

## Autoreferat

### 1. Imię i Nazwisko.

Marek Guzewicz

### 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

1986 - Magister inżynier Fizyki Technicznej, Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, kierunek: fizyka techniczna.

2000 - Doktor nauk technicznych, Instytut Technologii Elektronowej, dziedzina: Nauki techniczne, dyscyplina: Elektronika.

Rozprawa doktorska p.t. *Zastosowanie cienkich warstw azotków i borków metali trudno topliwych w technologii kontaktów omowych na bazie złota do związków półprzewodnikowych III-V*,  
promotor prof. dr hab. inż. Anna Piotrowska

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

1990 - 2000 Instytut Technologii Elektronowej, Oddział Optoelektroniki, fizyk, od 1995 r. asystent

2000 - obecnie Instytut Technologii Elektronowej, adiunkt, Zakład Mikro i Nanotechnologii Półprzewodników Szerokoprzerwowych

### 4. Wskazanie osiągnięcia\* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora stanowiące znaczący wkład w rozwój określonej dyscypliny naukowej wskazuję cykl publikacji powiązanych tematycznie pod zbiorczym tytułem:

**Stabilne termicznie metalizacje do mikroelektronicznych układów mocy o wysokiej trwałości.**

b) Wykaz wybranego cyklu publikacji,

<i>l.p.</i>	<i>Autorzy, tytuł, czasopismo, nazwa wydawnictwa, rok wydania, nr stron</i>	<i>IF</i>	<i>l. cyt.</i>
<b>H1</b>	<b>Guziewicz, M.</b> ; Piotrowska, A.; Kaminska, E.; Grasza, K.; Diduszko, R.; Stonert, A.; Turos, A.; Sochacki, M.; Szmidt, J.; <b>Ta-Si contacts to n-SiC for high temperatures devices</b> ; Materials Science And Engineering B; (2006) 135( 3); p. 289-293.	1,33	13
<b>H2</b>	Kuchuk, A.; Kladko, V.; <b>Guziewicz, M.</b> ; Piotrowska, A.; Minikayev, R.; Stonert, A.; Ratajczak, R.; <b>Fabrication and characterization of nickel silicide ohmic contacts to n-type 4H SiC</b> ; Edyt. Johansson, LS; Andersen, JN; Gothelid, M; Helmersson, U; Montelius, L; Rubel, M; Setina, J; Wernersson, LE; Proc. of The 17th Int. Vacuum Congress/13th Int. Conf. On Surface Science; (2008) 100; 042003.	0	15
<b>H3</b>	Kuchuk, A. V.; <b>Guziewicz, M.</b> ; Ratajczak, R.; Wzorek, M.; Kladko, V. P.; Piotrowska, A.; <b>Long-term stability of Ni-silicide ohmic contact to n-type 4H-SiC</b> ; Microelectronic Eng.; (2008) 85(10); 2142-2145.	1,58	19
<b>H4</b>	Kuchuk A. V.; <b>Guziewicz, M.</b> ; Ratajczak, R.; Wzorek, M.; Kladko, V. P.; Piotrowska, A.; <b>Thermal degradation of Au/Ni<sub>2</sub>Si/n-SiC ohmic contacts under different conditions</b> ; Materials Science and Engineering B; (2009); 165(1-2); 38-41.	1,71	13
<b>H5</b>	<b>Guziewicz, M.</b> ; Kisiel, R.; Golaszewska, K.; Wzorek, M.; Stonert, A.; Piotrowska, A.; Szmidt, J.; <b>Characteristics of Gold Wire Bonds with Ti- and Ni-based Contact Metallization to n-SiC for High Temperature Applications</b> ; Edyt. Bauer, AJ; Friedrichs, P; Krieger, M; Pensl, G; Rupp, R; Seyller, T; Silicon Carbide And Related Materials 2009, (2010) 645-648(1-2); 745-748. www.scientific.net MSF. 645-648.745	0	1
<b>H6</b>	<b>Guziewicz, M.</b> ; Kisiel, R.; Wzorek, M.; <b>Multilayer Metallization For SiC Die Assembly And Wire Bonding In Microelectronic Materials And Technologies</b> ; Koszalin Technical University Monograph Series no 231, (2012) 1; 71-81.	0	0
<b>H7</b>	Kisiel, R.; <b>Guziewicz, M.</b> ; Golaszewska, K.; Sochacki, M.; Paszkowicz, W.; <b>Mechanisms of carriers transport in Ni/n-SiC, Ti/n-SiC ohmic contacts</b> ; Materials Science-Poland; (2011) 29(3); 233-240.	0,38	2
<b>H8</b>	Jung, W.; <b>Guziewicz, M.</b> ; <b>Schottky diode parameters extraction using Lambert W function</b> ; Materials Science and Engineering B; (2009) 165(1-2); 57-59.	1,71	18
<b>H9</b>	<b>Guziewicz M.</b> ; Schifano R.; Przewdziecka E.; Domagala J. Z.; Jung W.; Krajewski T. A. and Guzewicz E.; <b>n-ZnO/p-4H-SiC diode: Structural, electrical, and photoresponse characteristics</b> , Applied Physics Letters; (2015) 107; 101105.	3,14	6
<b>H10</b>	Mysliwiec, M.; Sochacki M.; Kisiel, R.; <b>Guziewicz, M.</b> ; Wzorek, M.; <b>TiAl-Based Ohmic Contacts on p-Type SiC</b> ; Proc. of 34 <sup>th</sup> International Spring Seminar on Electronics Technology, May 11-15, 2011, High Tatras, Slovakia, ISSN: 2161-2528, ISBN 978-1-4577-3, p.68-72.	0	1

*Oświadczenia współautorów publikacji, potwierdzające ich indywidualny wkład w powstanie publikacji zostały umieszczone w załączniku nr 4.*

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich potencjalnego wykorzystania

### **Wstęp.**

Podjęty w rozprawie temat badań dotyczy technologii metalizacji dla półprzewodnikowych układów mocy pracujących w reżimie dużych obciążeń prądowych i/lub podwyższonej temperaturze. Choć obecnie jest już przesądzony rozwój elektroniki mocy opartej na półprzewodnikach o szerokiej przerwie energetycznej ( $E_g$ ), to w początkach lat 2000, nie było oczywiste, na jakich materiałach oprze się produkcja układów elektroniki mocy i wysokich temperatur. Węgiel krzemu (SiC,  $E_g = 3,26$  eV) i azotek galu (GaN,  $E_g = 3,45$  eV) dzięki swym unikatowym właściwościom fizycznym w porównaniu do właściwości Si mogą oferować szersze zakresy napięć pracy i obciążeń prądowych przyrządów, niższe szумы i prądy ciemne, większą niezawodność i trwałość przyrządów elektronicznych [1]. Ponadto wykazują one dużą odporność na napromieniowanie o wysokiej energii oraz ekstremalne temperatury, co umożliwi zastosowanie tych materiałów w elektronicznych przyrządach dla statków powietrznych i kosmicznych, pojazdów mechanicznych, dla monitorowania procesów spalania, jak i przebiegu reakcji w reaktorach jądrowych, dla rejestrowania parametrów ciśnienia i temperatury w źródłach geotermalnych, zbiornikach ciśnieniowych, turbinach i silnikach odrzutowych. Pełne wykorzystanie właściwości tych materiałów umożliwi rozwój alternatywnych półprzewodnikowych źródeł energii elektrycznej oraz opracowanie nowej generacji przyrządów dla elektroniki mocy i technik sensorowych. Pierwsze z nich to półprzewodnikowe przyrządy fotowoltaiczne i termo-fotowoltaiczne, drugie to półprzewodnikowe przyrządy mocy/wysokiej częstotliwości przeznaczone do pracy w wysokich temperaturach ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ). Podzespoły dla elektroniki mocy mają zapewnić zwiększenie efektywności systemów kondycjonowania, transmisji i dystrybucji energii elektrycznej (układy korekcji współczynnika mocy). Wymaga to opracowania przyrządów zdolnych do sterowania mocami rzędu MW przy prądzie przewodzenia rzędu kilkunastu kA i napięciu blokującym rzędu kilkunastu kV oraz o zwiększonej dynamice sterowania (krótkie czasy przełączania, małe straty energii przy przełączaniu), wielce pożądanym przy budowie nowych elektrowni i systemów transmisji energii elektrycznej.

Rzeczywisty rozwój technologii układów mikroelektronicznych opartych na półprzewodnikach SiC rozpoczął się w końcu lat 90-tych, gdy pojawiły się na rynku podłoża SiC o dostatecznie wysokiej jakości. Opracowano technologie wzrostu warstw epitaksjalnych (osadzane z fazy gazowej CVD z domieszką azotu dla warstw SiC typu n i glinu dla typu p) i za ich pomocą wytwarzano struktury złączowe p-n o szerokim zakresie koncentracji, co umożliwiło konstruowanie pierwszych diod i tranzystorów. Cechy fizyczne półprzewodnika SiC, które umożliwiają innowacyjne aplikacje, to wysokie napięcia przebicia 2,4 MV/cm, wysoka przewodność cieplna 400 W/mK, możliwe wysokie przewodnictwo elektryczne i bardzo szybkie przełączanie, duża szybkość dryfu elektronów  $2 \times 10^7$  cm/s, stabilna koncentracja nośników w wysokich temperaturach - w porównaniu do analogicznych parametrów Si. Badania prowadzone wówczas w czołowych światowych ośrodkach wskazywały na duży potencjał tego materiału dla rozwoju elektroniki mocy i wysokotemperaturowej [2], także dostrzegany przez polskich naukowców [3].

Badania niezawodnościowe prototypowych przyrządów z SiC dowodziły, że jednym z głównych czynników limitujących długoczasową pracę w podwyższonych temperaturach była degradacja kontaktów metal/półprzewodnik – barier Schottky'ego i kontaktów omowych [4]. Wytworzenie kontaktów omowych do SiC z reguły wymaga stosowania wysokich temperatur, które aktywują

reakcje metalizacji z SiC w obszarze międzypowierzchni prowadząc do lokalnych zmian stanów energetycznych w celu obniżenia bariery potencjału między metalizacją i półprzewodnikiem dla przejścia nośników elektrycznych. Niestabilność parametrów elektrycznych kontaktów metal-SiC oraz problemy z adhezją i chropowatością metalizacji związane są z niekontrolowanymi procesami dyfuzji wzajemnej i powstawaniem nowych faz w obszarze kontaktu podczas jego formowania lub pracy w podwyższonej temperaturze. Zrozumienie i kontrola tych procesów były przedmiotem szeroko prowadzonych badań metalurgii cienkowarstwowych struktur metalicznych na SiC, gdyż są one nieodzownym etapem opracowania technologii kontaktów o podwyższonej stabilności termoelektrycznej, termomechanicznej i termochemicznej [5].

Liczne publikacje odnośnie systemów metalizacji do SiC opisujące wyniki badań właściwości elektrycznych i strukturalnych po procesach osadzania i formowania kontaktów [5-40] nie przynosiły jednoznacznych wskazań, jakie metalizacje są optymalne dla zapewnienia niskiej i stabilnej rezystancji kontaktu do SiC n- lub p-typu, ani wyjaśnień fizycznego mechanizmu odpowiedzialnego za uformowanie liniowego charakteru przebiegu zależności  $I$ - $V$  dla złącza metal-SiC, czy też prognoz, które z badanych metalizacji sprawdzą się w trudnych warunkach obciążeń wysoką temperaturą i gęstością prądu. Tylko nieliczne prace wносиły informacje o badaniach stabilności kontaktów w podwyższonych temperaturach [6, 23, 34]. Odnośnie metalizacji kontaktów omowych do n-SiC, zakres badanych do 2005 roku materiałów obejmował metale Ni, Ti, Al, Cr, Ta, Au, Cu, Pt, Re, Pd, Nb, Co, W oraz związki metali jak  $WSi_x$ ,  $TiSi_2$ , TiC, TiN, TaC,  $CoSi_2$  i  $MoSi_2$  [6-13, 19-28, 34-40]. Opublikowane w tym okresie badania metalizacji kontaktów omowych do p-SiC były ograniczone do materiałów Al, Ni, NiAl, NiTiAl, TiAl [14, 16, 17], TiC [18], AlSi [29], Si/Pt [30], Si/Co [31], Ti i TiAlGe [32]. Wśród wymienionych materiałów, potencjalnie przydatnych do tworzenia kontaktów omowych, są metale tworzące wyłącznie krzemki (Ni, Pd, Au, Cu, Pt), wyłącznie węgliki (Al) i metale tworzące jednocześnie krzemki i węgliki (Ti, Ta, Cr, Co, W), jak też metale tworzące fazy potrójne (Ti, Mo, Mn, Nb, Cr, Hf, V, Zr).

Badania nad technologią wytwarzania struktur dla przyrządów na bazie SiC zapoczątkowano w Instytucie Technologii Elektronowej w 2005 r. i prowadzono je w ramach kilku kolejnych krajowych projektów NCN, PBZ, POIG, w których uczestniczyłem jako główny wykonawca, kierownik zadania, także jako główny wykonawca w projekcie NCN realizowanym w IMIO PW [zał. nr 4, p. J10]. Celem moich badań było wyjaśnienie procesów formowania kontaktów omowych z wybranych metalizacji, które zapewnią niskie rezystancje kontaktów i będą oznaczały się stabilną wartością po narażeniach termicznych oraz prądami o dużej gęstości. Ponadto zależało mi na wyjaśnieniu oraz eksperymentalnemu potwierdzeniu, które układy metalizacji na SiC będą adekwatne do pracy w temperaturze 300°C i powyżej.

Podjęte w niniejszej rozprawie problemy obejmowały badania podstawowe nad formowaniem kontaktów omowych do SiC w oparciu o termicznie aktywowane reakcje metali (Ni, Ti, W, Co, Ti-Al) lub krzemków metali (Ni-Si, Ta-Si) z SiC, badania mechanizmów przewodzenia metal-SiC, studia nad wielowarstwowymi układami metalizacji pracującymi w podwyższonych temperaturach. Obejmowały one zagadnienia przygotowania powierzchni SiC [41, 42], wytworzenia metalizacji kontaktowych do n-SiC w oparciu o krzemki metali Ta [H1], Ni [H2, H3, H4, 43] i Ti [H5, 43], a do p-SiC za stopu TiAl [H10, 48] [H1, H2, H3, H7, H10], opracowanie układów metalizacji do połączeń drutowych [H5, H6, 43-45], wytworzenie tlenku bramkowego z materiałów o wysokiej stałej dielektrycznej [46] oraz pasywacji struktur. Wybrany do niniejszej rozprawy habilitacyjnej cykl publikacji dotyczy badań nad metalizacjami do SiC w kontekście opracowania mikroelektronicznych układów mocy o wysokiej

trwałości, które prowadzono w latach 2005 – 2013. Późniejsze publikacje dotyczą zastosowania wyników badań w diodach z SiC [H8] oraz diody heterozłączonej wytworzonej na podłożu SiC dla detekcji promieniowania UV [H9, 47].

Dla zapewnienia odporności kontaktu na utlenianie, a także wytworzenia stabilnych wyprowadzeń prądowych zbadano i opracowano wielowarstwowe układy metalizacji dla połączeń drutowych z Au i Al oraz połączeń do ceramicznej obudowy [49-55]. Układy wielowarstwowej metalizacji zawierały metalizację kontaktu omowego, warstwę bariery anydyfuzyjnej oraz metalizację kompatybilną z materiałem do połączeń drutowych, a ich skuteczność weryfikowano w procesach starzenia w podwyższonych temperaturach w powietrzu. W zakresie wytworzenia stabilnych kontaktów prostujących do n-SiC uformowano i zbadano metalizacje wytwarzane z Ir [H8], IrO<sub>2</sub>, Pt i Ni, wykazano stabilność termiczną do 400°C metalizacji na bazie Ir oraz do 500°C z IrO<sub>2</sub> [56]. Przeprowadzono analizę mechanizmu przewodzenia metal-SiC dla wykonanych metalizacji do n-SiC i p-SiC [H7, H10, 48], a dla przypadku kontaktu prostującego do n-SiC opracowano matematyczną metodę charakteryzacji takiego złącza [H8]. W oparciu o zdobyte doświadczenia technologiczne w opracowywaniu warstw półprzewodnikowych i metalizacji oraz kształtowaniu planarnych struktur wytworzono modele diody p-n SiC [57], a także diody heterozłączonej n-ZnO/p-SiC w celu zbadania możliwości jej zastosowania do detekcji silnego promieniowania z zakresu bliskiego ultrafioletu [H9].

## C1. Stabilne metalizacje i kontakty omowe do SiC. [H1-H4]

### Stan wiedzy.

Połączenie metalizacji do aktywnych elementów półprzewodnika powinno charakteryzować się możliwie najniższą rezystancją kontaktu metal-półprzewodnik, liniową charakterystyką prądowo-napięciową dla kontaktów omowych albo charakterystyką nieliniową opisującą kontakt prostujący [58], stabilnymi parametrami elektrycznymi po długotrwałych obciążeniach prądowych i termicznych, odpornością na czynniki atmosferyczne w temperaturach określonych warunkami pracy przyrządu, a dla wysokotemperaturowych zastosowań (250°C – 500°C) - także odpornością na utlenianie. Kontakty omowe do n-SiC na bazie niklu dawały zdecydowanie najlepsze wyniki, jeśli chodzi o rezystywność przejścia metal-półprzewodnik ( $r_c \approx 5 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$  dla koncentracji donorów  $n > 7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) i odporność na krótkotrwałe obciążenia termiczne w temperaturze do 500°C [6, 23, 35, 59-65].

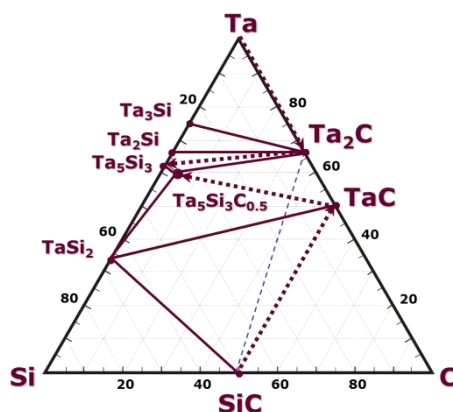
Nikiel w postaci cienkowarstwowej łatwo reaguje z SiC w wysokich temperaturach tworząc kontakty omowe (o niskiej wartości rezystancji właściwej na podłożach o wysokiej przewodności elektrycznej [28, 29, 66]). Dysocjacja SiC po wpływie Ni zachodzi już w 450°C [67], ale w tej temperaturze nie tworzy się kontakt omowy. Produktami reakcji są związki układu Ni-Si oraz interkalacyjne formy węgla, np. wytracenia grafitowe obserwowane metodą spektroskopii Ramana po wygrzaniu próbek w temperaturze 500°C [68]. Dominującą fazą metalizacji Ni/SiC wygrzewanych w temperaturze 600°C – 1100°C jest Ni<sub>2</sub>Si, i to niezależnie od politypu SiC, jak i różnic w warunkach wygrzewania. Obserwowane niestabilności właściwości fizycznych kontaktów Ni/SiC w podwyższonych temperaturach były przypisywane redystrybucji węgla z obszaru podkontaktowego do metalizacji, powstawaniem w metalizacji coraz bogatszych w krzem faz Ni-Si (Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, Ni<sub>2</sub>Si, NiSi, NiSi<sub>2</sub>), co wiązało się także z silną niejednorodnością metalizacji, jak i międzypowierzchni metal-półprzewodnik. Nie było także spójnej opinii odnośnie postaci i redystrybucji form węglowych. Aby ograniczyć akumulację węgla na międzypowierzchni oraz zasięg reakcji kontaktowej, metalizację Ni zaczęto zastępować strukturami warstwowymi Ni/Si, Ni/Si/Ni, Ni<sub>2</sub>Si, [28, 62, 63]. Z drugiej strony,

podtrzymując hipotezę o kluczowej roli obecności węgla dla utworzenia kontaktu omowego, podejmowano próby kontroli zjawiska spontanicznej grafityzacji międzypowierzchni Ni/SiC poprzez intencjonalne wprowadzanie dodatkowych cienkich międzywarstw węgla [24]. Przykładem mogą być kontakty Ni/C<sub>60</sub>/4H-SiC, które po obróbce termicznej w argonie w temperaturze 800°C, przez 2 godziny charakteryzowały się niską rezystywnością  $r_c \approx 1,7 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$  (dla n-SiC o koncentracji  $n = 1.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ), ale po wygrzewaniu w wyższych temperaturach rezystywność kontaktu znacząco wzrastała [7]. Efekt ten, jak i obserwowany problem osłabionej adhezji takiego kontaktu po wytworzeniu metalizacji do zewnętrznych wyprowadzeń, wniosły poważne wątpliwości co do trwałości takiej metalizacji kontaktowej. Innym podejściem formowania stabilnych kontaktów było zastosowanie metalicznych warstw o wysokiej trwałości termicznej jak krzemki i węgliki metali. W moich własnych pracach nad zagadnieniem wytworzenia trwałych metalizacji kontaktowych do n-SiC przedmiotem badań były metalizacje oparte na krzemkach Ta i Ni, a to z uwagi na niższą ich reaktywność względem SiC w wysokich temperaturach w porównaniu do niklu. Kontakty formowane były także z Ti i Ni na bliźniaczych podłożach SiC, przy czym te z Ni służyły jako odniesienie dla porównywania fizycznych parametrów metalizacji kontaktowych. Umożliwiło to opracowanie mikroskopowo jednorodnych warstw o akceptowalnych wartościach rezystancji kontaktu i przydatnych do wykonania zewnętrznych połączeń drutowych (*bondingu*).

Pełna metalizacja kontaktów w tranzystorze do wysokotemperaturowych zastosowań wymaga wprowadzenia metalicznej warstwy bariery antydyfuzyjnej pomiędzy metalizację kontaktową i metalizację ścieżek lub metalizację do połączeń drutowych. W tej kwestii doświadczenia w początkach lat 2000 dotyczące technologii układów z SiC były ograniczone, a najlepsze wyniki osiągnięto stosując metalizacje Ni/WSi/Ti/Pt [27] lub Ti/TaSi<sub>2</sub>/Pt [69] łączące funkcje metalizacji kontaktowej i metalizacji bariery antydyfuzyjnej (tutaj warstwy krzemków). Testy ich starzenia prowadzone w powietrzu wykazały stabilność rezystancji kontaktu w 600°C przez 200 h dla pierwszej metalizacji, zaś dla drugiej metalizacji potwierdziły jej stabilność w temperaturze 650°C przez 1h. W swoich pracach badawczych przy konstruowaniu wielowarstwowych metalizacji do diod i tranzystorów z SiC dla zastosowań wysokotemperaturowych/wysokiej mocy zastosowałem Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> oraz Ti w celu wytworzenia metalizacji kontaktowej do SiC typu n, stop TiAl dla wytworzenia metalizacji do SiC typu p, a jako warstwy bariery antydyfuzyjnej stosowałem krzemo-azotki Ta i Ti. Zweryfikowałem także przydatność Co do tworzenia kontaktów omowych. Metalizacje kontaktowe do SiC objęte badaniami, które są opisane w pracach **H1-H10**, wytwarzane były metodą magnetronowego rozpylania katodowego w plazmie Ar, z odpowiednich targetów. W przypadku wspomnianych stopów TiAl lub krzemków niklu (Ni<sub>2</sub>Si, NiSi<sub>2</sub>) wykonano odpowiednio układy wielowarstwowe, a następnie metalizacje te poddawano obróbce termicznej metodą impulsową RTA (*Rapid Thermal Annealing*) w przepływie argonu lub azotu w celu uformowania stopu, a następnie kontaktu omowego w temperaturze z zakresu 750°C - 1100°C. Charakteryzacja elektrycznych właściwości kontaktów obejmowała pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych oraz wyznaczanie rezystancji właściwej metodą c-TLM (*circular Transmission Line Model*) [70]. Struktura kołowa c-TLM o średnicy pola centralnego 100 μm i szerokościach pierścieni od 10 do 60 μm kształtowana była techniką fotolitografii *lift-off*. Obliczenia wartości  $r_c$  prowadzono metodą numerycznego dopasowania krzywej teoretycznej do danych pomiarowych.

