AUTOREFERAT

1. Imię i Nazwisko:

Eliana Kamińska

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

1970 - magister inżynier elektroniki o specjalności elektronika ciała stałego, Politechnika Warszawska.

7.09.2000 - doktor nauk technicznych, Instytut Technologii Elektronowej, rozprawa doktorska pod tytułem "Tworzenie kontaktów omowych na bazie Zn do GaAs typu p" przygotowania pod kierunkiem naukowym dr hab. inż. Anny Piotrowskiej.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- 03.1971 technolog Zakład Doświadczalny Półprzewodników Instytutu Technologii Elektronowej,
- 11.1975 inżynier Instytut Technologii Elektronowej
- 01.1977 asystent ITE
- 08.1978 starszy asystent ITE
- 10.1986 adiunkt, zastępca kierownika zakładu ITE
- 10.1990 starszy specjalista, zastępca kierownika zakładu
- 07.1991 starszy specjalista, kierownik pracowni ITE
- 01.1995 starszy specjalista ITE
- 11.2000 adiunkt, kierownik Laboratorium Nanotechnologii ITE
- 05.2003 adiunkt ITE
- 11.2011 profesor nadzwyczajny ITE
- 02.2012 profesor nadzwyczajny, zastępca kierownika Zakładu Mikro- i Nanotechnologii Półprzewodników Szerokoprzerwowych ITE.

4. Wskazanie osiągniecia wynikającego z art.16 ust.2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Jako osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, Dz. U. z 2005r. nr 164, poz. 1365 oraz Dz. U. z 2011r. nr 84, poz. 455), wskazuję jednotematyczny cykl 19 publikacji pt. "Metodyka pokonywania ograniczeń w domieszkowaniu półprzewodników szerokoprzerwowych związanych z obecnością rodzimych defektów i zanieczyszczeń".

b) autorzy, tytuły publikacji, rok wydania, wydawnictwo:

HI-1. E. Kaminska; A. Piotrowska; A. Barcz,

Issues in developing ohmic contacts to GaN,

(2001), Proc. IEEE Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 6-8 Dec. 2000, 292÷299; (I.cyt. 2)

Mój wkład polegał na i) zidentyfikowaniu właściwości azotku galu szczególnie istotnych z punktu widzenia formowania kontaktów omowych do materiału typu n(defekty rodzime i domieszki) oraz typu p (domieszki i zanieczyszczenia), ii) zidentyfikowaniu, w oparciu o badania aktywowanych termicznie oddziaływań na międzypowierzchni kontaktów metal/GaN z użyciem szeregu metali relewantnych z punktu widzenia formowania kontaktu omowego do GaN (reakcja z tlenkiem rodzimym, reakcja z jednym/obydwoma składnikami półprzewodnika, termodynamika reakcji) metali/metalizacji kluczowych do wytworzenia tego typu kontaktów, iii) przeprowadzeniu szerokiej gamy eksperymentów w wyniku których zaproponowano oryginalne metalizacje kontaktowe, iv) opisie mechanizmów tworzenia kontaktów, v) analizie mechanizmu transportu nośników w kontakcie oraz vi) napisaniu i współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HI-2. E. Kaminska, A. Piotrowska, A. Barcz, D. Bour, M. Zielinski, J. Jasinski, Formation of ohmic contacts to MOCVD grown p-GaN by controlled activation of Mg, (2001), Mat. Sci. & Eng. B 82, 265÷267; (IF 1,884 I.cyt. 9)

Mój wkład polegał na i) zidentyfikowaniu właściwości GaN:Mg istotnych z punktu widzenia wytwarzania kontaktu omowego, a w szczególności postawieniu i zweryfikowaniu hipotezy dotyczącej akumulacji wodoru w obszarze przypowierzchniowym półprzewodnika ii) zaprojektowaniu metalizacji charakteryzującej się dużym powinowactwem chemicznym do wodoru, iii) przeprowadzeniu eksperymentów w wyniku których zaproponowano oryginalną metalizację kontaktową pozwalającą na ekstrakcję resztkowego zanieczyszczenia wodorem, dopełniającą aktywację akceptora Mg i wytworzenie kontaktu omowego, iv) opisie mechanizmu tworzenia kontaktów na bazie Zr do GaN typu p oraz v) napisaniu i współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HI-3. E. Kaminska, K. Golaszewska, A. Piotrowska, A. Kuchuk, R. Kruszka, E. Papis, R. Szeloch, P. Janus, T. Gotszalk, and A. Barcz,

Study of Long term Stability of Ohmic Contacts to GaN,

(2004), phys. stat. sol. C 1, 219÷222, (I.cyt. 3)

Mój wkład do tej publikacji ,będącej kontynuacją badań rozpoczętych w ramach prac HI-1 i HI-2 nad stabilnymi termicznie kontaktami omowymi do GaN na bazie Zr, polegał na i) zaplanowaniu eksperymentu mającego na celu wyjaśnienie mechanizmu transportu nośników w tych kontaktach, ii) przeanalizowaniu wyników badań oraz iii) napisaniu i współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 60%.

HI-4. J. Jasiński, E. Kaminska, A. Piotrowska, A. Barcz, M. Zieliński,

Microstructure and Thermal Stability of Transition Metal Nitrides and Borides on GaN, (2000), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 622, T6.34.1+6; Dec. 2000, (I.cyt. 1)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) zaplanowaniu eksperymentów dotyczących badań stabilności termicznej kontaktów na bazie Zr do GaN, ii) przygotowaniu kompletu próbek do komplementarnej mikroanalizy HR TEM i SIMS, iii) dyskusji wyników oraz współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 50%.

HI-5. E. Kamińska, I. Pasternak., M.Borysiewicz., M. Guziewicz., A. Piotrowska, E. Dynowska, R. Jakieła., V. Kolkovski, M.-A. di Forte-Poisson

Multilayer Antidiffusion Barrier Schemes for Schottky and Ohmic Contact Metallisations to InAIN/GaN HEMTs

(2011), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **1298**, mrsf10-1298-T05-09, pp.1-5, 2011.494; **(I.cyt. 0)** *Mój wkład do tej publikacji polegał na i) zaplanowaniu eksperymentów, ze szczególnym uwzględnieniem różnych systemów materiałów barierowych, ii) wstępnym przetestowaniu szerokiej gamy materiałów barierowych i wyselekcjonowaniu najbardziej obiecujących do badań długoczasowych, iii) zaproponowaniu struktur wielowarstwowych opartych o związki półmetaliczne charakteryzujące się odmienną strukturą krystaliczną i zademonstrowaniu ich wyjątkowej odporności termicznej, iv) analizie wyników badań i implementacji do struktur przyrządowych HEMT oraz v) współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 60%.*

HI-6. M.A. Borysiewicz, E. Kaminska, M. Myśliwiec, M. Wzorek, A. Kuchuk, A. Barcz, E. Dynowska, M.-A. di Forte Poisson, C. Giessen, A. Piotrowska, **Fundamentals and practice of metal contacts to wide band gap semiconductor**

devices

(2012), Cryst. Res. Techol., **3**, 261÷272; **(IF 1.12, l.cyt. 3)** *Mój wkład do tej publikacji polegał na i) przygotowaniu stanu wiedzy, z uwzględnieniem prac własnych, dotyczącego metodyki wytwarzania kontaktów Schottky'ego i omowych do* półprzewodników szerokoprzerwowych, oraz ii) współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 50%.

HII-1. E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Kossut, R. Butkute, W. Dobrowolski, K. Golaszewska, A.Barcz, R. Jakieła, E. Dynowska, E. Przezdziecka, D. Wawer, **P-type in ZnO:N by Codoping with Cr**.

(2004), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 786, E6.1.1+6; (I.cyt. 2)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) opracowaniu metodyki wytwarzania warstw ZnO domieszkowanych azotem i chromem, ii) zaplanowaniu eksperymentów umożliwiających wprowadzanie kontrolowanej na poziomie domieszkowym tj. poniżej 1% at. ilości domieszki N i Cr, iii) analizowaniu procesów technologicznych i wyników charakteryzacji oraz iv) napisaniu i współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HII-2. E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Kossut, R. Butkutė, W. Dobrowolski, R. Lukasiewicz, A. Barcz, R. Jakiela, E. Dynowska, E. Przezdziecka, M. Aleszkiewicz, P. Wojnar and E. Kowalczyk,

p-type conducting ZnO: fabrication and characterization,

(2005), phys. stat. sol. C 2, 1119÷1124; (I.cyt. 39)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) przeprowadzeniu badań nad procesami wytwarzania cienkich warstw azotku cynku przeznaczonych do wytwarzania ZnO:N, a w szczególności nad optymalizacją struktury krystalicznej Zn₃N₂ pod kątem finalnej mikrostruktury ZnO ii) zaplanowaniu eksperymentów umożliwiających wprowadzanie kontrolowanej na poziomie domieszkowym tj. poniżej 1% at. ilości domieszki N, iii) analizowaniu procesów technologicznych i wyników charakteryzacji, iv) zaproponowaniu efektywnej hermetyzacji powierzchni ZnO typu p, oraz v) napisaniu i współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HII-3. E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Kossut, A. Barcz, R. Butkute, W. Dobrowolski, E. Dynowska, R. Jakiela, E. Przezdziecka, R. Lukasiewicz, M. Aleszkiewicz, P. Wojnar, E. Kowalczyk,

Transparent p-type ZnO films obtained by oxidation of sputter-deposited Zn_3N_2 , (2005), Sol. St. Comm. 135, 11÷15; (IF 1,941 l.cyt. 34, oraz 28 cyt. w publikacjach naukowych chińskich i japońskich)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) opracowaniu powtarzalnej technologii wytwarzania cienkich warstw ZnO domieszkowanych azotem na drodze osadzania cienkich warstw azotku cynku i obróbki termicznej w tlenie ii) opracowaniu metodyki możliwie pełnej i szybkiej charakteryzacji cienkich warstw ZnO, iii) opracowaniu sposobów ograniczenia zanieczyszczeń wodorem warstw ZnO:N, iv) analizowaniu procesów technologicznych i wyników charakteryzacji, oraz vi) napisaniu i współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HII-4. E. Kaminska, E. Przezdziecka, A. Piotrowska, J. Kossut, E. Dynowska, R.Jakiela, W. Dobrowolski, P. Boguslawski, I. Pasternak, E. Lusakowska,

Towards efficient p-type doping of ZnO with group-V atoms: N versus As and Sb, (2007), CP893, Phys. Semicond., AIP 978, 337÷338; (I.cyt. 1)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) opracowaniu sposobu wytwarzania cienkich warstw ZnO domieszkowanych arsenem i antymonem na drodze osadzania cienkich warstw Zn₄Sb₃ i Zn₃As₂ i obróbki termicznej w tlenie ii) koordynacji charakteryzacji cienkich warstw Zn4Sb i ZnO:As, iii) analizowaniu procesów technologicznych i wyników charakteryzacji, iv) porównaniu skuteczności domieszkowania ZnO azotem, antymonem i arsenem oraz v) redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HII-5. E. Kaminska, E. Przezdziecka, A. Piotrowska, J. Kossut, P. Boguslawski, I. Pasternak, R.Jakiela, E. Dynowska,

Properties of p-Type ZnO Grown by Oxidation of Zn-Group-V Compounds,

(2007), Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 957, 0957-K08-04-1+6; (I.cyt. 1)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) opracowaniu powtarzalnej technologii wytwarzania cienkich warstw ZnO domieszkowanych arsenem i antymonem, ii) zaprojektowaniu eksperymentu umożliwiającego kontrolowaną zmianę koncentracji domieszki akceptorowej w wytwarzanych warstwach, iii) koordynacji charakteryzacji cienkich warstw ZnO:Sb i ZnO:As, iv) analizowaniu procesów technologicznych i wyników charakteryzacji, v) wnioskowaniu o skuteczności domieszkowania ZnO azotem, antymonem i arsenem pod kątem uzyskania materiału o jak najlepszych właściwościach transportowych i strukturalnych oraz v) napisaniu i współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HII-6. E. Przezdziecka, E. Kaminska, I. Pasternak, A. Piotrowska, J. Kossut, Photoluminescence study of p-type ZnO:Sb prepared by thermal oxidation of the Zn-Sb starting material,

(2007), Phys. Rev. B 76, 193303-1÷4, (IF 3.6 I.cyt. 46)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) opracowaniu powtarzalnej technologii wytwarzania cienkich warstw ZnO typu p domieszkowanych antymonem, ii) zaprojektowaniu eksperymentu umożliwiającego przygotowanie warstw ZnO:Sb o kontrolowanej koncentracji domieszki akceptorowej niezbędnej do pomiarów fotoluminescencji, iii) charakteryzacji transportowej cienkich warstw ZnO:Sb i udziale w analizie wyników badań ZnO:Sb oraz v) współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 50%.

HII-7. E. Kaminska, E. Przezdziecka, A. Piotrowska, J. Kossut, E. Dynowska, W. Dobrowolski, A. Barcz, R. Jakiela, E. Lusakowska, J. Ratajczak,

ZnO-based p-n Junctions with p-type ZnO by ZnTe Oxidation,

(2006), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 891, EE08-11.1÷6; (I.cyt. 1)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) opracowaniu powtarzalnej technologii wytwarzania cienkich warstw ZnO typu p na drodze utleniania ZnTe, ii) zaprojektowaniu eksperymentu umożliwiającego przygotowanie warstw ZnO typu p o kontrolowanej koncentracji domieszki akceptorowej, iii) opracowaniu procesu wytwarzania cienkich warstw ZnO o kontrolowanym przewodnictwie elektronowym, iv) opracowaniu procesu wytwarzania cienkich warstw ZnO o kontrolowanym półizolacyjnego ZnO v) opracowaniu sekwencji operacji wytwarzania homozłączy p-n i p-i-n ZnO i ich charakteryzacji elektryczna oraz v) napisaniu i współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HII-8. E. Przezdziecka, E. Kaminska, K. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiela, L. Klopotowski, J. Kossut,

Photoluminescence study and structural characterization of p-type ZnO doped by N and/or As acceptors

(2007), Semiconductor Sci. Technol. 22, 10+14; (IF 1,899 I.cyt. 29)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) opracowaniu powtarzalnej technologii wytwarzania cienkich warstw ZnO typu p, o kontrolowanym przewodnictwie, domieszkowanych azotem(utlenianie Zn₃N₂) i arsenem(utlenianie ZnTe na podłożu GaAs), ii) charakteryzacji transportowej cienkich warstw ZnO:N i ZnO:As, iii) udziale w analizie wyników badań ZnO:N i ZnO:As oraz v) współudziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 50%.

