



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**«Δομές ημιαγωγών-διηλεκτρικών για
προηγμένες/μετά CMOS ηλεκτρονικές
διατάξεις»**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΚΟΛΙΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

**Λ. Τσέτσερης
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π**

ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2013

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**«Δομές ημιαγωγών-διηλεκτρικών για
προηγμένες/μετά CMOS ηλεκτρονικές
διατάξεις»**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΓΚΟΛΙΑΣ

Επταμελής επιτροπή:

Τριμελής επιτροπή:

Λ. Τσέτσερης, Επ. Καθ. Ε.Μ.Π
Α. Δημουλάς, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δ»
Δ. Τσουκαλάς, Καθ. Ε.Μ.Π

Λ. Τσέτσερης, Επ. Καθ. Ε.Μ.Π
Α. Δημουλάς, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δ»
Δ. Τσουκαλάς, Καθ. Ε.Μ.Π
Ι. Ράπτης, Αν Καθ. Ε.Μ.Π
Κ. Παρασκευαΐδης, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π
Κ. Ράπτης, Καθ. Ε.Μ.Π
Β. Σουγλερίδης, Ερευνητής Β', ΕΚΕΦΕ «Δ»

Ευχαριστίες

Πριν ξεκινήσω την συγγραφή της διδακτορικής διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Δρ. Αθανάσιο Δημουλά, ερευνητή Α' στο Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος», για την καθοδήγηση και την μετάδοση των γνώσεων του στα τέσσερα συνολικά χρόνια της συνεργασίας μας. Οι συμβουλές του και οι συζητήσεις μαζί του για πλήθος πειραματικών θεμάτων καθώς και η καθοδήγησή του κατά την διάρκεια της συγγραφής ήταν πάντοτε εποικοδομητικές. Ευχαριστώ επίσης τον Λεωνίδα Τσέτσερη, Επ. Καθηγητή της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε του Ε.Μ.Π, για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του σε πολλές πτυχές της θεωρητικής φυσικής συμπεκνωμένης ύλης και στους υπολογισμούς από πρώτες αρχές καθώς και για την βοήθεια στη βελτίωση του τελικού κειμένου. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δημήτρη Τσουκαλά, Καθηγητή της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε του Ε.Μ.Π, για τις χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω από το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» την Δρ. Δήμητρα Τσούτσου, πολύτιμη συνεργάτη και φίλη, για την βοήθειά της τα τέσσερα τελευταία χρόνια καθώς και τους Δρ. Πολυχρόνη Τσίπα, Δρ. Ευαγγελία Ξενογιαννοπούλου, Δρ. Σπύρο Κασσαβέτη, Δρ. Γερασιμο Παναγιωτάτο, Δρ. Γεωργία Μαύρου, Δρ. Αντρέα Σωτηρόπουλο, Δρ. Νίκο Κελαϊδη, Σιγιάβα Α. Γιαμινί και Jose M. Velasco. Για την βοήθεια του στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο Helmholtz-Zentrum Berlin (BESSY II) θα ήταν παράλειψη μου να μην ευχαριστήσω τον Dr. Jaime Sánchez-Barriga.

Τέλος ευχαριστώ την Σοφία Νασιάκου και την οικογένεια μου για την στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής.

Περίληψη

Το πυρίτιο αποτελεί μέχρι σήμερα το υλικό που βασίζονται οι σύγχρονες ηλεκτρονικές διατάξεις. Η κεντρική θέση του πυριτίου στην σύγχρονη τεχνολογία οφείλεται κατά κύριο λόγο στην εξαιρετική διεπιφάνεια που σχηματίζει με το φυσικό του οξείδιο. Με την τεχνολογία CMOS και θεμελιώδεις μονάδες τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου MOSFET η υπολογιστική ισχύς των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων αυξανόταν συνεχώς μέσω της μείωσης των φυσικών διαστάσεων των MOSFET. Το πρώτο σημαντικό εμπόδιο για την συνέχιση της σμίκρυνσης των τρανζίστορ, τα ρεύματα διαρροής λόγω του φαινομένου σήραγγας, ξεπεράστηκε επιτυχώς έξι χρόνια πριν με την αντικατάσταση του SiO₂ στην πύλη των τρανζίστορ από υλικά υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς. Σήμερα, νέες τρισδιάστατες αρχιτεκτονικές (FinFET) χρησιμοποιούνται για την βελτίωση του ηλεκτροστατικού ελέγχου του καναλιού των τρανζίστορ που συνεχώς συρρικνώνεται. Στα επόμενα δέκα χρόνια η αντικατάσταση του πυριτίου στα λεγόμενα προηγμένα CMOS αναμένεται να δώσει μια ώθηση στις επιδόσεις των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων για να εξισορροπήσουν τις αρνητικές επιπτώσεις της σμίκρυνσης των φυσικών διαστάσεων. Το Ge και οι III-V ημιαγωγοί είναι στο επίκεντρο της έρευνας για την αντικατάσταση του πυριτίου. Το μεγαλύτερο όμως ερευνητικό ενδιαφέρον έχουν επικεντρώσει υλικά που θα εισάγουν την σύγχρονη ηλεκτρονική τεχνολογία για την μετά-CMOS εποχή. Υλικά που σχηματίζουν σταθερές διδιάστατες δομές όπως το γραφένιο, MoS₂, σιλισένιο και γερμανένιο ερευνώνται εντατικά και αναμένεται να προσφέρουν την απόλυτη σμίκρυνση μαζί με εξαιρετικό ηλεκτροστατικό έλεγχο περιορίζοντας το κανάλι στις δύο διαστάσεις.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται ζητήματα των προηγμένων και μετά-CMOS ηλεκτρονικών διατάξεων. Στο πρώτο μέρος εξετάζεται ένα κεντρικό ζήτημα στις ηλεκτρονικές διατάξεις Ge. Το φυσικό οξείδιο του γερμανίου, που σήμερα θεωρείται μια πιθανή λύση για την αδρανοποίηση της επιφάνειας του γερμανίου, είναι θερμοδυναμικά ασταθές. Η αποφυγή των ατελειών που προέρχονται από τα πτητικά προϊόντα γερμανίου είναι κρίσιμο ζήτημα για την αξιοπιστία των MOSFET γερμανίου. Χρησιμοποιώντας θεωρητικές μεθόδους διερευνούμε τις επιπτώσεις των ατελειών γερμανίου σε μια σειρά διηλεκτρικών. Παράλληλα, εξετάζεται θεωρητικά η έγχυση ατόμων μετάλλου σε διεπιφανειακό στρώμα διοξειδίου του γερμανίου και τα θεωρητικά αποτελέσματα αναδεικνύουν την σημασία του μεταλλικού σθένους στην επιλογή του διηλεκτρικού για την πύλη των τρανζίστορ. Αξιολογώντας ηλεκτρικές μετρήσεις MOS γερμανίου με στρώμα αδρανοποίησης GeO₂ προτείνουμε έναν διαφορετικό δρόμο για την αδρανοποίηση της επιφάνειας του Ge με ταυτόχρονη αποφυγή των πτητικών προϊόντων γερμανίου με τη χρήση LaGeO_x. Με φασματοσκοπικές μεθόδους αναδεικνύουμε την ευεργετική επίδραση στη χημεία της διεπιφάνειας που επιφέρει η παρουσία του La.

Στο δεύτερο μέρος της παρούσας εργασίας, που αποτελείται από δύο κεφάλαια, μελετώνται διδιάστατες δομές υποψήφιες για τις μετά-CMOS διατάξεις. Το σιλισένιο και το γερμανένιο αποτελούν τα διδιάστατα ανάλογα του γραφενίου αποτελούμενα από πυρίτιο και γερμάνιο αντίστοιχα. Θεωρητικές μελέτες έχουν προβλέψει την σταθερότητά τους αλλά σε αντίθεση με το γραφένιο δεν υπάρχουν σε φυσική μορφή και θα πρέπει να δημιουργηθούν σε κατάλληλα υποστρώματα. Παράλληλα η θεωρία

προβλέπει την ύπαρξη φερμιονίων Dirac στην ηλεκτρονική δομή των υλικών αυτών. Στην παρούσα εργασία επιβεβαιώνουμε τον δομικό σχηματισμό του σιλισενίου σε υποστρώματα αργύρου και παρουσιάζουμε μια αναλυτική καταγραφή της ηλεκτρονικής του δομής. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα δείχνουν ότι το σιλισένιο στον άργυρο δεν φιλοξενεί φερμιόνια Dirac. Το γερμανένιο από την άλλη πλευρά δεν έχει μέχρι σήμερα δημιουργηθεί σε κάποιο υπόστρωμα. Στον άργυρο όμως, η εναπόθεση γερμανίου οδηγεί στην δημιουργία ενός επιφανειακού κράματος με μια χαρακτηριστική ηλεκτρονική δομή. Το κράμα αυτό συμπληρώνει μια σειρά διδιάστατων ηλεκτρονικών συστημάτων που έχουν εμφανιστεί στον άργυρο τα τελευταία χρόνια και εκδηλώνουν έντονα το σχετικιστικό φαινόμενο Rashba. Η ηλεκτρονική δομή του συστήματος αυτού, άγνωστη μέχρι σήμερα, καταγράφεται αναλυτικά με ένα συνδυασμό υπολογισμών από πρώτες αρχές και μετρήσεων φασματοσκοπίας.

Abstract

Up to date silicon is playing the leading role in the semiconductor industry mainly due to the excellent properties of its native oxide SiO_2 , which forms a high electrical quality interfacial layer with underlying Si. Fully depleted, thin body multigated devices either in the form of FinFETs or UTB on SOI are currently the main vehicles for Si -based mainstream digital logic technologies which can deliver high performance devices. In addition, due to the high carrier mobility, Ge and III-V semiconductors are attractive as active channels for advanced complementary metal oxide semiconductor (CMOS) devices. Nevertheless, new materials of the so-called post CMOS era have recently attracted intense scientific attention. In particular, chemically stable two-dimensional materials such as graphene, MoS_2 , silicene and germanene could offer ultimate thickness scaling “condensing” all charge transport into a single layer of atoms.

The current PhD thesis concerns with issues of both advanced and post-CMOS electronic devices. In the first part of the thesis a critical issue in the ultimate scaling of Ge CMOS devices is being investigated. Germanium native oxide GeO_2 could act as a good passivating layer for both n and p-type Ge MOSFETs. However, GeO_2 becomes unstable when it is deposited on Ge at elevated temperature because it reacts with it forming volatile Ge products. In this work, the injection of metal atoms from a high- k oxide cap to a passivating GeO_2 layer is being probed by means of first-principles calculations. In addition it is experimentally shown that La_2O_3 on Ge and the subsequent formation of a LaGeO_x interfacial layer is an alternative route to obtain good passivation and nearly ideal C-V characteristics.

In the second part of the thesis -outlined in Chapters 4 and 5-, two-dimensional structures are being investigated as possible candidates for post-CMOS devices. Silicene and germanene, are graphene’s 2D-analogues for silicon and germanium, respectively. Theoretical studies have shown that free-standing silicene/germanene are stable with linearly dispersing π and π^* bands crossing at the Fermi level (E_F) thus forming a Dirac cone at the \bar{K} points of the Brillouin zone (BZ). Both silicene and germanene do not exist in nature, and therefore there is an increasing effort to realize them on suitable substrates such as Ag(111). In this study the formation of epitaxial silicene on Ag(111) has been confirmed by reflection high energy electron diffraction measurements and its electronic band structure was imaged by angle resolved photoelectron spectroscopy. Linear dispersions have been observed in the ARPES spectra which have been attributed to an Ag-Si hybridization, rather than to silicene Dirac cone. On the other hand, germanene has never been realized experimentally. It turns out that the growth submonolayer Ge on Ag(111) results in the formation of an Ag_2Ge -ordered surface alloy similar to the group of surface alloys with Rashba-type spin-split states. The electronic structure of such a complex system has been revealed by a combination of theoretical first-principles calculations and experimental ARPES measurements.

Περιεχόμενα

1.- Εισαγωγή	12
2.- Πειραματικές και θεωρητικές μέθοδοι	23
2.1.- Επιταξία με μοριακές δέσμες	24
2.2.- Περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED)	26
2.3.- Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία – (PES, Photoelectron Spectroscopy)	29
2.3.1.- Εισαγωγή	29
2.3.2.- Η διαδικασία της φωτοεκπομπής	31
2.3.3.- Angle Resolved Photoemission Spectroscopy - ARPES	33
2.3.4.- Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	37
2.4.- Η διάταξη φασματοσκοπίας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος	38
2.5.- Θεωρητικές μέθοδοι	40
2.5.1.- Εισαγωγή	40
2.5.2.- Θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory – DFT)	41
2.5.3.- Λογισμικό και υπολογιστικές υποδομές	44
3.- Μελέτη διηλεκτρικών πύλης στο Γερμάνιο	48
3.1.- Εισαγωγή	49
3.2.- Μελέτη της επίδρασης ατελειών Ge σε υλικά υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς	50
3.2.1.- Επίδραση μοριακών ατελειών GeO στο La ₂ O ₃ και HfO ₂	51
3.2.2.- Αλληλεπίδραση ατελειών Ge και GeO με φυσικές ατέλειες στα διηλεκτρικά Y ₂ O ₃ και Al ₂ O ₃	57
3.3.- Αλληλεπίδραση ατόμων μετάλλου με πλεγματικά κενά οξυγόνου στο GeO ₂	63
3.4.- Διατάξεις MOS Al ₂ O ₃ /GeO ₂ /Ge	71
3.5.- Χημεία του λανθανιδίου του γερμανίου (LaGeO _x)	76
3.6.- Συμπληρώσεις – Συμπεράσματα	82
4.- Ανάπτυξη σιλισενίου σε Ag(111)	89
4.1.- Εισαγωγή	90
4.2.- Ιδανικό σιλισένιο	91

4.3.- Εναπόθεση σιλισενίου σε υπόστρωμα Ag(111)	95
4.4.- Ηλεκτρονικός χαρακτηρισμός σιλισενίου	98
4.5.- Παρατηρήσεις – Συμπεράσματα	105
5.- Εναπόθεση Γερμανίου στο Ag(111)	109
5.1.- Εισαγωγή	110
5.2.- Το φαινόμενο Rashba	110
5.3.- Τα επιφανειακά κράματα στο Ag(111).....	112
5.4.- Ανάπτυξη γερμανίου στον άργυρο	114
5.5.- Ηλεκτρονική δομή του Ge/Ag(111)	118
5.6.- Υπολογισμοί από πρώτες αρχές	129
5.7.- Μετρήσεις spin-ARPES στο Ge/Ag(111).....	135
5.8.- Σχόλια - Συμπεράσματα	141
Δημοσιεύσεις	145

Κεφάλαιο 1

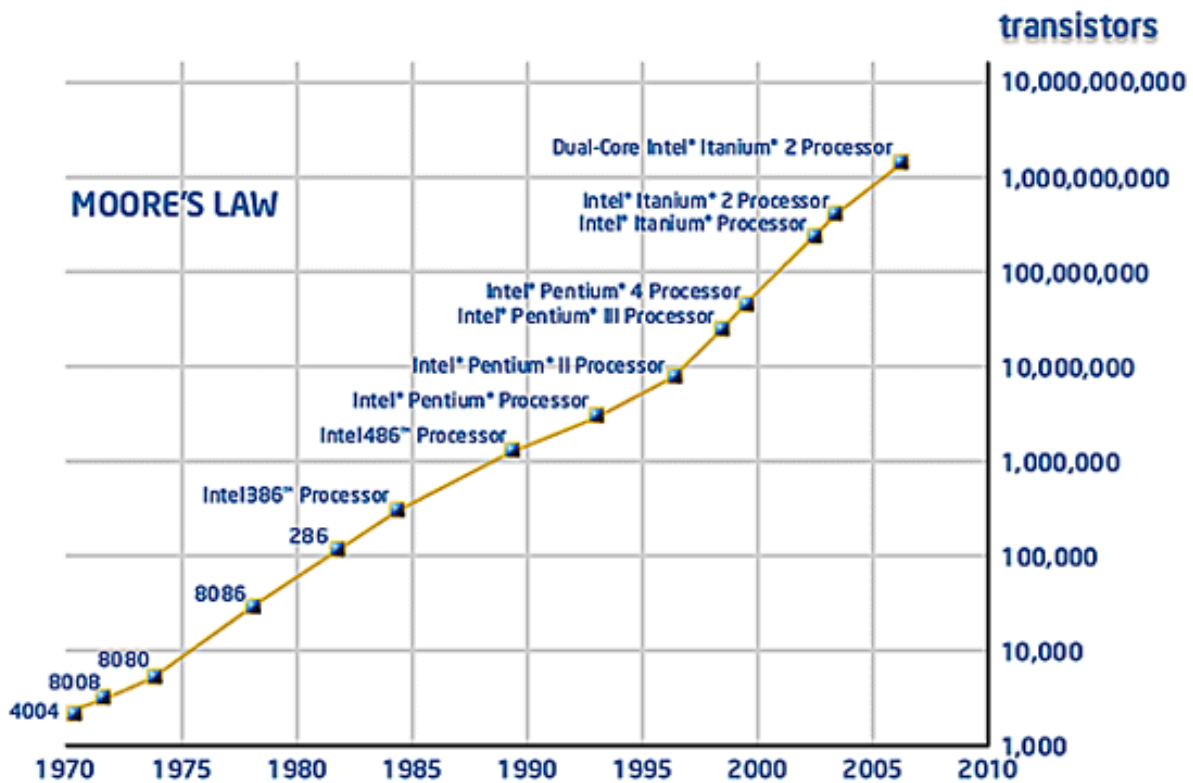
Εισαγωγή

Εισαγωγή

Το πυρίτιο είναι η βάση της μικροηλεκτρονικής τεχνολογίας τις τελευταίες πέντε δεκαετίες. Η ραγδαία αύξηση της ταχύτητας με την αντίστοιχη μείωση του κόστους των ηλεκτρονικών διατάξεων είναι αποτέλεσμα της διαρκούς συρρίκνωσης των διαστάσεων των MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) που αποτελούν τους δομικούς λίθους στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (Integrated Circuits) με την τεχνολογία CMOS (Complementary metal-oxide-semiconductor).

Η σμίκρυνση των διαστάσεων των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων ακολουθεί έως σήμερα έναν κανόνα, γνωστό και ως νόμο του Moore, με τον αριθμό των τρανζίστορ στα ολοκληρωμένα κυκλώματα να διπλασιάζεται κάθε περίπου δυο χρόνια. Στην Εικόνα 1.2 βλέπουμε την χρονολογική εξέλιξη της ραγδαίας αύξησης των τρανζίστορ στα ολοκληρωμένα κυκλώματα από το 1971 έως σήμερα.

Η μείωση των διαστάσεων στα MOSFETS ακολουθούσε σε γενικές γραμμές τον οδικό χάρτη που πρώτος έθεσε το 1974 ο R. Denard[1,2] όπου η μείωση στις εγκάρσιες διαστάσεις του MOSFET κατά έναν παράγοντα k θα πρέπει να συνοδεύεται και από μείωση του πάχους του οξειδίου κατά τον ίδιο παράγοντα ώστε να έχουμε μια αύξηση κατά k των επιδόσεων του ολοκληρωμένου κυκλώματος.



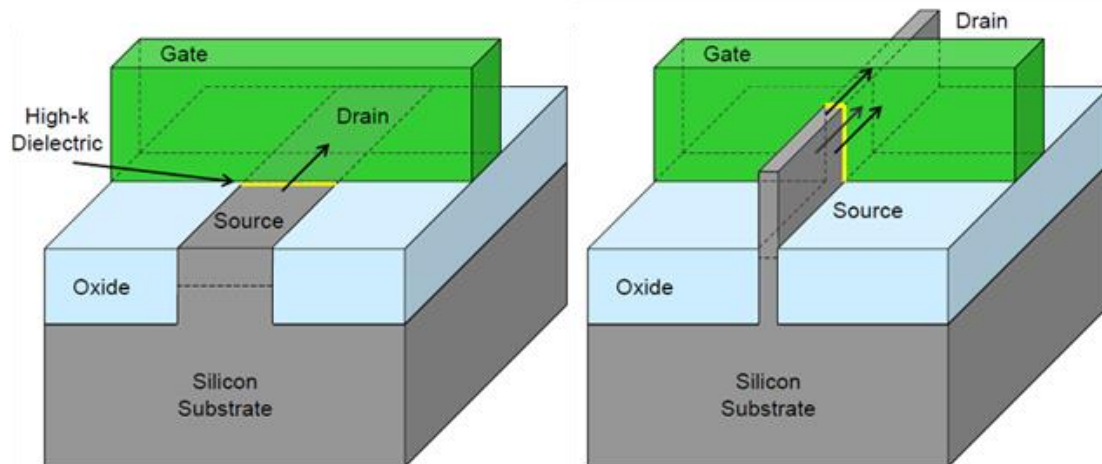
Εικόνα 1.1: Χρονολογική εξέλιξη του αριθμού των τρανζίστορ σύμφωνα με τον νόμο του Moore (Intel)

Ο οδικός αυτός χάρτης οδήγησε την βιομηχανία των μικροηλεκτρονικών στην συνεχόμενη αύξηση της πυκνότητας των τρανζίστορ στα ολοκληρωμένα κυκλώματα (Εικόνα 1.1) με ταυτόχρονη μείωση του κόστους ανά τρανζίστορ. Ο χρόνος απόκρισης των τρανζίστορ εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από το ρεύμα που διαρρέει το κανάλι τους το οποίο δίνεται από τη σχέση[3]:

$$I_d \propto \frac{W}{L} \mu C_{ox} (V_g - V_{th})^2 \quad (1.1)$$

όπου W , L , μ , C_{ox} , V_g και V_{th} το πλάτος και μήκος του καναλιού, η κινητικότητα των φορέων στο κανάλι, η χωρητικότητα του οξειδίου πύλης, η τάση που εφαρμόζεται στην πύλη και η τάση κατωφλίου αντίστοιχα. Η αύξηση της ταχύτητας των διατάξεων μπορεί να επιτευχθεί είτε μειώνοντας το μήκος του καναλιού ή το πάχος του οξειδίου στην πύλη του τρανζίστορ είτε αυξάνοντας την κινητικότητα στο κανάλι. Η αύξηση της τάσης στην πύλη δεν μπορεί να αλλάξει αρκετά για την αποφυγή των ρευμάτων διαρροής στην πύλη. Η μείωση της τάσης κατωφλίου με την εισαγωγή νέων υλικών αποτελεί μια ακόμα επιλογή για αύξηση της απόδοσης. Εκτός αυτού, η μείωση της τάσης κατωφλίου μας δίνει την επιλογή παράλληλης μείωσης της τάσης στην πύλη ώστε να δημιουργήσουμε τρανζίστορ χαμηλότερης ενεργειακής κατανάλωσης που σήμερα αποτελεί ζητούμενο για την αύξηση της αυτονομίας των συσκευών. .

Μέχρι πριν μερικά χρόνια τα MOSFETs βασίζονταν στο SiO_2 ως διηλεκτρικό



Εικόνα 1.2: Συμβατικό διδιάστατο FET (αριστερά) και FinFET τριών διαστάσεων (δεξιά)

πύλης, διαχωρίζοντας το κανάλι Si από την πύλη πολυκρυσταλλικού πυριτίου (Εικόνα 1.2 αριστερά), εκμεταλλευόμενα την εξαιρετικής ποιότητας διεπιφάνεια Si/SiO₂. Η αύξηση των επιδόσεων με την σμίκρυνση των διαστάσεων των MOSFET επέφερε σε κάθε γενιά ηλεκτρονικών διατάξεων αντίστοιχη μείωση στο πάχος του SiO₂ στην πύλη του τρανζίστορ. Στον τεχνολογικό κόμβο των 65 nm¹ το πάχος του SiO₂ είχε ήδη φθάσει στα 1.2 nm,[4] επίπεδο που δεν επέτρεπε την περαιτέρω μείωση του εξαιτίας της μεγάλης διαρροής μέσω του διηλεκτρικού λόγω του φαινομένου σήραγγας. Ο περιορισμός αυτός δημιούργησε την ανάγκη για την μεγαλύτερη αλλαγή που έχει γίνει έως σήμερα στη βιομηχανία, την εισαγωγή μονωτών υψηλής

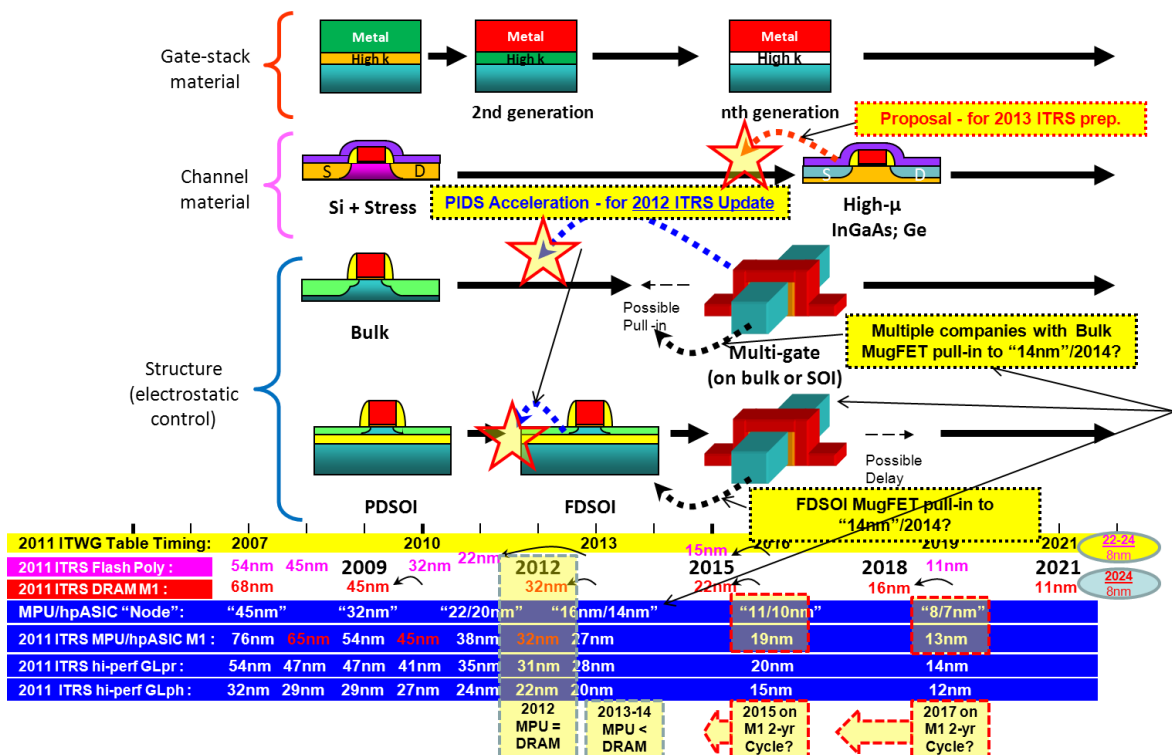
¹ Από τον τεχνολογικό κόμβο των 90 nm είχε εισαχθεί χρήση SiGe για την αύξηση της κινητικότητας φορέων στο κανάλι μέσω της τάσης (strained silicon)

διηλεκτρικής σταθεράς για την αντικατάσταση του SiO₂. Το HfO₂ ήταν το διηλεκτρικό πύλης που χρησιμοποιήθηκε στον τεχνολογικό κόμβο των 45 nm από την Intel το 2007[5]. Η χρήση διηλεκτρικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς δεύτερης γενιάς συνεχίστηκε και στον τεχνολογικό κόμβο των 32 nm[6]. Τα υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς υλικά επιτρέπουν την αύξηση του πάχους του μονωτικού υλικού στην πύλη δίνοντας χωρητικότητα οξειδίου ίση με ένα στρώμα SiO₂ ισοδύναμου πάχους (EOT – Equivalent Oxide Thickness) που δίνεται από τη σχέση:

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k_{high-k}} t_{high-k} \quad (1.2)$$

με k οι διηλεκτρικές σταθερές των υλικών και t_{high-k} το πάχος του διηλεκτρικού.

Στον κόμβο που διανύουμε σήμερα (22 nm) και στον κόμβο των 14 nm που θα μπει στην παραγωγή το 2014 έχουμε την εισαγωγή από την Intel τρισδιάστατων FinFET με αρχιτεκτονική τριπλής πύλης (tri-gate)[7](Εικόνα 1.2). Η νέα αυτή αρχιτεκτονική χρησιμοποιεί ένα πολύ λεπτό φιλμ (Thin Channel Films) για κανάλι ελαχιστοποιώντας τα ρεύματα διαρροής και δίνει την δυνατότητα καλύτερου ηλεκτροστατικού ελέγχου.



Εικόνα 1.3: International Technology Roadmap for Semiconductors (2012) [8]

Πλέον βρισκόμαστε σε ένα κομβικό σημείο όπου η περαιτέρω σμίκρυνση θα απαιτήσει ακόμα μεγαλύτερες τομές. Όπως βλέπουμε από την Εικόνα 1.3 που μας

δίνει μια σύνοψη του International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), εκτός από την αρχιτεκτονική των τρανζίστορ νέα υλικά υψηλής κινητικότητας φορέων αναμένονται να εισαχθούν στον τεχνολογικό κόμβο των 10 nm. Η αλλαγή αυτή κρίνεται απαραίτητη για να μπορέσουμε να βελτιώσουμε το ρεύμα στο κανάλι [σχέση (1.1)] καθώς η μείωση του μήκους του καναλιού υποβιβάζει την κινητικότητα των φορέων παρόλη την ώθηση που έδωσε η εισαγωγή τάσης με την χρήση SiGe. Ο χρονικός ορίζοντας για την εισαγωγή νέων υλικών στο κανάλι έχει τεθεί στο έτος 2018. Στον πίνακα 1.1 βλέπουμε τις φυσικές ιδιότητες των υποψήφιων υλικών για την αντικατάσταση του πυριτίου στο κανάλι.

Υλικό/Ιδιότητα	Si	Ge	GaAs	InAs	Ga_{0.47}In_{0.53}As
$\mu_e(cm^2V^{-1}s^{-1})$	1600	3900	9200	40000	10000
$\mu_h(cm^2V^{-1}s^{-1})$	430	1900	400	500	250
<i>Εν. χάσμα (eV)</i>	1.12	0.66	1.424	0.36	0.74

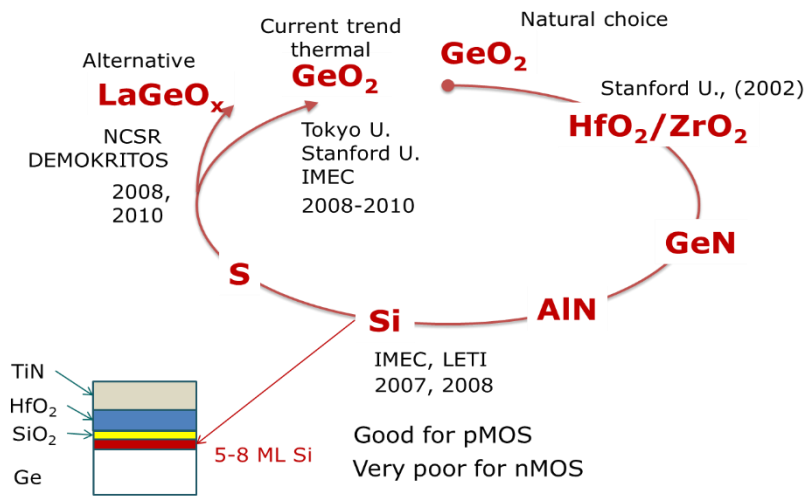
Πίνακας 1.1: Φυσικές ιδιότητες τεχνολογικά σημαντικών ημιαγωγών

Η στροφή της βιομηχανίας στο Ge για την τεχνολογία CMOS (All-Ge CMOS) θα ήταν δεδομένη εάν διαθέταμε αποδοτικά n-MOSFET βασισμένα στο Ge. Αν και έχει συντελεστεί πρόοδος στην απόδοση των n-MOSFET Ge τα δύο τελευταία χρόνια,[9] η λύση που φαίνεται ως επικρατέστερη σήμερα είναι η χρήση InGaAs και Ge για n, p MOSFET αντίστοιχα[8,10,11]. Ο συνδυασμός αυτών των υλικών θα μας δώσει την ευκαιρία να μειωθεί η τάση λειτουργίας των τρανζίστορ χωρίς να υποβαθμίσουμε την απόδοσή τους. Το μεγάλο εμπόδιο που πρέπει να ξεπεραστεί είναι η εύρεση μιας μεθόδου παραγωγής τους στο ίδιο υπόστρωμα σε μεγάλη κλίμακα[12].

Ένα μεγάλο εμπόδιο στην υλοποίηση αποδοτικών n-MOSFET Ge είναι οι ηλεκτρονικές καταστάσεις που βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας τους και προέρχονται από τους ακόρεστους δεσμούς του Ge[13]. Οι καταστάσεις αυτές φορτίζονται αρνητικά από φορείς του καναλιού οδηγώντας σε μείωση της κινητικότητας λόγω σκέδασης Coulomb[14]. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μεγάλη μετατόπιση της τάσεως κατωφλίου στα nMOS και η δυσκολία δημιουργίας του στρώματος αναστροφής[15]. Η αδρανοποίηση αυτών των δεσμών είναι πρωτεύουσας σημασίας για τα MOSFET Ge (τόσο για τα n όσο και για τα p) και στην Εικόνα 1.4 βλέπουμε την εξέλιξη των μεθόδων που δοκιμάστηκαν για την αδρανοποίηση του Ge.

Σε αντίθεση με το πυρίτιο, το φυσικό οξείδιο το Ge είναι υγροσκοπικό, θερμοδυναμικά ασταθές, και εισάγει ατέλειες στα διηλεκτρικά δημιουργώντας μεγάλη πυκνότητα διεπιφανειακών καταστάσεων μέσω του πτητικού GeO. Τα τελευταία όμως χρόνια το GeO₂ μελετήθηκε ξανά και αυτή τη στιγμή θεωρείται ως η καλύτερη επιλογή για την αδρανοποίηση του Ge και την μείωση του EOT κάτω από τα 1nm[17] όπως απαιτεί ο οδικός χάρτης ITRS. Μια εναλλακτική επιλογή για την αδρανοποίηση του Ge είναι το LaGeO_x. Το La έχει μια θετική επίδραση στη χημεία

Passivation Schemes



Εικόνα 1.4: Εξέλιξη των μεθόδων αδρανοποίησης της επιφάνειας του Ge [16]

της επιφάνειας του Ge αποτρέποντας τη δημιουργία πτητικών ατελειών[18] και η μεγαλύτερη διηλεκτρική του σταθερά μπορεί να οδηγήσει σε μικρότερα EOT εάν βρεθεί ένα συμβατό οξειδίο για να συνδυαστεί[19]. Η τελική επιλογή από τη βιομηχανία του κατάλληλου οξειδίου παραμένει ανοιχτή και πολλά θα εξαρτηθούν από τον διαδικασία παρασκευής που τελικά θα ακολουθηθεί.

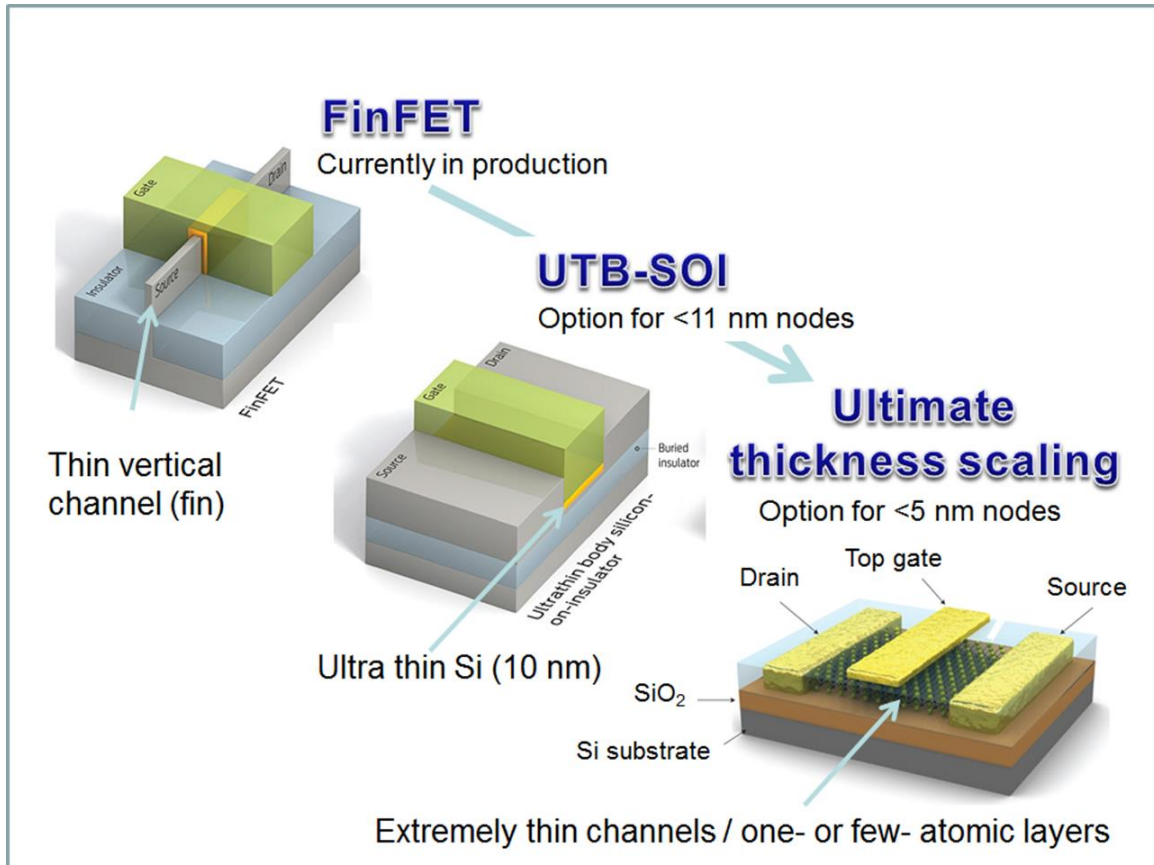
Εκτός όμως από την έρευνα που αναφέραμε παραπάνω, η κοινότητα έχει πλέον στρέψει την προσοχή της και εργάζεται εντατικά στην αναζήτηση νέων υλικών ή/και διατάξεων που θα εισαχθούν μετά από περίπου 10 χρόνια στην μετά-CMOS (post-CMOS) εποχή. Το γραφένιο είναι μια διδιάστατη αλλοτροπική μορφή άνθρακα που τράβηξε την προσοχή της ερευνητικής κοινότητας μετά την απομόνωσή του το 2004[20]. Οι φορείς στο γραφένιο συμπεριφέρονται ως φερμιόνια Dirac δίχως μάζα δίνοντάς τους τη δυνατότητα να αποκτήσουν πολύ μεγάλη κινητικότητα στο πλέγμα[21]. Επιπλέον ο περιορισμός του φορτίου στις δυο διαστάσεις προσφέρει εξαιρετικό ηλεκτροστατικό έλεγχο. Από την άλλη μεριά όμως, το γραφένιο είναι ένα ημιμέταλλο και η συμμετρία των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα του δεν επιτρέπουν το άνοιγμα ενός ενεργειακού χάσματος[22] υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου². Είναι πολύ πιθανό λοιπόν το γραφένιο να εφαρμοστεί τελικά σε αναλογικές διατάξεις και να αναζητηθεί μια άλλη λύση για ψηφιακές εφαρμογές.

Στην Εικόνα 1.5 βλέπουμε μια σχηματική απεικόνιση της τάσης για περιορισμό του φορτίου στις δυο διαστάσεις ώστε να επιτευχθεί ο απόλυτος ηλεκτροστατικός έλεγχος του καναλιού. Οι επιλογές που εξετάζονται είναι υλικά που μπορούν να δημιουργούν διδιάστατες σταθερές δομές και εκτός του γραφενίου που αναφέραμε άλλες δομές που εξετάζονται είναι το MoS₂, σιλισένιο και γερμανένιο. Τα δυο τελευταία υλικά αποτελούν το διδιάστατο ανάλογο του γραφενίου που

² Γίνονται αρκετές προσπάθειες για το άνοιγμα ενός χάσματος στο γραφένιο είτε με την εισαγωγή ατόμων στο πλέγμα του (όπως H, O) είτε με τη δημιουργία λεπτών nanostrucures ή με άλλες μεθόδους. Περισσότερες πληροφορίες για αυτό το θέμα μπορεί να βρει κανείς στις αναφορές της εργασίας [23]

σχηματίζονται από άτομα Si και Ge. Οι δυο αυτές δομές δεν υπάρχουν σε φυσική μορφή, όπως το γραφένιο, έχουν όμως θεωρητικά προβλεφθεί ότι είναι σταθερές[24]. Η θεωρία προβλέπει επιπλέον ότι το σιλισένιο και το γερμανένιο θα έχουν φορείς που θα συμπεριφέρονται σχετικιστικά όπως και στην περίπτωση του γραφενίου.

Οι δομές αυτές έχουν αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με το γραφένιο. Κατά πρώτο λόγο το πυρίτιο και το γερμάνιο είναι συμβατά και χρησιμοποιούνται ήδη από τη βιομηχανία σήμερα. Επιπλέον η ασυμμετρία που έχουν τα δύο άτομα της



Εικόνα 1.5: Σχηματική απεικόνιση της τεχνολογικής τάσης για τον καλύτερο ηλεκτροστατικό έλεγχο του καναλιού

βάσης του σιλισενίου και γερμανένιου³ επιτρέπουν το άνοιγμα ενεργειακού χάσματος υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου[25] και τέλος διατηρούν πολύ μεγάλες κινητικότητες φορέων, συγκρίσιμες με το γραφένιο[26].

Επειδή όμως το σιλισένιο και το γερμανένιο δεν υπάρχουν σε φυσική μορφή, θα πρέπει να βρεθούν κατάλληλες επιφάνειες για να αναπτυχθούν. Το 2011 ξεκίνησε το πρώτο ερευνητικό πρόγραμμα που είχε ως στόχο την δημιουργία αυτών των δομών σε κατάλληλα υποστρώματα με επικεφαλής το εργαστήριο μοριακής επιταξίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»[27]⁴. Τα αποτελέσματα του προγράμματος ήταν ενθαρρυντικά και μαζί με άλλες ερευνητικές ομάδες επιβεβαιώθηκε ότι το Si μπορεί να σχηματίσει διδιάστατες δομές(για το γερμανένιο δεν υπάρχει μέχρι σήμερα καμιά αναφορά για τη δημιουργία του σε κάποιο υπόστρωμα). Αυτό που μέχρι σήμερα δεν

³ Στο σιλισένιο και το γερμανένιο τα δυο άτομα της βάσης δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και το διδιάστατο πλέγμα τους δημιουργεί πτυχώσεις.

⁴ Το μεγαλύτερο μέρος της παρούσας διατριβής εκπονήθηκε στα πλαίσια αυτού του ερευνητικού προγράμματος

έχει επιβεβαιωθεί είναι η ύπαρξη φερμιονίων Dirac στο σιλισένιο όπως προβλέπει η θεωρία⁵. Σε κάθε περίπτωση όμως το σιλισένιο είναι ένα υλικό που μπορεί να προσφέρει την απόλυτη σμίκρυνση (ultimate scaling) των ηλεκτρονικών διατάξεων και εξαιρετικό ηλεκτροστατικό έλεγχο των φορέων περιορίζοντας τους στις δυο διαστάσεις.

Η διατριβή αποτελείται από την παρούσα εισαγωγή και τέσσερα επιπλέον κεφάλαια. Στο κεφάλαιο 2 δίνεται μια πολύ σύντομη περιγραφή των πειραματικών και θεωρητικών εργαλείων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας. Στο κεφάλαιο 3 μελετάμε τις επιδράσεις που έχουν οι ατέλειες του Ge σε μια σειρά διηλεκτρικών μαζί με τις επιδόσεις διατάξεων που παρασκευάστηκαν με στρώμα αδρανοποίησης GeO₂. Η αξιολόγησή τους μας οδήγησε στην διερεύνηση της χημείας ενός εναλλακτικού δρόμου αδρανοποίησης, του LaGeO_x. Τα υπόλοιπα δυο κεφάλαια πραγματεύονται τις προσπάθειες για τη δημιουργία διδιάστατων δομών από Si και Ge και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάπτυξης Si και Ge σε επιφάνεια αργύρου. Στο κεφάλαιο 4 έχουμε τα αποτελέσματα για την ανάπτυξη σιλισενίου σε άργυρο και αξιολογούνται οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Τέλος στο κεφάλαιο 5 έχουμε τις προσπάθειες μας να αναπτύξουμε γερμανένιο στον άργυρο. Παρότι το εγχείρημα δεν ήταν επιτυχές αν 'αυτού πήραμε ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον διδιάστατο ηλεκτρονικό σύστημα που δεν είχε μελετηθεί εκτενώς έως σήμερα.

⁵ Περισσότερες λεπτομέρειες για το ζήτημα αυτό μπορείτε να δείτε στο κεφάλαιο 4.

Βιβλιογραφία

- [1] R. Denard., IEEE Journal of Solid State Circuits, vol. SC-9, no.5, pp. 256-268 (1974)
- [2] M. Bohr., Solid-State Circuits Society NewsLetter(IEEE), **12**,11 (2009)
- [3] S.M Sze and K.K. Ng, Physics of Semiconductor Devices,Wiley-Interscience
- [4] Bai, P., Auth, C., Balakrishnan, S., Bost, M., Brain, R., Chikarmane, V., Heussner, R., Hussein, M., Hwang, J., Ingerly, D., James, R., Jeong, J., Kenyon, C., Lee, E., Lee, S.-H., Lindert, N., Liu, M., Ma, Z., Marieb, T., Murthy, A., Nagisetty, R., Natarajan, S., Neiryneck, J., Ott, A., Parker, C., Sebastian, J., Shaheed, R., Sivakumar, S., Steigerwald, J., Tyagi, S., Weber, C., Woolery, B., Yeoh, A., Zhang, K., Bohr, M., IEDM Technical Digest. 657 (2004)
- [5] Mistry, K.,Allen, C., Auth, C., Beattie, B., Bergstrom, D., Bost, M., Brazier, M., Buehler, M., Cappellani, A., Chau, R., Choi, C.-H., Ding, G., Fischer, K., Ghani, T., Grover, R., Han, W., Hanken, D., Hattendorf, M., He, J., Hicks, J., Huessner, R., Ingerly, D., Jain, P., James, R., Jong, L., Joshi, S., Kenyon, C., Kuhn, K., Lee, K., Liu, H., Maiz, J., McIntyre, B., Moon, P., Neiryneck, J., Pae, S., Parker, C., Parsons, D., Prasad, C., Pipes, L., Prince, M., Ranade, P., Reynolds, T., Sandford, J., Shifren, L., Sebastian, J., Seiple, J., Simon, D., Sivakumar, S., Smith, P., Thomas, C., Troeger, T., Vandervoorn, P., Williams, S., Zawadzki, K., IEDM Technical Digest 247 (2007)
- [6] P. Packan, S. Akbar, M. Armstrong, D. Bergstrom, M. Brazier, H. Deshpande, K. Dev, G. Ding, T. Ghani, O. Golonzka, W. Han, J. He, R. Heussner, R. James, J. Jopling, C. Kenyon, S-H. Lee, M. Liu, S. Lodha, B. Mattis, A. Murthy, L. Neiberg, J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, L. Pipes, J. Sebastian, J. Seiple, B. Sell, A. Sharma, S. Sivakumar, B. Song, A. St. Amour, K. Tone, T. Troeger, C. Weber**, K. Zhang, Y. Luo, S. Natarajan., IEDM Technical Digest 647 (2009)
- [7] Jan, C.-H., Bhattacharya, U., Brain, R., Choi, S.-J., Curello, G., Gupta, G., Hafez, W., Jang, M., Kang, M., Komeyli, K., Leo, T., Nidhi, N., Pan, L., Park, J., Phoa, K., Rahman, A., Staus, C., Tashiro, H., Tsai, C., Vandervoorn, P., Yang, L., Yeh, J.-Y., Bai, P., IEDM Technical Digest 3.1.1 (2012)
- [8] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2012 Edition.
- [9] Duygu Kuzum, Tejas Krishnamohan, Aneesh Nainani, Yun Sun, Piero A. Pianetta, H.-S. Philip Wong, and Krishna C. Saraswat
- [10] M. Heyns and W. Tsai, MRS Bulletin **34**, 485 (2009)
- [11] S. Takagi, M. Yokoyama, S.-H. Kim, R. Zhang, R. Suzuki, N. Taoka, and M. Takenaka, ECS Trans. 53, 85 (2013)
- [12] A. Dimoulas, CS MANTECH Conference (2012)
- [13] P. Broqvist, A. alkauskas and A. Pasquarello, Phys. Rev. B **78**, 075203 (2008)

- [14] A. Dimoulas, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, and E.K. Evangelou, *Appl. Phys. Lett.* **89**,252110 (2006)
- [15] P. Tsipas and A. Dimoulas, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 012114 (2009)
- [16] A. Dimoulas, D. Tsoutsou, S. F. Galata, Y. Panayiotatos, G. Mavrou, and E. Golias, *ECS Trans.* **33**, 433 (2010)
- [17] R. Zhang, Po-Chin Huang, Ju-Chin Lin, N. Taoka, M. Takenaka, S. Takagi, *IEEE Transactions* **60**, 927 (2013)
- [18] Dimoulas, A., Tsoutsou, D., Panayiotatos, Y., Sotiropoulos, A., Mavrou, G., Galata, S. F., Golias, E., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 012902 (2010).
- [19] Tsoutsou, D., Panayiotatos, Y., Sotiropoulos, A., Mavrou, G., Golias, E., Galata, S. F., and Dimoulas, A., *J. Appl. Phys.* **108**, 064115 (2010).
- [20] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [21] Geim, A. K. and Novoselov, K. S. *Nature Materials* **6** (3) 183 (2007)
- [22] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S Novoselov and A. K Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 9 (2009)
- [23] M. Dvorak, W. Oswald and Z. Wu, *Scientific Reports* **3**, (2289) (2007)
- [24] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 236804 (2009)
- [25] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, and J. Lu, *Nano Lett.* **12**, 113 (2012)
- [26] Z.-G. Shao, X.-S. Ye, L. Yang, and C.-L. Wang, *J. Appl. Phys.* **114**, 093712 (2013)
- [27] www.2dnanolattices.eu

Κεφάλαιο 2

Πειραματικές και θεωρητικές μέθοδοι

2.1 Επιταξία με μοριακές δέσμες

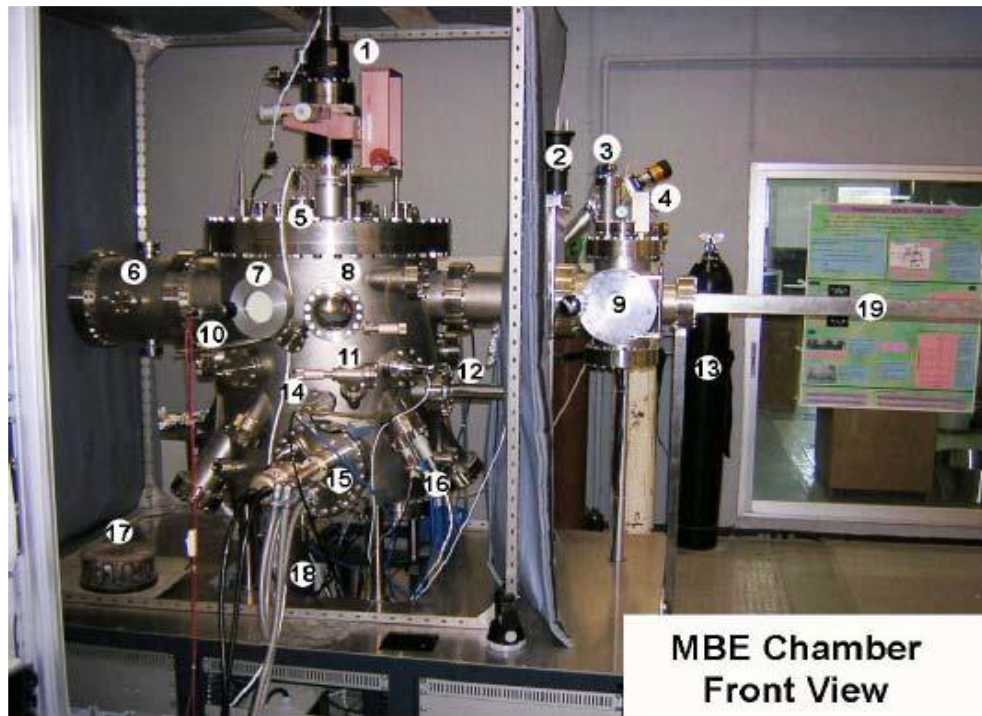
Η επιταξία με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy – MBE) είναι η ιδανικότερη μέθοδος ανάπτυξης υπέρλεπτων ομοεπιταξιακών ή ετεροεπιταξιακών δομών. Αν και αρχικά η μέθοδος επινοήθηκε, στα τέλη της δεκαετίας του 1960, για ανάπτυξη ημιαγωγών υψηλής καθαρότητας τα επόμενα χρόνια χρησιμοποιήθηκε για πληθώρα εφαρμογών στο ευρύ πεδίο την μελέτης των επιφανειών/διεπιφανειών[1].

Η ανάπτυξη σε ένα MBE σύστημα απαιτεί υπερυψηλό κενό, με πιέσεις χαμηλότερες από 10^{-9} torr για την αποφυγή ανεπιθύμητων προσμίξεων στο υπό ανάπτυξη δείγμα. Για να φθάσουμε σε τόσο χαμηλές πιέσεις χρειάζεται η συνεργασία διαφορετικών τύπων αντλιών που ενεργοποιούνται σε διαφορετικό εύρος πιέσεων. Αρχικά μια συμβατική μηχανική αντλία μειώνει την πίεση στο θάλαμο στα $\sim 10^{-3}$ torr και εν συνεχεία σε συνεργασία με μια στροβιλομοριακή αντλία (Turbomolecular pump) η πίεση στο θάλαμο μπορεί να πέσει σε ένα εύρος πιέσεων $\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} torr. Σε τελικό στάδιο μια κρυοαντλία (Cryopump) μπορεί να φθάσει και να συντηρήσει¹ την πίεση σε τιμές $\sim 10^{-10}$ torr.

Σε τόσο χαμηλές πιέσεις, η ανάπτυξη των δομών γίνεται εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας και η σύνθεση των υλικών καθορίζεται από τις κινητικές διεργασίες στην επιφάνεια. Για την ανάπτυξη επιταξιακών δομών ο ρυθμός άφιξης των ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι τις περισσότερες περιπτώσεις χαμηλός. Η εξάχνωση των προς ανάπτυξη υλικών γίνεται με διάφορες μεθόδους που εξαρτώνται από το σημείο τήξης τους [2]. Ο πλέον συνήθης τρόπος εξάχνωσης είναι η θέρμανση του υλικού σε ένα κελί Knudsen με το υλικό να τοποθετείται σε κατάλληλη χοάνη εξάχνωσης. Τα δύστηκτα υλικά εξαχνώνονται βομβαρδίζοντας με ηλεκτρόνια τα οποία εκτοξεύονται από ένα κανόνι ηλεκτρονίων. Ο ρυθμός εναπόθεσης των υλικών καθορίζεται με μεγάλη ακρίβεια με τη χρήση κρυστάλλων quartz συνδεδεμένων με έναν ελεγκτή ρυθμού εναπόθεσης. Ο δομικός χαρακτηρισμός της επιφάνειας (αλλά και η παρακολούθηση της ανάπτυξης) γίνεται με την χρήση της τεχνικής RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction).

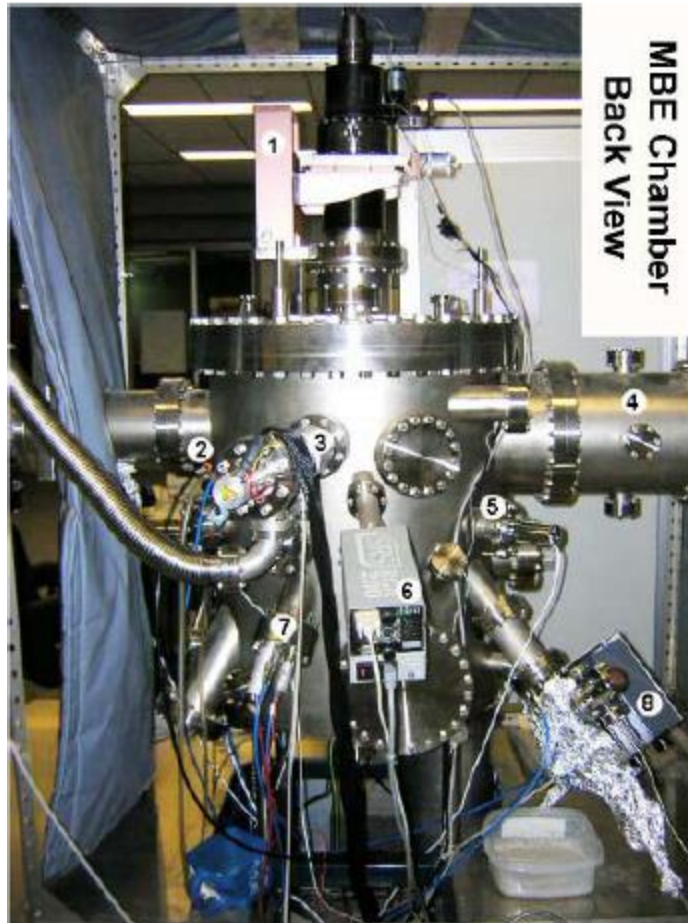
Στο Ε.Κ.ΕΦ.Ε «Δημόκριτος» το εργαστήριο μοριακής επιταξίας είναι εξοπλισμένο με ένα θάλαμο μοριακής επιταξίας της εταιρείας DCA. Στις Εικόνες 2.1, 2.2 βλέπουμε την εμπρόσθια και οπίσθια όψη του θαλάμου και ακολουθεί η απαρίθμηση των στοιχείων που συνθέτουν την διάταξη[3]:

¹ Οι χαμηλές πιέσεις μπορούν να συντηρηθούν για αρκετά μεγάλο διάστημα μόνο με την χρήση της κρυοαντλίας.



Εικόνα 2.1: Εμπρόσθια όψη του θαλάμου μοριακής επιταξίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος».