### C1.1. Badania kontaktów omowych formowanych z krzemku Ta. Struktura, morfologia, rezystancja właściwa, stabilność termiczna kontaktu. [H1]

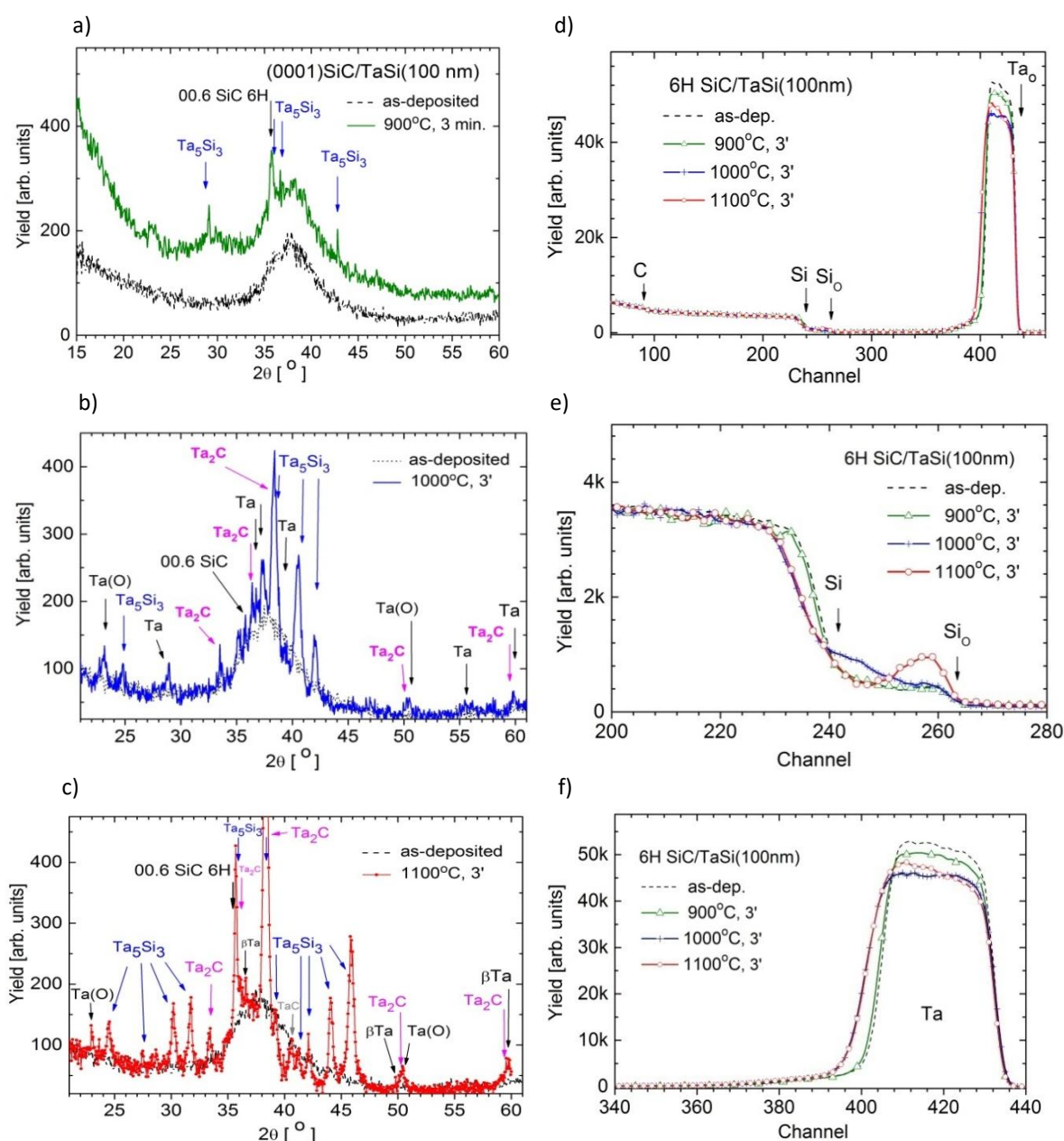
Przesłanką do utworzenia stabilnego metalicznego kontaktu do n-SiC na bazie Ta był układ równowagi faz w wysokiej temperaturze dla potencjalnych związków Ta-Si-C, w szczególności krzemków  $TaSi_2$ ,  $Ta_5Si_3$  oraz  $TaC$ , a także związku trójskładnikowego postulowanego w pracy [71]. Na rys. 1. przedstawiono układ fazowy związków Ta-Si-C w temperaturze  $1100^\circ C$  z hipotetyczną fazą  $Ta_5Si_3C_{x=0.5}$ . Oznaczone linią przerywaną drogi wskazują na możliwe przejścia fazowe dla Ta do związków z Si i C, tj. krzemków  $Ta_5Si_3$ ,  $TaSi_2$ , węglików  $Ta_2C$ ,  $TaC$ . Krzemki te oraz wymienione węgliki



Rys. 1. Układ fazowy potencjalnych związków Ta-Si-C w temperaturze  $1100^\circ C$  w oparciu o ref. [71].

charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia ( $3880^\circ C$  dla  $Ta_2C$  i  $2200^\circ C$  dla  $TiSi_2$ ) oraz dobrą przewodnością elektryczną. Obiecujące dla własnego eksperymentu z taką metalizacją [H1] były także wyniki utworzenia kontaktu omowego z Ta/Si/SiC opublikowane w pracy [72], a także niska wartość rezystancji właściwej ( $r_c = 7 \times 10^{-7} \Omega cm^2$ ) kontaktu Ta osadzonego na podłożu n-SiC silnie domieszkowanym azotem poprzez implantację [73]. Warstwy Ta-Si (100 nm) osadzono z targetu o nominalnym składzie  $Ta_5Si_3$ , ale analiza składu warstw wykazała nadmiar Ta, Ta:Si = 7:3. Okazało się to zaletą zapewniającą dobrą rezystywność warstwy,  $\rho = 275 \mu\Omega cm$ , oraz ułatwiająca formowania kontaktu omowego na 6H n-SiC(0001), gdyż 3 min. wygrzanie już w temperaturze  $900^\circ C$  umożliwiło utworzenie kontaktu omowego (rezystancja właściwa  $r_c = 3 \times 10^{-4} \Omega cm^2 @ n \approx 1,5 \times 10^{18} cm^{-3}$ ). Na podstawie badań XRD stwierdzono, że struktura warstwy Ta-Si jest amorficzna, a po jej wygrzaniu w  $900^\circ C$  ujawnia się bardzo słabo wykrywalna faza  $Ta_5Si_3$ , wyraźna w obrazach dyfrakcji rentgenowskiej po wygrzaniu próbek w  $1000^\circ C$  i  $1100^\circ C$ , co ilustrują obrazy dyfrakcyjne (XRD) skanu kątownego  $2\theta$  pokazane na rys. 2a-c. Sygnał Bragga 00.6 od 6H SiC został tu celowo stłumiony w trakcie pomiarów poprzez odchylenie płytki od osi. Najlepszą zgodność pozycji dla 9 pików można przypisać do wzorca  $Ta_5Si_3$  o tetragonalnej fazie występującego w bazie PDF-2 o referencji 09-0232 [74] i o podanych parametrach sieci  $a = 6,516 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,873 \text{ \AA}$ . Z uwagi na niską intensywność pików jak i dużą ilość możliwych sygnałów dyfrakcyjnych od potencjalnych związków, przypisanie ich do konkretnej fazy związku nie jest jednoznaczne, w szczególności pików występujących w zakresie kątowym  $35^\circ-39^\circ$  i  $40^\circ-41^\circ$ . Z dużym prawdopodobieństwem pik przy  $33,4^\circ$  należałoby przyporządkować związkowi  $Ta_2C$  o heksagonalnej fazie, także 4 kolejne piki ( $002 @ 36,49^\circ$ ,  $101 @ 38,10^\circ$ ,  $102 @ 50,10^\circ$ ,  $110 @ 59,59^\circ$ ), które odpowiadają sygnałom od  $Ta_2C$  opisanym w bazie PDF-2 (nr 00-014-0484) jako silne, mają odzwierciedlenie w obrazie XRD  $2\theta$  pokazanym na rys. 2c i 2d. Pomimo, że towarzyszą im przekrywające się sygnały od  $Ta_5Si_3$ :  $114 @ 36,07^\circ$ ,  $213 @ 38,47^\circ$ ,  $220 @ 39,08^\circ$ , a także możliwe sygnały:  $110\alpha Ta @ 38,51^\circ$ ,  $402\beta Ta @ 49,50^\circ$ ,  $621\beta Ta @ 59,91^\circ$ ,

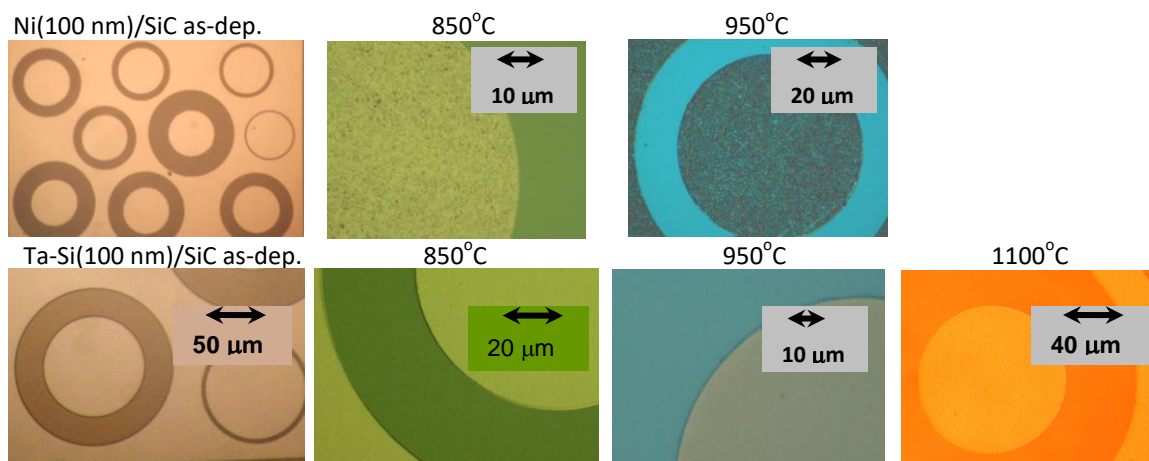
obecność węgla tantalum Ta<sub>2</sub>C jest realistyczna, jako skutek reakcji uwolnionego z SiC węgla i Ta z warstwy Ta-Si. Obrazy XRD wskazują, że metalizacje wygrzane w wyższych temperaturach zawierają także nieznaczne ilości wykrystalizowanego Ta (fazy α i β) i Ta(O) – tantalum z rozpuszczonym tlenem. Ich obecność uzasadnić można nadmiarem Ta w stosunku do stechiometrii związku Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> oraz zbyt krótkim czasem na pełne przereagowanie metalizacji, natomiast forma Ta(O) ujawniła się jako getter tlenu - szkodliwego dla trwałego przewodnictwa kontaktu omowego. Słabej intensywności pik przy 2θ = 40,5° na rys. 2c., można przypisać wg. bazy PDF-2 (nr 35-0801) węglonowi TaC (200TaC, faza kubiczna), który mógłby powstać jako produkt reakcji wysokotemperaturowej, a był obserwowany w podobnym badaniu reakcji Ta z monokrystalicznym β-SiC [73]. Brak innych pików Bragga dla tego związku w zarejestrowanym obrazie rentgenowskim sugeruje, że reakcje z SiC nie zachodzą tak



Rys. 2. Obrazy dyfrakcji rentgenowskiej  $2\theta$  dla metalizacji Ta-Si(100 nm)/SiC przed i po 3 min. wygrzewaniu w atmosferze Ar, w temperaturze 900°C, 1000°C i 1100°C (a, b i c) oraz widma RBS jonów He<sup>+</sup> (2 MeV) wykonanych dla tych warstw: pełny zakres energii (d), krawędź Si (e) i sygnał od Ta (f).



intensywnie, jak w przypadku wspomnianej reakcji metalizacji Ta na  $\beta$ -SiC. Nie wykryto związku potrójnego  $Ta_2SiC_x$ , którego dotąd nie potwierdziły żadne publikacje, ani nie stwierdzono obecności fazy  $\beta$ - $Ta_5Si_3$ :C, którą raportowano w pracy [75]. Na rys. 2d-f przedstawiono widma RBS wstecznie rozproszonych jonów  $He^+$  o energii 2 MeV na tej metalizacji przed i po jej wygrzewaniu. Analizując profil składu metalizacji Ta-Si poddawanych wygrzewaniu, w oparciu o symulacje komputerowe widma RBS, można zauważyć w próbce wygrzanej w  $900^\circ C$  bardzo słabe zmiany metalizacji na SiC w obszarze międzypowierzchni (oddziaływanie z SiC do głębokości 2-3 nm), natomiast w metalizacji wygrzanej w  $1000^\circ C$  widać zdecydowanie zwiększoną w niej zawartość Si (obniżenie sygnału Ta oraz przesunięcie w prawo krawędzi Si od SiC), a jest to skutek reakcji (penetracji) Ta do SiC oraz dyfuzji Si do Ta-Si. W metalizacji wygrzanej w  $1100^\circ C$  występuje inny profil rozkładu Si – widać wyraźne zwiększenie koncentracji Si przy górnej powierzchni metalizacji oraz większą zawartość Ta w jej dolnej części, czyli bliżej międzypowierzchni z SiC. Taki rozkład może oznaczać intensywniejsze formowanie  $Ta_2C$  (bądź też TaC) na SiC, co prowadzi do pewnej segregacji warstw o kolejności: SiC/ $Ta_2C$  + TaC/ $Ta_5Si_3$ . Ubytek materiału SiC można oszacować na ok. 10 nm, a ilość „nowego materiału” Si+C w metalizacji Ta-Si nie więcej niż 15%. Powierzchnia metalizacji oznacza się niską chropowatością ( $R_a = 6$  nm,  $R_a$  - mierzona jako maksymalne odchylenie dolina-wierzchołek) i jest wolna od „nalotu” z amorficznego węgla, w odróżnieniu od silnie chropowatej metalizacji wytwarzanej z Ni ( $R_a = 35$  nm). Cechy powierzchni tych metalizacji uwidoczniono na rys. 3; powierzchnia Ta-Si po wygrzaniu w  $1100^\circ C$  przez 3 min. jest mikroskopowo gładka. Zwiększenie termicznej trwałości tej metalizacji w kontakcie z metalizacją do połączeń drutowych (Au, Al) lub odporności na utlenianie w temperaturach do  $400^\circ C$  możliwe jest poprzez dodanie cienkiej warstwy (50 nm - 100 nm) TaSiN, którą osadza się poprzez rozpylanie katodowe tego samego targetu  $Ta_5Si_3$ , w plazmie Ar z dodatkiem  $N_2$  do 8%. Zmierzone zmiany rezystywności warstw (100 nm)TaSiN po 100 h starzenia w powietrzu są w zakresie  $\delta\rho/\rho_0 < 10\%$ ,  $\rho_0$  początkowa wartość). Podsumowując, metalizacja kontaktowa wytworzona z Ta-Si w  $1100^\circ C$  jest w znacznej części nadal amorficzna, zawiera krystaliczne formy  $Ta_5Si_3$  i  $Ta_2C$  (stałe sieci  $a = 3,105$  Å,  $c = 4,945$  Å), także nieznaczne ślady nieprzereagowanego metalu Ta i Ta(O). To, co jest istotne dla zastosowań elektronicznych, to zapewnienie rezystancji kontaktu do n-SiC o akceptowalnej wartości  $r_c = 4 \times 10^{-5} \Omega cm^2$  przy koncentracji  $n \approx 7 \times 10^{18} cm^{-3}$ , czystej, jednorodnej i gładkiej powierzchni.



Rys. 3. Obrazy mikroskopowe powierzchni metalizacji Ni(100 nm)/SiC 4H (fot. górne) i Ta-Si(100 nm)/SiC 6H (fot. dolne) po uformowaniu struktur testowych c-TLM (koła o średnicy 100 μm) oraz po wygrzewaniu w Ar przez 3 min. w temperaturach  $850^\circ C$ ,  $950^\circ C$ ,  $1100^\circ C$ . Barwy metalizacji są efektem zastosowanego w mikroskopie kontrastu Nomarskiego dla ujawnienia szczegółów powierzchni.

## C1.2. Badania kontaktów omowych formowanych z krzemku Ni. [H2-H4]

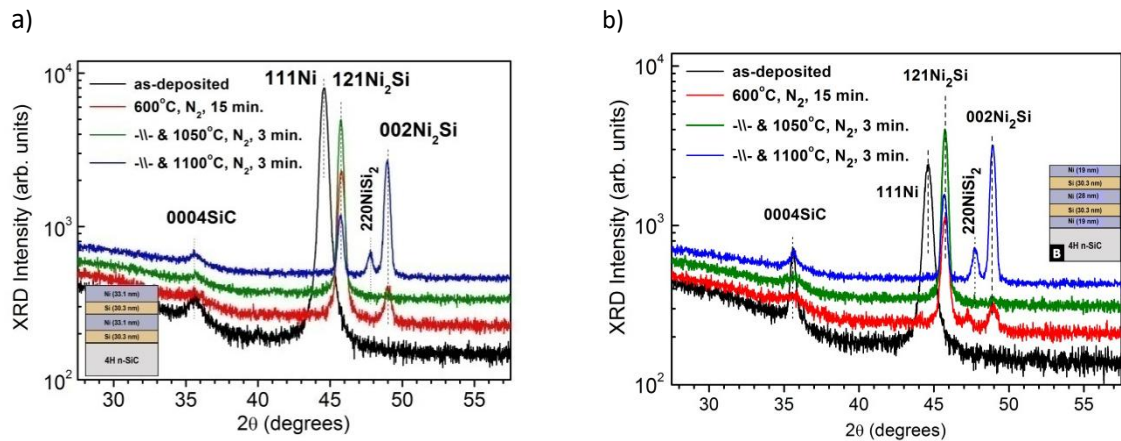
Koncepcję wytworzenia stabilnego kontaktu omowego realizowałem także w oparciu o krzemki niklu, gdyż oznaczają się one niską rezystywnością, tj. 20 - 30  $\mu\Omega\text{cm}$  dla NiSi i Ni<sub>2</sub>Si, 30 - 50  $\mu\Omega\text{cm}$  dla NiSi<sub>2</sub> [76], oraz względnie dobrą odpornością na utlenianie (poniżej 300°C). W okresie prowadzonych intensywnych badań podstawowych nad kontaktem Ni/SiC (do roku 2006) nie było jasne, które krzemki są istotne dla termicznego uformowania omowego kontaktu, czy uwalniany węgiel i jego grafitowa forma pełnią tu kluczową rolę [60, 77-82], jaka jest trwałość metalizacji podanej termicznym i prądowym obciążeniami. Po pierwsze, należało wyjaśnić, który krzemek jest stabilny w kontakcie z SiC w wysokiej temperaturze i czy zapewnia on niższą wartość rezystancji kontaktu. W tym celu zaplanowane zostały eksperymenty formowania kontaktu z metalizacji krzemku Ni o różnych fazach. Wobec braku komercyjnych targetów z krzemków Ni, opracowana została metoda niskotemperaturowego formowania krzemku poprzez zastosowanie układu metalizacji wielowarstwowych 4x(Ni/Si) o dobranych grubościach dla niskotemperaturowego utworzenia faz NiSi<sub>2</sub>, NiSi i Ni<sub>2</sub>Si. Ponadto zastosowano kombinację kolejności, gdzie jako pierwszą warstwę na SiC odsadzono Ni albo Si, a także badano metalizację wytwarzaną z Ni/SiC.

Wykonano serię czterech struktur wielowarstwowych:

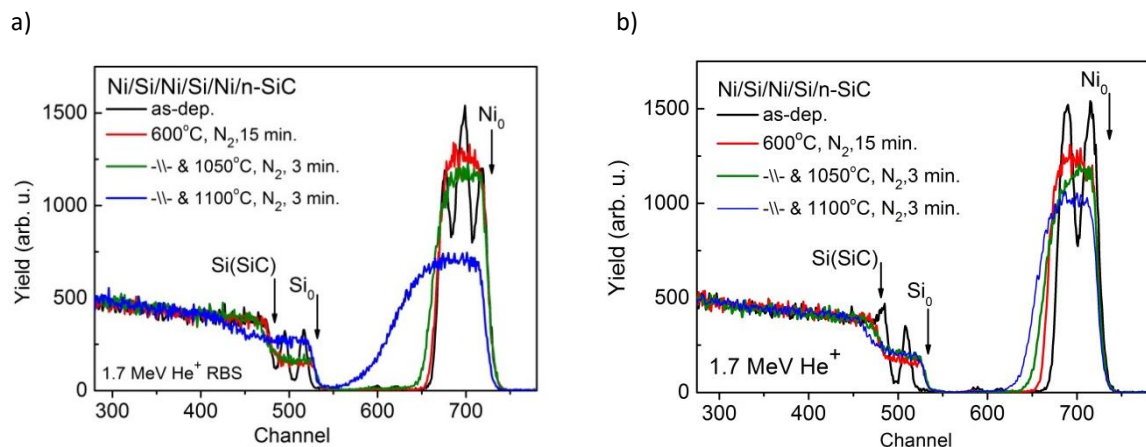
- A) Ni/Si/Ni/Si(33,1/30,3/33,1/30,3 nm)/n-SiC;    B) Ni/Si/Ni/Si/Ni(19/30,3/28,2/30,3/19 nm)/n-SiC;  
C) Ni/Si/Ni/Si(13,7/50,5/13,7/50,5 nm)/n-SiC;    D) Ni/Si/Ni(13,7/101/13,7 nm)/n-SiC,

gdzie: A, B odpowiadają stechiometrii Ni<sub>2</sub>Si, C, D – odpowiadają stechiometrii NiSi<sub>2</sub>. Jako podłoże zastosowano 4H SiC(0001) typu n z epitaksjalną warstwą o rezystywności 0,07  $\Omega\text{cm}$ . Formowanie krzemków nastąpiło po wygrzaniu w 600°C w N<sub>2</sub> przez 15 min., po czym wygrzewano je w temperaturze 800°C - 1100°C, w N<sub>2</sub>, w czasie 3 - 5 min., celem wytworzenia kontaktu omowego do SiC. Fazy krzemków zostały określone poprzez pomiary struktury krystalicznej metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD.

Pokazane na rys. 4 skany 2 $\theta$  zawierają sygnały ortorombowej fazy  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si. Profil składu metalizacji był analizowany w oparciu o widma RBS, przedstawione na rys. 5, a morfologia oceniana metodami mikroskopii optycznej (rys. 6) i AFM (rys. 7). Struktura krystaliczna uformowanej w 600°C metalizacji Ni<sub>2</sub>Si jest podobna dla próbek A i B, widoczne są małe różnice w intensywności pików Bragg 121 i 002 od  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si. Po kolejnym wygrzaniu w 1050°C wzrosła intensywność pików 121, ale po wygrzaniu w 1100°C intensywność jego zmniejszyła się, a pikiem najsilniejszym jest 002 $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si. Analiza widm RBS na rys. 5 pozwala stwierdzić, że rozkład Si i Ni w uformowanej w 600°C metalizacji Ni<sub>2</sub>Si jest jednorodny, stosunek atomowy Ni:Si jest zbliżony do 2. Po wygrzaniu próbek w 1050°C przez 3 min. wydajność sygnału od Ni zmniejszyła się w obu próbkach, a jego szerokość zwiększyła się (przesunięta lewa krawędź energetyczna od Ni), natomiast w próbce z pierwszą warstwą Ni krawędź sygnału Si od SiC została przesunięta do niższej energii – świadczy to o penetracji materiału z podłoża (Si oraz C) do metalizacji, i to w większym stopniu dla próbki z warstwą Ni jako pierwszą (B). W próbkach wygrzanych w 1100°C obserwuje się większe zmiany dla tych sygnałów od Ni i Si, co wskazuje na wyraźny wzrost zawartości Si w metalizacji, czyli silniejszą reakcję z podłożem. Uwalniany węgiel lokuje się w pierwszej fazie grzania (600°C) przy powierzchni, a przy wyższych temperaturach łatwo dyfunduje do obszaru metalizacji i powierzchni metalizacji, co było zaobserwowane poprzez pomiary profilu metodą spektroskopii mas jonów wtórnych SIMS dla próbki z metalizacją Ni<sub>2</sub>Si. Oszacowana na podstawie symulacji widm głębokość penetracji Ni do SiC dla próbki A (z pierwszą warstwą Si) wynosi 20 nm, a dla próbki B ok. 100 nm.

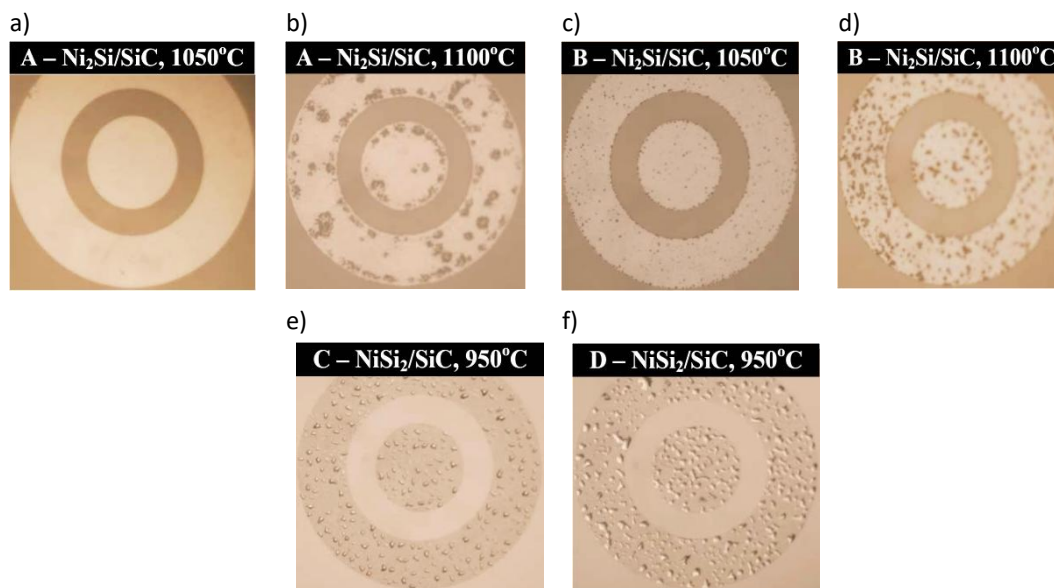


Rys. 4. Obrazy dyfrakcji XRD  $2\theta$  dla metalizacji wielowarstwowej Ni-Si/SiC o nominalnej stechiometrii  $Ni_2Si$  z pierwszą warstwą Si (a) lub Ni (b) na SiC przed i po wygrzewaniu w  $600^\circ\text{C}$  i  $1050^\circ\text{C}$  lub  $1100^\circ\text{C}$ .

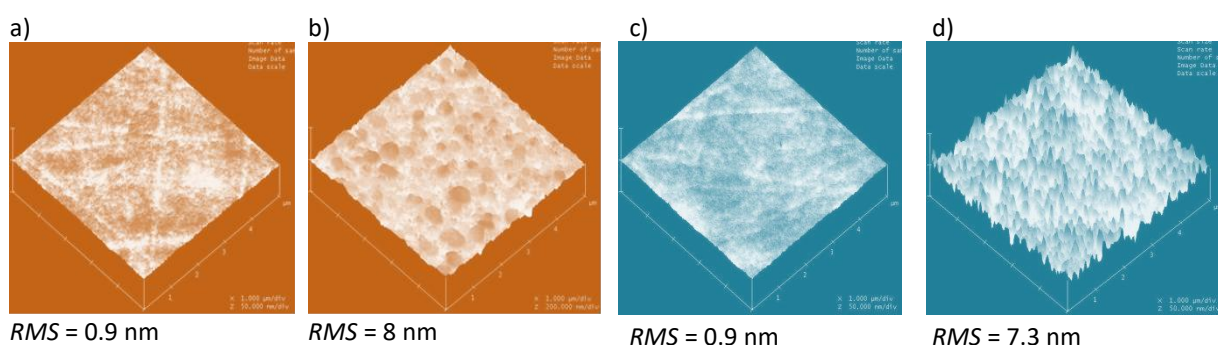


Rys. 5. Widma RBS jonów  $1,7\text{ MeV He}^+$  wykonanych dla metalizacji wielowarstwowej Ni-Si/SiC o nominalnej stechiometrii  $Ni_2Si$  z pierwszą warstwą Si (a) lub Ni (b) przed i po wygrzewaniu w  $600^\circ\text{C}$  i  $1050^\circ\text{C}$  lub  $1100^\circ\text{C}$ .

Próbki z metalizacją  $NiSi_2$  po wygrzaniu w  $600^\circ\text{C}$  są polikrystaliczne z teksturą  $\langle 220 \rangle$ . Próby uformowania kontaktu omowego poprzez wygrzewania do  $1100^\circ\text{C}$  nie przyniosły oczekiwanego liniowego przebiegu charakterystyki prądowo-napięciowej  $I-V$  dla tej serii (C, D) próbek, natomiast metalizacje z  $Ni_2Si$  wykazują liniową zależność  $I-V$  po wygrzaniu w  $1050^\circ\text{C}$  (3 min.) [H2]. Obliczona wartość rezystancji właściwej kontaktu dla metalizacji A wynosi  $5,1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ , a dla metalizacji B –  $5,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ . Obserwacje mikroskopowe badanych kontaktów pokazane na rys. 6 wskazują na jednorodną powierzchnię metalizacji A o najniższej rezystywności kontaktu. Jej chropowatość zmierzona profilometrem  $\alpha$ -step *Tencor* (jako różnica wysokości) na odcinku  $25\ \mu\text{m}$  wynosi  $R_a = 15\ \text{nm}$ , a mierzony techniką mikroskopii sił atomowych AFM parametr chropowatości *RMS* wynosi  $8\ \text{nm}$  (rys. 7). Wygrzewanie tej metalizacji oraz próbki B (Ni jako pierwszy na SiC) w wyższej temperaturze powodowało niejednorodne zmiany obserwowane na ich powierzchni, a to koreluje się z opisaną wcześniej silniejszą reakcją metalizacji z SiC. Negatywny wynik próby termicznego wytworzenia kontaktu omowego z  $NiSi_2$  oraz silna niejednorodność tej metalizacji w formie kropleń (rys. 6e-f) wskazują na niestabilność tego krzemku w  $1050^\circ\text{C}$  ( $T_{top. NiSi_2} = 966^\circ\text{C}$ ) oraz na brak stosowniej reakcji zapewniającej uformowanie jednorodnej międzypowierzchni z SiC, która mogłaby istotnie zmniejszyć barierę potencjału kontaktu.

