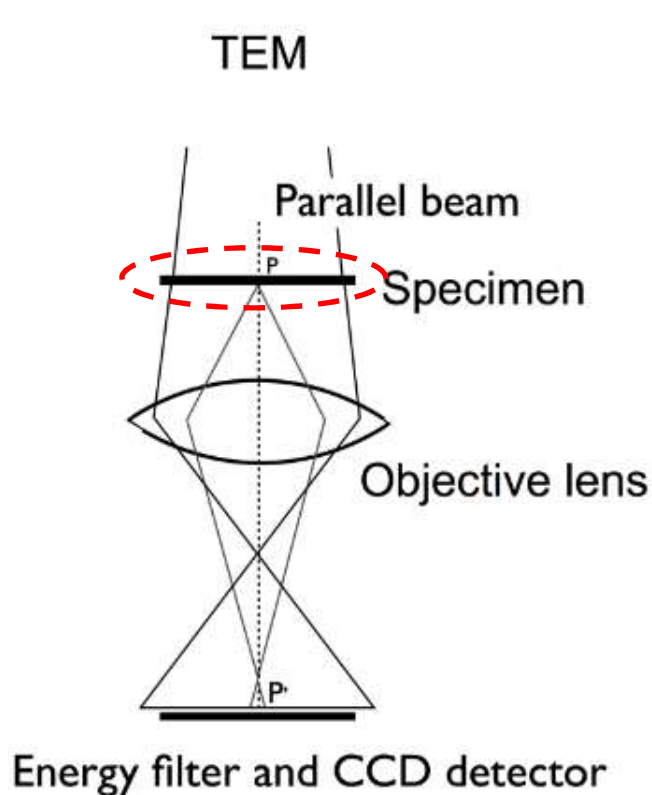
称为瑞利分辨率， λ 为波长， $NA \sim 1$ 称为数值孔径，和显微镜光路有关

降低波长，分辨率更好（可见光400-700 nm）

100 keV能量电子，由 $E = \frac{p^2}{2m}$ ， $p = \hbar k$ ， $k=2\pi/\lambda$ ，波长为0.012 nm，远低于晶格常数