1. Υποδοχέας, θερμαντήρας και ρυθμιστής θέσης του υποστρώματος
2. Βαλβίδα κενού για το διαχωρισμό προθαλάμου και θαλάμου ανάπτυξης.
3. Μετρητής πίεσης προθαλάμου(Pressure Gauge) (IG2)
4. Στροβιλομοριακή αντλία (Turbo-molecular pump)
5. Μετρητής πίεσης θαλάμου ανάπτυξης (Pressure Gauge) (IG1)
6. Sublimation Pump
7. Οθόνη καταγραφής φάσματος RHEED
8. Παράθυρο παρατήρησης του εσωτερικού του θαλάμου ανάπτυξης
9. Προθάλαμος
10. Κάμερα
11. Παράθυρο παρατήρησης του κανονιού ηλεκτρονίων
12. Μαγνητικό σκέπαστρο (Shutter)
13. Φιάλες αερίων
14. Καταγραφέας ρυθμού εναπόθεσης 1 (Rate Monitor 1)
15. Κανόνι ηλεκτρονίων (e-gun)
16. Κελί Knudsen
17. Ανεμιστήρας
18. Κρυοαντλία (Cryopump)
19. Μαγνητικός άξονας για την εισαγωγή του υποστρώματος στο θάλαμο ανάπτυξης

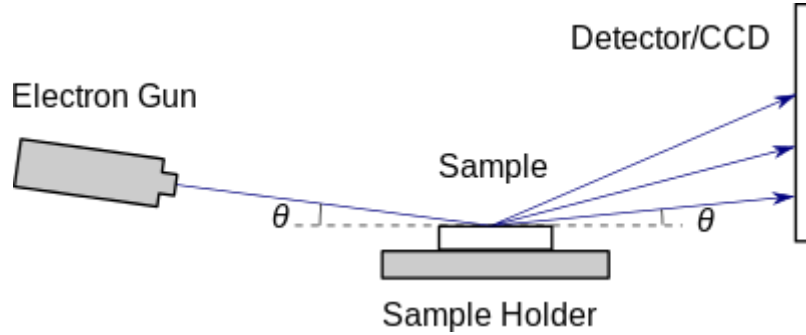


Εικόνα 2.2: Οπίσθια όψη του θαλάμου μοριακής επιταξίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»

1. Υποδοχέας, θερμαντήρας και ρυθμιστής θέσης του υποστρώματος
2. Καταγραφέας ρυθμού εναπόθεσης 2 (Rate Monitor 2)
3. RHEED e-gun
4. Sublimation Pump
5. Μαγνητικό σκέπαστρο (Shutter)
6. Φασματογράφος μάζας
7. Κελί Knudsen
8. Radio Frequency πηγή πλάσματος

2.2 Περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED)

Η μέθοδος περίθλασης ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED) είναι η πιο διαδεδομένη² τεχνική μελέτης των επιφανειών σε ένα θάλαμο μοριακής επιταξίας[4]. Στη μέθοδο RHEED ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας (10-100 keV) προσπίπτουν στην επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος με μικρές γωνίες (3°-5°) και οι περιθλώμενες δέσμες ηλεκτρονίων προσπίπτουν και παρατηρούνται σε μια φθορίζουσα οθόνη, όπως μπορούμε να δούμε σχηματικά στην Εικόνα 2.3. Παρά την μεγάλη ενέργεια των ηλεκτρονίων, η τεχνική είναι εξαιρετικά επιλεκτική ως προς την επιφάνεια (λίγα ατομικά επίπεδα) λόγω την μικρής γωνίας πρόσπτωσης των ηλεκτρονίων.



Εικόνα 3. 3: Γεωμετρία μιας τοπικής διάταξης RHEED

Χρησιμοποιώντας την κινηματική προσέγγιση, όπου υποθέτουμε ότι τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά και μόνο η προσπίπτουσα δέσμη μπορεί να περιθλαστεί, μπορούμε να υπολογίζουμε τη θέση εμφάνισης των σημείων ενισχυτικής συμβολής³. Για να υπάρχει ενισχυτική συμβολή μεταξύ δύο ηλεκτρονίων που σκεδάζονται ελαστικά από δύο σημεία που απέχουν απόσταση \vec{R} θα πρέπει να ισχύει[5]:

$$R \cos \theta + R \cos \theta' = \vec{R} \cdot \hat{n} - \vec{R} \cdot \hat{n}' = m \cdot \lambda \quad (2.1)$$

Από την σχέση (2.1) με τη βοήθεια της Εικόνας 2.4 προκύπτει ότι:

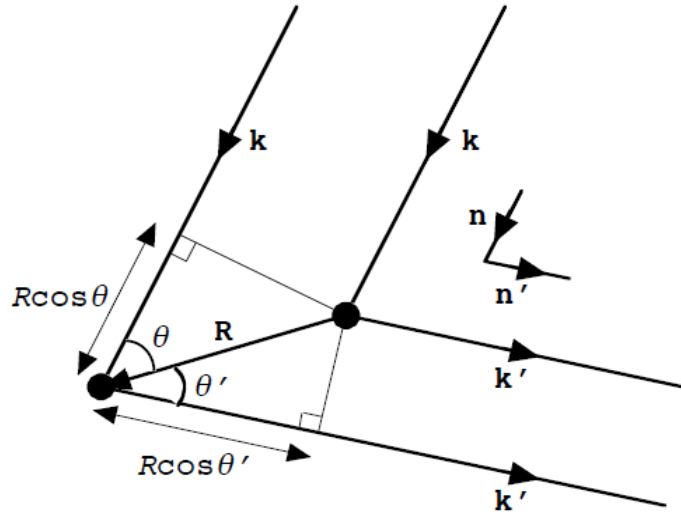
$$\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}') = 2 \cdot \pi \cdot m \quad (2.2)$$

Η σχέση (2.2), γνωστή και ως συνθήκη Laue, ορίζει ότι για να έχουμε ενισχυτική συμβολή θα πρέπει η διαφορά των κυματανυσμάτων της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης να είναι ίση με ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος. Η γεωμετρική κατασκευή που θα μας βοηθήσει να βρούμε τις κατευθύνσεις όπου η συνθήκη Laue ικανοποιείται ονομάζεται σφαίρα Ewald. Η σφαίρα Ewald έχει ακτίνα ίση με το κυματόνυσμα των ηλεκτρονίων και η τομή της σφαίρας αυτής με τα σημεία του

² Μαζί με μια άλλη επιφανειακά ευαίσθητη μέθοδο, την περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED-Low Energy Electron Diffraction)

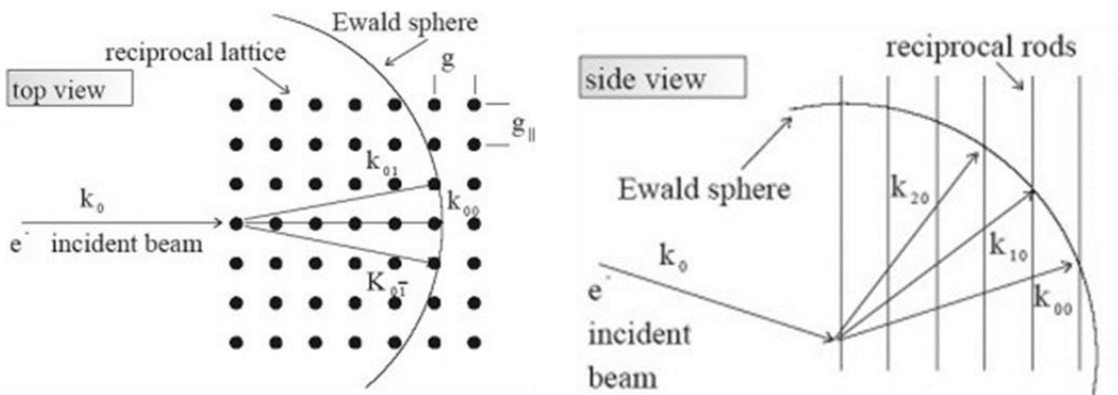
³ Για τον υπολογισμό και της σχετικής τους έντασης, η αρκετά πολυπλοκότερη δυναμική θεώρηση όπου λαμβάνονται υπόψιν γεγονότα πολλαπλής και ανελαστικής σκέδασης πρέπει να χρησιμοποιηθεί.

αντιστρόφου πλέγματος καθορίζει τα κυματανύσματα που θα οδηγήσουν σε ενισχυτική συμβολή.



Εικόνα 2.4: Διαφορά στο διανυόμενο δρόμο μεταξύ δυο ακτίνων που σκεδάζονται από δυο σημεία σε απόσταση R [5]

Ο αντίστροφος χώρος μιας επιφάνειας αποτελείται από ένα διδιάστατο πλέγμα με ράβδους απείρου μήκους κάθετες στα σημεία του αντιστρόφου πλέγματος. Η τομή της σφαίρας Ewald με τις ράβδους του αντιστρόφου χώρου μας δίνουν τα κυματανύσματα των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που ικανοποιούν την συνθήκη Laue, όπως βλέπουμε στην Εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.5: Κάτοψη και πλάγια όψη του αντιστρόφου χώρου και της σφαίρας Ewald

Στην ιδανική περίπτωση η εικόνα συμβολής που θα βλέπαμε από μια επιφάνεια (ιδανικά επίπεδη) θα ήταν ένα σύνολο καλά καθορισμένων σημείων. Στην πραγματικότητα όμως, επειδή η επιφάνεια έχει συνήθως ατέλειες, η δέσμη των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων δεν είναι μονοενεργειακή και επιπλέον υπάρχει μια μικρή

γωνιακή τους διασπορά, παρατηρούμε γραμμές που αντιστοιχούν σε μια τομή ενός μικρού κομματιού μιας ράβδου στον αντίστροφο χώρο από τη σφαίρα Ewald [2].

2.3 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία – (PES, Photoelectron Spectroscopy)

2.3.1 Εισαγωγή

Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία αναφέρεται σε μια σειρά τεχνικών που εκμεταλλεύονται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο[6] για την μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των υλικών. Οι πιο διαδεδομένες εφαρμογές αυτής της τεχνικής είναι η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων για χημική ανάλυση (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) που χρησιμοποιείται για την χημική ανάλυση των επιφανειών παίρνοντας πληροφορίες από τα δέσμια τροχιακά (core levels) των υλικών[7] και η τεχνική UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS)[8] που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή πληροφοριών από την ζώνη σθένους ενός υλικού. Η τεχνική UPS εφαρμόζεται συνήθως για την καταγραφή των ηλεκτρονικών ζωνών ενός υλικού με την μέθοδο APRES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy).

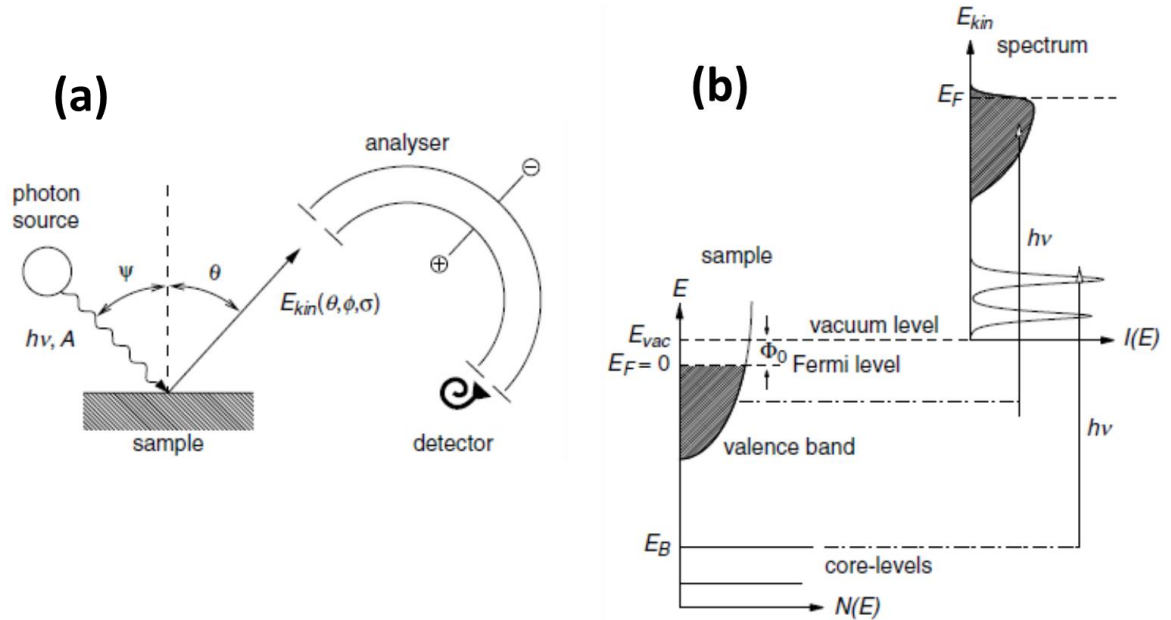
Στην Εικόνα 2.6 βλέπουμε την βασική αρχή λειτουργίας της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας. Εκθέτοντας μια επιφάνεια σε φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας μπορούμε να εξάγουμε φωτοηλεκτρόνια των οποίων μετράμε την κινητική ενέργεια με την βοήθεια ενός αναλύτη ηλεκτρονίων(Εικόνα 2.6(a)). Απαραίτητη συνθήκη για την εξαγωγή φωτοηλεκτρονίων είναι η ενέργεια διέγερσης $h\nu$ να είναι μεγαλύτερη από το έργο εξόδου Φ του υπό εξέταση υλικού⁴. Η κινητική ενέργεια που μετρά ο αναλύτης μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε την ενέργεια δέσμευσης ενός ηλεκτρονίου μέσα από τη σχέση:

$$E_B = h \cdot \nu - E_{KIN} - \Phi \quad (2.3)$$

Μια σχηματική αναπαράσταση των πληροφοριών που αντλούμε από τις μετρήσεις PES φαίνεται στην Εικόνα 2.6(b). Στο απλουστευμένο μοντέλο των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων η φωτοηλεκτρονική κατανομή $I(E_{KIN})$ αντιπροσωπεύει την πυκνότητα των ηλεκτρονικών καταστάσεων $N(E_B)$ που προσδιορίζεται με την βοήθεια της σχέσης (2.3). Τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν σε δέσμια τροχιακά μπορούν

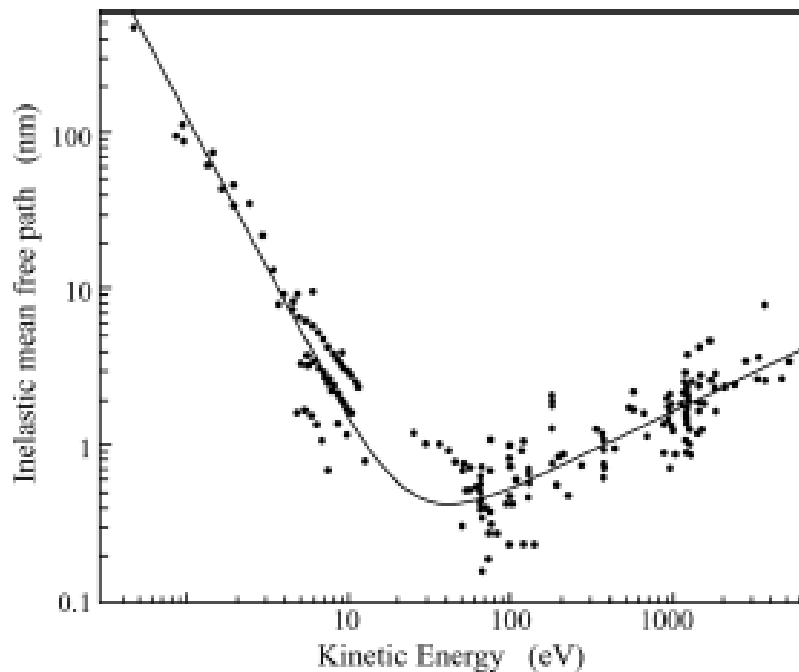
⁴ Στην πράξη το δείγμα και ο αναλύτης είναι γειωμένα οπότε η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται είναι ίση με το έργο εξαγωγής του αναλύτη που συνήθως είναι λίγο μεγαλύτερο από αυτό το δείγματος.

να διεγερθούν με την βοήθεια μαλακών ακτίνων X (soft x-rays) και βρίσκονται σε ενέργειες δέσμησης από μερικές δεκάδες έως και χιλιάδες eV κάτω από το επίπεδο Fermi ενώ τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την ζώνη σθένους έχουν συνήθως ενέργειες μερικών eV και μπορούν να διεγερθούν με την χρήση υπέρυθρου φωτός ενέργειας φωτονίων μερικών δεκάδων eV.



Εικόνα 2.6: (α) Βασική αρχή μια μέτρησης φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας (β) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας φωτοεκπομπής ηλεκτρονίων[9]

Οι τεχνικές που βασίζονται στη φωτοεκπομπή ηλεκτρονίων είναι εξαιρετικά ευαίσθητες ως προς την επιφάνεια. Στην Εικόνα 2.7 βλέπουμε την μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας. Σε ενέργειες μεταξύ 20-100 eV, για ηλεκτρόνια που διεγείρονται στην τεχνική UPS, έχουμε το ελάχιστο της μέσης ελεύθερης διαδρομής περίπου στα 5 Å. Ηλεκτρόνια με μεγαλύτερες κινητικές ενέργειες που συνήθως διεγείρονται στις μετρήσεις με τη μέθοδο XPS έχουν μέση ελεύθερη διαδρομή μικρότερη των 100 Å.



Εικόνα 2.7: Μέση ελεύθερη διαδρομή (IMFP – Inelastic Mean Free Path) για ηλεκτρόνια σε στερεό (γραμμή) συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας. Τα σημεία αντιστοιχούν σε μετρήσεις για διάφορα υλικά. [10]

2.3.2 Η διαδικασία της φωτοεκπομπής

Για να κατανοήσουμε τη διαδικασία της φωτοεκπομπής την χωρίζουμε σε τρία ξεχωριστά βήματα που συνθέτουν το μοντέλο των τριών βημάτων⁵ (three-step model)[11]. Τα βήματα είναι τα εξής:

1. Διέγερση του φωτοηλεκτρονίου σε μια μη-κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση των ενεργειακών ζωνών του υλικού
2. Μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια
3. Διάθλαση στη διεπιφάνεια και έξοδος του ηλεκτρονίου στον κενό χώρο

⁵ Αν και αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται συχνότερα για την ερμηνεία των μετρούμενων ηλεκτρονικών ζωνών λόγω της απλότητάς της, από κβαντομηχανική άποψη δεν είναι απολύτως ορθή. Η φωτοεκπομπή μπορεί να ιδωθεί ως μια διαδικασία ενός βήματος με αρχική κατάσταση μια ιδιοκατάσταση ενός συστήματος N ηλεκτρονίων και τελική κατάσταση μια ιδιοκατάσταση του διεγερμένου συστήματος $N-1$ ηλεκτρονίων. Στην τελική κατάσταση θα πρέπει να υπολογίσουμε ένα επίπεδο κύμα (που αναπαριστά το ελεύθερο πλέον ηλεκτρόνιο που διέφυγε στον κενό χώρο). Η αντιμετώπιση αυτού του μοντέλου γίνεται συνήθως με τον φορμαλισμό των συναρτήσεων Green και λεπτομέρειες μπορεί κανείς να βρει στις βιβλιογραφικές αναφορές [9], [12] και [13].

Στο πρώτο βήμα η πιθανότητα μετάβασης του ηλεκτρονίου από την αρχική κατάσταση Ψ_i στην τελική κατάσταση Ψ_f δίνεται από τον χρυσό κανόνα του Fermi μέσα από τη σχέση:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | H_{hv} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.4)$$

όπου η ποσότητα στην συνάρτηση δ του Dirac εξασφαλίζει την διατήρηση της ενέργειας. Η πιθανότητα μετάβασης υπολογίζεται αν κανείς θεωρήσει την αλληλεπίδραση φωτονίου-ηλεκτρονίου ως διαταραχή στα πλαίσια της θεωρίας μεταβολών. Η διαταραχή στο σύστημα μπορεί να γραφεί ως [9] $H_{hv} = \frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$, με \mathbf{A} το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (διανυσματικό δυναμικό) και \mathbf{p} ο τελεστής ορμής για το ηλεκτρόνιο.

Στο δεύτερο βήμα το ηλεκτρόνιο θα πρέπει να φτάσει στην επιφάνεια χωρίς να σκεδαστεί. Εάν N_i είναι ο αριθμός των φωτοηλεκτρονίων που θα διεγερθούν, αυτά που θα φθάσουν στην επιφάνεια χωρίς να σκεδαστούν θα είναι:

$$N = N_i \cdot e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (2.5)$$

Όπου d το πάχος η απόσταση από τη διεπιφάνεια κρυστάλλου/κενού και λ η μέση ελεύθερη διαδρομή του ηλεκτρονίου για την οποία μιλήσαμε στην προηγούμενη παράγραφο.

Στο τρίτο και τελευταίο βήμα της διαδικασίας τα ηλεκτρόνια που φθάνουν στην επιφάνεια διαθλώνται από το επιφανειακό δυναμικό, έστω με μια γωνία θ ως προς την επιφάνεια. Η διαδικασία αυτή μπορεί να αναπαρασταθεί με καταστάσεις Bloch μέσα στον κρύσταλλο και επίπεδα κύματα στο κενό, ενέργειας $E_{KIN}^{vac} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}_{vac}^2$. Αναλύοντας το κυματόνισμα του ηλεκτρονίου σε μια κάθετη και μια παράλληλη συνιστώσα θα ισχύει για τις δύο συνιστώσες

$$|\mathbf{k}_{//}| = |\mathbf{k}_{//}^{vac}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m \cdot E_{KIN}} \sin \theta \quad (2.6)$$

$$|\mathbf{k}_{\perp}^{vac}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m \cdot E_{KIN}} \cos \theta \quad (2.7)$$

Η συμμετρία της επιφάνειας διατηρεί το παράλληλο κυματόνισμα της ορμής, αυτή είναι η βασική ποσότητα που μετράμε στην μέθοδο ARPES ή ARUPS που θα παρουσιάσουμε στην συνέχεια και είναι η μέθοδος που χρησιμοποιούμε για την μέτρηση των ενεργειακών ζωνών των υλικών. Αντίθετα, η συμμετρία μετατόπισης που σπάει κάθετα

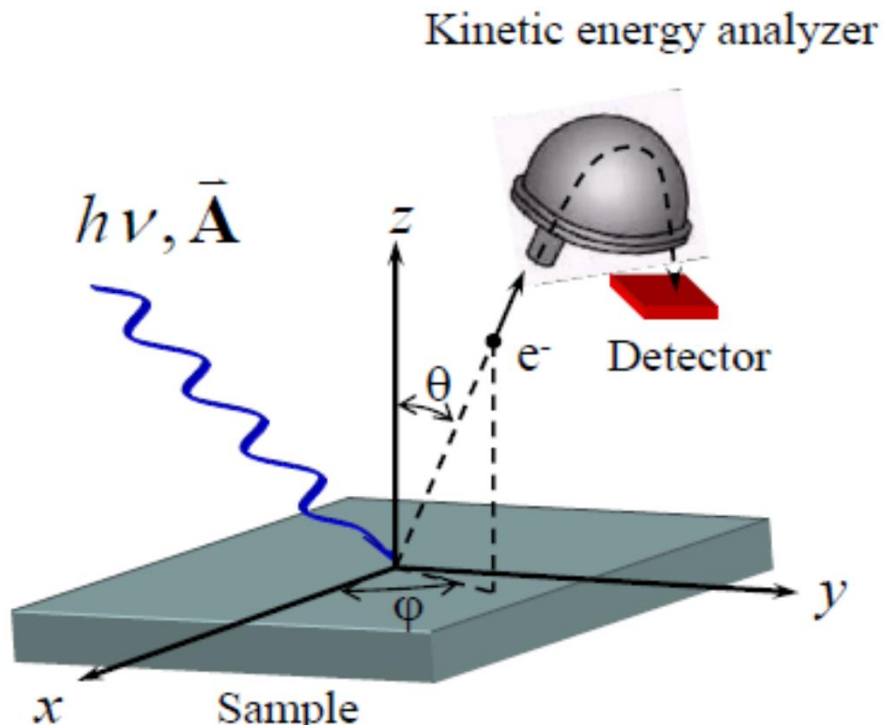
στη επιφάνεια δεν διατηρεί το κάθετο κυματόνισμα. Με την επιβολή της αρχής διατήρησης της ενέργειας βρίσκουμε ότι:

$$|\mathbf{k}_\perp| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m (E_{KIN} \cos^2 \theta + V_0)} \quad (2.8)$$

όπου V_0 ο φραγμός δυναμικού της επιφάνειας⁶.

2.3.3 Angle Resolved Photoemission Spectroscopy - ARPES

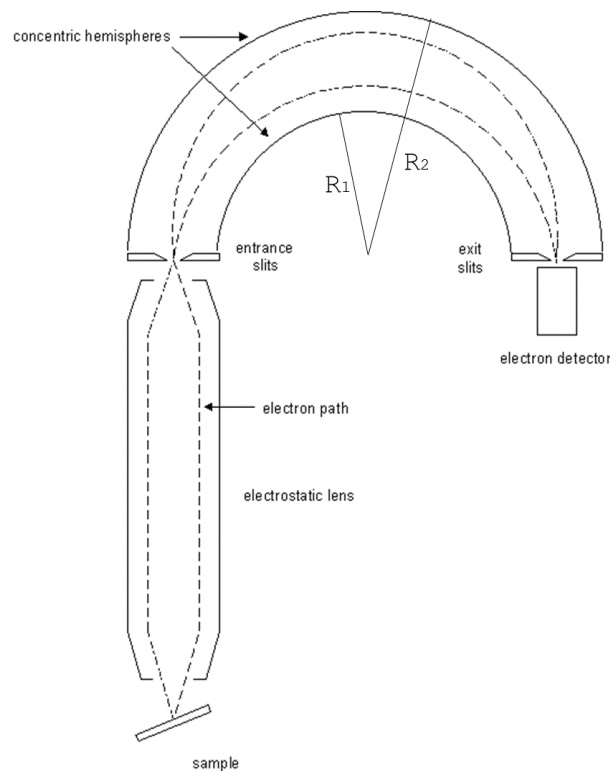
Η τεχνική ARPES ή ARUPS (Angle Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) είναι η βασικότερη τεχνική για την καταγραφή της ενεργειακής σχέσης διασποράς των ηλεκτρονίων σε ένα στερεό. Στην Εικόνα 2.8 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα που αναπαριστά τη μέθοδο που ακολουθούμε για την καταγραφή ενός φάσματος ARPES.



Εικόνα 2.8: Βασική αρχή λειτουργία της μεθόδου ARPES, φωτοηλεκτρόνια που εξέρχονται από το δείγμα υπό συγκεκριμένη γωνία περνούν από τον αναλύτη ηλεκτρονίων και μετρούνται από τον ανιχνευτή.

⁶ Στην εργασία του Damascelli[12] μπορεί να δει κανείς διαφορετικές μεθόδους για τον προσδιορισμό της κάθετης συνιστώσας της ορμής.

Με τον βομβαρδισμό μιας επιφάνειας με φωτόνια⁷ ενέργειας στο εύρος των 20-100 eV⁸ τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από το υλικό μετρούνται και η κινητική τους ενέργεια καθορίζεται σύμφωνα με τη σχέση (2.3). Γνωρίζοντας την γωνία που σχηματίζει το δείγμα με τον αναλύτη μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της σχέσης (2.6) το παράλληλο κυματάνυσμα του φωτοηλεκτρονίου αφού, όπως είπαμε προηγουμένως, είναι μια διατηρήσιμη ποσότητα. Συλλέγοντας μετρήσεις για ένα εύρος γωνιών μπορούμε να καθορίσουμε την σχέση διασποράς των ηλεκτρονίων στο στερεό.



Εικόνα 2.9: Σχηματική απεικόνιση ενός ημισφαιρικού αναλύτη ηλεκτρονίων

Η μέτρηση της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων γίνεται με τη βοήθεια ενός αναλύτη ηλεκτρονίων που είναι και το σημαντικότερο όργανο για τις μετρήσεις φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας. Στην Εικόνα 2.9 βλέπουμε μια σχηματική

⁷ Τα φωτόνια μπορεί να προέρχονται είτε από λαμπτήρες εκκένωσης με τη χρήση αερίων (π.χ. He, Ar, Ne), οπότε έχουμε πρόσβαση σε ενέργειες φωτονίων μέχρι περίπου τα 50 eV, είτε με τη χρήση ακτινοβολίας σύγχροτρον όπου μπορεί κανείς να ρυθμίσει την ενέργεια των φωτονίων κατά το δοκούν.

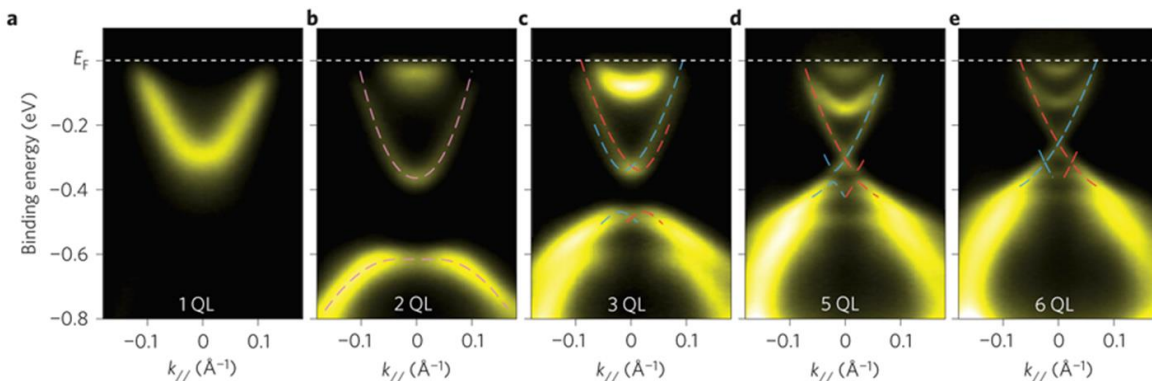
⁸ Το εύρος είναι ενδεικτικό, πρακτικά μπορεί κάποιος να χρησιμοποιήσει λίγο μεγαλύτερες ενέργειες με τη χρήση σύγχροτρον ακτινοβολίας ή ακόμα ενέργειες λίγο πάνω από το έργο εξόδου των υλικών (που κυμαίνεται για τα περισσότερα υλικά μεταξύ 4-5 eV). Οι ενέργειες αυτές χρησιμοποιούν ακτινοβολία Laser, μια τεχνική που δίνει πρόσβαση σε αρκετά μεγαλύτερο βάθος στο υλικό και εμφανίστηκε τα τελευταία χρόνια με το όνομα Laser-ARPES.

απεικόνιση ενός ημισφαιρικού αναλύτη ηλεκτρονίων, του πιο κοινού τύπου αναλύτη που βρίσκουμε σε μια διάταξη PES. Τα ηλεκτρόνια που διαφεύγουν του δείγματος περνούν από μια διάταξη ηλεκτρομαγνητικών φακών και αφού επιβραδυνθούν εστιάζονται στην σχισμή εισόδου. Τα δύο ομόκεντρα ημισφαίρια με ακτίνες R_1 και R_2 βρίσκονται σε σταθερή διαφορά δυναμικού ΔV ούτως ώστε μόνο τα ηλεκτρόνια που περνούν την σχισμή εισόδου με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια θα περάσουν και θα φθάσουν τελικά στην σχισμή εξόδου για να μετρηθούν από τον ανιχνευτή. Η τιμή της ενέργειας καθορίζεται από τη σχέση:

$$E_{pass} = \frac{e \cdot \Delta V}{\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_2}{R_1}} \quad (2.9)$$

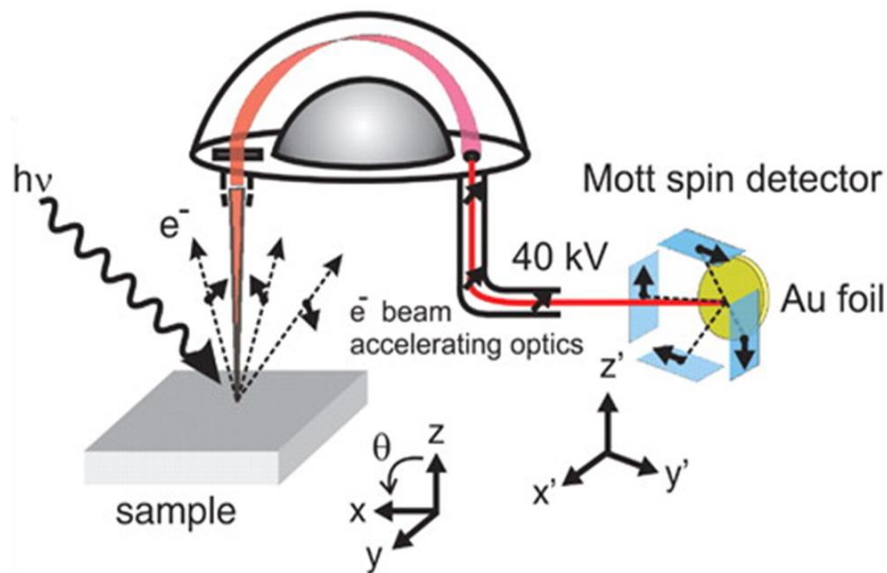
ενώ η ενεργειακή διακριτική ικανότητα που έχουμε είναι ίση με $\Delta E_a = E_{pass} \left(\frac{2 \cdot w}{R_1 + R_2} + \frac{\alpha^2}{2} \right)$, όπου w το πλάτος της σχισμής εισόδου και α η γωνία αποδοχής (acceptance angle) που ρυθμίζεται από τη διάταξη των ηλεκτρομαγνητικών φακών. Μεταβάλλοντας το δυναμικό επιβράδυνσης στο σύστημα των ηλεκτρομαγνητικών φακών αλλάζει η τιμή της ενέργειας E_{pass} και ηλεκτρόνια για διαφορετικές κινητικές ενέργειες μπορούν να καταμετρηθούν.

Στις περισσότερες σύγχρονες διατάξεις ο ανιχνευτής αποτελείται από μια διδιάστατη MPC (Multi-Channel Plate) που λειτουργεί σαν διδιάστατος πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια μετά τον πολλαπλασιασμό τους προσπίπτουν σε μια φωσφορίζουσα οθόνη και το σήμα που εκπέμπεται καταγράφεται από μια κάμερα τύπου CCD (Charged Coupled Device). Οι μετρήσεις με την βοήθεια τέτοιου τύπου ανιχνευτή καταγράφουν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ένα εύρος ενεργειών (η σχισμή εξόδου σε αυτή την περίπτωση δεν χρησιμοποιείται) δίνοντας μια φωτογραφία από ένα κομμάτι του αντιστρόφου χώρου αντί για ένα μοναδικό σημείο k που μετρούν οι συμβατικοί ανιχνευτές. Στην Εικόνα 2.10 βλέπουμε χαρακτηριστικές μετρήσεις ARPES με τη βοήθεια μιας κάμερας CCD.



Εικόνα 2.10: Μετρήσεις ARPES με τη χρήση CCD ανιχνευτή για διαφορετικά πάχη του τοπολογικού μονωτή Bi_2Se_3 [14]

Τέλος υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης του σπιν των ηλεκτρονίων σε πειράματα ARPES. Η μέτρηση του σπιν βασίζεται στην εξάρτηση της κατεύθυνσης σκέδασης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα υλικό με άτομα μεγάλου ατομικού αριθμού Z , ένα φαινόμενο που προτάθηκε από τον Nevil Mott[15,16]. Η σκέδαση των ηλεκτρονίων από το ατομικό πεδίο Coulomb των στοιχείων του στόχου δημιουργεί μια ασυμμετρία στις κατευθύνσεις σκέδασης με εξάρτηση από το σπιν του



Εικόνα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση της μέτρησης της ασυμμετρίας σπιν με τη χρήση ενός πολωσίμετρου Mott

ηλεκτρονίου. Η ασύμμετρη σκέδαση οφείλεται στην αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς του ηλεκτρονίου με το πεδίο Coulomb των ατόμων του στόχου (το οποίο φαίνεται ως μαγνητικό πεδίο στο σύστημα αναφοράς του ηλεκτρονίου). Τα πολωσίμετρα Mott[17] είναι τα όργανα που χρησιμοποιούνται συχνότερα για την μέτρηση σπιν-πόλωσης των ηλεκτρονίων. Στις περισσότερες διατάξεις τα πολωσίμετρα Mott συνδέονται στην έξοδο ενός αναλύτη ηλεκτρονίων (Εικόνα 2.11) και αφού τα ηλεκτρόνια μετά την έξοδο τους από τον αναλύτη επιταχυνθούν σε μεγάλες κινητικές ενέργειες (της τάξης των δεκάδων keV) σκεδάζονται σε ένα στόχο υλικού υψηλού ατομικού αριθμού Z (ο χρυσός είναι η πλέον συνήθης επιλογή). Για την μέτρηση των ηλεκτρονίων χρησιμοποιούνται ανεξάρτητοι ανιχνευτές⁹ (channeltrons) που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, εκατέρωθεν της δέσμης των ηλεκτρονίων (συνήθης ονομασία για δύο κανάλια στο επίπεδο είναι L και R,

⁹ Για αυτά το λόγο μπορεί κανείς να υπολογίσει διαχωρισμένες κατά σπιν ηλεκτρονιακές καταστάσεις με διαχωρισμό αρκετά μικρότερο από τη διακριτική ικανότητα του αναλύτη.

από το left και right αντίστοιχα). Από τις ανεξάρτητες αυτές μετρήσεις μπορούμε να υπολογίσουμε την ασυμμετρία στην σκέδαση ηλεκτρονίων από τον τύπο:

$$A(E, k) = \frac{I_L(E, k) - I_R(E, k)}{I_L(E, k) + I_R(E, k)} \quad (2.10)$$

όπου $I_{L(R)}(E, k)$ η ένταση του σήματος σε κάθε ανιχνευτή. Η πόλωση-σπίν μπορεί να προσδιοριστεί αν διαιρέσουμε την (2.10) με την συνάρτηση Shermann[18] που καθορίζεται από την ασυμμετρία που μετράται σε μια πλήρως πολωμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Στοιχειώδεις αλγεβρικοί υπολογισμοί, μετά τον υπολογισμό της πόλωσης-σπίν, μπορούν να μας δώσουν το σήμα που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια με σπίν πάνω και κάτω στον άξονα κβάντωσης του σπίν που καθορίζει η γεωμετρία της διάταξης.

2.3.4 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Στη φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X γίνεται χρήση μαλακών ακτίνων X (1000-1500 eV) για την διέγερση δέσμιων επιπέδων και την μέτρηση της ενέργειας δέσμευσης των ηλεκτρονίων τους μέσω της σχέσης (2.3). Οι μετρούμενες ενέργειες δέσμευσης είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο και η ένταση του σήματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων στην περιοχή από την οποία προέρχονται τα φωτοηλεκτρόνια. Το XPS είναι μια μέθοδος ιδανική για το καθορισμό της σύστασης μια επιφάνειας και τον προσδιορισμό του χημικού περιβάλλοντος για κάθε τύπο ατόμου του δείγματος. Στην Εικόνα 2.12 βλέπουμε ένα τυπικό φάσμα XPS από την επιφάνεια του Ag(111). Στο φάσμα μπορούμε να δούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές του αργύρου μέσα στο συνεχές υπόβαθρο των δευτερογενών ηλεκτρονίων που διεγέρθηκαν από ανελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια στο υλικό. Οι κορυφές σε ένα φάσμα XPS ανήκουν κυρίως σε δυο κατηγορίες. Πρώτον, οι κορυφές που προέρχονται από δέσμιες ατομικές καταστάσεις και έχουν σταθερή ενέργεια σύνδεσης και δεύτερον οι κορυφές Auger¹⁰ όπου η ενέργεια σύνδεσης τους μεταβάλλεται με την αλλαγή της ενέργειας διέγερσης¹¹.

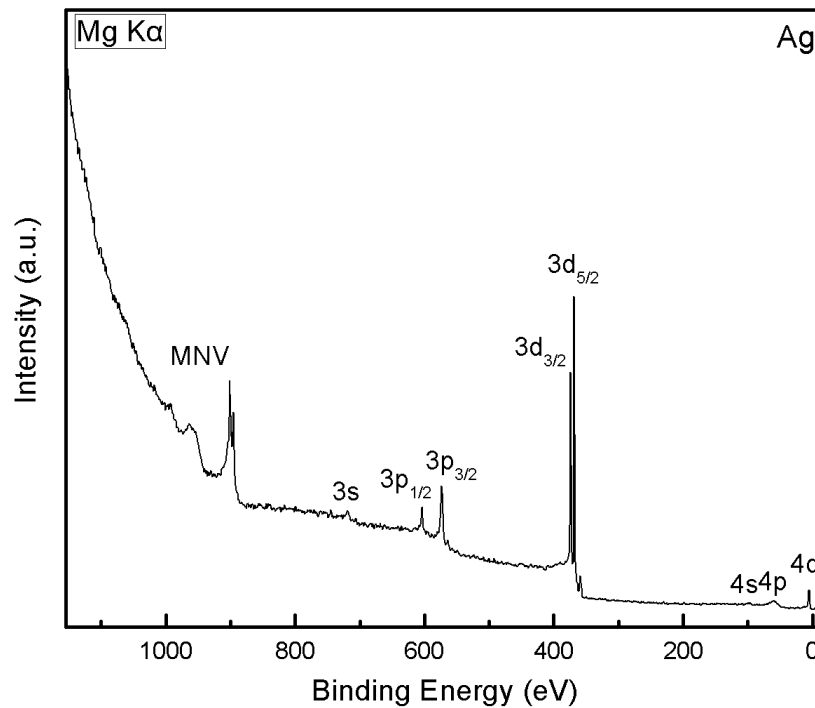
Τέλος, πληροφορίες για τους δεσμούς μεταξύ ατόμων μπορούμε να πάρουμε από τις μετατοπίσεις των χαρακτηριστικών κορυφών ενός υλικού. Η κατάσταση οξειδωσης

¹⁰ Όταν εκπέμπεται ένα φωτοηλεκτρόνιο αφήνει πίσω του μια οπή (hole) στη δέσμη κατάσταση. Κατά τη διαδικασία Auger ένα ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα πληρώνει την οπή εκπέμποντας ενέργεια ίση με την ενεργειακή διαφορά των δυο τροχιακών. Η ενέργεια αυτή μπορεί να απορροφηθεί από ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας οδηγώντας τελικά σε ένα διπλά διεγερμένο άτομο.

¹¹ Τα φωτοηλεκτρόνια Auger έχουν καθορισμένη κινητική ενέργεια. Η αλλαγή της ενέργειας διέγερσης μεταβάλλει την ενέργεια δέσμευσης που εμφανίζεται η κορυφή Auger. Αυτός είναι ένας τρόπος να μελετήσουμε μια κορυφή ενός στοιχείου που μας ενδιαφέρει όταν υπάρχει επικάλυψη με μια κορυφή Auger.

ενός ατόμου επηρεάζει την ενέργεια δέσμευσης των δέσμιων ηλεκτρονίων ενός ατόμου, η ανάλυση και προσαρμογή των κορυφών του φάσματος μας δίνουν πληροφορίες για τους δεσμούς που έχουν δημιουργηθεί σε ένα συγκεκριμένο δείγμα.

2.4 Η διάταξη φασματοσκοπίας στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος



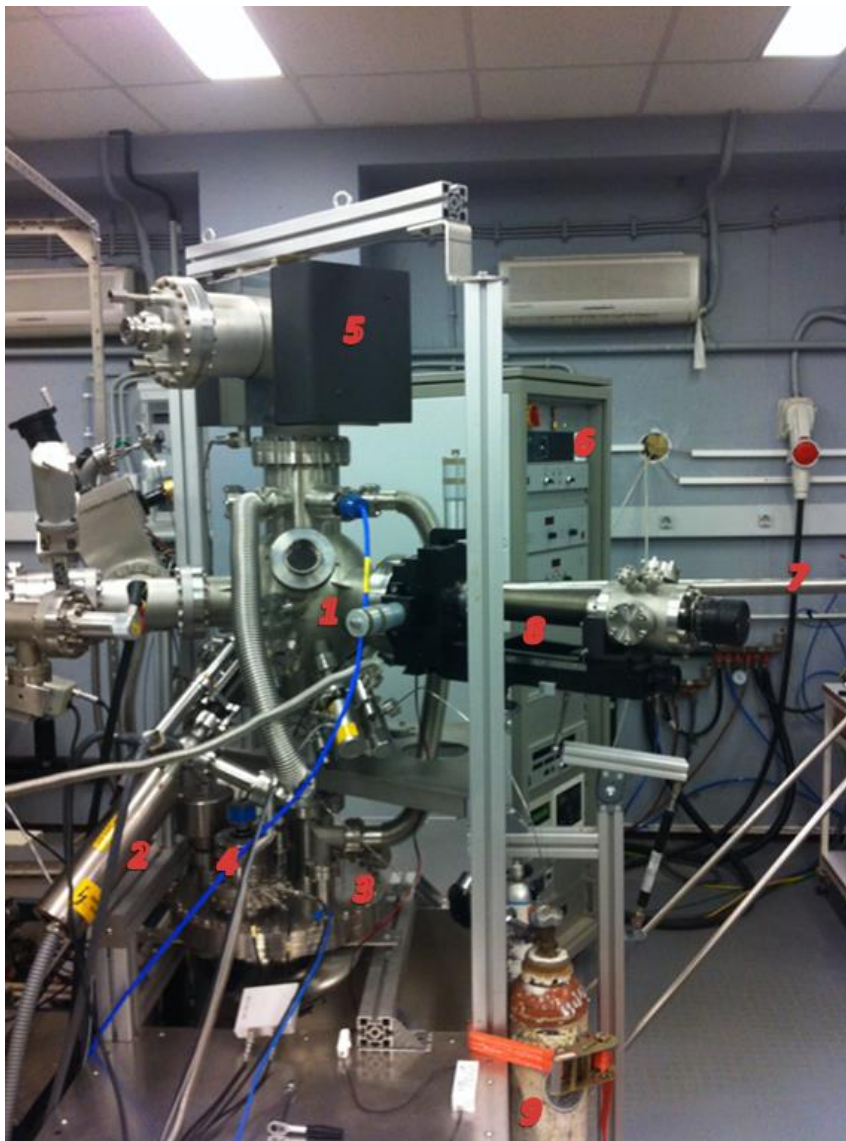
Εικόνα 2.12: Φάσμα (wide scan) της επιφάνειας του Ag(111) χρησιμοποιώντας πηγή ακτίνων X Mg ($h\nu = 1253.6$ eV). Η κορυφή MNV αντιστοιχεί σε κορυφή Auger του Ag(111)

Στην Εικόνα 2.13 βλέπουμε την διάταξη φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» τύπου SPECS LHC-10 UHV. Το σύστημα αποτελείται από:

1. Θάλαμο υπερυψηλού κενού
2. Πηγή ακτίνων-X διπλής ανόδου Mg/Al [MgK α (1253.6eV) και AlK α (1486.3eV)]
3. Ημισφαιρικός αναλύτης τύπου PHOIBOS 100
4. Ανιχνευτής τύπου CCD
5. Ιοντική Αντλία (Ion Pump)

6. Κεντρική μονάδα ελέγχου
7. Μαγνητικός δειγματοφορέας
8. Χειριστήριο δειγμάτων με δυνατότητα μεταβολής της πολικής γωνίας και της απόστασης του δείγματος από τον αναλύτη.
9. Μπουκάλα εισαγωγής αερίου (He, Ar ή Ne) για τη λειτουργία της λάμπας ηλεκτρικής εκκένωσης

Πλέον των παραπάνω το σύστημα διαθέτει ένα κανόνι ηλεκτρονίων (flood gun) τύπου SPECS EQ 22/35, σύστημα για την εκτέλεση μετρήσεων με την τεχνική LEISS (Low Energy Ion Surface Scattering) και σύστημα για ιοντοβόληση με παροχή αερίου Ar.



Εικόνα 2.13: Το σύστημα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»

2.5 Θεωρητικές μέθοδοι

2.5.1 Εισαγωγή

Η επίλυση του προβλήματος των πολλών σωμάτων είναι ένα από τα σημαντικότερα θεωρητικά ζητήματα στη φυσική συμπυκνωμένης ύλης για τον καθορισμό της ηλεκτρονιακής δομής των υλικών. Στόχος είναι η επίλυση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrodinger για ένα σύστημα πολλών σωμάτων

$$\hat{H} \cdot \Psi(\{\vec{R}_I, \vec{r}_i\}) = E \cdot \Psi(\{\vec{R}_I, \vec{r}_i\}) \quad (2.11)$$

όπου I, i θέσεις πυρήνων και ηλεκτρονίων στο σύστημα με χαμιλτονιανή¹²

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_I \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I \cdot Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.12)$$

οι πρώτοι δύο όροι αναπαριστούν την κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων και πυρήνων, οι τρεις επόμενοι όροι περιγράφουν την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ πυρήνων-ηλεκτρονίων, πυρήνων-πυρήνων και ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων αντίστοιχα.

Σε μια πρώτη προσέγγιση η εξίσωση (2.12) μπορεί να απλοποιηθεί αν λάβει υπόψιν του κανείς την τεράστια διαφορά μάζας μεταξύ πυρήνων και ηλεκτρονίων. Στην προσέγγιση Born-Oppenheimer[19] οι πυρήνες θεωρούνται ακίνητοι επομένως ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (2.12) μπορεί να αγνοηθεί. Επιπλέον ο τέταρτος όρος της εξίσωσης (2.12) είναι ουσιαστικά μια σταθερά και ο αντίστοιχος όρος στη χαμιλτονιανή μπορεί να παραλειφθεί, οδηγώντας στην ηλεκτρονιακή χαμιλτονιανή:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (2.13)$$

Ακόμα και με αυτές τις προσεγγίσεις η εξίσωση αυτή δεν είναι επιλύσιμη λόγω του μεγάλου αριθμού των μεταβλητών (3N μεταβλητές περιγράφουν την κυματοσυνάρτηση Ψ για N ηλεκτρόνια) και του γεγονότος ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων κάνει την εξίσωση (2.13) μη διαχωρίσιμη.

Η πρώτη προσπάθεια προσέγγισης του προβλήματος επιχειρήθηκε από τον Hartree το 1927 με την κυματοσυνάρτηση του συστήματος να εκφράζεται ως γινόμενο μονοσωματιδιακών καταστάσεων¹³ που καθεμιά ικανοποιεί την εξίσωση Schrodinger στο μέσο πεδίο που δημιουργείται από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Το 1930 οι Fock και Slater προσέγγισαν την κυματοσυνάρτηση του συστήματος σαν μια ορίζουσα Slater για να ληφθεί υπόψιν η φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων με την αντισυμμετρική

¹² Όλη η ανάλυση χρησιμοποιεί ατομικές μονάδες

¹³ Τροχιακά είναι ένας ισοδύναμος όρος.

συμπεριφορά της κυματοσυνάρτησης τους οδηγώντας σε μια βελτίωση της μεθόδου Hartree, την προσέγγιση Hartree-Fock[20,21].

Παράλληλα μια τελείως διαφορετική προσέγγιση υιοθετήθηκε το 1927 από τον Thomas[22] με την ανάπτυξη του μοντέλου Thomas-Fermi[23]. Βασιζόμενοι σε υπολογισμούς για ένα ομοιόμορφο αέριο ηλεκτρονίων εξέφρασαν την ενέργεια ενός συστήματος ηλεκτρονίων ως συναρτησιακό της πυκνότητας του. Αυτή ήταν η πρώτη θεώρηση όπου η κεντρική ποσότητα στους υπολογισμούς δεν ήταν πλέον οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων, αλλά η πυκνότητά τους. Περισσότερες λεπτομέρειες για τα παραπάνω μοντέλα μπορεί να βρει κανείς στις βιβλιογραφικές αναφορές [24,25,26]. Στην επόμενη παράγραφο θα παρουσιάσουμε συνοπτικά την θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory), την πιο διαδεδομένη μέθοδο για υπολογισμούς της ηλεκτρονιακής δομής στη φυσική στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά στους θεωρητικούς υπολογισμούς στην παρούσα εργασία.

2.5.2 Θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (Density Functional Theory – DFT)

Σε μια δημοσίευση των Hohenberg και Kohn (H-K) το 1964 [27] τέθηκαν τα θεμέλια της θεωρίας συναρτησοειδούς πυκνότητας (DFT). Η κεντρική ποσότητα πλέον δεν είναι οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων που απαιτούν $3N$ μεταβλητές αλλά η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, μειώνοντας δραστικά τον αριθμό των μεταβλητών για την περιγραφή του συστήματος σε τρεις. Το πρώτο θεώρημα H-K αναφέρει ότι ένα εξωτερικό δυναμικό $V_{ext}(\vec{r})$ είναι μονοσήμαντο συναρτησοειδές της πυκνότητας $n(\vec{r})$. Από τη στιγμή λοιπόν που το εξωτερικό δυναμικό καθορίζει την χαμιλτονιανή του συστήματος έπεται ότι και η ενέργεια του θα είναι ένα μονοσήμαντο ορισμένο συναρτησιακό της $n(\vec{r})$. Με τη βοήθεια της σχέσης (2.13) μπορούμε να γράψουμε λοιπόν για την ενέργεια του συστήματος:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) \cdot V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.14)$$

όπου $F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})]$ ¹⁴.

Το δεύτερο θεώρημα H-K αναφέρει ότι η ενέργεια του συστήματος στη βασική του κατάσταση (ground state) δίνεται από την σχέση (2.14) αν και μόνο αν η πυκνότητα αντιστοιχεί στην πραγματική πυκνότητα της βασικής κατάστασης. Επομένως αν κάποιος αντικαταστήσει μια τυχαία πυκνότητα, υπό την προϋπόθεση να ικανοποιεί τη σχέση

¹⁴ Το συναρτησοειδές αυτό είναι καθολικό (universal), ανεξάρτητο του συστήματος.

$\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$, θα βρει ένα πάνω φράγμα της πραγματικής ενέργειας στη βασική κατάσταση. Έτσι η ενέργεια βασικής κατάστασης καθορίζεται από τα σχέση:

$$E_o = \min \left\{ F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) \cdot V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \right\} \quad (2.15)$$

Ένα χρόνο αργότερα οι Kohn και Sham (KS)[28] δημοσίευσαν μια μέθοδο για τον προσδιορισμό της ενέργειας βασικής κατάστασης μέσω της (2.15). Η κεντρική ιδέα της μεθόδου είναι η αντικατάσταση του συστήματος αλληλεπιδρώντων σωμάτων πυκνότητας $n(\vec{r})$ σε δυναμικό $V_{ext}(\vec{r})$ με ένα σύστημα μη-αλληλεπιδρώντων σωμάτων της ίδιας πυκνότητας και δυναμικού $V_{eff}(\vec{r})$ όπως θα δούμε παρακάτω.

Το καθολικό συναρτησοειδές εκφράστηκε στη μορφή:

$$F[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int \frac{n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.16)$$

όπου ο πρώτος όρος αναπαριστά την κινητική ενέργεια ενός συστήματος μη αλληλεπιδρώντων¹⁵ ηλεκτρονίων και μπορεί να εκφραστεί ως

$$T_s[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.17)$$

με ψ_i τα τροχιακά του μη-αλληλοεπιδρώντος συστήματος ώστε $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$.

Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (2.16) είναι η αλληλεπίδραση Coulomb (ή όρος Hartree) και ο τρίτος περιέχει διορθώσεις λόγω αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής και συσχέτισης¹⁶ ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(\vec{r})$. Έτσι λοιπόν το συναρτησοειδές της ενέργειας θα έχει την μορφή:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int \frac{n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr + E_{xc}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.18)$$

Η ενέργεια της βασικής κατάστασης προκύπτει από την παρακάτω εξίσωση Euler-Lagrange με την εισαγωγή της μεταβλητής μ ώστε να ικανοποιείται ο περιορισμός

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 :$$

¹⁵ Δεν είναι ίσος με την κινητική ενέργεια του συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων

¹⁶ Αν παρατηρήσει κανείς τις δυο εκφράσεις που έχουμε γράψει για το $F[n(\vec{r})]$ θα δει ότι ουσιαστικά θα

έχουμε $E_{xc}[n(\vec{r})] \equiv T[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})] - \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \int \frac{n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$

$$\frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \mu \quad (2.19)$$

Αν λοιπόν θεωρήσουμε ως ενεργό δυναμικό:

$$V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.20)$$

τότε το σύστημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων που κινείται στο ενεργό δυναμικό $V_{eff}(\vec{r})$ θα ικανοποιεί την μονοσωματιδιακή εξίσωση Schrodinger:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Η ενέργεια, η πυκνότητα και άλλες ιδιότητες της βασικής κατάστασης του παραπάνω συστήματος μπορούν να προσδιοριστούν από την αυτοσυνεπή¹⁷ επίλυση των εξισώσεων (2.21) με την συνθήκη $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$.

Το σύστημα των εξισώσεων Kohn-Sham δίνει μια *ακριβή* περιγραφή της βασικής κατάστασης του συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων υπό την προϋπόθεση ότι γνωρίζουμε επακριβώς το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$. Δυστυχώς μέχρι σήμερα μια τέτοια σχέση δεν έχει βρεθεί, άρα η προσέγγιση της πραγματικότητας μέσω της DFT εξαρτάται ουσιαστικά από το πόσο καλά προσεγγίζουμε το δυναμικό V_{xc} .

Η πιο απλή προσέγγιση του $E_{xc}[n(\vec{r})]$ είναι η μέθοδος LDA (Local Density Approximation) όπου η τιμή του $E_{xc}[n(\vec{r})]$ προσεγγίζεται από την σχέση:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.22)$$

όπου $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά ηλεκτρόνιο ενός ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων¹⁸ με πυκνότητα $n(\vec{r})$. Μια βελτίωση της προσέγγισης LDA αποτελεί η προσέγγιση GGA (Generalized Gradient Approximation) όπου η $E_{xc}[n(\vec{r})]$ προσεγγίζεται ως συναρτησοειδές της πυκνότητας και της κλίσης της¹⁹:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} + \int F_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (2.23)$$

¹⁷ Η αυτοσυνεπεία είναι αποτέλεσμα της εξάρτησης του ενεργού δυναμικού από την πυκνότητα

¹⁸ Τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα για αυτή την προσέγγιση προέρχονται συνήθως από υπολογισμούς με τη μέθοδο Quantum Monte Carlo.

¹⁹ Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της προσέγγισης αυτής ανάλογα με την επιλογή του συναρτησοειδούς F_{xc}

2.5.3 Λογισμικό και υπολογιστικές υποδομές

Για τους υπολογισμούς στα πλαίσια της DFT χρησιμοποιήθηκε το πακέτο λογισμικού Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Η υλοποίηση του κώδικα VASP χρησιμοποιεί ως βάση για την ανάπτυξη των βασικών ποσοτήτων (τροχιακά, πυκνότητα φορτίου και άλλες φυσικές ποσότητες) επίπεδα κύματα και ψευδοδυναμικά (ultrasoft pseudopotentials) ή δυναμικά τύπου PAW (Projector Augmented Waves) για τις αλληλεπιδράσεις ιόντων και ηλεκτρονίων σθένους. Μια αναλυτική παρουσίαση της μεθοδολογίας και των υπολογιστικών τεχνικών που υλοποιούνται στο συγκεκριμένο πακέτο λογισμικού μπορεί να βρει στην ανασκόπηση του προγράμματος από τον Hafner[29].

Τέλος για την εκτέλεση των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκαν υπολογιστικοί πόροι από την υποδομή HellasGrid[30]. Η υποδομή HellasGrid αποτελεί μια διασυνδεδεμένη ομάδα υπολογιστικών συστημάτων για την εκτέλεση μεταξύ άλλων παράλληλων υπολογισμών μεγάλης κλίμακας όπως αυτές που εκτελέστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

Βιβλιογραφία

- [1] Robin F. C. Farrow “*Molecular beam epitaxy: applications to key materials*”, Moyes publications, New Jersey, 1995.
- [2] Hans Luth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer, 4th edition (2001)
- [3] Πολυχρόνης Τσίπας, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2009
- [4] Wolfgang Braun, *Applied RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth (Springer Tracts in Modern Physics)*, Springer (1999)
- [5] Aschroft and Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning Inc. (1976)
- [6] H. Hertz, *Ann. Phys.*, **17**, 983 (1887)
- [7] C. Nordling, E. Sokobowski and K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **105**, 1976 (1957)
- [8] D.W Turner and M.I Al Jorouby, *J. Chem. Phys.* **37**, 3007 (1962)
- [9] F. Reinert and S. Hufner, *New J. Phys.* **7**, 97 (2005)
- [10] M.P. Seah and W.A Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979)
- [11] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1030 (1964)
- [12] Andrea Damascelli, *Phys. Scr.* **61**, 2004 (2004)
- [13] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003)
- [14] Y. Zhang, K. He, C.Z. Chang, C.L. Song, L.L. Wang, X. Chen, J.F. Jia, Z. Fang, X. Dai, *Nature Physics* **6** (8), 584-588
- [15] N. F. Mott, *Proc. R. Soc. A* **124** 425 (1929).
- [15] N. F. Mott, *Proc. R. Soc. A* **135** 429 (1932)
- [17] G. Ghiringhelli, K. Larsson, and N. B. Brookes, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4225 (1999)
- [18] G. Burnett, T. J. Monroe, and F. B. Dunning, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 1893 (1994)
- [19] M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, **389**, 457 (1927).
- [20] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1928)
- [21] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930)
- [22] L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23**, 542 (1927).

