

Helmer Piirilä

# **GASB-PINTAPROSESSIEN OPTIMOINTI**

Diplomityö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastajat: TKT Jukka Viheriälä  
DI Heidi Tuorila  
Huhtikuu 2023

# TIIVISTELMÄ

Helmer Piirilä: GaSb-pintaprosessien optimointi

Diplomityö

Tampereen yliopisto

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

Huhtikuu 2023

Tämä diplomityö käsittelee GaSb-pintaprosessien optimointia tulevaisuudessa toteutettavia testejä ja prosesseja varten. Työtä varten luotiin kolme eri näytesarjaa, joille testattiin eri pinta-käsittelyjä. Ex situ -olosuhteissa prosessoidun näytesarjan päämäärä on selvittää GaSb-pinnalle muodostuneen natiivioksidin ja sen poistamisen vaikutukset mitattavaan kontaktiresistanssiin. In situ -olosuhteissa prosessoidulle näytesarjalle suoritettiin metallien höyrystyksen yhteydessä Ar-plasmakäsittely samassa tyhjiössä. Päämääränä oli välttää uuden natiivioksidikerroksen muodostuminen GaSb-pinnalle ja täten madaltaa mitattua kontaktin resistanssia. Ex situ- ja in situ -näytesarjojen lisäksi luotiin NH<sub>3</sub>-näytesarja, jossa GaSb-pintaa pyrittiin passivoimaan ammoniakkiplasmalla. Passivoidun pinnan odotettiin emittoivan voimakkaampaa fotoluminesenssia käsittelemättömään pintaan verrattuna.

Ennen tuloksia ja niiden analyysia tutustuttiin mittausten kannalta olennaiseen teoriaan ja näytteiden valmistusprosessiin. Metall-GaSb-liitosta tarkasteltiin energiavyömallin ja Fermi-tason kiinnittymisen avulla. Kontaktiresistanssin mittaamista varten esitettiin CTLM-kuvionti (engl. *Circular Transmission Length Method*), jonka avulla kontaktin resistiivisuuden arvo selvitettiin. NH<sub>3</sub>-sarjan yhteydessä tutustuttiin pinnan passivoinnin vaikutuksiin, sekä fotoluminesenssispektroskopiaan.

Näytteiden prosessointi tapahtui Tampereen yliopiston tiloissa. Ex situ- ja in situ -näytesarjojen kontaktikuvio luotiin tyypillisellä UV-litografialla, jonka jälkeen pinnalle höyrystettiin metallit. Höyrystyksen jälkeen ylimääräinen metalli ja resisti poistettiin lift-off-vaiheessa. Lopuksi n-GaSb-kontakteille suoritettiin lämpökäsittely seostamista varten. NH<sub>3</sub>-näytesarjan valmistamisessa näytteiden pintoja käsiteltiin näytekohtaisesti vaihtelevalla teholla tuotetulla NH<sub>3</sub>-plasmalla passivointia varten.

Näytteiden prosessoinnin aikana kohdattiin lukuisia ongelmia. In situ -näytesarjaan liittyviä n-GaSb-kontakteja ei voitu valmistaa diplomityön aikataulun puitteissa, koska n-metallien höyrystystä varten tilatun sulatusastian toimitus viivästy huomattavasti. Sulatusastian saapumisen jälkeen prosessi viivästy entisestään, sillä in situ -näytesarjassa käytettävä höyrystin jouduttiin ottamaan pois käytöstä hajonneen osan takia. Tämän lisäksi ex situ -näytesarjan n-GaSb-kontaktit eivät olleet muodostaneet toiminnallista ohmista kontaktia. Syy tälle on kirjoituksen aikana tuntematon, mutta pääepäily on ongelmat n-metallien ja puolijohde välisellä seostuksella.

Muut näytesarjat olivat onnistuneita. Erityisesti NH<sub>3</sub>-näytesarjan tulokset osoittivat merkittävää parannusta mitatussa PL-signaalissa näytteille, jotka altistettiin alle 300 W plasmalle. In situ p-GaSb-kontaktit olivat resistiivisyydeltään samassa luokassa kuin aikaisemmin laitoksella suoritettut testit.

Avainsanat: GaSb, III–V-puolijohde, passivointi, PL, ohminen kontakti

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

## ABSTRACT

Helmer Piirilä: Optimizing GaSb surface processes  
Master of Science Thesis  
Tampere University  
Master's Degree Programme in Science and Engineering  
April 2023

---

This thesis is about optimizing GaSb surface processes for future tests and processes. Three different sample series were created for the purposes of this work. Different surface treatments were attempted on each of the series. The purpose of the series processed under ex-situ conditions was to find out the effect of the native oxide and its removal on the measured contact resistance. The series carried out under in-situ conditions was treated with Ar-plasma before the metal evaporation in the same vacuum. The goal was to completely remove the GaSb native oxide layer and thus lower the measured contact resistance. The NH<sub>3</sub>-series was created in addition to the ex- and in-situ series where passivation of the GaSb surface was attempted using ammonium plasma. A passivated surface is expected to emit enhanced photoluminescence compared to an untreated surface.

Before the results and their analysis, the processing and the necessary theory for the measurements is discussed. Metal/GaSb contacts were analyzed by using the bandgap model and Fermi-level pinning. The use of a CTLM-pattern (Circular Transmission Length Method) was presented for the extraction of specific contact resistivity. Photoluminescence and the effects of surface passivation were discussed during the NH<sub>3</sub> series introduction.

The processing of the samples was carried out in Tampere university premises. The contact pattern used in ex- and in-situ series was created with UV-lithography, after which the metals were evaporated on the sample surfaces. The additional metals and photoresist were removed during the lift-off step. Finally, the n-GaSb contacts were annealed to alloy the metals. In the NH<sub>3</sub> series each sample was treated under different NH<sub>3</sub> plasma conditions for passivation.

During the processing of the samples numerous problems were encountered. The n-GaSb contacts of the in-situ series could not be processed for the thesis due to severe shipping delays of the necessary crucible to melt the n-metals. Further delays were introduced after the crucible had arrived due to the evaporator being out of order. Additionally, the n-GaSb contacts of the ex-situ series did not form a proper ohmic contact. The reason for this is unknown at the time of writing this thesis but the main suspect is problems in the alloying of the metal/semiconductor interface.

The rest of the sample series were successful. The NH<sub>3</sub>-series showed greatly enhanced PL-signal for samples that were treated with a plasma of under 300 W. The p-GaSb contacts of the in-situ series had specific contact resistivities in the same order as measured previously in the facility.

Keywords: GaSb, III–V semiconductor, passivation, PL, ohmic contact

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen yliopistolla Optoelektroniikan tutkimuskeskuksessa ORC:ssa. Kiitän koko laitosta mukavan ja avuliaan ilmapiirin luomisesta.

Erityiset kiitokset haluan antaa tekniikan tohtori Jukka Viheriälle ja diplomi-insinööri Heidi Tuorilalle, jotka toimivat diplomityöni tarkastajina. Tarkastuksen lisäksi heidän apunsa tämän työn suunnittelussa ja käytännön järjestelyissä teki diplomityön valmistumisen mahdolliseksi. Kiitän myös diplomi-insinööri Mervi Koskista hänen avustaan lukuisten prosessivaiheiden kanssa. Kiitos kuuluu myös MBE-ryhmälle, jotka valmistivat työssä sovellettavat epikiekot. Erityisesti kiitän diplomi-insinööri Joonas Hilskaa, joka auttoi aihekohtaisten kysymysten lisäksi myös näytteiden mittaamisessa.

Tampereella, 29. huhtikuuta 2023

Helmer Piirilä

## SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto . . . . .	1
2.	Teoria . . . . .	3
2.1	Galliumantimonidin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet . . . . .	3
2.2	Metallin ja puolijohteen välinen liitos . . . . .	4
2.2.1	Ideaalin liitoksen muodostuminen . . . . .	4
2.2.2	Pintatilat ja Fermi-tason kiinnitys . . . . .	7
2.2.3	Ohmisen kontaktin muodostuminen ja kontaktiresistanssi . . . . .	8
2.2.4	Ohmisten kontaktien metallurgia . . . . .	10
2.3	Kontaktiresistanssin mittaaminen . . . . .	11
2.4	Typpipassivointi ja fotoluminesenssi . . . . .	14
3.	Näytteiden valmistus . . . . .	16
3.1	Epitaksiaalinen kasvatus . . . . .	16
3.2	Kontaktien valmistus . . . . .	18
3.2.1	Kontaktikuvion tuottaminen . . . . .	18
3.2.2	Ex situ -argonplasma . . . . .	20
3.2.3	Metallien höyrystys ja in situ -argonplasma . . . . .	21
3.2.4	Lift-off . . . . .	23
3.2.5	Lämpökäsittely . . . . .	24
3.3	Ammoniakkiplasma . . . . .	25
3.4	Mittausjärjestelyt . . . . .	26
4.	Tulokset ja pohdinta . . . . .	28
4.1	Ex situ -näytesarja . . . . .	28
4.2	In situ -näytesarja . . . . .	30
4.3	Ammoniakkiplasma näytesarja . . . . .	31
4.4	Kehityssuunnat . . . . .	32
5.	Yhteenveto . . . . .	34
	Lähteet . . . . .	36
	Liite A: Käytetyt koodit . . . . .	39

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

$E_0$	Tyhennysalueen yllä vallitseva sähkökenttä
$E_c$	Johtavuusvyön energia
$E_g$	Energia-aukon leveys
$E_v$	Valenssivyön energia
$R_c$	Kontaktiresistanssi
$R_i$	Kontaktikuvion ulomman ympyrän säde
$R_{sh}$	Neliöresistanssi
$R_{tot}$	Kahden kontaktin välinen kokonaisresistanssi
$T$	Lämpötila
$V_0$	Kontaktipotentialiaali
$W$	Tyhjennysalueen leveys
$\Phi_b$	Schottky-vallin korkeus
$\Phi_m$	Metallin työfunktio
$\Phi_s$	Puolijohteen työfunktio
$\rho_c$	Kontaktin resistiivisyys
$k$	Boltzmannin vakio
$l_t$	Siirtoetäisyys
$r$	Kontaktikuvion sisemmän ympyrän säde
$\text{NH}_3$	Ammoniakki
$\text{SiH}_4$	Silaani
$\text{SiN}_x$	Piinitridi
$\text{SiO}_2$	Piidioksidi
Ar	Argon
Au	Kulta
AZ726 MIF	on resistin liuottamisessa käytetty kehite
CTLM-menetelmä	(engl. <i>Circular transmission length method</i> ), on sovellettu menetelmä kontaktin resistiivisyyden määrittämiseen.

Elektronegatiivisuus	kuvaa, kuinka voimakkaasti atomi vetää sidoselektroneja puoleensa
Fermi-taso	on määritelty tasoksi, jonka miehitystodennäköisyys on 50%
GaSb	eli galliumantimonidi on III-V-puolijohde
Ge	Germanium
HCl	Vetykloridi, eli suolahappo
HMDS	Heksametyylidisilatsaani
ICP-RIE	(engl. Inductively coupled plasma - reactive ion etching) on menetelmä, jonka avulla voidaan etsata puolijohteen pintaa
InAs	Indiumarsenidi
Lift-off	on työvaihe litografiassa, jossa resisti ja sen päälle höyrystynyt metalli poistetaan
MOSFET	metalli-oksidi-puolijohde transistori (engl. <i>metal-oxide-semiconductor field-effect transistor</i> )
MBE	(engl. <i>Molecular beam epitaxy</i> ) on epitaksiaalisessa kasvatuksessa käytetty tekniikka puolijohderakenteiden valmistamiseen
MET	Lääketieteen ja terveysteknologian tiedekunta (engl. <i>Faculty of Medicine and Health Technology</i> )
N	Typpi
Ni	Nikkeli
Ohminen liitos	on metallin ja puolijohteen välinen liitos, jossa varauksenkuljettajat voivat liikkua molempiin suuntiin materiaalien välillä
ORC	Optoelektronikan tutkimuskeskus (engl. <i>Optoelectronics Research Center</i> )
PL	(engl. <i>Photoluminescence</i> ) on ilmiö, jossa virittyneet elektronit rekombinoituvat vapautten energia-aukon energiaa vastaavan fotonin
PECVD	(engl. <i>Plasma-enhanced chemical vapor deposition</i> ) on tekniikka, jolla voidaan pinnoittaa näytteitä ohuilla dielektrikalvoilla
Pt	Platina
RIE	(engl. <i>Reactive ion etching</i> ) on eräs etsausmenetelmä, jota käytettiin tässä työssä erityisesti natiivioksidin etsaamiseen
RTA	(engl. <i>Rapid thermal annealing</i> ) on hallittu lämmitysmenetelmä, jolla työn n-metallit seostettiin
Schottky-liitos	on tasasuuntaava metallin ja puolijohteen välinen rajapinta

S1165	on lift-off-vaiheessa sovellettu resistin poistoon tarkoitettu liuotin
Schottky-valli	on puolijohteen ja metallin rajapinnalle syntyvä potentiaalieste
SEM	(engl. <i>Scanning electron microscope</i> ) Pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SI-järjestelmä	kansainvälinen mittayksikköjärjestelmä (ransk. <i>Système international d'unités</i> )
TLM-menetelmä	(engl. <i>Transmission length method</i> ), on kontaktin resistiivisyyden määrittämiseen käytetty menetelmä
TAU	Tampereen korkeakouluyhteisö (engl. Tampere Universities)
Te	Tellurium
Ti	Titaani
UV-litografia	on puolijohdeteknologiassa sovellettu tekniikka jonka avulla laitteiden pinnoille tuotetaan kuviointi



# 1. JOHDANTO

Tämän työn päämäärä on optimoida galliumantimonidin (GaSb) pintaan kohdistuvia prosesseja. GaSb:n pinta reagoi herkästi ilmakehän hapen kanssa, ja muodostaa natiivioksidikerroksen puolijohteen pinnalle. Natiivioksidin läsnäolo huonontaa puolijohdekomponenttien ominaisuuksia. Työn tutkimusta varten luotiin kolme näytesarjaa, joille suoritettiin vaihtelevia pintakäsittelyjä. Kukin näytesarja on nimetty niiden prosessointiolosuhteiden mukaisesti:

1. Ex situ -näytesarja
2. In situ -näytesarja
3. NH<sub>3</sub>-näytesarja

Ex situ -näytesarjassa pyritään selvittämään prosessivaiheiden välisen oksidoitumisajan ja oksidinpoiston vaikutusta puolijohdekomponenttien ominaisuuksiin. Oksidinpoistoa varten sovelletaan plasmakäsittelyä, jonka kestoa säädetään sarjan eri näytteiden välillä. Toisin kuin ex situ -näytesarjassa, in situ -näytesarjassa keskeiset prosessivaiheet pyritään suorittamaan samassa tyhjiössä, jolloin puolijohteen pinta ei pääse reagoimaan ilmakehän kanssa eri vaiheiden välissä. Näytesarjoja pyritään vertailemaan kontaktiresistanssin avulla, joka on herkkä puolijohdepinnan epätäydellisyyksille, kuten mahdolliselle oksidikerrokselle. In situ -näytesarjaa varten suunniteltiin p- ja n-GaSb-kontaktien valmistaminen. Ex situ -näytesarjaa varten suunniteltiin n-GaSb-kontaktien valmistaminen.

Ex situ- ja in situ -näytesarjojen rinnalle luotiin myös erillinen NH<sub>3</sub>-näytesarja, jonka avulla on tarkoitus testata ammoniakkiplasmakäsittelyjä puolijohdepinnan kemiallista passivointia varten. Passivoinnin tehokkuutta voidaan tarkastella fotoluminesenssispektroskopian avulla. NH<sub>3</sub>-näytesarjaa ei voi suoraan verrata ex situ- ja in situ -näytesarjojen kanssa, mutta tulosten perusteella voidaan tehdä suunnitelmia seuraavia testejä varten.

Työn teorialuvussa käsitellään tarvittava tausta näytteiden valmistusta ja mittausten suorittamista varten. Keskeisinä aiheina teoriassa on metallin ja puolijohteen väliset liitokset kontaktiresistanssin ymmärtämistä varten, sekä passivointien vaikutus puolijohteen fotoluminesenssispektriin.

Teorialuvun jälkeen käsitellään näytteiden valmistuksen eri prosessivaiheet, joilla eri sarjojen näytteet tuotettiin. Kussakin vaiheessa tutustutaan myös lyhyesti eri prosessointi-

laitteisiin ja niiden soveltamiin tekniikkoihin. Työn mittausjärjestelyihin tutustutaan myös tässä luvussa.

Valmistuksen ja mittausten yhteydessä kohdattiin toimitus- ja valmistusongelmia. Germaniumin sulatusastian toimittaminen viivästyi merkittävästi, ja metallien höyrystämiseen sovellettava laite oli epäkunnossa. Näistä syistä in situ -näytesarjan n-kontakteja ei voitu valmistaa työn aikataulun puitteissa. Tämän lisäksi ex situ -näytesarjan n-kontaktit eivät toimineet odotetulla tavalla, joten vertailukelpoisten tulosten saaminen tästä sarjasta ei myöskään ollut mahdollista. In situ -näytesarjan p-kontaktit, sekä  $\text{NH}_3$ -näytesarja valmistettiin ja mitattiin onnistuneesti.

Tuloksissa ja arvioinnissa esitetään onnistuneiden näytesarjojen resistiivisyydet ja fotoluminesenssispektrit, sekä niiden pohjalta tehdyt päätelmät. Tämän lisäksi tutustutaan epäonnistuneissa sarjoissa kohdattuihin ongelmiin, sekä niiden analyysiin. Arvioinnin jälkeen esitetään myös kehityssuunitelmia jatkotestejä varten, sekä toimenpiteitä, joiden avulla voitaisiin välttää tällä työllä keskeiset ongelmat. Lopuksi esitetään yhteenveto, jossa käydään läpi työn keskeisimmät ongelmat ja tulokset.

