

# Amorfiset piikalvot: valmistus, karakterisointi ja ominaisuuksien muokkaus

Pro gradu  
Turun yliopisto  
Fysiikan ja tähtitieteen laitos  
Fysiikka  
2021  
LuK Mikko Miettinen  
Tarkastajat:  
FT Pekka Laukkanen  
FM Juha-Pekka Lehtiö

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

**Miettinen, Mikko:** Amorfiset piikalvot: valmistus, karakterisointi ja ominaisuuksien muokkaus

Pro gradu, 51 s., 0 liites.

Fysiikka

2021

---

Puolijohdemateriaaleista käytetyin materiaali on pii, ja siitä valmistetaan esimerkiksi transistoreja ja aurinkokennoja. Tehokkaimmat piitä käyttävät laitteet ja sovellukset käyttävät kiteistä piitä. Ominaisuuksiltaan se soveltuisi kaikkiin piitä käyttäviin sovelluksiin, mutta joidenkin kohdalla valmistus olisi erittäin hankalaa tai mahdotonta. Tämän vuoksi piiteknologiaa kehitetään jatkuvasti mm. tutkimalla piin eri kiderakennemuotojen, eli monikiteisen ja amorfisen piin käyttöä sovelluksissa. Amorfista piitä käyttämällä on mahdollista laskea valmistuskustannuksia, kuten aurinkokennoissa, tai valmistaa laitteita, joita ei olisi kiteisestä piistä mahdollista valmistaa, kuten ohutkalvotransistoreja.

Jotta materiaalia on kuitenkin mahdollista käyttää sovelluksissa tehokkaasti, on sen ominaisuudet tunnettava hyvin. Amorfisen piin sähköiset ominaisuudet eroavat kiteisestä piistä selvästi olemalla tyypillisesti heikommat kaikilla mittareilla. Niitä on kuitenkin mahdollista parantaa esimerkiksi vetykäsittelemällä, jolloin amorfisuudesta johtuvat virheet passivoituvat, aiheuttaen vähemmän sähköisiä vikatiloja.

Tässä tutkielmassa valmistettiin amorfisia piikalvoja höyrystämällä piitä tyhjiössä. Kalvojen resistiivisyydet määritettiin nelipistemittauksella, ja mittaukset toistettiin useasti kalvojen valmistuksen jälkeen, jotta resistiivisyyden mahdolliset muutokset valolle ja ilmalle altistumisen vuoksi oli mahdollista havaita. Kalvojen resistiivisyydet osoittautuivat stabiileiksi. Kahta valmistetuista näytteistä vety- ja lämpökäsiteltiin höyrystämisen jälkeen vedyn vaikutuksen tutkimiseksi. Käsittelet kasvattivat resistiivisyyttä, ja työssä käydään läpi mahdollisia syitä tälle havainnolle. Mahdollisia tekijöitä ovat pirstustatomien passivoituminen, kalvon hapettuminen sekä hallitsevan johtumismekanismien vaihtuminen.

Asiasanat: Si, a-Si, a-Si:H, amorfinen pii, vedytetty amorfinen pii, aurinkokenno, ohutkalvotransistori, 4-pistemittaus

# Sisällys

<b>Johdanto</b>	<b>4</b>
<b>1 Amorfinen pii</b>	<b>6</b>
1.1 Amorfinen pii vs. kiteinen pii . . . . .	6
1.2 Amorfisen piin valmistusmenetelmiä . . . . .	10
1.3 Amorfisen piin sovelluksia . . . . .	13
1.3.1 Aurinkokennon rakenne ja toimintaperiaate . . . . .	13
1.3.2 Ohutkalvotransistorin rakenne ja toimintaperiaate . . . . .	17
1.4 Haasteet amorfisen piin käytössä . . . . .	20
1.4.1 Epäsuora rekombinoituminen . . . . .	20
1.4.2 Staebler-Wronski -ilmiö . . . . .	22
<b>2 Kokeelliset menetelmät</b>	<b>23</b>
2.1 Piin höyrystys tyhjiössä ja näytteen jälkikäsitteleminen . . . . .	23
2.2 Pintatutkimusmenetelmiä . . . . .	25
2.2.1 XPS . . . . .	25
2.2.2 Ellipsometria . . . . .	29
2.3 Sähköiset mittaukset . . . . .	32
2.3.1 4-pistemittaus . . . . .	32
<b>3 Tulokset</b>	<b>36</b>
3.1 Kalvojen valmistus . . . . .	36
3.2 Ominaisuuksia . . . . .	41
3.3 Kalvojen virheiden passivointi . . . . .	45
<b>4 Yhteenveto</b>	<b>50</b>
<b>Viitteet</b>	<b>51</b>



## Johdanto

Valtaosa nykypäivänä käytettävästä elektroniikasta perustuu puolijohteiden käyttöön. Erinäiset arkipäiväiset laitteet, kuten tietokoneet, matkapuhelimet tai televisiot käyttävät puolijohdteisiin perustuvia komponentteja, joiden tehokkuus ja toimintavarmuus perustuu puolijohdemateriaalin ominaisuuksiin. Pii on erittäin käytetty materiaali puolijohdesovelluksissa, ja sen kiteisen muodon ominaisuudet soveltuvat hyvin niihin vakautensa ja hyvien sähköisten ominaisuuksiensa ansiosta. Sen valmistaminen kuitenkin vaatii erittäin korkean lämpötilan sekä paljon materiaalia, jolloin hyvälaatuisen kiteisen piin valmistaminen on piin muihin kiderakenteisiin verrattuna kallista ja työlästä, joskin suhteellisen edullista ja helppoa verrattuna muihin puolijohdemateriaaleihin.

Piin toinen rakenteellinen ääripää on amorfinen pii, jolla ei ole säännöllistä kiderakennetta. Rakenteen epäsäännöllisyyden vuoksi siinä esiintyy paljon kidevirheitä ja katkenneita sidoksia, jotka heikentävät sen sähköisiä ominaisuuksia ja aiheuttavat epävakautta siitä valmistetuissa laitteissa. Amorfisuuden vaikutusta on kuitenkin mahdollista passivoida vetykäsittelyllä, jolloin katkenneiden sidosten päihin kiinnittyvät vetyatomit passivoivat vikatiloja parantaen sähköisiä ominaisuuksia. Amorfisia piikalvoja on myös mahdollista piristää p- ja n-tyyppisiksi, kuten kiteistäkin piitä. Tutkielman tarkoituksena oli tutkia puhtaan, tyhjiössä höyrystetyn amorfisen piin resistiivisyyttä ja vetykäsittelyn vaikutusta siihen. Lisäksi vetykäsittelyn vaikutuksia yritetään poistaa/vähentää jälkilämmittämällä näytettä.

Tutkielman teoriaosiossa esitellään kiteisen ja amorfisen piin eroja sekä amorfisen piin valmistusmenetelmiä, sovelluksia ja ongelmia. Kokeelliset menetelmät kattavat kalvojen valmistustavan, yleisimpien käytettyjen pintatutkimusmenetelmien eli röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopian sekä ellipsometrian teorian ja sähköisten 4-pistemittauksen teorian. Tuloksissa esitetään havainnot pintatutkimusmenetelmästä ja puhtaiden kalvojen resistiivisyysarvot sekä kalvojen passivoinnin prosessi ja tu-

lokset. Materiaalifysiikan ryhmässä ei aiemmin ole tutkittu amorfisia piikalvoja tällä tavalla, joten tutkimusprosessia lähdettiin kehittämään lähestulkoon aivan alusta. Höyrystämällä saatiin toimiva kalvoja, ja yhdistämällä eri pintatutkimusmenetelmiä niiden karakterisointi onnistui hyvin. Lisäksi nelipistemittausten tekemisestä ja toimivuudesta korkearesistiivillä näytteillä saatiin hyödyllistä tietoa myöhempiä mittauksia ajatellen.

Haluan kiittää ohjaajiani Pekka Laukkasta ja Juha-Pekka Lehtiötä tyhjiölaitteiden käytön ja pintatutkimusmenetelmien opettamisesta, avusta tulosten analysoinnista sekä yleisesti opettavaisesta ja kannustavasta ohjauksesta. Kiitos myös Risto Punkkiselle sähköisten mittausten opettamisesta ja avusta tulosten analysoinnissa sekä Sari Granrothille SEM/EDS-mittauksista. Lisäksi kiitos koko materiaalifysiikan ryhmälle kaikesta saamastani avusta.

# 1 Amorfinen pii

Oleellisin osa kiteisen aineen rakennetta on Bravais- eli jaksollinen hila. Määritelmän mukaan Bravais-hila on ääretön hila, jonka pisteet ovat järjestyneet niin, että hila näyttää täsmälleen samalta, katsoi sitä mistä pisteestä tahansa. Tällaista kolmiulotteista hilaa voidaan kuvata paikkavektoreilla

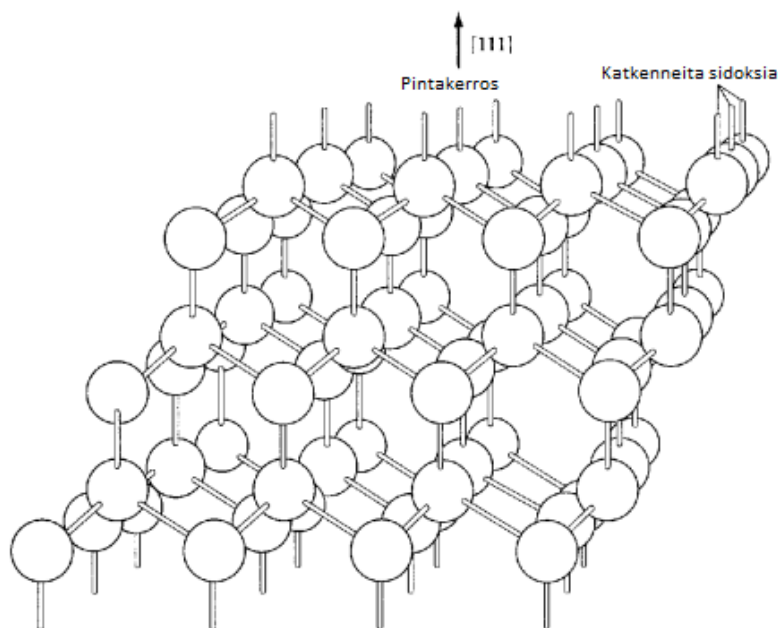
$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (1)$$

missä  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  ja  $\mathbf{c}$  ovat mitä tahansa vektoreita, jotka eivät ole keskenään samalla tasolla, ja  $n_1$ ,  $n_2$  ja  $n_3$  mielivaltaisia kokonaislukuja. Yllä esitettyjä vektoreita kutsutaan myös perusvektoreiksi (primitive vector), jos vektorit ovat lyhyimmät mahdolliset. Kanta, joka asetetaan jokaiseen hilapisteeseen voi koostua atomista, molekyylistä, ionista tai muusta vastaavasta rakenneyksiköstä. [1].

Amorfisella materiaalilla ei ole hilan määräämää pitkälle ulottuvaa säännöllistä rakennetta. Tämä siis tarkoittaa, että lyhyemmällä tarkasteluvälillä voi olla havaittavissa jonkinlaista säännöllisyyttä siinä, montako sidosta atomilla on. Säännöllisyys ei kuitenkaan jatku koko kiteen läpi.

## 1.1 Amorfinen pii vs. kiteinen pii

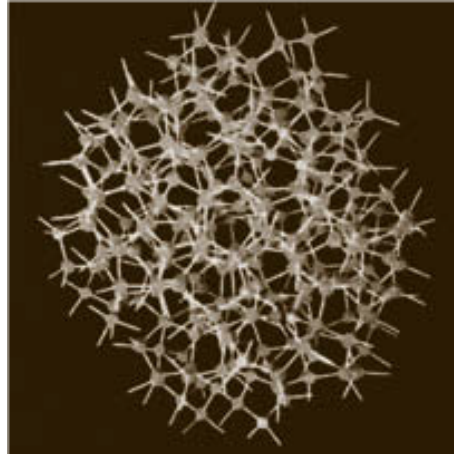
Kiteisellä piillä on normaalipaineessa timanttirakenne pintakeskeisellä kuutiollisella (face-centered cubic, FCC) Bravais-hilalla ja kahden atomin kannalla. Jokainen atomi on tetraedrisesti suuntautunut eli jokainen atomi on sitoutunut neljään muuhun atomiin  $109^\circ$  kulmalla. Sidokset ovat kovalenttisia ja atomien uloimmat elektronikuoret ovat  $sp^3$ -hybridisoituneet [2]. Kuvassa 1 on esitetty kiteisen piin rakenne pinnan ollessa suuntaa [111] kohtisuorassa. Ideaalitalanteessa kiteisessä piissä ei ole katkenneita sidoksia (dangling bonds), mutta niitä esiintyy kiteen pinnalla kohdassa, jossa hila päättyy [3].



Kuva 1. Kiteisen piin rakenne pinnan ollessa suuntaan  $[111]$ . Huomaa katkenneet sidokset (dangling bonds) näytteen pinnalla. [4]

Ideaali amorfisen piin rakenne on muutoin karakterisoitu samalla tavalla kuin kiteisenkin, mutta sillä ei ole jaksollista rakennetta ja sidosten pituudet ja väliset kulmat vaihtelevat. Alunperin vuonna 1971 julkaistun tetraedrisesti sitoutuneiden amorfisten puolijohteiden mallin mukaan amorfisen piin sidosten välisten kulmien rms-hajonta  $\Delta\theta$  olisi noin  $9^\circ$  kiteisen piin  $109^\circ$  verrattuna. Tämä ei kuitenkaan ota huomioon sidosten pituuden vaihtelua: kulmien hajonta ei aiheuta energeettisesti niin suurta häviötä kuin sidoksen pituuden vaihtelu, mutta häviö kuitenkin kasvaa suoraan verrannollisesti kulman neliöön. Edellä mainittua mallia on mahdollista parantaa elastisesti relaksoituneella laskennalla, joka ottaa huomioon myös sidosten pituuden vaihtelun  $\Delta r$ . Näin syntyvää energiahäviötä saadaan pienemmäksi. Kun  $\Delta\theta$  on  $7^\circ$  ja sidosten pituuden vaihtelun suhde sidoksen pituuteen  $\Delta r/r$  on 1 %, elastinen potentiaalienergia on minimoitu [3].

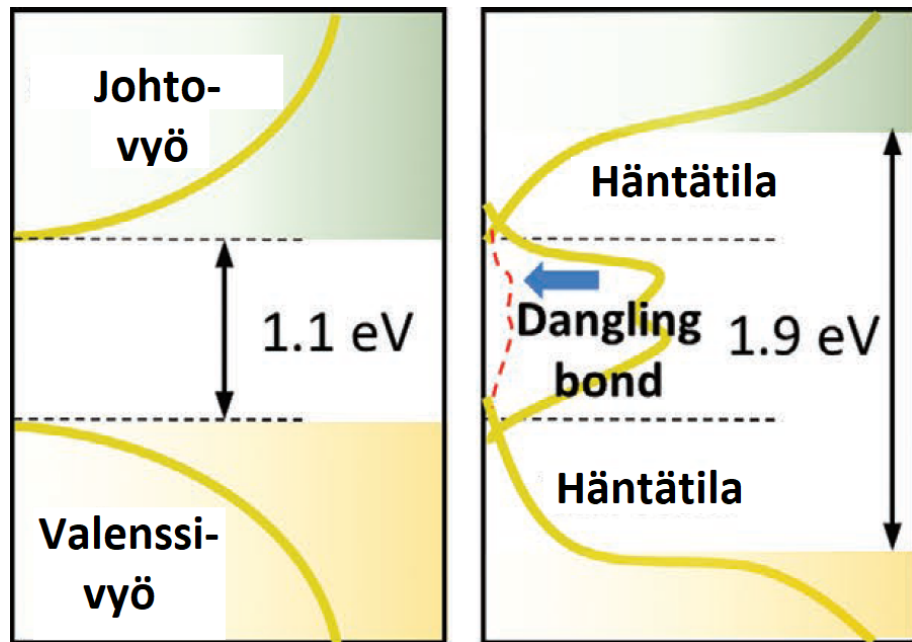
Amorfisen piin sidoksen pituus on keskimäärin  $2,35 \text{ \AA}$  siinä missä kiteisessä piissä se on  $2,355 \text{ \AA}$ . Tämän perusteella voisi päätellä, että amorfisen pii on tiheämpää kuin kiteinen pii, mutta todellisuudessa näin ei ole, vaan amorfisen pii on noin



Kuva 2. Amorfisen piin rakennemalli. [5]

2 % harvempaa kuin kiteinen. Syy tähän on se, että kiteisessä piissä atomit ovat järjestyneet kuvassa 1 näkyvällä tavalla tetraedrisesti, eli jokaisen atomin vieressä on tasaisesti neljä muuta atomia. Korkea-energisellä röntgendiffraktiotutkimuksella on havaittu, että amorfisessa piissä viereisten atomien määrä on noin 3,79, koska kiteessä on kidevirheitä (defects) eli tyhjiä kohtia, joihin menee vain katkenneita sidoksia. Tällöin jokaista 67 atomin otosta kohden on yksi kidevirhe, jolloin kite on harvempi [6]. Amorfisen piin tiheydeksi on laskettu  $4,9 \cdot 10^{22}$  atomia/cm<sup>3</sup> [7].

