

Passivointiprosessien vaikutus n-GaAs-metallikontakteihin

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2023
LuK Johanna Laaksonen
Tarkastajat:
FT Pekka Laukkanen
FT Jaakko Mäkelä
FM Mikko Miettinen

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Laaksonen, Johanna Passivointiprosessien vaikutus n-GaAs-metallikontakteihin

Pro Gradu, 90 s., 0 liites.

Fysiikka

Kesäkuu 2023

Toimivat ja kestävät puolijohde-metallikontaktit mahdollistavat energiatehokkaampien puolijohdelaitteiden valmistamisen ja niiden yhdistämisen integroituihin piireihin. Galliumarsenidi (GaAs) on merkittävä puolijohde metallikontaktien tutkimuksen kannalta, koska sillä on useita teknologisesti merkittäviä sovelluskohteita, kuten LEDit (engl. *Light Emitting Diode*) ja laseriodit. Hyvälaatuisten kontaktien valmistusta vaikeuttaa kuitenkin pinnan reaktiivisuus. Tässä työssä pyritään etsimään ratkaisu kyseiseen haasteeseen.

Passivointikäsitteilyllä voidaan tehdä puolijohdepinnasta vähemmän reaktiivinen ja siten parantaa puolijohde-metallirajapintojen ominaisuuksia, ja toisaalta estää virran kulku haitallista reittiä pitkin puolijohdelaitteessa. Merkittävä edistysaskel metallikontaktien tutkimuksessa GaAs:lle olisi Fermi-tason lukkiutumisen aiheuttamien ongelmien ratkaiseminen, koska ilmiö heikentää sekä Schottky-tyyppisten että ohmisten kontaktien ominaisuuksia. Tämän työn tavoitteena on selvittää kaksi asiaa. Ensinnäkin selvitetään, voidaanko n-tyyppisen GaAs:n Fermi-tason lukkiutuminen avata patentoidulla kiteisiin oksideihin perustuvalla passivointikäsitteilyllä. Toiseksi tutkitaan, parantaako avautuminen metallikontaktien ominaisuuksia.

Tutkimuskysymyksiin vastaaminen osoittautui odotettua haastavammaksi, koska GaAs:lle tunnetut ohmisen kontaktin reseptit eivät toimineet työssä käytetyssä kontaktiresistiivisyysmittauksessa. Näytteiden pintaan havaittiin muodostuvan erittäin hyvin johtava kanava, joka estää normaalit virta-jännitemittaukset. Kanavan muodostumisen syy jää epäselväksi, mutta sen arvellaan liittyvän itse puolijohteeseen eikä työssä käytettyihin kontaktimetalleihin tai valmistusmenetelmiin. Havainto on tärkeä, koska mahdollisen johtavan pintakanavan muodostuminen pitää huomioida laiterakenteiden suunnittelussa ja estää, jotta laitteesta saadaan energiatehokas.

Asiasanat: puolijohde-metallikontakti, galliumarsenidi, GaAs, n-GaAs, passivointi, Schottky-kontakti, ohminen, Ni/Au, Ni/Au/Ge/Au

Sisällys

Johdanto	1
Kiitokset	2
1 Puolijohdeet ja niiden rajapinnat	3
1.1 Puolijohdeet	3
1.2 III-V-puolijohdeet	4
1.3 Puolijohde-metallikontaktit	7
1.3.1 Rajapintojen ominaisuudet	7
1.3.2 Puhdistaminen ja passivointi	12
1.3.3 Schottky-kontakti	16
1.3.4 Ohminen kontakti	23
1.3.5 Ni/Ge/Au-kontaktireseptit	25
2 Menetelmät	28
2.1 Ultrasuurtyhjiö	28
2.2 RHEED	30
2.3 Kontaktiresistiivisyyden mittaus	33
3 Laitteistot	38
3.1 Tyhjiölaitteistot	38
3.2 Sputteri	41
3.3 Lämmitysalusta	43
3.4 Litografia	43
3.5 Muut menetelmät	48
4 Tutkimukset	50
4.1 Näytteiden tyhjiöprosessointi	50

4.2	Ni/Au-kontaktien valmistus sputteroisalla	54
4.3	Ni/Au/Ge/Au- ja Ti/Pt/Au-kontaktien valmistus litografiolla	62
4.4	Kontaktien erikoinen IV-käyttäytyminen	76
5	Yhteenveto	86
	Viitteet	88

Johdanto

Hyvin toimiva metallikontakti on kaikkien puolijohdelaitteiden toiminnan edellytys, koska se mahdollistaa laitteen tehokkaan toiminnan ja käytön integroiduissa piireissä. Vaikka pii on maailman käytetyin puolijohde, optoelektroniikkaan ja korkean nopeuden elektroniikkaan soveltuvat paremmin yhdistepuolijohdeet. Galliumarseniidi (GaAs) on eräs merkittävä III-V-puolijohde, mutta sen käyttö ei ole suoraviivaista, koska sen pinta on hyvin reaktiivinen ja natiivioksidi huonolaatuinen. Reaktiot ympäristön alkuaineiden kanssa muodostavat epäjärjestyneen pinnan, jolla on paljon vikatiloja. Jos pinnan vikatilatiheys on suuri, Fermi-taso voi lukkiutua. Tällöin ulkoisella jännitteellä ei voida säädellä Fermi-tason paikkaa puolijohdeenergiakaukossa, mikä estää esimerkiksi MOSFET-transistorin toiminnan. Fermi-tason lukkiutuminen heikentää myös sekä Schottky-tyyppisten että ohmisten kontaktien toimintaa: Schottky-tyyppisen kontaktin potentiaalivallin korkeus ei riipu käytetystä metallista ja ohmisen kontaktin muodostaminen ei välttämättä onnistu ollenkaan, jos potentiaalivallia puolijohdeenergiakaukossa ja metallin välillä ei saada riittävän matalaksi.

Passivointikäsitteillä voidaan tehdä pinnasta vähemmän reaktiivinen sekä parantaa sen sähköisiä ja kemiallisia ominaisuuksia. Myös vikatilatiheyttä voidaan vähentää, jolloin on mahdollista avata Fermi-tason lukkiutuminen. Passivointia sovelletaan sekä laitteissa ilmalle alttiilla pinnoilla että puolijohderakenteen sisälle jäävillä rajapinnoilla, kuten metallikontakteissa. Kontakti voi olla ohminen tai Schottky-tyyppinen. Tässä työssä tutkittiin hallittuun puolijohdeenergiakaukossa tapahtuvaa passivointimenetelmää, jossa pinnalle tehdään sen ominaisuuksia parantava hyvälaatuinen kiteinen oksidi. Passivointi toteutettiin Comptek Solutions Oy:n laitteilla ja menetelmillä. Tämän työn tavoitteena oli tutkia, miten passivointi vaikuttaa ohmisten ja Schottky-tyyppisten puolijohde-metallikontaktien ominaisuuksiin. Toimivan ohmisen kontaktin valmistus on välttämätöntä myös Schottky-kontaktien tutkimukselle, koska sähköiset mittaukset niistä eivät onnistu ilman ohmista takakontaktia.

Tutkituilla Ni/Au- ja Ni/Au/Ge/Au-kontaktirakenteilla ei onnistuttu valmistamaan toimivaa ohmista kontaktia. Havaittiin, että sekä Ni/Au-kontaktien että Ni/Au/Ge/Au-kontaktien väliltä mitattu jännitehäviö oli erittäin pieni verrattuna niihin syötettyyn jännitteeseen. Pinnalle on siis muodostunut erittäin hyvin johtava kanava, joka estää normaalien TLM-mittausten tekemisen. Tämä oli yllättävää, koska Ni/Au/Ge/Au-rakenteella valmistetaan toimivia ohmisia kontakteja rutiininomaisesti sekä tutkimuslaitoksissa että teollisuudessa. Työn päätavoite muuttuikin passivointiprosessien tutkimuksesta kontaktin valmistamisen epäonnistumisen syyn selvittämiseksi. Ilmiön syy jää tutkimuksista huolimatta avoimeksi.

Kiitokset

Haluan kiittää ohjaajiani Pekka Laukkasta, Jaakko Mäkelää ja Mikko Miettistä kannustavasta ja asiantuntevasta ohjauksesta sekä avusta kokeiden suunnittelussa, näytteiden valmistuksessa, mittauksissa ja tulosten analysoinnissa. Kiitos myös Jouko Långille tyhjiöprosessoinnin ja puolijohdepintojen ymmärryksen opettamisesta sekä aktiivisesta osallistumisesta gradutyöni suunnitteluun. Lisäksi kiitos Marjukka Tuomiselle ja Arjun Mandalille tyhjiöprosessoinnin käytännön ja teorian opettamisesta sekä Atif Alille näytteiden etsauksista. Lopuksi haluan kiittää koko Comptek Solutions Oy:n väkeä miellyttävästä työilmapiiristä ja saamastani tuesta.

1 Puolijohdeet ja niiden rajapinnat

1.1 Puolijohdeet

Puolijohdeet ovat materiaaleja, joiden resistiivisyys on huoneenlämmössä $10^{-4} - 10^4 \Omega\text{cm}$. Niissä varauksenkuljettajien tiheys riippuu eksponentiaalisesti lämpötilasta ja siten resistiivisyys muuttuu lämpötilan funktiona [1].

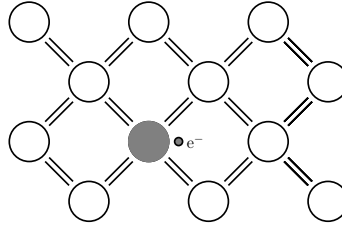
Kiinteät aineet voidaan luokitella myös vyörakenteen perusteella. Metalleilla johtovyö on vajaa, jolloin varauksenkuljettajat pääsevät vapaasti siirtymään tilasta toiseen lämpötilasta riippumatta. Niillä Fermi-taso eli energia, johon asti varauksenkuljettajat miehittävät energiatiloja, sijaitsee siis energiavyön sisällä.

Eristeillä ja puolijohdeilla valenssivyö on 0 K:n lämpötilassa kokonaan täynnä ja johtovyö on kokonaan tyhjä, eli Fermi-taso sijaitsee energia-aukossa. Merkittävin ero eristeen ja puolijohde välillä on energia-aukon suuruus. Jos energia-aukko on tarpeeksi pieni, terminen emissio voi virittää elektroneja johtovyöhön ja materiaali alkaa johtaa sähköä. Tällaiset materiaalit ovat puolijohdeita, ja niissä varauksen kuljettamiseen osallistuvat sekä johtovyöllä olevat elektronit että valenssivyöllä olevat aukot. Fermi-tasolla olevan energiatilan miehitystodennäköisyys on $\frac{1}{2}$. [2]

Puolijohdeet voidaan jakaa alkuaine- ja yhdistepuolijohdeisiin. Alkuainepuolijohdeet koostuvat yhdestä alkuaineesta, esimerkiksi piistä tai germaniumista. Yhdistepuolijohdeet koostuvat kahdesta tai useammasta alkuaineesta, ja ne voivat olla esimerkiksi III-V- tai II-VI-puolijohdeita. [1]

Puolijohdeiden sähkönjohtavuutta muokataan seostamalla [1]. Materiaalista voidaan tehdä joko n- tai p-tyyppinen. N-tyyppisessä puolijohdeessä varauksenkuljettajina ovat elektronit, p-tyyppisessä aukot. Tällöin puolijohdeeseen lisätään tarkoituksella epäpuhtausatomeja eli seostusatomeja, jotka luovuttavat joko elektronin tai aukon [3]. Seostusatomi voi sijoittua joko välisijapaikalle (engl. *interstitial*) tai korvata puolijohdeiden atomia (engl. *substitution*) [1]. Kuvassa 1 on esitetty puolijohdeiden

seostaminen korvausatomeilla (engl. *substitutional impurity*). Seostaminen siirtää Fermi-tasoa kohti johtovyötä n-tyyppisillä ja kohti valenssivyötä p-tyyppisillä puolijohteilla [3, 4]. Piitä seostetaan usein n-tyyppiseksi fosforilla ja p-tyyppiseksi boorilla [5]. Galliumarsenidia (GaAs) seostetaan n-tyyppiseksi piillä ja p-tyyppiseksi sinkillä [4]. Kummatkin alkuaineet asettuvat galliumin paikoille kiteessä.



Kuva 1: Puolijohdeatomen seostaminen n-tyyppiseksi korvausatomeilla. Valkoiset atomit ovat puolijohdeatomeja ja harmaa atomi on korvausatomi, jolla on yksi ulkoelektroni enemmän kuin puolijohdeatomeilla. Kuva mukaillee lähdettä [3].

1.2 III-V-puolijohteet

Pii on käytetyin puolijohdemateriaali ja sillä on lukuisia suotuisia ominaisuuksia, mutta se ei sovellu kaikkiin käyttötarkoituksiin. Piillä on epäsuora energia-aukko, joten se ei tuota valoa tehokkaasti. Lisäksi elektronien mobiliteetti piissä on suhteellisen alhainen. Piistä ei siis voida valmistaa valoa emittoivia laitteita, kuten LEDejä (engl. *Light Emitting Diode*) tai lasereita, eikä korkeataajuuksisia transistoreita [5]. Tällaisissa sovelluskohteissa käytetään III-V-yhdisteitä. Ne koostuvat III-ryhmän ja V-ryhmän alkuaineista. Useimmilla III-V-puolijohteilla on suora energia-aukko ja korkea elektronien mobiliteetti, joten ne soveltuvat erinomaisesti optoelektroniikkaan ja korkeaa taajuutta vaativiin laitteisiin [4, 5]. Merkittävimmät III-V-yhdisteet ovat galliumarsenidi GaAs, indiumfosfidi InP ja galliumnitridi GaN [5]. III-V-yhdistepuolijohdeiden merkittävimpiä laitesovelluksia ovat HEMT-transistorit (engl. *High Electron Mobility Transistor*), LEDit, laseriodit ja infrapunadetektorit [4, 5].

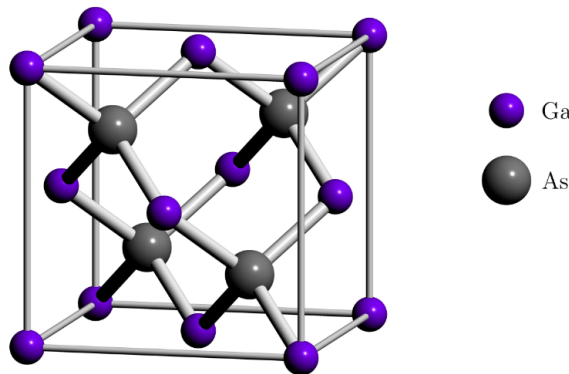
Useasta eri puolijohteesta koostuvia monikerrosrakenteita sovelletaan esimerkiksi kvanttikaivolaserissa ja HEMT-transistoreissa. Monikerrosrakenteessa puolijohdekerrosten välille tulee helposti särmädislokaatioita, jos puolijohdeiden hilavakiot eroavat toisistaan. Kolmesta tai useammasta alkuaineesta koostuvan III-V-yhdisteen energia-aukkoa ja hilavakiota voidaan säätää alkuaineiden pitoisuuksia muuttamalla [4]. Tämä on teknologian kannalta erittäin hyödyllinen ominaisuus ja mahdollistaa hyvälaatuisten monikerrosrakenteiden valmistamisen.

Seostamaton III-V-yhdistepuolijohdekide on yleensä puolieristävä. Tällainen substraatti sopii hyvin laitteiden valmistuksen pohjaksi, koska laitteiden toimintaa heikentävä parasiittinen kapasitanssi laitteen ja substraatin välillä poistuu, kun laite voidaan valmistaa suoraan puolieristävälle substraatille. [4]

Piistä valmistetut MOSFET-transistorit (engl. *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) ovat koko nykypäivän elektroniikkateollisuuden kivijalka. Vaikka III-V-yhdisteillä on parempia sähköisiä ja optoelektronisia ominaisuuksia kuin piillä, piitransistori on säilyttänyt markkina-asemansa vuosikymmenien ajan. Pääsyinä tähän ovat piin runsaus ja siten halpuus maapallolla sekä sen hyvälaatuinen natiivioksidi [6]. Lisäksi piihin perustuva CMOS-teknologia (engl. *Complementary Metal Oxide Semiconductor*) on pitkälle kehittynyt ja mahdollistaa vähän tehoa kuluttavien mikropiirien valmistamisen halkaisijaltaan suurille puolijohdekiekoille, mikä parantaa kustannustehokkuutta [5].

MOSFETien valmistaminen III-V-puolijohteista on vaikeampaa, koska Si/SiO₂-systeemistä poiketen III-V-puolijohdeilla ei ole vastaavaa hyvälaatuista, luonnollisesti muodostuvaa oksidia [4]. Brody ja Kunig valmistivat ensimmäisen III-V-MOSFETin indiumarsenidista vuonna 1966 [7], mutta vieläkin III-V-MOSFETeja ei valmisteta kaupallisesti. Toistaiseksi piiteknologian suorituskyky on ollut riittävä kaupallisiin sovelluksiin, joten III-V-MOSFETeille ei ole ollut merkittävää kysyntää teollisuudessa [6].

MOSFETien sijaan III-V-puolijohdeista valmistetaan HEMT-transistoreja, jotka ovat saavuttaneet pii-MOSFETien suorituskyvyn. MOSFETin kanava on korkeasti seostettua puolijohdetta, kun taas HEMT-transistorin kanava on kahden puolijohde-teen heteroliitos, esimerkiksi GaAs/AlGaAs-rakenne. HEMT:ssä lähteen ja nielun välillä kulkevaa virtaa säädellään hilajännitteellä, mutta hilajännite ei vaikuta kanavan paksuuteen. Sen sijaan hilajännite muuttaa Fermi-energiaa ja säätelee sitä kautta varauksenkuljettajien tiheyttä kanavassa. Hyvälaatuisen natiivioksidin puuttumisen aiheuttamat ongelmat on siis ratkaistu heteroliitoksella, joita on helpompi valmistaa hyvälaatuisina III-V-puolijohdeista. HEMT-transistoreja käytetään mikroaaltosovelluksissa, kuten kännyköissä ja satelliitti-TV-vastaanottimissa, koska niiden kohina mikroaaltoalueella on erittäin pieni [4, 5].



Kuva 2: Sinkkivälkerakenne.

III-V-puolijohdeilla nitridejä lukuun ottamatta on kuvan 2 mukainen sinkkivälkerakenne [4, 5]. Se on pintakeskeinen kuutiollinen rakenne, jonka kanta muodostuu yhdestä III- ja yhdestä V-ryhmän alkuaineesta. Sinkkivälke on analoginen yhden alkuaineen muodostaman timanttirakenteen kanssa, jollainen on piillä ja germaniumilla [4]. III-ryhmän atomi ja V-ryhmän atomi luovuttavat elektroninsa yhteiseen sidokseen, jossa elektroni esiintyy todennäköisesti lähempänä arseeniatomia [1, 4]. Galliumin ja arseenin välinen kovalenttinen sidos on polaarinen, mikä selittää osan merkittävistä eroista alkuaine- ja III-V-puolijohdeiden ominaisuuksien välillä [1].

1.3 Puolijohde-metallikontaktit

Metallikontakteilla on puolijohdelaitteissa kaksi roolia: ne toimivat tärkeänä osana monia laiterakenteita ja niiden avulla laitteet yhdistetään toisiinsa [8]. Vuosikymmenien tutkimuksesta huolimatta kontaktien muodostumisen mekanismeja ei tunneta täysin. Kontaktien tutkiminen on tärkeää, koska metallikontaktit ovat välttämättömiä puolijohdelaitteiden toiminnalle ja niiden ominaisuudet vaikuttavat laitteiden toimintaan merkittävästi. Tärkeitä metalli/GaAs-liitoksen sovelluskohteita ovat MESFETit (engl. *metal-semiconductor field effect transistor*), korkean nopeuden mikroelektroniikan ja mikroaaltokommunikaation sovellukset [8].

Puolijohde-metallikontaktit voidaan jakaa ohmisiin ja Schottky-tyyppisiin kontakteihin [1]. Ohminen kontakti päästää virtaa molempiin suuntiin ja Schottky-tyyppinen kontakti on tasasuuntaava.

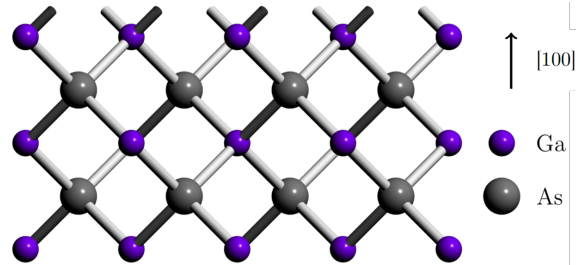
Kontaktin muodostumista voidaan tarkastella materiaalien työfunktioiden avulla [9, 10]. Kun puolijohde ja metalli laitetaan kontaktiin, niiden Fermi-tasot tasoittuvat samaan energiaan. Varausta siirtyy joko puolijohteesta metalliin tai päinvastoin riippuen siitä, kumman Fermi-energia on isompi eli kumman pitää luovuttaa elektroneja Fermi-energioiden tasaantumiseksi. Varauksen siirtyminen aiheuttaa puolijohdeen voiden taipumisen metallirajapinnan läheisyydessä. Voiden taipumisen suunta ja suuruus määrittää, tuleeko kontaktista ohminen vai Schottky-tyyppinen. Tätä kutsutaan Schottky-Mott-säännöksi.

Tarkastellaan seuraavaksi, miten puolijohde-metallirajapinnan ominaisuudet vaikuttavat kontaktin ominaisuuksiin.

1.3.1 Rajapintojen ominaisuudet

Puolijohdeen pinnalla kiteen symmetria rikkoutuu. Pinnalle jää katkenneita sidoksia (engl. *dangling bond*) [4, 11], jotka eivät sitoudu toisesta päästään mihinkään atomiin. Tällainen tila on energieettisesti hyvin epäedullinen. Puhtaan puolijohdepin-

nan energia voi pienentyä joko rekonstruktioilla tai epäpuhtausatomien sitoutuessa puolijohdeeseen [4, 9].



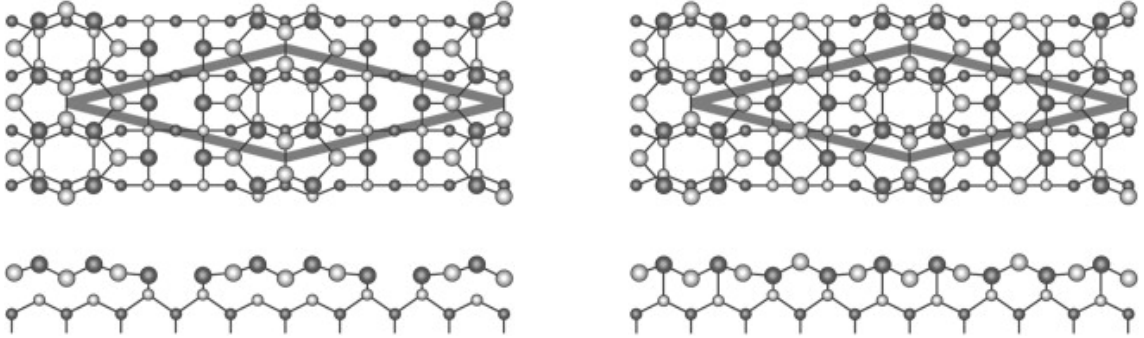
Kuva 3: GaAs(100)-suuntainen pinta sivulta katsottuna [4].

Kuvassa 3 on esitetty GaAs(100)-pinnan rakenne sivulta katsottuna [4]. Pinta on esitetty katkenneine sidoksineen sellaisena kuin se olisi, jos sidokset jäisivät kiteen katketessa samaan asentoon kuin katkeamattomassa puolijohdekiteessä. Todellisuudessa tällaista pintaa ei esiinny.

Rekonstruktio muodostuu, kun pintaa lähellä olevat atomikerrokset uudelleenjärjestyvät [9]. Rekonstruktiossa atomien paikat ja sidosten kulmat muuttuvat, ja katkenneiden sidosten määrä vähenee atomien sitoutuessa toisiinsa puolijohdekiteestä poikkeavilla tavoilla [9, 12].

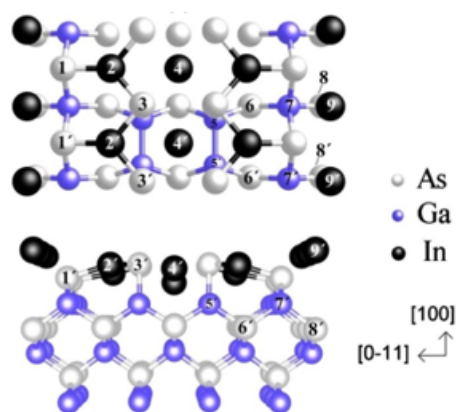
Rekonstruktiossa pinnan atomirakenne toistuu jonkin puolijohdekiteen yksikkökopin monikerran välein [9]. Eri rekonstruktioilla on eri stoikiometria, mutta tietty pinnan stoikiometria ei suoraan kerro, mikä rekonstruktio pinnalla on. Rekonstruktio riippuu voimakkaasti valmistusolosuhteista, koska eri olosuhteissa eri rekonstruktio minimoi pinnan kokonaisenergian. Tietyn rekonstruktion kokonaisenergia voi siis olla suurempi kuin toisen, mutta se on tietyissä olosuhteissa energeettisesti edullisin tila. Tämän työn näytteiden valmistusolosuhteissa GaAs(100)-pinnalle muodostuu Ga-rikas $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio. Kirjallisuudessa sitä nimitetään myös (4×2) -rekonstruktioiksi, koska $c(8 \times 2)$ - ja (4×2) -rekonstruktiot ovat samankaltaiset ja niitä voi olla vaikea erottaa toisistaan [12, 13]. Kutsutaan jatkossa tätä $c(8 \times 2)$ -rekonstruktioiksi.

$c(8\times 2)$ -rekonstruktion tarkkaa atomirakennetta ei tunneta hyvin [12]. Yleisesti hyväksytyin malli on kuitenkin ζ -malli, jonka atomirakenteesta on kaksi mahdollista mallia [12]. Nämä on esitetty kuvassa 5.



Kuva 4: ζ -atomimallit $c(8\times 2)$ GaAs(100)-pinnalle [12]. Yksikkökoppi on merkitty harmaalla viivalla. Vaaleat pallot ovat Ga- ja tummat As-atomeja.

Myös indiumin terminoimalle GaAs(100)-pinnalle voi muodostua $c(8\times 2)$ -rekonstruktio. Lång ym. [13] havaitsivat, että In/GaAs(100) $c(8\times 2)$ -pinnalla on vielä ζ -atomimallia stabiilimpi atomimalli, ζ_a . Rakenne on stabiili, kun indiumin peitto on välillä 0,5 - 2 atomikerrosta (engl. *monolayer*, *ML*). Atomimalli, jossa indiumia on 1 ML, on esitetty kuvassa 5. ζ -rakenteessa kaikki indiumatomit ovat sitoutuneet viereisiin arseeniatomeihin kovalenttisilla sidoksilla, mutta ζ_a -rakenteessa osa indiumatomeista muodostaa metallisen tyyppisiä sidoksia kovalenttisten sidosten sijaan.



Kuva 5: ζ a-atomimalli $c(8 \times 2)\text{GaAs}(100)$ -pinnalle, kun indiumin peitto on 1 ML [13].

Toinen tapa energettisesti edullisemman tilan saavuttamiseen on epäpuhtausatomien sitoutuminen katkenneisiin sidoksiin [4]. Tämä on paljon yleisempää kuin rekonstruktion muodostuminen, koska epäpuhtausatomien sitoutuminen sidoksiin pienentää pinnan energiaa yleensä enemmän kuin rekonstruktio. Epäpuhtausatomi on usein hiili tai happi, koska molempia on paljon ympäristössä. Adsorbaatiota voidaan vähentää laittamalla puolijohde inerttiin kaasukehään, esimerkiksi typpeen, tai tyhjiöön. Näissä olosuhteissa herkästi reagoivien atomien määrää on pyritty vähentämään, jotta pinnat pysyisivät riittävän puhtaina haluttuun käyttötarkoitukseen.

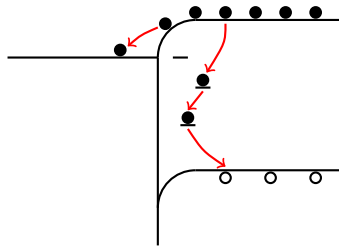
Pinnan muusta kiteestä poikkeava sidorakenne tuottaa energiatiloja, jotka voivat sijaita puolijohteen energia-aukossa [9]. Näitä tiloja kutsutaan pintatiloiksi. Pintatilat voidaan liittää tietyn atomin sidoksiin tai pinnassa tai koko puolijohdekiteessä esiintyvään vikatilaan. Puolijohde-metallirajapinnassa myös puolijohteen sisään tunnetut metallin aaltofunktiot voivat aiheuttaa pintatiloja.