HII-9. E. Kaminska, I. Pasternak, P. Boguslawski, A. Jezierski, E. Dynowska, R.Jakiela, E. Przezdziecka, A. Piotrowska, J. Kossut,

Group IB acceptors in ZnO: experiment and theory,

(2010), AIP Conf. Proc. 1199, 120÷121; (I.cyt. 1)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) opracowaniu technologii wytwarzania cienkich warstw ZnO domieszkowanych srebrem, złotem i miedzią, ii) zaprojektowaniu eksperymentu umożliwiającego kontrolowaną zmianę koncentracji domieszki akceptorowej w wytwarzanych warstwach, iii) koordynacji charakteryzacji cienkich warstw ZnO:Ag, ZnO:Au i ZnO:Cu, iv) analizowaniu procesów technologicznych i wyników charakteryzacji, v) wnioskowaniu o skuteczności domieszkowania ZnO akceptorami grupy IB pod kątem uzyskania materiału o jak najlepszych właściwościach transportowych i strukturalnych oraz v) napisaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HII-10. J. Grochowski, E. Kamińska, A. Piotrowska, E. Dynowska, P. Dłużewski, J. Dyczewski, A. Szczepańska, P. Kaźmierczak,

Fabrication and Properties of Nanocrystalline Zn-Ir-O Thin Films,

(2012), Phys. Status Solidi C 9, 1504÷1506; (I.cyt. 2)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) zainicjowaniu tematyki badawczej cienkich warstw na bazie ZnO o składzie spineli, ii) opracowaniu metodyki badawczej, a w szczególności wykonywania targetów do rozpylania katodowego o określonym składzie, zaplanowaniu i przeprowadzenie eksperymentów wytwarzania warstw Ir-Zn-O oraz pomiary właściwości elektrycznych warstw o różnym składzie, iii) zaproponowaniu wzbogacenia składu o Si/SiO₂ w celu zmniejszenia przewodnictwa warstw Ir-Zn-O, oraz iv) współudziale w przygotowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 60%.

HIII-1. E. Kaminska, A. Piotrowska, K. Golaszewska, A. Barcz, R. Kruszka, T. Ochalski, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber,

Electrical Properties and Microstructure of Transparent ZnO Contacts to GaN, (2002), Phys. Status Solidi C 0, 231÷235; (I. cyt. 0)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) zainicjowaniu badań tunelowymi złączami hybrydowymi GaN/ZnO, ii) przeprowadzeniu badań właściwości struktur GaN/ZnO wykonanych różnymi technologiami, iii) udziale w charakteryzacji złącza tunelowego GaN/ZnO oraz iv) udziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HIII-2. E. Kaminska, A. Piotrowska, K. Golaszewska, R. Kruszka, A. Kuchuk, J. Szade, A. Winiarski, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber,

ZnO-GaN Tunnel Junction for Transparent Ohmic Contacts to p-GaN,

(2004), J. Alloys Comp., 371, 129÷132; (IF 2,161 I.cyt. 9)

Mój wkład do tej publikacji polegał na i) zainicjowaniu badań tunelowymi złączami hybrydowymi GaN/ZnO, ii) optymalizacji metody wytwarzania ZnO na drodze naparowania próżniowego Zn:N₂ i utleniania iii) udziale w charakteryzacji złącza tunelowego GaN/ZnO oraz iv) udziale w redagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

HIII-3. E. Kaminska, A. Piotrowska, M.-A. Di Forte Poisson, S. Delage, H. Lahreche, N. Kwietniewski, I. Pasternak, R. Kruszka, M. Guziewicz, P. Boguslawski, E. Dynowska, M. Borysiewicz,

Application of ZnO to passivate the GaN-based device structures,

(2008), Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1035, 1035-L08-08;pp.1+6, (I.cyt. 3)

Mój wkład polegał na i) zainicjowaniu badań izolacyjnymi złączami hybrydowymi GaN/ZnO, ii) optymalizacji metody wytwarzania ZnO na drodze utleniania cienkich warstw Zn₃Sb₄, iii) charakteryzacji właściwości pasywacyjnych warstw ZnO na powierzchniach struktur HEMT AIGaN/GaN oraz iv) zredagowaniu manuskryptu. Mój udział oceniam na 70%.

Łączna liczba cytowań, wyłączając autocytowania, wynosi 186, nie licząc ponad 30 cytowań w publikacjach naukowych chińskich i japońskich.

Oświadczenia współautorów publikacji, potwierdzające ich indywidualny wkład w powstanie dorobku znajdują się w załączniku nr.5.

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wspólnym mianownikiem powyższych publikacji, stanowiących jednotematyczny cykl pt. "Metodyka pokonywania ograniczeń w domieszkowaniu półprzewodników szerokoprzerwowych związanych z obecnością rodzimych defektów i zanieczyszczeń" są

wzajemne oddziaływania pomiędzy domieszkami, zanieczyszczeniami i defektami rodzimymi w trakcie wytwarzania kontaktów omowych do GaN i wzrostu cienkich warstw ZnO typu p. Celem naukowym przeprowadzonych badań było zrozumienie i wykorzystanie tych oddziaływań w przezwyciężaniu barier w domieszkowaniu półprzewodników szerokoprzerwowych.

Publikacje można podzielić na trzy grupy:

- pierwsza, artykuły HI-1÷6 dotyczące alternatywnych strategii wytwarzania kontaktów omowych metal/n-GaN i metal/p-GaN;
- druga, artykuły HII-1÷10 dotyczące domieszkowania ZnO na typ p;
- trzecia, artykuły HIII-1÷3 dotyczące wytwarzania hybrydowych heterozłączy GaN/ZnO o właściwościach tunelowych bądź izolacyjnych.

Półprzewodniki szerokoprzerwowe na bazie GaN i ZnO o prostej i kontrolowanej składem szerokiej przerwie wzbronionej, są półprzewodnikami o znakomitych właściwościach elektrycznych, optycznych, i piezoelektrycznych. Jako takie posiadają realny potencjał wykorzystania w technologiach zapewniających ograniczenie zużycia energii, technologiach informacyjnych i energii odnawialnej. Z punktu widzenia półprzewodnikowych przyrządów elektronicznych szeroka przerwa energetyczna oznacza niższą koncentrację samoistną nośników, w porównaniu z 'konwencjonalnymi' półprzewodnikami takimi jak Si i GaAs, co umożliwia funkcjonowanie w wysokich temperaturach przy niskich prądach upływu i wysokich napięciach przebicia. Duże prędkości unoszenia nośników przy dużych polach elektrycznych pozwalają na pracę w zakresie bardzo wysokich częstotliwości w znacznie szerszym zakresie napięć. Z kolei dla zastosowań optoelektronicznych szeroka prosta przerwa wzbroniona i możliwość inżvnierii szerokości przerwy w heterostrukturach oznacza szansę uzyskania wysokowydajnych źródeł promieniowania w zakresie od zielonego, poprzez niebieski, aż do głębokiego ultrafioletu oraz wysokoczułych i szybkich detektorów promieniowania. Oddzielne zagadnienie stanowi możliwość wykorzystania własności piezoelektrycznych do konstrukcji sensorów i mikrosystemów. Do tego należy dodać znakomitą odporność na promieniowanie jonizujące co umożliwia pracę w przestrzeni kosmicznej i reaktorach jądrowych.

GaN i ZnO charakteryzują się heksagonalną strukturą krystaliczną i zbliżonymi parametrami sieci, co stwarza możliwość budowy wielofunkcyjnych struktur hybrydowych integrujących obydwa materiały. Jednakże, półprzewodniki szerokoprzerwowe, w odróżnieniu od 'konwencjonalnych', zmagają się z problemem asymetrii domieszkowania. W przypadku GaN i ZnO oznacza to, że łatwo je domieszkować na typ n, przy czym defekty rodzime i zanieczyszczenia sprawiają, że przewodnictwo elektronowe ma miejsce również w materiałach niedomieszkowanych. Barierą dla zastosowania GaN i ZnO w przyrządach półprzewodnikowych jest trudność w wytworzeniu materiałów typu p bez których nie ma możliwości realizacji zaawansowanych przyrządów.

Technologia przyrządów na bazie GaN jest znacznie bardziej zaawansowana niż to ma miejsce w przypadku ZnO. Przełomowym osiągnięciem, które w przeciągu paru lat zaowocowało zastosowaniami na wielką skalę, było uzyskanie elektroluminescencyjnej diody GaN. Stało się to wkrótce po tym, jak po latach niepowodzeń osiągnięto przewodnictwo typu p dzięki dysocjacji kompleksu Mg-H i aktywacji akceptora Mg. Wart podkreślenia jest fakt, że Mg jest dotychczas jedynym akceptorem, który pozwala na powtarzalne i stabilne szerokoprzerwowego domieszkowanie półprzewodnika wykazującego asymetrie domieszkowania. Co więcej, maksymalna koncentracja dziur w temperaturze pokojowej w GaN typu p sięga ~10¹⁸cm⁻³, tj. poniżej poziomu koniecznego do wytworzenia niskorezystywnych kontaktów omowych metal/p-GaN. Trudność w uzyskaniu efektywnego domieszkowania ZnO na typ p jest barierą dla zastosowania tego materiału w przyrządach półprzewodnikowych.

HI Zagadnienia dotyczące wytwarzania kontaktów omowych do GaN

Właściwości GaN związane z wytwarzaniem kontaktów omowych - stan wiedzy

Azotek galu charakteryzuje się bardzo wysoką stabilnością chemiczną i wysoką temperaturą dekompozycji, co jest jego wielką zaletą w kontekście zastosowań w wysokich temperaturach i korozyjnym otoczeniu, ale jednocześnie stanowi utrudnienie w opracowaniu procedur obróbki chemicznej powierzchni, trawienia, implantacji i wytwarzania kontaktów omowych. Dlatego, pomimo olbrzymiego zapotrzebowania na niskorezystywne i stabilne termicznie kontakty, które umożliwiłyby pełne wykorzystanie potencjału tego materiału w elektronice wysokich mocy i wysokich temperatur, postęp w technologii kontaktów omowych osiągany jest głównie metodą prób i błędów. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest brak wieloskładnikowych reakcii zachodzacvch na miedzypowierzchniach zrozumienia metalizacja/GaN w trakcie formowania kontaktów o wymaganych właściwościach elektronicznych i strukturalnych. Kontakty stosowane w przyrządach komercyjnych mają zasadnicze zalety jak rutynowo uzyskiwana niska rezystywność kontaktów, niska rezystancja metalizacji i możliwość wykonania przy użyciu standardowych metod technologicznych, ale nie spełniają wymagań stabilności długoczasowej w wysokich temperaturach otoczenia i w warunkach dyssypacji energii w przyrządach mocy.

Podstawowym parametrem określającym w sposób wymierny właściwości elektryczne kontaktu omowego jest jego rezystywność $r_c = [(dJ/dV)|_{V=0}]^{-1.1}$. Dla kontaktu omowego, dominującym mechanizmem transportu powinno być tunelowanie przez barierę potencjału na międzypowierzchni metal/GaN. Wówczas $r_c \sim exp(\Phi_B/n^{1/2})$, gdzie Φ_B jest barierą potencjału, a n - koncentracją swobodnych nośników ładunku. Oznacza to, że przy formowaniu kontaktów omowych odwołujemy się do metod służących obniżeniu bariery i silnym domieszkowaniu podkontaktowej warstwy GaN.

Azotki grupy III charakteryzują się szeregiem unikalnych właściwości, których wykorzystanie stwarza możliwość wypracowania oryginalnych sposobów formowania kontaktów omowych. W kontekście kontaktów metal/GaN, osobliwością tej klasy materiałów jest mała gęstość stanów powierzchniowych, co sprawia że wysokość bariery potencjału na międzypowierzchni metal/półprzewodnik zależy bezpośrednio od pracy wyjścia metalu. Istnieje zatem potencjalna możliwość regulowania właściwości transportowych kontaktu na drodze doboru metalu kontaktowego, wykorzystywana niekiedy w technologii niskorezystywnych kontaktów do azotków typu n. Takie podejście zawodzi jednak w odniesieniu do materiału typu p, bowiem wymaga użycia metali o pracy wyjścia przewyższającej 5.5 eV, a takie nie istnieją.

Koncentracja swobodnych elektronów w obszarze podkontaktowym GaN, niezbędna do wytworzenia kontaktu tunelowego, oszacowana w oparciu o zależności teoretyczne, wynosi kilka x 10^{18} cm⁻³. Zważywszy, że masa efektywna dziur m_h>0.8m_o kilkakrotnie przewyższa masę elektronów m_e~0.2m_o, koncentracja dziur w podkontaktowym GaN typu p powinna znacząco przewyższać wartość 10^{19} cm⁻³ Uświadomienie sobie co oznacza powyższe stwierdzenie w liczbach bezwzględnych umożliwia rys.1², przedstawiający zależność r_c od koncentracji swobodnych dziur w GaN dla różnych wysokości bariery potencjału z zakresu 0.3 do 1.0 eV.



Rys.1. Teoretyczne zależności rezystywności kontaktów omowych metal/GaN typu p w funkcji koncentracji swobodnych nośników i wysokości barier potencjału².

Domieszkowanie GaN na typ n wykonywane jest zwykle przy użyciu krzemu Si_{Ga}, zaś tlen O_N jest głównym zanieczyszczeniem donorowym wbudowującym się w czasie wzrostu. Ponadto, w odróżnieniu od 'konwencjonalnych' związków półprzewodnikowych jak GaAs, gdzie defekty międzywęzłowe, antypołożeniowe i luki mają podobne energie tworzenia, w GaN energie tworzenia luk są znacząco mniejsze. Defektem o najniższej energii tworzenia, zarówno w warunkach bogatych w Ga jak i N jest luka azotowa. Wprawdzie V_N jest płytkim donorem, ale jego energia tworzenia jest wyższa niż Si_{Ga} i O_N, co oznacza że potrzebna jest dodatkowa obróbka jak napromieniowanie lub wygrzewanie wysokotemperaturowe by zwiększyć koncentrację V_N i tym samym elektronów³.

Domieszkowanie na typ p realizowane jest wyłącznie przy użyciu magnezu Mg_{Ga}. Problemem jest ograniczona rozpuszczalność Mg w GaN (tworzenie Mg₃N₂) i głęboki poziom akceptora Mg (~200 meV) sprawiający, że efektywność domieszkowania jest ok 1%^{3,4}. Ponadto, jeśli atmosfera wzrostu GaN typu p jest wolna od wodoru, dominującym kompensującym donorem jest V_N. W obecności wodoru (MOVPE), dzięki niższej energii tworzenia H⁺, blokuje generację luk azotowych i w rezultacie współdomieszkowania (codoping) zwiększa rozpuszczalność magnezu. 'Efektem ubocznym' jest tworzenie się kompleksów Mg-H, co pociąga za sobą konieczność stosowania dodatkowej obróbki technologicznej jak napromieniowanie lub wygrzewanie w temperaturze ~700°C^{5,6} w celu uwolnienia wodoru i elektrycznej aktywacji akceptora Mg. Jednakże, istnieją dowody eksperymentalne na to, że procedura aktywacji Mg nie prowadzi do całkowitego usunięcia wodoru z GaN i częściowa re-pasywacja Mg jest wysoce prawdopodobna.