Kiteisellä piillä on epäsuora energia-aukko, joka on suuruudeltaan noin 1,1 eV. Amorfisella piillä energia-aukko on suurempi, noin 1,9 eV, minkä lisäksi sillä on piisidosten pituuksien ja kulmien vaihteluista johtuvat valenssi- ja johtovöiden päässä hännät (tail) ja keskellä katkenneista sidoksista johtuva ylimääräinen "vyö"[8]. Kuvassa 3 on esitetty vierekkäin kiteisen ja amorfisen piin vyökaaviot.



Kuva 3. Vasemmalla kiteisen piin ja oikealla amorfisen piin vyökaaviot. [8]

Virheet amorfisen piin kiderakenteessa aiheuttavat lokalisoituneita tiloja eli häntiä. Näillä tiloilla varauksenkuljettajien mobiliteetti katoaa lämpötilan mennessä nolnaan. Tarpeeksi suuri epäjärjestys kiteessä aiheuttaa sen, että kaikki tilat ovat lokalisoituneita, mutta pienemmällä epäjärjestyksellä lokalisoituneet tilat ulottuvat energia-aukkoon ja mahdollisesti menevät hieman päällekkäin [8]. Puolijohteissa hännät ulottuvat kuitenkin tyypillisesti 0,1 - 0,5 eV päähän vyön päättymisestä [9]. Lokalisoituneet tilat voi erottaa varsinaisista vöistä mobiliteettirajan perusteella. Tällä rajalla varsinaisen vyön puolella varauksenkuljettajien mobiliteetti on olemassa, mutta tämän rajan jälkeen se mene nolnaan. Varsinaisen vyön alueella olevia tiloja voidaan kutsua myös jatketuiksi tiloiksi (extended states) [5].

Katkenneet sidokset ja syvällä energia-aukossa olevat kidevirheet aiheuttavat energia-aukkoon energiatiloja, joita voi kuvata ylimääräisenä vyönä. Vyön kautta varauksenkuljettajat voivat jäädä ansaan (trap states) ja varauksenkuljettajien ei-toivottu rekombinoituminen voi tapahtua sen kautta. Tilojen kautta on kuitenkin mahdollista tapahtua johtumista, jos tällä alueella oleva tilatiheys on niin suuri,

että elektronien on mahdollista tunnetuiksi tarpeeksi paljon. Tämä johtumistapa on vallitseva matalissa lämpötiloissa, ja lämpötilan muutoksella on siihen vain vähän vaikutusta. Johtavuuden suuruus riippuu paljon virheiden määrästä, ja näitä virheitä passivoimalla on mahdollista poistaa tämänkaltaisen johtuminen kokonaan [9].

Kaikki kuvassa 3 esiintyvät tilat aiheuttavat amorfisessa piissä jonkinlaista johtumista. Aukossa olevien tilojen lisäksi johto- ja valenssivöiden kautta on mahdollista johtua varauksenkuljettajien termisen virittymisen kautta, jolloin johtavuus on

$$\sigma = \sigma_{oe} e^{-(E_C - E_F)/kT}, \quad (2)$$

missä  $\sigma_{oe}$  on mobiliteettirajan yläpuolella oleva keskimääräinen johtavuus,  $E_C$  mobiliteettirajan energia,  $E_F$  Fermi-energia,  $k$  Boltzmannin vakio ja  $T$  lämpötila. Häntien kautta tapahtuvassa johtumisessa varauksenkuljettajat eivät varsinaisesti johdu, koska tällä alueella niiden mobiliteetti on nolla. Varauksenkuljettajat voivat kuitenkin hypätä (hopping) tilalta tilalle korkeammassa lämpötiloissa, jolloin johtavuus on

$$\sigma = \sigma_{ot} e^{-(E_{CT} - E_F)/kT}, \quad (3)$$

missä kerroin  $\sigma_{ot}$  riippuu tilatiheydestä ja  $E_{CT}$  häntän kautta kulkevan johtopolun (conduction path) keskimääräinen energia [9].

## 1.2 Amorfisen piin valmistusmenetelmiä

Amorfisen piin kasvatuksessa kemiallisia menetelmiä on pääsääntöisesti kolme: kemiallinen kaasufaasikasvatus (chemical vapour deposition, CVD), plasma-avusteinen kemiallinen kaasufaasikasvatus (plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD) ja fyysinen kaasufaasikasvatus (physical vapour deposition, PVD) [10]. Näistä yleisin kasvatusmenetelmä on plasma-avustettu kemiallinen kaasufaasikasvatus [5]. Kasvatuksissa käytetään lähdemateriaalina silaani- ja vetykaasun seosta.

Vedyn käyttäminen vähentää syntyneen materiaalin virheitä ja parantaa piin käytettävyyttä esimerkiksi aurinkokennoissa etenkin matalia kasvatuslämpötiloja käytettäessä [11].

Kammiossa olevan plasman korkeaenergiset elektronit törmäävät kaasuun kimmottomasti aiheuttaen kaasumolekyylien elektronien virittymisen korkeammille energiatiloille. Virittymisen vuoksi silaanimolekyylistä tulee epästabiili, ja se hajoaa spontaanisti  $\text{SiH}_3$ :ksi,  $\text{SiH}_2$ :ksi,  $\text{SiH}$ :ksi, piiksi, vetymolekyyliksi ja atomaariseksi vedyksi. Syntyneet hajoamistuotteet eli radikaalit voivat reagoida uudelleen, yleensä silaanin tai vetykaasun kanssa, muodostaen stabiileja tiloja. Stabiilien tilojen tiheys vaihtelee tuotteittain, esimerkiksi herkästi reagoivilla  $\text{SiH}_2$ :llä,  $\text{SiH}$ :lla ja pelkällä piillä on selvästi pienemmät tiheydet kuin  $\text{SiH}_3$ :lla. Näistä  $\text{SiH}_3$  on dominoivin amorfisen piikalvon kasvatuksessa. [5].

Substraattina voidaan käyttää esimerkiksi lasia [10]. Substraatin pinnalle osuessaan osa  $\text{SiH}_3$ :sta heijastuu pois. Jos pinnalla on jo valmiiksi vetytitoista piitä, voi osa molekyyleistä yhdistyä pinnan vetyatomien kanssa muodostaen silaanimolekyylin, joka irtoaa pinnasta jättäen jälkeensä katkenneen sidoksen. Loput  $\text{SiH}_3$ -molekyylit diffusoituvat pintaa pitkin etsien kohtia, joissa on katkenneita sidoksia. Molekyyli muodostaa katkenneen sidoksen kanssa pii-pii -sidoksen, ja kalvo kasvaa. Todennäköisyys  $\text{SiH}_3$ :n heijastumiselle tai vedyn kanssa rekombinoitumiseen riippuu lämpötilasta, 350 °C jälkeen todennäköisyys laskee selvästi ja kalvon kasvunopeus kasvaa nopeasti [5].

Kalvon kasvatuksessa plasman luomiseen voidaan käyttää argonia, ja argonista tehdään plasmaa käyttämällä esimerkiksi mikroaaltoja. Kalvon kasvunopeuteen vaikuttaa lämpötila, kasvatusteho, argonin syöttöpaine, plasman luomiseen käytetty taajuus ja kammion paine. Esimerkiksi korkeaa taajuutta käyttämällä kasvunopeus on suurta myös matalissa, n. 200 °C lämpötiloissa, koska  $\text{SiH}_4$  hajoaa helposti. Lämpötilaa ja tehoa nostettaessa kasvunopeus kasvaa, mutta kalvon sisäinen jään-



nösjännitys kasvaa samalla [10].

Silaanikaasun käyttöön perustuu myös kalvon kasvattaminen sputteroimalla. Tässä menetelmässä silaania ei kuitenkaan sellaisenaan tuoda kammioon, vaan kammioon tehdään argonplasma, ja plasmasta saatavilla argonioneilla pommitetaan piistä valmistettua kohtiota. Kammiossa on samalla vetykaasua, ja kohtiosta irronneet piiatomit reagoivat plasmassa olevan atomaarisen vedyn kanssa muodostaen  $\text{SiH}_x$ -radikaaleja. Tämän jälkeen kalvon kasvuprosessi on hyvin samanlainen kuin plasmatehostetussa kaasufaasikasvatuksessakin. Saatua kalvo on lähtökohtaisesti ominaisuuksiltaan samanlainen kuin plasmatehosteisella kaasufaasikasvatuksella saatu, mutta koska kammiossa on korkeaenergisiä ioneja, voi kalvo kärsiä ionipommituksen aiheuttamia vahinkoja. Plasma-avusteinen kaasufaasikasvatus on tästä syystä suositumpi metodi [9].

Eräs fyysinen kaasufaasikasvatusmetodi sekä yksi yksinkertaisimmista tavoista valmistaa ohutkalvoja on höyrystäminen. Tätä voidaan kutsua myös molekyyliäde-epitaksiaksi (Molecular Beam Epitaxy, MBE). Höyrystettävää materiaalia voidaan kuumentaa resistiivisellä tai induktiivisellä lämmityksellä tai elektronisäteellä. Näistä yksinkertaisin on resistiivinen lämmitys, jossa materiaalin läpi johdetaan sähkövirtaa, ja materiaali kuumenee oman resistiivisyytensä ansiosta. Kullekin materiaalille on sille ominainen höyrynpainekäyrä, joka kertoo materiaalista irtoavan höyrynpaineen tietyssä lämpötilassa. Mikäli lämpötila on alle materiaalin sulamislämpötilan, on faasimuutos suoraan kiinteästä höyryksi, eli sublimoituminen. Lämpötilan ei siis tarvitse olla materiaalin sulamispisteen yläpuolella, vaikka korkeampi lämpötila kasvattaakin höyrystysnopeutta. Tämä mahdollistaa sen, että kiinteää materiaalia voi käyttää höyrystimestä ilman, että se sulaa pois. Höyrystimen rakenteesta riippuen on myös mahdollista käyttää nestemäistä materiaalia. Syntynyt höyry leviää tasaisesti kammioon, missä se substraattiin törmätessään muodostaa kalvon. Substraatin ja höyrystimen sijainnit toisiinsa nähden vaikuttavat kasvavan kalvon pak-

suuteen niin, että höyrystimen ja substraatin ollessa suorassa linjassa substraatin päälle kasvaa suurempi ja tasaisempi kalvo verrattuna tilanteeseen, jossa substraatti on sivussa höyrystimestä tai kulmassa siihen nähden. Höyrystettyjen kalvojen ongelmana on metalliseosten kasvattaminen sekä kasvun epätasaisuus substraateissa, joiden pinnanmuodoissa esiintyy esimerkiksi jyrkkäreunaisia kuoppia. Kuoppaisten kohtien kasvun tasaisuutta voidaan kuitenkin parantaa pyörittämällä substraattia höyrystyvän materiaalin vuossa [12].

Resistiivistä tai induktiivista lämmitystä käyttämällä voi kasvaneeseen kalvoon siirtyä epäpuhtauksia itse höyrystimestä, johon höyrystettävä materiaali asetetaan. Tätä voidaan vähentää käyttämällä elektronisädetä höyrystettävän materiaalin kuumentamiseen, jolloin vain materiaali lämpenee. Elektronien osuessa höyrystettävään materiaaliin ne menettävät liike-energiansa törmäillessään materiaalin atomien kanssa. Liike-energia muuttuu lämpöenergiaksi, joka nostaa materiaalin lämpötilaa aiheuttaen sublimoitumista tai sulamista. Elektronisäde tuotetaan tyypillisesti elektronitykillä, ja sen käyttöjännite on 10-40 kV. Elektronisädetä käytettäessä on mahdollista kasvattaa kalvoja nopeasti ja puhtaasti myös materiaaleista, jotka vaativat hyvin korkean lämpötilan [12, 13].

### **1.3 Amorfisen piin sovelluksia**

Amorfista piitä voidaan käyttää samoissa sovelluksissa kuin kiteistä piitä, mutta amorfisuus voi mahdollistaa rakenteita, joita kiteisellä piillä ei saavuteta. Toisaalta amorfisesta piistä valmistettujen laitteiden tehokkuus on tyypillisesti huonompi kuin kiteisestä valmistettujen.

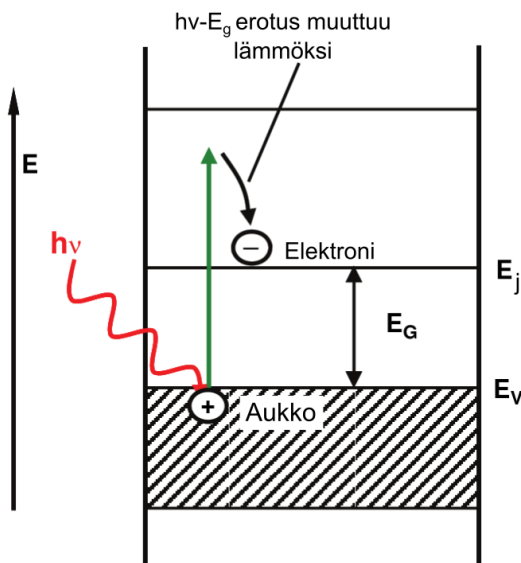
#### **1.3.1 Aurinkokennon rakenne ja toimintaperiaate**

Aurinkokenno on laite, joka muuttaa auringosta saatavaa valoa sähköksi valosähköisen ilmiön avulla. Aurinkokennot valmistetaan puolijohdemateriaaleista, koska yksi

kennon toiminnan edellytyksistä on energia-aukko.

Kuvassa 4 on esitetty periaatekuva puolijohdeissa esiintyvistä elektronin virityksestä. Ulkoa tulevalle fotonille on tietty energia  $h\nu$ , jonka kite absorboi. Jos fotonin energia on suurempi kuin kiteen energia-aukko, absorboitunut energia siirtyy valenssivyöllä olevalle elektronille, joka saamansa energian ansiosta virittyy johtovyölle. Jos fotonin energia on energia-aukkoa pienempi, fotonin energia siirtyy kiteeseen vain lämpönä. Heti virittymisen jälkeen elektroni relaksoituu ja asettuu johtovyön energiainimiin [14].

Elektronin virittyessä johtovyölle valenssivyölle jää vapaa aukko. Ilman ulkoista jännitelähdettä tai puolijohdein sisäistä sähkökenttää elektroni rekombinoituu aukon kanssa, eikä absorptioprosessista synny muuta kuin lämpöä. Kuvassa 4 on esitetty viritysprosessi.