- [23] N. H. March, *Advan. Phys.* **6**, 1 (1957)
- [24] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press (2003)
- [25] R. M. Martin, *Electronic Structure-Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press (2004)
- [26] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*, Cambridge University Press (2006)
- [27] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)
- [29] J. Hafner, *J. Comput. Chem.* **13**, 2044 (2008)
- [30] www.hellasgrid.gr

Κεφάλαιο 3

Μελέτη διηλεκτρικών πύλης στο Γερμάνιο

3.1 Εισαγωγή

Η συνεχής συρρίκνωση των ηλεκτρονικών διατάξεων, έχοντας πλέον φθάσει σε οριακό σημείο, απαιτεί την εισαγωγή νέων υλικών για τα μελλοντικά ολοκληρωμένα κυκλώματα. Το σύστημα Si/SiO₂ που ήταν η κινητήριος δύναμη της ηλεκτρονικής βιομηχανίας για δεκαετίες, δεν μπορεί πλέον να εξυπηρετήσει τις ανάγκες της σύγχρονης μικροηλεκτρονικής. Οι διαστάσεις που απαιτείται να έχει ένα διηλεκτρικό στα σύγχρονα MOSFETs έχει ήδη αγγίξει το όριο που τα ρεύματα διαρροής επιτρέπουν (~ 2nm) λόγω του φαινομένου σήραγγας. Η απάντηση σε αυτό το πρόβλημα δόθηκε με την εισαγωγή στις διατάξεις MOSFET υλικών με υψηλή διηλεκτρική σταθερά¹. Η εγκατάλειψη του πρότυπου συστήματος Si/SiO₂ και η εισαγωγή υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς ανοίγει πλέον το δρόμο και για την εισαγωγή νέων υλικών και στο κανάλι των μελλοντικών ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Η αλλαγή αυτή κρίνεται σημαντική για να μπορέσουμε να έχουμε ηλεκτρονικές διατάξεις μεγαλύτερης απόδοσης αφού λόγω της συνεχούς συρρίκνωσης των διαστάσεων των MOSFETs υλικά με μεγαλύτερη ευκινησία φορέων είναι αναγκαία για να αντισταθμιστεί η μείωση που επιφέρει η συνεχής συρρίκνωση του μήκους του καναλιού στην σε αυτήν.

Το γερμάνιο, με το οποίο κατασκευάστηκε το πρώτο τρανζίστορ, είναι ένα από τα υλικά που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το πυρίτιο στα ολοκληρωμένα κυκλώματα της επόμενης γενιάς. Εκτός από τη χημική συγγένεια και τη συμβατότητα με τις μεθόδους παρασκευής ηλεκτρονικών διατάξεων πυριτίου[1], οι φυσικές ιδιότητες του γερμανίου όπως η μεγαλύτερη κινητικότητα φορέων και το μικρότερο ενεργειακό χάσμα² κάνουν το γερμάνιο έναν ιδανικό υποψήφιο για ηλεκτρονικές διατάξεις με μεγαλύτερη ταχύτητα και μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση.

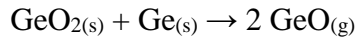
Για να μπορέσει όμως το γερμάνιο να αντικαταστήσει το πυρίτιο στο κανάλι των ηλεκτρονικών διατάξεων θα πρέπει να αναζητηθεί ένα κατάλληλο οξείδιο που θα λειτουργήσει ως στρώμα αδρανοποίησης οδηγώντας σε χαμηλή πυκνότητα διεπιφανειακών καταστάσεων (D_{it}) αντίστοιχη με αυτή του συστήματος Si/SiO₂. Επιπλέον, θα πρέπει αυτό το στρώμα να έχει μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, ειδάλλως θα πρέπει να συνδυαστεί με κατάλληλο διηλεκτρικό ώστε συνολικά η διάταξη να έχει ισοδύναμο πάχος οξειδίου μικρότερο του 1 nm[2].

Όπως και στην περίπτωση του πυριτίου, η φυσικότερη επιλογή διηλεκτρικού για το στρώμα αδρανοποίησης είναι το οξείδιο του γερμανίου. Σε αντίθεση όμως με το SiO₂,

¹ Το 2007 η Intel εισήγαγε το HfO₂ στην πύλη των τρανζίστορ στην εμπορική σειρά των επεξεργαστών της.

² Si : $\mu_n = 1350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p = 480 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $E_g = 1.12 \text{ eV}$
Ge: $\mu_n = 3900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p = 1900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $E_g = 0.66 \text{ eV}$

το οξειδίο του γερμανίου (GeO_2 ή το υποστοιχειομετρικό GeO_x) είναι υγροσκοπικό και θερμοδυναμικά ασταθές. Στη διεπιφάνεια Ge/GeO_x , είτε κατά την διαδικασία ανάπτυξης είτε σε θερμοκρασίες ανόπτησης μεγαλύτερες των $430\text{ }^\circ\text{C}$ [3] που είναι συνήθεις θερμοκρασίες επεξεργασίας για την υλοποίηση διατάξεων MOSFET, δημιουργείται το πτητικό μονοξειδίο του γερμανίου (GeO) σύμφωνα με την αντίδραση

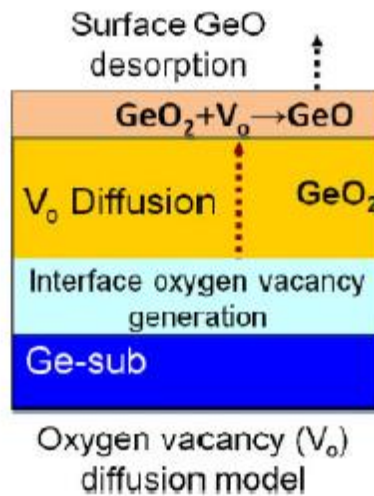


Η δημιουργία των προϊόντων αυτής της αντίδρασης υποβαθμίζουν τόσο την διεπιφάνεια με την αύξηση της πυκνότητας διεπιφανειακών καταστάσεων, όσο και την ποιότητα των διηλεκτρικών που βρίσκονται σε επαφή με το GeO_2 ή GeO_x με την εισαγωγή ανεπιθύμητων ατελειών στα διηλεκτρικά.

Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετηθεί θεωρητικά στα πλαίσια της DFT η επίδραση που έχουν τα πτητικά προϊόντα του γερμανίου σε μια σειρά υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς που έχουν προταθεί για την εισαγωγή τους στις μελλοντικές ηλεκτρονικές εφαρμογές του γερμανίου. Επιπλέον μελετάται η επίδραση της έκχυσης ατόμων μετάλλου στο φυσικό οξειδίο του γερμανίου και προτείνεται η επιλογή διηλεκτρικών βάσει του σθένους των μετάλλων. Στη συνέχεια θα αξιολογηθούν διατάξεις που δημιουργήθηκαν στο εργαστήριο με τον θεωρητικά βέλτιστο συνδυασμό μονωτικού υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς και GeO_2/Ge . Η αξιολόγηση πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων θα μας οδηγήσει στην βαθύτερη μελέτη της χημείας ενός εναλλακτικού δρόμου που έχει ήδη προταθεί από την ομάδα του εργαστηρίου μοριακής επιταξίας του Δημοκρίτου από το 2008, την εισαγωγή στρώματος αδρανοποίησης με τη χρήση του γερμανιδίου του λανθανίου (LaGeO_x)[4].

3.2 Μελέτη της επίδρασης ατελειών Ge σε υλικά υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς.

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, η αλληλεπίδραση του υποστρώματος Ge με το GeO_2 δημιουργεί πτητικά προϊόντα Ge. Ακόμα και αν κάποιος αποφασίσει να αναπτύξει απευθείας ένα άλλο διηλεκτρικό στο γερμάνιο, τις περισσότερες φορές το υπόστρωμα οξειδώνεται με αποτέλεσμα την δημιουργία ανάμεσα στο υπό ανάπτυξη διηλεκτρικό και το υπόστρωμα ενός στρώματος υποξειδίου του γερμανίου. Πειραματικές μελέτες προτείνουν[5,6] ως γενεσιουργό μηχανισμό αυτών των προϊόντων τα πλεγματικά κενά οξυγόνου που δημιουργούνται στη διεπιφάνεια Ge/GeO_x κατά την οξείδωση του υποστρώματος. Τα πλεγματικά κενά οξυγόνου διαχέονται προς την επιφάνεια του οξειδίου και δημιουργούν μια περιοχή με περίσσεια Ge όπως φαίνονται στο σχήμα 3.1 από την οποία εκροφούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας τα πτητικά μόρια GeO .



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού που προτάθηκε από τον Wang και τους συνεργάτες του για την εκρόφηση μοριακού GeO[6]

Πειράματα έχουν δείξει ότι τα πτητικά προϊόντα που δημιουργούνται μπορούν να διαχυθούν και πιθανώς να παγιδευτούν στα διηλεκτρικά είτε ως μοριακό GeO [7,8] είτε ως ατομικό Ge[9,10,11].

Με τη χρήση υπολογισμών από πρώτες αρχές στα πλαίσια της DFT υπολογίσαμε την δυναμική και την επίδραση στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μορίων GeO ή/και των ατόμων Ge σε τέσσερα διηλεκτρικά (La₂O₃, Hf₂O, Al₂O₃ και Y₂O₃)[12,13,14] που τα τελευταία χρόνια έχουν μελετηθεί εκτενώς για την εισαγωγή τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις βασισμένες στο γερμάνιο. Σε όλους τους υπολογισμούς που θα παρουσιάσουμε έγινε χρήση του πακέτου λογισμικού για τον υπολογισμό ηλεκτρονιακών δομών από πρώτες αρχές VASP (Vienna ab-initio simulation package)[15].

3.2.1 Επίδραση μοριακών ατελειών GeO στο La₂O₃ και HfO₂

Για την προσομοίωση πτητικών μορίων GeO στο διοξειδίου του λανθανίου (La₂O₃) δημιουργήσαμε ένα κρυσταλλικό πλέγμα βασιζόμενοι στη εξαγωνική δομή του La₂O₃³. Η εξαγωνική δομή του La₂O₃ ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου $P\bar{3}m1$ με πλεγματικές σταθερές $a=3.93 \text{ \AA}$ και $c=6.13 \text{ \AA}$. Το κρυσταλλικό πλέγμα που δημιουργήθηκε αντιστοιχεί σε ένα ορθορομβικό κουτί⁴ με διαστάσεις στις τρεις καρτεσιανές κατευθύνσεις 13.65, 11.82 και 12.26 \AA αντίστοιχα ούτως ώστε να μην υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ατελειών λόγω των περιοδικών συνοριακών

³ Η εξαγωνική δομή είναι η πλέον σταθερή στο κρυσταλλικό οξείδιο του λανθανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες.

⁴ Το πλέγμα αποτελείται από 48 άτομα λανθανίου και 72 άτομα οξυγόνου.

συνθηκών που χρησιμοποιούμε στον υπολογισμό μας. Το κρυσταλλικό πλέγμα που δημιουργήσαμε για το HfO₂ βασίστηκε στην μονοκλινική φάση (m-HfO₂) του διοξειδίου του Hf. Το m-HfO₂ ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου P2₁/C με πλεγματικές σταθερές a=5.12 Å, b=5.17 Å, c=5.29 Å και γωνία β=99.2°. Για να απομονώσουμε τις ατέλειες διπλασιάσαμε σε κάθε κατεύθυνση τις πλεγματικές σταθερές δημιουργώντας ένα μονοκλινικό πλέγμα με 32 άτομα Hf και 64 άτομα οξυγόνου.

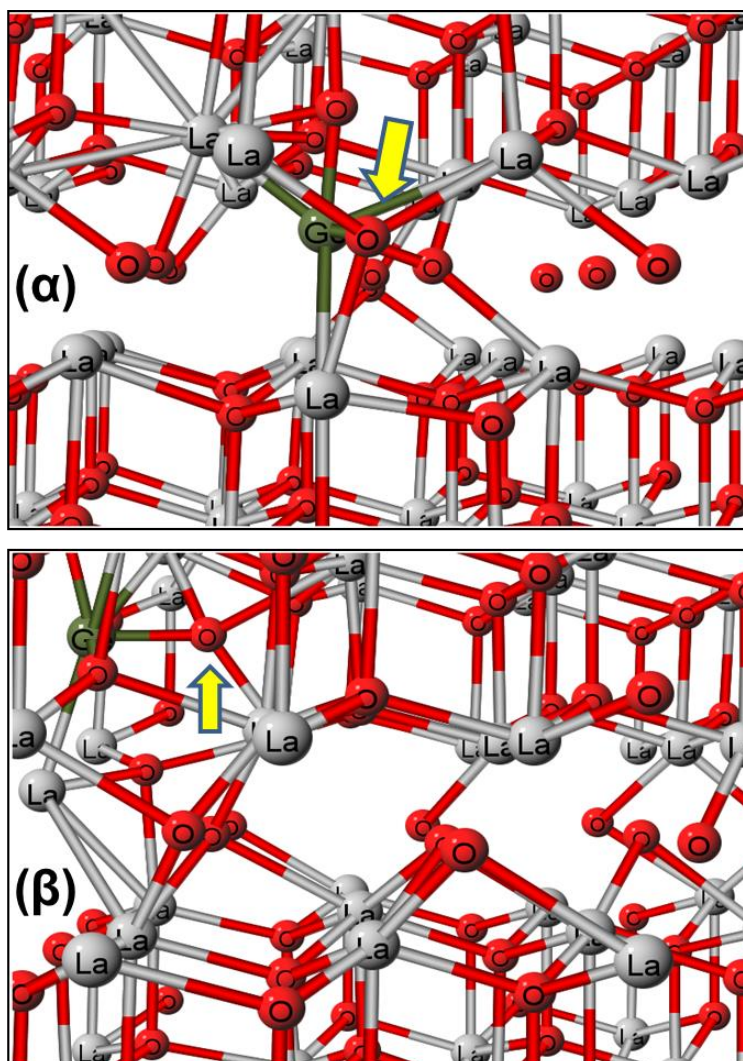
Για την αλληλεπίδραση ιόντων και ηλεκτρονίων σθένους χρησιμοποιήθηκαν δυναμικά τύπου PAW (projector-augmented waves) [16] και για τις επιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονίων συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης GGA (Generalized Gradient Approximation)[17]. Η ενέργεια αποκοπής για τη βάση των επίπεδων κυμάτων ορίστηκε στα 300 eV και το σημείο Γ χρησιμοποιήθηκε για την δειγματοληψία του αντιστρόφου χώρου. Δοκιμάστηκαν διαφορετικές θέσεις και προσανατολισμοί του μορίου GeO στο πλέγμα των La₂O₃ και HfO₂ ώστε να βρούμε τις δομές που αντιστοιχούν στην ελάχιστη ενέργεια του συστήματος.

Στην Εικόνα 3.2 βλέπουμε τις ενεργειακά σταθερότερες πλεγματικές θέσεις ενός μορίου GeO στο La₂O₃. Στη δομή (α) της Εικόνας 3.2 βλέπουμε την ενεργειακά σταθερότερη δομή μιας μοριακής ατέλειας GeO στο πλέγμα του La₂O₃. Το άτομο Ge του GeO έχει δημιουργήσει δύο επιπλέον δεσμούς με άτομα οξυγόνου του πλέγματος του La₂O₃ με μήκη δεσμών 1.86 Å και 1.89 Å, ενώ ο δεσμός του μορίου GeO έχει επιμηκυνθεί σε 1.89 Å από 1.66 Å που είναι για GeO στο κενό. Τρία άτομα La βρίσκονται σε σχετικά κοντινές αποστάσεις από το Ge (2.69, 2.88 και 3.02 Å) και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση βοηθά στη σταθεροποίηση του μορίου GeO στο La₂O₃. Η δεύτερη σταθερότερη δομή παρουσιάζεται στη Εικόνα 3.2 (β) με ενέργεια μεγαλύτερη της δομής (α) κατά 0.25 eV και παρόμοια δεσμική γεωμετρία. Τα άτομο Ge συνδέεται χημικά με τρία άτομα οξυγόνου, δύο άτομα οξυγόνου του πλέγματος (μήκη δεσμών 1.9 και 1.94 Å) και με το δεσμό του μορίου GeO με μήκος 1.8 Å, ενώ τα τρία κοντινότερα άτομα La του πλέγματος βρίσκονται σε αποστάσεις 2.7, 2.94 και 3.03 Å.

Για τον έλεγχο της σταθερότητας των μορίων GeO στο La₂O₃ υπολογίσαμε την ενέργεια που εκλύεται (ή απορροφάται) όταν ο δεσμός του GeO σπάσει, σύμφωνα με την σχέση:

$$\Delta E = (E_{La_2O_3} + E_{GeO/La_2O_3}) - (E_{Ge/La_2O_3} + E_{O/La_2O_3}) \quad (3.1)$$

όπου $E_{La_2O_3}$, E_{GeO/La_2O_3} , E_{Ge/La_2O_3} και E_{O/La_2O_3} αντίστοιχα η ενέργεια ενός πλέγματος La₂O₃ δίχως ατέλειες, η ενέργεια ενός πλέγματος La₂O₃ με μια ατέλεια GeO, η ενέργεια



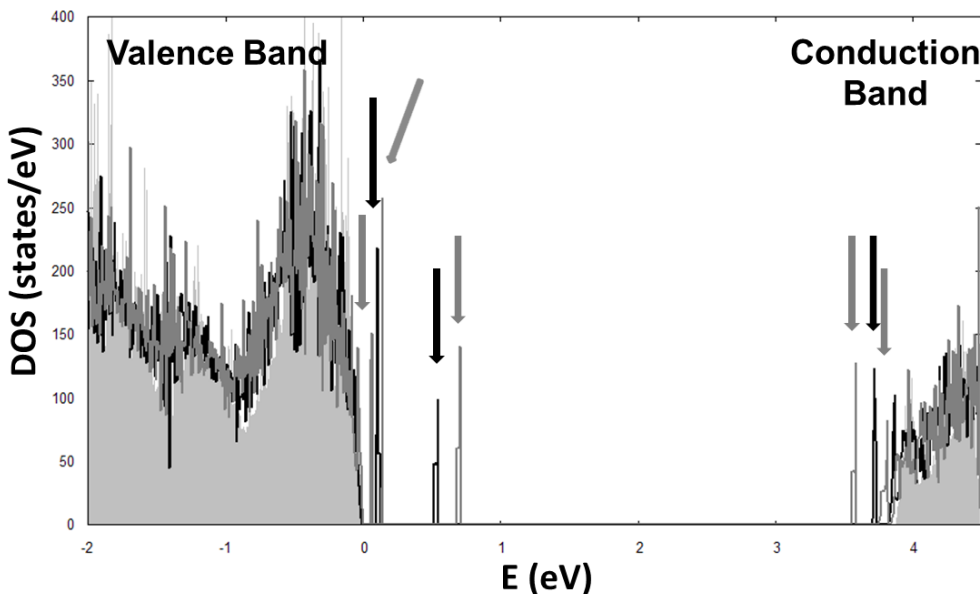
Εικόνα 3.2: Ενεργειακά σταθερότερες δομές μια ατέλειας GeO σε La_2O_3 . Γκρί, κόκκινες και πράσινες σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα La, O, Ge. Το κίτρινο βέλος δείχνει το άτομο οξυγόνου του μορίου GeO.

ενός πλέγματος La_2O_3 με μια ατέλεια Ge και η ενέργεια ενός πλέγματος La_2O_3 με ένα επιπλέον άτομο O. Η μοριακή ατέλεια είναι σταθερή στο πλέγμα του La_2O_3 αφού για το σπάσιμο του δεσμού του GeO της σταθερότερης δομής της Εικόνας 3.2 χρειάζεται να απορροφηθεί ενέργεια ίση με 3.1 eV. Επιπροσθέτως, από θερμοδυναμική σκοπιά, η εκρόφιση των μορίων GeO από το οξείδιο χαμηλώνουν την ενέργεια του συστήματος κατά 2.7 eV⁵. Το ενεργειακό κέρδος από την εκρόφιση των μορίων του GeO δείχνει ότι κατά την ανόπτηση του διηλεκτρικού οι περισσότερες ατέλειες θα εγκαταλείψουν το διοξείδιο. Αν όμως η θερμοκρασία ανόπτησης δεν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να

⁵ Η ενέργεια αυτή προκύπτει αν κανείς συγκρίνει τα άθροισμα των ενεργειών του καθαρού La_2O_3 και ενός μορίου GeO στο κενό με την ενέργεια του συστήματος La_2O_3 με μια μοριακή ατέλεια GeO.

ενεργοποιηθεί η κινητική διαδικασία της διάχυσης του μορίου στο διηλεκτρικό ένας μικρός αριθμός ατελειών GeO θα παραμείνουν παγιδευμένα στο κρυσταλλικό πλέγμα του La₂O₃.

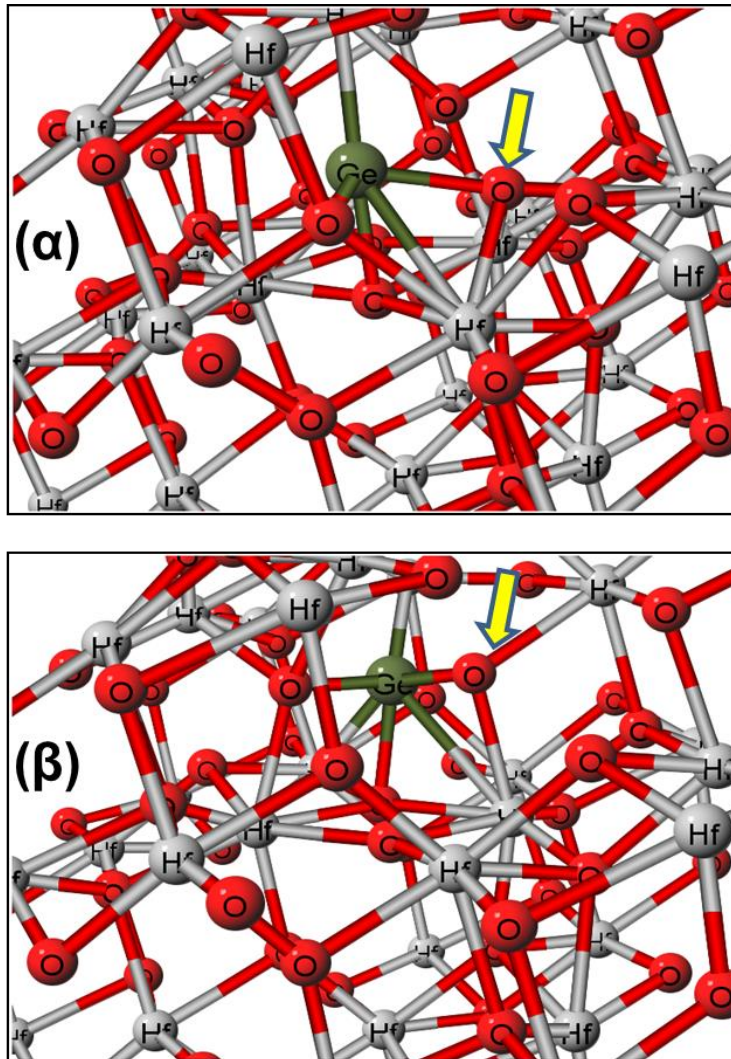
Για να εκτιμήσουμε την επίδραση των ατελειών GeO στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των διηλεκτρικών υπολογίσαμε την μεταβολή που επιφέρουν οι μοριακές ατέλειες GeO στην πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων (Density of States – DOS) του συστήματος. Για αυτόν τον υπολογισμό χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τετραέδρων[18] και ένα πλέγμα 3x3x3 για την δειγματοληψία του αντιστρόφου χώρου. Στην Εικόνα 3.3 βλέπουμε την πυκνότητα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του καθαρού διηλεκτρικού και των δομών της Εικόνας 3.2 . Το ενεργειακό χάσμα του διηλεκτρικού La₂O₃ είναι ίσο με 3.8 eV⁶ και όπως μπορούμε να δούμε από την Εικόνα 3.3 τα μόρια του GeO εισάγουν ενδοχασματικές καταστάσεις στο ενεργειακό χάσμα του διηλεκτρικού. Οι καταστάσεις αυτές βρίσκονται σε ενεργειακή απόσταση 0.8 eV και 0.5 eV από τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα. Οι ενδοχασματικές αυτές καταστάσεις θα μπορούσαν να παγιδεύουν ηλεκτρικά φορτία ή να ενισχύσουν ρεύματα διαρροής διαμέσου του διηλεκτρικού υποβαθμίζοντας τις μονωτικές του ιδιότητες.



Εικόνα 3.3: Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων για το καθαρό La₂O₃ (σκιασμένη περιοχή), το πλέγμα του La₂O₃ με ατέλεια GeO της Εικόνας 3.2(a)(μαύρη γραμμή) και της Εικόνας 3.2(b)(γκρί γραμμή). Η ενέργεια μηδέν αντιστοιχεί στο μέγιστο της ζώνης σθένους.

⁶ Πειραματικά για το εξαγωνικό La₂O₃ το ενεργειακό χάσμα είναι ίσο με 5.3 eV [19]. Η υποεκτίμηση του ενεργειακού χάσματος είναι συνήθης στους υπολογισμούς στα πλαίσια της DFT. Παρόλα αυτά θα πρέπει να τονίσουμε ότι η πρόβλεψη μιας ενδοχασματικής κατάστασης δεν στερείται εγκυρότητας. Η ύπαρξη μιας ενδοχασματικής κατάστασης όπως προβλέπεται για παράδειγμα στην Εικόνα 5.5 θεωρείται δεδομένη, η θέση της όμως στο χάσμα ως προς τα άκρα των ζωνών σθένους ή αγωγιμότητας ενδέχεται να είναι διαφορετική στην πραγματικότητα.

Στην Εικόνα 3.4 βλέπουμε τις πιο σταθερές δομές ατελειών GeO στο κρυσταλλικό πλέγμα του HfO₂.



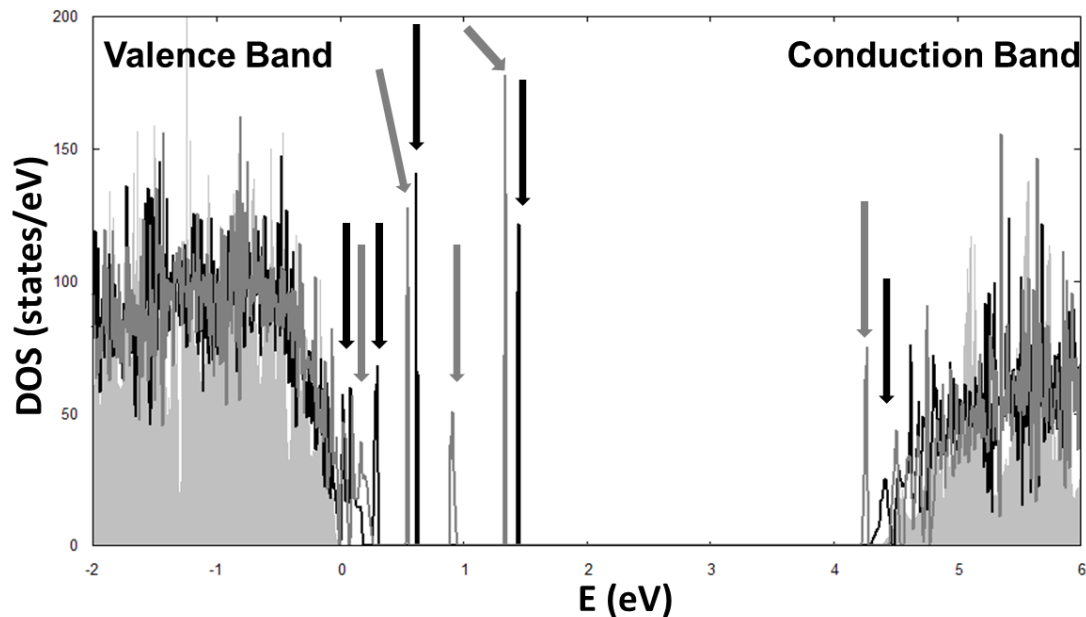
Εικόνα 3.4: Ενεργειακά σταθερότερες δομές μιας ατέλειας GeO σε HfO₂. Γκρι, κόκκινες και πράσινες σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα La, O, Ge. Το κίτρινο βέλος δείχνει το άτομο οξυγόνου του μορίου GeO.

Η δομή της Εικόνας 3.4 (α) αντιστοιχεί στη ενεργειακά σταθερότερη κατάσταση μιας ατέλειας GeO στο HfO₂. Το άτομο του Ge εκτός από το δεσμό με το οξυγόνο του μορίου (μήκος δεσμού στο πλέγμα 1.86 Å) δημιουργεί δυο ακόμα δεσμούς με οξυγόνα του οξειδίου με μήκη δεσμών 1.90 και 1.91 Å. Η μεταβολή του μήκους των δεσμών στην Εικόνα 3.4(β) αυξάνουν την ενέργεια του συστήματος κατά 0.2 eV με τα μήκη των δεσμών του Ge με τα άτομα οξυγόνου να είναι 1.84, 1.90 και 1.97 Å.

Χρησιμοποιώντας την σχέση 3.1 προσαρμοσμένη στην περίπτωση του HfO₂ η διάσπαση της μοριακής ατέλειας είναι μια ενδόθερμη αντίδραση με ενέργεια απορρόφησης 0.31

eV. Η ενέργεια διάσπασης είναι περίπου μια τάξη μεγέθους μικρότερη από αυτή που υπολογίστηκε στην περίπτωση του La_2O_3 , αλλά ακόμη και σε αυτή την περίπτωση ο διαχωρισμός του μορίου απαιτεί απορρόφηση ενέργειας. Επιπροσθέτως, η εκρόφηση του μορίου εκτός διηλεκτρικού οδηγεί στη μείωση της ενέργειας του συστήματος κατά 1.3 eV. Και σε αυτή την περίπτωση θα χρειαστεί στο διηλεκτρικό να παρέχεται θερμική ενέργεια για την ενεργοποίηση των κινητικών διαδικασιών που θα οδηγήσουν στην εκρόφηση του μορίου από το HfO_2 . Το μικρότερο ενεργειακό κέρδος στην περίπτωση του HfO_2 μας δείχνει ότι μια μεγαλύτερη συγκέντρωση μοριακών ατελειών GeO θα διατηρηθούν στο HfO_2 σε σύγκριση με το La_2O_3 .

Η Εικόνα 3.5 δείχνει την επίδραση στην ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων των ατελειών GeO στο HfO_2 .



Εικόνα 3.5: Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων για το καθαρό HfO_2 (σκιασμένη περιοχή), το πλέγμα του La_2O_3 με ατέλεια GeO της Εικόνας 3.4(a) (μαύρη γραμμή) και της Εικόνας 3.4(b) (γκρι γραμμή). Η ενέργεια μηδέν αντιστοιχεί στο μέγιστο της ζώνης σθένους.

Το ενεργειακό χάσμα του HfO_2 είναι 4.4 eV όπως προκύπτει από τον υπολογισμό με DFT⁷. Η παγίδευση μιας μοριακής ατέλειας στο HfO_2 δημιουργεί πολλαπλές ενδοχασματικές καταστάσεις όπως και στην περίπτωση του La_2O_3 . Το χαρακτηριστικό που είναι διαφορετικό στο ηλεκτρονικό προφίλ του GeO/HfO_2 είναι οι ενεργειακές καταστάσεις κοντά στο μέσο του ενεργειακού χάσματος (~ 1.5 eV) όπου αν παγιδευτούν

⁷ Η πειραματική τιμή είναι ίση με 5.9[20]. Και σε αυτή την περίπτωση ισχύει ότι αναφέρθηκε στην υποσημείωση 6 του παρόντος κεφαλαίου.

ηλεκτρικά φορτία είναι δυσκολότερο να αποφορτιστούν με αποτέλεσμα να υποβαθμίζεται σημαντικά η αξιοπιστία του διηλεκτρικού.

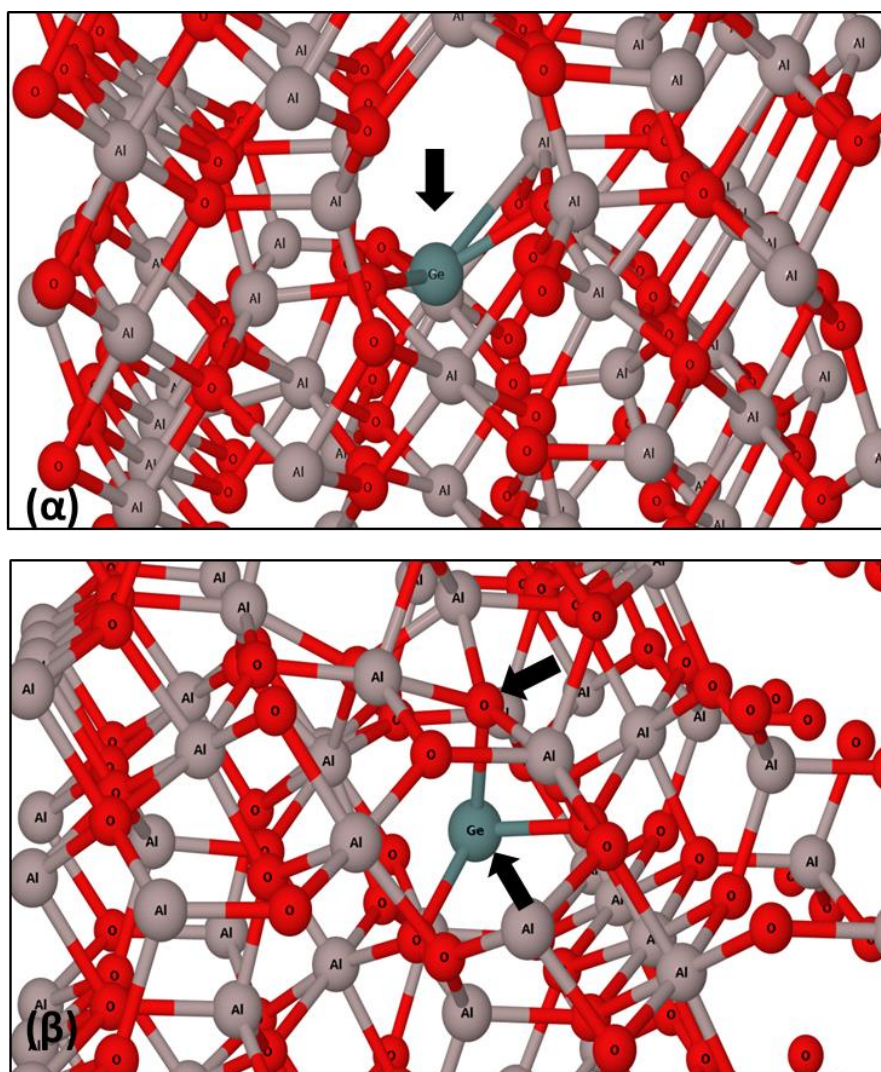
3.2.2 Αλληλεπίδραση ατελειών Ge και GeO με φυσικές ατέλειες στα διηλεκτρικά Y_2O_3 και Al_2O_3

Στην παρούσα παράγραφο θα παρατεθούν αποτελέσματα υπολογισμών από πρώτες αρχές για τις επιπτώσεις στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των οξειδίων του υτρίου (Y_2O_3) και αλουμινίου (Al_2O_3) από τις ατέλειες που προέρχονται από τα πτητικά προϊόντα του Ge (GeO ή Ge). Επιπροσθέτως εξετάζεται και η αλληλεπίδρασή τους με ατέλειες που συνήθως προϋπάρχουν στα οξείδια, όπως είναι τα πλεγματικά κενά οξυγόνου (oxygen vacancies).

Οι υπολογισμοί έγιναν στα πλαίσια της DFT, χρησιμοποιήθηκαν δυναμικά τύπου PAW (projector-augmented waves) [16] και δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης LDA (Local Density Approximation)[21]. Η ενέργεια αποκοπής για τη βάση των επίπεδων κυμάτων ορίστηκε στο 300 eV και το σημείο Γ χρησιμοποιήθηκε για την δειγματοληψία του αντιστρόφου χώρου. Δοκιμάστηκαν διαφορετικές θέσεις και προσανατολισμοί του μορίου GeO στο πλέγμα καθώς και διαφορετικές θέσεις για τα άτομα του Ge ώστε να εντοπιστούν οι δομές ελάχιστης ενέργειας του συστήματος. Για τον υπολογισμό της πυκνότητας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων χρησιμοποιήθηκαν πλέγματα $7 \times 7 \times 7$ και η μέθοδος των τετραέδρων για την δειγματοληψία του αντιστρόφου χώρου[18].

Για την προσομοίωση των ατελειών στο Al_2O_3 χρησιμοποιήθηκε η γ -φάση του Al_2O_3 [22]. Η γ - Al_2O_3 ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου $Fd\bar{3}m$ και αντιστοιχεί σε μια δομή spinel με δυο πλεγματικά κενά Al. Δημιουργήσαμε με βάση την παραπάνω δομή ένα πλέγμα που αποτελείται από 64 άτομα Al και 96 άτομα O. Για το Y_2O_3 δημιουργήθηκε ένα κυβικό πλέγμα ακμής 10.6 Å βασιζόμενο στη κυβικό Y_2O_3 (bixbyite)[23] που ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου $Ia\bar{3}$.

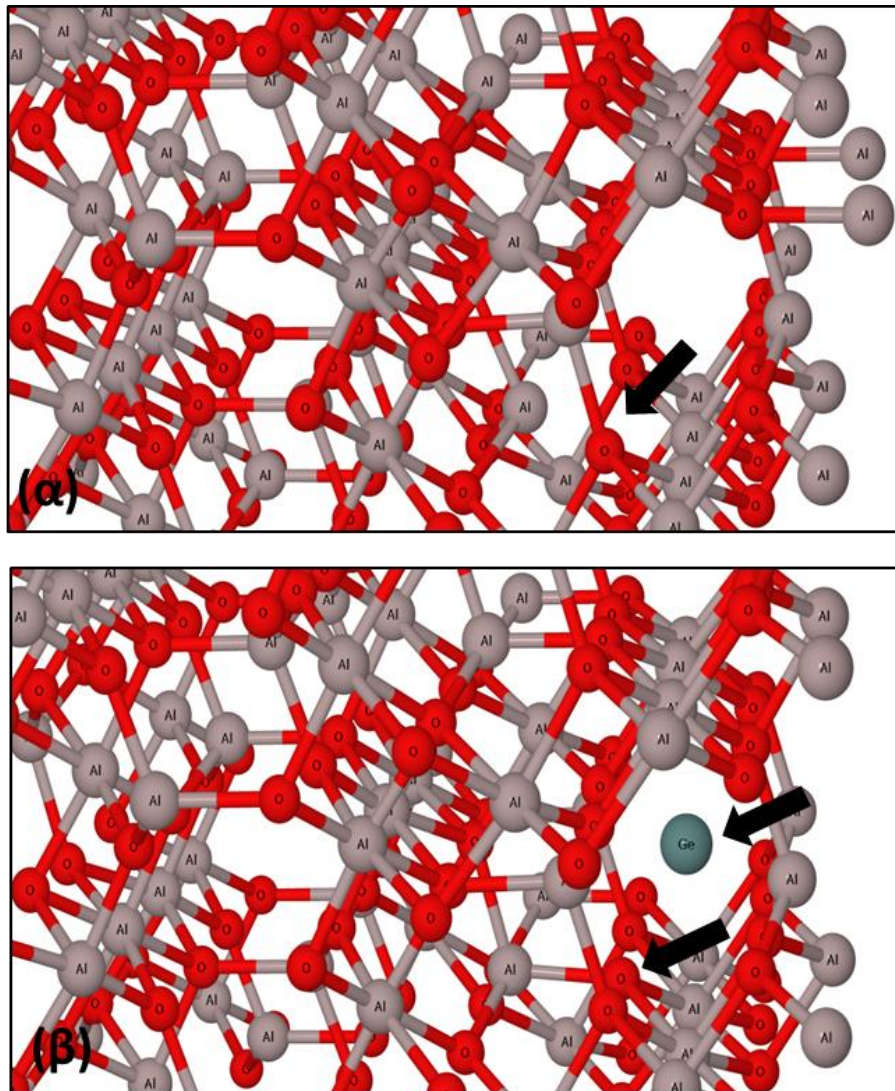
Στην Εικόνα 3.6 βλέπουμε την πιο σταθερή δομή ατομικού Ge (α) και μοριακού GeO (β) στο πλέγμα του Al_2O_3 . Και στις δύο περιπτώσεις το άτομο του Ge ισορροπεί στη θέση πλεγματικού κενού του Al_2O_3 . Το ατομικό Ge σχηματίζει δυο δεσμούς με γειτονικά άτομα οξυγόνου (1.97 και 2.02 Å) και ένα μεγαλύτερο δεσμό (2.46 Å) με ένα άτομο Al του πλέγματος. Στην περίπτωση του GeO ο χημικός δεσμός της ατέλειας επιμηκώνεται στα 2.02 Å (από 1.66 Å που είναι ο Ge-O δεσμός στο κενό) και δημιουργούνται δυο επιπλέον δεσμοί μήκους 1.97 και 1.98 Å με οξυγόνα του Al_2O_3 . Η κατάληψη της θέσης κατιόντος του ατόμου Ge δίνει στη μοριακή ατέλεια μεγάλη σταθερότητα, αφού για να διαχωριστούν σε δυο απομακρυσμένες ατέλειες θα πρέπει να απορροφηθεί ενέργεια ίση με 6.8 eV. Επιπλέον η εκρόφηση στο κενό μειώνει την ενέργεια του συστήματος κατά 0.92 eV, όμως όπως έχουμε τονίσει και παραπάνω σε χαμηλές θερμοκρασίες ανόπτησης ένας υπολογίσιμος αριθμός ατελειών θα παγιδευτούν στο Al_2O_3 .



Εικόνα 3.6.: Ενεργειακά σταθερότερες δομές για ατέλειες Ge (α) και GeO (β) σε Al₂O₃. Γκρί, κόκκινες και πράσινες σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Al, O, Ge. Το μαύρο βέλος δείχνει τα άτομα Ge, O των ατελειών που έχουν εισαχθεί στο πλέγμα.

Οι ατέλειες που εισάγονται στο διηλεκτρικό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με ατέλειες που προϋπάρχουν στα οξείδια όπως για παράδειγμα τα πλεγματικά κενά οξυγόνου. Στην Εικόνα 3.7 βλέπουμε την αλληλεπίδραση ενός μορίου GeO με ένα πλεγματικό κενό οξυγόνου του Al₂O₃. Το πλεγματικό κενό παγιδεύει το άτομο O του GeO και αποκαθιστά το πλέγμα του Al₂O₃, σπάζοντας το μοριακό δεσμό του GeO. Η αντίδραση είναι εξώθερμη και απελευθερώνεται ενέργεια ίση με 0.66 eV⁸. Το άτομο του Ge, όντας σε μια μετασταθή κατάσταση, θα καταλήξει στην κατάσταση της Εικόνας 3.6 (β).

⁸ Η παγίδευση του μορίου με το άτομο του Ge στη θέση του πλεγματικού κενού έχει μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος κατά 0.4 eV



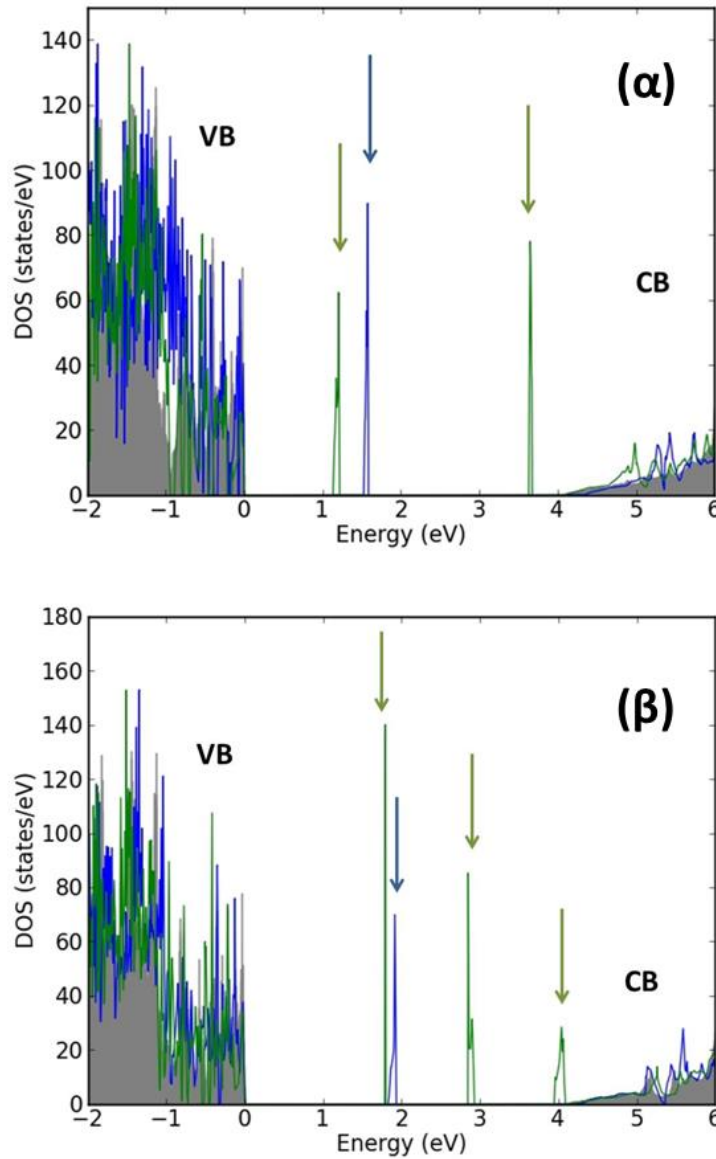
Εικόνα 3.7: Παγίδευση ενός μορίου GeO σε ένα πλεγματοκό κενό οξυγόνου του Al_2O_3 . Γκρί, κόκκινες και πράσινες σφαίρες αντιστοιχούν στα άτομα Al , O , Ge . Τα μαύρα βέλη υποδεικνύουν το πλεγματοκό κενό οξυγόνου (α) και τα άτομα Ge και O του GeO (β)

Το πλεγματοκό κενό οξυγόνου μπορεί να καταληφθεί και από μια ατομική ατέλεια Ge . Αυτό συμβαίνει γιατί το κέρδος ενέργειας του συστήματος είναι ίσο με 2.3 eV σε σύγκριση με ένα σύστημα όπου το Ge βρίσκεται σε παραπλεγματοκή θέση.

Οι επιπτώσεις των ατελειών Ge/GeO στο Al_2O_3 φαίνονται στο διάγραμμα πυκνότητας ηλεκτρονιακών καταστάσεων της Εικόνας 3.8. Το GeO εισάγει μια ενδοχασματική κατάσταση στο ενεργειακό χάσμα του Al_2O_3 ⁹ κοντά στο μέσο του χάσματος (1.5 eV) ενώ

⁹ Το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται σε 4 eV ενώ η πειραματική τιμή για τη γ - Al_2O_3 είναι ίση με 8.7 eV[22]

το Ge δημιουργεί δυο ενεργειακές καταστάσεις, μια 1.2 eV πάνω από τη ζώνη σθένους και μια 0.4 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας.

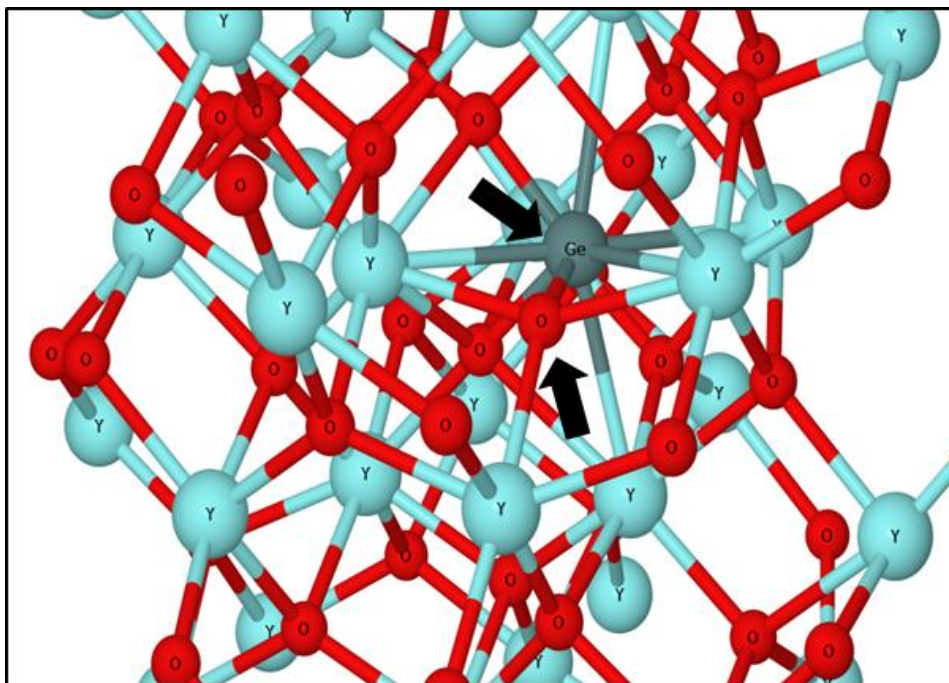


Εικόνα 3.8: (α) Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων μιας ατέλειας GeO(μπλε γραμμή) και Ge(πράσινη γραμμή) στο Al₂O₃ (γκρι σκιασμένη περιοχή). (β) Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων μιας ατέλειας Ge παγιδευμένης σε πλεγματοειδές οξυγόνο(πράσινη γραμμή) και ενός πλέγματος Al₂O₃ με ένα πλεγματοειδές οξυγόνο (μπλε γραμμή)

Στην περίπτωση της παγίδευσης του Ge σε ένα πλεγματοειδές κενό (Εικόνα 3.8(β)) έχουμε τρεις ενδοχασματικές καταστάσεις (1.8 eV πάνω από τη ζώνη σθένους και 1.2 eV, 0.1 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας) σε σχέση με μια ενδοχασματική κατάσταση πολύ κοντά στο μέσο του χάσματος (1.9 eV πάνω από τη ζώνη σθένους) που δημιουργεί το πλεγματοειδές κενό του οξυγόνου. Και στις δύο περιπτώσεις η παρουσία και η

αλληλεπίδραση των ατελειών Ge στο Al_2O_3 θα έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην αξιοπιστία της Al_2O_3 ως διηλεκτρικού.

Παρόμοια ευρήματα έχουμε και στην περίπτωση του Y_2O_3 . Στην Εικόνα 3.9 βλέπουμε την κατάσταση ελάχιστης ενέργειας ενός μορίου GeO στο πλέγμα του Y_2O_3 . Το Ge δημιουργεί τρεις δεσμούς με άτομα O με μήκη δεσμών 1.84 Å (GeO), 1.86 Å και 1.87 Å. Αλληλεπίδραση επίσης με το άτομο Ge έχουν τρία άτομα Y σε αποστάσεις 2.76, 2.8 και 2.93 Å που είναι μικρότερες από το άθροισμα των ομοιοπολικών ακτίνων των δυο κατιόντων. Και σε αυτή την περίπτωση το μόρια είναι σταθερό αφού χρειάζεται ενέργεια ίση με 4.85 eV για τον διαχωρισμό του σε δύο απομακρυσμένες παραπλεγματικές ατέλειες. Η εκρόφιση του στο κενό μειώνει την ενέργεια του συστήματος κατά 0.45 eV, η μικρότερη τιμή που βρέθηκε στα τέσσερα διηλεκτρικά που μελετήσαμε, γεγονός που καταδεικνύει το Y_2O_3 ως το διηλεκτρικό που παγιδεύει τον μεγαλύτερο αριθμό ατελειών μοριακού GeO .



Εικόνα 3.9: Η ενεργειακά σταθερότερη θέση ενός μορίου GeO στο πλέγμα του Y_2O_3 . Σιέλ, κόκκινες και πράσινες σφαίρες αντιστοιχούν σε άτομα Y, O, Ge αντίστοιχα. Τα μαύρα βέλη δείχνουν τα άτομα του μορίου GeO .

Οι αλληλεπιδράσεις των ατελειών Ge/ GeO με πλεγματικά κενά οξυγόνου στο Y_2O_3 είναι εξώθερμες αντιδράσεις. Συγκεκριμένα η παγίδευση ενός ατόμου Ge στο πλεγματικό κενό οδηγεί σε μείωση της ενέργειας του συστήματος κατά 2.54 eV σε σύγκριση με το ένα Y_2O_3 πλέγμα με παραπλεγματική ατέλεια Ge. Επιπλέον, η παγίδευση μοριακού GeO στο Y_2O_3 οδηγεί στην πλήρωση του κενού από το άτομο O και στη διάσπαση του μορίου με την απελευθέρωση 2.1 eV ενέργειας. Η αντίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία παραπλεγματικής ατέλειας Ge. Αντιθέτως το να παγιδευτεί στο πλεγματικό

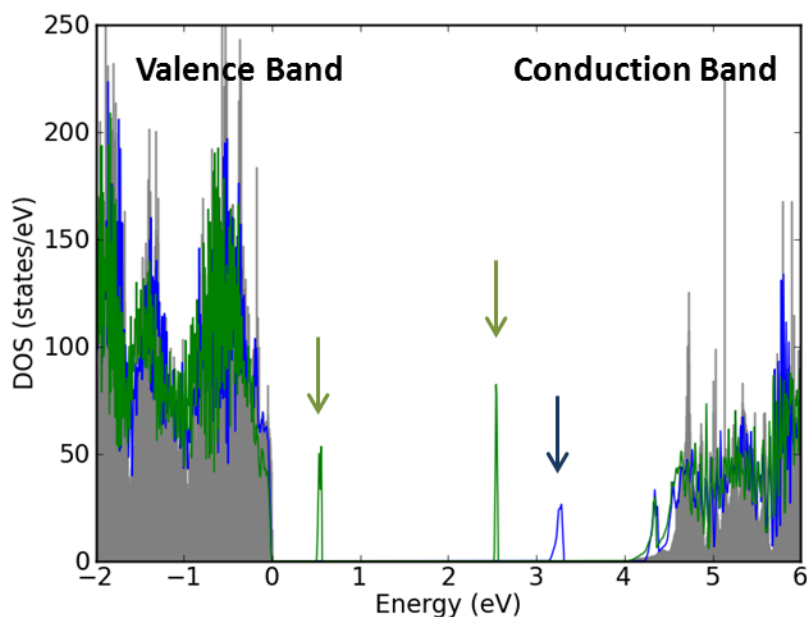
κενό το άτομο του Ge του μορίου και να δημιουργηθεί μια παραπλεγματική ατέλεια. Ο απαιτεί παροχή ενέργειας ίσης με 0.1 eV.

Οι επιπτώσεις στην πυκνότητα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του Y_2O_3 από το Ge/GeO είναι παρόμοιες με όλα τα οξειδία που μελετήθηκαν μέχρι στιγμής. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία GeO δημιουργεί μια ενδοχασματική κατάσταση 1 eV πάνω από τη ζώνη σθένους του Y_2O_3 , ενώ η παρουσία ατομικού Ge δημιουργεί δυο ενδοχασματικές καταστάσεις, μια 0.5 eV πάνω από τη ζώνη σθένους και μια δεύτερη 1.4 eV κάτω από το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας.

Στην Εικόνα 3.10 βλέπουμε την αλλαγή στην πυκνότητα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων που επιφέρει η αλληλεπίδραση ενός μορίου GeO με ένα πλεγματικό κενό οξυγόνου του Y_2O_3 . Το πλεγματικό κενό δημιουργεί μια ενεργειακή κατάσταση περίπου 1 eV κάτω από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας¹⁰ ενώ η αλληλεπίδραση με το μόριο του GeO δημιουργεί τις ενδοχασματικές καταστάσεις που αντιστοιχούν σε μια παραπλεγματική ατέλεια Ge όπως αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

Συμπερασματικά είδαμε την δυναμική αλλά και τις επιπτώσεις που έχουν τα πτητικά προϊόντα Ge σε μια σειρά διηλεκτρικών. Παρόλη την θερμοδυναμική τάση προς εκρόφηση που δείχνουν τα μόρια του GeO, πολλά από αυτά θα μείνουν παγιδευμένα στα διηλεκτρικά αν η θερμοκρασίες ανόπτησης δεν είναι αρκετά μεγάλες ώστε να ενεργοποιήσουν τις κινητικές διαδικασίες διάχυσης για την μεταφορά των ατελειών στην επιφάνεια των διηλεκτρικών. Επιπροσθέτως όπως είδαμε στις περιπτώσεις του Al_2O_3 και Y_2O_3 τα μόρια GeO αλληλεπιδρούν με τα πλεγματικά κενά στα οξειδία και μετασχηματίζονται (με εξώθερμες αντιδράσεις) σε παραπλεγματικές ατέλειες ατομικού Ge. Οι υπολογισμοί στις αλλαγές που επιφέρουν στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των οξειδίων μας δείχνουν ότι οι ατέλειες, είτε στην μορφή μοριακού GeO, είτε στη μορφή ατομικού Ge, εισάγουν πληθώρα ενδοχασματικών ενεργειακών καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα των διηλεκτρικών. Αυτή η αλλαγή θα έχει αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση των διηλεκτρικών αφού η παγίδευση φορτίου, αλλά και η αύξηση των ρευμάτων διαρροής διαμέσου του οξειδίου επηρεάζουν αρνητικά τις μονωτικές ιδιότητες των διηλεκτρικών. Ο έλεγχος λοιπόν των πτητικών προϊόντων του Ge είναι μια κρίσιμη παράμετρος για την αξιοπιστία των υλικών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς που θα χρησιμοποιηθούν στις μελλοντικές διατάξεις γερμανίου.

¹⁰ Το ενεργειακό χάσμα στο Y_2O_3 υπολογίζεται σε 4.1 eV, ενώ η πειραματική του τιμή είναι ίση με 5.5 eV[25]



Εικόνα 3.10: Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων του Y_2O_3 με ένα πλεγματικό κενό O (μπλε γραμμή), μιας παραπλεγματικής ατέλειας Ge (πράσινη γραμμή) και του καθαρού Y_2O_3 (γκρι σκιασμένη περιοχή).

3.3 Αλληλεπίδραση ατόμων μετάλλου με πλεγματικά κενά οξυγόνου στο GeO_2

Στις προηγούμενες παραγράφους μελετήθηκαν οι επιπτώσεις της διάχυσης ατελειών που προέρχονται από πτητικά μόρια GeO ή άτομα Ge σε μια σειρά διηλεκτρικών. Στην παρούσα παράγραφο θα μελετηθεί η αντίστροφη διαδικασία, η διάχυση ατόμων μετάλλου του διηλεκτρικού στο στρώμα GeO_x που αναπτύσσεται ή έχει ήδη αναπτυχθεί πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος κατά την εναπόθεση υλικού υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς. Όπως θα δούμε, όταν άτομα μετάλλου αντικαταστήσουν άτομα Ge σε κρυσταλλικές θέσεις δίπλα σε πλεγματικά κενά οξυγόνου (που προϋπάρχουν συνήθως σε υποστοιχειομετρικό διοξείδιο του γερμανίου) τότε οι επιπτώσεις μπορεί να είναι θετικές ή αρνητικές στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του GeO_2 ανάλογα με το σθένος του μετάλλου που αντικαθιστά το Ge .

