

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto
Mikro- ja nanotekniikan laboratorio

Markus Bosund

Galliumarsenidipinnan passivointi atomikerroskasvatustekniikalla

Diplomi-insinöörin tutkintoa varten
tarkastettavaksi jätetty diplomityö.

Työn valvoja: prof. Harri Lipsanen
Työn ohjaaja: DI Jouni Tiilikainen

Espoo 07.08.2007

ALKULAUSE

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun Mikro- ja nanotekniikan laboratoriossa. Tutkimuksen tarkoituksena on ollut kehittää atomikerroskasvatustekniikkaan perustuva galliumarsenidipinnan suojaus- ja passivointimenetelmä.

Haluan kiittää työni valvojaa professori Harri Lipsasta mahdollisuudesta tehdä tutkimusta kiinnostavan aiheen parissa. Työn ohjaajaa DI Jouni Tiilikaista haluan kiittää aktiivisesta ohjaamisesta ja hyödyllisistä näkökulmista monissa kysymyksissä. Aierken Abuduwayiti on tehnyt merkittävän osuuden tässä tutkimuksessa ja haluan kiittää häntä positiivisesta asenteesta, asiantuntevista neuvoista sekä hyvästä yhteistyökyyvystä. Työssä on ollut suurena apuna myös tohtori Teppo Hakkarainen. Haluan myös kiittää muita Mikro- ja nanotekniikan laboratoriossa työskenteleviä neuvoista sekä kannustavasta työilmapiiristä.

Lisäksi haluan kiittää Beneqin henkilökuntaa tohtori Milja Mäkelää, tohtori Matti Putkosta sekä DI Pekka Soinista kannustavista ja asiantuntevista neuvoista, jotka olivat ratkaisevan tärkeitä titaaninitridiprosessin optimimisessa ja käyttöönotossa.

Erityiskiitoksen haluan esittää tyttöystävälleni Suvi Ristilälle, perheelleni sekä kavereilleni, joilta olen saanut rajattomasti tukea, apua ja vastapainoa työnteolle niin hyvinä kuin huonoinakin päivinä.

Espoossa 7.8.2007

Markus Bosund

Tekijä:	Markus Bosund		
Työn nimi:	Galliumarsenidipinnan passivointi atomikerroskasvatustekniikalla		
Päivämäärä:	07.08.2007	Sivumäärä:	71
Osasto:	Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto		
Professori:	Nanoteknologia	Koodi:	S-104
Työn valvoja:	professori Harri Lipsanen		
Työn ohjaaja:	DI Jouni Tiilikainen		
<p>Työssä tutkittiin Teknillisen korkeakoulun Mikro- ja nanotekniikan laboratoriossa MOVPE-menetelmällä valmistettujen pintakvanttikaivojen passivointia atomikerroskasvatusmenetelmällä (ALD). Tutkimuksia varten Micronovan puhdistilan ALD-laitteistoon kehitettiin titaaninitridin valmistusprosessi. Kvanttikaivonäytteet päällystettiin titaaninitridikalvoilla ja passivointivaikutusta tutkittiin fotoluminesenssimittauksin heti näytteiden valmistuksen jälkeen sekä uudelleen kuukauden kuluttua passivoinnin aikariippuvuuden arvioimiseksi. Lisäksi tutkittiin sitä, miten erilaiset lämpökäsittelyt ja oksidikalvot vaikuttavat titaaninitridipassivoitujen pintakvanttikaivojen toimintaan.</p> <p>Titaaninitridikerrosten ominaisuuksia tutkittiin tekemällä röntgenheijastusmittauksia galliumarsenidialustakiteen päälle valmistetuille kalvoille. Mittauksilla saatiin selville kalvojen paksuudet, massatiheydet sekä pinnankarheudet.</p> <p>Fotoluminesenssimittauksissa havaittiin, että titaaninitridikalvo aiheuttaa pintakvanttikaivoihin selvän passivointiefektin. Kuukauden kuluttua mitattujen näytteiden ominaisuudet olivat heikentyneet, mutta paksummilla passivointikerroksilla heikentyminen ei ollut merkittävää. Lisäksi havaittiin, että titaaninitridipäällystetyn pintakvanttikaivon päälle valmistetut oksidikalvot heikentävät passivointivaikutusta selvästi. Lämpökäsittelytutkimuksissa selvisi, että titaaninitridipassivoituvat pintakvanttikaivot eivät kestäneet yli 300 °C:n lämpökäsittelyä.</p>			
Avainsanat:	ALD, MOVPE, TiN, GaAs, kvanttikaivo, passivointi		

Author:	Markus Bosund	
Title of thesis:	Passivation of GaAs surface using atomic layer deposition	
Date:	August 7, 2007	Pages: 71
Department:	Dept. of Electrical and Communications Engineering	
Professorship:	Nanotechnology	Code: S-104
Supervisor:	Harri Lipsanen, professor	
Instructor:	Jouni Tiilikainen, M.Sc.	
<p>In this thesis, a atomic-layer-deposition (ALD) based titanium nitride (TiN) passivation method for gallium arsenide (GaAs) surface has been studied. Near surface quantum wells (NSQWs) grown in the Micro and Nanosciences Laboratory by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) were used as an indicator for the passivation efficiency. One part of this thesis was to develop and optimize a TiN process for the Micronova cleanroom ALD system. The NSQW were covered by TiN and photoluminescence (PL) measurements were performed after growth and one month later in order to find out the time dependence of the passivation effect. The effects of temperature treatments and oxide layers grown onto TiN passivated NSQWs were also investigated.</p> <p>The properties (film thickness, mass density and roughness) of the TiN films were researched by growing thin layers on GaAs substrate and using X-ray reflectivity measurements.</p> <p>The as-grown TiN coated quantum wells showed clear passivation effect in the PL measurements. After one month the PL properties had weakened but not significantly if the passivation layers were thick enough. Oxide films growth on TiN passivated NSQWs reduced the passivation effect clearly. It was also found that TiN passivated NSQWs did not work well after a 300 °C temperature treatment.</p>		
Keywords:	ALD, MOVPE, TiN, quantum well, passivation	

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Galliumarsenidi ja pintakvanttikaivot	3
2.1	Galliumarsenidi ja pintatilat	3
2.2	Kvanttikaivon teorian perusteita	5
2.2.1	Potentiaalikanavo	5
2.2.2	Kvanttikaivo ja pintakvanttikaivo	10
3	Röntgenheijastus	14
3.1	Röntgensäteiden sironta ja taitekerroin	14
3.1.1	Elastinen sironta atomeista	14
3.1.2	Dispersiokorjauskertoimet $\Delta f'$ ja $\Delta f''$	17
3.1.3	Taitekerroin röntgensäteille	19
3.2	Röntgenheijastuskuvaajan laskenta	20
3.2.1	Muunnosmatriisit	20
3.2.2	Heijastus paksusta kalvosta	25
3.2.3	Heijastus ohuesta kalvosta	27
3.2.4	Heijastus useasta kalvosta	28
3.2.5	Pinnankarheuden mallinnus	30
4	Atomikerroskasvatus	33
4.1	Adsorptiomekanismit	34
4.2	Kasvunopeus atomikerroskasvatuksessa	37
4.2.1	Syklimäärän vaikutus kasvunopeuteen	37
4.2.2	Lämpötilan vaikutus kasvunopeuteen	38
4.2.3	Pulssiajan vaikutus kasvunopeuteen	39
4.2.4	Huuhteluajan vaikutus kasvunopeuteen	40

4.3	ALD-laitteiden tekniset ominaisuudet	41
4.3.1	ALD-reaktorit	41
4.3.2	Virtaustyyppin ALD	42
4.4	ALD-kalvojen ominaisuudet	43
4.4.1	ALD-kalvojen rakenne	43
4.4.2	Epäpuhtaudet ALD-kalvoissa	44
4.5	ALD-materiaalit ja niiden valmistus	44
4.5.1	Alumiinioksidi Al_2O_3	44
4.5.2	Titaaninitridi TiN	46
5	Tutkimukseen liittyvät karakterisointimenetelmät	47
5.1	Röntgenheijastusmittaus	47
5.1.1	Tutkimuksissa käytetty röntgenheijastusmittalaitteisto	47
5.1.2	Röntgenheijastusmittaustulosten karakterisointi . . .	49
5.2	Fotoluminesenssimittaus	49
5.2.1	Fotoluminesenssimittauksen perusteet	49
5.2.2	Tutkimuksessa käytetty PL-mittalaitteisto	50
6	Näytteet ja niiden valmistus	52
6.1	Titaaninitridikalvot	53
6.2	Pintakvanttikaivot ja niiden päälle valmistettu TiN-kalvo . .	54
6.3	Pintakvanttikaivojen lämpökäsittely	55
7	Mittaustulokset	56
7.1	Röntgenheijastusmittaustulokset	56
7.1.1	Kalvon ominaisuuksien XRR-mittaukset	56
7.1.2	Lämpökäsittelyn vaikutus TiN-kalvoihin	58
7.2	Fotoluminesenssimittaustulokset	59
7.2.1	Titaaninitridikalvon paksuuden vaikutus PL-tuloksiin	59
7.2.2	Lämpökäsittelyn vaikutus PL-tuloksiin	60
7.2.3	Oksidikerrosten vaikutus PL-tuloksiin	62
8	Yhteenveto ja johtopäätökset	65
	Lähdeluettelo	68

Luku 1

Johdanto

Galliumarsenidi (GaAs) on yleinen materiaali puolijohdeteollisuudessa. Siitä valmistetaan esimerkiksi infrapuna-alueen ledejä, lasereita, transistoreja sekä aurinkokennoja. Lisäksi sitä käytetään IC-teknologiassa (engl. *Integrated Circuit*, IC). Monien sovellutusten kehitystä rajoittava tekijä on ollut se, että galliumarsenidin pinnan ominaisuudet muuttuvat herkästi. Pintaan absorboituu mm. happea, jolloin muodostuu digalliumtrioksidia (Ga_2O_3) [1]. Galliumarsenidin kiellettyyn energia-aukkoon muodostuu tällöin sallittuja tiloja (engl. *Surface State*, pintatila), joiden kautta varauksenkuljettajat voivat rekombinoitua. Pintarekombinaatiot häiritsevät komponentin toimintaa. Tästä syystä pinta halutaan usein passivoida, jolloin pintatilojen ja tätä kautta pintarekombinaatioiden määrä vähenee.

Galliumarsenidin pinta voidaan passivoida esimerkiksi päällystämällä pinta ohuella galliumnitridikalvolla (GaN). Metallo-orgaanisella kaasufaasiepitaksialla (engl. *Metallo-Organic Vapour Phase Epitaxy*, MOVPE) voidaan valmistaa suojaava galliumnitridikerros noin $550\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa [2]. Passivointikerroksena on käytetty myös PECVD-tekniikalla (engl. *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) valmistettua piinitridiä (SiN). Tällöin kasvatuslämpötilat ovat yli $350\text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Atomikerroskasvatus (engl. *Atomic Layer Deposition*, ALD) on Tuomo Suntolan kehittämä menetelmä [4], jolla voidaan valmistaa mm. ohuita oksidijä nitridikalvoja matalissa lämpötiloissa suurille pinta-aloille. Menetelmän

hyvinä puolina ovat kalvon tarkka paksuuskontrolli sekä yhtenäinen kasvu.

Tässä diplomityössä tutkitaan galliumarsenidin passivointia atomikerroskasvatustekniikalla. Tavoitteena on saada tietoa siitä, miten matalassa lämpötilassa valmistettu titaaninitridikalvo (TiN) passivoi GaAs-pinnan. Tämän tutkimuksen pohjana on tutkimus, jossa on osoitettu että TiN-kalvo voidaan valmistaa 250 °C:n lämpötilassa [5]. Passivointituloksen arviointiin käytetään indikaattorina pintakvanttikaivoja, jotka ovat herkkiä pintatiloille.

Ensimmäisessä kappaleessa on tutkimukseen liittyvä johdanto. Toisessa kappaleessa on esitelty galliumarsenidin ja pintatilojen teoriaa. Lisäksi siinä on kuvattu kvanttikaivoihin ja pintakvanttikaivoihin liittyvää teoriaa. Kolmannessa kappaleessa kerrotaan yleisesti röntgensäteisiin liittyviä ilmiöitä ja röntgenheijastusmittauksen teoreettista pohjaa. Neljännessä kappaleessa käsitellään atomikerroskasvatukseen liittyvää teoriaa sekä siihen liittyvää tekniikkaa. Viidennessä kappaleessa esitellään tutkimukseen liittyviä karakterisointimenetelmiä. Kuudes kappale käsittelee kokeissa tehtyjä näytteitä sekä niiden valmistusparametreja. Seitsemännessä kappaleessa on mittaustulokset ja kahdeksannessa tulosten yhteenveto.

Luku 2

Galliumarsenidi ja pintakvanttikaivot

Galliumarsenidin pintatiloja voidaan tutkia pintakvanttikaivojen avulla. Kun kvanttikaivo valmistetaan tarpeeksi lähelle näytteen pintaa, varauksenkuljettajat voivat tunneloitua sinne kvanttikaivosta kvanttimekaniikan lakien mukaisesti. Galliumarsenidin pintaan voi muodostua pintatiloja, jotka ovat kiellettyyn energia-aukkoon syntyviä sallittuja tiloja. Jos pinnassa on runsaasti vapaita tiloja, varauksenkuljettajat voivat rekombinoida säteilemättömästi niiden kautta. Tällöin kvanttikaivon toiminta fotoniemitterinä heikkenee, mikä voidaan havaita esimerkiksi fotoluminesenssimittauksin. Pintakvanttikaivojen luminesenssi-intensiteettiin perustuvat mittaukset ovat tästä syystä tehokas menetelmä pintatilojen tutkimuksessa. Tässä luvussa kerrotaan tarkemmin galliumarsenidiin ja pintakvanttikaivoihin liittyvää teoriaa.

2.1 Galliumarsenidi ja pintatilat

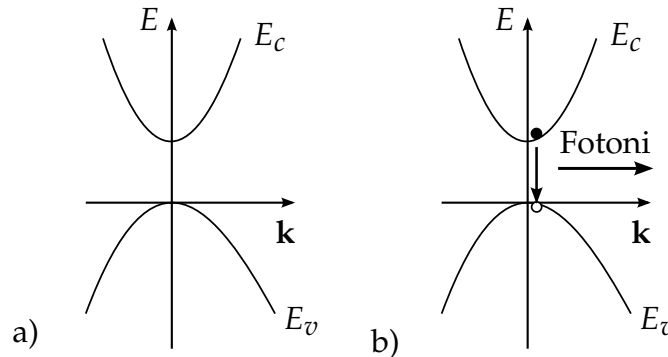
Yksikiteisellä galliumarsenidilla on sinkkivälkehilarakenne (engl. *Zinc Blende*) [6]. Sinkkivälkehila muodostuu kahdesta sisäkkäisestä III- ja VI ryhmän atomien muodostamasta pintakeskeisestä hilasta, jossa hilapisteet ovat

kuution kärjissä ja sivutahkojen keskipisteissä. Galliumarsenidin hilavakio on 300 K:n lämpötilassa 5,653 Å. [6]

Galliumarsenidin kvanttimekaanisia ominaisuuksia voidaan tutkia kvanttimekaniikan avulla. Kiteessä oleva elektroni toteuttaa Schrödingerin yhtälön

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \psi = E\psi, \quad (2.1)$$

jossa $\hbar = h/2\pi$ (h on Planckin vakio), m elektronin massa, E elektronin energia ja ψ elektronin aaltofunktio. Sinkkivälkehila on periodinen rakenne, jossa Coulombin potentiaali $V(\mathbf{r})$ toistuu periodisena. Tällöin yhtälö 2.1 voidaan ratkaista käyttämällä Blochin funktioita, joista voidaan johtaa galliumarsenidin johtavuus- ja valenssivyön kulku ensimmäisessä Brillounin vyöhykkeessä. Aiheesta on kirjoitettu enemmän viitteessä [7].



Kuva 2.1. a) Galliumarsenidin yksinkertaistettu energiavyökaavio ensimmäisessä Brillounin vyöhykkeessä. Kohdassa b) on esitelty elektroni-aukkorekombinaatio.

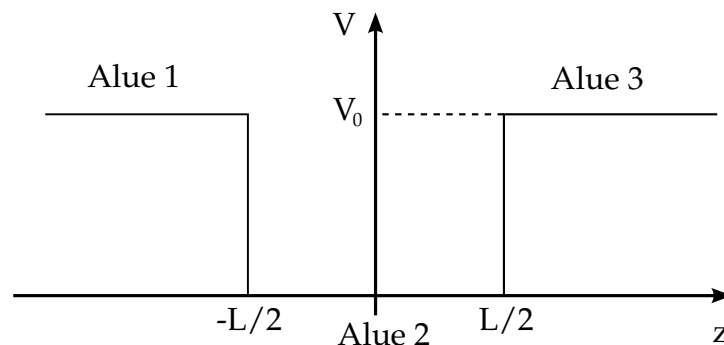
Kuvassa 2.1 on esitetty galliumarsenidin energiavyökaavio. Vaaka-akselilla on aaltovektori \mathbf{k} ja pystyakselilla energia. Ylempi vyö (E_c) kuvaa johtavuusvyötä ja alempi (E_v) valenssivyötä. Niiden väliin jää kielletty energia-aukko. Galliumarsenidilla johtavuusvyön minimi on \mathbf{k} -asteikolla samassa kohdassa kuin valenssivyön maksimi. Tällöin elektroni (musta pallo) ja aukko (valkoinen pallo) voivat rekombinoitua muodostaen fotonin, kuten b)-kohdassa on esitetty. Energia-aukon suuruus määrää puolijohteen emittoiman säteilyn aallonpituuden. GaAs:n energia-aukko on 300 K:n

lämpötilassa 1,424 eV [6]. Suorasta energia-aukosta johtuen galliumarseniidi on optisesti aktiivinen aine. Se sekä emittoi, että absorboi fotoneita. Energiavyö rakenne pätee ainoastaan galliumarsenidikiteen sisällä. Kiteen pinnalla sidokset rikkoutuvat ja rakenne muuttuu epäsäännölliseksi. Kiellettyyn energiaväliin voi syntyä tällöin sallittuja tiloja joita kutsutaan pintatiloiksi. Tilat voivat olla sekä syviä että matalia. Lisäksi kiteen pintaan voi absorboitua epäpuhtauksia. Sallitut tilat aiheuttavat sen, että elektronit voivat rekombinoitua aukkojen kanssa säteilemättömästi pintatilojen kautta [8]. Verrattuna moniin muihin puolijohdeisiin galliumarsenidin pinta on erityisen herkkä pintatiloille [9].

2.2 Kvanttikaivon teorian perusteita

2.2.1 Potentiaalikaivo

Kvanttikaivo perustuu fysikaalisesti siihen, että rakenteeseen valmistetaan ohut potentiaalikaivo. Siksi on syytä tarkastella potentiaalikaivon fysikaalisia ominaisuuksia.



Kuva 2.2. Potentiaalivallin periaatekuva.

Kuvassa 2.2 on esitetty potentiaalikaivo jonka syvyys on V_0 . Potentiaalikaivon leveys on L . Systemille voidaan kirjoittaa Schrödingerin yhtälö

$$H_0\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}. \quad (2.2)$$

Oletetaan että aaltofunktio ψ voidaan jakaa ajasta ja paikasta riippuvaan osaan $\psi(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r})\phi(t)$. Kun funktio $\psi(\mathbf{r}, t)$ sijoitetaan yhtälöön 2.2 saadaan muoto

$$\frac{H_0\varphi(\mathbf{r})}{\varphi(\mathbf{r})} = i\hbar \frac{\frac{\partial}{\partial t}\phi(t)}{\phi(t)}. \quad (2.3)$$

Tulos perustuu oletukseen että Hamiltonin operaattori H_0 ei sisällä aikariippuvia derivaattoja. Tällöin saadaan yhtälön vasemmasta puolesta ajasta riippumaton Schrödingerin yhtälö

$$H_0\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

missä E on vakio joka kuvaa systeemin energiaa.

Hamiltonin operaattori on yleisesti paikkaesityksessä muotoa

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Oletetaan että hiukkasen tilaa kuvaava aaltofunktio voidaan esittää komponenttitulona $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_x(x)\varphi_y(y)\varphi_z(z)$. Oletetaan lisäksi että potentiaalfunktio voidaan esittää muodossa $V(\mathbf{r}) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$. Tällöin yhtälö 2.4 saa muodon

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) + (V_x(x) + V_y(y) + V_z(z))\varphi(\mathbf{r}) = (E_x + E_y + E_z)\varphi(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

missä $E = E_x + E_y + E_z$ on komponentteihin jaettu vakio.