Jos pintatilateisuus on suuri, seostustiheyden vaikutus Fermi-tason sijaintiin puolijohteen pinnassa muuttuu häviävän pieneksi ja pintatilat määräävät Fermi-tason sijainnin [4, 9]. Tätä kutsutaan Fermi-tason lukkiutumiseksi. Fermi-tason lukkiututtua ulkoisella jännitteellä ei voida säädellä Fermi-tason paikkaa puolijohhteessa.

III-V-puolijohdeiden pinnat ovat kemiallisesti epästabiileja ja hyvin reaktiivisia [14]. Jo lyhyen hapelle altistuksen jälkeen puolijohdepinnalle muodostuu amorfinen,

tyypillisesti 1-2 nm:ä paksu natiivioksidikerros [11, 14]. Natiivioksidin ja puolijohteen rajapinta on epäjärjestynyt ja pintatilojen tiheys on tyypillisesti suuri [15]. Energia-aukon sisällä olevia pintatiloja aiheuttavat sekä III-ryhmän että V-ryhmän atomien katkenneet sidokset ja V-ryhmän atomien muodostamat dimerit. Metallisilla V-ryhmän atomeilla on taipumus jäädä jumiin rajapintoihin, jolloin niiden ylimääräiset katkenneet sidokset aiheuttavat lisää vikatiloja.

Natiivioksidit koostuvat erilaisista III- ja V-oksidoista ja ne voivat sisältää myös ternäarisiiä III-V-oksidoja [14–16]. GaAs:n natiivioksidissa on havaittu myös metallista arseenia puolijohteen ja natiivioksidin rajapinnalla [15, 17]. Natiivioksidin koostumus riippuu substraatin ja oksidin kasvuolosuhteista [11, 16]. Erilaisten III-V-oksidiin termodynaamiset ominaisuudet ja stabiilius vaihtelevat. GaAs:n natiivioksidin tapauksessa arseenin oksidit ovat epästabiilimpia kuin galliumin, ja Ga_2O_3 on natiivioksidin yhdisteistä stabiilein [4].



Kuva 6: Pintatilojen vaikutus varauksenkuljettajiin n-tyyppisen puolijohteen ja metallin ohmisessa kontaktissa. Kuva muokattu lähteestä [18].

Energia-aukon keskellä olevat pintatilat toimivat rekombinaatiokeskuksina. Kuvassa 6 on esitetty n-tyyppisen puolijohteen ja metallin ohminen kontakti, jossa on pintatiloja. Laitteesta riippuen varauksenkuljettajia joko kerätään kontaktille tai syötetään kontaktilta. Jos puolijohteen energia-aukossa on runsaasti pintatiloja, varauksenkuljettajat rekombinoituvat niiden kautta eivätkä kulje halutusti metalliin tai puolijohdelaitteeseen [18]. Tällöin esimerkiksi LEDille ei saada johdettua tai aurinkokennolta ei saada kerättyä virtaa tehokkaasti. Varauksenkuljettajia voi myös

generoitua pintatilojen kautta, mikä on haitallista detektoreissa.

Energia-aukossa sijaitsevat pintatilat ovat ongelmallisia puolijohdelaitteille, koska ne voivat lukita Fermi-tason ja toimia rekombinaatiokeskuksina. Näiden ongelmien ratkaisemiseksi tutkitaan erilaisia puhdistus- ja passivointikäsitteilyjä.

1.3.2 Puhdistaminen ja passivointi

Puolijohdenäytteen puhdistuksen tarkoituksena on toisaalta poistaa orgaaninen lika ja metallikontaminaatioatomit näytteen pinnalta ja toisaalta poistaa natiivioksidi [11]. Passivoinnin tavoitteena on vähentää puolijohdepinnan reaktiivisuutta ympäristön ja erityisesti ilman hapen kanssa. Onnistuneesti passivoidun pinnan sähköiset ominaisuudet ovat paremmat kuin natiivioksidin peittämällä pinnalla, ja Fermi-tason lukkiutuminen on avautunut. Passivointi on tärkeää puhdistuksen ohella, koska puhdistetut pinnat ovat hyvin reaktiivisia ja uudelleenhapettumisen mahdollisuus teollisuuden laitevalmistusprosessien eri vaiheissa on suuri [18].

Orgaaninen lika voidaan puhdistaa liuottimilla, esimerkiksi tekemällä peräkkäiset huuhtelut asetonilla, metanolilla ja isopropyylialkoholilla tai deionisoidulla (DI) vedellä [11]. Metallionit voidaan poistaa yhdisteillä, jotka muodostavat komplekseja monien metallionien kanssa.

Natiivioksidi poistetaan etsaamalla [11]. Etsausliuoksessa voi olla mukana hapetin. Hapettimetön liuos, esimerkiksi suolahappo HCl, etsaa natiivioksidia mutta ei puolijohdetta. Liuos, jossa on hapetin, voi etsata myös puolijohdetta. Hapettimen tehtävä on tuottaa koko ajan uutta oksidia, jonka happo tai emäs voi liuottaa. Natiivioksidi liukenee sekä happamiin että emäksisiin liuoksiin, mutta happoja käytetään enemmän kuin emäksiä [15]. Eri liuokset jättävät jälkeensä pintoja, joilla on erilainen stoikiometria, ja sopiva liuos valitaan sen mukaan, mitkä ovat seuraavat näytteen prosessointivaiheet [11].

Etsausliuoksen koostumus ja konsentraatio vaikuttavat merkittävästi etsauksen

lopputulokseen [15]. Valittavan liuoksen tulee etsata natiivioksidia mutta ei puolijohdetta. Myös liuottimen valinnalla on merkitystä: alkoholiliuokset poistavat natiivioksidia eri tavalla kuin vesiliuokset, koska vesi voi hapettaa puhtaan puolijohdepinnan uudestaan. Etsauksen lopputulos voi lisäksi olla erilainen eri kidesuuntaisilla pinnoilla.

Puolijohdepintaa voidaan puhdistaa myös erilaisilla kuivaetsaustekniikoilla. Nämä jättävät kuitenkin usein jälkeensä karkean ja epäjärjestyneen pinnan, jolla on paljon vikatiloja. Sen takia kemiallisia märkäetsauskäsittelyjä, jotka eivät tuhoa pintaa, tutkitaan paljon [15]. Toisaalta märkäetsauksetkaan eivät paljasta natiivioksidin alta järjestynyttä kidettä muistuttavaa pintaa, vaan jättävät jälkeensä epäjärjestyneen pinnan, jossa on paljon pistevikoja. Etsauksen jälkeinen epäjärjestynyt pinta saadaan kuitenkin rekonstruoitumaan lämmittämällä puolijohdetta ultrasuurtyhjiössä (engl. *ultra high vacuum, UHV*) [18].

Lämmittäminen (engl. *annealing*) ei ole ihanteellinen menetelmä III-V-puolijohdeiden natiivioksidin poistamiseen, koska III-oksidit ovat hyvin stabiileja korkeissa-kin lämpötiloissa [15]. Tämä johtuu siitä, että ryhmän III alkuaineet ovat vakaampia kuin ryhmän V alkuaineet, joten III-oksidit ovat stabiilimpia kuin V-oksidit [19, 20]. V-oksidit desorboituvat pinnalta matalammassa lämpötilassa kuin III-oksidit. Natiivioksidin koostumus ei ole kaikkialla puolijohde- pinnalla sama, joten V-oksidia sisältävien alueiden alta paljastuu puhdas puolijohdepinta, mutta III-oksidi- en peittämät alueet ovat vielä oksidin alla [20]. Paljastuneilta alueilta alkaa desorboitua V-ryhmän atomeja puolijohdekiteestä, jolloin pintaan jää syviä kuoppia. Puolijohde- teen pinta jää tällaisen käsittelyn jälkeen rosoiseksi ja III-rikkaaksi. Rosoisuus lisää vikatilojen muodostumisen todennäköisyyttä, koska rajapinta on useiden atomiker- rosten paksuinen eikä kide katkea siististi yhdestä atomikerroksessa. V-atomien lii- allista desorptiota voidaan estää tekemällä lämmitys V-taustapaineessa.

Lämpökäsittelyä voidaan tehostaa atomaarisella vedyllä [21, 22]. Tällöin pinnan

puhdistumiseen riittää matalampi lämpötila ja lyhyempi aika. Atomivetypuhdistus voidaan tehdä ultrasuurtyhjiössä, eikä V-taustapainetta tarvita. Eri kidesuuntien puhdistumisessa on eroja myös atomaarista vetyä käytettäessä: GaAs(100)-pinta vaatii huomattavasti pidemmän puhdistusajan kuin (110)- tai (111)A-pinnat. Khattiri ym. [21] havaitsivat, että GaAs(100)-pinnan puhdistumiseen vaadittiin 40 minuutin atomivetyaltistus 400 °C:ssa. (110)-pinnalla puhdistumiseen riitti 6 min ja (111)A-pinnalla 14 min samassa lämpötilassa.

Atomivetykäsittely tuottaa vähemmän vikoja puolijohdepintoihin kuin pelkkä lämpökäsittely, mutta atomivety myös etsaa puolijohdetta, joten oikea puhdistusparametrien valinta on tärkeää [21]. Liian korkeassa lämpötilassa V-ryhmän atomeja desorboituu liikaa ja pinta muuttuu huonolaatuiseksi. Liian matalassa lämpötilassa atomivedyn ja oksidikerroksen välisen reaktion reaktiotuotteet eivät desorboidu, koska lämpöenergiaa ei ole riittävästi.

III-V-puolijohteilla on yleensä paljon pinnan vikatiloja energia-aukon sisällä, ja passivoimalla pyritään siirtämään vikatilat pois energia-aukosta [11]. Pinnan koostumuksen muuttaminen muuttaa vikatilojen energiaa. Jos uuden vikatilan energia on lähellä johto- tai valenssivyötä tai jopa energia-aukon ulkopuolella, Fermi-tason lukkiutuminen saattaa avautua. Toisaalta pinnan koostumuksen muuttaminen saattaa lukita Fermi-tason uudelleen eri energiaan.

Puolijohdepintojen passivointikäsittelyä sulfidiliuoksessa kutsutaan sulfidoinniksi [11]. Käsittelyn aikana rikkiatomit sitoutuvat puolijohdepinnan katkenneisiin sidoksiin. Tämä muuttaa pinnan vikatilojen määrää ja tyyppiä, ja estää pinnan haettumisen. GaAs(100)-pinnalla galliumin ja rikin välinen vuorovaikutus tuottaa tiloja energia-aukon ulkopuolelle ja arseenin ja rikin välinen sen sisään, joten kaikkia energia-aukon sisällä olevia vikatiloja ei ole mahdollista poistaa. Sulfidoitu stoikiometrinen pinta on kuitenkin sähköisiltä ominaisuuksiltaan parempi kuin natiivioksidin peittämä pinta.

Rikkiatomit desorboituvat GaAs-pinnalta, kun se altistetaan valolle ja ilmalle. Sulfidointi ei ole kestävä passivointimenetelmä eikä siksi sovellu pintoihin, jotka jäävät valmiissa puolijohdelaitteessa ilmalle alttiiksi [11]. Sulfidointi sopii parhaiten suojaamaan III-V-pintoja tyhjiöön siirron ajaksi tai III-V-eriste- tai III-V-metallirajapintoihin [18].

Koska hapettumisen tiedetään heikentävän puolijohdepintojen ominaisuuksia, III-V-puolijohdelaitteiden valmistusprosesseissa on pitkään pyritty ensin poistamaan natiivioksidi ja sen jälkeen välttämään hapettumista kokonaan [18]. Uudelleenhapettumista on kuitenkin vaikea estää, koska hapettumiseen riittää jopa suhteellisen hyvässä tyhjiössä (10^{-6} mbar) esiintyvä jäännöshappi. Kokonaan toinen passivointinäkökulma onkin puolijohdepuoleisen tarkoituksellinen uudelleenhapettaminen. Yhden atomikerroksen paksuiset kiteiset III-V-oksidit voivat pienentää puolijohdepinnan vikojen määrää ja passivoida pinnan.

Punkkinen ym. [23] havaitsivat, että indiumia sisältäville III-V(100)-pinnoille muodostuu sopivissa olosuhteissa kiteinen oksidi. Kiteisten oksidien valmistaminen vaatii sopivan ja puhtaan puolijohdepinnan sekä oikean lämpötilan ja hapen taustapaineen. Erityisen suotuisa alkupinta kiteiselle oksidille on indiumrikas $c(8\times 2)\text{-}\zeta$ -pinta, jossa happiatomien adsorptiopaikkojen kaikki lähimmät naapurit ovat indiumatomeja.

Oksidin kiteisyys vähentää pinnan pistevikojen määrää, koska suurin osa pinnan katkenneista sidoksista sitoutuu hyvin järjestyneeseen oksidikerrokseen [18, 23, 24]. Tällaisessa rajapinnassa puolijohdekiteen jaksollisuus häiriintyy vähemmän kuin amorfisen oksidin ja puolijohdepuoleisen rajapinnassa. Kiteinen oksidikerros on stabiili eikä hapetu muodostumisen jälkeen lisää, kuten amorfisen natiivioksidi. Lisäksi kiteisen oksidin valmistamiseen vaaditaan yli $350\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötila, ja näin korkeissa lämpötiloissa epästabiilit metalliset V-ryhmän atomit desorboituvat puolijohdepuoleiselta pinnalta. Valmistusolosuhteiden hyödyllisenä sivuvaikutuksena on siis V-ryhmän atomien

desorptio, mikä ehkäisee näiden atomien jumittumista rajapintaan. Metallisten V-ryhmän atomien poistaminen on tärkeää, koska ne aiheuttavat helposti pistevikoja rajapintaan.

Koska siirtymä puolijohdekiteestä oksidikiteeseen tapahtuu yhdessä atomikerroksessa, rajapinnassa on vähemmän epäjärjestyttä ja katkenneita sidoksia. Tällöin rajapintatilojen muodostumisen todennäköisyys on pienempi [24]. Lisäksi kiteiset oksidit sisältävät enemmän stabiileja III-oksiedeja kuin epästabiilimpia V-oksiedeja, joten kiteisessä oksidissa on vähemmän vikatiloja aiheuttavia V-ryhmän atomeja ja niiden yhdisteitä kuin amorfisessa oksidissa.

Kiteisten oksidien potentiaali teollisuuden prosesseissa on suuri. Niihin liittyy kuitenkin vielä paljon avoimia tutkimuskysymyksiä, koska ne on havaittu verrattain hiljattain [18, 24]. Kiteisten oksidien valmistus ei ole helppoa, koska onnistunut hapetus vaatii monta oikein valittua parametriä. Vääränlaisissa olosuhteissa puolijohdepintaan voi muodostua kiteisen oksidin sijaan amorfinen oksidi, tai happialtistus voi jopa etsata puolijohdetta.

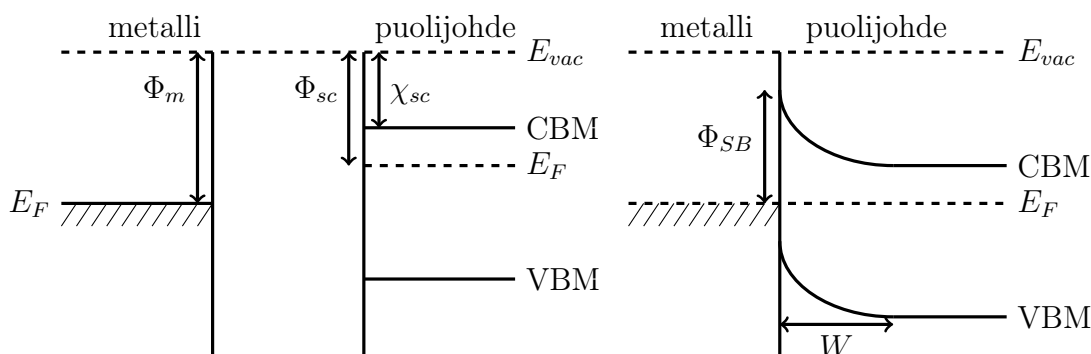
1.3.3 Schottky-kontakti

Schottky-tyyppinen puolijohde-metallikontakti on tasasuuntaava, eli se päästää virtaa läpi vain toiseen suuntaan. Tällaisia kontakteja tarvitaan esimerkiksi FET-transistorien hiloissa (engl. *gate*) [11].

Schottky-Mott-säännön mukaan Schottky-kontakti muodostuu n-tyypin puolijohteelle, kun $\Phi_m > \Phi_{sc}$ ja p-tyypin puolijohteelle, kun $\Phi_m < \Phi_{sc}$, missä Φ_m on metallin työfunktio ja Φ_{sc} on puolijohteen työfunktio [9, 10]. Schottky-kontaktissa puolijohteen vyöt taipuvat niin, että enemmistövarauksenkuljettajat kulkeutuvat pois päin kontaktilta. N-tyyppiselle puolijohteelle Schottky-vallin korkeus

$$\Phi_{SB}^n = \Phi_m - \chi_{sc}, \quad (1)$$

missä χ_{sc} on puolijohteen elektroniaffiniteetti. Schottky-vallin korkeus tarkoittaa puolijohteen johtovyön minimin ja Fermi-tason välistä energiaeroa puolijohde-metallirajapinnassa. Kuvassa 7 on esitetty rajapinnan muodostuminen n-tyyppiselle puolijohdelle. Vyökaaviossa CBM on johtovyön minimi (engl. *conduction band minimum*), VBM on valenssivyön maksimi (engl. *valence band maximum*), E_F on Fermi-energia ja W on avaruusvarausalueen (engl. *space charge region*) leveys.



Kuva 7: Schottky-kontaktin muodostuminen n-tyypin puolijohdteeseen. Vasemmal-la on esitetty tilanne, jossa puolijohde ja metalli ovat erillään toisistaan ja oikealla tilanne, jossa ne ovat kiinni toisissaan. Rajapinnan muodostuttua n-tyyppisen puolijohteen vyöt taipuvat ylöspäin.

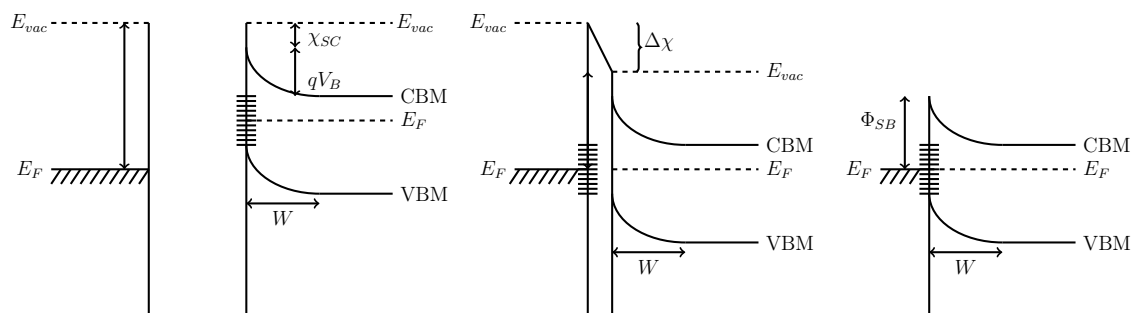
Schottky-vallin korkeus on tärkeä kontaktin ominaisuus, koska puolijohde-metallirajapinnan läpi kulkevan virran suuruus jännitteen funktiona riippuu eksponentiaalisesti Schottky-vallin korkeudesta [10, 11]. Esimerkiksi FET-transistoreissa korkea Schottky-valli on haluttu ominaisuus, koska hilan tehtävä on säädellä lähteen ja nielun välillä kulkevaa virtaa jännitteen avulla ja hilan läpi kulkeva vuotovirta halutaan minimoida.

Käytännössä Schottky-vallin korkeuden ja metallin työfunktion välinen riippuvuus on useimmiten hyvin heikko, eikä edellä esitetty sääntö toteudu juuri koskaan [9, 10]. Schottky-Mott-sääntö perustuu puolijohteen ja metallin rajapinnan varaus-

jakaumien superpositioon. Todellisessa rajapinnassa varausjakauma poikkeaa tästä huomattavasti, koska metallin ja puolijohteen pintojen elektroniorbitaalit vuorovaikuttavat keskenään.

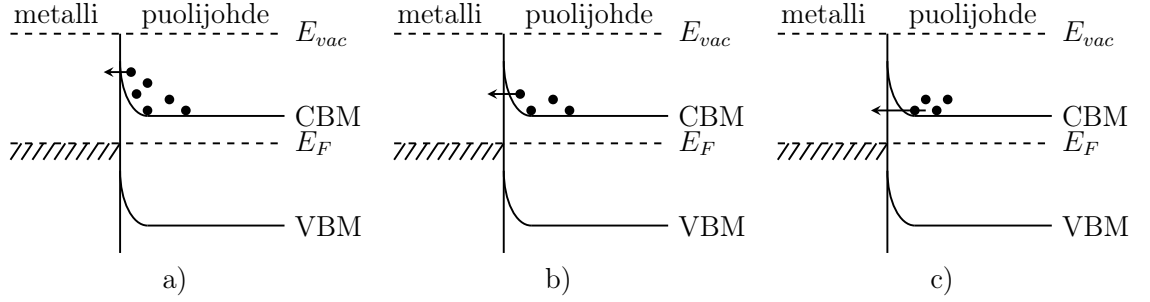
Todellisilla rajapinnoilla on aina pintatiloja, jotka vaikuttavat kontaktin muodostumiseen [9]. Kuten edellä todettiin, rajapintatilat voivat johtaa Fermi-tason lukkiutumiseen. Puolijohde-metallikontaktin näkökulmasta Fermi-tason lukkiutumisen seuraus on, että kontaktin Schottky-vallin korkeus riippuu metallin työfunktioista heikosti. Kuvassa 8 on esitetty puolijohde-metallirajapinnan muodostuminen, kun Fermi-taso on lukkiutunut [25]. Jos puolijohteen energia-aukossa on suuri pintatilateheys ja tilat ovat täyttyneet elektroneilla, pinta on negatiivisesti varautunut. Varaus aiheuttaa energiavöiden taipumisen puolijohteen pinnassa jo ennen kontaktin muodostumista. Kun puolijohde ja metalli tuodaan kiinni toisiinsa, rajapintaan muodostuu dipoli, johon kohdistuu potentiaaliero $\Phi_M - \Phi_{sc}$.

Jos pinnan vikatilateheys on suuri, pieni muutos Fermi-energiassa johtaa siihen, että suuren määrän rajapinnan vikatiloja pitää täyttyä tai tyhjäntyä. Potentiaaliero $\Delta\chi$ puolijohteen ja metallin välillä aiheuttaa siis muutoksia pääasiassa rajapintadipolissa avaruusvarausalueen sijaan, jolloin Schottky-vallin korkeus ei riipu metallin työfunktioista [9, 10]. Avaruusvarausalueella puolijohteen vyöt ovat taipuneet, jolloin enemmistövarauksenkuljettajat kulkeutuvat rajapinnasta pois päin. Avaruusvarausalueella ei ole lainkaan vapaita varauksenkuljettajia, vaan pelkästään ionisoituneita donori- tai akseptorituloja.



Kuva 8: Schottky-kontaktin muodostuminen n-tyyppiseen puolijohteeseen, kun Fermi-taso on lukkiutunut. Vasemmalla on esitetty tilanne, jossa puolijohde ja metalli ovat erillään toisistaan. Keskellä on esitetty tilanne, jossa puolijohde ja metalli ovat kiinni toisissaan, ja Fermi-tason lukkiutuminen on esitetty rajapintadipolin avulla. Tavallisesti tällainen vyökaavio esitetään ilman rajapintadipolia, kuten oikealla. Kuva on muokattu lähteestä [9].

Saman metalli-puolijohderajapinnan Schottky-vallin korkeuden ja ominaisuuksien mittaustuloksissa on havaittu suuria eroja pinnan valmistusmenetelmästä, käsittelystä ja mittausmenetelmästä riippuen [10]. Tämä viittaa siihen, että Schottky-valli on epähomogeeninen ja mitattu vallin korkeus on keskiarvo todellisista, vaihtelevista vallin korkeuksista. Vaihtelu johtuu siitä, että puolijohde-metallirajapintojen atomirakenteessa on paikallista vaihtelua. Koska atomirakennetta ei yleensä tunneta tarkasti, yksinkertaiset klassiset mallit eivät riitä kuvaamaan Schottky-vallin muodostumista edes tyydyttävästi.



Kuva 9: Varauksenkuljetusmekanismit metallin ja n-tyyppisen puolijohteen Schottky-kontaktissa [26]. Vasemmalla terminen emissio (a), keskellä terminen kenttäemissio (b) ja oikealla kenttäemissio (c).

Puolijohde-metallikontakteissa on kolme erilaista virrankuljetusmekanismia: terminen emissio, kenttäemissio ja terminen kenttäemissio [25, 26]. Varauksenkuljetusmekanismeja on havainnollisesttu kuvassa 9. Termisessä emissiossa varauksenkuljettajien lämpöenergia riittää potentiaalivallin ylittämiseen. Kenttäemissiossa eli tunneloinnissa varauksenkuljettajat tunneloivat potentiaalivallin läpi johtovyön pohjan korkeudella. Terminen kenttäemissio on näiden kahden yhdistelmä: varauksenkuljettajilla on jonkin verran lämpöenergiaa, mutta ne eivät ylitä potentiaalivallia vaan tunneloivat sen yläosan läpi. Hallitseva varauksenkuljetusmekanismi riippuu puolijohteen enemmistövarauksenkuljettajien tiheydestä ja efektiivisestä massasta.

Näitä riippuvuuksia kuvaa karakteristinen energia E_{00} . N-tyyppisen puolijohteen karakteristinen energia

$$E_{00} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{N_d}{\varepsilon_s \varepsilon_0 m_e^*}}, \quad (2)$$

missä \hbar on redusoitu Planckin vakio, N_d on ionisoitujen donorien määrä, ε_s on puolijohteen suhteellinen permittiivisyys, ε_0 on tyhjiön permittiivisyys ja m_e^* on elektronin efektiivinen massa. Hallitseva varauksenkuljetusmekanismi on terminen emissio korkeissa lämpötiloissa eli kun $kT \gg E_{00}$, terminen kenttäemissio, kun $kT \approx E_{00}$ ja kenttäemissio, kun $kT \ll E_{00}$ [26, 27].

Esimerkiksi GaAs:n, jonka seostustiheys on $1 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$, elektronin efektiivinen massa $m_e^* = 0,067m_e$ ja permittiivisyys $\varepsilon_s = 12,9$, karakteristinen energia on noin 20 meV. Koska huoneenlämmössä $kT \approx 25 \text{ meV}$, terminen kenttäemissio on hallitseva varauksenkuljetusmekanismi huoneenlämmössä.

Schottky-diodin virta-jänniteominaisuuksia tarkasteltaessa oletetaan kuitenkin usein, että hallitseva varauksenkuljetusmekanismi on terminen emissio. Tällöin diodin läpi kulkeva virta

$$I = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{nk_B T} - 1\right) = I_S \exp\left(\frac{qV}{nk_B T} - 1\right) \quad (3)$$

missä

$$I_S = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{k_B T}\right) \quad (4)$$

on estosuuntainen saturaatiovirta, V jännite, A kontaktin pinta-ala, A^* efektiivinen Richardsonin vakio, T lämpötila, q alkeisvaraus, Φ_B vallin korkeus, k_B Boltzmannin vakio ja n ideaalisuustekijä [25].

Ideaalisuustekijä $n \geq 1$ kattaa kaikki ilmiöt, jotka aiheuttavat poikkeamaa täydellisen diodin ominaisuuksista [25]. Täydellisen diodin ideaalisuustekijä on 1, ja tätä suurempi ideaalisuustekijä johtuu siitä, että kontaktissa terminen emissio ei ole ainoa virrankuljetusmekanismi, vaan osa virrasta kulkee esimerkiksi terminen kenttäemission kautta. Myös epätäydelliset rajapinnat kasvattavat ideaalisuustekijää.