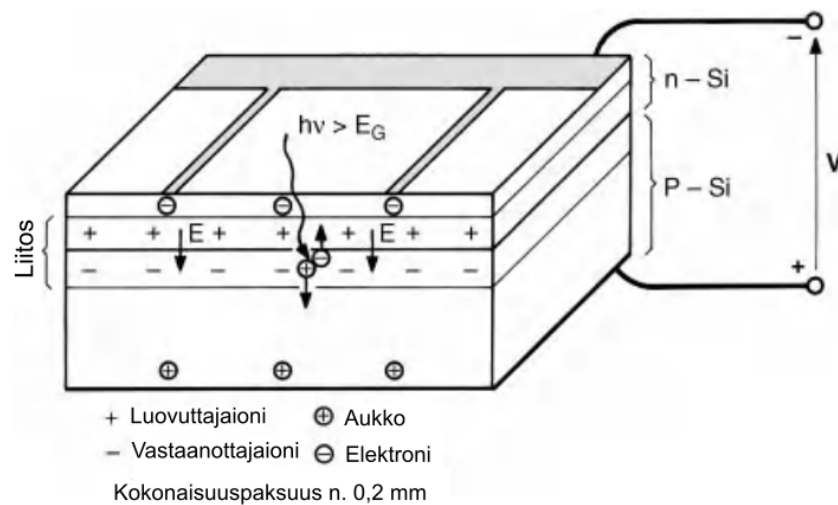
Kuva 4. Elektroni saa fotonilta  $h\nu$ :n verran energiaa, virittyy valenssivyöltä johtovyölle ja asettuu välittömästi johtovyön minimienergiaan. [14]

Jotta fotonin absorptiosta saataisiin talteen energiaa, täytyy elektronit ja aukot erottaa toisistaan. Tähän tarkoitukseen aurinkokennoissa käytetään p-n -liitoksia. P-n -liitoksen idea on yhdistää kaksi eri tavalla pirstettyä puolijohdetta eli n- ja

p-tyypin puolijohdetta. N-tyypin puolijohdeessa puhtaaseen puolijohdemateriaaliin tuodaan epäpuhtausatomeja, joilla on enemmän valenssielektroneja kuin piristettävän kiteen atomeilla. Kuten aiemmin todettu, yksi piiatomi on sitoutunut neljään muuhun piiatomiin ja sillä on neljä valenssielektronia, jolloin joka sidoksessa on 2 elektronia. Fosforilla puolestaan on 5 valenssielektronia, joten kun fosforia lisätään piihin, materiaaliin syntyvässä tilassa yksi elektroni ei ole missään sidoksessa ja se irtoaa helpommin. Syntynyttä elektronitilaa kutsutaan luovuttajatilaksi (donor state), ja tämän elektronitilan energia on lähellä piin johtovyön energiaa, jolloin elektroni virittyy helpommin. P-tyypin puolijohdeessa vastaavasti on epäpuhtausatomeja, jossa on yksi valenssielektroni vähemmän kuin piristettävässä materiaalissa. Tällainen tilanne saadaan esimerkiksi lisäämällä piihin booria. Tästä syntyneen aukon elektronitilan taso on hieman valenssivyötä ylempänä. Tällöin valenssivyöllä oleva elektroni tarvitsee vain vähän energiaa noustakseen tälle tasolle, jolloin valenssivyölle puolestaan jää aukko eli vastaanottajatila (acceptor state). Tämä aukko voi liikkua vapaasti valenssivyöllä. Tästä syystä n-tyyppisessä puolijohdeessa elektronit ovat varauksenkuljettajia, ja p-tyyppisessä aukot. Amorfisen piin piristysperiaatteet ovat samat kuin kiteisen piin [14].

Homogeeninen p-n -liitos saadaan yhdistämällä samasta materiaalista piristettyjä puolijohteita. Tällainen pari luo liitoksen keskelle aluevarauksen (space charge) ja täten sähkökentän, joka erottaa virittyneet elektroni-aukko -parit toisistaan [14]. P-n -liitoksen muodostuessa elektronit liikkuvat n-puolelta p-puolelle, jättäen n-puolelle positiivisen varauksen, joka aiheutuu ionisoituneista epäpuhtausatomeista. Aukot puolestaan liikkuvat p-puolelta n-puolelle, jättäen p-puolelle negatiivisen varauksen. Puolille muodostuneet varaukset hidastavat elektronien ja aukkojen liikettä, lopulta pysäyttäen liikkeen kokonaan, jättäen liitoskohtaan kokonaan varauksenkuljettajista tyhjän alueen eli tyhjennysalueen (depletion region). Alueelle muodostuu diffusiojännitteen suuruinen potentiaalivalli, jonka yli varauksenkuljettajat eivät

pysty kulkeutumaan ilman ulkoista kenttää. Jos p- ja n-puoleen kytkee metallikontaktit, muodostuu diodi, joka pimeässä tarvitsee ulkoisen kentän johtaakseen sähköä. Valon osuessa laitteeseen syntyy elektroni-aukkopareja, jotka tyhjennysalueen sähkökenttä voi erottaa. Erotetut varauksenkuljettajat pääsevät metallikontakteja pitkin ulkoiseen piiriin, jolloin auringonvalosta on mahdollista kerätä talteen sähköä [14, 15]. Kuvassa 5 on esitetty yksinkertainen havainnekuva kiteisestä piistä valmistetun aurinkokennon rakenteesta.



Kuva 5. Yksinkertainen leikkauskuva kiteisestä piistä valmistetusta aurinkokennosta. [14]

Amorfisesta piistä valmistettu kenno on niin ikään yksinkertaisimmillaan p-n-liitos. Siitä on mahdollista valmistaa myös ohutkalvoaurinkokennoja (thin film solar cell). Tällaisen aurinkokennon etuna on se, että se tarvitsee vain 0,5-5  $\mu\text{m}$  paksun kalvon absorboidakseen kaikki fotonit, joiden energia riittää elektronin virittämiseen.

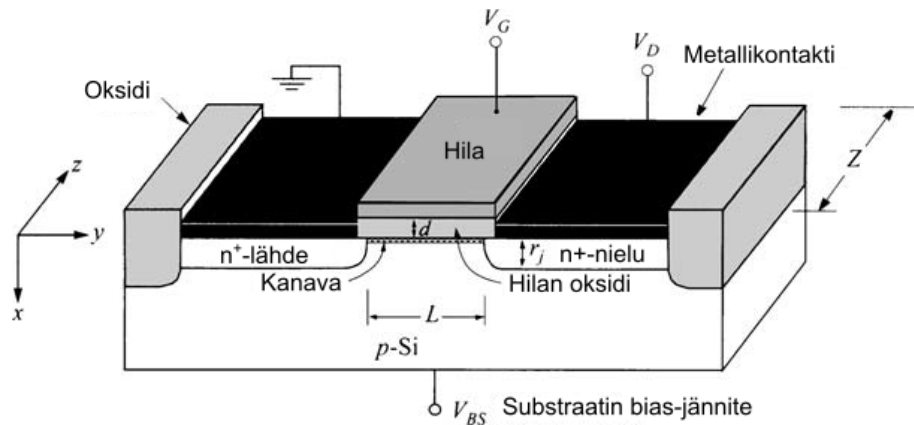
Amorfisesta piistä valmistettujen ohutkalvoaurinkokennojen tehokkuus on 3-9 % johtuen mm. Staebler-Wronski -ilmiöstä, mutta niiden hinta per watti on hieman alhaisempi kuin kiteisestä piistä valmistettujen, 15-20 % hyötysuhteella oleviin aurinkokennoihin. Ohutkalvokennon etuna on, että se ei tarvitse paksua kerrosta materiaalia, jolloin piimateriaalia säästyy ja kustannukset laskevat. Tämän lisäksi

sitä voi kasvattaa substraatin päälle matalassa lämpötilassa, jolloin energiaa kuluu huomattavasti vähemmän. [14]

### 1.3.2 Ohutkalvotransistorin rakenne ja toimintaperiaate

Transistorit ovat elektroniikan oleellisimpia komponentteja, ja niitä käytetään esimerkiksi vahvistimina, muisteina ja mikroprosessoreina. Transistorit voidaan jakaa karkeasti kahteen tyyppiin, bipolaaritransistoreihin (bipolar junction transistor, BJT) ja kanavatransistoreihin (field-effect transistor, FET). Koska ohutkalvotransistorit kuuluvat kanavatransistoreihin, ei bipolaaritransistoreita käsitellä tässä työssä. [16]

Kanavatransistorissa on kolme kontaktia: lähde (source), nielu (drain) ja hila (gate). Virta kulkee kanavaa pitkin lähteestä nieluun, ja virran suuruutta voidaan muuttaa hilan jännitettä muuttamalla. Kanavatransistorit voidaan jakaa hilyypin perusteella liitoskanavatransistoreihin (junction field-effect transistor, JFET), metalli-puolijohdekanavatransistoreihin (metal-semiconductor field-effect transistor, MESFET), metalli-eriste-puolijohdekanavatransistoreihin (metal-insulator field-effect transistor, MISFET) ja metalli-oksidi-puolijohdekanavatransistoreihin (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET). [16] Näistä yleisin on MOSFET, ja sen rakenne on esitetty kuvassa 6.

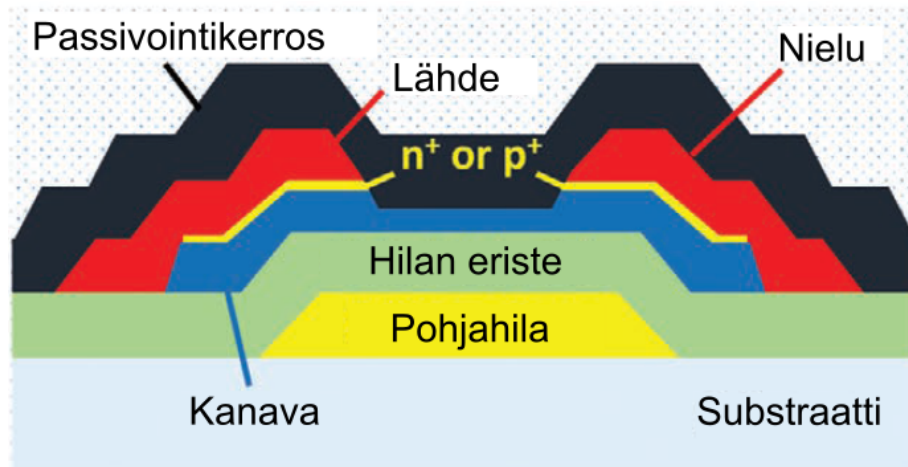


Kuva 6. MOSFET:n rakenne. Tässä esimerkissä substraattina on p-piristetty puolijohde, ja lähteenä ja nieluna n-piristetty puolijohde. [17]

MOSFET:ssä p-tyyppisen substraatin päälle kasvatetaan n-tyypin lähde ja nielu. Lähteen ja nielun väliin laitetaan oksidikerros ja metallikontakti, jolloin syntyy sekä lähteeseen että nieluun yhdistynyt hila. Lähteen ja nielun väliin jäävää p-tyyppistä aluetta kutsutaan kanavaksi, jota pitkin virta voi kulkea. Kun hilajännite on nolla tai hyvin pieni, kanava on suljettu ja lähteen ja nielun välillä on kaksi peräkkäistä p-n -liitosta, eikä virta pääse kulkemaan kontaktilta toiselle. Substraatin Fermi-energiataso on tällöin lähempänä valenssivyötä. Hilajännitettä nostettaessa puolijohteen vyöt taipuvat niin, että Fermi-energiataso on lähempänä johtovyötä, ja metalli varautuu positiivisesti. Mitä suuremmaksi jännitettä nostetaan, sitä lähemmäs energia ja johtovyö menevät. Jännitteen noston vuoksi elektroneja kerääntyy substraatin ja hilan rajapintaan muodostaen niin sanotun inversiokanavan, joka tarkoittaa p-tyypin puolijohhteessa elektronirikasta aluetta. [17, 18].

Ohutkalvotransistori (thin-film transistor, TFT) on MOSFET:n kaltainen kanavatransistori, joka käyttää ohutkalvoa aktiivisena kerroksenaan. Kyseisiä transistoreja käytetään mm. nestekidenäyttöjen pikselien ohjaamiseen. Kussakin pikselissä on transistori jokaista väriä, eli sinistä, punaista ja vihreää varten [19]. Kuvassa 7 on esitetty yhdentyypinen ohutkalvotransistori, eli pohjahilainen, kerrostettu ja takakanavaetsattu ohutkalvotransistori (bottom contacts, staggered, back channel

etched thin-film transistor) [8].



Kuva 7. Ohutkalvotransistorin rakenne. Mustalla on esitetty passivointikerros, punaisella lähde sekä nielu, sinisellä kanava, vihreällä hilan eriste ja keltaisella hila.[8]

Kuvassa olevan esimerkkiohutkalvotransistorin nimi tulee siitä, että sen hila on aktiivisen puolijohdekerroksen alapuolella lähteen ja nielun ollessa toisella puolella puolijohdekerrosta. Rakenteen etuna on se, että plasmatehostettua kaasufaasikasvatusta käyttäen hilan eriste, kanava ja ohminen kontakti voidaan kasvattaa niin, että valmistettava transistori on koko ajan tyhjiössä. Tällöin sen mikään pinta ei kerrosten välillä pääse kosketuksiin ilman kanssa, jolloin vikatiilojen määrä etenkin amorfisessa piissä voidaan minimoida. Metallikontakteja tehdessä kanavan yläpuolella olevista kerroksista etsataan materiaalia pois. Jos  $n^+$ -piristettyä kerrosta ei etsata kokonaan pois, vuotovirta voi kasvaa. Tämän vuoksi kerros etsataan hieman yli, kanavaan asti, mistä tulee myös nimitys takakanavaetsattu. Kanavakalvoa ei myöskään tästä syystä ole yleensä piristetty. Kanavakerrosta saatetaan etsata yli 10 nm, eli kanavakerroksen on oltava riittävän paksu. Substraattina toimii usein lasi, koska se on edullista, jäykkää, läpinäkyvää ja sitä voi käsitellä matalissa lämpötiloissa. Joissain sovelluksissa substraatin ei tarvitse olla läpinäkyvä, jolloin voidaan käyttää myös polymeeriä, kuten polyimidiä [8].

Jos amorfisesta piistä valmistettua ohutkalvotransistoria käyttää pitkään, voi sii-



nä alkaa esiintyä epävakautta. Ennen kaikkea epävakautta esiintyy jännitteessä, joka vaaditaan, jotta transistorista pääsee kulkemaan sähköä läpi. Tämä johtuu pääasiassa varausansoista (charge traps) ja katkenneista sidoksista. Varausansat varjostavat (screen) sähkökenttää hilan eristeen ja kanavan rajapinnassa, jolloin kenttää pitää saada suuremmaksi. Suurempi jännite laitteen läpi voi aiheuttaa heikkojen sidoksien katkeamista amorfisessa piissä. Myös valo voi aiheuttaa sidoksien katkeamista, minkä vuoksi aktiivinen kerros on peitetty muilla kerroksilla, jotta aktiiviseen kerrokseen pääsee mahdollisimman vähän valoa. Kiteistä piitä ei ole mahdollista tai tehokasta käyttää, koska sen kasvukoko on rajoitettu 300 millimetriin ja se vaatii korkean valmistuslämpötilan [8]. Korkean lämpötilan vuoksi kiteistä piitä ei voi kasvattaa yllä esitettyjen substraattien päällä, jolloin siitä valmistetut transistorit olisi kiinnitettävä erikseen substraattiin siinä missä amorfisen piin kerroksia voidaan kasvattaa suoraan substraatille.

## 1.4 Haasteet amorfisen piin käytössä

### 1.4.1 Epäsuora rekombinoituminen

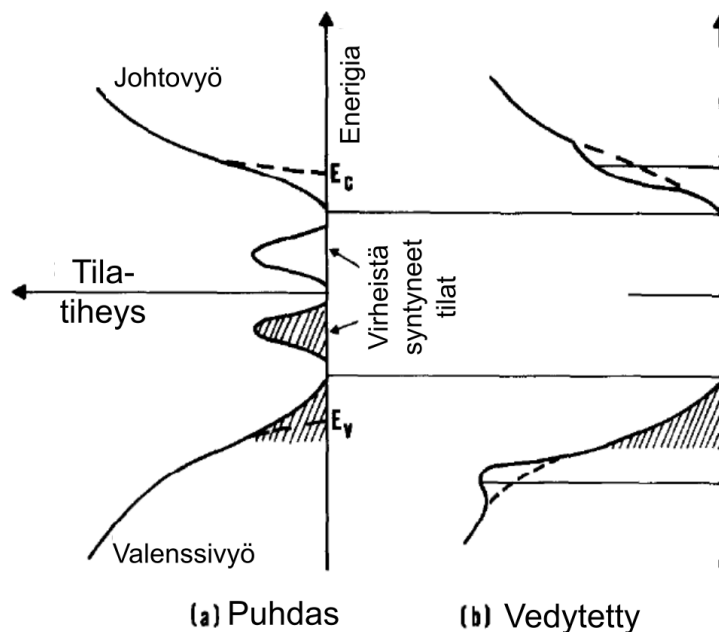
Piissä suoran elektroni-aukko -rekombinaation todennäköisyys on pieni. Epäpuhtaudet tai kidevirheet voivat kuitenkin aiheuttaa energia-aukkoon tiloja, joiden kautta elektronit ja aukot pystyvät rekombinoitumaan. Rekombinoituessaan varauksenkuljettajat luovuttavat energiansa hilalle, eivätkä pääse esimerkiksi aurinkokennoissa ulkoiseen piiriin [18]. Ilmiötä kutsutaan Schokley-Read-Hall -rekombinoitumiseksi [16]. Amorfisessa piissä kidevirheet ja katkenneet sidokset aiheuttavat helposti rekombinoitumistiloja, ja tämän vuoksi laitteiden tehokkuus on tyypillisesti pienempi kuin kiteisestä piistä valmistetuilla vastaavilla.