Kun yhtälö 2.6 jaetaan funktiolla $\varphi(\mathbf{r})$, saadaan yhtälö jaettua kolmeksi erilliseksi yhtälöksi. Potentiaalikaivo ei rajoita hiukkasten kulkua x - ja y -suunnissa. Tällöin pätee $V_x(x) = V_y(y) = 0$. Yhtälöt voidaan esittää muodossa

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi_x(x) + E_x \varphi_x(x) = 0 \quad (2.7)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \varphi_y(y) + E_y \varphi_y(y) = 0 \quad (2.8)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi_z(z) - (V(z) - E_z \varphi_z(z)) \varphi_z(z) = 0. \quad (2.9)$$

Yhtälöt 2.7 ja 2.8 ovat muodoltaan samanlaisia. Niiden yleiset ratkaisut ovat

$$\varphi_x(x) = A_x \sin(k_x x) + B_x \cos(k_x x) \quad (2.10)$$

$$\varphi_y(y) = A_y \sin(k_y y) + B_y \cos(k_y y), \quad (2.11)$$

joissa $k_x^2 = \frac{2mE_x}{\hbar^2}$ ja $k_y^2 = \frac{2mE_y}{\hbar^2}$. Termit A_x, A_y, B_x, B_y ovat vakioita jotka voidaan määrittää normitusehdosta.

$$\int |\varphi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (2.12)$$

Potentiaalikaivon tapauksessa tärkeä tulos on z-suuntaisen aaltovektorin tapaus. Kuvassa 2.2 esitetyn potentiaalikaivon funktio voidaan esittää seuraavalla tavalla

$$V(z) = \begin{cases} V_0 & \text{kun } |z| > L/2 \\ 0 & \text{kun } |z| \leq L/2. \end{cases} \quad (2.13)$$

Jos oletetaan että potentiaalikaivo on tarpeeksi korkea ($V_0 - E_z > 0$), ratkaisu jakautuu kolmeen osaan.

1. Alueessa yksi yhtälöstä 2.9 saadaan muoto

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi_z(z) - K_z^2 \varphi_z(z) = 0, \quad (2.14)$$

missä $K_z^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E_z)$. Yhtälön ratkaisu on muotoa

$$\varphi_z(z) = C_z e^{-K_z z} + D_z e^{K_z z} \quad (2.15)$$

Ratkaisun täytyy olla suppeva kun $z \rightarrow -\infty$. Tällöin ratkaisu on muotoa

$$\varphi_z(z) = D_z e^{K_z z}, \quad (2.16)$$

missä D_z on vakio.

2. Alueessa kaksi potentiaali on nolla. Tällöin ratkaisu on vapaan hiukkasen ratkaisu

$$\varphi_z(z) = A_z \sin(k_z z) + B_z \cos(k_z z), \quad (2.17)$$

missä $k_z^2 = \frac{2mE_z}{\hbar^2}$.

3. Alueessa kolme ratkaisu menee samalla tavalla kuin kohdassa yksi. Tällöin aaltofunktion suppeva ratkaisu on muotoa

$$\varphi_z(z) = C_z e^{-K_z z}. \quad (2.18)$$

Nyt voidaan koota z -suuntaisen aaltofunktion ratkaisu paloittain määritellyksi funktioksi. Alueessa kaksi oleva ratkaisu jaetaan parilliseen ja parittomaan osioon

1. Parillisessa tapauksessa aaltofunktiolle pätee ehto $\varphi_z^+(z) = \varphi_z^+(-z)$. Tällöin pätee $C_z^+ = D_z^+$. Parillisen yhtälön ratkaisu on tällöin

$$\varphi_z^+(z) = \begin{cases} B_z^+ \cos(k_z^+ z) & \text{kun } |z| \leq L/2 \\ C_z^+ e^{-K_z^+ z} & \text{kun } z > L/2 \\ C_z^+ e^{K_z^+ z} & \text{kun } z < -L/2 \end{cases} \quad (2.19)$$

2. Parittomassa tapauksessa aaltofunktiolle pätee ehto $\varphi_z^-(z) = -\varphi_z^-(-z)$, josta seuraa että $D_z^- = -C_z^-$. Yhtälön ratkaisu on näinollen

$$\varphi_z^-(z) = \begin{cases} A_z^- \sin(k_z^- z) & \text{kun } |z| \leq L/2 \\ C_z^- e^{-K_z^- z} & \text{kun } z > L/2 \\ -C_z^- e^{K_z^- z} & \text{kun } z < -L/2 \end{cases} \quad (2.20)$$

Yhtälöissä on nyt kolme tuntematonta termiä. Parillisessa tapauksessa termit ovat: B_z^+, C_z^+ sekä k_z^+ ja parittomassa: A_z^-, C_z^- sekä k_z^- . Termit voidaan ratkaista sekä parillisessa että parittomassa tapauksessa seuraavista ehdoista.

1. Funktion tulee olla jatkuva rajapinnoilla $z = \pm L/2$.
2. Funktion derivaatan tulee olla jatkuva rajapinnoilla $z = \pm L/2$.
3. Todennäköisyyksiä pätee normitusehto 2.12.

Potentiaali-kaivon energiatilat voidaan ratkaista numeerisesti rajapintaehdoista. Edellä esitettyjen ehtojen mukaisesti kaivon rajalla $|z| = L/2$, aaltofunktioiden sekä niiden derivaattojen tulee olla jatkuvia. Parillisen aaltofunktion tapauksessa rajapintaehdot johtavat tulokseen

$$B_z^+ \cos(k_z L/2) = C_z^+ e^{-K_z^+ L/2} \quad (2.21)$$

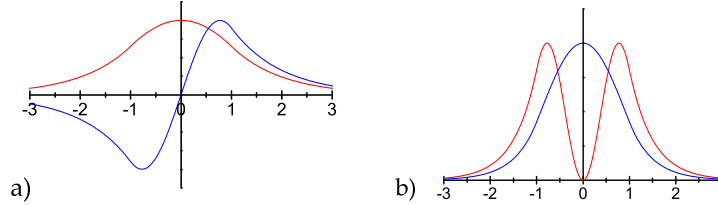
$$-k_z^+ B_z^+ \sin(k_z L/2) = -K_z C_z^+ e^{-K_z^+ L/2}. \quad (2.22)$$

Yhtälö 2.21 tulee funktion jatkuvuudesta ja yhtälö 2.22 derivaatan jatkuvuudesta rajapinnalla. Kun yhtälö 2.22 jaetaan yhtälöllä 2.21, saadaan tulos

$$\sqrt{E_z^+} \tan\left(\sqrt{\frac{mE_z^+}{2\hbar^2}} L\right) = \sqrt{V_0 - E_z^+}. \quad (2.23)$$

Yhtälöstä 2.23 voidaan ratkaista energiatilojen arvot numeerisesti. Parittomille energiatiloille voidaan johtaa samalla tavalla yhtälö

$$-\sqrt{E_z^-} \left[\tan \left(\sqrt{\frac{mE_z^-}{2\hbar^2}} L \right) \right]^{-1} = \sqrt{V_0 - E_z^-}. \quad (2.24)$$



Kuva 2.3. Parillisen (punainen) ja parittoman (sininen) aaltofunktion ensimmäiset tilat potentiaalikanavossa joka on välillä $[-1,1]$. Kohdassa a) on aaltofunktio ja kohdassa b) aaltofunktion itseisarvon neliö.

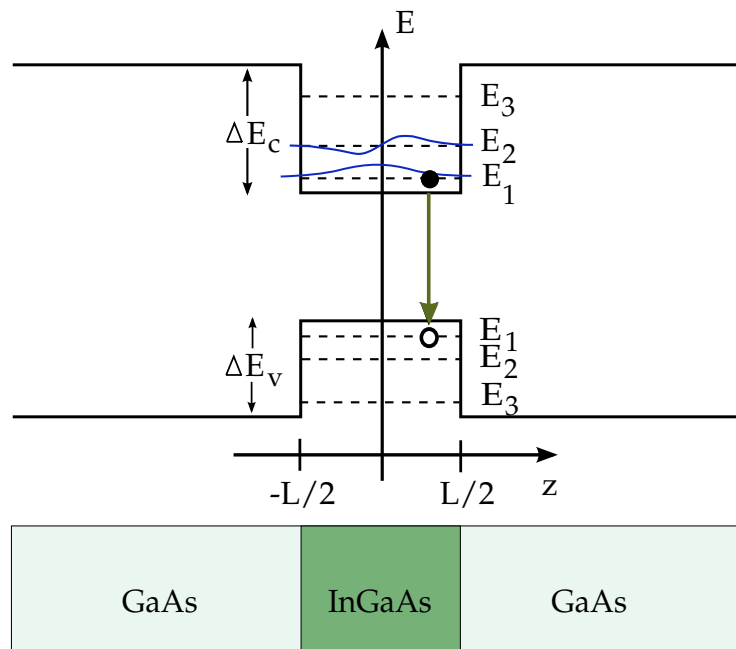
Aaltofunktioiden ensimmäisten tilojen simulaatiotulokset on esitetty kuvassa 2.3. Punaiset kuvaajat kuvaavat symmetristä ja siniset epäsymmetristä aaltofunktiota. Kohdassa a) ovat aaltofunktiot ja kohdassa b) niiden itseisarvon neliöt. Aaltofunktion itseisarvon neliö kuvaa sitä, miten todennäköistä on löytää elektroni tietyistä paikasta. Kuvasta nähdään että elektroni tunnettiin potentiaalikanavan ulkopuolelle, vaikka sen energia ei riitä siihen klassisessa mielessä ($V_0 - E_z > 0$).

2.2.2 Kvanttikaivo ja pintakvanttikaivo

Kvanttikaivon periaatepiirros on esitetty kuvassa 2.4, jossa kvanttikaivoa kuvaa tummennettu materiaalikerros. Jotta kvantti-ilmiöitä tapahtisi, kvanttikaivon paksuuden L tulee olla elektronin de Broglien aallonpituutta pienempi. Kvanttikaivon paksuus on tyypillisesti alle 10 nm. Kvanttikaivon ympärillä tulee olla jotain toista materiaalia. Peittokerros on tavallisesti kvanttikaivoa paksumpi. Substraatin päälle valmistetaan epitaktinen puskurikerros ennen kvanttikaivoa, sillä substraatin pinta ei ole tarpeeksi laadukas kvanttikaivon alustaksi.



Kuva 2.4. Periaatekuva kvanttikaivosta, jonka paksuus on L .

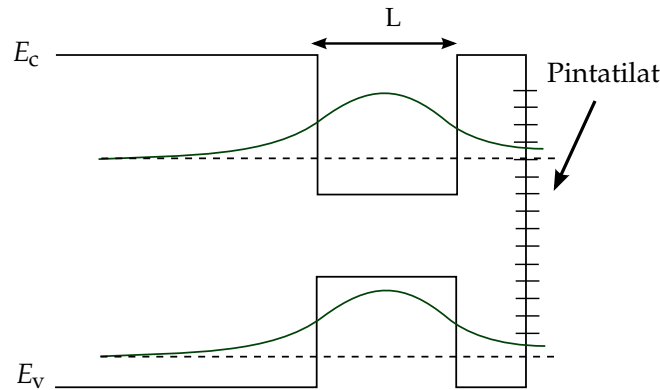


Kuva 2.5. Tyypin I kvanttikaivon energiavyödiagrammi, aaltokäyrät sekä kaivon syntyvät energiatilat.

Tyyppin I kvanttikaivo on esitetty kuvassa 2.5. Lisää tietoa erilaisista kvanttikaivorakenteista on viitteessä [10]. Kvanttikaivon materiaali on valittu siten että sen kielletty energiaväli on pienempi kuin sen ympärillä olevan materiaalin. Tällöin syntyy kuvassa 2.5 esitellyn kaltainen energiavyörakenne, jolle pätee ehto $E_{g(\text{kaivo})} < E_{g(\text{valli})}$. Sekä johtavuusvyölle että valenssivyölle muodostuu potentiaalikaivot. Potentiaalikaivon syvyyttä johtavuusvyöllä kuvaa termi ΔE_C ja valenssivyöllä ΔE_V . Potentiaalikaivojen kvanttimekaaninen teoria on kerrottu edellisessä kappaleessa.

Ensimmäisen symmetrisen sekä epäsymmetrisen aaltofunktion kulku kvanttikaivorakenteessa on esitetty kuvassa 2.5. Aaltofunktiot käyttäytyvät samoin kuin potentiaalikaivon tapauksessa. Johtavuusvyölle ja valenssivyölle muodostuu yhtälöiden 2.19 sekä 2.20 mukaisia aaltofunktioita.

Kvanttikaivoon muodostuu sekä johtavuus- että valenssivyölle yhtälöiden 2.23 ja 2.24 mukaiset energiatilat, jotka on esitetty kuvassa 2.5 katkoviivalla. Kvanttikaivoon loukkuuntunut elektroni-aukkopari voi rekombinoitua kielletyn energiavälin yli (vihreä nuoli) sallituilta energiatiloilta toisille. Systemin energia pienenee, jolloin ylimääräisestä energiasta syntyy fotoni. Siksi kvanttikaivo toimii aktiivisena fotoniemitterinä.



Kuva 2.6. Periaatekuva pintakvanttikaivon energiavyörakenteesta sekä aaltofunktiot. Lyhyet viivat kuvaavat pintatiloja.

Pintakvanttikaivo on pinnan lähelle valmistettu kvanttikaivo, josta elektronit voivat tunneloitua pintaan. Mitä lähempänä pinta on, sitä suurempi todennäköisyys on löytää elektroneja pinnasta. Aaltofunktioiden yhtälöistä

2.19 sekä 2.20 nähdään että elektronien todennäköisyysjakauma kvanttikaivon ulkopuolella ($|z| > L/2$) vaimenee eksponentiaalisesti z :n funktiona. Kuvassa 2.6 on esitetty pintakvanttikaivo. Näytteen pinnassa on sallittuja tiloja joiden kautta varauksenkuljettajat voivat rekombinoitua säteilemättömästi.

Luku 3

Röntgenheijastus

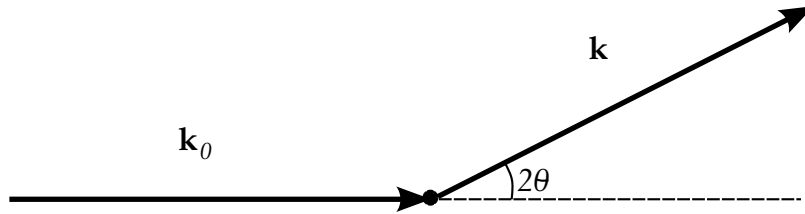
Monissa teknologisissa ohutkalvosovellutuksissa on tärkeää tietää kalvon paksuus. Esimerkiksi puolijohdelasereissa käytettävissä Braggin peilirakenteissa, materiaalikerrosten paksuus vaikuttaa peilin toimintaan [11]. Monissa mikroelektroniikan sovellutuksissa kuten MOS-transistoriteknologiassa hilaoksidin paksuus vaikuttaa transistorin ominaisuuksiin [12, 13]. Röntgenheijastus (engl. *X-Ray Reflectivity*, XRR) on tehokas ja tarkka tutkimusmenetelmä ohutkalvojen paksuuden tutkimuksessa. Röntgenheijastusmittauksessa mitattava näyte ei vahingoitu. Mittauksella saadaan selville myös kalvojen massatiheydet sekä rajapintojen pinnankarheudet [14].

3.1 Röntgensäteiden sironta ja taitekerroin

3.1.1 Elastinen sironta atomeista

Kuvassa 3.1 on esitetty tilanne jossa röntgensäde siroaa atomeista. Termi \mathbf{k}_0 on alkuperäisen säteen ja \mathbf{k} sironneen säteen aaltovektori. Kulma 2θ on röntgensäteen sirontakulma. Sirontavektori on alkuperäisen ja sironneen säteen aaltovektoreiden erotus

$$\mathbf{S} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0. \quad (3.1)$$



Kuva 3.1. Röntgensäteen siroaminen sirontakeskuksesta. Fotoni vuorovaikuttaa sirontakeskuksen kanssa.

Elastisen sironnan teoria pohjautuu kvanttimekaniikkaan. Tutkitaan atomia, jossa on N kappaletta elektroneja. Atomin ytimessä on Z kappaletta protoneja. Oletetaan lisäksi että ytimessä olevien protonien etäisyys toisistaan on paljon pienempi kuin niiden etäisyys elektroneista. Koordinaatisto voidaan valita siten että origo on ytimessä. Kun jätetään spinriippuvat hienorakennetermit huomiotta, systeemiä kuvaava Schrödingerin yhtälö voidaan kirjoittaa muodossa

$$H_0\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad (3.2)$$

missä $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ on hiukkasen aaltofunktio. H_0 on systeemin Hamiltonin operaattori, joka voidaan kirjoittaa paikkaesityksessä muodossa [15]

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{2r_{ij}} \right), \quad (3.3)$$

missä termi ∇_i^2 on elektronin i paikkaan r_i kohdistuva Laplacen operaattori, m elektronin lepomassa ja e alkeisvaraus. Hamiltonin operaattorin vasemmanpuoleisin termi on kineettisen energian operaattori. Keskimäinen kuvaa elektronin ja ytimen välistä Coulombin vuorovaikutusta. Koska ydin on positiivinen ja elektroni negatiivinen, vuorovaikutus on attraktiivinen. Oikeanpuoleinen termi kuvaa elektronien välistä Coulom-

bin vuorovaikutusta. Koska kaikilla elektroneilla on negatiivinen varaus, ne vuorovaikuttavat repulsiivisesti toistensa kanssa. Lyhenne r_{ij} tarkoittaa elektronin i etäisyyttä elektronista j ($r_{ij} \equiv |r_i - r_j|$).

Lisätään systeemiin röntgensäteiden vaikutus. Röntgensäteet ovat sähkömagneettista säteilyä, jotka aiheuttavat systeemiin sähkömagneettisen kentän vektoripotentialin \mathbf{A} . Tällöin Hamiltonin operaattoriin tulee lisätermi, jota kutsutaan häiriötermiksi. Häiriötermin paikkaesitys on muotoa [16, 17]

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{i\hbar e}{mc} (\mathbf{A}_i \cdot \nabla_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}_i^2 \right). \quad (3.4)$$

Tällöin Schrödingerin yhtälö saa muodon

$$(H_0 + H_1)\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (3.5)$$

Yhtälöstä 3.5 nähdään, että fotonin vuorovaikutus atomien elektronien kanssa. Vuorovaikutus täytyy ottaa huomioon sirontaa laskettaessa. Sirontakerroin määritellään seuraavalla tavalla

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'', \quad (3.6)$$

missä termi f_0 on taajuusriippumaton sirontakerroin ja $\Delta f'$ sekä $\Delta f''$ dispersiokorjauskertoimen reaali- ja imaginaariosat. Dispersiokorjauskertoimet aiheutuvat yhtälössä 3.5 esitetystä häiriötermistä. Sirontakerroimen avulla voidaan määrittää sironneen säteilyn intensiteetti. Jos oletetaan, että röntgensäteilyn taajuus on suuri verrattuna atomitransitiotaajuuksiin voidaan osoittaa, että koherentin sironneen röntgensäteilyn intensiteetille pätee [18]

$$I = |E_0|^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} |f|^2, \quad (3.7)$$

missä E_0 on röntgensäteen sähkökentän amplitudi ennen sirontaa, c valonnopeus tyhjiössä, ja 2θ kuvassa 3.1 esitetty röntgensäteen sirontakulma. Yhtälöstä 3.7 nähdään että sironneen aallon intensiteetti on verrannollinen sirontakertoimen itseisarvon neliöön $|f|$.

Sirontakertoimen taajuusriippumattomalle osalle voidaan kirjoittaa yhtälö [17]

$$f_0 = \int d\mathbf{r} \psi_0^* \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{S}\cdot\mathbf{r}} \psi_0, \quad (3.8)$$

missä ψ_0 on yhtälön 3.2 ratkaisu ja \mathbf{S} on sirontavektori. Tällöin elastisen röntgensironnan ongelma jakautuu kolmeen osaan [17]

1. Häiriöttömän Schrödingerin yhtälön 3.2 ratkaisuun, jolloin saadan termi ψ_0 .
2. Taajuusriippumattoman sirontatermin f_0 määrittämiseen aaltofunktion perustilan ψ_0 avulla yhtälöstä 3.8.
3. Dispersiokorjauskerrointen $\Delta f'$ ja $\Delta f''$ määrittämiseen.

Perustilan aaltofunktion määrittäminen onnistuu analyttisesti ainoastaan vetyatomille. Numeerisesti ongelma voidaan mm. ratkaista Hartree-Fock-approksimaatiolla. Tällöin päästään esim. heliumatomin kohdalla alle yhden prosentin tarkkuuteen [19]. Vaikeinta on määrittää dispersiokorjauskertoimet $\Delta f'$ ja $\Delta f''$.