## 2. TEORIA

Tässä luvussa käydään läpi työn kannalta oleellinen teoria. Ensimmäiseksi tutustutaan galliumantimonidin (GaSb) fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Käsitys materiaalin eduista ja haasteista auttaa lukijaa ymmärtämään työn päämäärän ja GaSb:n potentiaalipuolijohdeteknologiassa. Ominaisuuksien katsauksen jälkeen teoria jakautuu kahteen osaan, joista ensimmäisessä käsitellään metalli-puolijohdeliitoksia. Näiden liitosten käsittely on oleellista työn ex situ- ja in situ -näytesarjoille, joihin luodaan ohmiset kontaktit. Kontaktin ominaisuudet ovat herkkiä näytesarjojen eri pintakäsittelyille ja käsittelyolosuhteille. Näytteille muodostettujen kontaktien vertailu keskenään mahdollistaa optimaalisten pintakäsittelyjen ja olosuhteiden löytämisen tehokkaampien komponenttien tuottamista varten. Metallipuolijohdeliitosten analyysi tapahtuu energiavyömallin avulla.

Jäljelle jäävä osuus luvusta käsittelee  $\text{NH}_3$ -sarjalle tarpeellisen teorian, sekä sarjan tavoitteet. Keskeisessä roolissa on puolijohdepinnan passivointi, joka on GaSb:n reaktiivisuuden vuoksi erityisen haastava ongelma. Ongelman ehkäisemiseksi tutkitaan  $\text{NH}_3$ -plasman käyttöä, jonka tarkoitus on vähentää puolijohteen pinnan vapaita pintatiloja. Erilaisen  $\text{NH}_3$ -plasmaolosuhteiden vaikutusta verrataan PL-spektroskopiolla (engl. *Photoluminescence*), joka perustuu puolijohdeessa viritettyjen eksitonien radiatiivisen ja ei-radiatiiviseen rekombinaatioon.

### 2.1 Galliumantimonidin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet

Galliumantimonidi, eli GaSb, on III–V-tyyppin puolijohde, joka on ainutlaatuisilla ominaisuuksillaan herättänyt suurta mielenkiintoa puolijohdeteollisuudessa. Materiaalilla on suora energia-aukko, jonka suuruus on huonelämpötilassa noin 0.726 eV. Tästä syystä GaSb-pohjaisilla kolmi- ja neliosaisilla yhdisteillä voi kattaa laajan kaistan infrapuna alueen aallonpituuksista. Näiden yhdisteiden käyttäminen epitaksiaalisissa kerroksissa ja kvantti-kaivoissa optoelektronisten komponenttien yhteydessä on ollut merkittävän tutkimuksen kohteena ORC:n (engl. *Optoelectronics Research Center*) lisäksi [1, 2, 3] myös muualla kirjallisuudessa [4, 5].

Elektronisten komponenttien puolella GaSb on ollut suuren mielenkiinnon kohteena sen ylivoimaisen aukkoliikkuvuuden ( $850 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ja kohtalaisen elektroniliikkuvuuden ( $6000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) takia muihin III–IV-tyyppin puolijohdeisiin verrattuna. GaSb on tästä

syystä lupaava materiaali metallioksidi puolijohdetransistoreissa (MOSFET, engl. *Metal-oxide semiconductor field-effect transistor*), joissa se voi toimia n- tai p-kanavan materiaalina [6].

GaSb:n ominaisuuksiin kuuluu myös tyypillisesti pintatiloista johtuva Fermi-tason kiinnittyminen valenssivyön läheisyyteen metalli-GaSb-rajapinnoissa [7]. Tämä on hyvin suotava ominaisuus luodessa matalan vastuksen kontakteja p-seostettuun GaSb:iin, mutta samalla tekee kontaktien luomisesta n-seostettuun GaSb:iin hyvin hankalaa korkean Schottky-vallin takia. Metallipuolijohdekontaktien luominen ja analysointi on tälle työlle erityisen keskeinen aihe, ja niiden käsittelyyn perehdytään tarkemmin luvussa 2.2.

Monista GaSb:n positiivisista ominaisuuksista huolimatta materiaalin suorituskyky eri sovelluksissa on rajoittunut herkästi reagoivan pinnan ja epätäydellisten pintasidosten takia. Reagoidessa ilmakehän hapen kanssa GaSb:n pinnalle voi muodostua noin 100 nm paksu natiivioksidikerros, jonka koostumus on pääsääntöisesti  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - ja  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -yhdisteitä [8, 9]. Natiivioksidin läsnäolo huonontaa komponenttien ominaisuuksia, kuten kontaktin resistiivisyyttä. Tämän lisäksi pinnan epätäydellisesti muodostuneet sidokset toimivat alustoina ei-radiatiiviselle rekombinaatiolle.

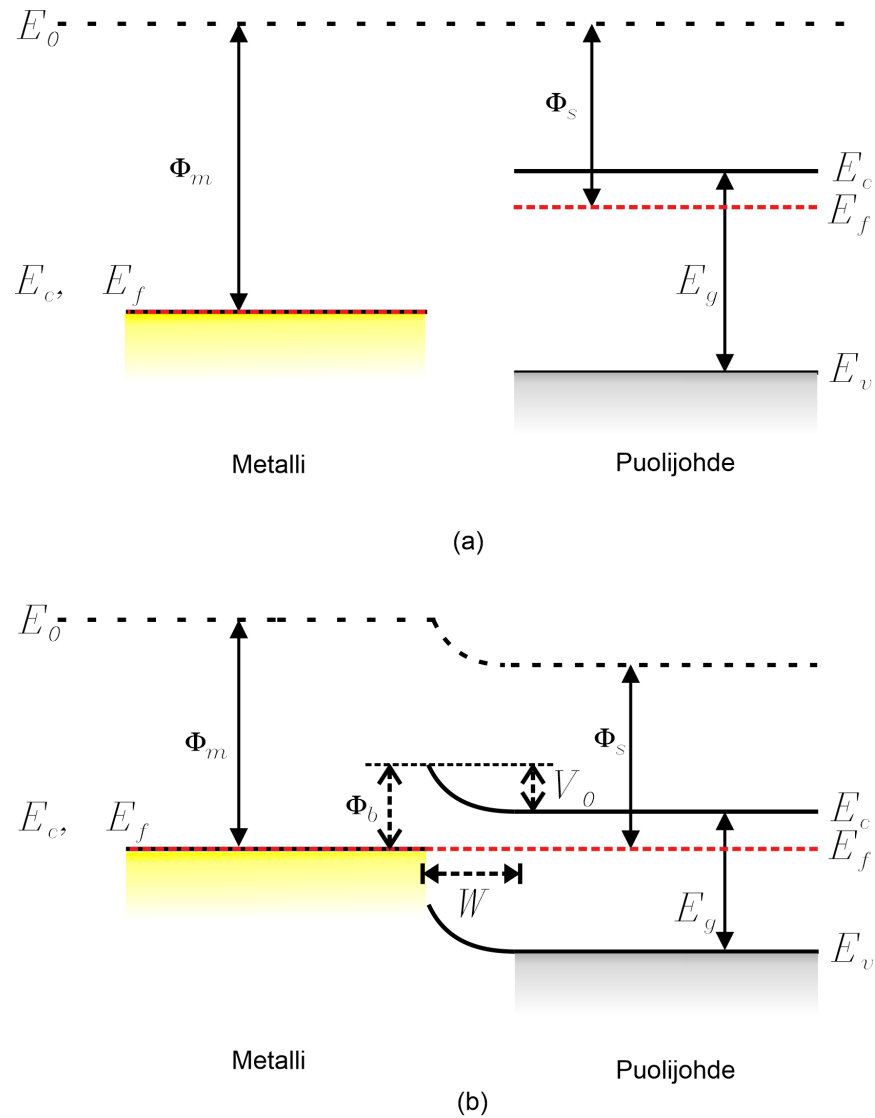
## 2.2 Metallin ja puolijohteen välinen liitos

Virran syöttäminen puolijohdekomponenttiin ei ole itsestään selvää, sillä riippuen metallipuolijohderajapinnan suunnittelusta, kontaktista voi muodostua tasasuuntaava Schottky-liitos tai ohmin lakia noudattava ohminen kontakti. Tässä luvussa tarkastellaan ensin liitoksen muodostumista ideaaleissa olosuhteissa, jonka jälkeen voidaan tarkastella epäideaalisuuksia ja niiden vaikutusta liitoksen muodostumisessa. Tarkastelu tullaan tekemään metallin ja n-seostetun puolijohteen välillä, koska elektronien käsitteleminen enemmistövarauksenkuljettajina on usein luontevampaa.

### 2.2.1 Ideaalin liitoksen muodostuminen

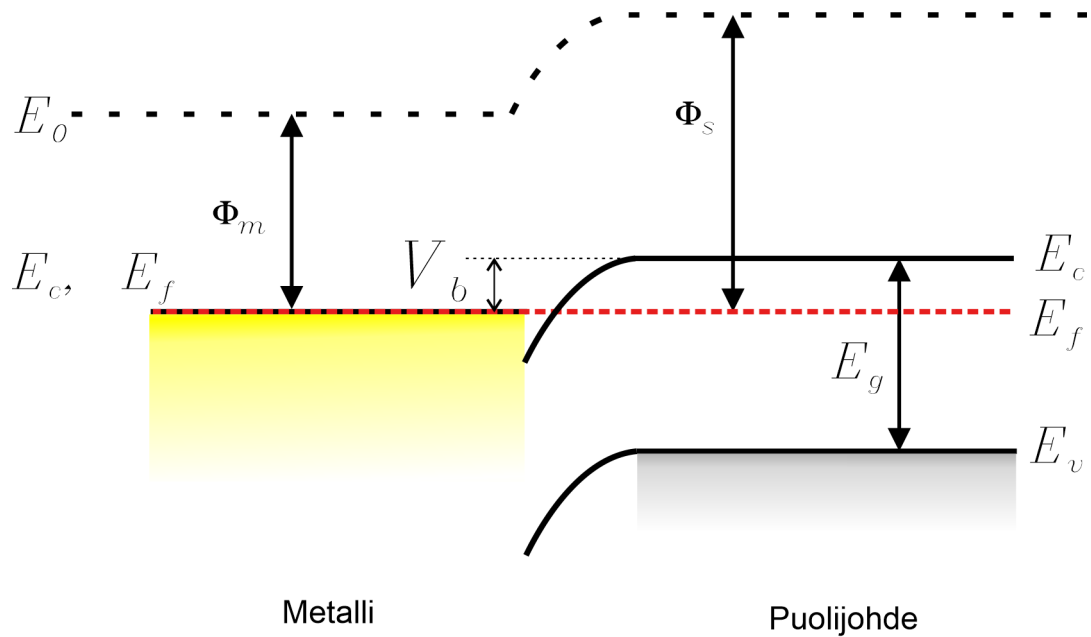
Metallipuolijohderajapintoja on hyödyllistä tarkastella materiaalien energiavöiden avulla. Kuvassa 2.1 a) on havainnollistettu metallin ja n-typin puolijohteen energiavöitä tapauksessa, jossa metallin työfunktion  $\Phi_m$  on suurempi, kuin puolijohteen työfunktio  $\Phi_s$ .

Fermi-taso asettuu lähemmäs johtavuusvyötä n-seostetussa puolijohteessa. Kun näiden materiaalien välille muodostuu liitos, elektronit siirtyvät puolijohteesta metalliin, kunnes uusi tasapainotila on saavutettu. Metallin ja puolijohteen valtavan elektronitiheyseron takia puolijohteen elektronit eivät siirry vain materiaalin pinnalta, vaan myös tietyn etäisyyden päästä puolijohteen sisältä. Tätä varauksenkuljettajista vapaata etäisyyttä kutsutaan tyhjennysalueeksi  $W$ . Siirtyneet elektronit jättävät seostettuun puolijohteeseen positiivisen nettovarauksen ja antavat metallille negatiivisen nettovarauksen, jolloin tyh-



**Kuva 2.1.** Havainnollistava kuva metallin ja n-seostetun puolijohteen energiavöistä a) ennen liitoksen muodostumista ja b) liitoksen muodostumisen jälkeen. Materiaalien työfunktioille pätee tilanteessa  $\Phi_m > \Phi_s$ .

jennysalueelle muodostuu sähkökenttä  $E_0$ . Vyömallissa voidaan tulkita kaareutuvan tämän sähkökentän alueella siten, että materiaalien Fermi-energiat  $E_f$  asettuvat samalle tasolle tasapainotilassa. Kuvassa 2.1 b) on esitetty malli liitoksen energiavyöstä. Väiden kaareutumisen seurauksena voidaan havaita Schottky-vallin  $\Phi_b$  ja kontaktipotentiaalin  $V_0$  muodostuminen rajapinnan alueella, jotka toimivat esteinä varauksenkuljettajien diffuusiolle rajapinnan yli. Tästä voidaan tunnistaa tasasuuntaavan komponentin piirteet. Myötäjännitteessä kontaktipotentiaali laskee, jolloin monet puolijohteen termisesti jännittyneet elektronit voivat yksisuuntaisesti ylittää kontaktipotentiaalista aiheutuvan esteen ja siirtyä metalliin. Estojännitteessä kontaktipotentiaali nousee, jolloin varauksenkuljettajat eivät voi ylittää energiavallia ja siirtyä puolijohdeesta metalliin. Kummassakaan tapauksessa varauksenkuljettajat eivät voi merkittävässä määrin siirtyä metallista puolijohdeeseen Schottky-vallin takia.



**Kuva 2.2.** Ideaali ohminen liitos metallin ja n-tyyppin puolijohteen välillä. Materiaalien työfunktioille pätee tässä tilanteessa  $\Phi_m < \Phi_s$ .

Metallin ja puolijohteen välille muodostuu siis tasasuuntaava Schottky-liitos jos  $\Phi_m > \Phi_s$ . Samanlaisen analyysin voi tehdä tilanteelle jossa  $\Phi_m < \Phi_s$ . Tällöin materiaalien liitoksessa elektronit siirtyvät metallista puolijohteeseen muodostaen vastaavasti sähkökentän. Tämä sähkökenttä osoittaa vastakkaiseen suuntaan Schottky-liitoksessa muodostuvaan sähkökenttään verrattuna. Liitoksen energiavyömallissa vyöt kaareutuvat myös tästä syystä vastakkaiseen suuntaan kuvan 2.2 esittämällä tavalla. Lopputuloksena on liitos, joka mahdollistaa varauksenkuljettajien liikkumisen molempiin suuntiin pienellä jännitteellä  $V_b$ . Toisin sanoen liitos käyttäytyy kuten vastus, ja toimii ohmisena kontaktina.

On hyvä tiedostaa vielä, että samanlaisen analyysin olisi voinut tehdä p-seostetulle puolijohdelle. Tässä tilanteessa materiaalin Fermi-taso asettuisi lähemmäs valenssivyötä, ja analyysin lopputulos olisi käytännössä päinvastainen n-tyyppiin verrattuna. Työfunktioiden suuruudesta riippuen päätelmät olisivat seuraavat:

$$\Phi_m < \Phi_s \rightarrow \text{Schottky-liitos}$$

$$\Phi_m > \Phi_s \rightarrow \text{Ohminen liitos}$$

Edelläkäyty analyysi perustuu valitettavasti epärealistisiin oletuksiin, ja todellisuudessa liitoksen muodostumiseen liittyy monia epäideaalisuuksista johtuvia ongelmia, jotka rajoittavat puolijohdekomponenttien toimintaa. Seuraavassa luvussa tutustutaan näihin ongelmiin ja niiden ratkaisuihin.

## 2.2.2 Pintatilat ja Fermi-tason kiinnitys

Luvun 2.2.1 käsittely ei ota huomioon materiaalien pinnasta johtuvia epäideaalisuuksia. Pinta itsessään voidaan nähdä defektinä, sillä materiaalin pinta on se alue, jossa kiteen jaksollisesti toistuva rakenne päättyy. Tämä on erityisen merkittävä ilmiö puolijohteen tapauksessa, koska materiaalin pinnalle muodostuu pintatiloja epätäydellisten kovalenttisten sidosten takia. Suurin osa näistä pintatiloista sijaitsee yleensä johtavuus- ja valenssi-vöiden välisellä alueella, joka on puolijohteen tapauksessa normaalisti vapaa energiatiiloista. Ideaalitapauksessa oletettiin myös, että muodostunut rajapinta materiaalien välillä on terävä. Todellisuudessa rajapinnalle jää aina jokin määrä epäpuhtauksia, oksideita ja muita kiderakenteen defektejä, jotka lisäävät pintatilojen määrää.

Pintatilojen määrä aivan puolijohteen pinnassa on tyypillisesti niin suuri, että Fermi-tason korkeus määräytyy vain pintatilojen perusteella. Aivan materiaalin pinnalla puolijohteen seostuksella ei siis ole juuri merkitystä ja seostus alkaa vaikuttamaan Fermi-tason korkeuteen vasta kun siirrytään pinnasta puolijohdekiteen sisälle. Tätä ilmiötä kutsutaan Fermi-tason kiinnittymiseksi, ja tämän vuoksi metalli-puolijohdeliitoksen tyyppiä ei voi luokitella materiaalien työfunktioiden  $\Phi_m$  ja  $\Phi_s$  perusteella, niin kuin luvun 2.2.1 perusteella odotaisi.