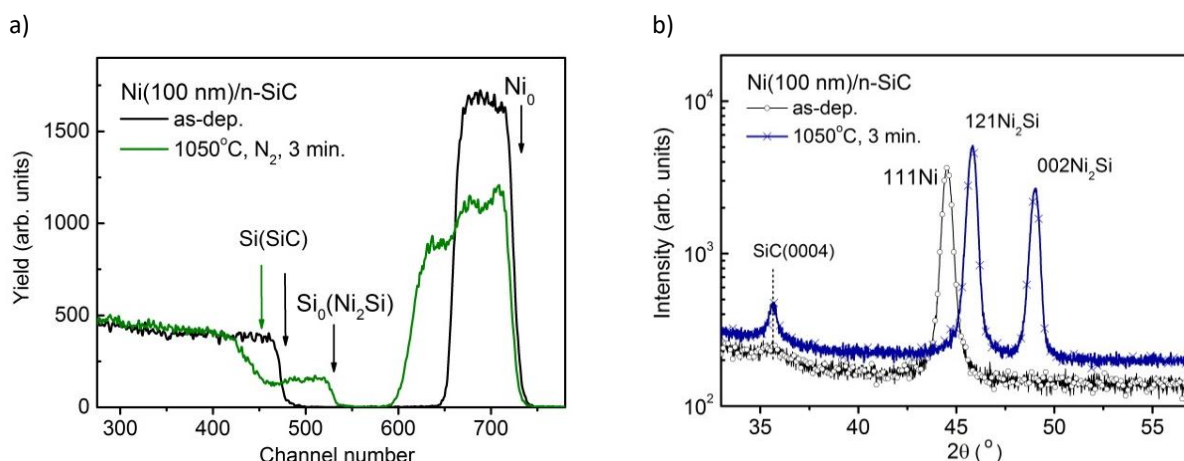


Rys. 6. Mikroskopowe obrazy metalizacji wielowarstwowej Ni-Si/SiC o nominalnej stechiometrii  $\text{Ni}_2\text{Si}$  (A, B) o stechiometrii  $\text{NiSi}_2$  (C, D) z pierwszą warstwą Si (A, C), pierwszą warstwą Ni (B, D) po 15 min. wygrzewaniu w  $600^\circ\text{C}$  i 3 min. w  $1050^\circ\text{C}$  (a, c) lub  $1100^\circ\text{C}$  (b, d) lub  $950^\circ\text{C}$  (e, f).



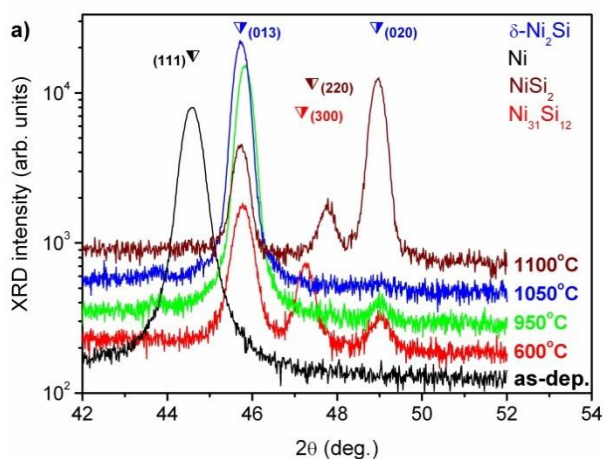
Rys. 7. Obraz mikroskopowy AFM metalizacji Ni-Si/SiC (A) o nominalnej stechiometrii  $\text{Ni}_2\text{Si}$  z pierwszą warstwą Si (a) i Ni(100 nm)/SiC (c) po osadzeniu, oraz po uformowaniu kontaktu w  $1050^\circ\text{C}$ , 3 min. w  $\text{N}_2$ , rysunki odpowiednio (b) i (d). Wybrane obszary  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  omijają sporadycznie obserwowane większe kryształy.

Bardzo duża niejednorodność metalizacji (C, D) uniemożliwiła badania jej składu metodą RBS. Profil składu metalizacji kontaktowej utworzonej z pojedynczej warstwy (90 nm)Ni na SiC określony został na podstawie widm RBS próbki wygrzanej w  $1050^\circ\text{C}$  przez 3 min. w  $\text{N}_2$ . W pokazanych na rys. 8 widmach RBS sygnały od Ni oraz Si wskazują na bardzo zróżnicowany profil składu wygrzanej metalizacji. Opierając się na symulacjach widma wykonanych za pomocą programu SIMNRA stwierdzono, że układ warstwy może być następujący: przy górnej powierzchni 1-sza warstwa o grubości 25 nm zawiera około 12% at. C oraz Ni i Si o stosunku atomowym Ni:Si  $\approx 2$ , następnie występuje 60 nm warstwa  $\text{Ni}_2\text{Si}$  zawierająca ok. 26 at. % C, po niej kolejna o grubości 35 nm warstwa zawierająca ok.  $\sim 32\%$  Ni,  $\sim 19\%$  Si, i 49% C, a wreszcie w pobliżu międzypowierzchni warstwa (16 nm)Ni-Si z węglem o zawartości  $\sim 33\%$  at. C. Podłoże SiC przy międzypowierzchni zawiera znaczną ilość Ni, która zmniejsza się do  $\sim 17\%$  at. Ni na głębokości około 40 nm. Skład chemiczny Ni:Si  $\approx 2$  w górnej warstwie (95 nm) dobrze koreluje się z fazą  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$  zidentyfikowaną przez pomiary XRD. Wskutek reakcji Ni z podłożem przyrost grubości metalizacji wynosi ponad 50% początkowej wartości.



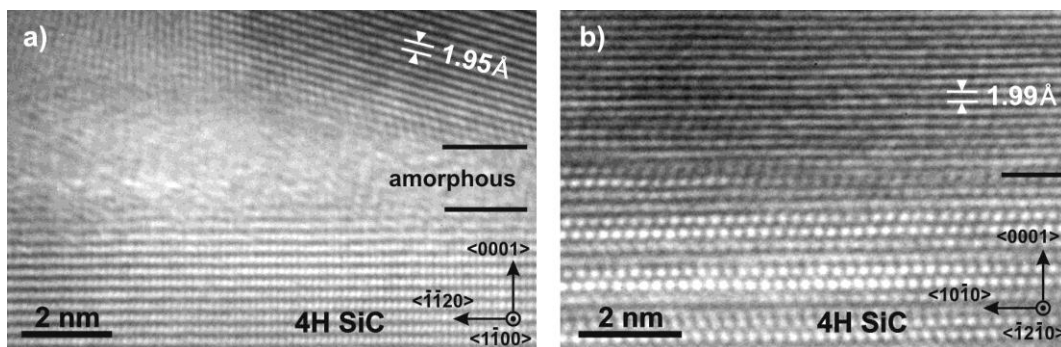
Rys. 8. Widmo RBS (a) i obraz rentgenowski skanu  $2\theta$  (b) dla metalizacji Ni/SiC przed i po formowaniu kontaktu omowego w  $1050^{\circ}\text{C}$  ( $\text{N}_2$ , 3 min.).

W celu zbadania kontaktu wytwarzanego z metalizacji o nominalnej stechiometrii NiSi osadzono warstwy Ni(66nm)/Si(60nm) na n-SiC(0001) 4H o koncentracji  $n = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Formowanie kontaktu prowadzono w dwu etapach wygrzewania:  $600^{\circ}\text{C}$  (15 min.) i w temperaturach wyższych, do  $1100^{\circ}\text{C}$  (3 min.). Liniowe charakterystyki  $I$ - $V$  obserwuje się po wygrzewaniu w  $950^{\circ}\text{C}$ , ale minimalną wartość rezystancji właściwej ( $5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ ) uzyskano po wygrzewaniu w temperaturze  $1000^{\circ}\text{C}$ . Wyniki badań metalizacji metodami XRD oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) uwidocznione odpowiednio na rys. 9 i 10 [H2, 83] wykazały, że dla uformowania kontaktu omowego istotne jest utworzenie fazy  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si, która jest stabilna na SiC. Metalizacja ta wygrzana w optymalnej temperaturze ( $1050^{\circ}\text{C}$ ) oznacza się najsilniejszą teksturą  $\langle 013 \rangle$  oraz ostrą międzypowierzchnią o orientacji dobrze skorelowanej z podłożem. Podobną orientację ziaren  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si obserwowano



Rys. 9. Obrazy rentgenowskie skanu  $2\theta$  dla metalizacji Ni(66 nm)/Si(60 nm)/SiC przed i po wygrzewaniu w  $600^{\circ}\text{C}$  (10 min.) i  $950^{\circ}\text{C}$  lub  $1050^{\circ}\text{C}$  lub  $1100^{\circ}\text{C}$  dla uformowania kontaktu omowego ( $\text{N}_2$ , 3 min.) [83].

później po dwu stopniowym wygrzaniu ( $650^{\circ}\text{C}$  i  $1000^{\circ}\text{C}$ ) układu Ni/SiC(0001) 6H [84]. Wygrzanie w wyższej temperaturze powoduje uformowanie oprócz  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si także fazy NiSi<sub>2</sub>, a to prawdopodobnie na skutek silniejszej dynamiki reakcji z podłożem. Prace badawcze nad mikrostrukturą kontaktu z Ni-Si o różnej zawartości Si i poprawieniem morfologii przez dodanie Zr były kontynuowane w ITE do 2016 r. [85-89].

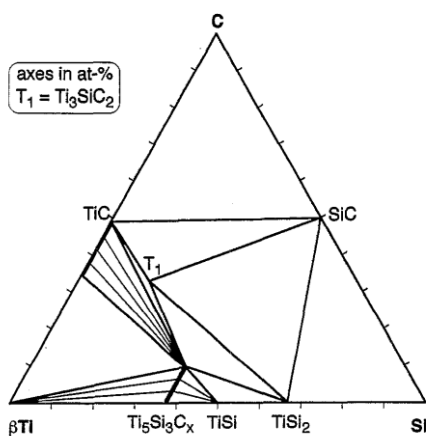


Rys. 10. Obrazy wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej przekroju kontaktu  $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{SiC}(0001)$  4H formowanego poprzez wygrzanie  $\text{Ni}(66 \text{ nm})/\text{Si}(60 \text{ nm})/\text{SiC}$  w  $600^\circ\text{C}$ , 10 min. (a) i następnie w  $1050^\circ\text{C}$ , 3 min. w azocie (b).

Porównanie sposobów wytworzenia termicznie stabilnych kontaktów omowych z TaSi i Ni-Si wskazywałyby na konieczność utworzenia specyficznego obszaru międzypowierzchni o jednorodnej strukturze, jak np. sugerowanej w literaturze warstwy grafitowej. Obecność form grafitowych na międzypowierzchni była szeroko badana, a spór o potrzebę jej uformowania był dotąd nierozstrzygnięty [24, 90-94]. Prace eksperymentalne z kontaktami, w których usuwano przereagowaną z SiC warstwę metalizacji i naniesiono ponownie nowy metal umożliwiając przewodzenie o liniowym charakterze [95-96], a także termiczne formowanie kontaktu omowego z warstwy Si [97] podważają warunek konieczności występowania warstwy grafitowej na międzypowierzchni. Badania własne potwierdzają tę opinię.

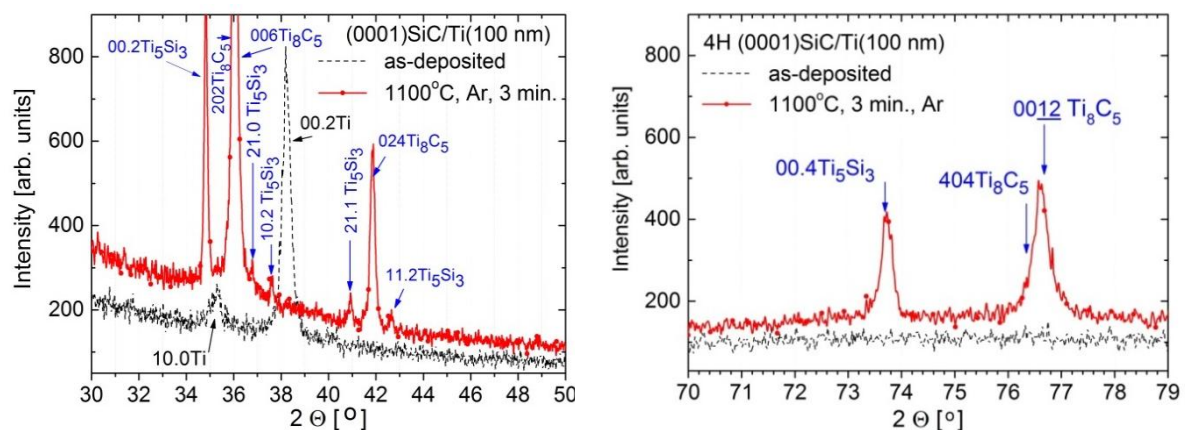
### C1.3. Badania kontaktów omowych formowanych z Ti. [H6, H7]

Kolejną próbą wytworzenia stabilnego kontaktu omowego było termiczne formowanie kontaktu z Ti, które może uwolnić metalizację od problemu obecności wolnego węgla na powierzchni kontaktu, szczególnie niekorzystnego przy wykonywaniu połączeń [16, 29, 98]. Oczekiwana poprawa stabilności i morfologii kontaktu wynikała z możliwości utworzenia w wysokich temperaturach związków Ti z Si i C oraz związków potrójnych, co można odczytać z wykresu równowagowego faz w  $1000^\circ\text{C}$ , rys. 11 [99].



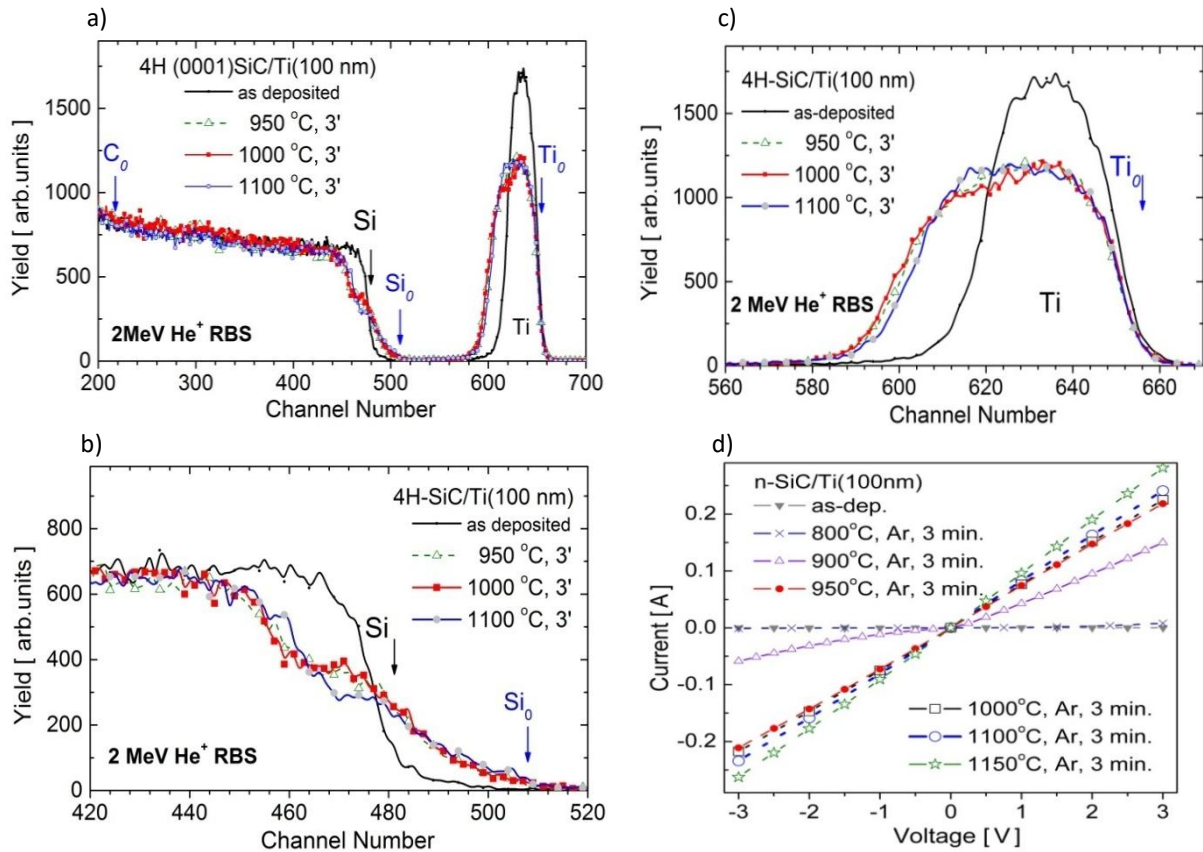
Rys. 11. Wykres możliwych związków fazowych dla Ti, Si i C pozostających w równowadze termodynamicznej w  $1000^\circ\text{C}$  [99].

W równowadze termodynamicznej z SiC mogą się znajdować krzemki i węgliki Ti ( $TiC_x$ ) oraz związki potrójne  $Ti_5Si_3C_x$ ,  $Ti_3SiC_2$  – ten ostatni charakteryzuje się niską elektryczną rezystywnością ( $\rho \approx 22 \mu\Omega cm$ ) i odpornością na utlenianie [100]. Z kolei TiC może tworzyć kontakt omowy do n- i p-SiC, na co wskazywały doniesienia literaturowe [18, 40, 101]. Własne badania nad formowaniem kontaktu Ti(100 nm)/n-SiC(0001) ( $8^\circ$  odchylenie płaszczyzny płytki od orientacji osi c,  $n = 5 \times 10^{18} cm^{-3}$ ) prowadzone komplementarnymi metodami wykazały, że charakterystyka prądowo-napięciowa staje się liniowa po wygrzaniu RTP w temperaturze  $950^\circ C$ , rys. 13d, przy której reakcja Ti z podłożem jest znacząca, zaś istotne obniżenie rezystancji właściwej kontaktu obserwowano po wygrzaniu @  $1100^\circ C$ , 3 min., co skorelowano z utworzeniem nowych krystalicznych faz w metalizacji. Pomiar rentgenowski struktury tej metalizacji, obraz skanu  $2\theta$  na rys. 12, wykazały, że utworzoną warstwę kontaktową Ti-Si-C stanowi mieszanina dwu faz: tetragonalna  $Ti_8C_5$  (6 pików zgodne z bazą PDF2 nr 03-065-5941) oraz heksagonalna  $Ti_5Si_3$  (zgodna z bazą PDF2 nr 029-1362) [H5-H7]. Choć nie można wykluczyć obecności kubicznej fazy TiC, a to ze względu na bliskie położenie pików od tych węglików Ti przy  $36^\circ$  i  $41,8^\circ$ , to brak znaczących dwóch pików od TiC o dużej intensywności w dalszym zakresie kątowym oraz fakt, że domniemane położenie pików 222TiC nie odpowiada pozycji zmierzonego sygnału przy  $76,6^\circ$ , raczej wyłączają fazę TiC jako znaczącą składową metalizacji kontaktowej. Badania RBS metalizacji Ti(100nm)/SiC(0001) poddanej wygrzewaniu w temp.  $950^\circ C$ ,  $1000^\circ C$  lub  $1100^\circ C$  wskazują na przyrost grubości metalizacji o ok. 50% oraz różnice w profilu składu tych metalizacji.

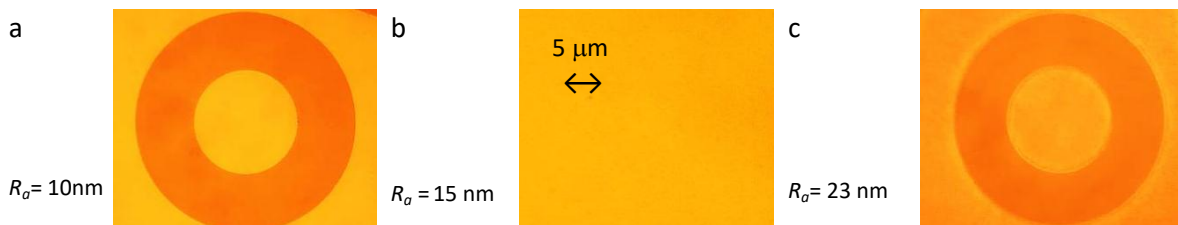


Rys. 12. Obrazy rentgenowskie skanu  $2\theta$  dla metalizacji Ti(100 nm)/SiC(0001) 4H przed i po wygrzewaniu RTA @ Ar,  $1100^\circ C$ , 3 min. w celu uformowania kontaktu omowego. Zakres  $50^\circ - 70^\circ$  pominięto z powodu braku sygnałów Bragga.

Analizując widma RBS przedstawione na rys. 13a-c i opierając się na komputerowej symulacji SIMNRA stwierdzono, że w metalizacji wygrzewanej w temperaturze  $950^\circ C$  i  $1000^\circ C$  skład atomowy obszaru bliższego międzypowierzchni wynosi 47% Ti, 38% Si, 15% C, a dalej w kierunku powierzchni - 52% Ti, 8% Si, 40% C, czyli w obszarze bliżej powierzchni zewnętrznej występuje ponad 2,5 krotnie większa zawartość węgla i ponad 4 krotnie mniej Si niż przy międzypowierzchni. Z kolei w próbce wygrzanej w  $1100^\circ C$  skład ( $\approx 50\%$ ) Ti jest wyrównany, a zmiana w profilu składów pierwiastków z obszaru przy międzypowierzchni do górnej powierzchni ma charakter „skokowy”. Grubość tej metalizacji nie jest większa niż metalizacji wygrzewanej w niższych temperaturach, co sugeruje jej dobrą stabilność termiczną. Ponadto stwierdzono, że powierzchnia tej metalizacji zachowuje cechy gładkości ( $R_a \approx 15 nm$ ) i jest wolna od mikroskopowych wytrąceń, rys. 14.



Rys. 13. Widma 2 MeV He<sup>+</sup> RBS metalizacji Ti(100 nm)/SiC 4H przed i po formowaniu kontaktu omowego 950°C lub 1000°C lub 1100°C (Ar, 3 min.) (a-c) oraz charakterystyki I-V metalizacji po wygrzaniu w temp. od 800°C do 1150°C (d) przez 3 min.

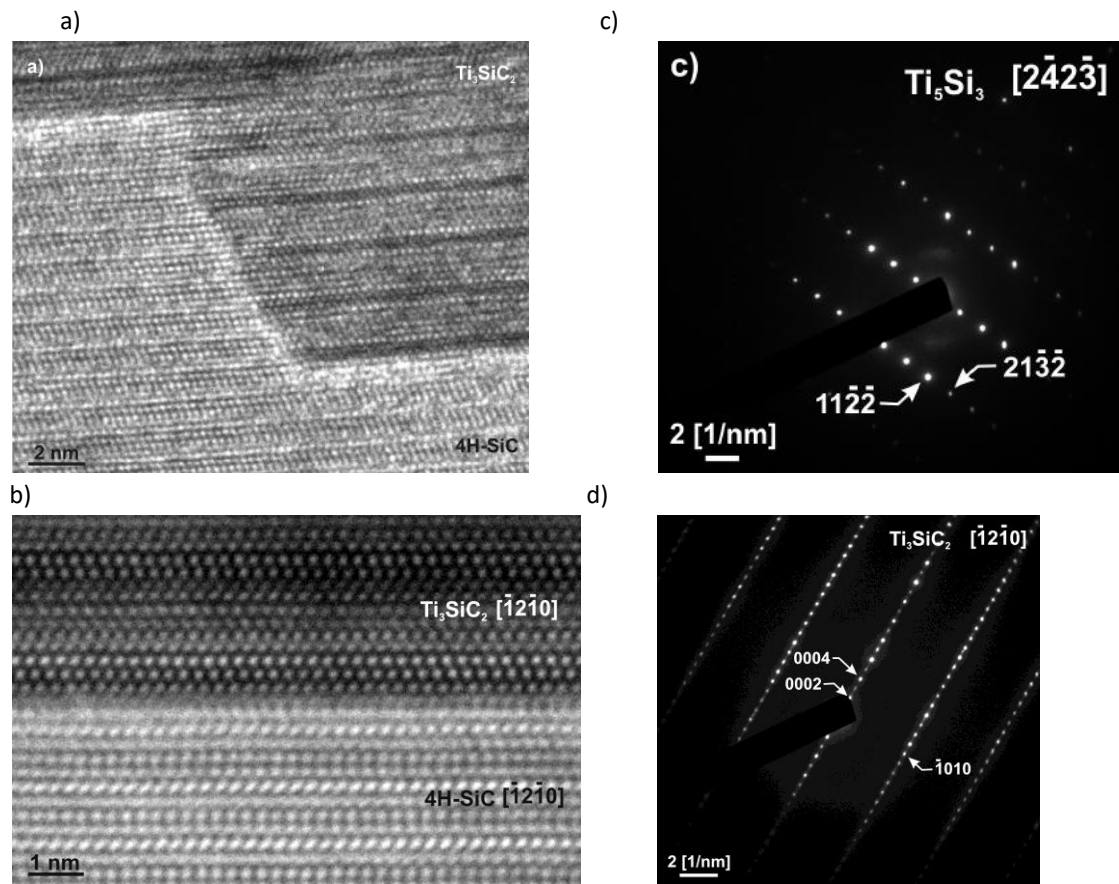


Rys. 14. Powierzchnia metalizacji Ti(100 nm)/SiC (koło  $\phi$  100  $\mu$ m struktury c-TLM) po wygrzewaniu w Ar przez 3 min. w 1000°C (a), 1100°C (b) i 1150°C (c).

Zwiększenie chropowatości do  $R_a \approx 23$  nm widoczne jest w metalizacji wygranej w temperaturze 1150°C. Badania wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej (HRTEM) przekroju poprzecznego metalizacji poddanej wygrzewaniu w temp. 1100°C wykazały obecność warstwy związku  $Ti_3SiC_2$  (faza MAX) o orientacji doskonale dopasowanej do płaszczyzny SiC(0001), rys. 15. Cechą charakterystyczną obrazu międzypowierzchni jest ostre przejście między krystalicznymi fazami utworzone przez wspólną płaszczyznę, utworzoną prawdopodobnie z C. Widoczne tarasy na SiC są szczelnie wypełniane materiałem  $Ti_3SiC_2$ . Obraz dyfrakcji SAD na rys. 15c z obszaru powyżej warstwy  $Ti_3SiC_2$  identyfikuje heksagonalną fazę  $Ti_5Si_3$ , która jest zgodna z wynikiem badania rentgenowskiego.

Pomiary elektryczne wykazały, że charakterystyki liniowe są rejestrowane po wygrzaniu w temperaturze co najmniej 950°C (3 min.), a najniższe rezystancje właściwe kontaktów uzyskano w próbkach wygrzanych w najwyższej temperaturze 1150°C,  $r_c = 4 \times 10^{-5} \Omega cm^2$ .





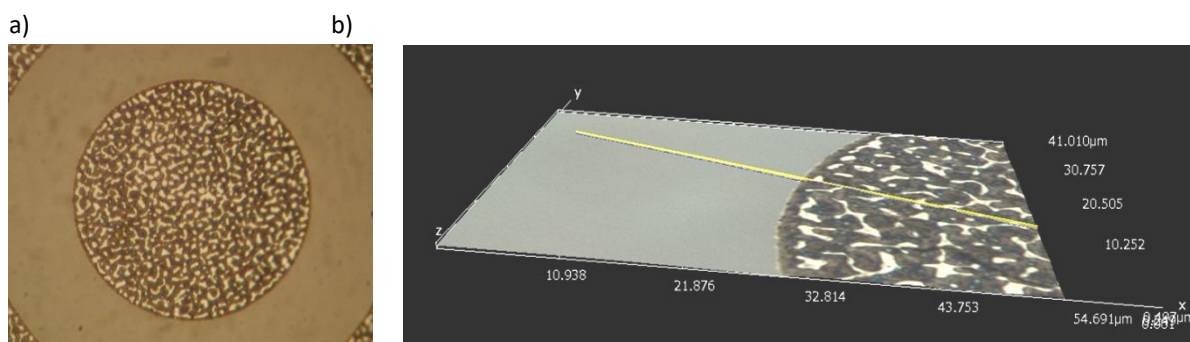
Rys. 15. Wysokiej rozdzielczości obraz TEM międzypowierzchni metalizacji SiC/Ti(o.c.) po wygrzaniu w 1100°C, 3 min. w Ar (a, b); obrazy (SAD) wzorów dyfrakcji z obszaru powyżej warstwy  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (c) oraz z jej obszaru (d).