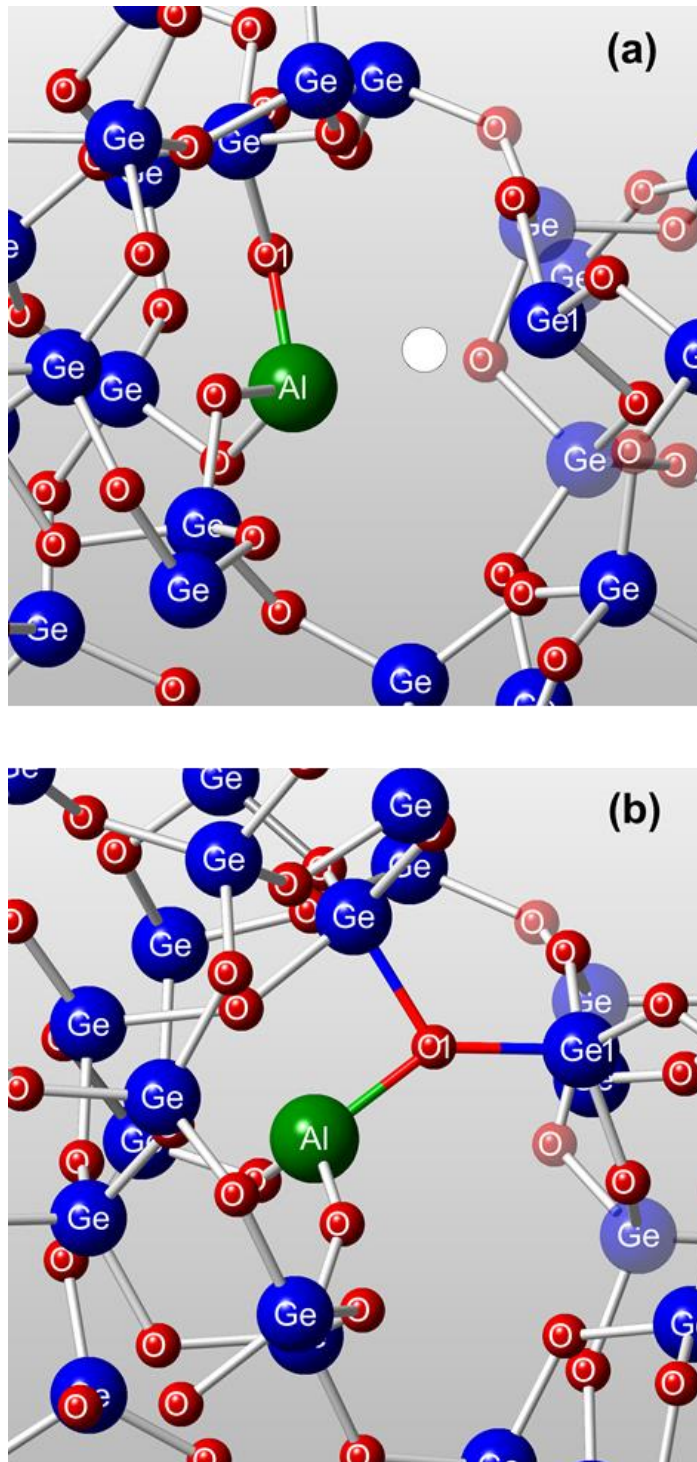
Για την προσομοίωση ενός άμορφου GeO_2 χρησιμοποιήσαμε ένα πλέγμα 72 ατόμων που δημιουργήθηκε με τη μέθοδο της εναλλαγής δεσμών (bond switching method) για το διοξείδιο του πυριτίου [26,27] και οι διαστάσεις του τροποποιήθηκαν ώστε η πυκνότητα της δομής να είναι ίση με την πυκνότητα του άμορφου GeO_2 . Χρησιμοποιήθηκαν δυναμικά τύπου PAW (projector-augmented waves) [16] και δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης LDA[21]. Η ενέργεια αποκοπής για τη βάση των επίπεδων κυμάτων ορίστηκε στο 400 eV και ένα πλέγμα $2 \times 2 \times 2$ σημείων επικεντρωμένο

στο Γ χρησιμοποιήθηκε για την δειγματοληψία του αντιστρόφου χώρου. Για να προσομοιωθεί η αλληλεπίδραση ενός μεταλλικού ατόμου που αντικαθιστά ένα άτομο Ge σε περιοχή με υποστοιχειομετρία οξυγόνου, κάθε διαφορετικό μέταλλο (Al, La, Y, Hf, Zr) αντικατέστησε ένα άτομο Ge δίπλα σε ένα πλεγματοειδές κενό οξυγόνου που είχε προηγουμένως τεχνητά δημιουργηθεί. Για τα πέντε διαφορετικά άτομα, δοκιμάστηκαν όλοι οι δυνατοί γειτονικοί συνδυασμοί πλεγματοειδούς θέσης αντικατάστασης και πλεγματοειδούς κενού οξυγόνου¹¹. Το ελάχιστο της ενέργειας για κάθε δομή βρέθηκε έχοντας ως κριτήριο τη σύγκλιση της ενέργειας κατά 2×10^{-4} eV. Για τις πιο σταθερές δομές υπολογίστηκε η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων χρησιμοποιώντας ένα $9 \times 9 \times 9$ πλέγμα στον αντίστροφο χώρο και την μέθοδο των τετραέδρων[18]. Θα πρέπει εδώ να παρατηρήσουμε ότι παρόλο που το μέγεθος της δομής του άμορφου GeO_2 που χρησιμοποιήσαμε για την προσομοίωση δεν είναι αρκετά μεγάλο για να αναπαράγει λεπτομερώς τη δομή ενός άμορφου οξειδίου σε μεγάλη κλίμακα, η διάταξη όμως των ατόμων σε τοπικό επίπεδο, που είναι και ο καθοριστικός παράγοντας για την συμπεριφορά των ατελειών προσομοιώνεται ικανοποιητικά. Η μεθοδολογία έχει επιτυχώς χρησιμοποιηθεί και για την συμπεριφορά ατελειών σε άλλες μελέτες άμορφων τετραεδρικών δομών [28,29].

Στην Εικόνα 3.11(a) μπορούμε να δούμε την πιο σταθερή δομή ενός ατόμου Al που αντικαθιστά ένα άτομο Ge του οξειδίου δίπλα σε ένα πλεγματοειδές κενό οξυγόνου. Όταν το σύστημα βρει την κατάσταση ελάχιστης ενέργειας (Εικόνα 3.11 (b)) το άτομο του Al μοιράζεται ένα από τα άτομα O (O1) του με γειτονικό άτομο του Ge που στην Εικόνα 3.11 (a) έχει τρεις δεσμούς με άτομα οξυγόνου (Ge1). Στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας το Al έχει 3 δεσμούς με άτομα του O με μήκη 1.67, 1.7 και 1.84 Å (ο μεγαλύτερος δεσμός είναι με το O1) ενώ το άτομο του Ge αποκτά και πάλι τέσσερις δεσμούς με άτομα οξυγόνου (μήκη δεσμών 1.76, 1.76, 1.77 και 1.85 Å με το άτομο O1). Να τονίσουμε ότι στο άμορφο GeO_2 τα μήκη δεσμών Ge-O κυμαίνονται μεταξύ 1.74 και 1.8 Å με μέσο μήκος δεσμού ίσο με 1.77 Å. Είναι πολύ σημαντικό ότι στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας της Εικόνας 3.11 (b) όλα τα άτομα Ge έχουν τέσσερις δεσμούς με άτομα O γεγονός που καταδεικνύει την αφαίρεση του πλεγματοειδούς κενού οξυγόνου από το άμορφο οξείδιο.

¹¹ Συνολικά 96 συνδυασμοί για κάθε άτομο μετάλλου.

Η αναδιάταξη δεσμών O που έχει ως θετική επίπτωση την αφαίρεση από το GeO_2 του πλεγματοειδούς κενού οξυγόνου συμβαίνει σε όλες τις περιπτώσεις όπου η ατέλεια έχει

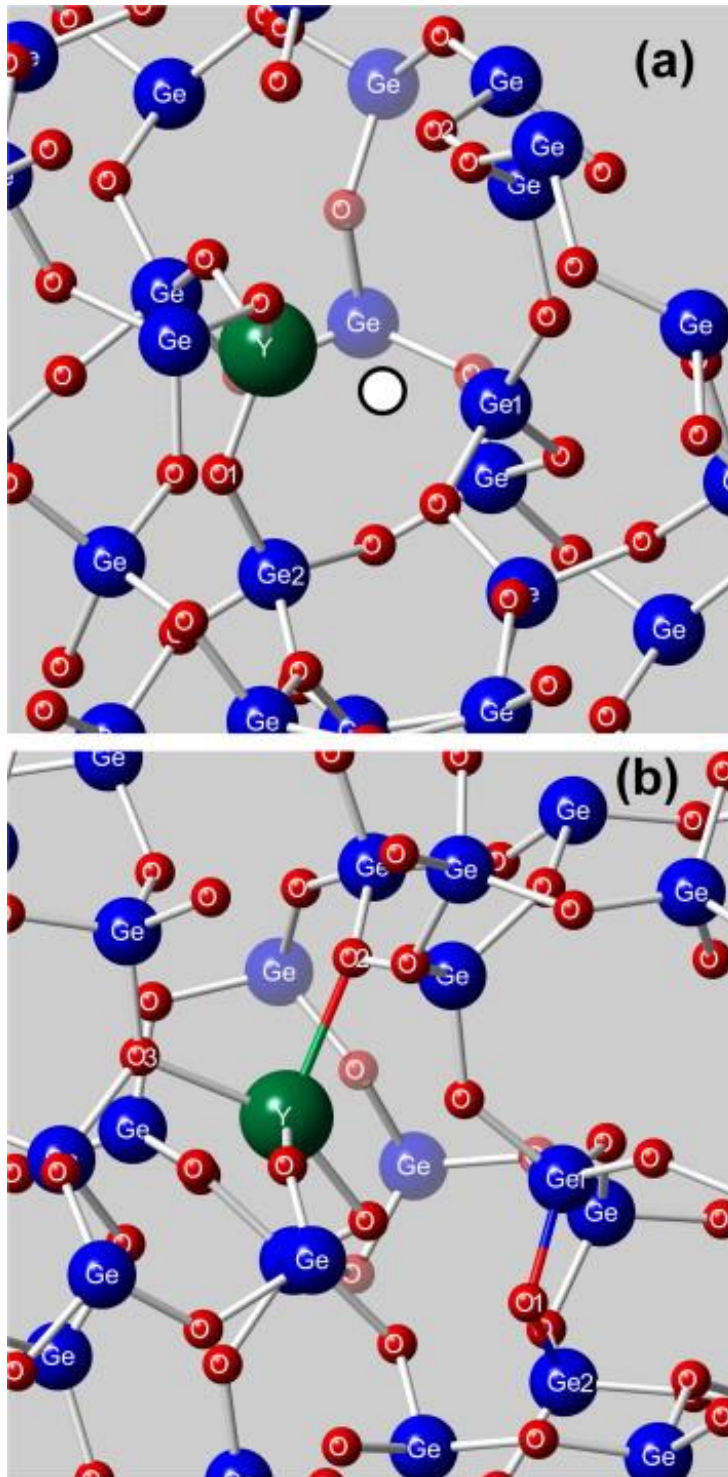


Εικόνα 3.11 Ενεργειακά σταθερότερη δομή μια ατέλειας αντικατάστασης Al δίπλα σε πλεγματοειδές κενό οξυγόνου (Vo) πριν (a) και μετά (b) την ισορροπία στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Μπλε, κόκκινες και πράσινες σφαίρες αναπαριστούν άτομα Ge, O και Al αντίστοιχα. O1 είναι το άτομο οξυγόνου που αποκαθιστά τους τέσσερις δεσμούς του ατόμου γερμανίου Ge1. Η λευκή σφαίρα απεικονίζει το αρχικό πλεγματοειδές κενό οξυγόνου.

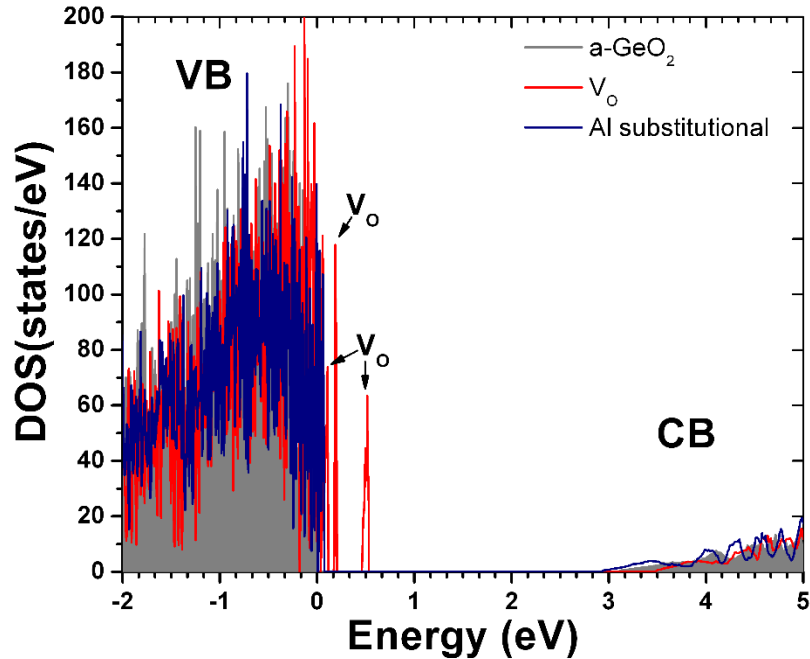
σθένος +3. Παρόμοια συμπεριφορά με το άτομο του Al έχουμε αν πάρει τη θέση του στο πλέγμα ένα άτομο La. Το άτομο του La μοιράζεται ένα από τα άτομα O με τα οποία έχει δεσμό με το γειτονικό άτομο του Ge ούτως ώστε όλα τα άτομα Ge του οξειδίου να έχουν τέσσερις δεσμούς με άτομα O. Στην περίπτωση του ατόμου του Y έχουμε και πάλι αποκατάσταση των δεσμών όλων των ατόμων Ge του οξειδίου, αλλά με μια διαφορά στο μηχανισμό. Στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας που απεικονίζεται στην Εικόνα 3.12 (b) το άτομο του Y απελευθερώνει ένα άτομο O (O1) σε γειτονικό άτομο Ge (Ge1) αποκαθιστώντας τους τέσσερις δεσμούς του με άτομα O. Τα μήκη δεσμών του Ge1 με άτομα O είναι 1.76, 1.77, 1.79 και 1.76 Å (O1), ενώ το Y έχει δύο δεσμούς μήκους 2 και 2.1 Å και δύο μεγαλύτερους δεσμούς 2.36 Å (O2) και 2.34 Å (O3) με άτομα O του πλέγματος (που συνδέονται εκτός από το Y και με δύο άτομα Ge). Οι τοπικές αλλαγές που επιφέρει η παρουσία του Y (όπως και του La) είναι πολύ εντονότερες σε σύγκριση με την περίπτωση του Al λόγω του μεγαλύτερου ατομικού μεγέθους. Παρόλα αυτά και σε αυτή την περίπτωση έχουμε την αφαίρεση του πλεγματοειδούς κενού οξυγόνου από το οξείδιο. Όπως είπαμε και στην εισαγωγή το πλεγματοειδές κενό οξυγόνου συνδέεται με τη δημιουργία του πτητικού GeO, άρα η αφαίρεση του από το πλέγμα με τη βοήθεια του Y θα έχει ευεργετικά αποτελέσματα στον περιορισμό των πτητικών μορίων GeO.

Αναλύοντας όλα τα αποτελέσματα από τα τρισθενή (Al, La, Y) μέταλλα μπορούμε να εκτιμήσουμε την πιθανότητα να αφαιρεθεί το πλεγματοειδές κενό από το GeO₂. Υποθέσαμε ότι δεσμός μεταξύ Ge και O υπάρχει όταν η απόσταση μεταξύ Ge, O είναι μικρότερη από το μεγαλύτερο δεσμό Ge-O στο άμορφο GeO₂ με μια ανοχή 10%. Η αποκατάσταση των τεσσάρων δεσμών για όλα τα άτομα Ge επιτυγχάνεται κατά 6.25 %, 27 % και 46% στις περιπτώσεις των Al, Y και La αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό συνδέεται με το μέγεθος των ατόμων και τα μήκη των δεσμών με τα άτομα του O που μπορούν να δημιουργήσουν. Μεγαλύτερα άτομα, όπως τα Y, La μπορούν να μετακινήσουν άτομα O σε αποστάσεις όπου δίνουν την ευκαιρία σε ένα γειτονικό άτομο Ge να δημιουργήσει τον επιπλέον δεσμό που χρειάζεται για να αποκτήσει τέσσερις δεσμούς με άτομα O.

Στην Εικόνα 3.13 βλέπουμε την επίδραση που έχει η εισαγωγή ως ατέλεια αντικατάστασης του ατόμου του Al στην πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Αρχικά το πλεγματοειδές κενό οξυγόνου εισάγει μια ενδοχασματική ενεργειακή κατάσταση 0.5 eV πάνω από τη ζώνη σθένους του GeO₂. Όταν το άτομο Ge αντικατασταθεί από ένα άτομο Al βλέπουμε ότι οι ενδοχασματικές καταστάσεις παύουν να υπάρχουν. Ουσιαστικά το άτομο Al εκτός από την αφαίρεση του πλεγματοειδούς κενού οξυγόνου επανέφερε και το ηλεκτρονικό προφίλ του οξειδίου σε κατάσταση αντίστοιχη του GeO₂ χωρίς ατέλειες. Στην περίπτωση του Y οι ηλεκτρονικές καταστάσεις λόγω του πλεγματοειδούς κενού μετατοπίζονται πολύ κοντά τη ζώνη σθένους, ενώ στην περίπτωση του La δεν υπάρχουν ουσιαστικές αλλαγές στην ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων.



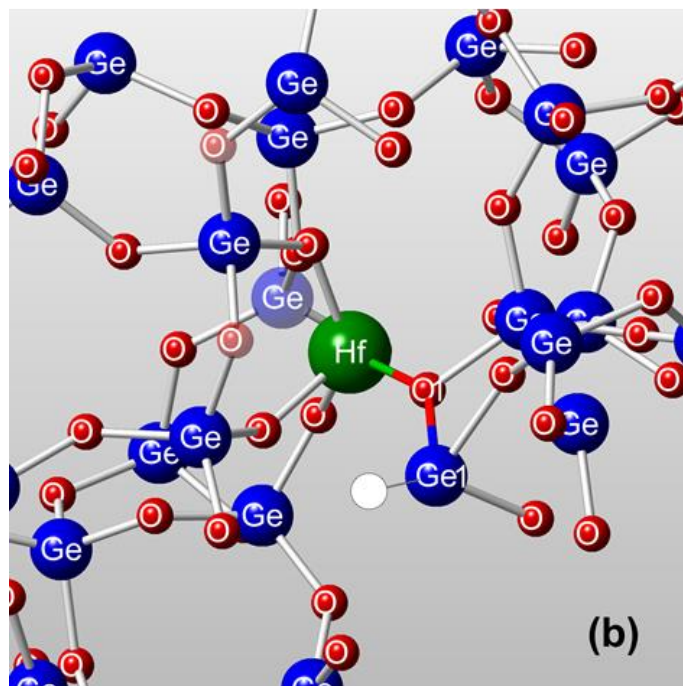
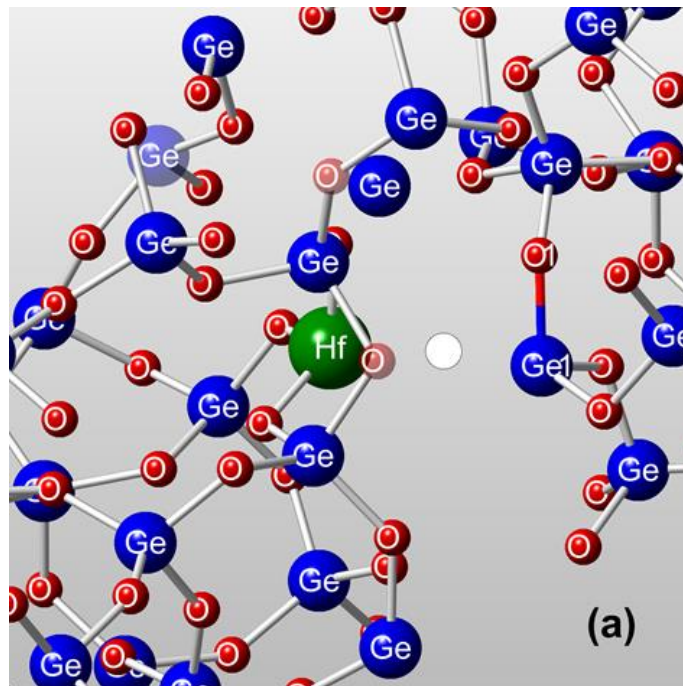
Εικόνα 3.12: Ενεργειακά σταθερότερη δομή μια ατέλειας αντικατάστασης Y δίπλα σε πλεγματικό κενό οξυγόνου(V_o) πριν (a) και μετά (b) την ισορροπία στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Μπλε, κόκκινες και πράσινες σφαίρες αναπαριστούν άτομα Ge, O και Y αντίστοιχα. O1 είναι το άτομο οξυγόνου που αποκαθιστά τους τέσσερις δεσμούς του ατόμου γερμανίου Ge1 ενώ O2 και O3 τα άτομα O με τρεις δεσμούς. Η λευκή σφαίρα απεικονίζει το αρχικό πλεγματικό κενό οξυγόνου.



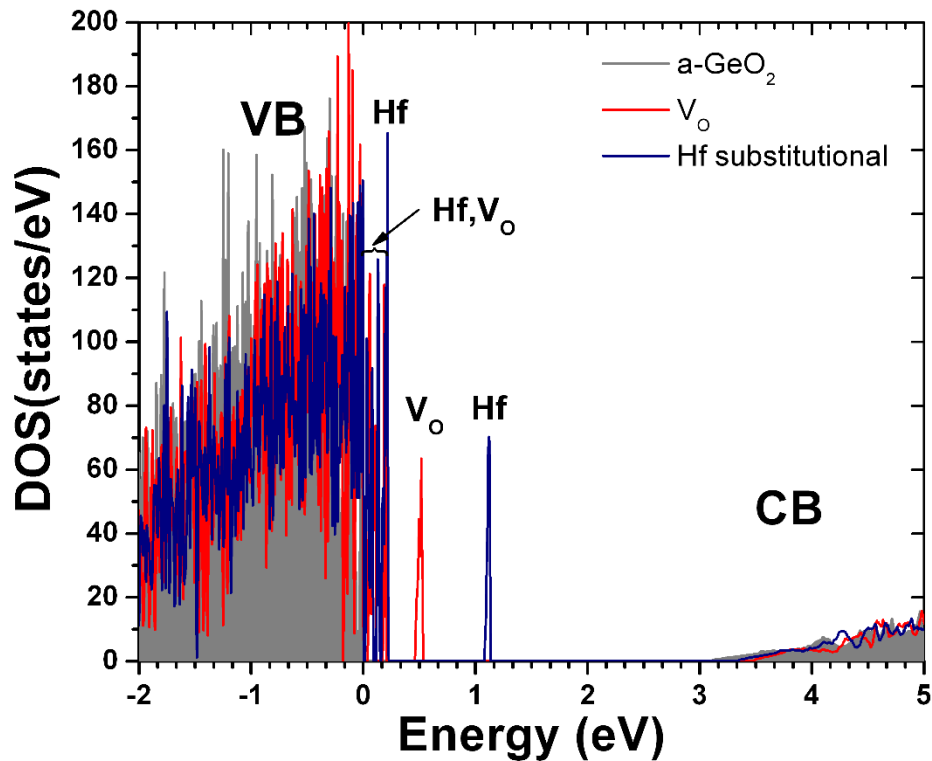
Εικόνα 3.13: Ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων του καθαρού GeO_2 (γκρι σκιασμένη περιοχή), GeO_2 με ένα πλεγματικό κενό οξυγόνου (κόκκινη γραμμή) και της δομής που αντιστοιχεί στην Εικόνα 3.11(b) (μπλε γραμμή). Με V_o υποδεικνύονται οι ενδοχασματικές καταστάσεις που δημιουργεί η παρουσία του πλεγματικού κενού οξυγόνου στο GeO_2 .

Εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα σε σχέση με τις τρισθενείς ατέλειες αντικατάστασης έχουμε αν τα άτομα που αντικαθιστούν άτομο Ge έχουν σθένος +4 (μελετήσαμε τα άτομα Hf, Zr). Όπως βλέπουμε στην Εικόνα 3.14 (b) το άτομο του Hf δεν μοιράζεται ένα από τα άτομα O με τα οποία συνδέεται για να επαναφέρει τους τέσσερις δεσμούς Ge-O στο γειτονικό άτομο Ge όπως στην περίπτωση των τρισθενών μετάλλων. Αντιθέτως, το άτομο του Hf έλκει ένα άτομο O (O1) του γειτονικού Ge (Ge1) για να δημιουργήσει τέσσερις δεσμούς με άτομα O με μήκη 1.95, 1.95, 2.03 και 2.06 Å. Το άτομο του Ge (Ge1) παραμένει με τρεις δεσμούς με μήκη 1.89, 1.93 και 1.96 Å (αρκετά μεγαλύτεροι από το μέσο μήκος δεσμού στο GeO_2). Σε άλλες περιπτώσεις (από τις πλέον σταθερές από τις συνολικά 96 που μελετήθηκαν για το Hf) καταλήγουμε σε άτομα Ge με δύο μόνο δεσμούς (Ge^{2+}). Αναλύοντας όλες τις περιπτώσεις, όπως ακριβώς κάναμε και για τις περιπτώσεις των τρισθενών μετάλλων, δεν βρήκαμε καμιά δομή όπου να αποκαθίστανται τέσσερις δεσμοί O για όλα τα άτομα του Ge του πλέγματος. Ταυτόσημα ήταν και τα ευρήματα για το δεύτερο τετρασθενές άτομο που μελετήσαμε, το Zr.

Στην Εικόνα 3.15 βλέπουμε τις αρνητικές συνέπειες του Hf στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του GeO_2 . Το Hf εισάγει μια ενδοχασματική κατάσταση στα 1.13 eV πάνω από τη ζώνη σθένους και τρεις άλλες καταστάσεις πολύ κοντά στην ζώνη σθένους. Το ηλεκτρονικό προφίλ στην περίπτωση του Zr είναι παρόμοιο με του Hf.



Εικόνα 3.14: Ενεργειακά σταθερότερη δομή μια ατέλειας αντικατάστασης Hf δίπλα σε πλεγματικό κενό οξυγόνου(Vo) πριν (a) και μετά (b) την ισορροπία στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Μπλε, κόκκινες και πράσινες σφαίρες αναπαριστούν άτομα Ge, O και Hf αντίστοιχα. O1 είναι το άτομο οξυγόνου του Ge1 που δημιουργεί δεσμό με το άτομο του Hf. Η λευκή σφαίρα απεικονίζει το πλεγματικό κενό οξυγόνου.



Εικόνα 3.15: Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων του καθαρού GeO_2 (γκρι σκιασμένη περιοχή), GeO_2 με ένα πλεγματικό κενό οξυγόνου (κόκκινη γραμμή) και της δομής που αντιστοιχεί στην Εικόνα 3.14(b) (μπλε γραμμή). Με V_o υποδεικνύονται οι ενδοχασματικές καταστάσεις που δημιουργεί η παρουσία του πλεγματικού κενού οξυγόνου στο GeO_2 ενώ οι καταστάσεις που οφείλονται στο χάφνιο υποδεικνύονται με Hf.

Οι υπολογισμοί μας δείχνουν ότι τα τρισθενή μέταλλα έχουν θετική επίδραση ως ατέλειες αντικατάστασης σε υποστοιχειομετρικές περιοχές του διοξειδίου του γερμανίου. Η σημαντικότερη συνεισφορά τους είναι η αφαίρεση από το οξείδιο του πλεγματικού κενού οξυγόνου που όπως προαναφέραμε μπορεί να συνδεθεί με τη δημιουργία πτητικού GeO . Η πιθανότητα αφαίρεσης του πλεγματικού κενού συνδέεται με το ατομικό μέγεθος του μετάλλου. Έτσι τα La και Y έχουν τη μεγαλύτερη πιθανότητα να αφαιρέσουν το πλεγματικό κενό από το οξείδιο με κόστος όμως μια μεγάλη διατάραξη της τοπικής δεσμικής γεωμετρίας λόγω του ασύμβατου ατομικού μεγέθους με το GeO_2 . Το Al είναι πιο συμβατό για το πλέγμα του GeO_2 με αποτέλεσμα, όχι μόνο να αφαιρεί το πλεγματικό κενό, αλλά να απαλείφει όλες τις ενδοχασματικές καταστάσεις που εισάγει η φυσική αυτή ατέλεια. Τα συμπεράσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τις πειραματικές παρατηρήσεις για την εναπόθεση διηλεκτρικών στο Ge. Πρόσφατα το Al_2O_3 έχει δώσει πολύ καλές διατάξεις $\text{GeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ με μεγάλη κινητικότητα φορέων σε n- και p-MOSFETS[30]. Η δημιουργία του GeO_x , μεταξύ Ge και Al_2O_3 , έγινε μετά την εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος Al_2O_3 και την οξείδωση του υποστρώματος δια μέσου αυτού με την χρήση υψηλής ισχύος πλάσματος. Αντίστοιχα θετικά αποτελέσματα έχουμε και στο διηλεκτρικό Y_2O_3 που δημιουργήθηκε με τη μέθοδο της οξείδωσης σε

υψηλή πίεση (HPO – High Pressure Oxidation) σε συνδυασμό με ανόπτηση σε χαμηλή θερμοκρασία μετά την εναπόθεση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου (LOA – Low Activation Annealing)[31]. Τα θετικά αποτελέσματα του Y_2O_3 αποδόθηκαν στη διάχυση ατόμων Y στη διεπιφάνεια τα οποία αδρανοποιούν μέσω του σθένους (“valency passivation”) πλεγματικά κενά οξυγόνου[31,32] λόγω της μείωσης των ακόρεστων δεσμών στο ενδιάμεσο στρώμα GeO_2 .

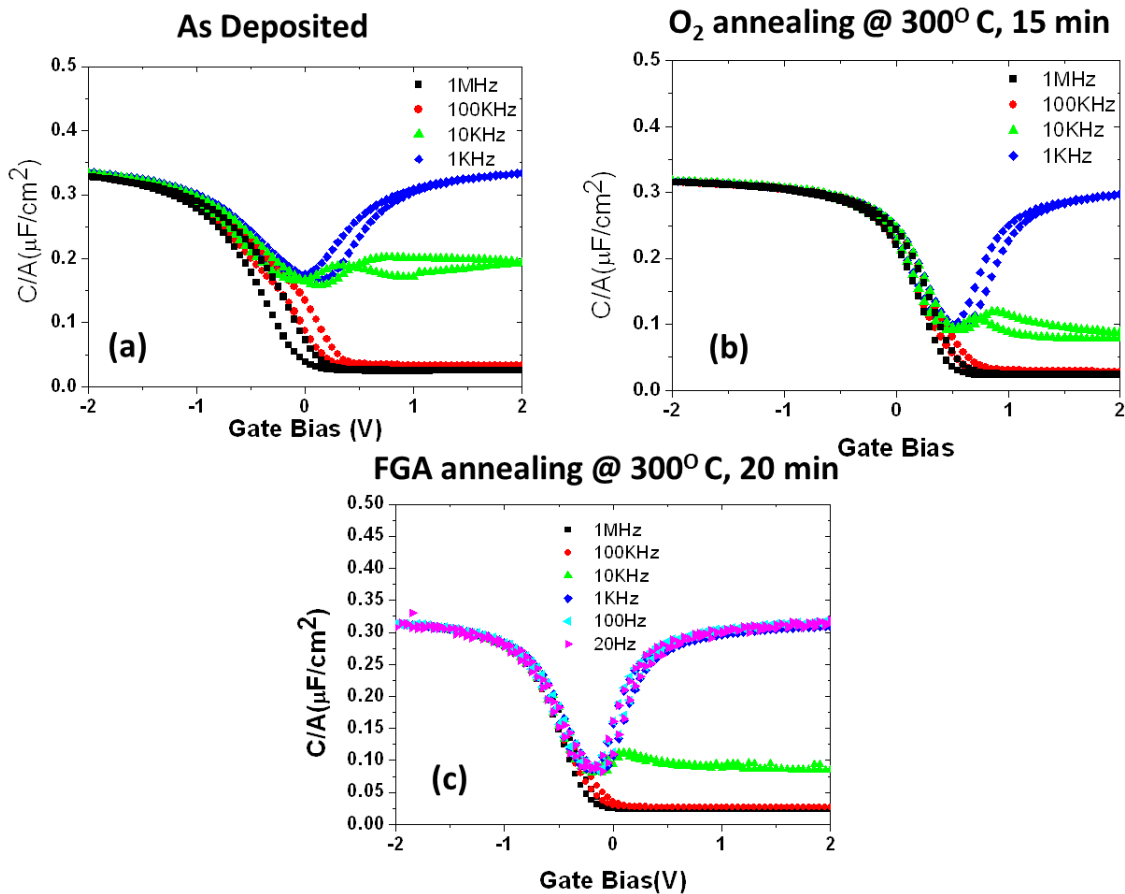
3.4 Διατάξεις MOS $Al_2O_3/GeO_2/Ge$

Βασιζόμενοι στα συμπεράσματα της προηγούμενης παραγράφου, παρασκευάστηκαν διατάξεις MOS με στρώμα αδρανοποίησης GeO_2 και ένα στρώμα διηλεκτρικού Al_2O_3 . Για την ανάπτυξη του GeO_2 χρησιμοποιήσαμε υποστρώματα $Ge(100)$ p-τύπου ($\rho \sim 1.1-2.1 \Omega \text{ cm}$). Στο πρώτο στάδιο τα υποστρώματα εισάγονται στο θάλαμο μοριακής επιταξίας και θερμαίνονται στους 450° C για 30 λεπτά για την απομάκρυνση του φυσικού οξειδίου του υποστρώματος. Η απομάκρυνση του οξειδίου επιβεβαιώνεται με τη βοήθεια του RHEED από την 2×1 αναδομημένη επιφάνεια του Ge. Μετά τον καθαρισμό τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε φούρνο όπου θερμάνθηκαν σε ατμόσφαιρα O_2 πίεσης 1 bar στους 450° C . Κάτω από αυτές τις συνθήκες δημιουργήθηκαν τέσσερα διαφορετικά δείγματα με θερμικό GeO_2 για χρόνους οξείδωσης 30 sec, 70 sec, 5 min και 60 min. Τα αντίστοιχα πάχη των τεσσάρων δειγμάτων βρέθηκαν ίσα με 1.5, 2.2, 3.2 και 9.3 nm^{12} . Για την προστασία του υγροσκοπικού GeO_2 αναπτύχθηκε ένα στρώμα Al_2O_3 πάχους 4 nm για το οποίο, όπως είδαμε και στη θεωρητική μελέτη, αναμένουμε πολύ καλή συμβατότητα με το GeO_2 . Και στα τέσσερα δείγματα το Al_2O_3 αναπτύχθηκε στο θάλαμο μοριακής επιταξίας με το υπόστρωμα σε θερμοκρασία 250° C . Το Al εξαχνώθηκε με την βοήθεια κανονιού ηλεκτρονίων με ρυθμό 0.1 \AA/sec σε ατμόσφαιρα πλάσματος οξυγόνου πίεσης 10^{-5} torr και ισχύος 350 W όπως δημιουργήθηκε από τη RF πηγή που είναι συνδεδεμένη στο θάλαμο ανάπτυξης. Το πάχος του οξειδίου για όλα τα δείγματα ήταν 4 nm. Στην τελική φάση για την πραγματοποίηση των ηλεκτρικών μετρήσεων εναποθέσαμε με την χρήση μάσκας κυκλικές επαφές πάχους 30 nm εξαχνώνοντας Pt με τη βοήθεια του κανονιού ηλεκτρονίων. Για τις ηλεκτρικές μετρήσεις στην πίσω πλευρά του δείγματος έγινε απόθεση του εύηκτου κράματος In-Ga για τη δημιουργία ωμικής επαφής. Οι μετρήσεις χωρητικότητας-τάσης (C-V) των MOS έγινε με το μετρητή HP 4192 LCR από την περιοχή της αναστροφής προς την περιοχή της συσσώρευσης (και αντίστροφα χωρίς καθυστέρηση) για να αποφευχθεί η αρχική φόρτιση του διηλεκτρικού.

Στην Εικόνα 3.16 βλέπουμε τις καμπύλες C-V της δομής $Al_2O_3/GeO_2/p-Ge$ για το παχύτερο στρώμα $GeO_2(9.3 \text{ nm})$. Οι καμπύλες C-V έχουν μια μικρή διασπορά ως προς το μέγιστο της χωρητικότητας στην περιοχή της συσσώρευσης η οποία μειώνεται

¹² Το πάχος του GeO_2 καθορίστηκε με μετρήσεις ελλειγομετρίας από το Research Institute Tech. Phys. της Ουγγαρίας στα πλαίσια συνεργασίας για το πρόγραμμα ANNA EU PROJECT.

αισθητά μετά από ανόπτηση της διάταξης σε ατμόσφαιρα O_2 στους $300^\circ C$ και εξαλείφεται αν κάνουμε ένα επιπλέον βήμα ανόπτησης στην ίδια θερμοκρασία σε ατμόσφαιρα forming gas. Επιπλέον τα βήματα ανόπτησης μειώνουν την αρχική υστέρηση που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.16(a). Με τη χρήση ενός προσομοιωτή C-V [33] αναλύοντας την καμπύλη των 100 kHz (Εικόνα 3.16(a)) στις μετρήσεις της βρίσκουμε ότι το EOT της συνολικής διάταξης είναι ίσο με 9.59 nm.



Εικόνα 3.16: Καμπύλες C-V για τη διάταξη $MOS Al_2O_3(4nm)/GeO_2(9.3nm)/p-Ge$ όπως αναπτύχθηκε (a), μετά από ανόπτηση σε ατμόσφαιρα οξυγόνου στους $300^\circ C$ για 15 λεπτά και μετά από ένα επιπλέον βήμα ανόπτησης σε forming gas στους $300^\circ C$ για 20 λεπτά.

Παρόλα τα καλά ποιοτικά χαρακτηριστικά των καμπυλών C-V το μεγάλο ισοδύναμο πάχος που υπολογίστηκε μας δείχνει ότι η διηλεκτρική σταθερά του GeO_2 θα έχει πιθανότατα σχετικά χαμηλή τιμή. Στην Εικόνα 3.17 βλέπουμε τις καμπύλες C-V για διαφορετικά πάχη GeO_2 και 4nm Al_2O_3 που παρασκευάσαμε.

Έχοντας διατάξεις $Al_2O_3/GeO_2/p-Ge$ με μεταβλητό πάχος GeO_2 μπορούμε να υπολογίσουμε την διηλεκτρική σταθερά του GeO_2 με τον παρακάτω τρόπο:

Το ισοδύναμο πάχος οξειδίου ορίζεται ως :

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k_{ox}} * t_{ox}, \quad (3.2)$$

όπου t_{ox} το πάχος του οξειδίου και k_{SiO_2}, k_{ox} η διηλεκτρική σταθερά SiO_2 και οξειδίου.

Η χωρητικότητα ενός πυκνωτή συναρτήσει του EOT μπορεί να γραφεί ως :

$$C = \frac{k_{SiO_2} \epsilon_0 A}{EOT} \quad (3.3)$$

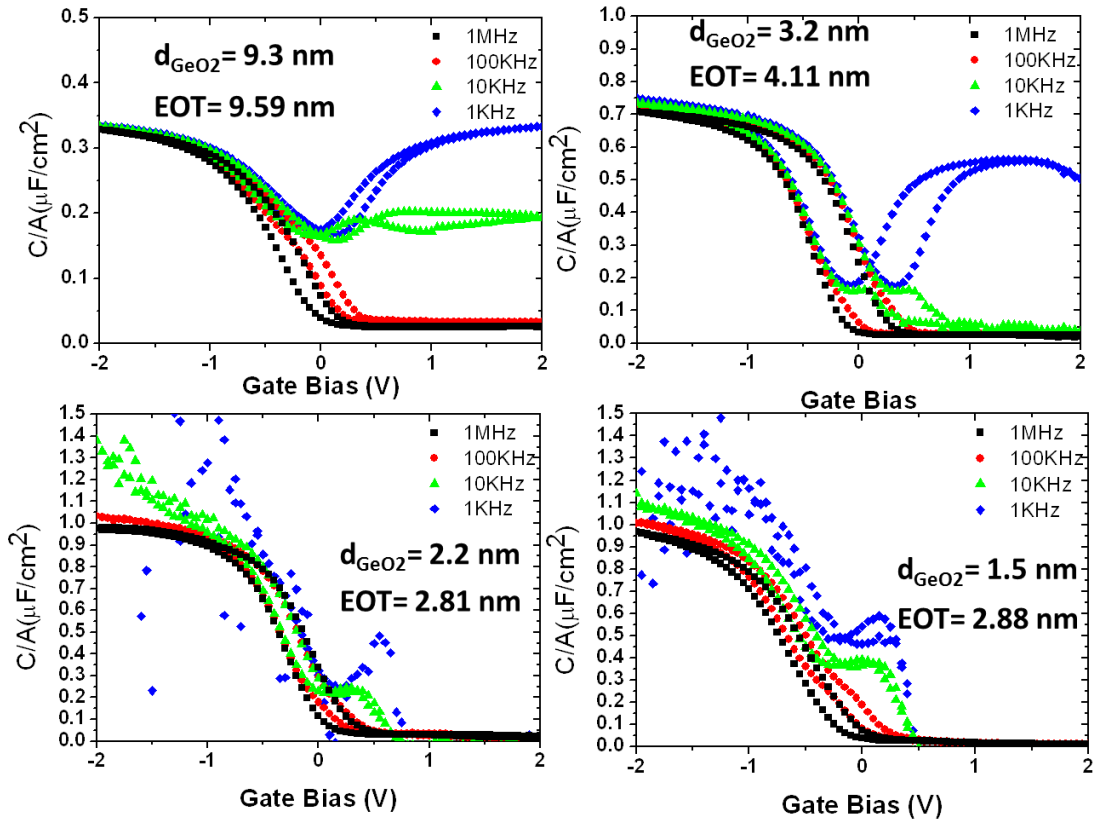
Με ϵ_0 , A η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και η επιφάνεια του πυκνωτή αντίστοιχα.

Στην περίπτωση μας έχουμε δύο πυκνωτές (GeO_2 , Al_2O_3) συνδεδεμένους σε σειρά οπότε η συνολική χωρητικότητα που μετράμε στις C-V καμπύλες γράφεται ως:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{GeO_2}} + \frac{1}{C_{Al_2O_3}} \quad (3.4)$$

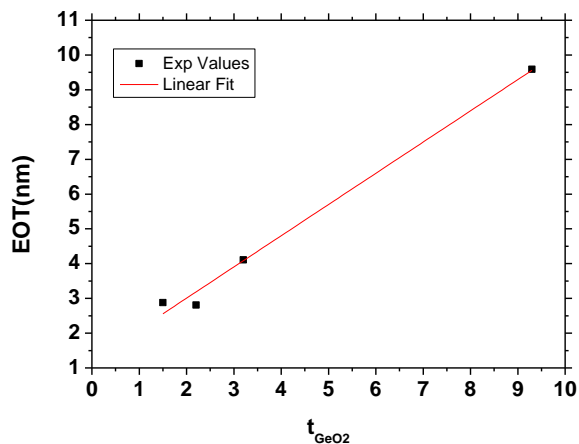
Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 3.2 , 3.3 και 3.4 έχουμε ότι το ισοδύναμο πάχος στη δική μας περίπτωση θα δίνεται από τη σχέση:

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k_{GeO_2}} t_{GeO_2} + \frac{k_{SiO_2}}{k_{Al_2O_3}} t_{Al_2O_3} \quad (3.5)$$



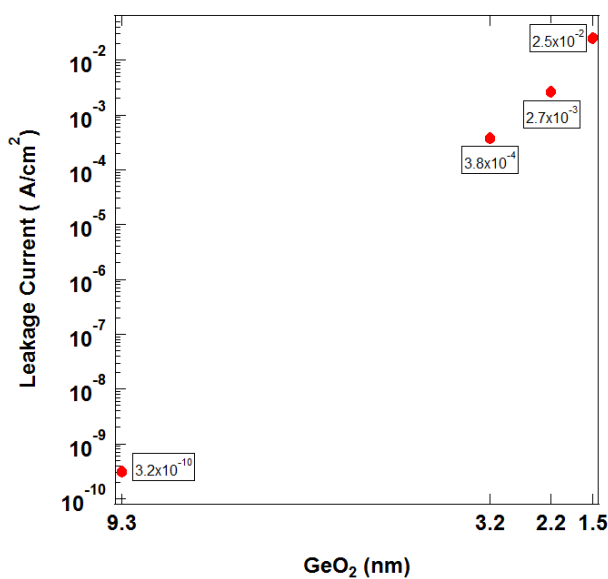
Εικόνα 3.17 Καμπύλες C-V για τη διάταξη MOS $Al_2O_3(4nm)/GeO_2(x nm)/p-Ge$ με μεταβλητό πάχος GeO_2 . Οι τιμές EOT που αναφέρονται υπολογίστηκαν με προσομοίωση των καμπυλών 100 kHz[33]

Με γραμμική προσαρμογή στη σχέση 3.5 η κλίση της ευθείας θα μας δώσει την διηλεκτρική σταθερά του GeO_2 , η ευθεία προσαρμογής φαίνεται στην Εικόνα 3.18.

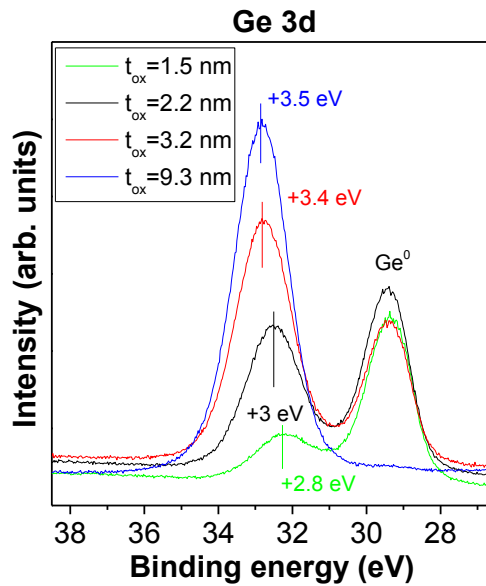


Εικόνα 3.18: Γραμμική προσαρμογή της σχέσης 3.5 στα ζεύγη τιμών που αντιστοιχούν στην Εικόνα 3.17

Η διηλεκτρική σταθερά του GeO_2 είναι ίση με 4.4 ± 0.2 που είναι σύμφωνη με πρόσφατες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία[34]. Η μικρή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς έχει ως αποτέλεσμα την ραγδαία αύξηση του ρεύματος διαρροής καθώς μειώνεται το πάχος του GeO_2 . Στην Εικόνα 3.19 βλέπουμε τα ρεύματα διαρροής υπό τάση 1V στην περιοχή αναστροφής για τα τέσσερα δείγματα θερμικού GeO_2 που παρουσιάστηκαν στην Εικόνα 3.17.



Εικόνα 3.19: Ρεύμα διαρροής υπό τάση 1V (αναστροφή) για τα δείγματα της Εικόνας 3.17



Εικόνα 3.20: Η κορυφή Ge3d από τις XPS μετρήσεις των διατάξεων GeO₂/p-Ge για διαφορετικά πάχη GeO₂

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο από τα δείγματα Al₂O₃/GeO₂/p-Ge είναι η χημική συμπεριφορά του GeO₂ με την μείωση του πάχους του. Στην Εικόνα 3.20 βλέπουμε μετρήσεις XPS για την κορυφή του 3d τροχιακού του Ge (Ge-3d) για τα τέσσερα δείγματα που παρασκευάσαμε. Στη διεθνή βιβλιογραφία είναι γενικά παραδεκτό, ότι χημική μετατόπιση της κορυφής Ge-3d[35,36] σε ένα εύρος τιμών από 3.2 έως 3.8 eV αντιστοιχεί σε στοιχειομετρικό GeO₂. Από τις χημικές μετατοπίσεις του οξειδωμένου γερμανίου βλέπουμε ότι με την μείωση του πάχους κάτω από τα περίπου 3nm έχουμε την δημιουργία υποστοιχειομετρικού GeO_x το οποίο συνδέεται με τη δημιουργία παγίδων φορτίου στη διεπιφάνεια. Αυτός είναι ο λόγος για τις κακές ηλεκτρικές ιδιότητες των MOS όσο το πάχος του GeO₂ μειώνεται.

Η χαμηλή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς σε συνδυασμό με την αναγκαιότητα στρώματος GeO₂ με μεγάλο πάχος για την αποφυγή του υποστοιχειομετρικού GeO_x δείχνουν ότι πολύ δύσκολα θα μπορέσει το GeO₂ να χρησιμοποιηθεί ως στρώμα αδρανοποίησης για διατάξεις με EOT < 1nm. Τέλος η μικρή ενεργειακή διαφορά των άκρων των ζωνών αγωγιμότητας Ge/GeO₂ (CBO- Conduction Band Offset) που είναι περίπου ίση με 0.6 eV[37] δυσχεραίνει ακόμα περισσότερο την υιοθέτηση του GeO₂, ειδικότερα για τα MOSFETs n-τύπου.

Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι τα παραπάνω αποτελέσματα πιθανότατα συνδέονται με τη μέθοδο ανάπτυξης που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα μελέτη. Κατά τη διάρκεια της έρευνας μας παρουσιάστηκαν αντίστοιχες διατάξεις με πολύ καλές επιδόσεις. Πιο συγκεκριμένα, η οξείδωση του υποστρώματος μέσα από ένα στρώμα Al₂O₃ με πλάσμα μεγάλης ισχύος έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα σε διατάξεις Al₂O₃/GeO₂/Ge με EOT 0.98 nm. [30]

3.5 Χημεία του λανθανιδίου του γερμανίου (LaGeO_x)

Μια εναλλακτική λύση για ένα αποτελεσματικό στρώμα αδρανοποίησης της επιφάνειας του Ge είναι το γερμανίδιο του λανθανίου (LaGeO_x) και έχει προταθεί από την ομάδα μοριακής επιταξίας του Δημοκρίτου το 2008[4]. Το LaGeO_x έχει καλύτερα φυσικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με το GeO₂ όπως μεγαλύτερη τιμή διηλεκτρικής σταθεράς που υπολογίζεται στο εύρος 9-12[4,38] και αρκετά μεγάλη ενεργειακή διαφορά των άκρων των ζωνών αγωγιμότητας, περίπου 2.1 eV[39]. Η πολύ καλή αδρανοποίηση που προσφέρει το LaGeO_x επιβεβαιώνεται από τις σχεδόν ιδανικές καμπύλες C-V[4], αλλά μέχρι σήμερα ο μηχανισμός πίσω από την ευεργετική αυτή επίδραση δεν είχε μελετηθεί.

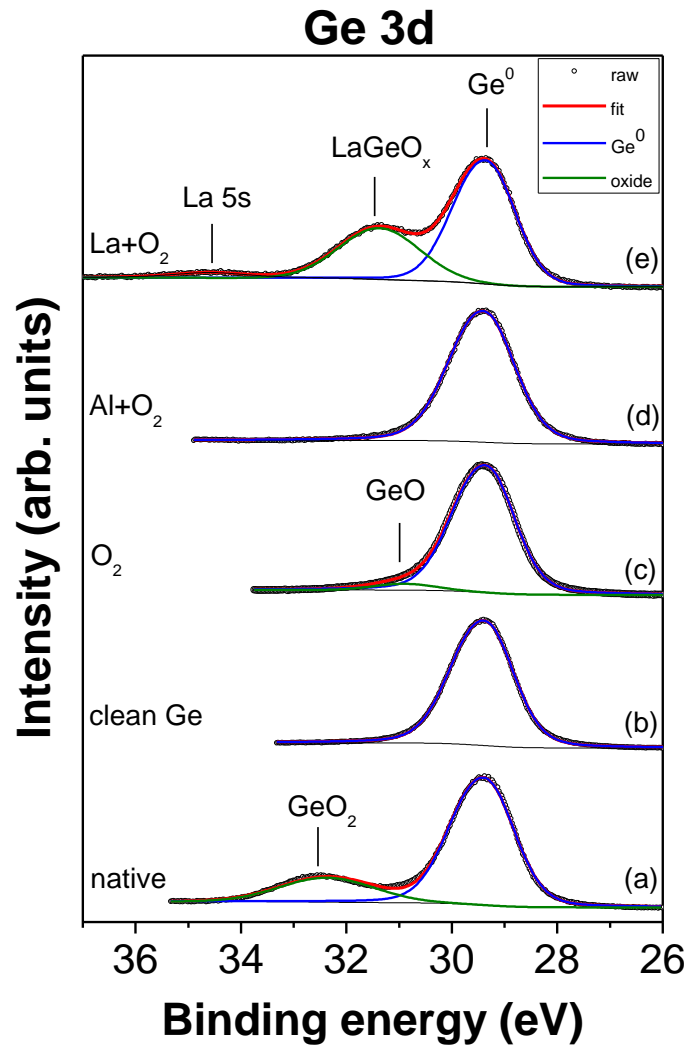
Στην παρούσα παράγραφο θα μελετήσουμε την οξείδωση του Ge παρουσία λανθανίου με την χρήση φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS). Θα παρουσιάσουμε ενδείξεις ότι η μεταβολή που επιφέρει το La στην χημεία της επιφάνειας κατά την οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα την αποτροπή σχηματισμού πτητικού GeO, ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα - όπως είδαμε και στις προηγούμενες παραγράφους - που ενυπάρχουν στις διατάξεις Ge. Για σύγκριση των αποτελεσμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων μελετήθηκε παράλληλα η οξείδωση του υποστρώματος Ge παρουσία Hf ή Al. Τέλος θα προτείνουμε ένα μηχανισμό που είναι πιθανό να κρύβεται πίσω από τον σχηματισμό του ευεργετικού στρώματος LaGeO_x.

Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα Ge(001) n και p τύπου ($\rho \sim 0.01$ έως $1 \Omega \text{ cm}$). Στο πρώτο στάδιο τα υποστρώματα θερμάνθηκαν στον θάλαμο υπερυψηλού κενού στους 450°C για 30 λεπτά ώστε να αφαιρεθεί το φυσικό οξείδιο. Στα υποστρώματα του Ge εναποθέσαμε La με τη χρήση ενός κελιού τήξης με χοάνη τήξης ταντάλιου, ενώ Hf και Al εναποτέθηκε με τη βοήθεια κανονιού ηλεκτρονίων. Ο ρυθμός εναπόθεσης και για τα τρία μέταλλα ήταν $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$ και η θερμοκρασία του υποστρώματος ήταν σταθερή στους 250°C ενώ δημιουργήθηκαν δείγματα μεταβλητού πάχους από 0.5 έως 2 nm για κάθε μέταλλο. Ακολούθησε οξείδωση των δειγμάτων με την εισαγωγή μοριακού οξυγόνου έως ότου η πίεση στο θάλαμο να φτάσει τα 10^{-5} torr . Κατά την οξείδωση το υπόστρωμα παρέμεινε σε σταθερή θερμοκρασία 250°C και ο χρόνος οξείδωσης για διαφορετικά δείγματα κυμάνθηκε από 5 έως 60 λεπτά. Τα δείγματα μελετήθηκαν με XPS και η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε με προσαρμογή των φασμάτων - μετά από αφαίρεση του υποβάθρου με τη μέθοδο Shirley - με συναρτήσεις Voigt¹³.

Στην Εικόνα 3.21 βλέπουμε το φάσμα της κορυφής Ge-3d, να διευκρινίσουμε ότι οι προσαρμογές της διπλής κορυφής του Ge-3d (Ge-3d_{5/2} και Ge-3d_{3/2}) έγιναν κρατώντας σταθερό το διαχωρισμό τους λόγω αλληλεπίδρασης σπίν-τροχιάς στα 0.59 eV και τον

¹³ Οι συναρτήσεις Voigt προκύπτουν από την συνέλιξη Γκαουσιανών και Λορεντιανών συναρτήσεων.

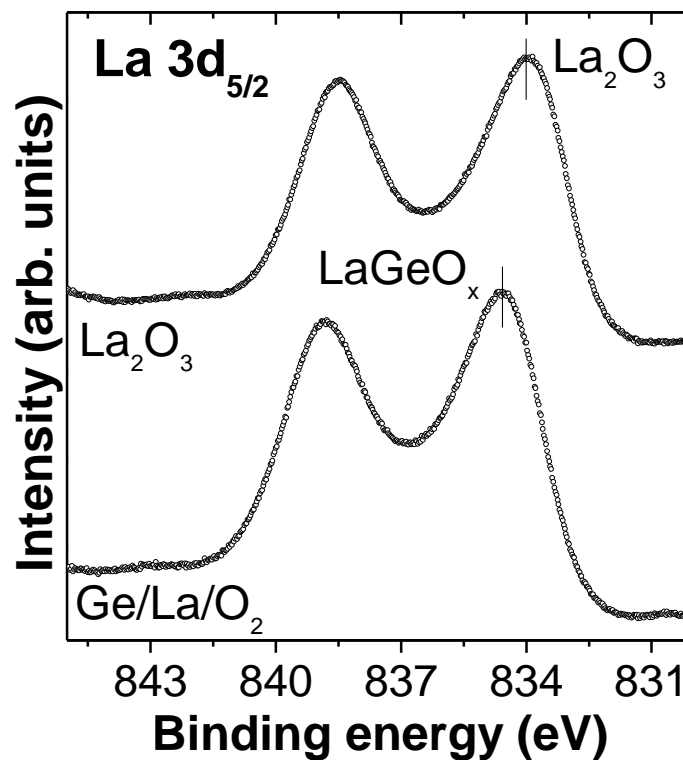
λόγο του εμβαδού των δύο κορυφών (spin doublets) Ge-3d ίσο με 2:3. Τα φάσματα ευθυγραμμίστηκαν ως προς την κορυφή του Ge-Ge (Ge^0) δεσμού στα 29.4 eV.



Εικόνα 3.21: Φάσμα XPS κορυφής του Ge για (a) Ge με φυσικό οξείδιο, (b) Καθαρό υπόστρωμα Ge, (c) Μετά την έκθεση του υποστρώματος σε O_2 για 30 λεπτά, (d) Έκθεση σε O_2 για 30 λεπτά της δομής Al(1 nm)/Ge και (e) Έκθεση σε O_2 για 30 λεπτά της δομής La(1 nm)/Ge

Στην Εικόνα 3.21(a) βλέπουμε την παρουσία του φυσικού GeO_2 με μια μετατόπιση στην ενέργεια δέσμευσης κατά 3.2 eV[36] πριν τον καθαρισμό του υποστρώματος, το οποίο μετά την ανόπτηση απομακρύνεται πλήρως (Εικόνα 3.21(b)). Η έκθεση του καθαρού υποστρώματος σε ατμόσφαιρα O_2 οδηγεί στη δημιουργία πολύ μικρής ποσότητας οξειδίου με στοιχειομετρία GeO (αφού η κορυφή μετατοπίζεται κατά 1.7 eV που

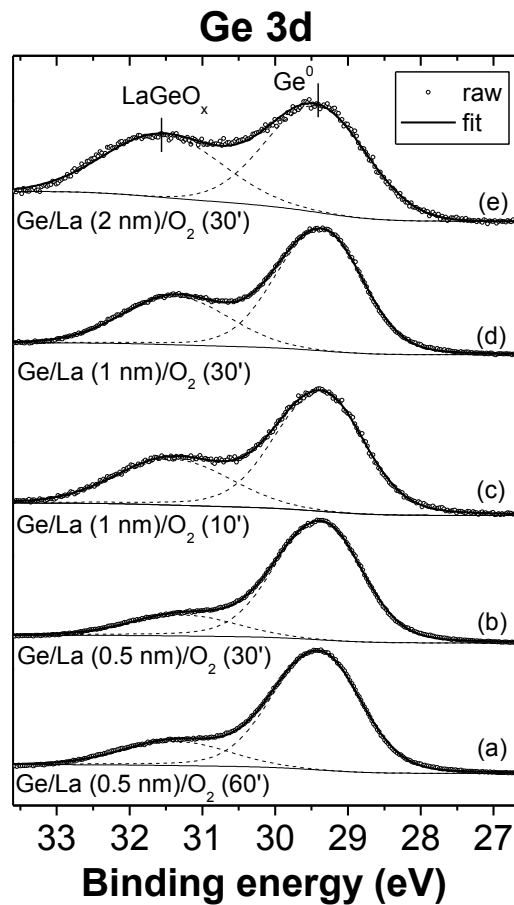
αντιστοιχεί σε κατάσταση οξειδωσης του Ge^{+2} [35]). Από την Εικόνα 3.21(d) βλέπουμε ότι η παρουσία ενός λεπτού στρώματος Al δεν παίζει ρόλο στην οξειδωση του υποστρώματος Ge και όλο το οξυγόνο καταναλώνεται στην δημιουργία Al_2O_3 . Όταν όμως η οξειδωση γίνεται παρουσία La οι αλλαγές είναι δραστικές όπως φαίνεται από το φάσμα της Εικόνας 3.21(e). Μια ισχυρή κορυφή οξειδωσης με ενεργειακή διαφορά ίση με 2.2 eV από την κορυφή Ge^0 αποδίδεται στη δημιουργία ενός στρώματος LaGeO_x . Η χημική μετατόπιση της οξειδωμένης κορυφής βρίσκεται μεταξύ της μετατόπισης του Ge σε στοιχειομετρία GeO και Ge_2O_3 (1.7 και 2.8 eV αντίστοιχα για τις καταστάσεις οξειδωσης του Ge^{+2} και Ge^{+3} [35]). Η απόδοση του στην δημιουργία LaGeO_x θεμελιώνεται εξετάζοντας τις αλλαγές στην κορυφή La-3d της Εικόνας 3.22. Η μετατόπιση της κορυφής είναι διαφορετική από αυτή του La_2O_3 ¹⁴ όπως φαίνεται στο σχήμα και η χημική μετατόπιση σε μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης από αυτή του στοιχειομετρικού La_2O_3 αποδίδεται στον σχηματισμό δεσμών La-O-Ge σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες για τη σύστημα του LaSiO_x [40].