Metalli-puolijohderajapintojen kohdalla energiavyöt taipuvat puolijohteen rajapinnan kiinnitetyn Fermi-tason mukaan. Suurimmassa osassa puolijohdemateriaaleja valtaosa puolijohteen pintatiloista asettuu energia-aukon puolivälin alapuolelle, jolloin myös Fermi-taso pinnan läheisyydessä kiinnittyy tähän kohtaan. Luvun 2.2.1 perusteella tällaisellä rajapinnalla havaitaan n-seostuksen tapauksessa Schottky-vallin  $\Phi_b$  ja kontaktipotentiaalilin  $V_0$  muodostuminen, koska materiaalien liitoskohdassa indusoitunut varaus Fermi-tasojen tasapainotukseen tapahtuu vähemmistövarauksen kuljettajien avulla (ts.  $\Phi_m < \Phi_s$  n-tyypille). Suurin osa metalli-puolijohdeliitoksista käyttäytyy siis tasasuuntaavasti ilman lisäsuunnittelua. Yhtenä erikoisena poikkeuksena on n-seostettu InAs, jossa Fermi-taso kiinnittyy rajapinnalla johtavuusvyön yläpuolelle [10]. Tämä vastaa käytännössä luvussa 2.2.1 kuvailtua ideaalista ohmista kontaktia. Ohminen kontakti muodostuu siis käytännössä minkä tahansa metallin kanssa n-seostetun InAs:n tapauksessa.

GaSb-pinnan Fermi-tason uskotaan kiinnittyvän hyvin lähelle valenssi-vyötä, jonka takia ohmisten kontaktien muodostaminen n-seostettuun GaSb:iin on poikkeuksellisen haastavaa suuren Schottky-vallin muodostumisen takia. Toisaalta samoilla perusteilla valenssi-vyön läheisyyteen asettuva Fermi-taso ennustaa p-seostetulle GaSb:lle käytännössä ideaalista ohmista kontaktia minkä tahansa metallin kanssa. [11, 12]

### 2.2.3 Ohmisen kontaktin muodostuminen ja kontaktiresistanssi

Luvussa 2.2.2 opittiin, että Schottky-valli muodostuu suurimpaan osaan metalli-puolijohdeliitoksista puolijohdepinnan Fermi-tason kiinnittymisen takia. Tässä luvussa tutustutaan tapoihin, joilla liitoksesta voi muodostaa ohmisen jopa Schottky-vallin läsnä ollessa. Tarkastelussa tullaan keskittymään pääsääntöisesti metalli-GaSb-liitoksiin niiden keskeisen roolin takia tämän työn kannalta, mutta samat periaatteet tulevat pätemään myös muille metalli-puolijohdeliitoksille.

Kuten luvun 2.2.2 loppupuolella todettiin, Fermi-tason kiinnittyminen GaSb:n valenssivyölle tekee ohmisen kontaktin muodostumisesta suhteellisen triviaalia p-seostuksen tapauksessa. Haasteeksi jää ohminen kontakti n-seostuksen tapauksessa, jolloin Schottky-valli ja kontaktipotentiali estää enemmistövarauksenkuljettajien siirtymisen materiaalien välillä. Varauksenkuljettajilla on kaksi tapaa liikkua näiden esteiden yli: Terminen emissio ja kenttäemissio (tunnelointi). Terminen emissio tarkoittaa sitä osaa varauksenkuljettajista, jotka pystyvät liikkumaan esteen ylitse riittävän termisen energian avulla. Näiden varauksenkuljettajien osuus on verrannollinen Boltzmannin tekijään

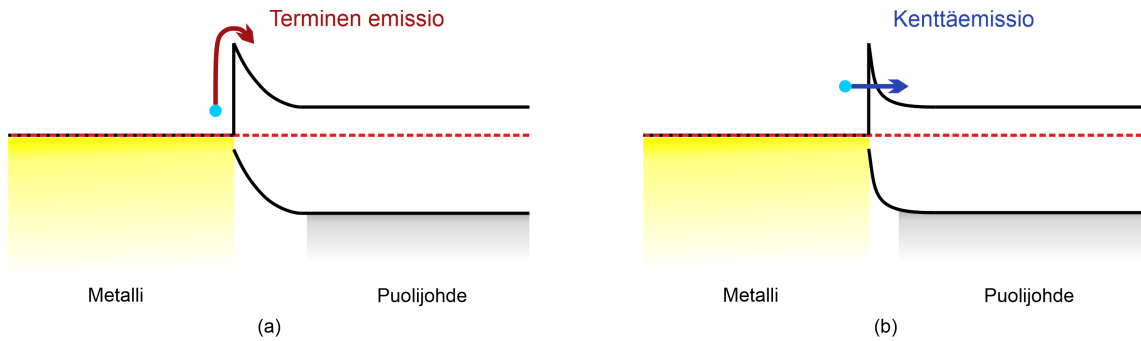
$$\exp(-\Phi_b/kT), \quad (2.1)$$

missä  $\Phi_b$  on Schottky-vallin korkeus,  $k$  on Boltzmannin vakio ja  $T$  on lämpötila kelveissä. Schottky-vallin korkeus  $\Phi_b$  suurimmalle osalle metalleista on luokkaa 0.7–0.9eV n-tyypin materiaalille [13]. Vertaamalla tätä huoneen lämmön ( $T=20^\circ\text{C}$ ) termiseen energiaan  $kT \approx 0.025\text{eV}$ , yhtälöstä 2.1 voidaan tunnistaa, että vain pieni osa varauksenkuljettajista omaa riittävän termisen energian esteiden ylittämiseen. Tästä huolimatta terminen emissio on kevyesti seostetuissa puolijohdeissa merkittävin mekanismi virran kulkemiselle [14].

Kenttäemissiolla viitataan siihen virtaan, joka syntyy elektronien kvanttimekaanisesta tunneloitumisesta Schottky-vallin lävitse. Tunneloitumisen todennäköisyys riippuu voimakkaasti Schottky-vallin leveydestä, ja Schottky-vallin leveys puolestaan riippuu voimakkaasti puolijohdemateriaalin seostuksesta. Ohmisen kontaktin muodostaminen tapahtuu siis yleisesti kolmella eri tavalla:

1. Potentiaaliestettä ei muodostu ollenkaan, kuten p-GaSb:n ja n-InAs:n tapauksissa. Metallipuolijohdeliitos käyttäytyy siis luonnostaan ohmisesti.
2. Metallipuolijohdeliitos suunnitellaan siten, että muodostuva Schottky-valli jää matalaksi. Varauksenkuljettajat voivat ylittää matalan esteen helposti termisen energian avulla.
3. Metallipuolijohdeliitos suunnitellaan siten, että muodostuva Schottky-valli on hyvin kapea. Tällöin varauksenkuljettajat voivat tunneloitua esteen lävitse.





**Kuva 2.3.** Erilaisten  $n$ -seostusten vaikutus liitoksen energiavyöhön. Kuvassa a) on matalasti seostettu puolijohde, jolloin terminen emissio toimii merkittävimpanä tapana varauksenkuljettajien liikkeelle. Kuvassa b) on korkeasti seostettu puolijohde, jolloin muodostunut Schottky-valli on tarpeeksi ohut merkittävän tunneloitumisvirran syntymistä varten.

Schottky-vallin madaltaminen ja ohentaminen ovat siis päämekanismit ohmisten kontaktien luomiseen metallin ja puolijohteen välillä. Esteen madaltaminen on  $n$ -GaSb:n tapauksessa haastavaa, sillä Schottky-vallin korkeus metalli-puolijohdeliitoksessa määräytyy käytännössä ainoastaan puolijohteen seostuksen ja Fermi-tason kiinnittymisen perusteella [15]. Toisin sanoen metallien valinta ei tule vaikuttamaan esteen korkeuteen merkittävästi. Schottky-vallin alentamiseen on esitetty kehittyneempiä ratkaisuja [16], mutta tässä työssä ohmisen kontaktin muodostamiseksi tullaan soveltamaan korkeasti seostettua  $n$ -GaSb:ia.

Korkeasti seostettu  $n$ -GaSb ohentaa muodostuneen Schottky-vallin leveyttä kohotetun varauksenkuljettajatiheyden takia kuvan 2.3 mukaisesti ja mahdollistaa merkittävän tunneloitumisvirran materiaalien rajapinnalla. Työssä käytettävät seostukset  $n$ -GaSb:ille ovat luokkaa  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Näillä seostustasoilla on saavutettu hyviä ohmisiä kontakteja ORC:n lisäksi myös muualla kirjallisuudessa [17, 18]. Ideaalisti kontaktin resistanssiin vaikuttaisi vain tunneloitumisvirran suuruus, mutta todellisuudessa pinnan defektit, epäpuhtaudet ja natiivioksidikerros nostavat resistanssin arvoa. Näiden haittavaikutusten takia kontaktiresistanssilla  $R_C$  kuvataan koko liitoksen ja sen lähialueen resistanssia komponenttitasolla. Vaikean toistettavuuden vuoksi kontaktiresistanssille on haastavaa ennustaa tarkkaa arvoa suunnitteluvaiheessa, ja se jää tästä syystä yleensä mitattavaksi suureeksi. Koska kontaktiresistanssi riippuu tyypillisen vastuksen tavoin pinta-alasta, on usein käytännöllisempää puhua kontaktin resistiivisyydestä  $\rho_c$ .

$\rho_c$  on tämän työn kannalta merkittävin suure koko osiossa, sillä sen avulla voidaan kvantitatiivisesti verrata erilaisten GaSb-pintakäsittelyjen vaikutusta keskenään johdannossa esitetyn suunnitelman mukaisesti. Kontaktin resistiivisyyden määrittämistä tullaan käsittelemään luvussa 2.3.

## 2.2.4 Ohmisten kontaktien metallurgia

Tässä luvussa esitetään kontakteissa käytettävät metallit ja niiden valitsemisen perustelut. Luvussa 2.2.2 todettiin, että ohmisen kontaktin muodostuminen p-GaSb:iin onnistuu käytännössä minkä tahansa metallin kanssa rajapinnan Fermi-tason kiinnittymisen takia. Metallien valinnassa keskitytään tästä syystä hyvään adheesioon, puolijohteen ja metallin välisen seostumisen minimoimiseen, sekä johtavuuteen. Taulukossa 2.1 on esitetty melko yleisesti käytetty Ti/Pt/Au-kontakti. Titaani on valittu puolijohteen pintaan hyvän adheesio- n takia. Tämän lisäksi titaani toimii platinan kanssa diffuusioesteenä kullon ja GaSb:n välillä. Kullon keskeisimpänä ominaisuutena on hyvä johtavuus. Teoriassa pelkkä kulta toimii p-kontaktin muodostamisessa, mutta prosessikohtaisista syistä p-kontaktit joutuvat käymään läpi n-kontaktien vaatiman lämpökäsittelyn. Kullon ja GaSb:n välinen diffuusio on voimakasta korotetuissa lämpötiloissa, ja riittävän pitkä terminen rasitus tuhoaa kontaktin [12].

Metalli	Paksuus (nm)	Metalli	Paksuus (nm)
Ti	50	Ni	10
Pt	50	Au	5
Au	100	Ge	17
		Au	100

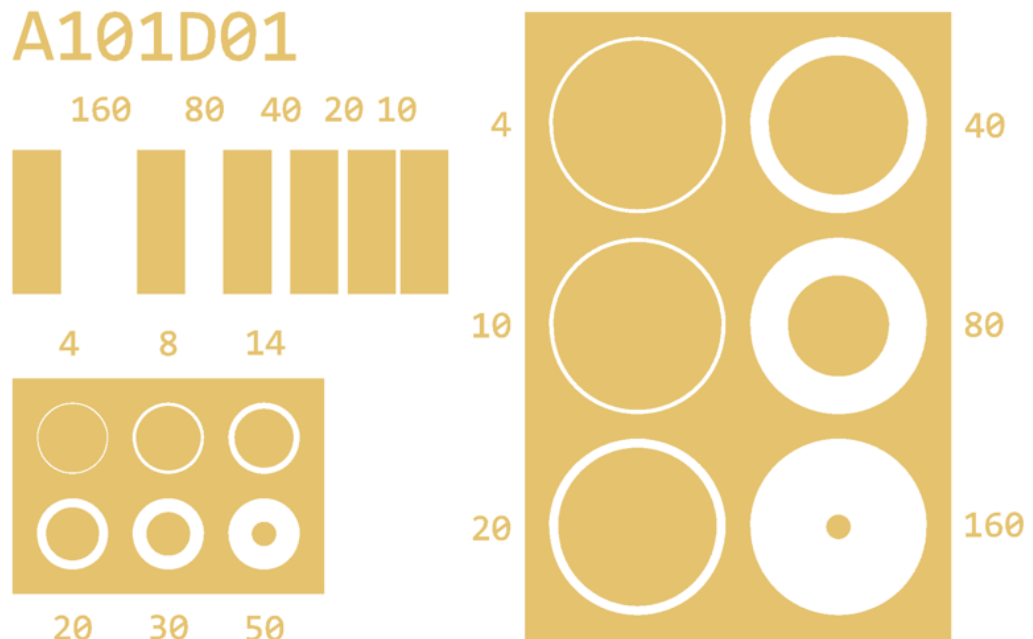
**Taulukko 2.1.** Valitut metallit p-kontakteja varten, höyrystysjärjestyksessä esitettyinä.

**Taulukko 2.2.** Valitut metallit n-kontakteja varten, höyrystysjärjestyksessä esitettyinä.

Taulukossa 2.2 on esitetty valinnat kontaktimetalleille n-GaSb:iin. Valinnat perustuvat osittain historiallisiin syihin, sillä ensimmäisiin n-GaSb-kontakteihin sovellettiin samoja Ni/Ge/Au-pohjaisia kontaktimetalleja kuin n-GaAs:sa [19, 20]. Historiallisten syiden lisäksi metallisarjalla on kontaktin muodostumiselle keskeisiä ominaisuuksia [17]:

1. Rajapinnan Ni reagoi matalassa 100 °C lämpötilassa, jolloin se voi läpäistä GaSb-pinnan natiivioksidin ja helpottaa germaniumin seostumista puolijohdeeseen. Ni omaa myös hyvän adheesio- n.
2. Ge seostuu puolijohdekiteeseen lämpökäsittelyn aikana ja lisää n-tyyppistä seostusta kontaktin alueella. Korkeampi n-seostus mahdollistaa voimakkaamman varauksenkuljettajien tunnelloitumisen rajapinnan alueella.
3. Ge ja ohuempi Au-kerros seostuu keskenään, muodostaen yhdisteen, joka helpottaa kiinteän faasin reaktioita seostetun kontaktin ja puolijohteen alueella.
4. Päällimmäinen Au-kerros toimii alustana antureille kontaktiresistanssin mittauksen yhteydessä. Au soveltuu tähän sen hyvän johtavuuden takia.

Kontaktit n-GaSb:iin vaativat optimoidun lämpökäsittelyn toimintaa varten. Liian vähäinen



**Kuva 2.4.** Havainnollistava kuva työssä käytettävästä fotolitografiamaskista, jolla kontaktikuvio siirretään puolijohteen pinnalle. Maskissa esiintyy TLM-mittauksiin sovellettavat suorakulmaiset kuviot, sekä CTLM-mittauksien ympyrägeometriat.

seostaminen huonontaa n-kontaktien johtavuutta, mutta liian voimakas seostus tuhoaa kontaktin. Lämpökäsittelyä ja sen parametrejä tarkastellaan myöhemmin luvussa 3.2.5.

### 2.3 Kontaktiresistanssin mittaaminen

Luvussa 2.2 käsiteltiin ohmisen kontaktin muodostumisen teoriaa, ja kuinka sen tarkoitus on tuottaa lineaarinen riippuvuus puolijohteeseen syötetyn virran ja jännitteen välille. Mahdollisimman matala resistanssi ohmississa kontakteissa on suotavaa parempia komponentteja varten. Liian suuret häviöt rajapinnalla voivat aiheuttaa merkittävän määrän lämpöä ja estää komponentin toiminnan kokonaan. Tässä luvussa tutustutaan kontaktin resistiivisyyden  $\rho_c$  mittaamiseen.

Työssä keskitytään tasomaisiin komponentteihin, joissa virta kulkee ohuella alueella lähellä puolijohteen pintaa. Kontaktiresistanssia näissä tapauksissa on tyypillistä mitata joko TLM-menetelmällä (engl. *Transmission Length Method*) tai tästä parannetulla CTLM-menetelmällä (engl. *Circular Transmission Length Method*). Näihin mittauksiin sovellettavat kuviot on esitetty kuvassa 2.4, joka on havainnollistava piirros työssä käytettävästä fotolitografiamaskista. Molemmat menetelmät perustuvat kontaktien eri mittaisiin välimatkoihin, joiden avulla poistetaan kokonaisresistanssin etäisyydestä riippuva osa.

Historiallisesti TLM on laajasti sovellettu tekniikka kontaktiresistanssin mittaamiseen [21, 22]. Menetelmän huono puoli on se, että kuvan 2.4 mukainen TLM-kuvio vaatii vertailu-

kelpoista toimintaa varten eristävän etsausvaiheen. Vaiheen päämäärä on rajoittaa virran kulku suorakulmaisten levyjen välille, jotta virta ei voi kulkea sivusuunnassa. Harjanteiden etsaus on suhteellisen monimutkainen ja työläs vaihe. Tämän lisäksi TLM-menetelmässä oletetaan, että puolijohteen johtavuus kontaktin alla on yhtä suuri kuin paljaan puolijohteen metallien välissä. Tämä on kohtuullinen oletus kontakteissa, joissa ei ole tapahtunut metallin ja puolijohteen välistä seostusta. Työn n-kontakteille tämä ei kuitenkaan päde, sillä lämpökäsittelyn aikana metalli seostuu puolijohteeseen. Metallikontaktiin saattaa lisäksi lämpökäsittelyn aikana muodostua satunnaisia huippuja (engl. *spiking*), jotka edelleen huonontavat oletusta uniformisti johtavasta alueesta kontaktin alla. Vaihtoehtoisten menetelmien käyttäminen on näiden syiden takia perusteltua. Reeves esitti ympyrämäisten geometrioiden soveltamisen kontaktiresistanssin mittaamiseen, jossa sähkövirtaa ei tarvitse erikseen eristää etsausvaiheella, eikä vaadi oletusta johtavuudesta kontaktin alla [23]. Ympyrämäisten geometrioiden soveltaminen kontaktiresistanssin mittaamiseen on ollut laajassa käytössä niiden yksinkertaisuuden ja tarkkuuden takia [24, 25, 26].