Schottky-diodin virta-jännite- eli IV-käyrästä voidaan määrittää potentiaalivallin korkeus ja ideaalisuustekijä [25]. Mittauspisteet muodostavat lineaarisen alueen, kun ne esitetään $\ln I$ vs V -koordinaatistossa. Lineaariseen osaan sovitetaan suora, jonka yhtälö on

$$\ln I = \ln I_S + \frac{q}{nk_B T} V \quad (5)$$

Suoran ja $\ln I$ -akselin leikkauspiste on saturaatiovirta I_S . Ratkaisemalla yhtälö 4

vallin korkeuden suhteen saadaan yhtälö

$$\phi_B = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{AA^* T^2}{I_S} \right) \quad (6)$$

ja tästä lasketaan vallin korkeus. Ideaalisuustekijä lasketaan sovitetun suoran kulmakertoimen käänteisluvusta [8], koska

$$n = \frac{q}{k_B T} \left(\frac{dV}{d \ln I} \right) \quad (7)$$

Laskun onnistuminen edellyttää, että mittaus tehdään ohmisen takakontaktin läpi. Jos takakontaktikin on Schottky-tyyppinen, yksinkertainen yhtälö 3 ei riitä kuvaamaan IV-käyttäytymistä riittävän hyvin. Erilaisia menetelmiä kahden peräkkäisen Schottky-kontaktin läpi mitattujen IV-käyrien sovittamiseen on kehitetty [28, 29], mutta ne ovat monimutkaisia ja tässä työssä käytettyjen sovitusten puitteissa ongelmallisia sovittaa. Jos takakontakti on Schottky-tyyppinen, mutta sen potentiaalivallin korkeus on riittävän pieni verrattuna tutkittavan Schottky-kontaktin vallin korkeuteen, ideaalisuustekijän ja vallin korkeuden laskeminen on mahdollista. Tällöin laskettu ideaalisuustekijä on kuitenkin suurempi kuin diodin todellinen ideaalisuustekijä.

Jos Schottky-diodilla on sarja- tai rinnakkaisresistanssia, yhtälö 3 muuttuu muotoon

$$I = I_S \left(\exp \left(\frac{q}{nk_B T} (V - R_S I) \right) - 1 \right) + \frac{V - R_S I}{R_P} \quad (8)$$

missä R_S on sarjaresistanssi ja R_P rinnakkaisresistanssi [30, 31]. Tätä yhtälöä ei voi ratkaista I :n tai V :n suhteen alkeisfunktioiden avulla, mutta ratkaisun voi esittää analyttisesti käyttäen Lambertin W -funktioita. Ratkaisu on tällöin muotoa

$$I = \frac{nk_B T}{q R_S} W \left[\frac{q R_S I_S}{nk_B T (1 + G_P R_S)} \exp \left(\frac{q (R_S I_S + V)}{nk_B T (1 + G_P R_S)} \right) \right] + \frac{V}{R_S} - \frac{R_S I_S + V}{R_S (1 + G_P R_S)} \quad (9)$$

missä W on Lambertin W -funktio ja $G_P = 1/R_P$ on rinnakkaiskonduktanssi.

Kun saturaatiovirran paikalle sijoitetaan yhtälö 4, ratkaisu on muotoa

$$I = \frac{nk_B T}{qR_S} W \left[\frac{qR_S \left(AA^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{k_B T}\right) \right)}{nk_B T(1 + G_P R_S)} \exp\left(\frac{q(R_S \left(AA^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{k_B T}\right) \right) + V)}{nk_B T(1 + G_P R_S)}\right) \right] + \frac{V}{R_S} - \frac{R_S \left(AA^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_B}{k_B T}\right) \right) + V}{R_S(1 + G_P R_S)} \quad (10)$$

Suurin osa virrasta kulkee matalien Schottky-vallin osien läpi, koska virran suuruus riippuu eksponentiaalisesti vallin korkeudesta yhtälön 3 mukaisesti. Tämän vuoksi IV-mittaustuloksista yhtälön 3 perusteella laskettu Schottky-vallin korkeus on todellista vallin korkeuden keskiarvoa pienempi.

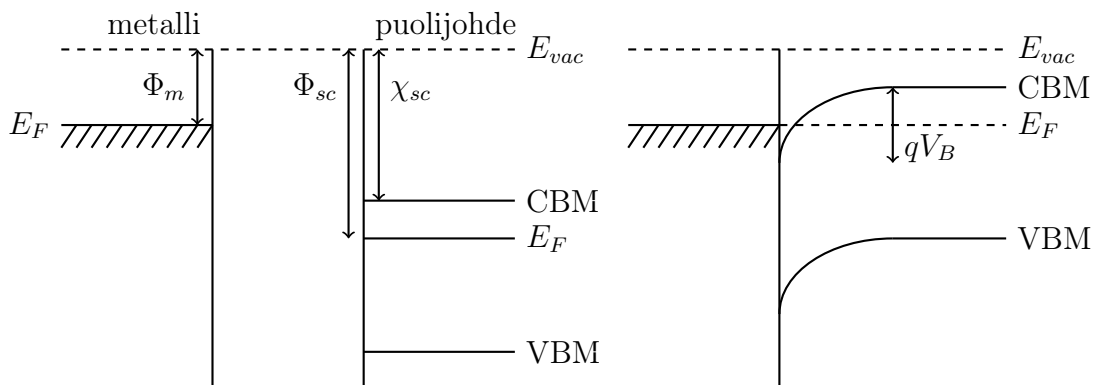
1.3.4 Ohminen kontakti

Ohminen kontakti noudattaa Ohmin lakia $R = \frac{V}{I}$, eli sen resistanssi on vakio. Ohminen kontakti voidaan määritellä myös kontaktiksi, jonka resistanssi on mitätön verrattuna laitteen kokonaisresistanssiin[32]. Tällaisen kontaktin läpi pystytään syöttämään laitteeseen virtaa ilman, että jännitteen muutos kontaktin yli on merkittävä. Käytännössä lineaarisen IV-käyttäytymisen lisäksi on tärkeää saavuttaa mahdollisimman pieni kontaktiresistanssi [9]. Lisäksi ohmisen kontaktin ei tulisi hajottaa (engl. *degrade*) laitetta eikä syöttää vähemmistövarauksenkuljettajia [25]. Ohmisiä kontakteja tarvitaan kaikissa mikropiireissä kuljettamaan virtaa laitteelta toiselle ilman jännitehäviöitä. Laitte voi olla esimerkiksi MOSFET- tai HEMT-transistori tai laseriodi [4].

Schottky-Mott-mallin mukaan ohminen kontakti muodostuu n-tyyppiseen puolijohteeseen, kun metallin työfunktio on pienempi kuin puolijohteen, $\Phi_m < \Phi_{sc}$, ja p-tyypin puolijohteeseen, kun $\Phi_m > \Phi_{sc}$. Ohmisessa kontaktissa puolijohteen energiatasot taipuvat niin, että enemmistövarauksenkuljettajat kerääntyvät kontaktia kohti. Väiden taipumaa kuvaa yhtälö

$$qV_B = \Phi_m - \Phi_{sc}, \quad (11)$$

Tämä pätee sekä n- että p-tyyppiselle puolijohdteelle. Kuvassa 10 on esitetty ohmisen kontaktin muodostuminen n-tyypin puolijohdteelle.



Kuva 10: Ohminen kontakti n-tyypin puolijohdteelle. Vasemmalla on esitetty tilanne, jossa puolijohde ja metalli ovat erillään toisistaan ja oikealla tilanne, jossa ne ovat kiinni toisissaan. Rajapinnan muodostuttua n-tyyppisen puolijohdeen vyöt taipuvat alaspäin.

Ohminen kontakti voi muodostua, kun puolijohdeen ja metallin välillä ei ole potentiaalivallia tai valli on niin matala, että varauksenkuljettajien lämpöenergia riittää sen ylittämiseen [26]. Jos puolijohdeen ja metallin välinen potentiaalivalli on hyvin kapea, varauksenkuljettajat voivat tunnelloitua sen läpi ja tällöinkin muodostuu ohminen kontakti. Näiden kahden tavan yhdistelmä, jossa varauksenkuljettajat tunnelloituvat potentiaalivallin kapean yläosan läpi, on myös mahdollinen. Kuva 9 havainnollistaa varauksenkuljetusmekanismeja. Varauksenkuljetusmekanismi voi olla sama ohmisella ja Schottky-tyyppisellä kontaktilla, mutta kontaktin tyyppi riippuu siitä, millainen kontaktin IV-käyttäytyminen on. Käytännössä tähän vaikuttaa vallin korkeus ja lämpötila.

III-V-puolijohdepintojen vikatilatiheys on suuri, joten Fermi-taso lukkiutuu helposti energia-aukon keskelle. Ohmisen kontaktin muodostamiseksi täytyy joko pienentää pinnan vikatilatiheyttä passivoimalla, madaltaa potentiaalivallin korkeutta

pintaa muokkaamalla tai lisätä puolijohteen dopanttitiheyttä kontaktin alueella. [26]

Dopanttitiheyttä kasvattamalla voidaan muodostaa ohminen kontakti, koska puolijohde-metallikontaktin välisen potentiaalivallin leveys eli tyhjennysalueen leveys on kääntäen verrannollinen puolijohteen dopanttitiheyteen [1, 3]. Tämä tapa eli käytännössä n^+ - tai p^+ -kerroksen muodostaminen kontaktin alapuoliseen puolijohteeseen on yleisin ohmisen kontaktin muodostustapa III-V-puolijohteilla [26].

Vuosikymmenien tutkimuksesta huolimatta ohmisen kontaktin muodostamisessa n -tyypin GaAs:lle on edelleen haasteita, koska GaAs-pinnalla Fermi-taso lukkiutuu herkästi [8]. Tämä johtaa siihen, että GaAs:lle muodostuvan Schottky-kontaktin potentiaalivallin korkeus on vain heikosti riippuvainen käytettävästä metallista. Puhtaalla MBE-kasvatetulla GaAs-pinnalla vallin korkeus vaihtelee noin välillä $0,75 \text{ eV} \leq \Phi_B \leq 1,05 \text{ eV}$ [9]. Hapettuneilla pinnoilla vallin korkeuden vaihtelu on suurempaa, mikä voi johtua rajapinnassa olevasta oksidista.

1.3.5 Ni/Ge/Au-kontaktireseptit

Ohminen kontakti n -tyyppiseen GaAs:iin tehdään usein Ni/Ge/Au-kerrosrakenteella tai jollain sen muunnelmalla. Kontaktiresepti löydettiin vuonna 1967 [33] ja sitä on tutkittu ja kehitetty paljon siitä lähtien. Ohminen kontakti muodostuu, kun kontaktimetallit reagoivat suotuisasti GaAs:n kanssa. Kirjallisuudessa on eri näkemyksiä kontaktimetallien rooleista. Baca ja Ashby [11] kuvailevat kontaktin muodostumista kuudella vaiheella:

1. Nikkeli reagoi GaAs:n natiivioksidin kanssa. Natiivioksidi voi olla epätasalaatuinen ja eri kohdat voivat reagoida metallien kanssa eri tavalla, jolloin metallikontaktistakin tulee epätasalaatuinen. Nikkeli reagoi tasaisesti erilaisten GaAs:n natiivioksidien kanssa, mikä tuottaa tasaisemman kontaktin.
2. Nikkeli reagoi GaAs:n kanssa. Muodostuvat Ni-GaAs-yhdisteet rikkovat puolijohdehilaa ja luovat galliumvakansseja, jolloin germaniumatomit voivat hel-

pommin diffundoitua puolijohteen sisään. Nikkeli reagoi alle 100 °C:ssa.

3. Germanium diffundoituu syntyneisiin Ga-vakansseihin ja seostaa puolijohteen korkeasti n-tyyppiseksi. Diffundoituminen tapahtuu välisijakorvautumismekanismilla (engl. *substitutional-interstitial mechanism*), eli Ge-atomit diffundoituvat välisijoja (engl. *interstitial*) pitkin Ga-vakansseihin. Reaktio vaatii normaalisti yli 600 °C lämpötilan, mutta Ni-GaAs-kompleksit edesauttavat sen tapahtumista matalammassa lämpötilassa. Diffuusio tapahtuu 100-400 °C:n lämpötilassa.
4. Kulta ja gallium reagoivat muodostaen AuGa-yhdisteitä, jotka ovat termisesti kaikkein stabiileimpia mahdollisista muodostuvista yhdisteistä.
5. Kontaktimetallit ja GaAs reagoivat keskenään. Reaktiotuotteet voivat olla stabiileja, kuten NiGe. Epästabiilit reaktiotuotteet, kuten NiAs, voivat reagoida uudelleen ja muodostaa stabiilimpia reaktiotuotteita.
6. Arseni diffundoituu puolijohteen pintaan ja desorboituu. Arseenin jälkeensä jättämät vakanssit täyttyvät stabiileilla yhdisteillä, esimerkiksi AuGa:lla ja NiGe:lla.

Lin ym. [34] tutkivat Ni/Ge/Ni/Au-kontaktin ominaisuuksia lämmitysparametrien funktiona. Heidän mukaansa nikkelin tehtävä on parantaa germaniumin diffuusiota, germanium toimii seostusaineena ja kulta muodostaa helpon alustan laitteiden johdottamiselle ja pienentää kontaktin kontaktiresistiivisyyttä. EDX-tutkimusten perusteella germanium diffundoituu GaAs:iin jo ennen lämmitystä. Jos lämpötila on liian korkea, puolijohdehilaan muodostuu liikaa arseenivakansseja, joihin germaniumatomit diffundoituvat ja tuottavat akseptoritiloja. Tällöin korkeasti seostetun n⁺-alueen seostustiheys pienenee ja kontaktiresistiivisyys kasvaa.

Tyypillinen ongelma Ni/Ge/Au-pohjaisissa kontakteissa on huono morfologia ja lämmönkestävyys. Koska AuGa on stabiili yhdiste, kulta ja gallium pyrkivät reagoi-

maan, kunnes toinen reaktion lähtöaine on loppuun kulutettu. Kontaktin rakenne ei pysy homogeenisena, vaan liian pitkä tai kuuma lämmitys tuottaa metallisaarekkeitä tai -pisaroita. Tahamtanin ym. [35] mukaan lämmitetyn kontaktin huono morfologia on seurausta alkuperäisen GaAs-metallirajapinnan epähomogeenisuudesta.

2 Menetelmät

2.1 Ultrasuurtyhjiö

Puhtaiden puolijohdepintojen valmistaminen edellyttää puhtaita valmistusolosuhteita. Pinnat reagoivat herkästi erityisesti ilmakehän hapen kanssa, joten ympäristön kaasujen vaikutuksen poistamiseksi puolijohteita prosessoidaan ultrasuurtyhjiössä [9]. Näytteiden lisäksi myös herkät laitteet ovat suojassa ilmakehän kaasuilta. UHV:n paine on määritelmän mukaan alle $1 \cdot 10^{-7}$ mbar, ja nykyaikaisten pintatieteen tutkimuksiin käytettävien kammioiden paine voi olla jopa alle $1 \cdot 10^{-10}$ mbar [36].

Keskimääräinen vapaa matka (engl. *mean free path*) on etäisyys, jonka hiukkanen keskimäärin kulkee kahden törmäyksen välillä [37]. Typpimolekyylin keskimääräinen vapaa matka $0 \text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa ja eri paineissa on esitetty taulukossa I. UHV:ssa hiukkasten keskimääräinen vapaa matka on hyvin pitkä, joten halutut hiukkaset pääsevät kulkemaan esteettä. Siksi ultrasuurtyhjiö mahdollistaa hiukkassuihkuihin perustuvien menetelmien käytön.

Taulukko I: Typpimolekyylin keskimääräinen vapaa matka valituissa paineissa, kun lämpötila on $0 \text{ }^\circ\text{C}$ [38].

p [mbar]	λ [m]
$1 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^1$
$1 \cdot 10^{-9}$	$5,9 \cdot 10^4$

UHV-kammiot valmistetaan useimmiten ruostumattomasta teräksestä [9]. Niiden osat kiinnitetään yhteen laipoilla, joiden väliin laitetaan kuparitiiviste. UHV:n muodostamiseksi kammiosta poistetaan kaikki kaasut pumppaamalla. UHV-painealueelle päästään turbomolekyylipumpuilla [9]. Pumpussa on useita peräkkäisiä la-

poja, jotka pyörivät korkealla kierrosnopeudella ja luovuttavat liikemäärää niihin törmääville kaasumolekyyleille. Tällöin kaasumolekyylit kulkeutuvat lapojen väleitä pois kammioista. Turbomolekyylipumpun toiminnan edellytyksenä on, että kaasumolekyyliden keskimääräinen vapaa matka on pidempi kuin lapojen etäisyys [37]. Molekyylin pitää kulkeutua seuraaville lavoille ilman, että se menettää liike-energiansa törmätessään muihin molekyyleihin.

Tämän vuoksi turbomolekyylipumpun kanssa käytetään mekaanista takapumppua [37], jolla pumpataan esityhjiölinjaa. Turbomolekyylipumppu toimii siten pienemmän paineen alueella. Takapumppu voi olla esimerkiksi öljylamellipumppu (engl. *rotary vane pump*) tai spiraalipumppu (engl. *scroll pump*) [38]. Öljylamellipumppu siirtää kaasua epäkeskisesti kiinnitetyn pyöreän lavan avulla ja spiraalipumppu kahden lomittain asetetun spiraalinmuotoisen lavan avulla [37]. Spiraalipumppu ei tarvitse toimiakseen öljyä toisin kuin öljylamellipumppu, joten tyhjiökammion neste-kontaminaation riski poistuu sitä käytettäessä [37]. Turbomolekyylipumpun lisäksi ultrasuurtyhjiön ylläpitämiseen voidaan käyttää ionipumppua, joka ionisoi kaasumolekyylejä, jotka kerääntyvät sitten pumpun katodeille [6].

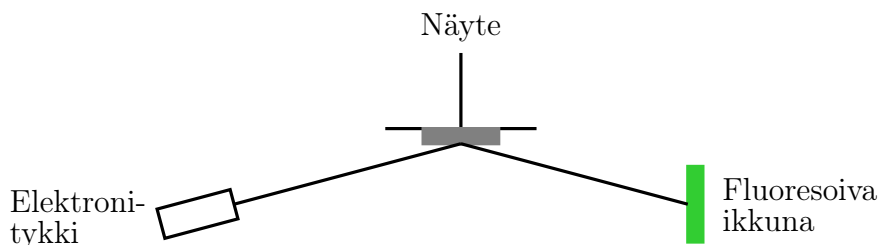
Kammioiden seinät adsorboivat ilman vesimolekyylejä herkästi, ja ultrasuurtyhjiön alueella pienemmän paineen saavuttamisen esteenä ovatkin pääasiassa nämä seiniin adsorboituneet molekyylit [9]. Ultrasuurtyhjiötä ei saavuteta järkevässä ajassa pelkällä pumppauksella, koska vesimolekyylit desorboituvat huonosti huoneenlämmössä. Tämän takia kammiota paistetaan ilma-altistuksen jälkeen noin 150-200 °C:ssa esimerkiksi vuorokauden ajan. Kammiosta otetaan paiston ajaksi pois lämpötilalle herkät laitteet. Paiston aikana seiniin adsorboituneet molekyylit desorboituvat huomattavasti tehokkaammin ja ne voidaan pumpata ulos kammioista. Tällöin kammion peruspaine paranee.

Koska ilmanpaineesta ultrasuurtyhjiöön pääseminen vaatii yleensä kammion paistamisen, monet ultrasuurtyhjiökammiot koostuvat useammasta peräkkäisestä

kammioista, joista vain yksi eli latauskammio tai ilmalukko avataan ilmanpaineeseen näytteitä ladataksa [9, 36]. Näin sisemmissä kammioissa voidaan ylläpitää alhainen paine ja ilman vesimolekyylit eivät pääse adsorboitumaan kammion seiniin.

2.2 RHEED

Heijastuneiden korkeaenergistien elektronien diffraktio (engl. *reflection high energy electron diffraction, RHEED*) on pintatieteen menetelmä, jolla voidaan tutkia pintojen rakennetta. RHEEDissä elektronisuihku, jonka energia on välillä 10-100 keV, törmää tutkittavaan näytteeseen pienessä kulmassa. Elektronisuihku läpäisee täten vain muutaman päällimmäisen atomikerroksen. Näytteestä diffraktoituvat elektronit muodostavat diffraktiokuvion, joka havaitaan fluoresoivalla ikkunalla. Näyte asetetaan pyörivälle alustalle, jotta RHEEDillä voitaisiin tutkia näytettä mistä tahansa suunnasta. Laitteiston kaavakuva on esitetty kuvassa 11. [39, 40]



Kuva 11: RHEED-laitteisto koostuu elektronitykistä, pyörivällä alustalla olevasta näytteestä ja fluoresoivasta ikkunasta.

RHEED-laitteisto on helppo yhdistää monenlaisiin tyhjiökammioihin, koska elektronitykki ja fluoresoiva ikkuna sijaitsevat kaukana näytteen sivuilla [39]. Näytteen etuosa jää vapaaksi höyrystystä varten. RHEEDiä voidaankin käyttää näytteen mittaamiseen erilaisten prosessivaiheiden, esimerkiksi lämmityksen, höyrystyksen ja kiteen kasvatuksen aikana.

Kun elektronisuihku törmää kiteeseen, se diffraktoituu [41]. Diffraktiokuvion syntymistä voidaan tarkastella geometrisesti. Suurin osa elektroneista siroaa elastisesti.

Olkoon tulevan elektronisuihkun aaltovektori \mathbf{k}_0 ja siroavan elektronin aaltovektori \mathbf{k} . Elastisesti sironneiden elektronien aaltovektorit toteuttavat ehdon $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, missä λ on elektroniaallon aallonpituus. Sironneet elektronit kokevat vahvistavan tai tuhoavan interferenssin. Interferenssimaksimit syntyvät kohtiin, joissa diffraktoituneen ja saapuvan elektroniaallon aaltovektoreiden erotus $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ toteuttaa Lauen ehdon $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_m$. \mathbf{G}_m on käänteishilavektori, jonka alaindeksi m viittaa diffraktion kertalukuun.

Koska RHEEDin informaatioisyvyys on vain 1-2 nm, elektronisuihku diffraktoituu käytännössä kaksiulotteisesta atomikerroksesta [39, 41]. Sen käänteishila koostuu yhdensuuntaisista viivoista, jotka osoittavat kohtisuoraan näytteen pintaa vastaan. Ewaldin konstruktion avulla voidaan määrittää, mihin kohtiin diffraktiomaksimit syntyvät.

Kun elastisesti sironneiden elektronien aaltovektorit piirretään alkamaan samasta pisteestä kuin saapuvan elektronisuihkun aaltovektori \mathbf{k}_0 , vektoreiden päät osuvat pallopinnalle, jonka säde on $|\mathbf{k}_0|$ [41]. Tätä kutsutaan Ewaldin palloksi. Diffraktiomaksimit syntyvät niille aaltovektoreille \mathbf{k} , joiden päät osuvat Ewaldin pallon ja käänteishilaviivojen leikkauskohtiin. Diffraktiomaksimit muodostuvat pisteisiin, jotka sijaitsevat Lauen vyöhykkeillä, ja RHEED-kuvassa Lauen vyöhykkeet nähdään selkeinä puoliympyröinä. Pienin ympyrä on nollas Lauen vyöhyke.

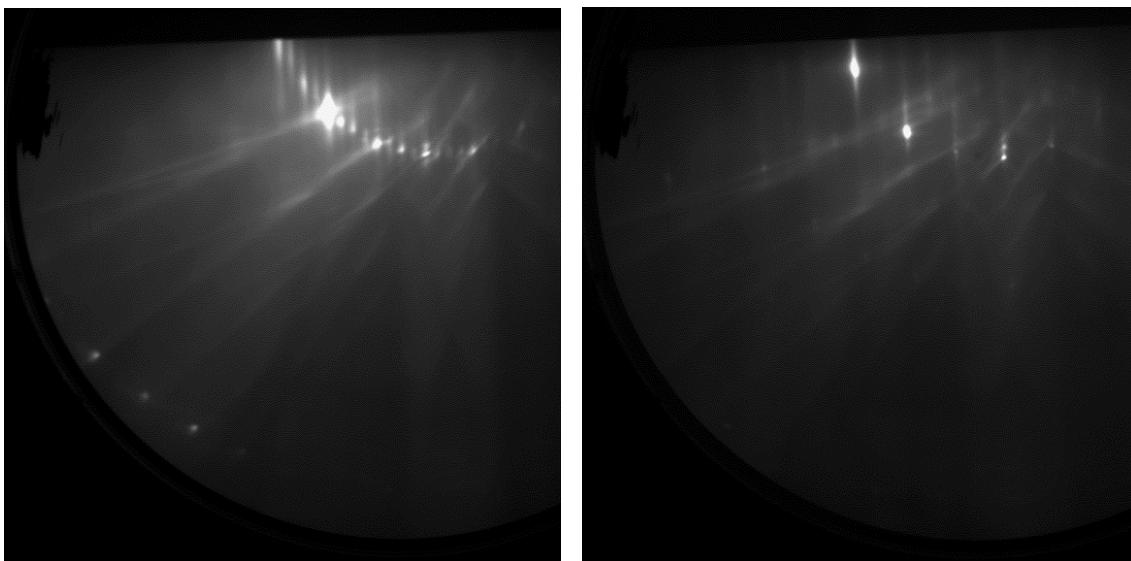
Ideaalitapauksessa diffraktiomaksimit ovat pisteitä, mutta todellisilla laitteilla ja näytteillä ne leviävät. Saapuvan elektronisäteen paksuus ja elektronien energiajakama leventävät Ewaldin pallopintaa ja pinnan virheet leventävät käänteishilaviivoja. Lisäksi Ewaldin pallopinnan säde on paljon suurempi kuin käänteishilan hilavakio, joten Ewaldin pallon ja pienimpien kertalukujen käänteishilaviivojen väliset kulmat ovat hyvin pieniä. Siksi pienikin käänteishilaviivan tai Ewaldin pallon leviäminen tuottaa diffraktiokuvioksi viivoja pisteiden sijaan. Diffraktiokuviossa havaitaan kuitenkin viivoilla kirkkaat pisteet Lauen vyöhykkeiden kohdalla.

Todellisuudessa elektronit siroavat myös pinnan alapuolisista atomikerroksista. RHEED-kuviossa havaitaan kirkkaampia viivoja, jotka ovat peräisin syvemmältä kiteestä. Niiden väliin muodostuu himmeämpiä viivoja, jotka ovat peräisin kiteen pinnasta. Viivojen jaksollisuudesta saadaan selville pinnan rekonstruktion jaksollisuus.

Kun RHEEDillä mitataan $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio, fluoresoivalla ikkunalla havaitaan kaksinkertainen ja nelinkertainen viivakuvio eikä kaksinkertaista ja kahdeksankertaista kuviota. Koska $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio on keskeinen, käännteishilassa kaksinkertaiset pisteet sijaitsevat yksikkökopin keskellä eivätkä reunoilla. Kahdeksankertaisessa suunnassa joka toinen käännteishilapiste sijaitsee eri Ewaldin pallopinnalla, jolloin fluoresoivalla ikkunalla näkyy pääviivojen välissä vain kolme viivaa. Ewaldin pallopinta on kuitenkin riittävän leveä kaksinkertaisessa suunnassa, jotta pääviivojen välissä näkyy yksi viiva.

RHEED $c(8 \times 2)$ -rekonstruktioista näyttää siis hyvin samankaltaiselta kuin (4×2) -rekonstruktioista. Kuitenkin kaksinkertaisessa suunnassa väliviivoilla ei ole kirkkaita pisteitä nollannella Lauen vyöhykkeellä vaan ne sijaitsevat sen alapuolella. Yleensä väliviivojen pisteet näkyvät heikosti, mutta niiden puuttuminen nollannelta Lauen vyöhykkeeltä on hyvin havaittavissa. Näin voidaan päätellä, onko kyseessä (4×2) -vai $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio.

Kuvassa 12 on esitetty RHEED-kuvat tässä työssä valmistetusta GaAs-pinnasta, jolla on $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio. Kuvassa 12a havaitaan kirkkaiden pääviivojen välissä kolme himmeämpää viivaa. Kuvassa 12b, jonka ottoa varten näytettä on pyöritetty 90° kuvan 12a asennosta, havaitaan kaksinkertainen suunta. Siinä on vastaavasti yksi himmeämpi viiva kirkkaiden pääviivojen välissä. Pääviivoilla voidaan selvästi havaita kirkkaat pisteet nollannella Lauen vyöhykkeellä, mutta väliviivoilla ei. Täten voidaan varmistua siitä, että kyseessä on todella $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio.



(a) Kahdeksankertainen suunta.

(b) Kaksinkertainen suunta.

Kuva 12: RHEED-kuvat ($c(8 \times 2)$ -rekonstruktiosta GaAs-pinnalla.