3.1.2 Dispersiokorjauskertoimet $\Delta f'$ ja $\Delta f''$

Tutkitaan tapausta jossa elektronit ovat K-kuorella. Oletetaan että röntgensäteiden taajuus on korkea verrattuna atomin transitiotaajuuksiin. Tällöin voidaan kirjoittaa dispersiokorjaustermeille K-kuorella yhtälöt [20]

$$\Delta f'_k = \int_{\omega_k}^{\infty} \frac{(dg/d\omega)_k \omega^2 d\omega}{\omega_i^2 - \omega^2}, \quad (3.9)$$

$$\Delta f''_k = \frac{mc\omega_i \mu_k(\omega_i)}{4\pi e^2}, \quad (3.10)$$

missä ω_i on röntgensäteen kulmataajuus ennen sirontaa, $(dg/d\omega)_k$ värähtelijätiheys, ω_k K-kuoren elektronien absorptiotaajuus, $\mu_k(\omega_i)$ atomien absorptiokerroin K-elektroneille taajuudella ω_i , jonka määritelmä on

$$\mu_k(\omega) = \frac{\text{absorboitunut energia / atomi}}{\text{säteilyenergia / cm}^3}. \quad (3.11)$$

Värähtelijätiheys määritellään seuraavalla tavalla

$$(dg/d\omega)_k = \frac{mc}{2\pi^2 e^2} \mu_k(\omega). \quad (3.12)$$

Dispersiokorjauskertoimet $\Delta f'$ ja $\Delta f''$ saadaan summaamalla kertoimet kaikkien kuorien (K, L, M,...) yli $\Delta f' = \Delta f'_k + \Delta f'_l + \Delta f'_m + \dots$ ja $\Delta f'' = \Delta f''_k + \Delta f''_l + \Delta f''_m + \dots$

Korjauskertoimien määrittäminen voidaan tehdä monella tavalla. Yksi tapa on määrittää termi $(dg/d\omega)$ suoraan laskennallisesti. Tällöin joudutaan tekemään yksinkertaistuksia, sillä Hartree-Fock-funktioita ei ole useimmiten saatavilla kaikille viritetyille tiloille. Semiempiirisiä malleja on useita. Niissä osa parametreista määritetään kokeellisesti. Tällöin voidaan kiertää vaikeimmat laskennalliset ongelmat mittaamalla, kuten kaikkien viritettyjen tilojen määrittäminen. Kertoimet voidaan myös määrittää suoraan mittaamalla. Yhtälöistä 3.9 nähdään että kertoimet riippuvat röntgensäteilyn taajuudesta. Mittausdatan kerääminen kaikille materiaaleille sekä kaikille käytetyille röntgenaallopituuksille on työlästä.

3.1.3 Taitekerroin röntgensäteille

Röntgensäteiden kompleksinen taitekerroin on [21]

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (3.13)$$

jossa dispersiotermi δ ja absorptio-termi β saadaan yhtälöistä

$$\delta = \frac{N_a r_e (Z + \Delta f') \rho \lambda^2}{2\pi A} \quad (3.14)$$

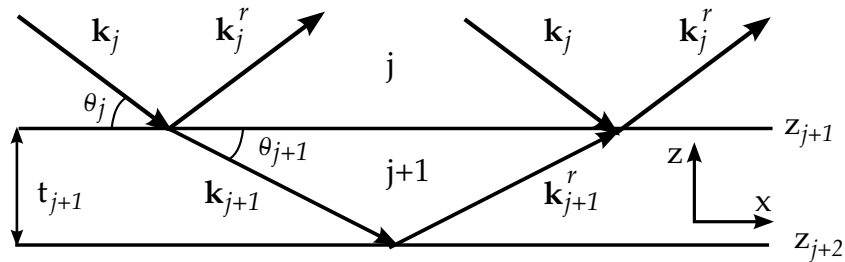
$$\beta = \frac{N_a r_e \lambda^2 \rho \Delta f''}{2\pi A}, \quad (3.15)$$

missä λ on röntgensäteilyn aallonpituus, $r_e (= 2,818 \times 10^{-15} \text{ m})$ on elektronin klassinen säde, N_a Avogadron luku, Z atomin järjestysluku, A atomin massa, ρ aineen massatiheys, $\Delta f'$ ja $\Delta f''$ ovat materiaalikohtaisen dispersiokorjauskertoimen reaali- ja imaginaariosat, jotka on esitelty kappaleessa 3.1.1.

3.2 Röntgenheijastuskuvaajan laskenta

3.2.1 Muunnosmatriisit

Kuvassa 3.2 on esitetty sähkömagneettisen aallon heijastuminen materiaalirajapinnasta. Röntgensäde saapuu materiaalista j rajapinnalle $j + 1$. Osa säteilystä heijastuu ja osa läpäisee rajapinnan. Läpäissyt säde kulkee materiaalissa $j + 1$ rajapinnalle $j + 2$. Kulma jossa säde tulee rajapinnalle $j + 1$ on kulma θ_j . Aaltovektorit \mathbf{k}_j ja \mathbf{k}_j^r kuvaavat materiaalissa j kulkevan ja heijastuneen säteen aaltovektoreita.



Kuva 3.2. XZ-tasossa etenevän sähkömagneettisen aallon heijastuminen ja eteneminen ohutkalvossa.

Homogeenisessa väliaineessa voidaan johtaa Maxwellin yhtälöistä sähkökentälle Helmholtzin yhtälö [22]

$$\nabla^2 \mathbf{E}(x, z) - \frac{1}{\epsilon \mu} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(x, z)}{\partial t^2} = 0. \quad (3.16)$$

Röntgenheijastusmittauksessa säteen tulokulma näytteeseen θ_0 on niin pieni että π -suuntainen polarisaatio voidaan jättää huomiotta [23]. Tutkitaan σ -suuntaisesti polarisoitunutta sähkömagneettista aaltoa materiaalissa j . Tällöin yhtälön 3.16 ratkaisu on sähkökenttä, joka voidaan kirjoittaa muodossa

$$\mathbf{E}_j(x, z) = \left(E_j(x, z) e^{i(\omega_j t - (k_{j,x} x - k_{j,z} z))} + E_j^r(x, z) e^{i(\omega_j t - (k_{j,x} x + k_{j,z} z))} \right) \hat{e}_y, \quad (3.17)$$

josta voidaan käyttää lyhennysmerkintää $\mathbf{E}_j(x,z) = E_{j,y}(x,z)\hat{e}_y$. Termi $E_j(x,z)$ ja $E_j^r(x,z)$ kuvaavat tulevan ja heijastuneen säteen sähkökentän itseisarvoa materiaalissa j . Aaltovektori on hajotettu komponentteihinsa $\mathbf{k}_j = k_{j,x}\hat{e}_x + k_{j,y}\hat{e}_y + k_{j,z}\hat{e}_z$. Kulmataajuus ω_j kuvaa röntgensäteilyn kulmataajuutta materiaalissa j .

Sähkökenttää vastaava magneettikenttä saadaan Faradayn laista osoitinlaskennalla. Kun käytetään yhtälöä [24]

$$\mathbf{H}_j(x,z) = \frac{1}{\omega\mu} \nabla \times \mathbf{E}_j(x,z), \quad (3.18)$$

saadaan magneettikentäksi

$$\mathbf{H}_j(x,z) = \frac{1}{\omega\mu} \left(-\frac{\partial}{\partial z} E_{j,y}(x,z)\hat{e}_x + \frac{\partial}{\partial x} E_{j,y}(x,z)\hat{e}_z \right). \quad (3.19)$$

Kaikilla materiaalirajapinnoilla sähkökentän ja magneettikentän tangentialikomponentit ovat jatkuvia [25]. Tällöin pätee mielivaltaisella rajapinnalla $z = z_{j+1}$ yhtälö

$$\mathbf{E}_j(x,z_{j+1}) \times \hat{e}_z = \mathbf{E}_{j+1}(x,z_{j+1}) \times \hat{e}_z \quad (3.20)$$

$$\mathbf{H}_j(x,z_{j+1}) \times \hat{e}_z = \mathbf{H}_{j+1}(x,z_{j+1}) \times \hat{e}_z. \quad (3.21)$$

Lisäksi aaltovektorin \mathbf{k}_j tangentialikomponentit ovat kaikilla rajapinnoilla jatkuvia [25] jolloin pätee

$$k_{j,x} = k_{j+1,x} = k_{0,x} = k_0 \cos \theta_0, \quad (3.22)$$

missä k_0 on röntgensäteiden aaltovektori ilmassa ja θ_0 on näytteen pinnan ja röntgensäteiden välinen kulma. Kun yhtälöön 3.20 sijoitetaan sähkökentän lauseke 3.17 ja yhtälöön 3.21 magneettikentän lauseke 3.19, saadaan rajapintaehdoista muoto

$$U_j(z_{j+1}) + U_j^r(z_{j+1}) = U_{j+1}(z_{j+1}) + U_{j+1}^r(z_{j+1}) \quad (3.23)$$

$$k_{j,z} [U_j(z_{j+1}) - U_j^r(z_{j+1})] = k_{j+1,z} [U_{j+1}(z_{j+1}) - U_{j+1}^r(z_{j+1})] \quad (3.24)$$

missä on käytetty lyhennysmerkintöjä $U_j(z) = E_j e^{i(k_{j,z}z)}$ ja $U_j^r(z) = E_j^r e^{-i(k_{j,z}z)}$.

Yhtälöt 3.23 ja 3.24 on laskettu käyttämällä sievennyksessä apuna ehtoja:

1. Sähkömagneettisen aallon värähtelytaajuus on kaikissa materiaaleissa sama jolloin pätee $\omega_j = \omega_{j+1}$
2. Aaltovektoreiden x -suuntaiset komponentit ovat yhtä suuria rajapinnoilla yhtälön 3.22 mukaisesti
3. Mitattavien materiaalien permeabiliteetti μ on röntgenheijastusmitauksessa mitattavilla materiaaleilla likimain sama.

Yhtälöistä 3.23 sekä 3.24 voidaan muodostaa matriisiyhtälö rajapinnalla z_{j+1}

$$\begin{bmatrix} U_j(z_{j+1}) \\ U_j^r(z_{j+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{j+1}(z_{j+1}) \\ U_{j+1}^r(z_{j+1}) \end{bmatrix}, \quad (3.25)$$

missä $p_{j,j+1} = \frac{k_{j,z} + k_{j+1,z}}{2k_{j,z}}$ ja $m_{j,j+1} = \frac{k_{j,z} - k_{j+1,z}}{2k_{j,z}}$. Matriisiyhtälö kuvaa sähkömagneettisen aallon amplitudin muutosta, sen kulkiessa rajapinnan z_{j+1} läpi.

Sähkökentän amplitudi muuttuu kuljettaessa rajapinnalta z_{j+1} rajapinnalle z_{j+2} . Tällöin kuljetaan negatiivisen z -akselin suuntaan matka t_{j+1} . Sähkökentän amplitudi muuttuu seuraavalla tavalla

$$\begin{aligned} U_{j+1}(z_{j+1} - t_{j+1}) &= E_{j+1} e^{ik_{j+1,z}(z_{j+1} - t_{j+1})} \\ &= E_{j+1} e^{ik_{j+1,z}z_{j+1}} e^{-ik_{j+1,z}t_{j+1}} \\ &= U_{j+1}(z_{j+1}) e^{-ik_{j+1,z}t_{j+1}}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Tällöin saadaan tulos

$$U_{j+1}(z_{j+1}) = e^{ik_{j+1,z}t_{j+1}}U_{j+1}(z_{j+1} - t_{j+1}). \quad (3.27)$$

Samanlaisella käsittelyllä voidaan johtaa yhtälö heijastuneen aallon amplitudille $U'_{j+1}(z_{j+1})$. Tällöin voidaan muodostaa matriisiyhtälö joka kuvaa sähkökentän amplitudin muutosta sen kulkiessa t_j :n paksuisen kerroksen läpi.

$$\begin{bmatrix} U_j(z_j) \\ U'_j(z_j) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{ik_{j,z}t_j} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{j,z}t_j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_j(z_j - t_j) \\ U'_j(z_j - t_j) \end{bmatrix}. \quad (3.28)$$

Nyt on johdettu matriisiyhtälö 3.25 joka kuvaa sähkömagneettisen aallon amplitudin muutosta rajapinnalla. Tällöin voidaan kirjoittaa heijastusmatriisi muodossa

$$R_{j,j+1} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix}. \quad (3.29)$$

Lisäksi on johdettu matriisiyhtälö 3.28, joka kuvaa sähkökentän amplitudin muutosta sen kulkiessa materiaalikerroksen j läpi. Siirromatriisi voidaan kirjoittaa muodossa

$$T_j = \begin{bmatrix} e^{ik_{j,z}t_j} & 0 \\ 0 & e^{-ik_{j,z}t_j} \end{bmatrix}. \quad (3.30)$$

Näillä matriiseilla voidaan kuvata sähkökentän amplitudin muutosta mielivaltaisessa kerrosrakenteessa käyttäen matriisien kertolaskua.

Seuraavaksi johdetaan k_z :n lauseke. Aaltovektorin \mathbf{k}_j itseisarvon neliö voidaan kirjoittaa muodossa

$$k_j^2 = k_{j,x}^2 + k_{j,z}^2. \quad (3.31)$$

Aaltovektorin itseisarvo materiaalissa j saadaan yhtälöstä $k_j = \frac{2\pi}{\lambda_j}$. Aallonpituus materiaalissa j saadaan yhtälöstä $\lambda_j = \frac{\lambda_0}{n_j}$, missä n_j on taitekerroin materiaalissa j ja λ_0 on aallonpituus tyhjiössä. Tällöin aaltovektorin itseisarvon ja taitekertoimen välille voidaan kirjoittaa

$$k_j = \frac{2\pi n_j}{\lambda_0}, \quad (3.32)$$

josta saadaan muoto $\left(\frac{k_j}{k_0}\right)^2 = \left(\frac{\frac{2\pi n_j}{\lambda_0}}{\frac{2\pi n_0}{\lambda_0}}\right)^2$. Tällöin saadaan aaltovektorin itseisarvon neliö

$$k_j^2 = \left(\frac{n_j}{n_0}\right)^2 k_0^2. \quad (3.33)$$

Kun tulokset 3.33 ja 3.22 sijoitetaan yhtälöön 3.31 saadaan tulos

$$k_{j,z}^2 = \left(\frac{n_j}{n_0}\right)^2 k_0^2 - k_0^2 \cos^2 \theta_0. \quad (3.34)$$

Yhtälöstä 3.13 saadaan taitekertoimen neliölle

$$n_j^2 = (1 - \delta_j - i\beta_j)^2 = 1 - 2\delta_j - 2i\beta_j + 2i\delta_j\beta_j + \delta_j^2 - \beta_j^2 \quad (3.35)$$

Parrattin approksimaatiossa [26] jätetään ensimmäistä astetta korkeammat δ :n ja β :n termit pois. Approksimaatio perustuu siihen että ne ovat molemmat suuruusluokkaa 10^{-5} tai pienempiä. Tällöin taitekertoimen neliöksi saadaan

$$n_j^2 = 1 - 2\delta_j - 2i\beta_j. \quad (3.36)$$

Röntgensäde tulee ilmasta näytteeseen. Ilman taitekerroin $n_0 \approx 1$. Kun taitekerroin n_j sijoitetaan yhtälöön 3.34 saadaan

$$k_{j,z} = k_0 \sqrt{1 - 2\delta_j - 2i\beta_j - \cos^2 \theta_0} \quad (3.37)$$

Röntgenheijastusmittauksessa säteen tulokulma θ_0 on alle 5° . Tällöin voidaan sieventää ja approksimoida termi $1 - \cos^2 \theta_0$ muotoon $1 - \cos^2 \theta_0 = \sin^2 \theta_0 \approx \theta_0^2$, jolloin yhtälö saa muodon

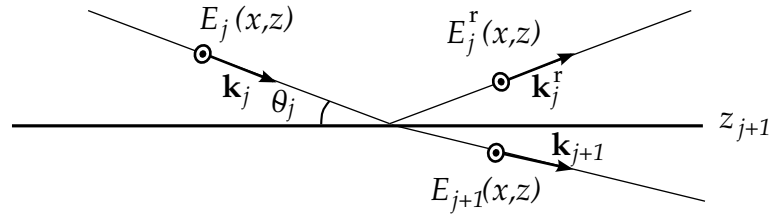
$$k_{j,z} = k_0 \sqrt{\theta_0^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}. \quad (3.38)$$

Tulos voidaan vielä merkitä muotoon $k_{j,z} = k_0 f_j$, jossa

$$f_j = \sqrt{\theta_0^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}. \quad (3.39)$$

3.2.2 Heijastus paksusta kalvosta

Tarkastellaan kuvan 3.3 mukaista tilannetta, jossa röntgensäde saapuu materiaalista j materiaaliin $j + 1$. Oletetaan myös että kerros $j + 1$ on niin paksu, että mitään säteilyä ei heijastu sen alapinnasta. Tällöin voidaan johtaa heijastuskertoimen funktio kappaleessa 3.2.1 esitellyn muunnosmatriisin avulla



Kuva 3.3. Sähkömagneettisen aallon heijastuminen materiaalirajapinnasta z_{j+1} .

$$\begin{bmatrix} U_j(z_{j+1}) \\ U_j^r(z_{j+1}) \end{bmatrix} = R_{j,j+1} \begin{bmatrix} U_{j+1}(z_{j+1}) \\ U_{j+1}^r(z_{j+1}) \end{bmatrix}. \quad (3.40)$$

Amplitudin heijastuskerroin kuvaa heijastuneen sähkökentän itseisarvon suhdetta alkuperäisen sähkökentän itseisarvoon. Tällöin heijastuskerroin (rajapinnalla $j + 1$) saadaan yhtälöstä

$$r_{j+1} = \left| \frac{E_j^r(x, z_{j+1})}{E_j(x, z_{j+1})} \right| = \frac{U_j^r(z_{j+1})}{U_j(z_{j+1})}, \quad (3.41)$$

joka voidaan kirjoittaa muodossa

$$r_{j+1} = \frac{m_{j,j+1}U_{j+1}(z_{j+1}) + p_{j,j+1}U_{j+1}^r(z_{j+1})}{p_{j,j+1}U_{j+1}(z_{j+1}) + m_{j,j+1}U_{j+1}^r(z_{j+1})} \quad (3.42)$$

Paksun kalvon tapauksessa säteilyä ei heijastu takaisin, joten $U_{j+1}^r(z_{j+1}) = 0$. Heijastuskertoimen yhtälö supistuu muotoon

$$r_{j+1} = \frac{m_{j,j+1}}{p_{j,j+1}} = \frac{\frac{k_{j,z} - k_{j+1,z}}{k_{j,z}}}{\frac{k_{j,z} + k_{j+1,z}}{k_{j,z}}} = \frac{k_{j,z} - k_{j+1,z}}{k_{j,z} + k_{j+1,z}}. \quad (3.43)$$

Muutetaan merkintää siten että heijastuskerroin r_{j+1} esitetään muodossa F_{j+1} . Tällöin heijastuskerroin voidaan esittää yhtälössä 3.39 esitettyjen f_j -kerrointen avulla seuraavalla tavalla

$$F_{j+1} = \frac{f_j - f_{j+1}}{f_j + f_{j+1}}. \quad (3.44)$$

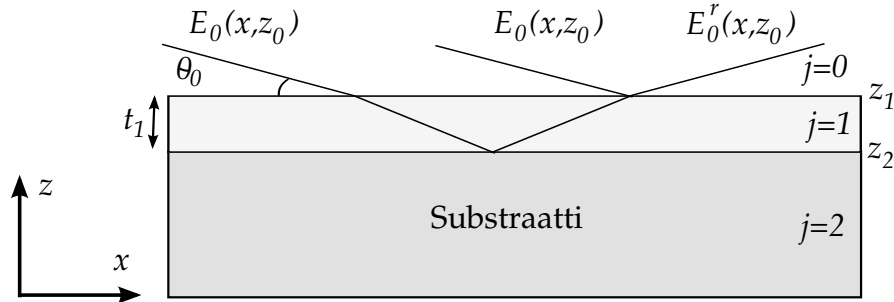
Yhtälöä 3.44 kutsutaan Fresnelin yhtälöksi, sillä sama tulos saadaan Fresnelin yhtälöistä [27]. Kun sijoitetaan taitekertoimen paikalle tulos 3.32, saadaan

$$\begin{aligned}
F_{j+1} &= \frac{n_j \sin \theta_j - n_{j+1} \sin \theta_{j+1}}{n_j \sin \theta_j + n_{j+1} \sin \theta_{j+1}} = \frac{\frac{\lambda_0 k_j}{2\pi} \sin \theta_j - \frac{\lambda_0 k_{j+1}}{2\pi} \sin \theta_{j+1}}{\frac{\lambda_0 k_j}{2\pi} \sin \theta_j + \frac{\lambda_0 k_{j+1}}{2\pi} \sin \theta_{j+1}} \\
&= \frac{f_j - f_{j+1}}{f_j + f_{j+1}}.
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Tulokset ovat samat, sillä Fresnelin yhtälöt perustuvat samoihin kappaleissa 3.2.1 mainittuihin rajapintaehtoihin.

