

文章编号: 1672-8785(2012)05-0007-16

金属 / 碲镉汞接触研究的发展

王忆锋 刘黎明 孙祥乐 王丹琳

(昆明物理研究所, 云南昆明 650223)

摘要: 介绍了金属 / 碲镉汞 ($Hg_{1-x}Cd_xTe$, MCT) 接触研究的发展状况, 包括基本概念、生长结构、化学活性以及电学性能。金属 /MCT 接触有两类: 一类是电子 (欧姆) 接触, 另一类是整流 (Shottky) 接触。欧姆接触是 MCT 红外探测器的一个重要组成部分, 它决定了器件的性能和可靠性。欧姆接触的电阻小, 与 MCT 黏附性好, 并且在热循环条件下可保持性能稳定。由于需要具有较大功函数的接触金属, p 型 MCT 很难实现, 而 n 型 MCT 则可以用很多金属实现。

关键词: 金属 / 半导体接触; 金属 / 半导体界面; 金属 / 碲镉汞接触; 欧姆接触; 碲镉汞红外探测器

中图分类号: TN305 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.05.002

Research Progress of Metal/Mercury Cadmium Telluride Contacts

WANG Yi-feng, LIU Li-ming, SUN Xiang-le, WANG Dan-lin

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: The development status of metal/mercury cadmium telluride ($Hg_{1-x}Cd_xTe$, MCT) contacts including basic concepts, growth structure, chemical reactivity and electrical properties is presented. There are two types of metal/MCT contacts: electronic (ohm) type and rectifying (Shottky) type. Ohm contacts are the important parts of MCT infrared detectors. They can determine the performance and reliability of MCT devices. Ohm contacts have low resistance and good adhesion to MCT material. They can keep stable behavior against thermal cycling. Since the metal with a larger work function is needed, the contact is difficult to realize for p-type MCT. For n-type MCT, the contacts can be realized with a large variety of metals.

Key words: metal/semiconductor contact; metal/semiconductor interface; metal/ mercury cadmium telluride contact; ohm contact; mercury cadmium telluride infrared detector

0 引言

与偏置电压极性无关的低阻金属 / 半导体 (metal-semiconductor, MS) 接触几乎是每一个光电器件中不可缺少的部分^[1], 这一点对于碲镉汞 ($Hg_{1-x}Cd_xTe$, 以下简记为 MCT, 其中 x 为 Cd 的组分) 红外探测器来说也不例外。作为光电

器件, 入射到 MCT 探测器上的光子经过转换后生成的光电流必须通过某种媒介转移到外接的读出电路中, 这样才能完成后续的信号处理。这种媒介一般是由沉积金属薄膜构成的接触 (即金属电极)。接触有整流接触与欧姆接触之分。MCT 器件制备要求金属与半导体之间构成欧姆

收稿日期: 2012-02-09

作者简介: 王忆锋 (1963-), 男, 湖南零陵人, 工学士, 高级工程师, 主要从事器件仿真研究。

E-mail: wangyifeng63@sina.com

接触，即电阻较低（至少是与体电阻相比），黏附性好，性能稳定^[2-3]。本文从基本概念出发，介绍了金属/MCT 接触研究的发展状况。

1 金属/MCT 接触的一般性要求

把一块理想半导体一分为二后即可形成两个表面。如果表面最上面一层的原子仍然处在未被切分之前的位置上，那么这样的表面就被称为理想表面^[4]。在表面物理或半导体物理中，人们将几乎未吸附其他气体分子的表面称为清洁表面^[5]。英文文献中有“atomically clean^[6]（原子级清洁）”的说法，这一表述实际上包括了理想表面和清洁表面两层含义。

理想的金属/MCT 接触应该具有下列特点^[1]：

- (1) 假定金属和 MCT 在原子尺度上紧密接触，两者之间不存在任何类型的夹层（例如氧化物）；
- (2) 金属与 MCT 之间不存在互相扩散或混合；
- (3) 金属/MCT 界面上没有吸附的杂质或表面电荷；
- (4) MCT 产生的光生载流子（电子或空穴）可以无损失地流向金属；

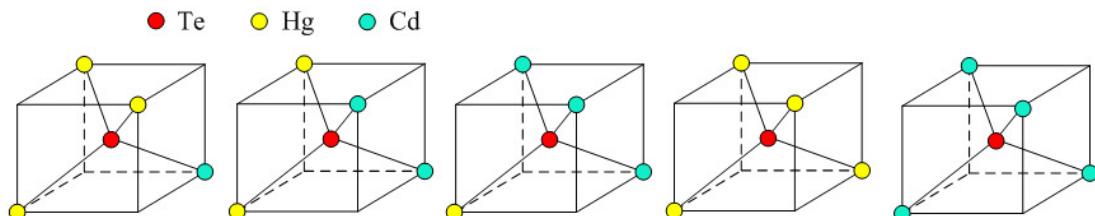


图 1 在 Te 位于体心的规定下，MCT 可能的原胞形式有五种

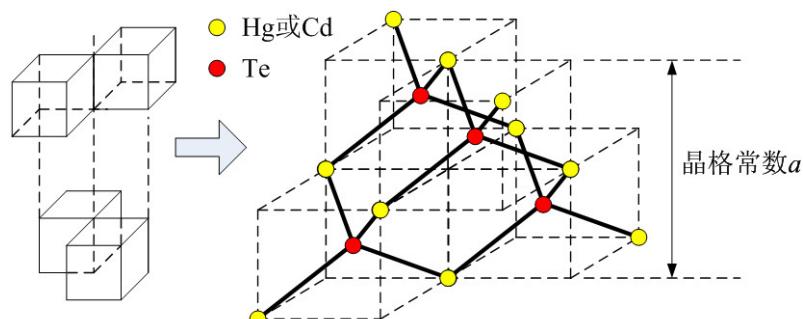


图 2 基于图 1 所示原胞构成的 MCT 闪锌矿晶格结构

(5) 金属与 MCT 之间的黏附性好，不会出现脱落等现象。

金属/MCT 接触研究的核心问题是怎样才能使光生载流子在从 MCT 输送到金属时不受阻碍或者尽量少受阻碍。所谓阻碍，从微观上说就是接触势垒，从宏观上看则是接触电阻。毫无疑问，对于 MCT 红外探测器来说，阻碍越小，金属/MCT 接触的质量就越好。

2 MS 接触中的 MCT 晶面选择

理想晶体是一种无限大的周期性重复结构。如果不考虑原子的影响，把晶体中的每个原子用处在该位置的几何点来代替，即可得到一个与晶体几何性质相同的点的集合，该集合被称为晶格。晶格中最小的周期性单元被称为原胞^[7]。图 1 所示为 MCT 五种可能的原胞^[8-9]，其中规定 Te 原子只能位于体心。这些原胞属于体心立方，即除顶角外在立方体中心还有一个原子。

MCT 属于闪锌矿晶体结构。图 2 所示为基于图 1 所示原胞构成的闪锌矿晶格结构。注意，这种结构基本上是缺四个顶角原子的体心立方结构^[10]。晶格的边长被称为晶格常数 a ^[1]。HgTe 的

晶格常数为 6.46 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 0.1 \text{ nm}$)，CdTe 的晶格常数为 6.48 \AA ，MCT 的晶格常数在 $6.46 \sim 6.48 \text{ \AA}$ 之间。原子尺度约为 0.2 nm [11]。

晶格常数 a 与 MCT 组分 x 之间的变化关系为 [6,8]

$$a(x) = \begin{cases} 6.461 + 0.020x \\ 6.4614 + 0.0084x + 0.0168x^2 - 0.0057x^3 \\ 6.4815x + 6.46152(1-x) \end{cases} \quad (1)$$

a 与温度 T 之间的变化关系为 [6]

$$a(T) = a_{300K} + B(T) \quad (2)$$

式中， a_{300K} 为室温下的晶格常数； $B(T)$ 为一

个调节系数，其值见表 1。另外还有

$$\begin{aligned} a(T) = & 6.4802 + 31.94 \times 10^{-6}T + 7.55 \times 10^{-9}T^2 \\ & + 9.25 \times 10^{-12}T^3 \end{aligned} \quad (3)$$

由于实际晶体并非无限大，它们最终会终止于某一表面。很多半导体器件的功能是在表面或者接近表面处实现的。我们可以用晶格来描述这些表面 [10]。表面区域的空间范围在原子尺度（约为 10 个或小于 10 个原子层）[4]。据此定义，如图 2 所示，因为一个 MCT 晶格有 5 层原子，所以 MCT 的表面区域的深度大体上在两个晶格左右。

表面或者通过晶体的平面被称为晶面（可以用密勒指数来标示）。晶体常常具有沿某些确定

表 1 式 (2) 中各种温度下的 $B(T)$ 值 [6]