2.3 Kontaktiresistiivisyyden mittaaminen

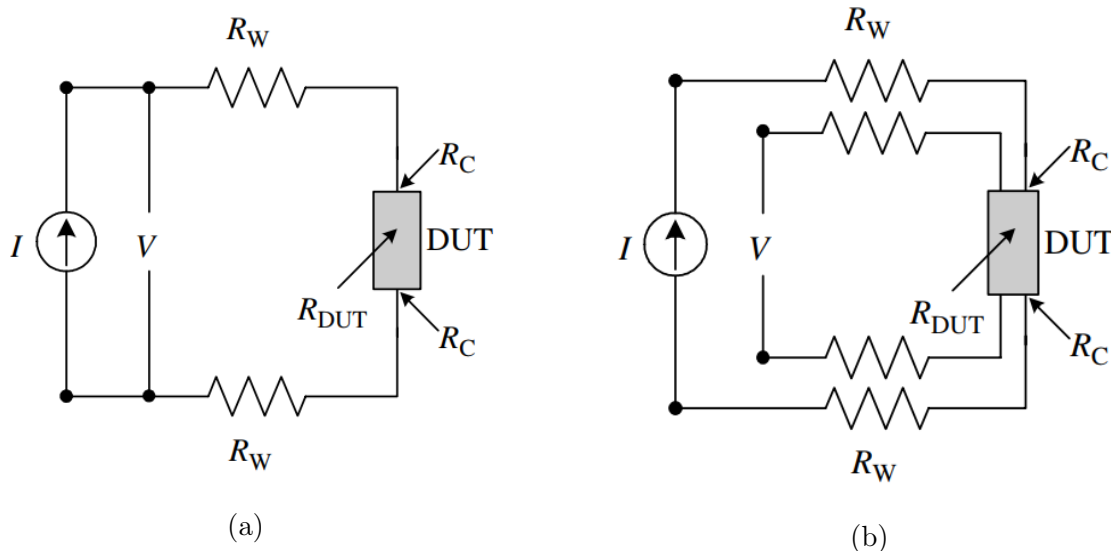
Resistanssia voidaan mitata kahdella neulalla, joista kumpikin on kytketty sekä virta- että jännitemittariin [25]. Kahdella neulalla mitattu resistanssi on

$$R_T = 2R_W + 2R_C + R_{DUT}, \quad (12)$$

missä R_W on johtojen ja mittausneulojen resistanssi, R_C on kontaktiresistanssi ja R_{DUT} on mitattavan näytteen resistanssi. Kahdella neulalla tehdyn mittauksen mittaustajärjestely on yksinkertainen, mutta sen tuloksesta on mahdoton erottaa näytteen resistanssia kontaktin, mittausneulojen ja johtojen resistanssista. Mittaustajärjestelyn piirikaavio on esitetty kuvassa 13a.

Nelipistemenetelmä ratkaisee tämän ongelman [25]. Nelipistemenetelmässä virtaa mitataan kahdella neulalla ja jännitettä kahdella ylimääräisellä neulalla. Tällöin jännitemittarin läpi kulkeva virta on häviävän pieni, koska jännitemittarin impedanssi on suuri. Kontaktin, neulan ja johtojen osuus mitattavasta jännitehäviöstä on häviävän pieni, joten jännitehäviö sisältää käytännössä pelkästään mitattavan näyt-

teen aiheuttaman jännitehäviön. Nelipistemittauksen piirikaavio on esitetty kuvassa 13b.



Kuva 13: a) Kahden neulan mittauksen piirikaavio, b) Nelipistemittauksen piirikaavio. Kuvat lähteestä [25].

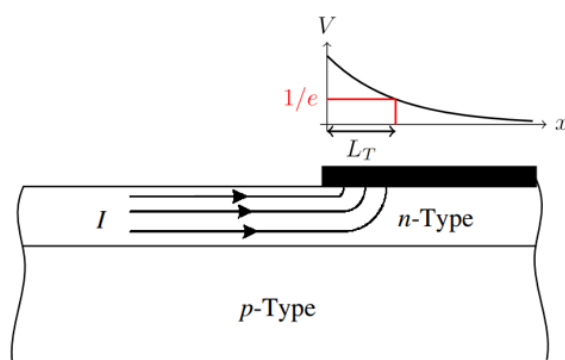
Ohmisen kontaktin kontaktiresistiivisyyttä voidaan mitata siirtoetäisyysmenetelmällä (engl. *transfer length method*, TLM) [25]. TLM-menetelmällä on mahdollista mitata siirtoetäisyys, kontaktiresistanssi ja kontaktiresistiivisyys. Kontaktiresistanssi on tietylle laitteelle ominainen eikä kerro tarkasti rajapinnan ominaisuuksista. Kontaktiresistiivisyys ei puolestaan riipu kontaktin alasta, joten sen avulla on helppo vertailla eri kokoisia laitteita. TLM-menetelmällä kontaktien välisen etäisyyden vaikutus mitattuun resistiivisyyteen saadaan eliminoitua. Menetelmän oletuksena on, että kontaktin alapuolinen puolijohde on homogeeninen.

Virta ei kulje metallikontaktiin koko kontaktin pituudelta. Jännite on suurin kontaktin etureunassa ja pienenee eksponentiaalisesti kontaktin takareunaa kohti. Etäisyys, jolla jännite on pudonnut $1/e$:hen kontaktin etureunan jännitteestä, on siirtoetäisyys (engl. *transfer length*) [25]. Siirtoetäisyys määritellään kontaktiresis-

tiivisyyden ja puolijohteen neliöresistanssin R_{sh} (engl. *sheet resistance*), avulla:

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{sh}}} \quad (13)$$

missä L_T on siirtoetäisyys, ρ_c on kontaktiresistiivisyys ja R_{sh} on puolijohteen neliöresistanssi. Käytännössä siirtoetäisyys voidaan ajatella sen kontaktin osan leveydeksi, jonka yli suurin osa virrasta kulkee puolijohteesta metalliin tai päinvastoin. Siirtoetäisyys on esitetty graafisesti kuvassa 14.



Kuva 14: Siirtoetäisyys. Kuva muokattu lähteestä [25].

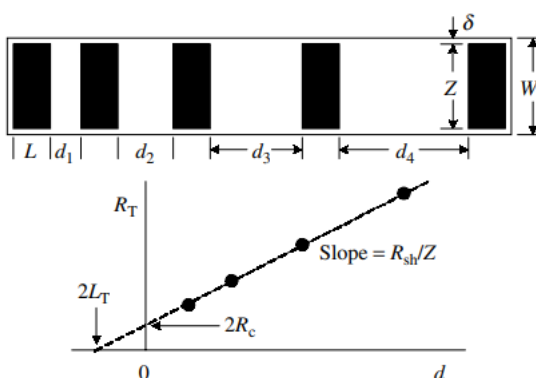
Neliöresistanssi kuvaa ohutkalvon resistanssia siten, että ohutkalvoneliön resistanssi on aina vakio riippumatta neliön koosta [25]. Neliöresistanssi on resistiivisyyden keskiarvo näytteen paksuuden yli, ja sitä kuvaa yhtälö

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} \quad (14)$$

missä ρ on resistiivisyys ja t on kerroksen paksuus. Neliöresistanssin yksikkö on Ω/\square , ohmia neliötä kohti. Kun neliöresistanssi tunnetaan, näytteen resistanssi voidaan laskea sen ulkoisista mitoista:

$$R = R_{sh} \frac{L_S}{W_S}, \quad (15)$$

missä L_S on näytteen pituus ja W_S sen leveys. Näytteen resistanssi on mahdollista laskea neliöresistanssin avulla ilman, että ohutkalvon paksuutta tunnetaan.



Kuva 15: TLM-kontaktirakenne ja mittaustulosten laskemisen periaate. Kuva lähteestä [25].

TLM-mittausta varten puolijohteen pintaan höyrystetään useita suorakulmion muotoisia kontakteja, joiden välimatka vaihtelee. Kontaktirakenne on kuvan 15 mukainen. Kontaktirivi eristetään yleensä ympäröivästä puolijohdeesta etsaamalla sen ympärille mesa, jolloin virta ei leviä yli W :n levyiselle alueelle. Kuvassa kontaktin pituus on L , leveys on Z ja kontaktien välimatka on d_n . Kontaktin ja puolijohteen reunan välinen etäisyys on δ ja puolijohdealueen leveys on W .

Kokonaisresistanssi mitataan kahden vierekkäisen kontaktin väliltä ja esitetään kontaktien välimatkan funktiona, kuten kuvassa 15. Kun jännitettä mitataan kahden kontaktin välistä, kontaktiresistanssin yhtälöksi saadaan Ohmin lakia ja yhtälöä 14 käyttämällä

$$R_c = \frac{V}{I} = \frac{\sqrt{R_{sh}\rho_c}}{Z} \coth\left(\frac{L}{L_T}\right) \quad (16)$$

missä V on jännite, I on virta, R_{sh} on puolijohteen neliöresistanssi, ρ_c on kontaktiresistiivisyys, Z on kontaktin leveys, L on kontaktin pituus ja L_T on siirtoetäisyys. Kun kontakti on pitkä eli $L \geq 1,5L_T$, $\coth(L/L_T) \approx 1$ ja tämä yhtälö sieventyy muotoon

$$R_c \approx \frac{\rho_c}{L_T Z} \quad (17)$$

TLM-mittauksessa kahden kontaktin väliltä mitattu resistanssi on kontaktien resistanssien R_c ja puolijohteen resistanssin R_{sc} summa [25]. Neliöresistanssin yhtälön 14, kontaktiresistanssin yhtälön 17 ja siirtoetäisyyden yhtälön 13 avulla saadaan mitatun kokonaisresistanssin yhtälöksi

$$\begin{aligned} R_T &= R_{sc} + 2R_c = R_{sh} \frac{d_n}{Z} + 2 \frac{\rho_c}{L_T Z} & \left\| \rho_c = L_T^2 R_{sh} \right. \\ &= R_{sh} \frac{d_n}{Z} + 2 \frac{L_T R_{sh}}{Z} \\ \Rightarrow R_T &= \frac{R_{sh}}{Z} (d_n + 2L_T) \end{aligned} \quad (18)$$

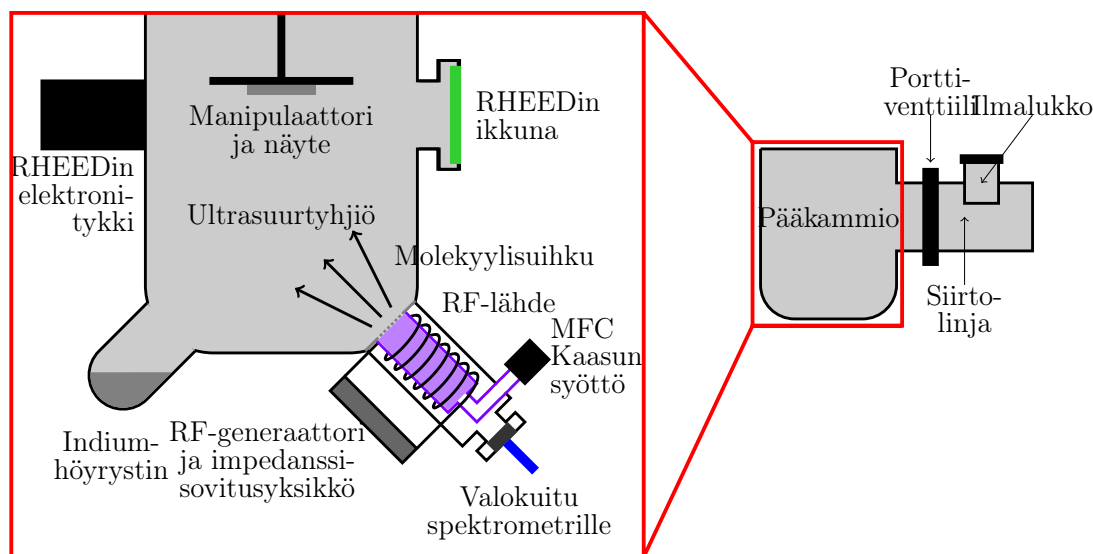
missä R_{sc} on kontaktien välisen puolijohteen resistanssi ja d_n on n :nnen kontaktivälin pituus. Tämä on (d_n, R_T) -kuvaajaan piirrettyihin mittapisteisiin sovitetun suoran yhtälö. Suoran kulmakertoimesta $\frac{R_{sh}}{Z}$ saadaan laskettua näytteen neliöresistanssi. Suoraa ekstrapoloimalla lasketaan pystyakselin leikkauskohdasta $2R_c$ näytteen kontaktiresistanssi R_c ja vaaka-akselin leikkauskohdasta $2L_T$ siirtoetäisyys L_T . Siirtoetäisyydestä lasketaan yhtälöä 13 käyttäen kontaktiresistanssi.

3 Laitteistot

3.1 Tyhjiölaitteistot

Tämän työn näytteiden puhdistus- ja passivointikäsitteilyt tehtiin kahdessa tyhjiökammiossa.

Näytteiden atomivetypuhdistus ja mahdollinen passivointi tehtiin kuvan 16 mukaisessa tyhjiökammiossa. Tyhjiölaitteisto koostuu ilmalukosta (engl. *loadlock*), siirtolinjasta (engl. *transfer chamber*) ja pääkammioista (engl. *main chamber*). Pääkammio on erotettu siirtolinjasta porttiventtiilillä ja ilmalukossa oleva kasetti siirtolinjasta tiivisteellä. Näyte ladataan tyhjiökammioon ilmalukon kautta, ja se voi tarvittaessa odottaa prosessointia tai kammioista ulos ottamista siirtolinjassa olevassa kasetissa. Pääkammion pohjapaine on $3 \cdot 10^{-9}$ mbar.



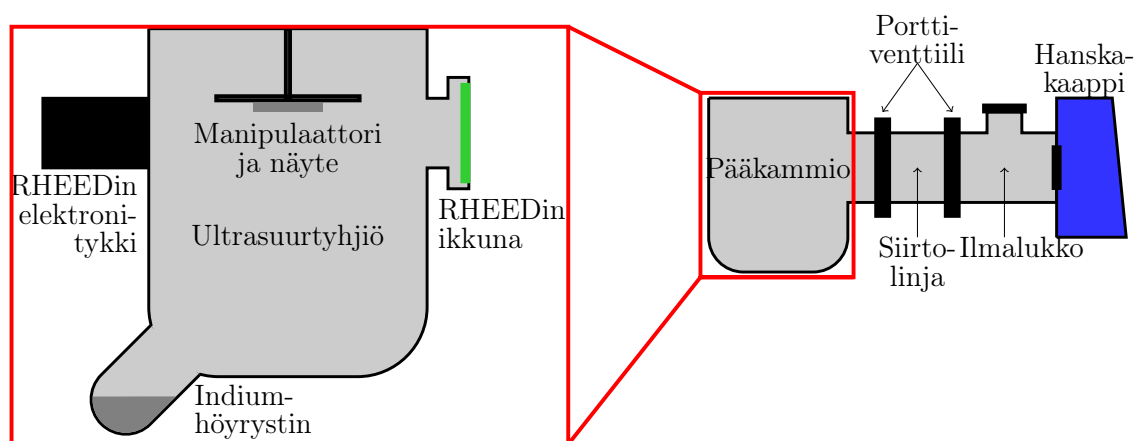
Kuva 16: Tyhjiökammion 1 rakenne.

Näytteet prosessoidaan pääkammiossa. Näyte kiinnitetään molybdeenista valmistetun ympyränmuotoisen näytelevyn keskelle metalliliuskalla. Näytelevy asetetaan prosessoinnin ajaksi kammion yläosassa sijaitsevaan manipulaattoriin näyte alaspäin. RF-lähde (engl. *radio frequency source*) ja indiumhöyrystin sijaitsevat kam-

mion alaosassa. Näytteen alapuolella on liikutettava shutteri, joka suojaa näytettä RF-lähteen käynnistämisen ja indiumhöyrystimen lämmityksen aikana. Kammion sivulle on asetettu RHEEDin elektronitykki ja vastakkaiselle seinälle RHEEDin fluo- resoiva ikkuna. RHEEDillä seurataan prosessin vaiheiden välissä näytteen pinnan laatua. Näytettä lämmitetään resistiivisesti syöttämällä virtaa näytelevyn yläpuo- lella olevan lämmitysvastuksen läpi. Näytteen lämpötilaa mitataan lämpökameralla.

RF-lähteen toiminta perustuu induktiiviseen kelaan, jonka sisällä sijaitsee keraa- minen plasmaonkalo [42]. RF-lähteen läpi syötetään molekulaarista kaasua, jonka virtausta säädellään massavirtasäätimellä (engl. *mass flow controller*, MFC). Kelan läpi johdetaan virtaa radiotaajuudella, jolloin plasmaonkalon sisällä olevaan kaasuun indusoituu virta, joka hajottaa kaasumolekyylejä ja ionisoi molekyylejä ja niiden osia. Plasmaonkalon ja kammion välissä olevasta apertuurista pääsee läpi vain neut- raaleja hiukkasia, joten vaikka RF-lähteen sisällä onkin plasmaa, suurin osa näyt- teelle asti päätyvistä hiukkasista on neutraaleja kaasuatomeja. RF-lähteen alaosassa on ikkuna, jota vasten on asetettu valokuitu. Valokuitu johtaa spektrometrille, jolla mitataan RF-lähteen sisällä olevan plasman intensiteettiä aallonpituuden funktiona. Tästä spektristä voidaan päätellä plasman koostumus. Optisesta emissiospektristä voidaan laskea atomien ja molekyyliden suhde niinkin tarkasti kuin Dang ym. tekivät [43] tai spektriä voidaan käyttää kvalitatiivisena työkaluna sen varmistamiseksi, että plasmassa ei ole merkittävästi epäpuhtauksia. Esimerkiksi lähteessä [44] on esitelty atomaarisen typen tuottamiseen tarkoitetun RF-lähteen toimintaperiaate ja lähteessä [45] on tutkittu tässä työssä käytetyn RF-lähdemallin tuottaman tyyppiplasman koostumusta optisella spektroskopiolla.

Toisen käytetyn tyhjiökammion rakenne on esitetty kuvassa 17. Oleellisina eroina ensimmäiseen kammioon verrattuna on RF-lähteen puuttuminen ja se, että ilmaluk- ko on yhdistetty ilmakehän lisäksi hansakaappiin. RF-lähteen puuttumisen vuoksi tässä kammiossa ei voi tehdä atomivetypuhdistusta.

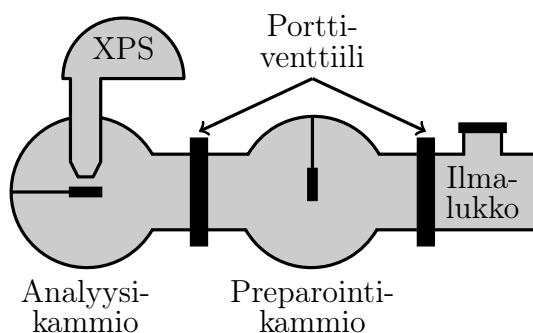


Kuva 17: Tyhjiökammion 2 rakenne.

Hanskakaappi on inertillä kaasulla täytetty kaappi, johon yhdistetyillä hanskoilla käyttäjä voi käsitellä kaapin sisällä olevia näytteitä [11]. Puolijohdeprosessoinnissa käytettävissä hanskakaapeissa on yleensä typpikaasukehä ja niitä käytetään näytteiden etsaukseen ennen tyhjiökammioon lataamista. Typpikaasu suojelee juuri etsattua näytettä uudelleenhapettumiselta, millä voi olla merkittävä vaikutus seuraavien prosessoinnin vaiheiden onnistumisen kannalta.

Lämpötilaa mitataan sekä optisella pyrometrilla kammion ikkunan läpi että termoelementillä näytelevyn läheltä.

Työssä käytettiin kolmatta tyhjiökammiota pii- ja germaniumkalvojen höyrystämiseen ja näytteiden lämmittämiseen. Kammion rakenne on kuvan 18 mukainen. Tälle työlle oleelliset kammion osat ovat ilmalukko, preparointikammio ja analyysikammio. Preparointikammiossa on mahdollista höyrystää piitä ja germaniumia sekä tehdä kaasukäsittelyjä. Analyysikammio sisältää pintatieteen tutkimuslaitteita, joista tässä työssä käytettiin röntgenfotoelektronispektrometriä (engl. *X-ray photoelectron spectrometer, XPS*).



Kuva 18: Tyhjiökammion 3 rakenne.

Analyysi- ja preparointikammioiden manipulaattoreissa on näytteen lämmittämistä varten keraamin ympäröimä volframilanka, josta lämpö johtuu näytteenpitimen kautta näytteeseen. Analyysikammion manipulaattorissa näytettä on mahdollista lämmittää myös johtamalla virtaa suoraan näytteen läpi, mutta tätä menetelmää käytettäessä GaAs-näytteillä on taipumusta lämmetä epätasaisesti. Lämpötilaa mitataan pyrometrilla tyhjiökammion ikkunan läpi.

3.2 Sputteri

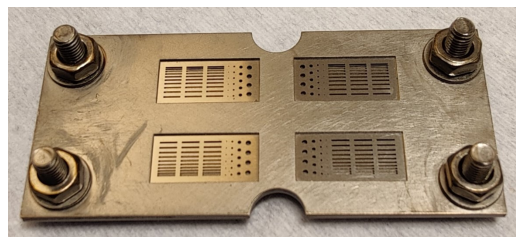
Ni/Au-kontaktit valmistettiin Baltec MED 020 -sputterilla. Sputteroinnissa metallikohtiota pommitetaan argonplasmalla, jonka ionit irrottavat kohtiosta atomeja. Metalliatomit leviävät tyhjiökammiossa ja muodostavat pinnoille ohuen metallikalvon. Metallikohtion vaihtamista varten sputteri piti ilmata kokonaan, joten sekä metallikohtiot että ensin sputteroitu nikkeli-kerros altistuivat ilmalle.

Metallikuviointi tehtiin varjomaskilla. Varjomaski oli 0,2 mm paksu rosterilevy, johon oli laserleikattu kuvan 19a mukaiset halutut kontaktikuviot. TLM-kontaktien koko oli $200\ \mu\text{m} \times 2000\ \mu\text{m}$ ja kontaktien etäisyys vaihteli välillä $50\ \mu\text{m} - 450\ \mu\text{m}$. Kontaktien välinen etäisyys kasvoi $50\ \mu\text{m}$:n askeleissa. Varjomaski sisälsi kolme samantyyppistä kontaktiriviä. Lisäksi varjomaskissa oli ympyränmuotoisia kontakteja mahdollisia kapasitanssi-jännitemittauksia varten, mutta niitä ei hyödynnetty tässä työssä. Taulukossa II on esitetty oleellisten kontaktien etäisyydet.

Sputterointia varten valmistettiin neljästä rosterilevystä koostuva näytteenpidike, joka on esitetty kuvassa 19b. Näytteet asetettiin 0,5 mm paksun taustalevyn päälle ja niitä piti paikallaan 0,4 mm paksu välilevy, jossa oli näytteiden kokoiset aukot. Välilevyn päälle asetettiin varjomaski ja sen päälle vielä toinen paksu levy, jossa oli näytteen kokoiset aukot, pitämään maski tiiviisti näytteiden pintaa vasten. Levyt kiinnitettiin yhteen ruuveilla, jotka kiristettiin käsin sopivaan kireyteen.



(a) Työssä käytetyn varjomaskin kuviointi.



(b) Näytteenpidike.

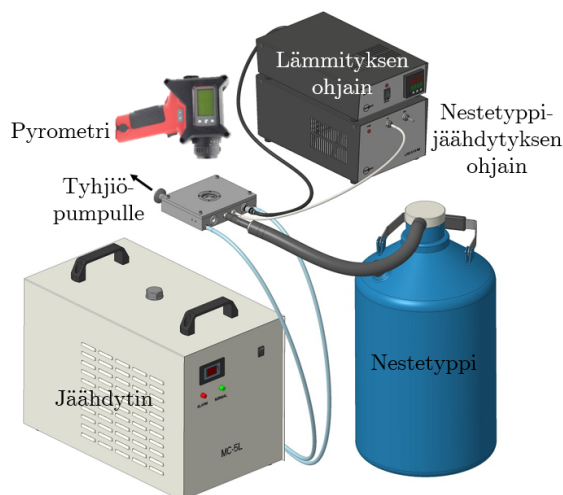
Väli	d [μm]
BC	100
CD	150
DE	200
EF	250
FG	300

Taulukko II: Varjomaskikontaktien etäisyydet.

Näytteenpidike asetettiin sputterin kammiossa olevalle levyille, jota lämmitettiin resistiivisesti. Sputteroinnin aikana näyte lämmitettiin 100 °C:een, jotta ilmakehästä peräisin oleva vesi höyrystyisi pois. Sputterointiaika valittiin halutun metallikerroksen paksuuden mukaan. Käytetyillä sputterointiparametreilla nikkelin sputterointinopeus on 0,1 nm/s ja kullan 0,6 nm/s.

3.3 Lämmitysalusta

Toinen näytteiden lämmitykseen käytettävissä oleva laite oli MicrOptik MHCS600-mallinen kuvan 20 mukainen lämmitys- ja jäähdytysalusta [46]. Alustaa oli mahdollista lämmittää 600 °C:een ja jäädyttää -190 °C:een. Näyte asetettiin Peltier-elementillä toimivan alumiinisen lämmitysalustan päälle. Lämmitysalusta oli suljettu tyhjiöaskiin, joka pumpattiin tyhjiöön spiraalipumpulla. Alustan lämpötilaa mitattiin sekä termoelementillä näytealustan läheisyydestä että pyrometrilla tyhjiöaskin kannessa olevan ikkunan läpi. Jäähdytystä varten laitteistossa oli nestetyypikierro. Lämmityksen ja jäähdytyksen nopeutta ja kestoja säädeltiin LabView-ohjelmalla.

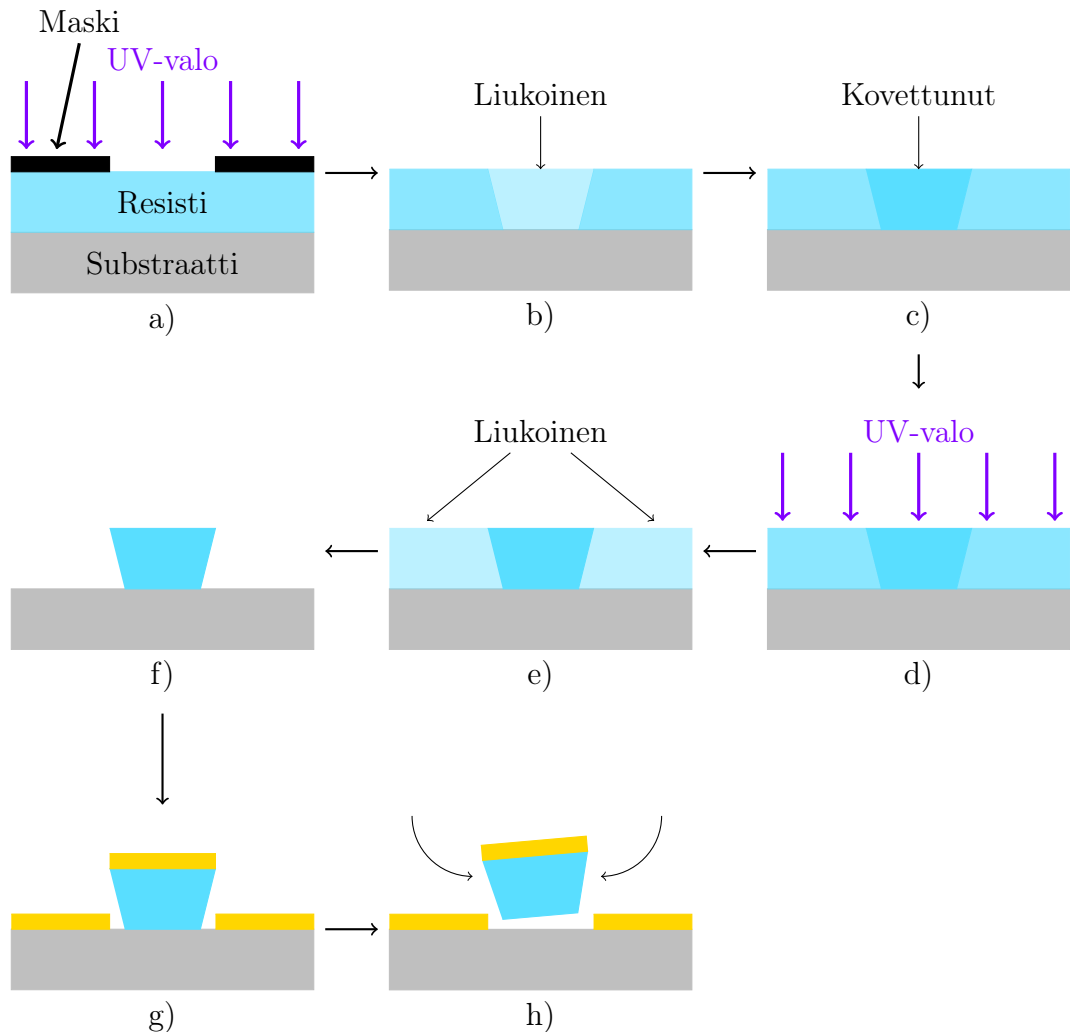


Kuva 20: MicrOptik MHCS600 -lämmitys- ja jäähdytysalusta. Kuva muokattu valmistajien kuvista [46, 47].

