

# Lämmityksen vaikutus GaN-puolijohteen ja nikkelin väliseen kontaktiresistiivisyyteen

Pro Gradu  
Turun yliopisto  
Fysiikka  
2024  
LuK Anni Ruokonen  
Tarkastajat:  
FT Pekka Laukkanen  
FM Mikko Miettinen

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

TURUN YLIOPISTO  
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

**Ruokonen, Anni** Lämmityksen vaikutus GaN-puolijohteen ja nikkelin väliseen kontaktiresistiivisyyteen

Pro Gradu, 22 s., 3 liites.  
Fysiikka  
Marraskuu 2024

---

Puolijohdeet ovat nykyaikaisen teknologisen yhteiskunnan perusta. Teknologian ja puolijohdeiden kehityksen myötä ne ovat muuttaneet niin teollisuutta kuin yhteiskunnan toimintatapoja. Ilman puolijohdeita nykyisenlainen digitaalinen infrastruktuuri ja älykäs teknologia eivät olisi mahdollisia.

Viime vuosina galliumnitridi (GaN) on noussut yhdeksi suosituimmista puolijohdemateriaaleista. Galliumnitridin sähköisten ominaisuuksien ansiosta siitä voidaan valmistaa erittäin nopeita, pienikokoisia ja tehokkaita puolijohdelaitteita. Tehokkuutensa ansiosta GaN-pohjaisella elektroniikalla on potentiaalia energiankulutuksen vähentämisessä.

Haasteena galliumnitridin kanssa on kuitenkin ollut matalaresistanssisen ohmisen kontaktin luominen matalasti piristetyin p-tyypin galliumnitridin ja metallin välille. Tämän pro gradu -tutkielman tavoitteena oli selvittää nikkelikontaktein varustetun galliumnitridinäytteen lämmittämisen vaikutusta näytteen resistiivisyyteen.

Tutkielmassa valmistettiin sputteroimalla nikkelikalvo kahden p-tyypin galliumnitridinäytteen pinnalle ja muodostettiin kontaktikuviointi optisen litografian avulla. Näytteiden resistiivisyyttä tutkittiin siirtoetäisyysmenetelmän (TLM) avulla, ja materiaalikoostumusta analysoitiin XPS-mittauksilla.

Toisessa näytteistä todettiin Schottky-tyyppinen kontakti, minkä havaittiin NH<sub>3</sub>-taustakaasussa lämmityksen jälkeen muuttuneen matalaresistanssiseksi ohmiseksi kontaktiksi. Lämmityksen havaittiin siis selvästi muuttavan kontaktin sähköisiä ominaisuuksia.

Tutkielmassa esitellään käytetyt tutkimusmenetelmät, käydään läpi tutkimuksen tulokset ja pohditaan mahdollisia syitä havaitulle resistiivisyyden muutokselle.

Asiasanat: puolijohde-metallikontakti, galliumnitridi, GaN, p-GaN, Schottky-kontakti, ohminen

# Sisällys

<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>1 Puolijohdeet ja niiden rajapinnat</b>	<b>2</b>
1.1 Puolijohdeet . . . . .	2
1.1.1 GaN . . . . .	2
1.2 Puolijohde-metallikontaktit . . . . .	4
1.2.1 Schottky-kontakti . . . . .	4
1.2.2 Ohminen kontakti . . . . .	5
<b>2 Tutkimusmenetelmät</b>	<b>7</b>
2.1 Kontaktin muodostus . . . . .	7
2.2 TLM . . . . .	9
2.3 XPS . . . . .	13
2.4 Lämmitys . . . . .	15
<b>3 Tulokset</b>	<b>15</b>
<b>4 Yhteenveto</b>	<b>21</b>

## Johdanto

Puolijohdeet ovat nykyaikaisen modernin yhteiskunnan perusta. Monet päivittäin käyttämistämme elektronisista laitteista sisältävät puolijohdetekniikkaa. Teknologian kehityksen myötä puolijohdeet ovat muuttaneet paitsi teollisuutta myös yhteiskunnan toimintatapoja. Ilman puolijohdeita nykyinen digitaalinen infrastruktuuri ja älykäs teknologia eivät olisi mahdollisia, mikä tekee puolijohdeista erottamattoman osan tulevaisuuden innovaatioita ja kestävästä kehityksestä. Puolijohdeet eivät ole vain teknologian peruspalikka, vaan ne ovat myös avain yhteiskunnallisten haasteiden ratkaisemiseen ja elämänlaadun parantamiseen.

Viime vuosina galliumnitridi (GaN) on noussut yhdeksi suosituimmaksi puolijohdemateriaaliksi. Galliumnitridin leveä energia-aukko ja kyky sietää korkeita jännitteitä ja lämpötiloja yhdessä suuren kytkentätaajuuden ja elektronien korkean liikkuvuuden kanssa antavat GaN:lle todellisen mahdollisuuden haastaa tähän asti käytetyin puolijohdemateriaali pii (Si).

Vaikka galliumnitridin suosio onkin noussut, on senkin käytössä omat haasteensa. Yhtenä haasteista on ollut muodostaa matalaresistanssin ohminen kontakti matalasti piristetyin p-tyypin galliumnitridin ja metallin välille. Tämän tutkielman tarkoituksena oli selvittää, kuinka nikkelikontaktein varustetun p-tyypin galliumnitridinäytteen lämmittäminen vaikuttaa näytteen resistiivisyyteen.

Tutkielman teoriaosiossa käydään läpi puolijohdeiden ja erityisesti galliumnitridin ominaisuuksia sekä puolijohdeiden ja metallin välille syntyvää kontaktia ja sen tyyppiä. Tutkimusmenetelmissä esitellään työssä käytetty menetelmä nikkeli-kontaktien muodostamiseksi ja käytetyn pintatutkimusmenetelmän sekä sähköisten mittausten teoriaa. Lisäksi tässä osiossa kuvataan näytteen lämmitystapaa. Tuloksissa esitetään havaintoja näytteiden virranjohtavuuksista sekä niiden resistiivisyydestä ennen ja jälkeen lämmityksen.

# 1 Puolijohteet ja niiden rajapinnat

## 1.1 Puolijohteet

Puolijohteiksi kutsutaan aineita, joiden resistiivisyys on huoneenlämmössä  $10^{-4}$ - $10^4 \Omega\text{cm}$ .

Puolijohteiden varauksenkuljettajien tiheys riippuu eksponentiaalisesti lämpötilasta, joten resistiivisyys muuttuu lämpötilan funktiona. Matalissa lämpötiloissa puolijohteet toimivat eristeen tavoin. [1]

Puolijohteilla 0 K:n lämpötilassa valenssivyö on täynnä ja johtovyö on täysin tyhjä. Niiden Fermi-taso sijaitsee siis energia-aukossa näiden vöiden välillä. Puolijohteilla energia-aukko on niin pieni, että terminen virittyminen saa elektroneja virittymään ja siirtymään valenssivyöltä aukon yli johtovyölle. Tällöin materiaali alkaa johtaa sähköä.

Puolijohteiden sähkönjohtavuutta voidaan muokata seostamalla. Tällöin puolijohteeseen lisätään tarkoituksella atomeja, jotka tekevät aineesta joko n- tai p-tyyppisen puolijohteen. N-tyyppisessä puolijohteessa varauksenkuljettajina toimivat elektronit ja p-tyyppisessä puolijohteessa taas energia-aukot. [2].