Εικόνα 3.22 Φάσμα XPS της κορυφής La-3d ενός δείγματος στοιχειομετρικού La_2O_3 (10 nm) και ενός λεπτού στρώματος La σε υπόστρωμα Ge μετά την έκθεση σε ατμόσφαιρα O_2 (κάτω).

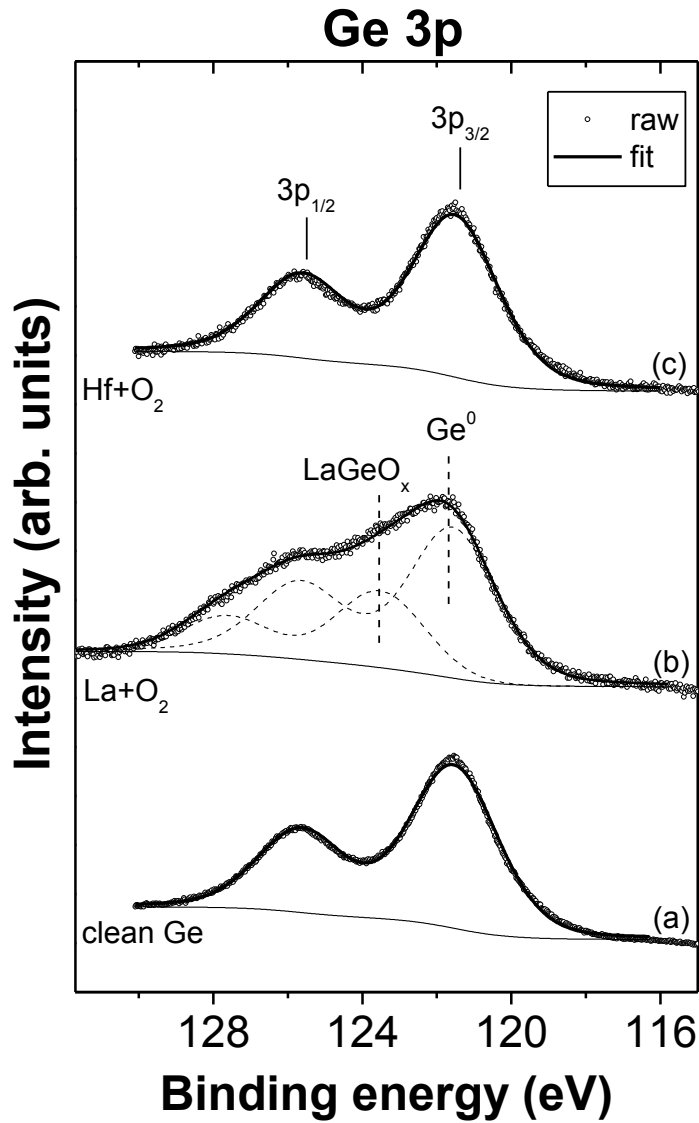
¹⁴ Για τη σύγκριση δημιουργήθηκε δείγμα La_2O_3 μεγάλου πάχους (~10 nm). Η τιμή της οξειδωμένης κορυφής La3d είναι σύμφωνη με τις αναφορές για στοιχειομετρικό La_2O_3 στη διεθνή βιβλιογραφία.

Στην Εικόνα 3.23 βλέπουμε την επίδραση των παραμέτρων της οξείδωσης, πάχος στρώματος La και χρόνος οξείδωσης, στην οξείδωση την επιφάνειας Ge όπως ερμηνεύονται από την ανάλυση των μετρήσεων XPS της κορυφής 3d του Ge. Στα πάχη που διερευνήσαμε (0.5 έως 2nm) βλέπουμε ότι το LaGeO_x είναι παχύτερο όσο αυξάνουμε το πάχος του στρώματος La. Η αύξηση του πάχους του LaGeO_x σταματά για αρχικό πάχος La μεγαλύτερο των 2 nm όπου πάνω από το LaGeO_x αρχίζει και αναπτύσσεται La_2O_3 . Όπως μπορούμε να δούμε από την Εικόνα 3.23, ο χρόνος οξείδωσης δεν επηρεάζει το πάχος του LaGeO_x αφού το εμβαδόν της οξειδωμένης κορυφής δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα O_2 . Επιπροσθέτως η στοιχειομετρία του LaGeO_x δεν μεταβάλλεται ούτε με το χρόνο οξείδωσης ούτε με το αρχικό πάχος του La αφού η κορυφή που αντιστοιχεί στο LaGeO_x είναι σταθερά μετατοπισμένη κατά 2.2 eV προς μεγαλύτερες ενέργειες δέσμησης.



Εικόνα 3.23: Φάσμα XPS της κορυφής Ge-3d για διαφορετικά πάχη La σε υπόστρωμα Ge και διαφορετικούς χρόνους οξείδωσης. Το πάχος La / χρόνος οξείδωσης αναφέρεται κάτω από κάθε φάσμα Ge-3d της εικόνας.

Αυτή η ιδιότητα της οξείδωσης του υποστρώματος με τη βοήθεια του μετάλλου παρατηρείται μόνο στο La. Στην περίπτωση του Al [Εικόνα 3.21(d)], αλλά και του Hf, το οξυγόνο καταναλώνεται από τα μέταλλα χωρίς τη συμμετοχή του Ge. Στην Εικόνα 3.24 βλέπουμε



Εικόνα 3.24: Ανάλυση των φασμάτων XPS της κορυφής Ge-3p για (a) Καθαρό υπόστρωμα Ge (b) Ge/La (0.5 nm) μετά από έκθεση σε O₂ για 60 λεπτά και (γ) Ge/Hf (0.5 nm) μετά από έκθεση σε O₂ για 60 λεπτά. Οι στικτές γραμμές αντιστοιχούν στο (b) αντιστοιχούν στις δύο καμπύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην προσαρμογή του φάσματος.

το φάσμα XPS της κορυφής Ge-3p¹⁵ δειγμάτων που οξειδώθηκαν με την παρουσία στρώματος La ή Hf πάχους 1nm. Η προσαρμογή των φασμάτων στη διπλή κορυφή 3p (Ge-3p_{1/2} και Ge-3p_{3/2}) έγινε κρατώντας σταθερό το διαχωρισμό τους λόγω αλληλεπίδρασης σπιν-τροχιάς στα 4 eV και τον λόγο του εμβαδού των δύο κορυφών ίσο με 1:2. Η προσαρμογή της κορυφής που αντιστοιχεί στη δομή Ge/La(1 nm) απαιτεί δύο κορυφές που αποδίδονται στη δημιουργία του LaGeO_x, όπως είδαμε και από τις Εικόνες 3.21 και 3.22. Η προσαρμογή της κορυφής του Ge/Hf γίνεται με μια μη οξειδωμένη κορυφή δείχνοντας ότι σε αντίθεση με το La, το Hf δεν συμμετέχει στην οξείδωση της επιφάνειας του Ge και χρησιμοποιεί όλο το οξυγόνο για την δημιουργία HfO₂.

Για να εξηγήσουμε τη διαφορετική συμπεριφορά του La σε σύγκριση με το Hf και το Al δημιουργήσαμε ένα μοντέλο ορίζοντας την ατομική πυκνότητα (N_o) που αντιστοιχεί σε ένα άτομο οξυγόνου οξειδίου A_xO_y. Αναλυτικότερα ο μοναδιαίος όγκος V_o που αντιστοιχεί σε ένα οξείδιο A_xO_y που περιέχει μόνο ένα άτομο οξυγόνου [41] είναι ίσος με V_o=M(A_x/yO)/ρ(A_xO_y), όπου η μάζα M(A_x/yO)=(x/y)M_A+M_O. Βάσει των προηγούμενων σχέσεων ορίζουμε την ατομική πυκνότητα οξυγόνου ως N_o=1/V_o.

Στον Πίνακα 3.1 υπολογίσαμε τις τιμές N_o για μια σειρά οξειδία σχετικά με το πείραμα μας. Η μικρότερη τιμή του N_o αντιστοιχεί στο La₂O₃, η ανάγκη του ηλεκτροθετικού La¹⁶ να συνδεθεί με άτομα οξυγόνου ικανοποιείται δημιουργώντας ένα στερεό διάλυμα (solid solution) (La₂O₃)_{1-z}(GeO₂)_z¹⁷ με την ανάμιξή του με το πυκνότερο σε οξυγόνο GeO₂.

	GeO ₂ [39] Άμορφο	La ₂ O ₃ Εξαγωνικό	La ₄ GeO ₈ [40] Ορθορομβικό	La ₂ GeO ₅ [40] Μονοκλινικό	La ₂ Ge ₂ O ₇ [40] Τρικλινικό	HfO ₂ Μονοκλινικό	Al ₂ O ₃ Εξαγωνικό
ρ(g/cm³)	3.6	6.57	6.11	5.87	5.62	10.11	3.98
V_o(Å³)	24.1	27.44	25.7	24.3	22.6	17.28	14.15
N_o(at/nm³)	41.5	36.4	39	41.1	44.26	57.8	70.7

Πίνακας 3.1: Παράμετροι οξειδίων μετάλλων και μιγμάτων τους με GeO₂, ρ, V_o και N_o αντιστοιχούν σε πυκνότητα, όγκος που αντιστοιχεί σε ένα άτομο οξειδίου και ατομική πυκνότητα οξυγόνου αντίστοιχα.

¹⁵ Χρησιμοποιήσαμε την κορυφή 3p του Ge γιατί υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των κορυφών Ge-3d και Hf-5p.

¹⁶ Το La έχει ηλεκτραρνητικότητα (κατά Pauling) ίση με 1.1, από τις χαμηλότερες στον περιοδικό πίνακα. Οι τιμές για τα στοιχεία Ge, Al και Hf είναι 2.01, 1.61 και 1.3 αντίστοιχα.

¹⁷ Μια καλύτερη προσέγγιση για το μοντέλο θα μπορούσε να γίνει αν κανείς μπορούσε να υπολογίσει τις τιμές του N_o για διάφορες τιμές του z, όμως ακόμα κι αν το z ήταν γνωστό για ορισμένες περιπτώσεις γερμανιδίων του λανθανίου δεν θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε τις απαιτούμενες παραμέτρους (πχ V_o) αφού τα οξείδια βρίσκονται σε άμορφη φάση. Επομένως περιορίσαμε τους υπολογισμούς μας σε γερμανίδια του λανθανίου με γνωστή κρυσταλλική δομή, όπως αυτά που παραθέτουμε στον Πίνακα 3.1.

Η τάση για ανάμιξη του αραιού σε οξυγόνο La_2O_3 με το πυκνότερο GeO_2 επιβεβαιώνεται από τα λανθανίδια του Πίνακα 3.1. Το La_2O_3 έχει την χαμηλότερη τιμή N_{O} από κάθε γερμανίδιο του λανθανίου και με τη σειρά τους αυτά ακολουθούν μια ανοδική τάση του N_{O} από τα οξειδία πλούσια σε La στα οξειδία πλούσια σε Ge ($N_{\text{O}}(\text{La}_2\text{O}_3) < N_{\text{O}}(\text{La}_4\text{GeO}_8) < N_{\text{O}}(\text{La}_2\text{GeO}_5) < N_{\text{O}}(\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7)$) επιβεβαιώνοντας την τάση τους για σχηματισμό οξειδίων με μεγαλύτερη τιμή N_{O} με τη ανάμιξη τους με το GeO_2 .

Με αυτό το μοντέλο μπορούμε να δούμε γιατί κατά την οξείδωση του Hf, Al δεν περιμένουμε ανάμιξη με το GeO_2 . Οι μεγάλες τιμές N_{O} που έχουν τα Al_2O_3 , HfO_2 σε σύγκριση με το GeO_2 μας δείχνουν ότι η ανάμιξή τους θα μειώσει το συνολικό N_{O} , έτσι κατά την οξείδωσή τους θα περιμένει κανείς την ανάπτυξη ενός στρώματος HfO_2 ή Al_2O_3 πάνω από ένα στρώμα GeO_2 . Αυτή η τάση για διαχωρισμό ίσως εξηγεί και τις μη-οξειδωμένες επιφάνειες που παρατηρούνται σε HfO_2 στο Ge. Οι διεπιφάνειες αυτές έχουν πολύ κακές ηλεκτρικές ιδιότητες[41], πιθανώς λόγω των ατελειών στη διεπιφάνεια που δημιουργούνται από την εκρόφιση των πτητικών μορίων GeO , αλλά και τις χωριστές φάσεις των Al_2O_3 - GeO_2 που αναπτύσσονται όταν το Ge οξειδώνεται παρουσία στρώματος Al_2O_3 [27].

Από την άλλη πλευρά βλέπουμε τις θετικές επιπτώσεις που έχει το La στην οξείδωση της επιφάνειας του Ge. Το La μεταβάλλει την χημεία στην διεπιφάνεια δημιουργώντας το LaGeO_x με την ανάμιξη La_2O_3 - GeO_2 . Η αλληλεπίδραση GeO_2 και Ge ελαχιστοποιείται και η δημιουργία πτητικών μορίων GeO αποφεύγεται οδηγώντας σε μια διεπιφάνεια με χαμηλή πυκνότητα ατελειών. Αυτός είναι πιθανότατα ο λόγος της πολύ καλής συμπεριφοράς του LaGeO_x ως στρώμα αδρανοποίησης σε διατάξεις MOS και τις ιδανικές καμπύλες που παρατηρήθηκαν χωρίς διασπορά με τη μεταβολή της συχνότητας, χωρίς υστέρηση και χαμηλή πυκνότητα διεπιφανειακών καταστάσεων (D_{it}) κάτω από $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Κλείνοντας θα πρέπει να τονίσουμε ότι ο μηχανισμός της πυκνότητας οξυγόνου N_{O} που προτείνουμε δεν είναι ο μοναδικός παράγοντας που καθορίζει αν δυο οξειδία θα αναμιχθούν ή θα παραμείνουν διαχωρισμένα. Η μεθοδολογία εναπόθεσης, η θερμοκρασία, η πίεση του οξυγόνου, αλλά και η κρυσταλλική δομή του μίγματος ίσως παίζουν ρόλο στην ανάμιξη ή μη των οξειδίων.

3.6 Συμπληρώσεις – Συμπεράσματα.

Παρά τις ευεργετικές συνέπειες που έχει το LaGeO_x κατά την ανάπτυξη του πάνω στο Ge, η διηλεκτρική του σταθερά, αν και αρκετά μεγαλύτερη του GeO_2 , δεν έχει την τιμή που θα επιτρέψει την σμίκρυνση κάτω από τα 1 nm. Περαιτέρω λοιπόν έρευνα θα χρειαστεί για να βρεθεί ένα διηλεκτρικό μεγαλύτερης διηλεκτρικής σταθεράς(όπως το HfO_2 ή το ZrO_2) που θα αναπτυχθεί πάνω από το LaGeO_x για να πάρουμε μικρότερα EOT. Επεκτείνοντας τη μελέτη που είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο με οξείδωση παρουσία ενός επιπλέον στρώματος πάνω από το La[45] είδαμε ότι η επιλογή του κατάλληλου οξειδίου είναι σημαντική για τη διατήρηση του ευεργετικού διεπιφανειακού

στρώματος LaGeO_x . Από τη χημική ανάλυση παρατηρήσαμε ότι η ανάπτυξη HfO_2 [46] πάνω από το LaGeO_x διατηρεί ένα μέρος του διεπιφανειακού γερμανιδίου σε αντίθεση με την ανάπτυξη Al_2O_3 όπου όλο το LaGeO_x καταναλώνεται για την δημιουργία LaAlO_y . Επιπροσθέτως άλλες μελέτες [47] καταδεικνύουν τη σημασία των παραμέτρων ανάπτυξης, αλλά και τις διεργασίες που απαιτούνται μετά την εναπόθεση για την αποτελεσματική συρρίκνωση του LaGeO_x μετά την εναπόθεση HfO_2 . Η έρευνα θα πρέπει να εστιάσει στην βελτιστοποίηση των συνθηκών ανάπτυξης του HfO_2 ή εξεύρεση ενός άλλου καταλληλότερου διηλεκτρικού για το συνδυασμό του με το LaGeO_x .

Συμπερασματικά στο παρόν κεφάλαιο είδαμε τις αρνητικές επιδράσεις που δημιουργούνται στα διηλεκτρικά από τα πτητικά προϊόντα του θερμοδυναμικά ασταθούς οξειδίου του γερμανίου. Από την άλλη, η επιλογή κατάλληλου διηλεκτρικού για το συνδυασμό με το GeO_2 μπορεί να οδηγήσει στη μείωση αυτών των προϊόντων και των αρνητικών επιπτώσεών τους. Τα συμπεράσματά μας για την συμβατότητα των τρισθενών μετάλλων (Al, Y, La) με το GeO_2 είναι σε πλήρη συμφωνία με πρόσφατες πειραματικές μελέτες[30,31,32]. Οι διατάξεις όμως που παρουσιάζουν τις καλύτερες επιδόσεις (ως προς π.χ. χαμηλό D_{it} , μεγάλη κινητικότητα φορέων ή χαμηλά ρεύματα διαρροής) χρειάζονται ένα αρκετά παχύ στρώμα GeO_2 (~ 10 nm), ένα απαγορευτικό πάχος αν λάβει κανείς υπόψιν τη χαμηλή διηλεκτρική σταθερά του GeO_2 . Με αυτά τα δεδομένα, η αναζήτηση ενός οξειδίου με τα θετικά χαρακτηριστικά του GeO_2 ως προς την αδρανοποίηση της διεπιφάνειας αλλά ανώτερες φυσικές παραμέτρους, είναι σημαντική. Το LaGeO_x όπως είδαμε είναι μια ιδανική εναλλακτική επιλογή, αφού η δημιουργία των πτητικών προϊόντων αποτρέπεται και οι ηλεκτρικές επιδόσεις των διατάξεων εμφανίζουν σχεδόν ιδανική συμπεριφορά[4]. Περισσότερη έρευνα για την εφαρμογή του LaGeO_x σε μελλοντικές διατάξεις είναι απαραίτητη αφού παρόλη τη χαμηλή συγκέντρωση διεπιφανειακών καταστάσεων στο Ge/LaGeO_x [48], τα MOSFET Ge παρουσιάζουν χαμηλές κινητικότητες φορέων στο κανάλι[49].

Βιβλιογραφία

- [1] K. C. Saraswat, C. O. Chui, T. Krishnamohan, A. Nayfeh, and P. McIntyre, *Microelectron. Eng.*, **80**, **15** (2005)
- [2] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), <http://www.itrs.net/>.
- [3] K. Prabhakaran, F. Maeda, Y. Watanabe, and T. Ogino, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2244 (2000)
- [4] G. Mavrou, S. Galata, P. Tsipas, A. Sotiropoulos, Y. Panayiotatos, A. Dimoulas, E. K. Evangelou, J. W. Seo, and Ch. Dieker, *J. Appl. Phys.* **103**, 014506 (2008)
- [5] S.K. Wang, K. Kita, C. H Lee, T. Tabata, T. Nishimura, K. Nagashio, A. Toriumi, *J. Appl. Phys.* **108**, 054104 (2010).
- [6] S.K. Wang, K. Kita, T. Nishimura, K. Nagashio, A. Toriumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 04DA01
- [7] T. Sugawara, Y. Oshima, R. Sreenivasan, P.C. McIntyre, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 112912 (2007)
- [8] Y. Oshima, M. Shandalov, Y. Sun, P. Pianetta, P.C. McIntyre, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 183102 (2009).
- [9] C.C. Cheng, C.H. Chien, G.L. Luo, C.H. Yang, M.L. Kuo, J.H. Lin, C.K. Tseng, C.Y. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **154**, G155. (2007).
- [10] K. Kita, T. Takahashi, H. Nomura, S. Suzuki, T. Nishimura, A. Toriumi, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 6100 (2008).
- [11] K. Kita, S.K. Wang, M. Yoshida, C.H. Lee, K. Nagashio, T. Nishimura, A. Toriumi, *IEEE IEDM* **693** (2009).
- [12] E. Goliias, L. Tsetseris, A. Dimoulas, Pantelides, S.T. **88**, 427-430 (2011).

- [13] E. Goliias, L. Tsetseris, A. Dimoulas, *Microelectronic Engineering* **88**, 1432-1435 (2011).
- [14] E. Goliias, A. Tsetseris, A. Chronos, A. Dimoulas, *Microelectronic Engineering* **104**, 37-41 (2013).
- [15] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B.*, **59** 1758 (1999).
- [16] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [17] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [18] O. Jepsen, O.K. Andersen, *Solid State Commun.* **9**, 1763 (1971).
- [19] Y. Zhao, K. Kita, K. Kyuno, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* 94, 042901 (2009)
- [20] M.C. Cheynet, S. Pokrant, F. D. Tichelaar, and J. Rouviere, *J. Appl. Phys.* 101, 054101 (2007)
- [21] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [22] E. Merendez-Proupin, G. Gutierrez, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 035116
- [23] Bartos, A., Lieb, K. P., Uhrmacher, M. & Wiarda, D. *Acta Cryst. B*49, **165** (1993)
- [24] Ealet B, Elyakhloufi M., Gillet E. and Ricci M, *Thin Solid Films* **250**, 92 (1994)
- [25] P. Rouffignac, J. Park and R.G Gordon, *Chem. Mater.* **17**, 4808 (2005)
- [26] Y. Tu, J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4393 (2000).
- [27] K. Ng, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **59**, 132 (1999).
- [28] Z. Lu, C.J. Nicklaw, D.M. Fleetwood, R.D. Scrimpf, S.T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 285505 (2002).
- [29] T. Bakos, S.N. Rashkeev, S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **70**, 075203 (2004).
- [30] R. Zhang, N. Taoka, P.C. Huang, M. Takenaka, S. Takagi, *IEDM 2011 Tech. Dig.*, p. 642
- [31] C.H. Lee, T. Nishimura, T. Tabata, S.K. Wang, K. Nagashio, K. Kita, A. Toriumi,

IEDM 2010 Tech. Dig., p. 416.

- [32] T. Nishimura, C.H. Lee, T. Tabata, S.K. Wang, K. Nagashio, K. Kita, A. Toriumi, Appl. Phys. Express **4** (2011) 064201.
- [33] G. Apostolopoulos, G. Vellianitis, A. Dimoulas, J.C. Hooker, T. Conard, Appl. Phys. Lett. **84**, 260 (2004)
- [34] S.N.A. Murad, P.T. Baine, D.W. McNeill, S.J.N. Mitchell, B.M. Armstrong, M. Modreanu, G. Hughes, R.K. Chellappan, Solid-State Electronics **78**, 136 (2012)
- [35] A. Molle, Md. Bhuiyan, G. Tallarida, and M. Fanciulli, Appl. Phys. Lett. **89**, 083504 (2006)
- [36] D. Scemmeisser, R. D. D. Schnell, A. Bogen, F. J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren, and J. F. Morar, Surf. Sci. **172**, 455 (1986)
- [37] M. Perego, G. Scarel, M. Fanciulli, I. L. Fedushkin, and A. A. Skatova, Appl. Phys. Lett. **90**, 162115 (2007).
- [38] C. Andersson, C. Rossel, M. Sousa, D. J. Webb, C. Marchiori, D. Caimi, H. Siegart, Y. Panayiotatos, A. Dimoulas, and J. Fompeyrine, Microelectron. Eng. **86**, 1635 (2009).
- [39] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, G. Mavrou, and A. Dimoulas, Appl. Phys. Lett. **93**, 102115 (2008).
- [40] M. Copel, E. Cartier, and F. M Ross, Appl. Phys. Lett. **78**, 1607 (2001)
- [41] K. Kita and A. Toriumi, Appl. Phys. Lett. **94**, 132902 (2009)
- [42] P. Broqvist, J.F. Binder and A. Pasquarello, Microelec. Eng. **86**, 1589 (2009).
- [43] Powder Diffraction File (PDF) database, International Centre for Diffraction Data (ICDD), file numbers PDF#40-1183, 42-0205 and 40-1185
- [44] M. Caymax, S. Van Elshocht, M. Houssa, A. Delabie, T. Conard, M. Meuris, M. M. Heyns, A. Dimoulas, S. Spiga, M. Fanciulli, J. W. Seo, and L. V. Concharova Mater. Sci. Eng., B **135**, 256 (2006)

- [45] D. Tsoutou, Y. Panayiotatos, A. Sotiropoulos, G. Mavrou, E. Golias, S. F Galata and A. Dimoulas, J. Appl. Phys. **108**, 064115, (2010)
- [46] D. Tsoutsou, Y. Panayiotatos, A. Sotiropoulos, G. Mavrou, E. Golias, S. F. Galata, and A. Dimoulas, J. Appl. Phys **108**, 064115 (2010)
- [47] C. Andersson, M. J. Suess, D. J. Webb, C. Marchiori, M. Sousa, D. Caimi, H. Siegwart, and J. Fompeyrine, J. Appl. Phys., **110**, 114504 (2011)
- [48] A. Molle, S. Baldovino, M. Fanciulli, D. Tsoutsou, E. Golias, and A. Dimoulas, J. Appl. Phys., **110**, 084504 (2011)
- [49] Henkel C., Abermann S., Bethge O., Pozzovivo G., Klang P., Reiche M., IEEE Trans Electron Dev. 2010;57:3295

Κεφάλαιο 4

Ανάπτυξη σιλισενίου σε Ag(111)

4.1 Εισαγωγή

Η απομόνωση του γραφενίου, ενός αλλοτροπικού διδιάστατου πλέγματος ατόμων άνθρακα με μοναδικές φυσικές ιδιότητες [1], άνοιξε νέους δρόμους στην αναζήτηση νέων διδιάστατων δομών Το σιλισένιο, το διδιάστατο ανάλογο του γραφενίου, είναι μια δομή που έχει τραβήξει την προσοχή της ερευνητικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω της συμβατότητας του πυριτίου με τις σύγχρονες μικροηλεκτρονικές διατάξεις. Η πρώτη αναφορά για το διδιάστατο πυρίτιο έγινε από τον Takeda [2] το 1994 και ακολούθησε η μελέτη από τον E. Durgan και τους συνεργάτες του (2004) [3]. Ο Guzman-Verri [4] και οι συνεργάτες του μελέτησαν εκ νέου το υλικό το 2005 και του έδωσαν το όνομα σιλισένιο. Η θεωρητική εργασία-ορόσημο που έδωσε ώθηση στο πεδίο έρευνας του σιλισενίου δημοσιεύτηκε το 2009 από τον Cahangirou και του συνεργάτες του [5] οι οποίοι απέδειξαν με θεωρητικούς υπολογισμούς την σταθερότητα του σιλισενίου και τις παρόμοιες με το γραφένιο ηλεκτρονικές ιδιότητες του.

Σε αντίθεση με το γραφένιο, όπου μπορεί δημιουργηθεί σχετικά εύκολα, π.χ. με την αποφλοίωση γραφίτη, το σιλισένιο δεν υπάρχει σε φυσική μορφή. Θα πρέπει λοιπόν να δημιουργηθεί πάνω σε κατάλληλα υποστρώματα. Η επιφάνεια του αργύρου αποδείχθηκε ως η ιδανική επιφάνεια ανάπτυξης σιλισενίου για δυο βασικούς λόγους. Πρώτον τα διαγράμματα φάσης Ag, Si δείχνουν ότι τα υλικά αυτά δεν έχουν τάση ανάμιξης και δεύτερον θεωρητικές μελέτες υποδεικνύουν [6] την τάση του Si να διαβρέχει την επιφάνεια του Ag και να σχηματίζει δομές δύο διαστάσεων. Η καταλληλότητα του Ag ως μέσο ανάπτυξης δομών Si χαμηλών διαστάσεων ενισχύεται από το γεγονός της επιτυχούς χρήσης του στην ανάπτυξη νανοταινιών Si σε επιφάνεια Ag(110) [7,8].

Η επιφάνεια Ag(111) αποτελεί το επίκεντρο της ανάπτυξης σιλισενίου. Οι υπερδομές που αναφέρονται συχνότερα στη βιβλιογραφία και θεωρούνται οι πλέον σταθερές είναι το 4×4^1 [9-12] και το $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ [10-12] σιλισένιο. Μια ακόμα υπερδομή που έχει αναφερθεί είναι η $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R30^\circ$ [12] ενώ η παρατήρηση της υπερδομής $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ συνδέονται με ανάπτυξη πολυστρωματικού Si [13]. Εκτός από την επιφάνεια Ag(111) αναφορές για ανάπτυξη σιλισενίου υπάρχουν για την επιφάνεια του ZrB₂ [14] και Ir(111) [15].

Το βασικό πλέον ερώτημα που απασχολεί την κοινότητα που ερευνά το σιλισένιο είναι η ύπαρξη φερμιονίων Dirac στην ηλεκτρονική του δομή όπως προβλέπεται θεωρητικά [5]. Μελέτες με ARPES υποστηρίζουν την ύπαρξη σχετικιστικών ηλεκτρονίων στην ηλεκτρονική δομή του σιλισενίου στον Ag(111) [9,13,17] όπως επίσης και εργασίες με τη χρήση STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) [16]. Αντικρουόμενα

¹ Οι διδιάστατες δομές σιλισενίου αναφέρονται συνήθως με αναφορά την 1x1 επιφάνεια του Ag(111)

αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν σε παρατηρήσεις STS σε συνδυασμό με θεωρητικές μεθόδους [18]. Υποστηρίχθηκε ότι η μείωση της συμμετρίας που επιφέρει η αναδόμηση 4x4 σε σύγκριση με το ιδανικό σιλισένιο δεν επιτρέπουν την εμφάνιση φερμιονίων Dirac στο σιλισένιο. Επιπλέον απέδωσαν την παρατηρούμενη γραμμική διασπορά των ηλεκτρονιακών καταστάσεων, που προσομοιάζουν έναν κώνο Dirac, σε καταστάσεις που συνδέονται με το υπόστρωμα του Ag(111). Τέλος, πρόσφατες θεωρητικές μελέτες [19-22] υποστηρίζουν την απουσία φερμιονίων Dirac κοντά στο επίπεδο Fermi για το σιλισένιο και αποδίδουν τις παρατηρούμενες ηλεκτρονιακές καταστάσεις είτε στο υπόστρωμα του αργύρου [19-22] είτε στον υβριδισμό των τροχιακών του σιλισενίου και του Ag(111) [23].

4.2 Ιδανικό σιλισένιο.

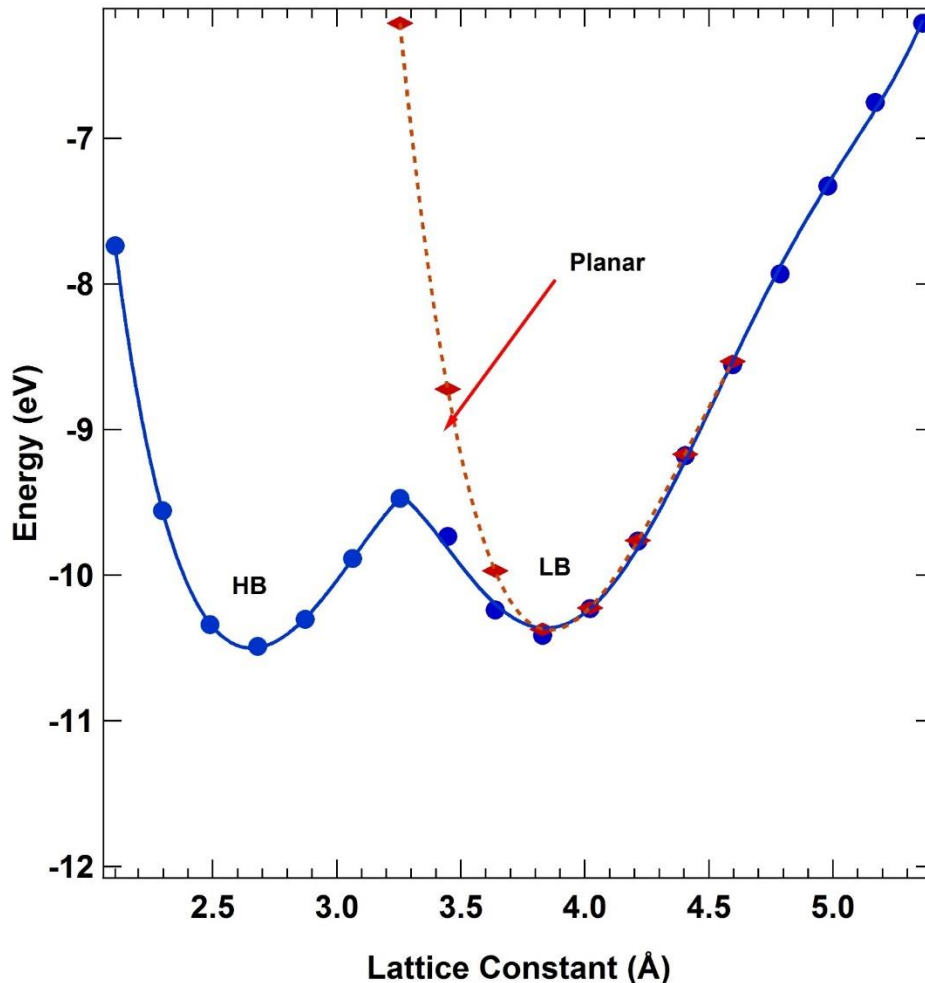
Χρησιμοποιώντας υπολογισμούς από πρώτες αρχές στα πλαίσια της DFT, υπολογίσαμε την ηλεκτρονιακή δομή του ιδανικού σιλισενίου². Αρχικά θα πρέπει να προσδιορίσουμε την σταθερά πλέγματος του σιλισενίου. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήσαμε επίπεδα κύματα ως βάση ανάπτυξης των ηλεκτρονιακών τροχιακών με ενέργεια αποκοπής ίση με 500 eV. Η αλληλεπίδραση ιόντων-ηλεκτρονίων σθένους προσομοιώθηκε με δυναμικά τύπου PAW[24] και για την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε LDA[25] συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης. Η δειγματοληψία του αντιστρόφου χώρου έγινε με ένα πλέγμα 25x25x1 σημείων ενώ το κριτήριο σύγκλισης για την ενέργεια τέθηκε ίσο με 10^{-5} eV ενώ παράλληλα οι δυνάμεις ήταν μικρότερες από 10^{-3} eV/Å σε κάθε άτομο³. Στην Εικόνα 4.1 βλέπουμε την ολική ενέργεια του διδιάστατου πλέγματος σιλισενίου σαν συνάρτηση της σταθεράς πλέγματος της εξαγωνικής κυψελίδας με δύο άτομα Si στη βάση. Στο διάγραμμα υπάρχουν τρία ενεργειακά ελάχιστα, δύο για κυρτωμένες (buckled) διδιάστατες δομές (μπλε γραμμή) και ένα για επίπεδο σιλισένιο(κόκκινη γραμμή). Οι δομές με υψηλή κύρτωση (~ 2 Å) (HB) δεν αποτελούν πραγματικό ενεργειακό ελάχιστο αφού αν αρθεί ο περιορισμός των βαθμών ελευθερίας μιας 1x1 κυψελίδας τα άτομα του σιλισενίου έχουν μια τάση προς συσσωμάτωση (clustering), ενώ ο υπολογισμός των φωνονικών συχνοτήτων[5] έδειξε ότι οι δομές αυτές, αλλά και οι επίπεδες δομές δεν μπορούν να είναι σταθερές. Αντιθέτως οι εξαγωνικές κυψελίδες χαμηλής κύρτωσης αντιστοιχούν στο πραγματικό ελάχιστο της διδιάστατης δομής του σιλισενίου αφού δίνουν μόνο πραγματικές τιμές φωνονικών συχνοτήτων. Η σταθερότητα του σιλισενίου χαμηλής κύρτωσης επιβεβαιώθηκαν και από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Στο παρόν κεφάλαιο έγιναν μόνο οι υπολογισμοί ολικής ενέργειας για τον προσδιορισμό της σταθεράς πλέγματος ούτως ώστε να προσδιορίσουμε την ενεργειακή διασπορά των ζωνών του σιλισενίου. Για περισσότερες

² Στην διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται και ως freestanding silicone ή unsupported silicone.

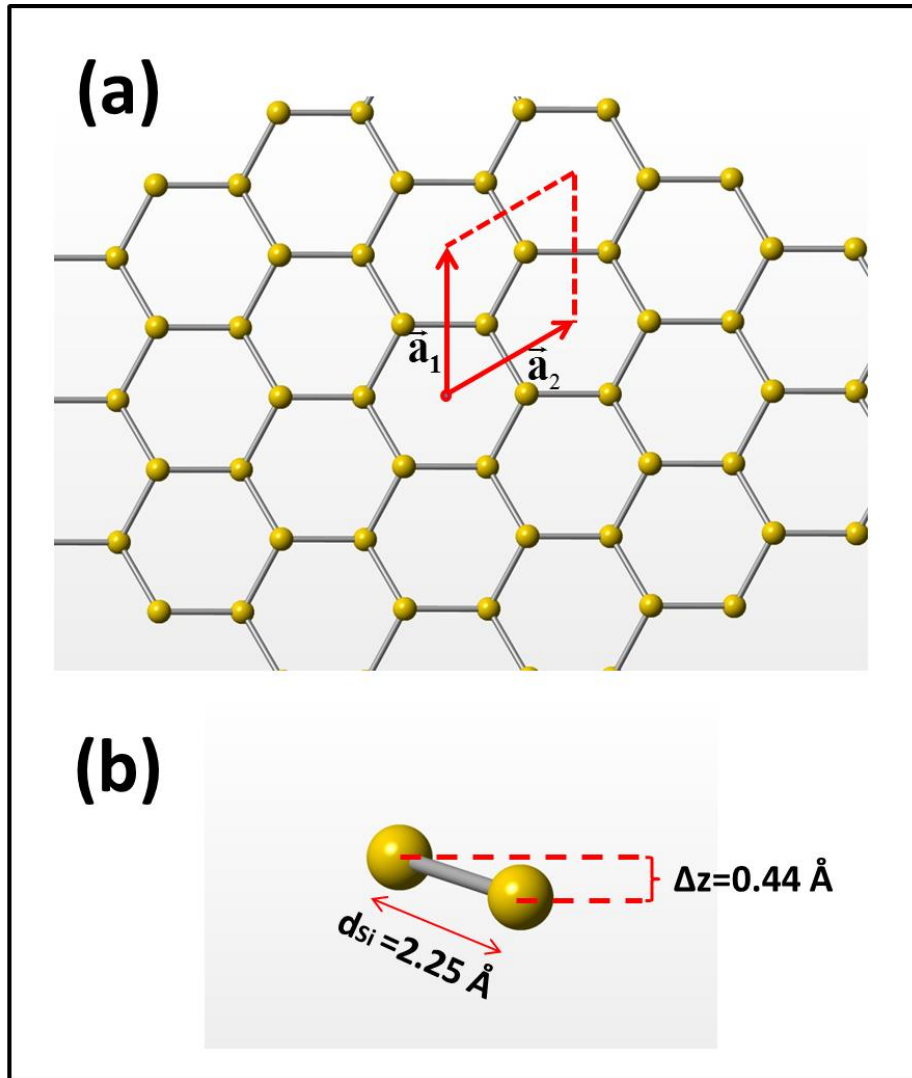
³ Η μεθοδολογία είναι παρόμοια με αυτήν του Cahangirov et al. [5].

λεπτομέρειες σχετικά με την σταθερότητα του σιλισενίου μπορεί κανείς να μελετήσει την εργασία του Cahangirov et al [5].

Στην Εικόνα 4.2 βλέπουμε το σιλισένιο στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Το ιδανικό σιλισένιο σχηματίζει ένα εξαγωνικό πλέγμα με σταθερά $a = 3.83 \text{ \AA}$, όπως προσδιορίζεται από την Εικόνα 4.1, έχοντας στη βάση του δύο άτομα Si που απέχουν μεταξύ τους απόσταση 2.25 \AA (Εικόνα 4.2 (b)). Το ιδανικό σιλισένιο όπως προαναφέραμε είναι μια διδιάστατη δομή, αλλά όχι επίπεδη. Τα δύο άτομα της βάσης του βρίσκονται σε διαφορετικά επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους απόσταση 0.44 \AA . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα άτομα του Si να μην συνδέονται μεταξύ τους με καθαρούς sp^2 δεσμούς όπως στην περίπτωση του γραφενίου, αλλά με ένα μίγμα sp^2/sp^3 δεσμών.



Εικόνα 4.1: Ολική ενέργεια ανά μοναδιαία κυψελίδα εξαγωνικού πλέγματος με βάση δύο ατόμων Si. Τα σημεία αντιστοιχούν στην ολική ενέργεια δομών συγκεκριμένης σταθεράς ενώ οι γραμμές αντιστοιχούν στις καμπύλες προσαρμογής τους. Τα κόκκινα σημεία (γραμμή) αντιστοιχούν σε επίπεδο εξαγωνικό σιλισένιο, ενώ τα μπλε σημεία (γραμμή) αντιστοιχούν σε buckled σιλισένιο. Στο buckled σιλισένιο δημιουργούνται δύο ελάχιστα στις περιοχές με χαμηλή (LB) και υψηλή κύρτωση (HB).

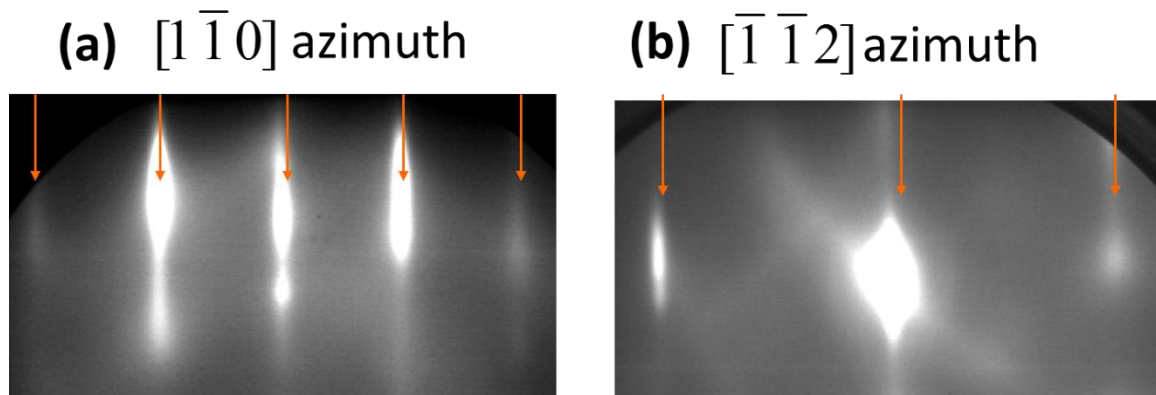


Εικόνα 4.2: (α) Δομή ελάχιστης ενέργειας του διδιάστατου σιλισενίου. Οι κίτρινες σφαίρες αναπαριστούν τα άτομο του Si. Τα κόκκινα βέλη (παράλληλόγραμμο) απεικονίζουν τα μοναδιαία διανύσματα του πλέγματος (μοναδιαία κυψελίδα). (β) Πλάγια όψη της βάσης του σιλισενίου όπου υποδεικνύεται η απόσταση Si-Si και η κύρτωση των ατόμων της βάσης.

Στην Εικόνα 4.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του ιδανικού σιλισενίου της Εικόνας 4.2. Τα χαρακτηριστικό της ηλεκτρονιακής δομής του σιλισενίου είναι η γραμμική διασπορά των ζωνών του στη άκρη K της ζώνης Brillouin, παρόμοια συμπεριφορά με του γραφενίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.3(a). Στην Εικόνα 4.3(b) παρουσιάζεται ο χαρακτήρας των τροχιακών του σιλισενίου. Η κύρτωση των ατόμων Si της βάσης της δομής έχει ως αποτέλεσμα οι π-δεσμοί του σιλισενίου, γύρω από το σημείο K, να μην έχουν έναν καθαρό p_z χαρακτήρα όπως συμβαίνει στο γραφένιο, αλλά να υπάρχει και μια μικρή συνεισφορά από sp^2 υβρίδια.

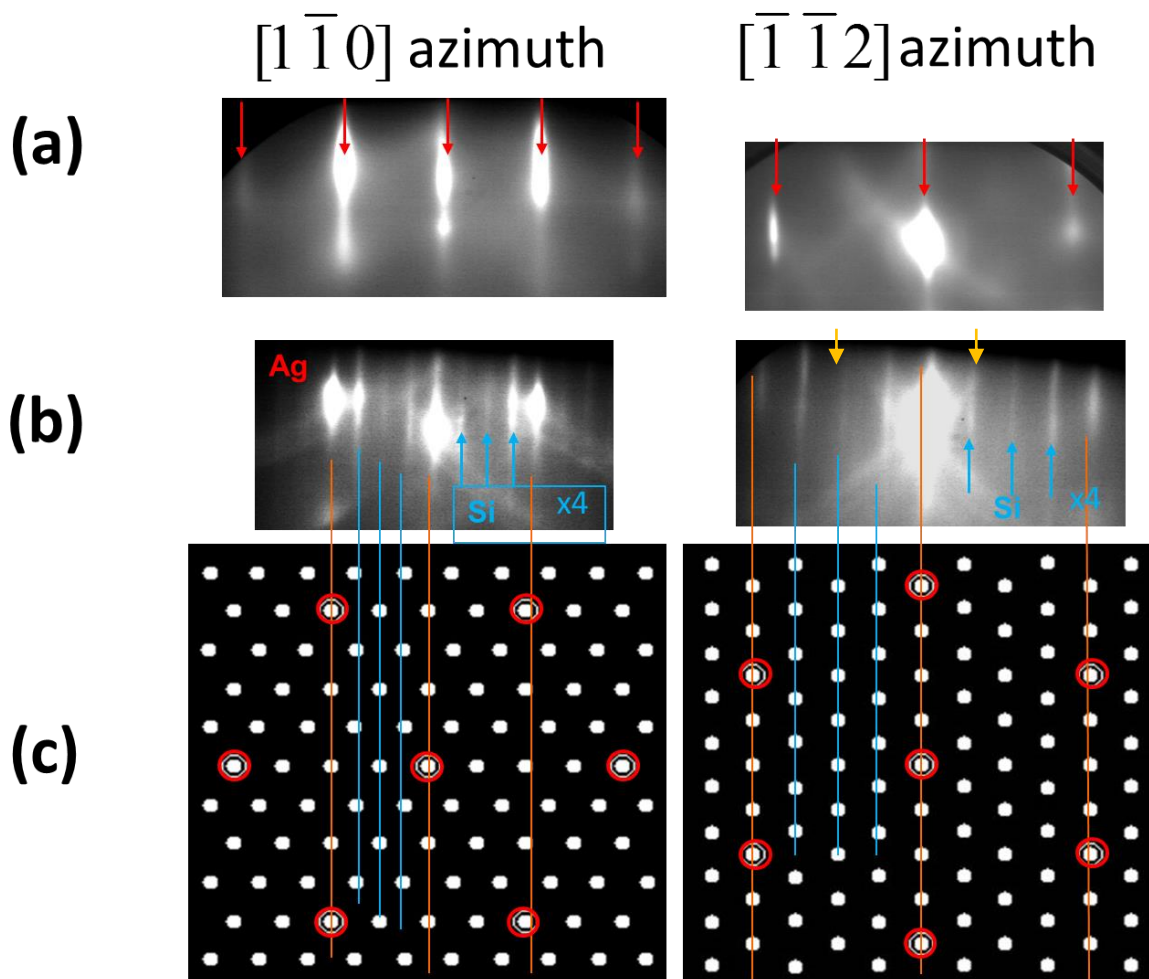
4.3 Εναπόθεση Σιλισενίου σε υπόστρωμα Ag(111)

Για την ανάπτυξη του σιλισενίου είναι απαραίτητη μια καθαρή και επίπεδη επιφάνεια Ag(111). Για την ανάπτυξη του σιλισενίου χρησιμοποιήσαμε υποστρώματα Ag(111) της εταιρείας Mateck με προσημειωμένες τις αζιμουθιακές κατευθύνσεις $[1\bar{1}0]$ και $[\bar{1}\bar{1}2]$. Για τον καθαρισμό της επιφάνειας απαιτούνται πολλαπλοί κύκλοι ιοντοβόλησης και ανόπτησης. Η ιοντοβόληση γίνεται σε ατμόσφαιρα ιόντων Ar πίεσης 5×10^{-5} mbar και ενέργειας 1.5 keV. Η ανόπτηση γίνεται σε θερμοκρασία 530° C για 30 λεπτά. Η καθαρότητα της επιφάνειας ελέγχθηκε με τη χρήση XPS και η επίπεδη επιφάνεια επιβεβαιώθηκε από τις γραμμές ενισχυτικής συμβολής που παρατηρήθηκαν στο RHEED όπως βλέπουμε στην Εικόνα 4.4.



Εικόνα 4.4: Εικόνες RHEED καθαρού υποστρώματος Ag(111) κατά τις αζιμουθιακές κατευθύνσεις (a) $[1\bar{1}0]$ και (b) $[\bar{1}\bar{1}2]$

Το πυρίτιο εναποτέθηκε με τη βοήθεια ενός κελιού εξάχνωσης μέσα από μια χοάνη εξάχνωσης νιτριδίου του βορίου (BN). Η θερμοκρασία του κελιού ήταν σταθερή στους 1250 °C και το υπόστρωμα καθ' όλη τη διάρκεια της ανάπτυξης βρισκόταν σε θερμοκρασία 250 °C. Υπό αυτές τις συνθήκες η εναπόθεση ενός μονοστρωματικού επιπέδου επιτυγχάνεται μετά από εναπόθεση Si για 110 λεπτά. Οι εικόνες RHEED που παίρνουμε μετά την εναπόθεση Si για 110 λεπτά φαίνονται στην Εικόνα 4.5 (b). Ανάμεσα στις δύο γραμμές ενισχυτικής συμβολής και στις δύο μη ισοδύναμες αζιμουθιακές κατευθύνσεις εμφανίζονται τρεις επιπλέον ισαπέχουσες γραμμές συμβολής (μπλε βέλη). Ουσιαστικά, η περιοδικότητα της υπερδομής είναι πλέον τετραπλάσια της περιοδικότητας του υποστρώματος. Το συμπέρασμα είναι πλήρως συμβατό με μια



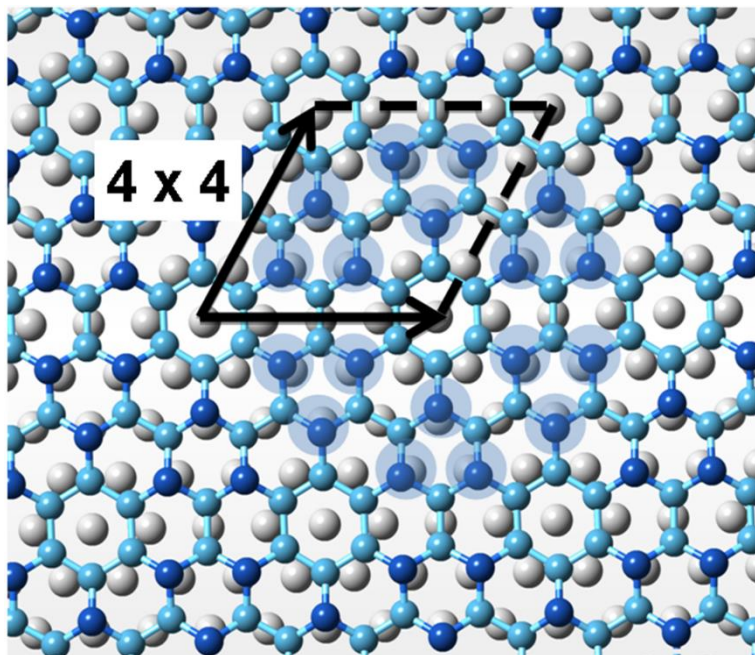
Εικόνα 4.5: Εικόνες RHEED του (a) $Ag(111)$ και (b) ενός μονοστρώματος Si σε $Ag(111)$. Κόκκινες (μπλε) γραμμές υποδεικνύουν τις γραμμές ενισχυτικής συμβολής που αντιστοιχούν στο $Ag(111)$ ($Si/Ag(111)$). Τα κίτρινα βέλη υποδεικνύουν αχνές γραμμές συμβολής που δεν ανήκουν στην 4×4 υπερδομή. (c) Προσομοίωση εικόνας LEED της υπερδομής 4×4 σε σχέση με την επιφάνεια 1×1 $Ag(111)$. Κόκκινα (λευκά) σημεία αντιστοιχούν στα σημεία του αντιστρόφου χώρου του $Ag(111)$ (4×4). Οι γραμμές υποδεικνύουν την αντιστοιχία εικόνων RHEED και προσομοίωσης LEED.

προσομοίωση εικόνας LEED⁴ μιας υπερδομής 4×4 . Η προσομοίωση LEED, που μας δίνει τα σημεία του αντιστρόφου χώρου της υπερδομής της Εικόνας 4.5(c), επιβεβαιώνει τον σχηματισμό της υπερδομής 4×4 . Οι αχνές γραμμές συμβολής που εμφανίζονται στην αζιμουθιακή κατεύθυνση $[\bar{1} \bar{1} 2]$ της υπερδομής (κίτρινα βέλη) πιθανότατα συνδέονται με την υπερδομή $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ η οποία έχει μια πολύπλοκη εικόνα συμβολής[11,17]. Στην βιβλιογραφία μπορεί να δει κανείς ότι οι δύο αυτές φάσεις του σιλισενίου μπορούν να συνυπάρχουν ως αποτέλεσμα μικρών μεταβολών της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της εναπόθεσης Si [11,17]. Στις Εικόνες RHEED που πήραμε μετά την εναπόθεση 110 λεπτών Si η φάση 4×4 είναι κυρίαρχη. Οι αχνές επιπλέον γραμμές μας

⁴ Μια εικόνα LEED είναι ουσιαστικά μια φωτογραφία του αντιστρόφου χώρου της επιφάνειας.

δείχνουν ότι δεν μπορούμε να αποκλείσουμε το ενδεχόμενο συνύπαρξης και άλλων φάσεων σιλισενίου σε μικρές όμως συγκεντρώσεις. Η επιρροή λοιπόν αυτών των φάσεων στα φάσματα ARPES που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια δεν κρίνεται σημαντική.

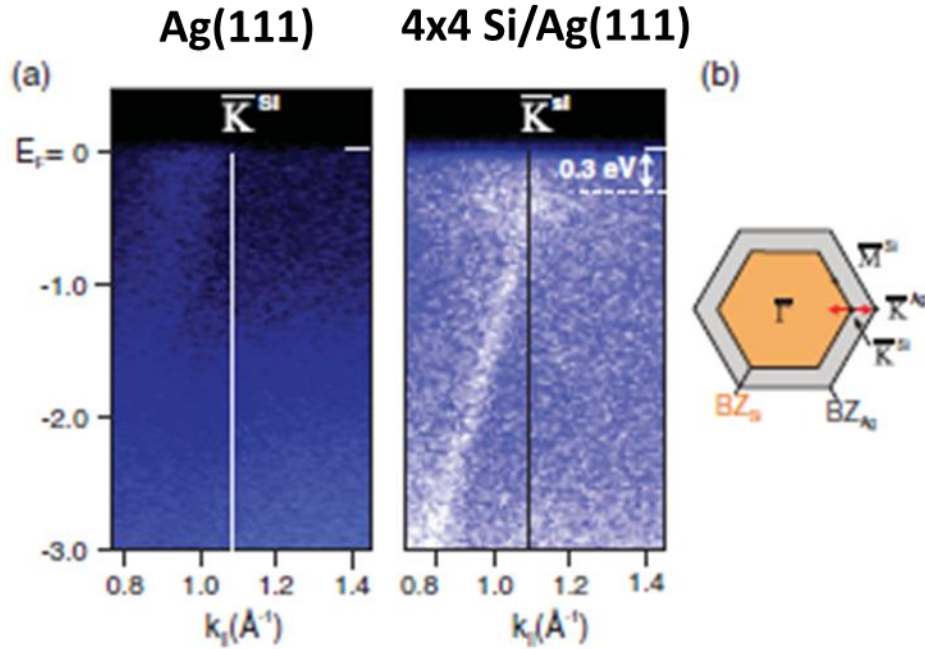
Η εμφάνιση της υπερδομής 4x4 συνδέεται με το γεγονός της σύμπτωσης των πλεγματικών σταθερών του ιδανικού σιλισενίου ($a_{Si} = 3.83 \text{ \AA}$) και της επιφάνειας του Ag(111) ($a_{Ag} = 2.89 \text{ \AA}$) με $4 \cdot a_{Ag} \approx 3 \cdot a_{Si}$. Υπολογισμοί από πρώτες αρχές μπορούν να μας δώσουν μια εικόνα της ατομικής διάταξης στο 4x4 σιλισένιο. Στην Εικόνα 4.6 βλέπουμε την δομή ελάχιστης ενέργειας ενός 3x3 ιδανικού σιλισενίου πάνω στην 4x4 επιφάνεια του Ag(111)⁵. Τα άτομα του Si ανήκουν σε δυο ομάδες με διαφορετική απόσταση από το υπόστρωμα του Ag(111). Χαμηλότερα (σιέλ σφαίρες) βρίσκονται τα άτομα Si που βρίσκονται στην ενδιάμεση θέση μεταξύ δυο ατόμων Si ενώ ψηλότερα (μπλε σφαίρες) βρίσκονται τα άτομα του Si που βρίσκονται πάνω από άτομα του υποστρώματος. Τα άτομα του Si στις ψηλότερες θέσεις δημιουργούν τριάδες οι οποίες σχηματίζουν ένα σχήμα μαργαρίτας γύρω ένα άτομο Ag της επιφάνειας (μπλε σκιασμένες περιοχές). Ο σχηματισμός αυτός έχει υπολογιστεί και επιβεβαιωθεί με παρατηρήσεις STM και από άλλους[9].



Εικόνα 4.6: Δομή ελάχιστης ενέργειας ενός 3x3 σιλισενίου στην 4x4 επιφάνεια του Ag(111). Τα μαύρα βέλη (παράλληλόγραμμο) δείχνουν τα διανύσματα βάσης (μοναδιαία κυψελίδα) της υπερδομής. Μπλε (σιέλ) σφαίρες αντιστοιχούν σε άτομα Si που βρίσκονται σε μεγαλύτερη (μικρότερη) απόσταση από τα άτομα του υποστρώματος. (λευκές σφαίρες).