3.4 Litografia

Työssä valmistettiin kontakteja varjomaskin kanssa sputteroinnin lisäksi myös lift-off-litografialla. Lift-off-litografiaprosessissa näytteen pinnalle tehdään kuviot kuvankäntöresistillä. Kuvankäntöresisti on positiivinen resisti, johon on lisätty kovetta. UV-valolle altistuneet alueet muuttuvat ensin liukoisiksi kehitteeseen, mutta kuvankäntöpaiston aikana kovete tekee näistä alueista liukenemattomat. Kun resis-

ti kehitetään toisen UV-altistuksen jälkeen, kehitteeseen liukenevat ne alueet, jotka olivat ensimmäisessä UV-valotuksessa maskin alla. Resisti suojaa niitä puolijohdepinnan alueita, joille ei haluta metalleja. Kuvassa 21 on esitetty lift-off-litografia-prosessin vaiheet.



Kuva 21: Litografiaprosessin vaiheet. a) UV-valotus, b) → c) kuvankääntöpaisto, d) toinen UV-valotus, e) → f) kehitys, g) metallointi, h) liftoff.

Ennen resistin levitystä näytteet käsitellään pohjustimella, joka auttaa resistiä tarttumaan puolijohdepintaan. Näytteen päälle levitetään resistiä, joka tasoitetaan pyörittämällä näytettä nopeasti spinnerilaitteessa. Resistikalvon paksuus on kää-

täen verrannollinen pyörimisnopeuden neliöjuureen ja resistin viskositeettiin [48].

Pyöriksen jälkeen näytteen reunoilta ja takapinnalta pyyhitään ylimääräinen resisti pois. Etenkin suorakulmaisten näytteiden reunoihin voi kerääntyä resistiä helmiksi, jotka haittaavat UV-valotusta. Seuraavaksi näytteet esipaistetaan. Esipaiston tarkoituksena on poistaa resististä ylimääräinen liuotin ja tiivistää sitä.

Resisti kuvioidaan UV-valotuksella (21a). Näytteen päälle asetetaan kvartsista tehty valotusmaski, johon on tehty metallikontaktien muotoiset kuviot kromista. Käytetty positiivinen resisti muuttuu valotetuilla alueilla liukoiseksi kehitteeseen (21b).

UV-valotuksen jälkeen tehdään kuvankääntöpaisto, jonka aikana valotetuilla resistin alueilla muodostuu ristisidoksia (engl. *cross-linking*). Ristisidokset kovettavat resistin valotetut alueet sellaisiksi, että ne eivät enää reagoi UV-valoon (21c). Näytteet valotetaan toisen kerran ilman maskia (21d). Jälkimmäinen valotus on pidempikestoinen ja sen aikana aiemmin maskin alla olleet alueet muuttuvat liukoiksi kehitteeseen (21e).

Lopuksi resisti kehitetään. Kehityksessä valotuksen aikana maskin alla ollut resisti liukenee ja jäljelle jäävässä resistissä on käänteinen kuvio (21f). Resistillä on undercut-profiili, eli resistialueet ovat alaosastaan kapeampia kuin yläosastaan. Tällainen profiili sopii hyvin liftoff-metallointiin, koska metallikerros katkeaa resistikuvioiden reunoilla.

Metallointi (21g) tehtiin tässä työssä elektronisuihkuhöyrystyksellä. Menetelmässä elektronisuihkulla lämmitetään metallikohtiota, josta höyrystyy atomeja [49]. Metallihöyry härmistyy puolijohdenäytteen pinnalle muodostaen kiinteän kalvon. Vaikka elektronisuihku voidaan kohdistaa metallikohtiolle tarkasti, metalli leviää kammiossa ylöspäin leveänä suihkuna. Tämän takia metallikerros härmistyy näytteenpitimen lisäksi myös kammion seinille.

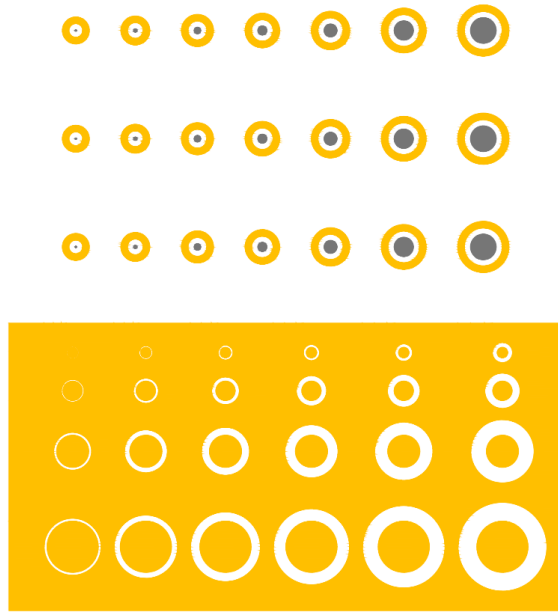
Metallikohtiot sijaitsevat käytetyn tyhjiökammion alaosassa ja näytteenpidin

kiinnitetään kammion yläosaan niin, että näytteiden pinta osoittaa alaspäin kohti metallikohtiota. Kammio on jaettu porttiventtiilillä kahteen osaan, joista ylempi ilmataan näytteiden latausta varten. Metallikohtiot pysyvät porttiventtiilin ansiosta koko ajan tyhjiössä.

Kerrospaksuutta mitataan pietsosähköiseen kvartsikiteeseen perustuvalla kvartsikidemikrovaakaalla (engl. *quartz crystal microbalance*, *QCM*). Kiteen ominaistajuuden muutos on suoraan verrannollinen kiteen massaan, joten mittaamalla ominaistajuutta saadaan selville höyrystetyn kalvon paksuus [49]. Kvartsikiteen avulla voidaan havaita alle $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ suuruinen muutos, joka vastaa alle yhden atomikerroksen muutosta.

Metallin höyrystyksen jälkeen ylimääräinen metalli poistetaan lift-offilla (21h). Lift-off-liuotin pääsee liuottamaan resistiä, koska resisti on paljon paksumpi kuin metallikerros. Metallikerros siis katkeaa resistialueiden reunoilla.

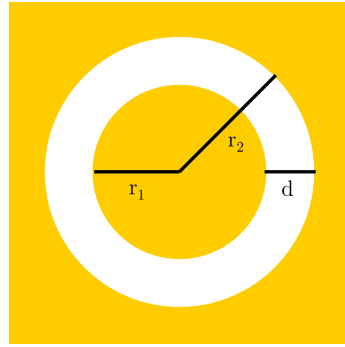
Ohmisen kontaktin muodostamiseksi näytteille tehdään RTA-lämpökäsittely (engl. *rapid thermal annealing*). RTA-laite lämmittää näytteitä infrapunalampuilla, jotka sijaitsevat kammion yläosassa. Kammion keskellä olevien tappien päälle asetetaan SiC-kiekko ja sen päälle Si-kiekko, jonka päälle näytteet lasketaan. Näytteiden päälle asetetaan vastaavasti ensin Si-kiekko ja sen päälle vielä SiC-kiekko. Kiekkojen tarkoituksena on tasoittaa näytteille johtuva lämpö. Lämpötilaa mitataan kammion pohjasta SiC-kiekosta pyrometrillä.



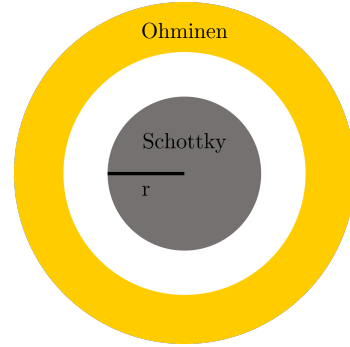
Kuva 22: Litografiamaskin kuviointi. Kullanväriset alueet ovat ohmisia kontakteja ja harmaat Schottky-kontakteja.

Kontaktien valmistukseen käytetyn litografiamaskin kuviointi on esitetty kuvassa 22. Maski sisältää ympyränmuotoisia TLM-kuvioita (CTLM-kuvioita, engl. *circular transfer length method*) neljällä eri sisäympyrän säteellä ja kuudella eri kontaktien etäisyydellä. Sisäympyrän säde vaihtelee välillä $80\ \mu\text{m}$ - $400\ \mu\text{m}$ ja kontaktirinkuloiden etäisyys välillä $20\ \mu\text{m}$ - $300\ \mu\text{m}$ sisemmän kontaktin koosta riippuen. Schottky-kontakteja on kolme samanlaista riviä seitsemällä eri säteellä, joka vaihtelee välillä $10\ \mu\text{m}$ - $200\ \mu\text{m}$. Niitä ympäröi ohminen kontakti. Kutsutaan näitä ohmisia kontakteja jatkossa takakontakteiksi, vaikka ne sijaitsevatkin näytteen etupuolella kuten Schottky-kontaktitkin.

Ohmisen kontaktin kaavakuva on esitetty kuvassa 23a ja Schottky-kontaktin kuvassa 23b. Taulukossa IIIa on esitetty oleellisten ohmisten kontaktien mitat ja taulukossa IIIb oleellisten Schottky-kontaktien mitat.



(a) Ohmisen kontaktin kaavakuva.



(b) Schottky-kontaktin kaavakuva.

Kontakti	r_1 [μm]	r_2 [μm]	d [μm]
2A	150	180	30
2B	150	200	50
2C	150	220	70
2D	150	240	90
2E	150	260	110
2F	150	280	130
4A	400	450	50
4B	400	500	100
4C	400	550	150
4D	400	600	200
4E	400	650	250
4F	400	700	300

(a) Ohmisten kontaktien mitat.

Kontakti	r [μm]
D	70
E	100
F	150
G	200

(b) Schottky-kontaktien mitat.

3.5 Muut menetelmät

Tässä työssä käytettiin edellä esiteltujen menetelmien lisäksi vähäisemmässä määrin röntgenfotoelektronispektroskopiaa muutamien näytteen alkuainekoostumuk-

sen mittaamiseen. XPS:n toiminta perustuu näytteen pommittamiseen röntgensäteillä, jolloin näytteen atomeista irtoaa sisäkuorien elektroneja [50]. Niiden energia on ominainen tietylle alkuaineelle ja tietylle kemialliselle sidokselle. Kun käytetyn röntgenlähteen energia tunnetaan, mittaamalla näytteestä irronneiden elektronien liike-energia voidaan laskea elektronien sidosenergia. Esittämällä elektronien määrä sidosenergian funktiona saadaan spektri, jonka piikkien sidosenergioista voidaan määrittää näytteessä olevat alkuaineet ja jonka piikkien intensiteettien suhteista voidaan laskea näytteen alkuainekoostumus. Piikkien sidosenergioiden siirtymiä tarkastelemalla saadaan tietoa näytteen alkuaineiden sidosympäristöistä.

4 Tutkimukset

Tässä työssä pyrittiin valmistamaan ohminen kontakti n-GaAs:lle ja parantamaan sekä ohmisen että Schottky-tyyppisen kontaktin ominaisuuksia passivoimalla kontaktin alapuolinen puolijohdepinta. Tavoitteena oli selvittää, miten erilaiset passivoitinkäsittelyt vaikuttaisivat ohmisen kontaktin kontaktiresistiivisyyteen sekä Schottky-kontaktin potentiaalivallin korkeuteen ja ideaalisuustekijään.

Työssä käytettiin substraattina n-tyyppistä GaAs:ia, jonka pinta oli leikattu (100)-suuntaan. Substraatin seostustiheys oli $(2,5 \times 10^{18} - 3,5 \times 10^{18})$ $1/\text{cm}^3$. Substraatti kliivattiin 6x12 mm ja 12x12 mm paloiksi käyttötarkoituksesta riippuen.

Pääasialliset näytteiden valmistusvaiheet olivat puhdistus ja etsaus, tyhjiöprosessointi, metallointi ja jälkilämmitys. Näytteistä tehtiin IV-mittauksia ja metallikontaktien laatua tarkasteltiin optisella mikroskoopilla. Työ toteutettiin pääosin Comptek Solutions Oy:n laitteilla ja materiaaleilla, js lisäksi hyödynnettiin Turun yliopiston materiaalfysiikan laboratorion tutkimuslaitteita sekä Tampereen yliopiston optoelektroniikan tutkimuskeskuksen ORC:n puhdistilafasiliteetteja.

4.1 Näytteiden tyhjiöprosessointi

Ennen tyhjiöprosessointia näyte puhdistettiin ja etsattiin joko vetokaapissa ilmassa tai hanskakaapissa työssä. Tyhjiöprosessoinnin päävaiheet ovat degassointi (engl. *degassing*), atomivetypuhdistus, indiumhöyrystys ja passivointi.

Näytteet puhdistettiin peräkkäisillä asetoni-, metanoli- ja isopropyylialkoholiuotuksilla. Puhdistuksen jälkeen näytteille tehtiin viiden minuutin suolahappoetsaus 1-molaarisessa suolahapossa, minkä jälkeen näytteet huuhdeltiin isopropyylialkoholilla (IPA) ja kuivattiin tyypellä puhaltamalla. Kaikki liokset olivat huoneenlämpöisiä. Etsausparametrit on esitetty taulukossa IV. Näytteet ladattiin tyhjiökammioon 1 mahdollisimman nopeasti etsauksen jälkeen. Lataamisessa kesti tavallisesti noin kolme minuuttia. Heti latauksen jälkeen näytteistä mitattiin RHEED, jolla oli yle-

sä havaittavissa (1×1)-rekonstruktio.

Taulukko IV: Puhdistuksen ja etsauksen työvaiheet.

	Työvaihe	Kesto
Puhdistus	Asetoniupotus	5 min
	Metanoliupotus	5 min
	IPA-upotus	5 min
Etsaus	1M suolahappo	5 min
	IPA-upotus	1 min
Kuivaaminen	Typpipuhallus	

Osa näytteistä valmistettiin kammiossa 2, johon oli yhdistetty hanskakaappi. Tällöin näyte puhdistettiin vetokaapissa ilmassa ja ladattiin sen jälkeen typpikaasulla täytettyyn hanskakaappiin, missä tehtiin samanlainen viiden minuutin suolahappoetsaus 1-molaarisessa suolahapossa. Tyhjiökammio ilmattiin typellä ja näyte ladattiin hanskakaapista latauskammioon, minkä jälkeen latauskammioista pumpattiin typpi pois. Näin välttyttiin ilma-altistukselta.

Degassoinnin tarkoitus on saada näytteen pinnalle adsorboituneet epäpuhtausatomit desorboitumaan. Degassoinnin kesto ja lämpötilat riippuivat seuraavista prosessivaiheista. Kammiossa 1 degassointi tehtiin matalammassa lämpötilassa ja se kesti lyhyemmän ajan kuin kammiossa 2, koska kammiossa 1 näytteelle tehtiin degassoinnin jälkeen atomivetypuhdistus. Kammiossa 2 degassointi oli monivaiheinen ja korkein käytetty lämpötila oli korkeampi kuin kammiossa 1, koska degassoinnin jälkeen siirryttiin suoraan indiumhöyrystykseen ja passivointiin. Kammiossa 1 lämpötilaa mitattiin vain lämpökameralla (T_c), kammiossa 2 sekä manipulaattorin läheisyydessä olevalla termoelementillä (T_{TC}) että pyrometrillä. Pyrometri mittasi vain yli 400 °C:n lämpötiloja. Tyypillisiä degassointiparametreja on esitetty taulukossa V.

T_c [°C]	Kesto	T_{TC} [°C]	T_{pyro} [°C]	Kesto
375	40 min	200	-	30 min
		400	-	30 min
		643	460	30 min
		689	485	15 min
		300	-	yön yli

(a) Degassointi kammiossa 1.

(b) Degassointi kammiossa 2.

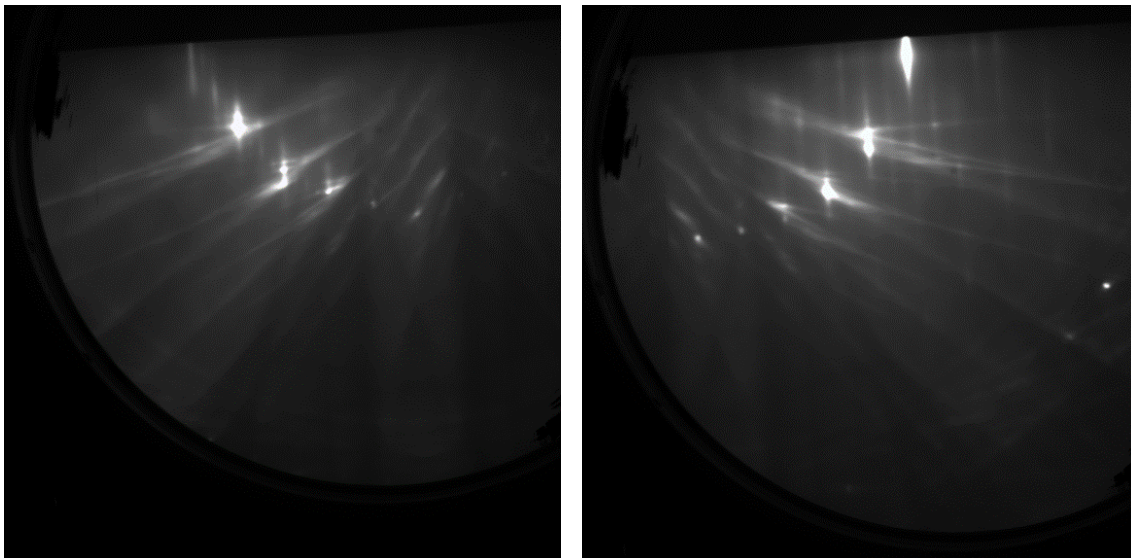
Taulukko V: Tyypilliset degassoitiparametrit.

Atomivetypuhdistusresepti optimoitiin käytetyille näytteille aiemmin tunnettujen GaAs(100)-pintojen puhdistusreseptien pohjalta. RF-lähteen teho oli 380 W. Puhdistuksen aikana näytteen lämpötila oli noin 375 °C, vetykaasun virtaus oli 7,5 sccm ja puhdistus kesti 90 minuuttia. Puhdistuksen onnistuminen vahvistettiin RHEEDillä, minkä jälkeen siirryttiin mahdollisiin seuraaviin prosessivaiheisiin. Onnistuneen puhdistuksen jälkeen GaAs(100)-pinnalla havaittiin $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio. Kuvassa 12 on esitetty esimerkki tässä työssä valmistetusta GaAs(100)-pinnasta, jolla on $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio.

Indiumhöyrystyksen tavoitteena oli höyrystää näytteen pintaan 1 ML indiumia. Sopivat höyrystysparametrit sekä kammiolle 1 että 2 tunnettiin entuudestaan. Indiumhöyrystimessä olevaa indiumia lämmitetään, kunnes sitä alkaa höyrystyä kammiioon ja höyrystysnopeus on stabiloitunut. Tämän jälkeen avataan näytteen edessä oleva shutteri, jolloin höyrystynyt indium pääsee näytteelle asti ja härmistyy sen pinnalle muodostaen kalvon. Molemmissa kammioissa näytteen lämpötila on indiumhöyrystyksen aikana hieman matalampi kuin korkein degassoitilämpötila.

Höyrystyksen aikana näytteen pintaa tarkkailtiin RHEEDillä. Höyrystyksen jälkeen pinnalla havaittiin $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio. Esimerkki tässä työssä valmistetusta In/GaAs(100)-pinnasta on esitetty kuvassa 24. Kuvassa 24a havaitaan kahdeksan-

kertainen suunta ja kuvassa 24b kaksinkertainen suunta. Kuvanottohetkellä näyte oli jäähtymässä indiumhöyrystyksen jälkeen ja sen lämpötila oli 150 °C.



(a) Kahdeksankertainen suunta.

(b) Kaksinkertainen suunta.

Kuva 24: RHEED-kuvat $c(8\times 2)$ -rekonstruktiosta In/GaAs(100)-pinnalla.

Viimeinen työvaihe oli mahdollinen kiteisiin oksideihin perustuva passivointikäsitteily. Passivointi tehtiin In/GaAs(100)-pinnalle sopivia parametreja käyttäen [18, 23].

Tyhjiöprosessointivaiheiden valmistuttua näyte jätettiin manipulaattoriin jäähtymään ja siitä mitattiin RHEED vielä huoneenlämmössä, koska jäähtyneen näytteen RHEED on yleensä kirkkaampi kuin lämpimän, koska kiteen lämpövarähtely aiheuttaa elektronisuihkun sirontaa ja pienentää siten RHEED-kuvion intensiteettiä. Tämän jälkeen näyte otettiin pois tyhjiökammioista. Kammiosta 2 näyte poistettiin hanskakaappiin, jossa se suljettiin tiiviiseen typpipussiin. Kammiosta 1 näyte kuljetettiin ilman läpi ja pakattiin mahdollisimman nopeasti ilmatiiviiseen argonpussiin. Ilma-altistusta tuli tässä vaiheessa muutama minuutti. Näytteet säilyvät argonpussissa hapettumattomina hyvin, mutta säilytysaika ennen seuraavaa prosessivaihetta pyrittiin silti minimoimaan mahdollisuuksien mukaan. Säilytysaika oli

enintään kolme viikkoa. Argonpussissa säilöttiin myös näytteitä, joille tehtiin vain pelkkä puhdistus ja etsaus ilmassa.

4.2 Ni/Au-kontaktien valmistus sputteroimalla

Koska nikkeliä, germaniumia ja kultaa ei ollut saatavilla yliopistolla samassa laitteessa, testattiin, olisiko n-GaAs:lle mahdollista muodostaa ohminen kontakti käyttämällä pelkkää Ni/Au-rakennetta. Kontaktit valmistettiin kappaleessa 3.2 kuvailulla sputterilla. Nikkelikerroksen paksuudeksi valittiin 20 nm ja kultakerroksen paksuudeksi 180 nm. Näytteet, joiden tuloksia esitellään tässä kappaleessa, on esitetty taulukossa VI. Puhdistus ja HCl-etsaus tehtiin edellä kuvatulla tavalla.

Taulukko VI: Näytteiden kemialliset käsittelyt, tyhjiökäsittelyt ja jälkilämmitykset. Kaikki lämpötilat on mitattu termoelementillä (T_{TC}).

Näyte	Puhdistus ja etsaus	Tyhjiökäsittely	Jälkilämmitys
W1S3	Puhdistus HCl-etsaus	Degassointi (T_{TC} [°C]): 30 min @200 °C 30 min @400 °C 15 min @643 °C 10 min @700 °C 10 min @720 °C Indiumhöyrystys	Lämmitysalusta: 1,3 min @380 °C
W1S4	Puhdistus HCl-etsaus		UHV: 5 min @380 °C
W1S33	HCl-etsaus 5 s HF-upotus	Piihöyrystys Lämmitys O ₂ -taustassa	-

Koska Ni/Ge/Au-kontakti vaatii lämmityksen tullakseen ohmiseksi, Ni/Au-kontakteille kokeiltiin jälkilämmitystä kahdessa eri systeemissä. Varsinaista RTA-lait-

teistoa ei ollut käytettävissä, joten kokeiltiin ultrasuurtyhjiökammiossa 3 tehtävää pitkää lämmitystä ja kappaleessa 3.3 kuvaillulla lämmitysalustalla typpitaustassa tehtävää lyhyttä lämmitystä.

Ultrasuurtyhjiössä oli mahdollista lämmittää näytettä joko resistiivisesti eli johtamalla virtaa manipulaattorin läpi, joka puolestaan lämmittää näytettä, tai suoraan, eli johtamalla virtaa suoraan näytteen läpi. Suoralla lämmityksellä on mahdollista saada näyte lämpiämään nopeasti tavoitelämpötilaan, mutta lämpö jakautuu epätasaisesti, koska puolijohteeseen voi muodostua kanavia, josta virta pääsee kulkemaan helposti. Resisttiivinen lämmitys tuottaa tasaisemman lämpötilajakautuksen, mutta tavoitelämpötila saavutetaan hitaasti. Kunnollinen RTA-lämmitys kestää muutamia minuutteja, mutta resisttiivisellä lämmityksellä tavoitelämpötilan saavuttaminen kesti 10-20 minuuttia.

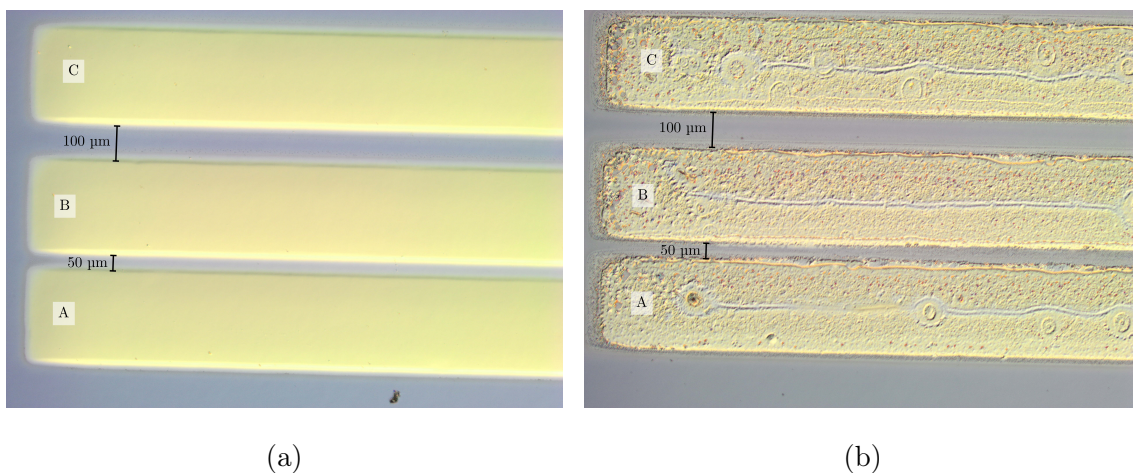
Lämmityksen aikana näytteen lämpötilaa mitattiin pyrometrilla tyhjiökammion ikkunan läpi. Näyte asetettiin kohtisuoraan pyrometria vastaan. Suora lämmitys ei ollut ihanteellinen tämän työn GaAs-näytteille, koska lämpötila vaihteli paljon ja näytteen eri osat lämpenivät epätasaisesti. Tämän vuoksi päädyttiin käyttämään resisttiivistä lämmitystä.

Kuten kappaleessa 1.3.5 todettiin, Ni/Ge/Au-pohjaiset kontaktit kestävät korkeita lämpötiloja huonosti. Tässä työssä havaittiin, että kontaktin morfologia alkoi muuttua ultrasuurtyhjiölämmityksessä hienoisesti jo 250 °C:n lämpötilassa, mikä on huomattavasti alhaisempi kuin kirjallisuudessa [34]. Ultrasuurtyhjiölämmitystä ei tosin voi täydellisesti verrata RTA-lämmitykseen, koska tavoitelämpötilan saavuttaminen on niin hidasta ja lämmitys kestää siten väkisin pidempään kuin RTA-lämmitys. Kontaktien morfologia kärsi, vaikka lämmitys olisi lopetettu heti kun näyte saavutti tavoitelämpötilan. Lämmityksen kokonaiskesto oli tällöinkin silti 10-20 minuuttia.

Lämmitysalustalla lämmitettyjen näytteiden morfologia on hieman parempi kuin

UHV:ssa lämmitettyjen näytteiden, mutta metalli on niissäkin kuoriutunut ja rei-kiintynyt. Ni/Ge/Au-pohjaisten kontaktien IV-ominaisuudet eivät tosin välttämättä kärsi, vaikka morfologia olisikin optisella mikroskoopilla katsottuna selvästi muuttunut [34]. Tämän takia morfologioiden sijaan on tärkeämpää vertailla IV-ominaisuuksia.

Kuvassa 25a on esitetty näytteen W1S4 kontakteista otettu mikroskooppikuva metalloinnin jälkeen ja kuvassa 25b mikroskooppikuva samoista kontakteista jälkilämmityksen jälkeen. Näytettä lämmitettiin UHV:ssa 380 °C:ssa 5 min. Ajanotto aloitettiin, kun näyte saavutti 380 °C:n lämpötilan. Kontaktien ulkonäkö on muuttunut röpelöiseksi lämmityksen jälkeen, ja kontaktin raja on vetäytynyt sisäänpäin. Kuvasta 25a havaitaan myös, että varjomaskia käytettäessä kontaktimetallit leviävät varjomaskin aukkoa suuremmaksi, koska maski ei ole täydellisen tiiviisti näytettä vasten. Ensimmäistä 50 µm:n pituista kontaktiväliä ei käytetty IV-mittauksissa, koska sen havaittiin umpeutuneen useissa näytteissä.