Systematyczne badania nad kontaktami metal/GaN stały się możliwe w późnych latach 1990, gdy opanowano kontrolowane domieszkowanie GaN. W tym czasie jedynie nieliczne laboratoria opanowały technologię epitaksji wysokiej jakości warstw GaN typu n i typu p. Nawiązanie dwustronnej współpracy naukowej z wiodącymi laboratoriami amerykańskimi z North Carolina State University oraz Xerox Palo Alto Research Center's (PARC) Electronic Materials Laboratories pozwoliło nam na bardzo wczesne włączenie się w światowy nurt badań nad kontaktami omowymi. Do badań użyto następujących materiałów:

 GaN typu n, grubość 1÷4 μm, wzrost MOCVD na podłożu SiC - R. F. Davis, M. D. Bremser, O. H. Nam, NCSU, Rayleigh, NC; • GaN typu p, grubość 2÷4 μm, wzrost MOCVD na podłożu Al₂O₃ - D. Bour, XEROX PARC, Palo Alto, CA.

Domieszkowanie na typ n z wykorzystaniem luk azotowych – kontakty omowe na bazie Ti do GaN typu n (HI-1)

Najbardziej rozpowszechnionym systemem metalizacji omowych do GaN typu n jest dwuwarstwa Ti/AI, gdzie Ti jest w bezpośrednim kontakcie z półprzewodnikiem⁷. Aktywna metalizacja kontaktowa jest zwykle przykryta warstwą Ni, która ma pełnić rolę bariery ograniczającej penetrację Au z zewnętrznej montażowej warstwy złota w kierunku międzypowierzchni GaN/metal. Dla uzyskania właściwości omowych niezbędna jest krótkotrwała obróbka termiczna kontaktu w temperaturze ~ 900°C. Kontakty Ti/AI i Ti/AI./Ni/Au pozwalają w sposób powtarzalny uzyskać niską rezystywność, jednakże poważnym mankamentem jest znaczna niejednorodność międzypowierzchni kontaktu i niestabilność temperaturowa^{8,9} Obecność AI w metalizacji stwarza niebezpieczeństwo degradacji kontaktu na skutek powstania wysokorezystywnego AIN.

Nasza koncepcja jednorodnego i stabilnego termicznie kontaktu omowego zakładała: i) wykorzystanie reaktywności układu GaN/Ti do wytworzenia kontaktu tunelowego do GaN typu n oraz ii) wykorzystanie TiN jako bariery dyfuzyjnej dla zapewnienia kontrolowanej dekompozycji półprzewodnika w czasie reakcji kontaktowej oraz ograniczenia penetracji metalu montażowego. Dla zweryfikowania zaprojektowanej metalizacji i zoptymalizowania procesu wytwarzania przeprowadziliśmy badania transformacji fazowych w kontaktach n-GaN/Ti/TiN oraz analizę właściwości elektrycznych w funkcji temperatury wygrzewania i poziomu domieszkowania podłoża (5x10¹⁶÷1x10¹⁹cm⁻³).

Wyniki badań aktywowanych termicznie reakcji w obszarze kontaktu z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i spektrometrii masowej jonów wtórnych (SIMS) przedstawiono na rys.2 i 3. Zgodnie z analizami XRD¹⁰ przed wygrzewaniem kontakt stanowią dwie warstwy Ti i TiN. W miarę wygrzewania aż do 700°C stała sieci Ti rośnie, co jest prawdopodobnie spowodowane geterowaniem azotu przez Ti. W 800°C ma miejsce transformacja Ti→TiN, Przemiana fazowa zachodzi gdy koncentracja azotu w Ti osiągnie granicę rozpuszczalności. Komplementarne badania SIMS potwierdziły, że wygrzewanie kontaktu n-GaN/Ti/TiN powoduje ograniczoną dekompozycję przypowierzchniowej warstwy podłoża, co ujawnia się migracją atomów Ga do warstwy Ti i ich akumulacją na międzypowierzchni Ti/TiN. Zawartość Ga w warstwie Ti można oszacować na kilka %, natomiast nie ma go w ogóle w warstwie TiN. Oznacza to, ze azot niezbędny do transformacji Ti w TiN musi w znaczącej części pochodzić z otoczenia, a nie z dekompozycji GaN Dla porównania, na rys.3 c i d przedstawiono profile składu analogicznego kontaktu GaN/TiN bez warstwy Ti, świadczące o stabilności termicznej takiego układu w warunkach wygrzewania kontaktu.

Niewygrzewane kontakty n-GaN/Ti/TiN są liniowe, z wyjątkiem metalizacji osadzonych na podłożu o niskiej koncentracji domieszek. Co istotne, te ostatnie po wygrzewaniu w 500°C stają się prostujące z współczynnikiem idealności n=1.19 i barierą $\Phi_B=0,71$ eV.

Wygrzewanie w 900°C przez 30 s to optymalne warunki formowania kontaktów omowych na wszystkich podłożach. Dla podłoży o domieszkowaniu $\leq 2x10^{18}$ cm⁻³, po wygrzewaniu obserwujemy spadek rezystywności kontaktów. Dla koncentracji ~1x10¹⁹cm⁻³ obróbka termiczna nie wpływa na właściwości kontaktu.





Fig.3 Profile SIMS kontaktów GaN/Ti/TiN oraz GaN/TiN: a), c) po nałożeniu, b), d) po wygrzewaniu w 900°C, 30 s.

Na rys.4a przedstawiono zależność rezystywności kontaktów od koncentracji nośników w GaN. Z wynikami pomiarów zestawiono zależność teoretyczną obliczoną dla wysokości bariery Φ_B =0.44 eV, co odpowiada różnicy między pracą wyjścia TiN i powinowactwem elektronowym GaN¹¹. Różnicę między wartościami eksperymentalnymi i obliczeniami teoretycznymi dobrze tłumaczy hipoteza o wzroście koncentracji nośników w obszarze podkontaktowym. Należy zauważyć, że w przypadku słabo domieszkowanego podłoża wartość rezystywności kontaktu jest ograniczona barierą tworzącą się między słabo i silnie domieszkowanym GaN¹². Rys.4b przedstawia model pasmowy kontaktu n-GaN/Ti/TiN.



Rys.4. a) Zależność rezystywności kontaktu n-GaN/Ti/TiN od poziomu domieszkowania podłoża; linia przerywana przedstawia wynik obliczeń teoretycznych dla Φ_B=W_{TiN}-χ_{GaN}=0.44eV.
b) model pasmowy kontaktu omowego n-GaN/Ti/TiN.

a)

Wyniki badań dostarczyły nowych istotnych informacji dotyczących mechanizmu tworzenia kontaktu omowego do n-GaN. Udowodniono, że siłą napędową reakcji kontaktowej jest Ti. Jego rola w formowaniu kontaktu omowego związana jest z dużym powinowactwem chemicznym Ti do tlenu i azotu. W niskich temperaturach, Ti redukuje rodzimy tlenek na powierzchni GaN, dzięki czemu reakcja kontaktowa na całej powierzchni GaN jest jednorodna. Świadectwem tego jest poprawa właściwości elektrycznych bariery Schottky'ego na słabo domieszkowanym podłożu GaN. Do wytworzenia kontaktu omowego potrzebna jest znacznie wyższa temperatura rzędu 800÷900°C. W tej temperaturze Ti efektywnie geteruje azot z podkontaktowego obszaru GaN, zaś powstające luki azotowe V_N, będące płytkimi donorami, powodują wzrost koncentracji swobodnych nośników ładunku i uformowanie się tunelowego złącza metal/półprzewodnik. Ważnym produktem ubocznym drenowania azotu z GaN jest wydyfundowywanie Ga w kierunku metalizacji kontaktowej. W tym kontekście zasadniczą rolę odgrywa bariera dyfuzyjna TiN, która ogranicza dekompozycję GaN i zapobiega reakcji Ga z zewnętrzną warstwą montażową na bazie Au (Cu), a tym samym powstrzymuje penetrację Au (Cu) do aktywnej metalizacji kontaktowej.

Z punktu widzenia defektów rodzimych w GaN, a w szczególności generacji luk azotowych, charakteryzujących się wysoką energią tworzenia, Ti pełni rolę katalizatora procesu kreacji V_N i umożliwia uformowanie kontaktu omowego w relatywnie niskiej temperaturze. Użycie innego pierwiastka o dużym powinowactwie chemicznym do tlenu i azotu jakim jest np. cyrkon w miejsce tytanu wymaga dla wytworzenia analogicznego kontaktu wygrzewania w temperaturze o ponad 100°C wyższej.

Domieszkowanie na typ n i typ p przy użyciu reakcji w fazie stałej – kontakty omowe do GaN typu n i typu p (HI-1)

Alternatywną metodą wytwarzania kontaktów omowych, która w odróżnieniu od reakcji GaN/Ti wykorzystuje jednakową reakcję metalu z obydwoma składnikami półprzewodnika, jest tzw. metoda rekrystalizacji w fazie stałej¹³. Ideę rekrystalizacji w fazie stałej silnie domieszkowanej podkontaktowej warstwy półprzewodnika A^{III}B^V przedstawiono schematycznie na rys. 5.



temperatura

Rys. 5. Metoda rekrystalizacji w fazie stałej silnie domieszkowanej warstwy półprzewodnika A^{III}B[∨] przy użyciu metalizacji (Ni + domieszka)/Si.

Metalizację kontaktową stanowi struktura warstwowa, w której pierwszą warstwą jest metal przejściowy M np. nikiel. W czasie obróbki termicznej, na międzypowierzchni kontaktu ma miejsce dwustopniowa reakcja. Wpierw, w niższej temperaturze, reakcja półprzewodnika

A^{III}B[∨] z metalem przejściowym powoduje konsumpcję cienkiej, podkontaktowej warstwy półprzewodnika i utworzenie się fazy trójskładnikowej: M_xA^{III}B^V. Do metalu przejściowego dodaje się domieszkę donorową bądź akceptorową, odpowiednio do typu przewodnictwa półprzewodnika. W pierwsze fazie reakcji domieszka wprowadzana jest do fazy M_xA^{III}B^V. Drugi składnik metalizacji jest tak dobrany, by w wyższej temperaturze wymusić dekompozycję fazy M_xA^{III}B^V i utworzyć stabilny związek MS. Uwolnione składniki związku A^{III}B^V rekrystalizują na monokrystalicznym podłożu A^{III}B^V. Ponieważ rekrystalizacja odbywa się w obecności domieszki, jej atomy wbudowują się do półprzewodnika tworząc silnie domieszkowaną warstwę podkontaktową.

Zważywszy, że Si stanowi płytki donor w GaN typu n, w badaniach własnych nad możliwościa wykorzystania metody rekrystalizacji do realizacji kontaktów omowych do GaN użyto, modelowej w przypadku GaAs, metalizacji Ni/Si. W metalizacji do GaN typu p umieszczaliśmy dodatkowo cienką warstwę Mg. Metalizację osadzano w postaci struktury czterowarstwowej Ni/Si/Ni/Si lub Ni/Mg/Ni/Si. Dla zapewnienia prawidłowej sekwencji reakcji pomiędzy półprzewodnikiem i metalizacją, pierwszą warstwę kontaktową Ni osadzano na podłoże grzane do temperatury 350°C, zaś pozostałe warstwy na niegrzane podłoże. Wygrzewanie kontaktów w temperaturze 300-500°C, przez 20-30 min. pozwoliło uformować kontakty omowe o rezystywności rc~1x10⁻³Ωcm² na podłożach typu n o koncentracji elektronów 2x10¹⁷ cm⁻³ i typu p o koncentracji dziur ~3x10¹⁷ cm⁻³.

Obrazy TEM niewygrzewanych kontaktów na podłożach GaN typu p i typu n przedstawiono na rys.6 i 7¹⁵. W obydwu przypadkach metalizację stanowi struktura czterowarstwowa bez śladów reakcji pomiędzy warstwami. W obydwu kontaktach warstwa przylegająca do podłoża GaN jest krystaliczna i jednorodna. Struktura i parametr sieciowy sugerują, że warstwę stanowi Ni. Trzeba mieć jednak na uwadze fakt, że roztwory stałe Ni-Ga i Ni-N¹⁶ zawierające kilka procent atomowych Ga czy N zmieniają stałą sieci Ni nieznacznie, poniżej limitu detekcji użytej metody.



Rys. 6. Obrazy TEM kontaktu p-GaN/Ni/Mg/Ni/Si po osadzeniu: a) obraz XTEM, b) obraz wysokorozdzielczy HREM międzypowierzchni kontaktu.



Rys. 7. Obrazy TEM kontaktu n-GaN/Ni/Si/Ni/Si po osadzeniu : a) obraz XTEM, b) obraz wysokorozdzielczy HREM międzypowierzchni kontaktu.

Rys. 8 ilustruje kolejne fazy reakcji w kontakcie GaN/Ni/Mg/Ni/Si, tak jak to pokazuje analiza SIMS. Na wstępie należy zwrócić uwagę na zbieżność mas dwóch składników badanego układu - Si i N₂, dlatego rysunkach przedstawiających profile głębokościowe, w obszarze metalizacji profil składu odpowiada krzemowi, a w objetości GaN – azotowi. Odnośnie pierwszej fazy, tj. możliwej dekompozycji podkontaktowej warstwy GaN w Ni, analiza niewygrzewanego kontaktu w oparciu o profile głębokościowe klastra Ni-Ga, rys. 8a, oraz kompleksu Ni-Ga-N, rys. 8b, potwierdza obecność Ga i N w warstwie Ni znajdującej się w bezpośrednim kontakcie z podłożem GaN.

W drugim etapie reakcji, po wygrzewaniu w 350°C tj. 50°C poniżej temperatury utworzenia się kontaktu omowego, odnotowujemy migrację Mg w kierunku międzypowierzchni kontaktu i migrację Ni w przeciwnym kierunku, rys.8c. W wyniku wygrzewania w 400°C koncentracja Mg na międzypowierzchni staje się jeszcze większa, zaś położenia Ni i Si w metalizacji pokrywają się, rys.8d.





Rys..8. Profile głębokościowe SIMS kontaktów p-GaN/Ni/Mg/Ni/Si: a) oraz b) po osadzeniu – profile otrzymane przy pomocy dodatnich I ujemnych jonów wtórnych, c) po wygrzewaniu w 350°C, d) po wygrzewaniu w 400°C.