透射电子显微镜

利用高能电子的短波长，制备原子尺度分辨的显微镜



S. Wolf et al., *Nat Methods* **11**, 423 (2014).

TEM: 未完全聚焦的电子束照射到样品上 STEM: 聚焦成一点电子束照射到样品上

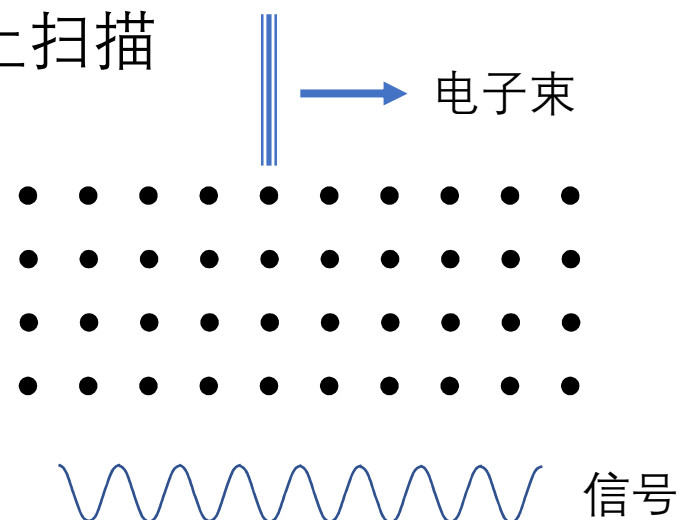
TEM和STEM的区别

- TEM

- 原理和光学显微镜类似
- 光学透镜可以非常精密，电磁透镜尚未能达到
- TEM分辨率小于理论极限

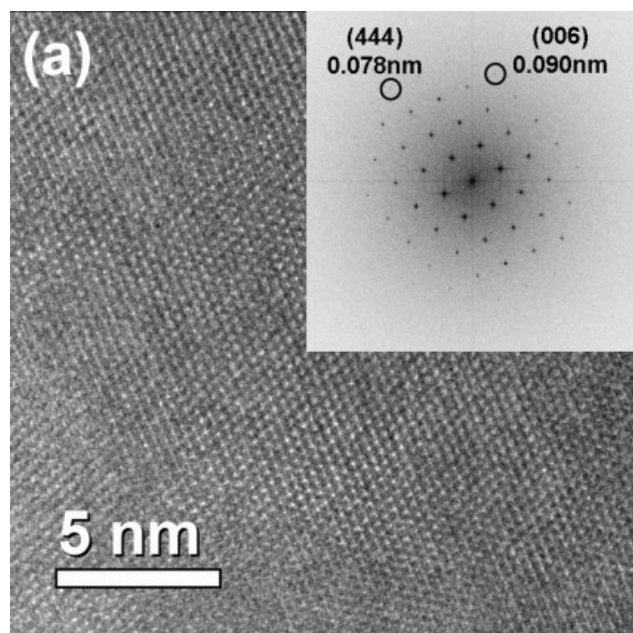
- STEM

- S（扫描），指电子束在样品上扫描
- 分辨率能超过原子级别

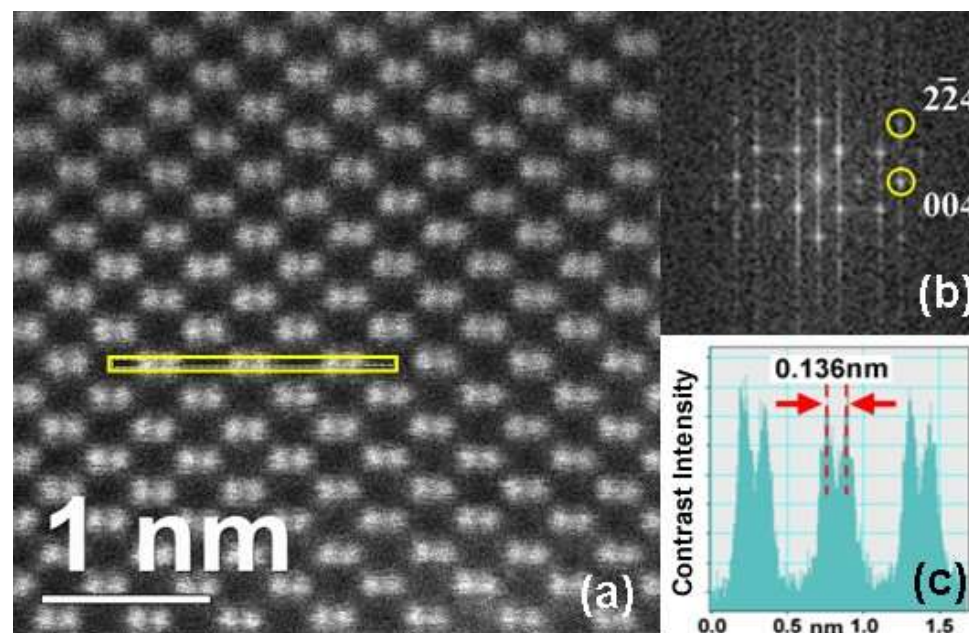


TEM和STEM显微图像对比

TEM图像（及其傅里叶变换）