⁵ Οι υπολογισμοί από πρώτες αρχές ακολούθησαν (και επιβεβαίωσαν) την μεθοδολογία της εργασίας D. Kaltsas et al., λεπτομέρειες για τις υπολογιστικές παραμέτρους και την αναλυτικότερη περιγραφή της δομής μπορεί κανείς να δει στην αναφορά [6].

Για την υπερδομή που μόλις παρουσιάσαμε, το 2012 αναφέρθηκε για πρώτη φορά η πειραματική παρατήρηση φερμιονίων Dirac[9] με τη χρήση ARPES. Στην Εικόνα 4.7 παραθέτουμε το σήμα που ερμηνεύτηκε ως η πρώτη άμεση απόδειξη της



Εικόνα 4.7: Φάσμα ARPES όπως μετρήθηκε με τη χρήση ακτινοβολίας σύγχροτων ενέργειας 126 eV από τους P. Vogt et al[9].

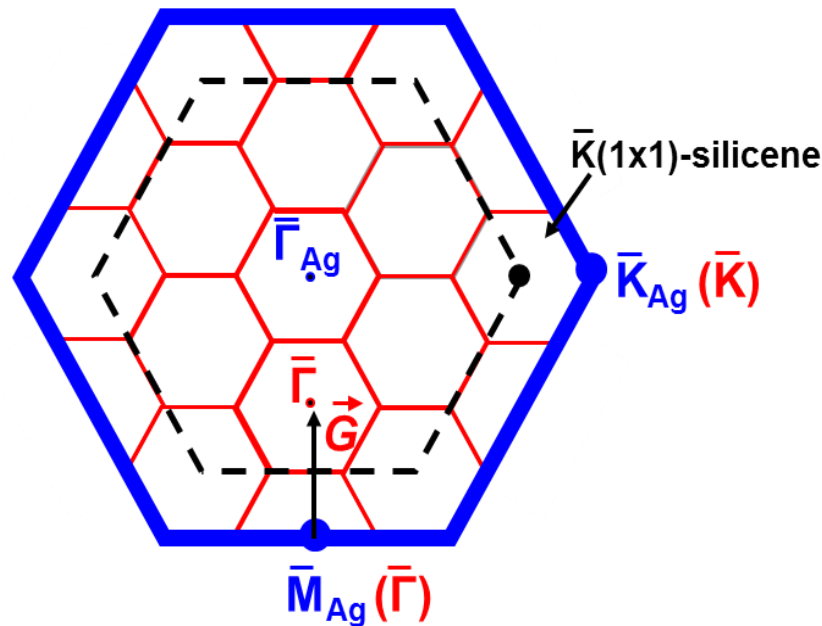
ύπαρξης του σιλισενίου. Η αναφορά αυτή πυροδότησε μια πληθώρα πειραματικών και ερευνητικών εργασιών που επιβεβαιώνουν[9,13,16,17] ή διαψεύδουν[18-23] τον παραπάνω ισχυρισμό, όπως αναφέραμε στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου.

4.4 Ηλεκτρονιακός χαρακτηρισμός σιλισενίου.

Για τον ηλεκτρονιακό χαρακτηρισμό του 4x4 σιλισενίου το δείγμα μεταφέρθηκε in-situ στο θάλαμο ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) σε υπερυψηλό κενό με αρχική πίεση 10^{-9} Torr σε θάλαμο από Mu-Metal που εξασφαλίζει μαγνητική θωράκιση, ενώ κατά τη διάρκεια της μέτρησης το δείγμα βρισκόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το σύστημα ARPES διαθέτει ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων ακτίνας 100 mm (PHOIBOS 100 της SPECS) και ένα CCD (Charged Coupled Device) ανιχνευτή. Ως κύρια πηγή φωτονίων χρησιμοποιήθηκε ένας λαμπτήρας εκκένωσης με αέριο He (UV 10/35 της εταιρίας SPECS) με ενέργεια φωτονίων (He I) ίση με 21.22 eV⁶.

⁶ Εκτός από τη βασική ενέργεια των φωτονίων από το αέριο He, υπάρχει σειρά δευτερευουσών ακτινοβολιών από 23.09 eV έως 24.24 eV με λόγο έντασης ως προς την κύρια κορυφή μικρότερο του 0.02

Για συμπληρωματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν επίσης αέριο Ne (Ne I) και Ar (Ar I) με ενέργειες φωτονίων ίσες με 16.67⁷ και 11.62 eV⁸ αντίστοιχα. Σε κάθε αζιμουθιακή γωνία φ του δείγματος που καθορίζει την κατεύθυνση μέτρησης στον αντίστροφο χώρο της υπερδομής η πολική γωνία μεταβαλλόταν κατά 1° σε ένα εύρος από 0 έως 65°. Ταυτόχρονα στην κάθετη διεύθυνση⁹ ο ανιχνευτής CCD μας έδωσε την δυνατότητα συλλογής μετρήσεων σε ένα γωνιακό εύρος ίσο με 29.5°.



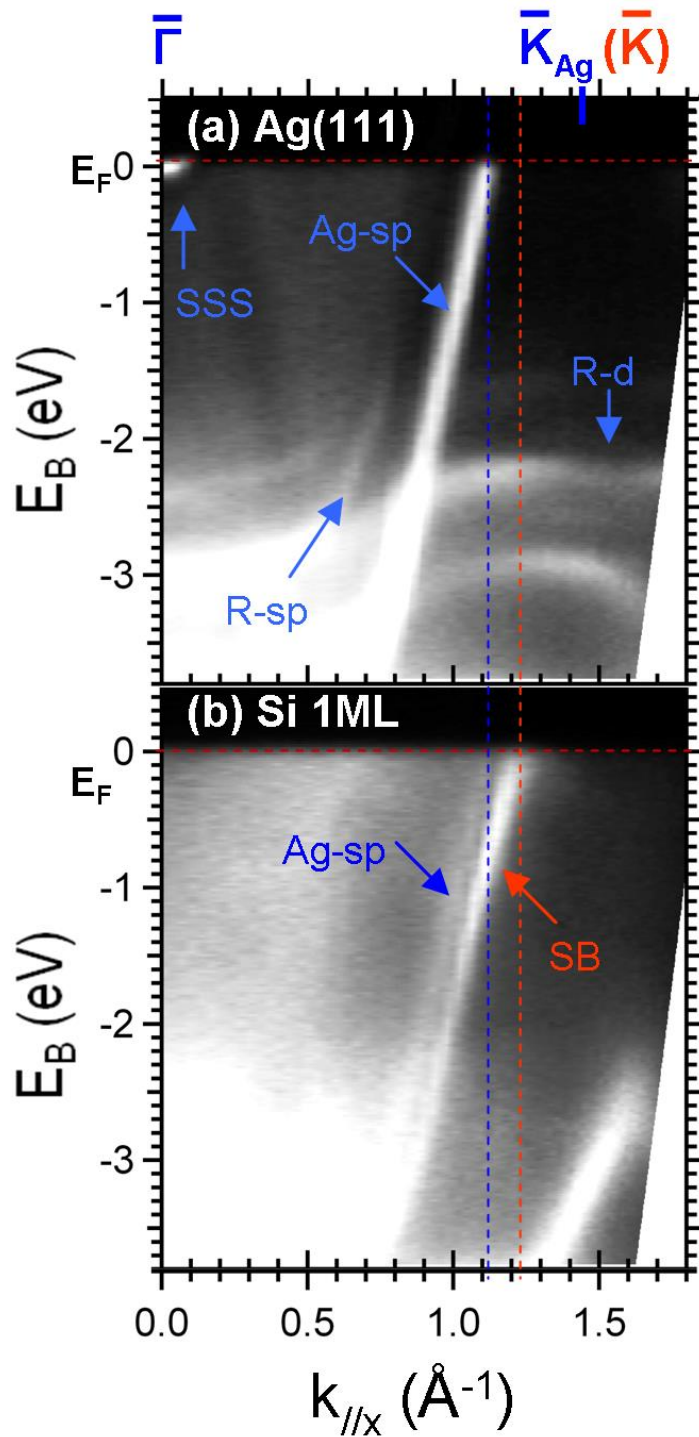
Εικόνα 4.8: Αντίστροφος χώρος της επιφάνειας Ag(111) (μπλε γραμμή), του ιδανικού σιλισενίου (μαύρη σπικτική γραμμή) και του 4x4 σιλισενίου (κόκκινη γραμμή)

Στην Εικόνα 4.8 βλέπουμε τον αντίστροφο χώρο του υποστρώματος Ag(111), του ιδανικού σιλισενίου και του 4x4 σιλισενίου που παρασκευάσαμε στο εργαστήριο. Η εικόνα αυτή θα χρησιμοποιηθεί ως οδηγός για την κατανόηση των φασμάτων ARPES που ακολουθούν. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, οι τρεις αντίστροφοι χώροι είναι ευθυγραμμισμένοι ως προς την διεύθυνση υψηλής συμμετρίας ΓΚ.

⁷ Το αέριο Ne εκπέμπει φωτόνια και σε ενέργεια ίση με 16.85 eV

⁸ Το Ar έχει μια επιπλέον ενέργεια φωτονίων στα 11.83 eV

⁹ Ως προς την διεύθυνση που κινούμαστε κατά την μεταβολή της πολικής γωνίας



Εικόνα 4.9: Ενεργειακή διασπορά κατά την διεύθυνση ΓΚ του αντίστροφου χώρου (a) Της καθαρής επιφάνειας Ag(111) και (b) μετά την εναπόθεση Si για 110 λεπτά, όπως μετρήθηκαν με τη χρήση ακτινοβολίας από αέριο He-I. SSS και Ag-sp αντιστοιχούν στην επιφανειακή κατάσταση Shockley και στις ζώνες sp του αργύρου. Με R-sp και R-d συμβολίζονται αντίγραφα των sp και d ζωνών του Ag λόγω δευτερεύουσας ακτινοβολίας He-I $_{\beta}$ με ενέργεια διέγερσης στα 23.09 eV. Οι στικτές μπλε (κόκκινες) γραμμές υποδεικνύουν τα σημεία του αντιστρόφου χώρου όπου οι sp (SB) ζώνες τέμνουν το επίπεδο Fermi.

Στην Εικόνα 4.9 βλέπουμε την ενεργειακή διασπορά των ζωνών του καθαρού Ag(111) (a) και της 4x4 υπερδομής μετά την εναπόθεση Si για 110 λεπτά (b) κατά την διεύθυνση ΓΚ. Η καθαρότητα της επιφάνειας επιβεβαιώνεται από το ισχυρό σήμα της επιφανειακής κατάστασης Shockley του αργύρου (SSS) στο κέντρο Γ της ζώνης Brillouin [Εικόνα 4.9(a)]. Το έντονο σήμα με γραμμική διασπορά που τέμνει το επίπεδο Fermi σε απόσταση από το Γ ίση με $k_x \sim 1.12 \text{ \AA}^{-1}$, μια τιμή πολύ κοντά στο σημείο που αναμένεται ο κώνος Dirac του ιδανικού σιλισενίου (1.08 \AA^{-1}), αποδίδεται στην sp ζώνη του Ag(111). Μετά την εναπόθεση του Si και τον σχηματισμό της 4x4 υπερδομής, εμφανίζεται μια νέα ζώνη (SB) με ενεργειακή διασπορά που προσομοιάζει αυτή της ζώνης sp του Ag(111) [Εικόνα 4.9(b)]. Η ζώνη sp του Ag(111) είναι ακόμα ορατή στο φάσμα ARPES, αλλά η ένταση του σήματος της έχει μειωθεί αισθητά. Η ζώνη SB που εμφανίζεται μετά την εναπόθεση Si έχει πολύ ισχυρό σήμα και τέμνει το επίπεδο Fermi σε απόσταση από το κέντρο της ζώνης Brillouin $k_x \sim 1.2 \text{ \AA}^{-1}$.

Η νέα ζώνη (SB) που εμφανίζεται μετά την εναπόθεση Si διερευνήθηκε με τη χρήση φωτονίων με διαφορετικές ενέργειες διέγερσης όπως μπορούμε να δούμε στην Εικόνα 4.10. Καθώς μεταβάλλουμε την ενέργεια από 22.21 eV (HeI,(a)) σε 16.67 eV (NeI,(b)) και 11.62 eV (ArI,(c)), οι ζώνες sp που προέρχονται από το κυρίως σώμα του Ag μετατοπίζονται προς το κέντρο της ζώνης Brillouin. Η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική μια ζώνης που προέρχεται από το κυρίως σώμα ενός υλικού αφού η διασπορά των ηλεκτρονίων συνδέεται με το κάθετο κυματόνισμα στην επιφάνεια k_{\perp} . Αντιθέτως, η ζώνη SB δεν μετατοπίζεται με την αλλαγή της ενέργειας, χαρακτηριστικό μιας διδιάστατης ηλεκτρονιακής κατάστασης [26].

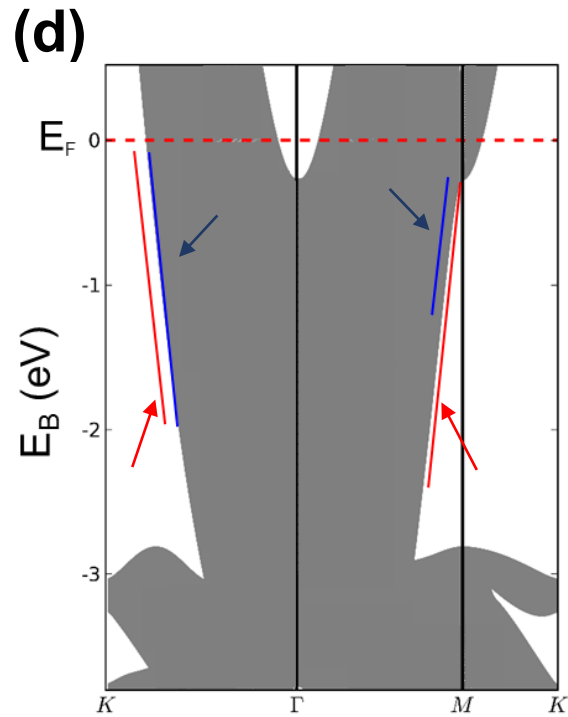
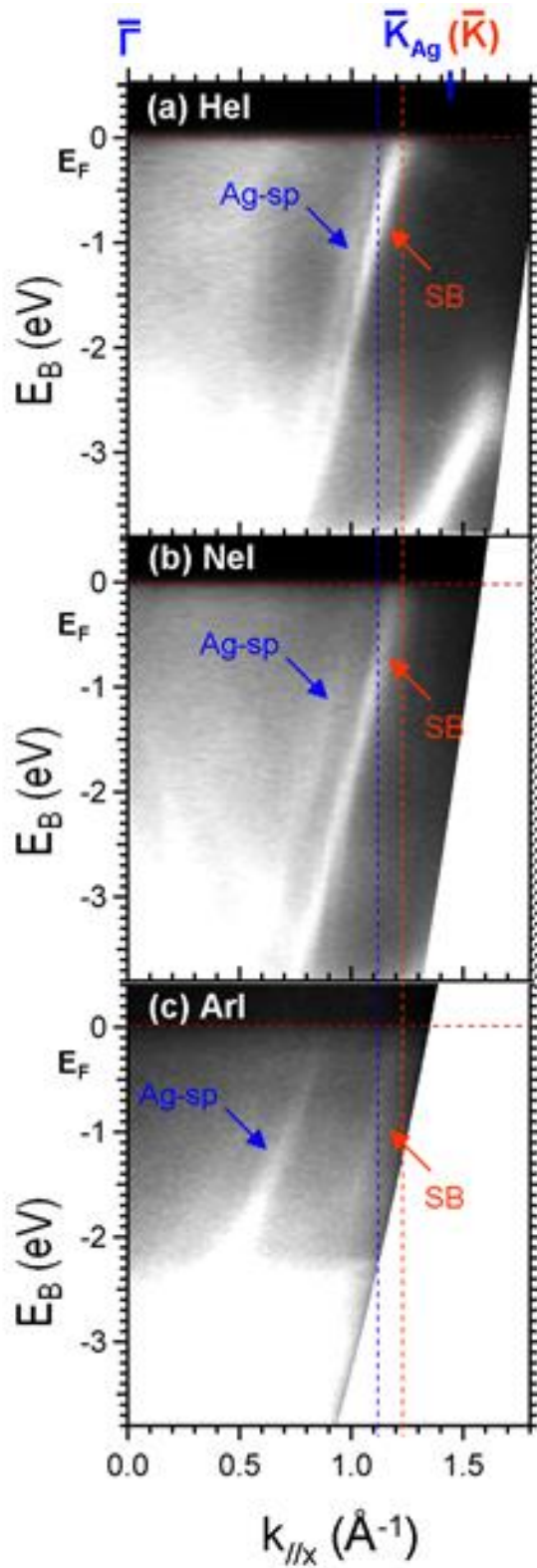
Επιπλέον η διδιάστατη κατάσταση που δημιουργείται μετά την εναπόθεση του Si, είναι μια πραγματική επιφανειακή κατάσταση και όχι μια κατάσταση συντονισμού¹⁰ (resonant state). Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί με τη βοήθεια υπολογισμών από πρώτες αρχές στα πλαίσια της DFT. Στην Εικόνα 4.10 (d) βλέπουμε την προβολή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του Ag κατά τη διεύθυνση της επιφάνειας Ag(111)¹¹. Οι μη γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν στο προβαλλόμενο ενεργειακό χάσμα¹² όπου μπορούν να δημιουργηθούν πραγματικές επιφανειακές καταστάσεις[27]. Η νέα

¹⁰ Οι επιφανειακές καταστάσεις συντονισμού έχουν κυματοσυναρτήσεις με ενισχυμένο πλάτος στην επιφάνεια αλλά εισχωρούν στο κυρίως σώμα του υλικού όπου συζεύγνυνται με καταστάσεις Bloch του κυρίως σώματος του υλικού.

¹¹ Ο υπολογισμός έγινε χρησιμοποιώντας μια δομή τριών ατόμων Ag (slab geometry) σε μια κυψελίδα με περιοδικές συνοριακές συνθήκες να ισχύουν και για τις τρεις καρτεσιανές διευθύνσεις και μηδενικό κενό χώρο. Ως πλευρικά διανύσματα χρησιμοποιήθηκαν τα διανύσματα μιας επιφάνειας fcc(111) και στον κάθετο άξονα και τα τρία άτομα τοποθετήθηκαν σύμφωνα με τη στρωματική διάταξη ABC (stacking) των fcc μετάλλων όπως ο άργυρος. Ο υπολογισμός μας είναι απόλυτα σύμφωνος με αντίστοιχα θεωρητικά αποτελέσματα[28]

¹² Οι DFT υπολογισμοί για τον άργυρο (LDA και GGA) υπολογίζουν την κορυφή των d-ζωνών του αργύρου στα 3 eV κάτω από την ενέργεια Fermi. Στις μετρήσεις ARPES οι d-ζώνες έχουν το ενεργειακό τους μέγιστο στα 4 eV κάτω από το επίπεδο Fermi. Αυτή είναι και η μόνη διαφορά που παρουσιάζεται μεταξύ θεωρίας και πειράματος και δεν επηρεάζει τα συμπεράσματα που αναφέρουμε παραπάνω.

κατάσταση που δημιουργείται μετά την εναπόθεση του Si είναι εξ'ολοκλήρου μέσα στο προβαλλόμενο ενεργειακό χάσμα του αργύρου.



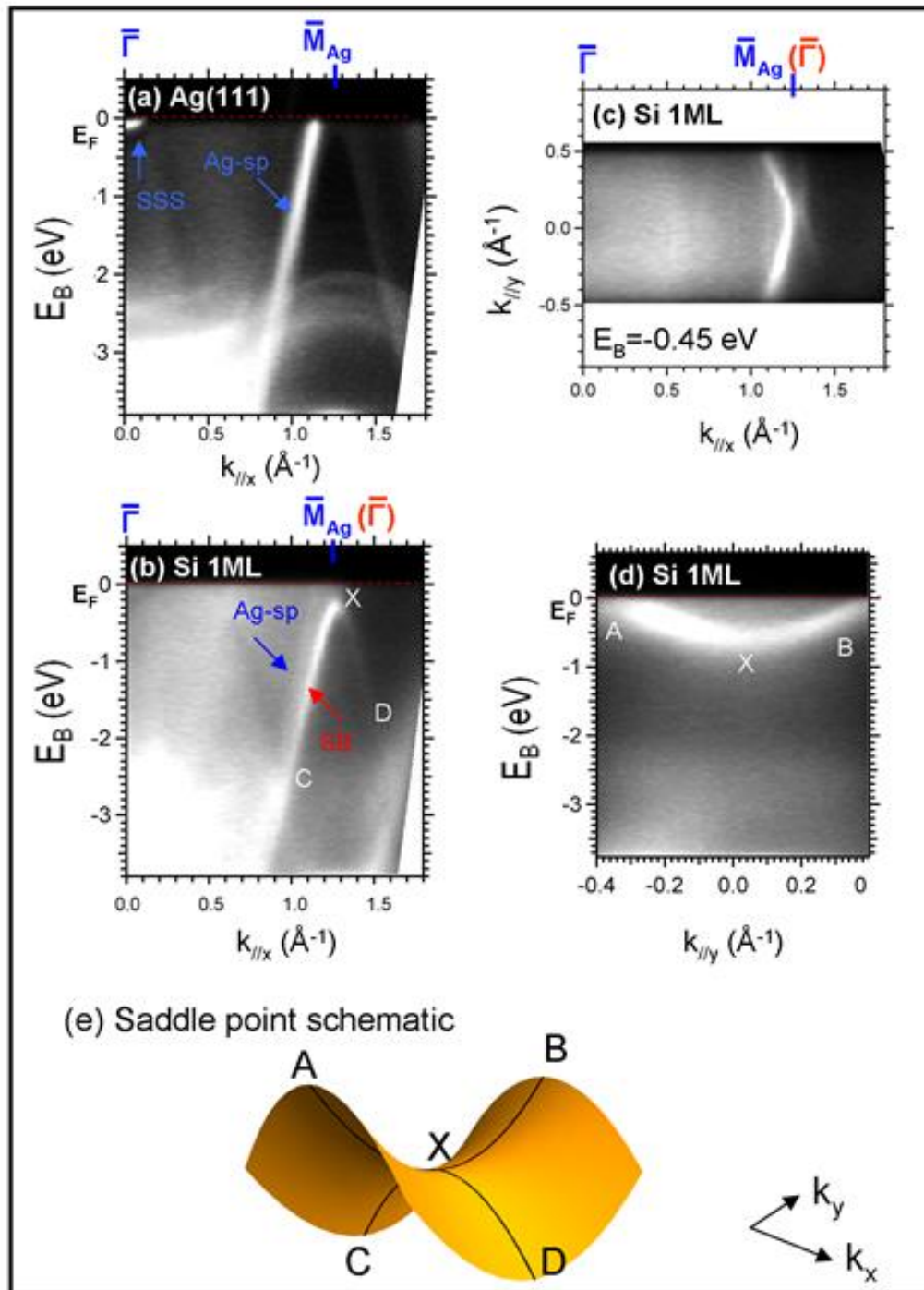
Εικόνα 4.10: Ενεργειακή διασπορά κατά την διεύθυνση ΓΚ όπως μετρήθηκαν με ενέργειες διέγερσης (a) HeI: 21.22 eV, (b) NeI: 16.67 eV και (c) ArI: 11.62 eV. (d) Προβολή των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του Ag στην επιφάνεια Ag(111). Μπλε (κόκκινες) γραμμές αντιστοιχούν στην κατάσταση sp (SB) όπως μετρήθηκαν με ARPES στις διευθύνσεις ΓΚ και ΓΜ. Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στις προβαλλόμενες ηλεκτρονιακές καταστάσεις.

Στην Εικόνα 4.11 βλέπουμε τις ενεργειακές ζώνες του Ag(111) και του 4x4 σιλισενίου κατά την διεύθυνση ΓΜ. Στην Εικόνα 4.11(a) βλέπουμε την διασπορά των ζωνών της καθαρής επιφάνειας του Ag(111). Στο κέντρο της ζώνης Brillouin βλέπουμε την επιφανειακή κατάσταση Shockley (SSS) και το ισχυρό σήμα με γραμμική διασπορά αντιστοιχεί στη ζώνη sp του κυρίως σώματος του Ag(111). Μετά την ανάπτυξη του σιλισενίου το σήμα της ζώνης sp εξασθενεί και μια νέα ζώνη σε σχήμα «Λ»¹³ εμφανίζεται με κορυφή το σημείο M ($k_x \sim 1.25 \text{ \AA}^{-1}$) του αργύρου (ισοδύναμο στο σημείο Γ της ζώνης Brillouin της υπερδομής 4x4). Η ηλεκτρονική κατάσταση είναι και αυτή μια επιφανειακή κατάσταση γιατί δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στη θέση της καθώς αλλάζαμε την ενέργεια διέγερσης των ηλεκτρονίων και επιπλέον η νέα αυτή ζώνη βρίσκεται μέσα στο προβαλλόμενο κενό της επιφάνειας Ag(111) όπως φαίνεται από το διάγραμμα της Εικόνας 4.10 (d). Το φάσμα ARPES κατά την διεύθυνση ΓΜ μας δίνει μια έμμεση εικόνα του αντιστρόφου χώρου μέσα από μια διαδικασία umklapp (Εικόνα 4.11(b)). Εμφανίζεται ένα αντίγραφο της νέας ζώνης (SB) στο μέσο της απόσταση ΓΜ και με αρκετά ασθενές σήμα στο κέντρο Γ της ζώνης Brillouin¹⁴. Αυτά τα σημεία διαφέρουν μεταξύ τους κατά ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος της 4x4 υπερδομής (δες Εικόνα 4.8).

Η μορφή της νέας ζώνης μοιάζει πάρα πολύ στο ηλεκτρονικό αποτύπωμα ενός κώνου Dirac, όπως μπορούμε να δούμε όμως δεν ισχύει κάτι τέτοιο στην περίπτωση του σιλισενίου. Οι ισοενεργειακές επιφάνειες που βλέπουμε στην Εικόνα 4.11(c) δεν έχουν ένα σχήμα κύκλου όπως θα έπρεπε να ήταν η ισοενεργειακή τομή ενός κώνου σε σημείο διαφορετικό από το σημείο Dirac αλλά ένα ζεύγος τόξων που κοιτούν προς αντίθετες κατευθύνσεις. Επιπλέον ένας κώνος Dirac ανάλογος του γραφενίου θα έπρεπε να συνοδευόταν και από ένα ενεργειακό χάσμα. Όμως η νέα κατάσταση (SB) που εμφανίζεται έχει μεταλλικό χαρακτήρα. Μετρήσαμε την διασπορά σε μια ευθεία κάθετη στη διεύθυνση ΓΜ στο σημείο M του Ag(111). Όπως μπορούμε να δούμε στην Εικόνα 4.11(d) η νέα ηλεκτρονική κατάσταση (SB) έχει ένα κλάδο με παραβολική διασπορά (AXB) που συναντά την αντίστροφη παραβολική συμπεριφορά της ζώνης (CXD) στην κάθετη διεύθυνση. Ουσιαστικά η νέα ηλεκτρονική κατάσταση δημιουργεί στο σημείο M ένα σαγματικό σημείο όπως αυτό που έχει σχεδιαστεί στην Εικόνα 4.11 (e). Αυτή η συμπεριφορά είναι παρόμοια με την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου στο σημείο M. Μια αντίστοιχη ηλεκτρονική συμπεριφορά συναντάμε και στην εναπόθεση Ge στο Ag(111)[29] όπως θα δούμε στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

¹³ Αυτή η ηλεκτρονική κατάσταση έχει αναφερθεί προσφάτως στη βιβλιογραφία [17]

¹⁴ Είναι σημαντικό να παρατηρήσει κανείς ότι και το σημείο K του ιδανικού σιλισενίου είναι ισοδύναμο με ένα σημείο Γ της ζώνης Brillouin της 4x4 υπερδομής.



Εικόνα 4.11: (a) και (b) Ενεργειακή διασπορά κατά την διεύθυνση ΓΜ του καθαρού Ag(111) και του 4x4 Σιλισενίου/Ag(111) αντίστοιχα. (c) Ισοενεργειακές επιφάνειες σε ενέργεια δέσμευσης $E_B = -0.45$ eV μετά την δημιουργία του 4x4 σιλισενίου. (d) Ενεργειακή διασπορά κάθετα (k_y) στο σημείο $k_x = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ κατά την διεύθυνση ΓΜ (e) Σχηματική απεικόνιση του σαγματικού σημείου.

4.5 Παρατηρήσεις – Συμπεράσματα

Τα πειράματα μας καταρχήν επιβεβαιώνουν την ανάπτυξη του σιλισενίου 4x4 και οι δομικές παρατηρήσεις μας είναι απολύτως συμβατές με τις παρατηρήσεις της βιβλιογραφίας που αναφέρουμε στην εισαγωγή. Από την άλλη πλευρά στην ηλεκτρονική δομή του 4x4 σιλισενίου δεν παρατηρούμε φερμιόνια Dirac στα φάσματα ARPES που καταγράψαμε και παρουσιάσαμε.

Στο σημείο K της επιφάνειας του Ag(111) παρατηρήσαμε μετά την εναπόθεση του 4x4 σιλισενίου μια νέα ζώνη που είναι παρόμοια με αυτή που ερμηνεύτηκε ως ο κώνος Dirac του σιλισενίου (Εικόνα 4.7). Καταρχάς η ενεργειακή διασπορά της νέας ζώνης είναι παρόμοια της διασποράς των sp ζωνών του υποστρώματος. Η διασπορά της φθάνει πολύ χαμηλά σε ενέργεια (κοντά στα 4 eV κάτω από το επίπεδο Fermi) ακολουθώντας τη διασπορά της sp ζώνης του Ag(111), πράγμα ασύμβατο με την διασπορά του σιλισενίου που υπολογίσαμε θεωρητικά στην Εικόνα 4.3. Επιπλέον το σημείο που τέμνει το επίπεδο Fermi βρίσκεται δεξιότερα της sp ζώνης του Ag(111) και όχι αριστερότερα όπως θεωρητικά αναμένεται. Δεν μπορούμε με αυτά τα δεδομένα να αποδώσουμε στο σιλισένιο την νέα αυτή ηλεκτρονική κατάσταση. Από την άλλη πλευρά θα πρέπει να τονίσουμε το διδιάστατο χαρακτήρα της νέας αυτής ηλεκτρονικής κατάστασης όπως δείξαμε στην προηγούμενη παράγραφο. Αυτή η παρατήρηση μας δείχνει ότι δεν μπορούμε από την άλλη να αποδώσουμε την ηλεκτρονική κατάσταση στο σημείο K στο κυρίως σώμα του αργύρου. Μια πιο συμβατή υπόθεση είναι η απόδοση της νέας αυτής κατάστασης στην αλληλεπίδραση μεταξύ σιλισενίου και υποστρώματος. Αυτή η θεώρηση είναι απολύτως συμβατή με πρόσφατους θεωρητικούς υπολογισμούς από τον Cahangirov et al. [23] όπου η νέα κατάσταση που εμφανίζεται στο K αποδόθηκε σε έναν υβριδισμό των ατόμων του πυριτίου με τα ανώτερα στρώματα του υποστρώματος Ag(111).

Μια επιπλέον επιφανειακή ηλεκτρονική κατάσταση εμφανίζεται και στο σημείο M του αργύρου, η οποία μπορεί να παρατηρηθεί μέσω διαδικασιών umklapp και σε σημεία Γ της ζώνης Brillouin της υπερδομής (ή ακόμα και στο σημείο K του ιδανικού σιλισενίου που ταυτίζεται με ένα σημείο Γ της υπερδομής). Η νέα αυτή κατάσταση έχει μια διασπορά που προσομοιάζει αυτή των ηλεκτρονίων σε έναν κώνο Dirac. Όπως όμως έδειξε η ανάλυση μας η νέα αυτή κατάσταση εκτός του ότι δεν έχει το αποτύπωμα ενός κώνου Dirac στις ισοενεργειακές της καμπύλες δεν εμφανίζει ενεργειακό χάσμα. Αντιθέτως η ζώνη αυτή έχει μεταλλικό χαρακτήρα και η διασπορά της στις δύο κάθετες κατευθύνσεις στο σημείο M του Ag(111) δημιουργεί ένα σαγματικό σημείο στην ηλεκτρονική δομή με συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των ζωνών π του γραφενίου στο σημείο M της ζώνης Brillouin του.

Βιβλιογραφία

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [2] K. Takeda and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **50**, 14916 (1994).
- [3] E. Durgun, S. Tongay, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **72**, 075420 (2005).
- [4] G. G. Guzman-Verri and L. C. Lew Yan Voon, *Phys Rev. B* **76**, 075131 (2007).
- [5] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Akturk, H. Sahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [6] D. Kaltsas, L. Tsetseris and A. Dimoulas, *J. Phys. Condens. Matter.* 24, 442001 (2012).
- [7] P. De Padova, C. Quaresima, P. Perfetti, B. Olivieri, B. Leandri, B. Aufray, S. Vizzini, and G. Le Lay, *Nano Lett.* **8**, 271 (2008).
- [8] P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P. M. Sheverdyeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. Le Lay, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 261905 (2010).
- [9] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* 108, 155501 (2012).
- [10] D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida. M. Fanciulli and A. Molle, *Adv. Mater.* 24, 5088 (2012).
- [11] C. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, *Appl. Phys. Express* 5, 045802 (2012).
- [12] H. Jamgotchian, Y. Colington, N. Hamzaouri, B. Ealet, J. Hoarau, B. Aufray, and J. P. Biberian, *J. Phys. Cond. Mat.* 24, 172001 (2012).
- [13] P. De Padova, P. Vogt, A. Resta, J. Avila, I. Rizado-Colambo, C. Quaresima, C. Ottaviani, T. Bruhn, T. Hirahara, T. Shirai, S. Hasegawa, M. C. Asensio and G. Le Lay, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 163106 (2013).
- [14] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012)
- [15] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W. A. Hofer, and H. J. Gao, *Nano Letters* 2013 **13** (2), 685-690
- [16] L. Chen, C. Liu, B. Feng, X. He, P. Cheng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, and K. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 056804 (2012).

- [17] J. Avila, P. De Padova, S. Cho, I. Colambo, S. Lorcy, C. Quaresima, P. Vogt, A. Resta, G. Le Lay and M.-C. Asensio, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 262001 (2013).
- [18] C-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai and N. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 076801 (2013)
- [19] Z.-X. Guo, S. Furuya, J. Iwata and A. Oshiyama. *Phys Rev. B* **87**, 235435 (2013).
- [20] Z.-X. Guo, S. Furuya, J. Iwata and A. Oshiyama. *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 063714 (2013).
- [21] Y.-P. Wang, and H-P. Cheng, *Phys Rev. B* **87**, 245430 (2013).
- [22] P. Gori, O. Pulci, F. Ronci, S. Colonna and F. Bechstedt, *J. Appl. Phys.***114**, 113710 (2013)
- [23] S. Cahangirov, M. Audiffred, P. Tang, A. Iacomino, W. Duan, G. Merino and A. Rubio, *Phys. Rev. B* **88**, 035432 (2013)
- [24] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [25] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [26] R. Courths, M. Lau, T Scheunemann, H. Gollisch, and R. Feder, *Phys.Rev. B* **63**, 195110 (2001).
- [27] Hans Luth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films (Graduate Texts in Physics)*, Springer, 5th edition (2010)
- [28] C. Wesenberg, O. Autzen, and E. Hasselbrink *J. Chem. Phys.* **125**, 224707 (2006)
- [29] E. Golias, E. Xenogiannopoulou. D. Tsoutsou, P. Tsipas, S. A. Giamini and A. Dimoulas, *Phys. Rev. B* **88**, 075403 (2013).
- [30] D. Tsoutsou, E. Xenogiannopoulos, E. Golias, P. Tsipas and A. Dimoulas, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 231604 (2013)

Κεφάλαιο 5

Εναπόθεση Γερμανίου στο Ag(111)

5.1 Εισαγωγή

Σε αντίθεση με το διδιάστατο πλέγμα που δημιουργεί το πυρίτιο, η συμπεριφορά του γερμανίου όταν εναποτίθεται στον άργυρο είναι εντελώς διαφορετική. Θεωρητικά το διδιάστατο γερμάνιο (γερμανένιο) στην ιδεατή του μορφή¹ είναι σταθερό [1], παρόλα αυτά μέχρι σήμερα δεν υπάρχει καμία αναφορά στη διεθνή βιβλιογραφία για την ανάπτυξη του σε κάποιο υπόστρωμα. Με δεδομένη τη χημική ομοιότητα μεταξύ πυριτίου και γερμανίου θα ανέμενε κανείς ότι το υπόστρωμα του αργύρου είναι μια ιδανική επιφάνεια για την ανάπτυξη γερμανενίου. Μια ερευνητική προσπάθεια για την ανάπτυξη γερμανίου πάνω σε Ag(111) [2] αρκετά χρόνια νωρίτερα, έδειξε ότι το γερμάνιο αντικαθιστά άτομα του υποστρώματος και δημιουργεί ένα επιφανειακό κράμα με υπερδομή $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$. Η δομή αυτή δεν είχε μελετηθεί μέχρι σήμερα ως προς τις ηλεκτρονικές τις ιδιότητες οι οποίες παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον όπως θα δούμε στον παρόν κεφάλαιο.

5.2 Το φαινόμενο Rashba

Οι επιφάνειες και οι διεπιφάνειες είναι συστήματα όπου η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων διαφέρει από αυτή που παρατηρείται στο κυρίως σώμα (bulk) ενός υλικού. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας διαφοροποίησης είναι η άρση των εκφυλισμένων κατά σπιν ηλεκτρονικών καταστάσεων που απαντώνται συνήθως στο κυρίως σώμα του υλικού. Η άρση της συμμετρίας αναστροφής χώρου (inversion symmetry) επιτρέπει τον ενεργειακό διαχωρισμό εκφυλισμένων καταστάσεων ηλεκτρονίων. Ο μηχανισμός άρσης του εκφυλισμού βασίζεται στην αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς του ηλεκτρονίου (spin-orbit coupling), ένα φαινόμενο που στη διεθνή βιβλιογραφία είναι γνωστό ως φαινόμενο Rashba-Byckon [3]. Το φαινόμενο Rashba είναι κεντρικής σημασίας για τον τομέα των spintronics αφού η δυνατότητα διαχωρισμού κατά σπιν ηλεκτρονικών καταστάσεων αποτελεί τη βάση για πολλές διατάξεις spintronics που έχουν προταθεί με πιο γνωστή τη spin-FET διάταξη των Datta και Das [4].

Αναλυτικότερα, σε ένα μη μαγνητικό κρύσταλλο, η συμμετρία αναστροφής χώρου (5.1) και η συμμετρία αντιστροφής χρόνου (time reversal symmetry) (5.2) οδηγούν σε εκφυλισμένες κατά σπιν καταστάσεις, έχουμε δηλαδή:

¹ Στην διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται και ως freestanding Germanene.

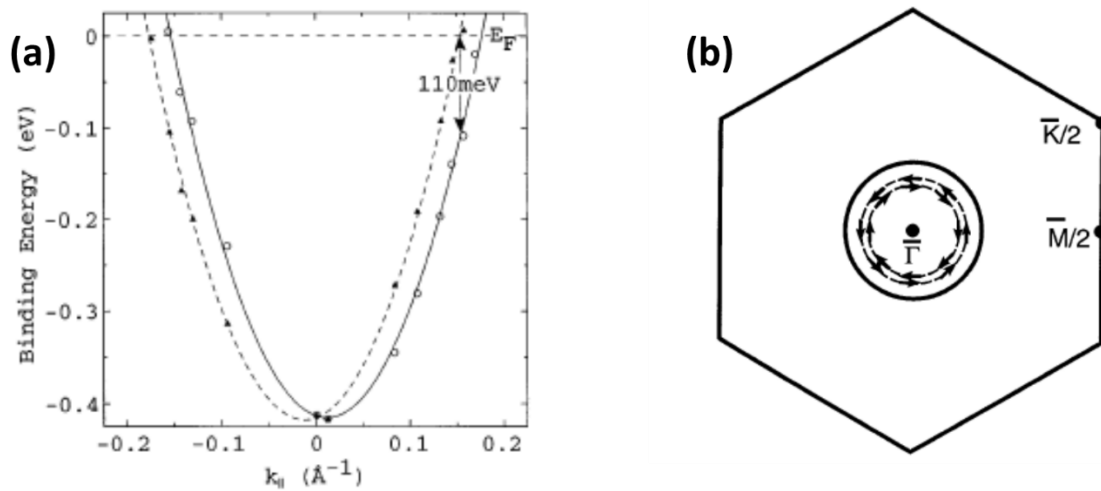
$$\left. \begin{aligned} E(\vec{k}, \uparrow) &= E(-\vec{k}, \uparrow) \quad (5.1) \\ E(\vec{k}, \uparrow) &= E(-\vec{k}, \downarrow) \quad (5.2) \end{aligned} \right\} \Rightarrow E(\vec{k}, \uparrow) = E(\vec{k}, \downarrow) \quad (5.3)$$

ο εκφυλισμός αυτός είναι γνωστός και ως εκφυλισμός του Kramers (Kramers Degeneracy (5.3)). Στις επιφάνειες όπου η σχέση (1) δεν ισχύει, ο εκφυλισμός αίρεται λόγω του φαινομένου Rashba. Στην επιφάνεια έχει δημιουργηθεί μια βαθμίδα δυναμικού κάθετη σε αυτήν, το ηλεκτρικό αυτό πεδίο φαίνεται στο σύστημα αναφοράς του κινούμενου ηλεκτρονίου ως μαγνητικό πεδίο² και η αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου με το σπιν των ηλεκτρονίων διαχωρίζει ενεργειακά (Zeeman splitting) ηλεκτρόνια με αντίθετα σπιν. Ο ενεργειακός διαχωρισμός εξαρτάται από τη σύζευξη σπιν-τροχιάς στα άτομα της επιφάνειας³ (βαθμίδα του ατομικού δυναμικού) [5,6] και από τη βαθμίδα δυναμικού κάθετη στην επιφάνεια που σχετίζεται με την διάταξη των επιφανειακών ατόμων [6,7].

Το φαινόμενο Rashba παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σε ετεροεπαφές ημιαγωγών [3] και μόλις το 1996 ο LaShell και οι συνεργάτες του παρατήρησαν για πρώτη φορά την εκδήλωση της άρσης εκφυλισμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων λόγω του φαινομένου Rashba στην επιφάνεια του χρυσού με την χρήση ARPES [7]. Στην Εικόνα 5.1(a) βλέπουμε την ενεργειακή διασπορά της επιφανειακή κατάστασης του Au(111) γύρω από το κέντρο (Γ) της ζώνης Brillouin.

² Μετά από ένα μετασχηματισμό Lorentz. Το φαινόμενο Rashba είναι κατά βάση ένα σχετικιστικό φαινόμενο.

³ Η ατομική συνεισφορά έχει άμεση εξάρτηση από το μέγεθος των ατόμων και αυξάνεται όσο μεγαλώνει ο ατομικός αριθμός Z.



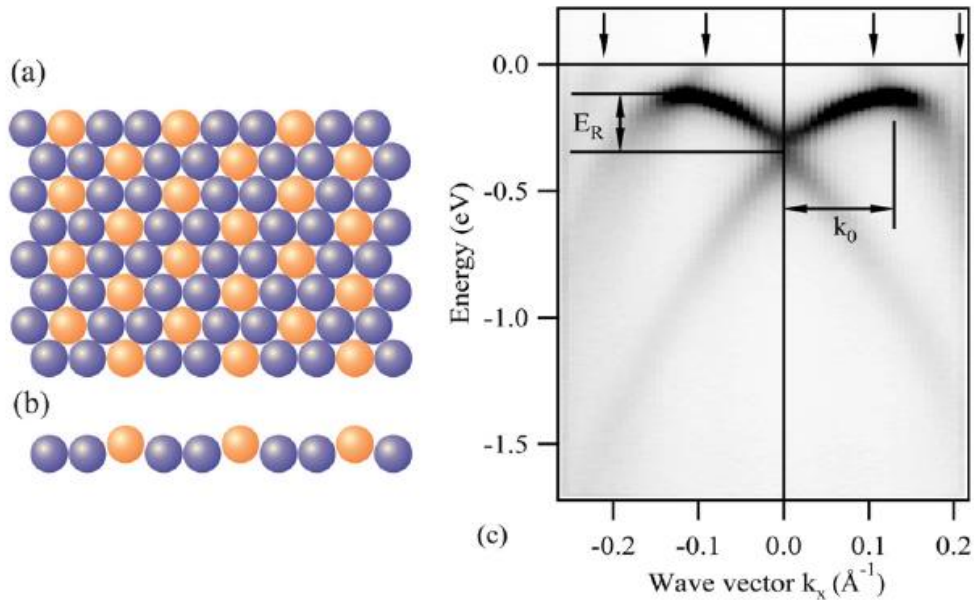
Εικόνα 5.1: (a) Ενεργειακή διασπορά της επιφανειακής κατάστασης του Au(111) γύρω από το κέντρο της ζώνης Brillouin, η παραβολή και η σπικτή παραβολή αντιστοιχούν σε καταστάσεις αντίθετου σπιν (b) Επιφάνεια σταθερής ενέργειας στην ενέργεια Fermi του Au(111). Οι σπικτοί κύκλοι αντιστοιχούν στις παραβολές του σχήματος (a) στην ενέργεια Fermi [3].

Ένα χαρακτηριστικό της τοπολογίας που παρουσιάζουν οι καταστάσεις που διαχωρίζονται κατά σπιν λόγω του φαινομένου Rashba μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 5.1 (b). Το σπιν των ηλεκτρονίων είναι πάντα κάθετο στην ορμή τους (k) και οι επιφάνειες σταθερής ενέργειας σχηματίζουν δυο ομόκεντρους κύκλους με τα σπιν να κινούνται ωρολογιακά και αντι-ωρολογιακά αντίστοιχα.

Το φαινόμενο Rashba έχει παρατηρηθεί και στις επιφανειακές καταστάσεις και άλλων μετάλλων όπως το W [9], το Gd [10] και το Bi [11,12] που παρουσιάζει και το μεγαλύτερο διαχωρισμό κατά Rashba επιφανειακών καταστάσεων στα καθαρά μέταλλα.

5.3 Τα επιφανειακά κράματα στο Ag(111)

Τα τελευταία επτά χρόνια δημιουργήθηκαν διδιάστατα συστήματα στην επιφάνεια του αργύρου όπου παρατηρήθηκε το φαινόμενο Rashba ενισχυμένο σε σύγκριση με τις καθαρές επιφάνειες των μετάλλων. Όλες οι δομές στο Ag(111) δημιουργούν την ίδια υπερδομή στην επιφάνεια του αργύρου, την $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$. Το πρώτο σύστημα που παρατηρήθηκε το 2006 από την Pacilè και συνεργάτες ήταν το Pb/Ag(111) [15] και την επόμενη χρονιά βρέθηκε το Bi/Ag(111) [16] το κράμα με το μεγαλύτερο διαχωρισμό καταστάσεων λόγω του φαινομένου Rashba.



Εικόνα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση κάτοψη (a) και πλάγια όψη (b) του επιφανειακού κράματος Bi/Ag(111). (c) ενεργειακή διασπορά της επιφανειακής κατάστασης του Bi/Ag(111) γύρω από το σημείο Γ της ζώνης Brillouin. Με k_0 , E_R καταδεικνύεται το κυματόνισμα των διαχωρισμένων κατά σπιν καταστάσεων ως προς το κέντρο Γ της ζώνης Brillouin και η ενέργεια Rashba⁴ αντίστοιχα [14].

Ένα σημαντικό στοιχείο που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στα κράματα του Ag(111) είναι ότι ο διαχωρισμός των ηλεκτρονιακών καταστάσεων λόγω του φαινομένου Rashba είναι μεγαλύτερος από τον διαχωρισμό που έχουν οι καθαρές επιφάνειες των ατόμων που δημιουργούν το κράμα. Στο σύστημα για παράδειγμα του Bi/Ag(111) το κυματόνισμα k_0 του Bi(111), Ag(111) είναι 0.05 \AA^{-1} [17], 0.004 \AA^{-1} [18]. Όταν ένα άτομο αντικαθιστά ένα άτομο Ag για τη δημιουργία του κράματος $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ το κυματόνισμα k_0 (Εικόνα 5.2) είναι ίσο με 0.13 \AA^{-1} [11]. Η αύξηση αυτή εξηγήθηκε [11] από την εισαγωγή μιας επιπλέον βαθμίδας δυναμικού στο σύστημα, παράλληλης στη επιφάνεια, λόγω της δημιουργίας του επιφανειακού κράματος. Η βαθμίδα δυναμικού στο επίπεδο δημιουργεί επιπλέον μια συνιστώσα σπιν εκτός του επιπέδου της επιφάνειας που δεν είχε παρατηρηθεί για τις καθαρές επιφάνειες⁵.

Η τάση που εμφανίζουν τα επιφανειακά κράματα αργύρου ως προς το διαχωρισμό των ηλεκτρονιακών τους καταστάσεων λόγω του φαινομένου Rashba είναι η μείωση τους όσο μικραίνει ο ατομικός αριθμός του στοιχείου που δημιουργεί το κράμα. Στο σύστημα Sb/Ag(111) [157] ο διαχωρισμός είναι πολύ μικρός και η παρατήρηση του

⁴ Η ενέργεια Rashba είναι ίση με $E_R = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m^*}$

⁵ Το σπιν και σε αυτή την περίπτωση εξακολουθεί να είναι κάθετο στην ορμή του ηλεκτρονίου.

περιορίζεται από την διακριτική ικανότητα των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τη χαρτογράφηση της ηλεκτρονιακής δομής του κράματος. Η ηλεκτρονιακή δομή ενός άλλου μέλους της οικογένειας των $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ κραμάτων στο άργυρο, του Sn/Ag(111) [18] δεν έδωσε διαχωρισμένες κατά σπιν καταστάσεις. Το τελευταίο μέλος που προστέθηκε στη σειρά των επιφανειακών κραμάτων του αργύρου, το Ge/Ag(111), μελετάται στο παρόν κεφάλαιο. Παρόλη την τάση που δείχνουν αυτά τα κράματα για εξασθένηση του φαινομένου Rashba καθώς μειώνεται ο ατομικός αριθμός, μια σε βάθος μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής του Ge/Ag(111) είναι πολύ σημαντική αφού τα τελευταία χρόνια έχουν δημιουργηθεί συστήματα όπου μπορεί κανείς να παρατηρήσει το φαινόμενο Rashba χωρίς την ύπαρξη στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό, όπως για παράδειγμα το Br/Ge(111) [19].

5.4 Ανάπτυξη γερμανίου στον άργυρο

Η ανάπτυξη του γερμανίου έγινε στο θάλαμο μοριακής επιταξίας υπερυψηλού κενού. Η πίεση του θαλάμου πριν την έναρξη της διαδικασίας της εναπόθεσης ήταν ίση με 10^{-10} torr. Για το υπόστρωμα προμηθευτήκαμε μονοκρυσταλλικά υποστρώματα αργύρου με προσημειωμένες τις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, στο επίπεδο της επιφάνειας (111) του Ag, $[1\bar{1}0]$ και $[\bar{1}\bar{1}2]$. Επιπλέον η ορθότητα των διευθύνσεων επιβεβαιώθηκε με την καταγραφή των εικόνων RHEED. Για τον καθαρισμό της επιφάνειας του Ag(111) πριν την εναπόθεση ώστε να καταλήξουμε σε μια καθαρή και επίπεδη επιφάνεια χρειάζονται αρκετοί κύκλοι ιοντοβόλησης και ανόπτησης. Κατά την ιοντοβόληση το υπόστρωμα βομβαρδίζεται από ιόντα Ar ενέργειας 1.5 keV για 30 λεπτά και ακολουθεί το στάδιο της ανόπτησης όπου το υπόστρωμα θερμαίνεται στους 500°C για 30 ώστε να αποκατασταθούν οι ζημιές που υπέστη η επιφάνεια κατά τη διάρκεια της ιοντοβόλησης. Η καθαρότητα της επιφάνειας επιβεβαιώθηκε με μετρήσεις XPS και δεν βρέθηκαν ίχνη από C ή O, με τη μέθοδο RHEED παρατηρήσαμε λεπτές γραμμές ενισχυτικής συμβολής (δείτε παρακάτω) δείγμα μιας επίπεδης επιφάνειας. Η ανάπτυξη του Ge έγινε με το υπόστρωμα να βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το γερμάνιο εναποτέθηκε χρησιμοποιώντας ένα κελί εξάχνωσης και χοάνη εξάχνωσης από Ταντάλιο σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες 1040°C και 1250°C οδηγώντας σε ρυθμούς εναπόθεσης $0.03 \text{ \AA}/\text{min}$ και $1.4 \text{ \AA}/\text{min}$. Πρέπει εδώ να σημειώσουμε ότι οι δύο ρυθμοί εναπόθεσης οδηγούν ακριβώς στα ίδια αποτελέσματα.

Για να προσδιορίσουμε τον ρυθμό εναπόθεσης χρησιμοποιήσαμε την επιφανειακά ευαίσθητη τεχνική LEISS (Low Energy Ion Surface Scattering) όπου βομβαρδίζουμε την επιφάνεια με ιόντα ηλίου σε γνωστή πειραματική γεωμετρία.

Μετρώντας την κινητική ενέργεια των σκεδαζόμενων ιόντων ηλίου⁶ και έχοντας ως δεδομένη την κινητική ενέργεια των ιόντων ηλίου μπορούμε να προσδιορίσουμε τη χημική σύσταση της επιφάνειας χρησιμοποιώντας τις σχέσεις

$$E_1 = kE_0$$

$$k = \frac{1}{1 + \left(\frac{M_2}{M_1}\right)} \left(\cos \theta + \left[\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \right)^2 \quad (5.1)$$

Όπου E_0 , E_1 οι ενέργειες των ιόντων ηλίου πριν και μετά τη σκέδαση, θ η γωνία μεταξύ της ορμής των ιόντων και του διανύσματος της επιφάνειας και M_1 , M_2 η μάζα των ατόμων He και επιφάνειας αντίστοιχα. Από τις σχέσεις 5.1 μπορούμε να προσδιορίσουμε την M_2 και να καθορίσουμε την στοιχειομετρία της μετρούμενης επιφάνειας.

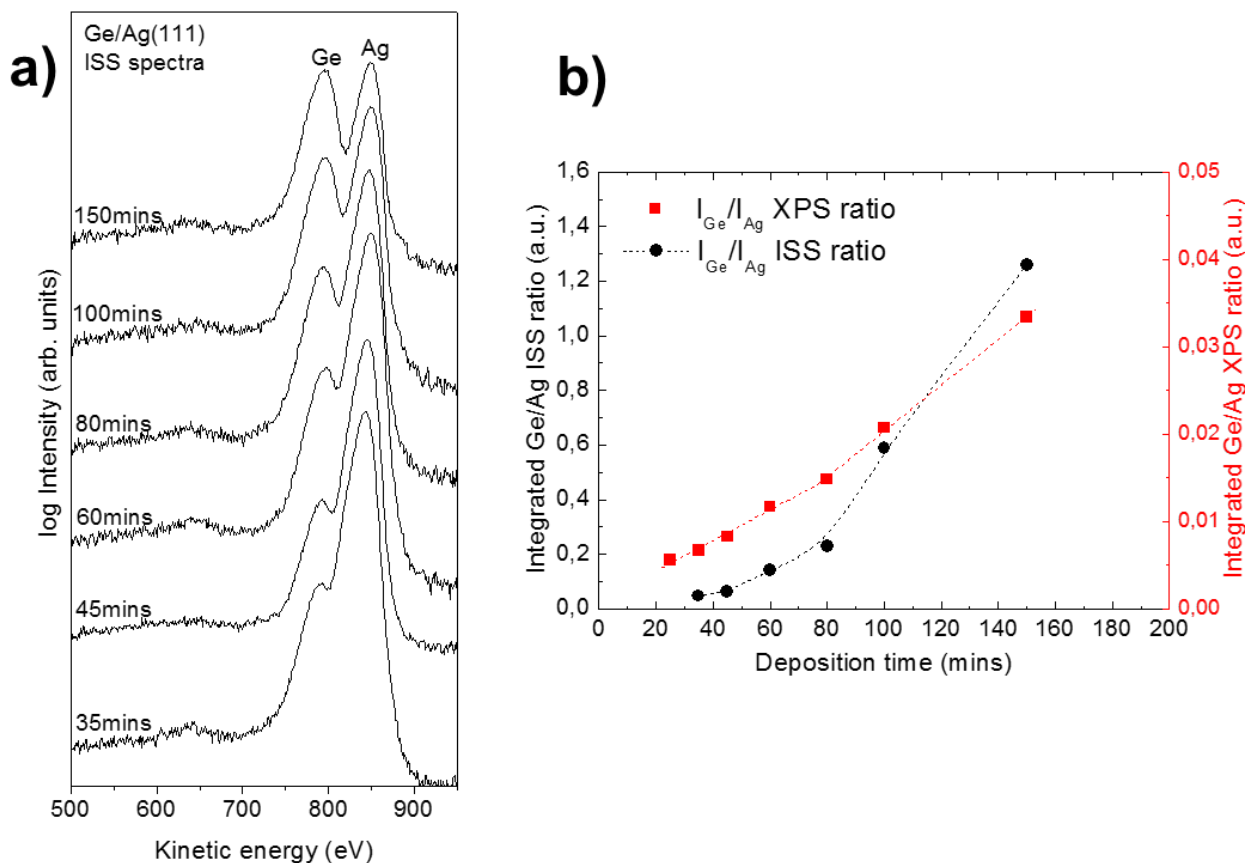
Στην Εικόνα 5.3 βλέπουμε τις μετρήσεις από τις οποίες καθορίσαμε τον αργό ρυθμό εναπόθεσης. Εκτός από τις μετρήσεις LEISS για τον καθορισμό του ρυθμού, χρησιμοποιήθηκαν και μετρήσεις XPS για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων⁷. Στην Εικόνα 5.3 (a) βλέπουμε τα φάσματα κινητικών ενεργειών των ιόντων He μετά τη σκέδαση τους στην επιφάνεια για διαφορετικού χρόνου εναπόθεσης. Παρατηρείται αύξηση του σήματος του Ge με τον αύξηση του χρόνου εναπόθεσης όπως αναμενόταν. Οι μεταβολές στο λόγο των εμβαδών των σημάτων⁸ Ge, Ag φαίνονται στην Εικόνα 5.3(b), περίπου στα 80 λεπτά εναπόθεσης έχουμε μεταβολή στην κλίση του λόγου των σημάτων Ge/Ag γεγονός που υποδηλώνει τον σχηματισμό ενός μονοστρωματικού επιπέδου.

Όταν η εναπόθεση είναι περίπου ίση με 1/3 μονοστρωματικού επιπέδου Ge, που συμβαίνει περίπου στα λεπτά εναπόθεσης, οι εικόνες RHEED δείχνουν αλλαγή της περιοδικότητας στην επιφάνεια σε μια από τις δύο μη ισοδύναμες κατευθύνσεις της επιφάνειας του Ag(111). Στην Εικόνα 3.4 βλέπουμε τις εικόνες RHEED στις δύο μη ισοδύναμες κατευθύνσεις του αργύρου $[\bar{1} \bar{1} 2]$ και $[1 \bar{1} 0]$. Στην αζιμουθιακή κατεύθυνση

⁶ Εδώ θα πρέπει να σημειώσουμε ότι τα ιόντα ηλίου που καταμετρώνται προέρχονται από σκέδαση στα ένα ή δύο πρώτα επιφανειακά στρώματα. Ιόντα που εισχωρούν σε μεγαλύτερο βάθος ή παθαίνουν πολλαπλές σκεδάσεις συνήθως αποφορτίζονται και δεν καταμετρούνται.