3.2.3 Heijastus ohuesta kalvosta

Tarkastellaan kuvan 3.4 mukaista tilannetta, jossa röntgensäde heijastuu substraatin päällä olevasta ohuesta kalvosta. Heijastuskertoimeen vaikuttaa nyt myös kalvon paksuus t_1 . Heijastuskertoimen voidaan johtaa siirtomatriiseilla, jotka on esitetty kohdassa 3.2.1. Sähkökentän amplitudiin vaikuttaa tässä kolme eri seikkaa. Aluksi säde kohtaa rajapinnan $z = z_1$. Sitten se siirtyy väliaineessa matkan t_1 ja lopuksi se vielä heijastuu rajapinnasta $z = z_2$. Tällöin siirtomatriisi saadaan kolmen matriisin matriisitulona.



Kuva 3.4. Sähkömagneettisen aallon heijastuminen ohuesta kalvosta. Kalvon paksuutta kuvaa termi t_1 .

$$\begin{bmatrix} U_0(z_1) \\ U_0^r(z_1) \end{bmatrix} = R_{0,1} T_1 R_{1,2} \begin{bmatrix} U_2(z_2) \\ U_2^r(z_2) \end{bmatrix}. \tag{3.46}$$

Matriisitulossa syntyy 2×2 -matriisi jota voidaan merkitä seuraavalla tavalla

$$\begin{bmatrix} U_0(z_1) \\ U_0^r(z_1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_2(z_2) \\ U_2^r(z_2) \end{bmatrix}. \quad (3.47)$$

Heijastuskerroin saadaan samoin kuin yhtälössä 3.41. Tällöin ohuen kalvon heijastuskertoimen arvoksi tulee

$$r_1 = \frac{CU_2(z_2) + DU_2^r(z_2)}{AU_2(z_2) + BU_2^r(z_2)}. \quad (3.48)$$

Voidaan olettaa että substraatti on niin paksu että sen alapinnalta ei heijastu säteilyä takaisin. Tällöin voidaan jälleen merkitä $U_2^r = 0$, jolloin saadaan heijastuskertoimen arvoksi

$$r_1 = \frac{C}{A}. \quad (3.49)$$

Kun matriisikomponentit A ja C lasketaan auki, saadaan tulos

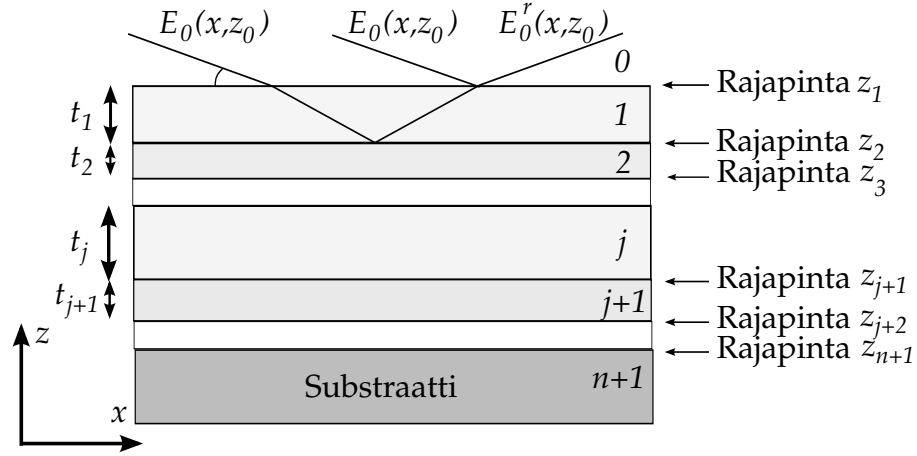
$$r_1 = \frac{F_1 + F_2 e^{-iq_1 t_1}}{1 + F_1 F_2 e^{-iq_1 t_1}}, \quad (3.50)$$

missä $q_j = \frac{4\pi f_j}{\lambda_0}$. Heijastuskertoimet F_1 sekä F_2 kuvaavat heijastusta yksittäisestä materiaalirajapinnasta ja ne saadaan yhtälöstä 3.44.

3.2.4 Heijastus useasta kalvosta

Matriisitekniikalla voidaan laskea heijastuskerroin mielivaltaiselle rakenteelle kertomalla matriiseja peräkkäin. Heijastuskerroin lasketaan usein rekursiokaava käyttäen [26, 28]. Rekursiokaava voidaan johtaa kappalessa 3.2.3 esitetyn ohuen materiaalikerroksen heijastuskerroinyhtälön 3.50 avulla. Valitaan indeksointi siten että alimman kerroksen rajapinta

on kohdalla z_n . Jos substraatin päällä on vain yksi materiaalikerros, heijastuskerroin rajapinnalla z_{n-1} on yhtälön 3.50 mukaisesti



Kuva 3.5. Sähkömagneettisen aallon heijastuminen monikerrosrakenteesta. Eri kerrosten paksuuksia kuvaavat termit t_1, t_2, \dots, t_{j+1} .

$$r_n = \frac{F_n + F_{n+1}e^{-iq_n t_n}}{1 + F_n F_{n+1}e^{-iq_n t_n}}, \quad (3.51)$$

missä termit F_i saadaan yhtälöstä 3.44. Nyt voidaan lisätä toinen kerros, jolloin alimman kerroksen heijastuskertoimet F_{n-1} tulee korvata alemman kalvon kokonaisheijastuskertoimella r_{n-2} . Alempi kalvo toimii nyt ylemmän kalvon heijastuksen pohjakerroksena. Tällöin saadaan yhtälö

$$r_{n-1} = \frac{F_{n-1} + r_n e^{-iq_{n-1} t_{n-1}}}{1 + F_{n-1} r_n e^{-iq_{n-1} t_{n-1}}}. \quad (3.52)$$

Nyt kerroksia voidaan lisätä samalla tavalla päällekkäin mielivaltaisen määrä. Heijastuskerroin rajapinnalla $j-1$ saa tällöin muodon

$$r_{j-1} = \frac{F_{j-1} + r_j e^{-iq_j t_j}}{1 + F_{j-1} r_j e^{-iq_j t_j}}. \quad (3.53)$$

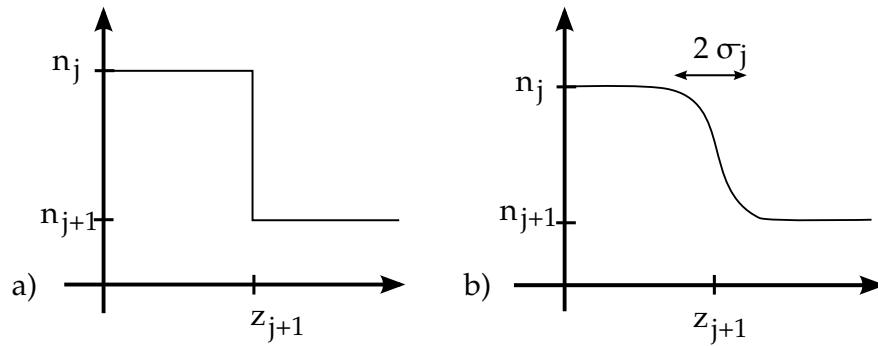
Rekursiokaavalla 3.53 voidaan nyt määrittää mielivaltaisen kerrosrakenteen, jossa on n kerrosta, heijastuskerroin. Laskenta aloitetaan substraatis-

ta $j = n + 1$, kulkien rekursiivisesti askelittain ylöspäin kunnes päästään ylimmälle rajapinnalle $j = 1$. Alin kerros on mittauksessa substraatin päällä. Tällöin ensimmäinen heijastuskerroin r_{n+1} saadaan Fresnelin yhtälöstä 3.44, kun oletetaan että substraatti on niin paksu, että sen alapinnalta ei heijastu mitään takaisin. Röntgensäde tunkeutuu materiaaleihin muutaman mikrometrin syvyyteen [29]. Substraatin paksuutta ei tällöin tarvitse ottaa huomioon.

3.2.5 Pinnankarheuden mallinnus

Siirtymäkerrosmalli

Tarkastellaan kuvan 3.6 mukaista taitekerroinprofiilia rajapinnalla z_{j+1} . Kohdassa a) on esitetty tapaus jossa rajapinta on sileä, jolloin siirtymä-funktio on askelfunktio. Kohdassa b) on esitetty tapaus jossa taitekerroin muuttuu virhefunktion [30] mukaisesti. Siirtymäkerrosmallissa (engl. *Translation Layer Method*) rajapinta kuvataan siten että taitekerroin muuttuu rajapinnoilla asteittaisesti [31]. Tällöin taitekerroin muuttuu, kuljettaessa aineesta $j + 1$ aineeseen j , yhtälön 3.54 mukaisesti.



Kuva 3.6. Taitekerroinprofiilin muutos materiaalirajapinnalla. Kohdassa a) on ideaalisen sileä rajapinta. Kohdassa b) on virhefunktion mukainen taitekerroin z :n funktiona.

$$n_j = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} + \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{\sqrt{2} \cdot \sigma_j} \right), \quad (3.54)$$

missä σ on pinnankarheuden neliöllinen keskiarvo (engl. *Root Mean Square*, RMS).

Virhefunktion lisäksi voidaan käyttää muunlaisiakin funktioita. Virhefunktion vastaa tilannetta jossa pystysuora (z -akselin suuntainen) pinnankarheus vastaa gaussista jakaumaa. Toinen usein käytetty funktio on hyperbolinen tangenttifunktio. Tällöin virhefunktion korvataan yhtälössä 3.54 funktiolla $\tanh\left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{z}{\sigma_j}\right)$.

Siirtymäkerrosmalli toimii laskennallisesti siten, että rajapinnalle lisätään N kappaletta ohuita kerroksia, joiden taitekerroin muuttuu esimerkiksi funktion 3.54 mukaisesti. Mitä enemmän kerroksia on, sitä tarkemmin tilanne vastaa todellisuutta.

Siirtymäkerrosmenetelmä on kaikkein tarkin mutta samalla eniten laskentatyötä vaativa menetelmä [31]. Sillä voidaan tarkastella muiden pinnankarheusapproksimaatioiden toimivuutta. Menetelmää voidaan käyttää sekä kappaleessa 3.2.1 esitellyn muunnosmatriisimenetelmän, että kappaleessa 3.2.4 esitellyn rekursioyhtälön kanssa.

Debye-Waller-malli

Debye-Waller-mallia (DW) voidaan käyttää ainoastaan rekursiivisen yhtälön 3.53 kanssa. DW-mallissa Fresnelin heijastuskertoimiin (yhtälö 3.44) tulee lisätermi. Tällöin yhtälössä 3.53 olevat kertoimet F_j korvataan termillä

$$\tilde{F}_j = F_j e^{-2\sigma_j^2 k_j^2}. \quad (3.55)$$

DW-malli perustuu Bornin approksimaatioon [31]. Siinä otetaan huomioon ainoastaan sironta erillisistä elektroneista. Huomiotta jätetään mm. röntgensäteiden moninkertainen sironta elektroneista. Bornin approksimaatio toimii silloin kun sironta-amplitudi on pieni [32]. Siksi se on tarkka vain kun säteen tulokulma näytteeseen on suuri. DW-metodin käytölle ei ole hyvää syytä mutta se esitellään monissa pinnankarheutta kuvaavissa artikkeleissa.

Nevot-Croce-malli

Nevot-Croce-malli (NC) perustuu siihen että pystysuuntainen pinnankarheus on gaussin jakauman mukainen [31]. NC-malli voidaan johtaa DWBA-mallista (engl. *Distorted Wave-Born Approximation*, DWBA). NC-mallia voidaan käyttää DW-mallin tavoin vain rekursioyhtälön 3.53 kanssa. Tällöin Fresnelin kertoimet F_j yhtälössä 3.44 korvataan termillä

$$\tilde{F}_j = F_j e^{-2\sigma_j^2 k_j k_{j+1}}. \quad (3.56)$$

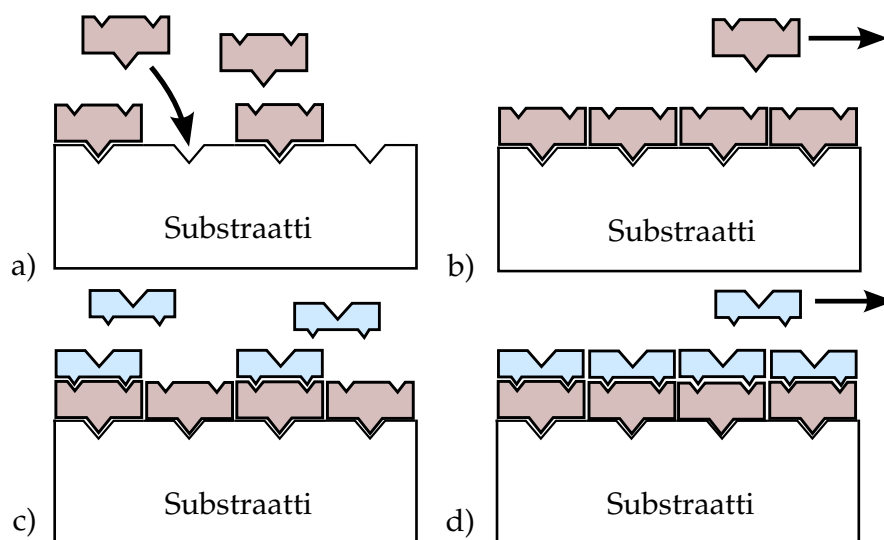
NC-malli kuvaa pinnankarheutta varsin tarkasti sekä pienillä että suurilla kulman arvoilla ilman suurta laskentakapasiteetin tarvetta. Siksi se on eniten käytetty pinnankarheusmalli röntgenheijastussimulaatio-ohjelmissa. NC-mallin tulokset vastaavat siirtymäkerrosmallin tuloksia kun $\sigma < 10$ nm [31].

Luku 4

Atomikerroskasvatus

Atomikerroskasvatus (engl. *Atomic Layer Deposition*, ALD) on menetelmä jolla voidaan valmistaa ohuita materiaalikerroksia yksi atomikerros kerrallaan. Menetelmän on kehittänyt Tuomo Suntola 1970-luvulla alunperin litteiden näyttöjen valmistukseen. Atomikerrosmenetelmässä kalvon kasvunopeus on melko pieni ja siksi se ei kiinnostanut puolijohdeteollisuutta aluksi juurikaan. Nykyään pyritään jatkuvasti kehittämään pienempiä komponentteja. Siksi kiinnostus ALD-teknologiaa kohtaan on kasvanut viime aikoina. Atomikerroskasvatuksen hyviä puolia ovat monipuolinen materiaalivalikoima, monissa prosesseissa matalat lämpötilat, mahdollisuus tarkkaan paksuuskontrollointiin sekä yhdenmukainen kalvo suurilakin pinta-aloilla.

Atomikerroskasvatuksen perusidea on esitetty kuvassa 4.1. ALD-kasvu on nelivaiheinen prosessi. Ensimmäisessä vaiheessa a) näytteen pinnalle tuodaan ensimmäistä lähtöainetta. Lähtöaine on valittu siten että se reagoi näytteen pinnan kanssa muodostaen sidoksia. Se ei kuitenkaan pysy muodostamaan sidoksia itsensä kanssa. Tällöin materiaalia voi kasvaa vain yksi kerros substraatin päälle. Seuraavassa vaiheessa b) ylimääräinen reagoimaton lähtöaine huuhdellaan pois. Substraatin päälle jää tällöin jäljelle ainoastaan yksi kerros lähtöainetta. Vaiheessa c) näytteen pinnalle tuodaan toista lähtöainetta. Toinen lähtöaine on valittu siten, että se muodostaa sidoksia ainoastaan ensimmäisen lähtöaineen kanssa. Tällöin sitä

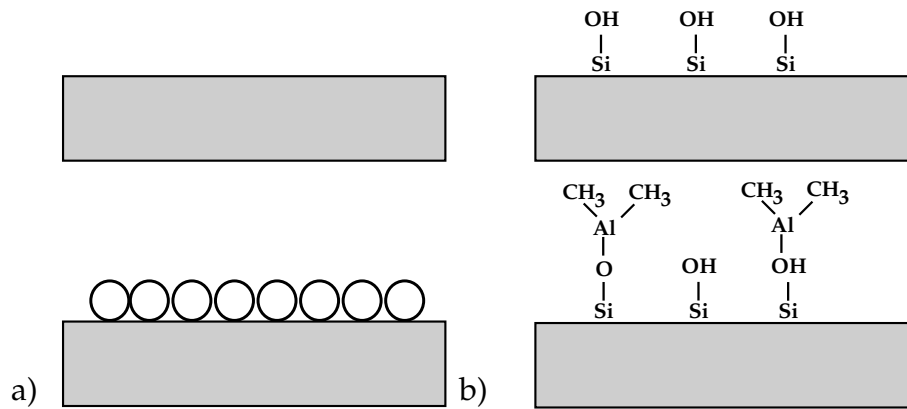


Kuva 4.1. Atomikerroskasvatuksen vaiheet. Palikat kuvaavat lähtöainemolekyylejä. Samanlaiset molekyylit eivät muodosta sidoksia toistensa kanssa.

kasvaa yksi kerros ensimmäisen lähtöaineen päälle. Näyte huuhdellaan jälleen vaiheessa d). Tällöin ensimmäisen ja toisen lähtöaineen muodostamat kerrokset jäävät näytteen pinnalle. Tätä neljän vaiheen prosessia kutsutaan sykliksi. Yhdessä syklistä muodostuu yksi kokonainen kahden aineen materiaalikerros. Ensimmäisen syklin jälkeen prosessi voidaan suorittaa uudelleen. Tällöin ensimmäinen lähtöaine kasvaa jälleen toisen lähtöaineen muodostaman atomikerroksen päälle. Sykliä määrää on helppo kontrolloida, jolloin myös paksuuden kontrollointi on helppoa.

4.1 Adsorptiomekanismit

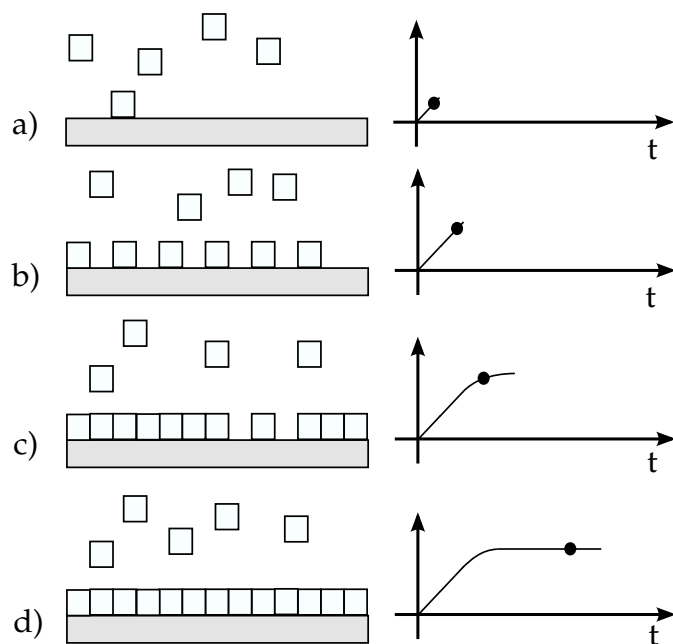
ALD-kasvun aikana tapahtuu monenlaisia kemiallisia reaktioita. Tärkeitä tekijöitä ovat lähtöaineiden reaktiot alustapinnan sekä toistensa kanssa. Kun näytteen pintaan kiinnittyy materiaalia, kutsutaan ilmiötä adsorptioksi. Lähtöaineiden adsorptiot luokitellaan kahteen luokkaan:



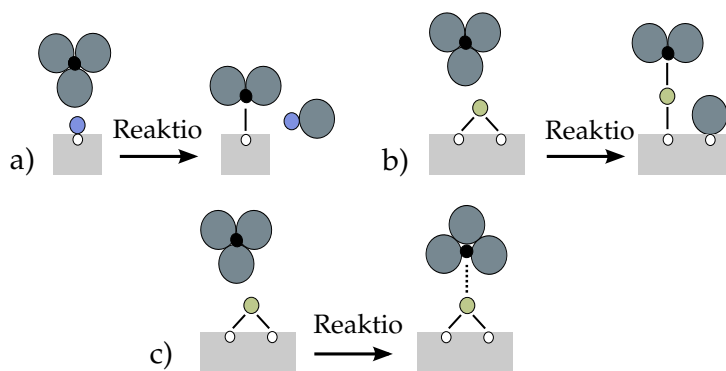
Kuva 4.2. Fysikaalinen ja kemiallinen adsorptio. Kohdassa a) on esitetty fysikaalinen adsorptio, jossa lähtöaine jää pinnalle heikkojen vuorovaikutusten avulla. Kohdassa b) on esitetty kemiallinen adsorptio, jossa lähtöaineet muodostavat pinnan kanssa kemiallisia sidoksia.

