



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ

ΚΑΙ

ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Φασματοσκοπική μελέτη micro-Raman
κρυσταλλικού πυριτίου εμφυτευμένου με ιόντα
υψηλής ενέργειας**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Ιωάννη Κοψαλή

Επιβλέπων: Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα
Ιούλιος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Φασματοσκοπική μελέτη *micro-Raman* κρυσταλλικού πυριτίου εμφυτευμένου με ιόντα υψηλής ενέργειας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Ιωάννη Κοψαλή

Επιβλέπων: Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από τη τριμελή εξεταστική επιτροπή την 12^η Ιουλίου 2013

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....
Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Μιχαήλ Κόκκορης
Αν.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ιωάννης Ράπτης
Αν.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα
Ιούλιος 2013

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στον Τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2012-2013. Απευθύνω εγκάρδιες ευχαριστίες στον Καθηγητή του Ε.Μ.Π Ευθύμιο Λιαροκάπη για την εμπιστοσύνη και τη βοήθειά του κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας. Ο τρόπος σκέψης που με δίδαξε για την επίλυση των προβλημάτων της Φυσικής θα με ακολουθεί για πάντα στη μετέπειτα σταδιοδρομία μου. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αν. Καθηγητή του Ε.Μ.Π Μιχάλη Κόκκορη για όλη τη συνεργασία και τις εποικοδομητικές συζητήσεις. Ευχαριστώ επίσης τον Αν. Καθηγητή του Ε.Μ.Π Ιωάννη Ράπτη για τις ιδέες και τις πολύτιμες παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Ευχαριστώ ακόμη το Καθηγητή Serja Petrović του Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Serbia, για την ενδιαφέρουσα συζήτηση σε θέματα εμφύτευσης με καναλικό τρόπο. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη Υποψήφια Διδάκτορα του Ε.Μ.Π Βαλεντίνα Πανέτα για τη βοήθεια της σε θέματα Πυρηνικής Φυσικής. Επιπλέον ευχαριστώ τον ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» Παναγιώτη Δημητράκη για την υπηρεσία εγχάραξης των δειγμάτων, τον τεχνικό Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Ε.Μ.Π Σπήλιο Ζιδρόπουλο για τις πολλές ώρες που περάσαμε στο SEM, την Αν. Καθηγήτρια του Ε.Κ.Π.Α Μαρία Καλαμιώτου για τη βοήθειά της σε θέματα κρυσταλλογραφίας αλλά και το Καθηγητή του Α.Π.Θ Σωτήριο Βε για τη συνεισφορά του στη θεωρητική εξήγηση των αποτελεσμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου για την πολύτιμη στήριξη κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο, το καθηγητή μου στο Αγρίνιο Παναγιώτη Καρύτσα, που μου έδειξε το δρόμο της Φυσικής και τους φίλους μου για όσα ζήσαμε αυτά τα όμορφα χρόνια.

Αθήνα, Ιούλιος 2013
Ιωάννης Κοψαλής

«Αφιερώνεται σε αυτούς,
που επιμένουν να ονειρεύονται...»

Περίληψη

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι αλλαγές στη κρυσταλλικότητα του πυριτίου ως συνάρτηση του βάθους σε περιοχές κρυσταλλικού πυριτίου που έχουν εμφυτευθεί ιόντα $^{16}\text{O}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{2+}$ και $^{28}\text{Si}^{2+}$, με ενέργειες εμφύτευσης 5 MeV, 4 MeV και 8 MeV αντίστοιχα. Η εμφύτευση ιόντων υψηλής ενέργειας πραγματοποιήθηκε με τυχαίο (random) και καναλικό (channeling) τρόπο. Ο χαρακτηρισμός του πυριτίου έγινε με φασματοσκοπική μελέτη micro-Raman κατά μήκος της εγκάρσιας διατομής της περιοχής που έχουν εμφυτευθεί τα ιόντα. Τα δεδομένα των πειραματικών μετρήσεων συγκρίνονται με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας οπισθοσκέδασης Rutherford πρωτονίων ενέργειας 1.2-MeV[1]. Η σκέδαση Rutherford έλαβε μέρος κατά τη διάρκεια της εμφύτευσης για να προσδιορισθεί το βάθος διείσδυσης των ιόντων. Επιπρόσθετα οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) της εγκάρσιας διατομής των εμφυτευμένων περιοχών, επιβεβαιώνουν το βάθος των εμφυτευμένων ιόντων και την αλλαγή φάσης του κρυσταλλικού πυριτίου. Η τροποποίηση του πλέγματος λόγω της εμφύτευσης αιτιολογείται από το μοντέλο εντοπισμού του φωνονίου-Phonon Confinement Model PCM[14]. Η φασματοσκοπία micro-Raman επιλέχθηκε για το χαρακτηρισμό της κρυσταλλικότητας του πυριτίου, καθώς παρέχει υψηλή ευαισθησία και εντοπισμένη πληροφορία της δυναμικής του πλέγματος.

Abstract

Ion implantation is one of the most important techniques used in the silicon-based semiconductor industry. Using the ion axial channeling effect, which occurs when an ion beam is oriented along a crystallographic axis, it is theoretically possible to implant ions deeper in the crystal, in comparison with the random ion beam solid orientation, while at the same time minimizing the induced crystal lattice damage. In the present work, 4 MeV $^{12}\text{C}^{2+}$, 5 MeV $^{16}\text{O}^{2+}$ and 8 MeV $^{28}\text{Si}^{2+}$ ions were implanted in high-purity [110] Si crystal wafers at dose of the order of $\sim 10^{17}$ particles/cm², in both the channeling and random orientations. The resulting profiles were measured using d-NRA (Nuclear Reaction Analysis), i.e. implementing the $^{12}\text{C}(d, p_0)$ and $^{16}\text{O}(d, p_0, \alpha_0)$ reactions respectively, at $E_{d,lab} = 1.2 - 1.4$ MeV. The results were validated using SEM (Scanning Electron Microscope), while the extent of crystalline damage was monitored during the implantation via RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) spectra. The resulting profiles clearly demonstrate the capabilities of high-energy channeling implantations, as well as, the accuracy of d-NRA profiling measurements [1]. MeV implantation provides device designers with increased possibilities for the development of novel structures, but a characterization of the lattice disorder accompanying the MeV radiation is required for the full exploitation of MeV implantation technology. Raman spectroscopy, which allows non-destructive, rapid, micron-scale assessment of damage is well suited to this thesis. In this work the question of just how sensitive Raman spectroscopy is to lattice in MeV implanted silicon is explored. The analysis is aided by the fact that the profile of damage created by an MeV beam is such that there is a nearly uniform distribution of defects. Especially by using the micro-Raman scanning technique along the crystal transversal cross section of the ion implanted region, it is possible to investigate the dependence of the ion implantation induced amorphization on the crystal depth.

Raman line intensities, shapes and shifts have been used to investigate the defects in the ion implanted region. Above doses of $\sim 10^{17}$ particles/cm², Raman provides evidence for the presence of amorphous silicon islands within the crystalline structure. The phonon confinement model (PCM) which is based on the breakdown in wavevector selection rules due to scattering from finite domain sizes has been used to explain the effective average crystal damage [14]. The obtained silicon amorphization maxima are in excellent agreement with the corresponding estimated maxima of the implanted ions concentration in silicon [2]. Concerning the depth profile of the ion induced damage, the results of micro-Raman, from SEM and RBS are in full agreement, which prove the ability of the micro-Raman technique to probe accurately the lattice modifications from ion implantation.

Εισαγωγή

Η εμφύτευση ιόντων είναι η κύρια μέθοδος για τη δημιουργία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, προηγμένων ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών συσκευών με βάση το πυρίτιο. Η υψηλή ενέργεια εμφύτευσης της τάξης των Mega-electron-Volt MeV προσφέρει τα πλεονεκτήματα εμφύτευσης σε μεγάλο βάθος και τη δημιουργία ομοιόμορφης ζώνης προσμίξεων. Για να εδραιωθεί η εμφύτευση ιόντων υψηλής ενέργειας ως μια βιώσιμη μέθοδος ανάπτυξης ημιαγωγών, είναι πολύ σημαντικό να εκτιμηθούν και να χαρακτηριστούν οι διαταραχές που προκαλούνται στο κρύσταλλο του πυριτίου. Η ένταση της σκέδασης Raman, το εύρος και η μετατόπιση της θέσης κορυφής του φωνονίου 521 cm^{-1} του πυριτίου, μπορούν να χαρακτηρίσουν τις δομικές ατέλειες, τη καταστροφή και τις παραμορφώσεις. Αποδεικνύεται ότι η φασματοσκοπία Raman είναι αξιόπιστη πειραματική τεχνική για τη διερεύνηση και καταγραφή της καταστροφής του πλέγματος λόγω ιοντικής εμφύτευσης.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός και η επιβεβαίωση του βάθους εμφύτευσης των ιόντων ύστερα από μελέτη των δισκιδίων του πυριτίου με φασματοσκοπία Raman.

Το πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται στην εμφύτευση ιόντων υψηλής ενέργειας, στα χαρακτηριστικά της εμφύτευσης, τους μηχανισμούς πέδησης και στο φαινόμενο καναλικής εμφύτευσης. Ακολουθούν οι τεχνικές ανάλυσης με δέσμη ιόντων (Ion Beam Analysis-IBA), μη καταστροφικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εύρεση του προφίλ της κατανομής ενός στοιχείου σε ένα δείγμα. Περιγράφεται ο τρόπος εμφύτευσης των ιόντων οξυγόνου, άνθρακα και πυριτίου στα δισκίδια κρυσταλλικού πυριτίου που πρόκειται να μελετηθούν. Ακόμη παρουσιάζεται η ανάλυση των εμφυτευμένων περιοχών με τις τεχνικές, φασματοσκοπία οπισθοσκέδασης Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy-RBS) και τη μέθοδο πυρηνικών αντιδράσεων (Nuclear Reaction Analysis-NRA).

Το δεύτερο κεφάλαιο παραθέτει τις βασικές αρχές της φασματοσκοπίας Raman. Δίνεται η ερμηνεία του φαινομένου σύμφωνα με τις αρχές της κλασικής και κβαντικής Φυσικής και περιγράφεται το φαινόμενο ασυμμετρίας τύπου Fa-

no που παρατηρήθηκε στα φάσματα Raman.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι κανόνες επιλογής σκέδασης Raman στο πυρίτιο, δίνεται έμφαση στα βασικά χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πλέγματος και παρατίθεται η καμπύλη διασποράς φωνονίων του πυριτίου. Ακόμη αναλύονται τεχνικά χαρακτηριστικά του προφίλ της δέσμης του laser που χρησιμοποιείται ως πηγή ακτινοβολίας. Τέλος ακολουθεί η δομή του φασματόμετρου micro-Raman και η λειτουργία των οργάνων που αποτελείται.

Στη συνέχεια το τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται στη τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, στα φαινόμενα σκέδασης και τα παράγωγα σήματα από τη σκέδαση των ηλεκτρονίων της δέσμης. Επιπρόσθετα παρουσιάζονται τα λειτουργικά μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και τα φαινόμενο αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με την ύλη κατά τη διάρκεια της σάρωσης.

Στο τελευταίο κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις των δισκιδίων με τα εμφυτευμένα ιόντα. Αρχικά παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για τις πέντε διαφορετικές περιπτώσεις εμφυτευμένων ιόντων. Έπειτα ακολουθούν οι μετρήσεις φασματοσκοπίας micro-Raman όπου δίνεται έμφαση στη μετατόπιση της θέσης, τη μείωση της έντασης και την αύξηση του εύρους της κορυφής 521 cm^{-1} του πυριτίου. Για να εξηγηθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων προτείνεται το φαινομενολογικό μοντέλο εντοπισμού του φωνονίου (Phonon Confinement Model-PCM).

Εν κατακλείδι, η φασματοσκοπία micro-Raman επιβεβαίωσε το βάθος εμφύτευσης των ιόντων που είχε υπολογισθεί από τις πυρηνικές τεχνικές και είναι ευδιάκριτο από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Ακόμη δίνει πληροφορία για το μέγεθος καταστροφής του κρυστάλλου και είναι ένας έμμεσος τρόπος για να κατανοηθεί η φύση του καναλικού και τυχαίου τρόπου εμφύτευσης.

Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Εύρος συγκέντρωσης των προσμίξεων ως συνάρτηση του βάθους από την επιφάνεια[6].	12
1.2	Ποιοτική εικόνα του πλέγματος του κρυστάλλου πριν και μετά την ακτινοβόληση[6].	12
1.3	Η πλεγματική καταστροφή είναι διαφορετική για ελαφρύ και βαρύ ιόν.	13
1.4	Οι μηχανισμοί πέδησης ανάλογα με το είδος της εμφύτευσης[6].	14
1.5	Το φαινόμενο διαυλισμού κατά την εμφύτευση ιόντων[6].	14
1.6	Το κανάλι [110] του κρυσταλλικού Si.	15
1.7	Σκέδαση Rutherford σωματιδίου με πυρήνα.	16
1.8	Ελαστική σκέδαση βλήματος, μάζας M_1 και κινητικής ενέργειας E_1 , από ακίνητο πυρήνα-στόχο, μάζας M_2	17
1.9	Τα δισκίδια του κρυσταλλικού Si [110] με τα εμφυτευμένα ιόντα.	19
1.10	Γράφημα απεικόνισης των διαστάσεων του Si [110] αξονικού καναλιού.	20
1.11	Η ακριβής θέση ευθυγράμμισης και η επιλογή της θέσης διοχέτευσης στο κανάλι Si [110].	21
1.12	Καταγραφή της καταστροφής του κρυστάλλου κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης.	22
1.13	Φάσμα RBS στη εμφυτευμένες περιοχές του ^{16}O από σκεδαζόμενα πρωτόνια ενέργειας 1 MeV.	24
1.14	Φάσμα RBS στη εμφυτευμένες περιοχές του ^{12}C από σκεδαζόμενα πρωτόνια ενέργειας 1 MeV.	24
1.15	Φάσμα d-NRA από την αντίδραση $^{12}\text{C}(d, p_0)$ σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα προσομοίωσης από το SIMNRA για την εμφύτευση με καναλικό τρόπο.	25
1.16	Φάσμα d-NRA από την αντίδραση $^{12}\text{C}(d, p_0)$ σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα προσομοίωσης από το SIMNRA για την εμφύτευση με τυχαίο τρόπο.	25

2.1	Τυπικό φάσμα σκέδασης Raman, στο οποίο απεικονίζονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης Rayleigh και οι ζώνες μη-ελαστικής σκέδασης Stokes και Anti-Stokes.	28
2.2	Ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας σκέδασης του φωτός για την ελαστική σκέδαση Rayleigh και την ανελαστική σκέδαση Raman (Stokes και Anti-Stokes διαδικασία). Για σύγκριση αριστερά φαίνεται το διάγραμμα σκέδασης στη φασματοσκοπία IR[23]. . .	29
2.3	Η μη-μηδενική παράγωγος της πολωσιμότητας ως προς τη κανονική συντεταγμένη γύρω από τη θέση ισορροπίας[18].	31
2.4	Γραμμή Raman όπως περιγράφεται από την εξίσωση (2.27) για διάφορες τιμές ασυμμετρίας, α) $ q = \infty$, β) $ q = 0$ και γ) $ q = 1$ [9].	37
2.5	Γραμμή Raman όπως περιγράφεται από την εξίσωση (2.27) για διάφορες τιμές ασυμμετρίας, α) $ q = 10$, β) $ q = 7.5$, γ) $ q = 5$, δ) $ q = 4$, ε) $ q = 3$ και ς) $ q = 2.5$ [9].	37
2.6	Λόγος ασυμμετρίας της γραμμής Raman ως συνάρτηση της παραμέτρου Fano $ q $ [9].	38
3.1	Η πρώτη ζώνη Brillouin του Si για το τρισδιάστατο πλέγμα fcc[17].	45
3.2	Ηλεκτρονική δομή των ζωνών του Si[23].	46
3.3	Φάσμα Raman του Si που ελήφθη με ακτινοβολία laser πράσινου φωτός. Η κεντρική κορυφή είναι το τριπλά εκφυλισμένο φωνόνιο του Si στη συχνότητα $\omega = 521 \text{ cm}^{-1}$	46
3.4	Γραφική απεικόνιση της σχέσης διασποράς, $\nu = \nu(\vec{q})$, για τους τρεις ακουστικούς και τους τρεις οπτικούς κλάδους των ιοντικών ταλαντώσεων του Si. Τα σημεία είναι πειραματικά δεδομένα από μη ελαστική σκέδαση νετρονίων και οι συνεχείς γραμμές είναι αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών[24].	47
3.5	Μιγαδικός δείκτης διάθλασης (κόκκινη καμπύλη) και δείκτης απόσβεσης (πράσινη καμπύλη) του Si σε θερμοκρασία δωματίου. Η μπλέ καμπύλη δείχνει το βάθος διείσδυσης στο Si και η μαύρη καμπύλη τον αντίστοιχο συντελεστή απορρόφησης[25].	48
3.6	Εικόνα της Gaussian εστιασμένης δέσμης του laser, με τη μικρότερη ακτίνα δέσμης w_0 και το μήκος Rayleigh Z_R [26].	49
3.7	Η σχηματική αναπαράσταση του φασματομέτρου micro-Raman του Τομέα Φυσικής στο Ε.Μ.Π.[20]	51
4.1	Όγκος αλληλεπίδρασης δέσμης-υλικού και περιοχές από τις οποίες ανιχνεύονται δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X.	55
4.2	Σχηματικό διάγραμμα δομής ενός SEM με τα βασικά του στοιχεία.	56

5.1 Κοπή των δισκιδίων με τα εμφυτευμένα ιόντα στη κρυσταλλογραφική διεύθυνση [110].	59
5.2 Εγκάρσια διατομή των δισκιδίων όπου απεικονίζονται οι εμφυτευμένες περιοχές.	60
5.3 Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.	61
5.4 Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση.	62
5.5 Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση.	62
5.6 Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C με καναλικό τρόπο.	63
5.7 Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{28}Si με καναλικό τρόπο.	64
5.8 Προσαρμογή με Lorentzian καμπύλη του φάσματος Raman του Si.	65
5.9 Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.	65
5.10 Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.	66
5.11 Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.	67
5.12 Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.	67
5.13 Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση.	68
5.14 Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση.	68
5.15 Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση.	69
5.16 Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση.	70