Rys.9 przedstawia obrazy finalnej mikrostruktury kontaktów omowych. Pokazują, że w obydwu przypadkach na międzypowierzchni znajduje się planarna warstwa amorficzna o grubości ~10 nm. W kontakcie do GaN typu p jest to Mg z domieszką Ni i Ga, a w kontakcie do GaN typu n jest to Si. Zasadniczym składnikiem obydwu metalizacji jest krzemek niklu NiSi, zaś warstwę zewnętrzną stanowi nadmiarowy Si. Międzypowierzchnie kontaktów są ostre i jednolite.



Rys.9. Obrazy TEM przekrojów poprzecznych kontaktów omowych wytworzonych na drodze rekrystalizacji w fazie stałej : (a) p-GaN/Ni/Mg/Ni/Si oraz (b) n-GaN/Ni/Si/Ni/Si.

Skorelowanie wyników badań właściwości elektrycznych i mikrostruktury kontaktów na różnych etapach tworzenia kontaktu omowego stało się podstawą do udzielenia odpowiedzi na pytanie o mechanizm formowania kontaktów n-GaN/Ni/Si i p-GaN/Ni(Mg)/Si. Wykazano, że przejście od właściwości nieomowych do omowych kontaktów aktywowane jest reakcją Si-Ni, która inicjuje dekompozycję międzypowierzchniowej warstwy pośredniej Ni:Ga:N. Końcowa faza NiSi nie będąc w bezpośrednim kontakcie z GaN nie może być odpowiedzialna za własności omowe kontaktów. Nie można także, zważywszy na stosowany zakres temperatur, wytłumaczyć obecności Mg w obszarze przypowierzchniowym GaN dyfuzją. Uzasadniona jest więc hipoteza o dekompozycji i rekrystalizacji pewnej objętości GaN. Zważywszy, że powierzchniowa warstwa GaN, która przereagowała z Ni była bardzo cienka, właściwości omowe kontaktu przypisać można zrekrystalizowanej warstwie GaN o grubości kilku warstw atomowych. Prócz tego, nie można wykluczyć, że obecność warstwy amorficznej na powierzchni GaN ma wpływ na obniżenie bariery potencjału w kontakcie metal/półprzewodnik ułatwiając powstanie kontaktu omowego. Należy podkreślić ostrość i jednorodność międzypowierzchni kontaktu, odróżniającą ten typ kontaktu od kontaktu stopowego z rozdyfundowaną międzypowierzchnią. Co więcej, fakt że głównym składnikiem metalizacji jest stabilny termicznie krzemek niklu czyni ten kontakt szczególnie atrakcyjnym do zastosowań w elektronice wysokotemperaturowej.

Przedstawione wyniki badań kontaktów omowych do GaN, wytworzonych na drodze reakcji w fazie stałej, pozwalają stwierdzić, że proces formowania kontaktów omowych przebiega w pewnej mierze odmiennie od tego co obserwuje się dla GaAs. Jednakże to, że procesy te obserwowano w temperaturze poniżej 500°C świadczy o tym, że podobnie jak to ma miejsce w przypadku GaAs, obecność metalu może znacznie obniżyć temperaturę dekompozycji GaN. Stanowi to ważny argument świadczący o możliwości wykorzystania wiedzy i doświadczeń z technologii GaAs na gruncie technologii azotków grupy III.

Domieszkowanie na typ p dzięki dopełniającej aktywacji akceptora Mg w GaN – kontakty omowe do GaN typu p (HI-1÷3)

Punktem wyjściowym do opracowania alternatywnego sposobu formowania kontaktów omowych stała się analiza zachowania wodoru w p-GaN. Wiadomo, że p-GaN otrzymywany metoda MOCVD jest zanieczyszczony wodorem, który pasywuje domieszke akceptorowa. W celu aktywowania domieszki, zazwyczaj Mg, materiał po epitaksji poddaje się wygrzewaniu, które ma na celu zerwanie wiazań Mg-H. Okazuje się jednak, że wodór nie jest w trakcie wygrzewania uwalniany z półprzewodnika, tylko gromadzi się w obszarach o większej gestości defektów strukturalnych, stanowiąc potencjalne zagrożenie dezaktywacja domieszki w trakcie dalszych operacji technologicznych bądź w czasie pracy przyrządu. W naszych badaniach postawiliśmy hipotezę i zweryfikowaliśmy jej słuszność, że wodór może się również gromadzić w obszarze przypowierzchniowym półprzewodnika, obniżając przez to efektywna koncentracje swobodnych nośników ładunku w tym obszarze. Jeśliby wiec użyć metalizacji o wysokiej energii wiązania z wodorem, mogłaby ona ułatwiać odprowadzenie wodoru z p-GaN na zewnątrz. Do tego celu użyto cyrkonu charakteryzującego się dużą energia wiązania z wodorem. Jako konkretne rozwiązanie technologiczne zaproponowaliśmy metalizację dwuwarstwową ZrN/ZrB₂, bowiem związki ZrN i ZrB₂ charakteryzują się wysokim przewodnictwem elektrycznym i wysokimi temperaturami topnienia gwarantując tym samym stabilność termiczna układu metalizacja/półprzewodnik.

Rys. 10 przedstawia profil magnezu i profile wodoru w p-GaN przed i po wygrzewaniu kontaktu p-GaN/ZrN/ZrB₂. Jak widać, znaczna akumulacja H w obszarze przypowierzchniowym próbki niewygrzewanej, nie ulega zmianie po wygrzewaniu w 800°C. Wodór zaczyna być uwalniany z p-GaN w trakcie wygrzewania w temperaturze ok. 900°C.

Proces drenażu wodoru z GaN typu p znakomicie koreluje się z poprawą właściwości elektrycznych kontaktów p-GaN/ZrN/ZrB₂. Kontakty wykonane na podłożu o koncentracji dziur 1x10¹⁸cm⁻³ po wygrzewaniu w temperaturze 950÷1000^oC wykazują właściwości omowe z r_c ~1x10⁻⁴ Ω cm².

Dla określenia dominującego mechanizmu transportu w kontaktach p-GaN/ZrN/ZrB₂ przeprowadzono pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych w funkcji temperatury otoczenia. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys.11. Niezmienność rezystywności aż do temperatury 200^oC świadczy o tym, że właściwości omowe kontaktu można tłumaczyć efektem tunelowania przez barierę potencjału na międzypowierzchni p-GaN/ZrN. To sugeruje, że na międzypowierzchni kontaktu powstał silnie domieszkowany obszar p++ GaN, podobnie jak warstwa n++ w kontakcie n-GaN/Ti/TiN (rys.4b).



Rys. 10. Profile SIMS wodoru i magnezu w p-GaN: a) przed wygrzewaniem, b) po wygrzewaniu w temperaturach 800÷1100°C z zastosowaniem metalizacji ZrN/ZrB₂.



Rys.11 Zależność rezystywności kontaktu p-GaN/ZrN/ZrB₂/Ag od temperatury.

Wyniki przeprowadzonych analiz w pełni potwierdziły tezę wyjściową naszych badań tj. fakt akumulacji wodoru przy powierzchni GaN typu p wyhodowanego metodą MOCVD. Pokazaliśmy, że zaprojektowana przez nas metalizacja na bazie cyrkonu efektywnie usuwa wodór i aktywuje domieszkę akceptorową, co przekłada się na omowe charakterystyki kontaktów. Dominującym mechanizmem transportu w kontakcie p-GaN/ZrN jest tunelowanie przez barierę potencjału metal/półprzewodnik, co oznacza że po stronie półprzewodnika został wytworzony silnie domieszkowany obszar p++ GaN.

Zważywszy, że uwalnianie wodoru zachodzi w wysokich temperaturach (~900°C), szczególnie istotna jest stabilność termiczna użytej metalizacji.

Opracowany proces formowania kontaktów omowych umożliwia wytworzenie kontaktów o rezystywności na poziomie najniższych opisywanych w literaturze przedmiotu.

Stabilne termicznie kontakty do GaN (HI-4÷6)

Azotki metali grupy III cechuje wyjątkowa stabilność chemiczna i odporność na działanie wysokich temperatur otwierając perspektywy zastosowań tych materiałów, jako jedynych spośród półprzewodników III-V, w elektronice wysokich temperatur i wysokich mocy. W tym kontekście jednym z największych wyzwań jest opracowanie stabilnych termicznie metalizacji kontaktowych oraz takich że kontaktów omowych. Zagadnienie niezawodnych metalizacji do GaN było przedmiotem wielu prac badawczych, jednakże w większości z nich stosowano pojedyncze metale takie jak AI, W, Ni, Pd i Pt, a ich stabilność w kontakcie z GaN nie przewyższała 700°C. Z drugiej strony, większość odpornych termicznie metalizacji

kontaktowych opracowanych dla przyrządów na bazie Si i GaAs wykorzystuje azotki i borki metali trudnotopliwych. Materiały te charakteryzują się wyjątkową kombinacją właściwości takich jak niska rezystywność, wysoka temperatura topnienia, twardość i odporność na korozję, które wydają się być szczególnie ważne w zapobieganiu dekompozycji GaN podczas formowania kontaktów czy wysokotemperaturowego wygrzewania poimplantacyjnego.

Pokazaliśmy wcześniej, że sposobem na poprawę niezawodności metalizacji do GaN typu n jest użycie bariery dyfuzyjnej TiN (praca HI-1). Zademonstrowaliśmy także stabilność TiN w kontakcie z GaN. Strategia formowania kontaktu do GaN typu p (praca HI-2) wykorzystuje dwuwarstwową barierę dyfuzyjną ZrN/ZrB₂. Wspólną cechą obydwu odpornych termicznie kontaktów jest obecność warstwy azotku metalu przejściowego na międzypowierzchni kontaktu omowego.

Badania wpływu obróbki wysokotemperaturowej na własności elektryczne i mikrostrukturę kontaktu Ti/TiN do n GaN wykazały, że kontakt pozostaje stabilny aż do 900°C. Obróbka w temperaturach przewyższających 950°C powoduje pękanie metalizacji TiN.

Znacznie wyższą stabilność termiczną wykazywał dwuwarstwowy kontakt ZrN/ZrB₂. Profile SIMS tego kontaktu, przedstawione na rys.12, świadczą o jego stabilności aż do 1000°C. Pierwsze znamiona reakcji obserwowano po wygrzewaniu w 1100°C. Poniżej tej temperatury obydwie międzypowierzchnie kontaktu tj. GaN/ZrN oraz ZrN/ZrB₂ pozostają skokowe i jednorodne, co potwierdzają również badania TEM, rys.13.



Rys.12. Profile głębokościowe SIMS kontaktu GaN/ZrN/ZrB2 : a) niewygrzewanego, b) wygrzewanego w temperaturze 1000°C, c) wygrzewanego w temperaturze 1100°C.



Rys. 13. Obraz TEM przekroju kontaktu GaN/ZrN/ZrB2 wygrzewanego w 1000^oC i odpowiadające mu dyfraktogramy elektronowe.

Wyższa stabilność termiczna kontaktu GaN/ZrN/ZrB₂ w porównaniu z kontaktem GaN/Ti/TiN związana jest z różnicami z mikrostrukturze metalizacji. Podczas gdy warstwy TiN już po naparowaniu są polikrystaliczne, warstwy ZrN i ZrB₂ są i pozostają amorficzne do wysokich temperatur wygrzewania. Rekrystalizacja ZrN zapoczątkowywana jest w 800°C, zaś ZrB₂ pozostaje w tej temperaturze amorficzne. Po wygrzewaniu w 1100°C ZrN ma strukturę kolumnową, zaś ZrB₂ krystalizuje w postaci drobnych nieuporządkowanych ziaren. Taka mikrostruktura metalizacji jest całkowicie wolna od ścieżek łatwej dyfuzji i stanowi zatem znakomitą dla niej barierę.

Przeprowadzono testy przyspieszonego starzenia kontaktów p-GaN/ZrN/ZrB₂ w temperaturze 120^oC, a następnie 150^oC, po 300 godzin. Monitorowano rezystywność oraz mikrostrukturę kontaktów. W badaniach nie stwierdzono modyfikacji składu ani zmian parametrów elektrycznych kontaktów p-GaN/ZrN/ZrB₂, rys. 14.



Rys. 14. Charakterystyki starzeniowe kontaktu p-GaN/ZrN/ZrB2: a) profile SIMS kontaktu po wygrzewaniu w 125°C przez 100 h, b) zależność r_c kontaktu od czasu starzenia.

Jedną z konsekwencji stale rosnącej gęstości mocy w przyrządach mocy jest wzrost temperatury złączy półprzewodnikowych. To sprawia, że wymóg stabilności termicznej metalizacji kontaktowych staje się coraz istotniejszym kryterium technologicznym. Z myślą o takich właśnie zastosowaniach zaproponowaliśmy udoskonalone wielowarstwowe bariery dyfuzyjne wykorzystujące zalety układu ZrN/ZrB₂.

Rys.15 przedstawia przekrój poprzeczny SEM 13 dwuwarstw (7 nm ZrB₂/7 nm ZrN) po osadzeniu, a następnie po nałożeniu warstwy montażowej Ti/Au i wygrzewaniu w 800°C przez 30 minut w atmosferze N₂. Wprawdzie po wygrzewaniu struktura poszczególnych warstw uległa zmianie, ale granice między warstwami pozostały zachowane.



Rys. 15. Obrazy SEM przekrojów poprzecznych struktury Si/13x(ZrB₂/ZrN): a) po osadzeniu, b) po wygrzewaniu w temperaturze 800°C 30 min. Struktura b) została przykryta warstwą metalizacji Ti/Au przed wygrzewaniem.

Świadectwem tego, że struktura wielowarstwowa jest świetnie zachowana są głębokościowe profile SIMS przedstawione na rys.16. Profile te wyraźnie pokazują, że wygrzewanie w 800°C przez 30 minut w N₂ nie powoduje dyfuzji Au do wielowarstwy ZrB₂/ZrN, co więcej po dodatkowym wygrzewaniu w 900°C przez 30 minut w N₂, dyfuzja Au jest bardzo niewielka.



Fig. 16. Profile SIMS struktury Al2O3/13x(ZrB2/ZrN)/Ti/Au: (a) po osadzeniu, (b) po wygrzewaniu przez 30min. w N₂ w 800°C oraz (c) po dodatkowym wygrzewaniu przez 30min. w N₂ w 800°C.

Na rys. 17 przedstawiono profile SIMS kontaktów 13x(ZrB2/ZrN)/Ti/Au do struktury tranzystora HEMT InAlN/GaN po 10 godzinnym wygrzewaniu w temperaturze 800°C w przepływie Ar. Widać wyraźnie, że bariera wielowarstwowa ZrB₂/ZrN nie tylko blokuje dyfuzję Au, ale także zapobiega wydyfundowywaniu In z półprzewodnika.



Fig. 17. Profile głębokościowe SIMS struktury HEMT GaN/InAIN HEMT z kontaktem (ZrB₂/ZrN)/Ti/Au po wygrzewaniu przez 10 godzin w Ar w 800°C.