1. Kemiallisessa adsorptiossa molekyylit rikkovat ja muodostavat uusia sidoksia pinnassa olevien molekyylin kanssa. Kemiallinen adsorptio on ideaalinen ALD-prosessille. Siinä reaktioaineet ovat sellaisia, että ne voivat muodostaa sidoksia vain allaolevan pinnan kanssa. Ne eivät muodosta sidoksia toistensa kanssa ja siksi kemiallisessa adsorptiossa voi muodostua korkeintaan yksi atomikerros.
2. Fysikaalisen adsorptio perustuu siihen että pinnalle tuodut reaktioaineet muodostavat heikkoja Van der Waals-sidoksia allaolevan pinnan kanssa. Tällöin on mahdollista että fysikaalisessa adsorptiossa muodostuu päällekkäisiä kerroksia.

Atomikerroskasvatus perustuu itsesaturoituvaan adsorptioon. Kasvua havainnollistaa kuva 4.3, jossa lähtöaine on kuvattu neliöillä. Aluksi kohdassa a) pinnalla ei ole vielä lähtöainetta ja materiaalia adsorboituu pintaan nopeasti. Kohdassa b) pinnalla on vielä niin vähän ainetta että adsorptio on nopeaa. Kohdassa c) alkaa vapaita paikkoja olla niin vähän että pintaan ei enää adsorboitua yhtä nopeasti materiaalia. Kohdassa d) pinta on täytetty kokonaan. Nyt materiaalia ei enää voi adsorboitua pinnalle. Atomikerroskasvatuksessa pyritään usein pääsemään saturaatioalueelle asti.



Kuva 4.3. Pintakerroksen kyllästyminen ALD-prosessissa. Vaaka-akselilla on kuvattu ajan muuttumista ja pystyakselilla pintaan adsorboituneen materiaalin määrää. Neliöt kuvaavat pintaan kiinnittyviä lähtöainemolekyylejä.



Kuva 4.4. Kemiaaliset adsorptiomekanismit ALD-reaktiossa. Kohdassa a) on ligandinvaihto. Kohdassa b) on erottautuminen ja c)-kohdassa on yhdistyminen.

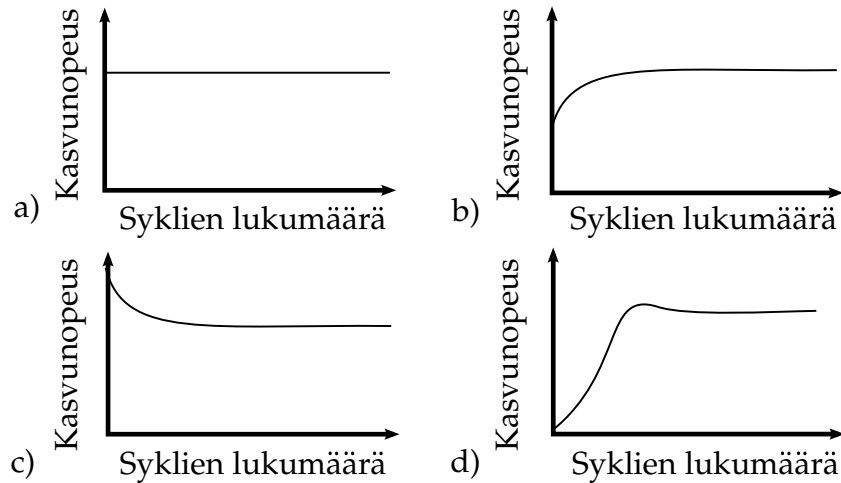
ALD-reaktiossa tapahtuvat kemiallisen adsorption perusmekanismit on esitetty kuvassa 4.4. Ligandinvaihdossa reaktioaine muodostaa pinnassa olevan molekyylin kanssa uuden sidoksen. Reaktiotuotteena syntyy tällöin ylimääräinen molekyyli. Erottautumisreaktiossa reaktiomolekyyli hajottaa pinnalla olevan sidoksen kiinnittyen itse samalla siihen. Yhdistymisreaktiossa reaktiomolekyyli muodostaa koordinaatiosidoksen (engl. *coordinative bond*) pintamolekyylin kanssa. Reaktiomolekyyli ei luovuta tällöin ligandia kuten edellisissä reaktioissa.

4.2 Kasvunopeus atomikerroskasvatuksessa

Atomikerroskasvatuksessa kasvunopeudella (engl. *Growth Per Cycle, GPC*) tarkoitetaan yhden syklin aiheuttamaa kalvon paksuuden muutosta. Kasvunopeuden perusteella voidaan tehdä päätelmiä monista kalvoon liittyvistä ominaisuuksista.

4.2.1 Syklimäärän vaikutus kasvunopeuteen

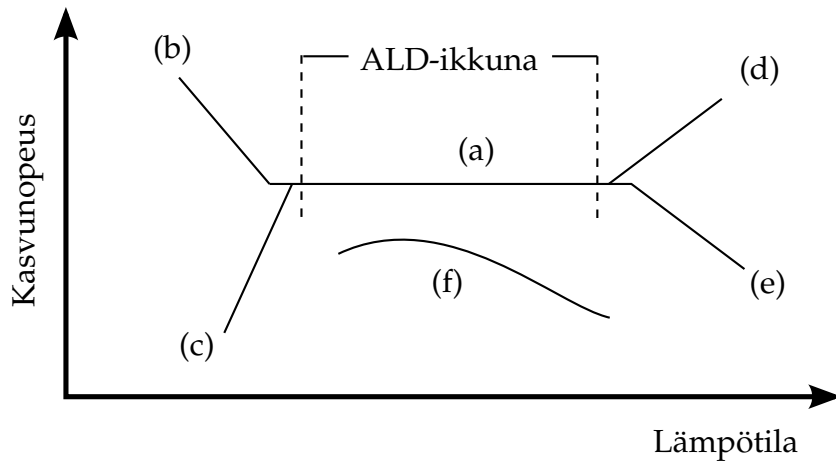
Kasvunopeuden muutosta syklimäärän funktiona on havainnollistettu kuvassa 4.5. Kaikissa tapauksissa kasvunopeus on vakio syklimäärän ollessa suuri, jolloin alustan vaikutus on pieni. Kasvu on alusta asti lineaarista a) jos reaktiivisten paikkojen määrä pinnalla ei muutu. Kohdissa b), c) ja d) on esitetty tapaukset joissa kasvu ei ole lineaarista alussa. Tällöin alustan pinnalla on joko vähemmän (kohta b) tai enemmän (kohta c) reaktiivisia tiloja kuin ALD-kalvossa. Jos pinnassa on vähän reaktiivisia tiloja, kasvunopeus voi käyttäytyä b)-kohdan sijaan kuten kohdassa d). Kasvunopeus saavuttaa maksimiarvon ennen kuin se asettautuu vakioarvoon. Kyseinen käyttäytyminen viittaa kolmiulotteiseen saarekekasvuun [33, 34].



Kuva 4.5. Kasvunopeus syklien funktiona. Kohdassa: a) lineaarinen kasvu. Kohdissa b), c) sekä d) alustakide vaikuttaa kasvunopeuteen alussa

4.2.2 Lämpötilan vaikutus kasvunopeuteen

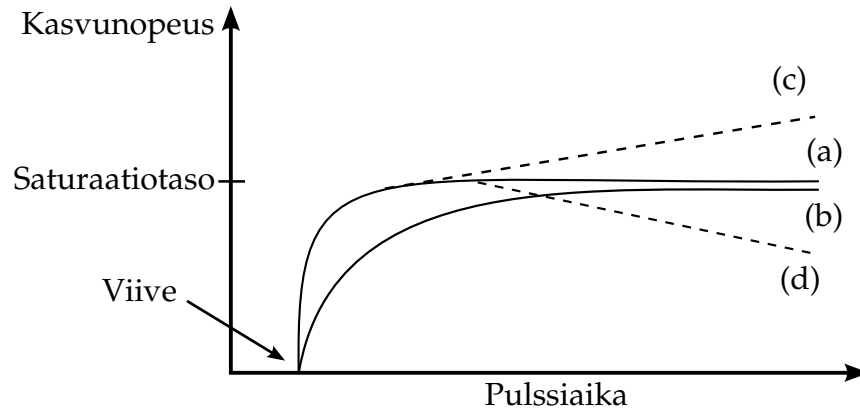
Lämpötilan vaikutusefektejä kasvunopeuteen on esitetty kuvassa 4.6. ALD-prosessi-ikkuna on alue, jossa kalvon kasvunopeus on vain heikosti riippuvainen lämpötilasta. Jos lämpötila on liian alhainen prosessille, lähtöaineet kondensoituvat pinnalle eivätkä muodosta kemiallisia sidoksia pinnan kanssa. Tällöin on mahdollista, että syklin aikana kasvaa monta kerrosta päällekkäin. Liian alhainen lämpötila voi myös johtaa siihen, että molekyylit eivät reagoi pinnan kanssa. Tällöin suurin osa materiaalista kulkeutuu huuhtelun aikana pois pinnalta, jolloin kasvunopeus on hitaampi kuin pitäisi. Jos lämpötila on liian korkea, lähtöaineet voivat hajota, jolloin ne eivät reagoi toivotulla tavalla. Liian korkea lämpötila voi myös aiheuttaa lähtöaineen desorption, joka tarkoittaa pintaan kiinnittyneiden molekyylien irtoamista pinnasta. Tällöin kasvunopeus hidastuu. Jos kunnollista ALD-ikkunaa ei havaita, pinnassa voi olla liian vähän reaktiivisia tiloja, jolloin ei saada aikaan kunnollista ALD-kasvua.



Kuva 4.6. Kasvunopeus lämpötilan funktiona ALD-prosessissa. Kohdassa (a) on ALD-prosessi-ikkuna, (b) lähtöaineen kondensoituminen tai monikerrosadsorptio, (c) riittämätön reaktiolämpötila jolloin lähtöaineet eivät reagoi, (d) lähtöaineen hajoamislämpötila, (e) lähtöaineen desorptio, (f) ei kunnollista ALD-ikkunaa. [35]

4.2.3 Pulssiajan vaikutus kasvunopeuteen

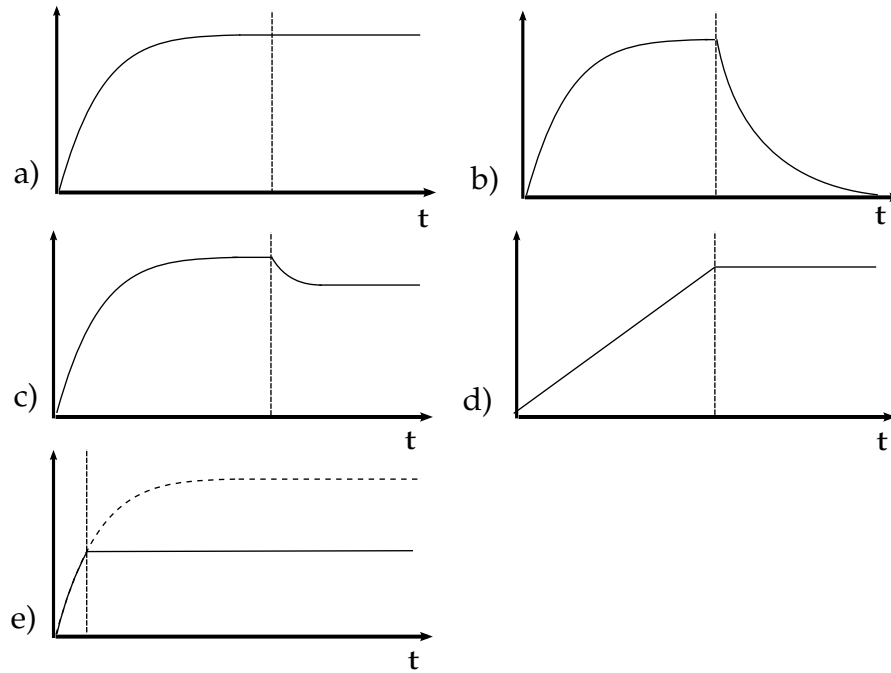
Pulssiaika vaikutusmekanismeja kasvunopeuteen ALD-reaktiossa on esitetty kuvassa 4.2.3. Jos pulssiaika on liian lyhyt, lähtöaine ei ehdi reaktoriin lainkaan. Riittämätön pulssiaika voi myös johtaa siihen että adsorptio ei ehdi saturoitumaan. Tällöin lähtöainetta on tuotu liian vähän ja pinnalle jää reagoimattomia molekyylejä. Jos lämpötila on korkea, lähtöainemolekyylit voivat hajota. Hajonneet lähtöainemolekyylit voivat reagoida toisin kuin alkuperäiset lähtöainemolekyylit. Ne voivat muodostaa sidoksia, jolloin saattaa kasvaa monta atomikerrosta yhden sijaan (kohta (c)). Kohdassa (d) on esitetty tapaus, jossa materiaalia alkaa irrota pinnasta saturaatiotilanteen jälkeen. Tämä johtuu tyypillisesti etsausreaktioista. Jotkin lähtöaineyhdistelmät muodostavat etsaavia kaasuja mikäli niitä on yhtä aikaa reaktorissa. Esimerkiksi veden (H_2O) ja tantaalikloridin ($TaCl_5$) ALD-prosessissa muodostuu suolahappoa (HCl) [36], joka voi etsata jo muodostunutta kalvoa pois. [37]



Kuva 4.7. Kasvunopeus pulssiajan funktiona ALD-prosessissa. Kohdassa: (a) nopea kemiallinen adsorptio, (b) hidaskemiallinen adsorptio, (c) kemiallinen adsorptio jossa kasvu jatkuu saturaatiopisteen jälkeen johtuen hajonneista reaktiolekyyleistä, (d) kemiallinen adsorptio jota seuraa etsausreaktiot. Pulssin viive johtuu siitä että lähtöaineet joutuvat kulkemaan putkiston läpi.

4.2.4 Huuhteluaajan vaikutus kasvunopeuteen

ALD-kasvatuksessa on oleellista että eri lähtöaineita ei ole samaan aikaan reaktorissa. Lähtöainemolekyylit reagoivat usein voimakkaasti toistensa kanssa. Esimerkiksi TMA ja vesi muodostavat reagoiessaan alumiinioksidijauhetta. Siksi jokaisen lähtöainepulssin välissä on huuhtelu. Jos huuhteluaika on liian lyhyt, eri lähtöaineita on yhtä aikaa reaktorissa. Kuvassa 4.8 on kuvattu materiaalin adsorptioreaktioita. Kohdassa (b) ja (c) esitetyt reaktiot ovat käytännössä harvinaisia. Tästä syystä pitkistä huuhteluista on harvoin haittaa. Huuhteluaika pyritään kuitenkin yleensä pitämään lyhyenä, sillä pitkä huuhteluaika pidentää myös sykliä, jolloin kokonaiskasvatusaika pidentyy. Huuhtelukaasuina käytetään yleensä typpeä (N_2) tai argonia. Oleellista on että huuhtelukaasu ei reagoi prosessimolekyylillä eikä pintojen kanssa. [34, 37]



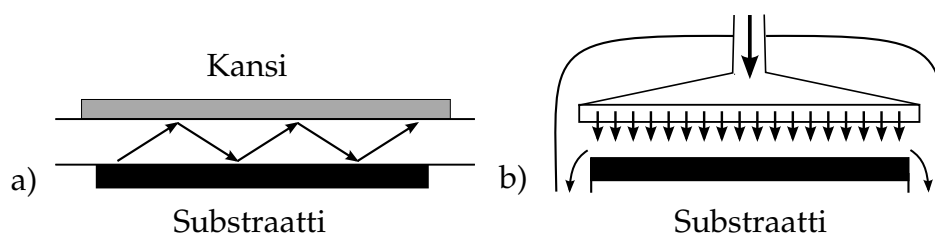
Kuva 4.8. Materiaalin adsorboituminen ALD-prosessin aikana. Vaaka-akselilla on kuvattu ajan muuttumista ja pystyakselilla pintaan adsorboituneen materiaalin määrää. Pystysuuntainen katkoviiva kuvaa huuhtelun alkamista. Kohdassa a) on palautumaton saturoituva reaktio. Kohdassa b) on palautuva saturoituva reaktio. Kohdassa c) on osittain palautuva saturoituva reaktio. Kohdassa d) on palautumaton saturoimaton reaktio, joka on tyypillinen CVD-prosesseissa ja kohdassa e) palautumaton saturoituva reaktio, joka ei ole ehtinyt saturoitua.

4.3 ALD-laitteiden tekniset ominaisuudet

4.3.1 ALD-reaktorit

Virtaustyyppin ALD-reaktorit voidaan jakaa karkeasti kahteen eri tyyppiin. Kuvassa 4.9 on esitetty a) laminaarinen virtausreaktori sekä b) injektorityyppinen reaktori. Laminaarisessa virtausreaktorissa kaasut kulkevat vuorollaan näytteen ylitse, jolloin voidaan saavuttaa lähtöaineiden korkea reaktiohyötysuhde. Reaktorin alkupäässä kaasuseosten konsentraatio on usein suurempi kuin loppupäässä, josta seuraa että kasvunopeus ei ole tällöin aina täysin homogeeninen koko kiekon alueella [38]. Injektorireaktorissa kaasut tuodaan reaktoriin ylhäältäpäin. Sen jälkeen

ne hajautetaan suihkusuuttimella siten, että kaasut jakautuvat tasaisesti pinnalle. Injektorireaktorilla on helppo saada yhdenmukainen virtaus näytteen pinnalle, mutta suihkusuutin vaikeuttaa kaasujen vapaata virtausta. Tällöin lähtöaineita jää helposti suihkusuuttimen taakse, jolloin reaktoria täytyy huuhdella enemmän kuin laminaarisen virtausreaktorin tapauksessa. Tällöin myös syklijajat ovat pidemmät ja kasvu voi olla hitaampaa. Tässä tutkimuksessa käytetyssä ALD-laitteistossa oli laminaariseen virtaukseen perustuva reaktori.

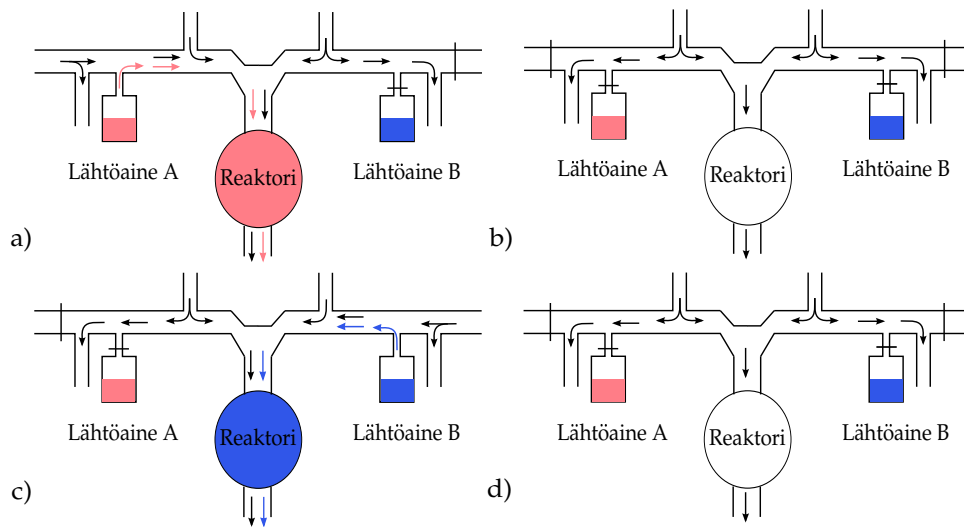


Kuva 4.9. Esimerkkejä ALD-reaktorien rakenteesta. Kohdassa a) on esitetty laminaarinen virtausreaktori ja kohdassa b) injektorireaktori.

4.3.2 Virtaustyyppin ALD

Tässä tutkimuksessa käytettiin virtaustyyppin ALD-laitteistoa, jossa laitteiston läpi kulkee jatkuva virtaus. Virtauskaasu on yleensä typpi tai argon. Virtauskaasu toimii kantokaasuna, eli se auttaa reagenssikaasuja kulkeutumaan reaktoriin. Lisäksi se auttaa huuhtelevaan reagoimattomat kaasut ja reaktiotuotteet pois reaktorista ja putkistosta pulssin jälkeen. Kuvassa 4.10 esitetään virtaustyyppisen ALD-reaktorin periaatekuva. Mustat nuolet kuvaavat kantokaasun kulkua. Punaiset nuolet kuvaavat lähtöaine A:n ja siniset lähtöaine B:n kulkua. Kohdassa a) lähtöainepullon A venttiili on auki. Tällöin kaasu purkautuu lähtöainepullostä putkistoon omalla höyrynpaineellaan. Pullon ohi virtaa apuvirtaus joka avustaa reagenssikaasun kulkeutumista reaktoriin. Kohdassa b) lähtöainepullo ja apuvirtaus on suljettu. Tätä vaihetta kutsutaan huuhteluvaiheeksi sillä virtauskaasu huuhtelee sekä putkiston että reaktorin, jolloin reagoimat-

tomat lähtöaineet sekä ligandit joutuvat viemäriin. Kohdassa c) tilanne on identtinen kohdan a) kanssa mutta nyt lähtöaineena on aine B. Kohdassa c) on jälleen huuhteluvaihe joka on samanlainen kuin kohdassa b). Virtaustyyppinen ALD-reaktori toimii pääpiirteittäin edellä kuvatulla tavalla, mutta eri laitteistojen välillä on pieniä eroja putkituksissa. Esimerkiksi viemäriinjojo joka on kuvassa 4.10 lähtöaine A:n vasemmalla puolella, voi sijaita myös lähtöaineen oikealla puolella. Tässä tutkimuksessa käytetyssä laitteistossa putkitukset menevät kuvassa 4.10 esitellyllä tavalla.