Tässä työssä sovelletaan kuvan 2.4 ympyrägeometrioita, jotka ovat mukailtu Marlowin ja Dasin suunnittelemissa ympyräsarjoista [27]. Määritellään seuraavaksi puuttuvat kontaktiresistanssin mittauksille keskeiset suureet.

Tarkastellaan suorakulmaista materiaalipalaa, jonka resistanssi  $R_s$  voidaan lausua materiaalin resistiivisyyden  $\rho_s$  ja materiaalin poikkipinta-alan  $A_s$  avulla:

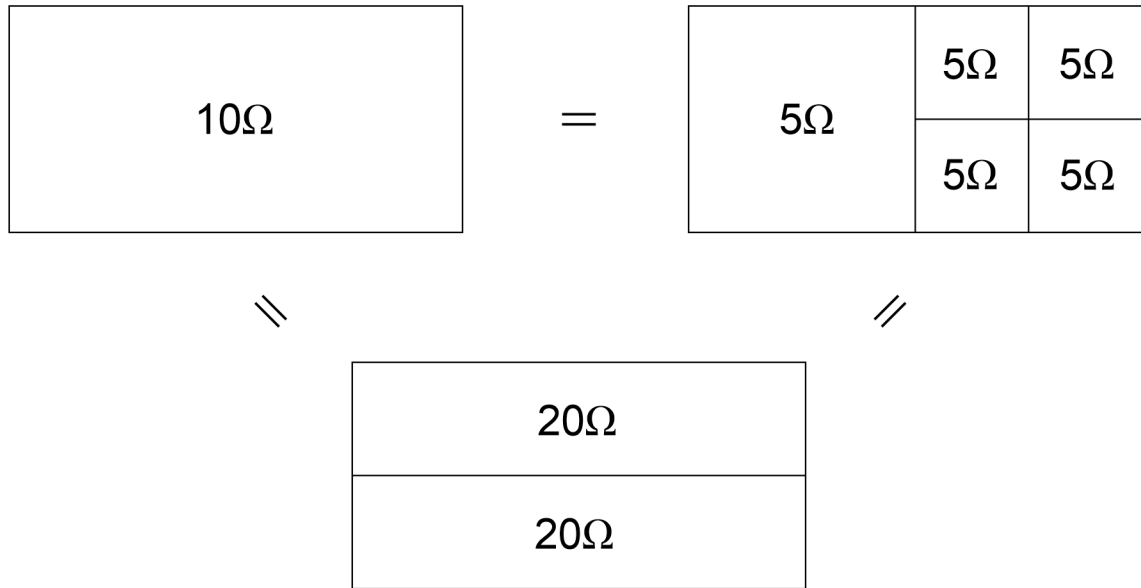
$$R_s = \rho_s \frac{L_s}{A_s} = \frac{\rho_s}{t} \frac{L_s}{W_s}, \quad (2.2)$$

missä  $t$ ,  $L_s$  ja  $W_s$  ovat palan paksuus, pituus ja leveys, vastaavasti. Tasomaisessa komponentissa, jossa virta kulkee lähellä pintaa, on tapana määritellä ns. levyresistanssi  $R_{sh} = \rho_s/t$  (engl. *Sheet resistance*), jolloin palan resistanssi voidaan kirjoittaa muodossa

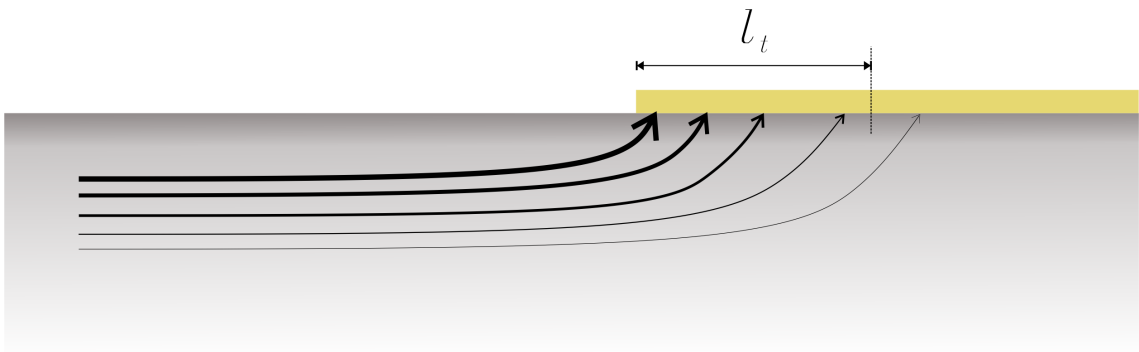
$$R_s = R_{sh} \frac{L_s}{W_s}. \quad (2.3)$$

Levyresistanssin yksikkö SI-järjestelmässä on ohmi ( $\Omega$ ), mutta se tulkitaan yleensä muodossa  $\Omega/\text{neliö}$ , jotta sitä ei sekoiteta perinteisen resistanssin kanssa. Levyresistanssin erikoinen määritelmä pohjautuu sen erityiseen ominaisuuteen neliömäisen kappaleen tilanteessa ( $L_s = W_s$ ), jolloin yhtälön 2.3 perusteella  $R_s = R_{sh}$ . Toisin sanoen neliömäisen kappaleen resistanssi on riippumaton neliön pinta-alasta. Ei-neliömäisen kappaleen voi jakaa mielivaltaisesti osiin kuvan 2.5 mukaisesti, jolloin eri osat voidaan katsoa olevan sarjaan- tai rinnankytkettyjä. Kuvattu määritelmä pätee myös seostetun puolijohdemateriaalin tapauksessa, mutta yhtälön 2.3 mukaisen suljetun muodon määrittäminen on monimutkaisempaa. Levyresistanssi on mittauksissa hyvin käytännöllinen, sillä sen riippumattomuus pinta-alasta mahdollistaa eri kokoisten kontaktien mittaamisen.

Tarkastellaan seuraavaksi kuvan 2.4 mukaista ympyrägeometriaa äärettömän pitkällä kon-



**Kuva 2.5.** Ei-neliömäisen kappaleen mielivaltainen jako osiin, joiden resistanssin voi määrittää levyresistanssin  $R_{sh}$  avulla.



**Kuva 2.6.** Havainnollistava kuva virran epätasaisesta jakautumisesta metallikontaktin alla, sekä siirtoetäisyyden määritelmästä.

taktilla. Valtaosa puolijohteesta kontaktiin virtaavasta sähkövirrasta rajoittuu äärelliselle matkalle kontaktin reunasta. Ilmiötä on havainnollistettu kuvassa 2.6. Työssä käytettävät kontaktit voidaan tällä kuvauksella approksimoida äärettömän pituisiksi ja siirtoetäisyydellä  $l_t$  kuvataan sitä aluetta kontaktin reunasta, jossa suurin osa virran liikkeestä tapahtuu. Tarkemmin määriteltynä siirtoetäisyys  $l_t$  TLM- ja CTLM-malleissa on se etäisyys kontaktin reunasta, jossa jännite putoaa  $1/e$ :hen sen alkuperäisestä arvosta [28]. Siirtoetäisyyden voidaan siis katsoa määräävän efektiivisen pinta-alan kontaktille.

CTLM-kuvioissa kokonaisresistanssi  $R_{tot}$  sisemmän ja ulomman metallialueen välillä määrittyy seuraavan lausekkeen mukaan [27]:

$$R_{tot} = \frac{U}{I} = \frac{R_{sh}}{2\pi} \left[ \ln \left( \frac{R_i}{r} \right) + \frac{l_t}{r} \frac{B_0(r/l_t)}{B_1(r/l_t)} + \frac{l_t}{R_i} \frac{K_0(R_i/l_t)}{K_1(R_i/l_t)} \right], \quad (2.4)$$

missä  $R_i$  on ulkoisen ympyrän säde ja  $r$  on sisemmän ympyrän säde,  $U$  ja  $I$  ovat jännite

ja virta.  $B_0$  ( $B_1$ ),  $K_0$  ( $K_1$ ) ovat nollannen (ensimmäisen) asteen muunneltuja Besselin funktioita.  $R_{sh}$  ja  $l_t$  ovat aikaisemmin luvussa määritellyt levyresistanssi ja siirtoetäisyys. Näiden arvojen perusteella kontaktin resistiivisyys  $\rho_c$  voidaan CTLM- kontekstissa lausua muodossa

$$\rho_c = R_{sh} l_t^2. \quad (2.5)$$

Tuntemattomat arvot  $R_{sh}$  ja  $l_t$  voidaan selvittää mittaamalla kokonaisresistanssin  $R_{tot}$  arvon useammasta kuvan 2.4 mukaisesta ympyrästä ja soveltamalla yhtälöä 2.4. Arvojen  $R_{sh}$  ja  $l_t$  selvittäminen yhtälöstä 2.4 on kuitenkin haastavaa Besselin funktioiden tuoman monimutkaisuuden takia. Tietokoneohjelmistot kuten Matlab mahdollistavat epälineaaristen mallien sovittamisen numeerisia ratkaisuja varten. Tässä työssä sovellettu Matlab-koodi arvojen  $R_{sh}$  ja  $l_t$  ratkaisemiseen on esitetty liitteessä A.

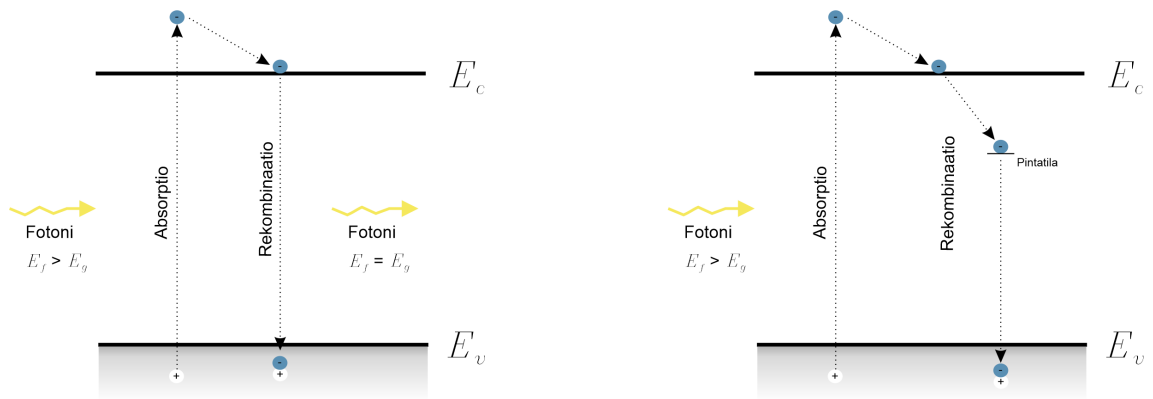
On hyvä tiedostaa menetelmän tunnetut sudenkuopat. Ympyrämäisten geometrioiden soveltaminen vaati merkittävästi suuremman määrän tilaa klassisempiin TLM-kuvioihin verrattuna. Tästä syystä CTLM-kuviot eivät yleensä sovi hyvin komponenttien prosessointiin, jotka saattavat vaatia prosessinaikaista diagnostiikkaa kontaktien resistiivisyydestä. Yksinkertaisuutensa vuoksi CTLM kuitenkin sopii tämän työn kaltaisiin testiprosesseihin, joissa on tarkoitus iteratiivisesti optimoida kontaktien ominaisuuksia. Menetelmän rajoitteita tarkastellessa on huomioitava, että tilanteissa, joissa  $\rho_c$  on alle  $10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$  luokkaa menetelmä saattaa antaa epäluotettavaa tietoa, tai olla kokonaan ilman ratkaisua [29]. Kirjallisuudessa CTLM-kuvioista on kuitenkin mitattu kontaktin resistiivisyyksiä luokassa  $1 \cdot 10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$  ja  $1 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$  [30, 31]. Ultramatalien kontaktien resistiivisyyksien (luokkaa  $10^{-8} \Omega \text{ cm}^2$ ) selvittämiseen on esitetty sovellettuja versioita CTLM-menetelmästä [24].

## 2.4 Tyypipassivointi ja fotoluminesenssi

Luvussa 2.2.2 käsiteltiin puolijohdepinnan epäideaalisuuksia, ja niistä syntyviä pintatiloja. Puolijohteen energia-aukolle asettuneet pintatilat toimivat polkuina ei-radiatiiviselle rekombinaatiolle, jolloin relaxoitumisen aikana emittoituneet fononit leviävät lämpönä puolijohderakenteeseen. GaSb:n tilanteessa pintatilojen todettiin rajoittavan materiaalin soveltuvuutta eri komponenteissa. Erilaisia passivointikäsitteilyjä pintatilojen vähentämiseksi on tutkittu laajasti GaSb:n ja yleisesti III–V-tyypin puolijohdeiden kontekstissa [32, 33].

Fang et al. [34] esittivät tuloksia  $\text{NH}_3$ -plasman soveltamisesta GaSb-pinnan passivointiin. Tämän työn  $\text{NH}_3$ -näytesarjalla pyritään toistamaan esitetyt tulokset. Tässä työssä mitattujen tulosten perusteella tehdään jatkosuunnitelmia perusteellisempia passivointitestejä varten.

Typpi (N) omaa korkean elektronegatiivisuuden ja on tästä syystä hyvä kandidaatti täyttämään GaSb-pinnan epätäydellisiä sidoksia. Noin 100 W tyypiplasman odotetaan myös eliminoivan pinnan natiivioksidin rikkomalla erilaiset GaO-sidokset ja korvaamalla ne GaN-



**Kuva 2.7.** Havainnollistava kuva korkeaenergisestä fotonin ( $E_f > E_g$ ) absorboitumisesta ja elektroni-aukko -parin muodostumisesta. Vasen puoli kuvaa radiatiivista rekombinaatiota, ja oikea puoli ei-radiatiivista rekombinaatiota pintatilan kautta.

sidoksilla. Täytetyt pintasidokset vähentävät pinnan reaktiivisuutta sekä haitallisten energia-aukolla asetettujen pintatilojen määrää. Pintatilojen vähentynyttä määrää pyritään kvantifioimaan vertailemalla eri pintojen emittoivaa fotoluminesenssia.

Fotoluminesenssi (engl. *Photoluminescence*, PL lyhennettynä) on ilmiö, jota voidaan soveltaa erilaisten passivoitien vaikutusten vertailuun puolijohdeiden pinnoissa. Menetelmä perustuu elektronien virittämiseen ja sitä seuraavaan radiatiiviseen tai ei-radiatiiviseen rekombinaatioon. Tarkastellaan puolijohdemateriaalia, jolla on suora energia-aukko, jonka suuruus on  $E_g$ . Puolijohdeeseen kohdistettu foton, jonka energia  $E_f$  on suurempi kuin  $E_g$  absorboituu puolijohdeeseen, muodostaen elektroni-aukko -parin. Muodostuneet eksitonit alkavat seuraavaksi relaxoitumaan kohti energia-aukon minimiä, josta ne lopulta rekombinoituvat ja emittoivat energia-aukon leveyttä  $E_g$  vastaavan fotonin. Absorboitumista ja emissiota on havainnollistettu kuvassa 2.7. Rekombinaatio voi myös tapahtua ei-radiatiivisesti energia-aukolla asettuneen pintatilan kautta. Pinnan passivointi vähentää ei-radiatiivisten rekombinaatioiden määrää, jolloin passivoitujen pintojen odotetaan emittoivan voimakkaampaa fotoluminesenssia. Emittoitunut fotoluminesenssispektri voidaan mitata detektorin avulla. PL-mittalaitteistoon tutustutaan tarkemmin luvussa 3.4.

### 3. NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Tässä luvussa tarkastellaan yksityiskohtaisemmin mitattavien näytteiden prosessointia. Luku jakautuu kahteen osaan, joista ensimmäisessä tarkastellaan käytettyjä epitaksiaalisesti kasvatettuja rakenteita ja niiden kasvatusta MBE-tekniikalla (engl. *Molecular beam epitaxy*). Tämän jälkeen keskitytään pääsääntöisesti näytteiden pintojen käsittelyyn, johon on päällimmäisenä kasvatettu kontaktikerros. Kontaktiresistanssinäytteiden kohdalla kontaktikerros on seostettua GaSb:ia, jonka päälle luodaan metallikontaktit. PL-näytteiden kontaktikerros on seostamatonta GaSb:ia. Näytteiden kasvatusta ja prosessointia on molemmat tehty Tampereen yliopiston tiloissa.

#### 3.1 Epitaksiaalinen kasvatus

Mittauksissa käytetyt puolijohderakenteet kasvatettiin MBE-tekniikalla. MBE mahdollistaa ohutkalvojen kasvattamisen sopivan substraatin päälle lukuisista materiaaleista erittäin korkealla tarkkuudella ja kontrollilla. Tämä toteutetaan ohjaamalla säde yksittäisiä atomeja tai molekyyliä kohti sopivaa substraattia, jossa ne kondensoituvat muodostamaan ohutkalvon.

Yksinkertaistettuna MBE-systeemi sisältää ultrakorkean tyhjiön, substraatin pidikkeen sekä yhden tai useamman lähteen atomeille tai molekyylielle. Tämän lisäksi operaation aikana kasvatettujen kerroksien paksuutta seurataan usein RHEED-systeemillä (engl. *Reflection high-energy electron diffraction*).

Prosessi aloitetaan luomalla ultrakorkea tyhjiö, jotta kaikki ylimääräiset kaasut ja epäpuhtaudet, jotka voisivat vaikuttaa kasvatukseen, saadaan poistettua. Tämän jälkeen sulatusastioissa oleva materiaali kuumennetaan, jolloin se sublimoituu kaasuksi ja muodostaa molekyyli- tai atomivuon. Vuo ohjataan kohti substraattia, joka on tämän työn tapauksessa n-seostettua GaSb:ia. Vuo adsorboituu substraatin pinnalle muodostaen ohuen kalvon. Kalvoja voi kasvattaa myös toistensa päälle, joka mahdollistaa monimutkaisten rakenteiden valmistamisen.