Zagadnienie stabilności termicznej metalizacji ma fundamentalne znaczenie w przypadku półprzewodników szerokoprzerwowych. Pokazaliśmy, że w tym kontekście korzystne jest zastosowanie bariery dyfuzyjnej. Co więcej, dowiedliśmy, że właściwie zaprojektowana bariera dyfuzyjna w konfiguracji wielowarstwowej pozwala spotęgować długoczasową stabilność termiczną azotków i borków metali trudnotopliwych takich jak Ti, Zr i Ta do temperatur 800÷900^oC.

Kluczem do zwiększenia efektywności dotychczas stosowanych materiałów barierowych w zastosowaniach wysokotemperaturowych jest, poza warunkiem sine qua non wyeliminowania ścieżek łatwej dyfuzji, wykorzystanie układu wielowarstwowego którego składniki różnią się strukturą po aktywowanej termicznie rekrystalizacji.

Wielowarstwowe bariery dyfuzyjne skutecznie hermetyzują układy III-N/metal zapobiegając dekompozycji półprzewodnika w czasie obróbki termicznej jak również ograniczając oddziaływanie między półprzewodnikiem III-V a zewnętrzną warstwą montażową Au.

HII Domieszkowanie ZnO na typ p

Właściwości ZnO związane z domieszkowaniem akceptorami – stan wiedzy

Ważną zaletą ZnO w stosunku do GaN jest prostsza technologia wzrostu kryształów ze znacznie niższą temperaturą wzrostu, dostępność rodzimych podłoży o dużej średnicy i łatwość trawienia chemicznego. ZnO może być łatwo domieszkowany na typ n aż do poziomu przewodnictwa metalicznego i jako taki należy do grupy przezroczystych przewodzących tlenków. Barierą dla zastosowania ZnO w przyrządach półprzewodnikowych są trudności w wytworzeniu materiału typu p¹⁸⁻²⁰.

Niezależnie od metody i warunków syntezy, nominalnie niedomieszkowany ZnO jest zazwyczaj typu n. Przełomowe w dziedzinie domieszkowania ZnO prace teoretyczne^{20,21} ostatnich lat wykazały, że:

(i) energie tworzenia dwóch dominujących donorów, luki tlenowej V_o i międzywęzłowego cynku Zn_I, w materiale typu n są stosunkowo wysokie i nie mogą tłumaczyć znaczącej koncentracji elektronów w niedomieszkowanym ZnO. Jeśli chodzi o domieszkowanie na typ p, defekty rodzime mogą bardzo efektywnie kompensować akceptory gdy proces jest prowadzony w warunkach bogatych w cynk. Znacznie korzystniejsze dla wzrostu ZnO typu p są warunki bogate w tlen;

(ii) wodór wbudowujący się w międzywęźla sieci krystalicznej półprzewodnika w trakcie procesu krystalizacji tworzy płytki stan donorowy. Gdy wzrost ZnO odbywa się w warunkach bogatych w cynk, energie tworzenia defektów są znacznie wyższe niż energia jonizacji H, więc wodór jest nieskompensowanym donorem, a ZnO wykazuje przewodnictwo typu n. W warunkach bogatych w tlen donor H jest kompensowany przez luki Zn, które w tym przypadku mają niską energię tworzenia. A wiec również z uwagi na zanieczyszczenie H, warunki wzrostu w atmosferze tlenu sprzyjają uzyskaniu przewodnictwa typu p;

Rolę domieszek akceptorowych w myśl klasycznych reguł domieszkowania mogą pełnić pierwiastki grupy I i IB podstawiające cynk lub pierwiastki grupy V podstawiające tlen. Właściwości potencjalnych domieszek akceptorowych, obliczone z pierwszych zasad, podsumowano w tabeli 1.

Zważywszy, że długość wiązania Zn-O wynosi 1.93Å, długości wiązań między domieszkami a najbliższymi sąsiadami w strukturze ZnO są w przypadku K, P, As i Sb znacząco większe. To oznacza, w przypadku wprowadzenia domieszki, generację dużych naprężeń i pociągnie za sobą wzrost energii tworzenia akceptora oraz zmniejszy energie tworzenia kompensujących defektów.

Domieszki grupy I w porównaniu z domieszkami grupy V, z wyjątkiem azotu, pozwalają wytworzyć płytsze akceptory.

Tabela 1. Długości wiązań i poziomy energetyczne, w odniesieniu do maksimum pasma walencyjnego, dla akceptorów podstawieniowych w ZnO - w oparciu o prace ^{22,23}.

Grupa I grupa IB	dłg. wiązania z najbliższym sąsiadem [Å]	E [eV]	Grupa V	dłg. wiązania z najbliższym sąsiadem [Å]	E [eV]	
Zn-O	1.93					
Li _{Zn}	2.03	0.09	No	1.88	0.31	
Na _{zn}	2.10	0.17	Po	2.18	~0.9	
K _{zn}	2.42	0.32	As _o	2.23	~1.0	
Cu _{Zn}	1.69	0.70	Sbo	>2.23	>1.0	
Ag _{Zn}	~2.1	0.40	∙grupal p si	ytkie akceptory ale Ina samokompensa	cia	
Au _{Zn}	~2.0	0.50	• grupa IB głębokie akceptory • grupa V głębokie akceptory			

Przyjmując jako kryterium położenie poziomów energetycznych domieszek, najlepszymi kandydatami na akceptory są Li_{zn} i Na_{Zn}. Jednakże te obydwie domieszki "chętnie" zajmują pozycje międzywęzłowe powodując samokompensację ²⁴.

Spośród potencialnych akceptorów grupy V najcześciej stosowany jest azot, charakteryzujący się prawie identycznym promieniem jonowym jak tlen, co powinno ułatwiać podstawianie go w sieci krystalicznej ZnO. Najlepsze uzyskane wyniki to $p \le 5x10^{17}$ cm⁻³ i $\mu \le 1$ cm²/Vs ^{25,26}. Ponieważ jednak standardowe rozwiązania technologiczne takie jak MOCVD, MBE, PLD czy rozpylanie katodowe zawodzą przy próbach wyhodowania ZnO:N typu p, w literaturze przedmiotu sugerowane są inne podejścia 27-29. Jednym z nich jest izowalencyjnymi 30,31. donorami lub współdomieszkowanie (co-doping) atomami Nieoczekiwanie doświadczenie wykazało, że domieszkowanie As³² i Sb³³ oraz P (które powinny być akceptorami głębszymi od N) wprowadza stany akceptorowe porównywalne lub płytsze od stanów azotu²⁷. Problem ten teoria wyjaśnia następująco: w przypadku domieszkowania atomami grupy V o dużych promieniach jonowych akceptorem jest nie tyle izolowany atom domieszki podstawiający tlen, lecz kompleks tego atomu podstawiającego cynk i 2 luk cynkowych np. SbZn-2VZn³⁴, który jest płytkim akceptorem o energii jonizacji ~150 meV.

Podsumowując wiedzę na temat strategii poprawy efektywności domieszkowania na typ p można wskazać trzy kierunki dzialań:

- i unikać samokompensacji lub kompensacji przez defekty rodzime prowadząc wzrost i domieszkowanie ZnO w warunkach bogatych w tlen (eliminacja Zn_i i V_o, efektywne domieszkowanie w podsieci Zn)
- ii unikać obecności wodoru w atmosferze technologicznej, bowiem jest on płytkim donorem i głównym "killerem" dziur
- iii obniżać energię jonizacji akceptorów na drodze współdomieszkowania, domieszkowania klastrami lub domieszkowania dwoma akceptorami.

Publikacje MII-1÷10 prezentują naszą metodologię I najważniejsze wyniki związane z wytwarzaniem ZnO typu p.

Domieszkowanie na typ p metodą utleniania związków Zn-grupa V (MII-1+6)

W badaniach nad wytwarzaniem cienkich warstw ZnO typu p zastosowaliśmy metodę utleniania termicznego cienkich warstw związków Zn z pierwiastkami grupy V. Takie podejście zostało wcześniej zademonstrowane w pracy Li³⁵, gdzie jako materiał źródłowy

użyto Zn₃N₂ wytwarzane metodą PECVD. Nasze podejście zakłada użycie bardziej wszechstronnej techniki tj. rozpylania katodowego. Wybór związków Zn-V jako materiałów źródłowych podyktowany był faktem, że są one z jednej strony źródłem Zn do wytworzenia ZnO podczas wygrzewania w tlenie, z drugiej zaś są one źródłem aktywnych akceptorów grupy V uwalnianych w trakcie utleniania.

Poniżej przedstawiono najważniejsze etapy badań mających na celu wytwarzanie i utlenianie warstw Zn_3N_2 prowadzące do uzyskania ZnO typu p. Opracowane procedury stanowiły podstawę badań nad domieszkowaniem z użyciem innych domieszek akceptorowych, a w szczególności Sb i As [MII-1÷3].

Cienkie warstwy Zn₃N₂ osadzaliśmy z targetu Zn na drodze reaktywnego rozpylania katodowego w plazmie N₂-Ar, a warstwy Zn-Sb I Zn-As z targetów Zn₄Sb₃ i Zn₃As₂. W oparciu o analizę zależności między parametrami procesu wytwarzania a strukturą i właściwościami zoptymalizowaliśmy jakość krystaliczną i właściwości elektro-optyczne warstw ZnO typu p.

Struktura krystaliczna Zn₃N₂ zmienia się wraz ze zmianą zawartości azotu w atmosferze procesu osadzania i jest polikrystaliczna dla ~25% N₂, silnie uporządkowana o orientacji (001) dla 50-70% N₂ i amorficzna dla N₂≥80%. Wygrzewanie Zn₃N₂ w przepływie O₂ w temperaturze 600^oC pozwala na uzyskanie optymalnej szybkości utleniania. W wyższych temperaturach obserwowano oddziaływanie z podłożem (GaN, Al₂O₃, SiO₂) [MII-1].

Najlepsze wyniki z punktu widzenia końcowej mikrostruktury warstw ZnO dało użycie Zn₃N₂ o strukturze amorficznej. Warstwy ZnO wytworzone na podłożach kwarcowych i szafirze były polikrystaliczne. W przypadku podłoży GaN i szafiru pokrytego wstępnie cienką warstwą niedomieszkowanego ZnO otrzymywano silnie uporządkowane ZnO odtwarzającej orientację podłoża. Chropowatość ZnO wynosiła rms~61 nm. Dalszą poprawę morfologii powierzchni dało użycie cienkiej przykrywki ZnO osadzanej in-situ na powierzchni Zn₃N₂. Rys.18 ilustruje najważniejsze etapy optymalizacji strukturalnej ZnO.





Rys.18. Dyfraktogramy rentgenowskie warstwy Zn₃N₂ osadzonej przy 90% N₂, a) po osadzeniu, b) utleniony Zn₃N₂ na podłożu Al₂O₃, c) utleniony Zn₃N₂ na podłożu Al₂O₃ pokrytym warstwą ZnO, oraz obrazy AFM morfologii powierzchni d) warstwa o strukturze krystalicznej 'c' oraz e) warstwa utleniona Zn₃N₂ z przykrywką ZnO.

Specjalną uwagę poświęciliśmy zanieczyszczeniom wodorem ZnO. Wprowadzenie specjalnej procedury wstępnego rozpylania katodowego oraz trawienia *in-situ* podłoża jonami Ar pozwoliło na obniżenie koncentracji wodoru w ZnO do ~3-4x10¹⁹ at.cm⁻³ (rys.19c).

Właściwości elektryczne warstw ZnO korelują się dobrze z koncentracją azotu i wodoru w warstwach ZnO. Wartość progowa koncentracji wodoru, powyżej której nie można uzyskać przewodnictwa typu p wynosi ~2x10²⁰ at.cm⁻³. Przy koncentracji wodoru~1x10²⁰ at.cm⁻³, uzyskano koncentrację dziur ~8x10¹³ cm⁻³ i ruchliwość 111 cm²V⁻¹s⁻¹.Po dziesięciokrotnym obniżeniu poziomu zanieczyszczeń H, koncentracja dziur wzrosła do 2 ÷ 6x10¹⁷ cm⁻³ przy ruchliwości 18 – 7 cm²V⁻¹s⁻¹.



Rys. 19 Profile SIMS warstw Zn₃N₂ a) po osadzeniu, b) i c) warstwy utlenione: koncentracja azotu i wodoru w próbkach wykonanych wg. standardowej (b) i ulepszonej metody przygotowania powierzchni (c).

Wyżej opisaną metodę, z użyciem warstw Zn-As and Zn-Sb zastosowano do wytworzenia ZnO:As i ZnO:Sb. Profile głębokościowe SIMS świadczące o koncentracji domieszek akceptorowych wprowadzonych do ZnO, opracowaną przez nas metodą, przedstawiono na rys. 20. Wprawdzie wszystkie użyte przez nas materiały Zn-V zostały przetransformowane na ZnO w czasie wygrzewania w O₂ w temperaturze 600°C, dodatkowe wygrzewanie w 700-800°C w O₂ lub N₂ było konieczne do aktywacji domieszki akceptorowej. Właściwości elektryczne typowych warstw ZnO domieszkowanych As i Sb przedstawiono w Tabeli 2.



Rys.. 20. Profile SIMS utlenionych warstw Zn-V: a) Zn-As, b) Zn-Sb.

Tabela 2.	Właściwości warstw	ZnO otrzymanych w	v wyniku utleniania	termicznego	cienkich	warstw
	związków Zn-N, Zn	-Sb i Zn-Ås.		-		

podloże/mat.	Koncentracja domieszki		ρ	koncentracja	µ [cm²/Vs]
źródłowy	at./cm ³	typ	$[\Omega cm]$	[em-3]	
Al ₂ O ₃ /Zn-N	~5×10 ²⁰	р	1.18	6.6×10 ¹⁷	7.9
Al ₂ O ₃ /Zn-Sb	~1×10 ²⁰	р	55	1.6×10 ¹⁷	0.9
Al ₂ O ₃ /Zn-As	~1×10 ¹⁹	р	4.8×10 ³	1.7×10 ¹⁴	7.7

Biorąc pod uwagę koncentrację domieszek określoną z pomiarów SIMS i koncentrację dziur obliczoną z pomiarów efektu Halla, przy niskim poziomie zanieczyszczeń wodorem, oszacowaliśmy, że energia jonizacji azotu wynosi ~170 meV, a energia aktywacji antymonu - ~160 meV.

Wykazaliśmy, że metoda utleniania termicznego związku cynku zawierającego dużą koncentrację domieszki akceptorowej grupy V, osadzonego metodą reaktywnego magnetronowego rozpylania katodowego, pozwala wytwarzać cienkie warstwy ZnO domieszkowane akceptorem na poziomie 1÷5x10²⁰ at./cm³. Ponadto dowiedliśmy, że zanieczyszczenie wodorem materiału źródłowego stanowi zasadniczą przeszkodę w osiągnięciu efektywnego przewodnictwa dziurowego w ZnO. Dzięki obniżeniu koncentracji wodoru poniżej 5x10¹⁹ at./cm³ otrzymaliśmy materiał typu p o koncentracji dziur ~5x10¹⁷ cm⁻³ i ruchliwości ~7 cm²/Vs.