Brak sygnału od heksagonalnej fazy  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  w pomiarach dyfrakcyjnych  $2\theta-\omega$  (rys.12) wynikał z dezorientacji podłoża o  $8^\circ$  od płaszczyzny (0001)SiC, na której leży epitaksjalnie dopasowana warstwa  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Obecność tego związku była zauważana przy formowaniu kontaktu omowego głównie z metalizacji Ti/Al, Ni/Ti/Al lub Ni/Al do p-SiC [14, 16, 17, 25, 101-109], a rzadko do n-SiC [14, 35, 110]. Występowanie Al w metalizacji powoduje zmniejszenie temperatury do 800°C, przy której formuje się do p-SiC kontakt o liniowym charakterze  $I-V$  oraz tworzą się związki Al z Ti i C, Ti z Si i C. Obecność różnych faz krzemków tytanu ( $\text{TiSi}$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ), węglików tytanu ( $\text{TiC}_x$ ) i glinu ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) była obserwowana w zależności od składu stopu Ti-Al oraz temp. wygrzewania kontaktu [102, 105, 110, 111]. Fazę  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  rejestrowano w próbkach po wygrzaniu w temp. 1000°C [104, 105] lub 1050°C [110], a towarzyszyło temu obniżenie rezystancji kontaktu omowego [110]. Nasilenie badań nad epitaksjalnym wzrostem  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  na SiC(0001) [113-116] nastąpiło na skutek publikacji w 2009 r. prac Wanga [112, 117], w których silnie uzasadniano tworzenie kontaktu omowego dla układu  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{p-SiC}$ . Mimo licznych prac eksperymentalnych nad formowaniem heterozłącza  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}(0001)$  [118, 119] zjawiska transportu termoelektronowo-polowego dla tego kontaktu do p-SiC długo nie dowiedziono wiarygodnie. Faza  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  uznana za materiał o niskiej skośnej przerwie energetycznej [100] (0,12 eV) z powinowactwem elektronowym  $\sim 4$  eV obniża barierę potencjału na złączu z p-SiC, ale teoretycznie niedostatecznie ( $\phi_b = 1,3$  eV [119]). Kwestia ta jest kontynuowana w p. C3.

#### C1.4. Badania nad formowaniem kontaktów omowych do p-SiC. [H10]

Próby formowania kontaktu omowego do p-SiC 4H dla wybranych metali przeprowadziłem na podłożach domieszkowanych Al o koncentracji  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . W oparciu o publikacje wydane do 2006 r. zweryfikowałem możliwość termicznego formowania kontaktu z Co, Ti, TiAl [14, 16-20, 25, 29-32, 38, 101-111]. Opisywane wyniki dotyczące tych kontaktów nie były jednoznaczne, a nawet czasem sprzeczne.

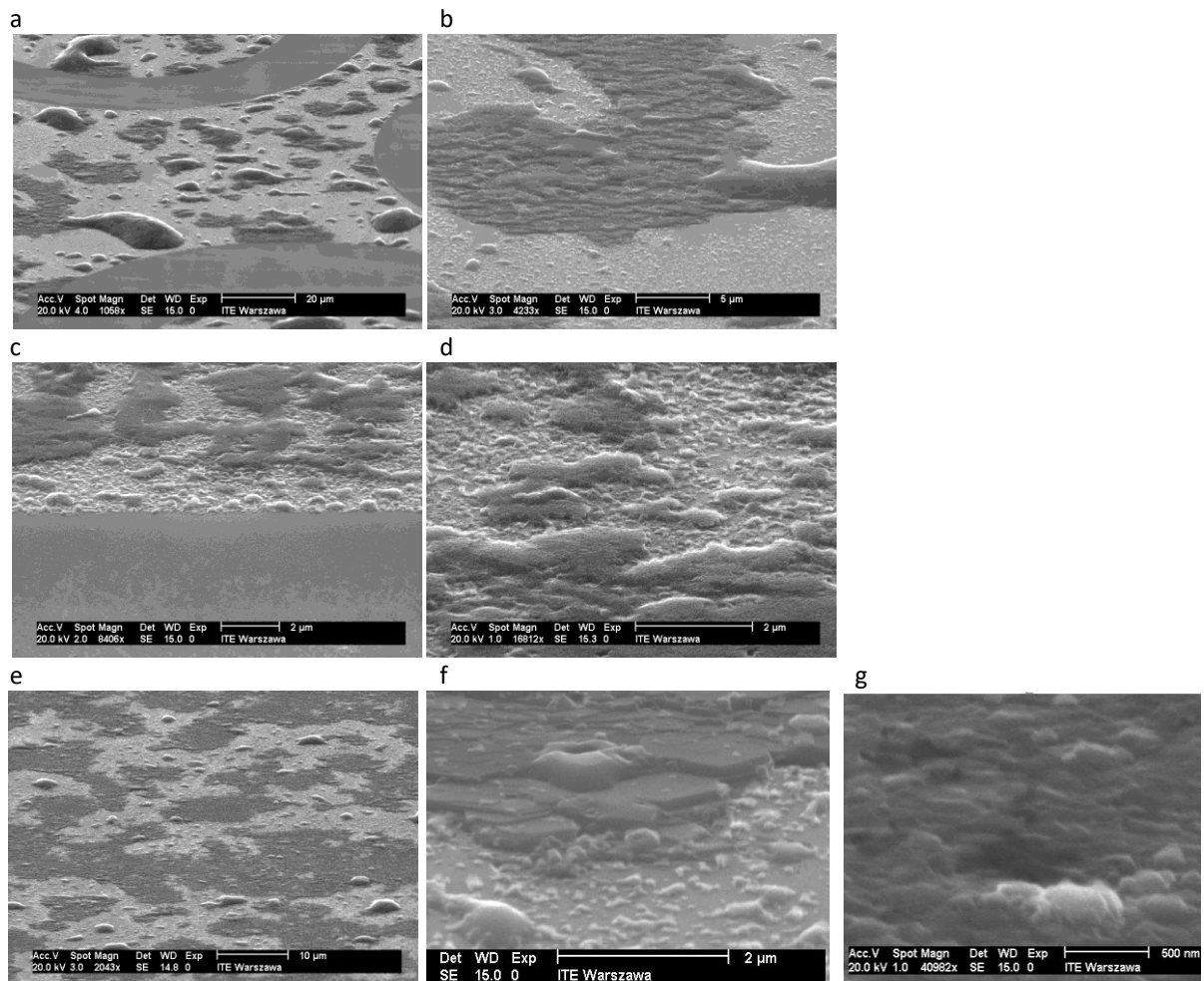
Obserwacje morfologii metalizacji Co (100 nm) osadzonej metodą rozpylania katodowego na 4H SiC(0001) i wygrzewanej w Ar, w temperaturze  $900^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$  przez 3 min., wskazywały na gwałtowniejszą reakcję Co-SiC niż Ni-SiC, co uwidoczniają fotografie morfologii na rys. 16. Analiza powierzchni w obrazowaniu 3D wykazała silne nierówności powierzchni o różnicy wysokości do 200 nm. Głównymi składnikami wygrzanej metalizacji był polikrystaliczny CoSi oraz amorficzny węgiel na powierzchni, co jest zgodne z pracą [120]. Pomiary elektryczne wykazały, że kontakt omowy nie formował się na podłożu p-SiC ( $p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), natomiast tworzył się na n-SiC 4H o koncentracji  $n = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , przy czym rezystancja właściwa  $r_c$  tego kontaktu była niewiele większa od  $r_c$  kontaktu dla referencyjnej próbki Ni/n-SiC. Mimo literaturowych doniesień o pozytywnych wynikach z zastosowaniem pośredniej warstwy Si, która stabilizuje reakcję dysocjacji Co-SiC i ułatwia formowanie  $\text{CoSi}_2$  (stabilnego w kontakcie z SiC w wysokiej temperaturze) zaniechałem dalszych eksperymentów na p-SiC, gdyż byłoby to powtarzanie prób analogicznych do formowania krzemków Ni (opisanych wcześniej) oraz do warstw  $\text{CoSi}_2$  jako metalizacji kontaktowych do n-SiC [79]. Węgiel uwalniany z SiC i akumulowany na międzypowierzchni tworzy dodatkową barierę potencjału, niesprzyjającą uformowaniu kontaktu omowego do p-SiC.



Rys. 16. Powierzchnia metalizacji Co(100 nm)/p-SiC 4H (koło  $\phi = 100 \mu\text{m}$ ) po wygrzewaniu w  $T = 950^\circ\text{C}$  w Ar przez 3 min. (a), fragment obrazu 3D (b).

Negatywny wynik eksperymentów termicznego formowania kontaktu omowego z Ti do p-SiC otrzymałem dla podłoża o koncentracji nośników  $p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , co było zgodne z wynikiem prac [106, 107], ale wbrew oczekiwaniom wynikającym z publikowanych prac Wanga [112], że heteroepitaksjalne złącze  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{p-SiC}$  wykaże właściwości dostatecznie niskiej bariery, czy też wąską przerwę dla tunelowania nośników. Badania kontaktów do p-SiC wytwarzane z wielowarstwowych układów zawierających Al jak np. Ni/Al, Ti/Al, Si/Al, Ni/Ti/Al sugerowały znaczącą rolę Al w procesie formowania złącza o liniowym charakterze przewodzenia. W pracach [25, 103] ujawniono dwa związki o dopasowanej orientacji struktury krystalicznej do podłoża 6H SiC(0001) –  $\text{Al}_2\text{Ti}$  i  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , a w publikacjach Croftona [13, 121] optymalizowano skład stopu TiAl i warunki wygrzewania dla uzyskania dobrej morfologii i rezystancji kontaktu omowego. Własne badania formowania kontaktu omowego przeprowadziłem w zależności od zawartości atomowej Al (20%-90%) w metalizacji Ti-Al, grubości warstw i temperatury wygrzewania [H10, 48]. Przy dużej zawartości Al w metalizacji w

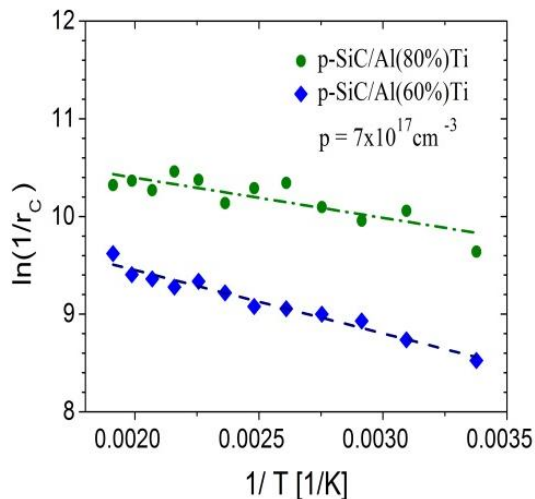
trakcie wygrzewania tworzą się skroplenia świadczące o niejednorodnym składzie metalizacji, jak widać na fotografiach powierzchni z elektronowego mikroskopu skaningowego SEM na rys. 17.



Rys. 17. Obrazy SEM powierzchni Al/Ti/SiC(0001) 4H po wygrzaniu @  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ , 2 min., Ar: Al(200 nm)/Ti(52 nm) (a, b); Al(100 nm)/Ti(26 nm) (c, d); Ti(10 nm)/Al(100 nm)/Ti(16 nm) (e, f) (80% at. Al); Ti/Al/Ti (65% at. Al) (g).

Wysokość skropleń osiąga wartość nawet kilku mikrometrów (80% at. Al), a efekty takie były obserwowane także w pracy [111]. W dużym powiększeniu obrazu SEM, rys. 17f, ujawnione zostały obszary, w których występują płaskie narosty o bardzo małym kącie nachylenia do płaszczyzny próbki. Niemal identyczny efekt opisano w pracy [109], w której obserwowano w metalizacji Al(380 nm)/Ti(100 nm)/SiC 4H ( $8^{\circ}$  dezorientacja płytki od płaszczyzny (0001)) po jej wygrzaniu w  $1000^{\circ}\text{C}$  (5 min.) krystaliczne, kaskadowo ułożone ziarna o planarnych rozmiarach powyżej  $2\ \mu\text{m}$ , utworzone z fazy  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Ograniczenie efektu skropleń obserwowałem dla układu trójwarstwowego Ti/Al/Ti, (rys. 17e, g), a także dla atomowej zawartości glinu  $\leq 50\%$ . Rezystancja właściwa kontaktu dla metalizacji z 60% at. Al wygrzanej w  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  przez 2 min. w Ar wyniosła  $2,5 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}^2$ . Wartość ta jest zgodna z wynikami podanymi w pracach [102, 107] dla podobnie wygrzanej metalizacji Ti-Al z 70% at. zawartością Al. W celu poprawienia morfologii kontaktu dodaje się inne składniki jak Ni [14], Ge [32], Au [110] lub V, które przeciwdziałają skraplaniu metalizacji w wysokiej temperaturze i zapewniają jednorodny jej skład. W przypadku kontaktu utworzonego z wielowarstwowego układu Al/Ti/Pt/Ni [16] wygrzanego w próżni (@  $1000^{\circ}\text{C}$ , 2 min.) zaobserwowano zmniejszenie rezystancji właściwej  $r_c$  do wartości  $9 \times 10^{-5}\ \Omega\text{cm}^2$ , a dla metalizacji Al(300 nm)/Ti(50 nm)/Ni(25 nm)/SiC wygrzanej w próżni (@  $800^{\circ}\text{C}$ , 30 min.; optymalna grubość Ni) wystąpiło zmniejszenie  $r_c$  do  $7 \times 10^{-5}\ \Omega\text{cm}^2$ . [17].

Stosując pogrubienie kontaktu formowanego z Ti/Al, np. warstwą Au(200 nm) stwierdziłem, że rezystancja właściwa kontaktu zmniejsza się 2-4 razy (czego nie podają publikacje) do poziomu  $10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ , a taka wartość kwalifikuje ten układ metalizacji do zastosowań w elektronicznych elementach o mikrometrowych wymiarach krytycznych. Na rys. 18 przedstawiono temperaturowe



(30°C - 250°C) zależności przewodnictwa właściwego metalizacji kontaktowej Au(200nm)/Cr(10nm)/Ti-Al/p-SiC(0001) na podłożu o koncentracji  $p = 7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , dla kontaktu z atomową zawartością glinu 60% lub 80%, formowanego @1000°C, Ar, 2 min. Liniowe zmiany przewodnictwa w skali logarytmicznej świadczą o termoelektronowo-polowym transporcie nośników przez złącza metal/p-SiC. Badania mechanizmów przewodzenia złącza metal/SiC w zależności od koncentracji nośników typu p opisane są w dalszym rozdziale.

Rys. 18. Wykresy Arrheniusa dla metalizacji kontaktowej Au(200 nm)/Cr(10 nm)/Ti-Al/p-SiC(0001) formowanej poprzez wygrzanie p-SiC/Ti/Al @  $T = 1000^\circ\text{C}$ , Ar, 2 min., Al(100 nm)/Ti(26 nm).

Pomimo coraz doskonalszego opanowania wzrostu obiecującej fazy MAX  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  na SiC(0001) [112-116, 125], należałoby podkreślić, że termiczne utworzenie kontaktu omowego do p-SiC możliwe jest z innych układów metali jak Al/Si [29], Pt [122], Pt/Si [30, 123] (rezystancja właściwa kontaktu na poziomie  $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}^2$ ), Co/Al [124]. Z uwagi na aplikacje metalizacji kontaktowych w elementach elektronicznych, stosuje się warstwy podkontaktowe o koncentracji nośników nie mniejszej niż  $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (optymalnie  $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ), przy której dominującym mechanizmem jest tunelowanie i wówczas rezystancje kontaktów obniżają się do poziomu  $10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ . W tym celu stosuje się silne domieszkowanie SiC poprzez implantację i wygrzewanie w temperaturach  $1500^\circ\text{C} - 1700^\circ\text{C}$ , ale ta technologia nie była dostępna w ITE. Z tego powodu nie prowadzono eksperymentów z metalizacjami, które tworzą kontakty omowe jednocześnie do podłoża typu n i typu p [14, 23, 59, 126, 127], natomiast stały się one przedmiotem prac w ostatnich latach [128, 129]. Zaangażowano tu także nową technikę impulsowego wygrzewania laserowego, która gwałtownie zmienia temperaturę przy powierzchni kontaktu, a przez to dynamikę reakcji materiałów przy międzypowierzchni. Te procesy mają wspólną cechę – silnie zmieniają stan elektronowy obszaru przy powierzchni SiC, który prowadzi do zmniejszenia bariery metal/SiC.

W podsumowaniu badań nad stabilnymi kontaktami omowymi do n-SiC należy zauważyć, że termiczne formowanie kontaktów na n-SiC (o koncentracji nośników  $n \leq 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , przy której koncentracje elektronów nie są wystarczające do tworzenia bariery złącza metal-SiC umożliwiającej efekt tunelowania) wymagało procesów wygrzewania w odpowiednio wysokiej temperaturze: dla osadzonych warstw Ni, Co, Ti i TaSi - co najmniej  $900^\circ\text{C}$ , dla krzemku  $\text{Ni}_2\text{Si}$  wytwarzanego z wielowarstwowego układu Si/Ni/Si/Ni/Si wygrzewania dwuetapowego w temperaturach  $600^\circ\text{C}$  i  $1050^\circ\text{C}$ . Prowadzone komplementarnymi technikami badania struktury i składu metalizacji wytworzonych kontaktów wykazały, że kontakty o niskiej rezystywności zawierały jednorodną warstwę zespoloną atomowo z powierzchnią SiC: dla krzemku niklu jest to faza  $\delta\text{-Ni}_2\text{S}$ , dla Ti - faza

MAX  $Ti_3SiC_2$ , a na międzypowierzchni nie ujawniano form węgla. Podważa to ówczesną hipotezę o istotnej roli węgla na międzypowierzchni w formowaniu kontaktu omowego, choć nie wyklucza możliwości tworzenia kontaktów do n-SiC z pomocą warstw grafitowych.

Kontakty omowe do n-SiC formowanie z metalizacji Ti wykazują przewagę nad kontaktami wytwarzanymi z Ni lub Co polegającą na bardziej jednorodnym składzie, lepszą morfologią powierzchni kontaktu oraz nieobecnością form wolnego węgla.

## C2. Badania mechanizmów przewodzenia kontaktów omowych. [H7, H10]

Formowanie złącza metal/SiC, które charakteryzuje się liniową zależnością prądowo–napięciową, następuje na skutek procesów obniżenia bariery potencjału w złączu oraz zmniejszenia szerokości tego obszaru dla łatwego tunelowania bądź termoemisji nośnika prądu przez złącze. O mechanizmie dominującym w transporcie nośników przez barierę potencjału [98] decydują przede wszystkim poziom domieszkowania półprzewodnika i temperatura złącza, a według modelu emisji wprowadzonego przez Padovani’ego and Strattona [130], parametrem określającym, który mechanizm dominuje, jest tzw. parametr tunelowania

$$E_{00} = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{N}{m\varepsilon}},$$

gdzie  $h$  – stała Plancka,  $N$  – koncentracja domieszek,  $m$  – masa efektywna nośników,  $\varepsilon$  - stała dielektryczna. Wyznacza on przedziały koncentracji domieszek i temperatur, dla których transport nośników odbywa się na drodze emisji polowej (FE), termoelektronowo-polowej (TFE) lub termoelektronowej (TE). Dla niskich koncentracji domieszek w warstwie podkontaktowej i w wyższych temperaturach, gdy wyrażenie  $kT/qE_{00}$  przyjmuje wartości znacznie większe od jedności, dominującym mechanizmem transportu jest emisja termoelektronowa nad barierą potencjału. W materiałach silnie domieszkowanych i w niskich temperaturach  $kT/qE_{00} \ll 1$  i przeważa tunelowanie. Wartość  $kT/qE_{00} \approx 1$  charakterystyczna dla średniego poziomu domieszkowania i w średnich temperaturach świadczy o mieszanym, termoelektronowo-polowym mechanizmie emisji. Oporność właściwą  $r_c$  charakteryzującą złącze wyrazić można dla tych przypadków uproszonymi równaniami [131], które wykorzystano w pracach [H7 (równania 2-4), H10]. W przypadku emisji polowej oporność właściwa kontaktu  $r_c$  nie zależy od temperatury, natomiast przy emisji termoelektronowej zależy od niej w sposób bardzo istotny. Prezentowane wyniki dotyczą kontaktów wytwarzanych do SiC domieszkowanego na niskim i średnim poziomie (kwestię kontaktów do materiału o bardzo wysokiej koncentracji nośników  $\geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  celowo ominięto).

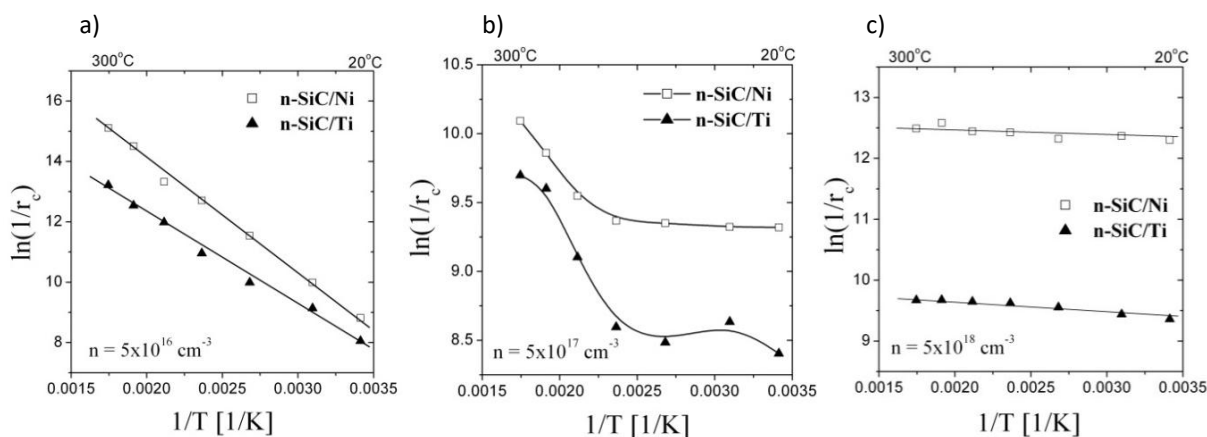
Użyte w eksperymentach struktury SiC (wykonane w CREE Inc. i ITME) miały postać warstw epitaksjalnych o koncentracji nośników  $n = 5 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{17}$ ,  $5 \times 10^{18}$  i  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  oraz  $p = 5 \times 10^{17}$  i  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  wyhodowanych na podłożach (0001) 4H-SiC z epitaksjalną warstwą izolacyjną. W tabeli 1 zestawiono wyniki pomiarów rezystancji właściwej kontaktów uformowanych z Ni oraz Ti do n-SiC, oraz kontaktów do p-SiC uformowanych ze stopu TiAl(65% at. ) w Ar. Wyniki pomiaru  $r_c$  kontaktów wskazują optymalne temperatury formowania kontaktów omowych: 1050°C dla Ni, 1100°C dla Ti oraz 1000°C dla Ti/Al. Na rys. 19 i 20 przedstawiono wykresy zależności rezystywności kontaktów od temperatury do 300°C. Wartość  $r_c$  kontaktów uformowanych na podłożach o koncentracji  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  wyraźnie zależy od temperatury otoczenia (rys. 19a). Kontakty „niklowe” charakteryzują się rezystancją właściwą  $\sim 1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$ , która w temperaturze 300°C spada do poziomu  $1 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ , co odpowiadałoby wysokości bariery 0,27 eV. W kontaktach „tytanowych”

o oporności właściwej  $3.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^2$  w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  widoczny jest spadek wartości  $r_c$  do  $1 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$  w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ , a to wskazuje na barierę o wysokości  $0,29 \text{ eV}$ .

Tabela 1. Rezystancja właściwa  $r_c$  kontaktów Ni(100 nm)/n-SiC i Ti(100 nm)/n-SiC formowanych termicznie w argonie w czasie 3 min. oraz kontaktów do p-SiC z metalizacji TiAl(65% at.)(150 nm), Ar, 2 min. (\*) [H6].

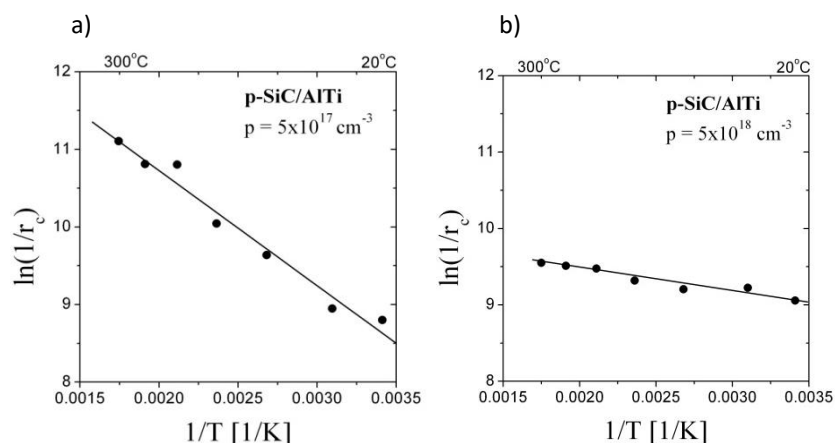
	T [°C]	Rezystancja właściwa kontaktów [ $\Omega \text{cm}^2$ ] @ koncentracja: n, p		
		$5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
*Ni/n-SiC	1000	non-ohmic	$1.2 \times 10^{-4}$	$3.9 \times 10^{-5}$
	1050	$1.8 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-6}$
*Ti/n-SiC	1000	non-ohmic	non-ohmic	$4.2 \times 10^{-4}$
	1050	$4.1 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$
	1100	$3.1 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-5}$
TiAl/p-SiC	950	-	$4.9 \times 10^{-4}$	$4.8 \times 10^{-5}$
	1000	-	$3.1 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-5}$
	1050	-	$1.4 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-5}$

W przypadku domieszkowania na poziomie  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (rys. 19b) obserwowana jest emisja termoelektronowo-polowa, przy czym w temperaturach powyżej  $200^\circ\text{C}$  widoczny jest silny wzrost udziału emisji termoelektronowej ( $kT/qE_{00} = 7,15$  w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ ). Bariera obliczona z wysoko-temperaturowego fragmentu zależności  $\ln(1/r_c) = f(1/T)$  ma wartość  $0,16 \text{ eV}$  dla kontaktu z tytanu i  $0,13 \text{ eV}$  dla kontaktu z krzemku niklu. Należy jednak pamiętać, że w tych przypadkach, obliczona wysokość bariery może być zaniżona na skutek możliwego udziału emisji polowej w mechanizmie przepływu ładunku w kontakcie omowym. W kontaktach uformowanych na podłożach o koncentracji  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  występuje bardzo słaba zmiana zależności rezystancji właściwej od temperatury. Oznacza to, że transport nośników odbywa się na drodze emisji termoelektronowo-polowej ze znaczną przewagą emisji polowej.



Rys. 19. Wykresy Arrheniusa dla metalizacji kontaktowych formowanych przez wygrzanie Ni(100 nm)/SiC @  $T = 1050^\circ\text{C}$  i Ti(100 nm)/SiC @  $T = 1100^\circ\text{C}$ , w Ar przez 3 min.: dla  $n = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (a),  $n = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (b),  $n = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (c).

Zależności rezystancji właściwej kontaktów TiAl/p-SiC od temperatury otoczenia, pokazane na rys. 20a dla podłoża o koncentracji  $p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , wykazują wyraźny wpływ mechanizmu termicznego ( $kT/qE_{00} = 11,91$  @  $300^\circ\text{C}$ ). Wartość  $r_c$  kontaktów TiAl wytworzonych na podłożu  $p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bardzo słabo zmienia się z temperaturą, co jest zgodnie z przewidywaniami ( $kT/qE_{00} = 1,93$ ).