T	100	200	300	400	500	600	700	800
$B(T)$	-0.007	-0.004	0.0	0.003	0.006	0.01	0.014	0.019

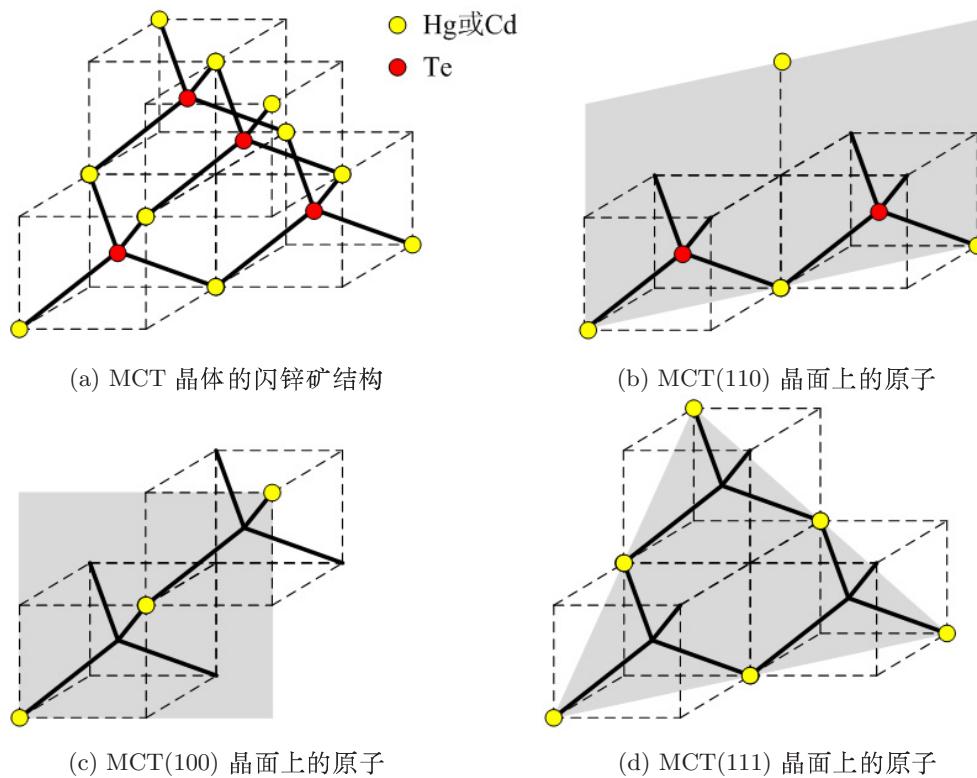


图 3 MCT 闪锌矿结构中的常见晶面指数

方位的晶面劈裂的性质，这样的晶面被称为解理面^[7]。MCT 常见的晶面指数是(100)^[12–14]、(110)^[14–19]和(111)^[12]等(见图3)。如图3(b)所示，在MCT(110)晶面上，有2个Te原子、4个Hg或Cd原子。此时，正负电荷相抵为零，具有电中性，即MCT(110)晶面是非极性面。由于这一原因，一般用(110)晶面代表闪锌矿晶体的解理面^[4]。尽管实际表面必然由几种晶面组成^[5]，但是大多数金属/MCT接触研究工作或模型是基于理想、清洁的MCT(110)晶面的^[20]。在MCT(110)晶面上，三种原子Hg、Cd、Te均会出现。若两个空余的顶角上还有一个或两个Hg或Cd原子，电中性则显然难以满足，由此也可以印证MCT的晶格结构应该如图2所示，即八个顶角中只有四个顶角被占据，另外四个顶角位置空缺；换言之，MCT的晶格结构是一种缺四个顶角原子的体心立方结构^[10]。教科书中给出的闪锌矿晶体结构一般画有八个顶角原子。

用于描述晶体特征的一个参数是原子表面密度，即每平方厘米面积上的原子个数，或个原子·cm⁻²(通常简写为cm⁻²)。一般而言，不同晶面的密度是不同的。通过把晶格原子数与表面积相除，可以得到面密度^[10]。对于图3(b)所

示的MCT(110)晶面，两个顶角原子为该晶面贡献半个等效原子；上下两个面心原子为该晶面贡献一个等效原子；中心的两个原子被完全包围，由于没有其他等效平面分割，因此它们被该晶面完全占有，故MCT(110)晶面共包含3.5个原子。取晶格常数 $a = 6.47 \text{ \AA}$ ，则有

$$\begin{aligned} \text{面密度} &= \frac{3.5 \text{ 个原子}}{a \cdot \sqrt{2}a} = \frac{3.5}{(6.47 \times 10^{-8})^2 \sqrt{2}} \\ &= 5.9121 \times 10^{14} (\text{个原子}) \cdot \text{cm}^{-2} \end{aligned}$$

若认为MCT(110)晶面顶角共有四个原子，则它们为该晶面贡献一个等效原子，相应地

$$\begin{aligned} \text{面密度} &= \frac{4 \text{ 个原子}}{a \cdot \sqrt{2}a} = \frac{4}{(6.47 \times 10^{-8})^2 \sqrt{2}} \\ &= 6.7567 \times 10^{14} (\text{个原子}) \cdot \text{cm}^{-2} \end{aligned}$$

这是文献[21,22]给出的计算结果。但是这一结果所对应的MCT(110)晶面结构可能难以满足电中性。

面心立方结构在每个面上都有一个额外的原子^[10]。许多金属既可以是体心立方结构，也可以是面心立方结构^[7]。表2给出了面心立方结构面密度的几个算例。

表2 面心立方结构的若干晶面的面密度($1 \text{ ML}=6.76 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)

晶格常数	(100) 晶面	(110) 晶面	(111) 晶面
$4.75 \text{ \AA}^{[10]}$	$8.8643 \times 10^{14} \text{ }^{[10]}$	$6.2680 \times 10^{14} \text{ }^{[10]}$	5.1256×10^{14}
$4.05 \text{ \AA}^{[23]} (\text{Al})$	$1.2193 \times 10^{15} = 1.80 \text{ ML}$	$8.6219 \times 10^{14} = 1.27 \text{ ML}$	$7.0505 \times 10^{14} = 1.04 \text{ ML}$

单层(Monolayer, ML)^[2,6,16,24–27]和亚单层(Submonolayer)^[16,24]是金属/MCT接触文献中经常出现的一个术语。关于亚单层，有0.2ML、0.5ML和0.7ML等。文献[2]指出，1ML的原子密度在 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 量级， 10^{-4} ML 量级的界面电荷密度也会产生明显影响。

文献中常以ML为单位来描述沉积的金属量。文献[22]写道：“The amount of metal deposited is given in units of a monolayer (ML) which we define to be the surface density of atoms on the MCT

(110) face: $1\text{ML} = 6.76 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ which corresponds to 1.15 \AA of metallic Ag or 1.12 \AA of metallic Al.”文献[21]又进一步指出：“For MCT, $1\text{ML} = 6.76 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ within 1% over the full range of compositions ($x = 0 \sim 1$), which corresponds to 1.02 \AA of metallic Pt and 0.80 \AA of metallic Cu.”一方面，在这种表述里，ML的量纲与 $\text{\AA}(\text{nm})$ 之间的对应性令人费解；另一方面也不容易重新算出同样的结果(见表2)。本段所引原文中的 \AA 或可疑为ML之误。

3 金属 /MCT 接触中的态密度

在平衡条件下, 一个能量为 E 的量子态被一个电子占据的概率为

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

式(4)被称为费米分布函数。其中, E_F 为费米能级, 它是一个可以计算的参量^[1]; k_B 为玻耳兹曼常数; T 为热力学温度。

理想半导体是一种没有杂质的纯净材料, 又被称为本征半导体。求解薛定谔方程后, 可得到本征半导体的能带结构(见图 4(a))。其中, 导带 E_c 与价带 E_v 之间的距离被称为带隙 E_g ($E_g = E_c - E_v$); 带隙中间的虚线表示本征费米能级 E_i ($E_i = E_F$), E_i 可作为一个直观的参

考能级用来区分带隙的上半部和下半部^[1]。本征半导体的费米能级 E_F 位于带隙正中, n型半导体的 E_F 偏向导带, p型半导体的 E_F 偏向价带^[28]。当掺杂浓度很高时, E_F 将会很靠近导带或价带^[28]; 在重掺杂情况下, E_F 可以进入导带或价带^[29]。表 3 给出了半导体掺杂浓度的一种划分方法^[11]。其中, 上标“-”表示轻掺杂, 上标“+”表示重掺杂; N_a 为受主浓度, N_d 为施主浓度。从图 4 中可以看出, 费米能级是可移动的。金属 / 半导体接触研究中所关注的是另外一种相反的情况, 即在某些外来因素的作用下, 费米能级犹如被钉子扎在带隙中的某处而动弹不得, 这就是所谓的费米能级钉扎效应^[30]。

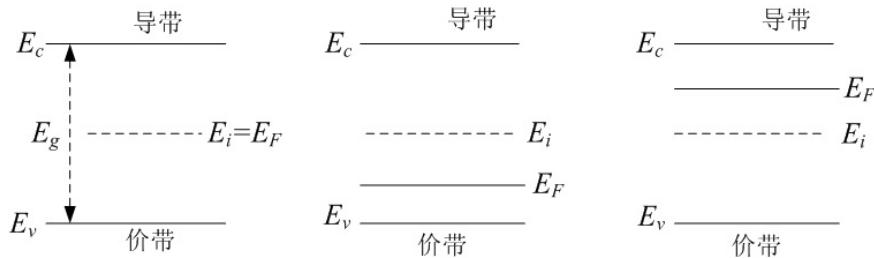


图 4 半导体中的费米能级 E_F 具有可移动性

表 3 半导体掺杂浓度的划分^[11]

n ⁻⁻ 或 p ⁻⁻	N_d 或 $N_a < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
n ⁻ 或 p ⁻	$10^{14} \text{ cm}^{-3} < N_d$ 或 $N_a < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
n 或 p	$10^{16} \text{ cm}^{-3} < N_d$ 或 $N_a < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
n ⁺ 或 p ⁺	$10^{18} \text{ cm}^{-3} < N_d$ 或 $N_a < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
n ⁺⁺ 或 p ⁺⁺	N_d 或 $N_a < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