5.17 Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση.	71
5.18 Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση.	71
5.19 Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση.	72
5.20 Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση.	72
5.21 Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C με καναλικό τρόπο.	73
5.22 Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C με καναλικό τρόπο.	73
5.23 Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C με καναλικό τρόπο.	75
5.24 Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C με καναλικό τρόπο.	75
5.25 Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{28}Si με καναλικό τρόπο.	76
5.26 Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{28}Si με καναλικό τρόπο.	76
5.27 Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{28}Si με καναλικό τρόπο.	77
5.28 Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{28}Si με καναλικό τρόπο.	77
5.29 Προσομοίωση SRIM της μετατόπισης ατόμων του στόχου (DPA) για κάθε εμφυτευμένο ιόν ^{28}Si στο πυρίτιο ως συνάρτηση του βάθους.	80

5.30 Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικά βάρη ως προς την επιφάνεια για τη περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο.	80
5.31 Η εξέλιξη της γραμμής Raman ως συνάρτηση της μείωσης του μήκους συσχέτισης, L , όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.8) για $\omega_0 = 0$ [14].	83
5.32 Φάσματα Raman MeV-εμφυτευμένου πυριτίου για δόσεις από 10^{11} σωματίδια/ cm^2 έως 10^{15} σωματίδια/ cm^2 . Κύκλοι :πειραματικά δεδομένα, Γραμμή :το μοντέλο εντοπισμού του φωνονίου προσαρμοσμένο στα δεδομένα, $L(\text{angstrom})$ το μήκος συσχέτισης όπως υπολογίστηκε από τη προσαρμογή των δεδομένων σύμφωνα με το PCM μοντέλο[14].	84
5.33 Ουρά της ελαστικής σκέδασης Rayleigh και η ανελαστική σκέδαση Raman στις θέσεις 4.0, 6.0 και 10.0 μm στην εγκάρσια διατομή, για τη περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο.	86
5.34 Ο λόγος των εντάσεων της σκέδασης Rayleigh προς τη σκέδαση Raman, για τη περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο, ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή.	86
5.35 Φάσματα Raman με το κόκκινο και πράσινο laser για τη περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο, προσαρμοσμένα με τη Fano line-shape στη θέση 6.0 μm της εγκάρσιας διατομής.	87
5.36 Οθόνη χρήσης του λογισμικού FitYK	90
5.37 Οθόνη χρήσης του λογισμικού Origin	91

Περιεχόμενα

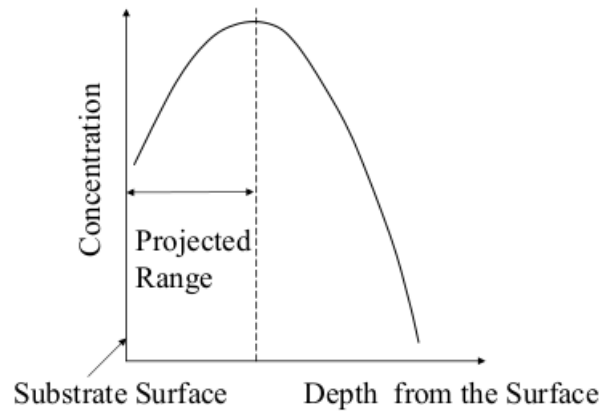
1	Εμφύτευση ιόντων υψηλής ενέργειας	11
1.1	Χαρακτηριστικά της εμφύτευσης	12
1.2	Ανάλυση στόχων με πυρηνικές τεχνικές	15
1.3	Εμφύτευση ιόντων $^{16}\text{O}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{2+}$ και $^{28}\text{Si}^{2+}$ σε κρυσταλλικό πυρίτιο	18
2	Φασματοσκοπία Raman	27
2.1	Ερμηνεία του φαινομένου	27
2.2	Κλασική περιγραφή του φαινομένου Raman	29
2.3	Κβαντική περιγραφή του φαινομένου Raman	32
2.4	Ασυμμετρία τύπου Fano line-shape	34
3	Σκέδαση Raman και πυρίτιο	39
3.1	Κανόνες επιλογής Raman στο πυρίτιο	40
3.2	Καμπύλη διασποράς φωνονίων του πυριτίου	43
3.3	Εστίαση της Gaussian δέσμης του laser	48
3.4	Φασματόμετρο micro-Raman	50
4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία	52
4.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-SEM	52
4.2	Φαινόμενα σκέδασης	53
4.3	Παράγωγα σήματα	54
4.4	Διάταξη μικροσκοπίου SEM	55
4.5	Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης	56
5	Παρουσίαση-Συζήτηση των πειραματικών μετρήσεων	58
5.1	Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM	60
5.2	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας micro-Raman	64
5.3	Μοντέλο εντοπισμού του φωνονίου PCM	79

Κεφάλαιο 1

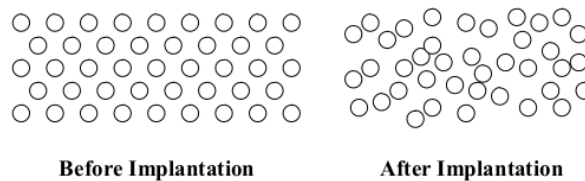
Εμφύτευση ιόντων υψηλής ενέργειας

Η εμφύτευση ιόντων είναι μια από τις πιο σημαντικές τεχνικές που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ημιαγωγών με βασικό υλικό το πυρίτιο[6]. Επιταχυνόμενα ιόντα προσπίπτουν στην επιφάνεια του δείγματος και εμφυτεύονται κάτω από την επιφάνεια σε βάθη που εξαρτώνται σημαντικά από το δυναμικό εμφύτευσης. Αποτέλεσμα της παραπάνω διεργασίας είναι η τροποποίηση της χημικής σύστασης της επιφάνειας ή του όγκου του υλικού, κατασκευή νέων μετασταθών υλικών και πλεγματοκή καταστροφή. Η κατανομή των προσμιζέων μπορεί να γίνει Gaussian όπου σημαντική παράμετρος είναι το βεληνεκές (mean projected range R_p) και η τυπική απόκλιση ΔR_p . Χαρακτηριστικά στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται το εύρος συγκέντρωσης των προσμιζέων ως συνάρτηση του βάθους από την επιφάνεια. Ωστόσο στη περίπτωση υψηλής ενέργειας της τάξης των MeV η κατανομή των προσμιζέων είναι περίπου ομοιόμορφη.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται γενικά τα χαρακτηριστικά της εμφύτευσης ιόντων και μελετάται η ανάλυση στόχων με πυρηνικές τεχνικές. Ακολουθεί η εμφύτευση ιόντων $^{16}\text{O}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{2+}$ και $^{28}\text{Si}^{2+}$ σε κρυσταλλικό πυρίτιο στη διεύθυνση [110]. Παρουσιάζεται η ανάλυση των στόχων οξυγόνου και άνθρακα χρησιμοποιώντας δέσμη φορτισμένων σωματιδίων. Η ανάλυση βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις της δέσμης με το πυρήνα του στόχου. Στη περίπτωση που τα φορτισμένα σωματίδια είναι πρωτόνια και έχουμε οπισθοσκέδαση Rutherford η τεχνική ονομάζεται Rutherford Backscattering Spectroscopy - RBS. Ακόμη χρησιμοποιήθηκε δέσμη από φορτισμένα δευτέρια $^2\text{H}^{2+}$ και τα ιόντα οξυγόνου και άνθρακα αναλύθηκαν μέσω πυρηνικής αντίδρασης-Nuclear Reaction Analysis NRA[1].



Σχήμα 1.1: Εύρος συγκέντρωσης των προσμιζέων ως συνάρτηση του βάθους από την επιφάνεια[6].

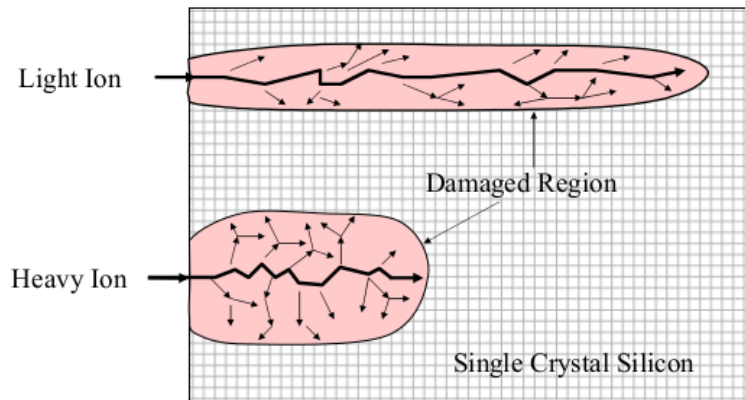


Σχήμα 1.2: Ποιοτική εικόνα του πλέγματος του κρυστάλλου πριν και μετά την ακτινοβόληση[6].

1.1 Χαρακτηριστικά της εμφύτευσης

Βασικά τεχνολογικά χαρακτηριστικά της εμφύτευσης είναι η υψηλή ταχύτητα, η επαναληψιμότητα και η μέγιστη δυνατή ομογενής κατανομή των προσμιζέων. Είναι απαραίτητος ο ακριβής έλεγχος του πλήθους των εμφυτευμένων ατόμων και η χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος. Η καταστροφή του πλέγματος, σχήμα 1.2, και οι αλλαγές στις ηλεκτρικές ιδιότητες του υποστρώματος είναι ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά και μπορούν να διορθωθούν με ανόπτηση. Ανάλογα με τον ατομικό αριθμό του ιόντος, σχήμα 1.3, προκύπτει διαφορετικού τύπου καταστροφή στο κρυσταλλικό πλέγμα[6].

Μηχανισμοί Πέδησης Οι κυριότεροι μηχανισμοί πέδησης είναι η πυρηνική πέδηση (nuclear stopping) και η ηλεκτρονική πέδηση (electronic stopping). Κύρια φαινόμενα κατά την πυρηνική πέδηση είναι οι ελαστικές κρούσεις

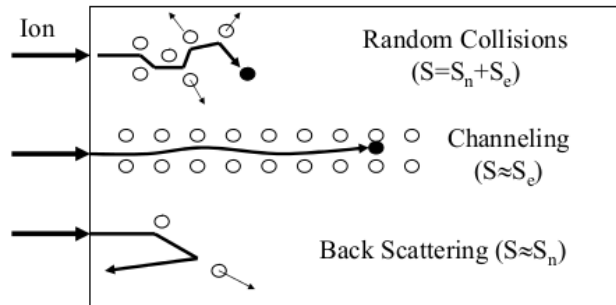


Σχήμα 1.3: Η πλεγματική καταστροφή είναι διαφορετική για ελαφρύ και βαρύ ιόν.

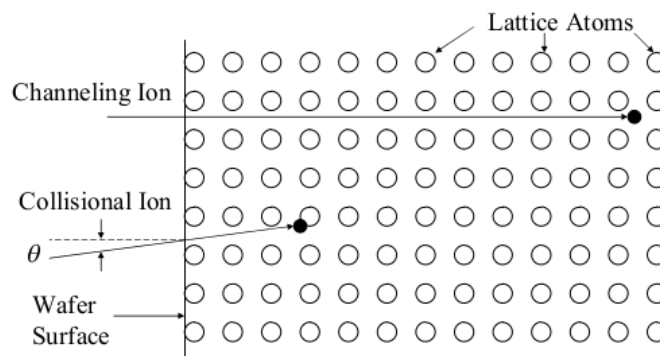
με πυρήνες, η απόκλιση του ιόντος από την αρχική του πορεία, η μετατόπιση του πυρήνα-στόχου, η δημιουργία σημειακών και γραμμικών ατελειών και η ενεργός διατομή (nuclear stopping power) είναι $S_n = (dE/dx)_n$. Αντίστοιχα κατά την ηλεκτρονική πέδηση εμφανίζονται φαινόμενα μη ελαστικών κρούσεων με τα δεσμευμένα και ελεύθερα ηλεκτρόνια του στόχου, σχηματίζονται ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και η ενεργός διατομή αναχαίτισης (electronic stopping power) είναι $S_e = (dE/dx)_e$. Η πυρηνική αναχαίτιση S_n είναι σημαντική σε χαμηλές ενέργειες, κυρίως στο τελευταίο τμήμα του βεληνεκούς. Αντίθετα η ηλεκτρονική αναχαίτιση είναι σημαντική σε υψηλές ενέργειες των ιόντων, κυρίως κατά την είσοδο των ιόντων στο στερεό. Οι μηχανισμοί πέδησης επηρεάζονται ανάλογα με το τρόπο που έγινε η εμφύτευση καναλικό ή τυχαίο, σχήμα 1.4. Ωστόσο σημαντικότερη επιρροή στους μηχανισμούς πέδησης έχει η ενέργεια των ιόντων.

Φαινόμενο διαυλισμού Το φαινόμενο διαυλισμού, σχήμα 1.5, παρατηρείται όταν τα ιόντα ευθυγραμμίζονται με το κανάλι κατά μήκος κύριου κρυσταλλογραφικού άξονα. Τα κανάλια στο πυρίτιο κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα $\langle 100 \rangle$ έχουν διάμετρο 1.6 angstrom, ενώ κατά μήκος του άξονα $\langle 110 \rangle$ η αντίστοιχη διάμετρος είναι 3.3 angstrom.

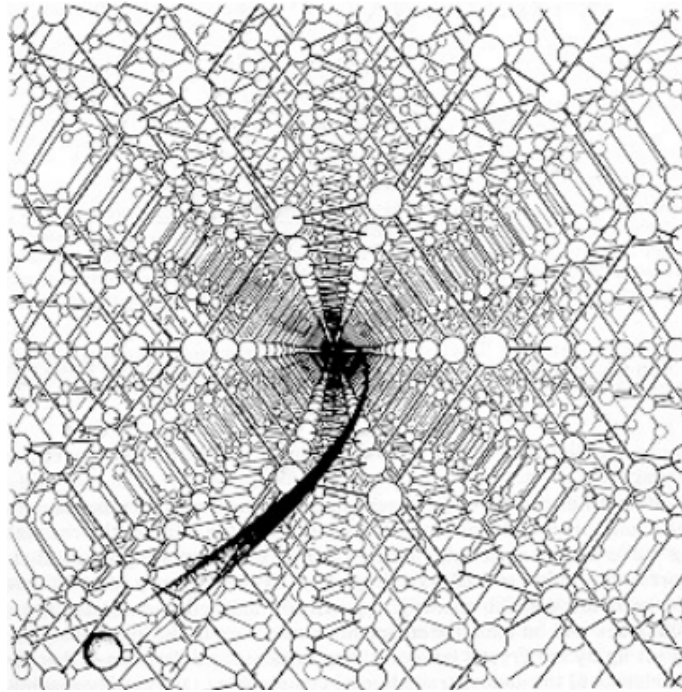
Όταν η δέσμη αποκλίνει από κύριο κρυσταλλογραφικό άξονα κατά $7 - 10^\circ$, δεν παρατηρείται το φαινόμενο σήραγγας. Ειδικότερα κατά μήκος ενός καναλιού μηδενίζεται ο μηχανισμός πυρηνικής αναχαίτισης, τα ιόντα διανύουν σημαντική απόσταση με σχεδόν αμελητέα απώλεια ενέργειας, παρατηρείται σημαντική αύξηση του βεληνεκούς και μειώνεται η καταστροφή του πλέγματος.



Σχήμα 1.4: Οι μηχανισμοί πέδησης ανάλογα με το είδος της εμφύτευσης[6].



Σχήμα 1.5: Το φαινόμενο διαυλισμού κατά την εμφύτευση ιόντων[6].

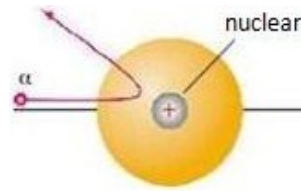


Σχήμα 1.6: Το κανάλι [110] του κρυσταλλικού Si.

Στο σχήμα 1.6 παρουσιάζεται το κανάλι [110] του κρυσταλλικού πυριτίου, στο οποίο έγιναν οι εμφυτεύσεις όλων των ιόντων στη παρούσα εργασία (καλλιτεχνική απεικόνιση).

1.2 Ανάλυση στόχων με πυρηνικές τεχνικές

Οι αναλυτικές τεχνικές με δέσμη ιόντων (Ion Beam Analysis-IBA) αποτελούν τη λιγότερο (σχεδόν καθόλου) καταστροφική μέθοδο που χρησιμοποιείται για την εύρεση του προφίλ της κατανομής ενός στοιχείου σε ένα δείγμα. Μεταξύ αυτών των τεχνικών ξεχωρίζουν η φασματοσκοπία ελαστικής οπισθοσκέδασης (Elastic Backscattering Spectroscopy-EBS ή φασματοσκοπία Rutherford-RBS, αν είναι σκέδαση Rutherford) και η μέθοδος πυρηνικών αντιδράσεων (Nuclear Reaction Analysis-NRA). Η EBS τεχνική παρουσιάζει το πλεονέκτημα της μεγάλης ανάσχεσης (stopping power) στη περίπτωση σκέδασης πρωτονίων εξερχόμενα του στόχου. Έτσι χρησιμοποιείται για ανίχνευση και ανάλυση στοιχείων με μικρό ατομικό αριθμό. Οι τεχνικές αυτές βασίζονται στην αλληλεπίδραση που θα συμβεί όταν τα σωματίδια της δέσμης συναντήσουν τα

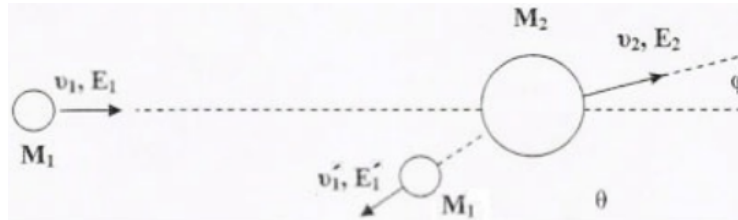


Σχήμα 1.7: Σκέδαση Rutherford σωματιδίου με πυρήνα.