### 1.1.1 GaN

Galliumnitridi (GaN) on seos gallium- (Ga) ja typpi-atomeja (N). GaN on viime vuosien aikana noussut yhdeksi suosituimmista puolijohdemateriaaleista ja sen avulla on mahdollista täydentää tähän asti käytetyintä piiteknologiaa [3]. Puhtaalla galliumnitridillä energia-aukon leveys on huoneenlämmössä 3,4 eV. Paljon käytetyllä piillä (Si) energia-aukon leveys on vain 1,12 eV. Suurehkon energia-aukon ansiosta GaN kestää huomattavasti suurempia jännitteitä ja korkeampia lämpötiloja. Galliumnitridillä elektronien liikkuvuus (engl. *electron mobility*) on korkea [4]. Tämä korkea liikkuvuus yhdessä GaN:n suuren saturaationopeuden (engl. *saturation ve-*

*locity*) kanssa laskee materiaalin resistiivisyyttä. [5, 6]

Sinistä valoa emittoivat galliumnitridi-ledit mahdollistavat korkearesoluutiset värinäytöt mm. puhelimissa, televisioissa ja tietokoneissa. GSM- ja WiFi-signaaleja lähetetään ja vastaanotetaan RF-laitteilla, joissa käytetään galliumnitridiä. Lisäksi GaN:ä käytetään yhä useammin näille laitteille virtaa antavissa latureissa ja muuntajissa. Myös autoteollisuus käyttää yhä enemmän galliumnitridiä tehon muuntamiseen ja akun lataamiseen hybridi- ja sähköautoissa. GaN-muuntajat voivat toimia jopa yli 1 MHz:n kytkentätaajuuksilla, mikä mahdollistaa hyvin lyhyet "on/off" -ajat [5]. Galliumnitridistä voidaan siis valmistaa erittäin nopeita, pienikokoisia ja tehokkaita muuntimia. Tehokkuutensa ansiosta GaN-pohjaisella elektroniikalla on potentiaalia myös energiankulutuksen vähentämisessä. Galliumia ei esiinny alkuaineena luonnossa, vaan sitä saadaan yleensä muiden malmien sivutuotteena sulatuksen ja jalostuksen aikana. Sivutuotteena sekä sen kustannukset että hiilijalanjälki ovat suhteellisen pieniä.

Tehokkaiden GaN-pohjaisten laitteiden valmistaminen edellyttää kuitenkin matalaresistanssisen ohmisen kontaktin muodostumista galliumnitridin ja metallikontaktien välille. Tällainen kontakti on mahdollista saada n-tyypin GaN:n ja titaanin tai alumiinin välille, mutta p-tyypin GaN:lle ohmisen kontaktin luominen on vaikeampaa [4, 6, 7]. Seostamalla galliumnitridiä piillä (Si) tai hapella (O) saadaan siitä n-tyypin puolijohde ja vastaavasti magnesiumilla (Mg) seostamalla p-tyypin puolijohde.

Galliumnitridi kasvatetaan usein epäorgaanisille substraateille. Tässä tutkielmasa käytetyn näytteen rakenne oli seuraavanlainen: safiiri/GaN/p-GaN/p<sup>+</sup>-GaN. GaN-kerroksen paksuus näytteessä oli 1,8 μm, p-GaN:n paksuus 1 μm ja sen piristyskonsentraatio 6·10<sup>16</sup> 1/cm<sup>3</sup>. Näytteen p<sup>+</sup>-GaN -kerros oli 20 nm paksu ja sen piristyskonsentraatio oli 1·10<sup>18</sup> 1/cm<sup>3</sup>. Galliumnitridin piristykseen oli käytetty magnesiumia.

## 1.2 Puolijohde-metallikontaktit

Puolijohde-metallikontaktit voidaan jakaa ohmisiin ja Schottky-tyyppisiin kontakteihin. Kun puolijohde ja metalli muodostavat kontaktin, niiden Fermi-tasot tasoittuvat. Varausta siirtyy joko metallista puolijohdeeseen tai päinvastoin riippuen siitä, kumman Fermi-taso on alunperin korkeammalla. Tasoittuminen tapahtuu siten, että korkeamman Fermi-tason omaava materiaali luovuttaa elektroneja matalamman tason omaavalle materiaalille. Tämä varauksen siirtyminen ja sisäisen sähkökentän muodostuminen aiheuttaa puolijohdeessa energiavöiden taipumista lähellä aineiden rajapintaa. Se, mihin suuntaan ja kuinka paljon vyöt taipuvat määrittää syntyneen kontaktin tyyppin. Kontaktin tyyppi voidaan päätellä myös vertaamalla metallin ja puolijohdeeseen työfunktioita toisiinsa. Työfunktioilla  $\Phi$  tarkoitetaan elektronin irrottamiseen tarvittavaa energiaa. Metallilla työfunktio on energia, joka tarvitaan elektronin siirtämiseen Fermi-tilalta vapaaseen tilaan (engl. *free space, vacuum level*) lämpötilassa 0 K. [8]

### 1.2.1 Schottky-kontakti

Schottky-Mott -säännön mukaan Schottky-tyypin kontakti muodostuu n-tyyppiselle puolijohdeelle, kun metallin työfunktio  $\Phi_m > \Phi_{sc}$  puolijohdeeseen työfunktio ja p-tyyppiselle puolijohdeelle, kun  $\Phi_m < \Phi_{sc}$ . N-tyypin puolijohdeesta elektroneja kulkeutuu metalliin, kunnes niiden Fermi-energiat ovat samalla tasolla. Tällöin puolijohdeeseen energiavyöt taipuvat ylöspäin. Elektronien siirtyminen aiheuttaa rajapinnalle puolijohdeeseen positiivisen varauksen ja metalliin negatiivisen varauksen. Materiaalien välille muodostuu siis sähkökenttä. Samalla muodostuu nk. tyhjennysalue tai avaruusvarausalue  $W$  (engl. *space charge region*). Tällä alueella varauksenkuljettajia on hyvin vähän tai ei ollenkaan ja resistanssi alueella on hyvin suuri. [2, 8, 9]

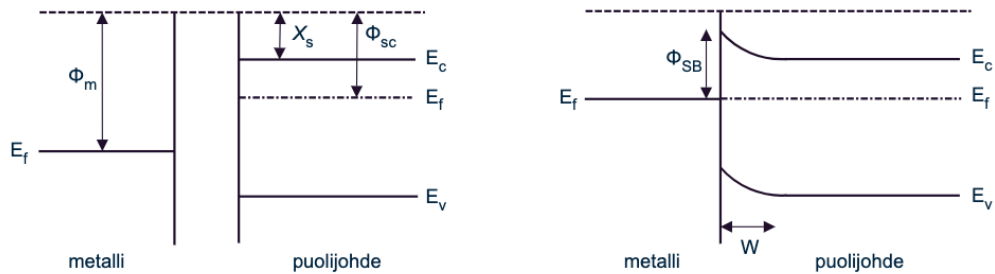
Schottky-kontakteissa metallin ja puolijohdeeseen rajapinnalle muodostuu aina potentiaalivalli. Potentiaalivalli ts. Schottky-valli vaikeuttaa virran kulkua ja vaikuttaa



näin ollen suuresti kontaktin sähköisiin ominaisuuksiin [9]. Esimerkiksi virran suuruus jännitteen funktiona riippuu eksponentiaalisesti Schottky-vallin korkeudesta. Schottky-tyyppinen kontakti on tasasuuntaavaa, eli se päästää virtaa kulkemaan vain yhteen suuntaan. Schottky-vallin korkeus

$$\Phi_{SB} = \Phi_m - \chi_s, \quad (1)$$

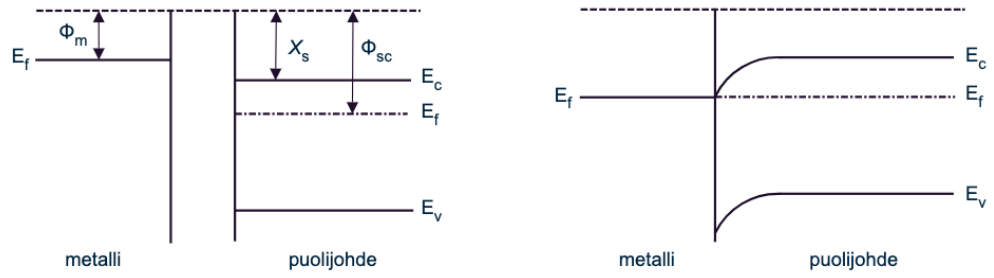
missä  $\Phi_m$  on metallin työfunktio ja  $\chi_s$  puolijohteen elektroniaffiniteetti. Kuvassa 1 esitetään Schottky-kontaktin muodostuminen. [2]