在理想情况下对晶体表面求解薛定谔方程。结果表明, 电子被局限在表面附近, 这种电子状态被称为表面态, 对应的能级被称为表面能级。每个表面原子对应于带隙中的一个表面能级^[31]。从晶体结构上来看, 由于晶格在表面终止, MCT 表面上的每一个原子都有一个被称为悬挂键的未饱和键, 对应的电子状态就是表面态。由上述计算可知, MCT 原子面密度在 10^{14} cm^{-2} 量级左右, 故悬挂键面密度(即表面态密度)也应该在 10^{14} cm^{-2} 量级左右。表面态能

量经常与价带或导带重叠, 因此可以具有施主或受主的性质^[2]。

金属 /MCT 接触是两种不同晶体材料表面的紧贴, 其接触面被称为界面。如图 5 所示, 假如外来金属原子与第一层 (110) 晶面接触后静止不动, 那么接触主要产生化学反应; 事实上不仅如此, 一方面, 金属原子会向内扩散进入到 MCT(110) 晶面下的若干个原子层, 显然这种扩散类似于用金属原子对 MCT 进行非本征掺杂^[9]; 同时, 组成 MCT 的三种原子也会向外扩散到沉积的金属层中, 最终在金属表面下形成一个中间层或夹层; 另外, 由于 MCT 表面的原子被消耗, 金属 /MCT 界面会向 MCT 体内移动一小段距离。

如图 5 所示, 界面会在带隙中引入能量状态, 这些能量状态被称为界面态。界面态可以分为施主型和受主型两种^[31]: 带隙的下半部分表

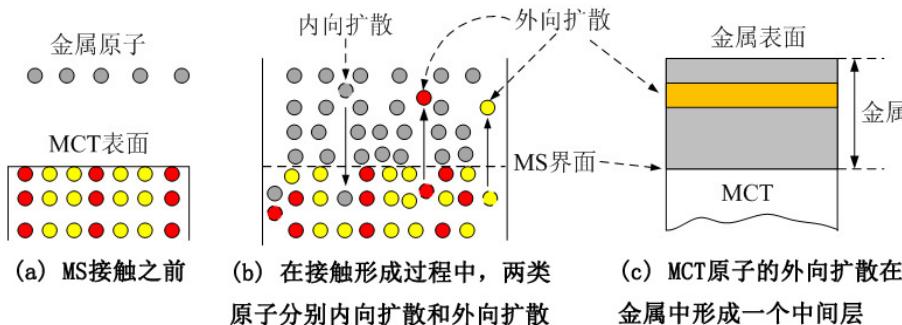


图5 金属 /MCT 接触的形成过程

现为施主型；上半部分表现为受主型^[10]。

在金属 /MCT 接触形成过程中，可以简单地认为将会有以下四种情况：

- (1) MCT 表面的悬挂键有一部分将被外来原子饱和，使表面态密度降低；
- (2) MCT 表面消失，出现金属 /MCT 界面；
- (3) 金属 /MCT 界面产生界面态；
- (4) 在带隙中既有表面态，也有界面态。

文献[10]指出，在金属 / 半导体界面上，半导体呈现表面态分布^[10]。事实上，从带隙的角度去看，其中不仅有表面态和界面态，还有杂质态和缺陷态等。要将它们区别开来可能是很困难的。因此，我们不妨认为态密度是一个包括表面态和界面态等各种成分在内的一个总量。当带隙中某一特定能量处存在较高的态密度时，费米能级将被固定，即出现费米能级钉扎效应^[30]。该效应对金属 /MCT 接触具有重要影响。

4 关于金属和半导体的功函数

费米分布函数可以等效地应用于所有材料，如绝缘体、半导体和金属^[1]。在平衡条件下，一组紧密接触的材料（这正是 MS 接触的情况）中的费米能级必定是一致的^[1]，故可将费米能级 E_F 作为比较的起点。此外还需要选取一个可共用的参量作为比较的终点。我们注意到真空能级 E_0 就是这样一个合适的参量。电子跑到材料体外进入真空中所必须具有的最低能量被称为真空能级，这对于所有的材料都应该是相同的^[30]。将真空能级与费米能级之差定义为功函数，即

$$\Phi = E_0 - E_F \quad (5)$$

根据式(5)，金属的功函数可以为

$$\Phi_m = E_0 - E_{Fm} \quad (6)$$

式中， E_{Fm} 为金属的费米能级。对于一定的金属来说，其功函数 Φ_m 是一个不变的基本参数^[1]。同时随着表面状态等因素的不同，金属的 Φ_m 值变化范围很大^[5]。用不同测试方法获得的 Φ_m 值有相当大的发散性。例如，由于 Al 是一种活泼的材料，不易获得清洁的表面，Al 的 Φ_m 值在 2.98 ~ 4.36 eV 之间，可见 Φ_m 值的分散程度。表 4 列出了若干金属元素的功函数 Φ_m 。

功函数不同的两种金属在接触时会由于接触电势差而在界面上出现一个电荷偶层。但这个空间电荷层极薄，每边只有约一个原子层厚，远小于电子的扩散长度，因而对载流子没有阻挡作用^[32]。利用这一点可以将两种金属组合起来构成复合电极，比如 Ag/Yb^[33]、Al/Yb^[18]、In/Yb^[34] 和 Au/Sn^[35] 等。复合电极还可以是 In/HgTe 和 Sn/HgTe 等^[36]。

表 4 若干金属元素的功函数 Φ_m ^[5]

金属元素	平均值 Φ_m /eV	分散范围 /eV
铝 (Al)	4.20	2.98 ~ 4.36
银 (Ag)	4.28	3.09 ~ 4.81
钼 (Mo)	4.28	4.08 ~ 4.48
钛 (Ti)	4.33 ^[10]	
铬 (Cr)	4.5 ^[10]	
金 (Au)	4.58	4.0 ~ 5.2
钨 (W)	4.63	4.25 ~ 5.01
镍 (Ni)	4.84	3.67 ~ 5.24
钯 (Pd)	5.12 ^[10]	
铂 (Pt)	5.48	4.09 ~ 6.35

如图 6 所示, 半导体的功函数可以写为

$$\Phi_s = \chi + (E_c - E_F) \quad (7)$$

式中, χ 为电子亲和势, 它是将导带底的电子带到真空中所需要的能量^[5], 并有 $\chi \equiv (E_0 - E_c)$ ^[1]。这里的前提是满足平能带或零电场条件。电子亲和势 χ 因材料的种类而异, 决定于材料本身的性质, 与其他外界因素无关。对于一定的半导体材料来说, χ 是一个恒定的基本参数^[1]。

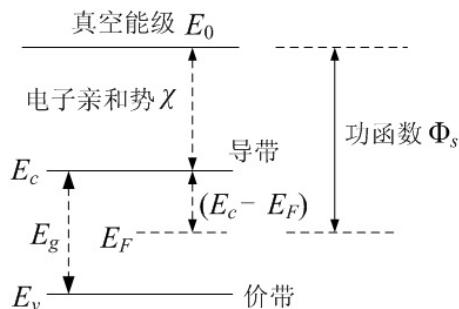


图 6 半导体功函数 Φ_s 与能带结构的相对位置关系

在金属及半导体材料中, 电子的能量状态不同, 电子从能量高的材料流向能量低的材料。两者接触时, 电子的流向则取决于 Φ_m 和 Φ_s 的相对大小, 并且是从功函数大的材料流向功函数小的材料^[31]。若形成的 MS 接触呈现单向导电性(或称为整流特性), 则称之为整流接触(或者称为肖特基接触)^[12,37~46], 反之则称之为欧姆接触^[18,35~36,38~39,41,46~56]。经过分析可以得到理想的 MS 接触的电学特性(见表 5)^[1]。原则上, n 型半导体的欧姆接触没有什么问题^[2], 因为根据理想模型, 所需要的金属功函数 Φ_m 应小于半导体的电子亲和势 χ , 有很多金属可以实现这一点。最常用的金属是功函数较低的 In^[2]。相比之下, 实现 p 型半导体的欧姆接触则要困难得多, 因为需要具有较大功函数的金属^[2]。

表 5 理想情况下 MS 接触的电学特性^[1]

n 型半导体	p 型半导体
$\Phi_m > \Phi_s$	整流
$\Phi_m < \Phi_s$	欧姆

不难看出, 由于金属功函数 Φ_m 、半导体亲和势 χ 和导带底能级 E_c 均为常数, 在决定 Φ_m 和 Φ_s 相对大小的参量中, 仅剩下费米能级 E_F 是可以调节的; 另外, 钉扎效应又使得费米能级不可调节, 两者是矛盾的, 这就是针对金半接触要解决的一个问题。

5 关于 MS 接触势垒

不同的材料具有不同的势(能)场。从势场的角度去看, 两种不同材料接触时, 在它们的接触界面处将会形成一个势场台阶, 称之为接触势垒。在理想情况下, MS 接触势垒(或称肖特基势垒)的高度为^[2~3]

$$\Phi_b = \Phi_m - \chi \quad (\text{n 型半导体}) \quad (8)$$

$$\Phi_b = \Phi_m - (\chi + E_g) \quad (\text{p 型半导体}) \quad (9)$$

这只是最简单的模型。文献[57]介绍了金属/MCT 体系的热力学性质。文献[40]介绍了有关接触势垒形成的各种机理。实际上, 有数种模型可用于描述接触势垒的形成, 但是这些模型有些相互矛盾, 共识甚少^[2]。