Prosessi alkaa sillä, että elektroni tai aukko kulkeutuu tilalle. Rekombinaatio ei kuitenkaan tapahdu välittömästi, vaan vastakkaisella varauksenkuljettajalla kestää hetki siirtyä tilalle. Ennen kuin toinen varauksenkuljettaja ehtii siirtymään tilalle,

voi tilalle jo siirtynyt virittyä takaisin alkuperäiselle vyölleen, eli elektroni johtovyölle tai aukko valenssivyölle [18].

Rekombinoitumisnopeus riippuu varauksenkuljettajien elinajasta, ja piristetyillä puolijohteilla vähemmistövarauksenkuljettajien elinaika on hallitseva. Hyvälaatuisilla puolijohteilla varauksenkuljettajien elinaika on pitkä, mutta kidevirheisillä, huonolaatuisilla puolijohteilla elinaika on lyhyt, jolloin rekombinoitumisen määrä kasvaa [20]

Amorfisessa piissä ilmiötä on mahdollista rajoittaa vedyttämällä kasvatettua kerrosta. Vety muodostaa kovalenttisen sidoksen katkenneen sidoksen kanssa, jolloin energia-aukon keskellä oleva, katkenneista sidoksista johtuva ylimääräinen vyö siirtyy pois energia-aukosta. Tällöin rekombinoituminen katkenneiden sidoksien kautta vähenee. Jotta ei-toivottu rekombinoitumismahdollisuus häviäisi kokonaan, vedyn pitää muodostaa sidos kaikkien katkenneiden sidoksien kanssa. Kuvassa 8 näkyy, miten vedyn lisääminen materiaaliin poistaa energia-aukossa olevat ylimääräiset tilat [21].



Kuva 8. Vedyttämisen vaikutus amorfisen piin vyökaavioon. Vasemmalla puhtaan ja oikealla vedytetyn amorfisen piin vyökaavio. [21]

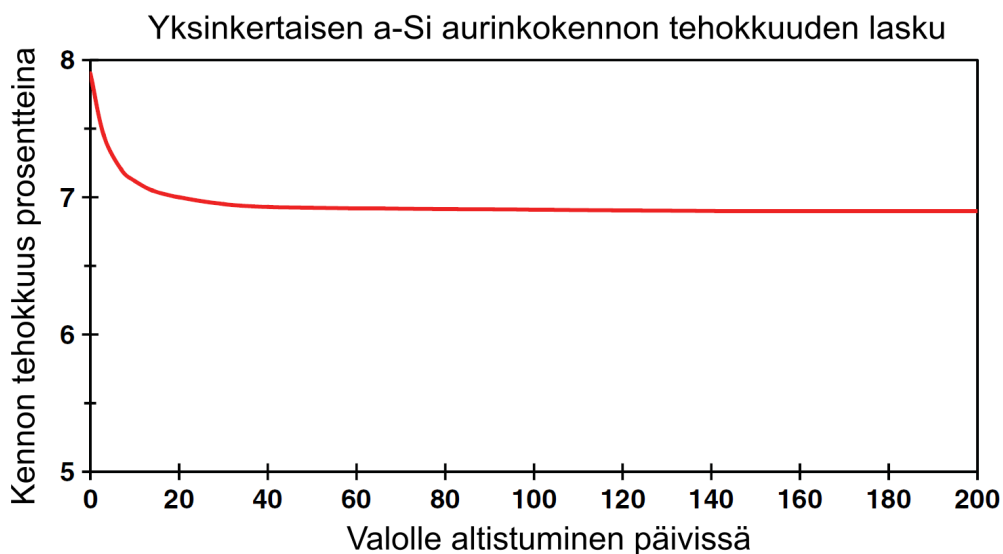
Koska vety poistaa katkenneista sidoksista johtuvia vikatiloja, ei puhdasta amorfista piitä käytetä käytännössä lainkaan sovelluksissa. Sen sijaan vedytettyä amorfista piitä voidaan pitää ikään kuin kiteisen piin johdannaisena (derivative), missä kidevirheet vain heikentävät sähköisiä ominaisuuksia [9].

#### 1.4.2 Staebler-Wronski -ilmiö

Kuten aiemmin todettu, amorfisessa piissä on katkenneita sidoksia, jotka heikentävät sen ominaisuuksia ja aiheuttavat vikatiloja. Katkenneita sidoksia voidaan neutraloida vedyttämällä, eli lisäämällä katkenneiden sidosten päähän vetyatomeja, jolloin vikatiloja esimerkiksi aurinkokennoissa esiintyy vähemmän. Aurinkokennojen osalta ongelmaksi kuitenkin muodostuu, etteivät materiaalin sähköiset ominaisuudet ole stabiileja.

Valon fotonien osuessa materiaaliin, ne saattavat hajottaa huomattavan pitkiä piiatomien välisiä sidoksia. Tällöin syntyy uusia katkenneita sidoksia. Tämän vuoksi

syntyy uusia vikatiloja, jolloin syntyneet varauksenkuljettajat voivat rekombinoitua ennen kuin ne pääsevät metallikontaktin kautta ulkoiseen piiriin, ja kennon tehokkuus laskee [14]. Valon vaikutus on kuitenkin mahdollista periaatteessa peruuttaa: Staebler ja Wronski huomasivat kokeissaan, että lämmittämällä valolle altistetun näytteen 150 asteeseen palautui sen johtavuus samalle tasolle kuin ennen valolle altistamista. Ilmiön tarkkaa syytä ei kuitenkaan tiedetä [22].



Kuva 9. Ohutkalvoaurinkokennon hyötysuhde valolle altistumisen funktiona. [14]

Kuvasta 9 nähdään, että ohutkalvoaurinkokennon hyötysuhde laskee voimakkaasti sen altistuessa valolle. Arvo kuitenkin asettuu tietylle tasolle, kun kaikki pitkät ja katkeamiselle alttiit sidokset ovat katkenneet. Staebler-Wronski -ilmiön takia kennon hyötysuhde voi laskea 10-30 % [14].

## 2 Kokeelliset menetelmät

### 2.1 Piin höyrystys tyhjiössä ja näytteen jälkikäsittely

Kalvon kasvatukseen käytettiin tyhjiökammiossa ollutta höyrystintä, jossa olevien piipalojen läpi johdettiin sähköä, jolloin palojen lämpötila nousi ja niistä höyrystyi

irti piiatomeja.

Piihöyrystin oli tyhjiökammion läpivientiin kiinnitetty tanko, jonka päässä oli molybdeenistä valmistettu näytteenpidin. Näytteenpitimen materiaali oli valikoitu siten, että sen sulamispiste olisi niin korkea, ettei piitä höyrystettäessä näytteenpitimestä höyrystyisi epäpuhtauksia. Näytteenpitimessä oli päällekkäin kaksi n-tyyppin kiekosta saatua, fosforilla piristettyä Si(100)-palaa, joiden resistiivisyys oli 3-9  $\Omega$ -cm. Näytteenpitimen toiseen kiinnikkeeseen oli kiinnitetty sähköjohto. Tyhjiökammion ulkopuolella olevassa laipassa oli johdot, joihin pystyi kiinnittämään hauenleuolla johdot jännitelähteestä. Jännitelähteestä syötetty virta kulki näytteenpitimeen, josta se kulkeutui piipalojen läpi lämmittäen niitä.

Substraattipala oli omassa näytteenpitimessään kammion yläosasta tulevassa manipulaattorissa keskellä tyhjiökammiota. Manipulaattoria pystyi nostamaan ja laskemaan sekä liikuttamaan hieman sivuttaissuunnassa. Sitä oli myös mahdollista kiertää akselinsa ympäri. Manipulaattorissa oli näytteenpitimen kiinnityskohdan kohdalla aukko, josta oli mahdollista nähdä manipulaattorissa ollut näyte. Kun höyrystimeen kytkettiin virta ja palojen lämmitys aloitettiin, pidettiin manipulaattori käännettynä niin, että aukko ja täten substraatin pinta olivat käännettynä pois päin höyrystimestä. Näin höyrystimen piipalojen pinnalta saatiin pois siihen mahdollisesti muodostuneet epäpuhtaudet, joiden ei haluttu päätyvän näytteeseen. Muutaman minuutin jälkeen höyrystys aloitettiin kääntämällä manipulaattorin aukko höyrystintä kohti altistaen substraatin pinnan piiatomivuolle.

Manipulaattorissa olevaa näytettä oli mahdollista lämmittää samalla periaatteella kuin höyrystimen piipaloja käyttämällä manipulaattoriin kytkettyä jännitelähdettä. Piihöyrystimen viereisellä sivulla höyrystintä alemapana oli läpivienti vetylinjal-  
le, jota kautta kammioon oli mahdollista syöttää vetykaasua. Kaasun syöttöpainetta oli mahdollista säätää venttiileillä. Valmistettuja näytteitä jälkilämmitettäessä ne siirrettiin tyhjiökammioon manipulaattoriin, jota kautta niihin johdettiin sähkövir-

ta lämmitystä varten. Näytteen lämpenemistä mitattiin kammiossa olevan ikkunan läpi pyrometrillä. Pyrometrin lukeman havaittiin usein heittelevän useita kymmeniä asteita riippuen siitä, kuinka tarkasti sen sai osoitettua näytteen pintaa kohti, minkä vuoksi käsittelyjen lämpötilat ovat keskimääräisiä arvoja. Jos näytettä vedytettiin samalla, manipulaattori laskettiin vetylinjan läpiviennin tasalle ja aukko käännettiin kohti läpivientä.

## 2.2 Pintatutkimusmenetelmiä

Jotta valmistettujen näytteiden sähköisiä ominaisuuksia oli mahdollista selvittää, piti niistä tutkia valmistetun kalvon koostumus ja paksuus. Näitä varten käytetyt pääasialliset mittaumenetelmät on esitelty alla.

### 2.2.1 XPS

Röntgenviritteinen fotoelektronispektroskopia (X-ray photoelectron spectroscopy XPS tai Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ESCA) on yksi yleisimmistä elektronispektroskoppioista ja pintatutkimusmenetelmistä. Sitä käytetään mm. kiinteän näytteen materiaalikoostumuksen määrittämiseen. Menetelmällä pystytään havaitsemaan alkuaineita litiumista uraaniin, mikäli aineen osuus materiaalin koostumuksesta on vähintään 0,05 %. Vetyä ja heliumia ei pystytä havaitsemaan niiden hyvin pienen fotoelektronipinta-alan (photoelectron cross section) ja elektronirakenteen vuoksi: molemmilla on vain sidoksessa olevia valenssielektroneja ilman ominaista sidosenergiaa, ja XPS on soveltuu paremmin havaitsemaan sisäkuorien (core level) elektroneja [23].

XPS perustuu valosähköiseen ilmiöön. Ilmiössä materiaali absorboi näytteeseen tulevan fotonin, jolloin fotoni luovuttaa koko energiansa elektronille. Jos fotonin energia on suurempi kuin elektronin irrottamiseen vaadittava energia (sidosenergia, binding energy), elektroni irtoaa materiaalista. Irronnutta elektronia kutsutaan

fotoelektroniksi. Irronneen fotoelektronin liike-energia on

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi, \quad (4)$$

missä  $h\nu$  on näyteelle tulevan fotonin energia,  $E_B$  on elektronin sidosenergia ja  $\Phi$  on mittalaitteen työfunktio. Mittalaitteen työfunktio määritetään mittaamalla tunnetun aineen sidosenergiaskaala, ja kalibroimalla työfunktio niin, että saatu spektri vastaa tunnettua spektriä. Työfunktio pitäisi olla sama koko spektrillä, joten määrittäminen kannattaa tehdä käyttämällä useampaa piikkiä [23]. Elektronin liike-energia kuitenkin riippuu röntgenlähteestä saatavien fotonien energiasta, jolloin on mielekkäämpää esittää fotoelektronispektri käyttämällä elektronien sidosenergioita, eli

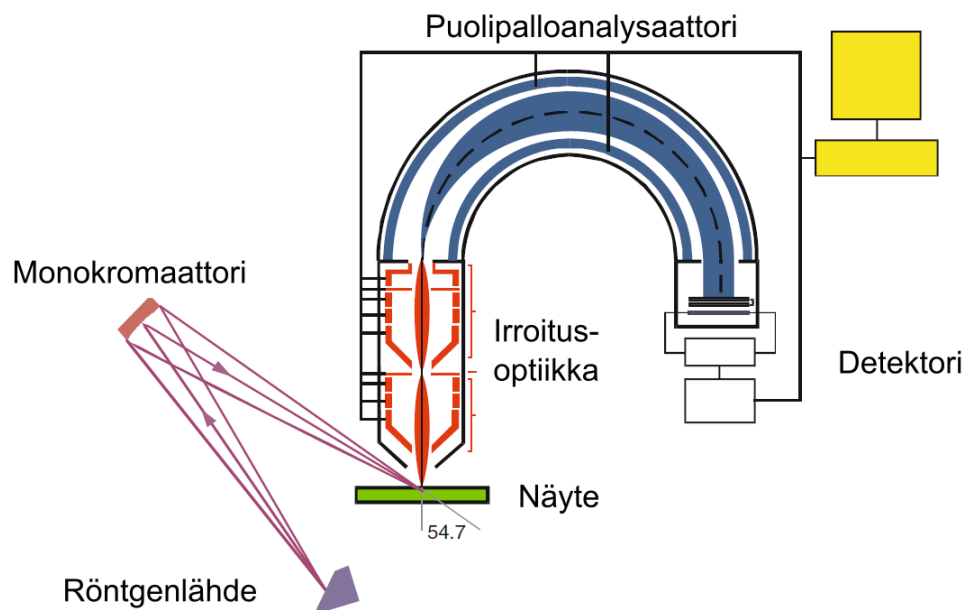
$$E_B = h\nu - E_K - \Phi, \quad (5)$$

Sidosenergia riippuu siitä, miltä elektroniorbitaalilta se irtoaa. Mitä sisemmältä kuorelta se on, sitä suurempi sen sidosenergia on [23]. Johtavilla näytteillä sidosenergian nollataso on asetettu Fermi-energiatasolle, jolloin saatu sidosenergia on elektronin orbitaalienergian ja Fermi-energian erotus [24]. Eristävillä näytteillä ja puolijohteilla Fermi-energiataso voidaan määrittää asettamalla metalli kontaktiin spektrometrin kanssa ja maadoittamalla spektrometri ja näyte. Tällöin näytteen ja spektrometrin Fermi-energia on samalla tasolla [25].

Jotta fotoelektronin sidosenergia saisi diskreettejä arvoja, on käytettävä monoenergistä röntgenlähdettä. XPS:ssä lähteenä käytetään yleensä röntgenputkea, jonka anodimateriaali voi olla esimerkiksi alumiini ja magnesium. Alumiinin tapauksessa on monokromaattisuuden varmistamiseksi käytettävä monokromaattoria [25]. Säteilystä voidaan tuottaa myös synkrotronilla, jolla saadun säteilyn energia voidaan valita tarkasti ja monokromaattisesti, mutta saatavilla olevaa synkrotoniaikaa on niukasti ja se on kallista. Röntgenlähteen lisäksi XPS-laitteeseen kuuluu analysaattori elektronien energioiden erottamiseksi sekä detektori, jolla elektronit havaitaan ja niiden intensiteetit lasketaan. [23]

Röntgenlähteestä saatavat fotonit irrottavat näytteestä elektroneja, jotka kulkeutuvat analysaattoriin. Analysaattori koostuu irroitusoptiikasta (extraction optics) ja puolipalloanalyzaattorista. Optiikan avulla näytteestä irronneet elektronit kerätään niin, että ne pääsevät puolipalloanalyzaattoriin vain tietyllä radalla. Puolipalloanalyzaattori koostuu kahdesta erisäteisestä puolipallosta, joilla on omat jännitteet  $V_1$  ja  $V_2$ . Elektronien kulkeutuessa analyzaattoriin niiden radat muuttuvat riippuen niiden liike-energioista. Puolipallojen välistä jännite-eroa muuttamalla voidaan määrittää, millä liike-energialla elektroni pääsee detektorille. Elektronien energiaa voidaan muuttaa myös jo ennen puolipalloanalyzaattoriin pääsyä, jolloin optiikan läpi kulkiessaan elektroneille asetetaan jokin tietty energia eli läpäisyenergia (pass energy). Tällöin puolipallojen välinen jännite-ero määrittyy tämän energian mukaan. Puolipallonanalyzaattorin jälkeen elektronit osuvat paikkaherkälle detektorille, joka laskee elektronien määrän kussakin pisteessä eli kullakin liike-energialla. Tämän perusteella saadaan muodostettua intensiteettispektri eri sidosenergioista eli analysoitua, minkä alkuaineen miltäkin orbitaalilta elektronit ovat irronneet [23, 24]. Kuvassa 10 on esitetty XPS-laitteen havainnekuva.