Materiaalia tarvittiin kolmeen eri tapaukseen: n-kontaktien mittaamiseen, p-kontaktien mittaamiseen, sekä pinnan PL-mittaukseen. Nämä mittaukset eivät vaadi materiaaliilta monimutkaista rakennetta toiminnallisuuden kannalta, mutta p-kontaktien mittaamisessa



Seostamaton GaSb	1000nm	n-GaSb	1000nm
AlAsSb-diffuusioeste	250nm	AlAsSb-diffuusioeste	250nm
GaSb-puskuri	100nm	GaSb-puskuri	100nm
n-GaSb-substraatti	500um	n-GaSb-substraatti	500um

p-GaSb	200nm
Laserrakenne	4400nm
GaSb-puskuri	200nm
n-GaSb-substraatti	500um

**Kuva 3.1.** Työssä käytettävät epitaksiaaliset rakenteet PL-mittauksia (ylävasen), n-kontaktiresistanssimittauksia (yläoikea) ja p-kontaktiresistanssimittauksia (alhaalla keskellä) varten.

käytettiin jo aikaisemmin kasvatettua monimutkaisempaa, mutta huonolaatuista laserrakennetta resurssien säästämiseksi. Epitaksiaaliset kerrokset valoa tuottaviin komponentteihin ORC:lla kasvatetaan yleensä n-seostetun materiaalin päälle, joka lukitsee päällimmäisen kerroksen p-seostetuksi materiaaliksi, jolloin komponentista muodostuu valoa tuottava diodi. Päälikerroksen p-seostuksen takia monet vanhoista kasvatetuista rakenteista soveltuvat p-kontaktien resistanssin mittaamiseen.

Työn n-kontaktien mittausta varten kasvatettiin poikkeuksellinen rakenne, jossa sekä substraatti että päällikerros olivat n-seostettua GaSb:ia. Tällaista materiaalia ei voi valmistaa valoa tuottavaksi komponentiksi, mutta siitä huolimatta rakenne sallii vertailukelpoisen n-kontaktin resistanssin mittaamisen. Päälikerroksen ja substraatin väliin on kasvatettu vain kaksi kerrosta: puskurikerros ja eristävä kerros. Puskurikerros on suunniteltu vähentämään defektien määrää ja pienentämään jännitystä kerrosten välissä. Yleensä kerroksien väliset kiderakenteet eivät täsmää täydellisesti, jolloin kerrokset joutuvat jännityksen alle. Jännityksen suuruus riippuu kerroksien kidevakioiden erosta, sekä kasvatetun kerroksen paksuudesta. Riittävän suuren jännityksen alla kerroksien väliset kiteet voivat purkautua, ja niiden kohdille muodostuu defektejä, jotka haittaavat komponenttien toimintaa. Puskurikerros voi myös toimia eristeenä virralle, mutta tätä tarkoitusta varten kasvatettiin erillinen AlAsSb-este, joka estää virran kulkua syvyysuunnassa. AlAsSb-este toimii myös diffuusioesteena metallien seostumiselle. Kontaktiresistanssimittauksia varten virta halutaan rajoittaa mahdollisimman hyvin komponentin pintaan, johon kontakti muodostuu. Työssä käytettäviä rakenteita on havainnollistettu kuvassa 3.1.

Rakenne pinta PL-mittauksia varten on samankaltainen kuin n-kontaktien mittausta varten kasvatettu rakenne. Ainoa ero on päällimmäisen GaSb-kerroksen seostus, joka on

PL-mittausten tapauksessa seostamaton.

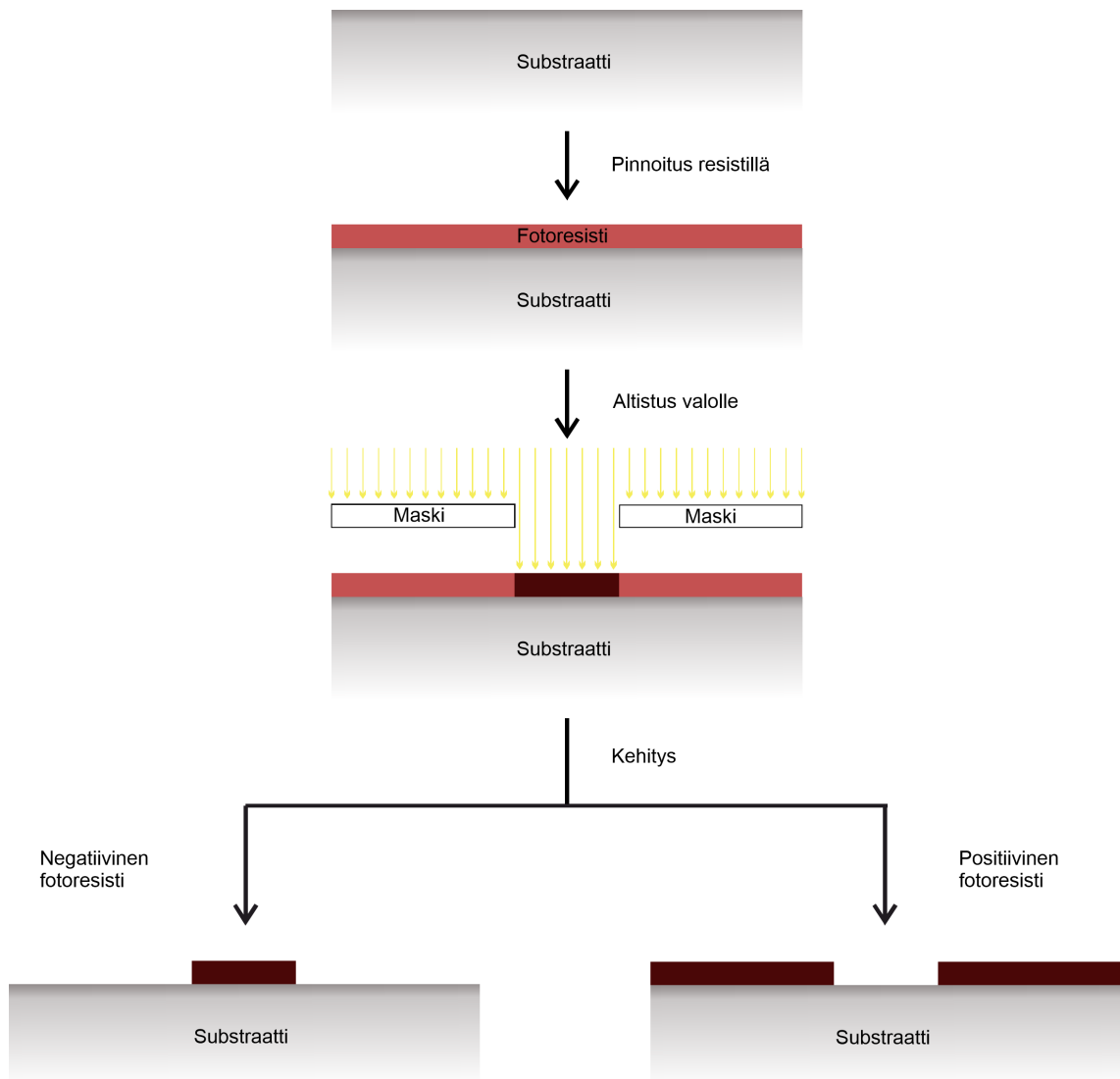
## 3.2 Kontaktien valmistus

Materiaalin kasvatuksen jälkeen siirrytään näytteiden pinnan käsittelyyn ja kontaktien luomiseen. Kontaktiresistanssin tapauksessa näytteiden pinnalle suoritetaan oksidinpoisto Ar-plasmalla ennen metallien höyrytämistä. Perinteisesti ORC:lla Ar-plasmakäsittely suoritetaan erillisenä vaiheena laitoksen RIE-systeemillä (engl. *Reactive-ion etching*). Ar-plasmakäsittely suoritetaan tyhjiössä, mutta siirryttäessä metallointiin plasmakäsittely näyte joutuu kosketukseen huoneilman kanssa. Erityisesti GaSb:n tapauksessa pinta alkaa välittömästi reagoimaan huoneilman hapen kanssa muodostaen uuden natiivioksidikerroksen, joka estää suoran kontaktin metallin ja puolijohteen välillä. Tämä huonontaa komponentin ominaisuuksia kuten mitattavaa kontaktiresistanssia. Näiden ex situ -testien lisäksi materiaaleista luodaan erilliset sarjat, joille testataan in situ -plasmakäsittelyä. Nämä käsittelyt suoritettiin Tampereen lääketieteen ja terveysteknologian tiedekunnan (MET) metallointilaitteella, johon on asennettu ionitykki. Tämä mahdollistaa Ar-plasmakäsittelyn ja metallien höyrytämisen samassa tyhjiössä, poistaen haitallisen kosketuksen huoneilman kanssa. Seuraavaksi käsitellään olennaisimmat osat näytteiden kontaktien valmistamisessa.

### 3.2.1 Kontaktikuvion tuottaminen

Päämäärä on luoda metallikontaktit siten, että ne muodostavat kuvan 2.4 mukaisen ympyräkuvion puolijohteen pinnalle. Kuvion yksityiskohdat ovat pienimmillään muutamien mikrometrin luokkaa. Fotolitografia on tekniikka, jota voidaan soveltaa tässä mittaskaalassa kuvioitujen pintojen muodostamiseen sopivan substraatin päälle. Prosessin aikana substraatti pinnoitetaan valolle herkällä fotoresistillä. Pinnoitettu substraatti asetetaan tämän jälkeen fotolitografiamaskin alle, joka peittää määrätyt alueet substraatin pinnasta. Kun fotolitografiamaskia valaistaan UV-valolla substraatin päällä oleva fotoresisti alkaa reagoimaan UV-valolle altistuneista kohdista. Tämän jälkeen fotoresisti kehitetään, jolloin resistin tyypistä riippuen voi tapahtua kaksi asiaa. Positiivisen fotoresistin tapauksessa kehityksen aikana valolle altistunut alue resististä liukenee pois, jättäen jälkeensä maskin mukaisen kuvion. Negatiivisen resistin tapauksessa kaikki muu paitsi altistunut alue liukenee pois kehittäessä. Kuvassa 3.2 havainnollistetaan erityyppisten resistien käyttöä litografiassa.

Näytteitä valmistaessa käytettiin resistiä AZ 5214E, joka on kuvankäännösresisti. Ilman ylimääräistä prosessointia kuvankäännösresisti käyttäytyy identtisesti positiivisen resistin kanssa, mutta sen voi tarvittaessa prosessoida käyttäytymään negatiivisesti ylimääräisellä lämpökäsittelyllä ja valotuksella. Syventymättä fotolitografian yksityiskohtiin ja teoriaan



**Kuva 3.2.** Havainnollistava kuva fotoresistien käytöstä litografiassa.

enempää, luetellaan litografiaprosessin aikana otetut askeleet:

1. Oksidinpoisto. Näytteet upotettiin HCl-liuokseen. Huuhtelu isopropanolilla ja kuivaus typpikaasulla.
2. Näytteiden pinnalle höyrystettiin HMDS (Heksametyylidisilatsaani). HMDS on orgaaninen yhdiste, joka edistää resistin adheesiota näytteen pinnalle.
3. Näyte pinnoitettiin AZ 5214E resistillä. Reunoista poistettiin paksuimmat resistihelmet.
4. Paisto lämpölevyllä ennen valotusta ylimääräisen liuotinnesteen haihuttamiseksi.  $100^{\circ}\text{C}$ , 60 s.
5. Valotus maskin kanssa. Altistuksen pituus 4 s.
6. Kuvankäntöpaisto lämpölevyllä  $115^{\circ}\text{C}$ , 120 s.
7. Valotus ilman maskia kuvankäntöä varten. Altistuksen pituus 32 s.



**Kuva 3.3.** Havainnollistava kuva kahdesta mahdollisesta resistin sivuseinämästä. Vasen puoli kuvastaa tyypillistä ylileikkausta. Oikea puoli kuvaa ns. alileikkausprofiilia. Seinämien kaltevuutta on liioiteltu kuvaa varten.

#### 8. Kehitys AZ726 MIF liuoksessa, 30 s.

Kehittämisen jälkeen litografiavaihe oli valmis. Näytteet pilkottiin  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  kokoisiksi palasiksi ja siirrettiin sivuun odottamaan suunniteltua vähintään viikon mittaista pinnan oksidoitumista. Odottamisvaiheessa oletetaan, että yhdessä viikossa GaSb-pinnalle on muodostunut saturoitunut natiivioksidikerros, joka ei enää muutu merkittävästi ajan kanssa.

On hyvä tiedostaa tässä vaiheessa, että litografiassa sovelletulla resistillä on muutama erityinen ominaisuus muihin resisteihin verrattuna. Kehityksen aikana resistin sivuseinämistä ei tule suorita kuten kuvassa 3.2 annetaan olettaa. Todellisuudessa resistin liukeneminen riippuu etäisyydestä substraatin pinnasta ja tästä syystä resistin sivuseinämistä tulee kaltevia kuvan 3.3 mukaisesti. Tyypilliset positiiviset fotoresistit tuottavat kehityksen jälkeen kuvan 3.3 vasemman puolen mukaisen ylileikkausprofiilin. Kyseinen profiili on työn prosessin kannalta haitallinen, sillä metalleja höyrystäessä sivuseinämät peittyvät metallin alle yhdistäen ylemmän ja alemman tason. Resistin lopullisen poiston yhteydessä, ns. lift-off-vaiheessa, halutaan poistaa kaikki muu metalli paitsi substraatin pinnalla oleva metallikuvio, johon ohmisen kontaktin on tarkoitus muodostua. Työssä käytetty resisti AZ 5214E jättää kehityksen jälkeen kuvan 3.3 mukaisen alileikkausprofiilin, joka estää metallien höyrystymisen sivuseinämille. Tämän lisäksi kuvankääntöresisti on helpompi poistaa lift-off-vaiheessa.

### 3.2.2 Ex situ -argonplasma

Ennen metallien höyrystämistä näytteiden pinta käsitellään Ar-plasmalla. Argon on inertti kaasu, jota sovelletaan usein näytteiden putsamiseen oksideista ja muista epäpuhtauksista. Plasma luodaan RIE-laitteen tyhjiöön pumpatussa kammiossa. Kammioon ohjataan vahva sähkömagneettinen kenttä, joka ionisoi kaasun muodostaen halutun plasman. Argonin tapauksessa puhdistus tapahtuu mekaanisesti ionien törmätessä näytteen pintaan hajottaen pinnan epäpuhtaudet. GaSb-pintojen natiivioksidikerros etsaantuu myös pois pommituksen aikana.

Puhdistuksen mekaaninen luonne tuo luonnostaan esiin myös ongelmia. Ar-plasma raahtaa näytteen pintaa ja liiallinen pommitus saattaa vaurioittaa pinnan läheisyydessä si-

---

 Ar-plasma GaSb-pinnalle (ex situ)
 

---

Ar-virtaus	50 sccm
Paine	50 mTorr
RF-teho	170 W

**Taulukko 3.1.** RIE-ajossa käytetyt parametrit.

jaitsevaa epitaksiaalista rakennetta. Fotoresisti suojaa pintaa peitetyistä kohdista, mutta muu alue jää altistuneeksi etsaantumiselle. Näistä syistä optimaalisten parametrien selvittäminen on keskeistä, sillä päämääränä on laadukkaampien komponenttien valmistus. Mittaus suunnitelman mukaisesti ex situ Ar-plasman vaikutusta kontaktiresistanssin suuruuteen tarkastellaan säätämällä puhdistuksen aikaa näytteiden välillä seuraavin askelein: 1 min, 5 min, 10 min, 20 min ja 40 min. Muut parametrit pidetään vakiona, ja ne ovat esitetty taulukossa 3.1.

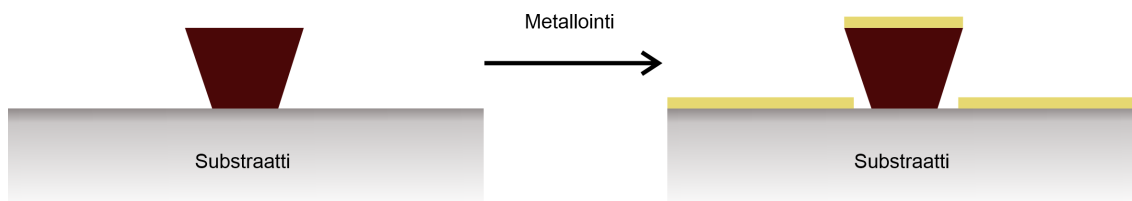
Plasmakäsittelyt tehtiin näyte kerrallaan, ja jokaisen ajon jälkeen näyte siirrettiin mahdollisimman nopeasti typpikaappiin odottamaan metallointia. Prosessoijasta huolimatta ex situ -käsittelyyn liittyy aina jokin määrä aikaa, jolloin herkästi reagoiva GaSb-pinta on kosketuksissa huoneilman kanssa oksidoinnin jälkeen. Tätä aikaa on vaikeaa määrittää tarkasti, sillä oksidoituminen alkaa heti kun RIE-laitteen kammiota aletaan ilmaamaan. Aika riippuu myös merkittävästi prosessoijan nopeudesta siirtyä laitteiden välillä, sekä näppäryydestä kiinnittää näytteet metallointilaitteen pidikkeeseen. Näistä syistä ex situ -käsittelyt on vaikea yhdenmukaistaa ja komponenttien laatu saattaa vaihdella.

Ex situ -näytesarjan näytteitä tullaan vertaamaan keskenään, jolloin saadaan tietoa erilaisten Ar-plasma olosuhteiden vaikutuksesta kontaktien ominaisuuksiin. Tämän lisäksi luotiin erillinen näytesarja, jolle suoritettiin suunniteltu in situ Ar-plasma metalloinnin yhteydessä. In situ -sarjan avulla tarkastellaan kuinka hyvin in situ -käsittelyt toimivat ex situ -käsittelyihin verrattuna. In situ -menetelmään tutustutaan seuraavassa luvussa.