如果接触势垒较低, 只要金属与半导体良好浸润、紧密接触, 也能形成欧姆接触, 此类接触属于非合金接触^[36,39,49~50]。

从表面上来看, 在式(8)和式(9)定义的模型中, 接触势垒高度 Φ_b 与费米能级无关, 只与 Φ_m 有关; 但如果往前追溯到式(6), 从理论上讲 Φ_b 还是与费米能级有关的。另一方面, 钉扎效应出现以后, 费米能级被固定, 于是 Φ_b 变得与 Φ_m 无关, 也与费米能级无关, 这一点反映在实验上就是 Φ_b 通常仅随着金属电极的不同而发生轻微的变化, 因此不能根据已有的 Φ_m 和 χ 来预测 Φ_b , 而必须通过测量来确定某一 MS 体系及相应工艺步骤下的 Φ_b ^[1]。所用工艺的差异会直接影响 Φ_b 的测量结果^[2]。文献[12]报道, (Ag, Au, Cu, Sb)/MCT($x = 0.3$)(111) 晶面接触的 $\Phi_b = 0.74 \sim 0.79$ eV, (Pd, Pt)/MCT($x = 0.3$)(111) 晶面接触的 $\Phi_b = 0.69 \pm 0.01$ eV; Pt/MCT($x = 0.6 \sim 0.8$)(100) 晶面接触的 $\Phi_b = 0.70 \pm 0.01$ eV。从态密度的角度来看, 由于表面态密度无法预知, 接触势垒高度 Φ_b 是一个经验值^[10]。

MS 界面态源于金属与半导体之间的直接反应，有关模型可以分为两类：(1) 金属诱导带隙态 (Metal-induced Gap States, MIGS)^[40]；(2) 统一缺陷模型 (Unified Defect Model, UDM)^[44]。反应相及混合相的存在使情况变得更为复杂，可能要借助一种有效功函数模型来加以理解^[45]。文献[51]基于 MIGS 概念提出了金属/MCT 界面的费米能级钉扎模型。在 MIGS 模型中，钉扎位置是基于 CdTe 和 HgTe 的电中性位置来进行计算的^[40]，而且它在这两个限制范围内呈线性变化。文献[46]基于 UDM 方法提出了金属/MCT 界面的费米能级钉扎模型。基于缺陷的模拟利用了已有的理论研究结果^[58-59]，它是将缺陷态和杂质态能级的移动作为组分 x 的函数来计算的。这些模型预测，当组分值 $x < 0.4 \sim 0.5$ 时，钉扎位置处在导带中，这意味着低于此限的金属/n 型 MCT 具有欧姆接触特征。文献[60]提出了一种简单模型，其中将费米能级的钉扎位置作为组分 x 的函数；在化学刻蚀的 MCT 表面上制备的各种金属的接触势垒高度与该模型的结果吻合得较好。

文献[41]介绍了一种通过调控界面态密度和界面态电荷数来控制 MS 界面接触势垒高度的方法。利用氢化改变表面态密度可以控制界面态密度。当界面态密度被完全氢化后，势垒高度 Φ_b 即可简单地按照式(8)来确定。对于零界面态的情况，如果选择某种满足 $\Phi_m < \chi$ 的金属，即可获得一个具有零势垒高度的欧姆接触。

若界面态密度不能得到有效调控(即费米能级的钉扎效应不能消除)，则接触势垒高度 Φ_b 是固定的。在 Φ_b 无法改变的情况下，还有一种办法就是减小接触势垒厚度。如果厚度足够窄，那么即使光生载流子的能量小于 Φ_b ，它也可能隧穿而过；如果势垒并不薄，但是在耗尽区中有许多缺陷，那么电子也可以通过缺陷辅助的隧穿效应从半导体输运到金属。势垒减薄可通过重掺杂来实现。在一阶近似下，掺杂浓度的增加不会影响平衡条件下的接触势垒的高度^[1]，但是会使其厚度变窄。当掺杂浓度超过约 10^{17} cm^{-3}

时，在较薄的势垒上部会出现明显的隧穿。当掺杂浓度超过约 10^{19} cm^{-3} 时，整个势垒会变得非常窄，甚至连低能量的多数载流子也能轻易地在半导体与金属之间通过隧穿过程得到转移^[1]。换言之，当在重掺杂的半导体上形成接触时，尽管势垒仍然存在，但对于载流子来说已经形同虚设、变得“透明”^[1]，因而会使 MS 接触呈现为欧姆接触。还有一种表述是，重掺杂实现简并^[1]。简并可使禁带变窄、实际势垒降低，从而形成近似的欧姆接触^[5]。

6 关于 MS 接触电阻

任何两种材料的小面积接触都会在接触处产生扩展电阻，尤其是对于 MS 接触，这个扩展电阻会很大。因接触而产生的高电阻被称为接触电阻^[32]。金属的电阻率约为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ；半导体的电阻率约为 $10^{-3} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[29]。从直观上讲，MS 接触的电阻率应该尽量向金属靠拢，这样才能让信号电流以尽可能低的损耗传输到金属。如何实现接触电阻小、轮廓清晰度高、表面光滑、边缘良好以及稳定可靠，是 MS 欧姆接触研究中的主要问题。

比接触电阻率 ρ_c 是用于描述 MS 欧姆接触质量的一个重要参数^[61]，其定义为零偏压时电流密度 J 对电压 V 求导的倒数，即

$$\rho_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)^{-1} \Big|_{V=0} (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (10)$$

除了 ρ_c 之外，还可以用面电阻的大小来描述欧姆接触的电学性能^[47,62]。

对于薄膜材料的 ρ_c 测量，传输线模型方法是常用的一种方法^[46-47]。基于不同模型的测量方法，即使对于同样材料的结构，测量结果可能也有差异。文献[36]利用传输线模型测量了 HgTe/MCT($x = 0.4$) 的 ρ_c 值；In/HgTe/MCT($x = 0.4$) 和 Sn/HgTe/MCT($x = 0.4$) 结构体系具有最低的 ρ_c 值 ($1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$)，而在由其他金属(Ag, Al, Au, Cr, Cu, Ni, Pt, Ti) 构成的接触中， ρ_c 值与 HgTe/MCT($x = 0.4$) 的界面反应特性无关。

不管 MCT 是 p 型还是 n 型材料，其接触电阻均会受到表面态的强烈影响^[37-38,56]。为了使接触电阻降至最小，一般需要对器件结构进行退

火或者加热^[1]。HgTe 接触的 ρ_c 值较低^[63]。文献[39]报道, HgTe/p 型 MCT 接触经过 140~150 ℃退火后可获得欧姆接触; 在 150 ℃下退火, 则有 $\rho_c < 0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。接触前不使 MCT 表面氧化的表面处理可以产生最小的接触电阻。

文献[48]介绍了利用有机材料在 p 型和 n 型 MCT 上形成的接触, 其中在 p 型 MCT 上形成的接触接近于欧姆接触, 而在 n 型 MCT 上形成的接触则具有更多的整流特征。所用接触材料为聚乙烯硫代二氧化物 / 聚苯乙烯磺化物(3,4-polyethylenedioxythiophene : polystyrenesulfonate, PEDOT : PSS)。PEDOT : PSS 通过旋转镀膜被沉积到 MCT 上, 然后通过一种金属掩膜成型; 在 40 K 时, $\rho_c = 3.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

文献[49-50]作者在 MCT($x = 0.4 \sim 0.6$)上制备了非合金 HgTe 欧姆接触, 他们用有机金属外延制备了厚度在 0.1~5 μm 之间的 HgTe 层。根据原位退火条件, HgTe/MCT 或者是突变结, 或者是缓变结。他们利用卢瑟福背散射谱方法测量了层厚及互扩散范围。结果表明, 为了实现 $\rho_c \approx 5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的最小值, 应采用突变结构而不应采用渐变结构。为了使 ρ_c 明显降低, HgTe 需要有一个临界厚度(不小于 0.2 μm)。对于(Ti,In,Au)/HgTe/MCT 接触, Ti 结构的 ρ_c 值最低, 黏附性最好; 这两点性质均可归于 Ti 与 HgTe 之间的强烈界面反应。

7 关于金属/MCT 界面性质的研究

在金属/MCT 接触的形成过程中, 金属原子与 MCT 原子的相互扩散与混合, 一方面可以减小 MS 界面的接触势垒高度, 有助于实现欧姆接触; 另一方面也可能会引起接触性能衰退, 表面电离以及热稳定性变差^[64]。文献[14]比较了在真空劈裂的 MCT(110)面和化学刻蚀的 MCT(100)面上制备的金属/MCT 接触的界面稳定性。文献[24]报道, 在超高真空($< 1 \times 10^{-10}$ Torr)及 170 K 温度下蒸发制备 Ag/MCT 和 Al/MCT 接触, 可以极大降低金属与 MCT 之间的相互混合; 对于 Ag/MCT 界面, 甚至检测不到相互混合的出

现。当温度上升至室温时, Ag/MCT 界面会变得不稳定, 而 Al/MCT 的界面形貌则保持不变。

一般而言, 根据沉积材料与衬底之间的晶格匹配情况, 外延生长可以分为三种模式^[4]:

(1) 若晶格匹配, 则为逐层生长的二维平面模式;

(2) 若晶格失配, 则为三维小岛或集簇结构的生长模式;

(3) 若晶格失配在 5~10% 之间, 则首先是二维平面生长, 当形成一个或几个单层后, 后续层的生长变得不稳定而会形成三维小岛结构。

金属膜在半导体表面的生长通常为小岛生长模式, 而且刚开始形成的小岛呈现绝缘体性质, 只有在过了某个临界尺寸后才向金属性质过渡^[65]。

MCT 可以被视为离子晶体(或者说离子结合成分较大)^[7]。阴离子 Te 与阳离子 Hg 和 Cd 构成两个离子键即 Hg-Te 和 Cd-Te。Hg-Te 键的形成焓约为 -7.6 eV^[13], 其稳定性要比 Cd-Te 键弱得多^[21]。一旦金属原子沉积上去, Hg 即容易从表面逸出^[13](事实上对于金属/MCT 接触, 经常可以观察到 Hg 在表面被迅速耗尽^[6]), 金属原子与剩下的 Te 会形成金属-Te 键。故人们在分析讨论中一般略去 Cd-Te 键, 而主要考虑 Hg-Te 键的影响。

金属原子与 MCT 原子的相互扩散与混合将会导致另一种现象, 即它们之间相互作用, 发生化学反应。通过对金属-Te 键和 Hg-Te 键的稳定性进行比较, 可以将金属/MCT 界面大致划分为强反应(Ti, Al)^[22]、中等反应(Ag, Cu)^[66]、有反应(Pt, Pd)和无反应(Au, Sb)等四类^[6,12]; 事实上, 文献中的这种分类也并不一致, 例如文献[21]将 Pd-Te 归为 moderate 一类; 将(Ag, Cu)归为 relatively 或者 moderately unreactive metals 一类。文献[25]将 Al 归为 reactive 一类; 将 Ti 归为 ultrareactive 一类。反应活性越强, 稳定性越低^[67]。MCT 与金属层之间相互作用的强弱可以被视为表面稳定性的反映^[67]。

对于有反应的金属层来说, 当沉积了几个 ML 的金属后, Hg 的逸出基本上将会停止。因为界面反应生成物将会阻止金属原子进入 MCT, 所

以也就停止了与 MCT 之间的进一步反应^[21]。相比之下,对于反应活性较低的金属(例如 Ag 和 Cu)来说,其界面区域的化学俘获^[68]要弱很多,这可以使金属原子更深地进入 MCT 体内,不断地将 Hg 从 MCT 中驱赶出来。Cu 的扩散深度在 20 Å 左右,Ag 的扩散深度在 200 Å 左右^[21]。

金属层原子向内扩散进入 MCT 的深度依赖于反应活性,同时扩散深度并不会必然地随着金属反应活性的降低而单调地增加^[21]。金属/MCT 接触中存在着两种相互竞争的机制:一种是 Hg 空位的形成机制,它使得金属原子通过 Hg 空位向内扩散;另一种是金属/MCT 反应产物构成的界面区域衍生的化学俘获机制,该机制可阻止金属原子向内扩散。两者的影响随着金属反应活性的增加而上升,所以金属原子的向内扩散与反应活性之间呈现非单调变化是可以想象到的。文献[21]指出“金属原子向内扩散进入 MCT 的问题并未得到很好的理解”,这一判断在今天是否成立,文献中似未见到明确的表述。

7.1 Au/MCT 界面

文献[19]报道,在 p 型 MCT($x = 0.28$)(110) 晶面上蒸发 Au(金) 层时,会出现显著的 Te 外向扩散;清洁表面的阳离子与阴离子之比即 $[(\text{Hg}+\text{Cd})/\text{Te}] = 1$,当 Au 层的厚度分别为 30 Å 和 100 Å 时,相应的比值降至 0.2 和 0.03。Au/真空劈裂 MCT(110) 接触的界面只有少许反应,而 Au/化学刻蚀 MCT(100) 接触的界面反应较强,Hg 在界面区域快速损失^[14]。Au/MCT 界面 Hg 受耗尽程度的影响并不明显^[20]。当 Au 层较薄时,可以观察到有些 Hg 损失。Te 向外扩散进入 Au 层,即使溅射沉积约 100 Å 的较厚 Au 层,仍可检测到较强的 Te 信号。电学特性被 Au 的向内扩散所主导,这种向内扩散将接触下面的 MCT 的界面区域掺杂为 p 型^[6]。

与阳极氧化物一起溅射到 MCT 上的 Au 会使氧化物减少,并且将 Te 吸取到 Au 层。AuTe₂ 的稳定性要弱于 HgTe^[69]。另外,沉积在 Hg/富 Te 表面上的 Au 会聚集成簇。在这一区域,Hg 释

放的速率要高于 Au 到来的速率,使得 Hg/Te 层的整体厚度减小。在接近表面的区域,Cd 的缺乏似乎削弱了 Hg 的键合强度,使得 Au 沉积后 Hg 被迅速从晶格中驱离了。文献[53]研究了 Au/p 型 MCT 欧姆接触的氧化物界面层。Au/p 型 MCT 接触经过退火可以变为欧姆接触^[39,54]。文献[14]介绍了一个经过化学刻蚀后的表面结构模型。

7.2 In/MCT 界面

人们发现在 MCT(110) 晶面上,只要沉积 0.3 ML 的 In(铟) 层,即可将 MCT 表面 10 Å 范围内的所有 Hg 几乎全部耗尽。随着 In 层厚度的增加,Te 向外扩散进入 In 层,并在 In 层表面下浮动。电学性质受向内扩散进入接近 MCT 表面区域的 In 所主导,它使 MCT 掺杂为 n 型。In 沉积在氧化层上的情况与 Au 类似,即沉积层会减小表面氧化层的厚度。In 层倾向于以逐层方式生长,当厚度较薄时表现为绝缘性质。当厚度较大时变为金属。从氧化层中跑出来的 Te 向外扩散进入 In 层,并且在 In 层中均匀分布。

当 In 沉积在用化学方法处理过的 MCT 上时,MCT 表面有显著的 Hg 损失,表面氧化层的厚度降低。另外,Te 也会向外扩散到 In 层,并在 In 层表面下浮动。在这种情况下,In 呈现为逐层生长的方式;与此形成对照的是,在相同的表面上 Au 可呈现为三维小岛。

In/n 型 MCT($x = 0.3 \sim 0.68$) 呈现出欧姆接触特征^[20,55],这可以归于作为替位施主的 In 快速向内扩散在接触下形成了一个 n⁺ 区。In 的向内扩散使面电阻降低了^[62]。 ρ_c 值在 $2.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2 (x = 0.68) \sim 2.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2 (x = 0.3)$ 之间,该值随 MCT 的面电阻率变化。对于 n 型 MCT($x \geq 0.5$),利用 In/HgTe 合金可以形成欧姆接触。

7.3 Ag/MCT 界面

文献[17]报道了在室温超高真空环境中,对 Ag/MCT 界面进行 X 光电子发射谱研究的结果。他们观察到 Ag(银) 在 MCT(110) 晶面上迅速向内扩散进入 MCT 体内约 $10^2 \sim 10^3$ Å 的深度。当 Ag 层较薄时,该过程开始时是 Ag 通过间隙晶格位穿越表面扩散,能带向上弯曲约 0.05 ~ 0.1

eV；当 Ag 层较厚时，Hg 被 Ag 原子替位。其中没有显著的化学反应。文献 [25] 介绍了利用 1.0 ML 的金属中间层来控制这种向内扩散的尝试。他们分别使用了 Sb、Al 和 Ti 三种金属，并发现 Sb 是减小 Ag 向内扩散的最好方法，因为它使表面“部分钝化”^[6]。通过在经化学刻蚀的 MCT($x = 0.6 \sim 0.7$) 表面上沉积 Ag 可以制备势垒高度约为 0.74 eV 的整流接触^[20]。沉积 Ag 后，半导体表面费米能级的移动非常小^[22]。

7.4 Cu/MCT 界面

Cu/MCT 界面具有紊乱特征，Cd 和 Te 会向外扩散进入 Cu(铜) 层^[70]。但是对 Cu 与原子级清洁的 MCT 表面之间相互作用所做的类似研究^[67]，却没有发现 Cd 向外扩散到 Cu 层，只是 Te 有向外扩散现象，另外在 MCT 表面区域有 Hg 耗尽。Cu 在经过刻蚀的 MCT 表面上构成肖特基二极管，从 IV 特征曲线中测出其势垒高度约为 0.74 ~ 0.79 eV。这种电学性质被认为是由于 Cu 掺杂使 MCT 变为 p 型所致。

7.5 Sb/MCT 界面

Sb 在 MCT(110) 晶面会形成无反应界面，但没有观察到来自 MCT 的向外扩散^[6]。在 Ag/MCT 体系中，可用 Sb 作中间层来降低相互之间的混合量。曾有人尝试使用反应中间层 (Al 和 Ti) 将 Sb 向内扩散进入表面区域，但是没有成功。由于 Sb 可以作为 p 型杂质，这种工艺可以用来在 p 型 MCT 材料上形成可控的 p+ 欧姆接触。但是人们观察到 0.2 ML 的 Ti 使 MCT 表面变得严重紊乱，Sb 扩散进入到了接近表面的区域，使费米能级恢复到了与 p 型掺杂一致的位置。整流接触的势垒高度约为 0.74 eV^[12]。