άτομα προς μελέτη σε ένα δείγμα. Γενικά, τα σωματίδια της δέσμης διερχόμενα στην ύλη αλληλεπιδρούν κυρίως με τα ηλεκτρόνια και πιο σπάνια με τους πυρήνες των ατόμων που συναντούν, με αποτέλεσμα την απώλεια ενέργειάς τους και πιθανόν τη μεταβολή της κατεύθυνσής τους και την εκπομπή σωματιδίων ή και ακτινοβολίας. Ανιχνεύοντας κάποιο τέτοιο χαρακτηριστικό, για παράδειγμα το εκπεμπόμενο σωματίδιο μετά την αλληλεπίδραση (ejectile), μπορούμε να αναγνωρίσουμε το είδος της αλληλεπίδρασης που έγινε και τελικά από τη συνολική εικόνα, να βγάλουμε συμπεράσματα για τη στοιχειακή και ποσοτική κατανομή σε βάθος ενός στόχου.

Φασματοσκοπία Σκέδασης Rutherford (RBS) Σκέδαση Rutherford έχουμε όταν τα σωματίδια της δέσμης έχουν ενέργεια πολύ χαμηλότερη του φράγματος δυναμικού του συστήματος βλήμα-στόχος και έτσι σκεδάζονται από το δυναμικό Coulomb των πυρήνων του στόχου, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7. Η χρήση της ενδείκνυται για την ανίχνευση βαρέων στοιχείων ($Z > 60$) πάνω σε ελαφρά υποστρώματα. Με αυτή τη τεχνική μπορούμε να προσδιορίσουμε τη στοιχειακή και σε βάθος ανάλυση στόχων, πάχους από nm έως μερικά μm από την επιφάνεια. Θεωρούμε βλήμα μάζας M_1 και ενέργειας E_1 , το οποίο προσκρούει σε ακίνητο πυρήνα στόχο μάζας M_2 , σχήμα 1.8. Κατά τη σκέδαση, η οποία προκαλείται μόνο από το δυναμικό Coulomb του πυρήνα-στόχου, ένα μέρος της ενέργειας του βλήματος μεταφέρεται στο στόχο, με αποτέλεσμα το σκεδασμένο σωματίδιο να απομακρύνεται με ενέργεια E'_1 μικρότερη από την αρχική του [19]. Θεωρώντας τη σκέδαση ελαστική, η τελική ενέργεια του βλήματος, η οποία προκύπτει από τις κλασικές αρχές της διατήρησης της ενέργειας και ορμής, δίνεται από τη σχέση (1.1)

$$E'_1 = E_1 \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \quad (1.1)$$



Σχήμα 1.8: Ελαστική σκέδαση βλήματος, μάζας M_1 και κινητικής ενέργειας E_1 , από ακίνητο πυρήνα-στόχο, μάζας M_2 .

ενώ η ενεργός διατομή υπακούει στη σχέση του Rutherford, η οποία δίνεται από τη σχέση (1.2)

$$\sigma_R(E_1, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1} \right)^2 \times \frac{2[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_2 \cos \theta]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.2)$$

Επομένως από τις σχέσεις (1.1) και (1.2) διαπιστώνεται ότι:

- Η ενέργεια του σκεδαζόμενου σωματιδίου συνδέεται με τη μάζα του, την αρχική του ενέργεια, τη μάζα των πυρήνων του στόχου και τη γωνία σκέδασης. Αποτέλεσμα είναι η ενέργεια του να είναι μεγαλύτερη όταν η σκέδαση προέρχεται από πυρήνες μεγαλύτερης μάζας ή από μικρότερες γωνίες.
- Η διαφορική ενεργός διατομή αυξάνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού των σωματιδίων του στόχου ή του βλήματος, ενώ μειώνεται όταν αυξάνεται η ενέργεια του βλήματος ή η γωνία σκέδασης.

Κατά τη διαδικασία της ανάλυσης των στόχων με τη μέθοδο RBS υπάρχει προτίμηση για τις γωνίες οπισθοσκέδασης, αν και η ενεργός διατομή είναι μικρότερη. Αυτό συμβαίνει λόγω του πάχους των στόχων που χρησιμοποιούνται στις διάφορες εφαρμογές, το οποίο εν γένει είναι μεγάλο. Συγκεκριμένα, η ενεργειακή διακριτική ικανότητα βελτιώνεται για γωνίες οπισθοσκέδασης και γι' αυτό το λόγο προτιμούνται οι συγκεκριμένες γωνίες, επειδή τα δείγματα προς ανάλυση, συνήθως περιέχουν στοιχεία διαφορετικής μάζας με αποτέλεσμα η λήψη τέτοιων φασμάτων να οδηγεί σε περισσότερο ευδιάκριτες κορυφές, αν και η ενεργός διατομή μειώνεται λόγω της περιορισμένης στατιστικής. Επίσης, λόγω του πάχους των προς ανάλυση δειγμάτων, υπάρχει περίπτωση το σκεδαζόμενο σωματίο είτε να μην εξέλθει του στόχου, είτε να διανύσει μεγάλο μήκος εντός του υλικού. Αποτέλεσμα είναι ο ενεργειακός διασκεδασμός της δέσμης λόγω της ισχύος ανάσχεσης να είναι μεγάλος, οπότε η διακριτική ικανότητα, όπως αυτή καθορίζεται από τη κινηματική της σκέδασης να μειώνεται.

Στην αντίθετη περίπτωση, για λεπτούς δηλαδή στόχους, η διακριτική ικανότητα βελτιώνεται ακόμη και για δέσμες βαρύτερων στοιχείων, καθώς ο ενεργειακός

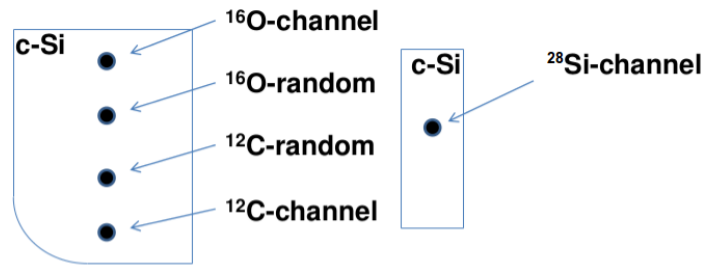
διασκεδασμός είναι μικρός. Η ακρίβεια όμως της μεθόδου καθορίζεται από τη μεγαλύτερη ίσως αβεβαιότητα που υπάρχει για την ισχύ ανάσχεσης.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ανίχνευση ενός στοιχείου με τη συγκεκριμένη μέθοδο εξαρτάται και από τα υπόλοιπα στοιχεία από τα οποία αποτελείται ο στόχος. Οι περιπτώσεις όπου επιθυμείται η ανίχνευση ενός ελαφρού στοιχείου, όταν αυτό βρίσκεται σε μικρές ποσότητες σε ένα στόχο που αποτελείται από βαρύτερους πυρήνες, εμφανίζει αρκετές δυσκολίες. Αυτό συμβαίνει γιατί η σκέδαση που γίνεται από το βαρύτερο πυρήνα, θα εμφανίζει μεγαλύτερη ενεργό διατομή, καθώς επίσης και τα σκεδαζόμενα σωματίδια θα έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τα αντίστοιχα σκεδαζόμενα από το ελαφρύ στοιχείο.

Πυρηνική αντίδραση Στη περίπτωση όπου η ενέργεια της δέσμης γίνει αρκετά μεγάλη, ώστε να ξεπερνά το φράγμα του δυναμικού Coulomb του συστήματος δέσμης-στόχου, λαμβάνει χώρα μια πυρηνική αντίδραση. Στη περίπτωση όπου η ενέργεια της δέσμης είναι μικρότερη, υπάρχει πιθανότητα να συμβούν πάλι πυρηνικές αντιδράσεις, αλλά αυτή εξαρτάται από τη πιθανότητα πραγματοποίησης του φαινομένου σήραγγας. Από τις αντιδράσεις αυτές προκύπτουν φορτισμένα σωματίδια ή φωτόνια. Το φάσμα που συλλέγεται από αυτές τις αντιδράσεις αποτελείται από ευδιάκριτα διαχωρισμένες κορυφές απαλλαγμένες από υπόβαθρο, καθώς η ενέργεια των παραγόμενων πυρήνων είναι αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των ελαστικά σκεδαζόμενων πυρήνων, αν και η ενεργός διατομή αυτών των αντιδράσεων είναι αρκετά μικρότερη από αυτή της σκέδασης Rutherford. Μάλιστα όσο πιο μεγάλο είναι το $Q - value$ της αντίδρασης τόσο πιο απομονωμένες και ευδιάκριτες είναι οι ανιχνευόμενες κορυφές, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη μέθοδος να είναι αδιάφορη ως προς τη σύσταση του στόχου[5].

1.3 Εμφύτευση ιόντων $^{16}\text{O}^{2+}$, $^{12}\text{C}^{2+}$ και $^{28}\text{Si}^{2+}$ σε κρυσταλλικό πυρίτιο

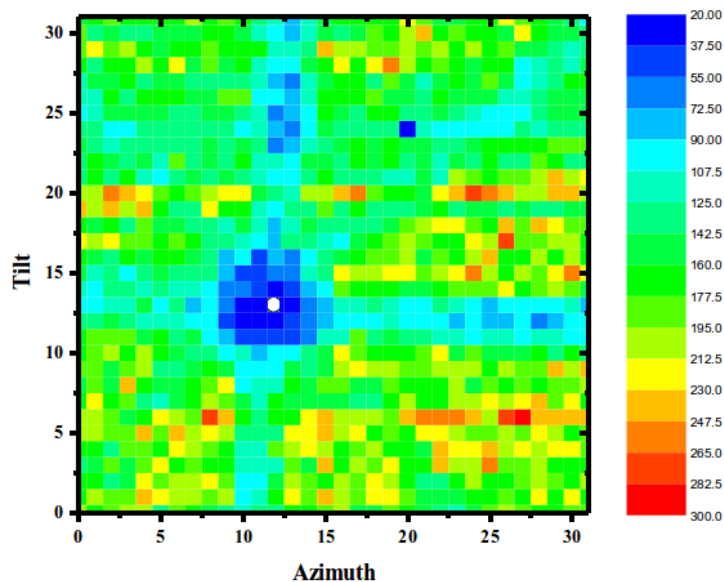
Στη παρούσα εργασία θα μελετηθεί δισκίδιο κρυσταλλικού πυριτίου πάχους 380 μm υψηλής καθαρότητας, με κρυσταλλογραφική διεύθυνση [110] όπου έχουν εμφυτευθεί ιόντα $5\text{MeV } ^{16}\text{O}^{2+}$, $4\text{MeV } ^{12}\text{C}^{2+}$ και $8\text{MeV } ^{28}\text{Si}^{2+}$ σε δόση της τάξης των 10^{17} ιόντα/ cm^2 . Τα ιόντα οξυγόνου και άνθρακα έχουν εμφυτευθεί σε καναλική και τυχαία κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Αντίθετα τα ιόντα πυριτίου μόνο σε καναλική κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Το προφίλ των εμφυτεύσεων μετρήθηκε με τη μέθοδο της πυρηνικής αντίδρασης d-NRA. Συγκεκριμένα για τα ιόντα οξυγόνου και άνθρακα μελετήθηκαν οι αντιδράσεις



Σχήμα 1.9: Τα δισκίδια του κρυσταλλικού Si [110] με τα εμφυτευμένα ιόντα.

$^{16}\text{O}(d, p_0, \alpha_0)$ και $^{12}\text{C}(d, p_0)$ αντίστοιχα σε ενέργειες $E_{d,lab} = 1.2 - 1.4$ MeV. Ακόμη φάσματα σκέδασης RBS παρουσιάζουν τη καταστροφή του κρυστάλλου κατά τη διάρκεια της εμφύτευσης. Το κρυσταλλικό Si με κρυσταλλογραφική διεύθυνση [110] διαθέτει κανάλια μεγάλης διάστασης και έχει μελετηθεί αρκετά στο παρελθόν ως αναφορά καναλικούς παραμέτρους ανάσχεσης και απόκλισης της δέσμης από το κανάλι.

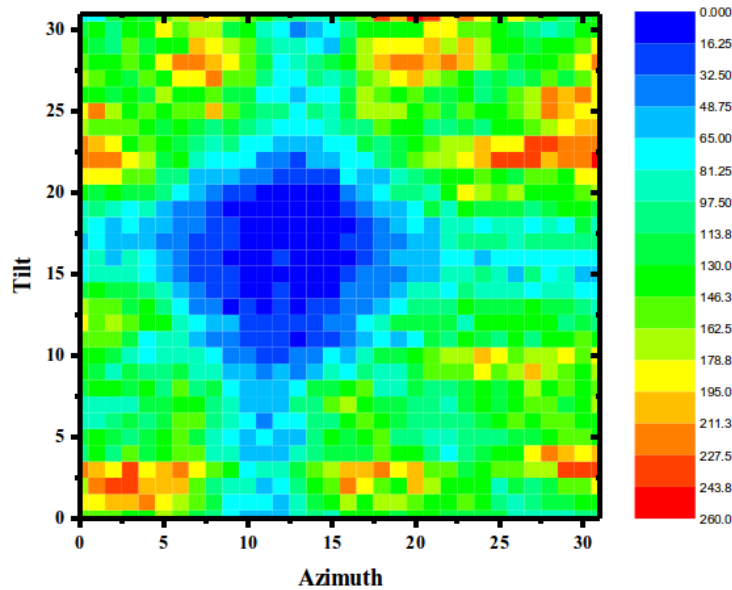
Πειραματική διάταξη Το πείραμα υλοποιήθηκε σε δυο διαφορετικούς επιταχυντές. Οι καναλικές και τυχαίες εμφυτεύσεις ιόντων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το νέο γωνιόμετρο του Ruder Boskovic Institute, Zagreb, Croatia σε συνδυασμό με τους δυο επιταχυντές, 6 MV HVEC EN tandem και 1 MV HV tandetron ικανών παροχής δέσμης βαρέων ιόντων και μεγάλου ρεύματος πρωτονίων αντίστοιχα. Το γωνιόμετρο είναι σχεδιασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιείται η γωνιακή απόκλιση των σκεδαζόμενων ιόντων, μέσω της απουσίας εστιακών τετράπολων κοντά στο θάλαμο σκέδασης και της ύπαρξης ενός διαφράγματος μικρών διαστάσεων (1/3 mm σε διάμετρο αντίστοιχα) τοποθετημένο σε απόσταση 40/20 cm από το στόχο. Το γωνιόμετρο επέτρεπε έλεγχο της θέσης των στόχων με γωνιακή ακρίβεια καλύτερη από 0.01° . Το εύρος της δέσμης είχε διάμετρο ~ 1 mm και μια τάση καταστολής 90V εφαρμόστηκε στο στόχο με σκοπό να ελαχιστοποιηθούν οι αβεβαιότητες μέτρησης του φορτίου. Ένας ανιχνευτής silicon surface barrier (SSB) με σχισμές 3 mm τοποθετήθηκε σε γωνία 160° για τη καταγραφή των RBS φασμάτων και τη παρακολούθηση της καταστροφής από τις εμφυτεύσεις βαρέων ιόντων. Τα δείγματα του στόχου ήταν μιας ίντσας, γυαλισμένα δισκίδια πυριτίου, κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [110] με εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση προσμίξεων. Το πάχος του φυσικού οξειδίου θεωρείται αμελητέο και η κρυσταλλική ποιότητα είναι εξαιρετική όπως πιστοποιείται από τα RBS φάσματα. Πριν τις εμφυτεύσεις τα δισκίδια ευθυγραμμίστηκαν χρησιμοποιώντας πρωτόνια ενέργειας 1 MeV



Σχήμα 1.10: Γράφημα απεικόνισης των διαστάσεων του Si [110] αξονικού καναλιού.

με ρεύμα δέσμης 5 nA στο στόχο, ώστε να ελαχιστοποιούνται τα φαινόμενα συσσώρευσης. Η ευθυγράμμιση των καναλιών του δισκιδίου σε τρισδιάστατη σάρωση (φ, θ) απεικονίζεται στο σχήμα 1.10. Το κανάλι που έγινε η εμφύτευση, βρίσκεται περίπου στο κέντρο και έχει σημειωθεί στο γράφημα με λευκό χρώμα. Ο κρύσταλλος ευθυγραμμίστηκε πλήρως σε αυτή τη θέση ρυθμίζοντας το Tilt και το Azimuth σε μονάδες ενός δεκάτου της μοίρας. Το μπλέ χρώμα συμβολίζει τη πλήρη ευθυγράμμιση της δέσμης με το κανάλι. Λόγω των μεγάλων διαστάσεων του καναλιού της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [110], η καναλική εμφύτευση πραγματοποιήθηκε όσο το δυνατό πιο κοντά στο γεωμετρικό κέντρο του καναλιού που σημειώθηκε παραπάνω, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.11. Είναι πολύ σημαντικό να διατηρηθεί η ευθυγράμμιση κατά τη διάρκεια της εμφύτευσης.

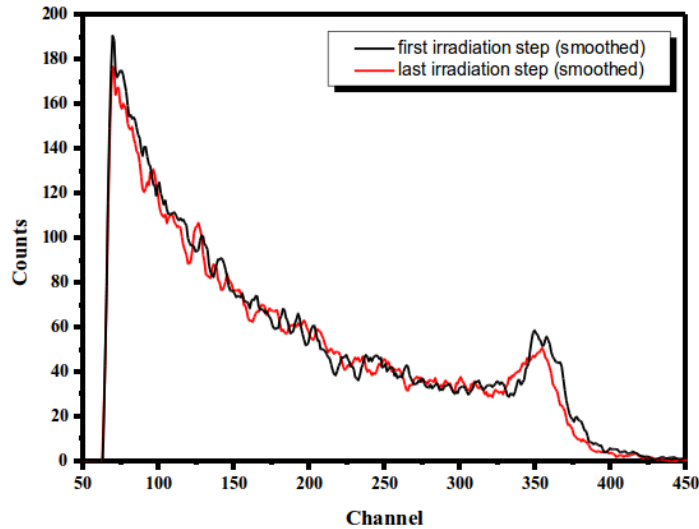
Ως αναφορά την αντίδραση d-NRA για τον υπολογισμό του βάθους της εμφυτευμένης δέσμης ιόντων, χρησιμοποιήθηκε η δέσμη δευτερίου ${}^2_1\text{H}^{2+}$ του επιταχυντή 5.5 MV TN 11 tandem του N.C.S.R Demokritos, Athens. Τα δευτέρια επιταχύνθηκαν σε ενέργειες $E_{d,lab} = 1200$ και 1400 keV για την ανάλυση του οξυγόνου και άνθρακα αντίστοιχα. Το μέγεθος της δέσμης ήταν περίπου 1.5×1.5 mm², ώστε να καλύπτει περισσότερο τα σημεία ακτινοβολήσης. Η d-NRA εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι στις πυρηνικές αντιδράσεις η κινητική



Σχήμα 1.11: Η ακριβής θέση ευθυγράμμισης και η επιλογή της θέσης διοχέτευσης στο κανάλι Si [110].