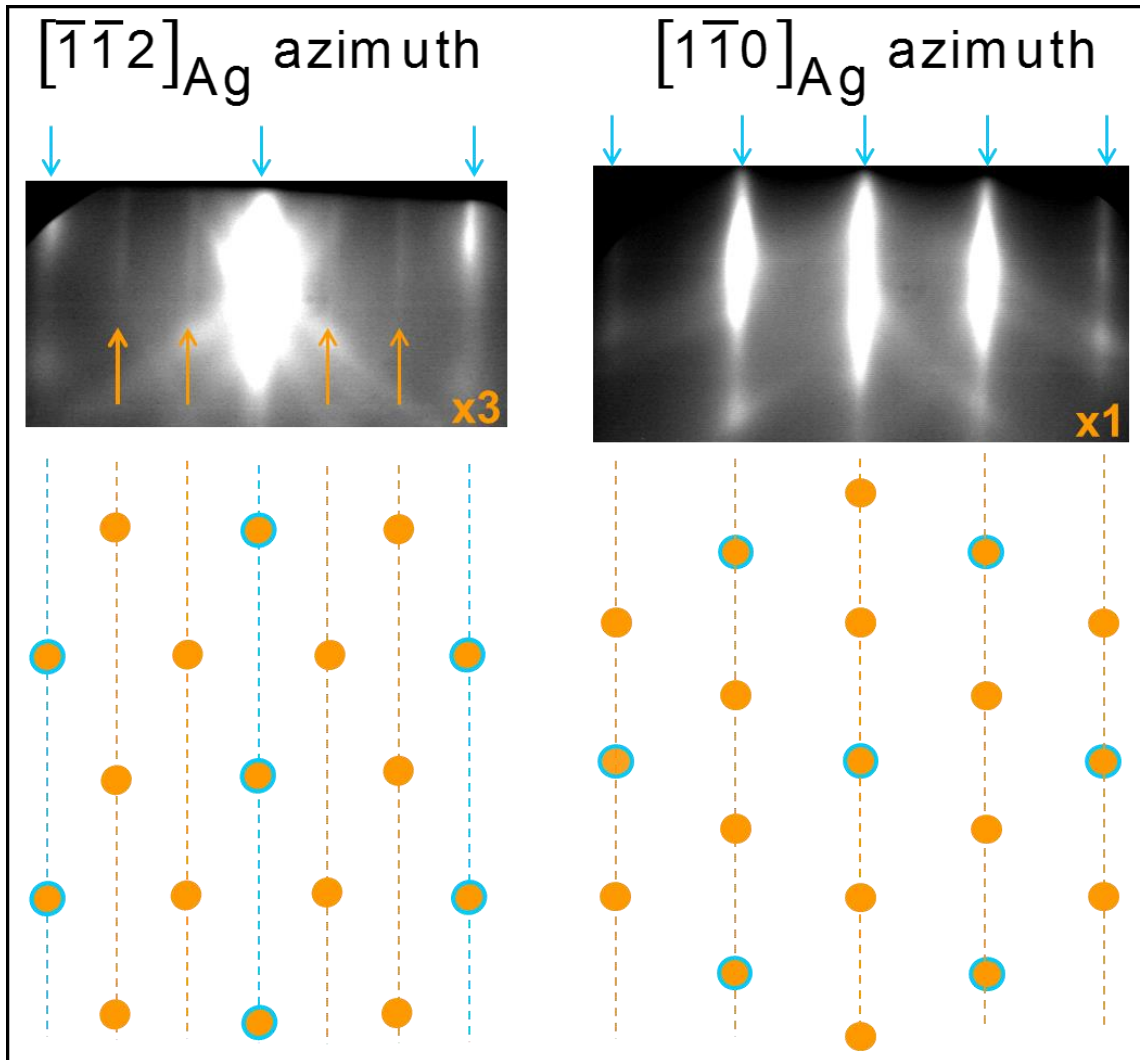
⁷ Και οι δύο τεχνικές δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα, είναι όμως πιο καθαρή η εικόνα που έχουμε από τις μετρήσεις LEISS αφού η τεχνική αυτή είναι πιο ευαίσθητη στην επιφάνεια σε σύγκριση με την τεχνική XPS.

⁸ Τα σήματα που αντιστοιχούν στο Ge, Ag βρίσκονται κοντά με αποτέλεσμα να υπάρχει αλληλοεπικάλυψη. Για το λόγο αυτό έγινε προσαρμογή των σημάτων με τη χρήση συναρτήσεων Voigt.



Εικόνα 5.3: (a) He^+ φάσματα LEISS της εναπόθεσης Ge σε διαφορετικούς χρόνους για ρυθμό εναπόθεσης $0.03 \text{ \AA}/\text{min}$. Τα δεδομένα προέρχονται από μετρήσεις με ενέργεια ιόντων 1 keV . (b) Λόγος εμβαδών σήματος Ge, Ag για δείγματα με διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης για ρυθμό εναπόθεσης $0.03 \text{ \AA}/\text{min}$. Οι μαύροι κύκλοι αντιστοιχούν στα He^+ φάσματα LEISS για ενέργεια ιόντων 1 keV . Τα κόκκινα τετράγωνα αντιστοιχούν σε μετρήσεις XPS με πηγή αλουμινίου και γωνία απογείωσης ίση με 38° και την χρήση των κορυφών $3d$ για το Ag, Ge. Ένα στρώμα ατόμων γερμανίου δημιουργείται σε περίπου 80 λεπτά εναπόθεσης.

$[\bar{1}\bar{1}2]$ μεταξύ δυο γραμμών ενισχυτικής συμβολής του Ag(111) εμφανίζονται δυο επιπλέον γραμμές μετά την εναπόθεση του Ge ενώ στην αζιμουθιακή κατεύθυνση $[1\bar{1}0]$ δεν υπάρχει αλλαγή στην εικόνα RHEED πριν και μετά την εναπόθεση του Ge. Όπως μπορούμε να δούμε από την Εικόνα 5.4 η υπερδομή $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ είναι συμβατή με τις παρατηρούμενες εικόνες RHEED.



Εικόνα 5.4: Εικόνες RHEED μετά την εναπόθεση $1/3$ μονοστρώματος Ge στο Ag(111) κατά τις αζιμουθιακές κατευθύνσεις $[\bar{1}\bar{1}2]$ και $[1\bar{1}0]$ της επιφάνειας Ag(111). Τα μπλε και κόκκινα βέλη υποδεικνύουν τις γραμμές ενισχυτικής συμβολής του Ag(111) και της υπερδομής μετά την εναπόθεση Ge. Σχηματική αναπαράσταση (κάτω) των αποτελεσμάτων προσομοίωσης της εικόνας LEED της υπερδομής $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ στην επιφάνεια του Ag(111). Μπλε και πορτοκαλί σημεία αντιστοιχούν σε σημεία ενισχυτικής συμβολής του Ag(111) και του $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ αντίστοιχα.

Η προσομοίωση LEED της υπερδομής $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ μας δίνει τα σημεία του αντιστρόφου χώρου της. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, κατά την αζιμουθιακή κατεύθυνση $[\bar{1}\bar{1}2]$ τα επιπλέον σημεία στον αντίστροφο χώρο (πορτοκαλί κουκίδες) βρίσκονται σε αποστάσεις $1/3$ και $2/3$ μεταξύ των σημείων του Ag(111) και έτσι δημιουργείται η εικόνα μιας $x3$ αναδόμησης σε αυτή την αζιμουθιακή κατεύθυνση. Στην αζιμουθιακή

κατεύθυνση $[1\bar{1}0]$ τα σημεία του αντιστρόφου χώρου της υπερδομής είναι ευθυγραμμισμένα αυτά του Ag(111) και έτσι δεν παρατηρούνται επιπλέον γραμμές ενισχυτικής συμβολής στην εικόνα RHEED. Τα αποτελέσματα μας είναι σε συμφωνία με προηγούμενες παρατηρήσεις της υπερδομής $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ του Ge στο Ag(111) [2]. Θα πρέπει τέλος να σημειώσουμε ότι οι εικόνες RHEED γίνονται εντονότερες και καθαρότερες αν θερμάνουμε την υπερδομή σε θερμοκρασίες έως τους 140°C .

5.5 Ηλεκτρονιακή δομή του Ge/Ag(111)

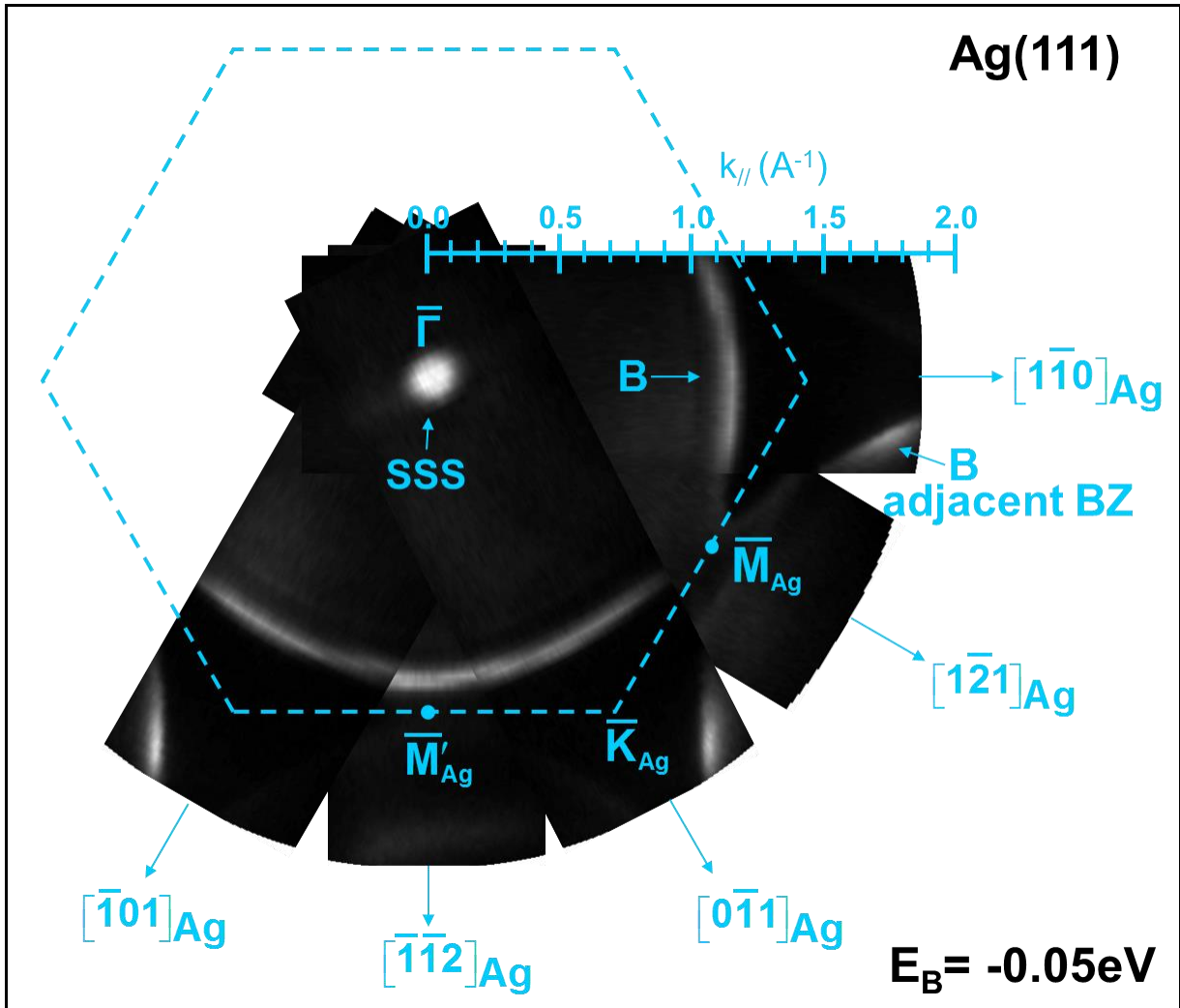
Η ηλεκτρονιακή δομή της υπερδομής $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ του Ge στο Ag(111) καταγράφηκε *in situ*, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με τη χρήση ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) σε υπερυψηλό κενό πίεσης με αρχική πίεση 10^{-9} Torr σε ένα θάλαμο με μ-μέταλλο που εξασφαλίζει μαγνητική θωράκιση. Το σύστημα ARPES διαθέτει ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων ακτίνας 100 mm (PHOIBOS 100 της SPECS) και ένα CCD (Charged Coupled Device) ανιχνευτή. Ως κύρια πηγή φωτονίων χρησιμοποιήθηκε ένας λαμπτήρας εκκένωσης με αέριο He (UV 10/35 της εταιρίας SPECS) με ενέργεια φωτονίων (He I) ίση με 21.22 eV^9 . Για συμπληρωματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν επίσης αέριο Ne (Ne I) και Ar (Ar I) με ενέργειες φωτονίων ίσες με 16.67^{10} και 11.62 eV^{11} αντίστοιχα. Σε κάθε αζιμουθιακή γωνία ϕ του προσανατολισμένου δείγματος η πολική γωνία μεταβαλλόταν κατά 1° σε ένα εύρος από -12 έως 65° ενώ ταυτόχρονα στην κάθετη διεύθυνση¹² ο ανιχνευτής CCD μας έδωσε την δυνατότητα συλλογής μετρήσεων σε ένα γωνιακό εύρος ίσο με 29.5° . Συνολικά μετρήθηκαν πέντε διαφορετικές αζιμουθιακές γωνίες (περιστρέφοντας το δείγμα κατά 30° μεταξύ δυο διαφορετικών μετρήσεων) καλύπτοντας ένα εύρος αζιμουθιακών γωνιών ίσο με $\Delta\phi=120^\circ$.

⁹ Εκτός από τη βασική ενέργεια των φωτονίων από το αέριο He, υπάρχει σειρά δευτερευουσών ακτινοβολιών από 23.09 eV έως 24.24 eV με λόγο έντασης ως προς την κύρια κορυφή μικρότερο του 0.02.

¹⁰ Το αέριο Ne εκπέμπει φωτόνια και σε ενέργεια ίση με 16.85 eV .

¹¹ Το Ar έχει μια επιπλέον ενέργεια φωτονίων στα 11.83 eV .

¹² Ως προς την διεύθυνση που κινούμαστε κατά την μεταβολή της πολικής γωνίας.



Εικόνα 5.5: Ισοενεργειακή επιφάνεια της καθαρής επιφάνειας του Ag(111) όπως μετρήθηκε με ARPES σε πέντε συνολικά αζιμουθιακές γωνίες ($\Delta\phi=120^\circ$) με αέριο He και ενέργεια φωτονίων ίση με 21.22 eV. Οι μπλε στικτές γραμμές οριοθετούν την πρώτη ζώνη Brillouin του Ag(111). Τα σημεία υψηλής συμμετρίας του αντιστρόφου χώρου υποδεικνύονται με μπλε γράμματα και τα μπλε βέλη δείχνουν τις αζιμουθιακές διευθύνσεις της επιφάνειας Ag(111).

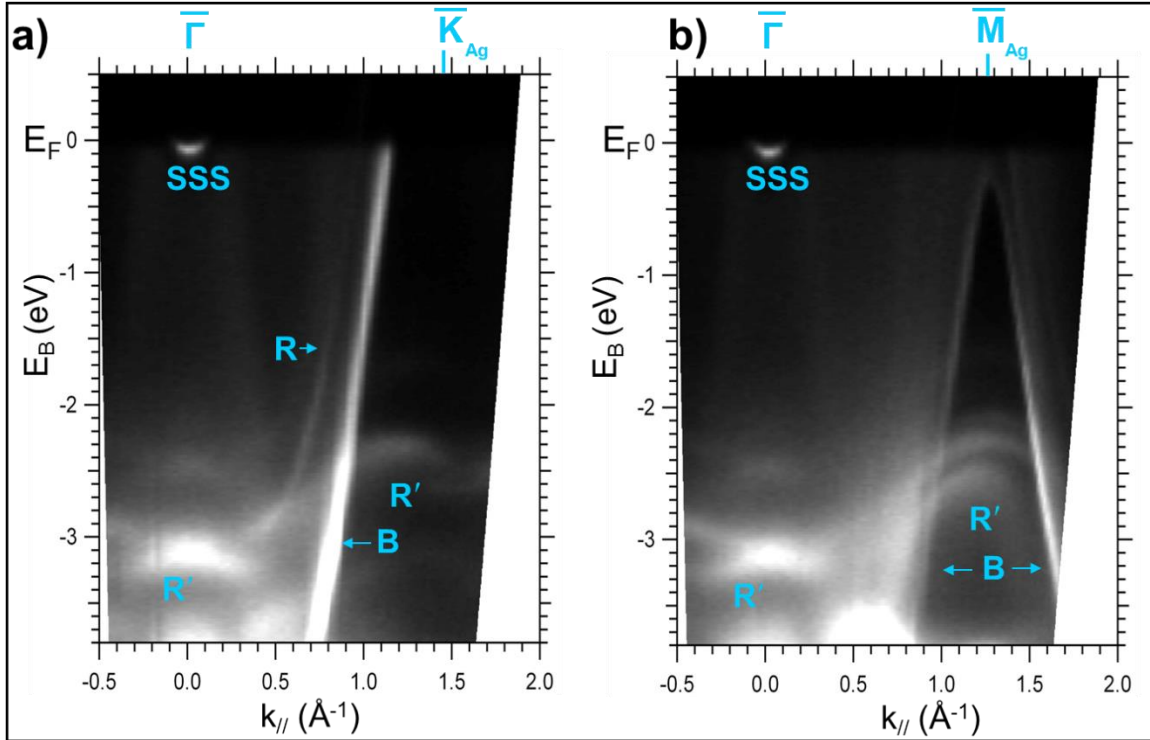
Αρχικά για να μπορέσουμε να μελετήσουμε την επίδραση που έχει η δημιουργία του κράματος στην ηλεκτρονιακή δομή, καταγράψαμε αναλυτικά την δομή ζωνών της καθαρής επιφάνειας του Ag(111)¹³. Στην Εικόνα 5.5 βλέπουμε μια επιφάνεια σταθερής ενέργειας¹⁴ κοντά στο επίπεδο Fermi του Ag(111) (σε ενέργεια δέσμευσης ίση με $E_B = -0.05$ eV) όπως μετρήθηκε με φωτόνια από ακτινοβολία He. Στο κέντρο Γ της πρώτης ζώνης Brillouin βλέπουμε την επιφανειακή κατάσταση Shockley (Shockley Surface State) του αργύρου, μια έμμεση ένδειξη καθαρής μεταλλικής επιφάνειας. Επιπροσθέτως οι ζώνες που δημιουργούν τα sp ηλεκτρόνια (B) του αργύρου φαίνονται εσωτερικά στα

¹³ Η διαδικασία των μετρήσεων είναι παρόμοια με αυτή που περιγράψαμε για το Ge/Ag(111) στην παραπάνω παράγραφο.

¹⁴ Constant Energy Contour. Στο κείμενο που ακολουθεί μπορεί να αναφερθούν και ως ισοενεργειακές επιφάνειες.

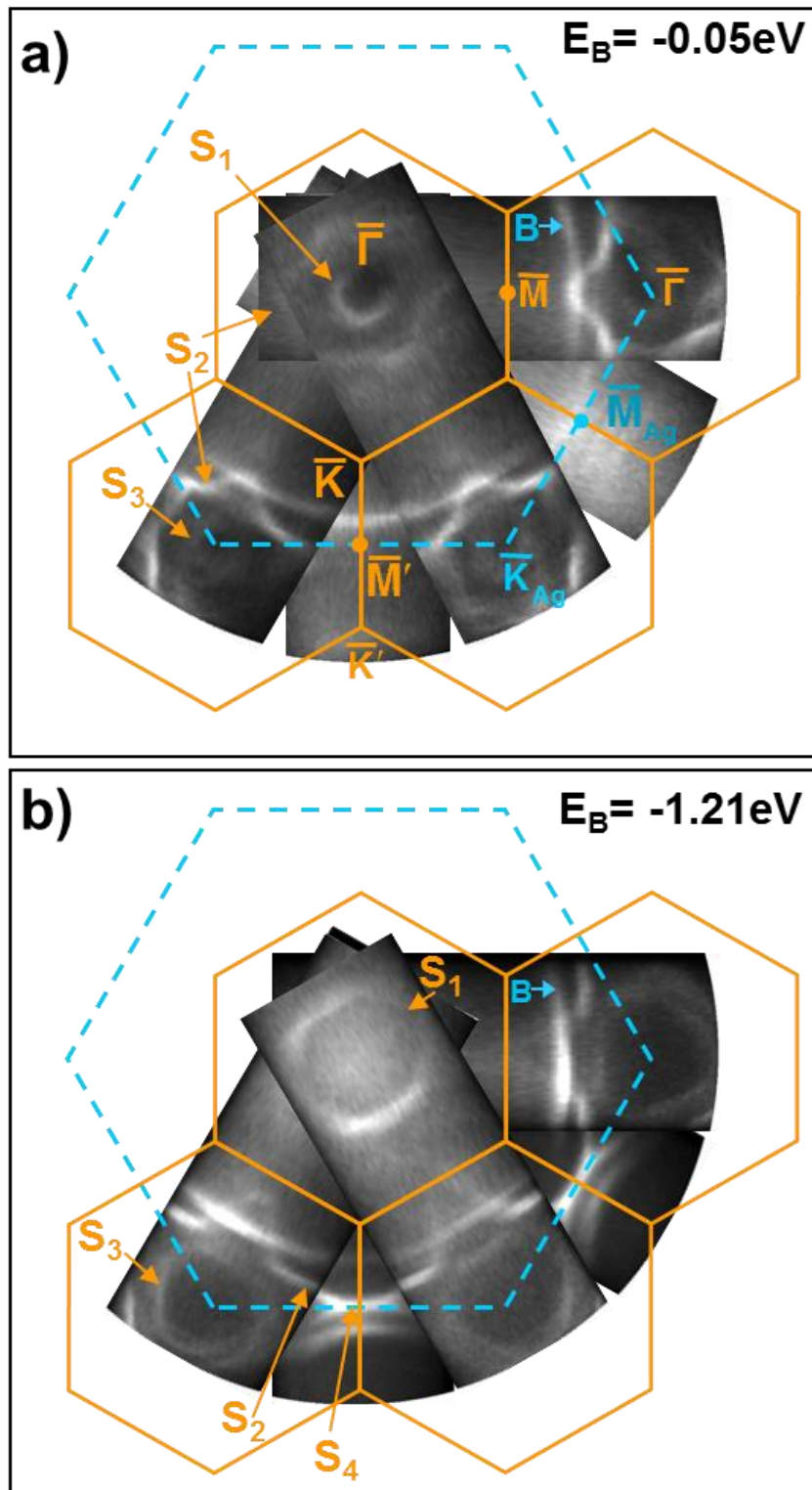
όρια της ζώνης Brillouin. Οι ζώνες sp του αργύρου είναι ορατές και σε ανώτερες ζώνες Brillouin του αντίστροφου χώρου. Αν παρατηρήσει κανείς τη συμμετρία της ηλεκτρονιακής δομής της καθαρής επιφάνειας του $Ag(111)$ θα διαπιστώσει ότι η συμμετρία περιστροφής της επιφάνειας σταθερής ενέργειας είναι C_3^{15} και όχι C_6 όπως περιμένει κανείς από την εξαγωνική συμμετρία του αντίστροφου χώρου. Η μείωση της συμμετρίας αντανακλά την συνολική συμμετρία μιας επιφάνειας FCC όπως φαίνεται κάθετα στην κρυσταλλογραφική διεύθυνση $[111]$ λόγω της διάταξης των στρωμάτων ABC (ABC stacking) ενός FCC μετάλλου[20]. Στην Εικόνα 5.6 βλέπουμε την ενεργειακή διασπορά των ζωνών του αργύρου στις διευθύνσεις ΓΚ (Εικόνα 5.6 (a)) και ΓΜ (Εικόνα 5.6 (b)) της ζώνης Brillouin (δες Εικόνα 5.5). Στο κέντρο Γ βλέπουμε την επιφανειακή κατάσταση Shockley και στις δύο κατευθύνσεις. Στην διεύθυνση ΓΚ η ζώνη sp έχει έντονο σήμα και γραμμική διασπορά που τέμνει το επίπεδο Fermi σε απόσταση 1.12 \AA^{-1} από το Γ. Στην διεύθυνση ΓΜ οι sp ζώνες έχουν επίσης γραμμική διασπορά με μέγιστο στο σημείο Μ της ζώνης Brillouin, κάτω από το επίπεδο Fermi, σε απόσταση από το Γ ίση με 1.25 \AA^{-1} .

¹⁵ Η ηλεκτρονιακή δομή μένει αναλλοίωτη σε περιστροφές ίσες με 120° .



Εικόνα 5.6: Ενεργειακή διασπορά της καθαρής επιφάνειας του Ag(111) στις διευθύνσεις ΓΚ και ΓΜ της ζώνης Brillouin του Ag. Οι μετρήσεις έγιναν με χρήση He στο λαμπτήρα εκκένωσης και ενέργεια φωτονίων ίση με 22.21 eV. SSS, B, R και R' επισημαίνονται αντίστοιχα η επιφανειακή κατάσταση Shockley, οι ζώνες sp του κυρίως σώματος του αργύρου, αντίγραφο της B λόγω δευτερεύουσας ακτινοβολίας του He και αντίγραφα των d ζωνών του Ag.

Μετά την εναπόθεση 1/3 μονοστρωματικού επιπέδου Ge και τον σχηματισμό της υπερδομής $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ του επιφανειακού κράματος η ηλεκτρονιακή δομή αλλάζει δραστικά όπως μπορούμε να δούμε από την Εικόνα 5.7. Στην Εικόνα 5.7 (a) παρουσιάζεται η ηλεκτρονιακή δομή του επιφανειακού κράματος κοντά στο επίπεδο Fermi ($E_B = -0.05$ eV) και στην Εικόνα 5.7 (b) βλέπουμε την ισοενεργειακή επιφάνεια της υπερδομής σε ενέργεια δέσμησης ίση με -1.21 eV. Όπως μπορούμε να δούμε και στις δυο εικόνες οι sp ζώνες του Ag(111) είναι ακόμα ορατές (B) αλλά δεν υπάρχει πλέον η



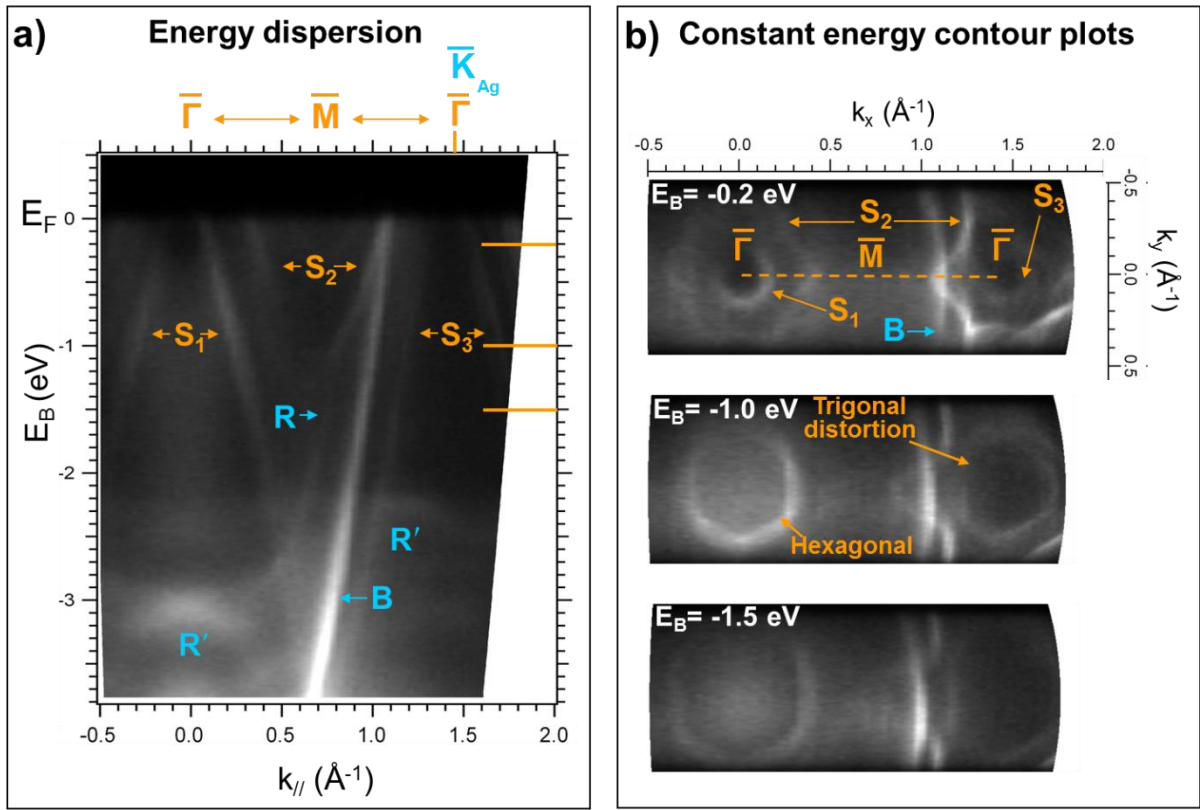
Εικόνα 5.7: Ισοενεργειακές επιφάνειες του επιφανειακού κράματος Ge/Ag(111) από μετρήσεις με πηγή ακτινοβολίας He I, (a) κοντά στο επίπεδο Fermi ($E_B = -0.05$ eV) και (b) σε ενέργεια δέσμευσης $E_B = -1.21$ eV. Οι στικτέ μπλε γραμμές οριοθετούν τη πρώτη ζώνη Brillouin του 1×1 Ag(111) ενώ οι πορτοκαλί γραμμές αντιστοιχούν σε ζώνες Brillouin της υπερδομής $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$. Το σημείο Γ της υπερδομής συμπίπτει με το σημείο K της ζώνης Brillouin του Ag(111). Με το γράμμα B υποδεικνύονται οι sp ζώνες του Ag(111) ενώ οι ζώνες της υπερδομής από τα S_1 - S_4 .

επιφανειακή κατάσταση Shockley της καθαρής επιφάνειας. Στην Εικόνα 5.7 (a) βλέπουμε ότι η παρουσία του Ge δημιουργεί τη ζώνη S_1 στο σημείο Γ της ζώνης Brillouin της υπερδομής που έχει ένα κυκλικό σχήμα. Σε ανώτερες ζώνες όπου το σημείο Γ της υπερδομής συμπίπτει με το άκρο K της ζώνης Brillouin του Ag(111) η κυκλική ζώνη συμβολίζεται ως S_3 . Περιμετρικά των S_1, S_3 σε όλες τις ζώνες του αντίστροφου χώρου βλέπουμε τη ζώνη S_2 σε σχήμα αστεριού η οποία στις ανώτερες ζώνες Brillouin τέμνεται μερικώς από τις ζώνες sp του αργύρου. Στην Εικόνα 5.7 (b) ένα μέρος της ζώνης S_2 είναι ακόμα ορατό ενώ ένα ισχυρό σήμα (S_4) εμφανίζεται εφαπτομενικά στο σημείο M του Ag(111) (ή ισοδύναμα στο σημείο M' του αντιστρόφου χώρου της υπερδομής) το οποίο, όπως θα αναλυθεί εκτενώς παρακάτω, είναι η συνέχεια της ζώνης S_2 σε χαμηλότερες ενέργειες δέσμησης ($E_B < -1.21$ eV). Είναι σημαντικό να τονίσουμε εδώ ότι οι νέες ζώνες που εμφανίζονται μετά τη δημιουργία του κράματος αντικατάστασης είναι επιφανειακές καταστάσεις οι οποίες δεν μεταβάλλονται αν αλλάζει η ενέργεια διέγερσης των φωτονίων όπως θα δείξουμε στο τέλος την παραγράφου. Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο είναι ότι όλα τα χαρακτηριστικά της ηλεκτρονιακής δομής του Ge/Ag(111) παρατηρούνται όταν δημιουργείται το κράμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως αναφέρθηκε και στην αρχή της παραγράφου. Η ένταση όμως του σήματος βελτιώνεται σημαντικά αν πριν τη χαρτογράφηση των ζωνών με ARPES το δείγμα θερμανθεί για μερικά λεπτά¹⁶ στους 140 °C. Επιπροσθέτως, με την εναπόθεση επιπλέον του 1/3 μονοστρωματικού επιπέδου, τα χαρακτηριστικά της ηλεκτρονιακής δομής που είδαμε στην Εικόνα 5.7 χάνουν σε ένταση και εξαφανίζονται όταν φτάνουμε σε κάλυψη του ενός μονοστρωματικού επιπέδου¹⁷.

Η ενεργειακή διασπορά του κράματος του Ge/Ag(111) στη διεύθυνση $\Gamma M \Gamma$ της υπερδομής (ή ισοδύναμα στην διεύθυνση ΓK του Ag(111)) φαίνεται στην Εικόνα 5.8 μαζί με επιφάνειες σταθερής ενέργειας σε τρεις διαφορετικές ενέργειες δέσμησης (Εικόνα 5.8 (b)). Οι ζώνες του Ag(111) (B) είναι ακόμα ορατές αλλά η εναπόθεση του Ge δημιούργησε τις νέες ηλεκτρονιακές καταστάσεις S_1, S_2, S_3 . Η διασπορά των S_1, S_3 είναι γραμμική, όπως φαίνεται από την Εικόνα 5.8 (a), λαμβάνοντας υπόψιν τις ισοενεργειακές επιφάνειες οι καταστάσεις αυτές μοιάζουν με έναν κώνο που κόβεται από το επίπεδο Fermi. Η ηλεκτρονιακή κατάσταση S_2 περιμετρικά των S_1, S_3 έχει σχήμα διαταραγμένου αστεριού όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στην ισοενεργειακή της προβολή σε $E_B = -0.2$ eV στην Εικόνα 5.8 (b). Η ζώνη S_2 επεκτείνεται στον αντίστροφο χώρο καθώς μειώνεται η ενέργεια δέσμησης από το επίπεδο Fermi μέχρι περίπου τα -1.2 eV και ταυτοχρόνως το σήμα που μετράμε από αυτή την ηλεκτρονιακή κατάσταση μειώνεται. Επιπλέον μπορεί κανείς να παρατηρήσει την ζώνη S_1 να αποκτά ένα εξαγωνικό σχήμα σε ενέργειες δέσμησης μικρότερες από -1 eV.

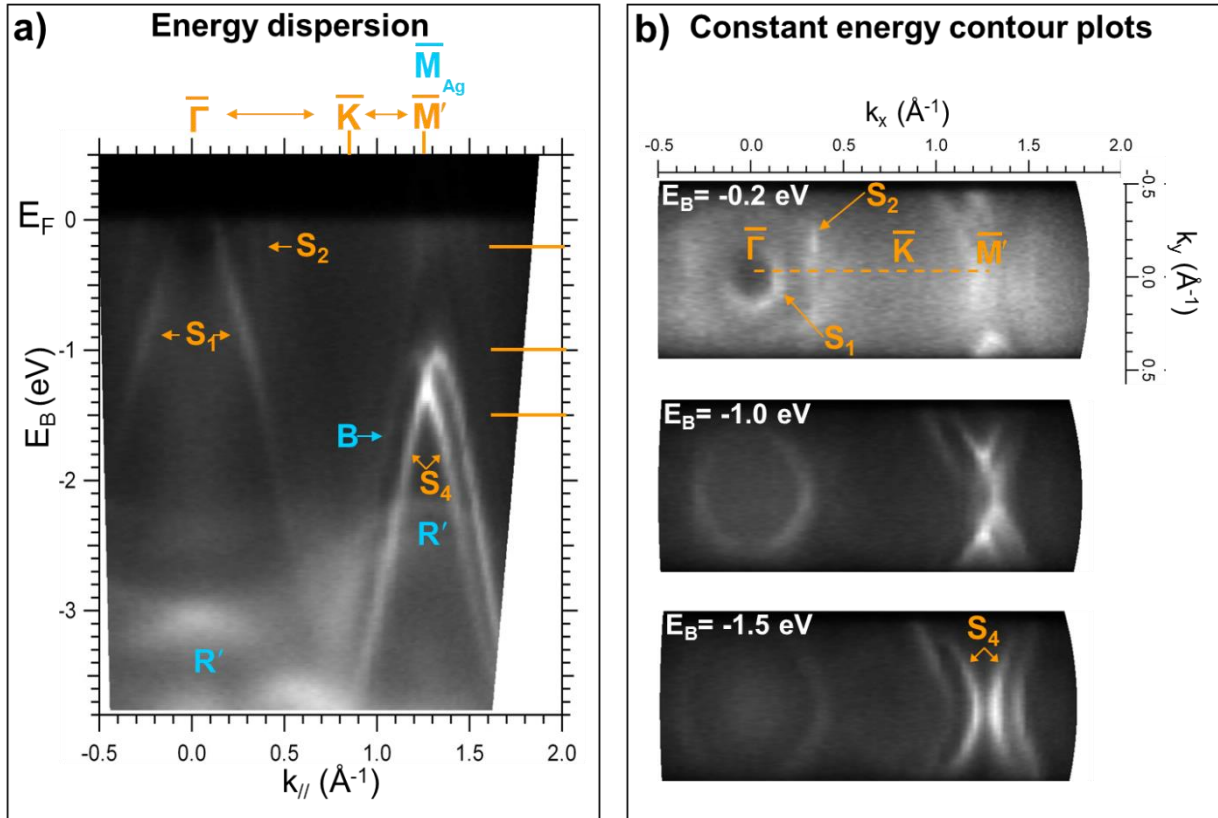
¹⁶ Πέντε λεπτά είναι αρκετά αν και περισσότερος χρόνος θέρμανσης δεν θα καταστρέψει τη υπερδομή.

¹⁷ Αντίστοιχη μεταβολή υπάρχει και στις εικόνες RHEED, όπου σε κάλυψη ίση με ένα μονοστρωματικό επίπεδο η εικόνα RHEED αντιστοιχεί (πιθανότατα) στην υπερδομή $\sqrt{3} \times 7$.



Εικόνα 5.8: Ηλεκτρονική δομή του επιφανειακού κράματος $Ge/Ag(111)$ κατά τη διεύθυνση ΓK του $Ag(111)$ (μπλέ) ή ισοδύναμα $\Gamma M \Gamma$ της υπερδομής $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ (πορτοκαλί) όπως καταγράφηκαν με τη χρήση ακτινοβολίας $He I$. (a) Ενεργειακή διασπορά των ζωνών στη διεύθυνση ΓK , B και R αντιστοιχούν στη ζώνη sp του $Ag(111)$ και στο αντίγραφο της λόγω δευτερεύουσας ακτινοβολίας $He I_{\alpha\beta}$ στα $23.09 eV$, το R' υποδεικνύει τα αντίγραφα λόγω δευτερεύουσας ακτινοβολίας των d ζωνών του $Ag(111)$. (b) Ισοενεργειακές επιφάνειες σε ενέργειες δέσμησης που αντιστοιχούν στις πορτοκαλί γραμμές στα δεξιά της (a).

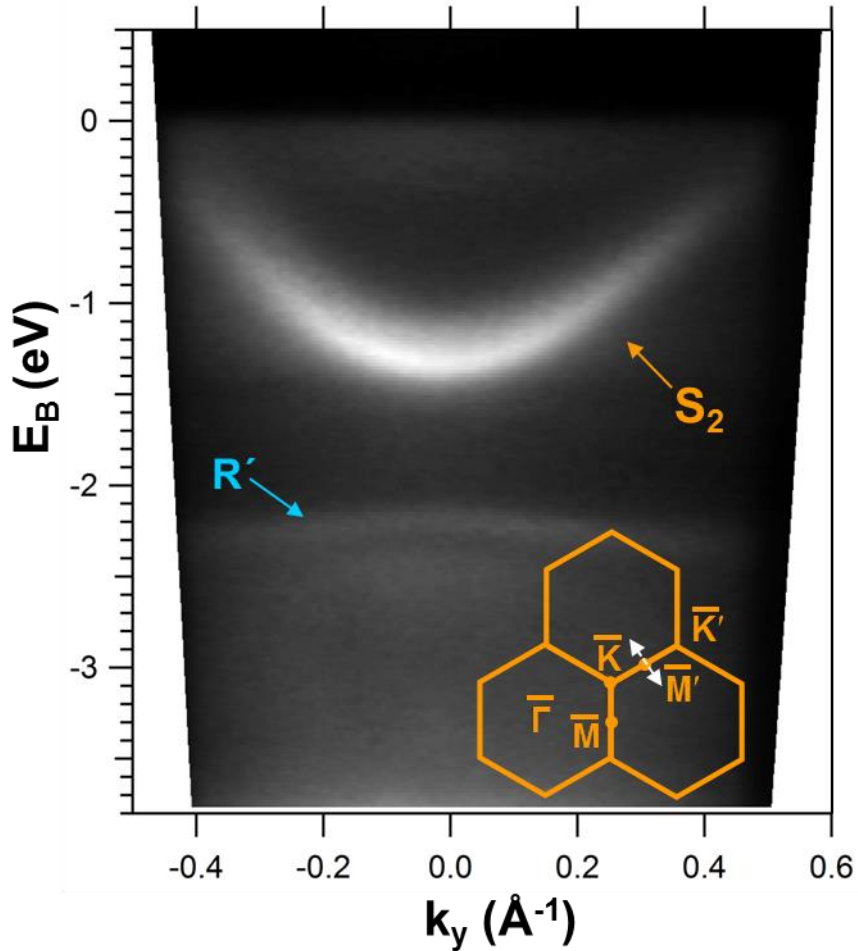
Η ενεργειακή διασπορά του επιφανειακού κράματος στην διεύθυνση της υπερδομής $\Gamma-K-M'$ (ή ισοδύναμα στην διεύθυνση του $Ag(111)$ ΓM) φαίνεται στην Εικόνα 5.9 (a) και τρεις επιλεγμένες ισοενεργειακές επιφάνειες στην Εικόνα 5.9 (b). Ο εσωτερικό κώνος (S_1) και το εξωτερικό αστέρι (S_2) αμφότερα επικεντρωμένα στο κέντρο της ζώνης Brillouin Γ φαίνονται και σε αυτή την διεύθυνση στην Εικόνα 5.9 (a), μαζί με την εξαγωνική διαταραχή του S_1 σε ενέργειες δέσμησης μικρότερες του $-1.0 eV$ (Εικόνα 5.9 (b)). Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό σε αυτή τη διεύθυνση είναι ένα ισχυρό σήμα που αντιστοιχεί σε μια ζώνη με αντίστροφη παραβολική συμπεριφορά (S_4) συμμετρικό γύρο από το σημείο M' της υπερδομής (ή ισοδύναμα στο σημείο M του $Ag(111)$) με



Εικόνα 5.9: Ηλεκτρονική δομή του επιφανειακού κράματος $Ge/Ag(111)$ κατά τη διεύθυνση ΓM του $Ag(111)$ (μπλέ) ή ισοδύναμα $\Gamma K M'$ της υπερδομής $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ (πορτοκαλί) όπως καταγράφηκαν με τη χρήση ακτινοβολίας $He I$. (a) Ενεργειακή διασπορά των ζωνών στη διεύθυνση ΓM , B και R αντιστοιχούν στη ζώνη sp του $Ag(111)$ και στο αντίγραφο της λόγω δευτερεύουσας ακτινοβολίας $He I_{\alpha\beta}$ στα 23.09 eV, το R' υποδεικνύει τα αντίγραφα λόγω δευτερεύουσας ακτινοβολίας των d ζωνών του $Ag(111)$. (b) Ισοενεργειακές επιφάνειες σε ενέργειες δέσμησης που αντιστοιχούν στις πορτοκαλί γραμμές στα δεξιά της (a).

κορυφή σε ενέργεια 1 eV κάτω από την ενέργεια Fermi (Εικόνα 5.9 (a)). Η ζώνη S_4 δεν εμφανίζεται στο καθαρό $Ag(111)$ αλλά μόνο μετά την εναπόθεση $1/3$ μονοστρωματικού επιπέδου Ge παρότι εμφανίζεται πάρα πολύ κοντά στην sp ζώνη του $Ag(111)$. Όπως μπορούμε να δούμε στην Εικόνα 5.9 (a) η S_4 μοιάζει με δύο κώνους που τέμνονται στο σημείο M' της υπερδομής με την κορυφή τους σε $E_B = -1$ eV. Αν παρατηρήσουμε όμως τις ισοενεργειακές επιφάνειες της Εικόνας 5.9 (b) (σε $E_B = -1$ και -1.5 eV) θα δούμε ότι η S_4 αποτελείται από δύο ζεύγη τόξων που «κοιτούν» προς αντίθετες κατευθύνσεις με κέντρο συμμετρίας τους το σημείο M' της υπερδομής. Παρόλο που η S_4 φαίνεται σαν ένα νέο χαρακτηριστικό της δομής ενεργειακών ζωνών του επιφανειακού κράματος στη διεύθυνση $\Gamma K M'$, οι ισοενεργειακές επιφάνειες (Εικόνα 5.7) μας δείχνουν ότι οι S_2 , S_4 ανήκουν στην ίδια ηλεκτρονική ζώνη. Η ζώνη S_2 σχηματίζει το αστέρι γύρω από το σημείο Γ της υπερδομής σε ενέργειες δέσμησης έως τα -1.21 eV. Η S_2 έχει τη μορφή

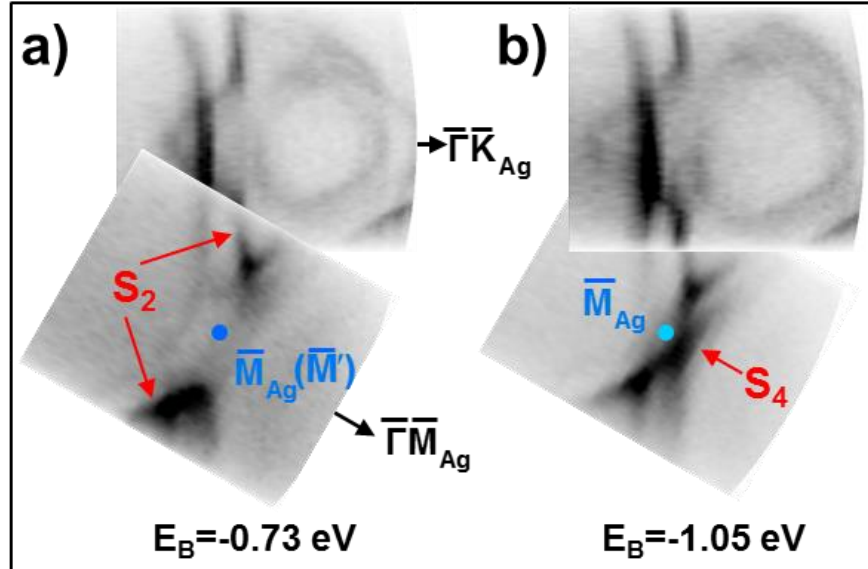
παραβολής όπως βλέπουμε στην Εικόνα 5.8 (a) με ελάχιστο ~ -1.2 eV στη διεύθυνση ΓΜΓ της υπερδομής, και συναντά την S_4 στο σημείο M' η οποία έχει διασπορά ανάστροφης παραβολής στην κάθετη διεύθυνση ΚΜΚ της υπερδομής. Ως αποτέλεσμα έχουμε τον σχηματισμό ενός σαγματικού σημείου στο διάγραμμα ζωνών παρόμοιο με αυτό που παρατηρήσαμε στο σιλισένιο στον άργυρο. Για την καλύτερη κατανόηση του σαγματικού σημείου που σχηματίζεται στο σημείο M' της υπερδομής παραθέτουμε στην Εικόνα 5.10 την διασπορά της ζώνης S_2 στην διεύθυνση ΓΜ'Γ της υπερδομής (κάθετης στη διεύθυνση ΓΚΜ'Κ').



Εικόνα 5.10: Ενεργειακή διασπορά του $Ge/Ag(111)$ στο σαγματικό σημείο που δημιουργεί η ζώνη S_2 όπως μετρήθηκε με τη χρήση ARPES ακτινοβολίας $He I$ στα 22.21 eV. Τα δεδομένα δείχνουν την διασπορά στην διεύθυνση k_y (λευκά βέλη) στο σημείο με $k_x = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ (M'). Στο πορτοκαλί σχέδιο κάτω δεξιά βλέπουμε τον αντίστροφο χώρο της υπερδομής.

Οι δύο ισοενεργειακές επιφάνειες της Εικόνας 5.11 σε δυο διαφορετικές ενέργειες πλησιάζοντας το σαγματικό σημείο των S_2, S_4 μας δίνουν την τελική

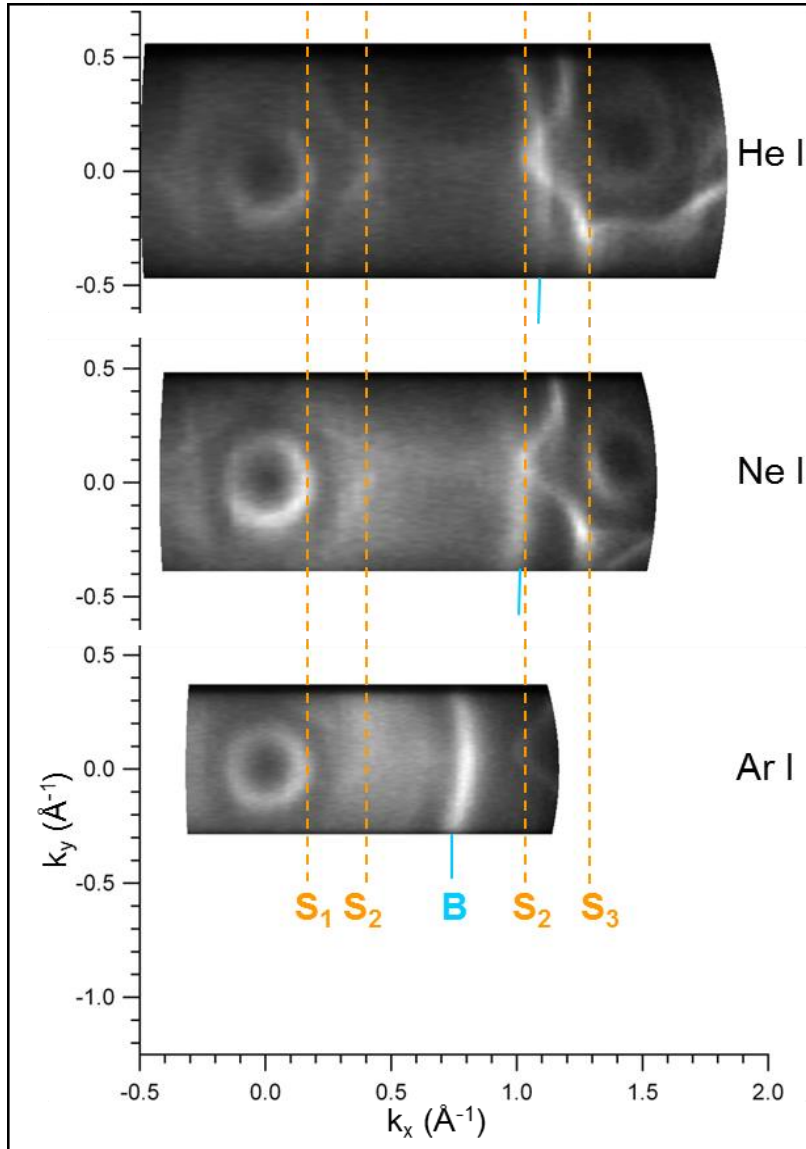
επιβεβαίωση για τη σύνδεση των δύο ζωνών. Όπως μπορούμε να δούμε στην Εικόνα 5.11 (a) κοντά στο σημείο M_{Ag} είναι εμφανής ο διπλός χαρακτήρας της ζώνης S_2 κοντά στο σημείο M_{Ag} ακριβώς όπως συμπεριφέρεται η ζώνη S_4 στο σημείο M_{Ag} . Σε χαμηλότερες ενέργειες, πλησιάζοντας το σαγματικό σημείο στο σημείο M_{Ag} (Εικόνα 5.11 (b)) οι ζώνες συγχωνεύονται σχηματίζοντας την ζώνη που υποδεικνύεται ως S_4 .



Εικόνα 5.11: Ισοενεργειακές επιφάνειες του επιφανειακού κράματος $Ge/Ag(111)$, όπως μετρήθηκαν με πηγή ακτινοβολίας $He I$ ενέργειας $22.21 eV$, σε ενέργειες δέσμησης (a) -0.73 και (b) $-1.05 eV$. Στην (a) φαίνεται ο διαχωρισμός της ζώνης S_2 κοντά στο σημείο M του $Ag(111)$ (ή M' της υπερδομής με $k_{\parallel}=1.25 \text{ \AA}^{-1}$). Στην (b) βλέπουμε τα δύο σκέλη της S_2 συναντιούνται στο σημείο M του $Ag(111)$ όπου και παρατηρείται πολύ ισχυρό σήμα.

Κλείνοντας την διερεύνηση της ηλεκτρονιακής δομής του κράματος, μελετήσαμε τη μεταβολή των ηλεκτρονιακών χαρακτηριστικών του $Ge/Ag(111)$ χρησιμοποιώντας διαφορετικές ενέργειες διέγερσης φωτονίων [21]. Στην Εικόνα 5.12 βλέπουμε ισοενεργειακές επιφάνειες του $Ge/Ag(111)$ μετρημένες με ενέργειες φωτονίων $22.21 eV$, $16.67 eV$ και $11.62 eV$ από πηγές $He I$, $Ne I$ και $Ar I$ αντίστοιχα. Η μοναδική ηλεκτρονιακή κατάσταση που μετακινείται στον αντίστροφο χώρο είναι οι sp ζώνες του $Ag(111)$ ενώ οι καταστάσεις που συνδέονται με το επιφανειακό κράμα (S_1, S_2, S_3) δεν αλλάζουν θέση στον χώρο k καθώς μεταβάλλουμε την ενέργεια διέγερσης των φωτονίων. Αυτή η συμπεριφορά των ζωνών $S_1 - S_4$ ¹⁸ είναι χαρακτηριστική των επιφανειακών διδιάστατων (2D) ηλεκτρονιακών καταστάσεων που εξαρτώνται μόνο από τη μεταβολή του k_{\parallel} και όχι από την αλλαγή του k_{\perp} .

¹⁸ Η συμπεριφορά της S_4 επιβεβαιώθηκε με αντίστοιχες μετρήσεις.



Εικόνα 5.12: Ισοενεργειακές επιφάνειες σε ενέργεια δέσμευσης -0.3 eV του $Ge/Ag(111)$ όπως μετρήθηκαν με ARPES χρησιμοποιώντας 3 διαφορετικές ενέργειες διέγερσης φωτονίων He I:21.22 eV, Ne I:16.67 eV και Ar I:11.62 eV. Οι μετρήσεις έγιναν κατά την διεύθυνση ΓΚ της ζώνης Brillouion. Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις που δεν μετακινούνται στον χώρο k (S_1 , S_2 , S_3) σηματοδοτούνται με πορτοκαλί γραμμές ενώ οι ζώνες που μεταβάλλονται και αποδίδονται στον άργυρο υποδεικνύονται με μπλε γραμμές.

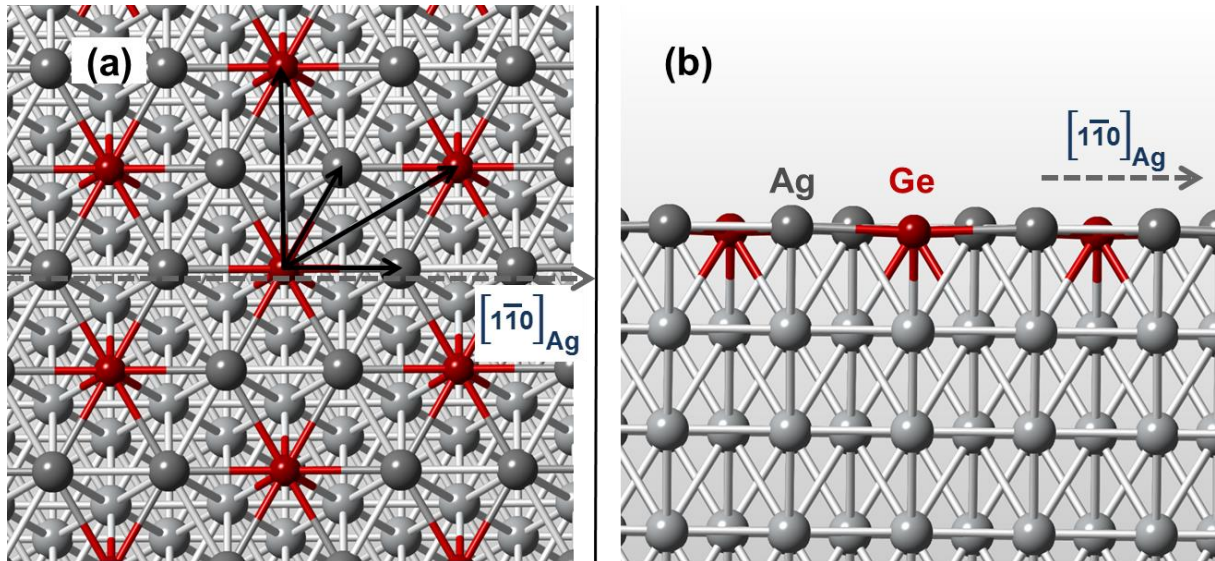
5.6 Υπολογισμοί από πρώτες αρχές

Για τη διερεύνηση της υπερδομής $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ με θεωρητικές μεθόδους υποθέσαμε στους υπολογισμούς μας ότι η υπερδομή αντιστοιχεί σε ένα επιφανειακό κράμα που δημιουργείται αν σε κάθε τρία άτομα Ag του υποστρώματος αντικαταστήσουμε ένα από αυτά με άτομο Ge. Η υπόθεση αυτή είναι συμβατή με προηγούμενη μελέτη της δομής με STM (Scanning Tunneling Microscopy) [2] όπως επίσης και με τη συμπεριφορά άλλων ατόμων που δίνουν την ίδια υπερδομή στο Ag(111) όπως αναφέραμε στην παράγραφο 5.3. Για την προσομοίωση του κράματος δημιουργήσαμε μια δομή με δέκα επίπεδα Ag, με τρία άτομα ανά πλεγματοειδές επίπεδο, βασιζόμενοι στην πλεγματοειδή σταθερά του Ag όπως προέκυψε από υπολογισμούς για το κύριο σώμα (bulk) του Ag ($a = 4.15 \text{ \AA}^{19}$). Στην μια από τις δυο επιφάνειες που δημιουργούνται ένα άτομο Ge αντικατέστησε ένα άτομο Ag για τη δημιουργία της υπερδομής $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$. Οι δυο επιφάνειες που δημιουργήθηκαν διαχωρίστηκαν από κενό χώρο πάνω από 18 \AA ώστε να μην υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους λόγω των περιοδικών συνοριακών συνθηκών που ίσχυσαν και στις τρεις καρτεσιανές διευθύνσεις. Οι υπολογισμοί έγιναν στα πλαίσια της DFT με τη χρήση του πακέτου VASP [22]. Η ενέργεια αποκοπής για την βάση των επιπέδων κυμάτων ορίστηκε στα 325 eV και η δειγματοληψία του αντιστρόφου χώρου έγινε με ένα πλέγμα Monkhorst-Pack $11 \times 11 \times 1$. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν δυναμικά τύπου PAW [23] και συναρτησοειδές ανταλλαγής-συσχέτισης τύπου GGA [24]. Όλα τα άτομα αφέθηκαν ελεύθερα να κινηθούν, εκτός από τα δύο κάτω πλεγματοειδή επίπεδα του Ag, έως ότου οι δυνάμεις και η ενέργεια συγκλίνουν σε 10^{-2} eV/\AA και 10^{-4} eV αντίστοιχα.

Η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας του συστήματος απεικονίζεται στην Εικόνα 5.13. Τα άτομα του Ge ισορροπούν σε απόσταση 0.09 \AA κάτω από το επίπεδο που ορίζουν τα άτομα Ag της επιφάνειας. Αυτό ίσως εξηγεί την αδυναμία εντοπισμού των ατόμων Ge στο κράμα με τη χρήση της μεθόδου STM [2].

