

# Структура и свойства контактов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ —металл

© В.И. Стафеев<sup>†</sup>

Федеральное государственное унитарное предприятие „Научно-производственное объединение «Орион»“, 111123 Москва, Россия

(Получена 22 сентября 2008 г. Принята к печати 7 октября 2008 г.)

Контакт металл—полупроводник — многослойная структура нанометровой толщины слоев состава, зависящего от свойств и способа нанесения металла. Металл с компонентами  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (КРТ) образует химические соединения, изменяет свойства приповерхностного слоя. Ртуть накапливается на границе с металлом, теллур — на его поверхности. Приведены возникающие соединения КРТ с металлами, теплоты их образования и изменения положения уровня Ферми. Описаны структура и свойства границ золота, серебра, индия, алюминия, меди и других металлов с КРТ и влияние подслоев других металлов и диэлектриков.

PACS: 73.30.+y, 73.40.Rw, 85.30.Hi

## 1. Введение

Контакт металл—полупроводник — один из важнейших элементов современной полупроводниковой электроники. На их основе (барьеры Шоттки) разработано много разнообразных приборов, описанию свойств которых посвящены сотни статей и написан ряд монографий (например, библиографии в монографии [1] и обзоре [2]). Основное внимание уделялось исследованию свойств контактов на монокристаллах кремния, соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Свойства границ раздела  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  с металлами исследованы явно недостаточно, несмотря на их большую практическую значимость.

Электрохимические потенциалы металла и полупроводника различны, поэтому на их контакте возникает потенциальный барьер. В идеальном варианте высота барьера определяется разностью энергии сродства электронов в полупроводнике и работы выхода электронов из металла. Однако уже в первые годы было обнаружено, что свойства границы раздела металл—полупроводник не описываются такой простой моделью. Бардин впервые [3] отметил, что необходимо учитывать возникающие в полупроводнике поверхностные состояния, влияющие на свойства поверхностных слоев полупроводника и его контакта с металлом. Кроме того, происходит взаимная диффузия контактирующих веществ и их химическое взаимодействие с образованием на границе новых химических соединений.

Контакт металл—полупроводник — многослойная структура, состоящая из тонких, нанометровой толщины, промежуточных слоев переменного состава и измененного поверхностного слоя полупроводника. Электрофизические свойства контакта определяются сформированным переходным слоем, свойства которого зависят от свойств металла и способа его нанесения. Малые толщины переходного слоя представляют большие трудности для исследования его свойств. Физико-химическая модель переходного слоя в настоящее время еще не создана.

Контакт металл—полупроводник может быть либо „омическим“ — вольт-амперная характеристика подчиняется закону Ома, либо выпрямляющим. Контакт может быть „омическим“ при наличии на поверхности полупроводника слоя с очень высокой скоростью рекомбинации неравновесных носителей. Он может быть близким к „омическому“ и при наличии на границе потенциального барьера, если слой объемного заряда очень тонкий — туннельно-прозрачный или высота барьера небольшая (порядка  $kT/q$ ). Прохождение тока в „омическом“ контакте металл—полупроводник подробно рассмотрено в обзоре [2]. Если на границе с металлом в полупроводнике создан антизапорный контакт (сильно легированный слой того же знака проводимости), то контакт будет иметь низкое сопротивление, но не будет „омическим“.

## 2. Контакт $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ —металл

Теллурид кадмия—ртути (КРТ) в настоящее время является основным полупроводниковым материалом для фотоприемников инфракрасного диапазона. Низкоомный и малощумящий контакт полупроводника с металлическими электрическими выводами является важнейшим элементом фотоприемников, определяющим его пороговые характеристики.

Наносимый металл вызывает изгиб зон в поверхностном слое КРТ. Продиффундировавшие в КРТ атомы металла создают локальные примесные уровни. В табл. 1 приведены возникающие изменения уровня Ферми при нанесении разных металлов: состав КРТ —  $x$ , ширина запрещенной зоны —  $E_g$ , положение уровня Ферми на поверхности перед нанесением металла —  $E_{F0}$ , величина изменения его положения после нанесения разных металлов —  $\Delta E_F$ , тип возникающих уровней (акцепторные — А, донорные — D).

Атомы металла при напылении обладают энергией порядка нескольких эВ. При нанесении металла происходит распад КРТ в поверхностном слое, в первую очередь  $\text{HgTe}$ , диффузия напыляемого металла в объем и „обратная“ диффузия компонентов в наносимый слой

<sup>†</sup> E-mail: orion@orion-ir.ru

Таблица 1.