ενέργεια δεν διατηρείται και αυτό εκφράζεται μέσω του Q -value (της διαφοράς μάζας ανάμεσα στα συστατικά της αντίδρασης). Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα αυτής της αντίδρασης είναι η ισοτοπική επιλεκτικότητα, η αυξημένη ευαισθησία για πολλούς σταθερούς πυρήνες, η ελάχιστη καταστροφή λόγω εμφύτευσης φορτισμένων σωματιδίων στη περιοχή μελέτης και η δυνατότητα για ταυτόχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων στην επιφάνεια του υλικού. Η αυξημένη ευαισθησία και ακρίβεια οφείλεται κυρίως στη μεγάλη ενεργός διατομή της πυρηνικής αντίδρασης που συμμετέχει το δευτέριο[4]. Σημαντικό πρόβλημα κατά την εμφύτευση ιόντων υψηλής ενέργειας σε καναλική διεύθυνση, είναι η αλλαγή της κρυσταλλικής ποιότητας και η πιθανή αμορφοποίηση του στόχου ως συνάρτηση της δόσης. Το γεγονός αυτό εμποδίζει τη μελέτη βασικών καναλικών παραμέτρων, όπως τη μέση δύναμη ανάσχεσης και απόκλισης της δέσμης από το κανάλι.

Για να ελέγξουμε αν υπάρχει καταστροφή στο κρύσταλλο κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης καταγράφηκε φάσμα οπισθοσκέδασης από το πυρίτιο, στην αρχή και στο τέλος της καναλικής εμφύτευσης των $4\text{MeV } ^{12}\text{C}^{2+}$ ιόντων. Στο σχήμα 1.12 παρουσιάζεται μια μικρή αλλαγή στη κορυφή που σχετίζεται με τη σκέδαση από τη επιφάνεια του δισκιδίου του Si κατά την αρχή και το τέλος της ακτινοβόλησης.

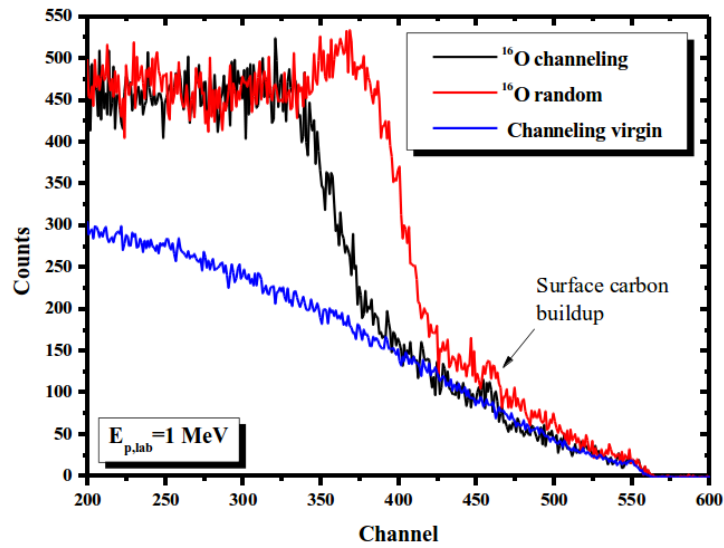


Σχήμα 1.12: Καταγραφή της καταστροφής του κρυστάλλου κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησης.

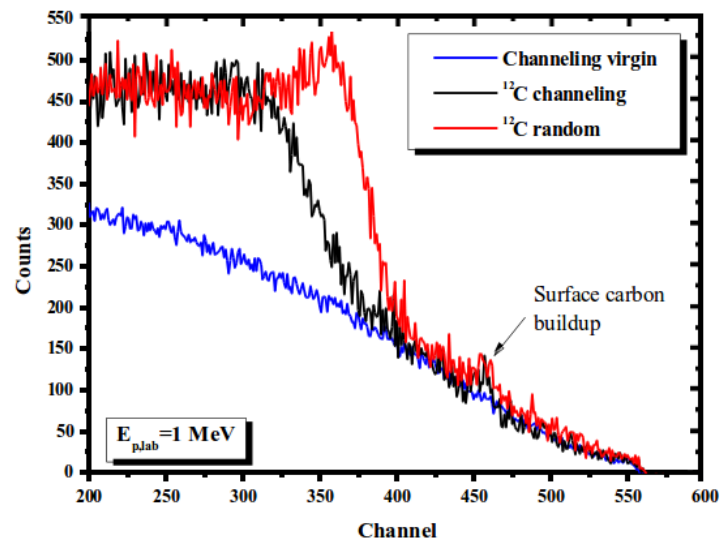
Δεν εμφανίζεται κάποια άλλη σημαντική διαφορά ανάμεσα στα δυο φάσματα που να δείχνει καταστροφή κατά μήκος της απόστασης που διανύουν τα ιόντα μέσα στο κρύσταλλο. Έτσι η κρυσταλλικότητα φαίνεται να μην επηρεάζεται άμεσα. Σημείωση: τα φάσματα οπισθοσκέδασης μελετώνται διαβάζοντας τον οριζόντιο άξονα από αριστερά προς τα δεξιά. Τα κανάλια του ανιχνευτή στον οριζόντιο άξονα, συνδέονται γραμμικά με την ενέργεια που ανιχνεύουν. Μεγάλη ενέργεια ανίχνευσης αντιστοιχεί σε μικρό βάθος οπισθοσκεδαζόμενων σωματιδίων. Έτσι αντιστοιχίζοντας τα κανάλια σε ενέργεια και λαμβάνοντας υπόψη την απώλεια ενέργειας ως συνάρτηση του βάθους, μπορούμε γενικά να προσδιορίσουμε το βάθος εμφύτευσης. Ακόμη οι εμφυτευμένες περιοχές οξυγόνου και άνθρακα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία οπισθοσκέδασης RBS χρησιμοποιώντας δέσμη πρωτονίων ενέργειας 1 MeV όπως φαίνεται στα σχήματα 1.13 και 1.14. Παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην εμφύτευση ιόντων με τυχαίο και καναλικό τρόπο. Από τα φάσματα RBS δεν είναι εύκολο να προσδιορισθεί το βάθος εμφύτευσης, λόγω του προβλήματος προσδιορισμού της δύναμης ανάσχεσης. Είναι εμφανές ότι η εμφύτευση με καναλικό τρόπο, επηρεάζει το κρύσταλλο σε μεγαλύτερο βάθος σε σχέση με την εμφύτευση με τυχαίο τρόπο, αντίθετα η κρυσταλλική καταστροφή είναι αμελητέα και στις δυο περιπτώσεις. Η περιοχή που σημειώνεται και στα δυο φάσματα RBS, ως Surface carbon build up, στην αρχή των φασμάτων διαβάζοντας από τα αριστερά προς τα δεξιά, ο-

φείλεται σε ελάχιστη ποσότητα ιόντων άνθρακα που έχει εμφυτευθεί σε μικρό βάθος από την επιφάνεια. Αυτή η μικρή ποσότητα προέκυψε από ιονισμό α-κόμη και από τα λάδια του επιταχυντή. Ειδικότερα η ολοκλήρωση ανάμεσα στα κανάλια 425 και 575 όπως φαίνεται από το βέλος στο σχήμα 1.14 για τον ^{12}C δείχνει μια αύξηση $\sim 18\%$ της τυχαίας σε σχέση με τη καναλική εμφύτευση. Αντίστοιχα για τη περίπτωση του ^{16}O όπως φαίνεται στο σχήμα 1.13 η αύξηση είναι της τάξης $\sim 45\%$. Ωστόσο η ολοκλήρωση στην ίδια περιοχή καναλιών για την καναλική εμφύτευση και το καθαρό στόχο δείχνει μια αύξηση όχι μεγαλύτερη $\sim 5\%$, το οποίο πιστοποιεί ελάχιστη καταστροφή κατά μήκος της τροχιάς των ιόντων. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν πλήρως με το σχήμα 1.12. Για να ερευνηθούν περισσότερο τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα σχήματα 1.13 και 1.14 εφαρμόστηκε η d-NRA τεχνική βασισμένη στις πυρηνικές αντιδράσεις $^{12}\text{C}(d, p_0)$ για ενέργεια $E_{d,lab} = 1.4 \text{ MeV}$ και $^{16}\text{O}(d, p_0, \alpha_0)$ για ενέργεια $E_{d,lab} = 1.2 \text{ MeV}$. Τα φάσματα NRA αναλύθηκαν με το πρόγραμμα SIMNRA και τα δεδομένα για τη διαφορική ενεργός διατομή ελήφθησαν από το IBANDL και τη βιβλιογραφία. Παρατηρούμε από τα σχήματα 1.15 και 1.16 ότι η διαφορά στο βάθος εμφύτευσης του ^{12}C για τις περιπτώσεις καναλικής και τυχαίας εμφύτευσης είναι ιδιαίτερα εμφανής. Στα φάσματα RBS τα οπισθοσκεδαζόμενα πρωτόνια, από τα εμφυτευμένα ιόντα με καναλικό τρόπο, ανιχνεύονται σε μικρότερη ενέργεια σε σχέση με τα οπισθοσκεδαζόμενα πρωτόνια από τα εμφυτευμένα ιόντα με τυχαίο τρόπο. Άρα διένυσαν μεγαλύτερη απόσταση μέχρι να οπισθοσκεδαστούν στον ανιχνευτή. Επομένως τα ιόντα με καναλική εμφύτευση έχουν σταματήσει σε μεγαλύτερο βάθος.

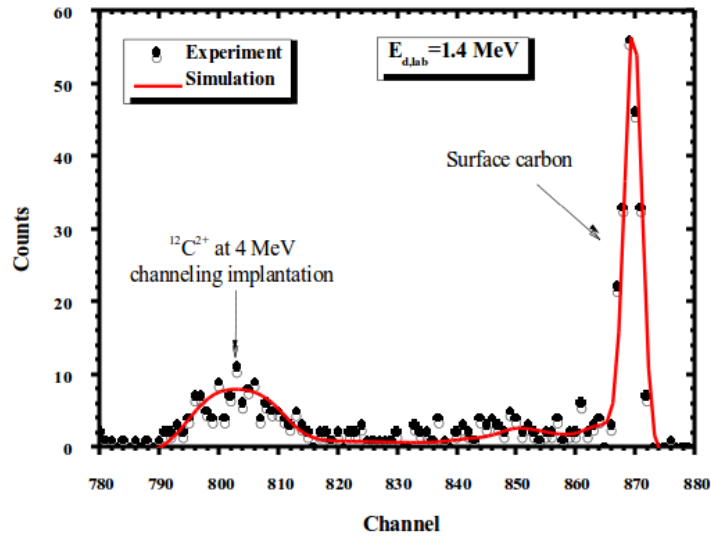
Με την παραδοχή στους υπολογισμούς ότι η πυκνότητα του Si δεν επηρεάζεται σε όλη τη περιοχή που διανύουν τα ιόντα μέχρι να σταματήσουν τη πορεία τους, συμπεραίνουμε ότι τα ιόντα άνθρακα που έχουν εμφυτευθεί με καναλικό τρόπο, σχήμα 1.15, έχουν φτάσει σε μεγαλύτερο βάθος και έχουν μεγαλύτερο εύρος ζώνης από αυτά με τυχαίο τρόπο εμφύτευσης. Το διάγραμμα της d-NRA αντίδρασης των σκεδαζόμενων πρωτονίων που έχει προκύψει από την αποδιέγερση των πυρήνων άνθρακα, διαβάζεται από δεξιά προς τα αριστερά. Η πρώτη στενή κορυφή ισχυρής έντασης, αφορά σκεδαζόμενα πρωτόνια από μικρής συγκέντρωσης ιόντα άνθρακα που έμειναν στην επιφάνεια (surface carbon) και δεν κατάφεραν να εμφυτευθούν σε κάποιο βάθος. Για τη καναλική περίπτωση η κορυφή των εμφυτευμένων ιόντων άνθρακα αρχίζει περίπου στο κανάλι του ανιχνευτή 815 και τελειώνει στο κανάλι 790. Η κορυφή έχει αρκετά χαμηλή ένταση και μεγάλο εύρος. Να σημειωθεί ότι τα κανάλια του ανιχνευτή αντιστοιχούν σε ενέργεια οπισθοσκεδαζόμενων πρωτονίων. Το κανάλι 815 είναι η ενέργεια των οπισθοσκεδαζόμενων πρωτονίων από εκεί που αρχίζει το εύρος της εμφυτευμένης περιοχής (κάποιο βάθος από την επιφάνεια). Αντίστοιχα το κανάλι 790 είναι η ενέργεια των οπισθοσκεδαζόμενων πρωτονίων από εκεί που



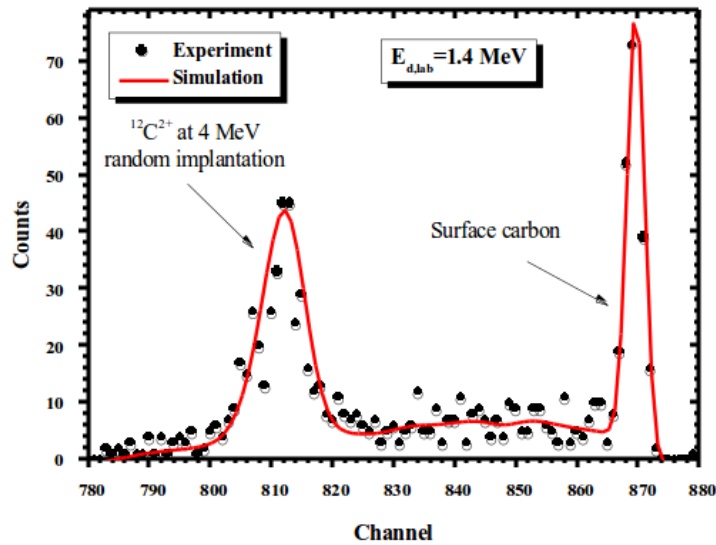
Σχήμα 1.13: Φάσμα RBS στη εμφυτευμένες περιοχές του ^{16}O από σκεδαζόμενα πρωτόνια ενέργειας 1 MeV.



Σχήμα 1.14: Φάσμα RBS στη εμφυτευμένες περιοχές του ^{12}C από σκεδαζόμενα πρωτόνια ενέργειας 1 MeV.



Σχήμα 1.15: Φάσμα d-NRA από την αντίδραση $^{12}\text{C}(d, p_0)$ σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα προσομοίωσης από το SIMNRA για την εμφύτευση με καναλικό τρόπο.



Σχήμα 1.16: Φάσμα d-NRA από την αντίδραση $^{12}\text{C}(d, p_0)$ σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα προσομοίωσης από το SIMNRA για την εμφύτευση με τυχαίο τρόπο.

τελειώνει το εύρος της εμφυτευμένης περιοχής.

Συνεχίζοντας για τη περίπτωση τυχαίας εμφύτευσης, η κορυφή των εμφυτευμένων ιόντων αρχίζει περίπου στο κανάλι του ανιχνευτή 820 και τελειώνει στο κανάλι 800. Η κορυφή έχει υψηλότερη ένταση και μικρότερο εύρος σε σχέση με τη περίπτωση καναλικής εμφύτευσης. Η ανίχνευση των πρωτονίων σε κανάλι μεγαλύτερης ενέργειας (η σχέση καναλιών και ενέργειας είναι γραμμική) σημαίνει ότι το εύρος της εμφυτευμένης περιοχής αρχίζει σε λίγο μικρότερο βάθος για τη περίπτωση τυχαίας εμφύτευσης, καθώς τα οπισθοσκεδαζόμενα πρωτόνια δεν έχασαν πολύ ενέργεια ταξιδεύοντας μέσα στο κρύσταλλο μέχρι να σκεδαστούν στον ανιχνευτή. Γενικά μεγάλη ενέργεια ανίχνευσης σημαίνει μικρή διαδρομή μέσα στο κρύσταλλο. Το εύρος της κορυφής σε αυτή τη περίπτωση είναι μικρότερο σε σχέση με τη καναλική εμφύτευση, γεγονός που σημαίνει ότι τα ιόντα είναι συγκεντρωμένα σε μικρότερο εύρος ζώνης.

Κεφάλαιο 2

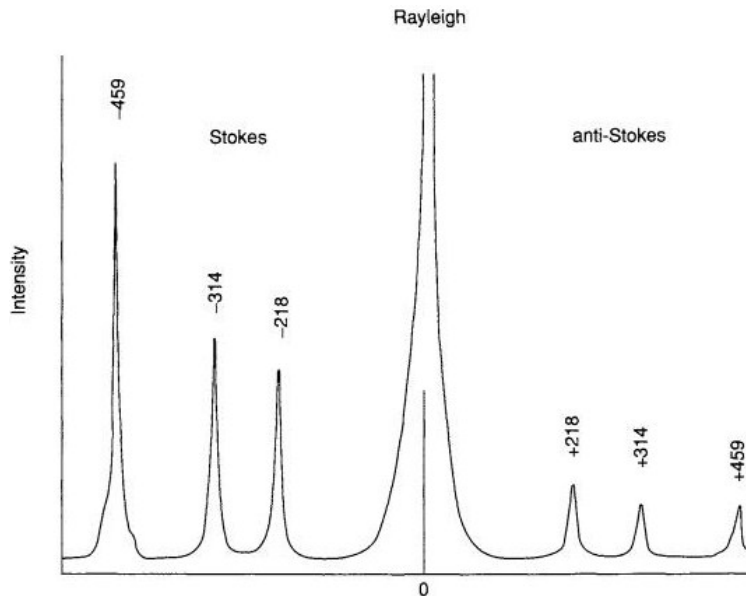
Φασματοσκοπία Raman

Η σκέδαση Raman του φωτός είναι μια από τις πιο ενδιαφέρουσες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και την ύλη. Είναι μια μέθοδος μη-ελαστικής σκέδασης φωτός. Παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1928, από τους *C.V.Raman* και *S.Krishnan* και ανεξάρτητα από τους *G.Landsberg* και *L.Madelstam*, ενώ είχε ήδη προβλεφθεί θεωρητικά από τον *A.Smekal*. Με την ανάπτυξη laser έντονης μονοχρωματικής ακτινοβολίας το φαινόμενο Raman έγινε ευρέως γνωστό στην επιστήμη και στη μηχανική. Έχει εγγενή «νανο-ειδικότητα» γιατί ανιχνεύει χημικούς δεσμούς και διάδοση φωνονίων σε ένα όγκο δείγματος μικρότερο του $1\mu\text{m}^3$. Οι τρόποι ταλάντωσης είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστικοί για συγκεκριμένους χημικούς δεσμούς και συχνά χρησιμοποιούνται για τη ταυτοποίηση των δεσμών. Όταν κάποιο υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως από τη περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία που μπορεί να σκεδάζεται και σε διευθύνσεις διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, περιέχει νέες φασματικές περιοχές [18].