Sb/MCT 接触可以形成突变、均匀同时界面满足化学计量比的 Sb 层，而且它对解理过程引入的能带弯曲没有影响^[71]。满足化学计量比的整流接触势垒高度约为 0.74 eV。在 Sb/MCT 体系中引入 0.1 nm 和 0.5 nm 的 Al 后，Sb 沉积的均匀性会变弱同时扩散进入 MCT，而且这种扩散足以使由 Al 向内扩散引起的能带弯曲逆转。

0.5 nm 的 Al 层还会形成 AlSb。

7.6 Cr/MCT 界面

对于 Cr/MCT 界面，Cr 沉积后，伴随 MCT 表面 Hg 快速耗尽的是强烈的 Te-Cr 互扩散。处在解理状态的样品在接近表面附近区域呈现强反型，这种情况在 Hg-Cr 交换反应期间保持不变。表面 Hg/Cd 和 Hg/Te 束流的急剧变化不会影响费米能级的钉扎位置。文献 [13] 利用 X 光电子发射谱测量研究了在化学刻蚀的 MCT($x = 0.226$)(110) 晶面上沉积 Cr 后形成的界面性质。以片状模式生长的 Cr 的逃逸深度约为 21 Å。另外还表明沉积 Cr 如同对 MCT 作化学钝化，在劈裂的 MCT(110) 界面上没有 Te 的向外扩散以及 Hg 损失。文献 [13] 报道，基于形成焓的预测值以及 HgTe 的已知焓值判断，Cr 与 Te 之间可能存在某种反应；但是这些值是基于体材料导出的，而不是表面值的真实反映；此外，Cr/MCT 界面的惰性相对较大。这一假设与 Cr 使化学刻蚀的 MCT 表面钝化、阻止 Hg 损失的概念是一致的。文献 [72] 介绍了利用同步辐射光发射研究真空劈裂的 Cr/p 型 MCT($x = 0.22$)(110) 界面性质的结果。

7.7 Al/MCT 界面

从热力学的观点来看，Al 和阴离子 Te 有强烈反应，并会形成金属碲化物^[20]。研究人员在 Al/MCT 界面发现有一个 Al₂Te₃ 层，而且在 Al 层中 Te 是以反应物的形式存在的。在室温下沉积 0.5 ML 的 Al 层以及在 100 K 的温度下沉积 0.7 ML 的 Al 层后，在界面区域顶端 10 ~ 20 Å 的范围内，Hg 几乎被完全耗尽，因此 Al 和 MCT 会形成高度反应和紊乱的界面。在化学刻蚀的 MCT(100) 表面上沉积 Al，将会使 Te 和 Cd 的 XPS 密度值相对于零覆盖时的值分别上升 100 % 和 34 %^[13]。这一点与界面区域中 Hg 的快速损失相吻合。文献 [20] 介绍了一个金属 / 刻蚀表面的结构模型。

Al 的反应性质已经被用于 Sb^[71] 界面和 Ag^[25] 界面^[20]。对于 Ag，人们希望反应生成的 Al₂Te₃ 层能使 MCT 表面“化学钝化”，以防止或降低 Ag 的扩散。但是观察到的情况刚好相反。

对于 Sb, Al 中间层可使 MCT 表面的晶格特征变得紊乱, 于是 Sb(与 MCT 在一起时通常会产生突变界面)可以向内扩散并将接近表面的半导体区域掺杂为 p 型。但只有在有限的范围内才能观察到这种情况。在超高真空条件下, 对于 p 型材料来说, 通过离子溅射在原子级清洁的 MCT($x = 0.2$) 表面上形成的 Al 接触具有欧姆接触的特征, 而对于 n 型 MCT($x = 0.6$) 材料, 接触具有非欧姆特征。X 光电子发射谱分析结果表明, 界面特征由 Al 的向内扩散主导, 这种向内扩散将接近表面的区域掺杂为 n 型。沉积 Al 后, 半导体表面的费米能级会向上移动约 0.4~0.6 eV, 使表面呈现高度 n 型简并^[22]。

7.8 Pt/MCT 界面

在 Pt/MCT 界面是一个阳离子反应界面, 这一点与体材料的热力学性质相吻合^[20]。在蒸发 2.0 ML 的 Pt(铂) 层后, 在与表面相距 10~30 Å 的空间范围内, 50~90% 的 Hg 被耗尽。有明确的证据表明 Cd 电离, 然后与 Pt 层形成合金。Te 向外扩散进入 Pt 层, 并且在接近 Pt 层表面处形成一个厚度在 7~8 Å 左右、几乎是纯的 Te 层。在 MCT($x = 0.2$) 的 800 Å 厚的氧化层上沉积 Pt, 观察到的情况与沉积 Au 时类似, 即蒸发的 Pt 层会使表面氧化层的厚度减小, 并且将 Te 和 Hg 汲取到 Pt 层。Hg 被认为扩散到 Pt 层表面, 而 Te 位于 Pt 层表面之下, 同时 Pt 会向内扩散。在 n 型 MCT($x \leq 0.5$) 材料上的 Pt 接触具有倾向于欧姆接触的特征^[73]。在 MCT($x = 0.6 \sim 0.7$) 材料上制备的 Pt 接触呈现整流性质, 接触势垒高度约为 0.7 eV^[12]。

7.9 Sm/MCT 界面

据热力学数据预测, Sm/MCT 体系的反应性极强^[6]。Sm/MCT 界面须通过两步过程形成, 具有复杂的状态^[15,74]。Sm(钐) 与 Te 发生反应, 同时 Hg 从表面区域被耗尽。Hg 浓度的急剧增加归于 Sm 对 Hg 有很高的溶解度。

7.10 Ti/MCT 界面

从热力学数据可以预测 Ti/MCT 界面的反应性质^[6]。文献[75]利用软 X 光电子发射谱研

究了在 MCT ($x = 0.2$) (110) 晶面上沉积的 Ti(钛) 层中的化学反应以及费米能级的移动情况。晶体 Hg 和 Cd 信号的衰减速度要大于片状生长方式所期望的衰减速度, 这可归因于来自表面区域的 Hg 和 Cd 原子的耗尽。在沉积 1 Å 厚的 Ti 层后, 可探测的 Hg 信号量只有原始 Hg 信号的 5%, Te 4d 的半高峰宽度变大了, 表明形成了碲化钛化合物。这一体系中意料之外的较大耗尽率与界面中 Cd 的相应损失有关, 因此降低了在 Hg 环境下的稳定性。

在 Sb 沉积之前, 可以利用 Ti 的反应性质使 MCT 表面变得紊乱^[71]。这种处理可扰乱邻近 Sb/MCT 界面的自然状态, 使 Sb 向内扩散、将接近表面的区域掺杂为 p 型。从测量的 IV 曲线中可以看出, 在经过刻蚀的 MCT 表面上形成的 Ti 二极管具有接近欧姆性质的特征^[12]。

在 n 型 MCT($x = 0.2$) 上形成的 Ti 接触具有良好的欧姆特征^[64]。这些接触在 80 K 和 300 K 下表现出低接触电阻 ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$)。经过在 60 °C 的空气环境下退火 15 天, 其室温特征仍然保持不变。在低温下接触略有上升, 这可能是由于退火后 Hg 被耗尽所致。

7.11 Pd/MCT 界面

从热力学数据可以预测 Pd(钯) 和 Cd 之间有反应^[6]。光谱研究表明, Pd 在真空劈裂的 MCT (110) 晶面上形成的界面具有复杂的性质^[26], Cd 电离后会向外扩散进入金属层。人们在沉积了 16 ML 的 Pd 之后仍然可以检测到 Cd, 并发现 Te 电离并与 Pd 层混合后会在接近表面处形成厚度约为 7~8 Å 的 Te 层。界面区域中的 Hg 被耗尽。文献[16]研究了 100 K 下的界面形成, 这时反应性质仍然存续, 会产生 Cd-Pd 合金。一旦恢复到室温状态, 又会出现与文献[26]所述相似的结果。文献[12]利用 IV 技术研究了 Pd 与化学刻蚀的 MCT 表面之间接触势垒高度的大小, 其值约为 0.74 eV。

7.12 Sn/MCT 界面

文献[27]利用 X 光电子发射谱和 X 射线光电子衍射技术研究了 Sn/MCT(111)B ($x = 0.22$) 界面。一旦 Sn(锡) 开始沉积, 第一层中的 Hg 即被耗尽, Hg 所在的格点被 Sn 替代占据, SnTe 立

方体(其中插入了 CdTe)外延层开始生长。在室温下,这一生长过程可持续到生成几个原子层。若提高沉积温度,则可长到 100 Å 的厚度。文献 [76] 利用横向磁阻方法测定了 Sn/MCT($x = 0.21$)界面的载流子输运性质。在溅射 Sn 之前,用溴板醇(Br/menthol)刻蚀掉 MBE/MCT 上 45 nm 厚的 CdTe 覆盖层。85 K 下迁移率的测量值大于 $1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这是电子而不是空穴的特征。在 Au/Sn/MCT 界面下有一个 n 型载流子薄层, 它对其下面的 p 型 MCT 的特性有着主导作用^[6]。文献 [35] 研究了 Au/Sn 与 p 型 MCT 之间的接触电阻, 所测量的 ρ_c 值为 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。文献 [27] 也报道了 Sn 在 MCT 上形成欧姆接触的情况。文献 [61] 介绍了 Sn/In/MCT 接触的接触电阻和噪声。