Domieszkowanie na typ p metodą utleniania ZnTe (MII-7, 8)

W celu wyeliminowania obecności wodoru w materiale źródłowym, przeprowadzono badania nad wytwarzaniem ZnO typu p z użyciem cienkich warstw ZnTe:N wyhodowanych na podłożu ZnTe lub GaAs metodą MBE (IF PAN) w wysokiej próżni. Proces utleniania ZnTe

jest samoograniczający, co oznacza że przedłużone wygrzewanie nie prowadzi do uzyskania grubszych warstw tlenkowych. Warstwy ZnO wykazują stabilne przewodnictwo typu p z koncentracją dziur ~6x10¹⁷ cm⁻³ na podłożu ZnTe i przewyższającą 10¹⁹ cm⁻³ w przypadku podłoża GaAs. Wysoka koncentracja dziur, obserwowana na podłożach GaAs jest najprawdopodobniej związana z wydyfundowywaniem As z podłoża do ZnO w czasie utleniania, rys. 21. Zachowanie akceptora As jest spójne z modelem przewidującym powstanie kompleksów As_{Zn}-2V_{Zn}³⁴. Nie zaobserwowaliśmy dyfuzji Zn do GaAs, czego świadectwem jest fakt, że podłoża pozostały półizolacyjne po strawieniu warstwy ZnO.



Rys.21. Profile głębokościowe SIMS utlenionej struktury ZnTe:N/ZnTe/GaAs.

Właściwości elektryczne warstw ZnO zestawiono w Tabeli 3. Anomalnie wysoką wartość ruchliwości w warstwach utlenionego ZnTe:N na podłożu ZnTe należy prawdopodobnie przypisać obecności wytrąceń metalicznego Te. Tak znaczący wzrost ruchliwości obserwowano wcześniej w warstwach półprzewodnikowych zawierających precypitacje metaliczne. Dodatkowe domieszkowanie Mn warstw ZnTe powodowało obniżenie koncentracji dziur w ZnO typu p.

Tabela 3.	Właściwości	reprezentatywnych	warstw	ZnO	wytworzonych	na	drodze	utleniania	warstw
	ZnTe wyhod	owanych metodą MI	BE na po	odłoża	ach ZnTe i ĠaA	۱S.			

Materiał źródłowy	d _{znO} [µm]	domieszki	typ	ρ [Ωcm]	koncentracja [cm ⁻³]	μ [cm²/Vs]
ZnTe/ZnTe:N	2	Ν	р	0.10	6.6x10 ¹⁷	95
GaAs/ZnTe(5 μm)/ ZnTe:N(0.5 μm)	1	N, As	р	0.15	1.6x10 ¹⁹	2.5
GaAs/ZnTe(3.5 µm)	1	As	р	0.09	2.9x10 ¹⁹	2.4
GaAs/ZnTe/ Zn _{.98} Mn _{.02} Te:N (0.7 μm)	1.8	N, As, Mn	р	7.10	9.7x10 ¹⁶	9.1

Właściwości optyczne cienkich warstw ZnO typu p (HII-3, 5, 6, 8)

Badania fotoluminescencji (PL) wykazały, że warstwy ZnO domieszkowane różnymi akceptorami znacząco się różnią. Widma PL dla ZnO:N, ZnO:Sb i ZnO:As pozwalają wyróżnić przejścia związane z akceptorami takie jak ekscyton związany na neutralnym akceptorze *A*°*X*, elektrony swobodne - akceptor *FA* i przejścia donor-akceptor *DAP* związane z azotem, najpewniej N₀ ³⁶, jak również z antymonem i arsenem, zapewne tworzące kompleksy Sb_{Zn}-2V_{Zn} and As_{Zn}-2V_{Zn} ³⁴.W Tabeli 4 przedstawiono wartości energii aktywacji akceptorów obliczone w oparciu o badania PL.

	termiczna energia	optyczna energia akt	E _A (meV)	
domieszka	aktywacji	Reguła Haynes'a	DAP or FA	teoria
	(meV)	E _b /E _A ~0.08	peak position	
azot	170	125-262	165	310 ³⁶
antymon	150	150-200	140	160 ³⁴
arsen			190-220	150 ³⁴

Tabela 4. Termiczne i optyczne energie aktywacji akceptorów N, Sb i As w ZnO.

Bogate widma PL są także dodatkowym świadectwem dobrej jakości krystalicznej warstw ZnO. Warstwy ZnO typu p domieszkowane akceptorami grupy V charakteryzują się transmisją ~*5% w zakresie widzialnym, jak to przedstawiono na rys.22. Optyczna przerwa zabroniona wynosi \leq 3.20 eV.



Rys. 22. Widma transmisji warstw ZnO otrzymanych w wyniku utleniania : a) ZnO:N, b) ZnO:Sb.

Złącza p-n na bazie ZnO (HII-7)

W celu zweryfikowania własności warstw ZnO o przewodnictwie dziurowym i elektronowym, wykonano struktury złączowe p-n i p-i-n. Na rys. 33 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski złącza p-n. Warstwy ZnO typu n, nanoszone metodą rozpylania katodowego na ZnO typu p, charakteryzują się strukturą podobną do warstw ZnO typu p, z wyraźnie zaznaczoną teksturą (001). Rys. 24 przedstawia szczegóły mikrostruktury złącza p-n ZnO: topografię powierzchni i obraz SEM przekroju poprzecznego warstw p i n ZnO. Widać, że warstwa ZnO typu p ma strukturę kolumnową oraz że warstwa typu n odwzorowuje tę strukturę.

Obróbka technologiczna złącz p-n polegała na uformowaniu struktur mesa i wykonaniu kontaktów omowych do obszarów p i n ZnO. Metalizację kontaktową stanowiła dwuwarstwa Cr(10nm)/Au(100nm).

Złącza p-n z silnie domieszkowanymi warstwami ZnO:As charakteryzowały się własnościami tunelowymi. Do wytworzenia złącz prostujących p-n użyto mniej przewodzących warstw ZnO:Mn:As typu p. Warstwy ZnO:As o koncentracji dziur na poziomie 10¹⁹cm⁻³ zostały wykorzystane w złączach prostujących p-i-n, co przedstawiono na rys. 25.



Rys.23. Dyfraktogram rentgenowski struktury p-n na bazie ZnO.



Rys. 24. Mikrostruktura złącza p-n na bazie ZnO: a) Obraz AFM powierzchni, b Obraz SEM przekroju poprzecznego p-ZnO, c) Obraz SEM przekroju poprzecznego n-ZnO.



Rys. 25. Charakterystyki I-V złącz prostujących p-n i p-i-n na bazie ZnO.

Przedstawione charakterystyki I-V złącz prostujących potwierdzają, że wytworzony w procesie utleniania termicznego tlenek cynku typu p ma właściwości strukturalne i transportowe właściwe do wytworzenia homozłącz p-n oraz p-i-n z tlenku cynku.

Domieszkowanie na typ p akceptorami grupy IB (HII-9)

Domieszkowanie ZnO na typ p pierwiastkami grupy IB (Ag, Cu, Au) to kolejny etap badań ukierunkowanych na opracowanie technologii wytwarzania stabilnego ZnO typu p o kontrolowanej koncentracji i ruchliwości nośników ładunku. Proces wytwarzania warstw ZnO:Ag składał się z dwóch etapów. Wpierw na podłożu Al₂O₃ osadzano wielowarstwę ZnO/Ag, a następnie przeprowadzano wygrzewanie mające na celu równomiernie rozdyfundowanie Ag w ZnO. Grubość warstw Ag dobierano tak by uzyskać kilkuprocentową (% at.) zawartość Ag w ZnO. Analogiczną procedurę zastosowano do wytworzenia ZnO domieszkowanego Cu i Au.

Warstwy ZnO były polikrystaliczne. Rys.26 przedstawia profile składu SIMS i dyfraktogram rentgenowski warstwy ZnO:Ag. Zawartość wodoru w warstwach była znacznie niższa niż domieszki Ag. Podobne wyniki otrzymano dla próbek ZnO domieszkowanych Cu i Au.



Rys.26. Warstwa ZnO:Ag na podłożu Al₂O₃: a) profile składu SIMS i b) dyfraktogram rentgenowski.

W Tabeli 4 zestawiono właściwości elektryczne warstw ZnO domieszkowanych Ag, Cu i Au. Badania właściwości transportowych warstw ZnO:Ag wykazaly, że po wygrzewaniu w temperaturze 400-500°C w przepływie N₂ warstwy wykazują przewodnictwo dziurowe z koncentracją 10¹⁵÷10¹⁹ cm²/Vs. Warstwy ZnO:Cu: były wysokooporowe, natomiast warstwy domieszkowane Au wykazywały przewodnictwo typu n..

Tabela 4. Właściwości warstw ZnO domieszkowanych akceptorami grupy IB: Ag, Cu and Au.

próbka	T, atmosfera	domieszka at.%	typ	ρ [Ωcm]	koncentracja [cm ⁻³]	μ [cm²/Vs]
ZnO:Ag	400 - 550°C (N ₂ , O ₂)	0.5	р	64.5	1.1*10 ¹⁵	88.1
ZnO:Ag	400 - 550°C (N ₂ , O ₂)	1.0	р	0,48	6.5*10 ¹⁸	2.0
ZnO:Ag	>600°C (N ₂ , O ₂)	0.5 - 3.0	SI			
ZnO:Cu	400 - 850°C (N ₂ , O ₂)	0.5 - 3.0	SI			
ZnO:Au	400 - 850°C (N ₂ , O ₂)	0.5 - 3.0	n	7.5*10 ⁻⁴	2.5*10 ²¹	3.35

Energia aktywacji akceptora Ag w ZnO zależy od poziomu domieszkowania i wynosi ~140 meV dla N_{Ag}~5x10²⁰cm⁻³. Wartość ta znacznie niższa niż prezentowane wcześniej obliczenia teoretyczne ³⁷, jest zgodna z naszymi obliczeniami z pierwszych zasad³⁸. Transmisja optyczna warstw ZnO:Ag o grubości 500nm przekracza 70%, a optyczna przerwa energetyczna wynosi 3.25eV.

Uwagę zwraca bardzo wysoka efektywność domieszkowania ZnO Ag z koncentracją dziur rzędu 10¹⁸ cm⁻³, co oznacza że srebro stanowi poważną alternatywę dla akceptorów grupy V.

Podsumowując badania nad domieszkowaniem ZnO, należy podkreślić że opracowana przez nas metodyka domieszkowania, pomimo swoich wewnętrznych ograniczeń, umożliwiła przetestowanie efektywności większości potencjalnych domieszek akceptorowych tj. domieszek grupy V: azotu, antymonu i arsenu oraz domieszek grupy IB: srebra, złota i miedzi, nie wymagając przy tym dużych nakładów finansowych. Dobra jakość wytwarzanych warstw oraz staranny dobór komplementarnych metod charakteryzacji pozwoliły na przeprowadzenie pionierskich eksperymentów istotnych z punktu widzenia możliwości domieszek oceny właściwości strukturalnych, transportowych i optycznych warstw ZnO, wyznaczono energie aktywacji termicznej i optycznej. Szczególną uwagę poświęcono zanieczyszczeniom wodorem i sposobom ich ograniczenia. W kolejnym etapie badań zademonstrowano homozłącza p-n i p-i-n z ZnO.

Ponadto, otrzymane wyniki eksperymentalne zainspirowały prace teoretyczne poświęcone domieszkowaniu ZnO akceptorem Ag³⁸ jak również obliczenia z pierwszych zasad dot, domieszkowania ZnO dwoma akceptorami Ag i N³⁹.

Tlenki amorficzne na bazie ZnO typu p (HII-10)

Osobliwymi, ale i obiecującymi w kontekście badań nad tlenkami półprzewodnikowymi o przewodnictwie dziurowym są tlenki o strukturze spineli, a zwłaszcza tlenki na bazie ZnO. Spinele ZnM₂O₄ gdzie M=Co, Rh, Ir są półprzewodnikami typu p o szerokościach przerwy wzbronionej od ~2.0 eV ^{40,41} do ~3.0 eV ⁴². Krystalizacja materiałów objętościowych o strukturze spineli wymaga stosowania wysokich temperatur (1000-1300^oC). Jednakże, w literaturze przedmiotu pojawiły się doniesienia o cienkich warstwach o podobnym składzie ale strukturze polikrystalicznej lub amorficznej, osadzonych metodą PLD lub rozpylania katodowego ^{41,42}. Zasadniczym problemem, który nie znalazł do tej pory rozwiązania jest bardzo wysokie przewodnictwo dziurowe tych materiałów, co uniemożliwia zastosowanie ich w przyrządach półprzewodnikowych.

Koncentrując badania na spinelu ZnIr₂O₄, o nominalnie największej szerokości przerwy wzbronionej, a w szczególności nad sposobami ograniczenia przewodnictwa w cienkich warstwach Zn-Ir-O, zaproponowaliśmy wzbogacenie składu tego materiału o tlenek krzemu SiO_x. Inspiracją było uderzające podobieństwo mikrostruktury i właściwości cienkich warstw Rh (Ir)-Zn-O ^{41, 42} oraz warstw przewodzących tlenków i azotków typu TM-Si-O(N), gdzie TM jest metalem przejściowym jak Ru i Ir (Ti, W, Zr). TM-Si-O(N) ^{43,44} stanowią specjalną klasę materiałów o szerokiej gamie właściwości strukturalnych i elektrycznych od polikrystalicznych o wysokim przewodnictwie elektronowym jak IrO czy TiN do amorficznych i izolacyjnych jak SiO_x czy SiN_x ⁴⁵. Przy czym wprowadzenie do przewodzącego tlenku bądź azotku metalu przejściowego pewnej ilości tlenku lub azotku krzemu zmniejsza przewodnictwo elektryczne i powoduje zmianę mikrostruktury z polikrystalicznej na amorficzną.

W badaniach nad możliwością wytworzenia warstw Zn-Ir-Si-O o przewodnictwie dziurowym zastosowaliśmy podejście kombinatoryczne z użyciem reaktywnego rozpylania katodowego w atmosferze Ar-O₂, specjalnie przygotowanych w naszym laboratorium targetów Ir-Zn-Si o zmiennej proporcji Ir/Zn w zakresie od 1 do 3, oraz o zawartości Si od 0 do 20% at.