Kuva 1: Schottky-kontaktin muodostuminen ideaalisessa tilanteessa metallin ja n-tyypin puolijohteen välillä. Kuvassa vasemmalla metalli ja puolijohde ovat vielä irti toisistaan. Kuvassa oikealla näkyy varsinainen kontakti. Kuva on mukaelma lähteen [2] kuvasta.

### 1.2.2 Ohminen kontakti

Päinvastoin kuin Schottky-kontakti, ohminen kontakti syntyy p-tyyppiselle puolijohteelle, kun  $\Phi_m > \Phi_{sc}$  ja n-tyyppiselle puolijohteelle, kun metallin työfunktio  $\Phi_m < \Phi_{sc}$  puolijohteen työfunktio. N-tyypin puolijohde vastaanottaa elektroneja metallilta, kunnes niiden Fermi-energiat ovat samalla tasolla. Tämä saa puolijohteen energiavyöt taipumaan alaspäin. Ohmisen kontaktin muodostuminen esitetään kuvassa 2.



Kuva 2: Ohmisen kontaktin muodostuminen ideaalisessa tilanteessa metallin ja n-tyypin puolijohteen välillä. Kuvassa vasemmalla metalli ja puolijohde ovat vielä irti toisistaan. Kuvassa oikealla näkyy varsinainen kontakti. Kuva on mukaelma lähteen [2] kuvasta.

Ohmisen kontaktin muodostuessa Schottky-vallia ei synny. Tällöin virta kulkee molempiin suuntiin lähes yhtä helposti. Ohminen kontakti noudattaa Ohmin lakia  $R = V/I$ , jolloin resistanssi on vakio. Ohminen kontakti muodostuu yleisesti helpommin silloin, kun puolijohde on korkeasti piristetty. Matalasti piristetyn puolijohteen ja metallin välille ohmisen kontaktin muodostaminen on hankalampaa. [7].

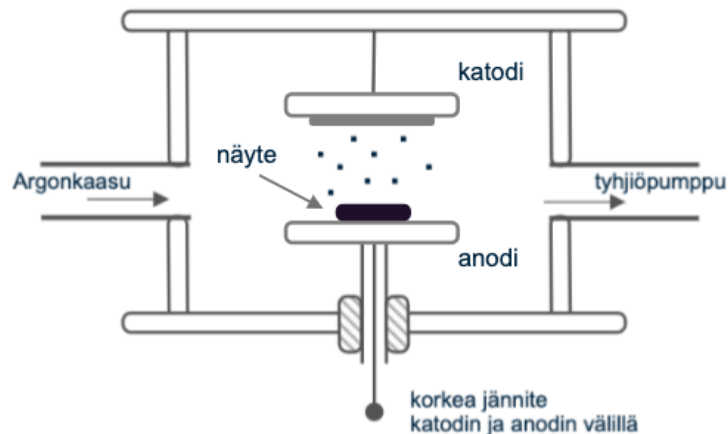
Toisinaan myös Schottky-kontakti voi käyttäytyä ohmisen kontaktin tavoin. Tämä on mahdollista silloin, kun Schottky-valli on hyvin kapea, jolloin varauksenkuljettajien on mahdollista kulkea sen läpi tunneloitumisen (engl. *tunneling*) avulla [1].

## 2 Tutkimusmenetelmät

### 2.1 Kontaktin muodostus

Ennen varsinaista johtavien kontaktien muodostusta GaN-näytteen pinta puhdistettiin 4 M KOH -liuoksessa 60 °C:een lämpötilassa. Näytettä pidettiin 60 sekuntia liuoksessa, sen jälkeen 60 sekuntia deionisoidussa vedessä (DIW), minkä jälkeen se vielä kuivattiin typellä.

Kontaktien muodostusta varten GaN-näytteen pinnalle valmistettiin sputteroimalla (engl. *sputtering*) ohut metallikalvo nikkelistä. Sputteroinnissa tyhjiökammiossa olevaa näytettä pommitetaan metalliatomeilla. Prosessin periaate on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3: Periaatekuva sputteroinnista.

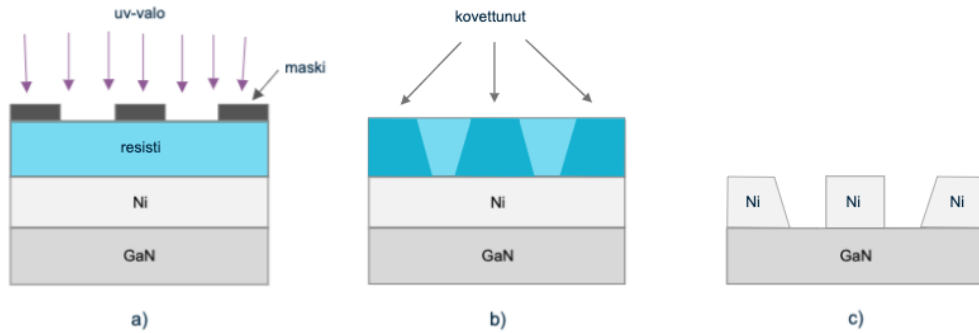
Tyhjiökammioon syötetään argonkaasua, jolloin saadaan aikaan plasmapurkaus. Kammiossa olevien katodin ja anodin välille kytketään tarpeeksi suuri läpilyönnin aiheuttava jännite. Tällöin plasmapurkauksessa positiivisesti ionisoituneet argon-ionit törmäävät vauhdilla katodina toimivaan nikkeli levyyn. Ionien törmäys irroittaa nikkeliatomeja, jotka sinkoutuvat kohti anodin päällä olevaa sputteroitavaa näytettä.

Näin nikkeliatomit muodostavat GaN-näytteen pinnalle ohuen metallikalvon. Tässä tutkielmassa näytteen sputterointiaika oli 666 sekuntia ja sputterointipaine 0,01 mbar, käytetty virta 60 mA ja lämpötila 100 celciusastetta. [10, 11]

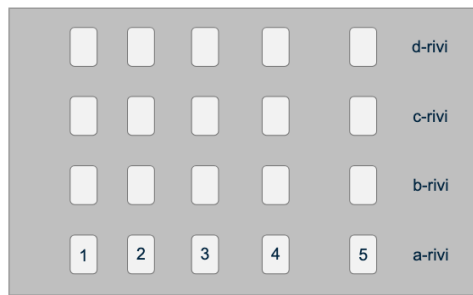
Näytteen pinnalle valmistettuun metallikalvoon tehtiin kontaktikuviointi optisen litografian (engl. *photolithography*) avulla. Litografiaa varten näyte puhdistettiin IPA:lla ja asetonilla, minkä jälkeen se kuivattiin typellä. Puhdistetun näytteen pinnalle levitettiin spinnerilaitteessa näytettä nopeasti pyörittämällä tasainen kerros positiivista valoresistiä. Valoresistin levityksen jälkeen näytettä kuumennettiin lämpölevyn päällä 115°C:ssa 90 sekunnin ajan, jotta saatiin poistettua resististä ylimääräinen liuotin.