Rys. 20. Wykresy Arrheniusa dla metalizacji kontaktowej Ti(65% at.Al) formowanej poprzez wygrzanie Ti(20nm/Al(100 nm)/Ti(36 nm)/p-SiC(0001) @  $T = 1000^\circ\text{C}$ , Ar, 2 min., dla  $p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (a),  $p = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (b).

Wyznaczona z nachylenia  $\ln(1/r_c)$  emisja nośników oznacza się barierą 0,24 eV dla składowej termoemisji obok dominującej emisji polowej. Przedstawione badania wskazują na silną zależność rezystancji właściwej kontaktów od temperatury dla podłoży o niskiej koncentracji nośników, oraz wolno zmienną zależność dla podłoży o średnim poziomie koncentracji nośników, co jest zgodne z teoretycznymi przewidywaniami. Widoczne są spore różnice w przebiegu funkcji  $r_c(T)$  między rodzajami metalizacji, co wskazuje na zależność tworzonych barier metal/SiC od sposobu ich wytworzenia. W porównaniu do wyników literaturowych, wyznaczone wartości barier są niższe od prezentowanych w ostatnich publikacjach [132- 134]. W szczególności dla kontaktu formowanego z Ni (@  $1000^\circ\text{C}$ , 1 min.) do n-SiC implantowanego do poziomu  $3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ , wyznaczono barierę o wartości 0,45 eV (obserwując efekt FE), zaś do p-SiC implantowanego do poziomu  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ustalono barierę 0,75 eV (obserwowano mechanizm TFE) [132]. Z kolei formując kontakt z Ti/Al/W (@  $1100^\circ\text{C}$ , 60 s) do tego samego podłoża p-SiC uzyskano barierę 0,69 eV [133], a przy uformowanym kontakcie z Ti/Al (@  $950^\circ\text{C}$ , 60 s) uzyskano wartość 0,46 eV (TFE) [134]. Niższą wartość bariery 0,43 eV opublikowano dla kontaktu omowego Ti/Al/NiV/p-SiC,  $p > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , formowanego termicznie @  $1000^\circ\text{C}$ , 2 min. [135]. Przy wyznaczaniu tej bariery obserwowano efekt emisji termoelektronowo-polowej, a badania struktury krystalicznej tego kontaktu wykazały obecność cienkiej warstwy  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Porównanie uzyskanych wyników barier świadczy o tym, że na ich wysokość wpływa nie tylko wybór metalizacji, ale także szczegóły technologii wykonania kontaktów omowych [84, 133-135]. Dla zastosowania metalizacji w elektronicznym przyrządzie kluczowe jest, aby charakter przewodzenia (rezystancja kontaktu) był niezmienny w czasie długotrwałej pracy, dlatego dalsze badania dotyczą opracowania układu metalizacji o wysokiej stabilności termicznej oraz wykonania na nich trwałych elektrycznych połączeń.

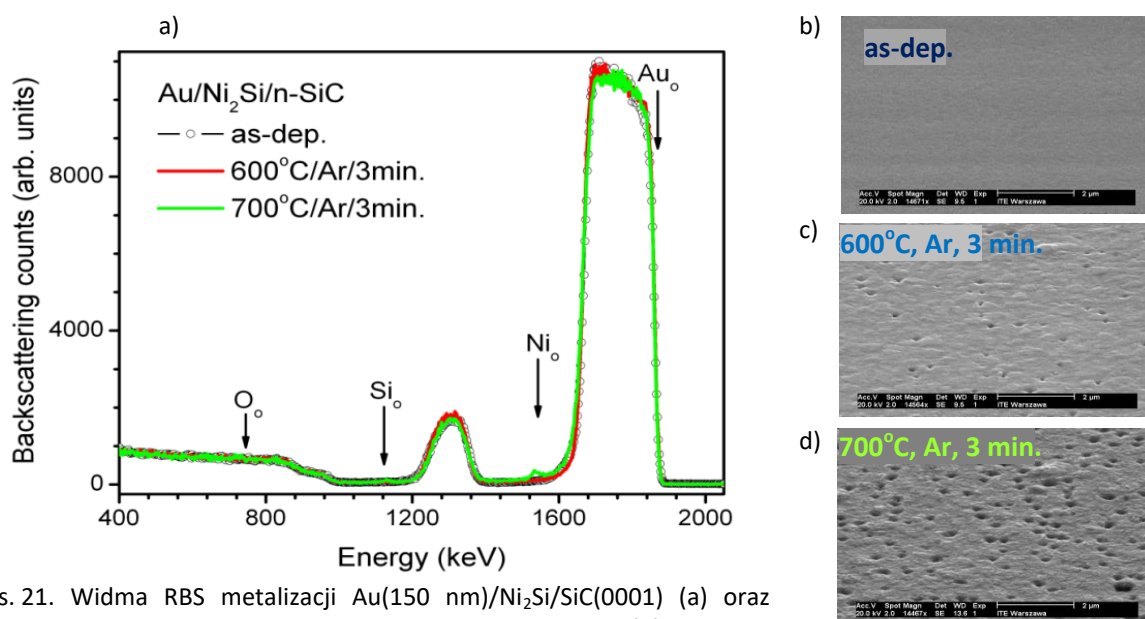
Przedstawione badania transportu nośników przez złącza metal/SiC potwierdzają silną zależność rezystancji właściwej kontaktów od temperatury dla podłoży o niskiej koncentracji nośników, oraz wolno zmienną zależność dla podłoży o średnim poziomie koncentracji nośników, a tym samym zgodność z teoretycznymi przewidywaniami.

Wyznaczone wartości bariery metal/SiC o wartości 0,27 eV dla metalizacji formowanej z Ni oraz 0,29 eV dla metalizacji formowanej z Ti są niższe od prezentowanych w literaturze, co wskazuje na zależność wysokości barier od sposobu ich wytworzenia.

### C3. Metalizacje wielowarstwowe, trwałość, degradacja pod wpływem temperatury i czasu starzenia. [H3, H4, H5, H6]

W celu wykonania połączeń elementu półprzewodnikowego do zewnętrznych wyprowadzeń, metalizację kontaktową pogrubia się odpowiednio metalizacjami kompatybilnymi z materiałem drutu, lutowia lub stosowanym do spieku. W tym zakresie przeprowadzałem badania nad technologią metalizacji adekwatnych do połączeń drutem Au, Al oraz do niskotemperaturowego łączenia techniką spiekania niskotemperaturowego z zastosowaniem proszku srebra (LTJT - *Low Temperature Joining Technique*). W przypadku połączeń z Au badałem trwałość metalizacji wielowarstwowych z kontaktami omowymi na bazie krzemków Ni [H3, H4, 43, 45] i Ti [H5, H6, 43, 44, 45, 51, 52, 53, 54, 57]. Publikowane do 2006 r. prace o trwałości metalizacji na SiC przeważnie dotyczyły długotrwałego wygrzewania metalizacji kontaktowych (także pogrubionych warstwami metali), w środowisku obojętnym lub próżni, w temperaturze do 600°C [18, 23, 63, 69, 110, 136], a rzadko w środowisku utleniającym [5, 65, 137, 138]. Nieliczne układy metalizacji wykazywały stabilność w 500°C - 600°C w powietrzu [137, 138], a trwałość układów metalizacji w tym zakresie temperatury zapewniły znacznie później (rok 2011) opracowane warstwy uszczelniające z amorficznego SiC:H osadzone metodą plazmową [139-141].

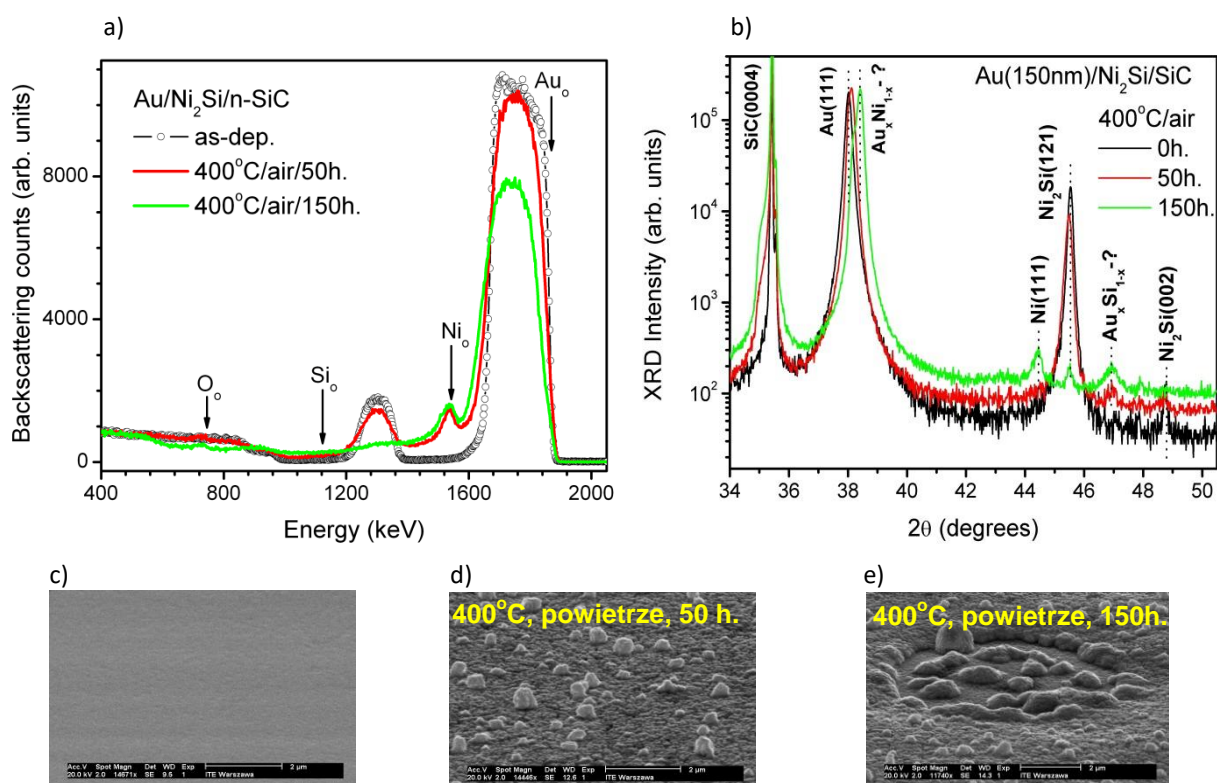
Jak wspomniano, Ni<sub>2</sub>Si oznacza się trwałością w temp. 300°C w powietrzu, jednak własne eksperymenty z układem Au(150 nm)/Ni<sub>2</sub>Si/SiC-4H, gdzie kontakt omowy z Ni<sub>2</sub>Si uformowano przed nałożeniem Au, wskazują na ograniczoną wytrzymałość tego układu metalizacji w wysokiej temperaturze. Na rys. 21 [H3] przedstawione są widma RBS (2 MeV He<sup>+</sup>) tej metalizacji poddawanej wygrzewaniu w różnych warunkach. O ile wygrzewanie w 600°C w krótkim okresie 3 min. nie niszczy tego układu, to wygrzanie w wyższej temperaturze (700°C) powoduje szybką dyfuzję Ni do powierzchni Au, a jak wskazują na rys. 21c obrazy SEM tej powierzchni, ujawniają się dziury.



Rys. 21. Widma RBS metalizacji Au(150 nm)/Ni<sub>2</sub>Si/SiC(0001) (a) oraz obrazy SEM powierzchni po wytworzeniu tej metalizacji (b) i 3 min. wygrzaniu w Ar w 600°C (c) lub 700°C (d). Kontakt omowy Ni<sub>2</sub>Si uformowany @ 1050°C, N<sub>2</sub>, 3 min., potem nałożona metalizacja Au.

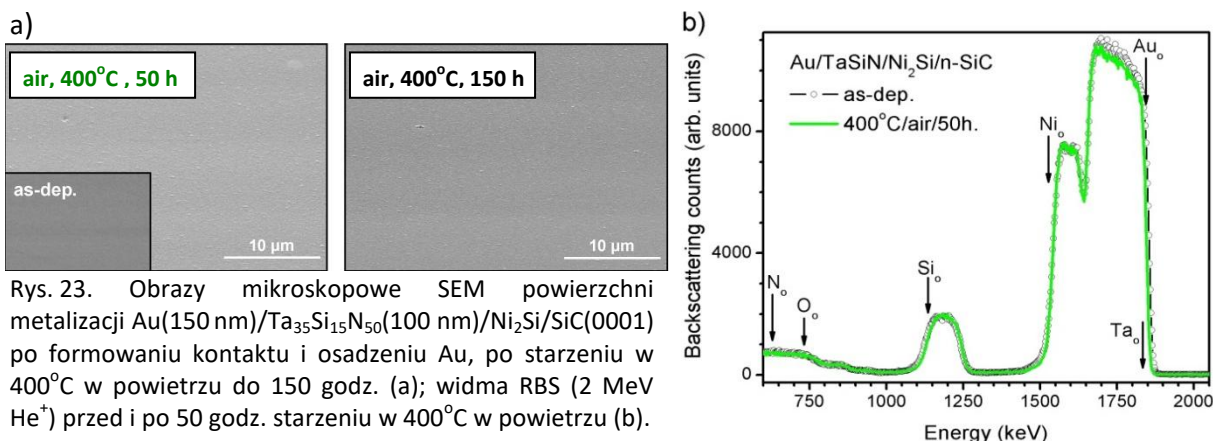


Kolejne rysunki przedstawiają widma RBS (2 MeV He<sup>+</sup>) (rys. 22a) i obrazy dyfrakcji XRD (rys. 22b) dla tej metalizacji Au/Ni<sub>2</sub>Si/SiC(0001) po jej wytworzeniu oraz starzeniu w powietrzu 400°C przez 50 h lub 150 h, a także obrazy mikroskopowe SEM jej powierzchni (rys. 22c-e). Starzenie w powietrzu degraduje metalizację pod względem morfologii oraz rezystancji kontaktu. Odnotowano wzrost rezystancji o 25% po 10 h oraz o 220% po 50 h wygrzewaniu, a później utratę liniowego charakteru zależności prądowo-napięciowej *I-V*. W procesie degradacji prowadzącej do zniszczenia omowego kontaktu ma udział tlen dyfundujący po granicach ziaren Au, który powoduje utlenianie Ni<sub>2</sub>Si. Powstaje wówczas prawdopodobnie stop Au(Ni, Si), następuje segregacja nowych składników, co w efekcie prowadzi do ubytku metalizacji kontaktowej. Wylimitowanie tego efektu degradacji nastąpiło poprzez zastosowanie cienkiej, nanokrystalicznej warstwy bariery antydyfuzyjnej Ta<sub>35</sub>Si<sub>15</sub>N<sub>50</sub>, która wykazuje w tej temperaturze znaczną odporność na utlenianie.



Rys. 22. Widma RBS (a) i obrazy dyfrakcji XRD (b) dla metalizacji wielowarstwowej Au(150nm)/Ni<sub>2</sub>Si/SiC(0001) po jej wytworzeniu oraz starzeniu w powietrzu 400°C przez 50 h lub 150 h; obrazy mikroskopowe SEM powierzchni kolejno po osadzeniu i starzeniu (c, d, e). Kontakt omowy Ni<sub>2</sub>Si formowany @ 1050°C, N<sub>2</sub>, 3 min., potem pogrubiony warstwą Au.

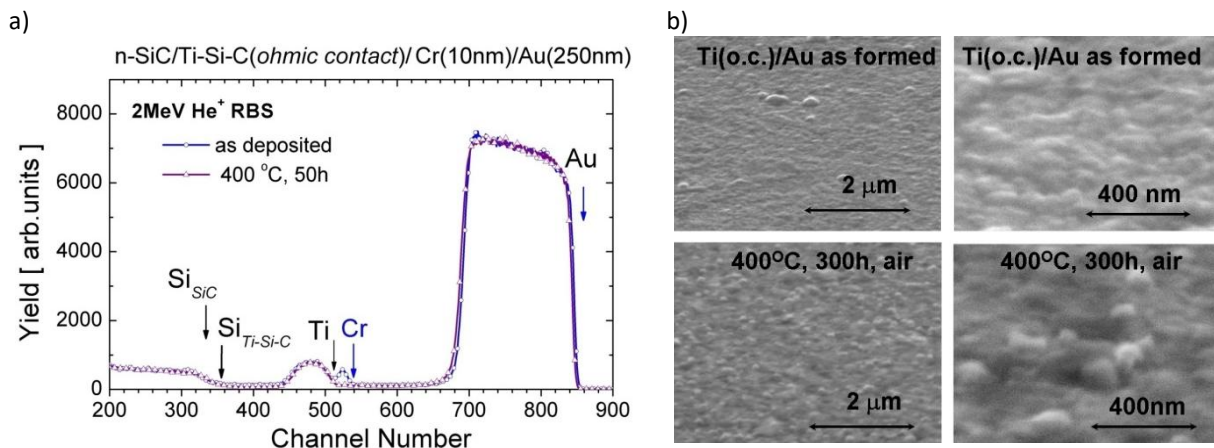
Stabilność tego wielowarstwowego układu potwierdziły pomiary składu profilu metalizacji wykonane metodą RBS, rys. 23, jak i pomiary rezystywności warstw, opublikowane w pracach [H4, 142]. Innym rozwiązaniem dla zabezpieczenia metalizacji kontaktowej przed jej utlenianiem było pogrubienie metalizacji warstwą Au ( $d \geq 0,9 \mu\text{m}$ ), która w temperaturze 350°C wykazała szczelność przed penetracją tlenu do dolnej powierzchni.



Rys. 23. Obrazy mikroskopowe SEM powierzchni metalizacji Au(150 nm)/Ta<sub>35</sub>Si<sub>15</sub>N<sub>50</sub>(100 nm)/Ni<sub>2</sub>Si/SiC(0001) po formowaniu kontaktu i osadzeniu Au, po starzeniu w 400°C w powietrzu do 150 godz. (a); widma RBS (2 MeV He<sup>+</sup>) przed i po 50 godz. starzeniu w 400°C w powietrzu (b).

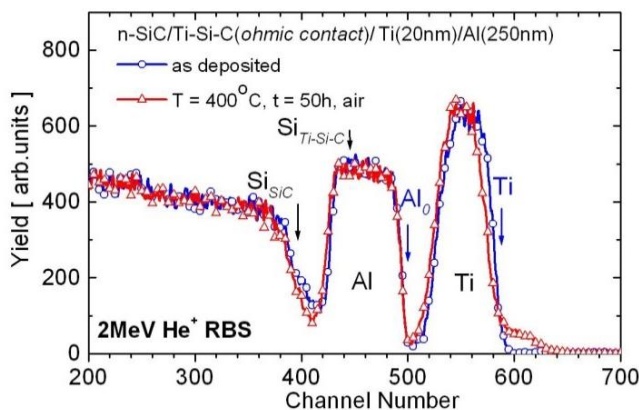
W pierwszej dekadzie po 2000 r. technologia połączeń wysokotemperaturowych dla wyprowadzeń elektrycznych nie była opanowana, głównie z powodu braku odpowiedniej obudowy. Testowano połączenia na bazie drutów Au i Al, a także weryfikowano technologie z połączeniami na bazie Ag, gdyż dawały one obiecujące wyniki łączenia wyciętych struktur za pomocą spieku proszków Ag [143]. Moje własne prace badawcze poświęcone były opracowaniu stabilnych układów z metalizacją kontaktową na bazie Ni i Ti do połączeń drutem Au [H5, 45, 55] i Al [44, 45, 144]. Na rys. 24 przedstawione są widma RBS metalizacji wielowarstwowej Au(250 nm)/Cr(20 nm)/Ti-Si-C/SiC 4H przed i po starzeniu w 400°C w powietrzu przez 50 godz. Układ ten jest stabilny, a jedyna zmiana dotyczy zaniku sygnału od Cr w wygrzanej próbce, która potwierdza spodziewaną w tej temperaturze interdyfuzję Cr z Au. Morfologia powierzchni jest praktycznie niezmienną, a widoczne większe krystality są efektem wzrostu rozmiaru ziaren. Wykonane techniką termoultrakompresji połączenia drutem Au o średnicy  $\phi 50 \mu\text{m}$  i termokompresji drutem Au  $\phi 100 \mu\text{m}$  na tej metalizacji kontaktowej pogrubionej warstwą Au(900 nm) lub Pt(800 nm), a następnie poddawanej starzeniu w 400°C w powietrzu, wykazały stabilne rezystancje połączeń przez czas testowania co najmniej 300 godz. Z kolei podobnie wykonane połączenia drutem Au na Au(900 nm)/Ni<sub>2</sub>Si/n-SiC i poddane narażeniu termicznemu w 400°C w powietrzu okazały się mniej mechanicznie wytrzymałe i niestabilne elektrycznie [43]. Takie efekty mogą mieć przyczynę w występowaniu nieobojętnej ilości wolnego węgla na powierzchni metalizacji kontaktowej, który powoduje osłabienie adhezji metalizacji montażowej. Ponadto związane z nim niejednorodności są źródłem niekontrolowanej interdyfuzji i tworzenia luk między metalizacjami w sąsiedztwie wytrąceń węglowych, co prowadzi do wzrostu rezystancji połączeń z czasem starzenia w wysokiej temperaturze.

Przeprowadzono również porównanie Au i Pt w warstwach montażowych do połączeń drutowych z Au dla zastosowania wysokotemperaturowego [A5]. Warstwy montażowe o grubości 250 nm osadzone na metalizacji kontaktowej Ni<sub>2</sub>Si/n-SiC i wykonano połączenia drutem Au( $\phi 50 \mu\text{m}$ ) metodą termoultrakompresji. Testy starzenia prowadzone w 400°C wykazały trwałość połączeń wykonanych na metalizacji z warstwą Pt, co świadczy o zdecydowanie lepszych jej właściwościach ochronnych przeciw utlenianiu niż warstwy Au. Wynik ten jest zgodny z wcześniejszymi badaniami nad metalizacjami dla elektroniki wysokich temperatur do 500°C [65, 69, 137, 138, 145], potwierdza to także ostatnio publikowane [146] osiągnięcie w metalizacji dwupoziomowej. Graniczną temperaturą stosowalności Pt w tych metalizacjach jest obecnie 600°C [137, 145].



Rys. 24. Widma RBS ( 2 MeV He<sup>+</sup>) dla metalizacji Au(250 nm)/Ar(10 nm)/Ti-Si-C /SiC(0001) po jej wytworzeniu oraz starzeniu w powietrzu 400°C przez 50 godz. (a); obrazy mikroskopowe SEM powierzchni metalizacji po osadzeniu i starzeniu w powietrzu 400°C przez 300 godz. (b). Kontakt omowy Ti-Si-C formowany @ Ti(100 nm)/SiC, 1110°C, Ar, 3 min., następnie pogrubiony warstwą Au.

Z powodów ekonomicznych w produkcji elementów półprzewodnikowych stosowana jest metalizacja z glinu, dlatego weryfikowano także jej przydatność dla technologii wytwarzania przyrządów mocy z SiC. Trwałość połączeń w technologii metalizacji z glinem badano w układzie metalizacji wielowarstwowej z kontaktem omowym wytwarzanym z Ti i Ni [43, 44, 45, 54]. Na rys. 25 przedstawiono widma RBS układu metalizacji Al(250 nm)/Ti(20 nm)/Ti-Si-C/n-SiC po wykonaniu i po 50 godz. starzeniu w 400°C. Kontakt omowy Ti-Si-C uformowano z Ti(100 nm)/SiC @ 1100°C, Ar, 3 min. Analizując widma RBS tych próbek dostrzec można małe zmiany w wygrzanej metalizacji, a dotyczące warstwy adhezyjnej Ti. W widmie widoczne jest przesunięcie krawędzi wysokoenergetycznej od Ti w kierunku wyższych energii, a przy niskoenergetycznej krawędzi od Ti występuje lekkie zwiększenie sygnału, natomiast sygnał od Si w warstwie kontaktowej lekko obniżył się.

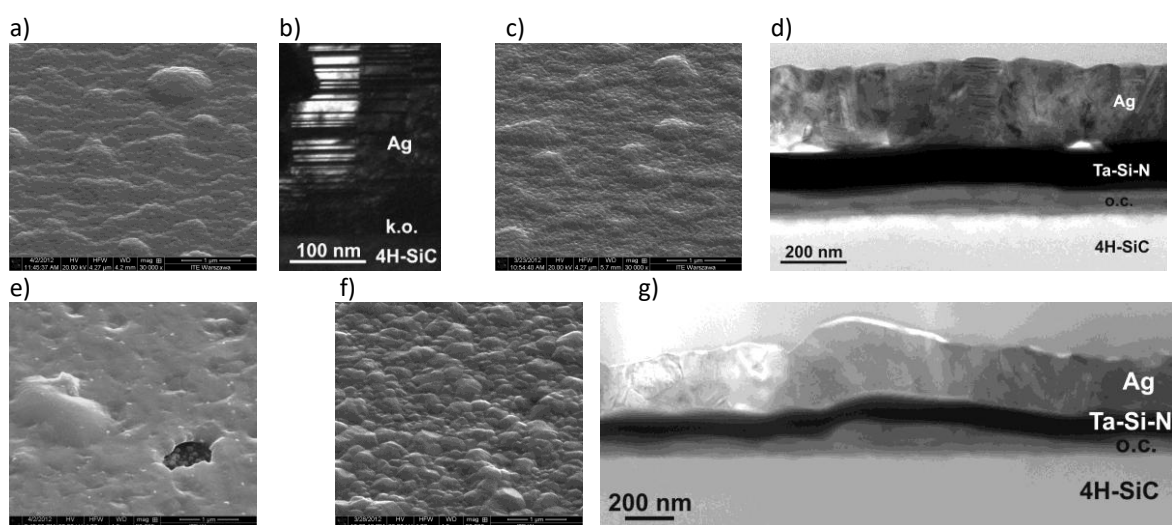


Rys. 25. Widma RBS ( 2 MeV He<sup>+</sup>) dla metalizacji Al(250 nm)/Ti(20 nm)/Ti-Si-C /n-SiC(0001) po jej wytworzeniu oraz starzeniu w powietrzu, w 400°C przez 50 godz. Ti(20 nm) osadzona w celu zwiększenia adhezji warstwy Al.

Badania morfologii mikroskopią elektronową wykazały w tych starzonych metalizacjach zwiększone rozmiary ziaren Al. Wykonane techniką ultradźwiękową połączenia drutem Al ( $\phi$  100  $\mu$ m) na metalizacji montażowej Al o grubości 2  $\mu$ m i poddane starzeniu w 300°C - 400°C zachowują parametry elektryczne, niezależnie od rodzaju metalizacji kontaktowej do SiC. Jedynie po starzeniu w wyższych temperaturach (350°C i 400°C) obserwowany był spadek mechanicznych sił połączeń

(o 20% po 96 h starzeniu). Połączenia wykonywane drutem Al do grubej metalizacji formowanej z past na ceramice okazywały się słabsze i nietrwałe w wysokiej temperaturze. Wyniki te sugerują, że stosowanie metalizacji opartej na glinie dla wysokotemperaturowych aplikacji ( $\geq 350^{\circ}\text{C}$ ) wymagać będzie stosowania montażu półprzewodnikowych elementów w obudowie z hermetyzacją.