### 3.2.3 Metallien höyrystys ja in situ -argonplasma

Oksidoinnin jälkeinen vaihe on pinnoittaa näytteet metalleilla. Tätä varten sovelletaan laajasti käytettyä EBPVD-tekniikkaa (engl. *Electron-beam physical vapor deposition*), jossa tyhjiökammioon asetettu metalli höyrystetään korkean energian elektronisäteellä. Höyrystynyt metalli nousee kohti kammion yläosaa, jossa se asettuu ohueksi kerrokseksi kammion seinämille sekä pidikkeeseen asetetuille näytteille.

ORC:n höyrystyslaite, jolla on tarkoitus pinnoittaa ex situ -näytesarja, on korkeaan tyhjiöön pumpattu kammi, joka on jaettu kahteen osaan porttiventtiilillä. Kammion alaosassa sijaitsee sulatusastioihin asetetut metallit, sekä katodina toimiva vastuslanka. Kammion yläosassa sijaitsee näytepidike, sekä pietsosähköinen kvartsikide, jonka avulla seurataan



**Kuva 3.4.** Havainnollistava kuva näytteiden pinnasta ennen ja jälkeen metallien höyrystämistä.

höyrystyneen kerroksen paksuutta reaaliajassa. Kun näytteet ladataan sisään, vain kammion ylempi osa ilmataan. Porttiventtiilillä varmistetaan, että kammion alaosa ei altistu ilmalle latauksen yhteydessä. Näytteiden lataamisen jälkeen kammion ylempi osa pumpataan takaisin tyhjiöön, jonka jälkeen kammion osia eristävä porttiventtiili avataan.

Kun porttiventtiili on avattu ja kammion osien yhteinen tyhjiö on riittävän korkea, voidaan siirtyä metallien höyrystämiseen. Höyrystämistä varten luodaan elektronisuihku kuumentamalla katodina toimivaa vastuslankaa, jolloin siitä vapautuu elektroneja. Negatiivisessa jännitteessä olevan katodin viereen on asennettu positiivisessa jännitteessä olevat kiihdytyslevyt. Osien väliin syntyy sähkökenttä, jossa elektronit keräävät suuren määrän liike-energiaa ja muodostavat höyrystämiseen sovellettavan suihkun. Elektronisuihku ohjataan sähkömagneetin avulla sulatusastiaan, jossa se alkaa höyrystämään haluttua metallia.

Höyrystynyt metalli suuntaa ylöspäin, jossa se pinnoittaa koko kammion näköetäisyydellään. Suurin osa metallihöyrystä menee hukkaan, mutta osa höyrystä osuu näytteille sekä näytepidikkeen viereen asetetulle pietsosähköiselle kvartsikiteelle. Kiteen pinnalle tiivistyneen metallin massa muuttaa sen ominaista värähtelytaajuutta. Taajuutta voidaan seurata sähköisesti, ja taajuuden muutos voidaan rinnastaa kasvaneen kerroksen paksuuteen. Metallointikoneen seurantajärjestelmä suorittaa nämä operaatiot automaattisesti. Käyttäjän tulee kuitenkin valita käyttöliittymästä oikea metalli, sillä jokaiselle metallille on määritetty eri parametrit, joiden avulla kasvaneen kerroksen paksuus ja kasvunopeus voidaan määrittää. Kun metallia on höyrystetty haluttu paksuus, elektronisuihku sammutetaan ja seuraava höyrystettävä metalli liikutetaan paikalleen pyörivällä alustalla. Metallikerrokset valittiin luvussa 2.2.4 tehtyjen päätelmien perusteella.

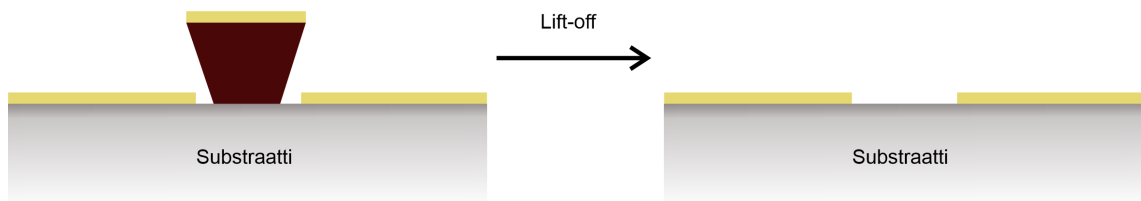
MET:n höyrystyslaite toimii samalla tekniikalla kuin ORC:n höyrystyslaite, mutta se on rakenteeltaan erilainen. Sisäänrakennetun ionitykin lisäksi laite koostuu yhdestä laajasta kammioista, joka ilmataan kokonaisuudessaan näytteiden latauksen yhteydessä. Metallien höyrystämässä seurataan identtisiä vaiheita, mutta tätä ennen suoritetaan in situ Ar-plasmakäsittely, jonka kammioon asennettu ionitykki mahdollistaa. Plasmakäsittelyn parametrit ovat esitetty taulukossa 3.2.

Prosessivaihetta ja sen lopputulosta on havainnollistettu kuvassa 3.4. Näytteen pinnalle muodostuu metalli-puolijohdელი, ja metallilla pinnoittunut resisti jää odottamaan poistamista lift-off-vaiheessa.

Ar-plasma GaSb-pinnalle (in situ)

Ionivirta	20 $\mu\text{A}$
Ar-kaasuvirta	10.5 sccm
Filamentin virta	18.4 A
Jännite	11.9 V
Teho	220 W
Aika	7 min 15 s

**Taulukko 3.2.** GaSb-pinnalle sovelletun Ar-plasman parametrit.



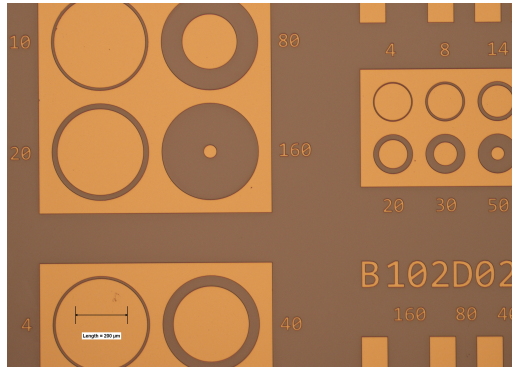
**Kuva 3.5.** Havainnollistava kuva lift-off-vaiheen päämäärästä.

### 3.2.4 Lift-off

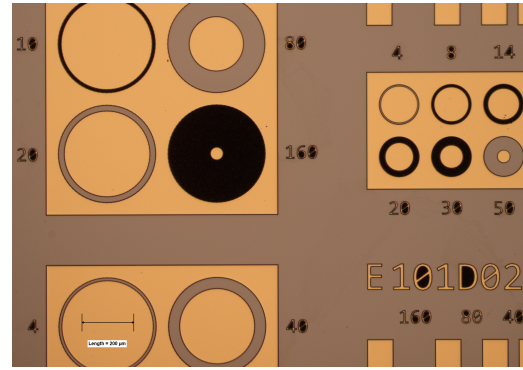
Metalloinnin jälkeen näytteet upotetaan S1165-liuottimeen, jossa pintaan jäänyt resisti liukenee pois. Tätä vaihetta kutsutaan lift-off-vaiheeksi, koska resistin liukeneminen irrottaa myös ylimääräiset metallit resistin päältä. Resistin liukenemista parannetaan kuumentamalla liuotin  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötilaan ja asettamalla liuottimeen upotetut näytteet ultraäänikylpyyn. Kuvassa 3.5 on havainnollistettu lift-off-vaiheen päämäärää.

Aikaisemmissa prosessivaiheissa kuvankääntöresisti on altistunut UV-säteilylle ja lämpölevykuumennuksille litografian yhteydessä, lämpösäteilylle metalloinnin yhteydessä, sekä Ar-plasmapommitukselle natiivioksidin poistamisen yhteydessä. Kullakin näistä on haitallinen vaikutus resistin liukenemiseen. Normaaleilla prosessiparametreilla resisti liukenee yleensä kuitenkin ilman ongelmia, mutta erityisesti tämän työn ex situ -näytesarjan pidemmät Ar-plasmakäsittelyt kovettavat resistiä aggressiivisesti. Lift-off-vaiheen jälkeen tämä oli selvästi nähtävissä, kun näytteitä tarkasteltiin mikroskoopin alla. Kuvissa 3.6 ja 3.7 on esitetty 1 min ja 40 min Ar-plasman kokoneet näytteet.

Kovettuneelle resistille annettiin lisää liuotusaikaa, mutta parannusta ei havaittu. Seuraavaksi resistiä yritettiin epäonnistuneesti poistaa matalan adheesion teipillä. Viimeisenä yrityksenä 40 min Ar-plasmanäyte altistettiin happiplasmalle, mutta tälläkään ei havaittu olevan vaikutusta resistikerroksen korkeuteen. Lopulta näytteiden kanssa päädyttiin siirtymään seuraavaan prosessivaiheeseen resistijäämistä huolimatta. Perusteluna tälle on se, että kaikki ylijäämä metalli oli irronnut. Oikean mallinen kontakti on tuotettu, eikä sen odoteta muodostavan oikosulkua kontaktiresistanssin mittauksen yhteydessä. Tulosten kannalta tulee kuitenkin tiedostaa, että n-kontakteille seuraavan vaiheen lämpökäsittely-



**Kuva 3.6.** Mikroskooppikuva kontaktista, joka altistettiin 1 min Ar-plasmalle.



**Kuva 3.7.** Mikroskooppikuva kontaktista, joka altistettiin 40 min Ar-plasmalle.

ly tulee vaikuttamaan myös resistijäämiin. Resistin vaikutus tähän vaiheeseen on tuntematon, mutta oletettavasti negatiivinen. Ohmiset kontakti p-GaSb:iin ovat tässä kohtaa valmiita.

### 3.2.5 Lämpökäsittely

Ohmisiä ominaisuuksia varten n-kontakteille suoritetaan lift-off-vaiheen jälkeen lämpökäsittely RTA-uunissa (engl. *Rapid thermal annealing*). Käsittelyn päämääränä on seostaa n-metallit, pääasiassa germanium ja alempi kultakerros, puolijohteen kanssa.

Näytteet ladataan prosessikammioon korotetulla alustalla olevan Si-kiekon päälle lämmöneristystä varten. Kammioon syötetään typpeä prosessin aikana syntyvien epäpuhtauksien huuhtomiseksi. Prosessin parametrit ovat esitetty taulukossa 3.3.

RTA-ajon parametrit	
Alusta	Si-kieppo
Näytteiden orientaatio	n-puoli alas
Lämpötilan mittari	Pyrometri
Lämpötila	300 °C
Aika	40 s
Kuumennusnopeus	2.5 °C s <sup>-1</sup>

**Taulukko 3.3.** RTA-lämpökäsittelyyn käytetyt parametrit n-kontaktien seostamista varten.

Kammion lämpötilaa mitataan pyrometrillä, joka on asetettu kammion alapuolelle siten, että se mittaa aluskiekon pohjaa keskeltä. Laitteella on myös mahdollisuus termoparin käyttöön ajojen yhteydessä, mutta kyseinen ominaisuus oli työn aikana epäkunnossa. Pyrometrin lämpötilalukemia varten käytetään laitevastaavan määrittämää kalibraatiota. Uusimman kalibraation käyttö on keskeistä, jotta laite voi ohjata prosessin kulkua ja muuttaa lämpötilaa oikein.



NH<sub>3</sub>-plasman parametrit

NH <sub>3</sub> -virtaus	50 sccm
Lämpötila	300 °C
Paine	500 mTorr
Aika	10 min

**Taulukko 3.4.** Dielektrikalvojen kasvatusta edeltävän NH<sub>3</sub>-plasman parametrit. Tehoa vaihdettiin näytekohtaisesti.

SiO <sub>2</sub> -kasvatusparametrit		SiN <sub>x</sub> -kasvatusparametrit	
N <sub>2</sub> :SiH <sub>4</sub> (2%)-virtaus	470 sccm	N <sub>2</sub> :SiH <sub>4</sub> (2%)-virtaus	1000 sccm
N <sub>2</sub> O-virtaus	710 sccm	NH <sub>3</sub> -virtaus	20 sccm
RF-teho	20 W	RF-teho	20 W
Paine	100 mTorr	Paine	100 mTorr
Lämpötila	300 °C	Lämpötila	300 °C
Kerroksen paksuus	100 nm	Kerroksen paksuus	100 nm

**Taulukko 3.5.** Käytetyt PECVD-parametrit SiO<sub>2</sub>-kerrosten kasvattamiseen .

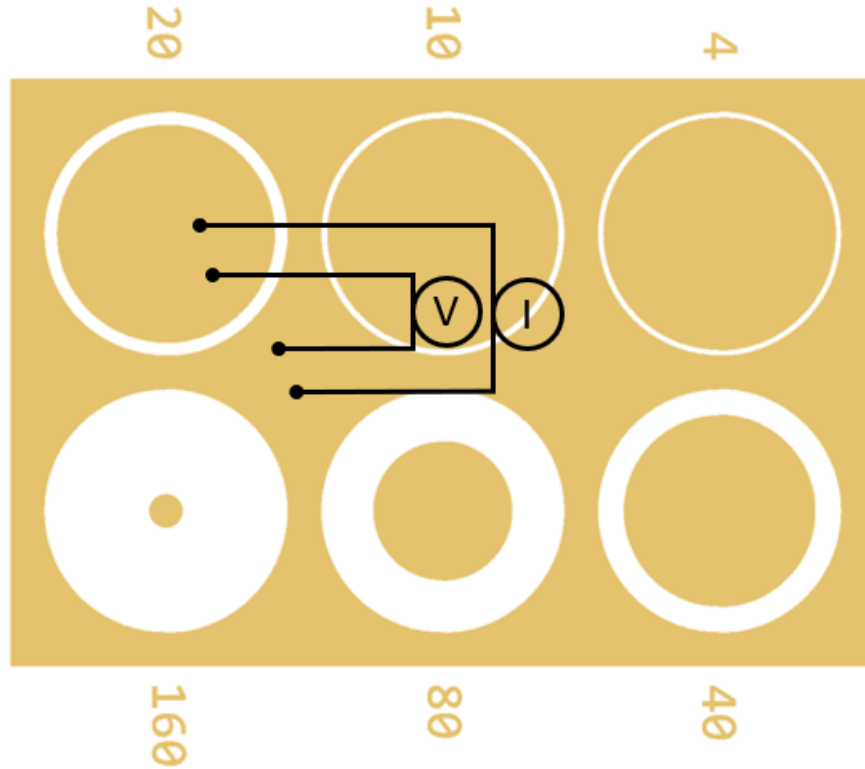
**Taulukko 3.6.** Käytetyt PECVD-parametrit SiN<sub>x</sub>-kerrosten kasvattamiseen .

### 3.3 Ammoniakkiplasma

Työn NH<sub>3</sub>-sarjan näytteiden prosessointi on lyhyt ja yksinkertainen kontaktien valmistukseen verrattuna. Sarjan näytteet vaativat kolme prosessivaihetta, H<sub>2</sub>O-huuhtelun, NH<sub>3</sub>-plasman ja dielektrikalvon kasvatuksen. Kaksi viimeistä operaatiota voidaan suorittaa ORC:n PECVD-systeemillä (engl. *Plasma-enhanced chemical vapor deposition*). NH<sub>3</sub>-plasman parametrit on esitetty taulukossa 3.4. Plasman tuottamiseen sovellettua tehoa muutettiin näytekohtaisesti neljässä askeleessa: 20 W, 100 W, 200 W ja 300 W. Plasman jälkeen näytteiden päälle kasvatettiin välittömästi dielektrikalvo samassa tyhjiössä. Dielektrikalvojen SiO<sub>2</sub>- ja SiN<sub>x</sub>-kasvatusparametrit ovat esitetty taulukoissa 3.5 ja 3.6.

PECVD:n toiminta perustuu kaasumolekyylien osittaiseen ionisoimiseen kahden elektrodin välillä sähkökentän avulla. Osittain ionisoidussa kaasussa ionisoidut elektronit voidaan virittää hyvin korkeisiin energioihin, jotka vastaavat normaaliolosuhteissa tuhansien Kelvinien lämpötiloja. Nämä elektronit indusoivat prosesseja, jotka olisivat matalassa lämpötilassa äärimmäisen epätodennäköisiä. Näistä reaktioista keskeisin on esikaasumolekyylien dissosiaatio, joka mahdollistaa reaktiot dielektrimateriaalien kasvattamista varten.

NH<sub>3</sub>-plasman aikana huomattiin, että PECVD ei pystynyt ajon aikana tuottamaan 300 W tehoa. Diagnostiikan mukaan todellinen teho 300 W ajojen aikana oli 280 W. Toinen epävarmuutta lisäävä tekijä oli kasvunopeuksien vanhat kalibraatiot, etenkin SiO<sub>2</sub>-kerrosten tapauksessa. Ohutkalvojen odotetaan kuitenkin olevan korkeintaan parin kymmenen na-



**Kuva 3.8.** Havainnollistava kuva kontaktiresistanssien mittausjärjestelystä. Anturit siirretään vastaavasti yksitellen ympyrästä seuraavaan, kunnes kaikki 6 kokonaisresistanssia on mitattu.

nometrin päässä tavoitteesta.

### 3.4 Mittausjärjestelyt

Tässä luvussa tutustutaan lyhyesti mittaustekniikoihin, joita sovellettiin työn eri näyttesarjoille. Työn ex situ- ja in situ -kontaktinäyttesarjojen mittaukseen sovellettiin tyypillistä nelipiste-tekniikkaa, joka soveltuu pienten resistanssien mittaamiseen. Molemmille puolille kontaktikuvion ympyröitä asetetaan kaksi anturia mittaamaan virtaa ja jännitettä kuvan 3.8 esittämällä tavalla.