Näytteen päälle asetettiin maski, jossa oli haluttu kontaktikuviointi. Varsinainen kuvion muodostuminen tapahtuu UV-valotuksella (350-430 nm). Maskin kuvioinnin alla oleva valoresisti ei altistu säteilylle. Säteilätyksen jälkeen resisti kehitettiin 0,15 M NaOH -liuoksessa, jossa näytettä pidettiin 20 sekunnin ajan. Säteilylle altistunut resisti liukenee, mutta valotuksen aikana maskin alle jäänyt resisti kovettuu ja muodostaa suojaavan kerroksen metallikalvon päälle. [12, 13]

Kontaktikuvioinnin siirtämiseksi nikkelikalvoon, näytettä etsattiin 12,33 prosentisesta HCl:stä ja DIW:stä 1:2 valmistetussa happamassa liuoksessa. Etsaus toteutettiin upottamalla näyte ensin 60 sekunnin ajaksi happoon, minkä jälkeen se kastettiin veteen ja upotettiin vielä uudestaan 60 sekunniksi happoon. Tätä etsaussykliä jatkettiin, kunnes silmin havaittiin ylimääräisen nikkelin häviäminen näytteen pinnalta. Etsauksen jälkeen näytteen pinnalle jäi maskin mukainen haluttu kontaktikuviointi. Kontaktien päälle jäänyt ylimääräinen resisti poistettiin asetonilla ja isopropanililla (IPA). Koko kontaktinmuodostusprosessi on esitetty yksinkertaistettuna kuvassa 4 ja aikaansaatu kontaktikuviointi kuvassa 5. Kuvassa 5 nimetään ja numeroidaan myös kontaktirivit. Mittaukset toteutettiin riveiltä b ja c kontakteista 1-5.



Kuva 4: Litografiaprosessin kuvausta.



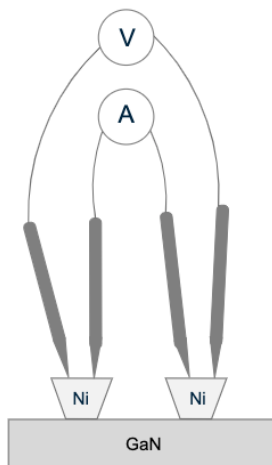
Kuva 5: Näytteen kontaktikuviointi.

## 2.2 TLM

Kontaktiresistanssi on riippuvainen kontaktin koosta, joten vertailukyvyn kannalta on resistanssin sijaan mielekkäämpää tutkia resistiivisyyttä. Kontaktiresistiivisyyttä voidaan mitata siirtoetäisyysmenetelmällä (engl. *transmission line model tai transfer length method, TLM*). TLM mahdollistaa kontaktien välisen etäisyyden vaikutuksen minimoinnin suhteessa mitattuun resistiivisyyteen [1]. Siksi se valikoitui mittaussuomenetelmäksi tässä tutkimuksessa. Oletuksena tätä menetelmää käytettäessä on, että puolijohde kontaktin alla on homogeeninen.

Mittaus toteutettiin käyttämällä yhteensä neljää anturia. Toinen anturipari mitasi kahden Ni-kontaktin välistä jännite-eroa ja toinen pari toiseen kontaktiin saapuvaa ja toisesta kontaktista lähtevää virtaa. Kuvassa 6 esitetään käytetty mittaussuomenetelmä.

järjestely.



Kuva 6: Antureiden sijoittelu TLM-mittauksissa.

Virta ei kulje metallikontaktiin koko kontaktin pituudelta. Jännite on suurimmillaan lähellä kontaktin reunaa ja pienenee lähes eksponentiaalisesti etäisyyden kasvaessa. Etäisyyttä, jolla jännite on pienentynyt  $1/e$  arvoon kontaktin etureunan jännitteestä kutsutaan siirtoetäisyydeksi  $L_T$  (engl. *transfer length*).

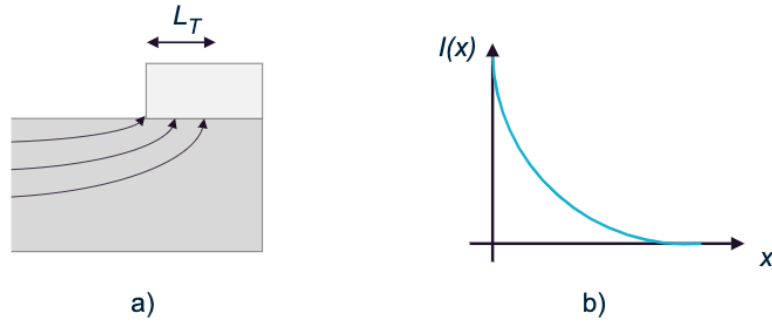
$$L_T = \sqrt{\rho_c/R_{sh}}, \quad (2)$$

missä  $\rho_c$  on kontaktiresistiivisyys ja  $R_{sh}$  puolijohteen neliöresistanssi (engl. *sheet resistance*). Käytännössä siirtoetäisyyden  $L_T$  voidaan ajatella olevan se osa kontaktin leveydestä, jonka läpi suurin osa virrasta kulkee puolijohteesta metalliin tai päinvastoin. Siirtoetäisyyttä ja virran kulkua on havainnollistettu kuvassa 7. [1]

Neliöresistanssi  $R_{sh}$  on ohutkalvolle aina vakio, neliön koosta riippumatta. Neliöresistanssi on resistiivisyyden keskiarvo näytteen paksuuden yli, mitä kuvaa yhtälö

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t}, \quad (3)$$

missä  $\rho$  on resistiivisyys ja  $t$  on ohutkalvon paksuus. Kun neliöresistanssi tunnetaan,

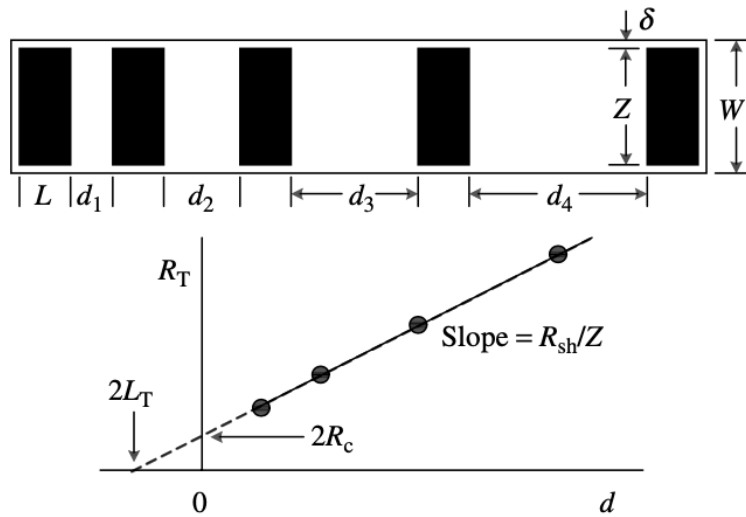


Kuva 7: a) Virran kulku kontaktiin ja siirtoetäisyyden  $L_T$  havainnollistus. b) Virta etäisyyden funktiona. Kuvat perustuvat lähteen [1] kuviin.

näytteen resistanssi  $R$  voidaan laskea sen ulkoisten mittojen avulla:

$$R = R_{sh} \frac{L_S}{W_S}, \quad (4)$$

missä  $L_S$  on näytteen pituus ja  $W_S$  sen leveys. Näin resistanssi on mahdollista laskea ilman, että ohutkalvon paksuutta tunnetaan. [1]



Kuva 8: Kuvassa ylhäällä yksi kontaktirivi (vrt. kuva 5) ja alhaalla periaate mitaustulosten laskemiselle. Kuva lähteestä [1].