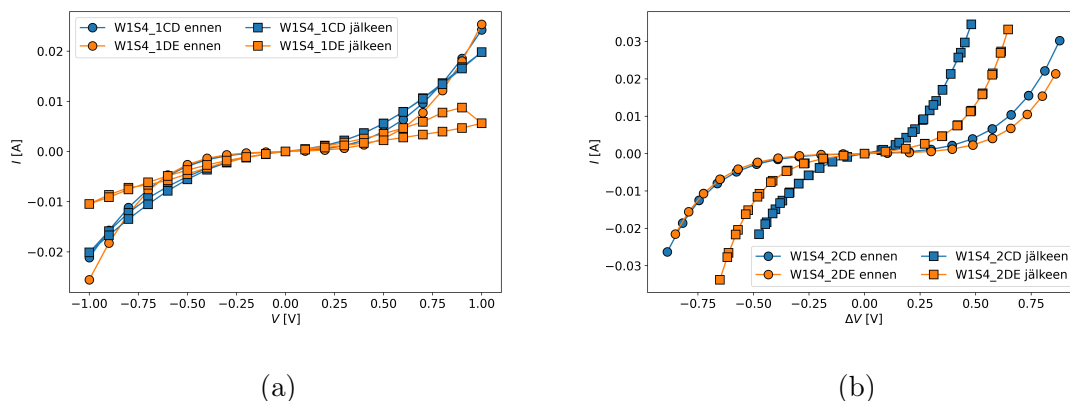


Kuva 25: Esimerkki kontaktien morfologian muutoksesta lämmityksen aikana. Kuvaan on merkitty kontaktien nimet ja niiden väliset etäisyydet.

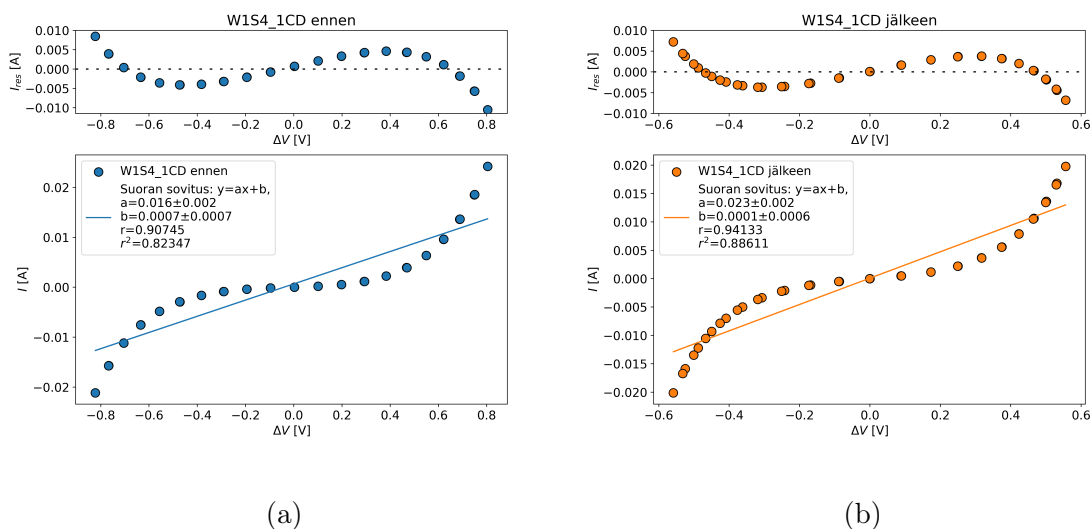
Ultrasuurtyhjiössä tehdyillä lämmityksillä saatiin näytteiden IV-käyrät muuttumaan Schottky-käyristä kohti lineaarisia ohmisen näytteen käyriä, mutta yhdessäkään näytteessä ei saavutettu ohmista kontaktia. Kuvassa 26 on esitetty esimerkki

edellä mainitun lämmityksen IV-tuloksista näytteelle W1S4.

Käyrien Schottky-tyyppisyys vahvistettiin sovittamalla virta-jännitehäviö-käyriin suora Pythonin lmfit-kirjaston avulla. Suoran sovituksista laskettiin determinaatiokerroin r^2 (engl. *coefficient of determination*) sekä sen neliöjuuri r , Pearsonin korrelaatiokerroin (engl. *Pearson correlation coefficient*). Korrelaatiokerroin on välillä $(-1, 1)$ ja kuvaa korrelaation vahvuutta [51]. Determinaatiokerroin on välillä $(0, 1)$ ja kuvaa sitä, kuinka suuri osa riippuvan muuttujan varianssista voidaan ennustaa riippumattomasta muuttujasta. Vaikka suoralla oleva data tuottaa aina korkean r^2 :n, korkea r^2 ei osoita datan olevan suoralla. Usein, jos $r^2 > 0,999$, ilmoitetaan muuttujien välisen riippuvuuden olevan lineaarinen, mutta tämä ei yksinään riitä todistamaan lineaarisuutta. Sitä voidaan arvioida paremmin jäännösanalyysillä (engl. *residual analysis*). Virran jäännös eli sovituksen ja mittausdatan erotus $I_{res} = I_{sov} - I$ esitetään jännitehäviön funktiona. Esimerkki suorien sovituksista ja jäännösanalyyseista näytteen W1S4 kontaktivälistä 1CD mitatuille IV-käyrille on esitetty kuvassa 27. Jos mittauspisteet noudattaisivat suoran yhtälöä, jäännöksen tulisi vaihdella satunnaisesti nollan molemmin puolin. Jäännöksessä havaitaan kuitenkin säännönmukaisuus, joten mittauspisteet eivät mitä todennäköisimmin asetu suoralle.



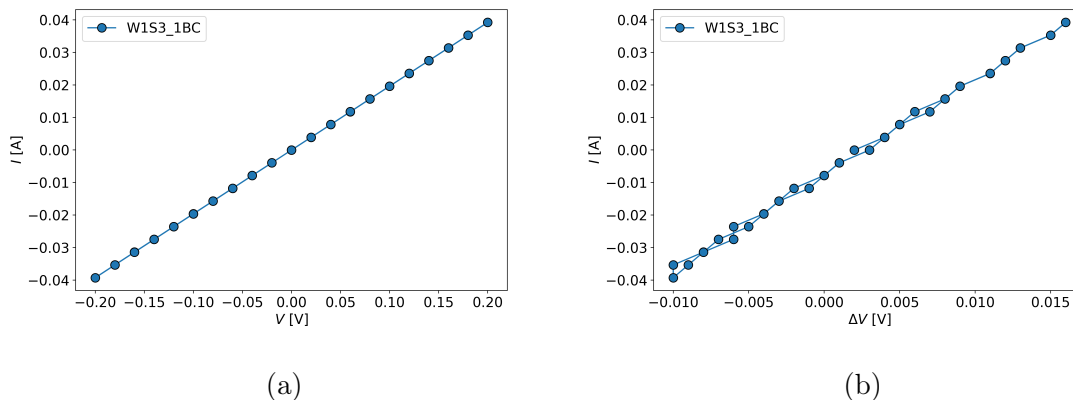
Kuva 26: Näytteen W1S4 kontaktiväleistä mitattu IV-käyrä. Vasemmalla virta I jännitteen V funktiona ja oikealla virta jännitehäviön ΔV funktiona. Ympyröillä merkityt pisteet on mitattu ennen lämmitystä ja neliöillä merkityt sen jälkeen.



Kuva 27: Suoran sovituksat näytteen W1S4 kontaktiväleistä 1CD mitattuihin IV-käyriin. Ylemmissä kuvissa jäännös I_{res} jännitehäviön ΔV funktiona ja alemmissä kuvissa mitattu virta I jännitehäviön funktiona sekä IV-käyrään sovitettu suora.

Osa työssä lämmitetyistä näytteistä tuotti IV-käyrän, jossa virta kasvoi lineaarisesti syötettävän jännitteen funktiona. Kontaktien väliltä mitattu jännitehäviö oli 1-3 kertaluokkaa pienempi kuin syötetty jännite, eikä virta kasvanut lineaarisesti

jännitehäviön funktiona. Tällaisten näytteiden virta syöttöjännitteen funktiona ei noudattanut TLM-mallia, vaikka IV-käyttäytyminen oli näennäisesti ohmista. Esimerkki tällaisesta IV-käyttäytymisestä näytteellä W1S3 on esitetty kuvassa 28.



Kuva 28: Näytteen W1S3 kontaktivälistä 1BC mitattu IV-käyrä. Vasemmalla virta I jännitteen V funktiona ja oikealla virta jännitehäviön ΔV funktiona.

Edellä esitetyt havainnot viittaavat siihen, että kontaktit eivät olekaan ohmisia. Lämmittämisen tulisi suoristaa IV-käyriä Schottky-tyyppisestä kohti ohmista. Lämmityksen lämpötilaa kasvatettaessa IV-käyrät suoristuvat, kunnes saavutetaan lämpötila, jossa ohmisen kontaktin muodostuminen on mahdollista [34]. Lämpötilan madaltaminen tai lämmitysajan pidentäminen ei tuottanut normaalia IV-käyttäytymistä.

Koska Ni/Au-metallonnilla ei saavutettu ohmista kontaktia, kokeiltiin höyrystää näytteen päälle germaniumkalvo ennen metallikontaktien sputterointia. Tämä menetelmä oli ongelmallinen, koska germaniumia voitiin höyrystää vain ultrasuurtyhjiössä, josta näyte piti siirtää ilman läpi sputteriin. Germaniumkalvo siis hapettuisi varmasti.

Höyrystys tehtiin johtamalla germaniumpalan läpi virtaa, jolloin pala kuumenee ja siitä alkaa irrota germaniumatomeja. Germanium leviää kaikkialle tyhjiökammioon ja härmistyy kalvoksi näytteen pinnalle.

Germaniumkalvonäytteitä tehtiin kaksi. Toisessa höyrystettiin germaniumia huoneenlämmössä ja lämmitettiin näyte höyrystyksen jälkeen, ja toisessa höyrystettiin germaniumia lämpimään näytteeseen eikä tehty jälkilämmitystä. Ultrasuurtyhjiössä lämmittämisen tavoitteena oli saada germanium diffundoitumaan puolijohteen sisään. Diffundoituminen oli tärkeää saada tapahtumaan ennen kuin näyte otettiin ilmakehään sputteriin kuljetusta varten, koska ilmakehässä germaniumkalvo hapettuu nopeasti ja kontaktien sputteroinnin jälkeen tehty lämmitys ei välttämättä riitä saamaan germaniumia diffundoitumaan GeO_x -kalvosta puolijohteen sisään. Germaniumnäytteistä heti kontaktien valmistamisen jälkeen mitatut IV-käyrät olivat samankaltaisia kuin vastaavasti käsitellyllä näytteellä, jossa ei ollut germaniumia. Näytteet lämmitettiin työssä, minkä jälkeen niistä ei saatu mitattua kunnollisia IV-käyriä.

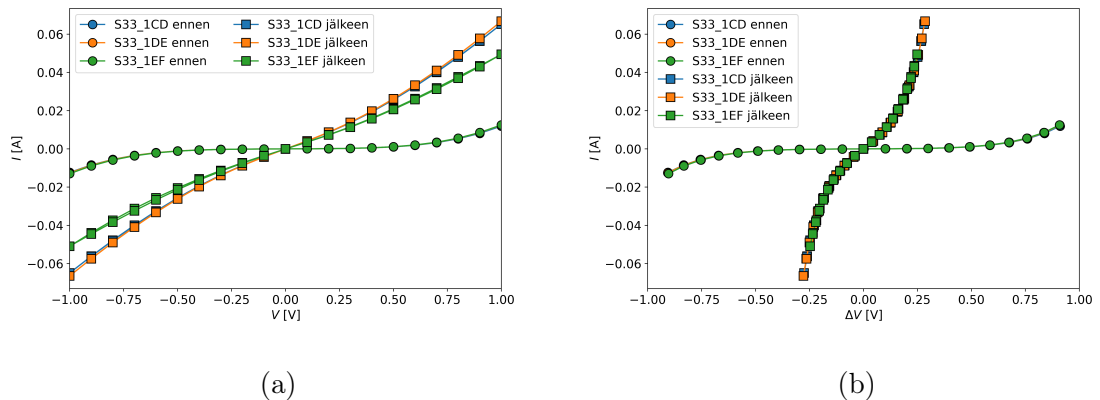
Testattiin vielä vastaavan piikalvon höyrystämistä. Piikin voi toimia GaAs:ssa n-tyyppin dopanttina, kun se asettuu galliumvakansseihin. Galliumin tiedetään diffundoituvan kohti eristekerrosta [52, 53]. Diffuusio on erityisen voimakasta SiO_2 -kerrosta kohti, koska galliumin oksidit ovat termisesti stabiileja ja energettisesti edullisia yhdisteitä. Ni/Ge/Au-kontaktirakenne perustuu siihen, että puolijohteen muodostuu galliumvakansseja, jotka täyttyvät seostusatomilla. Diffundoituminen yritettiin saada aikaan eristekerroksella kontaktimetallin sijaan, koska metallointiin käytetyssä sputterissa ei ollut saatavilla tarvittavaa seostusalkuainetta. Diffundoitumista edistettiin lämmittämällä näytettä piihöyrystyksen jälkeen joko UHV:ssa tai happitaustassa, jolloin kammion paine oli $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Tyhjiökäsittelyn jälkeen piinäyte otettiin pois tyhjiökammioista ja sen annettiin olla ilmassa noin puoli tuntia. Tänä aikana GaAs:n päälle jäänyt ylimääräinen piikalvo hapettuu. Lopuksi näytteelle tehtiin viiden sekunnin etsaus fluorivetyhapossa. Tavoitteena oli saada etsattua piidioksidi vahingoittamatta GaAs-pintaa. Näyte metallointiin puolen tunnin sisällä etsauksesta. Piinäytteisiin tehtiin pelkkä Ni-kontakti

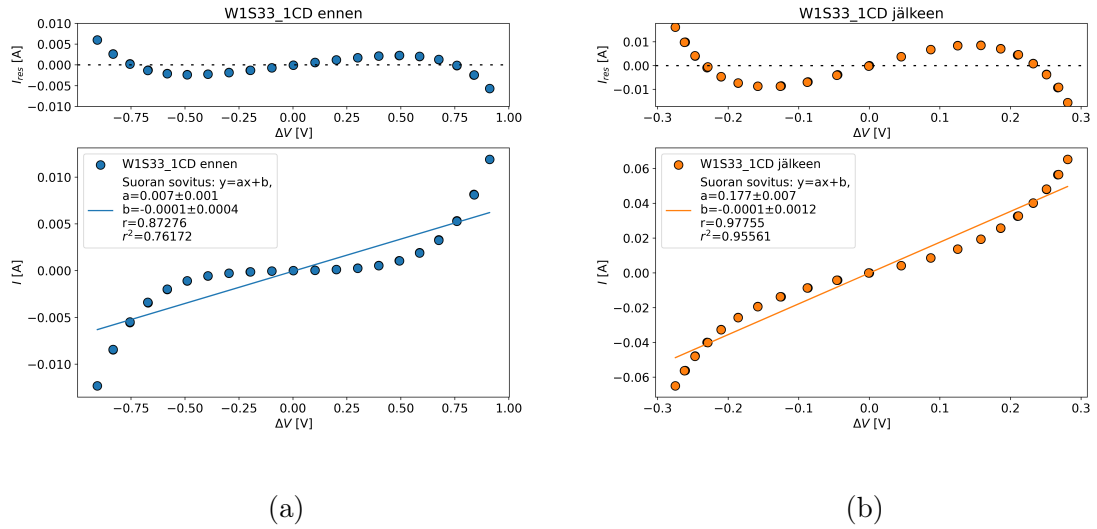
sputterointiajan lyhentämiseksi.

Piinäytteiden IV-käyrät olivat selvästi Schottky-tyyppisiä ennen jälkilämmitystä. Esimerkki näytteen W1S33 IV-käyristä on esitetty kuvassa 29. Lämmityksen jälkeen ne olivat lähempänä ohmista, mutta silti selvästi Schottky-tyyppisiä käyriä eivätkä ohmisia suoria. Käyrien Schottky-tyyppisyys vahvistettiin edellä kuvatulla tavalla. Esimerkki suorien sovituksesta kontaktivälistä 1CD mitattuihin IV-käyriin ja jäännöskuvaajista on esitetty kuvassa 30.

Vaikuttaa siltä, että piikalvon höyrystäminen tällä menetelmällä parantaa kontaktin ominaisuuksia jonkin verran, mutta tämän työn puitteissa ei onnistuttu löytämään parametreja, joilla olisi muodostunut ohminen kontakti.



Kuva 29: Näytteen W1S33 kontaktirivistä 1 mitattuja IV-käyriä. Vasemmalla virta I jännitteen V funktiona ja oikealla virta jännitehäviön ΔV funktiona. Kuvissa sinisellä merkityt käyrät jäävät oranssien ja vihreiden käyrien alle. IV-käyrät ovat hyvin samanlaiset kontaktien etäisyydestä riippumatta.



Kuva 30: Suoran sovituksat näyttteen W1S33 kontaktivälistä 1CD mitattuihin IV-käyriin. Ylemmissä kuvissa jäännös I_{res} jännitehäviön ΔV funktiona ja alemmissä kuvissa mitattu virta I jännitehäviön funktiona sekä IV-käyrään sovitettu suora.

4.3 Ni/Au/Ge/Au- ja Ti/Pt/Au-kontaktien valmistus litografialla

Koska varjomaskilla tehdyistä kontakteista ei saatu ohmisia, valmistettiin kuuden näyttteen sarja, johon tehtiin kontaktit lift-off-litografialla. Nämä kontaktit valmistettiin ORC:n puhdastilassa. Näytteisiin tehtiin ohmiset kontaktit Ni/Au/Ge/Au-metalloinnilla ja Schottky-tyyppiset kontaktit Ti/Pt/Au-metalloinnilla. Yhteenvedo näyttteille tehdyistä kemiallisista käsittelyistä ja tyhjiökäsittelyistä on esitetty taulukossa VII.

Taulukko VII: Näytteiden kemialliset käsittelyt ja tyhjiökäsittelyt.

Näyte	Puhdistus	Etsaus	Tyhjiökäsittely
W2 S1	5 min asetoni 5 min metanoli 5 min IPA Typpipuhallus	5 min 1M HCl:IPA 1 min IPA-huuhtelu Typpipuhallus	Degassointi Atomivetypuhdistus
W2 S3	5 min asetoni 5 min metanoli 5 min IPA typpipuhallus	5 min 1M HCl:IPA 1 min IPA-huuhtelu Typpipuhallus	Degassointi Indiumhöyrystys
W2 S4	5 min asetoni 5 min metanoli 5 min IPA typpipuhallus	5 min 1M HCl:IPA 1 min IPA-huuhtelu Typpipuhallus	Degassointi Atomivetypuhdistus Passivointi
W2 S5	5 min asetoni 5 min metanoli 5 min IPA typpipuhallus	5 min 1M HCl:IPA 1 min IPA-huuhtelu Typpipuhallus	-
W2 S6	5 min asetoni 5 min metanoli 5 min IPA typpipuhallus	5 min 1M HCl:IPA 1 min IPA-huuhtelu Typpipuhallus	Degassointi Atomivetypuhdistus Indiumhöyrystys Passivointi
W2 S7	-	-	-

Ensin valmistettiin ohmiset kontaktit Ni/Au/Ge/Au-kerrosrakenteella. Nikkelikerros on lähimpänä GaAs-pintaa. Kontaktien valmistuksen työvaiheet ja niihin liittyvät parametrit on esitetty taulukossa VIII.

Taulukko VIII: Ohmisten kontaktien valmistuksen litografiaprosessin työvaiheet, niissä käytetyt materiaalit ja oleelliset parametrit.

Työvaihe	Materiaali	Parametrit
Pohjustus	HMDS	
Resistin levitys	AZ5214	4 tippaa 40 s, 4000 rpm (1,4 μm [48])
Takapinnan pyyhkiminen	EBR	
Esipaisto		60 s, 100 °C
UV-valotus (maskilla)		4,2 s
Kuvankääntöpaisto		2 min, 115 °C
UV-valotus (ilman maskia)		60 s
Kehitys	AZ726 MIF	60 s
Metallointi		Ni/Au/Ge/Au 5/5/30/200 nm
Lift-off	S1165	10 min, 70 °C
RTA		Tyypitaustassa 60 s, 370 °C

Lift-off-vaiheen aikana yksi näytteistä, W2S4, hajosi kolmeen palaan. Palasille tehtiin RTA-käsittely, mutta näytteeseen ei höyrystetty Schottky-kontakteja.

Tämän jälkeen valmistettiin Schottky-kontaktit Ti/Pt/Au-kerrosrakenteella. Titaanikerros on lähimpänä GaAs-pintaa. Niiden valmistuksen työvaiheet ovat samat kuin ohmisilla kontakteilla lukuun ottamatta RTA-lämpökäsittelyä, jota ei tehty. Työvaiheet ja niihin liittyvät oleelliset parametrit on esitetty taulukossa IX.

Valotusmaskin oli kohdistettava tässä vaiheessa tarkasti, koska Schottky-tyyppiset kontaktit oli saatava täsmälleen renkaan muotoisten ohmisten kontaktien keskelle. Maski kohdistettiin kohdistusmerkkien avulla.

Taulukko IX: Schottky-kontaktien valmistuksen litografiaprosessin työvaiheet, niissä käytetyt materiaalit ja oleelliset parametrit.

Työvaihe	Materiaali	Parametrit
Pohjustus	HMDS	
Resistin levitys	AZ5214	4 tippaa 40 s, 4000 rpm (paksuus 1,4 μm [48])
Takapinnan pyyhkiminen	EBR	
Esipaisto		60 s, 100 °C
UV-valotus (maskilla)		4,2 s
Kuvankääntöpaisto		2 min, 115 °C
UV-valotus (ilman maskia)		90 s
Kehitys	AZ726 MIF	30 s
Metallointi		Ti/Pt/Au 50/50/100 nm
Lift-off	S1165	10 min, 70 °C

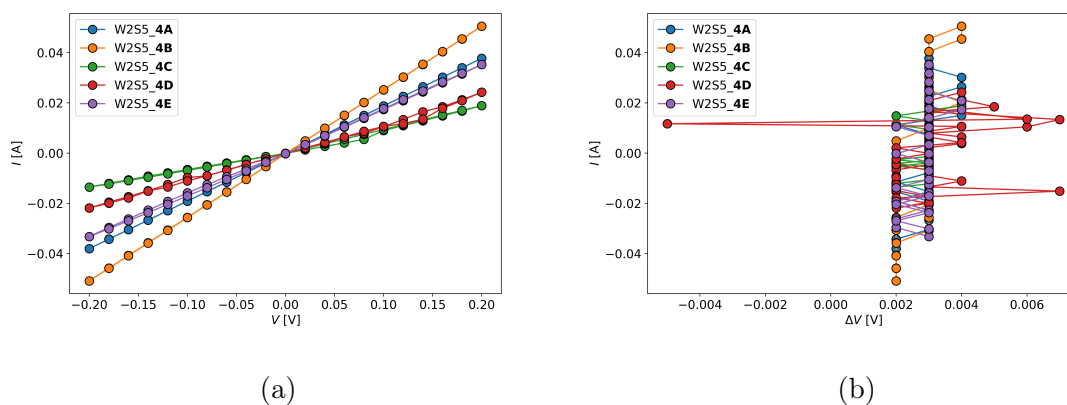
Lift-off-vaiheen aikana yksi näytteistä, W2S6, hajosi samalla tavalla kuin W2S4 ohmisten kontaktien lift-off-vaiheessa.

Schottky-kontaktien valmistuksen jälkeen näytteiden ulkonäkö tarkistettiin pin-tapuolisesti mikroskoopilla. Tärkein havainto oli, että ohmisten kontaktien pääl-limmäisenä kerroksena oleva kulta oli kertynyt pisaroiksi kontaktialueiden sisällä. Mikroskoopilla havaittiin kontaktin selvärajanen reuna, jonka sisällä metallit ovat todennäköisesti diffundoituneet ainakin osittain puolijohteen sisään.

Näytteistä tehtiin vastaavat IV-mittaukset kuin Ni/Au-näytteistäkin. Mittaukset tehtiin kaikista näytteistä mahdollisuuksien mukaan kahdesta eri CTLM-kuviorivistä. Kahdessa hajonneessa näytteessä osa kuvioista oli haljennut, eikä niistä voinut tehdä

mittauksia. Lisäksi yhdestä näytteestä puuttui Schottky-kontaktit kokonaan rikkoutumisen takia.

Ohmisista kontakteista tehdyissä IV-mittauksissa havaittiin samankaltainen pieni jännitehäviö kuin Ni/Au-näytteissä. Jännitehäviö oli kahta kertaluokkaa pienempi kuin syötetty jännite. Näytteiden kontaktiresistiivisyyden, neliöresistanssin ja siirtoetäisyyden laskeminen ei näistä käyristä onnistunut, koska suureiden laskemiseksi mittaustuloksiin tulisi sovittaa suora. Näihin epälineaarisiin tuloksiin ei voi sovittaa suoraa, jonka parametreista lasketut suureet olisivat fysikaalisesti merkityksellisiä. Kuvassa 31 on esitetty suolahapporeferenssinäytteen W2S5 kontaktirivistä 4 mitattuja IV-käyriä. Kuvassa mittauspisteiden väliset viivat eivät ole funktion sovitteita vaan niiden on tarkoitus helpottaa kuvan lukemista. Tätä seuraavissa kuvaajissa mittauspisteiden väliset viivat ovat sovitteita vain, jos niin on erikseen mainittu.

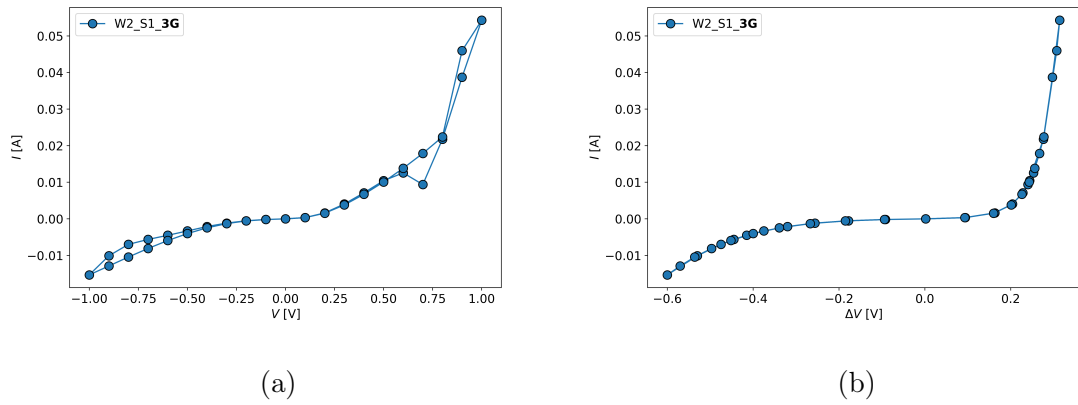


Kuva 31: Näytteen W2S5 CTLM-rivistä 4 mitattuja IV-käyriä. Vasemmalla virta I jännitteen V funktiona ja oikealla virta jännitehäviön ΔV funktiona. Mittauspisteiden välisten viivojen tarkoitus on helpottaa kuvan lukemista eivätkä ne ole funktion sovituksia.

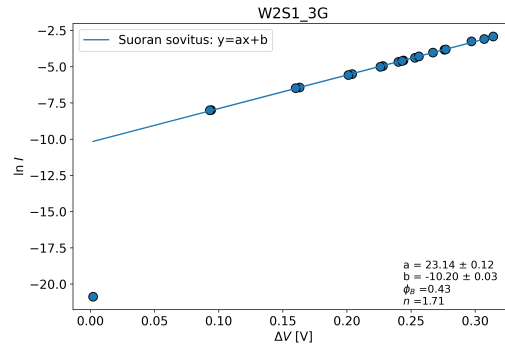
Schottky-kontaktista ohmiseen mitatuissa IV-käyrissä jännitehäviö oli samaa suuruusluokkaa kuin syötettävä jännite, ja IV-käyrä on muotonsa perusteella selkeästi kahden peräkkäisen Schottky-kontaktin läpi mitattu käyrä [28, 29]. Takakon-

takti ei vaikuta olevan täysin ohminen, koska ohmisen takakontaktin läpi mitatun IV-käyrän estosuuntainen virta olisi vakio yhtälön 4 mukaisesti [28, 29]. Näissä kontakteissa estosuuntainen virta alkaa kasvaa, kun jännite on riittävän iso.