Właściwości elektryczne reprezentatywnych próbek przedstawiono w Tabeli 5. Najlepsze wyniki uzyskaliśmy dla cienkich warstw o składzie $Zn_3Ir_8Si_{33}O_5$ charakteryzujących się przewodnictwem typu p z koncentracją dziur p = $5x10^{18}$ cm⁻³ i ruchliwością µ = 2 cm²/Vs oraz rezystywnością ρ = 0,6 Ωcm. Warstwy Zn-Ir-Si-O są rentgenowsko amorficzne, a ich transmisja optyczna rośnie ze wzrostem zawartości Si, rys. 27. Wartość przerwy optycznej dla warstw o składzie Zn₃Ir₈Si₃₃O₅ wynosi Eg=3.17eV.

Próbka	Zn	Ir	Si	0	ρ (Ωcm)	Typ i koncentracja (cm ⁻³)
ZnIrO	9	27	0	64	6.5x10⁻⁴	p/n
ZnIrSiO	7	21	9	63	1.5x10 ⁻³	p/n
ZnIrSiO	5	16	13	66	5.7x10 ⁻²	p/n
ZnIrSiO	3	8	33	56	5.8x10 ⁻¹	p = 5.4x10 ¹⁸

Tabela 5. Własności reprezentatywnych warstw Zn-Ir-Si-O.



Rys.27. Transmisja optyczna Zn-Ir-Si-O o grubości 500 nm w zależności od zawartości Si.

Na rys. 28a i b pokazano obraz HREM warstwy ZnIrSiO z widocznymi nanokrystalitami o rozmiarach 1-3 nm rozproszonymi w amorficznej matrycy i analogiczny obraz materiału nie zawierającego Si - ZnIrO, w którym podobne nanokrystality przylegają do siebie. Całości dopełnia obraz materiału nie zawierającego cynku - IrSiO, rys. 28c.





Rys.28. Wysokorozdzielcze obrazy HRTEM warstw Zn-Ir-Si-O: a) Zn₃Ir₈Si₃₃O₅₆, b) ZnIr_{1.7}O₄, c) Ir₁₆Si₁₉O₆₅.

Wyniki przeprowadzonych badań pokazują, że uzupełnienie składu tlenków Zn-Ir-O o krzem pozwala uzyskać kontrolę nad właściwościami transportowymi tlenków, z koncentracją dziur na poziomie 10¹⁸ cm⁻³ i ruchliwością kilka cm²/Vs, przy jednoczesnej poprawie ich transmisji optycznej do ponad 80%. Analiza nanostruktury materiałów pozwoliła odnotować znaczące różnice między budową Zn-Ir-O i Zn-Ir-Si-O i bardzo istotnie przyczyniła się do wyjaśnienia roli krzemu w modyfikacji struktury i przewodnictwa tych materiałów.

Spodziewamy się, rezultaty badań stanowić będą istotny krok w kierunku zrozumienia i wykorzystania właściwości tlenków amorficznych o składzie spineli i przewodnictwie typu p, przybliżając perspektywy ich zastosowania w przyrządach przeznaczonych dla przezroczystej elektroniki.

HIII Heterozłacza GaN/ZnO

Podobieństwo GaN i ZnO pod względem szerokości przerwy wzbronionej, struktury krystalicznej, właściwości optycznych i stabilności termicznej sprawia, że materiały te są naturalnymi kandydatami do formowania heterozłączy. Przy ograniczonej ilości danych eksperymentalnych uwagę zwraca fakt, iż zarówno obliczenia z pierwszych zasad jak i pomiary nieciągłości pasm energetycznych w złączach epitaksjalna warstwa ZnO na podłożu GaN wskazują na wpływ wyjściowej struktury powierzchni GaN na charakterystyki heterozłaczy ZnO-GaN.

Publikacje HIII-1÷3 przedstawiają strategie i podsumowują najważniejsze wyniki dotyczące wykonanych przez nas struktur hybrydowych GaN/ZnO o właściwościach tunelowych bądź pasywacyjnych.

Inżynieria międzypowierzchni ZnO/GaN dla przezroczystych kontaktów omowych do GaN (HIII-1,2)

W poszukiwaniu przezroczystych kontaktów do GaN typu p przeprowadziliśmy badania wykonalności tunelowego złącza n+-ZnO/p-GaN spełniającego wymagania kontaktu

omowego. Zastosowanie kontaktu tunelowego zostało wcześniej zademonstrowane w laserach na bazie GaAs ⁴⁶.

Porównaliśmy dwa sposoby wytwarzania przewodzących warstw ZnO: rozpylanie katodowe i utlenianie termiczne warstw Zn naparowanych próżniowo. W drugim przypadku, by zapewnić jednolitą kondensację Zn na niemetalicznym podłożu, powierzchnię GaN pokrywano wstępnie warstwą zarodkującą Au. Utlenianie Zn w przepływie O₂ wykonywano w temperaturze ≤320^oC by uniknąć sublimacji Zn. Badaliśmy modyfikację powierzchni p-GaN w kolejnych fazach osadzania ZnO (XPS) oraz mikrostrukturę międzypowierzchni ZnO/GaN (TEM).

Obydwie metody pozwoliły na wytworzenie ZnO o przewodnictwie elektronowym ~ $10^{-2}-10^{-3}\,\Omega$ cm i transmisji ~70% w zakresie długości fal promieniowania widzialnego. Jednakże, warstwy ZnO z rozpylania katodowego tworzyły kontakty prostujące, zaś utlenione Zn – kontakty omowe, rys.29.



Rys. 29. Charakterystyki I-V kontaktów n-ZnO/p-GaN wytworzonych przez rozpylanie katodowe ZnO i utlenianie Zn.

Międzypowierzchnia kontaktu ZnO na GaN wytworzonego metodą rozpylania katodowego jest idealnie gładka, jednorodna i skokowa, rys.30. Obraz dyfrakcji elektronowej odpowiada odległościom międzypłaszczyznowym w ZnO o strukturze heksagonalnej.



Rys. 30. a) Obraz XTEM kontaktu n-ZnO/p-GaN osadzonego metodą rozpylania katodowego, b) dyfraktogram elektronowy warstwy ZnO na powierzchni GaN.

Zupełnie odmienną mikrostrukturę prezentuje kontakt GaN/utleniony Zn, rys.31. Warstwa ZnO jest nieciągła z wytrąceniami zrekrystalizowanego Au pochodącego z warstwy zarodkującej. W żadnym z kontaktów nie stwierdzono śladów oddziaływania między ZnO a GaN.



Rys. 31. Obrazy XTEM utlenionej warstwy Zn na podłożu GaN: a) międzypowierzchnia kontaktu, b) obraz HREM warstwy zarodkującej Au, c) obraz HREM warstwy ZnO.

Na rys.32 zestawiono wyniki badań XPS przeprowadzonych po kolejnych etapach wytwarzania kontaktów ZnO. Zaobserwowano, że::

- każdy z procesów składających się na wytwarzanie warstwy utlenionego Zn ma wkład w modyfikację powierzchni p-GaN, a ich superpozycja powoduje zagięcie pasm na powierzchni p-GaN ku dołowi o ~1.2 eV.
- osadzenie na powierzchni p-GaN warstwy ZnO metodą rozpylania katodowego powoduje wzrost zakrzywienia pasm na powierzchni p-GaN o ~0.5 eV.



Rys. 32. Widma XPS po kolejnych etapach wytwarzania kontaktów ZnO.

Najbardziej znaczącym wynikiem badań nad kontaktami na bazie ZnO do p-GaN jest uzyskanie przezroczystego kontaktu o właściwościach omowych i wyjaśnienie mechanizmu jego tworzenia, włącznie ze szczególną rolą warstwy zarodkującej Au. Wiadomo, że Au nie tworzy kontaktu omowego do p-GaN. Do wytworzenia takiego kontaktu niezbędna jest przewodząca warstwa n⁺-ZnO ⁴⁷. W rezultacie powstaje złącze tunelowe n⁺-ZnO/p-GaN.

Pokazano, że ZnO osadzane metodą rozpylania katodowego powoduje znacznie mniejsze zagięcie pasm na powierzchni półprzewodnika, co prawdopodobnie tłumaczy niepowodzenia w wytworzeniu kontaktów omowych z użyciem przewodzących przezroczystych tlenków takich jak ITO czy ZnO, osadzanych z reguły metodą rozpylania katodowego.

Zastosowanie ZnO do pasywacji struktur przyrządów na bazie GaN (HIII-3)

Inną możliwością wykorzystania podobieństw GaN i ZnO, którą badaliśmy to zastosowanie półizolacyjnego ZnO do pasywacji powierzchni struktur tranzystorów HEMT AlGaN/GaN.

Metoda wytwarzania ZnO o bardzo wysokiej rezystywności, to kolejny efekt naszych badań nad kontrolowaną modyfikacją właściwości transportowych ZnO. Cienkie warstwy tego ZnO:Sb wytwarzane są metodą rozpylania katodowego na niegrzane podłoże i są odporne termicznie do temperatury > 700°C. Dla zabezpieczenia przed wilgocią, powierzchnię ZnO hermetyzowano cienką warstwą Si₃N₄.

Rys. 33. przedstawia wyniki badań napięcia przebicia warstw ZnO oraz dla porównania dane literaturowe dot. warstw ZnO wykorzystywanych do wytwarzania warystorów ⁴⁸. Należy zaznaczyć, że warstwy ZnO:Sb charakteryzują się nieporównanie większymi napięciami przebicia, ~7x10³V/mm, przy czym ich grubość jest nieporównanie mniejsza.



Rys. 33. a) Wyniki badań napięcia przebicia 100 nm warstw półizolacyjnego ZnO, b) Napięcie przebicia w funkcji grubości warstw ZnO dla 3 rodzajów ZnO przeznaczonego do wytwarzania warystorów: 1. warstwy o dużym napięciu przebicia, 2 warstwy o średnim napięciu przebicia, 3. warstwy o małym napięciu przebicia ⁴⁸.

W tabeli 6 przedstawiono efektywność różnych warstw pasywacyjnych dla struktur HEMT AlGaN/GaN z punktu widzenia właściwości 2DEG. Obecność amorficznego Si₃N₄ i krystaliczny, dopasowany sieciowo ZnO poprawia gęstość 2DEG, natomiast polikrystaliczny HfO₂ obniża ją. Największy wpływ na poprawę parametrów ma pokrycie warstwą ZnO:Sb.

material	n _s [cm ⁻²]
as grown	1.0x10 ¹³
poly-HfO ₂	0.8x10 ¹³
a-Si₃N₄	1.8x10 ¹³
ZnO/Si₃N₄	2.6x10 ¹³
ZnO:Sb/Si ₃ N ₄	1.0x10 ¹⁴

Tabela 6. Gęstość 2DEG w pasywowanych strukturach HEMT AlGaN/GaN.

W tabeli 7 zestawiono wartości naprężeń w warstwach pasywujących. Gęstość 2DEG wyznaczono z pomiarów efektu Halla. Biorąc pod uwagę własności higroskopijne ZnO, warstwy dodatkowo hermetyzowano cienką warstwą Si₃N₄.

Tabela 7. Naprężenia w warstwach pasywujących osadzonych na powierzchni struktur HEMT AlGaN/GaN.

material	thickness [nm]	Stress [GPa]		
poly-HfO ₂	205	-2.3		
a-Si₃N₄	100	- 0.90		
ZnO	100	- 0.57		
ZnO:Sb	130	- 0.25		
ZnO:Sb/Si₃N₄	130/100	- 0.48		

Dobre właściwości pasywacyjne warstw ZnO zostały potwierdzone w pomiarach charakterystyk struktur przyrządowych. W szczególności pasywacja ZnO pozwala obniżyć prądy upływu bramki i zwiększyć prądy drenu I_D przy małych napięciach V_D , jak to przedstawia rys.34.



Rys.34. Wpływ pasywacji ZnO:Sb/Si₃N₄ na charakterystyki a) I-V bariery Schottky'ego, b) charakterystyki wyjściowe DC struktury HEMT z bramką o długości 2 μm.

Otrzymane wyniki w pełni potwierdzają tezę wyjściową naszych badań, iż warstwa ZnO dopasowana sieciowo do GaN powinna wprowadzać minimalne naprężenia w układzie

struktura półprzewodnikowa/pasywacja, a jako warstwa wysokorezystywna skutecznie pasywować powierzchnię struktury HEMT AlGaN/GaN o czym świadczy podwyższona gęstość dwuwymiarowego gazu elektronowego. Zważywszy na higroskopijność powierzchni ZnO, pokrycie Si₃N₄ stanowi zabezpieczenie przed wilgocią.

Podsumowując, do najważniejszych elementów wkładu przedłożonego osiągnięcia w zrozumienie i wykorzystanie oddziaływań pomiędzy domieszkami, zanieczyszczeniami i defektami rodzimymi w przezwyciężaniu barier w domieszkowaniu półprzewodników szerokoprzerwowych należy zaliczyć:

• Zbadanie mechanizmów tworzenia kontaktów omowych do GaN:

- Określenie roli poszczególnych składników półprzewodnika i metalizacji w procesie formowania kontaktu omowego na bazie Ti do GaN typu n i opracowanie stabilnego kontaktu z użyciem bariery dyfuzyjnej,
- Zademonstrowanie procesów dekompozycji i rekrystalizacji na międzypowierzchni metalizacja/GaN

w fazie stałej i opracowanie metody wytwarzania kontaktów omowych do GaN typu p i typu n na drodze reakcji w fazie stałej,

- Zademonstrowanie dopełniającej aktywacji domieszki w przypowierzchniowym obszarze GaN typu p i opracowanie stabilnego kontaktu omowego go GaN typu p,
- Opracowanie metodyki wytwarzania kontaktów omowych do GaN przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach
- Opracowanie metodyki wytwarzania cienkich warstw ZnO typu p:
 - \bullet Określenie efektywności potencjalnych domieszek akceptorowych: grupy V N, Sb, As
 - grupy IB Ag, Cu, Au
 - Zbadanie roli wodoru w procesie wytwarzania ZnO typu p,
 - Wyznaczenie energii aktywacji termicznej i optycznej domieszek akceptorowych,
 - Zademonstrowanie homozłącza p-n z ZnO,
 - Pokazanie, że zastosowane podejście eksperymentalne jest efektywne, pozwalające na stosunkowo proste i szybkie zbadanie skuteczności całej gamy potencjalnych domieszek akceptorowych bez użycia znacznie kosztowniejszych metod epitaksji jak MBE i MOCVD.
- Zainicjowanie badań nad tlenkami amorficznymi typu p na bazie ZnO i zademonstrowanie cienkich warstw ZnIrSiO typu p'
- Opracowanie funkcjonalnych struktur hybrydowych GaN/ZnO:
 - Tunelowego przezroczystego kontaktu omowego do GaN typu p
 - Pasywacji powierzchni struktur HEMT na bazie GaN warstwą wysokooporowego ZnO

Kluczowe pozycje literaturowe z punktu widzenia zakresu tematycznego osiągnięcia

- 1. A.Y.C. Yu, Solid-St. Electron. **13** (1970) 239.
- 2. M. Murakami, Y. Koide, Crit. Rev. Solid-St. Mat. Sci. 23 (1998) 1.
- 3. C. Van de Walle and J. Neugebauer, Appl. Phys. Rev. 95 (2004) 3851.
- 4. W. Gotz, R. S. Kern, C. H. Chen, H. Liu, D. A. Steigerwald, R. M. Fletcher, Mater. Sci. Eng., B **59**, 211 (1999).
- 5. H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 28, L2112 (1989).
- 6. S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 31 (1992) 1258.
- 7. Z. Fan, SN Mohammad, W. Kim, O. Aktas, AE Botchkarev, and H. Morkoç, Appl.Phys.Lett. 68, 1672 (1996).
- 8. B.P. Luther, S.E. Mohney, J.M. Delucca, R.F. Karlicek, Jr., J. Electron. Mater. 27, 1407 (1998).
- 9. Joon-Woo Jeon, Woong-Sun Yum, Tae-Yeon Seong, Sang Youl Lee, and June-O Song, J. Vac. Sci. Technol. B **30**, 020601 (2012).