Kuvassa 8 yhden kontaktin leveydeksi esitetään  $Z$ , pituudeksi  $L$  ja kontaktien

väliseksi etäisyydeksi  $d_n$ . Kontaktin ja puolijohteen reunan välinen etäisyys on  $\delta$  ja puolijohdealueen leveys  $W$ .

Kokonaisresistanssi mitataan kahden vierekkäisen kontaktin väliltä ja esitetään kontaktien välimatkan funktiona, kuten kuvassa 8. Kontaktiresistanssiksi saadaan Ohmin lain ja yhtälön 2 avulla:

$$R_c = \frac{V}{I} = \frac{\sqrt{R_{sh}\rho_c}}{Z} \coth \frac{L}{L_T}, \quad (5)$$

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

$$R_c \approx \frac{\rho_c}{L_T Z} \quad (6)$$

Tätä mittausmenetelmää käyttäen saatu kahden kontaktin välinen resistanssi on kontaktien resistanssien  $R_c$  ja puolijohteen resistanssin  $R_{sc}$  summa [1]. Neliöresistanssin yhtälöä 3, kontaktiresistanssin yhtälöä 6 ja siirtoetäisyyden yhtälöä 2 käyttämällä saadaan mitatun kokonaisresistanssin yhtälöksi:

$$\begin{aligned} R_T &= R_{sc} + 2R_c \\ &= R_{sh} \frac{d_n}{Z} + 2 \frac{\rho_c}{L_T Z} \quad \|\rho_c = L_T^2 R_{sh} \\ &= R_{sh} \frac{d_n}{Z} + 2 \frac{L_T R_{sh}}{Z} \\ \Rightarrow R_T &= \frac{R_{sh}}{Z} (d_n + 2L_T) \end{aligned} \quad (7)$$

Tämä on  $(d_n, R_T)$ -kuvaajaan mittapisteisiin sovitetun suoran yhtälö (kuva 8). Tämän suoran kulmakertoimesta  $\frac{R_{sh}}{Z}$  saadaan näytteen neliöresistanssi. Ekstrapoloimalla suoraa pystyakselin leikkauskohdasta  $2R_c$  lasketaan näytteen kontaktiresistanssi  $R_c$  ja vaaka-akselin leikkauskohdasta  $2L_T$  siirtoetäisyys  $L_T$ . Siirtoetäisyyden avulla lasketaan yhtälöä 2 käyttäen näytteen kontaktiresistiivisyys. [1]



## 2.3 XPS

Röntgenviritteistä fotoelektronispektroskopiaa (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) käytettiin näytteen pinnan materiaalikoostumuksen määrittämiseen. Se on yksi yleisimmin käytetyistä pintatutkimusmenetelmistä. Nyt käytössä oli Thermo Scientific Nexsa -laite.

XPS perustuu valosähköiseen ilmiöön. Tutkittavaa näytettä pommitettiin monokromatisoidusta Al K- $\alpha$  röntgenlähteestä saaduilla röntgensäteillä. Näyte absorboi säteilyn mukana saapuvat fotonit. Kun absorboidun fotonin energia on suurempi kuin elektronin irrottamiseen tarvittava energia, elektroni irtoaa näytteestä. Tähän tarvittava energiaa vastaa elektronin sidosenergiaa. Elektronin sidosenergia on aineen kahden eri energiatilan erotus:

$$E_s = E_l - E_a, \quad (8)$$

missä  $E_s$  on elektronin sidosenergia,  $E_l$  on kiteen energia lopussa ja  $E_a$  kiteen energia alussa ennen elektronin irtoamista kiteestä. Tämä sidosenergia voidaan kirjoittaa myös muodossa

$$E_s = E_f - E_k - E_w, \quad (9)$$

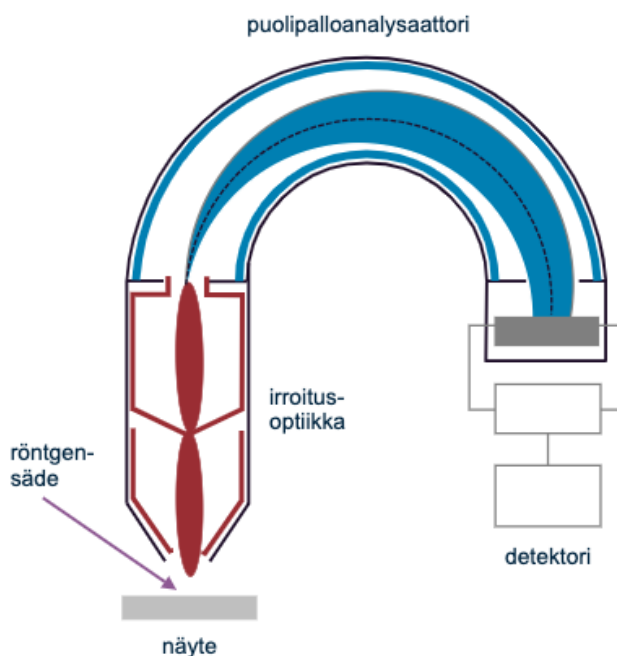
$E_f$  fotonin energia,  $E_k$  irronneen elektronin liike-energia ja  $E_w$  spektrometrin työfunktio. Kun taajuus tiedetään, saadaan Planckin lain avulla määritettyä fotonin energia

$$E_f = hv, \quad (10)$$

missä  $h$  on Planckin vakio ja  $v$  taajuus. Spektrometrin työfunktio  $E_w$  määritetään mittaamalla tunnetun materiaalin sidosenergiaskaala ja kalibroimalla työfunktio niin, että saatu spektri vastaa tunnettua spektriä.

Näytteestä irronneet elektronit kulkeutuvat XPS-laitteen analysaattoriin ja sieltä edelleen detektorille, joka laskee kullakin liike-energialla saapuvien elektronien

määrän. Tästä muodostetaan intensiteettispektri. Sidosenergia riippuu siitä, mitä elektronikuorelta elektroni irtoaa. Mitä sisempi elektronikuori, sitä suurempi on sidosenergia. Eri alkuaineiden atomeilla on erilaiset energiatilat ja eri määrä elektronikuoria riippuen niiden sisältämien protonien ja elektronien määrästä. Näin ollen sidosenergiatkin ovat erisuuruisia ja yksilöllisiä eri alkuaineille. Näin intensiteettispektrin piikkien sidosenergioista voidaan määrittää näytteen sisältämät alkuaineet. Kuva 9 havainnollistaa XPS-laitteen toimintaa. [1, 14]



Kuva 9: Havainnekuva XPS-laitteesta.

Menetelmää voidaan käyttää kuitenkin vain näytteen pintakerroksen materiaalikoostumuksen selvittämiseen. Käytettävät röntgensäteet voivat tunkeutua mikrometrien syvyyteen näytteen pinnalta, mutta tältä syvyydeltä irronneet elektronit eivät pääse kulkeutumaan pois näytteestä, ennen kuin ne ovat jo menettäneet kaiken liike-energiansa. Tutkittavan pintakerroksen paksuus on tällä menetelmällä noin 5 nm. [1].