Металл	$x$	$E_g, \text{эВ}^*$	$E_{F_0}, \text{эВ}^{**}$	$E_F, \text{эВ}^{***}$	Тип уровня
Cu	0.25	0.22	$0.0 \pm 0.1$	$+0.1 \pm 0.05$	A
Ag	0.23	0.20	$0.0 \pm 0.1$	$+0.05 \pm 0.05$	A
Au	0.28	0.26	$0.05 \pm 0.2$	$+0.2 \pm 0.1$	A
Al	0.23	0.20	$0.0 \pm 0.1$	$-0.5 \pm 0.1$	D
Al	0.28	0.26	$0.05 \pm 0.2$	$-0.6 \pm 0.2$	D
In	0.28	0.26	$0.05 \pm 0.2$	$-0.4 \pm 0.2$	D
Cr	0.22	0.18	$0.3 \pm 0.15$	$0.0 \pm 0.05$	—

Примечание. \* Принято, что  $E_g$  на поверхности и в объеме кристалла одинаковы.

\*\* Уровень Ферми  $E_{F_0}$  отсчитывается от дна зоны проводимости.

\*\*\* Плюс означает, что уровень Ферми сдвигается в сторону валентной зоны.

Таблица 2.

Металл	Теллуриды	$H_f$ (теллуриды)	$H_{sol}(Cd-M)$	$H_{sol}(Hg-M)$
Cd	CdTe	-24.1	—	—
Hg	HgTe	-7.6	—	—
Cu	Cu <sub>2</sub> Te	-10.0	-1.7	+0.3
Ag	Ag <sub>2</sub> Te	-8.6	-3.4	-2.1
Au	AuTe <sub>2</sub>	-4.5	-12.2	-6.4
In	In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-45.8	+0.4	-0.8
Sb	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-4.5	—	—
Al	Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-76.2	+3.6	+4.1

металла. Происходят изменения структурного совершенства, состава и стехиометрии пограничных слоев.

Наносимый металл химически взаимодействует с компонентами полупроводника, изменяет свойства его приповерхностных слоев и формирует на границе новые химические вещества. Наиболее активно взаимодействует с металлами теллур с образованием теллуридов. В табл. 2 приведены возникающие химические соединения и теплоты их образования на поверхности  $H_f$  и в объеме  $H_{sol}$  (в Ккал/моль).

Легко диффундирующая „свободная“ ртуть накапливается, как правило, на границе КРТ с металлом, „свободный“ теллур образует пленку на поверхности слоя напыляемого металла [4–7].

### 3. Свойства контактов различных металлов на монокристаллах КРТ

**Золото** — наиболее широко используемый металл для создания контактов на КРТ. Преобладающим механизмом формирования напыляемых слоев золота является кластерный. Золото снижает плотность поверхностных состояний. На атомарно-чистой поверхности КРТ  $p$ -типа уровень Ферми на контакте с золотом фиксируется вблизи дна зоны проводимости. Возникает потенциальный барьер, величина которого возрастает с ростом  $x$ .

В табл. 3 приведены свойства нанесенных разными методами контактов золота на кристаллах КРТ состава  $x \approx 0.3$   $p$ -типа проводимости.

Атомы золота имеют большой коэффициент диффузии, проникают в глубь монокристалла КРТ и создают донорные уровни. Поэтому близкие к „омическим“ контакты легче создаются на кристаллах  $n$ -типа проводимости.

Ртуть легко диффундирует к поверхности и частично испаряется. Теллур накапливается у поверхности слоя и диффундирует в напыляемый слой. В слое золота могут образовываться нитевидные включения теллура.

**Индий** также широко используется для формирования низкоомных контактов к КРТ  $n$ -типа проводимости. Слои индия при напылении нарастают послойно. Напыление даже тонкого (до 0.3 монослоев) слоя индия на „сколотую“ поверхность (110) приводит к почти полному уходу ртути из поверхностного слоя КРТ толщиной  $\sim 1.0$  нм. При увеличении толщины наносимого слоя свободный теллур накапливается непосредственно на границе индия с КРТ и частично диффундирует в слой индия.

Индий быстро диффундирует в КРТ и создает донорные уровни. В  $n$ -типе формируется  $n^+$ -слой, поэтому

Таблица 3.