Kuva 4.10. Virtaustyyppisen ALD-laitteiston rakenne ja toiminnan eri vaiheet. Kohdassa a) tuodaan lähtöainetta A reaktoriin, b) huuhdellaan putkisto ja reaktori, c) tuodaan lähtöainetta B reaktoriin ja c) huuhdellaan putkisto ja reaktori.

4.4 ALD-kalvojen ominaisuudet

4.4.1 ALD-kalvojen rakenne

ALD-tekniikalla valmistettu kalvo voi olla joko amorfinen tai monikiteinen, johon kasvatuslämpötila vaikuttaa eniten. Matalissa lämpötiloissa syntyy tyypillisesti amorfisia kalvoja. Kun lämpötila on tarpeeksi korkea, atomit voivat järjestyä ja muodostaa kiteitä. Lämpötilan lisäksi joillakin materiaaleilla kalvon rakenteeseen vaikuttaa myös se millaisella

lähtöaineyhdistelmällä kalvoa valmistetaan. Monikiteiset kalvot kasvavat usein siten, että niiden pinnankarheus lisääntyy paksuuden lisääntyessä. Tämä eroaa tyypillisistä epitaksiaprosesseista, joissa kalvo säilyttää usein alustakiteen morfologian. Siksi tyypillinen monikiteinen ALD-kalvo ei kasva mikroskooppisessa skaalassa tasaisesti, mutta makroskooppisessa skaalassa kasvu on yhtenäistä. [37]

4.4.2 Epäpuhtaudet ALD-kalvoissa

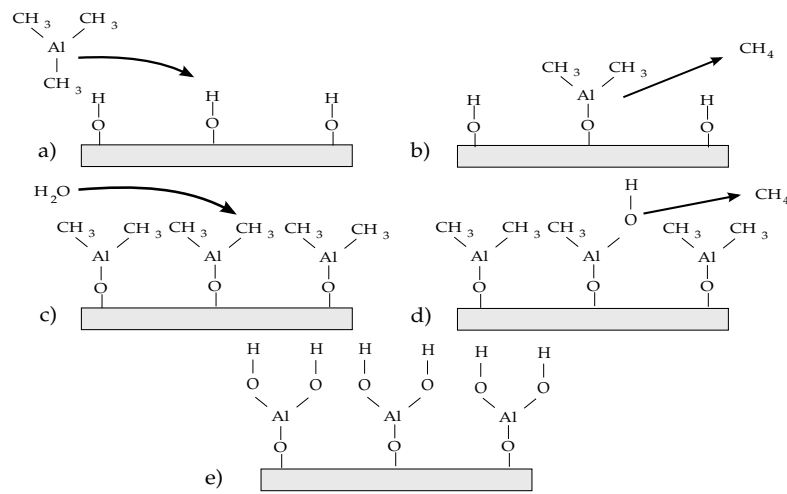
Matalissa lämpötiloissa kemialliset reaktiot ovat jokseenkin epätäydellisiä. Se johtaa siihen, että kalvoon jää enemmän lähtöaineista johtuvia epäpuhtauksia. Esimerkiksi lähtöaine titaanitetrakloridi (TiCl_4) voi jättää kloorikontaminaatioita kalvoon [5, 39]. Tämä johtuu siitä, että kaikki pinnalla olevat klooriatomit eivät reagoi toisen lähtöaineen kanssa, jolloin ne jäävät kalvoon. Näistä ongelmista päästään usein eroon nostamalla lämpötilaa. Tällöin lähtöaineet reagoivat ideaalisemmin. Matalasta lämpötilasta johtuvat kontaminaatiot aiheuttavat epäideaalisuuksia myös ALD-kalvon fysikaalisiin ominaisuuksiin. Tällöin esimerkiksi johtavien kalvojen johtavuus saattaa muuttua. Jos laitteistossa on vuotoja, reaktioon pääsee happea. Erityisen herkkiä vuoto-ongelmille ovat nitridiprosessit, joissa voi kasvaa happikontaminoitunutta nitridikalvoa. [37]

4.5 ALD-materiaalit ja niiden valmistus

4.5.1 Alumiinioksidi Al_2O_3

Alumiinioksidiprosessin kasvun vaiheet on esitetty kuvassa 4.11. Pinnalle tuodaan aluksi trimetyylialumiinia (kohta a), josta käytetään lyhennettä TMA ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$). Trimetyylialumiini reagoi pinnassa olevan hydroksyyli-ryhmän (OH) kanssa siten, että se syrjäyttää siitä vedyn. Reaktiossa TMA luovuttaa yhden metyyli-ryhmän, jolloin pintaan kiinnittyy dime-tyylialumiinimolekyyli. Reaktiotuotteena syntyy metaanikaasua (CH_4).

Kun kaikki pinnassa olevat vapaat tilat on käytetty, huuhdellaan ylimääräinen TMA pois (kohta b). Seuraavassa vaiheessa (kohta c) pinnalle tuodaan vesimolekyyliä. Ne reagoivat metyyliiryhmän kanssa. Tällöin näytteen pinnalle jää hydroksyyliiryhmä. Reaktiossa syntyy jälleen ligandina metaania. Vettä tuodaan pinnalle, kunnes vapaat tilat on täytetty. Tällöin huomataan (kohta e) että pinnalla on jälleen vetyatomeita. Reaktio voidaan toistaa jälleen aloittamalla kohdasta a). Taulukossa 4.1 on esitetty muita yleisiä lähtöaineyhdistelmiä, joista voidaan valmistaa ALD-alumiinioksidia.

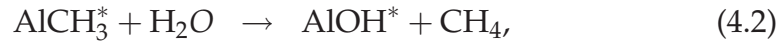


Kuva 4.11. Periaatekuva alumiinioksidin kasvuprosessista.

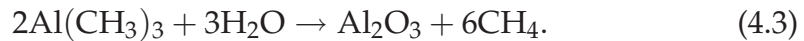
Taulukko 4.1. Materiaaliyhdistelmiä joista voidaan mm. valmistaa alumiinioksidia.

Lähtöaine A	Lähtöaine B	Viite
TMA	H ₂ O	[40]
TMA	O ₃	[38]
AlCl ₃	H ₂ O	[41]

Trimetyylialumiini-vesiprosessissa pinnalla tapahtuvat reaktiot ovat seuraavanlaisia



missä merkki * tarkoittaa näytteen pinnalla kussakin vaiheessa olevaa molekyyliä. Ylempi yhtälö kuvaa ensimmäisen (TMA) ja alempi toisen lähtöaineen (vesi) reaktiota pinnan kanssa. Prosessin aikana vesi ja TMA reagoivat toistensa kanssa jolloin koko prosessia kuvaava reaktioyhtälö on muotoa



4.5.2 Titaaninitridi TiN

Titaaninitridi johtaa hyvin sähköä ja sitä voidaan valmistaa myös CVD-prosessilla. ALD-kasvatuksessa etuna on kuitenkin se että se toimii matalammissa lämpötiloissa kuin CVD-prosessit, joissa tarvitaan yli 550 °C lämpötila [42]. ALD-kasvatuksessa voidaan käyttää ensimmäisenä lähtöaineena titaanitetrakloridia (TiCl_4) ja toisena ammoniakkikaasua (NH_3). Tällöin hyvän kalvon minimikasvatuslämpötila on noin 400 °C. Prosessia voidaan tehostaa käyttämällä TMA:ta pelkistimenä. Tällöin voidaan valmistaa titaaninitridikalvoa jopa 250 °C lämpötilassa. Tällöin alumiinipitoisuudet ovat alle 10 prosenttia ja klooripitoisuudet alle 30 prosenttia. Jos lähtöaineyhdistelmäksi valitaan TiCl_4 -TMA- NH_3 , saadaan klooriepäpuhtaudeksi 300 °C lämpötilassa noin kahdeksan prosenttia ja alumiiniepäpuhtaudeksi noin kuusi prosenttia. Epäpuhtauksien määrä pienenee voimakkaasti, kun kasvatuslämpötila on yli 300 °C. Jos titaaninitridin valmistuksessa käytetään pelkistimenä TMA:ta, voidaan kerrosta kutsua myös $\text{Ti}(\text{Al})\text{N}$ -kerrokseksi. Merkintä johtuu siitä että TMA jättää alumiinikontaminaatioita titaaninitridikalvoon. [5]

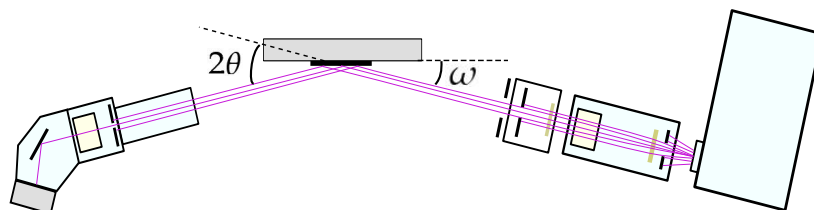
Luku 5

Tutkimukseen liittyvät karakterisointimenetelmät

ALD-kalvojen rakennetta tutkittiin tässä työssä röntgenheijastusmittauksella sekä fotoluminesenssimittauksella. Röntgenheijastusmittauksella määritettiin kalvon paksuus, josta saatiin määritettyä kasvunopeus. Mittaus antoi myös muuta informaatiota näytteistä kuten pinnankarheuden sekä massatiheyden. Fotoluminesenssimittauksessa tutkittiin ALD-kalvon passivointivaikutusta pintakvanttikaivonäytteisiin.

5.1 Röntgenheijastusmittaus

5.1.1 Tutkimuksissa käytetty röntgenheijastusmittalaitteisto



Kuva 5.1. Periaatekuva röntgenheijastusmittalaitteistosta.

Tässä tutkimuksessa käytettiin kuvassa 5.1 esiteltyä röntgenheijastusmittalaitteistoa (*Philips X'pert Pro Multipurpose X-ray Diffractometer*) [43]. Laitteistoon oli asetettu röntgenheijastusmittausasetukset. Kuvassa oikeanpuoleisin osa on röntgensäteilylähteenä toimiva röntgenputki, jossa kiihdytetään elektroneja. Kun elektronit osuvat kupariseen anodiin, ne emittoivat röntgensäteilyä. Röntgensäteet siroavat säteilylähteeltä joka suuntaan. Laitteistoon tulevan röntgensäteilyn hajaantumista rajoitettiin divergenssiraolla (engl. *divergence slit*). Raon jälkeen intensiteettiä pienennettiin tarvittaessa kuparivaimentimella (engl. *Cu-attenuator*). Pienillä mitauskulman arvoilla on tarpeellista käyttää vaimenninta sillä muuten detektorille tulevalla röntgensäteilyllä on liian korkea intensiteetti, mikä aiheuttaa röntgendetektorin vasteen saturoitumisen. Tähän työhön liittyvissä mittauksissa vaimennin poistettiin kesken mittauksen siten että suurempia kulmanarvoja mitattaessa saatiin mahdollisimman hyvä signaali detektorille. Seuraavaksi säteily kohdistettiin röntgenpeilissä (engl. *X-ray mirror*) yhdensuuntaiseksi. Sollerin rakoa (engl. *Soller slit*) käytettiin estämään pystysuunnassa siroavien säteiden pääsy näytteelle. Sollerin raon kulmaresoluutio oli 0,04 radiaania. Tällöin yli 0,04 radiaania vaakatasosta poikkeavat säteet suodatettiin pois. Seuraavaksi säteily suodatettiin nikkelisuodattimella (engl. *nickel filter*). Nikkelisuodatin suodatti röntgensäteilystä pois kuparin Cu K β -taajuuden. Nikkelisuodattimelta säde johdettiin ohjelmoitavaan divergenssiaukkoon (engl. *programmable divergence slit*), joka säätelee sen missä kulmassa säteily tuodaan näytteelle. Näissä mittauksissa käytettiin pienintä mahdollista aukkoa ($1/32^\circ$). Mitä pienempi aukko on, sitä tarkempi resoluutio saadaan. Toisaalta suurella aukolla saadaan enemmän intensiteettiä detektorille asti. Divergenssiaukon jälkeen säteen koko rajoitettiin pystysuunnassa maskilla (engl. *incident beam mask*). Maski valittiin näytteen koon mukaan.

Tässä tutkimuksessa käytettävässä mittalaitteistossa kulma ω kuvaa röntgensäteen ja näytteen pinnan välistä kulmaa, kuten kuvassa 5.1 on esitetty. Kulma 2θ on heijastuneen ja alkuperäisen säteen välinen kulma.

Röntgenheijastusmittauksessa säteiden tulokulma ja heijastuskulma ovat samat, jolloin pätee ehto $\omega = \theta$.

Näytteeltä säde heijastettiin ohutkalvokollimaattoriin (engl. *thin film collimator*). Sen jälkeen siitä poistettiin väärässä kulmassa tulevat säteet kollimaattoriraolla (engl. *collimator slit*). Seuraavaksi näytteestä poistettiin pystysuunnassa siroavat säteet Sollerin raoilla, jonka pystysuuntainen kulmaresoluutio oli 0,04 radiaania. Sollerin rakojen jälkeen käytettiin vielä kidemonokromaattoria (engl. *flat crystal monokromator*). Monokromaattorilla suodatettiin pois muut kuin Cu-K α -taajuudet. Monokromaattorilta säde meni detektorille joka mittasi intensiteetin. Detektorilta signaali meni tietokoneelle, joka tallensi mittausdatan ω - 2θ -akselille.

5.1.2 Röntgenheijastusmittaustulosten karakterisointi

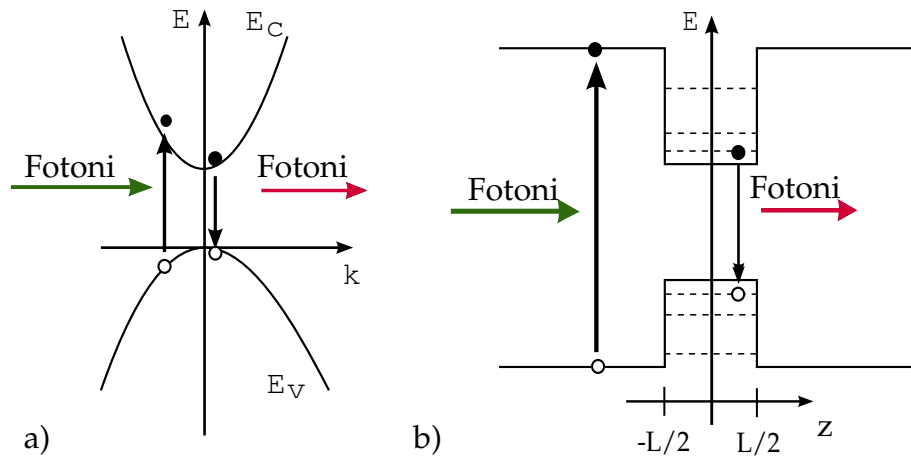
Mittausdatan analyysissä käytettiin Mikro- ja nanotekniikan laboratoriossa kehitettyä röntgenheijastussimulaatio-ohjelmaa. Ohjelman fysikaalinen malli perustuu kappaleessa 3 esitettyyn röntgenheijastuksen teoriaan. Ohjelma käyttää geneettistä algoritmia mittausdatan analysoinnissa [44].

5.2 Fotoluminesenssimittaus

5.2.1 Fotoluminesenssimittauksen perusteet

Fotoluminesenssimittauksella (engl. *Photoluminescence*, PL) voidaan tutkia näytteen optisia ominaisuuksia. Mittaus perustuu siihen että mitattavaan puolijohdemateriaaliin tuodaan fotoneja, jotka virittävät varauksenkuljettajia kielletyn energia-aukon yli. Varauksenkuljettajat voivat rekombinoitua erilaisten prosessien kautta, jolloin muodostuu fotoneja. Fotonien ominaisuuksia tutkimalla, saadaan selville materiaalin tai rakenteen ominaisuuksia. Kuvassa 5.2 on esitetty kaksi yksinkertaistettua PL-prosessin periaatetta. Kohdassa a) on puolijohdemateriaalin emissio-ominaisuuksien

tutkimiseen liittyvä prosessi. Vihreällä nuolella kuvattu viritysfotoni muodostaa elektroni–aukkoparin kielletyn energia-aukon yli. Rekombinaatioissa muodostuu fotoneita (punainen nuoli). Rekombinaatioita tapahtuu pääasiassa vöiden ääriarvojen läheisyydessä. Lisäksi mallia monimutkaistaa mm. varauksenkuljettajien vuorovaikutus toistensa kanssa, epäpuhtaudet materiaalissa sekä pintatilat. Lisäksi täytyy muistaa että vöiden parabolinen malli on karkea approksimaatio todellisten vöiden kulusta. Se toimii lähinnä sellaisissa olosuhteissa, joissa varauksenkuljettajat ovat keskittyneet vöiden ääriarvojen läheisyyteen. Kohdassa b) on esitetty kvanttikaivon PL-prosessi. Vihreällä kuvattu viritysfotoni virittää elektroni–aukkoparin kielletyn energiavälin ylitse. Kun sekä elektroni että aukko loukkuuntuvat kvanttikaivoon, ne voivat rekombinoitua eri tavoin muodostaen fotoneita. Sen perusteella voidaan tehdä päätelmiä kvanttikaivon ominaisuuksista.

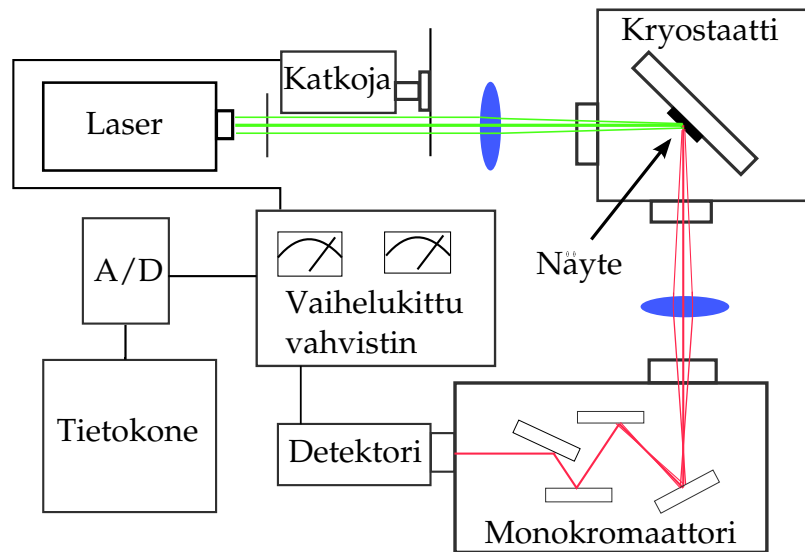


Kuva 5.2. Kaksi yksinkertaistettua esimerkkiä PL-mittauksesta. Viritysfotoni on kuvattu vihreänä ja luminesenssifotoni punaisena.

5.2.2 Tutkimuksessa käytetty PL-mittalaitteisto

Matalalämpötilafotoluminesenssimittaus suoritettiin kuvassa 5.3 esitellyllä mittausjärjestelyllä. Virityslaserina käytettiin Coherentin Nd:YVO₄ lase-

ria, jonka aallonpituus oli kahdennettu siten, että viritysaallonpituus oli 532 nm. Lasersäteen intensiteettiä pienennettiin aluksi vaimentimella. Seuraavaksi säde vietiin katkojan läpi. Katkojalta säde ohjattiin kokoamislinssin kautta näytteelle. Näyte oli kryostaatissa noin yhdeksän kelvinin lämpötilassa. Se osa luminesenssista joka pääsi ulos tyhjiökammion ikkunasta, kerättiin kokoojalinssillä ja ohjattiin monokromaattorille. Monokromaattorilta säde vietiin germaniumdetektorille. Detektorilta signaali meni sähköisesti vaihelukittuun vahvistimeen, joka oli yhteydessä katkojaan. Vaihelukittu vahvistin mittasi vain katkojan moduloimaa signaalia, jolloin saadaan parempi signaali-kohinasuhde. Mitattu analoginen signaali muunnettiin digitaaliseksi ja tallennettiin tietokoneelle.