Menetelmä mahdollistaa pienten resistanssien mittaamisen, sillä neljän anturin avulla voidaan eliminoida eri osista johtuva sarjan resistanssi. Yksittäisen mittauksen jälkeen anturit siirretään seuraavalle ympyrälle vastaavanlaiseen asemointiin. Tämä toistetaan, kunnes kaikkien suurempien ympyräkuvioiden kokonaisresistanssi  $R_{tot}$  on mitattu.

NH<sub>3</sub>-näyttesarjan PL-mittaukset suoritettiin valaisemalla näytteiden käsiteltyä pintaa 532 nm laserilla ja keräämällä säteilystä seuraava luminesenssi monokromaattoriin. Monokromaattori säädettiin skannaamaan 1350 nm – 2100 nm aallonpituusväli 3 nm askelvälikillä. GaSb:n energia-aukkoa vastaava aallonpituus 1707 nm asettuu noin puoleenväliin tätä mitattavaa aluetta. Monokromaattorin toisella puolella on detektori, jonka avulla mita-

taan yksittäisen aallonpituuden signaalin vahvuus. Yksittäisten aallonpituuksien signaaleista muodostetaan PL-spektri.

## 4. TULOKSET JA POHDINTA

Tässä luvussa esitetään mitatut tulokset kullekin onnistuneesti valmistetulle näytesarjalle. Valitettavasti ex situ- ja in situ -näytesarjojen n-GaSb-kontaktien kanssa esiintyi lukuisia ongelmia, joiden takia näihin liittyvä mittaustulosten esitys ja analyysi joudutaan jättämään pois. Esiintyneihin ongelmiin ja niiden välttämiseen tulevaisuudessa tutustutaan niille omistetuissa osioissa. In situ -näytesarjan p-GaSb-kontaktit ja NH<sub>3</sub>-näytesarja valmistettiin ja mitattiin onnistuneesti.

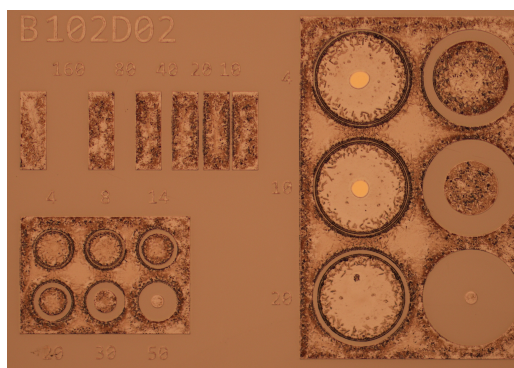
### 4.1 Ex situ -näytesarja

Ex situ -näytesarjan n-GaSb-kontaktinäytteet eivät prosessoinnin jälkeen käyttäytyneet ohmisesti. Syötetyn virran ja jännitteen välillä ei voitu havaita lineaarista riippuvuutta, ja karkeimmatkin approksimaatiot johtivat resistansseihin, joiden suuruusluokka oli sadoissa  $\Omega$ :ssa. Pääsyytä ohmisen kontaktin epäonnistuneelle muodostumiselle ei voida sanoa varmaksi. Työn aikana seuraavia vaihtoehtoja pohdittiin epäonnistumisen syyksi:

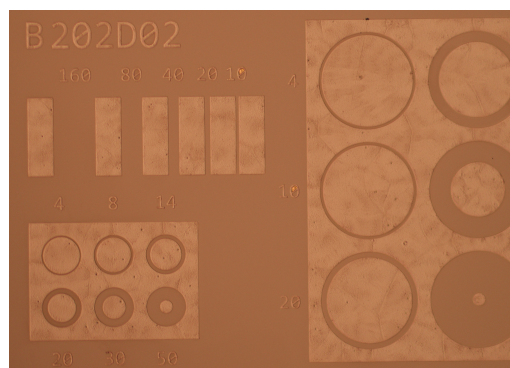
1. Ongelmat n-metallien seostuksessa lämpökäsittelyn aikana
2. Epäoptimaalit metallien höyrystämisolosuhteet
3. Puolijohteen n-seostus
4. Prosessin aikana tapahtunut virhe
5. Antureiden ja metallikerroksen huono kosketus
6. Kovettuneen resistin vaikutus metalliseokseen lämpökäsittelyn jälkeen
7. Oksidoituminen

Ensimmäistä vaihtoehtoa pidetään melko epätodennäköisenä. Kuvissa 4.1 ja 4.2 on esitetty kahden eri näytteen pintaa lämpökäsittelyn jälkeen. Aikaisempien prosessien nojalla suurempia poikkeuksia ei havaittu, vaikkakin osassa näytteistä esiintyi suuria määriä resistijäämiä. Seuraava askel olisi ollut katsoa yksittäisen näytteen poikkileikkausta pyhäkäisyelektronimikroskoopin (engl. *Scanning electron microscope, SEM*) avulla ja tarkastaa seostumisen syvyys, mutta laitoksen SEM oli poikkeuksellisesti pois käytöstä pidemmän aikaa.

Seuraava epäilyksen kohde oli höyrystämisolosuhteet. ORC:n höyrystyslaitteen vakuu-



**Kuva 4.1.** Näytteen (1min Ar-plasma) pinta lämpökäsittelyn jälkeen. Huomioitavana epätäydellinen seostuminen ja liikkaisen näköinen pinta.



**Kuva 4.2.** Näytteen (5min Ar-plasma) pinta lämpökäsittelyn jälkeen. Huomioitavana puhdas pinta ja hyvä seostuminen.

mipumppu oli jouduttu korvaamaan väliaikaisesti vaihtoehtoisella pumpulla. Korvaavan pumpun toiminta oli heikkoa, ja riittävän korkean tyhjiön saavuttaminen vei huomattavan määrän aikaa. Höyrystyksen aikana paine myös nousi poikkeuksellisen korkealle. Höyrystyneiden kerrosten laatu on herkkä kammion paineelle, ja tästä syystä höyrystyksen ongelmat ovat yhtenä epäiltyinä valmistuneiden näytteiden toiminnalle.

GaSb-pinnan n-seostus on seuraava tarkasteltava kohde. Luvussa 2.2.3 puhuttiin puolijohteen seostuksen vaikutuksesta ohmisen kontaktin muodostumiseen. Kirjoituksen aikana saatiin tieto, että pinnan n-seostus on uusien kalibraatioiden mukaan ollut odotettua matalampi. Matalamman n-seostuksen odotetaan vaikuttavan negatiivisesti mitattuun resistanssiin.

Ex situ- ja in situ -näytesarjat prosessoitiin samanaikaisesti höyrystystä, lift-off-vaihetta ja lämpökäsittelyä lukuun ottamatta. Mahdollisen prosessin aikaisen virheen tapahtuminen rajoitetaan näihin kolmeen vaiheeseen, sillä in situ p-GaSb-kontaktit valmistettiin onnistuneesti. Näissä vaiheissa tehtyjä mahdollisia virheitä yritettiin paikantaa tarkastelemalla prosessin vaiheita, mutta ongelmia ei löydetty.

Yhtenä potentiaalisimmista syistä pidettiin antureiden ja kontaktimetallien huonoa kosketusta. Kontaktimetallien päällimmäinen kerros voi muodostaa epätasaisen pinnan lämpökäsittelyn jälkeen. Mittauksissa käytettyjen beryllium kuparisulfaattipohjaisten antureiden oletettiin muodostavan hyvän kosketuksen metallin kanssa, mutta oletukselle ei ole vahvaa pohjaa. Toisaalta huonon kosketuksen odotettaisiin olevan lokaali ilmiö. Mittauksia yritettiin tästä syystä tehdä lukuisista kohdista, mutta paikan muutoksen ei huomattu vaikuttavan mitattuihin arvoihin toivotulla tavalla.

Seuraavana ideana oli pohtia kovettuneen resistin vaikutusta metalliseokseen. Lift-off-vaiheessa kaikkea ylijäämäresistiä ei voitu irrottaa aggressiivisen kovettumisen takia. Näytteille suoritettiin tästä huolimatta n-metalleille vaadittu lämpökäsittely tiedostaen, että

Näyte	$l_t$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$\rho_c$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
1	12.773	47.8549	$7.8074 \cdot 10^{-5}$
2	13.247	47.7752	$8.3834 \cdot 10^{-5}$
3	12.448	47.0773	$7.2944 \cdot 10^{-5}$

**Taulukko 4.1.** *In situ* -kontaktiresistanssinäytteiden tulokset p-GaSb:lla.

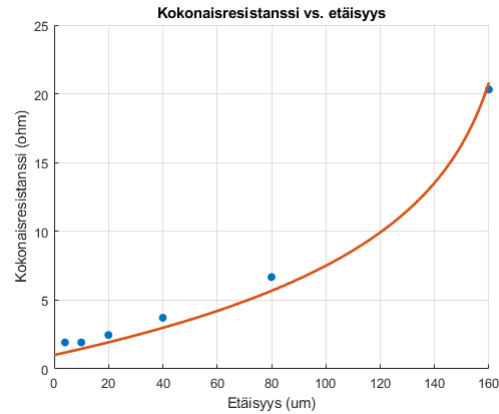
resisti saattaa vaikuttaa metalliseokseen. Tämä voi olla osasyllisenä kontaktien huonoihin ominaisuuksiin, mutta ei selitä sitä, miksi kokonaan puhtaat näytteet eivät myöskään toimineet odotetulla tavalla.

Viimeiseksi pohdittiin oksidinpoistovaiheen ja metallointivaiheen välistä oksidoitumisaikaa. Näytteet olivat kosketuksissa huoneilman kanssa noin 9.5min ennen metallien höyrytämistä. Tämä oksidoitumisaika on muutaman minuutin pidempi normaaleihin prosesseihin verrattuna haastavan näytepidikkeen takia, mutta asettuu silti toivottuun alle 10min ikkunaan. Yksittäisten oksidinpoistojen jälkeen näytteet asetettiin typpikaappiin odottamaan metallointia. Oksidoitumisen oletettiin pysähtyvän typpiympäristössä. Näistä toiminpiteistä huolimatta oksidoitumisen kanssa on voinut tapahtua jotain odottamatonta, joka on estänyt ohmisen kontaktin muodostumisen.

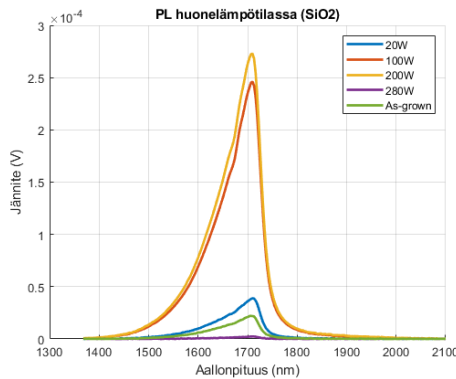
## 4.2 In situ -näytesarja

In situ -näytesarjaa varten valmistettiin p- ja n-GaSb-kontaktinäytteitä soveltamalla MET-höyrytimen Ar-tykkiä, joka mahdollistuu metallointia edeltävän oksidinpoiston samassa tyhjiössä. Metallit p-kontakteja varten olivat jo ohjelmoituna järjestelmään ja niiden höyryttäminen onnistui ongelmitta. Germanium, joka on yksi n-metallien osa, vaati erityisen sulatusastian höyrytämistä varten. Kyseisen sulatusastian toimitus viivästyi huomattavasti työn aikana. Sulatusastian saapuessa siirryttiin välittömästi n-metallien höyryttämiseen, mutta metallipidikkeiden pyörivä nivel katkesi prosessin aikana. Katkenneen nivelen takia eri metallikerrosten höyryttäminen oli mahdotonta ilman manuaalista operaatiota, joka vaatisi kammion avaamisen jokaisen metallikerroksen välissä. Näiden lykkäysten jälkeen in situ -sarjan n-GaSb-kontaktien valmistaminen ei ollut enää työn aikataulun puitteissa mahdollista. Kontaktien valmistaminen suoritetaan myöhemmin tästä työstä erillisenä prosessina, kun MET-höyrystin saadaan takaisin kuntoon.

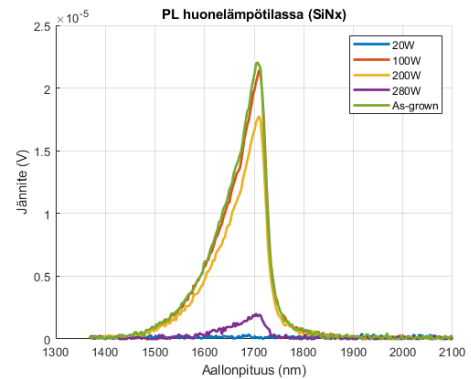
Työn p-GaSb kontaktit mitattiin valmistuksen jälkeen normaalisti. Esimerkki yksittäisen kuvion mittaamisesta on esitetty kuvassa 4.3. Kuvassa esiintyy myös yhtälön 2.4 mukainen sovitte, jonka avulla selvitetään kontaktin levyresistanssi  $R_{sh}$  ja siirtoetäisyys  $l_t$ . Näiden arvojen avulla voidaan ratkaista kontaktin resistiivisyys  $\rho_c$  yhtälön 2.5 avulla. Kontaktinäytteitä p-GaSb:lle oli neljä kappaletta. Kolmeen näistä sovitettiin onnistuneesti yhtälön 2.4 mukainen malli. Näytteiden parametrit ja mitatut arvot ovat esitetty taulukossa 4.1



**Kuva 4.3.** Esimerkki CTLM-kuvioista mitattujen kokonaisresistanssien suhteesta kontaktien väliseen etäisyyteen. Kuvaajaan on myös sovitettu yhtälön 2.4 mukainen käyrä, jonka avulla voidaan selvittää levyresistanssi ja siirtoetäisyys.



**Kuva 4.4.** Mitattu PL-spektri näytteille, joille kasvatettiin SiO<sub>2</sub>-dielektrikerros.



**Kuva 4.5.** Mitattu PL-spektri näytteille, joille kasvatettiin SiN<sub>x</sub>-dielektrikerros.

Valitettavasti muiden kontaktinäytteiden epäonnistuminen jättää vertailujen tekemisen in situ- ja ex situ -sarjojen välillä haastavaksi. Mitatut p-GaSb-kontaktit jäävät kuitenkin referenssinäytteiksi tulevaisuuden p-GaSb-kontaktitestejä varten.

### 4.3 Ammoniakkiplasma näytesarja

Kuvissa 4.4 ja 4.5 on esitetty huonelämpötilan PL-spektrit SiO<sub>2</sub>- ja SiN<sub>x</sub>-päällysteisille typpipassivoidulle näytteille. Kunkin näytteen kohdalla voidaan havaita voimakas signaali GaSb:n energia-aukkoa vastaavan aallonpituuden alueella. Typpipassivoinnin jälkeen SiO<sub>2</sub>-pinnoitetut näytteet emittoivat erilaista intensiteettiä mitatun signaalin perusteella. SiO<sub>2</sub>-näytteiden mittaukset vastaavat Fang et al. [34] raportoimia havaintoja typpipassivoinnin soveltamisesta.

Parantunut emissio viittaa muutokseen GaSb:n natiivioksidihdisteiden mahdollistamissa pintatiloissa. Analyysia näytteiden tarkemmasta kemiallisesta koostumuksesta ei voitu tehdä saatavilla olevalla laitteistolla.

Fang et al. XPS-analyysin (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) perusteella voidaan kuitenkin olettaa, että pinnan natiivioksidin GaO- ja SbO-yhdisteet ovat korvaantuneet GaN- ja SbN-yhdisteillä 100 W NH<sub>3</sub>-plasman jälkeen [34]. Nostamalla plasman tehoa arvoon 200 W ja 300 W Fang et al. havaitsivat Ga–Ga- ja Sb–Sb-yhdisteiden muodostumisen näytteen pinnalla, joka viittaa vaurioituneeseen GaSb-pintaan. Tämä voidaan myös havaita kuvassa 3.5, jossa 200 W plasma on parantanut emissiota vain pienen määrän 100 W plasmaan verrattuna. SiO<sub>2</sub>-päälysteinen näyte, jolle kohdistettiin 280 W plasma on näennäisesti vaurioitunut niin pahasti, että siitä ei kyetty havaitsemaan merkittävää signaalia. Näillä perusteilla optimaalisen plasman tehon odotetaan asettuvan 100 W – 200 W väliin. Näytteille, joille kasvatettiin SiN<sub>x</sub>-dielektrikalvo NH<sub>3</sub>-plasman jälkeen emittoivat heikennettyä fotoluminesenssia kaikkien plasmakäsittelyiden jälkeen. Heikentynyt fotoluminesenssi viittaa lisääntyneeseen pintatilojen lukumäärään.

#### 4.4 Kehityssuunnat

Tässä osiossa pohditaan erilaisia kehityssuuntia, joissa voisi soveltaa suoritettujen mittausten tuloksia. Luonnollisesti ensimmäisenä ehdotuksena on uudet ex situ -olosuhteissa valmistetut p- ja n-GaSb-kontaktiresistanssinäytteet, sekä in situ -olosuhteissa valmistetut n-GaSb-kontaktiresistanssinäytteet. Näiden näytteiden mittaukset mahdollistaisivat perusteellisemmän vertailun tässä työssä valmistettujen näytteiden kanssa. Erityisesti p-GaSb-kontaktien mittaaminen ORC:lla on ollut menneisyydessä vähäistä.

In situ -näytteiden metallikontaktien adheesio on ominaisuus, jonka testaaminen tulevaisuudessa on perusteltua. Perinteisissä ex situ -olosuhteissa prosessoitujen metallikontaktien adheesio on ollut heikko. Langoituksen yhteydessä metallien adheesio on havaittu pettävän säännöllisesti. Lankojen irtoaminen langoituksen yhteydessä saattaa aiheuttaa merkittävää tuhoa metallikontaktin lisäksi myös puolijohteen pintaan. Adheesio on yleensä yhdistetty puolijohteen ja metallin välille muodostuneeseen natiivioksidikerrokseen. In situ -näytteissä tämä oksidikerros on pyritty eliminoimaan, ja tästä syystä näiden näytteiden kontaktien adheesio on oletettavasti voimakkaampi.