Способ нанесения	Состав поверхности	Отжиг	Тип ВАХ	Сопротивление Ом $\cdot$ см <sup>-2</sup>
Электролиз	Te, O, слой Cl	Нет	~ Омический	0.02–6.0
То же	То же	Да	Омический	0.07–0.4
Напыление		Нет		> 70
То же		Да	Шоттки, барьер 0.25 эВ	> 70
»	Плазменный окисел	Нет	Шоттки, барьер 0.1 эВ	0.8–6.0
»	То же	Да	~ Омический	0.3–1.0

контакты в области составов  $x \approx 0.3-0.7$  являются низкоомными.

Для создания низкоомных контактов на кристаллах  $n$ -типа используется нанесение индия химическим или электрохимическим методом.

**Подслоя Yb** на поверхности КРТ препятствует диффузии In. При толщинах подслоя менее 5 нм сопротивление контакта повышается лишь незначительно.

В подслое **анодного оксида** толщиной порядка 80 нм происходит химическое взаимодействие индия оксида с образованием теллуридов. Толщина слоя оксида уменьшается. Такой контакт КРТ с индием является изолирующим.

**Серебро.** Рост слоев серебра при напылении происходит с образованием трехмерных зародышей или послойно в зависимости от температуры и подготовки поверхности КРТ.

При напылении серебра при комнатной температуре наблюдается потеря ртути из нескольких приповерхностных монослоев КРТ. Атомы серебра быстро диффундируют на глубины порядка десятков нм. При малых толщинах напыленного слоя диффузия проходит по междоузлиям, при больших толщинах по ртутным вакансиям. Атомы серебра создают в КРТ акцепторные уровни.

На границе контакта серебра на химически протравленной поверхности КРТ состава  $x \approx 0.6-0.7$  образуется барьер высотой  $\sim 0.74$  эВ.

Наличие на поверхности КРТ мономолекулярных слоев других металлов сильно изменяет ее реактивность.

**Подслоя Sb.** Мономолекулярный слой сурьмы резко снижает реактивность промежуточного слоя. Сурьма остается под напыленным слоем серебра, возникающая граница — ступенчатая. Поверхностные уровни создаются за счет уменьшения объемных состояний в подложке, последующее нанесение серебра (до 10 нм) приводит к увеличению в пограничном слое количества теллура вследствие его обратной диффузии. Наличие подслоя уменьшает диффузию серебра в КРТ примерно в 3 раза. Нанесение сурьмы является наиболее эффективным способом уменьшения диффузии серебра в КРТ.

**Подслоя Al.** Молекулярный слой алюминия на поверхности КРТ приводит к обеднению ртутью поверхностного слоя. Теллур также уходит с образованием  $Al_2Te_3$ . Присутствие этого подслоя блокирует диффузию серебра до толщин нанесенного слоя порядка 0.2–0.5 нм. При больших толщинах уход ртути продолжается, наличие слоя с  $Al_2Te_3$  практически перестает влиять на диффузию серебра.

**Подслоя Ti.** Мономолекулярный слой титана на поверхности КРТ приводит к значительному обеднению приповерхностного слоя КРТ кадмием и ртутью и практически не влияет на диффузию серебра в объем кристалла.

**Медь.** При нанесении меди до толщины слоев  $\sim 10$  нм приповерхностный слой КРТ обедняется теллуrom и кадмием. В слое меди толщиной  $\sim 2$  нм содержится

до 5% кадмия и до 35% теллура. Промежуточная область обеднена также ртутью. Взаимодействие меди с ртутью практически не проявляется. Поверхность КРТ легируется диффундирующими атомами меди, создающими проводимость  $p$ -типа.

Высота барьера Шоттки в пределах 0.74–0.79 эВ.

**Сурьма.** Напыляемые слои сурьмы формируются из трехмерных зародышей. Сурьма практически не взаимодействует с компонентами КРТ и обратная диффузия не играет существенной роли. Контакт на химически протравленной поверхности выпрямляющий с высотой барьера Шоттки  $\sim 0.74$  эВ.

**Подслоя Al** или **Ti** 0.2-молекулярной толщины способствуют диффузии сурьмы в КРТ, что позволяет получать на границе с областью  $p$ -типа сильно легированную область  $p^+$ -типа и может использоваться для создания низкоомного контакта. Подслоя толщиной от 1 до 5 молекулярных слоев приводит к изменению уровня Ферми до его значения в сурьме.