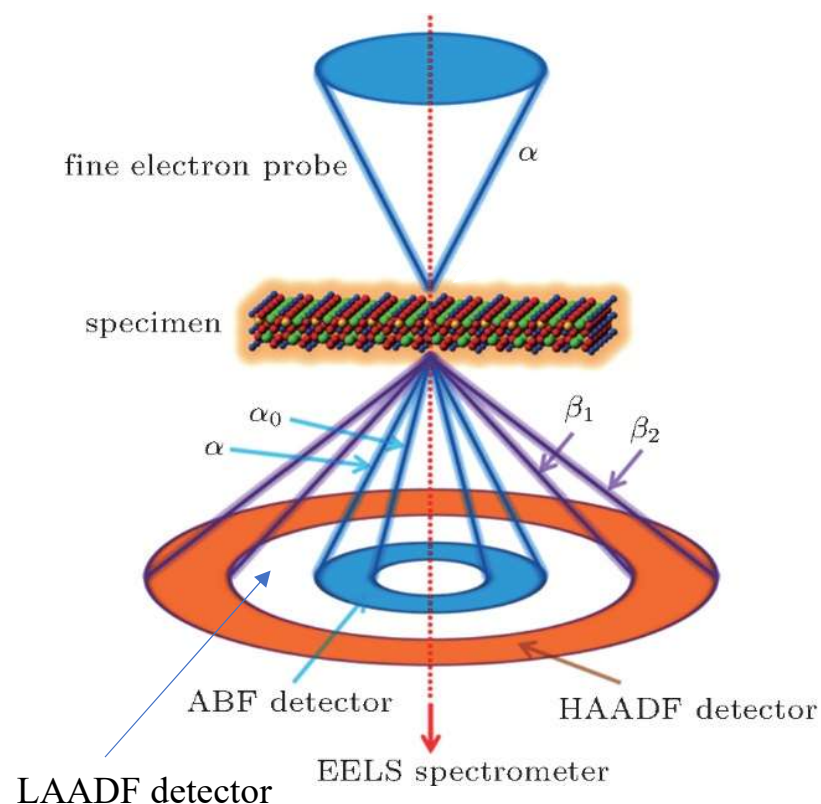


STEM图像（及其傅里叶变换）



I. M. Ross et al., J. Phys. Conference Series 371, 012013 (2012).

STEM的不同探测器



- HAADF (高角边缘暗场)
 - 原子位置, 原子序数越大信号越强 (Z^4)
- LAADF (低角边缘暗场)
 - 原子位置和应变场
- ABF (边缘明场)
 - 原子位置, 原子序数越小信号越强
- EELS (电子能量损失谱)
 - 分辨原子种类

TEM和STEM中的原子列

TEM和STEM都需要俯视排列整齐的原子列（column）才能成像

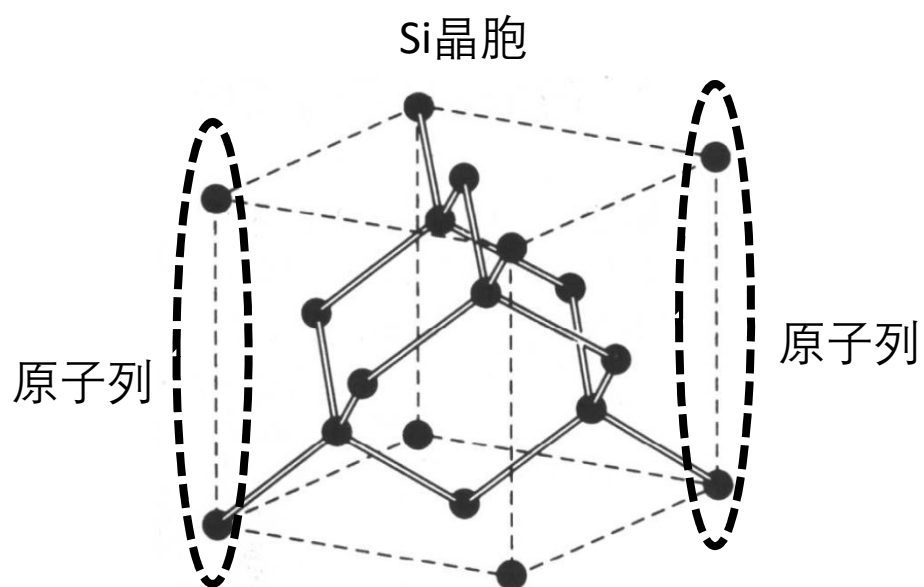
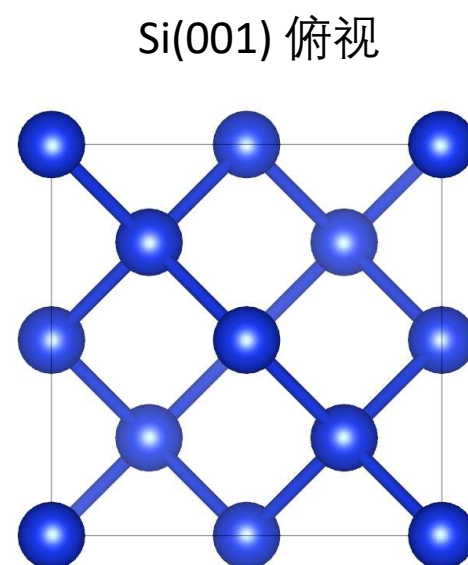