Zbadałem także problem możliwości stosowania połączeń opartych na srebrze, gdyż ten metal o najniższych stratach transmitowanej mocy byłby szczególnie przydatny w układach dużej mocy i wysokiej częstotliwości. Eksperymenty dotyczące tego zagadnienia przeprowadzono w układzie z metalizacją kontaktową wytwarzaną z Ti/SiC (RTA,  $1100^{\circ}\text{C}$ , Ar, 3 min.) [H6, 50, 147, 148]. W celu przeprowadzania badań nad zastosowaniem technologii metalizacji z Ag dla wysokich temperatur ( $\geq 300^{\circ}\text{C}$ ), warstwę montażową Ag nakładano bezpośrednio lub wraz z warstwą bariery antydyfuzyjnej TaSiN(100 nm) na metalizację kontaktową. Metalizacje wielowarstwowe poddano starzeniu w powietrzu w  $400^{\circ}\text{C}$  przez 100 godz., ich obrazy SEM pokazano na rys. 26. Warstwę srebra cechuje drobnokrystaliczna budowa o licznych zbliźnionych ziarnach (rys. 26b). Powierzchnia warstwy Ag leżącej na metalizacji kontaktowej po starzeniu jest zmieniona, widoczne są submikrometrowej wielkości dziury i bąble, które powstają prawdopodobnie w miejscach o gorszej adhezji powodowanej niejednorodnością większych ziaren lub zanieczyszczeń na powierzchni metalizacji kontaktu omowego Ti-Si-C. Obraz warstwy Ag leżącej na warstwie TaSiN (zabezpieczającej metalizację kontaktową) po starzeniu jest jednorodny, rozmiar ziaren Ag jest wyraźnie zwiększony, co jest typową zmianą dla długo wygrzewanej warstwy srebra.



Rys. 26. Obrazy z mikroskopowi SEM i TEM metalizacji z warstwą montażową Ag: n-SiC/Ti-Si-C/(200 nm)Ag przed (a, b) i po starzeniu w powietrzu  $400^{\circ}\text{C}$ , 100 godz. (e); n-SiC/Ti-Si-C/(100 nm)TaSiN/(200 nm)Ag po wykonaniu (c, d) i po starzeniu w powietrzu  $400^{\circ}\text{C}$ , 100 godz. (f, g).

Do badań połączeń drutowych oraz połączeń struktur SiC do podłoża ceramicznych z obustronną warstwą miedzi (DBC) stosowałem metalizację wielowarstwową z warstwą Ag grubości 900 nm. Połączenia wykonane techniką termoultrakompresji drutem Au ( $\phi 50 \mu\text{m}$ ) oznaczały się wysoką wytrzymałością na zrywanie, niezmienioną po wielogodzinnym wygrzewaniu w  $350^{\circ}\text{C}$  w powietrzu (siła zrywania 260 mN). Równolegle testowane połączenie drutowe Au do warstwy srebra osadzonego galwanicznie na podłożu DBC wykazywały znaczne osłabienie wytrzymałości oraz wzrost

rezystancji elektrycznej połączenia z czasem starzenia. Przyczyną degradacji tego połączenia była prawdopodobnie gorsza jakość srebra galwanicznego (mniejsza gęstość i zanieczyszczenia) niż osadzanego próżniowo. Dostrzeżono również efekt migracji powierzchniowej srebra, który w wysokiej temperaturze po długim czasie może prowadzić do upływu prądu i zwarć elementów. Usunięcie tych zagrożeń wymaga opracowania technologii pasywacji powierzchni Ag.

Przeprowadzone badania połączeń płytek z metalizacją n-SiC/Ti-Si-C/(900 nm)Ag od spodu do podłoża DBC techniką spiekania LTJT z wykorzystaniem mikroproszku srebrowego (srebrzonego galwanicznie) dały bardzo dobre wyniki trwałości połączeń. Jako materiał do spiekania wykorzystano drobno-ziarnisty proszek Ag (AX20LC firmy Amepox Microelectronics LTD). Testy starzenia połączeń prowadzone w 350°C w powietrzu wykazały niezmienną siłę zrywania po 270 godz., a po starzeniu przez 830 godz. zrywanie połączenia następowało na połączeniu warstwy galwanicznej Ag/DBC.

Przeprowadzono testy montażu prototypowej wertykalnej diody Schottky'iego na n-SiC z połączeniami opartymi na metalizacji Ag. Kontakt Schottky'ego utworzony z Ti na warstwie n-SiC oraz kontakt omowy Ti-Si-N od spodu płytki były pogrubione metalizacją (900 nm)Ag. Wyprowadzenie z pola kontaktu prostującego do metalizacji posrebrzonej obudowy wykonano techniką termoultrakompresji drutem Au (*ball-wedge*), a dolne wyprowadzenie z kontaktu omowego do podstawy obudowy (srebrzone ścieżki w płytce DBC) realizowano poprzez połączenie niskotemperaturowego spiekania z użyciem proszku Ag. Testy starzenia zmontowanej diody prowadzono w 350°C. Zaobserwowano stopniowy wzrost rezystancji szeregowej z czasem starzenia. Obserwacje i pomiary ostrzowe diody wykonane po 600 h sugerowały, że główną przyczyną wzrostu rezystancji zmontowanej diody była degradacja połączenia drutowego do obudowy DBC.

Wyniki opisanych badań potwierdzają użyteczność metalizacji z Ag w połączeniach układów dużej mocy, ale dla wysokich temperatur metalizacja wymagałaby dalszych prac nad zabezpieczeniem powierzchni srebra przed migracją powierzchniową oraz udoskonaleniem połączenia między metalizacją kontaktu prostującego a obudową, np. poprzez zastosowanie bondingu drutem Ag. Warto nadmienić, że komercyjne diody mocy i wysokich napięć wykonane na bazie SiC zawierają warstwy montażowe ze srebra i glinu.

Reasumując wyniki badań stabilności metalizacji wielowarstwowych dla zastosowań w podwyższonych temperaturach należy podkreślić, że metalizacje kontaktów omowych wytwarzane z warstwy Ti zapewniały bardziej trwały układ z warstwą Au w powietrzu niż na kontaktach formowanych z Ni. Przyczyną tego jest zbiór składników metalizacji utworzony z trwałych związków  $Ti_2SiC_3$ ,  $Ti_8C_5$ ,  $Ti_5Si_3$ , bez wolnego węgla, który stwarza problemy adhezji, a w wysokich temperaturach sprzyja migracji powierzchniowej atomów.

Poprawę stabilności układu metalizacji kontaktowej i warstw montażowych z Au lub Ag wnoszą zastosowanie warstwy bariery antydyfuzyjnej z TaSiN (100 nm). Układy takich metalizacji mogą przebywać w powietrzu w 400°C przez setki godzin. Wykazano również, że trwałym układem w tej temperaturze jest metalizacja z Al na kontakcie Ti-Si-C/n-SiC, ale połączenia wykonane z drutu Al nie powinny być narażane w długim czasie na temperatury  $T > 300^\circ C$  w powietrzu.

#### C4. Metalizacje Schottky'ego z Ir [H8], IrO<sub>2</sub>, Ni.

Opracowania diod mocy na z SiC mają wyjątkowo długą historię sięgającą lat 70-tych, kiedy zademonstrowano pierwszą diodę Schottky'ego [149]. Badania nad technologią wytwarzania nowej jakości diod o parametrach przewyższających ówczesne standardy dla wyrobów krzemowych były intensywnie prowadzone od lat 90-tych, o czym świadczy wzrastająca liczba publikacji w kolejnych latach [150] oraz ilość konferencji naukowych poświęconych tym tematom [151]. Powstawały nowe modele opisujące mechanizmy tworzenia bariery w złączu metal/SiC i przewodzenia nośników w diodach [152, 153] oraz korelacji parametrów diod z cechami materiałów stosowanych na metalizacje Schottky'ego, np. korelacji wysokości bariery z pracą wyjścia metalu [155]. Zależność pomiędzy wysokością bariery a parametrami metalizacji i półprzewodnika tworzącego kontakt prostujący można opisać równaniem proponowanym przez Cowley'a i Sze [156] dla stanu równowagi termodynamicznej:

$$\phi_B = \gamma(\phi_M - \chi_S) + (1 - \gamma)(E_g - \phi_0),$$

gdzie:  $\phi_B$  - wysokość bariery energetycznej,  $\phi_M$  - praca wyjścia metalu,  $\chi_S$  - powinowactwo elektronowe SiC,  $E_g$  - przerwa energetyczna SiC,  $\phi_0$  - energia stanów defektowych SiC przy międzypowierzchni,  $\gamma$  - parametr gęstości stanów powierzchniowych opisujący układ w stanie pośrednim pomiędzy warunkami granicznymi Schottky'ego i Bardeena, odpowiednio w skali 1 - 0. W warunkach Bardeena wysokość bariery nie zależy od rodzaju metalizacji i jest zdominowana stanami defektowymi przy powierzchni półprzewodnika. Od momentu dostępności na rynku warstw SiC o wysokiej jakości, możliwe było dalsze redukcje defektów powierzchniowych poprzez procedury oczyszczania powierzchni przed jej metalizacją. W pracach [41, 42] opisane zostały wyniki przeprowadzonych eksperymentów trawienia powierzchni 4H-SiC(0001), które wykonywałem w celu uzyskania powierzchni o niskiej gęstości defektów dla wytwarzania diod Schottky'ego i tranzystorów MOS. Jako materiał na metalizacje dla złącz Schottky'ego stosowałem Ir, IrO<sub>2</sub>, a Ni i Au jako odniesienie. Wybór metalizacji z Ir wynikał z niskiej jego reaktywności względem SiC oraz metalicznego charakteru przewodzenia jego tlenku. Warstwy Ir i IrO<sub>2</sub> (grubości 70 nm – 100 nm) osadzone na n-SiC(0001) ( $n = 5,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) poprzez rozpylanie katodowe (IrO<sub>2</sub> osadzone z targetu Ir w mieszaninie gazów O<sub>2</sub>/Ar z udziałem tlenu 10%-20%) są polikrystaliczne, o rozmiarze kryształitów odpowiednio 20 - 30 nm i 15 - 20 nm, który wyraźnie zwiększał się przy wygrzewaniu w temperaturze 500°C - 650°C. Skład warstw IrO<sub>2</sub> bliski stechiometrii został potwierdzony badaniem RBS, a ich rezystywność wynosi ok. 220  $\mu\Omega\text{cm}$ . Wygrzewanie Ir/SiC w temperaturze w zakresie 300°C - 500°C przez 10 h oraz IrO<sub>2</sub>/SiC w zakresie 300°C - 600°C przez 10 h nie wprowadzało innych faz. W celu wyznaczenia z funkcji  $I$ - $V$  charakterystycznych parametrów złącz, takich jak wysokość bariery  $\phi_B$ , współczynnik idealności  $n$  i rezystancja szeregową  $R_s$ , stosowano model termoemisji polowej i trzy metody obliczeń [58, 157, 158]. Metody Cheunga i Rhodericka dawały bardzo podobne wyniki obliczeń bariery Schottky'ego  $\phi_B$  i współczynnika doskonałości  $n$ : dla Ir  $\phi_B = 1,07 \text{ eV}$  i  $n = 1,04$ ; dla IrO<sub>2</sub>  $\phi_B = 1,6 \text{ eV}$  i  $n = 1,06$ . W oparciu o analizę parametrów różnie przygotowanych powierzchni przed wykonaniem metalizacji Schottky'ego potwierdzono skuteczność procedury chemicznego czyszczenia powierzchni opartej na sukcesywnym trawieniu w roztworach (1) z nadtlaniem wodoru i amoniaku, (2) nadtlaniem wodoru i chlorowodoru, oraz odtlenianiu w (3) buforowanym chlorowodorze tuż przed osadzaniem metalizacji.

Zweryfikowaną w badaniach procedurę oczyszczania powierzchni SiC stosowałem przy wykonaniu złącza prostującego na n-SiC 6H do badań tego materiału metodą DLTS opisanych w pracy [159], a także przy wytwarzaniu diody dla modelowania charakterystyk złącz Schottky'ego, opisanego w publikacji [H8]. W tej ostatniej pracy model opisujący zależność natężenia prądu diody w funkcji



napięcia polaryzacji w kierunku przewodzenia uzupełniono o składową rezystancji równoległej (*shunt resistance*  $R_p = 1/G_p$ ;  $G_p$  przewodność równoległa) złącza Schottky'ego. W wyniku symulacji charakterystyki  $I$ - $V$  (rys. 27) za pomocą funkcji Lamberta ( $W$ ) złącze zostało scharakteryzowane parametrami:  $\phi_B = 1,47$  eV,  $n = 1,02$ ,  $R_s = 3,48$   $\Omega$ ,  $G_p = 3,2 \times 10^{-10}$  S, które mogą bardziej precyzyjnie określać jakość złącz. Przydatność tego podejścia do charakteryzacji złącz wydaje się potwierdzać spora liczba cytowań tej publikacji.

Rys. 27. Charakterystyka diody Schottky'ego z n-SiC(0001)/Ir(70 nm)/Au, kontakt omowy formowany od spodu z Ti(100 nm)/SiC @ RTA 1100°C, Ar, 3 min.

Diody Schottky'ego z Ir i IrO<sub>2</sub> testowałem pod kątem stabilności parametrów po wygrzewaniu w powietrzu, w temperaturach do 600°C przez kilkanaście godzin [56]. Wyniki parametrów  $\phi_B = 1,47$  eV,  $n = 1,05$  dla złącz Ir/SiC starzonych w temperaturze 400°C oraz  $\phi_B = 1,6$  eV,  $n = 1,1$  dla IrO<sub>2</sub>/SiC starzonych w 500°C podtrzymują przesłanie o trwałości międzypowierzchni tych złącz. W celu wykonania zewnętrznych połączeń do elektrod, metalizacje kontaktowe były pogrubiane warstwą Au. Szczególne warunki wysokiej temperatury (np. krótkookresowy wzrost do 600°C) mogą wymagać dodatkowego zabezpieczenia przed interdyfuzją Au i metalizacji kontaktowej poprzez wprowadzenie np. warstwy antydyfuzyjnej TaSiN. Stabilność takiego układu wielowarstwowego potwierdziły wyniki badań metodą RBS oraz parametry diod po starzeniu w 600°C przez 1 godzinę, o wartościach  $\phi_B = 1,6$  eV,  $n = 1,2$ .

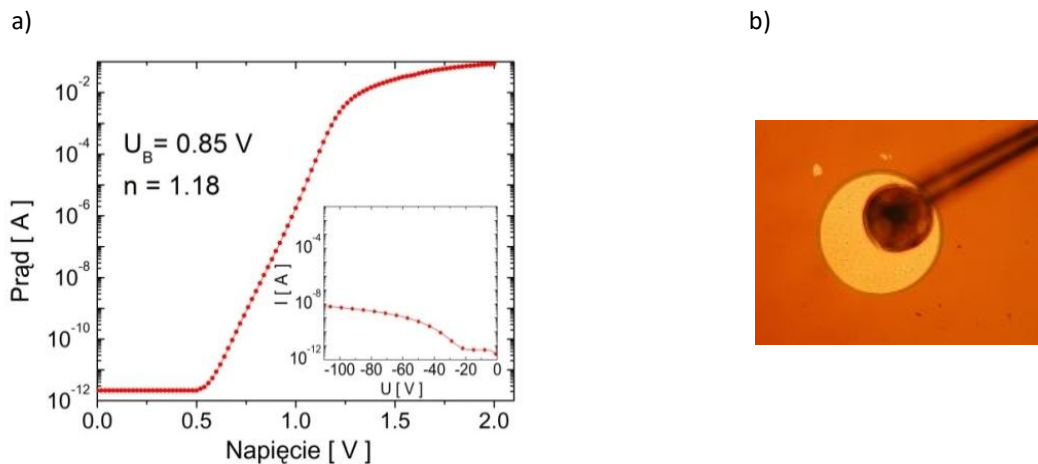
Diody Schottky'ego z Ni/n-SiC oznaczają się barierą  $\phi_B = 1,6$  eV ( $n = 1,04$ ), która w warunkach normalnych temperatur (poniżej 200°C) może doskonale zachowywać tę wartość. Jak opisywano wcześniej, w 450°C następuje reakcja Ni z SiC na międzypowierzchni i tworzenie krzemków Ni, co skutkuje brakiem stabilności takiego układu i wyklucza go dla wysokotemperaturowych zastosowań.

Badania nad wytworzeniem z metali kontaktów prostujących na n-SiC wykazały wysoką stabilność kontaktów z warstwą Ir w 400°C, natomiast stabilność pracy kontaktów Schottky'ego w temperaturze do 500°C może zapewnić metaliczna warstwa IrO<sub>2</sub> pogrubiona warstwą Au.

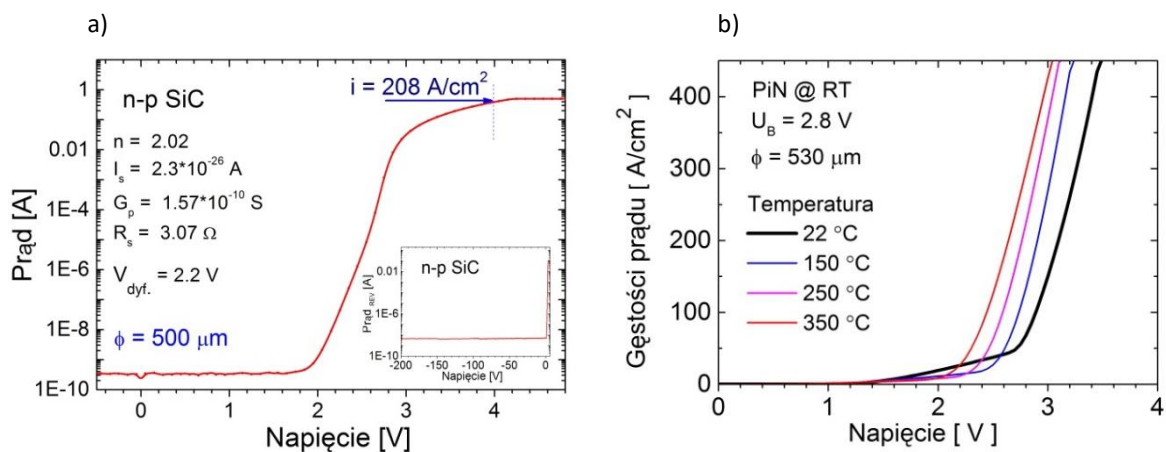
## C5. Aplikacje technologii stabilnych metalizacji na SiC: diody p-n, detektor UV. [H9]

Zaawansowane technologie wytwarzania metalizacji do SiC, procesy trawienia warstw SiC oraz pasywacji warstwami dielektrycznymi SiN/SiO<sub>2</sub> pozwoliły na wykonanie diod Schottky'ego na n-SiC, diod p-n SiC (w kooperacji z IMIO PW), diod p-n SiC, a także diody heterozłączowej n-ZnO/p-SiC (we współpracy z IF PAN). Pierwsze z nich służyły do testowania technologii montażu elementów półprzewodnikowych do wysokich mocy i temperatur, dioda homozłączowa p-n SiC była wynikiem

testów opracowania elementów technologii wytwarzania diod mocy, a ostatnia n-ZnO/p-SiC była próbą opracowania diody dla detekcji promieniowania UV. Przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe zamieszczono poniżej na rys. 28-30. Zaznaczona gęstość prądu  $208 \text{ A/cm}^2$  dla diody p-n jest wartością, która zawiera się w przedziale odpowiadającym półprzewodnikowym elementom mocy, chociaż ta struktura nie była dedykowana dla tej kategorii [160]. Testy starzenia diod PiN SiC montowanych w technologii monometalicznych połączeń Au lub Al prowadzone były dla obciążeń termicznych do  $500^\circ\text{C}$ , a także przy obciążeniu prądem o wysokiej gęstości. W przypadku połączeń Al (na metalizacji montażowej z Al) uzyskano stabilne połączenie przez 300 godz.



Rys. 28. Charakterystyki diody Schottky'ego z Ti-Si-C/n-SiC(4H)/Ti(70 nm)/Au(900 nm) stosowanej w testach technologii montażu (a); obraz połączenia drutowego Au do metalizacji Schottky'ego (b). Epitaksjalna warstwa do kontaktu prostującego jest grubości  $5 \mu\text{m}$ ,  $n = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ; połączenie drutem Au ( $\phi 50 \mu\text{m}$ ) wykonano techniką termoultrakompresji.

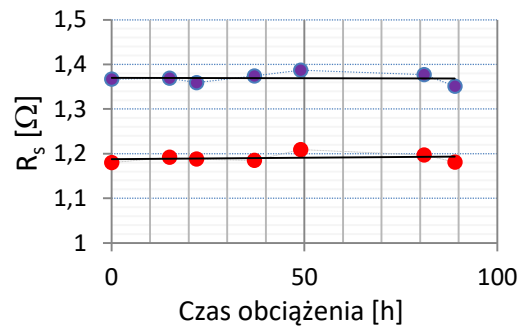


Rys. 29. Charakterystyki diody p-n (a) oraz diody PiN zmierzona w zakresie temp.  $22^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$  (b). Metalizacje od spodu płytek do n-SiC wykonane były jako pierwsze, kontakt omowy termicznie uformowany z Ti(100 nm) (RTA  $1100^\circ\text{C}$ , 3 min.), pogrubienie warstwą Au(500 nm). Metalizacje od góry do p-SiC wykonane poprzez termiczne uformowanie kontaktów omowych z TiAl(65%) ( $1000^\circ\text{C}$ , 2 min.) i pogrubienie Au(500 nm).

Diody PiN zmontowane w technologii Au na podłożu DBC z warstwą Au nałożoną galwanicznie badano pod kątem trwałości na obciążenia termiczne do  $500^\circ\text{C}$  oraz obciążenia dużej mocy. Trwałość połączeń potwierdzono w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  przez 800 godz. (stabilność rezystancji  $\pm 5\%$ ). Przy testach trwałości diod PiN w zależności od obciążenia dużą mocą zasilano je prądem o gęstości



1 kA/cm<sup>2</sup> przez 22 h, a następnie gęstość prądu zwiększono do 1,22 kA/cm<sup>2</sup>. Stosowano prąd zmienny 10 kHz, o przebiegu prostokątnym. Dla takich warunków obciążenia temperatura spodu obudowy wynosiła 160-170°C, w zależności od temperatury otoczenia. Natomiast temperatura złącza w tych warunkach może sięgać 310°C. Pomiary rezystancji szeregowej  $R_s$  w stanie włączenia diody w funkcji czasu obciążenia mocą pokazano rys. 30. Przeprowadzone testy wskazują na stabilny układ zastosowanych materiałów do połączeń wyjścia diody odciążonej ekstremalnie dużym prądem.

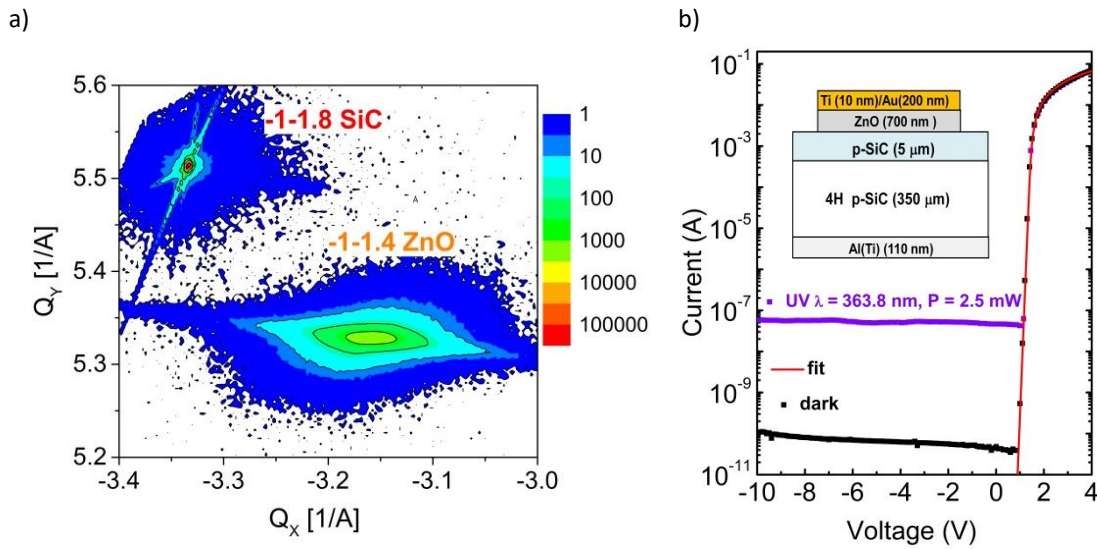


Rys. 30. Rezystancje  $R_{sON}$  dwóch diod PiN SiC obciążanych prądem o gęstości  $i = 1 \text{ kA/cm}^2$  przez 22 godz., a następnie  $i = 1,22 \text{ kA/cm}^2$ . Diody PiN zmontowane na bazie metalizacji Au, druty Au, podłoże DBC pokryte galwanicznie dwuwarstwą (9 μm)Au/(0,5 μm)Ni.

Przykładem technologii wytworzenia planarnej struktury elektronicznej z dwu różnych materiałów o szerokiej przerwie energetycznej jest wykonane złącze n-ZnO/p-SiC(0001) 4H. Parametry sieci krystalicznej oraz przewodnictwo cieplne tych materiałów o zbliżonej wartości umożliwiły wytworzenie metodą ALD heteroepitaksjalnej warstwy ZnO o wysokiej jakości krystalicznej i ruchliwości elektronów (150 cm<sup>2</sup>/Vs). Wstępne analizy literaturowe wskazywały na teoretycznie wysokie detekcyjności diody z SiC dla detekcji światła z zakresu UV, ale tylko nieliczne prace donosiły o wzroście warstw ZnO na SiC i wykorzystaniu ich dla detekcji promieniowania UV [161- 163].

Warstwę n-ZnO osadzano na strukturze epitaksjalnej p-SiC o grubości 5 μm i koncentracji dziur  $p \sim 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , przy czym kontakt omowy do spodniej strony p-SiC uformowano termicznie stosując cienkie warstwy Al(90nm)/Ti(30nm) i wygrzewanie RTA @ 1050°C, 3 min. Przed wzrostem ZnO powierzchnia SiC była odtleniona w 5% HF przez 30 s i płukana w wodzie DI. Proces wzrostu prowadzono w temperaturze 300°C stosując prekursorzy Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> i wodę jako źródła cynku i tlenu. Warstwa ZnO oznaczała się niskim naprężeniem, małą gęstością defektów oraz wysokim stopniem uporządkowania, o czym świadczą silne piki luminescencji krawędziowej, wąska szerokość krzywej odbić dla pików 00.2ZnO (FWHM(00.2) = 0,34°) oraz mapa sieci odwrotnej odbić Bragga przedstawiona na rys. 31a. W warstwie ZnO uformowano struktury kołowe, które następnie metalizowano warstwami Ti/Au dla utworzenia niskorezystywnego kontaktu omowego. W pracy [47] opisałem charakteryzowane różnymi metodami parametry złącza: napięcie dyfuzyjne 1,96 V, współczynnik idealności  $n = 1,2$ , impedancje dwu złącz wykonanych dla różnych grubości warstw ZnO w formie wykresów Nyquista. Wyznaczone zostały koncentracja donorów w obszarze złącza ( $2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) i efektywny czas rekombinacji nośników na złączu (0,7 μs). W pracy [H9] przedstawiłem wyniki badań optycznych złącza n-ZnO/p-SiC. Stosunek prądu  $I_{ON}/I_{OFF}$  wynosił ~9, zaś stosunek prądu przy oświetleniu promieniowaniem  $\lambda = 362,8 \text{ nm}$  do prądu ciemnego osiągnął wartość ~10<sup>3</sup>, co pokazano na rys. 31b. Pomiary odpowiedzi prądowej diody na energię padających fotonów w stanie

spolaryzowania wstecznego napięciem  $-3\text{ V}$  pozwoliły ujawnić wpływ obecności defektów w warstwach półprzewodnikowych na charakterystykę foto-prądu. Czasy reakcji na włączenie i wyłączenie impulsów światła zostały określone odpowiednio  $1,8\text{ ms}$  i  $2,2\text{ ms}$ . Wartość ta jest ponad trzy rzędy wyższa od efektywnego czasu rekombinacji nośników wyznaczonego metodą impedancyjną. Przeprowadzone badania elektrooptyczne oraz wysoka odporność tych materiałów na degradację powodowaną promieniowaniem jonizującym wskazują na przydatność tego złącza w detekcji UV, szczególnie w warunkach silnego napromieniowania UV jak np. w przemysłowych procesach utwardzania emaliowanych powierzchni. Złożony wniosek patentowy na konstrukcję i wykonanie takiego detektora nadfioletu został uznany przez Urząd Patentowy w 2017 roku [164].