Vastaavanlaisia adheesiotestejä on perusteltua suorittaa myös SiO<sub>2</sub>- ja SiN<sub>x</sub>-päälysteisille NH<sub>3</sub>-sarjan näytteille. Dielektrikerrosten on havaittu irtoavan puolijohteen pinnasta oletettavasti lämpölaajenemiskertoimien erosta johtuvan rasituksen takia, sillä dielektrikalvot kasvatetaan 300 °C lämpötilassa. Dielektrikerrosten kasvatusta edeltävällä ammoniakiplasmakäsittelyllä odotetaan myös olevan positiivinen vaikutus kalvon adheesioon.

Lopuksi ehdotetaan perusteellisempia passivointitestejä pinnalla tapahtuvan rekombinaation minimoimiseksi. NH<sub>3</sub>-sarjan passivointitesteissä päästiin lähemmäksi kohti optimaalista plasmaa pinnan passivoimiseksi. Tätä plasmaa voitaisiin soveltaa pinnan vuotovirtatesteissä. Näytteet vuotovirtatestejä varten ovat huomattavasti haastavampaa valmistaa, mutta antavat tarkemman kuvan pinnalla tapahtuvan rekombinaation määrästä ja laitteen



aktiivisten osien ulkopuolelle hukatusta energiasta. Vuotovirta on laajasti käytetty suure jonka, avulla verrataan määrällisesti erilaisten passivointien vaikutusta pinnan rekombinaation määrään.

Vuotovirtatesteissä sovellettujen MESA-rakenteiden valmistus on mahdollista ORC:n laitteistolla. Litografiassa sovellettava maskinkohdistin on äskettäin päivitetty, ja se mahdollistaa automaattisen kohdistamisen suurella tarkkuudella. Tarvittavat etsausvaiheet voi suorittaa ICP-RIE-laitteistolla (engl. *Inductively coupled plasma - reactive ion etching*).

## 5. YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin erilaisia prosesseja GaSb-pinnan passivointia ja natiivioksidin eliminointia varten. Tutkimus jakautui kolmeen eri näytesarjaan. Ex situ -näytesarjassa tutkittiin eri Ar-plasmaolosuhteiden soveltamista RIE-laitteistolla natiivioksidin poistamiseksi ennen metallointia. Prosessoidut näytteet eivät toimineet ohmisesti, ja toivottuja mittauksia ei voitu tälle näytesarjalle suorittaa. In situ -näytesarjassa valmistettiin kontaktiresistanssinäytteitä, joita oli tarkoitus verrata valitettavasti epäonnistuneeseen ex situ -sarjaan. In situ -sarjassa erona oli se, että metallointia edeltävä oksidinhoito suoritettiin samassa tyhjiössä, jolloin prosessista eliminoitiin haitallinen kosketus ilmakehän kanssa. Näiden sarjojen rinnalla prosessoitiin erillinen  $\text{NH}_3$ -sarja, jonka avulla testattiin GaSb-pinnan passivointia soveltamalla ammoniakkiplasmaa.

Ennen tulosten ja ongelmien esittämistä tutustuttiin näytesarjoille keskeiseen teoriaan. Metallin ja puolijohteen väliset liitokset olivat ensimmäinen keskittymisen kohta. Soveltamalla energiavyömallia ja pintatiloista johtuvaa Fermi-tason kiinnittymistä voitiin selittää rajapintaan syntyvän Schottky-vallin muodostuminen, ja p-GaSb kontaktien luontainen ohminen käytös. Työn n-GaSb kontakteille varauksenkuljettajien tunnelehtuminen Schottky-vallin lävitse osoittautui virran kulun päämekanismiksi. Tutkittavan natiivioksidin haitallinen vaikutus virran kulkuun myös perusteltiin. Kontaktien resistiivisyyden mittausta varten tutustuttiin CTLM-menetelmään, joka perustui eri etäisyyksille asetettujen kontaktien resistanssien mittaamiseen.  $\text{NH}_3$ -sarjaa varten tutustuttiin fotoluminesenssispektroskopiaan, jonka avulla erilaisten passivointien vaikutusta vertailtiin.

Seuraavaksi käytiin läpi näytteiden prosessointi. Kontaktiresistanssinäytteiden kontaktikuviot tuotiin näytteen pinnalle tavanomaisella UV-litografialla. Litografian jälkeen näytteiden pintojen annettiin oksidoitua. Oksidoitumisen jälkeen siirryttiin näytteille suoritettavaan oksidinhoitoon. Ex situ -näytesarjalle kyseinen operaatio suoritettiin erillisellä RIE-laitteistolla, jonka jälkeen näytteet siirrettiin höyrystyskammioon odottamaan metallien höyrystämistä. In situ -näytesarja asetettiin toiseen höyrystyslaitteeseen, jossa oksidinhoito voitiin suorittaa samassa tyhjiössä juuri ennen metallien höyrystämistä. Metallikerrosten höyrystämisen jälkeen kontaktiresistanssinäytteille suoritettiin lift-off, jolla poistettiin ylimääräinen metalli ja resisti näytteen pinnasta. Lopuksi n-GaSb kontaktiresistanssinäytteille suoritettiin lämpökäsittely metallien seostamista varten.  $\text{NH}_3$ -näytesarjan näytteet huuhdeltiin yksinkertaisesti DI-vedellä, jonka jälkeen näytteet käsiteltiin ammo-

niakkiplasmalla PECVD-laitteistolla. Samassa tyhjiössä  $\text{NH}_3$ -näytteiden päälle kasvatettiin  $\text{SiO}_2$ - ja  $\text{SiN}_x$ -dielektrikerrokset. Toimitusvaikeuksien ja laiterikkojen takia in situ n-GaSb kontaktiresistanssinäytteitä ei voitu prosessoida työn aikataulun puitteissa.

Prosessoinnin jälkeen siirryttiin näytteiden mittaamiseen. In situ p-GaSb näytteet mitattiin onnistuneesti, mutta muiden näytesarjojen epäonnistunut prosessointi jätti suunnitellun vertailun mahdollisuudet heikoiksi. Ex situ n-GaSb näytteiden kontakteista ei muodostunut tuntemattomista syistä ohmisia, eikä niiden mittaaminen esitetyllä CTLM-menetelmällä ollut mahdollista. Mahdollisia syitä esitettiin, mutta varmaa tietoa epäonnistumisesta ei ollut.  $\text{NH}_3$ -näytesarjan mittauksista havaittiin, että ammoniakkiplasmakäsittely on voimistanut pinnan emittoivaa fotoluminesenssia voimakkaasti näytteissä, joiden päälle oli kasvatettu  $\text{SiO}_2$ -kerros. Tämä positiivinen havainto viittaa muutokseen pintatiloissa. Näytteet, joiden päälle kasvatettiin  $\text{SiN}_x$ -kerros emittoivat heikennettyä fotoluminesenssia kaikilla sovelletuilla plasmilla.

Työn kanssa kohdattiin lukuisia ongelmia, mutta tästä huolimatta onnistuneesti mitatut tulokset mahdollistivat uusien suunnitelmien muodostamisen tulevaisuuden testejä varten. Erityisesti perusteellisemmat vuotovirtatetit ovat luonnollinen jatko-osa tässä työssä suoritetuille passivointitesteille. Toisena mielenkiinnon kohteena on metallipintojen ja dielektrikalvojen adheesiotetit.

## LÄHTEET

- [1] M. Kurka et al. "GaInAsSb/AlGa(In)AsSb type I quantum wells emitting in 3  $\mu\text{m}$  range for application in superluminescent diodes". *Optical Materials* 91 (2019). ISSN: 09253467. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.03.036.
- [2] Jonna Paajaste et al. "High-power and broadly tunable GaSb-based optically pumped VECSELs emitting near 2  $\mu\text{m}$ ". *Journal of Crystal Growth* 311.7 (2009). ISSN: 00220248. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2008.10.071.
- [3] Nouman Zia et al. "GaSb superluminescent diodes with broadband emission at 2.55  $\mu\text{m}$ ". *Applied Physics Letters* 112.5 (2018). ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.5015974.
- [4] A. M. Hoang et al. "High performance photodiodes based on InAs/InAsSb type-II superlattices for very long wavelength infrared detection". *Applied Physics Letters* 104.25 (2014). ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.4884947.
- [5] Ryuto Machida et al. "Advantage of heteroepitaxial GaSb thin-film buffer and GaSb dot nucleation layer for GaSb/AlGaSb multiple quantum well structure grown on Si(100) substrate by molecular beam epitaxy". *Journal of Crystal Growth* 507 (2019). ISSN: 00220248. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2018.11.026.
- [6] Aneesh Nainani et al. "Optimization of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaSb interface and a high-mobility GaSb pMOSFET". *IEEE Transactions on Electron Devices* 58.10 (2011). ISSN: 00189383. DOI: 10.1109/TED.2011.2162732.
- [7] J. Robertson ja B. Falabretti. "Band offsets of high K gate oxides on III-V semiconductors". *Journal of Applied Physics* 100.1 (2006). ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.2213170.
- [8] K. Möller et al. "In-situ monitoring and analysis of GaSb(100) substrate deoxidation". *Applied Surface Science* 242.3-4 (2005). ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.09.006.
- [9] A. Ali et al. "Fermi level unpinning of GaSb (100) using plasma enhanced atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Applied Physics Letters* 97.14 (2010). ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3492847.
- [10] William M. Strickland et al. "Controlling Fermi level pinning in near-surface InAs quantum wells". *Applied Physics Letters* 121.9 (2022). ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/5.0101579.
- [11] K. Ikossi, M. Goldenberg ja J. Mittereder. "Metallization options and annealing temperatures for low contact resistance ohmic contacts to n-type GaSb". Teoksessa: *Solid-State Electronics*. Vol. 46. 10. 2002. DOI: 10.1016/S0038-1101(02)00116-8.

- [12] A. Vogt et al. "Non-annealed ohmic contacts to p-GaSb grown by molecular beam epitaxy". *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 66.1 (1999). ISSN: 09215107. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00098-7.
- [13] C.J. Palmstrøm. "Contacts for Compound Semiconductors: Ohmic Type". eng. Teoksessa: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier Ltd, 2011, s. 1581–1587. ISBN: 9780080523583. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/00282-5.
- [14] T. V. Blank ja Yu A. Gol'dberg. *Mechanisms of current flow in metal-semiconductor ohmic contacts*. 2007. DOI: 10.1134/S1063782607110012.
- [15] Yan-Kuin Su et al. "Study of GaSb Schottky contacts". Teoksessa: *Second International Conference on Thin Film Physics and Applications*. Vol. 2364. 1994. DOI: 10.1117/12.190775.
- [16] Ze Yuan et al. "Schottky barrier height reduction for metal/n-GaSb contact by inserting TiO<sub>2</sub> interfacial layer with low tunneling resistance". *Applied Physics Letters* 98.17 (2011). ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3584862.
- [17] Nassim Rahimi et al. "Electrical and microstructure analysis of nickel-based low-resistance ohmic contacts to n-GaSb". *APL Materials* 1.6 (2013). ISSN: 2166532X. DOI: 10.1063/1.4842355.
- [18] Robin K. Huang et al. "Ohmic contacts to n-type GaSb and n-type GaInAsSb". Teoksessa: *Journal of Electronic Materials*. Vol. 33. 11. 2004. DOI: 10.1007/s11664-004-0171-1.
- [19] W. S. Tse et al. "Alloying behavior at the AuGeNi/GaSb interface: Photoemission studies of the effects of annealing temperature". *Applied Physics A Solids and Surfaces* 54.6 (1992). ISSN: 07217250. DOI: 10.1007/BF00324339.
- [20] A. Subekti, V. W.L. Chin ja T. L. Tansley. "Ohmic contacts to n-type and p-type GaSb". *Solid-State Electronics* 39.3 (1996). ISSN: 00381101. DOI: 10.1016/0038-1101(95)00144-1.
- [21] L. Slewa. "Transmission line method (TLM) measurement of (metal/ZnS) contact resistance". *International Journal of Nanoelectronics and Materials* 8.2 (2015). ISSN: 22321535.
- [22] Byeong Hyeon Lee, Sangmin Han ja Sang Yeol Lee. "Investigation on the variation of channel resistance and contact resistance of SiZnSnO semiconductor depending on Si contents using transmission line method". *Solid-State Electronics* 139 (2018). ISSN: 00381101. DOI: 10.1016/j.sse.2017.09.015.
- [23] G. K. Reeves. "Specific contact resistance using a circular transmission line model". *Solid State Electronics* 23.5 (1980). ISSN: 00381101. DOI: 10.1016/0038-1101(80)90086-6.
- [24] Hao Yu et al. "A simplified method for (Circular) transmission line model simulation and ultralow contact resistivity extraction". *IEEE Electron Device Letters* 35.9 (2014). ISSN: 07413106. DOI: 10.1109/LED.2014.2340821.

- [25] Geoffrey Gregory et al. "Nondestructive Contact Resistivity Measurements on Solar Cells Using the Circular Transmission Line Method". *IEEE Journal of Photovoltaics* 9.6 (2019). ISSN: 21563403. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2019.2945173.
- [26] Tong Liu et al. "Study on the measurement accuracy of circular transmission line model for low-resistance Ohmic contacts on III-V wide band-gap semiconductors". *Current Applied Physics* 18.7 (2018). ISSN: 15671739. DOI: 10.1016/j.cap.2018.03.012.
- [27] Gregory S. Marlow ja Mukunda B. Das. "The effects of contact size and non-zero metal resistance on the determination of specific contact resistance". *Solid State Electronics* 25.2 (1982). ISSN: 00381101. DOI: 10.1016/0038-1101(82)90036-3.
- [28] H. H. Berger. "Models for contacts to planar devices". *Solid State Electronics* 15.2 (1972). ISSN: 00381101. DOI: 10.1016/0038-1101(72)90048-2.
- [29] Chuan Xu et al. "Reeves's circular transmission line model and its scope of application to extract specific contact resistance". *Solid-State Electronics* 50.5 (2006). ISSN: 00381101. DOI: 10.1016/j.sse.2006.03.007.
- [30] F Liu et al. "Enhanced Ohmic contact via graphitization of polycrystalline silicon carbide". *eng. Applied physics letters* 97.26 (2010), s. 262107–262107. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.3531552.
- [31] A. Firrincieli et al. "Study of ohmic contacts to n-type Ge: Snowplow and laser activation". *Applied Physics Letters* 99.24 (2011). ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.3666045.
- [32] E. J. Preisler et al. "Nitridation of epitaxially grown 6.1 Å semiconductors studied by X-ray photoelectron spectroscopy". *Applied Surface Science* 222.1-4 (2004). ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.08.017.
- [33] E. V. Kunitsyna et al. "Wet sulfur passivation of GaSb(1 0 0) surface for optoelectronic applications". *Applied Surface Science* 256.18 (2010). ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.03.027.
- [34] Xuan Fang et al. "Surface State Passivation and Optical Properties Investigation of GaSb via Nitrogen Plasma Treatment". *ACS Omega* 3.4 (2018). ISSN: 24701343. DOI: 10.1021/acsomega.7b01783.

## LIITE A: KÄYTETYT KOODIT

### *Listing A.1. Calculations for CTLM*

```

function [rho , L_T, R_SH] = cTLM_calculations(R, shape)
%   Calculates the specific resistivity of cTLM patterns. Six
%   measurement points must be given. Assumes that the outer
%   ring radius R_i stays constant and the inner ring radius
%   varies. Assumes that the pattern used is that of mask MC101.
%
%   INPUT:
%   R:      Measured resistance points (ohm)
%   shape:  Pattern shape (either 'large' or 'small')
%
%   OUTPUT:
%   rho:    The specific resistance (ohm*cm^2)
%   L_T:    Transmission length (m)
%   R_SH:   Sheet resistance (ohm)

switch shape
    case {'large', 'Large', 'L', 'l'}
        d = ([4 10 20 40 80 160]*1e-6); % Spacings between outer/inner ring
        R_i = 185e-6;                    % Total radius of the ring
        p0 = [500, 200e-6];              % Initial guesses for R_SH, L_T
        d_space = linspace(0, 160e-6); % d values, for plotting purposes
    case {'small', 'Small', 'S', 's'}
        d = ([4 8 14 20 30 50]*1e-6);
        R_i = 75e-6;
        p0 = [500, 200e-6];
        d_space = linspace(0, 50e-6);
end

```

```

fun_eq = [ '@(p,d)_ (R_SH/(2*pi)).* ' ...
          '(log((R_i)/(R_i-d))+(L_T/(R_i-d)).* ' ...
          '(besseli(0,(R_i-d)/L_T)./ ' ...
          'besseli(1,(R_i-d)/L_T))+(L_T/(R_i)).* ' ...
          '(besselk(0,(R_i)/L_T)./besselk(1,(R_i)/L_T)) '];
fun_eq = strrep(fun_eq, 'R_SH', 'p(1)');
fun_eq = strrep(fun_eq, 'L_T', 'p(2)');
fun_eq = strrep(fun_eq, 'R_i', num2str(R_i));
fun = str2func(fun_eq);

myFit = fitnlm(d, R, fun, p0, 'CoefficientNames', {'R_SH', 'L_T'});

L_T = myFit.Coefficients{2, 1};      % Units in meters
R_SH = myFit.Coefficients{1, 1};    % Units in ohms
rho = R_SH * (L_T * 100)^2;         % Units in ohms * cm^2

figure
hold on
grid on
scatter(d*1e6, R, 'filled')
xlabel('Etaisys_(um)')
ylabel('Kokonaisresistanssi_(ohm)')
title('Kokonaisresistanssi_vs._etaisys')

plot(d_space*1e6, fun(myFit.Coefficients{1:2,1},d_space), ...
      'LineWidth', 2)

end

```