Kuva 10. Havainnekuva XPS-laitteesta. Röntgensäde kulkeutuu (tässä tapauksessa) monokromaattorin kautta näytteelle, josta irtoaa elektroneja. Elektronit kulkeutuvat optiikan kautta puolipalloanalysaattorille, jossa ne erotellaan liike-energiansa perusteella. Tämän jälkeen ne osuvat detektorille. [23]

Laitteisto on ultrasuurtyhjiössä, jotta näytteeseen ei pääse vaikuttamaan mikään kammion ulkopuolelta ja jotta elektronit voivat kulkeutua näytteeltä analysaattorille ja detektorille ilman, että niiden kulku häiriintyy mitenkään [23].

Menetelmää käytetään materiaalin koostumuksen määrittämiseksi, mutta sillä voidaan määrittää vain ylimmän, noin 10 nm paksuisen kerroksen koostumus. Röntgensäteet pystyvät kulkeutumaan mikrometrienkin syvyyteen näytteessä, mutta tältä syvyydeltä irronnut elektroni usein menettää koko liike-energiansa, ennen kuin se pääsee pois näytteestä ja häviää spektrin taustaan [23]. Alle 10 nm alueelta on kuitenkin mahdollista havaita elektroneja. Niiden intensiteetti on pienempi kuin pinnasta irtoavien, jolloin syvemmillä ja pinnasta irtoavien elektronien intensiteettiä vertailemalla voidaan tutkia elektronin irtoamissyvyyttä. Fotoelektronin vaimentu-

nut intensiteetti on Beer-Lambertin lain mukaan

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos \theta}\right), \quad (6)$$

missä  $I$  on syvemmältä irronneiden fotoelektronien intensiteetti,  $I_0$  on pinnasta irronneiden fotoelektronien intensiteetti,  $d$  on fotoelektronien irtoamissyvyys näytteessä,  $\lambda$  keskimatka, jonka elektronit voivat liikkua kiinteässä aineessa menettämättä energiaansa ja  $\theta$  elektronien irtoamiskulma [24]. Jos oletetaan, että elektroni irtoaa näytteestä kohtisuoraan, elektronin irtoamissyvyys on

$$d = -\lambda \ln\left(\frac{I}{I_0}\right), \quad (7)$$

Jos mitattava näyte on eristävä tai johtaa huonosti, sen pinta voi varautua positiivisesti. Pinnan positiivinen varaus pienentää näytteestä irtoavien elektronien liikeenergiaa, jolloin niiden havaittu sidosenergia kasvaa. Jos varautuminen on vain pientä, havaitut piikit siirtyvät spektrissä korkeammille sidosenergioille ja piikit leventyvät korkeuden laskiessa. Paljon varautunut pinta hävittää signaalin kokonaan. Varautumista voi kompensoida erillisellä elektronitykillä, joka suunnataan kohti näytteen pintaa. Tykistä saatavat matalaenergiset elektronit kulkeutuvat näytteen pintaan, jossa ne korvaavat valosähköisen ilmiön vuoksi irronneet elektronit ja estävät näytteen varautumisen sillä oletuksella, että tykin elektronisuihkun varauksentiheys vastaa pinnan varautumista [23].

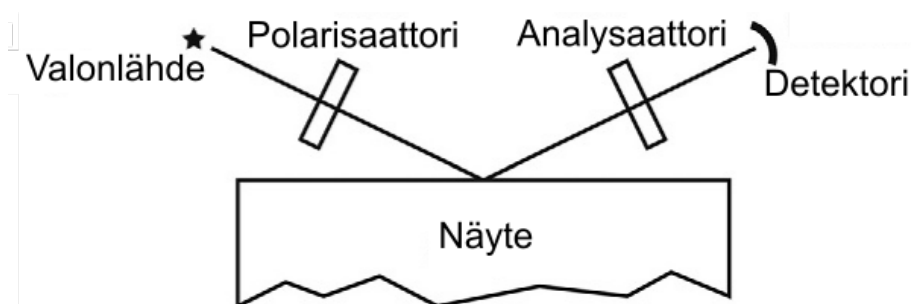
Röntgenfotoelektronispektroskopiaa käytettiin kalvojen valmistuksen aikana kalvon kasvunopeuden arvioimiseen. Mittaukset oli mahdollista tehdä *in-situ*, koska XPS:n sisältävä analyysikammio oli suoraan yhteydessä kammioon, jossa kalvoja kasvatettiin.

### 2.2.2 Ellipsometria

Ellipsometria on optinen mittaussuunnitelma, joka perustuu valon polarisaation muutoksen mittaamiseen valon heijastuessa pinnasta tai mennessä näytteestä läpi. Mene-

telmällä voidaan mitata näytteen sähköisiä ja optisia ominaisuuksia, ja yksi yleisimmistä mitatuista ominaisuuksista on ohutkalvon paksuus. Ellipsometri itsessään kuitenkin mittaa vain valon polarisaation muutosta, minkä vuoksi ominaisuuksien, kuten kalvon paksuuden, määrittämiseksi on data vielä analysoitava erikseen [24, 26].

Ellipsometri koostuu neljästä osasta: valonlähteestä (light source), polarisaattorista (polarization state generator PSG), analysaattorista (polarization state analyzer (PSA) ja detektorista. Havainnekuva laitteistosta on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Havainnekuva ellipsometristä. Valo kulkee polarisaattorin läpi näytteelle, josta se heijastuu analysaattorin läpi detektorille. [26]

Valonlähteenä voi toimia esimerkiksi laser. Tuotettu valo kulkee polarisaattorin läpi, joka muuttaa valon polarisaation lineaariseksi. Näytteestä heijastuessaan valo polarisoituu elliptisesti ja kulkeutuu polarisaatiotilan analysoivalle analysaattorille, päätyen lopulta detektorille. Näytteeseen tulevan valon tulo- ja lähtökulmaa voi säätää [24, 26].

Mittauksesta saadaan heijastukertoimien  $R_p$  ja  $R_s$  suhde  $\rho$ .  $R_p$  sisältää tason kanssa yhdensuuntaisesti polarisoituneet komponentit ja  $R_s$  tasoa kohtisuoraan polarisoituneet komponentit. Suhde  $\rho$  on kompleksinen, ja se voidaan esittää seuraavasti:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Phi)e^{j\Delta}, \quad (8)$$

missä  $\Phi$  ja  $\Delta$  ovat ellipsometrisiä kulmia ja  $j$  kompleksiluku  $\sqrt{-1}$ .  $\Phi$  kuvastaa komponenttien välistä amplitudieroja ja  $\Delta$  komponenttien välistä vaihe-eroa [27].

Saatujen mittaustulosten analysointi tapahtuu sovittamalla data johonkin malliin. Mallin tehokkuus riippuu siitä, miten hyvin se jäljittelee mitattavaa näytettä. Täten ainakin osa materiaalin ominaisuuksista on tunnettava ennen analysointia. Sopivalla mallilla ellipsometrian tarkkuus on kuitenkin oikein hyvä: jopa 1 nm paksuisia kalvoja on mitattu. Periaatteessa kalvon paksuuden pystyy määrittämään paksuudesta riippumatta, mutta sovituksissa käytettävät mallit olettavat näytteellä olevan yhteinäiset optiset ominaisuudet ja laskuissa käytettävät makroskooppiset Maxwellin yhtälöt eivät välttämättä toimi muutamaa atomikerrosta ohuemmille kalvoille. Selvästi paksummissa näytteissä puolestaan ongelmaksi voi muodostua mitatun paksuuden sykliisyys. Heijastuneiden säteiden välinen interferenssi kääntää säteiden vaiheet vastakkaisiksi. Täten  $\Phi$ :n ja  $\Delta$ :n ovat kalvon paksuuden syklisiä funktioita. Kokosyklinen kalvon paksuus (full-cycle film thickness) riippuu tulokulmasta, materiaalin taitekertoimesta ja tulevan valon aallonpituudesta. Kokosyklinen paksuus aiheuttaa sen, että jos mitattavan kalvon paksuus on  $x$  ja kokosyklinen paksuus on  $y$ , mittauksista saadaan samat ellipsometriset kulmat kalvon paksuuksilla  $x + ny$ , missä  $n$  on kokonaisluku [27].

Ellipsometrian muita etuja edellä mainitun tarkkuuden lisäksi ovat sen käytettävyyden in-situ, monikäyttöisyys eri materiaaleilla ja kontaktiton mittaus. Kontaktittomuuden ansiosta menetelmää voi siis käyttää myös tyhjiössä kesken prosessointien, mikä mahdollistaa mm. kasvatettavan kalvon paksuuden ja ominaisuuksien seurannan jo kasvatusvaiheessa. Menetelmä ei myöskään vahingoita mitattavia näytteitä, ja sitä voi soveltaa useille eri materiaaleille [24].

Menetelmää käytettiin valmistettujen näytteiden kalvojen paksuuksien määrittämiseksi. Ellipsometria osoittautui nopeaksi menetelmäksi, ja kalvojen paksuuksien ollessa 23 nm - 100 nm tarkasti mittaaminen olisi ollut haastavaa tai mahdotonta muilla menetelmillä, kuten atomivoimamikroskoopilla. Kunkin näytteen kalvosta otettiin mittaukset  $55^\circ$ ,  $60^\circ$  ja  $65^\circ$  tulo- ja lähtökulmilta vähintään kolmesta eri

kohtaa kalvoa.

## 2.3 Sähköiset mittaukset

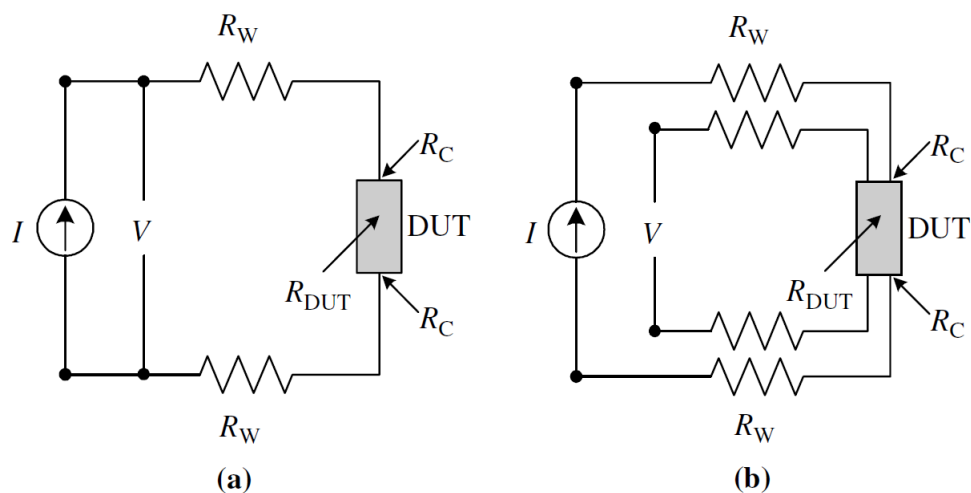
Näytteiden ominaisuuksien karakterisointiin liittyivät olennaisesti sähköiset mittaukset, eritoten resistiivisyyden määrittäminen. Mittaukset suoritettiin Turun yliopiston mikroelektroniikan laboratoriossa ICT-talolla.

### 2.3.1 4-pistemittaus

Näytteestä olisi näennäisesti helppo mitata resistanssia ja resistiivisyyttä kahdesta pisteestä asettamalla molempiin pisteisiin mittausneula. Nämä kaksi neulaa kuitenkin mittaisivat molemmat jännitettä ja virtaa, jolloin näistä saatu resistanssi olisi kaavan 9 mukaisesti muotoa

$$R = \frac{V}{I} = 2R_w + 2R_c + R_{DUT}, \quad (9)$$

missä  $R_w$  on johdon tai neulan resistanssi,  $R_c$  kontaktiresistanssi ja  $R_{DUT}$  näytteen resistanssi. Tämä tarkoittaa, ettei itse näytteen resistanssia saa selville tällä mittaustavalla. Ratkaisuna on käyttää 4-pistemittausta, jolla kontakti- ja johto-/neularesistanssi saadaan minimoitua.



Kuva 12. a) 2-pistemittauksen ja b) 4-pistemittauksen kytkentäkaaviot

Kuvassa 12 on esitetty 2- ja 4-pistemittausten kytkentäkaaviot. Kuten kuvasta nähdään, 2-pistemittauksessa näytteeseen menee kaksi johtoa, jotka molemmat mitaavat jännitettä ja virtaa. 4-pistemittauksessa jännitteen mittaukseen on erilliset johdot, jotka ovat erillään virtaa mittaavasta piiristä. Näiden kahden johdon välillä tapahtuvaa jännitehäviötä voidaan käyttää suoraan näytteen resitanssin tai resistiivisyyden mittaamiseen. Toki näidenkin johtojen kohdalla on kontakti- ja johtoresistanssia, mutta jännitemittarin korkeasta impedanssista johtuen jännitettä mitaavassa piirissä kulkeva virta on niin pieni, että resitanssien vaikutus voidaan sulkea pois. [27]

Jos neulojen välimatka on vakio, voidaan nelipistemittauksella mitatun, mielivaltaisen muotoisen näytteen resistiivisyydeksi kirjoittaa

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I}, \quad (10)$$

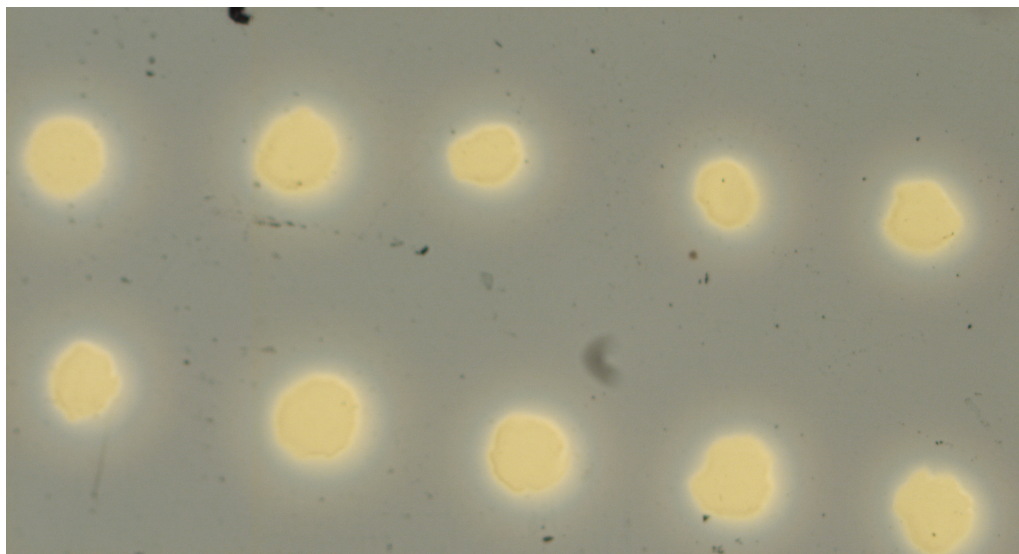
missä  $s$  on neulojen välinen etäisyys,  $V$  jännitehäviö ja  $I$  virta.  $F$  on korjauskerroin, jolla korjataan neulan sijainnin ja näytteen paksuuden, halkaisijan sekä lämpötilan vaikutusta. Se koostuu useista erillisistä itsenäisistä korjauskertoimista mutta ohutkalvonäytteissä se redusoituu muotoon  $F = \frac{t/s}{2\ln(2)}$ , missä  $t$  on ohutkalvon paksuus.