Rys. 31. Mapa sieci odwrotnej odbić dla refleksów Bragga  $-1.4\text{ ZnO}$  oraz  $-1.8\text{ SiC}$  uzyskana w pomiarze rentgenowskim z  $\text{ZnO/SiC}(0001)\text{-4H}$  (a); charakterystyki prądowo- napięciowe wybranego złącza  $\text{ZnO/SiC}$  w ciemności oraz przy oświetleniu UV ( $\lambda = 363,8\text{ nm}$ ) o mocy  $P = 2,5\text{ mW}$  (b). Czerwoną krzywą oznaczono symulację do części charakterystyki I-V dla polaryzacji w kierunku przewodzenia.

Na podstawie badanych przykładów zastosowania metalizacji kontaktowych do diod dużej mocy należy podkreślić, że układy metalizacji z kontaktem omowych  $\text{Ti-Si-C}$  na  $\text{n-SiC}$  oraz  $\text{TiAl}(65\%)$  na  $\text{p-SiC}$  pogrubione warstwą montażową  $\text{Au}$  zapewniają trwałe połączenia drutowe z  $\text{Au}$  w temperaturze  $400^\circ\text{C}$ , a także wysokoprądowe obciążenia diod co najmniej  $1\text{ kA/cm}^2$  przez dziesiątki godzin.

## Podsumowanie

Wykonywane od 2005 r. w ITE badania nad technologią metalizacji do  $\text{SiC}$  dla układów mocy i wysokich temperatur ( $\geq 300^\circ\text{C}$ ) były w nurcie intensywnych dociekań nad formowaniem kontaktów omowych do tego materiału oraz usilnych poszukiwań adekwatnych rozwiązań dla wykorzystania potencjału tego materiału dla elektroniki mocy i wdrożenia nowych wyrobów do produkcji przemysłowej. Prowadzone przez mnie badania nad formowaniem kontaktów omowych do  $\text{n-SiC}$  (o koncentracji nośników  $n \leq 2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ , tj. uniemożliwiającej utworzenie kontaktu tunelowego w normalnych warunkach) z metalizacji opartych na  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Si}$  [165] i krzemkach metali [H1-H6], wniosły nowe spojrzenie na istotne czynniki decydujące o trwałym i niskorezystywnym połączeniu metal/ $\text{SiC}$ , jakimi są: wolna od tlenków międzypowierzchnia oraz termicznie rekonstruowany obszar półprzewodnika przy międzypowierzchni. Mimo opracowania różnych procedur formowania

kontaktów do SiC, z wykorzystaniem metali, stopów, czy też związków wieloskładnikowych, a także stosowania techniki laserowego wygrzewania impulsowego [166], nie ma dotąd jednej teorii wyjaśniającej tworzenie kontaktu na podstawie układu pasm energetycznych, czy też na gruncie metalurgii materiałów. Odnośnie trwałości metalizacji w wysokiej temperaturze w powietrzu, decydujący wpływ mają dostatecznie dużej grubości warstwy uszczelniające i/lub montażowe stosowane do wykonania elektrycznych wyprowadzeń.

W zakresie badań układów metalizacji adekwatnych dla przyrządów mocy i wysokich temperatur [167] zostały: (i) zbadane metalizacje wielowarstwowe zawierające warstwy montażowe z Au, Al i Ag, opisane w publikacjach [H5, H6, 43-45], (ii) określone zakresy stosowalności wykonanych połączeń drutowych Au i Al, (iii) określone mechanizmy przewodzenia kontaktów omowych, w tym zmiany rezystancji kontaktu od temperatury i koncentracji nośników w warstwie podkontaktowej [H7, H10]. Badania nad wytwarzaniem kontaktów omowych do n-SiC w oparciu o krzemki metali Ni [H2, H3, H4, 43], Ta [H1] i Ti [H5, 43] wniósł opracowanie niskorezystywnych kontaktów opartych na krzemku Ni<sub>2</sub>Si o rezystancji właściwej kontaktu  $r_c = 8 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$ . Badania kontaktu do p-SiC prowadzone z zastosowaniem stopu TiAl [H10, 48] pozwoliły osiągnąć wartość rezystancji właściwej kontaktu  $1,6 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ .

W szczególności potwierdzona została wytrzymałość połączeń drutowych z Au w temperaturze 400°C (przez 800 godz.) na metalizacji z kontaktami omowymi Ti-Si-C, dla połączeń drutowych z Al w 400°C (przez 600 godz.), dla warstw srebra łączonego techniką zgrzewania niskotemperaturowego do podłoża - w 400°C. Stwierdzono lepszą trwałość połączeń na metalizacjach z kontaktami na bazie Ti niż na bazie Ni, co można wytłumaczyć obecnością wolnego węgla w tych drugich metalizacjach [168].

Do najważniejszych moich osiągnięć stanowiących istotny wkład w rozwój wiedzy na temat wytwarzania struktur na bazie SiC dla przyrządów mocy należy zaliczyć:

- wyjaśnienie, w aspekcie metalurgii procesu, mechanizmu formowania kontaktów omowych do n-SiC opartych na krzemkach Ni i Ti, bez konieczności formowania warstwy węgla na międzypowierzchni [H1-H7];
- zbadanie stosowalności kontaktów Schottky'ego wykonanych z metali Ni, Ti, Ir oraz IrO<sub>2</sub> do zastosowań dużej mocy i wysokiej temperatury, wykazano stabilność pracy złącz z Ir w 400°C oraz IrO<sub>2</sub> w 500°C, udoskonalono parametryczny opis diod [H8];
- zademonstrowanie wytworzenia wysokiej jakości hetero-epitaksjalnego złącza n-ZnO/p-SiC i zastosowanie go w konstrukcji diody dla detekcji promieniowania UV [H9], czego świadectwem jest uzyskanie patentu na konstrukcję takiego detektora [164].

W referencjach literaturowych do niniejszej rozprawy wyróżniono **23 publikacje**, które są wynikiem współautorskich prac badawczych w tym temacie i uzupełniają w bardziej szczegółowy sposób opisy stosowanych technologii oraz wyniki eksperymentów.

## Literatura

1. Semiconductors and Semimetals v. **52**, *SiC Materials and Devices*, edit. Y.S. Park, 1998 Academic Press USA, Academic Press limited UK.
2. S.J. Pearton, R.J. Shur, E. Wolfgang, F. Ren, S. Tenconi eds, Proc. Mat. Res. Soc. Symp. *Power Semiconductor Materials and Devices* **483**, 1998; P.G. Neudek, *Progress towards high temperature, high power SiC devices*, Institute of Physics Conf. Series 141: Compound Semiconductors 1994, p. 1-6; P.G. Neudek, R.S. Okojie, L-Y Chen, *High temperature Electronics – A role of wide bandgap Semiconductors?*, Proc. of IEEE **90** (4) 2002, 1065.
3. M. Bakowski, U. Gustafsson, U. Lindefelt, *Simulation of SiC high power devices*, Physica Status Solidi (A) Applied Research, **162** (1), 1997, p. 421-440; M. Sochacki, J.Szmidt, M. Bakowski, A. Werbowy *Influence of annealing on reverse current of 4H-SiC Schottky diodes*, Diamond and Related Materials **11**, 1263–1267 (2002); 4-th Nanodiamond and Related Materials & 6th Diamond and Related Films, 28.06. – 2.07.2005, Zakopane; VIII Konferencja Naukowa – Technologia Elektronowa ELTE'2004, 19-22.04.2004, Stare Jabłonki.
4. L.M. Park, R.F. Davis, *A critical review of ohmic and rectifying contacts for silicon carbide*, Materials Science and Engineering B **34**, p.83-105, 1995.
5. S. Lee, E. Suh, N. Cho, H. Park, L. Uneus, A. L. Spetz, *Comparison study of ohmic contacts to 4H-silicon carbide in oxidizing ambient for harsh environment gas sensor applications*, Solid-State Electronics, **49**, p. 1297–1301, 2005.
6. J. Crofton, P.G. Mc Mullin, J.R. Williams, M.J. Bozak, *High temperature ohmic contact to n-type 6H-SiC using nickel*, J. Appl. Phys. **77** (3), p.1317–1319, 1995.
7. T. Jang, L.M. Porter, G.W.M. Rutsch, B. Odekirk, *Tantalum carbide ohmic contacts to n-type silicon carbide*, Appl. Phys. Lett. **75**, p.3956, 1999.
8. T. Jang, B. Odekirk, L.D. Madeson, L.M. Porter, *Thermal stability and contact degradation mechanisms of TaC ohmic contacts with W/WC overlayers to n-type 6H SiC*, J. Appl. Phys. **90**, p.4555, 2001.
9. D. Basak, S. Mahanty, *Ti/Ni/Ti/Au ohmic contact to n-type 6H-SiC*, Materials Science and Engineering B **98**, p.177, 2003.
10. L.M. Porter, R.F. Davis, *A critical review of ohmic contacts for silicon carbide*, Materials Science and Engineering B **34**, p. 83-105, 1995.
11. B. Pecz, *Contact formation in SiC devices*, Applied Surface Science **184**, p. 287, 2001.
12. Y. Gao, Y. Tang, M. Hoshi, T. P. Chow, *Improved ohmic contact on n-type 4H-SiC*, Solid-State Electron. **44**, p. 1875, 2000.
13. Ts. Marinova, R. Yakimova, V. Krastev, C. Hallin, E. Janzén, *Interfacial reactions and ohmic contact formation in the Ni/Al-6H n-SiC System*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena **14**, 3252, 1996.
14. S. Tsukimoto, T. Sakai, T. Onishi, K. Ito, M. Murakami, *Simultaneous Formation of p- and n-Type Ohmic Contacts to 4H-SiC Using the Ternary Ni/Ti/Al System*, Journal of Electronic Materials **34**, 10, p. 1310-1312, 2005.
15. A. Kakanakova-Georgieva, Ts. Marinova, O. Noblanc, C. Arnodo, C. Brylinski, *Characterization of ohmic and Schottky contacts on SiC*, Thin Solid Films **343**, p.637, 1999.
16. K. Vassilevski, K. Zekentes, K. Tsagaraki, G. Constantinidis, I. Nikitina, *Phase formation at rapid thermal annealing of Al/Ti/Ni ohmic contacts on 4H-SiC*, Materials Science and Engineering B **80**, p. 370–373, 2001.

17. R. Konishi, R. Yasukochi, O. Nakatsuka, Y. Koide, M. Moriyama, M. Murakami, *Development of Ni/Al and Ni/Ti/Al ohmic contact materials for p-type 4H-SiC*, Materials Science and Engineering B **98**, p.286-293, 2003.
18. S.K. Lee, C.-M. Zetterling, E. Danielsson, M. Ostling, J.-P. Palmquist, H. Högberg, U. Jansson, *Electrical characterization of TiC ohmic contacts to aluminum ion implanted 4H-silicon carbide*, Appl. Phys. Lett. **77**, p. 1478, 2000.
19. F. La Via, F. Roccaforte, A. Makhtari, V. Raineri, P. Musumeci, L. Calcagno, *Structural and electrical characterisation of titanium and nickel silicide contacts on silicon carbide*, Microelectronic Engineering **60**, p. 269, 2002.
20. N. Lundberg, M. Ostling, *CoSi<sub>2</sub> ohmic contacts to n-type 6H-SiC*, Solid-State Electron. **38**, p.2023, 1995.
21. J. Wan, M.A. Capano, M. R. Melloch, *Formation of low resistivity ohmic contacts to n-type 3C-SiC*, Solid-State Electronics **46**, p. 1227, 2002.
22. U. Schmid, R. Getto, S. T. Sheppard, and W. Wondrak, *Temperature behavior of specific contact resistance and resistivity on nitrogen implanted 6H-SiC with titanium silicide ohmic contacts*, J. Appl. Phys. **85**, p. 2681, 1999.
23. S.K. Lee, C.-M. Zetterling, M. Ostling, J.-P. Palmquist, U. Jansson, *Low resistivity ohmic contacts on 4H-silicon carbide for high power and high temperature device applications*, Microelectronic Engineering **60**, p. 261, 2002.
24. W. Lu, W.C. Mitchel, G.R. Landis, T.R. Crenshaw, W. E. Collins, *Ohmic contact properties of Ni/C film on 4H-SiC*, Solid-State Electronics **47**, p. 2001, 2003.
25. B. Pecz, L. Toth, M.A. Di Frote-Poisson, J. Vacas, *Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formed in annealed Al/Ti contacts to p-type SiC*, Applied Surface Science **206**, p. 8-11, 2003.
26. G.Y. Mc Daniel, S. T. Fenstermaker, W. V. Lampert, P. H. Holloway, *Rhenium ohmic contacts on 6H-SiC*, J. Appl. Phys. **96** (9), p. 5357, 2004.
27. M.W. Cole, P. C. Joshi, C. Hubbard, J. D. Demaree, M. Ervin, *Thermal stability and performance reliability of Pt/Ti/WSi/Ni ohmic contacts to n-SiC for high temperature and pulsed power device applications*, J. Appl. Phys. **91** (6), p. 3864, 2002.
28. A. Makhtari, F. La Via, V. Raineri, L. Calcagno, F. Frisina, *Structural characterization of Ti - SiC reaction*, Microelectr. Eng. **55**, 375-381, 2001.
29. L. Kassamakova, R. Kakanakov, N. Nordell, Materials Science and Engineering B **61-62**, p. 291, 1999; R. Kakanakov, L. Kassamakova, K. Zekentes, *Improved Al/Si ohmic contacts to p-type 4H-SiC*, Materials Science and Engineering B **80**, p. 374, 2001.
30. N.A. Papanicolaou, A. Edwards, M. V. Rao, W.T Anderson, *Si/Pt Ohmic contacts to p-type 4H-SiC*, Applied Physics Letters **73** (14), p. 2009, 1998.
31. N. Lundberg and M. Ostling, *Thermally stable low ohmic contacts to p-type 6H-SiC using cobalt silicides*, Solid State Electronics **39**, p.1559, 1996.
32. T. Sakai, K. Nitta, S. Tsukimoto, M. Moriyama, Masanori Murakami, *Ternary TiAlGe ohmic contacts for p-type 4H-SiC*, Appl. Phys. Lett. **95** (4), p. 2187, 2004.
33. B. Pecz, G. Radnoczi, S. Casette, C. Brylinski, C. Arnodo, O. Noblanc, *TEM study of Ni and Ni<sub>2</sub>Si ohmic contacts to SiC*, Diamond and Related Materials **6** (10), p. 1428, 1997.
34. M.W. Cole, P. C. Joshi, in *SiC: Materials, Applications and Devices*, edited by F. Z. Chaun and J. Zhao, Gordon Breach, New York, 2001.
35. T. Uemoto, *Reduction of Ohmic Contact Resistance on n-Type 6H-SiC by Heavy Doping*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **34**, L7-9, 1995.
36. J. Crofton, L. M. Porter, J. R. Williams, *The Physics of Ohmic Contacts to SiC*, Phys. Status Solidi B **202**, p. 581, 1997.

37. S. Grasser, A. Bachli, C. Garland, E. Kolawa, M. A. Nicolet, *Reaction of thin Ni films with (001) 3C-SiC at 700°C*, Microelectron. Eng. **37–38**, p. 529, 1997.
38. F. Gozemann, R. Wenzel, R. Schid-Fetzer, *Metallization studies on Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based contacts on 6H-SiC*, J. of Materials Science: Materials in Electronics **9**, p. 103-107, 1998.
39. T.N Oder, J.R. Williams, K.W. Bryant, M.J. Bozack, J. Crofto, *Improved ohmic contact to n-type 4H-silicon carbide using Niobium*, Mat. Scie. Forum **338-342**, p. 997-1000, 2000.
40. A. K. Chaddha, J. D. Parsons, and G. B. Kruaval, *Thermally stable, low specific resistance ( $1.30 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ ) TiC Ohmic contacts to n-type 6H-SiC*, Appl. Phys. Lett. **66**, p. 760, 1995.
41. N. Kwietniewski, M. Sochacki, J. Szmidt, M. **Guziewicz**, E. Kaminska, A. Piotrowska, *Influence of surface cleaning effects on properties of Schottky diodes on 4H-SiC*, Applied Surface Science **254** (24), p. 8106, 2008.
42. N. Kwietniewski, M. Sochacki, J. Szmidt, M. **Guziewicz**, E. Kaminska, A. Piotrowska, *Wpływ procesów przygotowania podłoża 4H-SiC na właściwości diod Schottky'ego*, Elektronika, XLIX nr 9/2008, p. 57-62.
43. R. Kisiel, M. **Guziewicz**, *Właściwości elektryczne i mechaniczne metalizacji kontaktowych Ni i Ti oraz wytworzonych na nich połączeń drutowych do n-SiC*; Elektronika, L, nr 6/2009. p. 26 - 31.
44. R. Kisiel, M. **Guziewicz**, *High Temperature Applications of Al Wire Connection to SiC Structures*, Advanced packaging, new packages & materials, optoelectronics, optical interconnection technology. D0010, p. 264-268; 264 – 978-1-4244-3974-4/08/ ©2008 IEEE. & Proc. of ISSE 2008, 7-11 May, Budapeszt, Hungary, ISBN 978-963-06-4915-5, p. 266-270.
45. R. Kisiel, M. **Guziewicz**, Z. Szczepanski, K. Krol, *Overview of Materials and Bonding Techniques for Inner Connections in SiC High Power and High Temperature Applications*, 33rd Int. Spring Seminar on Electronics Technology ©2010 IEEE p. 128 -132; 978–1–4244–7850–7/2010
46. A. Taube, M. **Guziewicz**, K. Kosiel, K. Golaszewska, K. Krol, R. Kruszka, E. Kaminska, A. Piotrowska, *Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4H-SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC MOS Structures*, BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES, TECHNICAL SCIENCES **64**, No. 3, p. 547-551, 2016.
47. M. **Guziewicz**, W. Jung, R. Kruszka, J. Domagala A. Piotrowska, K. Golaszewska, L. Wachnicki, E. Guziewicz and M. Godlewski, *Fabrication and Characterization of n-ZnO/p-SiC Heterojunction Diode*, Materials Science Forum **717-720** p. 1323-1326, 2012.
48. M. **Guziewicz**, R. Kisiel, M. Wzorek, M. Sochacki, K. Gołaszewska, *Wytworzenie i cechy kontaktu omowego TiAl do p-SiC 4H*, Materiały specjalnej sesji 9-tej Krajowej Konferencji Elektroniki KKE'10, PBZ MEN- 6/2/2006 "Nowe technologie na bazie SiC i ich zastosowania w elektronice w.cz., dużych mocy i wysokich temperatur", p. 667-669.
49. R. Kisiel, Z. Szczepanski, M. Sochacki, M. Chmielewski, M. **Guziewicz**, A. Strojny, T. Fałat, M. Jakubowska, E. Tymicki, M. Jarosz, *Thermal Properties of SiC-Ceramics Substrate Interface Made by Silver Glass Composition*, Proceedings of 34<sup>th</sup> International Spring Seminar on Electronics Technology, May 11-15, 2011, High Tatras, Slovakia, ISSN: 2161-2528, ISBN 978-1-4577-3, p. 98-102.
50. M. **Guziewicz**, R. Kisiel, Z. Szczepański, M. Wzorek, *Silver metallization for SiC Die assembly and wire connections*, Extended Abstract Book of EXMATEC 2012.
51. R. Kisiel, J. Szmidt, M. Sochacki, M. **Guziewicz**, *Overview of SiC Die Assembly Technologies for High Temperature Electronics*, 35th International Conference of IMAPS - CPMT IEEE Poland, Gdansk-Sobieszewo, September 21-24, 2011, ISBN 978-83-607791-4-9, p. 23-34.
52. R. Kisiel, Z. Szczepański, P. Firek, M. **Guziewicz**, A. Krajewski, *Mechanical and Thermal Properties of SiC - Ceramics Substrate Interface*, 35th International Conference of IMAPS - CPMT IEEE Poland, Gdansk-Sobieszewo, September 21-24, 2011, ISBN 978-83-607791-4-9, p. 241-246.

53. R. Kisiel, Z. Szczepański, P. Firek, **M. Guzewicz**, A. Krajewski, *Mechanical and thermal properties of SiC – ceramics substrate interface*, Elektronika, LIII nr 1/2012 str. 48-50.
54. R. Kisiel, **M. Guzewicz**, A. Piotrowska, J. Szmidt, *An overview of packaging problems for SiC devices*, 32<sup>nd</sup> International IMAPS -IEEE CPMT Poland Conference, Warszawa-Pułtusk, 21-24 September 2008, CD, ISBN 978-83-917701-6-0. p. 144-148.
55. R. Kisiel, Z. Szczepanski, M. Sochacki, M. Chmielewski, **M. Guzewicz**, A. Strojny, T. Fałat, M. Jakubowska, E. Tymicki, M. Jarosz, *Thermal Properties of SiC-Ceramics Substrate Interface Made by Silver Glass Composition*, Abstracts Proceedings, 34<sup>th</sup> International Spring Seminar on Electronics Technology, 05,11-15, 2011, High Tatras, Slovakia, ISBN 978-80-553-0646-9, p. 56-57.
56. **M. Guzewicz**, P. Kaźmierczak, A. Piotrowska, E. Kamińska, N. Kwietniewski, R. Diduszko, R. Ratajczak, A. Stonert, *Fabrication of thermally stable Ir and IrO<sub>2</sub> Schottky contacts on n-SiC*, Proc. of VI International Seminar on Silicon Carbide and Related Materials, ISSCRM – 2009 May 27 – 29, Great Novgorod, Russia, p. 135-137.
57. M. Mysliwiec, R. Kisiel, **M. Guzewicz**, *Material and technological aspects of high-temperature SiC device packages reliability*, Microelectronics International **32** (3), p. 143 – 148, 2015.
58. E.H. Rhoderick, R.H. Williams, Metal–semiconductor Contacts, University Press, Oxford, 1988.
59. C. Deeb and A. H. Heuer, *A low-temperature route to thermodynamically stable ohmic contacts to n-type 6H-SiC*, Appl. Phys. Lett. **84** (7), p. 1117, 2004.
60. Ts. Marinova, V. Krastev Hallin, R. Yakimova, E. Janzén, *Interface chemistry and electric characterisation of nickel metallisation on 6H-SiC*, Appl. Surf. Sci. **99**, p. 119-125, 1996.
61. Ts. Marinova, A. Kakanakova-Georgieva, V. Krastev, R. Kakanakov, M. Neshev, L. Kassamakova, O. Noblanc, C. Arnodo, S. Cassette, C. Brylinski, B. Pecz, G. Radnoczi, G. Vincze, *Nickel based ohmic contacts on SiC*, Mater. Sci. Eng. B **46**, p. 223-226, 1997.
62. M. W. Cole, P. C. Joshi, C. W. Hubbard, M. C. Wood, M. H. Ervin, B. Geil, J. Appl. Phys. **88**, p.2652, 2000; W.Cole,P.C.Joshi, M.Ervin, *Fabrication and characterization of pulse laser deposited Ni<sub>2</sub>Si Ohmic contacts on n-SiC for high power and high temperature device applications*, J. Appl. Phys. **89** (8), p. 4413–4416, 2001.
63. M. W. Cole, P. C. Joshi, C. Hubbard, J. D. Demaree, M. Ervin, *Thermal stability and performance reliability of Pt/Ti/WSi/Ni ohmic contacts to n-SiC for high temperature and pulsed power device applications*, J. Appl. Phys. **91**, p. 3864, 2002.
64. G. Rastegaeva, A. N. Andreev, A. A. Petrov, A. I. Babanin, M. A. Yagovkina, I. P. Nikitina, *The influence of temperature treatment on the formation of Ni-based Schottky diodes and ohmic contacts to n-6H-SiC*, Mater. Sci. Eng. B **46**, p. 254, 1997.
65. Sang-Kwon Lee , Eun-Kyung Suh, Nam-Kyu Ch, Hyo-Duck Park, Lars Uneus, Anita Lloyd Spetz, *Comparison study of ohmic contacts to 4H-silicon carbide in oxidizing ambient for harsh environment gas sensor applications*, Solid-State Electronics **49**, p. 1297–1301, 2005.
66. F. Roccaforte, F. La Via, V. Raineri, L. Calcagno, P. Musumeci, *Improvement of high temperature stability of nickel contacts on n-type 6H-SiC*, Appl. Surf. Sci. **184**, p. 295, 2001.
67. A. Bachli, M.-A. Nicolet, L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar, *Ni film on (001)SiC: thermally induced reactions*, Materials Science and Engineering B **56**, p. 11-23, 1998.
68. E. Kurimoto, E. Harima, H. T. Toda, M. Sawada, M. Iwami , S. Nakashima, *Raman study on the Ni/SiC interface reaction*, J. Appl. Phys. **91** (12), p. 10215-10217, 2002.
69. R. S. Okojie, D. Lukco, Y. L. Chen, D. Spry, C.I Salupo, *Reaction Kinetics of Thermally Stable Contact Metallization on 6H-SiC*, Materials Research Society Symposium Proceedings, **640** p. 1-6, MRS 2001.
70. G.S. Marlow, M.D. Das, Solid-State Electronic **25**, p. 91-94, 1982.

71. J.C. Schuster, *Silicon carbide and transition metals: A critical evaluation of existing phase diagram data supplemented by new experimental results*, Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, **12** (4), p.173-177, 1993-1994; J.C. Schuster, J. Chim. Phys. **90**, p. 373, 1993.
72. J.O. Olowolafe, J.S. Solomon b, W. Mitchel , W.V. Lampert, *Thermal and electrical properties of Au/B4C, Ni/B4C, and Ta/Si contacts to silicon carbide*, Thin Solid Films, **479**, p.59– 63, 2005.
73. J.S. Chen, A. Bachli, M.A. Nicolet, L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar, *Contact resistivity of Re, Pt and Ta on n-type $\beta$ -SiC*, Mater. Sci. Eng. B **46**, p. 185, 1995.
74. A. Parthe et al., Monatsh. Chem. **86**, p. 859, 1955.
75. J.S. Chen, E. Kolawa, M.-A. Nocolet, R.P. Ruiz, L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar, *Reaction of Ta film with single crystalline (001)  $\beta$ -SiC*, J. Appl. Phys. **76** (4), p. 2169, 1994.
76. N. Biswas, J. Gurganus, and V. Misra, *Work function tuning of nickel silicide by co-sputtering nickel and silicon*, Appl. Phys. Lett. **87** (17), p. 171908, 2005.
77. Sang Youn Han, Ki Hong Kim, Jong Kyu Kim, Ho Won Jang, Kwang Ho Lee, Nam-Kyun Kim, Eun Dong Kim, *Ohmic contact formation mechanism of Ni on -type 4H-SiC*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1816, 2001.
78. F. La Via, F. Roccaforte, V. Raineri, M. Mauceri, A. Ruggiero, P. Musumeci, L. Calcagno, A. Castaldini, A. Cavallini, *Schottky-ohmic transition in nickel silicide/SiC-4H system: is it really a solved problem?*, Microelectronic Engineering **70**, p. 519–523, 2003.
79. S. J. Yang, C. K. Kim, I.H. Noh, S.W. Jang, K. H. Jung, and N.I Cho, *Study of Co- and Ni-based ohmic contacts to n-type 4H-SiC*, Diamond and Related Materials **13** (4-8), p. 1149-1153, 2004.
80. I.P. Nikitina, K.V. Vassilevski, N.G. Wright, A.B. Horsfall, A.G. O'Neill, C.M. Johnson, *Formation and role of graphite and nickel silicide in nickel based ohmic contacts to n-type silicon carbide*, J. Appl. Phys. **97**, p. 083709, 2005.
81. S. Grasser, A. Bachli, C. Garland, E. Kolawa, and M. A. Nicolet, *Reaction of Ni films with (001) 3C-SiC at 700°C*, Microelectron. Eng. **37–38**, p. 529, 1997.
82. W. Lu, W. C. Mitchel, C. A. Thornton, G. R. Landis, W. E. Collins, *Carbon structural transitions and ohmic contacts on 4H-SiC*, Journal of Electronic Materials **32**, (5), p. 426–431, 2003.
83. A. V. Kuchuk, V.P. Kladko, **M. Guziewicz**, K. Golaszewska, M. Wzorek, E. Kaminska, A. Piotrowska *The formation mechanism of Ni-based ohmic contacts to 4H n-SiC*, Materials Science Forum **717–720**, p. 833–836, 2012.
84. Wei Huang, Shao-Hui Chang, Xue-Chao Liu, Zheng-Zheng Li, Tian-Yu Zhou, Yan-Qing Zheng, Jian-Hua Yang, Er-Wei Shi, *Effect of interface native oxide layer on the properties of annealed Ni/SiC contacts*, Materials Science Forum **740-742** p. 485-489, 2013.
85. M. Wzorek, A. Czerwinski, A. Kuchuk, J. Ratajczak, A. Piotrowska, J. Katcki, *TEM characterisation of silicide phase formation in Ni-based ohmic contacts to 4H n-SiC*, Materials Transactions **52** (3), p.315–318, 2011.
86. M. Wzorek, A. Czerwinski, A. Kuchuk, J. Ratajczak, A. Piotrowska, J. Kątki, *Ni-based ohmic contacts to silicon carbide examined by electron microscopy*, Solid State Phenomena **186**, p. 82–85, 2012.
87. M. Wzorek, A. Czerwinski, J. Ratajczak, M.A. Borysiewicz, A. Kuchuk, A. Piotrowska, J. Katcki, *Microstructure Characterization of Si/Ni Contact Layers on n-Type 4H-SiC by TEM and XEDS*, Materials Science Forum **778-780**, p. 697-701, 2014.
88. M. Wzorek, A. Czerwinski, M. A. Borysiewicz, *Amorphous Ni-Zr layer applied for microstructure improvement of Ni-based ohmic contacts to SiC*, Materials Science and Engineering B **199**, p. 42–47, 2015.
89. M. Wzorek, M.A. Borysiewicz, A. Czerwinski, M. Mysliwiec, M. Ekielski, J. Ratajczak, A. Piotrowska, J. Katcki, *The effect of Ni:Si ratio on microstructural properties of Ni/Si ohmic contacts to SiC*, Applied Surface Science **369**, p. 535–544, 2016.