- E. Kaminska, A. Piotrowska, M. Guziewicz, S. Kasjaniuk, A. Barcz, E. Dynowska, M. D. Bremser, O. H. Nam, R. F. Davis, Proc. Mat. Res. Soc. Symp. 449 (1997) 1055.
- 11. V.S.Fomenko, Emission Properties of Materials, Naukova Dumka, Kiev, 1981.
- 12. W.Dingfen, W.Dening, K.Heime, Solid-State Electronics, 29, 489 (1986).
- 13. T.Sands, E.D.Marshall, L.C.Wang, J.Mater.Res. 3, 914, 1988.
- 14. E. Kaminska, A. Piotrowska, A. Barcz, M. Guziewicz, S. Kasjaniuk, M.D. Bremser, R.F. Davis, E. Dynowska, S. Kwiatkowski, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **482** (1998) 1077.
- E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Jasinski, J. Kozubowski, A. Barcz, K. Golaszewska, D. B. Thomson, R.F. Davis, M.D. Bremser, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 537 (1999) G9.9;
- 16. M.Hansen, K.Anderko, Constitution of Binary Alloys, (McGrow-Hill Book Company, Inc.,London, (1958).
- 17. S. J. Pearton, S. Bendi, K. S. Jones, V. Krishnamoorthy, R. G. Wilson, F. Ren, R. R. Karlicek Jr, R. A. Stall, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1879.
- 18. C. H. Park, S. B. Zhang, S.-H. Wei, Phys. Rev. B 66, 073202 (2002);
- 19. E.-C. Lee and K. J. Chang, Phys. Rev. B 70, 115210 (2004) ;
- 20. A. Janotti and C. G. Van de Walle, J. Cryst. Growth 287, 58 (2006);
- 21. C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85, 1012 (2000);
- 22. C. H. Park, S. B. Zhang, and Su-Huai Wei, Phys. Rev. B 66, 073202 (2002);
- 23. Eun-Cheol Lee and K. J. Chang Phys. Rev. B 70, 115210 (2004);
- 24. M. G. Warde, J. P. Goss, P. R. Briddon, Phys. Rev. B 71, 155205 (2005);
- 25. X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. L. Perkins, D. Young, C. DeHart, M. Young, and T. J. Coutts, J. Vac. Sci. Technol. A **21**,1342 (2003);
- 26. X. Wang, Y M Lu, D Z Shen, Z Z Zhang, B H Li, B Yao, J Y Zhang, D X Zhao, X W Fan, Z K Tang, Semicond. Sci. Technol. 22, 65 (2007);
- 27. D. C. Look, Semicond. Sci. Technol. 20, S55 (2005), J. Electron. Mat. 35, 1299 (2006);
- 28. Y. Yan, S. B. Zhang, S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 86, 5723 (2001);
- 29. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, Nat. Mater. 4, 42 (2005);
- 30. T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 38, L1205 (1999);
- 31. J. Li, S.-H. Wei, S.-S. Li, J.-B. Xia, Phys. Rev. B 74, 081201(R) (2006);
- 32. Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White, Appl. Phys. Lett. 83, 87 (2003).
- 33. F. X. Xiu, Z. Yang, L. J. Mandalapu, D. T. Zhao, and J. L. Liu, Appl. Phys. Lett. 87, 152101 (2005);
- 34. S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S.-H. Wei, and C. H. Park, Phys. Rev. Lett. 92, 1555504 (2004);
- 35. B. S. Li, Y. C. Liu, Z. Zhi, D. Z. Shen, Y. M. Lu, Y. Y. Zhang, X. W. Fan, R. X. Mu, D. O. Henderson, J. Mater. Res. 18, 8 (2003);
- 36. J. Li, S. H. Wei, S. S. Li, J. B. Xia, Phys. Rev. B 74, 081201 (2006);
- 37. Y. Yan, M.M. Al-Jassim, S-H Wei, Appl. Phys. Lett. 89, 181912 (2006);
- O. Volnianska, P. Boguslawski, J. Kaczkowski, P. Jakubas, A. Jezierski, E. Kaminska, Phys. Rev. B 80, 245212 (2009);
- 39. O. Volnianska, P. Boguslawski, E. Kaminska, Phys. Rev. B 85, 165212 (2012);
- 40. H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, K. Ueda, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 80, 1207 (2002);
- 41. S. Narushima, H. Mizoguchi, H. Ohta, M. Hirano, K. Shimizu, K. Ueda, T. Kamiya, and H. Hosono, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 747, (2003);
- 42. M. Dekkers, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, Appl. Phys. Lett. 90, 021903 (2007);
- 43. S. M. Gasser, E. Kolawa, and M.-A. Nicolet, J. Appl. Phys. 86, 1974 (1999);
- 44. U. Gottlieb, O. Laborde, P.H. Giauque, M.-A. Nicolet, R. Madar, Microelectronic Eng. **60**, 107 (2002);
- 45. M.-A. Nicolet, Vacuum 59, 716 (2000);
- 46. J.J. Wierer, P.W. Evans, N. Holonyak, D.A. Kellogg, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 3468.
- 47. A. Klein, Appl. Phys. Lett. 77, 2009 (2000);
- 48. J. Li, B. Li, D. Zhai, S. Li and M A Alim, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 4969 (2006);

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych*

Moją aktywność po doktoracie, w innych tematykach niż ta przedstawiona w punkcie 4, można podzielić na kilka zagadnień:

1) strukturyzacja związków półprzewodnikowych III-V, II-VI i IV-IV i tworzenie pełnego cyklu technologicznego wytwarzania przyrządów, 2) czujniki wykorzystujące nanostruktury tlenkowe, 3) przyrządy III-V dla optoelektroniki oraz elektroniki wysokich częstotliwości, dużych mocy i wysokich temperatur, 4) półprzewodniki tlenkowe dla przezroczystej elektroniki.

Ad 1. Prace nad strukturyzacją związków na bazie InP, prowadzone w ramach projektu UE [J4], dotyczyły opracowania technologii i wykonania serii elektronicznych układów generacyjnych o częstotliwości 200 GHz – 1 THz zawierających nieliniowe linie transmisyjne i heterozłączowe diody waraktorowe z materiałów półprzewodnikowych III-V. Ich wynikiem było opracowanie poszczególnych operacji technologicznych, a następnie cyklu wytwarzania i wykonanie struktur diody waraktorowej na bazie InP do zastosowań w układach subTHz.

W wyniku badań nad fotoogniwami na bazie GaSb, w ramach projektu KBN [J13] opracowano metody obróbki chemicznej powierzchni, strukturyzacji oraz technologię kontaktów omowych. Za najistotniejsze publikacje w tej tematyce uważam [A1, A5, A7, A36, E1-2, E20, E26-27].

Prace nad nanostrukturyzacją związków półprzewodnikowych prowadzono również w ramach projektu PBZ KBN [J11]. Realizacja projektu wymagała opracowania metod strukturyzacji półprzewodników III-V, II-VI i IV-VI o wymiarach krytycznych sięgających poniżej 100 nm. Kształtowanie wzorów submikrometrowych w półprzewodnikach wykonywano metodą mix & match litografii optycznej i elektronowej oraz chemicznego trawienia mokrego i reaktywnego trawienia jonowego. W wyniku prowadzonych prac powstało szereg artykułów naukowych poświęconych właściwościom elektronowym struktur o obniżonej wymiarowości: [A2-4, A11, A13-20, A28-29, A34-35, E6].

Badaniom nad strukturyzacją związków na bazie CdTe i nanokompozytów CdTe-PbTe, nadprzewodników na bazie YBaCuO oraz GaN i materiałów pokrewnych, przeznaczonych do wytwarzania odpowiednio planarnych detektorów promieniowania X i gamma, modułów termoelektrycznych, nadprzewodzących ograniczników prądu i fotogeneratorów wodoru poświęcone są prace w ramach projektu strukturalnego [J26], a ich początkowe wyniki zawarte zostały w pracach [A60, E46].

Ad 2. W ramach kierowanych przeze mnie projektów UE [J1, J2], prowadziłam prace nad wytwarzaniem cienkich warstw niedomieszkowanego ZnO o wysokiej perfekcji krystalicznej i optycznej, kontrolowanym domieszkowaniem i inżynierią przerwy wzbronionej w związkach na bazie ZnO i metodami strukturyzacji tych materiałów. Celem praktycznym było wykonanie struktur dyfrakcyjnych dla czujników fotonicznych. Prace nad czujnikami fotonicznymi i elektronicznymi na bazie tlenków do zastosowań w biologii i medycynie były kontynuowane w ramach projektu KBN [J19] i strukturalnego [J24]. Wyniki badań zostały przedstawione w publikacjach [A29, A31, A35, A43-46, A49-50, A52, A55, A57-59, E13, E18-19, E 21, E31, E42, E45].

Ad 3. Prace nad przyrządami optoelektronicznymi na bazie GaN dotyczyły opracowania procesów technologicznych wytwarzania diody elektroluminescencyjnej z wnęką rezonansową, w ramach projektu UE [J3] i poprawy parametrów kontaktów omowych do obszaru p diod laserowych w projekcie UE [J6]. Za najistotniejsze w tym zakresie uważam publikacje:[A9-10, A12, E3-4, E7-10].

*Organizacja odniesień literaturowych:

[A1] do [A60], [E1] do [E49] i [J1] do [J26] - pozycje ujęte w "Wykazie opublikowanych prac naukowych "

Nowy kierunek badawczy, otwierający tematykę przyrządów elektronicznych dużej mocy/w.cz./wysokich temperatur w oparciu o półprzewodniki szerokoprzerwowe i wykorzystujący wiedzę zdobytą w pracach nad kontaktami omowymi do GaN, dotyczył opracowania procesów technologicznych wytwarzania tranzystorów HEMT na bazie GaN. Badania prowadzono we współpracy z IMiO PW w ramach kierowanego przeze mnie projektu badawczego KBN [J12]. Istotne rozszerzenie spektrum badawczego nad tranzystorami polowymi o struktury na bazie GaAs/AlGaAs i InGaAs/InAlAs stanowiły prace nad mechanizmami detekcji promieniowania elektromagnetycznego realizowane po części w projekcie KBN [J15], realizowanym wspólnie z IFD UW.

Następne dwa projekty ściśle powiązane z tematyką tranzystorów HEMT, to finansowane przez UE projekty [J8, J9]. Pierwszy z nich miał za cel zademonstrowanie tranzystorów wysokiej częstotliwości ze struktur AlGaN/GaN wykonanych na innowacyjnych podłożach złożonych Si/polySiC lub SiC/polySiC o potencjalnie podobnych właściwościach co monokrystaliczny SiC, a znacząco tańszych. Do zadań naszego zespołu należała m.in. optymalizacja wybranych elementów technologii tranzystora HEMT: Ideą drugiego projektu było użycie polikrystalicznego diamentu jako podłoża do wzrostu struktur InAlN/GaN z gazem 2D i jako radiatora. Kolejne projekty z tej dziedziny to projekt strukturalny [J23], którego jednym z zadań jest wytworzenie tranzystora HEMT AlGaN/GaN na podłożu Si i projekt PBS [J22], aktualnie realizowany we współpracy z AMMONO, IWC PAN, TopGaN, IF PAN i IRE PW, mający za cel wykonanie tranzystorów mikrofalowych HEMT na monokrystalicznych podłożach GaN. Wyniki przeprowadzonych badań prezentują prace: [A21-24, A26, A38-39, A41-42, A47, A53, E5, E11-12, E14-15, E22, E24, E28-29, E33-34, E47, E49].

Ad 4. Równie ważnym tematem moich zainteresowań są półprzewodniki tlenkowe dla przezroczystej elektroniki. Ponieważ zasadniczy problem stabilnego długoczasowo przewodnictwa dziurowego w ZnO nadal nie został rozwiązany, w poszukiwaniu nowych rozwiązań prowadzę, w ramach projektu strukturalnego [J23], badania nad technologią innych półprzewodników tlenkowych typu p. Równolegle uczestniczę w pracach nad amorficznymi półprzewodnikami tlenkowymi typu n, których celem jest zademonstrowanie przezroczystych tranzystorów cienkowarstwowych na elastycznych podłożach. Wyniki dotychczasowych prac opublikowano w artykułach [A56, E37, E44, E48].

W okresie po doktoracie moja działalność w znaczącej części poświęcona była gruntownej laboratorium technologicznego modernizacii Zakładu Mikro- i Nanotechnologii Szerokoprzerwowych,. Celem Półprzewodników było stworzenie nowoczesnego laboratorium technologii struktur półprzewodnikowych umożliwiającego przeprowadzenie kompletnego cyklu wytwarzania struktur przyrządów. Prace dotyczyły wykonania projektów laboratorium technologii próżniowych, fotolitografii, obróbki chemicznej i procesów termicznych, a także wyboru, zakontraktowania i uruchomienia nowych urządzeń technologicznych i pomiarowych. Znaczący fragment mojej działalności dotyczył rozwoju technik wytwarzania struktur cienkowarstwowych metodami rozpylania katodowego i obróbki termicznej W ramach projektu strukturalnego [J25] w laboratorium uruchomione zostały nowe technologie wytwarzania cienkich warstw dielektrycznych metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej przy wspomaganiu plazma (PECVD), trawienia suchego plazma dużej mocy (ICP) i reaktywnego trawienia jonowego (RIE), litografii laserowej i nanostemplowania.

Jednocześnie, nieprzerwanie sprawuje opiekę naukową nad magistrantami i doktorantami oraz stażystami krajowymi i zagranicznymi, którzy odbywają praktyki długoterminowe i wakacyjne w naszym laboratorium.

Flight

Eliana Kamińska Autoreferat