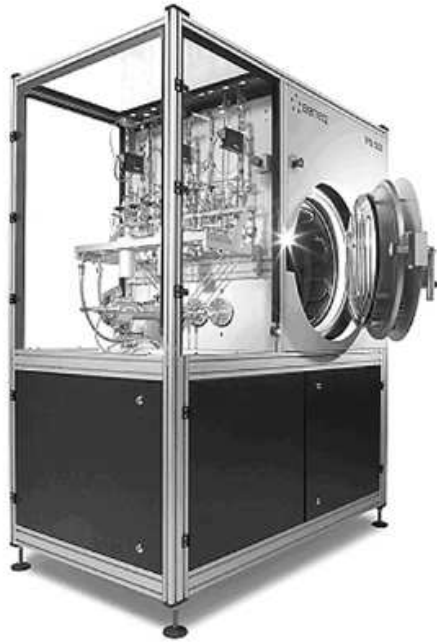


Kuva 5.3. Tutkimuksessa käytetty fotoluminesenssin mittauslaitteisto.

Luku 6

Näytteet ja niiden valmistus

Titaaninitridikalvot valmistettiin kuvassa 6.1 esitetyllä Beneqin TFS 500 laitteistolla, joka on virtaustyyppin ALD. Titaaninitridikalvon passivointiominaisuuksia tutkittiin kahdella eri menetelmällä. Titaaninitridiä kasvatettiin GaAs-substraatin päälle, joista voitiin mitata XRR-mittauksella kalvon paksuus, massatiheys sekä pinnankarheus. Pintakvanttikaivonäytteiden päälle valmistettiin samoin kasvuparametrein ohuita titaaninitridikerroksia. Näytteiden ominaisuuksia tutkittiin fotoluminesenssimittauksella. Lisäksi TiN-passivoitujen näytteiden ominaisuuksia tutkittiin lämpökäsittelyn jälkeen. Suorat paksuusmittaukset pintakvanttikaivojen päältä eivät olleet mahdollisia, sillä kvanttikaivonäytteet olivat liian pieniä.



Kuva 6.1. Tutkimuksissa käytetty Beneqin TFS-500 ALD-laitteisto [45].

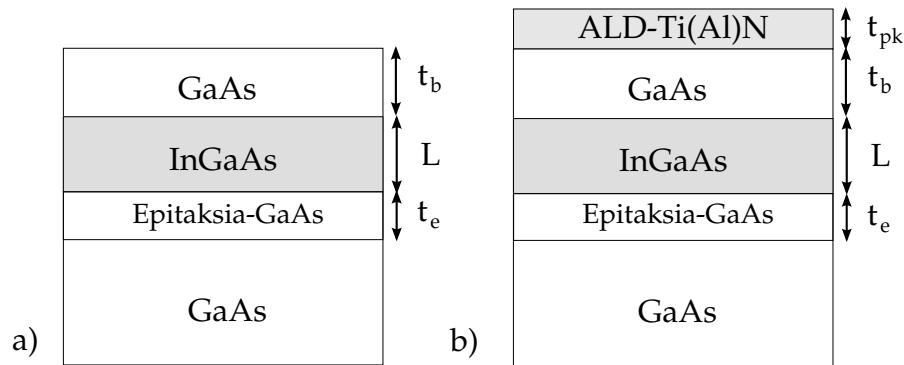
6.1 Titaaninitridikalvot

Titaaninitridin kasvuominaisuuksia tutkittiin valmistamalla ALD-titaaninitridiä GaAs-alustakiteen päälle $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. Syklimääriä muuttamalla saatiin arvioitua kasvunopeutta. Kalvon ominaisuuksia tutkittiin XRR-mittauksilla. Titaaninitridin ALD-kasvuparametrit on esitetty taulukossa 6.1. Ammoniakkikaasu tuotiin ALD-laitteeseen kaasulinjasta. Nestemäiset lähtöaineet (TMA ja TiCl_4) olivat $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. Huuhteluajat asetettiin tarkoituksella pitkiksi, jolloin voitiin varmistaa se, että reaktorissa ei ollut samaan aikaan useampaa lähtöainetta.

Taulukko 6.1. Titaaninitridin ALD-kasvuparametrit

Lähtöaine	Pulssiaika (s)	Huuhteluaika (s)
TiCl ₄	0,4	7
TMA	0,2	2
NH ₃	0,3	7

6.2 Pintakvanttikaivot ja niiden päälle valmistettu TiN-kalvo



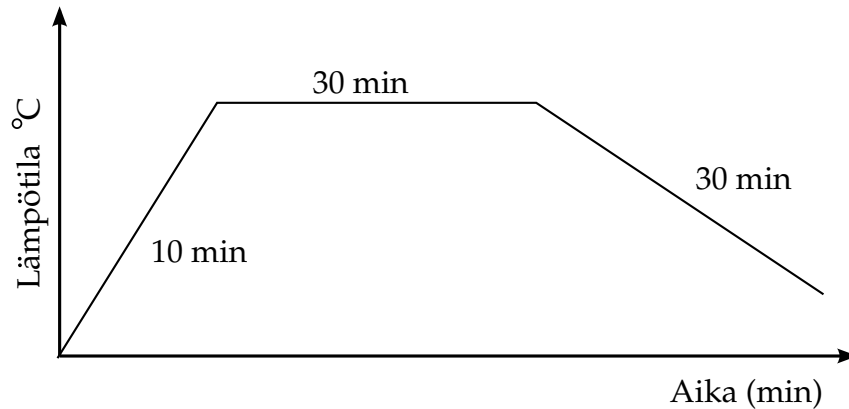
Kuva 6.2. Tutkimuksissa käytetyn pintakvanttikaivon rakenne. Kohdassa a) on MOVPE-menetelmällä valmistettu kvanttikaivo. Kohdassa b) on esitetty näytteen rakenne ALD-TiN-passivointikerroksen valmistuksen jälkeen. Havainnollisuuden vuoksi kuva ei ole mittakaavassa.

Kuvassa 6.2 on esitetty tutkimuksissa käytettyjen pintakvanttikaivojen rakenne. Kvanttikaivot valmistettiin MOVPE-tekniikalla (100) GaAs-substraatille. Näytesarjoissa pintakvanttikaivot valmistettiin yhtä aikaa samalle substraatille, jolloin voitiin minimoida eri valmistuskertojen välillä tapahtuva mahdollinen vaihtelu näytesarjassa. Kvanttikaivot olivat In_{0,2}Ga_{0,8}As-kvanttikaivoja, joiden paksuus oli noin 4 nm. Galliumarsenidipuskurikerros oli pintakvanttikaivoissa ohut (paksuus $t_b = 3$ nm). Vertailunäytteessä puskuri oli valmistettu riittävän paksuksi pintatilojen vaikutusten elimi-

noimiseksi (paksuus $t_b = 20$ nm). Ennen kvanttikaivon valmistusta, alustakiteen ja kvanttikaivon väliin valmistettiin GaAs-kerros. Passivoivan titaaninitridikerroksen (TiN) paksuutta (t_{pk}) vaihdeltiin. Passivointikerros valmistettiin kappaleessa 4 esitellyllä ALD-tekniikalla.

6.3 Pintakvanttikaivojen lämpökäsittely

Passivointikalvon fysikaalisia ominaisuuksia tutkittiin lämpökäsittelmällä näytteet, joiden päälle oli valmistettu 40 sykliä titaaninitridiä. Sen jälkeen näytteet lämpökäsiteltiin uunissa jossa oli typpivirtaus koko prosessin ajan.



Kuva 6.3. Lämpökäsittelyuunin lämpötila ajan funktiona. Käyrä ei ole mittakaavassa.

Kuvassa 6.3 on esitetty lämpökäsittelyn kulku ajan funktiona. Näytteet vietiin aluksi uuniin (lämpötila noin 20 °C). Seuraavaksi uuni lämmitettiin kymmenessä minuutissa tavoitelämpötilaan. Kun tavoitelämpötila oli saavutettu, uuni piti lämpötilan noin 30 minuuttia. Lämpökäsittelylämpötilat olivat 300 ja 400 °C. Seuraavaksi uuni jäähdytettiin. Jäähdytys kesti noin 30 minuuttia. Näytteiden poisottohetkellä lämpötila oli noin 50 °C.

Luku 7

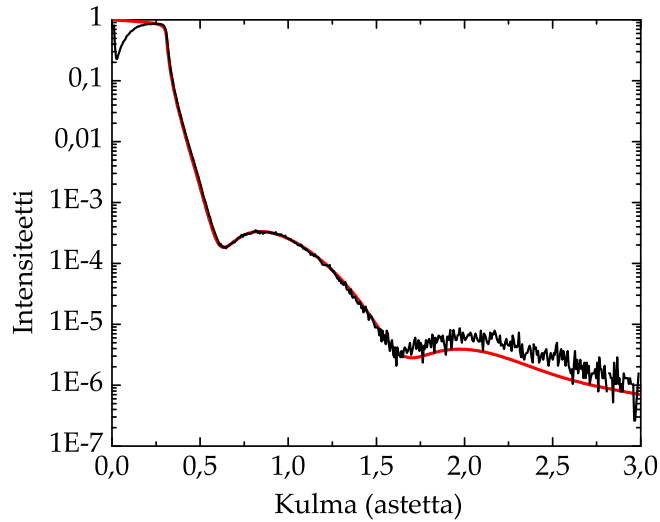
Mittaustulokset

7.1 Röntgenheijastusmittaustulokset

7.1.1 Kalvon ominaisuuksien XRR-mittaukset

Röntgenheijastusmittaus- ja simulaatiotulos näytteestä jossa on kasvatettu 60 sykliä titaaninitridiä GaAs (100) alustakiteen päälle on esitetty kuvassa 7.1. Kuvasta nähdään, että simulaatio ja mittaus eroavat suuresti toisistaan, kun kulma on alle $0,2^\circ$. Teoria ja käytäntö eroavat siinä toisistaan, sillä teoreettisesti näytteen tulisi olla äärettömän suuri. Röntgensäde ei myöskään ole äärettömän ohut. Tällöin osa säteilystä ei osu näytteen pintaan pienillä kulman arvoilla. Kuvasta nähdään että heijastusintensiteetti alkaa pudota voimakkaasti, kun kulma on noin $0,3^\circ$. Kulmaa kutsutaan kriittiseksi kulmaksi. Päälimmäisen kerroksen massatiheys määrää kriittisen kulman arvon. Kriittisen kulman jälkeen kuvaajassa esiintyy oskillaatioita. Kalvon paksuus määrää pääasiassa sen, miten suuri on oskillaatioiden kahden minimin etäisyys toisistaan kulma-asteikolla.

Kuvassa 7.2 on esitetty titaaninitridikalvon paksuus syklien funktiona. Kalvo valmistettiin GaAs-alustakiteen päälle. Kuvasta nähdään, että paksuus noudattaa lineaarista yhtälöä, jonka kulmakerroin eli kasvunopeus on $0,045 \text{ nm/sykli}$. Lisäksi nähdään että suora leikkaa pysty akselin kohdassa $1,1 \text{ nm}$. Tästä voidaan päätellä että titaaninitridin kasvu on aluk-



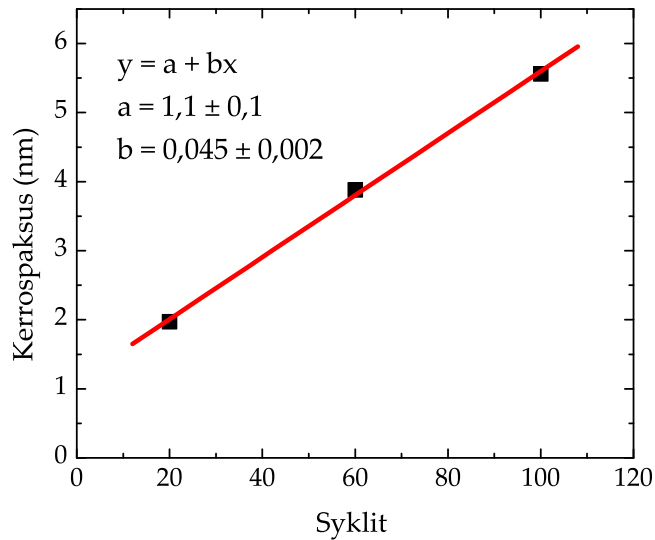
Kuva 7.1. Röntgenheijastusmittaus (musta) ja simulaatio (punainen) näytteestä jossa on 60:n syklin TiN-kalvo GaAs-alustakiteen päällä.

si nopeampaa. Tämä voi selittyä sillä, että GaAs-pinnassa on enemmän reaktiivisia tiloja kuin TiN-kalvon pinnassa. Syklimäärän vaikutusta kasvunopeuteen on esitelty kappaleessa 4.2.

Taulukko 7.1. GaAs-alustakiteen päälle valmistetun titaaninitridikalvon XRR-mittaustulokset.

Syklit	Paksuus (nm)	Tiheys (g/cm ³)	Pinnankarheys (nm)
20	2,0	3,4	0,4
60	3,9	3,3	0,8
100	5,6	3,2	0,7

Taulukossa 7.1 on esitetty XRR-mittaustulokset, joista nähdään että kalvon tiheys pienenee hiukan syklien lisääntyessä. Kalvon pinnankarheus kasvaa syklien lisääntyessä, mikä on tyypillistä ALD-kalvoille. Mitä paksumpi kalvo on, sitä suurempi on tyypillisesti pinnankarheus. Kasvu on toisaalta hyvin yhdenmukaista makroskooppisessa skaalassa. ALD-kalvojen rakennetta on esitelty kappaleessa 4.4.1.



Kuva 7.2. Titaaninitridin paksuus GaAs-alustakiteen päällä ALD-sykliden funktiona. Paksuudet on määritetty käyttäen XRR-mittausta. Sovitusparametri y kuvaa TiN-kerroksen paksuutta sykliden (x) funktiona. Termit a ja b ovat lineaarisen sovituksen perusteella määritetyt parametrit.

7.1.2 Lämpökäsittelyn vaikutus TiN-kalvoihin

Titaaninitridikalvon lämpötilaominaisuuksia tutkittiin valmistamalla 60 sykliä titaaninitridikalvoa Si-substraatin päälle ja mittaamalla se ennen ja jälkeen lämpökäsittelyn. GaAs-substraattia ei käytetty, sen kalliin hinnan vuoksi. Näyte lämpökäsiteltiin 500°C:n lämpötilassa. Taulukossa 7.2 on esitetty näytteen XRR-mittaustulokset ennen lämpökäsittelyä sekä sen jälkeen. Taulukosta nähdään, että lämpökäsittely ei ole muuttanut Si-substraatin päälle valmistettua TiN-kalvoa juuri lainkaan. Paksuus säilyi likimain samana. Ainoastaan pinnankarheus pieneni hiukan. Si-alustakiteen päälle valmistettujen TiN-kalvojen massatiheys oli sekä ennen lämpökäsittelyä että sen jälkeen 3,5 g/cm³. Tulokset viittaavat siihen, että lämpökäsittely ei vaikuta Si-substraatin päälle valmistettuun TiN-kalvoon merkittävästi.

Taulukko 7.2. Lämpökäsittelyn vaikutus piisubstraattien päälle valmistettujen TiN-kalvojen ominaisuuksiin

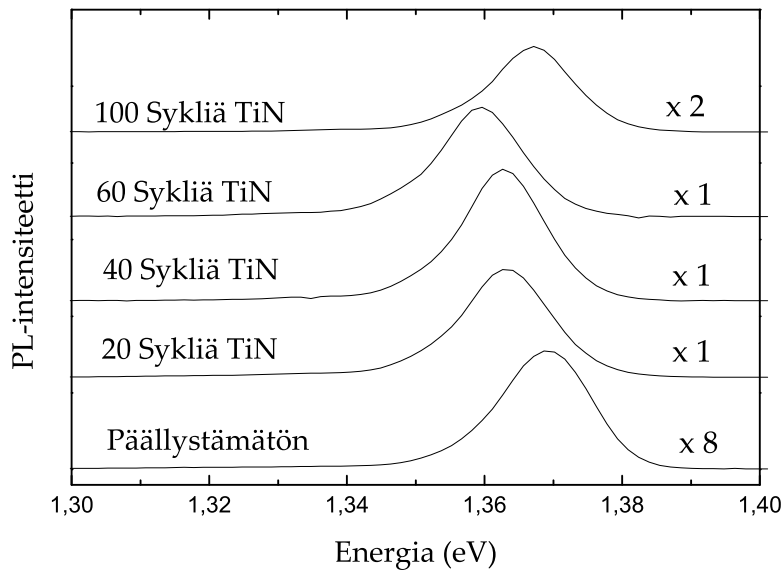
Lämpök. (°C)	Paksuus (nm)	Pinnankarheus (nm)
Ei käsittelyä	3,1	0,6
500	3,2	0,4

7.2 Fotoluminesenssimittaustulokset

7.2.1 Titaaninitridikalvon paksuuden vaikutus PL-tuloksiin

TiN-päällystettyjen pintakvanttikaivojen matalalämpötilafotoluminesenssimittaustulokset (mittauslämpötila noin 9 K) on esitetty kuvassa 7.3. Tuloksissa on mukana myös vertailunäyte. TiN-päällystetyn (40 syklin tapaus) näytteen PL-intensiteetti on noin kahdeksankertainen verrattuna päällystämättömän näytteen PL-intensiteettiin. Kuvasta nähdään, että kvanttikaivon PL-piikin maksimi liikkuu energia-asteikolla. Se voi johtua siitä, että TiN-kerros muodostaa jännityksiä rakenteeseen johtuen titaaninitridin ja GaAs:n lämpölaajenemiskerroineroista. Kuvasta nähdään, että PL-piikin maksimi on siirtynyt energia-asteikolla likimain vertailunäytteen PL-piikin maksimin paikkaan, kun syklimäärä on 100. Tämä saattaa olla seurausta siitä, että jännitys on purkautunut synnyttäen samalla dislokaatioita alla olevaan pintakvanttikaivoon. Tämä selittäisi sen, miksi PL-intensiteetti on laskenut. PL-piikin paikka voi vaihdella myös kvanttikaivon rakenteen epätasaisuuden vuoksi. Tästä johtuen varmoja päätelmiä asiasta ei voi tehdä tällä mittausdatalla. Titaaninitridikerroksen paksuus ei vaikuttanut PL-piikkien puoliarvoväyteen mainittavasti. Kuvassa 7.4 on esitetty titaaninitridipäällystettyjen pintakvanttikaivojen PL-tulosten maksimi-intensiteetit ALD-syklien funktiona TiN-kerroksen valmistuksen jälkeen sekä kuukauden kuluttua valmistuksesta. Päällystämätöntä vertailunäytettä kuvaa nollan syklin tapaus. Kuvasta nähdään, että heti valmistuksen jälkeen PL-intensiteetti on suurimmillaan kun syklimäärä

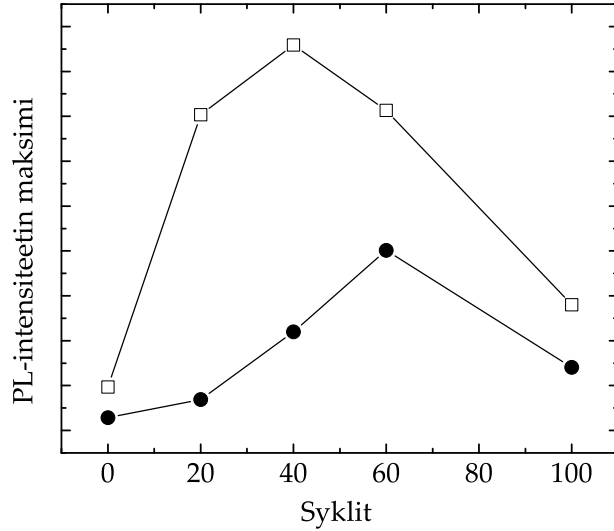
on noin 20–60, joka vastaa paksuudessa noin 2–4 nm. Kuukauden kulluttua valmistuksesta tehty mittausta osoittaa, että ohuimmilla kalvoilla päällystettyjen kvanttikaivojen PL-intensiteetti on pudonnut enemmän kuin paksummilla kalvoilla päällystettyjen. Tulos voi johtua siitä, että happi diffusoituu ohuen kalvon läpi paremmin. Tuloksista voidaan päätellä, että noin 60 syklin kalvo antaa parhaan suojan GaAs-pinnalle pitkällä aikavälillä.



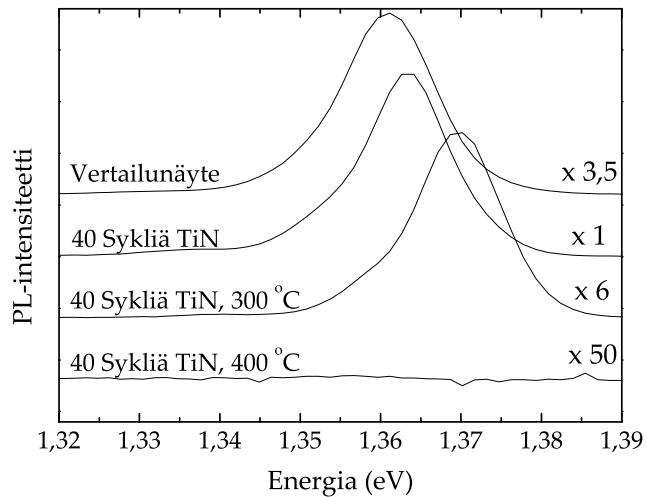
Kuva 7.3. TiN-pssivoitujen pintakvanttikaivojen PL-tulokset. TiN-kerros on valmistettu ALD-tekniikalla 275 °C lämpötilassa. Intensiteettiasteikko kuvaa suhteellista intensiteettiä.