Στο παρόν κεφάλαιο δίνεται η ερμηνεία του φαινομένου Raman αρχικά με τη κλασική θεώρηση των νόμων της Φυσικής και έπειτα λαμβάνοντας υπόψιν τις βασικές αρχές της κβαντομηχανικής. Στο τέλος του κεφαλαίου παρουσιάζεται το φαινόμενο της ασυμμετρίας τύπου Fano που εμφανίζεται συχνά στα φάσματα Raman και παρατηρήθηκε στη παρούσα φασματοσκοπική μελέτη.

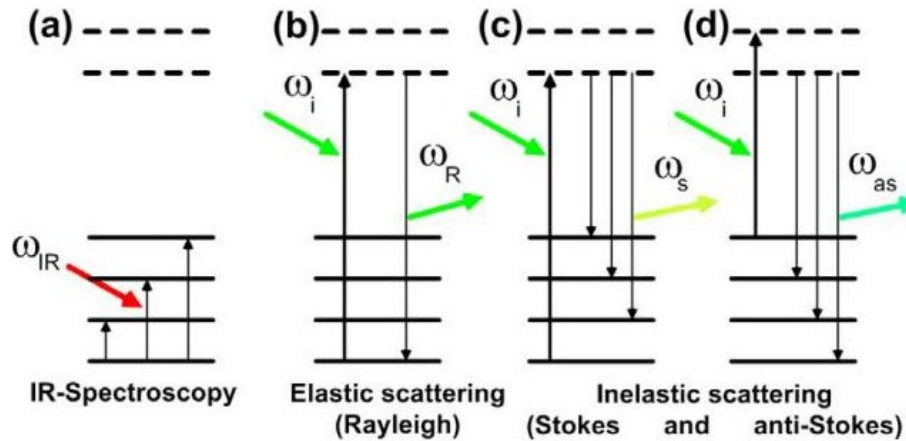
2.1 Ερμηνεία του φαινομένου

Οι νέες φασματικές περιοχές πλευρικά στη ζώνη ελαστικής σκέδασης Rayleigh ($\omega_{\text{scattered}} = \omega_{\text{Laser}}$) έχουν εντάσεις ασθενέστερες της ελαστικής ζώνης και εμφα-



Σχήμα 2.1: Τυπικό φάσμα σκέδασης Raman, στο οποίο απεικονίζονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης Rayleigh και οι ζώνες μη-ελαστικής σκέδασης Stokes και Anti-Stokes.

νίζονται ανά δύο σε ίσες αποστάσεις συχνότητας από τη διεγείρουσα συχνότητα (ω_{Laser}). Οι ζώνες που παρατηρούνται σε συχνότητες σκέδασης χαμηλότερες από τη συχνότητα διέγερσης ($\omega_{\text{scattered}} - \omega_{\text{Laser}} < 0$) ονομάζονται Stokes και έχουν εντάσεις υψηλότερες από τις αντίστοιχες ζώνες, που παρατηρούνται σε συχνότητες σκέδασης υψηλότερες από τη συχνότητα διέγερσης ($\omega_{\text{scattered}} - \omega_{\text{Laser}} > 0$) και ονομάζονται Anti-Stokes. Το σχήμα 2.1 απεικονίζει τις επιμέρους περιοχές σκέδασης. Στη φασματοσκοπία Raman η ακτινοβολία διέγερσης πρέπει να είναι μονοχρωματική. Περισσότερο από 99% του σκεδαζόμενου φωτός έχει τον ίδιο κυματαριθμό μετά τη σκέδαση και μόνο ένα μικρό ποσό των φωτονίων ($10^{-6}\%$) σκεδαάζεται ανελαστικά. Παρόλο που μεγαλύτερο μέρος των φωτονίων σκεδαάζεται ελαστικά, το φάσμα πάντα δείχνει μια ισχυρή κορυφή που αντιπροσωπεύει την ελαστική σκέδαση Rayleigh μαζί με κορυφές Raman λόγω της ανελαστικής σκέδασης των φωτονίων. Αυτές οι κορυφές είναι αυτό που ονομάζουμε χημικά και δομικά ενεργές κατά Raman. Για τα σκεδαζόμενα φωτόνια κατά Raman όπως αναφέρθηκε παραπάνω μπορεί να συμβούν δυο δυνατές περιπτώσεις. Σύμφωνα με τη πρώτη περίπτωση το φωτόνιο, μεταφέρει ενέργεια και διεγείρει την ύλη σε μια ενδιάμεση δονητική κατάσταση, τότε χάνει ενέργεια (Stokes shift). Αντίθετα στη δεύτερη πιθανή περίπτωση αν η ύλη είναι ήδη



Σχήμα 2.2: Ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας σκέδασης του φωτός για την ελαστική σκέδαση Rayleigh και την ανελαστική σκέδαση Raman (Stokes και Anti-Stokes διαδικασία). Για σύγκριση αριστερά φαίνεται το διάγραμμα σκέδασης στη φασματοσκοπία IR[23].

σε ενδιάμεση διεγερμένη κατάσταση, το σκεδαζόμενο φωτόνιο συμμετέχει στην αποδιέγερση προς τη βασική κατάσταση και κερδίζει την ενεργειακή διαφορά (Anti-Stokes shift). Αυτές οι βασικές διαδικασίες σκέδασης Raman, γίνονται εύκολα κατανοητές, σε μια κλασική εικόνα 2.2 αλληλεπίδρασης του εισερχόμενου φωτονίου με την ύλη. Για σύγκριση αριστερά του διαγράμματος απεικονίζεται και η φασματοσκοπία απορρόφησης IR, όπου το σύστημα απορροφά το φωτόνιο και διεγείρεται σε υψηλότερη κατάσταση.

2.2 Κλασική περιγραφή του φαινομένου Raman

Η κλασική περιγραφή του φαινομένου Raman στηρίζεται στη θεμελιώδη έννοια της πολωσιμότητας (polarizability) των υλικών και παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με φαινόμενα του ηλεκτρομαγνητισμού και της κυματικής. Σε ένα υλικό που βρίσκεται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} , αναπτύσσεται μια επαγόμενη πόλωση (polarizability = \vec{P} , διπολική ροπή ανά μόριο, ανά μονάδα όγκου ή ανά μοναδιαία κυψελίδα, ανάλογα με το είδος του υλικού συστήματος), η οποία στη γραμμική προσέγγιση είναι ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου

$$\vec{P} = \tilde{\alpha} \vec{E} \quad (2.1)$$

όπου \tilde{a} : η πολωσιμότητα (ανά μόριο, ανά μονάδα όγκου ή ανά μοναδιαία κυψελίδα). Ο συντελεστής της πολωσιμότητας \tilde{a} είναι γενικά ένας τανυστής δεύτερης τάξης. Όταν το ηλεκτρικό πεδίο προέρχεται από ένα εναλλασσόμενο μονοχρωματικό ηλεκτρομαγνητικό κύμα, τότε

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) \quad (2.2)$$

οπότε

$$\vec{P} = \tilde{a} \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) \quad (2.3)$$

Αυτή η ταλαντούμενη πόλωση έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ακτινοβολίας με τη συχνότητα ω_i της διεγείρουσας-εισερχόμενης (incident) ακτινοβολίας (ίση με τη συχνότητα του Laser: ω_{Laser}). Η ακτινοβολία αναφέρθηκε παραπάνω ως ελαστική σκέδαση Rayleigh. Όταν το υλικό σύστημα εκτελεί μια εσωτερική κίνηση, όπως ένα κανονικό τρόπο ταλάντωσης με συχνότητα ω_{01} , η πολωσιμότητα διαμορφώνεται ως εξής

$$\tilde{a} = \tilde{a}_0 + \tilde{\beta} \sin(\omega_{01} t) \quad (2.4)$$

όπου \tilde{a}_0 είναι η πολωσιμότητα του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας και $\tilde{\beta}$ είναι το πλάτος μεταβολής της πολωσιμότητας λόγω του κανονικού τρόπου ταλάντωσης. Αντικαθιστώντας το τανυστή της πολωσιμότητας στην επαγόμενη πόλωση προκύπτει

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) \quad (2.5)$$

$$\vec{P} = (\tilde{a}_0 + \tilde{\beta} \sin(\omega_{01} t)) \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) \quad (2.6)$$

Με την εφαρμογή απλών τριγωνομετρικών ταυτοτήτων στη προηγούμενη σχέση της πόλωσης προκύπτει

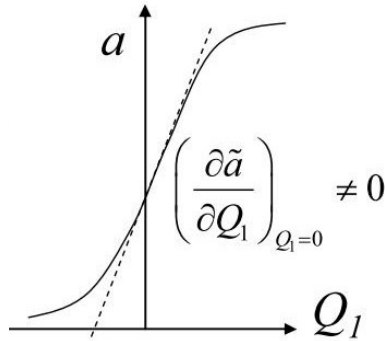
$$\vec{P} = \tilde{a}_0 \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) + \frac{\tilde{\beta} \vec{E}_0}{2} [\cos(\omega_i - \omega_{01}) t - (\omega_i + \omega_{01}) t] \quad (2.7)$$

Παρατηρούμε ότι η σκεδαζόμενη ακτινοβολία, εκτός από τη συχνότητα ω_i της ελαστικής σκέδασης Rayleigh, περιέχει και τις νέες συχνότητες $\omega_i \pm \omega_{01}$ που αντιστοιχούν στις πλευρικές ζώνες Anti-Stokes και Stokes της μη-ελαστικής σκέδασης. Ακόμη αναπτύσσοντας το τανυστή πολωσιμότητας σαν ένα ανάπτυγμα Taylor γύρω από τη θέση ισορροπίας \tilde{a}_0 ως προς το κανονικό τρόπο ταλάντωσης

$$Q_1 = Q_{01} \sin(\omega_{01} t) \quad (2.8)$$

καταλήγουμε

$$\tilde{a} = \tilde{a}_0 + \left[\frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \right]_{Q_1=0} Q_{01} \sin(\omega_{01} t) \quad (2.9)$$



Σχήμα 2.3: Η μη-μηδενική παράγωγος της πολωσιμότητας ως προς τη κανονική συντεταγμένη γύρω από τη θέση ισορροπίας[18].

Οπότε από τη σύγκριση των εξισώσεων (2.4) και (2.9) καταλήγουμε ότι

$$\tilde{\beta} = \left[\frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \Big|_{Q_1=0} Q_{01} \right] \quad (2.10)$$

Όταν η παράγωγος της πολωσιμότητας ως προς τη κανονική συντεταγμένη γύρω από το σημείο ισορροπίας είναι μη-μηδενική, σχήμα 2.3, τότε στο φάσμα Raman παρατηρούμε το ζεύγος πλευρικών ζωνών, στις συχνότητες $\omega_i \pm \omega_{01}$.

$$\frac{\partial \tilde{a}}{\partial Q_1} \Big|_{Q_1=0} \neq 0 \quad (2.11)$$

Το κλασικό μοντέλο του φαινομένου Raman περιγράφει την εμφάνιση των πλευρικών ζωνών ανά ζεύγη Stokes-Anti-Stokes, αλλά δεν δίνει εξήγηση για τη διαφορά των εντάσεων σε αυτές τις ζώνες. Η πλήρης θεωρητική μοντελοποίηση του φαινομένου θεμελιώνεται στην επόμενη ενότητα με την εισαγωγή των βασικών αρχών της κβαντομηχανικής για την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και τη φύση του φωτός.

2.3 Κβαντική περιγραφή του φαινομένου Raman

Κάθε κβάντο του φωτός που ονομάζεται φωτόνιο έχει ενέργεια $E_i = \hbar\omega_i$, ορμή $\vec{p}_i = \hbar\vec{k}_i$, όπου $\omega_i = ck_i$, c η ταχύτητα του φωτός και \vec{k}_i το κυματόνιο διαδόσης με μέτρο $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$. Στη κβαντομηχανική θεωρία οι πλεγματικές ταλαντώσεις περιγράφονται ως ψευδοσωματίδια και ονομάζονται φωνόνια. Τα φωνόνια έχουν ενέργεια καθορισμένη ενέργεια $E_0 = \hbar\omega_0$ και ορμή $\vec{p}_i = \hbar\vec{q}_0$, όπου $\omega_0 = \omega_0(\vec{q}_0)$ η σχέση διασποράς των πλεγματικών ταλαντώσεων του συστήματος. Η πόλωση ως συνάρτηση της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας, σε μια προσέγγιση πρώτης τάξης ως προς κάποια εσωτερική διέγερση (Q) προκύπτει από τη σχέση

$$\vec{P} = \epsilon_0(\tilde{\chi}_0 + \frac{\partial\tilde{\chi}}{\partial Q}Q)\vec{E} \quad (2.12)$$

επομένως ο τελεστής της ενέργειας, λόγω πόλωσης

$$H = - \int_V \vec{P} \cdot \vec{E} d^3r \quad (2.13)$$

Αντίστοιχα η εσωτερική διέγερση και το ηλεκτρικό πεδίο στο φορμαλισμό της δεύτερης κβάντωσης

$$Q(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V\omega_{\vec{q}}}} (c_{\vec{q}}e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + c_{\vec{q}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}) \quad (2.14)$$

$$E(\vec{r}) = -i \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\epsilon V}} (\vec{a}_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \vec{a}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \quad (2.15)$$

Λαμβάνοντας υπόψιν μόνο τον όρο αλληλεπίδρασης $\epsilon_0(\frac{\partial\tilde{\chi}}{\partial Q}Q)\vec{E} \cdot \vec{E}$ ο τελεστής Hamiltonian της σκέδασης Raman γράφεται

$$H_{\text{Raman}} = \epsilon_0 \left(\frac{\partial\tilde{\chi}}{\partial Q} \right) \int_V Q \vec{E} \cdot \vec{E} d^3r \quad (2.16)$$

και αντικαθιστώντας τις σχέσεις $Q(\vec{r})$ και $E(\vec{r})$

$$\begin{aligned} H_{\text{Raman}} = & -\epsilon_0 \left(\frac{\partial\tilde{\chi}}{\partial Q} \right) \int_V \left[\sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V\omega_{\vec{q}}}} (c_{\vec{q}}e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} + c_{\vec{q}}^\dagger e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}) \right] \\ & \times \left[-i \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\epsilon_0 V}} (\vec{a}_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \vec{a}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \right] \\ & \times \left[-i \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\epsilon_0 V}} (\vec{a}_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \vec{a}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \right] d^3r \end{aligned} \quad (2.17)$$

και ο ρυθμός σκέδασης

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f | \langle f | H_{\text{Raman}} | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i) \quad (2.18)$$

Επομένως από το κβαντικό μοντέλο προκύπτει η διατήρηση της ενέργειας

$$\hbar\omega_k = \hbar\omega_{k'} \pm \hbar\omega_q \quad (2.19)$$

και η διατήρηση της ορμής

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}' \pm \hbar\vec{q} \quad (2.20)$$

για τις ζώνες Stokes(πρόσημο +) και Anti-Stokes(πρόσημο -). Ο ρυθμός σκέδασης φωνονίου της ζώνης Stokes προκύπτει από τη σχέση

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{Stokes}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_q} \frac{(\hbar\omega_{k'})^2}{4V} (1 + n_q) D(E_{k'}) \quad (2.21)$$

όπου $n_q(T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} - 1}$, ο παράγοντας Bose-Einstein των φωνονίων και

$$D(E_{k'}) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 (c/\nu)^3} E_{k'}^2 \quad (2.22)$$

η πυκνότητα καταστάσεων του σκεδαζόμενου ηλεκτρομαγνητικού κύματος στο υλικό σύστημα με η δείκτη διάθλασης. Τελικά :

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{Stokes}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_q} \frac{(\omega_{k'})^4}{(c/n)^3} (1 + n_q) \quad (2.23)$$

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{\text{Anti-Stokes}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial Q} \right|^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_q} \frac{(\omega_{k'})^4}{(c/n)^3} (n_q) \quad (2.24)$$

Από τις σχέσεις 2.23 και 2.24 προκύπτει ότι οι ζώνες σκέδασης Stokes και Anti-Stokes έχουν πηλίκιο εντάσεων

$$\frac{I_{\text{Anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\omega_{AS}}{\omega_S}\right)^4 e^{-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} \quad (2.25)$$

Επομένως η κβαντική θεώρηση εξηγεί το λόγο των εντάσεων Stokes/Anti-Stokes και τους νόμους διατήρησης ορμής και ενέργειας στις αντίστοιχες διαδικασίες σκέδασης. Η απόδοση της Anti-Stokes διαδικασίας εξαρτάται από το πληθυσμό διεγέρσεων της στοιχειώδης κατάστασης, ο οποίος είναι ανάλογος της κατανομής Boltzmann. Εκτός της περίπτωσης σκέδασης Raman σε συντονισμό ο λόγος των εντάσεων Stokes/Anti-Stokes, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το προσδιορισμό της θερμοκρασίας του δείγματος.