90. Tian-Yu Zhou, Xue-Chao Liu, Chong-Chong Dai, Wei Huang, Shi-Yi Zhuo, Er-Wei Shi, *Effect of graphite related interfacial microstructure created by high temperature annealing on the contact properties of Ni/Ti/6H-SiC*, Materials Science and Engineering B **188**, p. 59–65, 2014.
91. Sang Youn Han, Jong-Yoon Shin, Byung-Teak Lee, and Jong-Lam Lee, *Microstructural interpretation of Ni ohmic contact on n-type 4H-SiC*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena **20**, p. 1496, 2002.
92. W. Lu, W. C. Mitchel, G. R. Landis, T. R. Crenshaw, and W. E. Collins, *Catalytic graphitization and Ohmic contact formation on 4H-SiC*, J. Appl. Phys. **93**, 5397, 2003.
93. P. Borowicz, A. Kuchuk, Z. Adamus, M. Borysiewicz, M. Ekielski, E. Kaminska, A. Piotrowska, M. Latek, *Structure of Carbonic Layer in Ohmic Contacts: Comparison of Silicon Carbide/Carbon and Carbon/Silicide Interfaces*, Hindawi Publishing Corporation, ISRN Physical Chemistry **2013**, Article ID 487485, 2013.
94. S. A. Reshanov, K. V. Emtsev, F. Speck, Kun-Yuan Gao, T.K. Seyller, G. Pensl, L. Ley, *Effect of an intermediate graphite layer on the electronic properties of metal/SiC contacts*, in Silicon Carbide, Vol. 2: Power Devices and Sensors, Edit. by P.Friedrichs, T.Kimoto, L. Ley, G. Pensl, 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
95. M. H. Ervin, K. A. Jones, U.Lee, M.C. Wood, *Approach to optimizing n-SiC Ohmic contacts by replacing the original contacts with a second metal*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena **24**, p.1185, 2006.
96. S. Cichoň, P. Macháč, J. Vojtík, *Ni, NiSi<sub>2</sub> and Si secondary ohmic contacts on SiC with high thermal Stability*, Materials Science Forum **740-742**, p.797-800, 2013.
97. S. Cichoň, P. Macháč, B. Barda, M. Kudrnova, *Si ohmic contacts on N-type SiC studied by XPS*, Microelectronic Engineering **106**, p.132–138, 2013.
98. F. Roccaforte, La Via, V. Raineri, *Ohmic contacts to SiC*, International Journal of High Speed Electronics and Systems **15** (4), p. 781-820, 2005.
99. J. C. Viala, N. Peillon, F. Bosselet, J. Bouix, *Phase equilibria at 1000°C in the Al-C-Si-Ti quaternary system: An experimental approach*, Materials Science and Engineering: A **229**, p.95-113, 1997.
100. M. W. Barsoum, H.-I. Yoo, I. K. Polushina, V. Yu. Rud, Yu. V. Rud, T. El-Raghy, *Electrical conductivity, thermopower, and Hall effect of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>, and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*, PHYSICAL REVIEW B **62**, 10194, 2000.
101. J. Crofton, P. A. Barnes, J. FL Williams, J. A. Edmond, *Contact resistance measurements on p-type 6H-SiC*; Appl. Phys. Lett. **62** (4), p. 384-386, 1993.
102. J. Crofton, S.E. Mohney, J.R. Williams, T. Isaacs-Smith, *Finding the optimum Al-Ti alloy composition for use as an ohmic contact to p-type SiC*, Solid-State Electronics B **46**, p. 109-113, 2002.
103. B. Veisz, B. Pecz; *Polarity dependent Al-Ti contacts to 6H-SiC*, Applied Surface Science B **233**; p. 360–365, 2004.
104. Osamu Nakatsuka, Tomonori Takei, Yasuo Koide, Masanori Murakami, *Low Resistance TiAl Ohmic Contacts with Multi-Layered Structure for p-Type 4H-SiC*, Materials Transactions **43** (7), p. 1684-1688, 2002.
105. S. Tsukimoto, K. Nitta, T. Sakai, M. Moriyama, M. Murakami, *Correlation between the Electrical Properties and the Interfacial Microstructures of TiAl-Based Ohmic Contacts to p-Type 4H-SiC*, Journal of Electronic Materials **33** (5), p. 460-466, 2004.
106. B. J. Johnson, M. A. Capano, *The effect of titanium on Al-Ti contacts to p-type 4H-SiC*, Solid State Electron. **47**, p. 1437–41, 2003.

107. B. J. Johnson, M. A. Capano, *Mechanism of ohmic behavior of Al/Ti contacts to p-type 4H-SiC after annealing*, J. Appl. Phys. **95** (10), p. 5616-5620, 2004.
108. H. Vang, M. Lazar, P. Brosselard, C. Raynaud, P. Cremillieu, J.L. Leclercq, J.M. Bluet, S. Scharnholtz, D. Planson, *Ni-Al ohmic contact to p-type 4H-SiC*, Superlattices and Microstructures **40**, p. 626-631, 2006.
109. M. Gao, S. Tsukimoto, S.H. Goss, S.P. Tumakha, T. Onishi, M. Murakami, L.J. Brillson, *Role of Interface Layers and Localized States in TiAl-Based Ohmic Contacts to p-Type 4H-SiC*, Journal of Electronic Materials **36** (4), p. 277-284, 2007.
110. Shu-Cheng Chang, Shui-Jinn Wang, Kai-Ming Uang, Bor-Wen Liou, *Investigation of Au/Ti/Al ohmic contact to n-type 4H-SiC*, Solid-State Electronics B **49**, p. 1937-1941, 2005.
111. S.E. Mohney, B.A. Hull, J.Y. Lin, J. Crofton, *Morphological study of the Al-Ti ohmic contact to p-type SiC*, Solid State Electron **46**, 689-93, 2002.
112. Zhongchang Wang, Susumu Tsukimoto, Mitsuhiro Saito, Yuichi Ikuhara, *SiC/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> interface: Atomic structure, energetics, and bonding*, PHYSICAL REVIEW B **79**, 045318-1 - 045318-10, 2009.
113. P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, *The M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases: Materials science and thin-film processing*, Thin Solid Films **518** (8), p. 1851-1878, 2010.
114. K. Buchholtz, R. Ghandi, M. Domeij, C.M. Zetterling, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman, A. Lloyd Spetz, *Ohmic contact properties of magnetron sputtered Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> on n- and p-type 4H-silicon carbide*, Appl. Phys. Lett., **98** (4), p. 042108-1 - 042108-3, Jan. 2011.
115. A. Drevin-Bazin, J.F. Barbot, T. Cabioch, M.F. Beaufort, *Investigation of Al-Ti ohmic contact to N-Type 4H-SiC*, Mater. Sci. Forum **711**, p. 184-187, 2012.
116. T. Abi-Tannous, M. Soueidan, G. Ferro, M. Lazar, B. Toury, M.F. Beaufort, J.F. Barbot, J. Penuelas, D. Planson, *Parametric investigation of the formation of epitaxial Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> on 4H-SiC from Al-Ti annealing*, Applied Surface Science **347**, p.186-192, 2015.
117. Zhongchang Wang, Susumu Tsukimoto, Mitsuhiro Saito, Kazuhiro Ito, Masanori Murakami, Yuichi Ikuhara; *Ohmic contacts on silicon carbide: The first monolayer and its electronic effect*; PHYSICAL REVIEW B **80**, 245303-1 - 12, 2009.
118. Zhongchang Wang, Mitsuhiro Saito, Susumu Tsukimoto, Yuichi Ikuhara, *Terraces at ohmic contact in SiC electronics: Structure and electronic states*, J. Appl. Phys. **111**, 113717, 2012.
119. T. Abi-Tannous, M. Soueidan, G. Ferro, M. Lazar, C. Raynaud, B. Toury, M.-F. Beaufort, J.-F. Barbot, O. Dezellus, D. Planson, *A Study on the Temperature of Ohmic Contact to p-type SiC Based on Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Phase*, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, **63** (6), p.2462, 2016.
120. Z. S.W. Park, Y.I. Kim, J.S. Kwak, and H.K. Baik, *Investigation of Co/SiC Interface Reaction*, Journal of Electronic Materials **26** (3), p. 172, 1997.
121. J. Crofton, L. Beyer, J.R. Williams, ED. Luckowski, S.E. De Lucca, *Titanium and aluminum-titanium ohmic contacts to p-SiC*, Solid State Electronics **41** (11), 1725, 1997.
122. F. A. Mohammad, Y. Cao, K.-C. Chang and L. M. Porter, *Comparison of Pt-Based Ohmic Contacts with Ti-Al Ohmic Contacts for p-Type SiC*, J. Journal of Applied Physics **44** (8), p. 5933-5938, 2005.
123. T. Jang, J.W. Ericson, L.M. Porter, *Effects of Si Interlayer Conditions on Platinum Ohmic Contacts for p-Type Silicon Carbide*, Journal of Electronic Materials **31**, p. 506, 2002.
124. O. Nakatsuka, Y. Koide, M. Murakami, *CoAl ohmic contact materials with improved surface morphology for p-type 4H-SiC*, Materials Science Forum **389-3**, p. 885-888, 2002.
125. A. Drevin-Bazin, J.F. Barbot, T. Cabioch, M.F. Beaufort, *Investigation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phase formation onto n-type 4H-SiC*, Mater. Sci. Forum **717**, p. 845-848, 2012.

126. G. Katulka, K.J. Roe, J. Kolodzey, C.P. Swann, G. Desalvo, R.C. Clarce, G. Eldridge, R. Messham, A *Technique to Reduce the Contact Resistance to 4H-Silicon Carbide Using Germanium Implantation*, J. of Electronic Materials, **31** (5), p. 346–350, 2002.
127. Satoshi Tanimoto, Masaki Inada, Norihiko Kiritani, Masakatsu Hoshi, Hideyo Okushi, Kazuo Arai, *Single Contact-Material MESFETs on 4H-SiC*, Mater. Sci. Forum **457-460**, p. 1221-1224, 2004.
128. K.C. Kragh-Buetow, R.S. Okojie, D. Lukco, S E. Mohny, *Characterization of tungsten–nickel simultaneous Ohmic contacts to p- and n-type 4H–SiC*, Semicond. Sci. Technol. **30**, 105019, 2015.
129. F. Roccaforte, M. Vivona<sup>1</sup>, G. Greco, R. Lo Nigro, F. Giannazzo, S. Di Franco, C. Bongiorno, F. Iucolano, A. Frazzetto, S. Rascun, A. Patti, M. Saggio, *Ti/Al-based contacts to p-type SiC and GaN for power device applications*, Phys. Status Solidi A **214** (4), 1600357, 2017.
130. F.A. Padovani, R. Stratton, *Field and Thermionic-field emission in Schottky barriers*, Solid-State Electronics **9**, 695, 1966.
131. J. H. Zhao, K. Sheng, R.C. Lebron-Velilla, *SiC Schottky barrier diode*, International Journal of High Speed Electronics and Systems **15** (4), p. 821-866, 2005.
132. M. Vivona, G. Greco, F. Giannazzo, R. Lo Nigro, S. Rascun, M. Saggio, F. Roccaforte, *Thermal stability of the current transport mechanisms in Ni-based Ohmic contacts on n- and p-implanted 4H-SiC*, Semicond. Sci. Technol. **29**, 075018 (2014).
133. M. Vivona, G. Greco, R. Lo Nigro, F. Roccaforte, *Ti/Al/W Ohmic contacts to p-type implanted 4H-SiC*, Journal of Applied Physics **118**, 035705, 2015.
134. A Frazzetto F. Giannazzo, R. Lo Nigro, V. Raineri, F. Roccaforte *Structural and transport properties in alloyed Ti/Al Ohmic contacts formed on p-type Al-implanted 4HSiC annealed at high temperature*, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 255302, 2011.
135. C. A. Fisher, M. R. Jennings, Y. K. Sharma, A. Sanchez-Fuentes, D. Walker, P. M. Gammon, A. Pérez-Tomás, S. M. Thomas, S. E. Burrows, P. A. Mawby, *On the Schottky Barrier Height Lowering Effect of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in Ohmic Contacts to p-Type 4H-SiC*, IJFPS, Vol 4, No 3, p. 95-100, 2014.
136. S-K. Lee, C-M. Zetterling, M. Ostling, *Microscopic specific contact resistance mapping and long term reliability on 4H–silicon carbide using sputtered titanium tungsten contacts for high temperature device applications*, J. Appl. Phys. **92**, p. 253–60, 2002.
137. R.S. Okojie, D. Lukco, Yuanliang, L. Chen, D.J. Spry, *Reliability assessment of Ti/TaSi<sub>2</sub>/Pt ohmic contacts on SiC after 1000 h at 600°C*, J. Appl. Phys. **91** (10), p.6554, 2002.
138. P.G. Neudeck, D.J. Spry, L.Y. Chen, G.M. Beheim, R.S. Okojie, C.W. Chang, R.D. Meredith, T.L. Ferrier, L.J. Evans, M.J. Krasowski, N.F. Prokop, *Stable Electrical Operation of 6H–SiC JFETs and ICs for Thousands of Hours at 500°C*, IEEE Electron Device Letters **29** (5), p. 456–459, 2008.
139. W. Daves, A. Krauss, V. H. Ublein, A. J. Bauer, L. Frey, *Enhancement of the Stability of Ti and Ni Ohmic Contacts to 4H-SiC with a Stable Protective Coating for Harsh Environment Applications*, Journal of Electronic Materials Vol. **40** (9), 2011.
140. W. Daves, A. Krauss, V. Häublein, N. Behnel, A.J. Bauer, L. Frey, *Amorphous silicon carbide thin films (a-SiC:H) deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition as protective coatings for harsh environment applications*, Thin Solid Films **519**, p. 5892-5898, 2011.
141. W. Daves, A. Krauss, V. Häublein, A.J. Bauer, and L. Frey, *4H-SiC MOSFETs with a Stable Protective Coating for Harsh Environment Applications*, Materials Science Forum **717-720**, p. 1089-1092, 2012.
142. A.V. Kuchuk, **M. Guziewicz**, R. Ratajczak, M. Wzorek, V.P. Kladko, A. Piotrowska, **Reliability Tests of Au-metallized Ni-based Ohmic Contacts to 4H-n-SiC with and without Nanocomposite Diffusion Barriers**, Mater. Sci. Forum **645-648**, p. 737-740, 2010.

143. R K. Suganuma, S. Sakamoto, N. Kagami, D. Wakuda, K.-S. Kim, M. Nogi, *Low-temperature low-pressure die attach with hybrid silver particle paste*, Microelectronics Reliability, doi:10.1016/j.microrel. 2011. 07.088., 2011.
144. Kisiel, **M. Guziewicz**, A. Piotrowska, J. Szmidt, **Ti and Ni Based Ohmic Contacts for Al and Au Wire Bonds in High Power SiC Devices**, Proc. of 33<sup>th</sup> International Conference and Exhibition IMAPS – Poland 2009 Gliwice - Pszczyna, 21-24 September 2009.
145. A. Virshup, F. Li, D. Lukco, K. Buchholt, A. L. Spetz, L. M. Porter, *Improved thermal stability observed in Ni-based ohmic contacts*, Journal of Electronic Materials **40**, p. 400, 2011.
146. DJ. Spry, P. G. Neudeck, L Chen, D Lukco, C.W. Chang, G M Beheim, *Prolonged 500°C demonstration of 4H-SiC JFET ICs with two-level interconnect*, IEEE Electron. Device Lett. **37**,p. 625–8, 2016.
147. R. Kisiel, Z. Szczepański, P. Firek, J. Grochowski, **M. Guziewicz**, **Silver Micropowders as SiC Die Attach Material for High Temperature Applications**, 35<sup>th</sup> International Spring Seminar on Electronics Technology “Power Electronics” ISSE 2012, Bad Aussee, Austria, May 9-13, 2012, Book of Abstracts, p. 70-71, ISBN 978-3-85465-015-7; DOI:10.1109/ISSE2012.6273125, 978-1-4673-2240-9/12 2012 IEEE.
148. M. Mysliwiec, **M. Guziewicz**, R. Kisiel, **Aspects of SiC diode assembly using Ag Technology**, ELTE 2013, Proc. of SPIE Vol. 8902, 89020T © 2013 SPIE.
149. S.Y. Wu, R.B. Campbell, *Au-SiC Schottky Barrier diodes*, Solid-State Electronics **17**, p.683-687, 1974.
150. <http://apps.webofknowledge.com>
151. J. M. Andrews J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. **35**, 56, 1975.
152. A. Ohdomari, T. S. Kuan, K. N. Tu, J. Appl. Phys. **50**, 7020, 1979.
153. G. Ottaviani, K. N. Tu, J. W. Mayer, Phys. Rev. Lett. **44**, p. 284, 1980.
154. Materiały z kolejnych edycji konferencji: European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM) 1998, 2000, 2002, oraz International Conference on Silicon Carbide and Related Materials(ICSCRM) 1997, 1998.
155. S. Kurtin, T. C. McGill, C. A. Mead, Phys. Rev. Lett. **22**, 3212, 1969.
156. A. M. Cowley, S. M. Sze, J. Appl. Phys. **36**, 3212, 1965.
157. S.K. Cheung, N.W. Cheung, *Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics*, Appl. Phys. Lett. **49** (2), p. 85-87, 1986.
158. H. Norde, *A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance*, J. Appl. Phys. **50** (7), p. 5052-5053 , 1979.
159. G. Zaremba, M. Kaniewska, W. Jung, **M. Guziewicz**, K. Graszka, **Electrical characterization of 6H-SiC grown by physical vapor transport method**, Materials Science and Engineering B **165**, p. 23–27, 2009.
160. M. Bakowski, P. Ranstad, S. Reshanov, A. Schoner, F. Giezendanner, Jang-Kwon Lim, *Design and Characterization of Newly Developed 10 kV 2 A SiC p-i-n Diode for Soft-Switching Industrial Power Supply*, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, **62** (2), Feb. 2015.
161. Ya. I. Alivov, Ü. Özgür, S. Doğan, D. Johnstone, V. Avrutin, N. Onojima, C. Liu, J. Xie, Q. Fan, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. **86**, 241108 (2005).
162. Ü. Özgür, D. Hofstetter, H. Morkoc, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Proc. of the IEEE **98** (7), p. 1255, July 2010.
163. J. F. Felix, E. F. da Silva Jr, E. A. de Vasconcelos, W. M. de Azevedo, Solid State Commun. **151**, p. 1252, 2011.

164. **M. Guzewicz**, W. Jung, E. Guzewicz, E. Przeździecka, R. Schifano, T. Krajewski, ***Struktura przezroczystego detektora nadfioletu oraz sposób wytwarzania struktury przezroczystego detektora nadfioletu***, UP nr P.412613.
165. S. Cichon, P. Machac, B. Barda, M. Kudrnova, *Si ohmic contacts on N-type SiC studied by XPS*, *Microelectronic Engineering* **106**, p. 132–138, 2013.
166. Milantha De Silva, Teruhisa Kawasaki, Takamichi Miyazaki, Tomoyuki Koganezawa, Satoshi Yasuno, Shin- Ichiro Kuroki, *Formation of epitaxial Ti-Si-C Ohmic contact on 4H-SiC C face using pulsed-laser annealing*, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 252108, 2017.
167. A. Heuck, F. Baars, A. Bakin, A. Waag, *Development of a Wire-bond Technology for SiC High Temperature Applications*, *Mater. Scie Forum*, **645-648** p. 749-752, 2010.
168. Shengbei Liu, Zhi He, *Thermal stability of the standard Ni/SiC and a TiW/Ni/SiC Ohmic contacts*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 122106, 2014.

## 5. Inne osiągnięcia naukowo-badawcze

Celem mojej działalności naukowo-badawczej jest rozwijanie procesów technologicznych służących wytwarzaniu nowych przyrządów półprzewodnikowych, a początkiem tej historii był nadzór nad procesami wzrostu i osadzania warstw przy produkcji krzemowych układów scalonych w fabryce półprzewodników TEWA. Od początku pracy w Instytucie Technologii Elektronowej (1990 r.) zostałem wprowadzony w problemy wytwarzania struktur półprzewodnikowych oraz metalizacji kontaktowych do półprzewodników III-V (GaAs, InP, GaSb) biorąc w nich aktywny udział [Zał. 3\_II A37, A38, A40 – A42, A44, A48-A50, E1, E3, E4]. W celu zwiększenia niezawodności kontaktów omowych pracowałem nad układem metalizacji z barierami antydyfuzyjnymi, a optymalizacja procesów ich wytwarzania była przedmiotem mojej pracy doktorskiej. Z chwilą wejścia do przemysłu materiałów półprzewodnikowych o szerokiej przerwie energetycznej (wytwarzanych z tlenków i azotków metali oraz SiC), otwierających perspektywę wytwarzania przyrządów nowej klasy, pracujących w reżimie wysokich obciążeń prądowych i temperatur, zaangażowałem się w badania (i) nad wytwarzaniem stabilnych metalizacji kontaktowych [Zał. 3\_II A30, A39, A43, A46, A47, L1, L2, L10, L12], (ii) problemów naprężeń w strukturach na bazie GaN i naprężeń warstw osadzanych na strukturach półprzewodnikowych, (iii) problemów trwałości metalizacji [Zał. 3\_II A29].

W temacie naprężenia warstw opracowałem sposób wyznaczania naprężenia w układzie wielowarstwowym. W szczególności struktury tranzystora HEMT na bazie warstw AlGaN/GaN hodowane na podłożach monokrystalicznych Si, SiC lub szafirze oznaczają się naprężeniami o dużym gradiencie z uwagi na niedopasowanie stałych sieci rozszerzalności termicznej materiałów. Wyznaczenie rozkładu naprężeń w strukturach wielowarstwowym oparłem na analizie odkształceń sieci krystalicznej poszczególnych warstw wyznaczanych z wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej. Średnie naprężenia termiczne struktury określałem w oparciu o pomiar deformacji podłoża w funkcji temperatury wygrzewania. Badania wykazały, że naprężenia w warstwach struktury są mniejsze w przypadku stosowania nowych podłoży kompozytowych [Zał. 3\_II A18, A23, A24, E5, E7].

Drugim zagadnieniem było wytworzenie układu metalizacji odpornej na działanie wysokich temperatur i obciążeń prądowych, zarówno do GaN jak i do SiC. Podobne problemy dla zapewnienia trwałości metalizacji materiałów termoelektrycznych na bazie PbTe rozwiązywałem stosując układy

metalizacji złożone z warstwy kontaktowej na bazie krzemków, bariery antydyfuzyjnej i warstw montażowych z Au, Cu lub Ag. Rezultaty moich prac prezentowałem na międzynarodowych konferencjach [Załącznik 3\_III B15, B18], w pewnym stopniu odzwierciedlają je współautorskie publikacje [Załącznik 3\_II A5, E35] oraz uzyskany patent [Załącznik 3\_II C3].

Przy wytwarzaniu warstw metalicznych opieram się na metodach magnetronowego rozpylania katodowego [Załącznik 3\_II K2, L2, L6, 9-11, 13, L15, L20, L21]. Brałem udział w zakupie i uruchomieniu dwu nowych stanowisk do osadzania warstw tą metodą, które są wyposażone w cztery źródła magnetronowe i rozbudowane systemy kontroli procesu. Dzięki możliwości osadzania w wysokich temperaturach opracowałem epitaksjalne ultra cienkie warstwy nadprzewodnikowe z Nb i NbTiN [Załącznik 3\_II A15, E34], oznaczające się wyjątkowo wysoką gęstością prądu krytycznego [Załącznik 3\_II A2, A4]. Warstwy te zastosowano w konstrukcji detektora pojedynczych fotonów [Załącznik 3\_II A8, A17, E6]. Ponadto wytworzone metodą magnetronowego rozpylania układy cienkowarstwowe NbN/NiCu służą do badania efektów oddziaływań ferromagnetyk-nadprzewodnik [Załącznik 3\_II E40].

Inne pole moich zainteresowań to warstwy o szerokiej przerwie energetycznej wytwarzane metodami magnetronowego rozpylania katodowego oraz ALD [Załącznik 3\_II A16, A19, A22, A26, A28, A31, A32, A34]. W ramach projektu indywidualnego badałem wpływ promieniowania o wysokiej energii na fizyczne parametry wytworzonych warstw półprzewodnikowych NiO, ZnO i SnO<sub>2</sub>. Eksperymentalne prace wykazały monotoniczny wzrost rezystywności warstw NiO w funkcji dawki napromieniowania  $\beta$  i  $\gamma$  [Załącznik 3\_II A14, E14].

Warstwy p-NiO były także badane pod kątem czułości na detekcję wodoru. Modyfikacja powierzchni NiO poprzez pokrycie klastrami palladowymi pozwoliła zwiększyć czułość wykrywania wodoru poniżej milionowej części w powietrzu [Załącznik 3\_II A11, E26, E27].

Aktualnie moje badania nadal koncentrują się na układach metalizacji o wysokiej trwałości, w tym opartych na miedzi. Doświadczenia dotyczące wytwarzania trwałych metalizacji do SiC będą wykorzystane w nowym projekcie **SiCharge** (3474520) pod tyt. **Badania materiałowe w celu opracowania tranzystora IGBT z węgla krzemu oraz urządzenia do ładowania samochodu elektrycznego**, wykonywanym w Instytucie Technologii Elektronowej, Instytucie Elektrotechniki i DACPOL SERVICE SP. Z O.O.

*Guziewicz Marek*