Sijoittamalla tämän kaavaan 10 saadaan

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{\pi}{\ln(2)} t \frac{V}{I} \\ &= 4,532tR,\end{aligned}\tag{11}$$

missä  $R$  on kalvon resistanssi [27]. Tämän avulla oli mahdollista laskea valmistettujen näytteen resistiivisuudet.

Mittauksia varten näytteen päälle tehtiin johtavat metallikontaktit sputteramalla. Sputteroinnissa näytteen yläpuolella olevaa metallikohtiota, tässä tapauksessa kultaa, pommitetaan Ar-plasman ioneilla tyhjiössä. Pommituksen myötä metallikohtiosta irtoaa atomeja, jotka leviävät tyhjiökammioon. Jotta näytteen päälle saatiin haluttu kuvio, näytteen päälle asetettiin alumiinifoliosta tehty maski. Maskiin oli puhkaistu noin 100  $\mu\text{m}$  halkaisijaltaan olevia reikiä, joiden läpi metalli pääsi näytteen pinnalle. Maskin asettamisessa näytteen päälle oli olennaista, ettei näytteen ja maskin väliin jäänyt rakoa, muutoin maskin läpi päässyt metalli pääsisi leviämään laajemmalle alueelle kuin olisi tarkoitus. Syntyneen kontaktin paksuutta säädeltiin sputterointilaitteessa olevan ajastimen avulla. Yleisin sputterointiaika oli 300 sekuntia. Kuvassa 13 on mikroskooppikuva amorfisen piikalvon päälle sputteroiduista kultakontakteista. Maskina käytettiin alumiinifolion palaa, johon oli puhkottu reikiä kahteen riviin, kumpaakin viisi kappaletta, pois lukien ensimmäisen näytteen ensimmäisissä kontakteissa, joissa maskissa oli viisi reikää kolmessa rivissä.



Kuva 13. Amorfisen piikalvon päälle sputteroidut kultakontaktit, 2 riviä x 5 kontak-  
tia

4-pistemittaukset oli mahdollista suorittaa kahdella eri tavalla: laboratoriossa olleen puolijohdeanalyysointilaitteella HP4145B:n omalla mittausohjelmalla tai ohjaamalla analyysointilaitetta tietokoneella käyttäen siihen tehtyä LabVIEW-ohjelmaa. Analyysointilaitteen ohjelmaa käytettäessä laitteelle syötettiin valikoista haluttu jännitealue ja mitkä laitteessa olevat kanavat mittaavat kutakin suuretta. LabVIEW-ohjelmaa ohjattiin tekstitiedostoon luodulla input-tiedostolla, joka sisälsi mittauksessa käytettävät jännitearvot ja kunkin suureen kanavat. Koska kyseessä oli 4-pistemittaus, kanavia oli neljä. Kontaktien päälle asetettiin kevyesti neulat, ja kuhunkin neulaan yhdistetty johto liitettiin kanaviin siinä järjestyksessä, mihin ne oli määritelty joko input-tiedostossa tai analyysointilaitteen asetuksissa.

Mittalaite ja tietokone olivat yhdistetty National Instrumentsin GPIB-moduulilla (General Purpose Instrument Bus), jolloin laitteen keräämä data voitiin lukea tietokoneella. Laitteen asetuksista ja LabVIEW-ohjelmassa pystyi säätämään viiveaikaa, eli mittapisteiden lukemisen välillä olevaa aikaa. Viiveaikaa käyttämällä mahdollistettiin virran tasaantuminen näytteessä, koska ilman viivettä mitatessa jännitteen muututtua ulostuleva virta ei välttämättä ehtinyt tasaantumaan jännitteen muutok-



sen jäljiltä. Viiveen puuttumisen havaittiin aiheuttavan epätasaista mittausdataa, joka johti vääristyneisiin resistiivisyyden arvoihin. Epätasaisuus näkyi mm. siinä, etteivät näytteisiin sisään kulkeutuvien ja niistä ulos tulevien virtojen arvot vastanneet toisiaan.

LabVIEW-ohjauksen havaittiin vaikuttavan puolijohdeanalyysointilaitteen tarkkuuteen varsin merkittävästi. Korkearesistiivisiä näytteitä mitattaessa LabVIEW:llä mittausdatan havaittiin niin ikään olevan epätasaista. Pidemmät mittaukset osoittivat, että LabVIEW-ohjauksella näytteeseen sisään menevän ja ulos tulevan virran ero oli jopa 2 pA mittausarvojen ollessa maksimissaan 10 pA. Tästä syystä toisen näytteen mitaamisen jälkeen siirryttiin mittaamaan vain puolijohdeanalyysointilaitteen omalla ohjelmalla. Mittauksia kuitenkin rajoitti itse analyysointilaitteen resoluutio, joka virran arvoille oli 1 pA. Joidenkin näytteiden kohdalla resistiivisyys oli niin korkea, ettei näytteen läpi kulkenut muutamaa pikoampeeria enempää virtaa edes 10 V jännitteellä, jolloin sisään ja ulos kulkeutuvien virtojen arvot erosivat toisistaan selkeästi. Tämä vaikeutti resistiivisyyden tarkkaa määrittämistä hyvin korkean resistiivisyyden näytteissä.

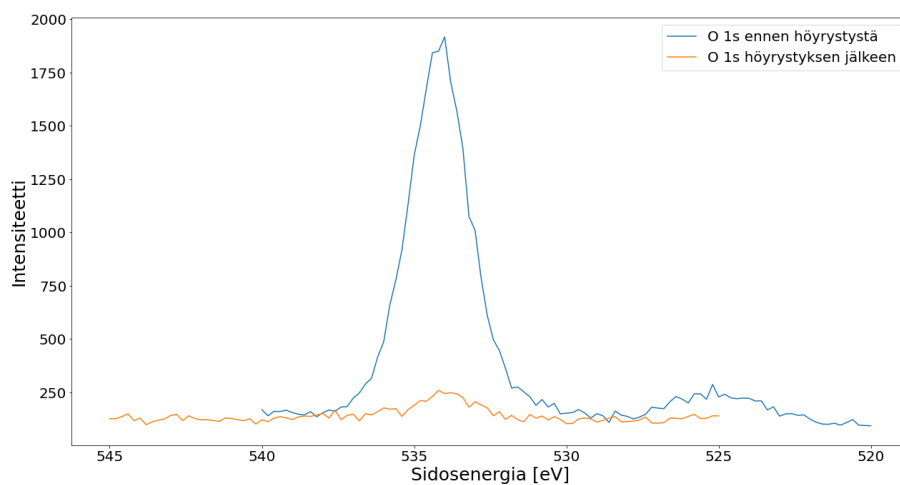
## 3 Tulokset

### 3.1 Kalvojen valmistus

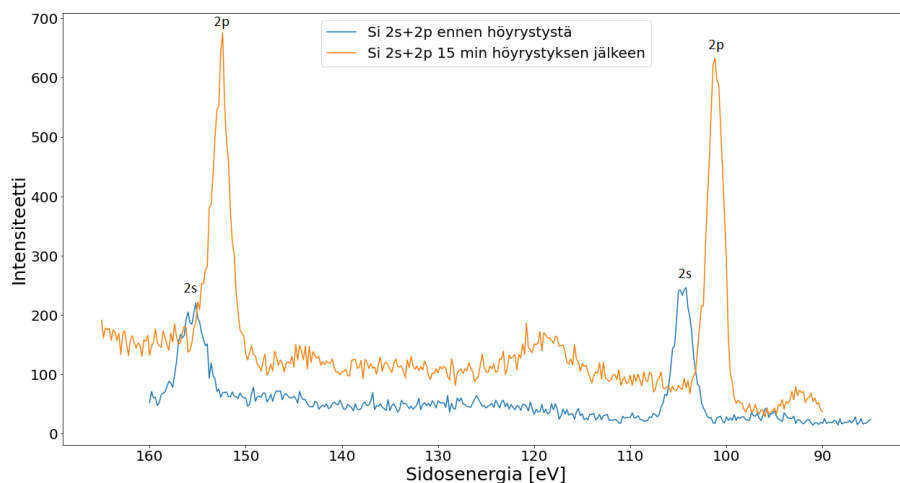
Näytteet valmistettiin kasvattamalla substraatin päälle piikalvo ultrasuurtyhjiössä (ultra-high vacuum, UHV). Substraattina kaikissa näytteissä käytettiin 12 mm x 6 mm (leveys x korkeus) kokoista Si-kiekon palaa, jonka päälle oli kasvatettu noin 500 nm paksuinen SiO<sub>2</sub>-kerros. Käytetty kerros oli riittävän paksu, jolloin päälle kasvatettu amorfinen piikalvo oli sähköisesti eristetty alla olevasta piikiteestä.

Ennen höyrystämisen aloittamista substraatista mitattiin hapen 1s- sekä piin 2s- ja 2p -orbitaalien XPS-spektrit höyrystimestä saatavan vuon arvoimiseksi. Kun

substraatin spektrit oli mitattu, voitiin höyrystäminen aloittaa. Ensimmäinen höyrystysjakso oli yleensä 15 minuuttia, jonka jälkeen höyrystimen virta asetettiin 1-1,5 ampeeriin ja näytteestä mitattiin uudet XPS-spektrit. Vertailemalla substraatista ja 15 minuuttia kasvatetusta kalvosta mitattuja hapen 1s-piikkien intensiteettejä voitiin kalvon kasvunopeudelle laskea arvio. Neljännessä näytteestä ennen ja jälkeen höyrystyksen mitatut XPS-spektrit on esitetty kuvissa 14 ja 15.



Kuva 14. Neljännessä näytteestä mitatun hapen 1s-orbitaalien XPS-spektrit kalvon höyrystämistä ennen ja sen jälkeen.



Kuva 15. Neljännessä näytteestä mitatun piin 2s- ja 2p-orbitaalien XPS-spektrit kalvon höyrystämistä ennen ja sen jälkeen.

Spektreissä havaittiin näytteen varautumisesta johtuva siirtymä sidosenegioissa ennen ja jälkeen höyrystyksen. Hapen 1s-piikin sidosenegia  $\text{SiO}_2$ :sta on kirjallisuudessa 533 eV, mutta ennen höyrystystä piikin havaittiin olevan noin 538 eV kohdalla [28]. Ennen höyrystystä pinnalla on vain eristävä piioksidi, joka varautuu muuttaen havaittuja sidosenegioita 5 eV suuremmiksi kuin ne oikeasti ovat. Höyrystyksen jälkeen pinnassa on johtava piikalvo, jolloin varautuminen vähenee huomattavasti. Tämän seurauksena hapen piikki on siirtynyt 15 minuutin höyritys matalemmalla sidosenegialle, hyvin lähelle oikeaa arvoaan. Kuvien spektrit kalibroitiin niin, että ennen höyrystystä mitattujen spektrien sidosenegioista vähennettiin hapen piikin siirtymä eli 5 eV, jolloin piikit asettuivat oikeille paikoilleen. Ennen höyrystystä piin 2p-piikki havaittiin noin 104 eV kohdalla, mutta höyrystyksen jälkeen piikki oli noin 100 eV kohdalla. Noin 4 eV ero johtui atomien sidosenegioden eroista piidioksidin ja puhtaan piin välillä. Kirjallisuudessa piidioksidista irronneen piin 2p-piikin sidosenegia on 103,3 eV ja puhtaan piin 99 eV, eli havaitut piikit sekä sidosenegioden ero olivat lähellä kirjallisuusarvoja [28].

Etenkin hapen spektreissä näkyy selvästi kalvon kasvaminen. Ennen höyrystämistä substraatista nousee selvästi esiin hyvin intensiivinen hapen piikki, johtuen substraatin materiaalista. 15 minuutin höyrystämisen jälkeen substraatin happipiikin intensiteetti on huomattavasti paljon pienempi. Vastaavasti taas ennen höyrystystä piin 2s- ja 2p-piikit ovat matalia, mutta höyrystyksen jälkeen intensiteetti on moninkertainen.

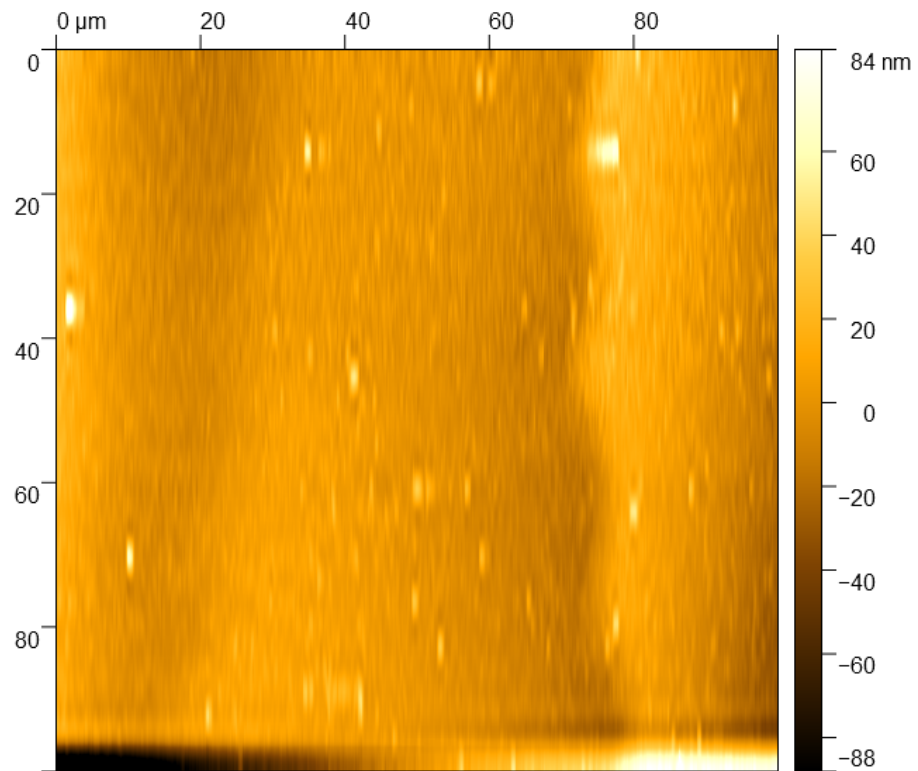
Spektreissä saatujen intensiteettien perusteella laskettiin kaavaa 7 käyttäen arvio kalvon kasvunopeudesta. Laskuissa käytettiin hapen piikkejä, ja esimerkiksi neljättä näytettä valmistettaessa arvioitiin kalvon kasvunopeuden olevan noin 0,32 nm/min. Spektrien mittaamisen jälkeen höyrystystä jatkettiin, ja käytetty höyrystysaika valikoitu arvioidun kasvunopeuden ja halutun kalvon paksuuden perusteella. Höyrystintä käytettiin ensimmäisiä näytteitä valmistettaessa 20 A virralla ja 3,6 V jännit-

teellä. Kolmatta näytettä valmistettaessa piipalat sulivat poikki, ja höyrystimeen vaihdettiin uudet palat. Tämän jälkeen höyrystintä käytettiin 17 A virralla ja 3,3 V jännitteellä. Vanhoilla paloilla höyrystysnopeus vaihteli, ensimmäistä näytettä valmistettaessa kalvon kasvunopeus oli noin 1 nm/min, mutta toista näytettä valmistettaessa vain noin 0,38 nm/min. Palojen vaihdon jälkeen kalvo kasvoi noin 0,37 nm/min vauhdilla. XPS-mittausten perusteella laskettu arvio neljännelle näytteelle heitti siis hieman, mutta on mahdollista, että höyrystysajan kasvaessa kalvon kasvunopeus muuttuu. Taulukossa I on esitetty kunkin näytteen kalvon paksuus ja höyrystysaika.