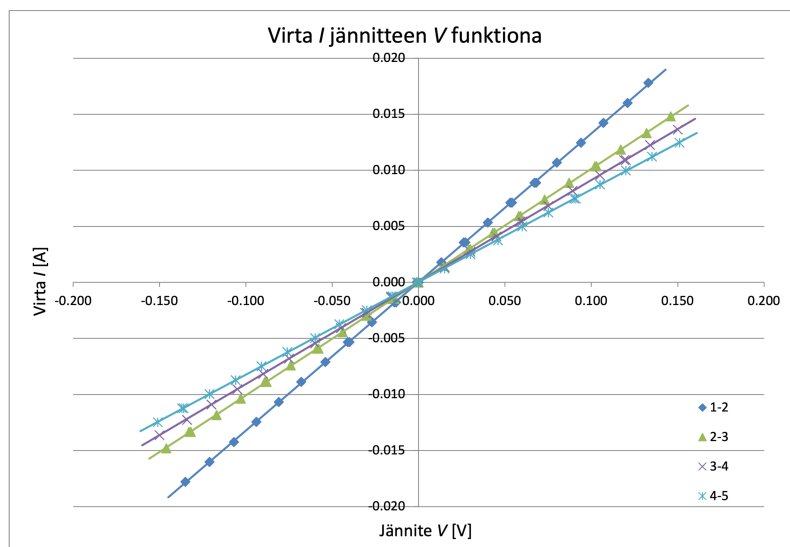
## 2.4 Lämmitys

Lämmitys toteutettiin ultrasuurtyhjiökammiossa 500 celsiusasteen lämmössä  $\text{NH}_3$ -taustakaasussa. Näytettä lämmitettiin epäsuorasti sen alla kulkevaa wolfram-lankaa kuumentamalla. Näyte pidettiin 500 celsiusasteen lämpötilassa viiden minuutin ajan. Lämmittämiseen käytetty virta oli 2 A ja jännite n. 15 V.

## 3 Tulokset

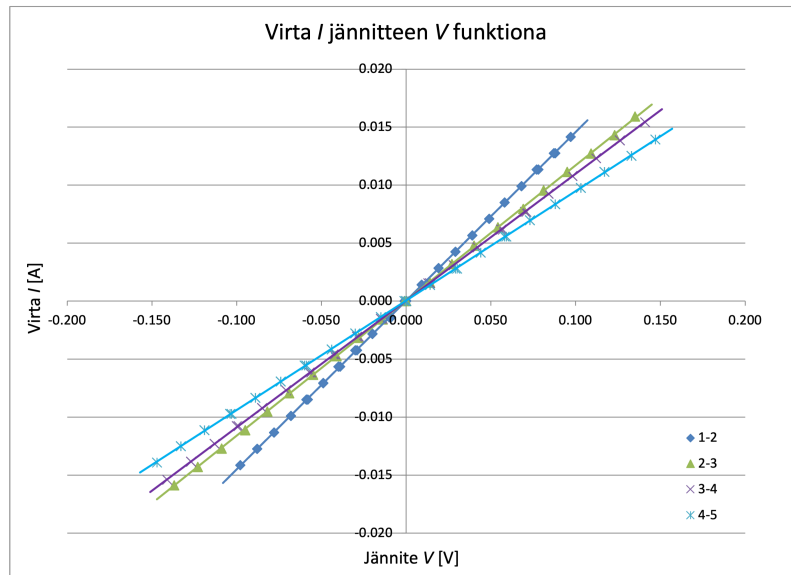
Työssä oli tutkittavana kaksi GaN-näytettä, joille kummallekin valmistettiin Ni-kontaktit täsmälleen samoilla menetelmillä. Kutsutaan näytteitä nimillä näyte 1 ja näyte 2.

Ensimmäiset sähköiset mittaukset TLM:ää käyttäen osoittivat GaN-Ni -kontaktien olevan ohmisia, koska virta-jänniteominaisuudet olivat lineaarisia. Tämä on esitetty graafisesti kuvissa 10 ja 11.



Kuva 10: Näytteen 1 jännite-virta -kuvaaja ensimmäisellä mittauksella eri kontaktiväleille. Mittaukset tehtiin kontaktiriviltä b.

Tulokset poikkesivat tässä vaiheessa täysin oletetusta Schottky-tyyppisestä kon-

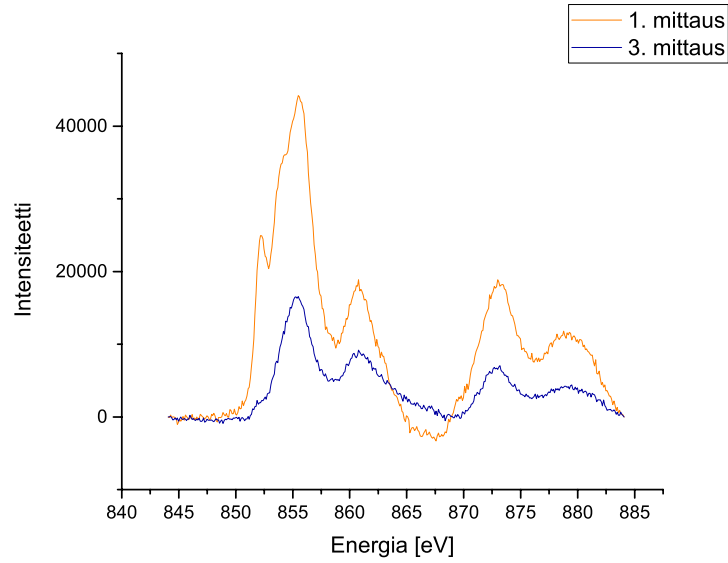


Kuva 11: Näytteen 2 jännite-virta -kuvaaja ensimmäisellä mittauksella eri kontaktiväleille. Mittaukset tehtiin kontaktiriviltä b.

taktista, minkä vuoksi päätimme tutkia näytteiden pinnan materiaalikoostumusta XPS-laitteistolla. Tutkimus osoitti, että nikkeliä oli kummankin näytteen pinnalla myös kontaktien välisellä alueella. XPS-mittauksista saatuja tuloksia esitetään kuvissa 12 ja 13. Tämä sopi yhteen virtamittausten tulosten kanssa. Virta pääsi siis kulkemaan nikkelin vuoksi myös näytteen pintaa pitkin sen sijaan, että olisi kulkenut heikommin johtavan GaN-puolijohteen kautta. Etsaus oli siis ollut riittämätöntä, minkä vuoksi nikkeliä oli jäänyt näytteen pinnalle.

Suoritettiin uusi etsaus samoin menetelmin kuin aiemmin. Etsauksen jälkeen suoritettiin uudet sähköiset mittaukset TLM:ää käyttäen. Tulosten mukaan näytteiden kokonaisresistanssin  $R_T$  ja kontaktien välisen etäisyyden  $d_n$  välillä oli edelleen lineaarinen riippuvuus. Tulokset vastasivat siis ensimmäisiä mittauksia. Päädyimme tutkimaan näytteen pinnan uudelleen XPS-laitteistolla ja nikkeliä havaittiin edelleen myös varsinaisten kontaktien välillä. Suoritettiin kolmas etsaus jälleen samoin menetelmin kuin aiemmin.