图 23 金刚石型晶体结构。图中显示了四面体键合的排列方式。



TEM和STEM中的原子列

如果斜着看就无法成像

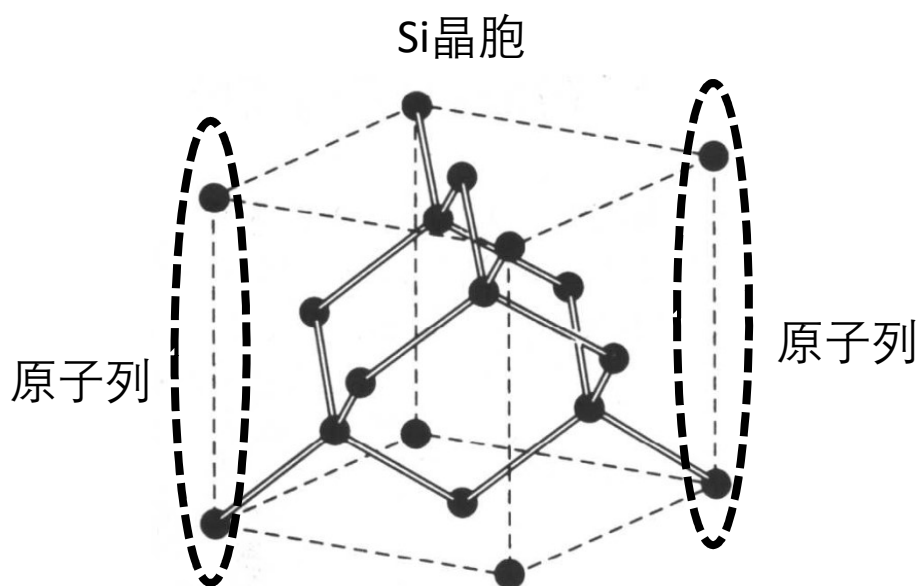
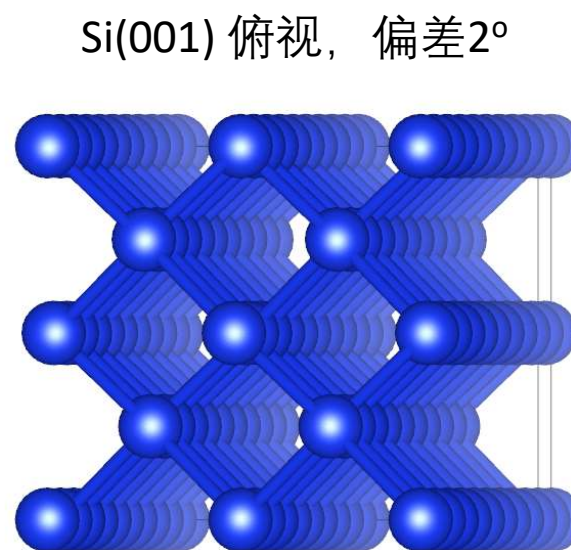


图 23 金刚石型晶体结构。图中显示了四面体键合的排列方式。



透射电子显微技术中, 将电子束调得和某晶向平行非常重要