2.4 Ασυμμετρία τύπου Fano line-shape

Ο συντονισμός τύπου Fano είναι μια γενική ιδιότητα ενός φυσικού συστήματος, όπου συνεχείς εκφυλισμένες ενεργειακές καταστάσεις και ένα διακριτό ενεργειακό επίπεδο συνυπάρχουν στο ίδιο μέσο την ίδια στιγμή. Ένα τέτοιο φαινόμενο είναι πιθανό να συμβεί σε απλά συστήματα ατόμων, στερεών αλλά και σε πολύπλοκα συστήματα ημιαγωγών όπως κβαντικές ετεροεπαφές. Ο συντονισμός Fano, συχνά αναφέρεται φαινόμενο Fano και αποτελείται από δυο κατηγορίες το γραμμικό και μη γραμμικό φαινόμενο. Το γραμμικό φαινόμενο εξηγείται από τη κλασική θεωρία και δόθηκε από το Fano[8]. Στη στερεά κατάσταση, το φαινόμενο Fano είναι κατανοητό σε όρους αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-φωτονίου υπό τη προϋπόθεση ότι το σύστημα διαθέτει ένα διαθέσιμο διακριτό ενεργειακό επίπεδο και κατειλημμένες συνεχείς ενεργειακές καταστάσεις. Εκτός από τα bulk υλικά, το φαινόμενο Fano έχει παρατηρηθεί σε νανοδομές και σε ισχυρά νοθευμένους ημιαγωγούς. Στις νανοδομές, διακριτά φωνόνια παρεμβάλλονται με συνεχείς διαθέσιμες ηλεκτρονικές καταστάσεις του υλικού ως αποτέλεσμα του κβαντικού περιορισμού. Διαφορετικές ιδιότητες της Fano line-shape μελετώνται σε διαφορετικά φυσικά συστήματα, προκειμένου να γίνουν κατανοητά τα διαφορετικά πεδία ηλεκτρονικών μεταβάσεων και φασματοσκοπίας[9]. Μια από τις ιδιότητες της Fano γραμμής είναι η ασυμμετρία και η συνθήκη κάτω από την οποία γίνεται συμμετρική. Η αλληλεπίδραση Fano μπορεί να παρατηρηθεί σε συστήματα όπου μια διακριτή κατάσταση παρεμβάλλεται σε συνεχείς διαφορετικού τύπου καταστάσεις. Οι συνεχείς ηλεκτρονικές καταστάσεις μπορούν να προκύψουν από ειδικές συνθήκες όπως έντονη νόθευση στη περίπτωση των εκφυλισμένων ημιαγωγών. Η πιθανή αλληλεπίδραση Fano ανάμεσα στις συνεχείς ηλεκτρονικές καταστάσεις και τη διακριτή φωνονιακή κατάσταση μπορεί να μελετηθεί με σκέδαση Raman. Στους εκφυλισμένους ημιαγωγούς λόγω μεγάλης νόθευσης, το επίπεδο Fermi εισέρχεται βαθιά μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας, το οποίο αυξάνει τη σκέδαση Raman στις συνεχείς ηλεκτρονικές καταστάσεις ανάμεσα στις ζώνες Δ_1 και Δ_2 στις κατευθύνσεις (100). Συνεχείς ηλεκτρονικές μεταβάσεις μπορούν να συμβούν από μια ελάχιστη ενέργεια ($\hbar\omega_{min}$) σε μια μέγιστη ενέργεια ($\hbar\omega_{max}$). Τα όρια αυτών των ενεργειών εξαρτώνται από τη θέση του επιπέδου Fermi στη ζώνη αγωγιμότητας[10]. Σε τέτοιου είδους συστήματα, συμβολή ανάμεσα σε μια διακριτή φωνονιακή κατάσταση και συνεχείς ηλεκτρονικές καταστάσεις λαμβάνει χώρα, όταν η ενέργεια $\hbar\omega_0$ του διακριτού οπτικού φωνονίου ικανοποιεί την ακόλουθη συνθήκη (2.26)

$$\hbar\omega_{min} < \hbar\omega_0 < \hbar\omega_{max} \quad (2.26)$$

Έτσι η ασυμμετρία τύπου Fano line-shape μπορεί να παρατηρηθεί σε ένα σύστημα που ικανοποιεί τη συνθήκη (2.26). Όταν η φασματοσκοπία Raman καλείται να χαρακτηρίσει το φαινόμενο Fano, η γενικευμένη Raman line-shape ως αποτέλεσμα της Fano αλληλεπίδρασης μπορεί να γραφτεί (2.27)

$$I_F(\omega) = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (2.27)$$

όπου $\epsilon = \frac{\omega - \omega_0}{\gamma/2}$ με γ το Full Width at Half Maxima (FWHM) και ω_0 είναι ο κυματαριθμός που παρατηρήθηκε η αλληλεπίδραση Fano. Ακόμη ' $|q|$ ' είναι ο παράγοντας ασυμμετρίας Fano, ο οποίος παρέχει το μέτρο της Fano παρεμβολής. Η φυσική σημασία του παράγοντα q είναι η εξής: το τετράγωνο του q είναι ανάλογο του πηλίκου των πιθανοτήτων μετάβασης (δηλαδή των τετραγώνων των αντίστοιχων στοιχείων μήτρας), από την αρχική κατάσταση (α) προς την «τροποποιημένη» διακριτή κατάσταση και (β) προς μια ζώνη εύρους Γ του αδιατάρακτου συνέχους φάσματος [8]. Η ασυμμετρία Raman line-shape είναι η υπόδειξη της συμβολής ηλεκτρονίου-φωτονίου (Fano). Η συνάρτηση Fano που δίνεται από την σχέση (2.27) μπορεί να είναι συμμετρική ή ασυμμετρική και εξαρτάται από το μέγεθος του $|q|$ με μέγιστη τιμή στη συχνότητα

$$\omega_{maximum} = \omega_0 + \frac{\gamma}{2q} \quad (2.28)$$

Όπως προκύπτει από την εξίσωση (2.28), η παράμετρος ασυμμετρίας Fano, $|q|$, προσδιορίζει τη θέση κορυφής και την ασυμμετρία της line-shape. Ποσοτικός λόγος ασυμμετρίας, ορίζεται το $\frac{\gamma_a}{\gamma_b}$, όπου γ_a και γ_b είναι τα FWHM της χαμηλής και υψηλής ενέργειας του μεγίστου. Για θετικές τιμές του $|q|$ η γραμμή Fano έχει μεγαλύτερο πλάτος στη πλευρά υψηλότερων κυματαριθμών και γίνεται συμμετρική για $|q| \sim \infty$. Αυτή η ιδιότητα της γραμμής μπορεί να παρατηρηθεί πειραματικά αλλά και από προσομοιώσεις. Το σχήμα 2.4 δείχνει ένα τυπικό line-shape που προκύπτει από τη σχέση (2.27) για διάφορες τιμές του $|q|$. Οι τιμές του ω_0 και γ ελήφθησαν 520 cm^{-1} και 8 cm^{-1} αντίστοιχα. Για $|q| = \infty$, η καμπύλη είναι συμμετρική με κορυφή 520 cm^{-1} όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4(α). Ακόμη η Fano line-shape αντιστρέφεται, κρατώντας τη συμμετρία ανέπαφη και δείχνει μια βύθιση για $q = 0$ αντί για μια κορυφή στη συχνότητα 520 cm^{-1} ως αποτέλεσμα ανααιρετικής συμβολής, σχήμα 2.4(β). Για ενδιάμεση τιμή του $|q| = 1$, μια τυπική γραμμή Fano φαίνεται στο σχήμα 2.4(γ). Ωστόσο, το σχήμα 2.4(γ) δείχνει ένα μέγιστο στη συχνότητα 520 cm^{-1} (η τιμή είναι σύμφωνη με την εξίσωση (2.28)), ο λόγος ασυμμετρίας δεν μπορεί να οριστεί για αυτή τη περίπτωση. Αντίθετα η παρατήρηση ενός ελάχιστου στη συχνότητα 516 cm^{-1} είναι η τυπική περίπτωση για $|q| \sim 1$. Η παρατήρηση ενός τέτοιου

ελαχίστου σε ένα σύστημα ονομάζεται παράλληλος συντονισμός και είναι χαρακτηριστικό για υψηλή σύζευξη Fano. Συνεχίζοντας η εικόνα 2.5 δείχνει τη γραμμή Fano για διάφορες τιμές του $|q|$, όπου εξαρτάται από την ασυμμετρία και το παράλληλο συντονισμό. Καθώς η τιμή του $|q|$ μειώνεται η γραμμή Fano είναι περισσότερο ασύμμετρη, η καμπύλη γίνεται ευρύτερη για μεγαλύτερες τιμές της συχνότητας. Δηλαδή η Fano είναι λιγότερο ασύμμετρη για μεγαλύτερες τιμές του $|q|$. Κάνοντας διερεύνηση στην εξίσωση (2.27), για $\omega = \omega_0$, προκύπτει $\epsilon = 0$ και το πλάτος I_F έχει μέγιστη τιμή ίση με $I_F^{max} = q^2$. Άρα τα σημεία της καμπύλης με συχνότητες $\omega = \omega_0 + \frac{\gamma}{2}$ και $\omega = \omega_0 - \frac{\gamma}{2}$ (όπου γ το FWHM) θα έπρεπε να έχουν ίσου πλάτους εντάσεις για πλήρη συμμετρική γραμμή. Θεωρητικά για $\omega = \omega_0 + \frac{\gamma}{2}$, $\epsilon = 1$ προκύπτει

$$I_F = \frac{(q+1)^2}{2} = I_F^+ \quad (2.29)$$

Ομοίως, για $\omega = \omega_0 + \frac{\gamma}{2}$, $\epsilon = -1$

$$I_F = \frac{(q-1)^2}{2} = I_F^- \quad (2.30)$$

Οπότε από τις εξισώσεις 2.29 και 2.30 καταλήγουμε ότι οι εντάσεις για $\omega = \omega_0 + \frac{\gamma}{2}$ και $\omega = \omega_0 - \frac{\gamma}{2}$ δεν είναι ίσες. Αυτό σημαίνει ότι η γραμμή Fano που δίνεται από τη σχέση 2.27 είναι ασύμμετρη για $|q| > 1$. Έτσι ο λόγος των εντάσεων για τις συχνότητες $\omega = \omega_0 + \frac{\gamma}{2}$ και $\omega = \omega_0 - \frac{\gamma}{2}$ δίνεται από τη σχέση

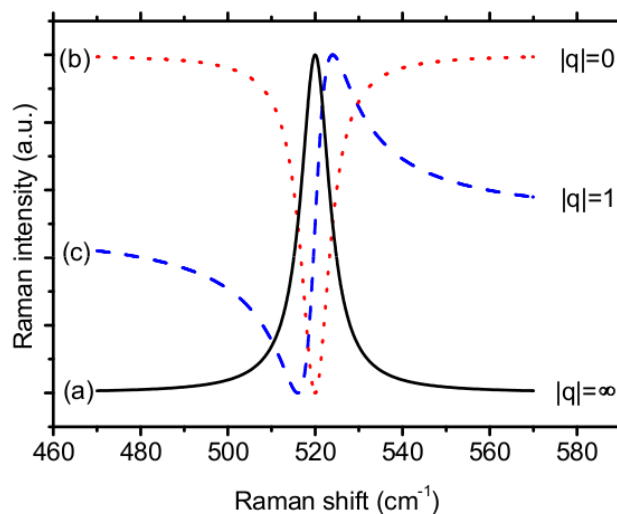
$$\frac{I_F^+}{I_F^-} = \frac{(q+1)^2}{(q-1)^2} = \frac{(1 + \frac{1}{q})^2}{(1 - \frac{1}{q})^2} \quad (2.31)$$

$$\lim_{q \rightarrow +\infty} \frac{I_F^+}{I_F^-} = 1 \quad (2.32)$$

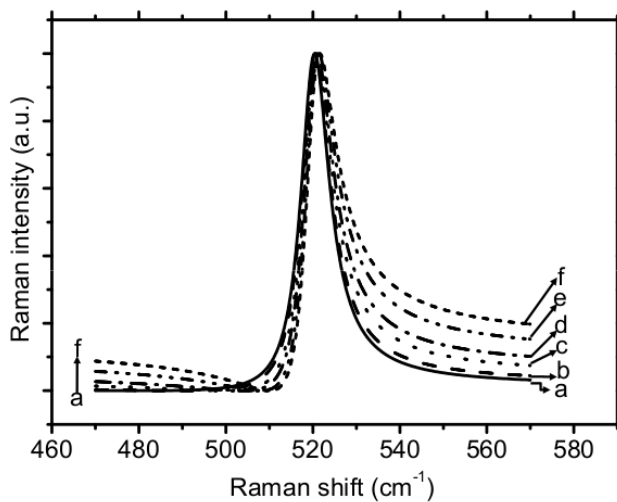
με όριο για $q \rightarrow +\infty$ τη μονάδα. Για $|q| \rightarrow \infty$ η γραμμή Fano είναι πλήρως συμμετρική με FWHM ίσο με γ . Αυτή η ιδιότητα έχει χρησιμοποιηθεί στις νανοδομές πυριτίου για να εξηγηθεί η ταυτόχρονη παρατήρηση του φαινομένου Fano και του κβαντικού περιορισμού. Ακόμη ο λόγος ασυμμετρίας της γραμμής του σχήματος 2.5, παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 2.6 ως συνάρτηση της παραμέτρου ασυμμετρίας Fano. Ο λόγος ασυμμετρίας δίνεται από τη σχέση (2.33)

$$Asymmetryratio(q) = \frac{q+1}{q-1} \quad (2.33)$$

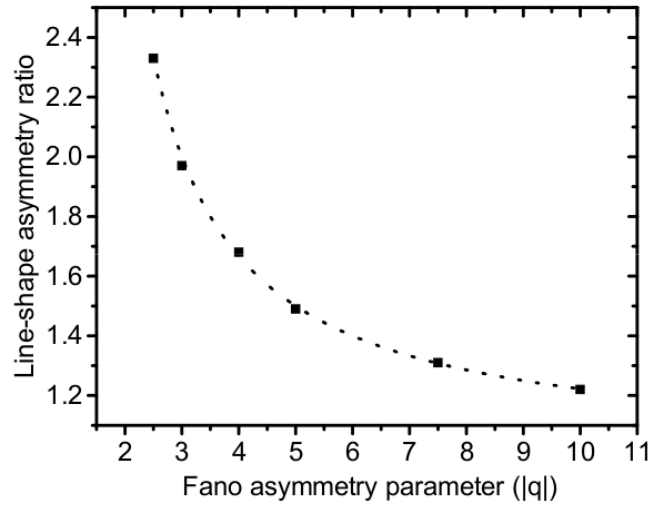
Από το σχήμα 2.6 παρατηρούμε ότι για μικρές τιμές του $|q|$ ο λόγος ασυμμετρίας είναι αρκετά μεγάλος. Τελικά η γραμμή Fano είναι ασύμμετρη για τιμές



Σχήμα 2.4: Γραμμή Raman όπως περιγράφεται από την εξίσωση (2.27) για διάφορες τιμές ασυμμετρίας, α) $|q| = \infty$, β) $|q| = 0$ και γ) $|q| = 1$ [9].



Σχήμα 2.5: Γραμμή Raman όπως περιγράφεται από την εξίσωση (2.27) για διάφορες τιμές ασυμμετρίας, α) $|q| = 10$, β) $|q| = 7.5$, γ) $|q| = 5$, δ) $|q| = 4$, ε) $|q| = 3$ και ς) $|q| = 2.5$ [9].



Σχήμα 2.6: Λόγος ασυμμετρίας της γραμμής Raman ως συνάρτηση της παραμέτρου Fano $|q|$ [9].

$|q| > 1$. Το χαρακτηριστικό σημείο παράλληλου συντονισμού είναι για $|q| \sim 1$, καθώς το $|q|$ αυξάνεται η γραμμή Fano γίνεται λιγότερο ασύμμετρη και για $|q| \rightarrow \infty$ είναι απόλυτα συμμετρική.

Κεφάλαιο 3

Σκέδαση Raman και πυρίτιο

Το πυρίτιο είναι το υλικό που χρησιμοποιείται και έχει ερευνηθεί περισσότερο από τα υπόλοιπα ημιαγώγιμα υλικά. Έχει την ίδια κρυσταλλική κυβική δομή αδάμαντα, όπως το διαμάντι. Κάθε άτομο πυριτίου σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς με γειτονικά άτομα. Θετικά ή αρνητικά νοθευμένο πυρίτιο (p-type and n-type silicon) χρησιμοποιείται στις ηλεκτρονικές συσκευές όπως στα τρανζίστορ για ολοκληρωμένα κυκλώματα (ICs), στις διατάξεις και στους μικροεπεξεργαστές. Το πυρίτιο λόγω των ιδιοτήτων του και των πολύ καλά διαδεδομένων μεθόδων επεξεργασίας του, χρησιμοποιείται όχι μόνο στα ηλεκτρονικά κυκλώματα αλλά και στα μικρό-ηλεκτρο-μηχανικά συστήματα (MEMS) για τεχνολογικές εφαρμογές αισθητήρων ως φθινό και εύκολα επεξεργάσιμο υλικό υποστρώματος.

Η φασματοσκοπία Raman είναι δυνατό να παρέχει πληροφορίες για τις μηχανικές τάσεις και τις τοπικές θερμοκρασίες σε μια συσκευή κατά τη διάρκεια της λειτουργίας αλλά και τις παραμένουσες τάσεις μετά την παραγωγή. Αυτές οι παράμετροι είναι πολύ σημαντικές για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής και τη αύξηση της αξιοπιστίας των διατάξεων.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι κανόνες επιλογής σκέδασης Raman στο πυρίτιο αλλά και τα βασικά χαρακτηριστικά των φωνονιακών ταλαντώσεων από τη καμπύλη διασποράς, σύμφωνα με τη Φυσική Στερεάς Κατάστασης. Ακολουθεί η μελέτη του προφίλ της δέσμης του laser που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ακτινοβολίας και τα χαρακτηριστικά του φασματόμετρου micro-Raman που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

3.1 Κανόνες επιλογής Raman στο πυρίτιο

Σύμφωνα με τη θεωρητική περιγραφή του φαινομένου, με τη φασματοσκοπία Raman μελετάται η ανελαστική σκέδαση του φωτός σε ένα δείγμα μέσω των στοιχειωδών διεγέρσεων του δείγματος. Κατά τη διαδικασία της σκέδασης, ενέργεια $\hbar\omega_k$ μεταφέρεται μέσω του εισερχόμενου φωτονίου στο δείγμα, με αποτέλεσμα να σκεδάζεται φωτόνιο ενέργειας $\hbar\omega_{k'}$. Η διαφορά ενέργειας του σκεδαζόμενου φωτονίου με το αρχικό, αντιστοιχεί στη στοιχειώδη διεγερση $\hbar\omega_q$. Όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2 ισχύει η αρχή διατήρησης της ενέργειας (2.19). Αντίστοιχα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας ισχύει και η αρχή διατήρησης της ορμής (2.20) με \vec{q} το κυματόνιο της στοιχειώδους διεγερσης.