7.2.2 Lämpökäsittelyn vaikutus PL-tuloksiin

Lämpökäsittelyllä pyrittiin tutkimaan titaaninitridikalvon käyttäytymistä eri lämpötiloissa. Nitridikalvon hapettuminen pyrittiin eliminoimaan käyttämällä typpivirtausta koko lämpökäsittelyn ajan. Kuvasta 7.5 nähdään, että TiN-passivoidut InGaAs-pintakvanttikaivot eivät kestä korkeita lämpötiloja. Jo 300 °C lämpökäsittely laskee kvanttikaivon luminesenssi-intensiteettiä. Kun lämpötila nostetaan 400 °C:n, kvanttikaivon luminesens-



Kuva 7.4. Pintakvanttikaivon PL-mittausten maksimi-intensiteetit ADL-sykliden funktiona. Kuvaajassa on esitetty mittaustulos heti valmistuksen jälkeen (neliöt) ja kuukauden kuluttua (pallot). Intensiteettiasteikko kuvaa suhteellista intensiteettiä.

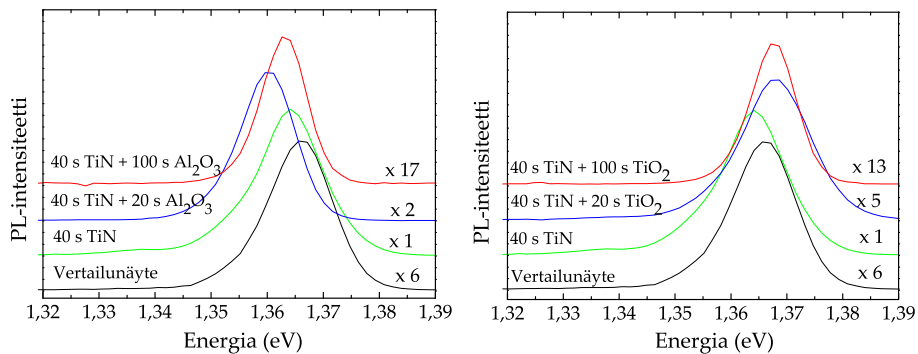


Kuva 7.5. Lämpökäsiteltyjen TiN-päällystettyjen pintakvanttikaivojen PL-tulokset. Lämpötilat 300 °C ja 400 °C tarkoittavat lämpökäsittelylämpötiloja. Vertailunäyte on passivoimaton ja lämpökäsittelemätön pintakvanttikaivo.

siä ei voida havaita enää lainkaan. Kappaleen 7.1.2 perusteella ei ole syytä olettaa, että TiN-kerros desorboituisi pois 300 °C:n lämpötilassa. Lämpökäsittely voi aiheuttaa jännityksiä, jotka purkautuvat ja aiheuttavat dislokaatioita rakenteeseen. Dislokaatioiden synty selittäisi sen, miksi luminesenssi-intensiteetti heikkenee lämpökäsittelyn seurauksena.

7.2.3 Oksidikerrosten vaikutus PL-tuloksiin

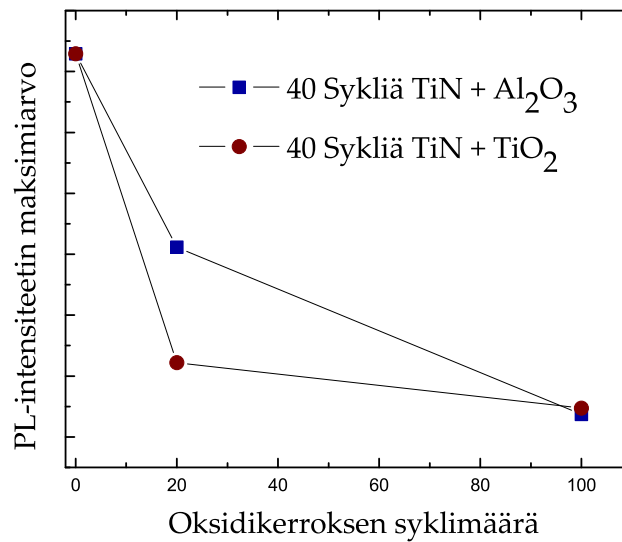
Titaaninitridikalvolla päällystettyjen pintakvanttikaivojen ominaisuuksia tutkittiin valmistamalla rakenteen päälle oksidikalvoja. Oksidimateriaaleina käytettiin titaanioksidia (TiO_2) sekä alumiinioksidia (Al_2O_3). Tutkimuksissa käytettiin kahta eri oksidikerroksen paksuutta, 20 ja 100 sykliä. On osoitettu että piin päälle valmistettu yli 10 syklin alumiinioksidikerros on yhtenäinen [46]. Siksi voitiin olettaa että 20 syklin oksidikalvo ei ole pelkkiä saarekkeita tai yksittäisiä molekyylejä. Lisäksi kokeiltiin paksun kalvon vaikutusta. Paksuilla kalvoilla syklimäärä oli 100.



Kuva 7.6. PL-mittaustulokset pintakvanttikaivonäytteistä joiden päälle on valmistettu TiN/ Al_2O_3 -kerros (vasen) sekä TiN/ TiO_2 -kerros (oikea).

Kuvasta 7.6 voidaan nähdä että alumiinioksidikerros heikentää TiN-päällystetyn kvanttikaivon kvanttikaivon PL-intensiteettiä (vasen kuva). Ohut kalvo (20 sykliä) heikentää intensiteetin noin puoleen. Sadan syklin kalvo puolestaan laskee intensiteetin pienemmäksi kuin päällystämättömän näytteen tapauksessa. Myös TiO_2 heikentää TiN-päällystetyn pintakvant-

tikaivon luminesenssi-intensiteettiä. Titaanioksidin tapauksessa (oikea kuva) PL-intensiteetti putoaa jo 20 syklin tapauksessa päällystämättömän kvanttikaivonäytteen tasolle. Toisaalta sadan syklin jälkeen intensiteetti ei ole enää laskenut suuresti verrattuna alumiinioksidin tapaukseen. PL-intensiteetin heikentyminen voi johtua siitä, että oksidikerroksen alapinnasta diffusoituu oksidia nitridikalvoon. Paksut kalvot voivat aiheuttaa jännityksiä, jotka aiheuttavat dislokaatioita alla olevaan kvanttikaivorakenteeseen.



Kuva 7.7. Alumiinioksidin ja titaanioksidin PL-tulosten vertailu. Pystyakselilla on kuvattu intensiteettien maksimi-arvoja. Vaakakselilla on kuvattu oksidikerrosten syklien määrä.

Kuvassa 7.7 on esitetty tulokset näytteistä, joissa on valmistettu pinta-kvanttikaivon päälle 40 syklin TiN-kerros ja sen jälkeen joko alumiinioksiditai titaanioksidikerros. Kuvasta nähdään, että ohut alumiinioksidikerros (syklit noin 20) laskee luminesenssi-intensiteettiä vähemmän kuin samalla syklimäärällä valmistettu titaanioksidikerros. Kokeiden yhteydessä huomattiin että titaanioksidin kasvunopeus on lisäksi pienempi kuin alumiinioksidin. Tästä voidaan päätellä että alumiinioksidikerros heikentää TiN-päällystetyn pintakvanttikaivon PL-intensiteettiä vähemmän kuin vastaavan paksuinen titaanioksidikerros. Tämän tutkimuksen yhteydessä teh-

tiin kokeita joissa pintakvanttikaivon päälle valmistettiin pelkkiä oksidikerroksia. Kaikissa tapauksissa pintakvanttikaivojen luminesenssi-intensiteetti hävisi kokonaan. Tästä voidaan päätellä että TiN-kalvo suojaa GaAs-pintaa jossain määrin oksidoitumiselta.

Luku 8

Yhteenveto ja johtopäätökset

Tässä diplomityössä pyrittiin kehittämään ALD-tekniikkaan perustuva menetelmä, jolla voitaisiin passivoida galliumarsenidin pinta. Tutkimusta varten kehitettiin matalan lämpötilan titaaninitridiprosessi TKK:n Micro-novan ALD-laitteistolle. Prosessin kehityksessä ja optimoinnissa käytettiin apuna julkaisua [5]. Työssä valmistettiin ohuita titaaninitridikalvoja GaAs-pintakvanttikaivorakenteiden päälle 275 °C lämpötilassa. Titaaninitridikalvon rakenne pyrittiin selvittämään röntgenheijastusmittauksella. Kalvon passivointiominaisuuksia tutkittiin PL-mittauksin. Lisäksi työssä tutkittiin lämpökäsittelyn, oksidikerrosten sekä ajan vaikutusta TiN-päällystettyyn pintakvanttikaivorakenteeseen.

Röntgenheijastusmittauksia varten valmistettiin titaaninitridikerroksia galliumarsenidialustakiteiden päälle. Titaaninitridin kasvunopeus oli noin 0,045 nm/sykli. Tutkimuksessa huomattiin myös että kalvon kasvunopeus oli alussa suurempi, mikä voi johtua siitä, että GaAs-pinnassa on enemmän reaktiivisia tiloja kuin TiN-kalvon pinnalla. Titaaninitridikalvon massatiheys liikkui välillä 3,2–3,4 g/cm³ siten, että massatiheys pieneni hiukan paksuuden kasvaessa. Kalvon pinnankarheus lisääntyi kalvon paksuuden kasvaessa. Pinnankarheudet saivat arvoja välillä 0,4–0,8 nm.

Passivointiominaisuuksia tutkittiin valmistamalla eri paksuisia TiN-kerroksia InGaAs-pintakvanttikaivorakenteiden päälle. Fotoluminesenssimittauk-

sisä huomattiin, että suurin PL-intensiteetti saavutettiin, kun kerrospaksuus oli noin 2–4 nm. TiN-kerroksen vaikutus PL-intensiteettiin oli selkeä. Pintakvanttikaivo, jonka päälle oli valmistettu 2,9 nm paksu titaaninitridikerros, luminoi yli kahdeksan kertaa tehokkaammin kuin päällystämätön vertailunäyte.

Näytesarja mitattiin uudelleen kuukauden kuluttua, jolloin huomattiin että PL-intensiteetit olivat pienentyneet. Intensiteetti putosi eniten näytteissä, joissa TiN-kerroksen paksuus oli alle 4 nm. Suurin intensiteetti saatiin näytteestä, jossa TiN-kerroksen paksuus oli 4 nm, joka luminoi edelleen neljä kertaa tehokkaammin kuin referenssinäyte heti MOVPE-valmistuksen jälkeen. Kaikki TiN-päällystetyt pintakvanttikaivot luminoivat kuitenkin paremmin kuin päällystämätön referenssinäyte.

Lämpökäsittelytutkimuksissa selvisi että TiN-päällystetyt pintakvanttikaivot eivät kestä korkeita lämpötiloja. Esimerkiksi 300 °C:n lämpökäsittely pienensi PL-intensiteetin noin yhdeksäsosaan alkuperäisestä. Lisäksi 400 °C:n lämpökäsittely vaikutti näytteeseen siten, että siitä ei voitu havaita luminesenssi-intensiteettiä lainkaan. Ilmiö saattaa johtua siitä, että lämpökäsittelyssä syntyy jännityksiä, jotka aiheuttavat dislokaatioita rakenteeseen.

Titaaninitridipäällystettyjen pintakvanttikaivojen päälle valmistettiin ALD-tekniikalla alumiinioksidi- ja titaanioksidikerroksia. Tutkimuksissa selvisi, että oksidikerrokset heikentävät TiN-päällystetyn kvanttikaivon PL-intensiteettiä. PL-intensiteetti oli kuitenkin havaittavissa kaikista TiN-päällystetyistä kvanttikaivonäytteistä. Tutkimuksessa tehtiin myös kokeita, joissa kasvatettiin oksideja suoraa pintakvanttikaivon päälle. Niissä tapauksissa kvanttikaivon PL-intensiteettiä ei havaittu lainkaan. Siksi voidaan päätellä, että TiN-kerros suojaa GaAs-pintaa oksidoitumiselta jossain määrin. Lisäksi tulos osoittaa että pintakvanttikaivo on herkkä indikaattori passivointiefektin tutkimisessa.

Tutkimuksissa kävi ilmi, että galliumarsenidipinta voidaan passivoida valmistamalla siihen TiN-kalvo ALD-tekniikalla. Menetelmän rajoituksena on lämpökestävyys. Passivointi ei toimi hyvin, jos TiN-päällystetyn

komponentin lämpötila nousee jälkikäteen yli 300°C:n. Menetelmän hyvänä puolena voidaan pitää sitä, että passivointikerros voidaan valmistaa alle 300°C lämpötilassa. Lisäksi ALD-prosessi on helppo integroida osaksi teollista prosessia, sillä sen kasvu on yhdenmukaista suurilla pinta-aloilla.

Lähdeluettelo

- [1] M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno, *N₂-H₂ remote plasma nitridation for GaAs surface passivation*, Applied Physics Letters **81** (2002) 16–18.
- [2] J. Riiikonen, J. Sormunen, H. Koskenvaara, M. Mattila, M. Sopanen, H. Lipsanen, *Passivation of GaAs surface by ultrathin epitaxial GaN layer*, Journal of Crystal Growth **272** (2004) 621–626.
- [3] A. G. Aberle, R. Hezel, *Progress in Low-temperature Surface Passivation of Silicon Solar Cells using Remote-plasma Silicon Nitride*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **5** (1997) 29–50.
- [4] T. Suntola, J. Antson, *Method for Producing Compound Thin Films*, United States Patent **4 058 430** (1977) 1–12.
- [5] M. Juppo, P. Alen, M. Ritala, M. Leskelä, *Trimethylaluminum as a Reducing Agent in the Atomic Layer Deposition of Ti(Al)N Thin Films*, Chemical Vapour Deposition **7** (2001) 211–217.
- [6] J. Singh, *Semiconductor Optoelectronics*, Mc. Graw-Hill International Editions 1995, s. 727–728.
- [7] P. K. Basu, *Theory of Optical Processes in Semiconductors*, Oxford Science Publications 1997, s. 49–67.
- [8] J. Sinkkonen, *Kvanttielektroniikka*, Otamedia Oy 1998, s. 120–121.
- [9] D. E. Eastman, W. D. Grobman, *Photoemission Densities of Intrinsic Surface States for Si, Ge and GaAs*, Physical Review Letters **28** (1972) 1378–1381.
- [10] P. K. Basu, *Theory of Optical Processes in Semiconductors*, Oxford Science Publications 1997, s. 264–266.
- [11] S. Tsuda, W. H. Knox, E. A. de Souza, W. Y. Jan, and J. E. Cunningham, *Low-loss Intracavity AlAs/AlGaAs Saturable Bragg Reflector for Femtosecond Mode Locking in Solid-State Lasers*, Optics Letters **20** (1995) 1406–1408.

- [12] M. Houssa, *High- κ Gate Dielectrics*, Institute of Physics Publishing 2004, s. 3–13.
- [13] K. J. Yang, Chenming. Hu, *MOS Capacitance Measurements for High-Leakage Thin Dielectrics*, IEEE Transactions Electron Devices **46** (1999) 1500–1501.
- [14] R. A. Cowley, T. W. Ryan, *X-Ray Scattering Studies of Thin Films and Surfaces: Thermal Oxides on Silicon*, Journal of Physics D **20** (1986) 61–68.
- [15] S. Schwabl, *Quantum Mechanics*, Springer 2002, s. 239.
- [16] S. Schwabl, *Quantum Mechanics*, Springer 2002, s. 141.
- [17] L. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, R. J. Weiss, A.S.C. Wilson, R. A. Young, *X-ray Diffraction*, McGraw-Hill Book Company 2001, s. 3.
- [18] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, John Dickens and Co 1967, s. 108–109.
- [19] L. Azaroff, R. Kaplow, N. Kato, R. J. Weiss, A.S.C. Wilson, R. A. Young, *X-ray Diffraction*, McGraw-Hill Book Company 2001, s. 12.
- [20] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, John Dickens and Co. 1967, s. 148–149.
- [21] Qing Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, H. Yang, *Study of Hydrogenated Diamond-like Carbon Films Using X-ray Reflectivity*, Journal of Applied Physics **86** (1999) 289–296.
- [22] D. K. Cheng, *Fundamentals of Engineering Electromagnetics*, Addison Wesley 1993, s. 272.
- [23] P. Fewster, *X-Ray Scattering from Semiconductors*, Imperial College Press 2000, s. 84–85.
- [24] E. Voipio, *Kenttäteoria*, Otakustantamo 1987, s. 205.
- [25] E. Hecht, *Optics*, Addison Wesley 1998, s. 110–111.
- [26] L. G. Parrat, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Physical Review **95** (1954) 359 – 369.
- [27] E. Hecht, *Optics*, Addison Wesley 1998, s. 112.
- [28] D. Bahr, W. Press, R. Jebasinski, S. Mantl, *X-ray reflectivity and diffuse-scattering study of CoSi₂ layers in Si produced by ion-beam synthesis*, Physical Review B **47** (1993) 4385–4393.

- [29] A. Gibaud, S. Hazra, *X-ray reflectivity and diffuse scattering*, *Current Science* **78** (2000) 1467–1477.
- [30] E. Kreyszig, *Advanced Engineering Mathematics*, John Wiley and Sons 1993, s. 661.
- [31] K. Stoev, K. Sakurai, *Recent Theoretical Models in Grazing Incidence X-Ray Reflectometry*, *The Rigaku Journal* **14** (1997) 22–26.
- [32] L. S. Rodberg, R. M. Thaler, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering*, Academic Press 1967, s. 144–145.
- [33] A. Satta, J. Schumacher, C. M. Whelan, W. Vandervorst, S. H. Brongersma, *Growth mechanism and continuity of atomic layer deposited TiN films on thermal SiO₂*, *Journal of Applied Physics* **92** (2002) 7641–7646.
- [34] R. L. Puurunen, *Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process*, *Journal of Applied Physics* **97** (2005) 121301.1–121301.52.
- [35] M. Putkonen, *Development of Low-Temperature Deposition Processes by Atomic Layer Epitaxy for Binary and Ternary Oxide Thin Films*, Teknillinen Korkeakoulu, väitöskirja 2002, s. 16.
- [36] J. Aarik, A. Aidla, K. Kukli, T. Uustare, *Deposition and etching of tantalum oxide films in atomic layer epitaxy process*, *Journal of Crystal Growth* **144** (1994) 116–119.
- [37] H. S. Nalwa, *Handbook of Thin Film Materials*, Academic Press 2002, s. 141–143.
- [38] Jaebum Kim, Kuntal Chakrabarti, Jinho Lee, Ki-Young Oh, Chongmu Lee, *Effects of ozone as an oxygen source on the properties of the Al₂O₃ thin films prepared by atomic layer deposition*, *Materials Chemistry and Physics* **78** (2003) 733–738.
- [39] J. Aarik, A. Aidla, A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, *Effect of crystal structure on optical properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition*, *Thin Solid Films* **305** (1997) 270–273.
- [40] M. Putkonen, M. Nieminen, L. Niinistö, *Magnesium aluminate thin films by atomic layer deposition from organometallic precursors and water*, *Thin Solid Films* **466** (2004) 103–107.
- [41] M. Ritala, H. Saloniemi, M. Leskelä, T. Prohaska, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, *Studies on the Morphology of Al₂O₃ Thin Films Grown by Atomic Layer Epitaxy*, *Thin Solid Films* **286** (1995) 54–58.

- [42] Jaebum Kim, Hyunseok Hong, Subhankar Ghosh, Ki-Young Oh, Chongmu Lee, *Physical Properties of Highly Conformal TiN Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition*, *Journal of Applied Physics* **42** (2003) 1375–1379.
- [43] Philips, *X'Pert Pro User's Guide* (2000).
- [44] J. Tiilikainen, J. Tilli, V. Bosund, M. Mattila, T. Hakkarainen, V.-M. Airaksinen, H. Lipsanen, *Nonlinear fitness-space-structure adaptation and principal component analysis in genetic algorithms: an application to x-ray reflectivity analysis*, *Journal of Physics D* **40** (2006) 215–218.
- [45] <http://www.beneq.com/docs/tfs%20500.pdf>.
- [46] K. Grigoras, L. Sainiemi, J. Tiilikainen, A. Säynätjoki, V.-M. Airaksinen, S. Franssila, *Application of ultra-thin aluminum oxide etch mask made by atomic layer deposition technique*, *Journal of Physics: Conference Series* **61** (2006) 369–373.