Koska estosuuntainen virta on jonkin verran pienempi kuin päästösuuntainen virta, diodien Schottky-vallin korkeuden ja ideaalisuustekijän lasku saattaisi onnistua. Nämä suureet laskettiin kullekin näytteelle kappaleessa 1.3.3 esitetyllä tavalla yhtälöitä 7 ja 6 käyttäen. Kuvassa 32 on esitetty näytteen W2S1 kontaktista 3G mitatut IV-käyrät ja kuvassa 33 suoran sovitus ($\ln I$ vs V)-koordinaatistossa esitettyyn IV-käyrään.

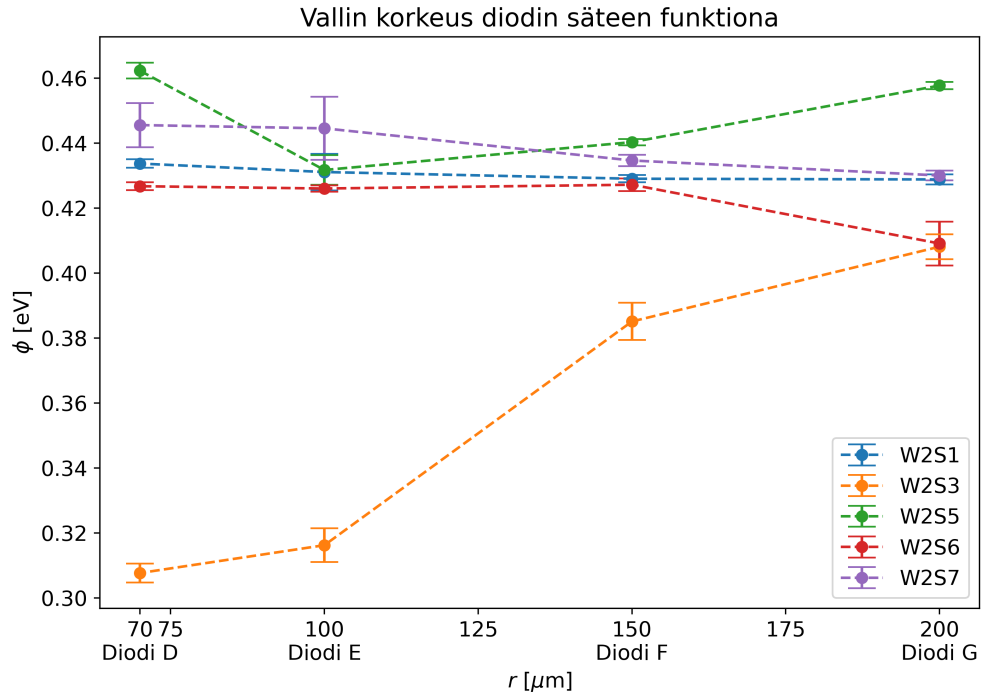


Kuva 32: Näytteen W2S1 Schottky-kontaktista 3G mitatut IV-käyrät. Vasemmalla virta I jännitteen V funktiona ja oikealla virta jännitehäviön ΔV funktiona.



Kuva 33: Suoran sovitus näytteen W2S1 Schottky-kontaktista 3G mitattuun ($\ln I$ vs V)-koordinaatistossa esitettyyn IV-käyrään.

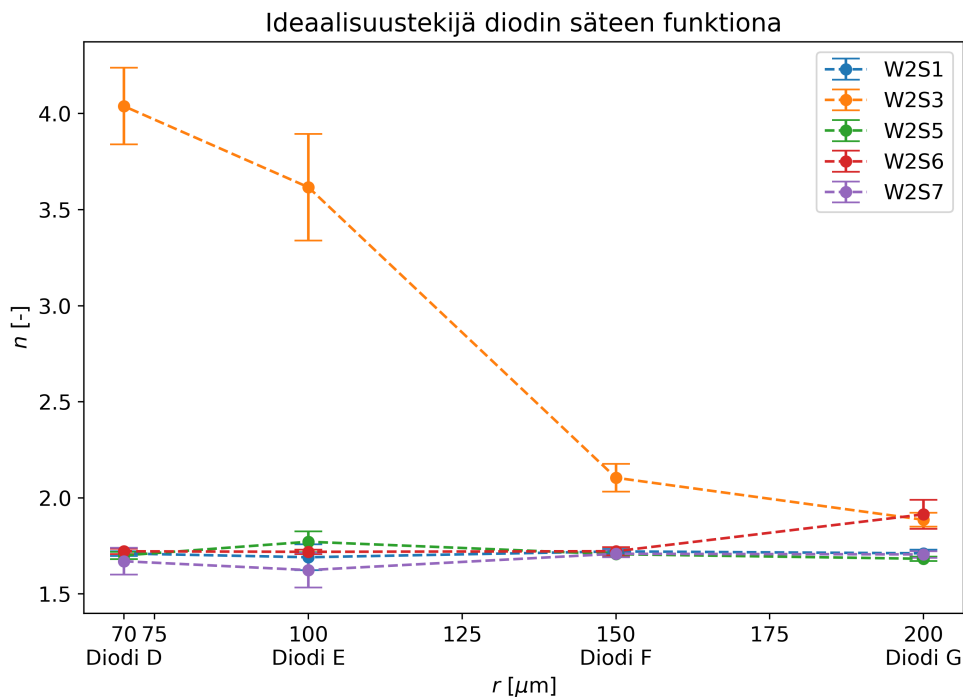
Vallin korkeudet laskettiin neljälle diodille, joiden säde vaihtelee välillä 70 μm - 200 μm . Kuvassa 23b on esitetty Schottky-kontaktin ja sitä ympäröivän ohmisen kontaktin kaaviokuva ja taulukossa IIIb mittauksiin käytettyjen kontaktien dimensiot. Suoran kulmakertoimen ja y-akselin leikkauspisteen virheet laskettiin kertomalla sovitukselta saatavat parametrien keskihajonnat kahdella, jolloin saadaan sovitusparametrien virheille 95%:n luottamusväli. Näistä virheistä laskettiin vallin korkeuksien virherajat yhtälöiden 6 ja 7 kokonaisdifferentiaaleja käyttäen. Lasketut vallien korkeudet on esitetty kuvassa 34 ja ideaalisuustekijät kuvassa 35. Näistä laskettiin kullekin näytteelle vallin korkeuden ja ideaalisuustekijän keskiarvot, jotka on esitetty taulukoissa X ja XI. Taulukoissa esitetyt virherajat on laskettu kertomalla suureiden keskihajonta kahdella, jolloin saadaan 95%:n luottamusväli.



Kuva 34: Näytteiden Schottky-vallien korkeudet. Katkoviivat on piirretty kuvan lukemisen helpottamiseksi.

Taulukko X: Näytteiden Schottky-vallien korkeudet.

Näyte	W2S1	W2S3	W2S5	W2S6	W2S7
ϕ_B [eV]	$0,43 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,09$	$0,45 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$



Kuva 35: Näytteiden ideaalisuustekijät. Katkoviivat on piirretty kuvan lukemisen helpottamiseksi.

Taulukko XI: Näytteiden ideaalisuustekijät.

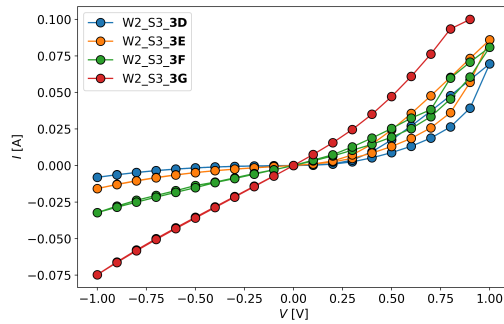
Näyte	W2S1	W2S3	W2S5	W2S6	W2S7
$n [-]$	$1,71 \pm 0,03$	$2,91 \pm 1,87$	$1,72 \pm 0,07$	$1,77 \pm 0,17$	$1,68 \pm 0,07$

Mittaustuloksista havaitaan, että vallin korkeudet ovat lähes samat riippumatta diodin koosta kaikille muille näytteille paitsi näytteelle W2S3. Vallin korkeuden pitäisikin olla riippumaton diodista, koska yhtälössä 6 otetaan diodin pinta-ala huomioon.

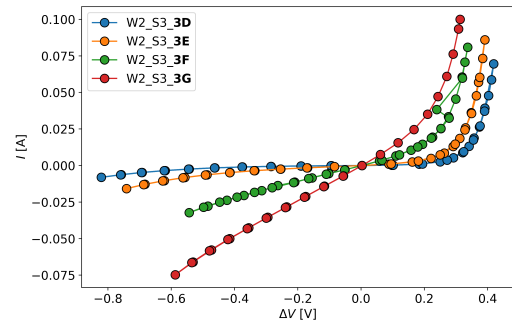
Kaikkien työssä valmistettujen Schottky-diodien vallin korkeus on välillä 0,35 eV - 0,45 eV. Kirjallisuuden perusteella minkään metallin ja n-GaAs:n välisen Schottky-vallin korkeuden ei pitäisi olla näin matala [9]. IV-mittauksista lasketut vallin korkeudet ovat matalampia kuin vallin korkeuden keskiarvo, kuten kappaleessa 1.3.3

todettiin. Havaitut vallin korkeudet ovat kuitenkin pieniä verrattuna myös kirjallisuudesta löytyviin arvoihin, jotka on laskettu IV-mittauksista. Tämän Schottkyvallin epähomogeenisuus ei vaikuta ainakaan kokonaan selittävän pieniä mitattuja vallin korkeuksia, mutta epähomogeenisuuden vaikutusta ei voida tämän tutkimuksen puitteissa aukottomasti sulkea pois.

Näytteen W2S3 ja erityisesti kontaktien 3F ja 3G IV-käyrät, jotka on esitetty kuvassa 36, poikkeavat selvästi muiden näytteiden IV-käyristä. Niissä estosuuntaisilla jännitteillä käyrä on lineaarinen ja päästösuuntaisilla selvästi loivempi kuin muiden diodien IV-käyrät. Tämä viittaa siihen, että diodeissa on rinnakkaisresistanssia [54]. Tällöin puolijohteen ja metallikontaktin välissä on kanava, josta virta pääsee kulkemaan. Näytteen W2S3 päälle oli höyrystetty indiumia, joka näkyi optisella mikroskoopilla selvinä klustereina, kuten kuvasta 37 havaitaan. Kuvassa 38 on esitetty mikroskooppikuva näytteestä W2S1, johon ei ole höyrystetty indiumia. Metalliset indiumklusterit voivat toimia tällaisina rinnakkaisresistanssia aiheuttavina kanavina. Klustereiden muodostuminen viittaa siihen, että indiumia on höyrystetty näytteen pinnalle liikaa. Koska näytteiden pinnalla oli jo ennen indiumhöyrystystä III-rikas $c(8 \times 2)$ -rekonstruktio, ylimääräisen indiumin höyrystäminen on tuottanut kokonaisuudessaan yli 1 ML:n paksuisen kerroksen III-ryhmän atomeja. Metalliset III-III-sidokset heikentävät Schottky-kontaktin laatua.

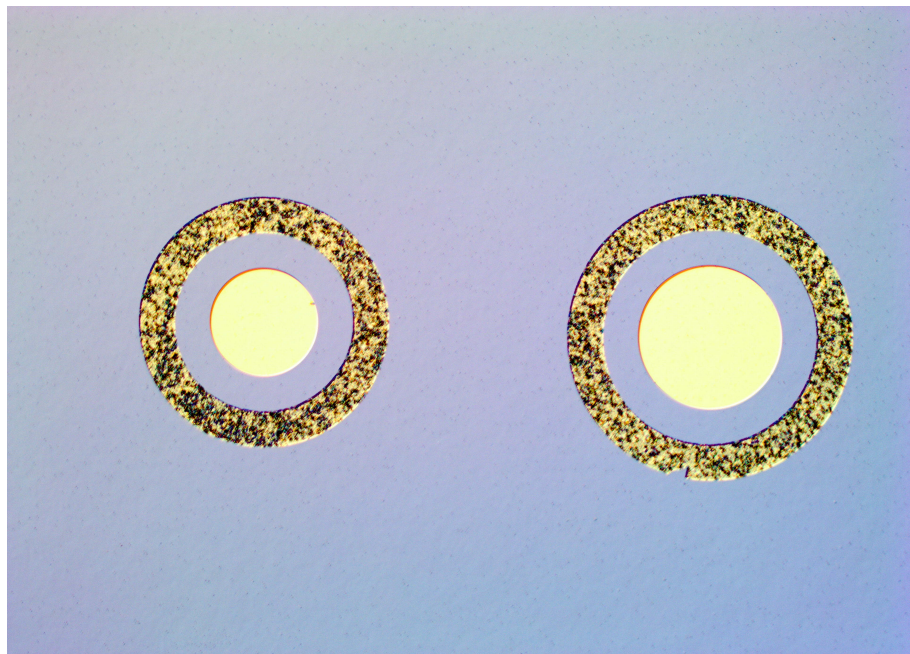


(a)

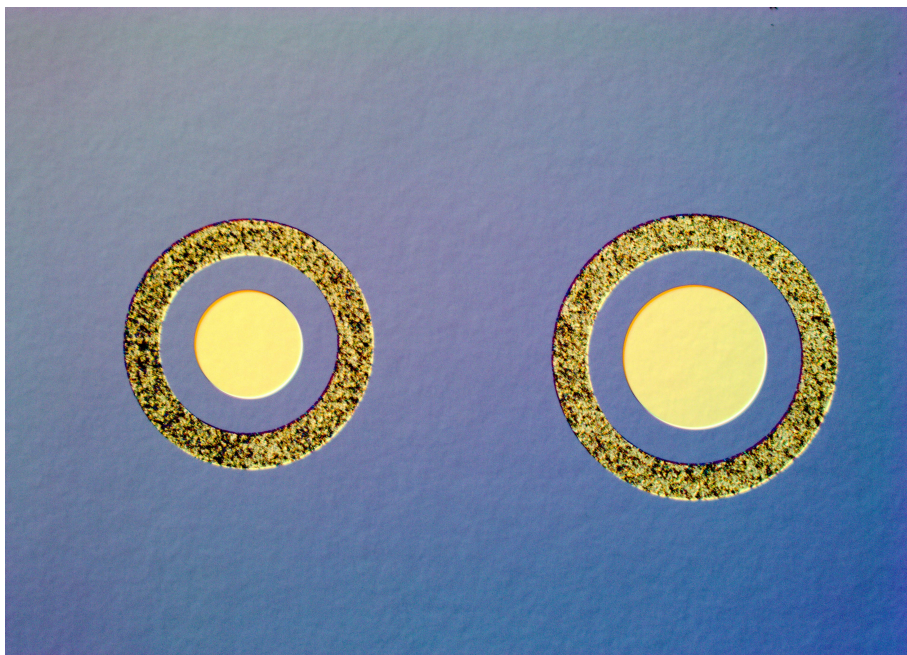


(b)

Kuva 36: Näytteen W2S3 Schottky-kontakteista mitatut IV-käyrät. Vasemmalla virta I jännitteen V funktiona ja oikealla virta jännitehäviön ΔV funktiona.



Kuva 37: Mikroskooppikuva näytteen W2S3 Schottky-kontakteista 3F ja 3G. Indiumklusterit näkyvät substraatilla tummina pisteinä.



Kuva 38: Mikroskooppikuva näytteen W2S1 Schottky-kontakteista 3F ja 3G.

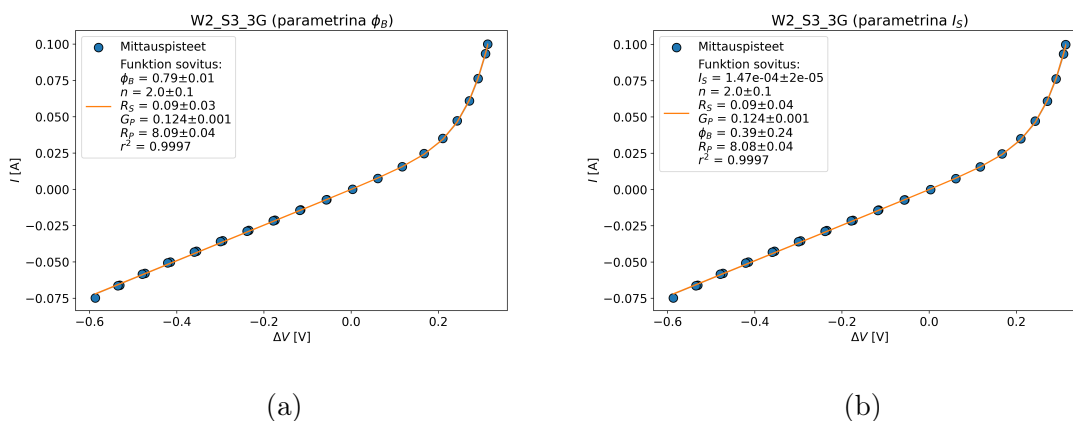
Sarjaresistanssin vaikutuksen vahvistamiseksi sovitettiin yhtälö 9 IV-käyriin Jungin ym. [30] menetelmää mukailien. Sovitukseen käytettiin Pythonin Lmfit-kirjastoa ja sovitusalgoritmina Nelder-Mead-menetelmää. Sovitusmenetelmää ei tämän työn puitteissa ollut mahdollista optimoida, ja sovitus on hyvin herkkä alkuarvoille. Siksi saadut sovituspärametrit ovat vain suuntaa-antavia eivätkä välttämättä kuvaa täydellisesti diodin todellisia ominaisuuksia. Sovitus tehtiin sekä yhtälöön 9, jossa sovituspärametrina on I_S , että yhtälöön 10, johon oli sijoitettu saturaatiovirran yhtälö 4. Jälkimmäisessä tapauksessa sovituspärametrina on I_S :n sijaan ϕ_B .

Kun sovituspärametrina on I_S , sovituksesta saatavat ϕ_B ja n ovat hyvin samankaltaisia kuin muille näytteille ($\ln I$ vs V)-käyristä tehdyistä sovituksista saadut ϕ_B ja n . Tällöin pärametrien virheet ovat kuitenkin hyvin suuret. Tämän takia sovitettiin yhtälö myös muodossa 10 käyttäen sovituspärametrina vallin korkeutta. Kun sovituspärametrina on ϕ_B , vallin korkeudet ovat suurempia kuin sovitettaessa I_S :n avulla, mutta pärametrien virheet ovat pienempiä. Sovitusten determinaatikerroin r^2 on neljän desimaalin tarkkuudella sama, joten sen perusteella ei voida valita pa-

rempaa sovituksista.

Sopivat parametrien alkuarvot haarukoitiin karkeasti valitsemalla muutama sopivaa suuruusluokkaa oleva arvo kullekin parametrille. Sovitusta iteroitiin vaihtelemalla yhden parametrin alkuarvoa ja pitämällä muut vakioina. Lopulliseen sovitukseseen valittiin parametrin alkuarvo, jolla sovitusparametrien keskihajonnat olivat pienimmät. Lisäksi parametrien kovarianssi oli pystyttävä laskemaan; pienikin alkuarvon muutos saattoi estää tämän. Molempien yhtälöiden sovituksessa käytettiin mahdollisimman samoja alkuarvoja, mutta ei löydetty täysin samoja alkuarvoja, joilla molempien sovitusparametrien kovarianssi olisi pystytty laskemaan.

Esimerkki sovituksista näytteen W2S3 kontaktille 3G on esitetty kuvassa 39. Sovitusparametrit ja niille käytetyt alkuarvot on esitetty taulukossa XII.



Kuva 39: Yhtälön 9 sovitus näytteen W2S3 Schottky-kontaktista 3G mitattuun IV-käyrään. Vasemmalla sovitus, jossa oli parametrina vallin korkeus ϕ_B ja oikealla sovitus, jossa oli parametrina saturaatiovirta I_S .

Taulukko XII: Näytteen W2S3 Schottky-kontaktista 3G mitattuun IV-käyrään tehdyt sovituksset.

(a) Yhtälön 9 sovituksen tulokset.

Parametri	Alkuarvo	Lopputulokset
ϕ_B [eV]	0,4	$0,73 \pm 0,04$
n [-]	1,4	$1,8 \pm 0,2$
R_s [Ω]	0,1	$0,19 \pm 0,08$
R_P [Ω]	10	$7,99 \pm 0,09$

(b) Yhtälön 10 sovituksen tulokset.

Parametri	Alkuarvo	Lopputulokset
ϕ_B [eV]	0,4	$0,39 \pm 0,24$
n [-]	1,4	$2,0 \pm 0,1$
R_s [Ω]	0,1	$0,09 \pm 0,04$
R_P [Ω]	9,99	$8,08 \pm 0,04$

Vaikka eri parametreilla tehdyistä sovituksista saatavat ϕ_B ja n eroavat huomattavasti toisistaan, rinnakkaisresistanssit R_P ovat lähes samansuuruiset kummallakin sovituksella. Rinnakkaisresistanssi määrää käyrän lineaarisen osan kulmakertoimen, joten se ei voi vaihdella niin paljon kuin ϕ_B ja n , jotka vaikuttavat käyrän eksponentiaaliseen osaan. Koska mittauksissa käytetty jännitealue on niin pieni ja IV-käyrä on loppupäästään hyvin loiva, sovituksessa on enemmän virhettä tällä alueella. IV-käyrä kannattaisi mitata suurempaa jännitealuetta käyttäen, koska vallin korkeus ja ideaalisuustekijä saataisiin tällöin luotettavammin selville. Sarjaresistanssi taas vaikuttaa IV-käyrän saturoitumiseen suurilla jännitteillä, ja koska tässä käyrä ei saturoidu, sarjaresistanssinkin sovituksessa on paljon epävarmuutta.

Syy pienille vallin korkeuksille jää tässä työssä avoimeksi. On epäselvää, onko vallin korkeus todella näin pieni vai onko kyseessä jokin mittauksen tai laskun virhe. Kummasta tahansa onkin kyse, työssä valmistetut näytteet yhtä lukuunottamatta tuottivat lähes samat Schottky-vallin korkeudet. Tutkituista käsittelyistä vain näytteelle W2S3 tehty suolahappoetsauksen, degassoinnin ja indiumhöyrystyksen yhdistelmä tuotti hieman muista poikkeavan vallin korkeuden. Liiallisen indiumin muodostama Schottky-kontaktin rinnalle kytketty virrankuljetuskanava selittää tämän. Yhtälöiden 9 ja 10 sovitus tulokset viittaavat siihen, että sarja- ja rinnak-

kaisresistanssin puuttuminen sovitukselta aiheuttaa siihen epävarmuutta. Lisäksi epävarmuutta aiheuttaa takakontaktin Schottky-tyyppisyys, joka voidaan päätellä IV-käyrän muodosta.

Diodien tutkimuksen kannalta tärkeää olisi onnistua valmistamaan hyvin toimiva ohminen takakontakti, koska muuten vallin korkeuden ja ideaalisuustekijän sovitukseseen tulee kappaleessa 1.3.3 esiteltyjä virhetekijöitä. Valmistetut Ni/Au/Ge/Au-kontaktit eivät jostain syystä ole täysin ohmisia, koska estosuuntainen saturaatiovirta ei ole vakio. Sarja- ja rinnakkaisresistanssikaan eivät kokonaan selitä käyrän estosuuntaisen osan muotoa, koska se ei ole lineaarinen. Schottky-diodien ominaisuuksia voisi tutkia tarkemmin myös tekemällä IV-mittauksia eri lämpötiloissa. Näin saataisiin tarkempaa tietoa hallitsevasta varauksenkuljetusmekanismista [8, 25].

Kapasitanssi-jännite- eli CV-mittauksia kannattaisi hyödyntää laajemmin vastaavien Schottky-kontaktien ominaisuuksien tutkimisessa. Mittaustuloksista voidaan laskea Schottky-vallin korkeus: $(V, 1/C^2)$ -käyrän lineaariseen osaan sovitaan suora, ja vallin korkeus lasketaan suoran ja jänniteakselin leikkauspisteestä [25]. Tässä työssä kokeiltiin mitata CV-käyriä muutamasta näytteestä, mutta käyrissä ei ollut lineaarista osaa. Tarkempi perehtyminen CV-käyrien mittaukseen ja analysointiin ei ollut tämän työn puitteissa mahdollista.

4.4 Kontaktien erikoinen IV-käyttäytyminen

Kuten edellä todettiin, osa työssä lämmitetyistä Ni/Au-näytteistä käyttäytyi erikoisesti IV-mittauksissa. Kontakteissa havaittiin erittäin pieni jännitehäviö verrattuna syötettyyn jännitteeseen. Jännitehäviön tulisi olla samaa suuruusluokkaa syötetyn jännitteen kanssa. Pienen jännitehäviön takia TLM-mittauksia ei voitu tehdä. Ni/Au-rakenne sellaisenaan ei selvästi tuottanut kunnollista ohmista kontaktia. Syyn selvittämiseksi valmistettiin muutamia testinäytteitä, joille tehdyt käsittelyt on esitetty taulukossa XIII. Puhdistukset ja HCl-etsaukset tehtiin edellä kuvatulla

tavalla.

Taulukko XIII: Näytteiden kemialliset käsittelyt, tyhjiökäsittelyt ja jälkilämmitykset.

Näyte	Kemia	Tyhjiökäsittely (T_C [°C])	Jälkilämmitys
W1S1	Puhdistus HCl-etsaus	Degassointi: 30 min, 200 °C 30 min, 400 °C 15 min, 643 °C 10 min, 700 °C 30 min, 700 °C 30 min, 720 °C Indiumhöyrystys: 563 °C	Lämmitysalusta: 1.3 min @380 °C
W1S8	HCl-etsaus		UHV: 1 h @450 °C UHV: 1 h @400-450 °C NH3
W1S33	HCl-etsaus 5 s HF-upotus	Piihöyrystys Lämmitys O2-taustassa	-

Lopuksi valmistettiin yhteen näytesarjaan litografiakontaktit n-GaAs:lla toimivaksi tunnetulla ohmisen kontaktin reseptillä. Myös näissä kontakteissa havaittiin samankaltainen pieni jännitehäviö. Tämä viittaa suureen johtavuuteen, jonka selittämiseksi laadittiin kuusi hypoteesia. Niitä tutkittiin lisämittauksilla ja muutamilla testinäytteillä.

- 1. Metallin leviämisen aiheuttamat johtavat kanavat.** Ensimmäiset pienet jännitehäviöt havaittiin Ni/Au-kontaktinäytteissä, joita oli jälkilämmitetty typpitaustassa. Lämmittäminen voisi saada metallin leviämään sivusuunnassa puolijohteen pinnalla ja luoda virran kululle kanavan, jolla on pieni johtavuus. Tämä ei vaikuta todennäköiseltä, koska jopa 450 µm pitkissä kontak-

tien väleissä havaittiin pieniä jännitehäviöitä. Litografialla tehdyissä kontakteissa metallit tuskin leviävät, koska kyseinen metallointiprosessi on aiemmin tuottanut luotettavasti ohmisiä kontakteja GaAs:lle. Lisäksi tämän hypoteesin paikkansapitävyys edellyttäisi, että metallit olisivat levinneet kaikkialla näytteessä. Kuitenkin ohmisesta kontaktista Schottky-kontaktiin tehdyt mittaukset näyttävät normaalia jännitehäviötä. Toisaalta Schottky-kontakteista tehtävissä mittauksissa on sarjaan kytkettynä joko Schottky-kontakti, puolijohde ja Schottky-kontakti tai ohminen kontakti, puolijohde ja Schottky-kontakti. On mahdollista, että puolijohdepinta on erittäin hyvin johtava näissäkin tapauksissa ja kaikki jännitehäviö tapahtuu Schottky-kontaktissa. Tätä hypoteesia ei siis voitu vahvistaa tai poissulkea.

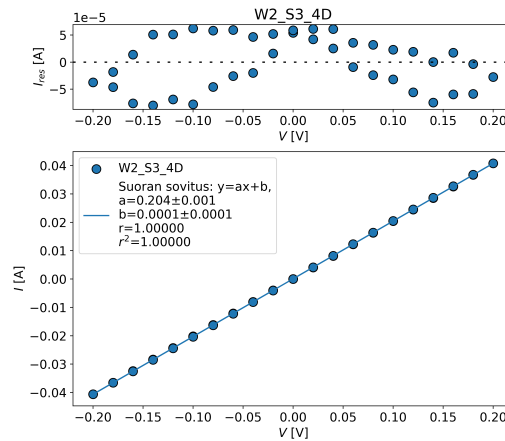
2. **Substraatti.** Työssä käytettiin vain yhdenlaista GaAs-substraattia, jonka ominaisuudet voivat aiheuttaa omituisen IV-käyttäytymisen. Käytössä oli kaksi eri erän kiekkoa samalta valmistajalta, ja molemmissa havaittiin sama pienen jännitehäviön ilmiö. Sopivaa eri valmistajan kiekkoa ei ollut saatavilla, joten substraatin vaikutusta ei voitu vahvistaa tai poissulkea.
3. **Mittausjärjestely.** Karkeat virheet kuten väärin kytketyt mittausneulat voi poissulkea, koska Schottky-kontakteista ja kokonaan eri näytteistä samalla mittausjärjestelyllä tehdyt IV-mittaukset näyttävät jännitehäviötä, joka riippuu syötetystä jännitteestä ja on samaa suuruusluokkaa sen kanssa. On kuitenkin mahdollista, että mittauslaitteiston resistanssi on niin suuri verrattuna näytteen resistanssiin, että lähes kaikki jännitehäviö tapahtuu mittauslaitteistossa näytteen sijaan. Toisaalta samalla mittauslaitteistolla on mitattu onnistuneesti muita substraatteja, joiden resistiivisyys on samaa suuruusluokkaa kuin tässä työssä käytetyssä kiekossa.
4. **Viallinen kontaktin morfologia.** Vaikka kontaktit ovat röpelöiset ja metalli

on kuoriutunut, mikroskoopilla on havaittavissa selkeä reuna Ni/Au/Ge/Au-kontakteissa. Tämä voi viitata siihen, että puolijohdeeseen on diffundoitunut metallia, joka on pysynyt rajatulla alueella. Morfologian perusteella ei tosin voi suoraan päätellä näytteen koostumusta.