Kolmansien sähköisten mittausten tulokset esitetään kuvissa 14 ja 15. Nyt tu-

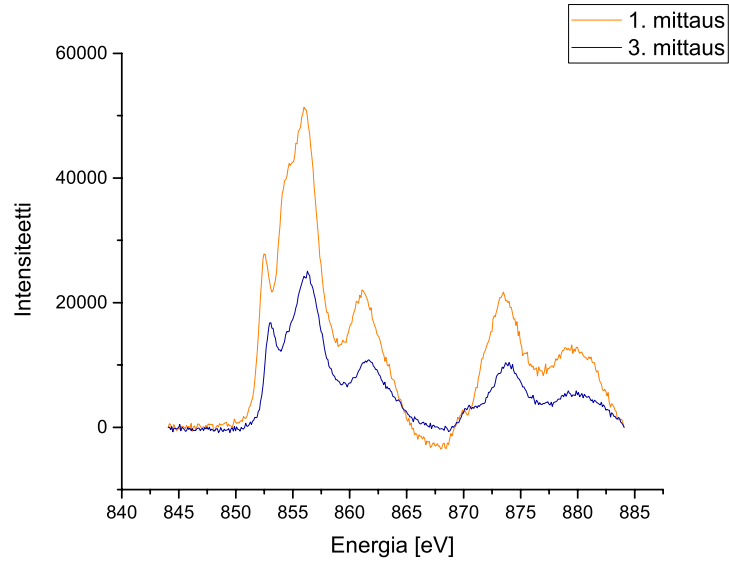


Kuva 12: Näytteen 1 XPS-kuvassa havaittavissa piikit Nikkelin energiatiloille  $2p_{1/2}$  ja  $2p_{3/2}$ . [15]

loksissa oli havaittavissa selkeä ero aiempiin. Näytteen 1 tuloksista huomataan, ettei lineaarista riippuvuutta enää ole. Kuvan 14 perusteella voidaan sanoa näytteessä 1 GaN:n ja Ni:n välillä olevan Schottky-kontakti.

Koska ainoastaan näytteessä 1 pystyttiin toteamaan odotusten mukainen Schottky-liitos päätettiin lämmitys toteuttaa vain sille näytteelle. Näyte 2 jätettiin siis lämmittämättä. Lämmityksen jälkeen suoritettiin uudet sähköiset mittaukset näytteelle 1. Nämä tulokset esitetään kuvassa 16. Kolmansissa mittauksissa ennen lämmitystä havaittiin Schotkky-kontakti, mutta nyt lämmityksen jälkeen oli havaittavissa selvä lineaarinen riippuvuus. Kontakti galliumnitridin ja nikkelin välillä oli siis muuttunut ohmiseksi.

Kuvassa 17 esitetään näytteen 1 kokonaisresistanssi  $R_T$  kontaktien välisen etäisyyden  $d_n$  funktiona. Kuvan suoran kulmakertoimesta  $R_{sh}/Z$  saatiin näytteen neliöresistanssi  $R_{sh}$ , suoran ja pystyakselin leikkauskohdasta näytteen kontaktiresistanssi  $R_c$  ja vaaka-akselin leikkauskohdasta siirtoetäisyys  $L_T$ . Siirtoetäisyyden avulla las-

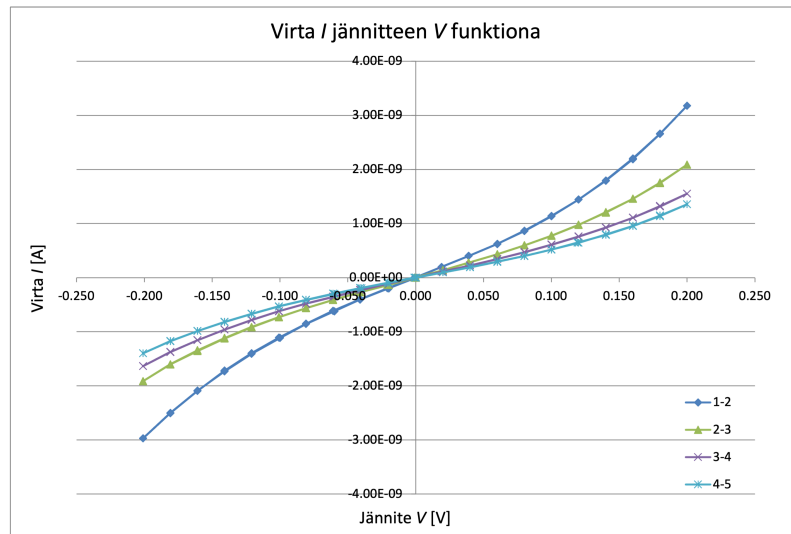


Kuva 13: Näytteen 2 XPS-kuvassa havaittavissa piikit Nikkelin energiavaloille  $2p_{1/2}$  ja  $2p_{3/2}$ . [15]

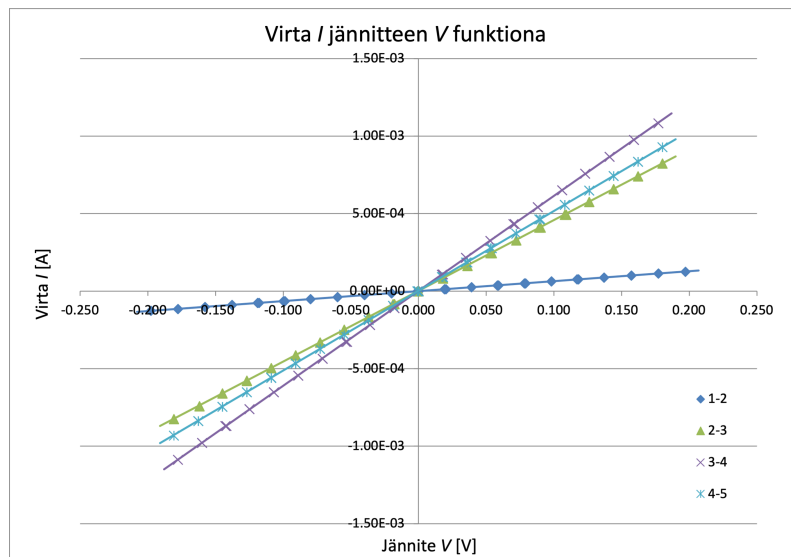
kettiin näytteen kontaktiresistiivisyys  $\rho_c$ . Nämä esitetään taulukossa I.

Taulukko I: Tulokset lämmityksen jälkeen näytteelle 1.