Για τη σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα η πυκνότητα φορτίου στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του διαγράμματος ζωνών του επιφανειακού κράματος σε διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας. Στην Εικόνα 5.14 βλέπουμε των χαρακτήρα των τροχιακών γύρω από το άτομο του Ge της επιφάνειας. Το μέγεθος των συμβόλων είναι ανάλογο της επικάλυψης των ηλεκτρονιακών καταστάσεων του συστήματος με τροχιακά επικεντρωμένα στο άτομο του Ge της επιφάνειας. Οι πειραματικές μας μετρήσεις επικαλύπτουν στην εικόνα τα θεωρητικά αποτελέσματα για μια πιο άμεση σύγκριση. Εδώ θα πρέπει να τονίσουμε ότι η

¹⁹ Η πειραματική πλεγματοειδή σταθερά είναι ίση με 4.09 \AA .

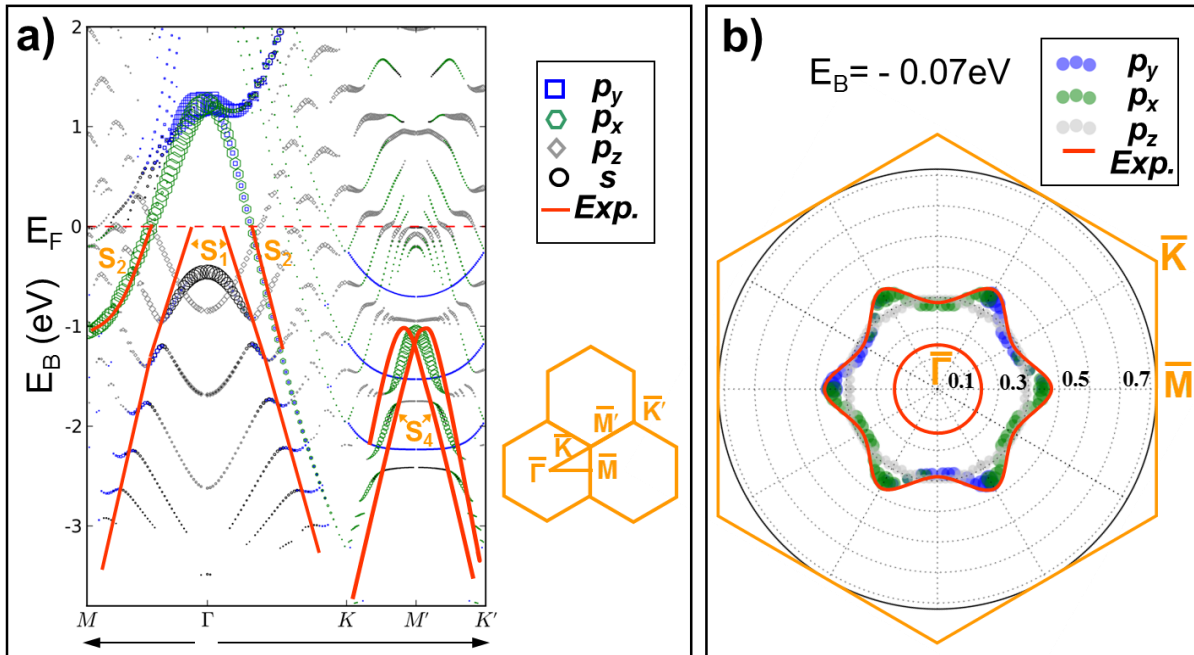


Εικόνα 5.13: Ατομική δομή του συστήματος Ge/Ag(111) στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας. Κόκκινες και γκρι σφαίρες απεικονίζουν άτομα Ge και Ag αντίστοιχα. Οι σφαίρες με βαθύ γκριζο χρώμα απεικονίζουν τα άτομα του Ag στην επιφάνεια του κράματος. (α) Κάτοψη της δομής με μεγάλα (μικρά) βέλη απεικονίζονται τα διανύσματα βάσης της υπερδομής (Ag(111)). (β) Πλάγια όψη κατά την αξιμουθιακή κατεύθυνση $[1\bar{1}0]$ του Ag(111). Τα άτομα του Ge ισορροπούν 0.09 Å κάτω από το επίπεδο των επιφανειακών ατόμων του Ag.

αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς στα ηλεκτρόνια σθένους δεν έχει ληφθεί υπόψιν στους υπολογισμούς. Υπολογισμοί που

λαμβάνουν υπόψιν την αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς²⁰ δεν μεταβάλλουν ουσιαστικά την συνολική εικόνα της δομής των ενεργειακών ζωνών, παρά μόνο ένας πολύ μικρός διαχωρισμός των ζωνών για ενέργειες μεγαλύτερες των 3 eV κάτω από το επίπεδο Fermi. Οι τρεις παραβολές που φαίνονται στην Εικόνα 5.14 (α) με χαρακτήρα κυρίως s, p_z αποδίδονται σε καταστάσεις κβαντικού πηγαδιού (quantum well states) λόγω του πεπερασμένου μεγέθους της δομής που δημιουργήσαμε (10 πλεγματικά επίπεδα Ag). Οι καταστάσεις αυτές έχουν παρατηρηθεί και πειραματικά στο Ag [26,27] σε δομή όπου αναπτύσσονται πεπερασμένα μονοστρωματικά επίπεδα. Στην δική μας περίπτωση (πειραματικά ενός ημι-άπειρου κρυστάλλου) οι καταστάσεις αυτές συγχωνεύονται και δημιουργούν ένα ασθενές υπόβαθρο, χωρίς αξιοπρόσεκτες ηλεκτρονικές ιδιότητες όπως μπορεί να δει κανείς στην Εικόνα 5.8 (α) και 5.9 (α). Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις που ξεκινούν από το κέντρο της ζώνης Brillouin σε ενέργεια 1.2 eV έχουν μια ασύμμετρη συμπεριφορά στις διευθύνσεις ΓΜ και ΓΚ. Και οι δύο κλάδοι αποτελούνται από τροχιακά στο επιφανειακό επίπεδο x-y, ο κλάδος στη διεύθυνση ΓΜ αποτελείται από τροχιακά p_x ενώ στη διεύθυνση ΓΚ ο χαρακτήρας των τροχιακών είναι ένα μίγμα p_x και p_y . Μια αντίστροφη παραβολή με κορυφή στο κέντρο της ζώνης Brillouin σε ενέργεια

²⁰ Η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς εισάγεται με τη second variation method [25] χρησιμοποιώντας τις ιδιοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων σθένους όπως προκύπτουν από την scalar relativistic approximation όπου μόνο οι όροι Darwin και mass-velocity λαμβάνονται υπόψη.

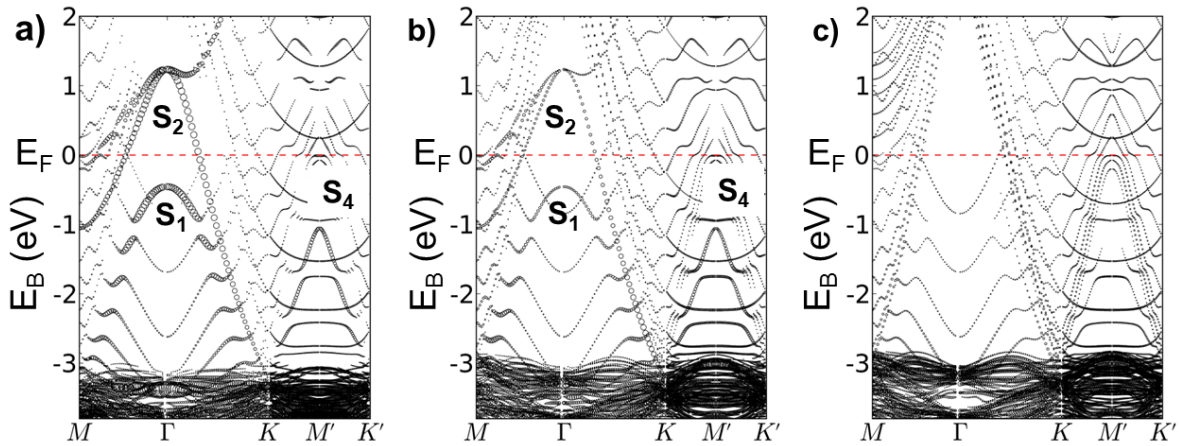


Εικόνα 5.14: Δομή ηλεκτρονικών ζωνών όπως υπολογίστηκε στα πλαίσια της DFT. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν την προβολή των ηλεκτρονικών καταστάσεων του Ge/Ag(111) σε ατομικά τροχιακά επικεντρωμένα στο άτομο του Ge της επιφάνειας. Το μέγεθος των συμβόλων είναι ανάλογο της επικάλυψης. (a) Ενεργειακή διασπορά κατά τις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας του αντιστρόφου χώρου της υπερδομής. Το πορτοκαλί σχήμα δείχνει με γραμμές τις περιοχές όπου υπολογίστηκε η ενεργειακή διασπορά. (b) Επιφάνεια σταθερής ενέργειας των ατομικών τροχιακών του Ge κοντά στην ενέργεια Fermi ($E_B = -0.07$ eV). Μπλε, πράσινα και γκρι σύμβολα αντιστοιχούν σε τροχιακά τύπου p_y , p_x και p_z αντίστοιχα. Το πορτοκαλί εξάγωνο οριοθετεί την πρώτη ζώνη Brillouin. Οι κόκκινες γραμμές και στις δυο εικόνες αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα όπως μετρήθηκαν στο εργαστήριο με την τεχνική ARPES.

δέσμευσης $E_B = -0.47$ eV αποτελείται από τροχιακά s και p. Τα μικρά χάσματα σε αυτόν τον κλάδο οφείλονται στον υβριδισμό μεταξύ της επιφανειακής αυτής ζώνης με τις καταστάσεις κβαντικού πηγαδιού [26,27] που αναφέραμε πιο πριν. Στην διαδρομή του αντιστρόφου χώρου KK' μια ζώνη με μορφή αντίστροφης παραβολής και μέγιστο στο σημείο M' σε ενέργεια 1 eV κάτω από το επίπεδο Fermi έχει χαρακτήρα p_x .

Συγκρίνοντας θεωρητικά και πειραματικά δεδομένα στην Εικόνα 5.14 (a), βλέπουμε ότι υπάρχει άριστη συμφωνία στην πρόβλεψη της ζώνης S_2 . Η θεωρία μας δίνει επίσης μια καλή πρόβλεψη για την S_4 στο M' αν και στις μετρήσεις με ARPES εμφανίζεται σαν διαχωρισμένη ζώνη (δες Εικόνα 5.9). Αντιθέτως, παρόλο που προβλέπεται σωστά το γραμμικό κομμάτι της ζώνης S_1 , η θεωρία αδυνατεί να προβλέψει σωστά την κορυφή της αντίστροφης παραβολής που πειραματικά βρίσκεται πάνω από το επίπεδο Fermi. Στην Εικόνα 5.14 (b) βλέπουμε ένα πολικό διάγραμμα των τροχιακών κοντά στην ενέργεια Fermi ($E_B = -0.07$ eV). Στο διάγραμμα εμφανίζονται καταστάσεις με ενέργεια μεγαλύτερη ή μικρότερη κατά 50 meV από την $E_B = -0.07$ eV. Οι κόκκινες

γραμμές αναπαριστούν τα πειραματικά αποτελέσματα της Εικόνας 5.7 (a). Υπάρχει απόλυτη συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων για τη ζώνη S_2 που όπως είδαμε και στην Εικόνα 5.14 (a) έχει χαρακτήρα p_x, p_y . Στον αντίποδα η θεωρία δεν προβλέπει σωστά το μέγιστο της ενέργειας της κατάστασης S_1 με αποτέλεσμα να μην προβλέπεται η ζώνη S_1 όπως παρατηρείται πειραματικά. Εδώ θα πρέπει να σημειώσουμε ότι οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις που παρατηρούμε έχουν συνεισφορά και από τα επιφανειακά άτομα του Ag. Η ενεργειακή διασπορά και θέση των προβολών των ηλεκτρονιακών καταστάσεων γύρω από άτομα Ag της επιφάνειας είναι πανομοιότυπη με αυτή του Ge. Η μόνη διαφοροποίηση είναι η συμμετοχή των επίπεδων τροχιακών $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ μαζί με τα τροχιακά s, p τύπου. Τέλος θα πρέπει να τονίσουμε ότι το μοντέλο μας δείχνει ότι οι S_1, S_2, S_4 είναι επιφανειακές καταστάσεις. Στην Εικόνα 5.15 βλέπουμε ότι πέραν του πρώτου και δεύτερου πλεγματού επιπέδου οι καταστάσεις S_1, S_2 και S_4 δεν έχουν συνεισφορά από τα υπόλοιπα στρώματα Ag. Αυτή η συμπεριφορά επιβεβαιώνει και υπολογιστικά ότι οι καταστάσεις που παρατηρήσαμε μετά την εναπόθεση Ge είναι καθαρά επιφανειακές όπως δείξαμε και με μετρήσεις ARPES με μεταβαλλόμενη ενέργεια φωτονίων που είδαμε στην Εικόνα 5.12.



Εικόνα 5.15: Άθροισμα των προβολών σε άτομο Ag (a) της επιφάνειας του κράματος (b) ενός πλεγματού επιπέδου κάτω από την επιφάνεια και (c) τριών πλεγματού επιπέδων κάτω από την επιφάνεια όπου οι επιφανειακές καταστάσεις S_1, S_2 και S_4 δεν εμφανίζονται πλέον. Το μέγεθος των μαύρων κύκλων είναι ανάλογο της επικάλυψης των τροχιακών γύρω από τα άτομα Ag με τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις της δομής προσομοίωσης.

Το θεωρητικό μοντέλο περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα με δυο όμως βασικές αποκλίσεις. Κατά πρώτο λόγο η κατάσταση S_1 παρατηρείται να περνά

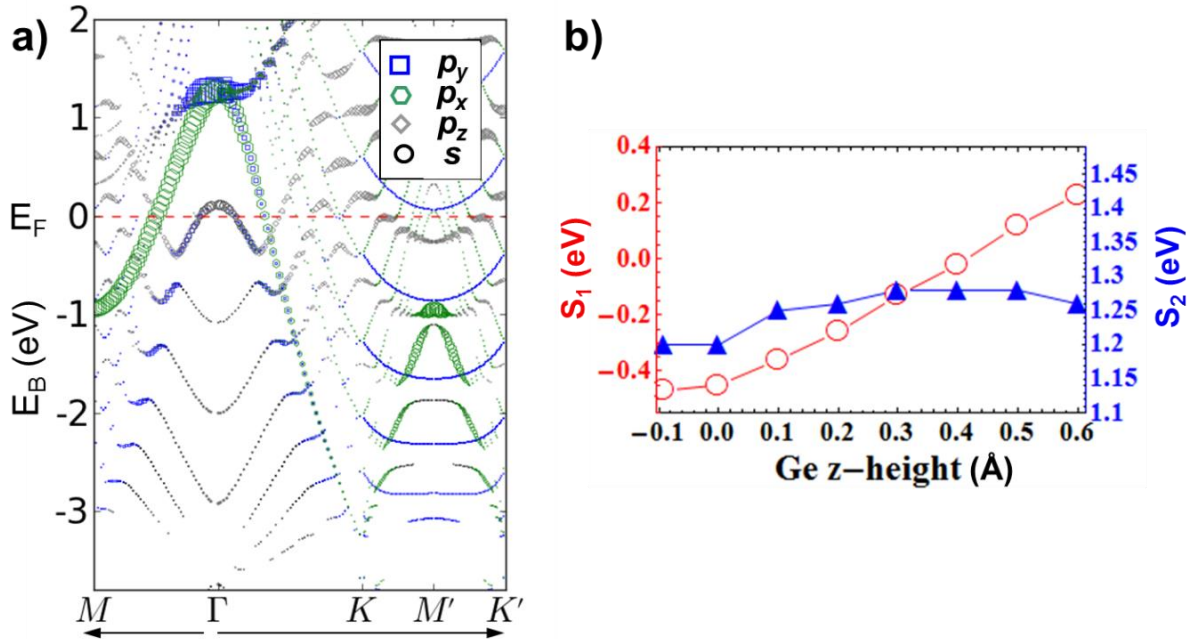
το επίπεδο Fermi ενώ υπολογιστικά προβλέπεται κάτω από την ενέργεια Fermi²¹. Για το λόγο αυτό εξετάσαμε και άλλες πιθανές υπερδομές υπό την αυστηρή προϋπόθεση να είναι συμβατές με την υπερδομή $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ που παρατηρήσαμε στο RHEED. Καταρχάς εξετάσαμε την περίπτωση να υπάρχουν αποκλίσεις από την επικάλυψη του 1/3 μονοστρωματικού επιπέδου. Όπως δείξαμε στην Εικόνα 5.3 ένα μονοστρωματικό επίπεδο επιτυγχάνεται μετά από 80 λεπτά εναπόθεσης. Ο χρόνος εναπόθεσης στο πείραμα μας ήταν 30 λεπτά συνεπώς είμαστε πολύ κοντά στην στοιχειομετρία Ag₂Ge. Παρόλα αυτά μικρές αποκλίσεις δεν μπορούν να αποκλειστούν με σιγουριά. Εξετάσαμε την περίπτωση μιας υπερδομής $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ με στοιχειομετρία AgGe₂ και την περίπτωση να έχουν δημιουργηθεί διμερή Ge-Ge κατά την εναπόθεση 2/3 μονοστρωματικών επιπέδων. Επιπλέον εξετάστηκαν υπερδομές με άτομα Ge να έχουν εισχωρήσει στο δεύτερο πλεγματοειδές επίπεδο του επιφανειακού κράματος Ag₂Ge. Τέλος μια δομή που είναι συμβατή με την παρατηρούμενη υπερδομή είναι ένα υπό τάση (tensile strain) εξαγωνικό πλέγμα γερμανιού με τα άτομα Ge στις θέσεις μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας Ag(111) (hollow position) και την σταθερά του πλέγματος να έχει επιμηκυνθεί κατά 19% σε σύγκριση με την θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή [2]. Όλες οι δομές που εξετάστηκαν όμως δεν έδωσαν υπολογιστικά διασπορά των ενεργειακών ζωνών που να είναι συμβατή με τις πειραματικές παρατηρήσεις.

Η θέση της ηλεκτρονιακής κατάστασης S₁ ως προς το επίπεδο Fermi έχει ισχυρή εξάρτηση από το ύψος ισορροπίας του ατόμου Ge που δημιουργεί το κράμα σε σχέση με το πλεγματοειδές επίπεδο των επιφανειακών ατόμων Ag. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του επιφανειακού κράματος Pb/Ag(111), όπου η μεταβολή της θέσης του Pb από τη θεωρητικά προβλεπόμενη θέση ισορροπίας έδινε αποτελέσματα που ήταν σε καλύτερη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα [28]. Στην Εικόνα 5.16 βλέπουμε την αλλαγή στο μέγιστο των ηλεκτρονιακών καταστάσεων S₁, S₂²² με τη μεταβολή της θέσης του Ge πάνω από το επίπεδο των επιφανειακών ατόμων Ag. Όπως μπορούμε να δούμε στην Εικόνα 5.16 (b) η κατάσταση S₁ έχει πολύ ισχυρή εξάρτηση από τη θέση του Ge σε αντίθεση με την S₂ που το μέγιστο της μεταβάλλεται ελάχιστα. Όταν το άτομο του Ge βρίσκεται 0.4 Å πάνω από τα άτομα Ag η κατάσταση S₁ φθάνει στο επίπεδο Fermi και το ξεπερνά όταν το άτομο του Ge βρεθεί 0.1 Å ψηλότερα όπως μπορούμε να δούμε στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών της Εικόνας 5.15 (a). Αν θα μπορούσε κανείς να δεχθεί ότι η θεωρία αποτυγχάνει να προβλέψει τη σωστή θέση ισορροπίας του ατόμου του Ge στον επιφανειακό κράμα η Εικόνα 5.16 (a) συμβιβάζει τα πειραματικά με τα θεωρητικά δεδομένα, ειδάλως θα πρέπει αν αποδοθεί αυτή η

²¹ Το συγκεκριμένο σύστημα ήταν το μοναδικό με αυτή τη συμπεριφορά. Χρησιμοποιώντας την ίδια μεθοδολογία υπολογίσαμε τα διαγράμματα ζωνών για τα υπόλοιπα μέλη της οικογένειας των υπερδομών στον άργυρο (Bi/Ag(111), Pb/Ag(111), Sb/Ag(111) και Sn/Ag(111)). Σε όλες τις περιπτώσεις τα αποτελέσματα μας ήταν σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις για τα αντίστοιχα επιφανειακά κράματα.

²² Η μεταβολή της κατάστασης S₂ επιφέρει μια αντίστοιχη μεταβολή της κατάστασης S₄ αφού όπως είδαμε και προηγουμένως οι δυο αυτές ηλεκτρονιακές καταστάσεις συναντιούνται στα σημεία M της υπερδομής.

ασυμφωνία σε αστοχία της θεωρίας πιθανότατα λόγω του δυναμικού ανταλλαγής-συσχέτισης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.



Εικόνα 5.16: Δομή ηλεκτρονικών ζωνών όπως υπολογίστηκε στα πλαίσια της DFT. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν την προβολή των ηλεκτρονικών καταστάσεων του Ge/Ag(111) σε ατομικά τροχιακά επικεντρωμένα στο άτομο του Ge της επιφάνειας. Το μέγεθος των συμβόλων είναι ανάλογο της επικάλυψης. (a) Ενεργειακή διασπορά κατά τις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας του αντιστρόφου χώρου της υπερδομής με τη θέση του ατόμου του Ge να είναι 0.5 \AA πάνω από τα επιφανειακά άτομα Ag (b) Εξάρτηση των μεγίστων των καταστάσεων S_1 , S_2 σε συνάρτηση με τη θέση του ατόμου του Ge πάνω από τα επιφανειακά άτομα Ag. Τα κόκκινα (μπλε) σύμβολα αντιστοιχούν στη θέση ως προς το επίπεδο Fermi της κατάστασης S_1 (S_2). Προσοχή στις διαφορετικές κλίμακες δεξιά και αριστερά του διαγράμματος.

Ένα ακόμα στοιχείο που δείχνει ότι το επιφανειακό κράμα με υπερδομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ είναι η πλέον πιθανή δομή που παρατηρούμε είναι η ομοιότητα που έχουν στα γενικά τους χαρακτηριστικά τα διαγράμματα των ενεργειακών ζωνών των άλλων μελών της οικογένειας των επιφανειακών κραμάτων στον άργυρο με αυτή του Ge/Ag(111). Οι χαρακτηριστικές ζώνες με τη μορφή ενός κύκλου και ενός αστεριού (S_1 , S_2) όπως αυτές που είδαμε στην Εικόνα 5.7 εμφανίζονται σε όλα τα κράματα, αν και σε δύο από αυτά (Bi/Ag(111), Pb/Ag(111)) η επίδραση του φαινομένου Rashba διαχωρίζει ενεργειακά τις καταστάσεις αυτές (δες Εικόνα 5.2 για την περίπτωση του Bi/Ag(111)) ως προς το κέντρο Γ της ζώνης Brillouin.

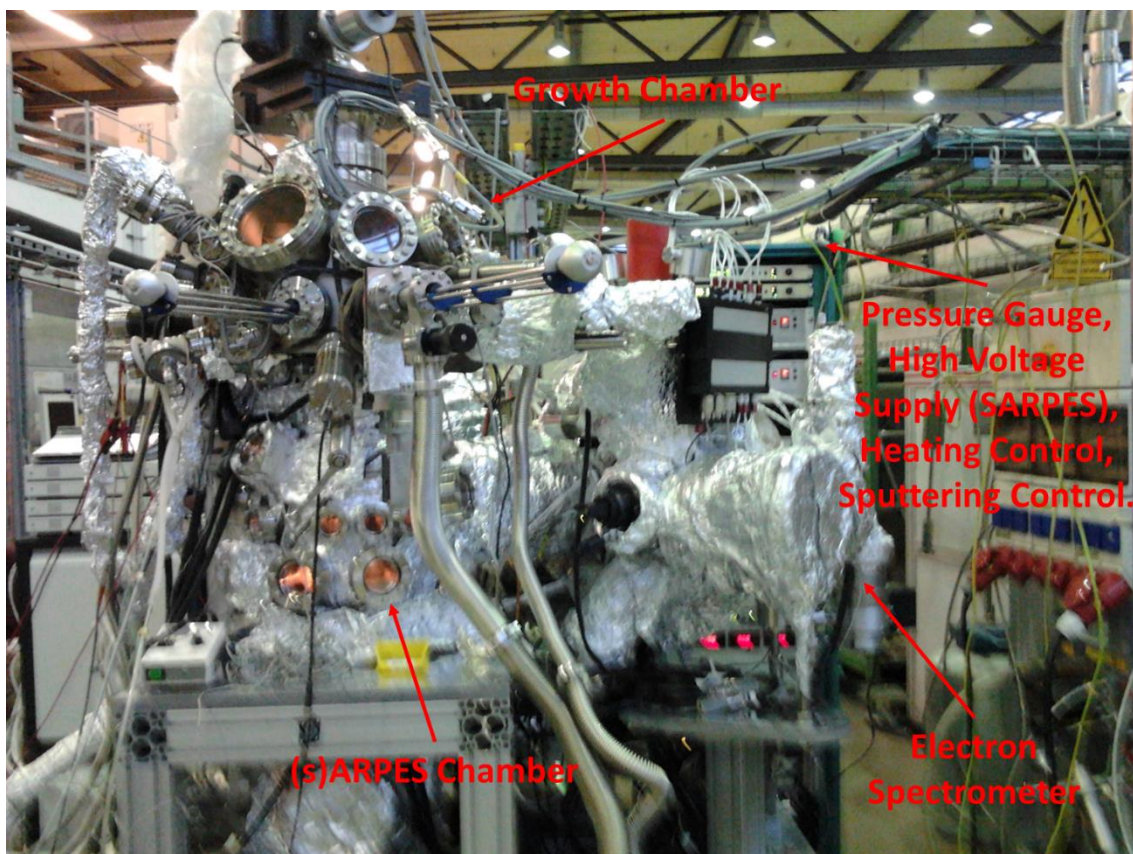
Στο επιφανειακό κράμα του Ge/Ag(111) όμως εμφανίζεται ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό που δεν παρατηρείται σε κανένα άλλο μέλος της οικογένειας των υπερδομών $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$. Η κατάσταση S_4 που εμφανίζεται με δυο κλάδους έχει μια διασπορά που προσομοιάζει καταστάσεις διαχωρισμένες λόγω του φαινομένου Rashba²³. Θα μπορούσε κάποιος να απορρίψει αυτόν τον ισχυρισμό βασιζόμενος στις ισοενεργειακές επιφάνειες που παραθέσαμε στην Εικόνα 5.9 (b) όπου οι καταστάσεις δεν εμφανίζονται ως δυο κύκλοι διαχωριζόμενοι ως προς το σημείο M αλλά σαν τόξα που βλέπουν προς αντίθετες κατευθύνσεις. Όμως στη βιβλιογραφία μπορεί να βρει κανείς αναφορές για συστήματα που εμφανίζουν ένα μη συμβατικό φαινόμενο Rashba με καταστάσεις όμοιες με αυτές που παρατηρούμε στο σημείο M του κράματος. Ένα χαρακτηριστικό τέτοιο παράδειγμα είναι η υπερδομή $\sqrt{3}x\sqrt{3}$ του β-Bi σε υπόστρωμα Si(111) σε κάλυψη ενός μονοστρωματικού επιπέδου [29,30]. Ο διαχωρισμός των εκφυλισμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων λόγω του μη συμβατικού φαινομένου Rashba αποδόθηκε είτε στη διδιάστατη συμμετρία της επιφάνειας [29] είτε στην δημιουργία τριμερών Bi στην επιφάνεια του πυριτίου [30] ενώ η σύζευξη σπιν-τροχιάς του ατόμου του Bi δεν παίζει τον κυρίαρχο ρόλο όπως στην περίπτωση των επιφανειακών κραμάτων στην επιφάνεια Ag(111).

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, οι υπολογισμοί μας για το επιφανειακό κράμα με το συνυπολογισμό της σύζευξης σπιν-τροχιάς δεν μας έδωσαν ενεργειακά διαχωρισμένες καταστάσεις όπως αυτές που μετρήθηκαν με τη μέθοδο ARPES. Για την επιβεβαίωση όμως του ενδεχομένου να παρατηρούμε στο επιφανειακό κράμα Ge/Ag(111) ένα μη συμβατικό φαινόμενο Rashba χρειάστηκε να μελετήσουμε την υπερδομή με τη μέθοδο SARPES (spin-ARPES). Τα αποτελέσματα των συμπληρωματικών πειραμάτων παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο.

5.7 Μετρήσεις spin-ARPES στο Ge/Ag(111)

Τα συμπληρωματικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις σύγχροτρον BESSY II του Helmholtz-Zentrum στο Βερολίνο. Ως υπόστρωμα Ag(111) χρησιμοποιήθηκε ένας ειδικά διαμορφωμένος ορθογώνιος μονοκρυστάλλος της εταιρείας Mateck με προσημειωμένες τις αζιμουθιακές διευθύνσεις $[\bar{1}\bar{1}2]$ και $[1\bar{1}0]$. Για την εξάχνωση του Ge χρησιμοποιήθηκε ένα ειδικά διαμορφωμένο κελί εξάχνωσης με χοάνη τήξης από Ταντάλιο. Ο καθαρισμός της επιφάνειας του υποστρώματος έγινε με κύκλους ιοντοβόλησης και ανόπτησης σε συνθήκες όπως αναφέρονται στην παράγραφο 5.4. Ο

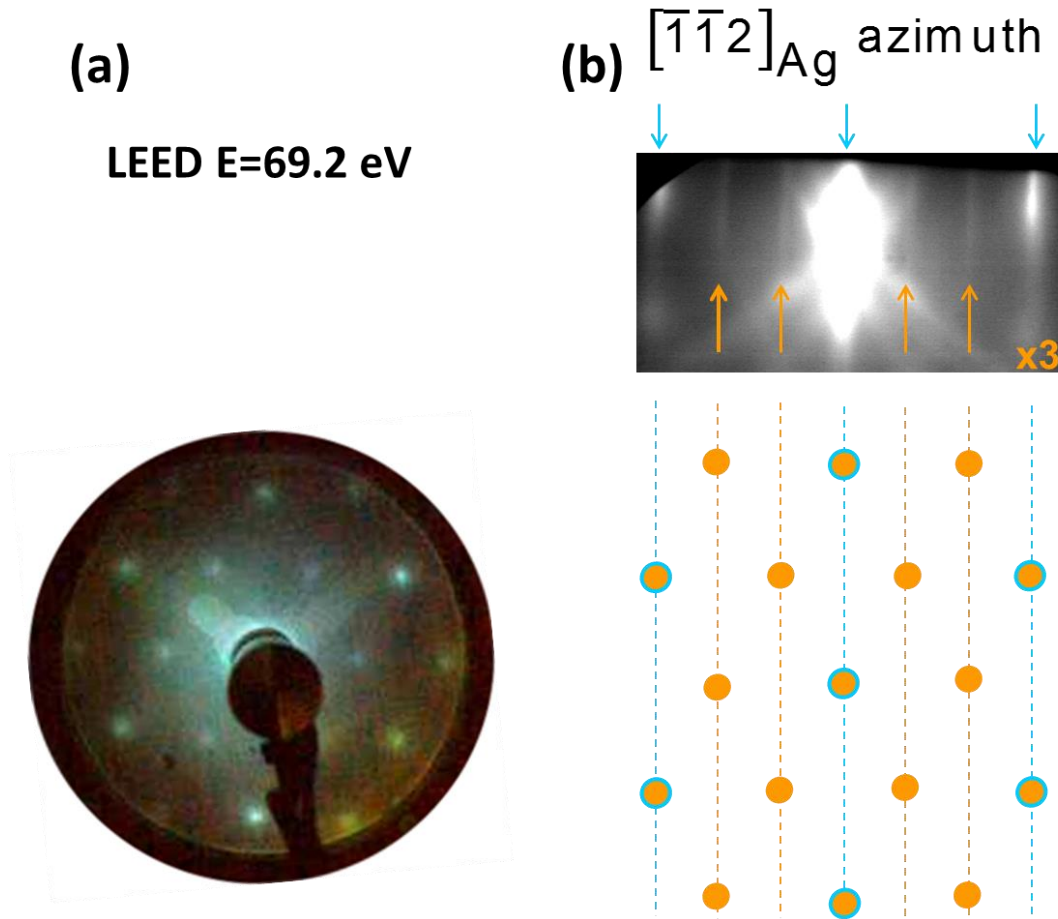
²³ Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι το σημείο M όπου οι καταστάσεις αυτές τέμνονται είναι σημείο όπου διατηρείται η συμμετρία αντιστροφής χρόνου στο εξαγωνικό πλέγμα της υπερδομής (ή/και του Ag(111)), αναγκαία συνθήκη για την εμφάνιση του φαινομένου Rashba.



Εικόνα 5.17: Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στο κέντρο σύγχροτων BESSY II για την ανάπτυξη και καταγραφή της ηλεκτρονιακής δομής του επιφανειακού κράματος Ge/Ag(111).

προσδιορισμός της επικάλυψης του Ge έγινε με την παρακολούθηση της κορυφής του Ge (Ge3d) και των d-ζωνών του αργύρου²⁴ και τον έλεγχο της υπερδομής με τη μέθοδο LEED. Ο ρυθμός ανάπτυξης που επιτεύχθηκε ήταν 0.03 Å/min και η επικάλυψη 1/3 μονοστρωματικού επιπέδου επιτεύχθηκε μετά από 30 λεπτά εναπόθεσης. Έχοντας μια λεπτομερή εικόνα της ηλεκτρονιακής δομής από τα πειράματα που πραγματοποιήσαμε στο Δημόκριτο, βασικός στόχος των πειραμάτων ήταν να ελέγξουμε αν οι διπλές ζώνες που παρατηρούμε στο σημείο M του αντίστροφου χώρου του Ag(111) είναι πλωμένες.

²⁴ Η μέγιστη διαθέσιμη ενέργεια φωτονίων του σύγχροτου ήταν στα 200 eV, η ενέργεια δέσμησης της κορυφής Ge3d είναι στα 29.6 eV ενώ οι d-ζώνες του Ag βρίσκονται σε ενέργεια δέσμησης μεταξύ 4 και 8.5 eV.

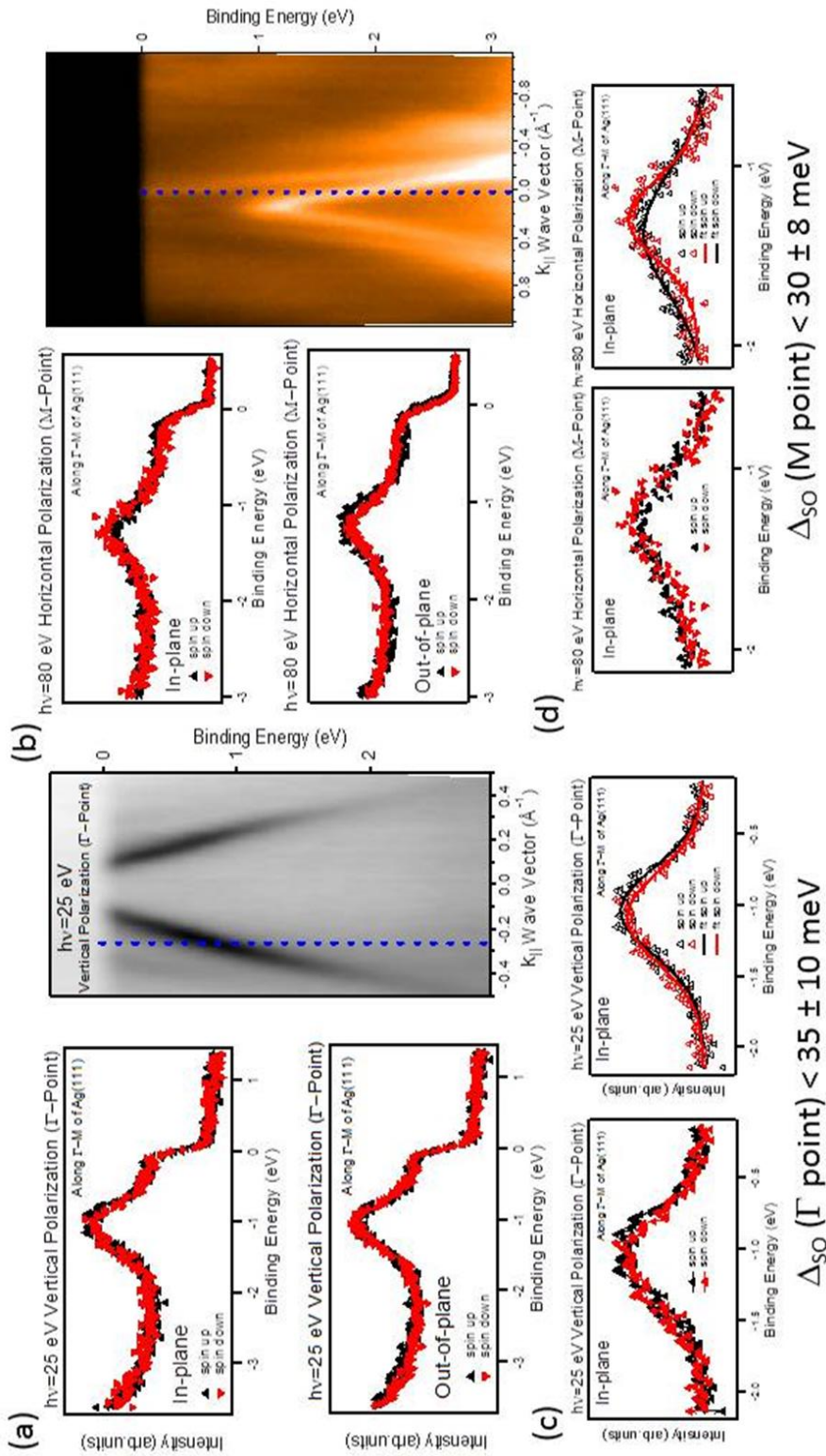


Εικόνα 5.18: (a) Εικόνα LEED με ενέργεια ηλεκτρονίων ίση με 69.2 eV μετά την εναπόθεση 1/3 μονοστρωματικού επιπέδου Ge (b) Εικόνα RHEED και προσομοίωση LEED της υπερδομής της Εικόνας 5.4 (a). Μπλε (πορτοκαλί) σημεία αντιστοιχούν σε σημεία του αντιστρόφου χώρου του Ag(111) (Ge/Ag(111)).

Στην Εικόνα 5.18 (a) βλέπουμε την εικόνα LEED που πήραμε μετά την εναπόθεση Ge για 30 λεπτά με ενέργεια ηλεκτρονίων ίση με 69.2 eV. Τα σημεία ενισχυτικής συμβολής που εμφανίζονται εσωτερικά των σημείων του Ag(111) επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό της υπερδομής $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ μετά την εναπόθεση 1/3 μονοστρώματος Ge.

Για τις μετρήσεις ARPES χρησιμοποιήθηκε ένας ημισφαιρικός αναλύτης ηλεκτρονίων της εταιρείας VG Scienta τύπου R8000 συνδεδεμένος με έναν CCD ανιχνευτή. Η διάταξη διέθετε επιπλέον ένα spin-polarimeter τύπου Mott (Rice University) με 4 κανάλια μέτρησης ηλεκτρονίων (spin channeltrons) για την καταγραφή του spin σε άξονες παράλληλα και κάθετα στην επιφάνεια. Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα των μετρήσεων ήταν ίση με 80 meV. Στην Εικόνα 5.19 βλέπουμε τις

μετρήσεις της πόλωσης σπιν που έγιναν στις ηλεκτρονικές καταστάσεις S_1, S_4 στα σημεία Γ, M του αντίστροφου χώρου του $Ag(111)$.



Εικόνα 5.19: Μετρήσεις spin-ARPES στις ηλεκτρονικές καταστάσεις S_1 [(a),(c)] και S_2 [(b),(d)] του επιφανειακού κράματος $Ge/Ag(111)$. (a) [(b)] Σήμα από τα κανάλια που μετρούν σπιν πάνω (μάρα τριγώνα) και σπιν κάτω (κόκκινα τριγώνα) στον παράλληλο και κάθετο άξονα κβάντωσης των σπιν για την κατάσταση S_1 [(S_4)] στο σημείο Γ [(M)] της ζώνης Brillouin του $Ag(111)$. Η μπλε στικτή γραμμή στο διάγραμμα ενεργειακής διασποράς υποδεικνύει το σημείο μέτρησης της πόλωσης σπιν (c) [(d)] Μεγέθυνση της περιοχής του σήματος που αντιστοιχεί στην τομή της στικτής γραμμής με την υπό εξέταση ηλεκτρονική κατάσταση (S_1) [(S_4)] και προσαρμογή των σημμάτων στον επίπεδο άξονα κβάντωσης.

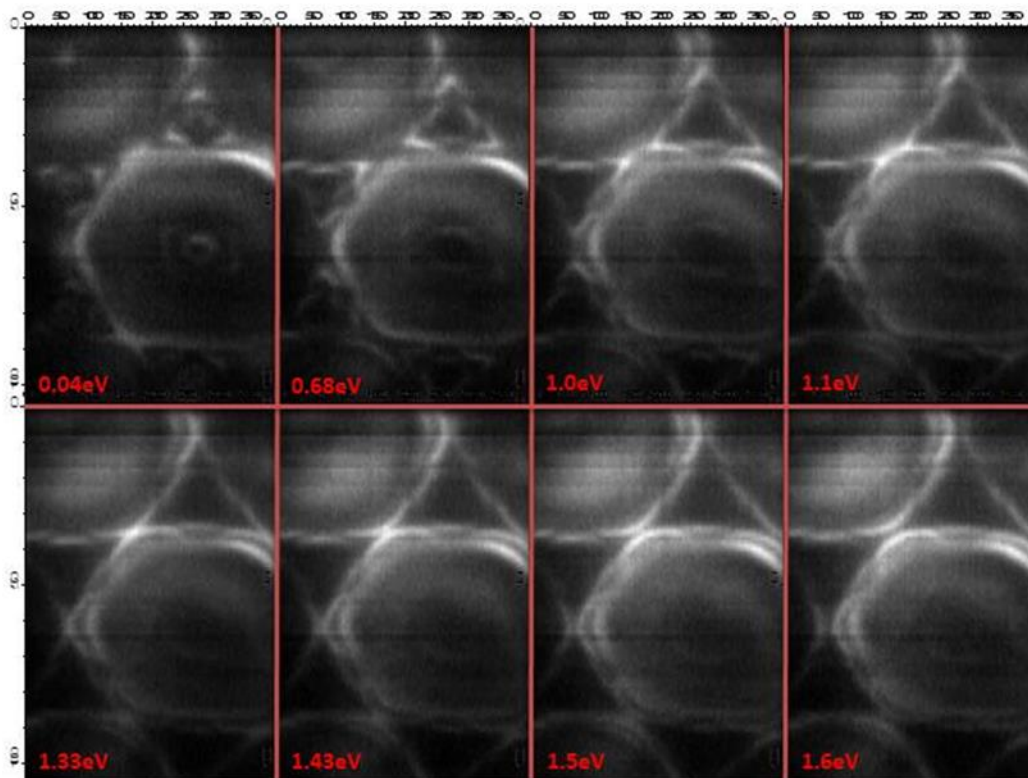
Βάσει της γεωμετρίας της μέτρησης ο άξονας κβάντωσης του σπιν στο επίπεδο βρίσκεται κάθετα στη διεύθυνση ΓΜ. Στην Εικόνα 5.19 (a) βλέπουμε τις καμπύλες ενεργειακής διασποράς (Energy distribution Curves – EDC) της ηλεκτρονιακής κατάστασης S_1 όπως μετρήθηκαν από τα τέσσερα ανεξάρτητα κανάλια μέτρησης του σπιν σε σημείο του αντίστροφου χώρου που υποδεικνύεται με μπλε στικτή γραμμή στο διάγραμμα ενεργειακής διασποράς. Η μέτρηση έγινε με ενέργεια φωτονίων ίση με 25 eV και φωτόνια κάθετης πόλωσης. Από την ανάλυση των μετρήσεων στην Εικόνα 5.19 (c) και της προσαρμογή των σημάτων των διαφορετικών καναλιών με γκαουσιανές καμπύλες βρίσκουμε ότι ο διαχωρισμός των ηλεκτρονιακών καταστάσεων κατά σπιν είναι μικρότερος των 35 meV²⁵ για την συνιστώσα σπιν παράλληλη στο επίπεδο ενώ δεν βρέθηκε μια στατιστικά σημαντική συνιστώσα στο κάθετο επίπεδο.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρονιακής κατάστασης S_4 παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.19 (b). Στην μέτρηση αυτή χρησιμοποιήσαμε ενέργεια διέγερσης ίση με 80 eV και φωτόνια οριζόντιας πόλωσης. Στις μετρήσεις που έγιναν στο Δημόκριτο με ενέργεια φωτονίων ίση με 22.21 eV η S_4 αποτελούταν από δύο ζώνες που τέμνονταν στο σημείο M του Ag(111). Με την ενέργεια φωτονίων στα 80 eV δεν παρατηρούνται οι διπλές ζώνες γύρω από το σημείο M. Εάν οι διπλές ζώνες (S_4) που παρατηρήσαμε στο Δημόκριτο είναι σπιν πολωμένες θα έπρεπε κατά τη μέτρηση με SARPES (στο σημείο της στικτής γραμμής στο διάγραμμα ενεργειακής διασποράς) να βρεθεί μόνο μια από τις δύο συνιστώσες στον άξονα κβάντωσης των σπιν. Όπως μπορούμε να δούμε όμως από την Εικόνα 5.19 (b), όπου καταγράφονται οι καμπύλες ενεργειακής διασποράς των σημάτων από τα τέσσερα κανάλια μέτρησης, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει. Από την ανάλυση των μετρήσεων στην Εικόνα 5.20 (d) βλέπουμε ότι για την συνιστώσα στο επίπεδο υπάρχει ένας διαχωρισμός των καταστάσεων κατά σπιν μικρότερος των 30 meV και συγκρίσιμος με ότι παρατηρούμε στην κατάσταση S_1 όπου δεν αναμέναμε πολωμένες κατά σπιν ενεργειακές καταστάσεις. Και σε αυτή την περίπτωση δεν βρέθηκε συνιστώσα σπιν κάθετη στο επίπεδο.

Ο ενεργειακός διαχωρισμός που υπολογίστηκε αποκλείει το ενδεχόμενο να παρατηρούμε σπιν-πολωμένες καταστάσεις στο σημείο M του επιφανειακού κράματος Ge/Ag(111) (η διπλή ζώνη S_4 δεν είναι σπιν πολωμένη). Η διακριτική ικανότητα των μετρήσεων ARPES δεν μας επιτρέπει να παρατηρήσουμε τον ενεργειακό διαχωρισμό όπως αυτός υπολογίζεται από τις μετρήσεις SARPES.

²⁵ Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα των μετρήσεων ARPES (80 meV) δεν μας εμποδίζει να εντοπίζουμε ενεργειακές καταστάσεις που είναι αρκετά μικρότερες από αυτή την ενέργεια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια για σπίν πάνω, κάτω και παράλληλα, κάθετα στο επίπεδο καταμετρώνται από τέσσερα διαφορετικά κανάλια. Διατάξεις αυτού του τύπου μπορούν να εντοπίσουν διαχωρισμένες κατά σπιν καταστάσεις της τάξης των ~10 meV ακόμα κι αν η διακριτική ικανότητα της μέτρησης ARPES είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη.

Κλείνοντας θα θέλαμε να σημειώσουμε ένα σημαντικό στοιχείο που παρατηρήσαμε κατά την μελέτη της δομής στο σύγχροτρον. Η εμφάνιση της διπλής ζώνης (S_4) σχετίζεται με την ενέργεια των φωτονίων του πειράματος. Ο κλάδος της ζώνης S_4 όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.19 (b) είναι πάντοτε ορατός, ανεξαρτήτως ενέργειας διέγερσης. Οι δύο εξωτερικού «λοβοί» που εφάπτονται με την προαναφερθείσα ηλεκτρονιακή κατάσταση (Εικόνα 5.9 (a)) είναι ορατοί (ο ένας ή/και οι δύο) σε ενέργειες έως 70 eV. Σε ενέργειες μεγαλύτερες των 70 eV η S_4 έχει την μορφή που βλέπουμε στην Εικόνα 5.19 (b). Το γεγονός αυτό δίνει ισοενεργειακές επιφάνειες όπου η κατάσταση S_4 δεν έχει πια την μορφή δυο ζευγαριών τοξοειδών ζωνών με αντίθετη καμπυλότητα (Εικόνα 5.9 (b)) όπως μπορούμε να δούμε στην Εικόνα 5.20 από τις ισοενεργειακές επιφάνειες που μετρήθηκαν με ενέργεια φωτονίων ίση με 90 eV.



Εικόνα 5.20: Ισοενεργειακές επιφάνειες όπως μετρήθηκαν με ενέργεια φωτονίων 90 eV οριζόντιας πόλωσης. Η ενέργεια που αντιστοιχεί κάθε επιφάνεια φαίνεται κάτω αριστερά με κόκκινα γράμματα.

5.8 Σχόλια - Συμπεράσματα

Η εναπόθεση γερμανίου στο Ag(111) δημιουργεί μια υπερδομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ όταν η κάλυψη της επιφάνειας είναι κοντά στο 1/3 του μονοστρωματικού επιπέδου Ge όπως μας έδειξαν τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο Ε.ΚΕ.Φ.Ε «Δημόκριτος» και στο σύγχροτρον BESSY II του Helmholtz-Zentrum στο Βερολίνο. Υπολογισμοί από πρώτες αρχές δείχνουν ότι, παρόλες τις αποκλίσεις, η πιθανότερη δομή που σχηματίζεται είναι ένα επιφανειακό κράμα Ag_2Ge . Το Ge/Ag(111) συμπληρώνει μια σειρά κραμάτων που έχουν παρατηρηθεί στην επιφάνεια του Ag(111) και παρουσιάζουν πολύ χαρακτηριστική ηλεκτρονιακή δομή. Όπως αναμενόταν, από την τάση του δείχνουν τα κράματα στον άργυρο με την μείωση του ατομικού αριθμού του στοιχείου που δημιουργεί το κράμα, στο κράμα Ge/Ag(111) δεν παρατηρούμε σπιν-πολωμένες καταστάσεις. Το Ge/Ag(111) όμως είναι το μόνο σύστημα όπου εμφανίζεται ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό την ηλεκτρονιακή του δομή, μια διπλή ζώνη (S_4) στο σημείο M του Ag(111). Παρά την ομοιότητα της S_4 με ζώνες που εμφανίζεται ένα μη συμβατικό φαινόμενο Rashba δεν βρέθηκαν σπιν-πολωμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις στο σημείο M. Αν και μια οριστική εξήγηση της διπλής ζώνης S_4 είναι ακόμα ανοιχτή, το πιθανότερο σενάριο είναι ότι παρατηρούμε μια επιπλέον ζώνη που σχετίζεται με το κυρίως σώμα του Ag(111) και δεν σχετίζεται με τις επιφανειακές καταστάσεις του Ge/Ag(111). Αυτή η επιπλέον ζώνη παρατηρήθηκε το 2013 από τους Osiecki και Uhrberg [18] στο επιφανειακό κράμα Sn/Ag(111) και όπως και στη δική μας περίπτωση δεν μπόρεσε να προβλεφθεί στους υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Η ζώνη αυτή στην περίπτωση του Sn/Ag(111) παρατηρήθηκε πολύ κοντά στις ζώνες sp του Ag(111) (το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση μας) με την κορυφή σε ενέργεια 0.31 eV κάτω από το επίπεδο Fermi. Στο Ge/Ag(111) ένα παρόμοιο σήμα από το κυρίως σώμα του αργύρου, με κορυφή σε ενέργεια 1 eV κάτω από το επίπεδο Fermi είναι πιθανό να προκαλεί υβριδισμό με την κατάσταση S_4 στο σημείο M του Ag(111) και να παρατηρούμε τις διπλές ζώνες στο σημείο M που δίνουν την εικόνα σπιν-διαχωρισμένων καταστάσεων. Η εξάρτηση αυτής της εικόνας από την ενέργεια των φωτονίων είναι ένα επιπλέον στοιχείο που συνηγορεί υπέρ αυτής της εξήγησης.

Βιβλιογραφία

- [1] S. Cahagirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [2] H Oughaddou, S. Sawaya, J. Goniakowski, B. Aufray, G. Le Lay, J. M. Gay, G. Treglia, J. P. Biberian, N. Barrett, C. Guillot, A. Mayne, and G. Dujardin, *Phys. Rev. B* **62**, 16653 (2000).
- [3] Y. A. Bychkov and E. I. Rashba, *JETP Lett.* **39**, 78 (1984).
- [4] S. Datta, and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990).
- [5] L. Petersen and P. Hedegrd, *Surf. Sci.*, **459**, 49 (2000).
- [6] J. H. Dil, *Phys. Condens. Matter* **21**, 403001 (2009).
- [7] F. Foster, S Hufner, and F. Reinert, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 14692 (2004).
- [8] LaShell, B.A McDougall and E. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3419 (1996).
- [9] M. Hochstrasser, J. G. Tobin, E. Rotenberg, and S. D. Kevan *Phys. Rev. Lett.* **89**, 216802 (2002).
- [10] J. I. Pascual, G. Bihlmayer, Y. M. Koroteev, H. P. Rust, G Geballos, M. Hansmann, K. Horn, E. V. Chulkov, S. Blugel, P. M. Echenique, and P. Hofmann, *Phys. Rev. B.* **76**, 153305, (2007).
- [11] C. R Ast and H Hochst, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177602 (2001).
- [12] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmanyer, E. V. Chulkov, Yu M. Karoteev, P.M. Echenique, M. Saito, and S. Hasewaga, *Phys. Rev. Lett* **97**, 147803 (2006).
- [13] D. Pacile, C. R Ast, M. Papagno, C. Da Silva, L. Moreschini, M. Falub, A. P. Seitsonen, and M. Grioni, *Phys. Rev. B.* **73**, 245429 (2006).
- [14] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M. C. Falub, D. Pacile, P. Bruno, K. Kern, and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186807 (2007).
- [15] D. Popovic, F. Reinert, S. Hufner, V. G. Grigoryan, M. Springborg, H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat, B Kierren, and D. Malterre, *Phys. Rev. B* **72**, 045419 (2005).
- [16] Y. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V Chulkov, S. Blugel, P.M Echenique, and Ph. Hofmann, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 046403 (2004).
- [17] L. Moreschini, A. Bendounan, I. Gierz, C. R. Ast, H. Mirhosseini, H. Höchst, K. Kern, J. Henk, A. Ernst, S. Ostanin, F. Reinert, and M. Grioni, *Phys. Rev B* **79**, 075424 (2009).

- [18] J. R. Osiecki, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **87**, 075441 (2013).
- [19] Y. Ohtsubo, S. Hatta, N. Kawai, A. Mori, Y. Takeichi, K. Yaji, H. Okuyama, and T. Aruga, *Phys. Rev. B* **86**, 165325 (2012).
- [20] E. Frantzeskakis, S. Pons, A. Crepaldi, H. Brune, K. Kern, and M. Grioni, *Phys. Rev. B* **84**, 245443 (2011).
- [21] R. Courths, M. Lau, T. Scheunemann, H. Gollisch, and R. Feder, *Phys. Rev. B* **63**, 195110 (2001).
- [22] G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [23] J.P. Perdew et al., *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993).
- [24] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [25] Koelling, D. D.; Harmon, B. N. *J Phys C* 1977, **10**, 3107.
- [26] K. He, T. Hirahara, T. Okuda, S. Hasegawa, A. Kakizaki, and I. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* 101,107604 (2008).
- [27] G. Bian, L. Zhang, Y. Liu, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 108, 186403 (2012).
- [28] G. Bihlmayer, S. Blugel and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* 75, 195414 (2007) .
- [29] K. Sakamoto, H. Kakuta, K. Sugawara, K. Miyamoto, A. Kimura, T. Kuzumaki, N. Ueno, E. Annese, J. Fujii, A. Kodama, T. Shishidou, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Sato, T. Takahashi, and T. Oguchi, *Phys. Rev. Lett.* 103, 156801 (2009).
- [30] E. Franzeskakis, S. Pons, and M. Grioni, *Phys. Rev. B* 82, 085440 (2010).

Δημοσιεύσεις

- 1) P. Tsipas, S. Kassavetis, D. Tsoutsou, E. Xenogiannopoulou, E. Golias, S.A. Giamini, C. Grazianetti, D. Chiappe, A. Molle, M. Fanciulli, and A. Dimoulas, “Evidence for graphite-like hexagonal AlN nanosheets epitaxially grown on single crystal Ag(111)”, *Appl. Phys. Lett.* (Accepted)
- 2) D. Tsoutsou, E. Xenogiannopoulou, E. Golias, P. Tsipas, and A. Dimoulas “Evidence for hybrid surface metallic band in (4x4) silicene on Ag(111)”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 231604 (2013)
- 3) E. Golias, E. Xenogianopoulou, D. Tsoutsou, P. Tsipas, S.A. Giamini and A. Dimoulas, “Surface electronic bands of submonolayer Ge on Ag(111)”, *Phys. Rev. B* 88, 075403 (2013)
- 4) E. Golias, L. Tsetseris, A. Chroneos, A. Dimoulas, “Interaction of metal impurities with native oxygen defects in GeO₂”, *Microelectronic Engineering* 104, 37-41 (2013).
- 5) Molle, A., Baldovino, S., Lamagna, L., Spiga, S., Lamperti, A., Fanciulli, M., Tsoutsou, D., Golias, E., Dimoulas, A., Brammertz, G., Merckling, C., Caymax, M.,”Active trap determination at the interface of Ge and In 0.53Ga 0.47As substrates with dielectric layer”, *ECS Trans.*, 41, 203-221 (2011)
- 6) Molle, A , Baldovino, S, Fanciulli, M , Tsoutsou, D , Golias, E , Dimoulas, A, “Impact of post deposition annealing in the electrically active traps at the interface between Ge(001) substrates and LaGeO(x) films grown by molecular beam deposition”, *J. Appl. Phys.* 108, 084504, (2011)
- 7) Tsoutsou, D., Panayiotatos, Y., Galata, S., Sotiropoulos, A., Mavrou, G., Golias, E., Dimoulas, A. “The effect of Se and Se/Al passivation on the oxidation of Ge”, *Microelectronic Engineering* 88, 407-41 (2011).
- 8) E. Golias, L. Tsetseris, A. Dimoulas, Pantelides, S.T. “Ge volatilization products in high-k gate dielectrics”, *Microelectronic Engineering* 88, 427-430 (2011).
- 9) E. Golias, L. Tsetseris, A. Dimoulas, “Ge-related impurities in high-k oxides: carrier traps and interaction with native defects”, *Microelectronic Engineering* 88, 1432-1435 (2011).
- 10) Dimoulas, A., Tsoutsou, D., Galata, S.F., Panayiotatos, Y., Mavrou, G., Golias, E, “Ge surfaces and its passivation by rare earth lanthanum germanate dielectric”, *ECS Trans.* 33, 433-446 (2010).
- 11) Dimoulas, A., Tsoutsou, D., Panayiotatos, Y., Sotiropoulos, A., Mavrou, G., Galata, S. F., Golias, E. “The role of La surface chemistry in the passivation of Ge”, *Appl. Phys. Lett.* 96, 012902 (2010).

12) Tsoutsou, D., Panayiotatos, Y., Sotiropoulos, A., Mavrou, G., Golias, E., Galata, S. F., and Dimoulas, A. "Chemical stability of lanthanum germanate passivating layer on Ge upon high-k deposition: A photoemission study on the role of La in the interface chemistry", J. Appl. Phys. 108, 064115 (2010).