Για σκέδαση από κρυσταλλικά υλικά (με διεγερση στο ορατό), η μέγιστη ανταλλαγή ορμής (που συμβαίνει σε μια διαδικασία οπισθοσκέδασης) είναι ίση με το διπλάσιο του κυματόνιου διεγερσης, που είναι πολύ μικρότερο από το όριο της ζώνης Brillouin του υλικού (δεδομένου ότι το μήκος κύματος στο ορατό είναι περίπου 1000 φορές μεγαλύτερο από τις τυπικές πλεγματικές σταθερές). Επομένως ισχύει, με καλή προσέγγιση, ότι τα φωνόνια που συμμετέχουν σε μια διαδικασία Raman έχουν $q = 0$. Δηλαδή μόνο τα οπτικά φωνόνια κοντά στο σημείο Γ του κέντρου της ζώνης Brillouin συνεισφέρουν στη σκέδαση. Οι κανόνες επιλογής προβλέπουν αν μια μοριακή ή πλεγματική δονητική ταλάντωση είναι ενεργή κατά Raman ή IR ενεργή. Οι κανόνες επιλογής σκέδασης Raman είναι ανάλογοι των IR (infrared-active) δονητικών ταλαντώσεων, οι οποίες δηλώνουν ότι υπάρχει αλλαγή στη μόνιμη διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης. Οι κατά Raman ενεργές δονητικές ταλαντώσεις δηλώνουν ότι υπάρχει αλλαγή στη πολωσιμότητα α . Μέθοδοι της θεωρίας ομάδων όπως η *Ανάλυση Ομάδας Ατομικής Τοποθεσίας-Nuclear Site Group Analysis*, δείχνουν ότι σε συστήματα που διαθέτουν κέντρο συμμετρίας, οι ενεργές κατά Raman ταλαντώσεις είναι ανενεργές κατά IR και αντίστροφα. Η ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας κατά IR είναι ανάλογη του τετραγώνου της μεταβολής της διπολικής ροπής μ ως προς το κανονικό τρόπο ταλάντωσης Q , ενώ η κατά Raman ένταση είναι ανάλογη του τετραγώνου της μεταβολής πολωσιμότητας α ως προς το κανονικό τρόπο ταλάντωσης Q :

$$I_{IR} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0^2 \quad (3.1)$$

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2 \quad (3.2)$$

Στους κρυστάλλους, η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο εισερχόμενο φωτόνιο και ένα φωνόνιο είναι έμμεση. Η αλληλεπίδραση σχετίζεται με ηλεκτρονικές μετα-

βάσεις εντός των ζωνών, η οποία προσδιορίζει τη διηλεκτρική επιδεκτικότητα χ στο εύρος του ορατού φάσματος. Αν αυτές οι μεταβάσεις επηρεάζονται από φωνόνια, παρατηρείται σκέδαση Raman. Η κανονική συντεταγμένη ενός φωνονίου εκφράζεται κλασικά ως

$$Q_j = A_j e^{[\pm i(\vec{q}_j \cdot \vec{r} - \omega_j \cdot t)]} \quad (3.3)$$

Η ταλαντωτική επίδραση στο τανυστή της επιδεκτικότητας εκφράζεται αναπτύσσοντας το χ σαν μια σειρά Taylor ως προς τη κανονική συντεταγμένη Q_j της ταλάντωσης:

$$\chi = \chi^{(0)} + \sum_j \chi^{(1)} Q_j + \dots = \chi^{(0)} + \sum_j \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \dots \quad (3.4)$$

Η άθροιση αναφέρεται στους $3N - 3$ τρόπους ταλάντωσης, με N ο αριθμός των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας. Για το πυρίτιο που έχει δυο άτομα στη θεμελιώδη κυψελίδα, η άθροιση αναφέρεται στα τρία οπτικά φωνόνια.

Όταν μονοχρωματικό φως συχνότητας ω_i ακτινοβολεί το δείγμα στη κατεύθυνση \vec{k}_i , το ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} επάγει ηλεκτρική πόλωση σύμφωνα με τη σχέση

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 \chi \vec{E}_0 e^{[i(\vec{k}_j \cdot \vec{r} - \omega_j \cdot t)]} \quad (3.5)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3.3), (3.4) και (3.5) προκύπτει

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_0 \vec{E}_0 + \sum_j \epsilon_0 A_j \vec{E}_0 \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 e^{[i(\vec{k}_j \pm \vec{q}_j) \cdot \vec{r} - i(\omega_i \pm \omega_j) \cdot t]} \quad (3.6)$$

Ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει τη σκέδαση Rayleigh. Ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στη Stokes/Anti-Stokes σκέδαση και μπορεί να παρατηρηθεί αν η μεταβολή στη διηλεκτρική επιδεκτικότητα είναι διάφορη του μηδενός

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_j} \right)_0 = \chi^{(1)} \neq 0 \quad (3.7)$$

Οι ανώτεροι όροι της ανάπτυξης Taylor περιγράφουν σκέδαση Raman ανώτερης τάξης. Τα στοιχεία $\chi^{(1)}$ αναφέρονται ως στοιχεία του τανυστή Raman, που προσδιορίζουν αν μια κανονική ταλάντωση Q_j είναι ενεργή κατά Raman ή όχι. Η εξαγωγή του τανυστή Raman εξαρτάται από τη συμμετρία του κρυστάλλου όπως περιγράφεται από τους W. Hayes [12] και Rousseau *et.al.* [13]. Για το ορθοκανονικό σύστημα συντεταγμένων $x = [100]$, $y = [010]$ και $z = [001]$, ο τανυστής Raman για το πυρίτιο έχει τη μορφή

$$R_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, R_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, R_z = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(3.8)

Η συνολική ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας I δίνεται από τη σχέση

$$I = C \cdot \sum_j |e_i R_j e_s|^2 \quad (3.9)$$

όπου e_i και e_s είναι οι κατευθύνσεις πόλωσης της εισερχόμενης και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αντίστοιχα και C είναι μια σταθερά. Για οπισθοσκέδαση από την (001) επιφάνεια, R_x και R_y αντιστοιχούν στα εγκάρσια οπτικά (transverse optical TO) φωνόνια με κατεύθυνση πόλωσης στο x και y άξονα αντίστοιχα και R_z το διαμήκες οπτικό φωνόνιο (longitudinal optical LO) φωνόνιο με κατεύθυνση πόλωσης στο z άξονα. Δηλαδή οι πίνακες 3.8 και η εξίσωση 3.9 δείχνουν ότι μόνο δυο κατευθύνσεις πόλωσης για την εισερχόμενη και σκεδαζόμενη ακτινοβολία δίνουν επιτρεπτή σκέδαση Raman:

- Για e_i και e_s κάθετα: $z(x,y)-z$ με $x \parallel (100)$, όπου z η κατεύθυνση διάδοσης εισερχόμενης, x η κατεύθυνση πόλωσης εισερχόμενης, y η κατεύθυνση πόλωσης σκεδαζόμενης και $-z$ η κατεύθυνση διάδοσης σκεδαζόμενης
- Για e_i και e_s παράλληλα: $z(x,x)-z$ με $x \parallel (110)$, όπου z η κατεύθυνση διάδοσης εισερχόμενης, x η κατεύθυνση πόλωσης εισερχόμενης, x η κατεύθυνση πόλωσης σκεδαζόμενης και $-z$ η κατεύθυνση διάδοσης σκεδαζόμενης.

Αναλυτικότερα ο πίνακας (3.10) δείχνει τους κανόνες επιλογής πόλωσης για οπισθοσκέδαση από την (001) και (110) επιφάνεια του πυριτίου.

Πόλωση		Ορατό		
e_i	e_s	R_x	R_y	R_z
Οπισθοσκέδαση από (001)				
(100)	(100)	-	-	-
(100)	(010)	-	-	×
(1-10)	(1-10)	-	-	×
(110)	(1-10)	-	-	×
Οπισθοσκέδαση από (110)				
(1-10)	(001)	×	×	-
(1-10)	(1-10)	-	-	×
(001)	(001)	-	-	-

(3.10)

Για οπισθοσκέδαση από την (001) επιφάνεια και στις δυο περιπτώσεις για τη κατεύθυνση πόλωσης του ηλεκτρικού πεδίου που αναφέρθηκαν παραπάνω,

μόνο το LO φωνόνιο μπορεί να παρατηρηθεί. Για να παρατηρηθούν τα TO φωνόνια χρειάζεται διαφορετική γεωμετρία σκέδασης, όπως σκέδαση 90° , ή οπισθοσκέδαση από την επιφάνεια (110).

Στη παρούσα εργασία, με τη γεωμετρία σκέδασης, τις κατευθύνσεις πόλωσης που εφαρμόστηκαν και οπισθοσκέδαση από την επιφάνεια (001), παρατηρήθηκε το διαμήκες οπτικό φωνόνιο LO. Δηλαδή ο τανυστής Raman έχει τη μορφή R_z .

3.2 Καμπύλη διασποράς φωνονίων του πυριτίου

Ο υπολογισμός των ιδιοσυχνοτήτων για πλέγματα όλων των διαστάσεων, επιτυγχάνεται επιλύοντας την εξίσωση του Νεύτωνα για τη μετατόπιση \vec{u}_n κάθε ατόμου που βρίσκεται υπό κατάσταση ισορροπίας στη θέση \vec{R}_n :

$$M\ddot{\vec{u}}_n = -M\omega^2\vec{u}_n = \vec{F}_n \quad (3.11)$$

όπου λόγω της αρμονικής προσέγγισης

$$\vec{F}_n = -\sum_m \vec{k}_{nm} \cdot (\vec{u}_n - \vec{u}_m) \quad (3.12)$$

με \vec{k}_{nm} τις σταθερές «ελατηρίου». Λόγω της περιοδικότητας και του θεωρήματος του Bloch το σύστημα άπειρων εξισώσεων με άπειρους αγνώστους (όπως είναι οι (3.11) και (3.12) ανάγεται σε ένα σύστημα ολίγων εξισώσεων με ισάριθμους αγνώστους. Εάν υπάρχει ένα μόνο άτομο στη θεμελιώδη κυψελίδα, τότε όλα τα \vec{u}_m συνδέονται με το \vec{u}_n σύμφωνα με το θεώρημα Bloch:

$$\vec{u}_m = \vec{u}_n e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \quad (3.13)$$

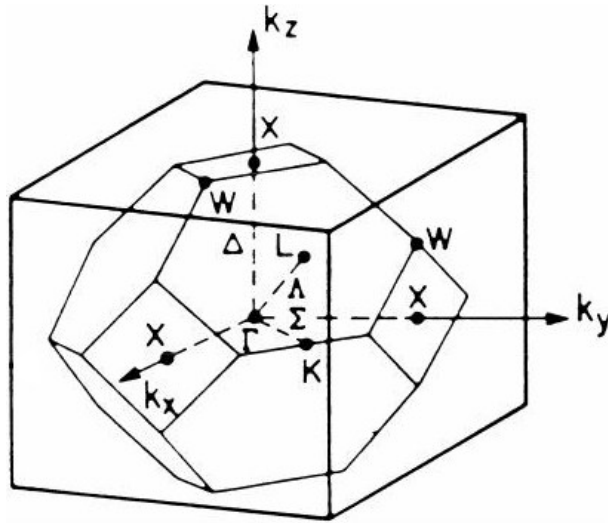
όπου το q αρκεί να περιορισθεί στη πρώτη ζώνη Brillouin. Αντικαθιστώντας το \vec{u}_m στη (3.12) από τη (3.13) προκύπτει

$$\vec{F}_n = \left[-\sum_m \vec{k}_{nm} (1 - e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}) \right] \cdot \vec{u}_n \quad (3.14)$$

Συνδυάζοντας την (3.14) με την (3.11) καταλήγουμε σε ένα σύστημα 3 γραμμικών ομογενών εξισώσεων με τρεις αγνώστους, τις συνιστώσες u_{nx} , u_{ny} , u_{nz} του \vec{u}_n . Για να υπάρχει μη μηδενική λύση, θα πρέπει η ορίζουσα του συστήματος να τεθεί ίση με μηδέν, άρα προκύπτει μια τριτοβάθμια εξίσωση ως προς ω^2 με συντελεστές που είναι συναρτήσεις του \vec{q} , των χαρακτηριστικών του πλέγματος και των σταθερών \vec{k}_{nm} . Επομένως για κάθε \vec{q} έχουμε τρεις λύσεις, δηλαδή τρεις

ιδιοτιμές, τις $\omega_1^2(\vec{q}), \omega_2^2(\vec{q}), \omega_3^2(\vec{q})$ (που μπορεί να συμπίπτουν μεταξύ τους). Λόγω περιοδικότητας και συμμετρίας αναπτύσσοντας τον εκθέτη στη σχέση (3.14) σε δυναμοσειρά (για μικρές τιμές του $\vec{q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)$), ο πρώτος μη μηδενικός όρος είναι ανάλογος του $(\vec{q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n))^2$. Άρα οι τρεις αυτές λύσεις ανάγονται στα συνήθη ακουστικά κύματα, όταν $\vec{q} \cdot \vec{R}_n \ll 1$. Έτσι οι τρεις κλάδοι $\omega_1(\vec{q}), \omega_2(\vec{q})$ και $\omega_3(\vec{q})$ ονομάζονται ακουστικοί κλάδοι.

Εάν υπάρχουν δυο άτομα στη θεμελιώδη κυψελίδα, όπως στο πυρίτιο, τότε θα υπάρχουν οι δυο μετατοπίσεις τους, $\vec{u}_{n1}(t)$ και $\vec{u}_{n2}(t)$, που δεν συνδέονται μεταξύ τους με το θεώρημα του Bloch. Οπότε τώρα το σύστημα αποτελείται από έξι γραμμικές ομογενείς εξισώσεις με έξι αγνώστους (τις τρεις συνιστώσες του \vec{u}_{n1} και τις τρεις του \vec{u}_{n2}). Η αντίστοιχη οριζούσα είναι ένα πολυώνυμο έκτου βαθμού ως προς ω^2 , που μηδενιζόμενο δίνει έξι λύσεις (ή έξι κλάδους): $\omega_1(\vec{q}), \omega_2(\vec{q}), \omega_3(\vec{q}), \omega_4(\vec{q}), \omega_5(\vec{q})$ και $\omega_6(\vec{q})$. Οι τρεις πρώτοι κλάδοι έχουν την ιδιότητα $\omega_s \approx c_s q$ (για $\vec{q} \cdot \vec{R}_n \ll 1$) και επομένως φέρουν το όνομα ακουστικοί κλάδοι [17]. Οι ταχύτητες του ήχου c_s εξαρτώνται εν γένει από τη διεύθυνση διάδοσης. Οι τρεις επόμενοι κλάδοι, $\omega_4(\vec{q}), \omega_5(\vec{q})$ και $\omega_6(\vec{q})$ τείνουν για $\vec{q} \rightarrow 0$ σε μη μηδενικές τιμές (της τάξεως του $c_l \pi / \alpha$, όπου c_l είναι η ταχύτητα του διαμήκους ήχου και α η πλεγματική σταθερά). Κάποιοι από τους κλάδους αυτούς συμβάλλουν σημαντικά στην απορρόφηση υπέρυθρων φωτονίων και για το λόγο αυτό και οι τρεις αυτοί οι ανώτεροι κλάδοι ονομάζονται οπτικοί. Τα φωνόνια του πυριτίου δεν είναι ενεργά κατά IR, αλλά οι συχνότητές τους αντιστοιχούν στο υπέρυθρο. Κάθε κλάδος δεν είναι εν γένει ούτε αμιγώς διαμήκης ούτε αμιγώς εγκάρσιος. Όμως για μικρά \vec{q} , ο κάθε κλάδος είναι κυρίως είτε διαμήκης είτε εγκάρσιος, έτσι χρησιμοποιούνται οι συμβολισμοί LA (=longitudinal acoustic) για τον ακουστικό κλάδο που είναι διαμήκης, TA (=transverse acoustic) για τους δυο ακουστικούς κλάδους που είναι εγκάρσιοι, LO (=longitudinal optical) για τον οπτικό κλάδο που είναι διαμήκης και TO (=transverse optical) για τους δυο οπτικούς κλάδους που είναι εγκάρσιοι. Σε διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας κάθε κλάδος μπορεί να είναι ακριβώς διαμήκης ή εγκάρσιος και επιπλέον οι δυο εγκάρσιοι κλάδοι είναι εκφυλισμένοι (έχουν την ίδια ιδιοσυχνότητα), όπως στα ομοιογενή και ισότροπα μέσα. Στο σχήμα 3.4 εικονίζεται η σχέση διασποράς και για τους έξι κλάδους του Si. Έχει ακολουθηθεί ο συνήθης τρόπος γραφικής παράστασης, σύμφωνα με τον οποίο απεικονίζονται οι τιμές των συχνοτήτων ν καθώς το \vec{q} κινείται κατά μήκος ευθύγραμμων τμημάτων στη πρώτη ζώνη Brillouin. Το πυρίτιο έχει δομή αδάμαντα, δηλαδή τρισδιάστατο πλέγμα fcc με βάση: Si(0, 0, 0) και Si(1/4, 1/4, 1/4). Η πρώτη ζώνη Brillouin του πυριτίου παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1. Οι συντεταγμένες των σημείων στον αντίστροφο χώρο είναι X: $\frac{2\pi}{\alpha}(0, 1, 0)$, L: $\frac{2\pi}{\alpha}(1/2, 1, 0)$, K: $\frac{2\pi}{\alpha}(3/4, 3/4, 0)$. Το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκεται στο 85% της απόστασης ανάμεσα στο

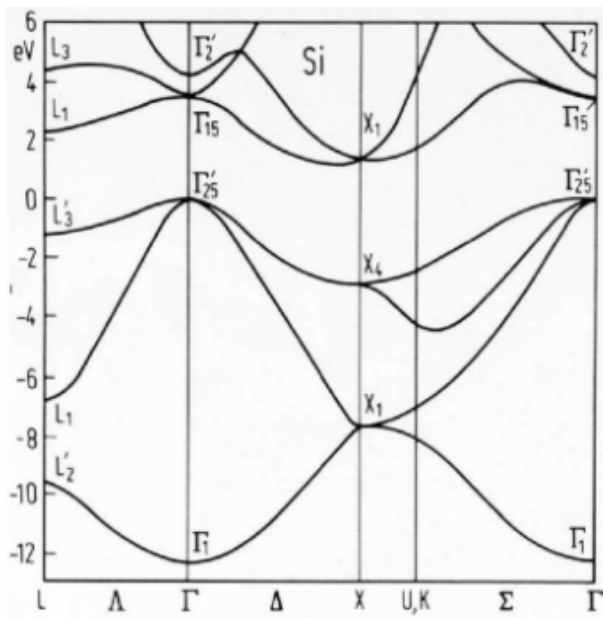


Σχήμα 3.1: Η πρώτη ζώνη Brillouin του Si για το τρισδιάστατο πλέγμα fcc[17].