**Алюминий** сильно разрушает поверхность КРТ. При нанесении всего 0.5–0.7 молекулярных слоев в переходной области возникает практически полностью обедненный ртутью слой толщиной 1–2 нм. Алюминий активно взаимодействует с теллуrom с образованием в переходной области  $Al_2Te_3$ . Теллур наблюдается на обратной стороне слоя алюминия. На атомно-чистой обработанной ионным травлением поверхности КРТ при  $x \approx 0.2$  контакт с алюминием близок к омическому. В КРТ больших составов ( $x > 0.6$ ) вследствие диффузии алюминия в КРТ образуется слой  $n$ -типа проводимости.

**Платина.** При напылении  $\sim 0.6$  молекулярного слоя из поверхностного слоя КРТ толщиной 1–3 нм уходит до 25% ртути, при нанесении в 3 раза более толстого слоя Pt уходит до 50–90% ртути. Кадмий диссоциирует и сплавляется с платиной. Теллур диффундирует в платину и создает слой толщиной 0.7–0.8 нм почти чистого теллура вблизи поверхности металла. На контакте Pt на протравленной поверхности КРТ составов  $x = 0.6-0.7$   $n$ -типа проводимости формируется барьер высотой порядка 0.7 эВ. На КРТ составов  $x < 0.5$   $n$ -типа проводимости контакт близок к омическому.

Из подслоя **анодного оксида** происходит удаление ртути и теллура, толщина слоя оксида уменьшается. Ртуть растворяется в платине, а теллур накапливается на поверхности металла, платина диффундирует в объем КРТ.

**Самарий.** На начальной стадии напыления (до 0.6–0.7 нм) происходит интенсивное испарение ртути. После формирования металлического слоя начинается активное растворение ртути в напыляемом слое.

**Титан.** При напылении Ti происходит интенсивное испарение ртути — после нанесения всего 0.1 нм в поверхностном слое КРТ остается только около 5% ртути.

**Палладий.** Слой Pd при напылении формируется по трехмерному варианту — из зародышей. В процессе напыления ртуть быстро испаряется и в переходном

слое она практически отсутствует. Кадмий диссоциирует и обнаруживается в слое после нанесения  $\sim 16$  молекулярных слоев Pd. Теллур также диссоциирует и частично растворяется в Pd. Основная часть теллура образует слой толщиной 0.7–0.8 нм.

## Список литературы

- [1] Р. Мамедов. *Контакты металл-полупроводник с электрическим полем пятен* (Баку, БГУ, 2003).
- [2] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. ФТП, **41** (11), 1281 (2008).
- [3] J. Bardeen. Phys. Rev., **71** (10), 717 (1947).
- [4] V. Krishnamurthy, A. Simmons, C.R. Helms. J. Vac. Sci. Techn. A, **8** (2), 1147 (1990).
- [5] W.E. Spicer. J. Vac. Sci. Techn. A, **8** (2), 1174 (1990).
- [6] S.R. Wilks, J.R. Williams, R.H. Williams. Conf. Properties Narrow Gap Cadmium-based Compound. INSPEC, IEE (London, United Kingdom, 1994). A 7.1, 273 (1994).
- [7] S.R. Wilks, J.R. Williams, R.H. Williams. Conf. Properties Narrow Gap Cadmium-based Compound. INSPEC, IEE (London, United Kingdom, 1994). A 7.2, 280 (1994).

Редактор Л.В. Беляков

## Structure and Properties of $Cd_xHg_{1-x}Te$ –Metal Contacts

V.I. Stafeev

State Scientific Center  
of Russian Federation „RD&P Center ORION“,  
111123 Moscow, Russia

**Abstract** The metal–semiconductor interface is a composite structure, which consists of some nanodimensional layers. The interface properties are strongly depended on metal deposition method. Due to chemical reactions on  $Cd_xHg_{1-x}Te$  surface the chemical compounds of evaporated metal with  $Cd_xHg_{1-x}Te$  are formed and properties of near-surface layer are changed. Mercury is accumulated on the boundary with metal, and telluride is accumulated on the metal surface. These chemical compounds structures, heat of their formations and the Fermi energy changes are given. The influence of intermediate layers and dielectrics on the structure and properties of  $Cd_xHg_{1-x}Te$  — metal (such as Au, Ag, In, Al, Cu and etc.) interface are described.