5. **Typpitausta.** Erittäin pieniä jännitehäviöitä havaittiin vain tyypessä lämmitetyssä näytteissä. UHV:ssa lämmitetyissä näytteissä ei havaittu pieniä jännitehäviöitä, mutta kontaktit eivät olleet ohmisia. Tämä voi viitata siihen, että typpitausta vaikuttaa pinnan johtavuuden kasvuun. Toisaalta jos kaikki jännitehäviö tapahtuu Schottky-kontaktissa puolijohdepinnan sijaan, Schottky-kontakteista tehdyissä mittauksissa pitäisikin havaita syöttöjännitteen suuruusluokkaa oleva jännitehäviö.
6. **Natiivioksidin aiheuttamat johtavat kanavat.** GaAs-pinnalla on havaittu sekä n- että p-tyyppisiä hyvin korkean mobiliteetin kanavia [55, 56]. Pinnalle on voinut muodostua tällainen kanava. Sen johtavuus voisi olla riittävän suuri, jotta mittauksissa havaitaan lähes kaiken jännitehäviön tapahtuvan jännitteen syöttöpisteessä.

Hypoteesia 3 testattiin laskemalla pienen jännitehäviön tuottavasta näytteestä (V, I)-käyristä resistanssi. Koska jännitehäviö on lähes nolla, syöttöjännitekäyrässä havaittavan jännitehäviön on synnyttävä jossain muualla kuin kontaktien välissä. Se on siis kontaktien kanssa sarjaan kytkettyä resistanssia. Tämän resistanssin suuruus laskettiin näytteelle W2S3 sekä rivin 2 että 4 IV-käyristä sovittamalla IV-käyrään suora. Resistanssi on suoran kulmakertoimen käänteisluku. Esimerkki suoran sovituksista ja sovituksen jäännöksestä on esitetty kuvassa 40. Lasketut resistanssit ja niiden virheet rivin 2 kontakteille on esitetty taulukossa XIVa ja rivin 4 kontakteille taulukossa XIVb. Virheet laskettiin kertomalla sovituksista saatava suoran kulmakertoimen keskivirhe kahdella, jotta saadaan 95% luottamusväli. Sen jälkeen

laskettiin kulmakertoimen prosentuaalinen virhe ja tätä käyttäen resistanssin absoluuttinen virhe. Kaikki lasketut resistanssit ovat samaa suuruusluokkaa, vaikka kontaktin 2D resistanssin virhe onkin suuri. Kaikista kontakteista laskettujen resistanssien keskiarvo on $7,3 \Omega$, joten voidaan päätellä, että mittausrakenteen resistanssi on tätä suuruusluokkaa. Jos näytteen resistanssi on huomattavasti tätä pienempi, lähes kaikki jännitehäviö tapahtuu mittalaitteessa eikä näytteessä, ja siksi jännitehäviö on koko mittausalueella lähes nolla. Tämä voisi selittää erittäin pienen jännitehäviön. Toisaalta kuten edellä todettiin, mittausrakenteella pystytään kuitenkin mittaamaan muita substraatteja, joilla on yhtä pieni resistiivisyys kuin tässä työssä käytetyllä GaAs:lla.



Kuva 40: Näytteen W2S3 kontaktista 4D mitattuun IV-käyrään sovitettu suora. Ylemmässä kuvassa jäännös I_{res} jännitehäviön ΔV funktiona ja alemmassa kuvassa mitattu virta I jännitehäviön funktiona sekä IV-käyrään sovitettu suora.

Taulukko XIV: Näytteen W2S3 CTLM-kontaktien IV-käyristä lasketut sarjaresistanssit ja niiden virheet.

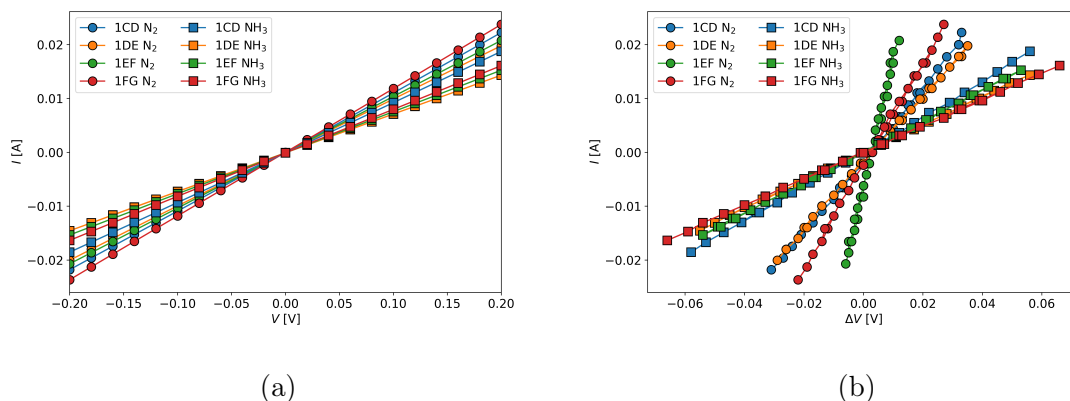
(a) Rivi 2.

Kontakti	R [Ω]
2C	$6,32 \pm 0,15$
2D	$14,83 \pm 2,09$
2E	$7,04 \pm 0,08$
2F	$9,75 \pm 0,12$

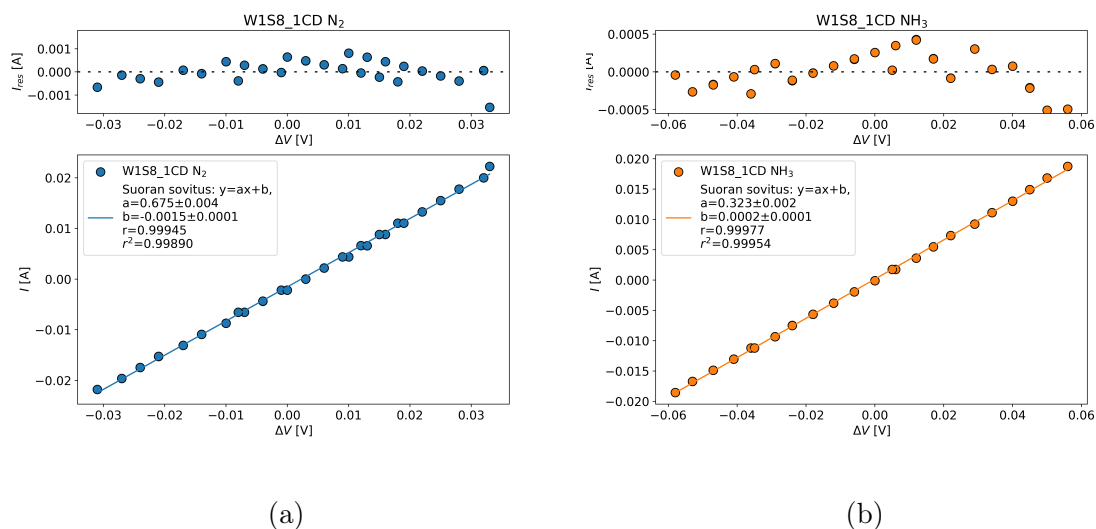
(b) Rivi 4.

Kontakti	R [Ω]
4C	$3,70 \pm 0,04$
4D	$4,91 \pm 0,01$
4E	$9,28 \pm 0,02$
4F	$2,53 \pm 0,01$

Hypoteesia 6 päätettiin testata typetyksellä (engl. *nitridation*). Käsittelyn aikana GaAs-pinnalle muodostuu eristävä GaN-kerros, jonka pitäisi kasvattaa pinnan resistiivisyyttä [esim. 57–59]. Typetys voidaan tehdä monilla menetelmillä, mutta nyt käytettiin lämmitystä ammoniakkitaustassa (NH_3) [60]. Testaukseen käytettiin aiemmin typpitaustassa lämmitettyä näytettä W1S8, joka tuotti lämmityksen jälkeen IV-käyrät, joissa virta kasvoi lineaarisesti sekä syöttöjännitteen että jännitehäviön funktiona. Jännitehäviö oli lämmityksen jälkeen kuitenkin yhtä kertaluokkaa pienempi kuin syötetty jännite. Näytettä lämmitettiin toisen kerran tunnin ajan $450\text{ }^\circ\text{C}$:ssa NH_3 -taustassa. Tämän jälkeen tehdyissä IV-mittauksissa näytteen läpi kulkeva virta kasvoi edelleen lineaarisesti sekä syöttöjännitteen että jännitehäviön funktiona, ja lisäksi jännitehäviön suuruus oli kaksinkertaistunut ensimmäisen lämmityksen jälkeen tehtyihin mittauksiin verrattuna. IV-käyrät jännitteen ja jännitehäviön funktiona on esitetty kuvassa 41. Käyrien Schottky-tyyppisyys vahvistettiin edellä kuvatulla tavalla. Esimerkki suorien sovituksista kontaktivälistä 1CD mitattuihin IV-käyriin ja jäännöskuvaajista on esitetty kuvassa 42.



Kuva 41: Näytteen W1S8 rivistä 1 mitattuja IV-käyriä typpilämmityksen (N_2) jälkeen ja ammoniakkilämmityksen (NH_3) jälkeen. Vasemmalla virta I jännitteen V funktiona ja oikealla virta jännitehäviön ΔV funktiona.

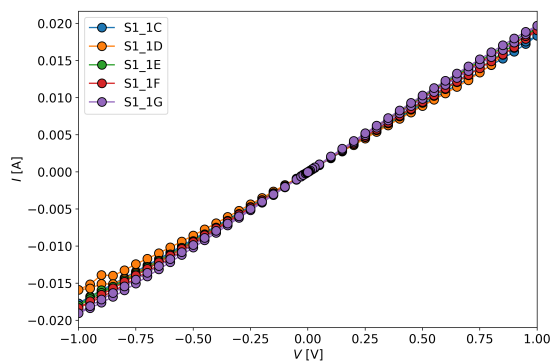


Kuva 42: Suoran sovituksset näytteen W1S8 kontaktivälistä 1CD mitattuihin IV-käyriin. Ylemmissä kuvissa jäännös I_{res} jännitehäviön ΔV funktiona ja alemmissä kuvissa mitattu virta I jännitehäviön funktiona sekä IV-käyrään sovitettu suora.

Tämä tulos tukee hypoteesia 6. Lisälämmityksen seurauksena kontaktin morfologian odottaisi heikentyvän. Jos kontaktimetallit leviäisivät näytettä lämmitettäessä johtavaksi kerrokseksi näytteen pinnalle, tätäkin tapahtuisi enemmän lisälämmityk-

sen aikana. Siksi tulos tukee myös hypoteesien 1 ja 4 poissulkemista.

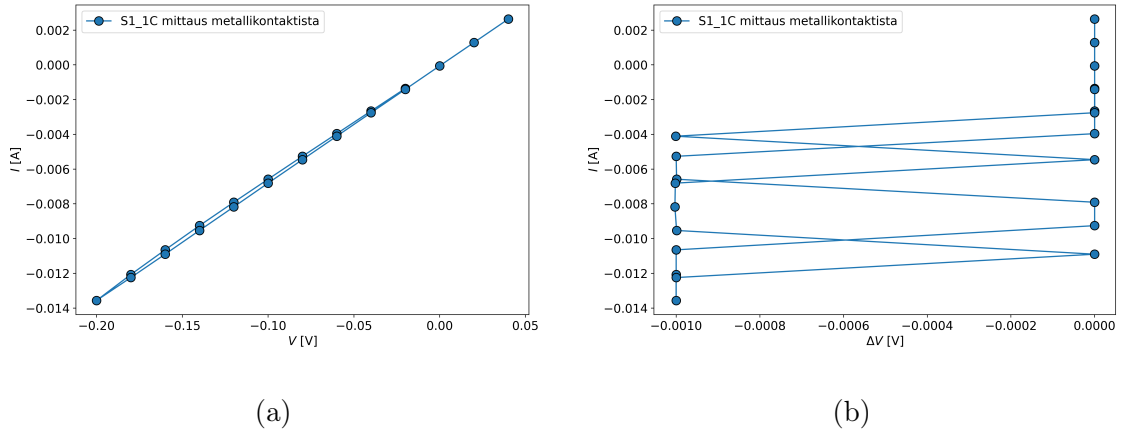
Kontaktien ohmisuutta tutkittiin vielä sputteroimalla yhteen pientä jännitehäviötä tuottaneeseen näytteeseen W1S1 takakontakti nikkelillä. Ennen takakontaktin valmistamista näytettä etsattiin 1-molaarisessa suolahapossa viiden minuutin ajan edellä kuvatulla tavalla, jotta takapinnalta saataisiin poistettua natiivioksidi. Tämän jälkeen näyte pakattiin argonpussiin, jossa se kuljetettiin sputterille. Ilmaltistusta tuli kokonaisuudessaan 5-10 min. Takakontaktin paksuus oli 100 nm. Näytettä lämmitettiin metalloinnin jälkeen kappaleessa 20 kuvailulla lämmitysalustalla 400 °C:ssa 1 min. Tämän jälkeen mitattiin näytteen läpi IV-käyriä, joita on esitetty kuvassa 43. Käyrät ovat lineaarisia, mikä viittaa siihen, että sekä etu- että takakontakti on ohminen.



Kuva 43: Näytteen W1S1 läpi Ni/Au-etukontaktista Ni-takakontaktiin mitattuja IV-käyriä. Kuvassa on esitetty virta I jännitteen V funktiona.

Tästä näytteestä tutkittiin vielä metallikontaktin laatua tekemällä nelipistemittaus yhdestä metallikontaktista. Mittauksessa virtaa on syötetty kontaktin pästä päähän ja jännitettä mitattiin kahdesta pisteestä kontaktin keskeltä. Kontaktissa tapahtuva jännitehäviö ei ole sellainen kuin metallikontaktilla kuuluisi olla: koska jännitettä mittaavat neulat asetettiin noin 1/4 kontaktin pituuden päähän kontaktin päistä, niiden väliltä mitattu jännitehäviö tulisi olla noin puolet kontaktiin syötettävästä jännitteestä. Näin ei kuitenkaan ole, kuten kuvassa 44 esitetystä IV-käyristä

havaitaan.



Kuva 44: Näytteen W1S1 kontaktista 1C mitattuja IV-käyriä. Vasemmalla virta I jännitteen V funktiona ja oikealla virta jännitehäviön ΔV funktiona.

Syy pieneen jännitehäviöön vaikuttaa olevan puolijohteessa eikä itse kontaktissa. Metallikontaktista tehty nelipistemittaus ei tuota odotettua tulosta, mikä voi viitata siihen, että kontakti voi olla viallinen. Voi olla, että metalli on kuoriutunut ja ke- rääntynyt kontaktissa niin paljon, että metallikontaktin päät eivät ole enää yhtey- dessä toisiinsa metallin kautta. Ainakin kontaktin osat vaikuttavat olevan yhteydes- sä puolijohteeseen, koska virta kulkee normaalisti etukontaktista puolijohteen läpi takakontaktiin. Typetyksestä tehdyt havainnot viittaavat siihen, että puolijohteen pinnalla on johtava kanava, jonka todennäköisimmältä syntymekanismilta vaikut- taa natiivioksidin aiheuttama vöiden taipuminen. Syntymekanismia ei kuitenkaan onnistuttu aukottomasti selvittämään. Jatkotutkimukset tästä aiheesta kannattaisi siis keskittää hypoteesin 6 tutkimiseen, mutta myös esimerkiksi substraatin vaikutus kannattaisi poissulkea tekemällä samanlainen kontakti eri valmistajan substraatille.

GaAs:n seostamista pii- tai germaniumkalvon avulla voisi tutkia perusteellisem- min, koska ei vielä onnistuttu seostamaan puolijohteen pintakerrosta niin, että sen päälle tehty metallikontakti olisi ollut ohminen. Liioin ei onnistuttu osoittamaan, että tämä seostusmenetelmä ei toimi ollenkaan. Germaniumin tutkimusta voisi jat-

kaa tekemällä lämmityksen happitaustassa ja etsaamalla ylimääräisen GeO_x -kalvon näytteen pinnalta ennen metallointia, kuten piillekin tehtiin. Kannattaisi tehdä samanlaiset näytesarjat pii- ja germaniumkalvoja käyttäen, jotta niiden ominaisuuksia pystyttäisiin vertailemaan tarkemmin ja järjestelmällisemmin.

5 Yhteenveto

Tämän gradun tavoitteena oli tutkia eri passivointikäsittelyjen vaikutusta n-GaAs-metallikontakteihin. Tutkimusta ei kuitenkaan päästy tekemään tarkoitetulla laajuudella, koska ohmisen kontaktin muodostaminen käytetylle substraatille oli hyvin vaikeaa. Sekä sputteroimalla valmistetuista Ni/Au-kontakteista että litografialla valmistetuista Ni/Au/Ge/Au-kontakteista mitattiin jännitehäviöitä, jotka olivat huomattavasti pienempiä kuin kontakteihin syötetty jännite. Normaaleja TLM-mittauksia ei ollut mahdollista tehdä, koska virta ei riippunut jännitehäviöstä lineaarisesti. Koska jännitehäviö on pieni, puolijohteen pinnassa vaikuttaa olevan erittäin hyvin johtava kanava. Sen syntymekanismi jää tämän työn puitteissa epäselväksi. Litografialla valmistettujen Schottky-kontaktien IV-mittaukset käyttäytyivät jokseenkin odotetusti ja niistä laskettiin diodien ideaalisuustekijät ja Schottky-vallien korkeudet. Viimeksi mainitut olivat huomattavasti kirjallisuusarvoa pienempiä pinnan esikäsitteystä riippumatta, eikä niitä onnistuttu merkittävästi muuttamaan passiivoinnilla. Epäselväksi jää, miksi mitatut vallin korkeudet ovat niin pieniä verrattuna kirjallisuusarvoihin.

Työn tuloksista ei voida vielä päätellä, onko havaittu pienen jännitehäviön ongelma ominainen tietylle substraatille ja siten vain yksittäistapaus, jolla ei ole teknologista merkitystä. Sekä teollisuudessa että tässä työssä tutkitussa kirjallisuudessa valmistetaan rutiininomaisesti hyvin toimivia ohmisia kontakteja n-GaAs:lle, joten on epätodennäköistä, että ongelma olisi koko materiaalin laajuinen. Toisaalta laiterakenteissa virtaa syötetään usein puolijohteen läpi eikä sen pinnan suuntaisesti, joten ilmiö ei välttämättä tule esille. Jatkotutkimuksena voisi valmistaa samoilla resepteillä kontakteja eri valmistajien erilaisille substraateille. Lisäksi voisi tutkia nelipistemittauksella GaAs-substraatin resistiivisyyttä ilman metallikontaktien höyrystämistä.

Valmistettiin muutama testinäyte, joissa yritettiin seostaa GaAs:a enemmän

n-tyyppiseksi höyrystämällä näytteen pintaan pii- tai germaniumkalvo UHV:ssa. Näissä näytteissä onnistuttiin parantamaan kontaktien ominaisuuksia jonkin verran, mutta ohmista kontaktia ei saavutettu. Tutkimuksia kannattaisi jatkaa, koska menetelmää tutkittiin vain vähän eikä pystytty osoittamaan, että se ei toimisi ollenkaan. Lisäksi voisi jatkaa ammoniakkilämmityksen tutkimuksia ja selvittää, kuinka paljon näin on mahdollista kasvattaa pienen jännitehäviön näytteiden resistiivisyyttä. Yhdestä tässä työssä valmistetusta ammoniakkilämmitystestinäytteestä saatiin lupaavia tuloksia, jotka kannustavat lisätutkimusten tekemiseen. Jos ohminen kontakti saataisiin toimimaan, Schottky-kontakteja voisi tutkia uudelleen ja perusteellemmin hyödyntämällä CV-mittauksia ja IV-mittauksia eri lämpötiloissa. Näin voisi löytyä selitys hyvin pienille vallin korkeuksille.

Pienen jännitehäviön ilmiön lisätutkimus voisi tuoda uutta tietoa GaAs-substraateista tai tässä työssä käytetyistä kontaktin valmistusmenetelmistä. Syyn löytäminen voisi auttaa ymmärtämään galliumarsenidin ja metallin rajapintaa paremmin. Tätä tietoa puolestaan voitaisiin soveltaa entistä energiatehokkaampien kontaktien valmistuksessa ja käyttää pohjana erilaisten passivointikäsittelyjen tutkimukselle.

Viitteet

- [1] S. S. Li, *Semiconductor Physical Electronics* (Springer, New York, NY, 2006), 2. painos.
- [2] D. S. Schmool, *Semiconductors*, teoksessa *Solid State Physics - From the Material Properties of Solids to Nanotechnologies* (Mercury Learning and Information, Dulles, VA, 2017).
- [3] B. Streetman ja S. Banerjee, *Solid State Electronic Devices* (Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 2015), 7. painos.
- [4] K. Y. Cheng, *III–V Compound Semiconductors and Devices*, Graduate Texts in Physics (Springer International Publishing, Cham, 2020).
- [5] S. Kasap ja P. Capper, toim., *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Springer Science+Business Media, Boston, MA, 2007).
- [6] J. M. Woodall, *Non-Silicon MOSFET Technology: A Long Time Coming*, teoksessa *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*, toimittanut S. Oktyabrsky ja P. D. Ye (Springer, Boston, MA, 2010), ss. 1–6.
- [7] T. P. Brody ja H. E. Kunig, *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966).
- [8] A. F. Özdemir et al., *Phys. B Phys. Condens. Matter* **616**, 413125 (2021).
- [9] L. J. Brillson, *Surfaces and Interfaces of Electronic Materials* (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).
- [10] R. T. Tung, *Appl. Phys. Rev.* **1**, 011304 (2014).
- [11] A. G. Baca ja C. I. H. Ashby, *Fabrication of GaAs Devices*, EMIS Processing series (The Institution of Engineering and Technology, Stevenage, 2005).
- [12] A. Ohtake, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 295 (2008).
- [13] J. Lång et al., *Phys. Rev. B* **81**, 245305 (2010).
- [14] M. Rei Vilar et al., *Surf. Interface Anal.* **37**, 673 (2005).
- [15] M. V. Lebedev, *Semiconductors* **54**, 587 (2020).
- [16] G. Hollinger, R. Skheyta-Kabbani ja M. Gendry, *Phys. Rev. B* **49** (1994).
- [17] V. M. Mikoushkin, A. P. Solonitsyna ja E. A. Makarevskaya, *Appl. Surf. Sci.* **504**, 144601 (2020).
- [18] P. Laukkanen et al., *Appl. Phys. Rev.* **8** (2021).
- [19] H. Morota ja S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **105**, 043508 (2009).
- [20] A. Guillén-Cervantes et al., *Thin Solid Films* **373**, 159 (2000).

- [21] A. Khatiri et al., *J. Cryst. Growth* **282**, 1 (2005).
- [22] P. Tomkiewicz, A. Winkler ja J. Szuber, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 7647 (2006).
- [23] M. P. J. Punkkinen et al., *Phys. Rev. B* **83**, 195329 (2011).
- [24] J. Mäkelä, Väitöskirja, Turun yliopisto (2019).
- [25] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization* (Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2006), 3. painos.
- [26] T. V. Blank ja Y. A. Gol'dberg, *Semiconductors* **41**, 1263 (2007).
- [27] E. H. Rhoderick, *Metal-Semiconductor Contacts* (Clarendon Press, Oxford, 1988), 2. painos.
- [28] A. Grillo ja A. Di Bartolomeo, *Adv. Electron. Mater.* **7**, 2000979 (2021).
- [29] J. Osvald, *Phys. Status Solidi A* **212**, 2754 (2015).
- [30] W. Jung ja M. Guziewicz, *Mater. Sci. Eng. B* **165**, 57 (2009).
- [31] S. Aazou ja E. M. Assaid, *2009 International Conference on Microelectronics* (2009).
- [32] S. M. Sze ja K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices* (Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2007), 3. painos.
- [33] N. Braslau, J. B. Gunn ja J. L. Staples, *Solid. State. Electron.* **10**, 381 (1967).
- [34] T. Lin et al., *Microelectron. Eng.* **258**, 111772 (2022).
- [35] S. Tahamtan et al., *Microelectron. Reliab.* **51**, 1330 (2011).
- [36] R. Wilson, *Appendix 1: Vacuum Technology for Applied Surface Science*, teoksessa *Surface Analysis: The Principal Techniques*, toimittanut J. C. Vickerman ja I. S. Gilmore (Wiley, Chichester, U.K, 2009), 2. painos.
- [37] K. Jousten, toim., *Handbook of Vacuum Technology* (Wiley-VCH, Weinheim, 2016), 2. painos.
- [38] *The Vacuum Technology Book, Volume II* (Pfeiffer Vacuum, Asslar, 2013).
- [39] S. Hasegawa, *Reflection High Energy Electron Diffraction*, teoksessa *Characterization of Materials*, toimittanut E. N. Kaufmann (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2012), ss. 1925–1932, 2. painos.
- [40] A. Ichimiya ja P. Cohen, *Reflection High Energy Electron Diffraction* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [41] M. A. Hafez, M. K. Zayed ja H. Elsayed-Ali, *Micron* **159**, 103286 (2022).

- [42] V. M. Airaksinen et al., *Phys. Scr.* **T54**, 205 (1994).
- [43] J.-J. Dang, K.-J. Chung ja Y. S. Hwang, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 053503 (2016).
- [44] M. Guina, S. M. Wang ja A. Aho, *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production*, teoksessa *Molecular Beam Epitaxy of Dilute Nitride Optoelectronic Devices*, toimittanut M. Henini (Elsevier, 2018), ss. 73–94, 2. painos.
- [45] R. P. Vaudo et al., *Opt. Lett.* **18**, 1843 (1993).
- [46] MicrOptik, *Heating and Cooling Vacuum/Gas Stage MHCS600*, <https://www.microptik.eu/product/mhcs600>, viitattu 24.4.2023.
- [47] Ametek Land, *Cyclops L: Handheld Portable Non-Contact IR Thermometer*, <https://www.ametek-land.com/products/portable-non-contact-thermometers/cyclops-l-handheld-portable-non-contact-pyrometer>, viitattu 24.4.2023.
- [48] Merck Performance Materials GmbH, *AZ 5214E Photoresist*, https://www.microchemicals.com/micro/tds_az_5214e_photoresist.pdf, viitattu 30.3.2023.
- [49] D. M. Mattox, *Vacuum Evaporation and Vacuum Deposition*, teoksessa *Handb. Phys. Vap. Depos. Process.* (Elsevier, 2010), ss. 195–235, 2. painos.
- [50] B. D. Ratner ja D. G. Castner, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, teoksessa *Surface Analysis: The Principal Techniques*, toimittanut J. C. Vickerman ja I. S. Gilmore (John Wiley & Sons, Chichester, 2009), ss. 47–112, 2. painos.
- [51] A. G. Asuero, S. A. ja A. G. Gonzalez, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **36**, 41 (2006).
- [52] T. Haga et al., *J. Appl. Phys.* **66**, 5809 (1989).
- [53] M. Katayama et al., *J. Appl. Phys.* **69**, 3541 (1989).
- [54] E. F. Schubert, *LED basics: Electrical properties*, teoksessa *Light-Emitting Diodes* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006), ss. 59–85, 2. painos.
- [55] M. F. Chang et al., *Appl. Phys. Lett.* **44**, 869 (1984).
- [56] G. Kopnov ja A. Gerber, *J. Appl. Phys.* **127**, 175302 (2020).
- [57] X. Zou et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 28360 (2020).
- [58] D. Lollman et al., *Mater. Sci. Eng.* **B43**, 283 (1997).
- [59] M. Monish et al., *Semicond. Sci. Technol.* **35**, 045011 (2020).
- [60] C. Huh et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 192 (1998).