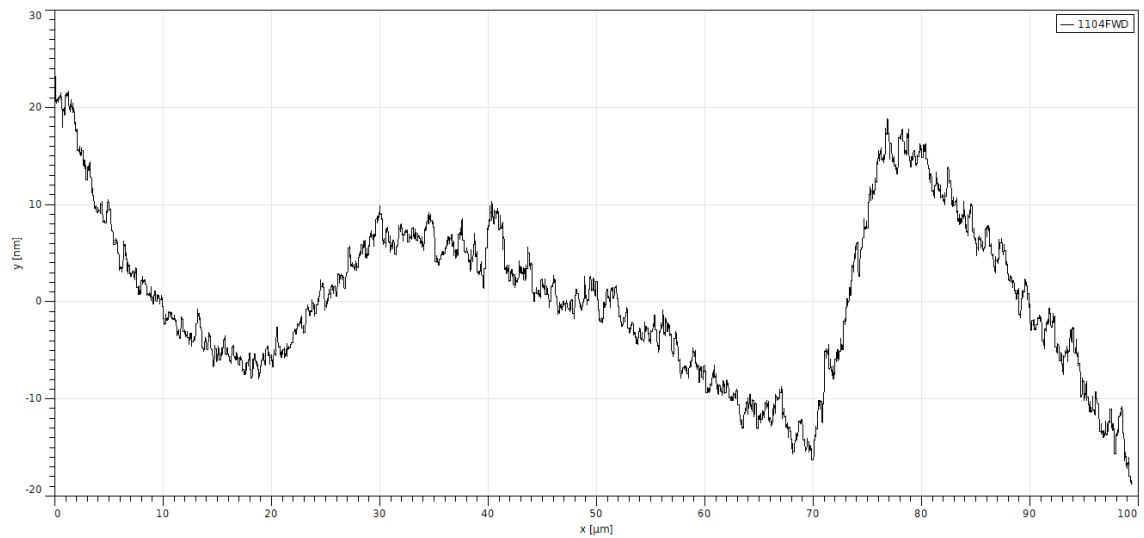
Taulukko I. Kalvojen paksuudet ja höyrystysajat

Näyte	Paksuus [nm]	Höyrystysaika [min]
1	60	60
2	23	60
3	33	60-90
4	110	300

Kalvon paksuudet mitattiin ellipsometrillä osiossa 2.2.2 kuvailtulla tavalla. Ensimmäistä näytettä mitattiin myös atomivoimamikroskoopilla. Näyte oli liikahtanut valmistuksen aikana näytteenpitimessä, minkä vuoksi siihen oli muodostunut kaista-leet, joihin kalvoa oli kasvatettu vain 15 minuuttia. Atomivoimamikroskoopilla yritettiin saada näkyviin 15 minuutin ja 60 minuutin höyrystyksien kerrokset. Kuvassa 16 on esitetty ensimmäisen näytteen pinta ja 17 korkeuskäyrä näytteen poikki.



Kuva 16. Atomivoimamikroskooppikuva ensimmäisen näytteen pinnasta. Tumma väri tarkoittaa matalaa kohtaa, ja mitä vaaleampi väri on, sitä korkeampi kohta on kyseessä



Kuva 17. Näytteen pinnan korkeuskäyrä

Kuvassa 16 näkyy sivusuunnassa noin 20-30 mikrometrin kohdalla ensimmäinen raita, mikä osoittaa substraatin ja 15 minuutin höyrystyksestä tulleen kalvon rajan. Noin 75 mikrometrin kohdalla on toinen raita, jossa on 15 minuutin ja 60 minuutin höyrystyksistä syntyneiden kalvojen rajat. Toinen raita on huomattavasti selkeämpi, koska korkeusero 15 minuutin ja 60 minuutin höyrystyksestä saatujen kalvojen välillä oli suurempi kuin substraatin ja 15 minuutin höyrystyksen kalvon välillä. Kuvassa 17 näkyvät nämä rajat suunnilleen samoilla kohdilla. 20 mikrometrin kohdalta käyrä alkaa nousemaan, ja se nousee noin 15 nanometriä, mikä on arviolta 15 minuutin höyrystyksestä tulleen kalvon paksuus. Seuraava nousu alkaa näytteessä 70 mikrometrin kohdalta, ja on noin 35 nanometrin korkuinen. Yhteen laskettuna näistä nousuista tulee 50 nanometriä, joka on 10 nanometriä vähemmän kuin ellipsometrillä mitattuna. Tämä johtuu siitä, että näyte ei välttämättä ollut täysin suorassa mitatessa, jolloin mittakärki näyttää nousevan näytteen pinnalla, vaikka pinnalla ei todellisuudessa ole kohonneita muotoja. Lisäksi höyrystettäessä näytteenpitimen ja näytteen väliin on voinut höyrystyä materiaalia, jolloin rajat eivät ole täysin terävät vaan nousevat hitaammin, mikä näkyy substraatin ja 15 min kalvon rajalla. Menetelmän epätarkkuuksien vuoksi sitä ei käytetty muille näytteille.

### 3.2 Ominaisuuksia

Resistiivisyysarvoissa havaittiin vaihtelua kalvojen välillä. Taulukossa II on esitetty valmistettujen kalvojen paksuudet ja resistiivisyydet.

Taulukko II. Käsittelemättömien kalvojen resistiivisyyksiä

Näyte	Paksuus [nm]	Resistiivisyys [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Lisätietoja
1	60	$1,15 \cdot 10^5$	Höyrystyksen jälkeen
1	60	$1,19 \cdot 10^5$	Uusi maski, mittaus sputteroinnin jälkeen, n. 5 viikkoa höyrystyksestä
1	60	$7,92 \cdot 10^5$	N. viikko uuden maskin sputteroinnin jälkeen n. 6 vikkoa höyrystyksestä
1	60	$8,40 \cdot 10^5$	Ennen vetykäsittelyä, n. 4 kk höyrystyksestä
2	23	$4,75 \cdot 10^6$	Höyrystyksen jälkeen
2	23	$3,52 \cdot 10^6$	N. 1 kk höyrystyksen jälkeen
2	23	$4,36 \cdot 10^6$	N. 1,5 kk höyrystyksen jälkeen
2	23	$2,70 \cdot 10^6$	N. 5 kk höyrystyksen jälkeen
3	33	-	-
4	110	$2,42 \cdot 10^4$	N. viikko höyrystyksen jälkeen
4	110	$2,71 \cdot 10^4$	Ennen vetykäsittelyä, n. 1,5 kk höyrystyksestä

Kalvon resistiivisyys määritettiin nelipistemittauksella mittaamalla kahden keskimmäisen kontaktin välillä tapahtuva jännitehäviö, ja piirtämällä jännitehäviö läpi kulkevan virran funktiona. Näin saatiin selville kalvon resistanssi, minkä jälkeen kalvon resistiivisyys laskettiin käyttäen kaavaa 11. Näytteeseen sisään menevästä ja ulos tulevasta virrasta otettiin piirtämistä varten keskiarvo, koska joillain näytteillä ja jännitealueilla virrat erosivat toisistaan, eikä ollut selvää, kumpaa olisi parempi käyttää.

Ensimmäisen näytteen ensimmäinen mittausta tehtiin kuvasta 13 eroavilla kontakteilla. Kontaktikonfiguraatiolla ei kuitenkaan ollut suurta vaikutusta, sillä uusien kontaktien sputteroinnin jälkeen mitatut arvot vastasivat ensimmäisen mittauksen arvoja. Noin viikko sputteroinnin jälkeen uudelleen mitatessa resistiivisyys oli kasvanut lähes kuusinkertaiseksi, mutta syytä tälle nousulle on vaikea sanoa. Ilmalle ja valolle altistumisen vaikutus todennäköisesti näkyy jo heti uusien kontaktien sputteroinnin jälkeen tehdyssä mitattauksessa.

Mittausten aikana havaittiin jo kohdassa 2.3.1 mainittu haasteet korkearesistanssisten näytteiden mittaamisessa. Toisen näytteen kalvo oli niin ohut, että siitä kulki laitteen erotuskyvyn rajoilla olevan suuruisia virtoja. Sisään- ja uloskulkeutuvien virtojen suuruudet erosivat toisistaan lähes joka mittauksessa, mikä voi myös selittää taulukossa II näkyvän vaihtelun mittausten välillä.

Kolmatta näytettä höyrystettäessä höyrystimen piipalat sulivat poikki, ja höyrystys keskeytyi. Koska kasvaneen kalvon paksuus oli verrattain lähellä toisen näytteen paksuutta ja toisen näytteen resistiivisyys oli mittaustarkkuuden puitteissa hyvin tunnettu, ei sitä erikseen mitattu.

Höyrystimen piipalojen vaihdon jälkeen höyrystetyn näytteen resistiivisyys oli selkeästi matalampi, kuin aiempien näytteiden. Tämä voi johtua siitä, että höyrystettäessä piipaloista on irronnut seostusatomeja, joilla piitä on pirstetty, ja nämä atomit ovat kulkeutuneet kalvolle pienentäen sen resistiivisyyttä. Toinen vaihtoehto



on, että kyseisessä näytteessä esiintyy enemmän perinteisen valenssi- ja johtovyön ulkopuolella tapahtuvaa johtumista. On kuitenkin epäselvää, miten palojen vaihdon seurauksena olisi syntynyt niin suuresti eroava rakenne, että sen virheistä johtuva johtuminen kasvaisi näin paljon. Kolmas vaihtoehto on kalvon paksuuden vaikutus resistiivisyyteen. Todennäköintä siis lienee, resistiivisyyden muutos johtuu piristysatomien määrän muutoksesta ja kalvon paksuuden selvästä kasvusta.

Tätä tukee se, että fosforilla piristettyä monikiteistä piitä lämmitettäessä argon-taustassa on fosforipitoisuuden havaittu laskevan piissä niin, että 900 °C jälkeen fosforiatomeja oli 97 % jäljellä, mutta 1050 °C jälkeen enää noin 10 % [29]. Höyrystintä käytettäessä piipalat hohtivat kirkkaan keltaisina, eli niiden lämpötilan voidaan arvioida olevan yli 1000 °C. Käytetyt piipalat ovat kiteistä piitä, mutta mikäli fosfori käyttäytyy siinä samalla tavalla kuin monikiteisessä piissä korkeissa lämpötiloissa, voidaan sanoa, että huomattava määrä höyrystimen piipaloista olevasta fosforista on höyrystynyt pois. Höyrystyneet fosforiatomit ovat todennäköisesti päätyneet kasvatettuun kalvoon. Tämän perusteella ennen palojen vaihtoa valmistetuissa näytteissä ei ole piristysatomeja, koska ne ovat höyrystyneet jo ensimmäisillä höyrystyskerroilla pois.

Kalvon paksuuden vaikutuksesta puolestaan kielii se, että kaikkien kasvatettujen kalvojen välillä on resistiivisyseroja. Vanhoilla höyrystyspaloilla kasvatettujen ensimmäisen ja toisen näytteen resistiivisyyksien välillä on huomattava ero, vaikka piristysatomien määrä molemmissa kalvoissa pitäisi olla sama. Fosforilla piristettyjen vedytettyjen piikalvojen resistiivisyyden on havaittu laskevan jyrkästi kalvon paksuuden funktiona huoneenlämmössä noin 500 nanometrin paksuuteen asti [30]. Tämä selittäisi ensimmäisen ja toisen kalvon resistiivisyserot, ja vastaavasti lisäisi resistiivisyseroa vanhoilla ja uusilla paloilla valmistettujen näytteiden välillä.

Amorfisen piin resistiivisyssarvot kirjallisuudessa vaihtelevat suuresti riippuen valmistustavasta ja alkumateriaalista. Esimerkiksi plasma-avusteisella kaasufaasi-

kasvatuksella kasvatetun kalvon resistiivisyydeksi on mitattu huoneenlämmössä  $100 \Omega \cdot \text{cm} - 1,5 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  [31, 32]. Vastaavasti elektronisuihkulla höyrystetyille kalvoille on mitattu jopa  $10^9 - 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  resistiivisyyksiä [33]. Valmistettujen näytteiden resistiivisyydet ovat siis järkevällä resistiivisyysalueella. Neljännen näytteen resistiivisyys on jopa melko lähellä puhtaan, piristämättömän kiteisen piin resistiivisyyttä, joka on noin  $2,2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  [16].

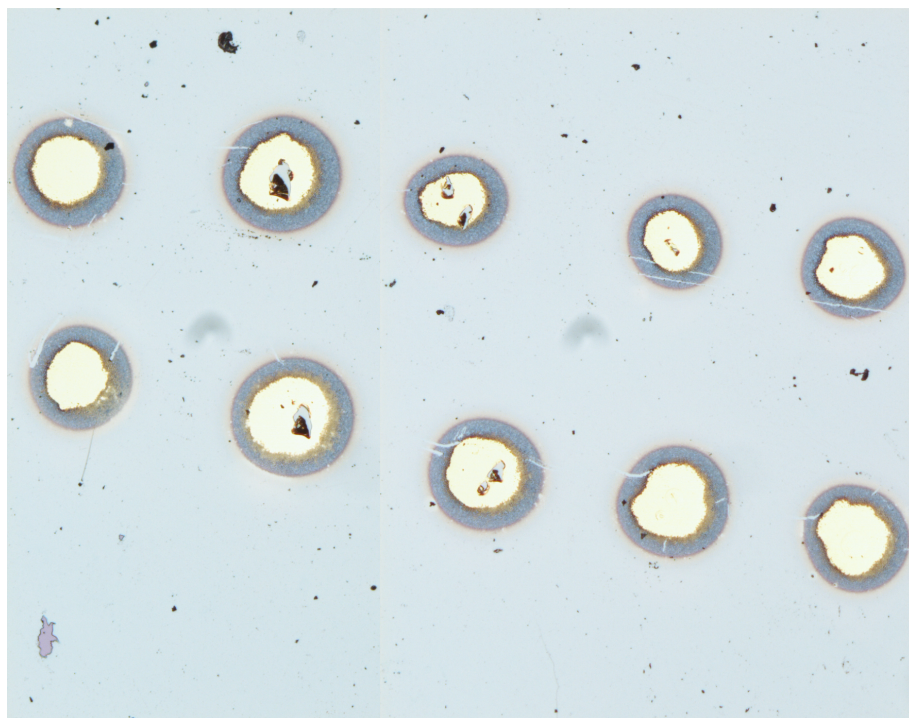
Kalvojen ominaisuuksien parantamiseksi tehtiin niille jälkikäsitely. Käsiteltäväksi valitut näytteet mitattiin uudelleen, jotta niiden resistiivisyys ennen käsittelyä oli mahdollisimman tarkasti tunnettu. Molemmissa käsiteltävissä näytteissä, näytteissä 1 ja 4, oli havaittavissa hyvin pientä resistiivisyyden kasvua edellisiin mittauksiin verrattuna, joka voi johtua itse mittauksesta. Esimerkiksi neulakontaktin voimakkuus tai neulan kohta jo hieman kuluneissa kontakteissa saattoi vaikuttaa arvoihin. Jatkossa ensimmäiseen valmistettuun näytteeseen viitataan ensimmäisenä käsiteltynä näytteenä ja neljänteen valmistettuun toisena käsiteltynä näytteenä.

### 3.3 Kalvojen virheiden passivointi

Kalvojen johtavuutta yritettiin parantaa passivoimalla katkenneita sidoksia vedyllä. Valmiille näytteille tehtiin vetykäsitely niin, että niitä lämmitettiin  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mbar vetykaasutaustassa  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa tunnin ajan. Oletuksena oli, että näytteiden resistiivisyys pienenesi. Ensimmäinen käsitelty näyte oli ensimmäinen valmistettu näyte, eli näyte, jonka kalvon paksuus oli 60 nm. Ennen käsittelyä kyseisen näytteen resistiivisyys oli noin  $800 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ .

Käsittelyn jälkeen näytteestä ei pystytty mittaamaan virtoja lainkaan. Mittalaite antoi jännitehäviön arvoja, mutta sisään- tai uloskulkeutuvien virtojen arvot olivat 0. Käsitelyn havaittiin muuttaneen kontaktien ulkonäköä, ja saadun mittaus tuloksen arveltiin johtuvan siitä. Näytteeseen tehtiin uudet kontaktit samanlaisella kuvioinnilla, mutta tulos pysyi ennallaan. Vaikutti siis siltä, että resistiivisyys olisi

laskemisen sijaan selvästi noussut eikä kontaktien muutoksella olisi vaikutusta asiaan. Kuvassa 18 näkyy, miten kultakontaktien ympärille on muodostunut erivärinen rinkula.