7.13 稀土元素在金属 /MCT 接触中的应用

稀土金属如 Yb 和 Sm 等对于 Hg 和 Te 有较大的亲和势^[18], 它们在 MCT 上显示出独特的反应特征。热力学参数的半经验计算表明, 稀土可以在 MCT 与原型反应金属(例如 Al、In 或 Cr)之间的界面上作为有效的扩散势垒, 降低或者消除金属与 Te 之间的反应、Te 的向外扩散以及 Hg 在接近表面区域的耗尽。例如, 在 Al/MCT 接触中加入一个 Yb 层, 可以有效地阻止 Al-Te 反应, 降低 MCT 中的 Al-Hg 耗尽。这样一个扩散势垒效应是界面上 MCT/Yb 反应产物具有优异的热力学稳定性的结果。文献 [77] 报道, 当 Yb 层的厚度小于 6 Å 时, 数据显示 Yb 层呈现二维岛状生长, Yb-Te 反应产物中包括二价 Yb, 在接近表面 18 Å 厚的区域内有 Hg 耗尽。当 Yb 层厚度达到 6 Å 时, 各小岛聚结成面, 在表面形成金属性的富 Yb 层。该层通过形成 Yb-Hg 合金, 俘获试图扩散通过界面的 Hg 原子, 使得作为 Yb 层厚度函数的 Hg 界面浓度呈现非单调特征。文献 [33] 报道, 对 Ag/Yb/MCT 结构作同步辐射光发射测量的结果表明, Yb 层可以降低 Ag 的向内扩散。3 ~ 6 Å 厚的 Yb 层仅有部分作用, 因为 Ag 的向内扩散仍然很明显, 这种情况与 Yb 层的二维岛状形貌有关。10 ~ 15 Å 厚的 Yb 层

对于减少 Ag 的向内扩散高度有显著效果, 因为对于 Ag 来说, 存在一个连续反应的 Yb 层以及一个具有较高合金焓的 Yb-富金属相。对于中等厚度(8 Å)的 Yb 层, 当 Ag 层的厚度较小($\ll 20$ Å)时, 也可以有效地降低 Ag 的向内扩散, 只有当 Ag 的沉积厚度继续增加时才会失效。

文献 [78] 作者在 In/MCT 结构中引入了一个厚度在 3 ~ 15 Å 之间的 Yb 层作为扩散势垒。文献 [34] 报道, 对于 In/Yb/n 型 MCT($x = 0.32 \sim 0.65$)结构, 研究人员测量了 ρ_c 值与 Yb 层厚度之间的关系。他们发现仅当 $x \geq 0.56$ 、Yb 层厚度在 2.5 ~ 6 nm 之间时, ρ_c 值有明显上升。卢瑟福背散射分析显示, 随着 Yb 层厚度的增加, In 的向内扩散明显减少。

文献 [79] 将稀土元素(Sm,Gd)/MCT 接触和 Yb/MCT 接触进行了比较, 发现当稀土金属层较薄时, 稀土金属与 Te 之间的反应会使界面区域内的 Hg 和 Cd 消除, 形成 4 ~ 4.5 ML 的稀土碲化物层的三维岛状生长。在 Gd/MCT 接触中有突变性最显著的界面区域, 这一点与 Sm 和 Yb 相比, Gd 和 MCT 的反应较强的特征相一致。当稀土金属层较厚时, 其表面形成的金属性富稀土层可以有效地俘获试图扩散通过稀土-Hg 合金界面的 Hg 原子。

8 结束语

公开发表的有关金属 /MCT 接触电学特性的数据很少^[6], 这主要是因为这方面的工作成果具有专有或独占性质。欧姆接触决定了 MCT 器件的性能和可靠性^[2], 是 MCT 器件成功应用的关键之一。Hg 键的脆弱性对于金属 /MCT 界面性质有着重要影响。对金属 /MCT 界面的化学及电学性质的控制, 需要充分理解在接触形成过程中 Hg 原子的性状。已发表的与金属 /MCT 接触有关的实验工作大多是通过用表面科学工艺探索这些界面的形貌和化学特征来完成的^[20]。对于所考虑的大多数界面, 除了 Sb 以外, Hg 的耗尽和 Te 的向外扩散是其共同特征。

一般可根据经验方法以及界面科学理论来制备欧姆接触, 尽管后者的理解或诠释往往并不

到位。实用的接触通常包括几层不同的金属，这样可以满足提供黏附性、降低固态反应的需要^[2]。通常金属沉积在经过化学刻蚀(已被氧化)的MCT材料上。刻蚀可以去除半导体表面被损伤的原子层。金属/MCT接触制备的实践性很强，由于技术专有或保密等原因，涉及详细工艺过程的文献资料很少，大多数研究团队都是使用经验配方来形成接触的^[6]。

参考文献

- [1] Pierret R F, 黄如, 王漪, 等. **半导体器件基础** [M]. 北京: 电子工业出版社, 2004.
- [2] Capper P. Narrow-gap II-VI Compounds for Optoelectronic and Electromagnetic Applications [M]. London: Chapman & Hall, 1997.
- [3] Rhoderick E H, Williams R H. Metal-Semiconductor Contacts [M]. Oxford: Clarendon Press, 1988.
- [4] Bechstedt F. Principles of Surface Physics (影印版) [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [5] 犬石嘉雄, 滨川圭弘, 白藤纯嗣, 著. **半导体物理** [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [6] Capper P, Garland J. Mercury Cadmium Telluride: Growth, Properties and Applications [M]. London: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [7] 沈以赴. **固体物理学基础教程** [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [8] 褚君浩. **窄禁带半导体物理学** [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [9] 王忆锋, 刘黎明, 余连杰, 等. 碲镉汞材料非本征掺杂研究的发展 [J]. 红外, 2012, 33(1): 1-16.
- [10] Donald A N著. 赵毅强, 姚素英, 解晓东, 等译. **半导体物理与器件(第三版)** [M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
- [11] Plummer J D, Deal M D, Griffin P B. Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling [M]. 北京: 电子工业出版社, 2003.
- [12] Leech P W, Kibel M H. Properties of Schottky Diodes on n-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 1991, 9(3): 1770-1776.
- [13] Williams J P, Wilks S P, Williams R H, et al. An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Interaction and Chemical Passivation of Chemically Etched (100) Oriented $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ($x=0.226$) Utilizing Chromium and Aluminum [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1995, 13(8): 2676-2683.
- [14] Wilks S P, Williams R H, Williams J P, et al. An XPS Study of Metal- $Cd_xHg_{1-x}Te$ (CMT $x=0.225$) Interfaces for Surfaces Prepared in Vacuum (110) and by Chemical Etching (100): A Comparison of the Interfacial Stability [J]. Semiconductor Science and Technology, 1994, 9(10): 1706-1712.
- [15] Wall A, Raisanen A, Chang S, et al. Local Stoichiometry and Atomic Interdiffusion during Reactive Metal/mercury-cadmium-telluride Junction Formation [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1987, 5(5): 3193-3197.
- [16] Carey G P, Wahi A K, Friedman D J, et al. Fermi-level Movement at Metal/HgCdTe Contacts Formed at Low Temperature [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1989, 7(2): 483-488.
- [17] Friedman D J, Carey G P, Shih C K, et al. Diffusion of Ag and Hg at the Ag/(Hg, Cd)Te Interface [J]. Applied Physics Letters, 1986, 48(1): 44-46.
- [18] Raisanen A, Wall A, Chang S, et al. Diffusion Barriers at Mercury-cadmium-telluride/metal Interfaces: The Case of $Hg_{1-x}Cd_xTe(110)/Yb/Al$ [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1988, 6(5): 2741-2745.
- [19] Davis G D, Beck W A, Byer N E, et al. Deposition of Au Overlays onto Cleaved (Hg,Cd)Te Surfaces [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1984, 2(2): 546-550.
- [20] Capper P. Properties of Narrow Gap Cadmiumbased Compounds(10 edn) [M]. London: Chapman & Hall, 1994.
- [21] Friedman D J, Carey G P, Lindau I, et al. Systematics of Metal Contacts to $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1987, 5(5): 3190-3192.
- [22] Friedman D J, Carey G P, Shih C K, et al. The Ag/(Hg,Cd)Te and Al/(Hg,Cd)Te Interfaces [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1986, 4(5): 1977-1982.
- [23] Freund L B, Suresh S著. 卢磊, 陶乃舰, 张广平, 等译. 王中光校. **薄膜材料——应力、缺陷的形成和表面演化** [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [24] Carey G P, Friedman D J, Wahi A K, et al. Use of Low Temperature to Reduce Intermixing at Metal:HgCdTe Contacts [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1988, 6(5): 2736-2740.
- [25] Davis G D, Beck W A, Kilday D G, et al. Effects of Thin Interlayers on Ag/(HgCd)Te Interface Behavior [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1989, 7(3): 870-874.
- [26] Friedman D J, Carey G P, Lindau I, et al. Overlayercation Reaction at the Pt/ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ Interface [J]. Physical Review B, 1987, 35(3): 1188-1195.