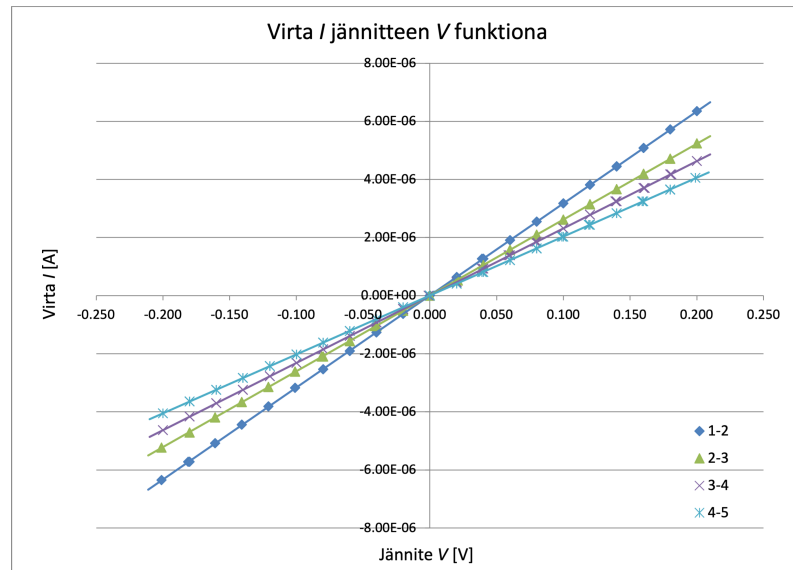
Kulmakerroin	Kontaktiresistanssi	Siirtoetäisyys	Kontaktiresistiivisyys
$R_{sh}/Z$ [ $\Omega$ ]	$R_c$ [ $\Omega$ ]	$L_T$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\rho_c$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
57,9	7250	125	5,45



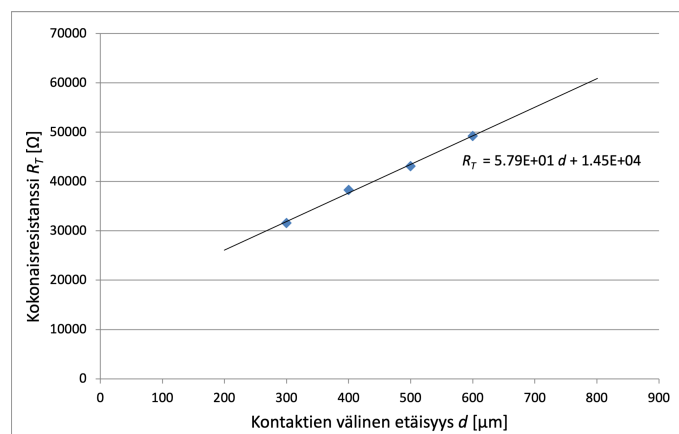
Kuva 14: Näytteen 1 jännite-virta -kuvaaja kolmannella mittauksella eri kontaktiväleille. Mittaukset tehtiin kontaktiriviltä b.



Kuva 15: Näytteen 2 jännite-virta -kuvaaja kolmannella mittauksella eri kontaktiväleille. Mittaukset tehtiin kontaktiriviltä b.



Kuva 16: Näytteen 1 jännite-virta -kuvaaja lämmityksen jälkeen eri kontaktiväleille. Mittaukset tehtiin kontaktiriviltä b.



Kuva 17: Näytteen 1 kokonaisresistanssi  $R_T$  kontaktien etäisyyden  $d_n$  funktiona.



## 4 Yhteenveto

Tämän tutkielman tavoitteena oli selvittää, kuinka nikkelikontaktein varustetun galliumnitridinäytteen lämmittäminen vaikuttaa näytteen resistiivisyyteen. Kahden galliumnitridinäytteen pinnalle valmistettiin sputteroimalla nikkelikalvo, johon tehtiin kontaktikuviointi optisen litografian avulla. Näytteiden resistiivisyyttä tutkittiin siirtoetäisyysmenetelmän (TLM) avulla. Lisäksi valmistettujen näytteiden pinnan materiaalikoostumusta tutkittiin XPS-laitteistolla.

Molemmissa näytteissä havaittiin ohminen kontakti jo ennen lämmitystä. XPS-mittausten avulla selvisi, että nikkelikontaktien välille GaN:n pinnalle oli etsauksesta huolimatta jäänyt jonkin verran nikkeliä, jota pitkin virta pääsi kulkemaan. Etsaus ja sähköiset mittaukset suoritettiin vielä kahdesti tämän jälkeen, kunnes ylimääräinen nikkeli saatiin poistettua. Tällöin toisessa näytteessä nikkelin ja galliumnitridin välillä havaittiin odotetunlainen Schottky-tyyppinen kontakti.

Näyte, jossa Schottky-kontakti havaittiin, lämmitettiin ultrasuurtyhjiökammiossa NH<sub>3</sub>-taustakaasussa. Lämmityksen jälkeen TLM-mittauksissa havaittiin Schottky-tyyppisen kontaktin muuttuneen ohmiseksi kontaktiksi.

Kontaktityypin muutoksen voidaan olettaa johtuvan galliumnitridin ja nikkelin välisen rajapinnan muutoksista. Galliumnitridi- ja nikkeliatomit voivat reagoida keskenään ja muodostaa uusia yhdisteitä, jotka muuttavat rajapinnan sähköisiä ominaisuuksia. Lämmittämällä voidaan myös luoda uusia energiatiloja rajapintaan, mikä parantaa varauksenkuljettajien liikkuvuutta ja näin näytteen johtavuutta. Lisäksi lämmitys voi vaikuttaa epäpuhtauksiin kontaktipinnalla, poistamalla tai siirtämällä epäpuhtausatomeja ja näin pienentämällä rajapinnan resistiivisyyttä.

Tämän tutkielman tarkoituksena oli tutkia resistiivisyyden muutosta. Lämmityksen todettiin pienentävän näytteen resistiivisyyttä, mutta tarkemmin emme lämmityksen vaikutuksia tutkineet. Jatkotutkimuksena voisikin selvittää, mitä galliumnitridin ja nikkelin rajapinnassa todella tapahtui lämmityksen aikana.

## Viitteet

- [1] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 1 ed. (Wiley, 2005).
- [2] S. S. Li, *Semiconductor Physical Electronics* (SpringerBoston, 1993).
- [3] M. Rais-Zadeh, V. J. Gokhale, A. Ansari, M. Faucher, D. Theron, Y. Cordier ja L. Buchailot, *Journal of Microelectromechanical Systems* **23**, 1252 (2014).
- [4] S. Lu, M. Deki, J. Wang, K. Ohnishi, Y. Ando, T. Kumabe, H. Watanabe, S. Nitta, Y. Honda ja H. Amano, *Applied Physics Letters* **119**, 242104 (2021).
- [5] M. Meneghini, C. De Santi, I. Abid, M. Buffolo, M. Cioni, R. A. Khadar, L. Nela, N. Zagni, A. Chini, F. Medjdoub, G. Meneghesso, G. Verzellesi, E. Zanoni ja E. Matioli, *Journal of Applied Physics* **130**, 181101 (2021).
- [6] *Handbook of GaN semiconductor materials and devices, Series in optics and optoelectronics*, toimittanut W. Bi (CRC Press, Taylor & Francis GroupBoca Raton, 2017).
- [7] G. Greco, F. Iucolano ja F. Roccaforte, *Applied Surface Science* **383**, 324 (2016).
- [8] H. Lüth, *Surfaces and interfaces of solid materials*, 3. edition ed. (SpringerBerlin, 1998).
- [9] R. T. Tung, *Applied Physics Reviews* **1**, 011304 (2014).
- [10] J. T. Gudmundsson ja D. Lundin, *High Power Impulse Magnetron Sputtering* (Elsevier, 2020), pp. 1–48.
- [11] A. H. Simon, *Handbook of Thin Film Deposition* (Elsevier, 2018), pp. 195–230.
- [12] *Introduction to Microlithography: Theory, Materials, and Processing*, Vol. 219 of *ACS Symposium Series*, toimittanut L. F. Thompson, C. G. Willson ja M. J. Bowden (American Chemical SocietyWashington, D. C., 1983).
- [13] M. Grodzicki, P. Mazur, S. Zuber, J. Pers, J. Brona ja A. Ciszewski, *Applied Surface Science* **304**, 24 (2014).
- [14] F. A. Stevie ja C. L. Donley, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **38**, 063204 (2020).
- [15] *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, toimittanut J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. Chastain, R. C. King Jr. ja Physical Electronics, Incorporation (Physical ElectronicsMinnesota, 1995).