Kuva 18. Käsitellyn näytteen kontaktit 300 °C vetykaasutaustassa lämmittämisen jälkeen

Tarkemmin kuvia 13 ja 18 vertailtaessa huomattiin, että kuvassa 13 olevien kontaktien reunoilla näkyy hyvin himmeästi samanlaisia rinkuloita kuin kuvassa 18. Lämpö- ja vetykäsittely siis toi ne selkeämmin näkyviin, mutta syytä tälle on vaikea sanoa. Myöhemmin tehdyissä pyyhkäisyelektronimikroskooppimittauksissa (Scanning Electron Microscope, SEM) ja energiaerotteisessa röntgenanalyysissä (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS) kävi ilmi, että rinkulat koostuvat niin ikään kullasta, mutta muodostuvat pienistä rakeista yhtenäisen kalvon sijaan. Kulta on todennäköisesti päässyt kontaktien reunaan sputteroinnissa käytetyn maskin ja näytteen pinnan välistä, ja lämmittäminen on saanut erittäin ohuen kultakerroksen sulamaan ja jälleen kiteytymään pieniksi rakeiksi.

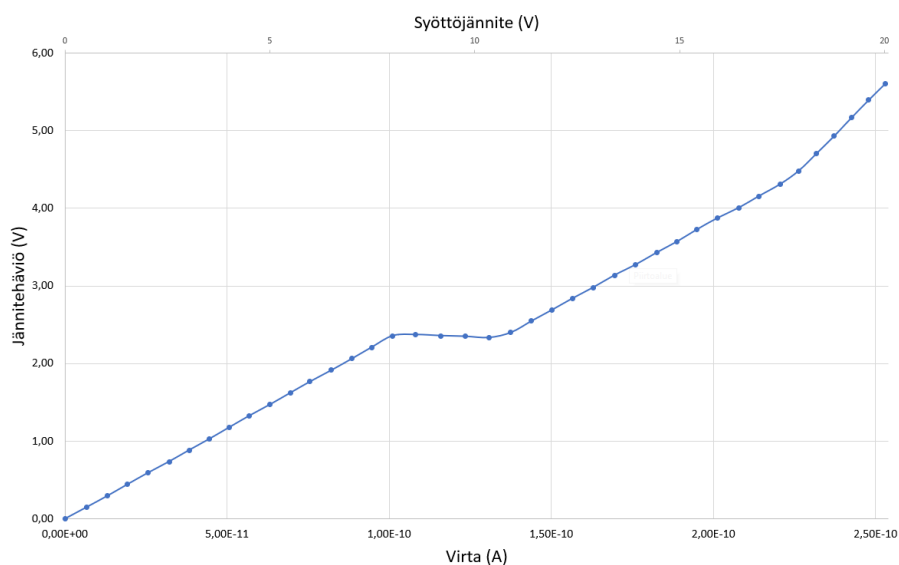
Käsittelyn vaikutuksen varmistamiseksi suoritettiin neljännelle, 110 nm paksuisen kalvon näytteelle sama käsittely, koska sillä oli pienin mitattu resistiivisyys. Resisttiivisyydeksi mitattiin 0,8-1,86 M $\Omega$ -cm riippuen kontaktirivistä, mikä oli noin kaksi kertaluokkaa suurempi kuin ennen vetykäsittelyä mitattu. Mikäli käsittely vaikutti molempiin näytteisiin samalla tavalla, selittyy ensimmäisen näytteen käsittelyn jälkeiset mittaongelmat: noin 800 k $\Omega$ -cm oli vielä mitattavissa puolijohdeanalysaattorilla, mutta kahden kertaluokan nousu tarkoittaisi sitä, että näytteen resistiivisyys olisi noin 80 M $\Omega$ -cm, joka on reilusti yli analysaattorin erotuskyvyn.

Katkenneiden sidoksien passivoinnin lisäksi vedyn tiedetään neutralisoivan luovuttaja- ja vastaanottajatiloja. P-tyyppisesti piristetyssä kiteisessä piissä on havaittu resistiivisyyden kasvavan jopa kuusinkertaiseksi vedyn lisäämisen vuoksi [34]. P-tyyppisessä amorfisessa piissä vaikutuksen on havaittu olevan kertaluokan tai kahden suuruinen [35]. Syyksi ilmiölle on esitetty, että kiinnittyvästä vedystä saatu elektroni neutralisoi p-tyypin piristeestä saadun ylimääräisen aukkotilan, ja johtavuus laskee. N-tyyppisesti piristetyssä piissä puolestaan atomaarinen vety voisi muodostaa fosforin kanssa PH-komplekseja, jotka passivoisivat piristykseen vaikutusta. Näiden muodostuminen on voimakkaimmillaan 250 °C vedytyslämpötiloissa, 400 °C jälkeen kompleksien muodostumista ei tapahdu lämpöhajaantumisen (thermal dissociation) vuoksi [36]. Tämän vaikutuksen resistiivisyyteen on kuitenkin havaittu olevan huomattavasti pienempi kuin p-tyyppisessä piissä [37]. Ilmiö voisi siis selittää osan toisen käsitellyn näytteen resistiivisyyden kasvusta. Samalla kuitenkin arvioitiin, ettei ensimmäiseksi käsitellyssä näytteessä olisi piristysatomeja juuri lainkaan, jolloin sen resistiivisyyden kasvu tai sen osa ei voi selittyä tällä.

Toisaalta osiossa 1.1 esitettiin kolme eri tapaa sähkölle johtua amorfisen piin läpi, joista yksi oli tunneloitumen energia-aukossa. Tämän esitettiin olevan vallitseva tapa matalissa lämpötiloissa ja riippuvan suoraan virheiden määrästä, siis myös katkenneiden sidosten määrästä. Vedyn tiedetään myös kasvattavan amorfisen piin

energia-aukkoa, koska piin ja vedyn sidosenergia on suurempi kuin kahden piin välinen energia [31]. Jos siis aukon keskellä olevien tilojen kautta johtuminen on todella ollut vallitseva tapa sähkölle johtua näytteissä ennen käsittelyä, mutta tilat ovat vedyn vuoksi hävinneet, on vallitseva johtumismekanismi eri vaihtunut. Kasvanut energia-aukko heikentää valenssi- ja johtovyön kautta johtumista entisestään, jolloin vedyn resistiivisyyttä kasvattava vaikutus näytteeseen on mahdollinen.

Käsittelyn jälkeen näytteessä tapahtuvan jännitehäviön havaittiin kasvavan epälinearisesti: noin 7,5 volttiin asti jännitehäviö kasvoi lineaarisesti, minkä jälkeen nousu pysähtyi tai kääntyi lineaariseen laskuun, ja 10 voltin jälkeen kasvu jatkui jälleen lineaarisena samalla kulmakertoimella kuin ennen 7,5 volttia. Lisäksi toisesta kontaktirivistä mitattaessa 17,5 voltin jälkeen jännitehäviön kulmakerroin kasvoi. Kuvassa 19 näkyy jännitehäviö virran sekä syöttöjännitteen funktiona. Syytä tälle ilmiölle ei tiedetä.



Kuva 19. Jännitehäviö virran ja syöttöjännitteen funktiona toisen käsitellyn näytteen toisesta kontaktirivistä mitattuna

Käsittelyä yritettiin poistaa tai sen vaikutusta vähentää lämmittämällä näytettä. Lämmitys tehtiin tyhjiössä 355 °C lämpötilassa, jolloin pystyttiin tutkimaan, onko käsittelyä mahdollista muokata matalissa lämpötiloissa. Rajoittavana tekijänä

oli myös näytteen pinnalla olevat kultakontaktit, joiden takia lämpötilaa ei voinut nostaa liian suureksi. Tunnin lämmittämisen jälkeen toisen käsitellyn näytteen resistiivisyys oli 1,75-2,6 M $\Omega$ -cm, eli lämmitys ei vaikuttanut käsittelyyn toivotulla tavalla.

Vedyn on esitetty diffusoituvan pois vedytetystä amorfisesta piistä noin 400-500 °C lämpötiloissa. Vedyn poistuminen olisi peruuttamaton tapahtuma, eli mikäli kalvoon ei tarkoituksella tuo lisää vetyä, ei siinä sitä lämmityksen jälkeen enää ole [9, 36]. Tämän vuoksi oli perusteltua lämmittää näytettä korkeammassa lämpötilassa ja tutkia, muuttaako korkeammassa lämpötilassa lämmittäminen vedytetyn näytteen resistiivisyyttä.

Toista käsiteltyä näytettä lämmitettiin uudelleen tunnin ajan tyhjiössä, mutta lämpötila nostettiin noin 550 asteeseen. Tämän olisi pitänyt riittää vedyn poistamiseen näytteestä ja täten laskea resistiivisyyttä. Mittauksista kävi kuitenkin ilmi, ettei näytteen resistiivisyys laskenut, vaan toisesta kontaktirivistä mitattu resistiivisyys oli jopa noussut hieman. Tämä viittaisi siihen, että vedyn aiheuttamia muutoksia ei pystytty peruuttamaan. Eräs resistiivisyyteen mahdollisesti vaikuttava muutos voi myös kalvon hapettuminen. Tyhjiössä valmistettun piin pinnalle kasvaa natiivioksidikerros, kun se joutuu ensimmäistä kertaa kosketuksiin ilman kanssa. Muutamassa tunnissa pinnalle muodostuu noin 2 nanometrin paksuinen oksidikerros, joka ei itserajoittuvan kasvun vuoksi enää tästä paksuunnu [38]. Hapen on havaittu diffusoituvan piin sisään jo yli 300 °C lämpötiloissa, tosin varsin hitaasti verrattuna esimerkiksi 1000 °C lämpötiloihin [39]. On siis mahdollista, että pinnalla olleen natiivioksidikerroksen happi on diffusoitunut kalvon sisälle jo vetykäsittelyn yhteydessä, ja jokaisen tyhjiössä lämmittämisen jälkeen kalvon päälle on muodostunut lisää oksidia, joka puolestaan seuraavan lämmityksen seurauksena on diffusoitunut kalvoon lisäten oksidin määrää kalvossa ja täten nostaen resistiivisyyttä. Tämä ei kuitenkaan selitä, miksi toisen käsitellyn näytteen resistiivisyys muuttui vain hyvin

vähän 355 °C ja 550 °C lämmitysten välillä. On siis todennäköisempää, että mikäli hapettuminen on kasvattanut näytteiden resistiivisyyksiä, vaikutus on näkynyt heti ensimmäisissä lämmityksien jälkeisissä mittauksissa.

## 4 Yhteenveto

Tutkielmassa valmistettiin amorfisia piikalvoja ja tutkittiin niiden resistiivisyyksiä sekä vety- ja jälkilämmityskäsittelyiden vaikutuksia niihin. Tyhjiössä höyrystämällä valmistettujen näytteiden resistiivisyyksiä pystyttiin mitattaamaan nelipistemitauksella, ja niiden havaittiin olevan stabiileja ilma- ja valoaltistuksessa. Kahdelle näytteelle tehtiin vetykäsittely, jonka jälkeen niiden resistiivisyydet kasvoivat huomattavasti. Käsittelyä yritettiin poistaa tai sen vaikutusta heikentää jälkilämmittämällä toista näytettä, mutta tällä ei ollut vaikutusta resistiivisyyteen. Syyksi epäillään kalvossa vallitsevan johtumismekanismien vaihtumista energia-aukossa olevien tilojen kautta johtumisesta perinteisempään valenssi- ja johtovyön kautta johtumiseen tai niiden jälkeen olevien häntätilojen kautta johtumiseen. Kalvon hapettuminen on myös voinut vaikuttaa.

Jatkotutkimuksena kokeita voisi jatkaa valmistamalla uuden näytteen vähintään 100 nm paksuisella piikalvolla, joka vedytettäisiin kalvon kasvatuksen yhteydessä joko samalla, kun kalvoa höyrystetään tai heti sen jälkeen. Valmiista kalvosta olisi järkevää mitata XPS-spektri ennen tyhjiöstä pois ottamista, ennen jälkilämmitystä sekä jälkilämmityksen jälkeen, jotta näytteessä olevan hapen määrän saisi selville ja täten selvittää paremmin hapettumisen mahdollista vaikutusta resistiivisyyteen. Lisäksi omana asianaan voisi olla järkevää sulkea pois ilmankosteuden vaikutus resistiivisyysarvoihin mittaamalla samaa näytettä eri kosteusprosentteilla, mikäli mahdollista.

## Viitteet

- [1] N. W. Ashcroft ja D. N. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [2] *Properties of Crystalline Silicon*, toimittanut R. Hull (The Institution of Electrical Engineers, 1999), p. 1016.
- [3] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids* (John Wiley & Sons, Inc., 1998).
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
- [5] *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, toimittanut S. Kasap ja P. Capper (Springer International Publishing, 2017).
- [6] J. Wang ja S. C. Moss, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **60**, 13520 (1999).
- [7] J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke ja F. Spaepen, *Applied Physics Letters* **64**, 437 (1994).
- [8] G. W. Shim, W. Hong, J. H. Cha, J. H. Park, K. J. Lee ja S. Y. Choi, *Advanced Materials* **32**, 1 (2020).
- [9] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, 1991).
- [10] Y. Y. Ong, B. T. Chen, F. E. Tay ja C. Iliescu, *Journal of Physics: Conference Series* **34**, 812 (2006).
- [11] C. Koch, M. Ito ja M. Schubert, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **68**, 227 (2001).



- [12] S. A. Campbell, *Fabrication Engineering at the Micro- and Nanoscale*, 3rd ed. (Oxford University Press, 2008).
- [13] K. S. Sree Harsha, *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, 1st ed. (Elsevier Science, 2006).
- [14] H. Häberlin, *Photovoltaics: System Design and Practice* (John Wiley & Sons, Inc., 2012).
- [15] P. Würfel ja U. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts* (Wiley-VCH, 2016).
- [16] M. Grundmann, *Graduate Texts in Physics The Physics of Semiconductors* (Springer, 2016), p. 998.
- [17] S. Sze ja K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, Inc., 2007).
- [18] B. G. Streetman ja S. K. Banerjee, *Solid State Electronic Devices: Global Edition* (Pearsons Education, 2016).
- [19] S. D. Brotherton, *Introduction to Thin Film Transistors* (Springer International Publishing, 2013).
- [20] S. S. Li, *Semiconductor Physical Electronics* (Springer Science+Business Media, 2006).
- [21] F. Cramarossa ja C. Pio, *Materials Chemistry and Physics* **9**, 213 (1983).
- [22] D. L. Staebler ja C. R. Wronski, *Applied Physics Letters* **31**, 292 (1977).
- [23] P. van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices* (WileyHoboken, New Jersey, 2011).
- [24] *Practical Materials Characterization*, toimittanut M. Sardela (Springer, 2014).

- [25] J. C. Vickerman ja I. S. Gilmore, *Surface Analysis - The Principal Techniques: Second Edition* (John Wiley & Sons, Inc., 2009).
- [26] N. J. Podraza, kirjassa *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, toimittanut J. C. Lindon, G. E. Tranter ja D. W. Koppenaal (Elsevier Inc., 2017).
- [27] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (John Wiley & Sons, Inc., 2006).
- [28] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol ja K. D. Domben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
- [29] S. P. Murarka, *Journal of Applied Physics* **56**, 2225 (1984).
- [30] D. G. Ast ja M. H. Brodsky, *Journal of Non-Crystalline Solids* **35-36**, 611 (1980).
- [31] K. Shrestha, *Electrical Conduction Mechanisms in the Disordered Material System P-Type Hydrogenated Amorphous Silicon* (University of North Texas, 2014).
- [32] R. C. Chittick, J. H. Alexander ja H. F. Sterling, *Electrochem Soc-J* **116**, 77 (1969).
- [33] A. K. Ghosh, T. McMahon, E. Rock ja H. Wiesmann, *Journal of Applied Physics* **50**, 3407 (1979).
- [34] J. I. Pankove, D. E. Carlson, J. E. Berkeyheiser ja R. O. Wance, *Physical Review Letters* **51**, 2224 (1983).
- [35] N. Szydło, E. Chartier, N. Proust, J. Magariño ja D. Kaplan, *Fourth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference* (1982).
- [36] D. Belfennache, D. Madi, N. Brihi, M. S. Aida ja M. A. Saeed, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **124**, 0 (2018).

- [37] N. M. Johnson, Semiconductors and Semimetals **34**, 113 (1991).
- [38] C. Bohling ja W. Sigmund, Silicon **8**, 339 (2016).
- [39] R. C. Newman ja R. Jones, Semiconductors and Semimetals **42**, 289 (1994).