- [27] Zimmermann H, Keller R C, Meisen P, et al. Interface Formation between Deposited Sn and $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1996, **25**(10): 1293-1299.
- [28] 马声全, 陈贻汉. 光电子理论与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [29] 孟庆巨, 刘海波, 孟庆辉. 半导体器件物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [30] 虞丽生. 半导体异质结物理 (第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [31] 刘树林, 张华曹, 柴长春. 半导体器件物理 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
- [32] 陈治明, 王建家. 半导体器件的材料物理学基础 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [33] Leech P W, Reeves G K. An Anomalous Diffusion Barrier Case: The $Hg_{1-x}Cd_xTe/Yb/Ag$ Junction [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1990, **8**(5): 3265-3273.
- [34] Leech P W. Electrical Properties of In/Yb/n- $Hg_{1-x}Cd_xTe$ Contacts [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1994, **5**(5): 226-228.
- [35] Hu X, Zhao J, Gong H, et al. Ohmic Contact of Au/Sn on p $HgCdTe$ [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1998, **17**(5): 397-400.
- [36] Leech P W. The Specific Contact Resistance of Ohmic Contacts to $HgTe/Hg_{1-x}Cd_xTe$ Heterostructures [J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, **68**(2): 907-909.
- [37] Pawlikowski J M, Becla P, Lubowski K, et al. Metal/ $Cd_xHg_{1-x}Te$ Contact. Part 2. Rectifying Metal/p-Type $Cd_xHg_{1-x}Te$ Contacts [J]. *Acta Physica Polonica*, 1976, **49**(5): 563-573.
- [38] Pawlikowski J M. Schematic Energy Band Diagram of Metal-Cd_xHg_{1-x}Te Contacts [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 1977, **40**(2): 613-620.
- [39] Turner A M. Mercury Telluride Contacts to p-Mercury Cadmium Telluride [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1992, **10**(5): 1534-1537.
- [40] Tersoff J. Schottky Barriers and Semiconductor Band Structures [J]. *Physical Review B*, 1985, **32**(8): 6968-6971.
- [41] Hara S, Okushi H, Teraji T, et al. Pinning-controlled Metal/semiconductor Interfaces [C]. SPIE, 1996, **2779**: 802-806.
- [42] Zavyalov V V, Radantsev V F, Deryabina T I. Characteristics of the Tunneling across Schottky Barriers Made of Narrow-gap Semiconductor p-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1992, **26**(5): 388-394.
- [43] Zavyalov V V, Radantsev V F. Tunnelling in Pb-p-HgCdTe Schottky Barriers in Longitudinal and Transverse Magnetic Fields [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1994, **9**(3): 281-288.
- [44] Spicer W E, Lindau I, Skeath P, et al. Unified Mechanism for Schottky-Barrier Formation and III-V Oxide Interface States [J]. *Physical Review Letters*, 1980, **44**(8): 420-423.
- [45] Freeouf J L, Woodall J M. Schottky Barriers: An Effective Work Function Model [J]. *Applied Physics Letters*, 1981, **39**(10): 727-729.
- [46] Leech P W, Reeves G K, Kibel M H. Ohmic Contacts on N-Type $Hg_{0.4}Cd_{0.6}Te$ [C]. *MRS Proceedings*, 1991, **216**: 155-162.
- [47] Leeves G K, Leech P W, Harision H. Understanding the Sheet Resistance Parameter of Alloyed Ohmic Contacts Using a Transmission Line Model [J]. *Solid-State Electronics*, 1995, **38**(5): 745-751.
- [48] Emelie P Y, Cagin E, Siddiqui J, et al. Electrical Characteristics of PEDOT:PSS Organic Contacts to $HgCdTe$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, **36**(10): 841-845.
- [49] Leech P W, Reeves G K. Properties of HgTe as a Contact Layer to n- $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1993, **8**(12): 2097-2100.
- [50] Leech P W, Reeves G K. Low Resistance Ohmic Contacts to n- $Hg_{1-x}Cd_xTe$ Using a HgTe Cap Layer [C]. San Francisco: Proceedings of the Symposium, 1993: 109-114.
- [51] Spicer W E. Metal Contacts on $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1990, **8**(2): 1174-1177.
- [52] Blank T V, Goldberg Y A. Mechanisms of Current Flow in Metal-semiconductor Ohmic Contacts [J]. *Semiconductors*, 2007, **41**(9): 1263-1292.
- [53] Krishnamurthy V, Simmons A, Helms C R. Oxide Interfacial Layers in Au Ohmic Contacts to p-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1990, **56**(8): 925-927.
- [54] Krishnamurthy V, Simmons A, Helms C R. Studies of Au "Ohmic" Contacts to p-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1990, **8**(2): 1147-1151.
- [55] Leech P W, Reeves G K. Specific Contact Resistance of Indium Ohmic Contacts to n-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1992, **10**(1): 105-109.
- [56] Pawlikowski J M. Metal-Cd_xHg_{1-x}Te Contact. Part I. Ohmic Metal/n-Type $Cd_xHg_{1-x}Te$ Contacts [J]. *Acta Physica Polonica*, 1976, **49**(1): 139-153.

- [57] Helms C R, Krishnamurthy V. Thermodynamic Description of Metal Hg(Cd)Te Systems [J]. Journal of Vacuum Science and Technology B, 1992, **10**(5): 1525-1529.
- [58] Kabayoshi A, Shankey O F, Dow J D. Chemical Trends for Defect Energy Levels in $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. Physical Review B, 1982, **25**(8): 6367-6379.
- [59] Zunger A. Composition Dependence of Deep Impurity Levels in Alloys [J]. Physical Review Letters, 1985, **54**(10): 849-849.
- [60] Spicer W E, Friedman D J, Carey G P. The Electrical Properties of Metallic Contacts on $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1988, **6**(5): 2746-2751.
- [61] Fastow R. Contact Resistance and 1/F Noise of Sn/In/HgCdTe Contacts [J]. Solid-State Electronics, 1992, **35**(9): 1025-1026.
- [62] Leech P W, Leeves G K. The Modified Sheet Resistance of Indium Contacts to n-type $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. Solid-State Electronics, 1995, **38**(5): 781-785.
- [63] Janik E, Triboulet R. Ohmic Contacts to p-type Cadmium Telluride and Cadmium Mercury Telluride [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1983, **16**(12): 2333-2340.
- [64] Srivastav V, Pal R, Sharma B L, et al. Electrical Properties of Titanium-HgCdTe Contacts [J]. Journal of Electronic Materials, 2005, **34**(3): 225-231.
- [65] 朱静, 范守善, 李亚栋, 等. 纳米材料和器件 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2003.
- [66] Davis G D, Beck W A, Kelly M K, et al. Interfacial Reactions between (HgCd)Te and Intermediate Reactivity Overlays [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1988, **6**(5): 2732-2735.
- [67] Davis G D, Beck W A, Kelly M K, et al. Interactions between (HgCd)Te and Overlays of Intermediate Reactivity (Ge, Ag, and Cu) [J]. Physical Review B, 1988, **38**(14): 9694-9705.
- [68] Rrillson L J, Brucker C F, Stoffel N G, et al. Abruptness of Semiconductor-Metal Interfaces [J]. Physical Review Letters, 1981, **46**(13): 838-841.
- [69] Davis G D, Beck W A, Kelly M K, et al. Deposition of the Unreactive Metal Au onto Sputtered and Cleaved $Hg_{1-x}Cd_xTe$ Surfaces [J]. Journal of Applied Physics, 1986, **60**(10): 3157-3161.
- [70] Capper P, Brice J. Properties of Mercury Cadmium Telluride (3 edn) [M]. London: INSPEC, 1987.
- [71] Davis G D, McKinley J T, Kilday D G, et al. Effects of Al and Ti Interlayers on Sb/(HgCd)Te Interface Behavior [J]. Journal of Applied Physics, 1989, **65**(10): 3435-3440.
- [72] Peterman D J, Franciosi A. HgCdTe-Cr Interface Chemistry [J]. Applied Physics Letters, 1984, **45**(12): 1305-1306.
- [73] Leech P W, Kelly C G. The x-value Dependence of Electrical Behaviour in Pt/n- $Hg_{1-x}Cd_xTe$ Contacts [J]. Journal of Materials Science Letters, 1992, **11**(2): 99-100.
- [74] Wall A, Raisanen A, Chang S, et al. Summary Abstract: Semiconductor Composition during Metal/mercury-cadmium-telluride Interface Formation [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1987, **5**(5): 1535-1536.
- [75] Davis G D, Beck W A, Mo Y W, et al. Interfacial Interactions between (HgCd)Te and Ti, an Ultra-reactive Metal [J]. Journal of Applied Physics, 1987, **61**(9): 5191-5193.
- [76] Hu X N, Fang J X, Gong H M, et al. Transverse Magnetoresistance of Metal Interfaces with $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [J]. Journal of Applied Physics, 1999, **85**(10): 6606-6609.
- [77] Raisanen A, Haugstad G, Yu X, et al. Reaction and Growth of Yb/ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (110) Interfaces [J]. Journal of Applied Physics, 1991, **70**(8): 3115-3126.
- [78] Raisanena A, Peterman D J, Wall A, et al. Yb Diffusion Barriers at $Hg_{1-x}Cd_xTe$ Interfaces with Al, In, and Cr [J]. Solid State Communications, 1989, **71**(9): 585-589.
- [79] Raisanen A, Haugstad G, Yu X, et al. Gd and Sm Interfaces with $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (110) and a General Model of Rare-earth/ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (110) Interface Formation [J]. Journal of Applied Physics, 1992, **72**(3): 1104-1112.