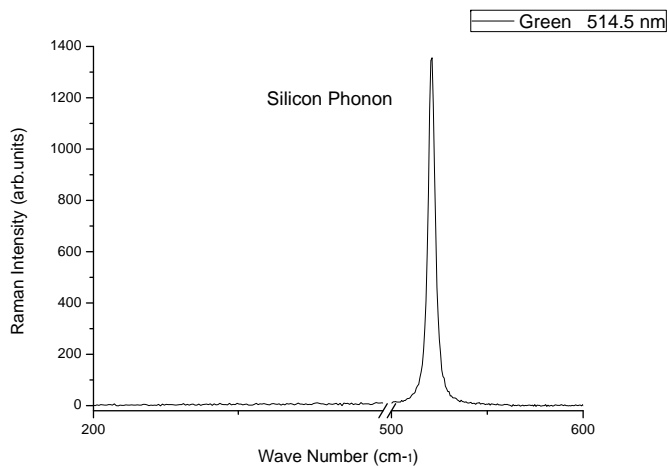
Γ και X σημείο στη κατεύθυνση Δ, σύμφωνα με την ηλεκτρονική δομή των ζωνών 3.2. Για την αλληλεπίδραση απορρόφησης του φωτός του laser το άμεσο χάσμα των ενεργειακών ζωνών είναι σημαντικό. Το μικρότερο άμεσο χάσμα των ~ 3.4 eV (που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 370 nm) είναι ανάμεσα στη ζώνη σθένους Γ'_{25} και ζώνη αγωγιμότητας Γ_{15} σύμφωνα με τη καμπύλη διασποράς των φωνονίων, σχήμα 3.4. Άλλο άμεσο ενεργειακό χάσμα αντιστοιχεί σε ενέργεια ~ 4.2 eV (300 nm). Το έμμεσο χάσμα σε ενέργεια ~ 1.1 eV είναι πολύ σημαντικό για την απορρόφηση του φωτός. Λόγω της κυβικής συμμετρίας του πυριτίου, οι κλάδοι του οπτικού φωνονίου είναι τριπλά εκφυλισμένοι στο σημείο Γ όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4, και αντιστοιχεί σε συχνότητα 521 cm^{-1} σε θερμοκρασία δωματίου με συμμετρία F_{2g} . Ο κυματαριθμός (cm^{-1}) είναι μια φασματοσκοπική μονάδα που χρησιμοποιείται πολύ συχνά για ενέργειες φωνονίων. Η αντιστοιχία των μονάδων σε (eV) δίνεται από τη σχέση

$$8.0655 \text{ cm}^{-1} \triangleq 1 \text{ meV} \triangleq 0.2418 \text{ THz} \quad (3.15)$$

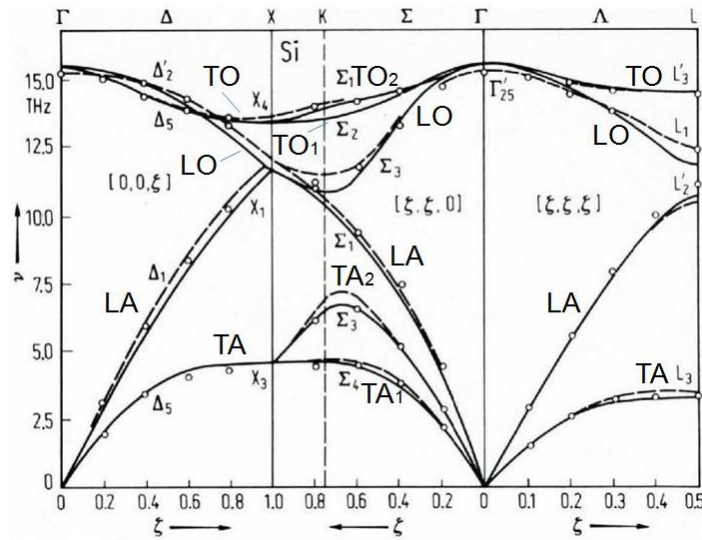
Ένα τυπικό φάσμα Raman παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3 για ακτινοβολία laser πράσινου φωτός (514.5 nm). Η μοναδική κορυφή στη συχνότητα $\omega = 521 \text{ cm}^{-1}$ είναι το τριπλά εκφυλισμένο οπτικό φωνόνιο του πυριτίου. Η άρση του τριπλού εκφυλισμού του φωνονίου του πυριτίου επιτυγχάνεται, όταν εμφανίζεται μηχανική τάση[22]. Στις διευθύνσεις ΓX (001) και ΓL (111) οι εγκάρσιοι κλάδοι είναι ανά δυο εκφυλισμένοι. Και οι τρεις οπτικοί κλάδοι είναι εκφυλισμένοι για $\vec{q} = 0$. Τα οπτικά φωνόνια έχουν τη μέγιστη ενέργειά τους στο σημείο Γ, στο



Σχήμα 3.2: Ηλεκτρονική δομή των ζωνών του Si[23].



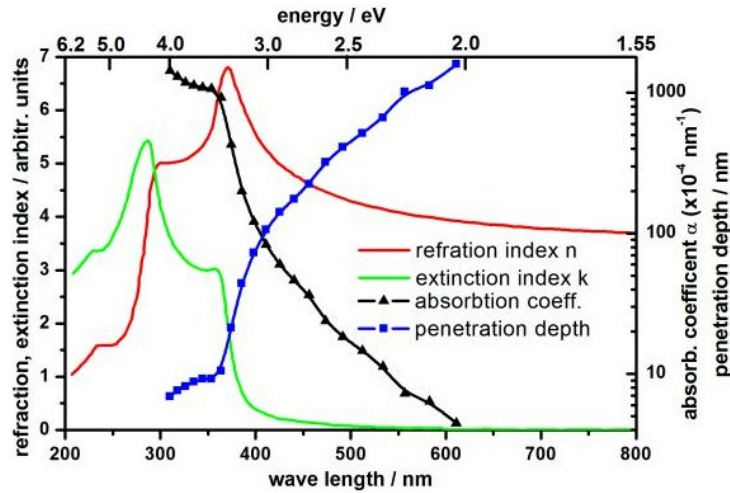
Σχήμα 3.3: Φάσμα Raman του Si που ελήφθη με ακτινοβολία laser πράσινου φωτός. Η κεντρική κορυφή είναι το τριπλά εκφυλισμένο φωνόνιο του Si στη συχνότητα $\omega = 521 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 3.4: Γραφική απεικόνιση της σχέσης διασποράς, $\nu = \nu(\vec{q})$, για τους τρεις ακουστικούς και τους τρεις οπτικούς κλάδους των ιοντικών ταλαντώσεων του Si. Τα σημεία είναι πειραματικά δεδομένα από μη ελαστική σκέδαση νετρονίων και οι συνεχείς γραμμές είναι αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών[24].

κέντρο της ζώνης Brillouin.

Πληροφορία για τη δομή των ζωνών του Si μπορούμε να αντλήσουμε από την εξάρτηση του μιγαδικού δείκτη διάθλασης και δείκτη απόσβεσης σε σχέση με το κυματαριθμό, σχήμα 3.5. Οι ενεργειακές μεταβάσεις άμεσου χάσματος, σημαίνουν αύξηση στο συντελεστή απόσβεσης. Το βάθος διείσδυσης του φωτός στο Si, εξαρτάται από το μήκος κύματος του φωτονίου όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5. Τόσο το βάθος διείσδυσης όσο και ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτώνται από την ενέργεια του φωτονίου. Στο άμεσο ενεργειακό χάσμα των ~ 3.4 eV (~ 370 nm), η απορρόφηση αυξάνεται, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του βάθους διείσδυσης. Το βάθος διείσδυσης και ο συντελεστής απορρόφησης προσδιορίζουν τη τοπική θέρμανση του υλικού από την εστίαση του laser. Για μελέτη υλικού κοντά στην επιφάνεια, η περιοχή σκέδασης μπορεί να φτάσει στο όριο της περιοχής που μας ενδιαφέρει, επιλέγοντας laser κατάλληλου μήκους κύματος.



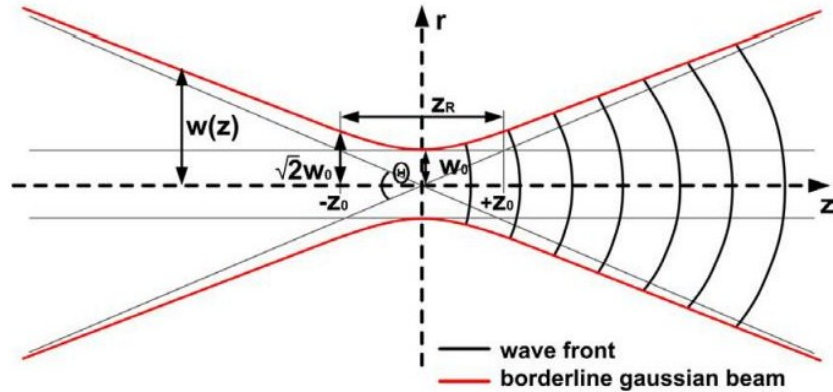
Σχήμα 3.5: Μιγαδικός δείκτης διάθλασης(κόκκινη καμπύλη) και δείκτης απόσβεσης (πράσινη καμπύλη) του Si σε θερμοκρασία δωματίου. Η μπλέ καμπύλη δείχνει το βάθος διείσδυσης στο Si και η μαύρη καμπύλη τον αντίστοιχο συντελεστή απορρόφησης[25].

3.3 Εστίαση της Gaussian δέσμης του laser

Το προφίλ της δέσμης του laser μπορεί να περιγραφεί με μια Gaussian συνάρτηση. Αυτή η παραδοχή έχει νόημα όταν η απόκλιση της δέσμης είναι σχετικά μικρή, έτσι η παραξονική προσέγγιση μπορεί να εφαρμοσθεί. Δηλαδή παραλείπουμε το δεύτερο όρο στην εξίσωση διάδοσης (όπως προέκυψε από τις εξισώσεις Maxwell), έτσι επιλύουμε μια πρώτης τάξης διαφορική εξίσωση. Για μονοχρωματική δέσμη που διαδίδεται στη κατεύθυνση z , με μήκος κύματος λ , το πλάτος του μιγαδικού ηλεκτρικού πεδίου δίνεται από τη σχέση

$$E(r, z) = E_0 \frac{w_0}{w_z} \exp\left(-\frac{r^2}{w(z)_2}\right) \exp\left[-i\left(kz - \arctan\frac{z}{z_R} + \frac{kr^2}{2R(z)}\right)\right] \quad (3.16)$$

όπου $|E_0|$ είναι το πλάτος κορυφής, w_0 είναι η μικρότερη ακτίνα δέσμης (beam waist) $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ είναι ο κυματαριθμός, Z_R είναι το μήκος Rayleigh και $R(z)$ είναι η ακτίνα καμπυλότητας των μετώπων κύματος[26]. Το πραγματικό μέρος του ηλεκτρικού πεδίου προκύπτει πολλαπλασιάζοντας το φάσμα με $e^{\frac{2\pi i c t}{\lambda}}$. Μπορούμε να παραδεχθούμε επίπεδο κύμα μπροστά από το φως, της τάξης του μήκους Rayleigh Z_R γύρω από τη μικρότερη ακτίνα δέσμης w_0 . Μήκος Rayleigh ορίζεται η απόσταση κατά τη κατεύθυνση διάδοσης, από τη μικρότερη ακτίνα



Σχήμα 3.6: Εικόνα της Gaussian εστιασμένης δέσμης του laser, με τη μικρότερη ακτίνα δέσμης w_0 και το μήκος Rayleigh Z_R [26].

δέσμης έως το σημείο όπου η ακτίνα της δέσμης αυξάνεται κατά ένα παράγοντα $\sqrt{2}$. Για κυκλική δέσμη η διατομή είναι διπλάσια σε αυτό το σημείο. Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η κατανομή του πεδίου γύρω από το σημείο εστίασης της Gaussian δέσμης.

Το μήκος Rayleigh προσδιορίζεται από τη παρακάτω σχέση όπου μήκος κύματος λ ισούται με το μήκος κύματος του κενού, διαιρεμένο με το δείκτη διάθλασης n του υλικού.

$$Z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.17)$$

Για δέσμη πολύ καλής ποιότητας το μήκος Rayleigh μειώνεται δραστικά κατά ένα παράγοντα ποιότητας δέσμης (M^2). Η ακτίνα της δέσμης ποικίλει κατά μήκος της κατεύθυνσης διάδοσης σύμφωνα με τη σχέση

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{Z_R}\right)^2} \quad (3.18)$$

με Rayleigh Z_R από τη σχέση 3.17, το μήκος που μπορεί να διαδίδεται η δέσμη χωρίς να αποκλίνει σημαντικά. Το εστιασμένο spot $w(f)$ που επιτυγχάνεται όταν η ευθυγραμμισμένη Gaussian δέσμη εστιάζεται από ένα φακό εστιακής απόστασης f , υπολογίζεται από τη σχέση

$$w(f) = \frac{\lambda f}{\pi w} \quad (3.19)$$

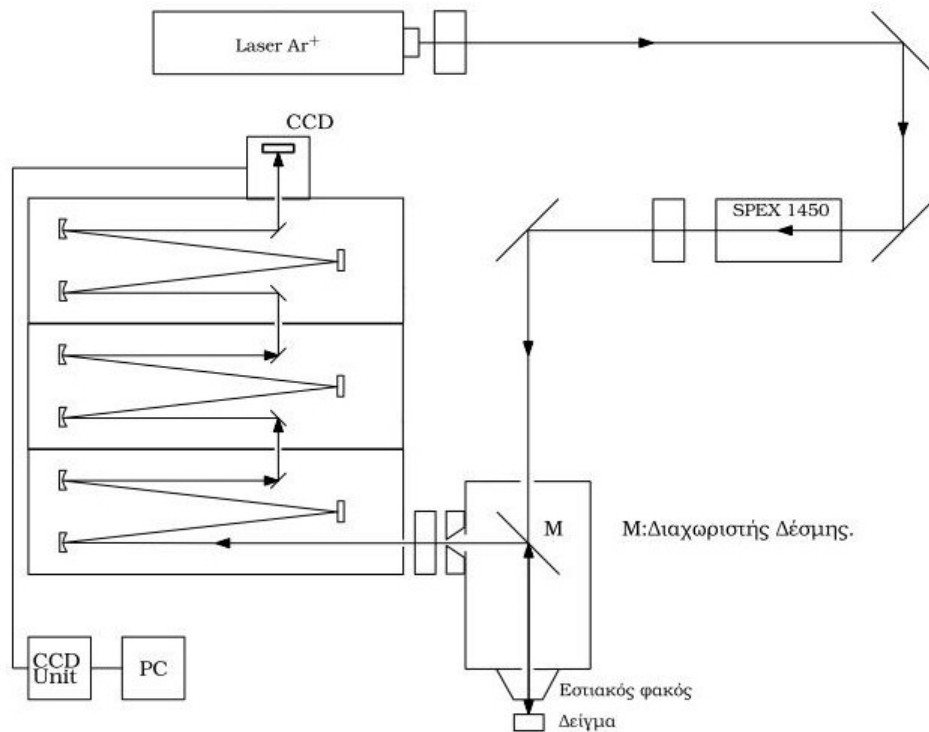
όπου παραδεχόμαστε ότι η ακτίνα της δέσμης όταν εστιάζεται είναι πολύ μικρότερη από την αρχική ακτίνα της δέσμης w [26]. Ακόμη λαμβάνεται υπόψη

η παραδοχή ότι η ακτίνα της δέσμης πριν την εστίαση είναι πολύ μεγαλύτερη από το κυματαριθμό λ , έτσι ισχύει και η παραξονική προσέγγιση.

3.4 Φασματόμετρο *micro-Raman*

Μια τυπική διάταξη Raman αποτελείται από τέσσερα κύρια όργανα

- πηγή διέγερσης (laser)
- σύστημα ακτινοβολήσης (illumination system) και οπτικό σύστημα συλλογής φωτός
- αναλυτή μήκους κύματος (φίλτρο ή φασματόμετρο)
- ανιχνευτή (διάταξη φωτοдиодων, CCD ή φωτοπολλαπλασιαστή). Το προς μελέτη δείγμα ακτινοβολείται με μια δέσμη laser στο υπεριώδες, ορατό ή στο εγγύς υπέρυθρο. Το σκεδαζόμενο φως συλλέγεται με ένα σύστημα φακών και οδηγείται στον αναλυτή για να πάρουμε το φάσμα Raman. Η αυθόρμητη σκέδαση Raman είναι πολύ χαμηλής έντασης σε σχέση με την ένταση της ελαστικής σκέδασης Rayleigh και για να γίνει πιο ευδιάκριτη αποκόβουμε τη φασματική περιοχή κοντά στη γραμμή του laser όπου το φως έχει την πιο σημαντική επίδραση. Τα διαφορετικά μήκη κύματος υφίστανται γωνιακή διασπορά μέσω φράγματος περίθλασης και συλλέγονται από μια CCD- Charged Coupled Device κάμερα ψέξεως υγρού αζώτου. Μέσω ενός προγράμματος ανάγνωσης του σήματος από το CCD, απεικονίζεται στην οθόνη το φάσμα που δείχνει την ένταση του φωτός (σε αυθαίρετες μονάδες/counts per second) για κάθε μήκος κύματος. Η συνολική διάταξη του φασματόμετρου T64000 Jobin-Yvon *micro-Raman* με το οποίο μελετήθηκαν τα δείγματα της παρούσας εργασίας, απεικονίζεται στο σχήμα 3.7. Ως πηγή laser χρησιμοποιήθηκε laser ιόντων αργού που εκπέμπει σε μήκος κύματος 514.5 nm (πράσινο). Αρχικά η δέσμη του laser διέρχεται από έναν απορροφητή που ελαχιστοποιεί την ισχύ του. Στη συνέχεια η δέσμη διέρχεται σε ένα ρυθμιζόμενο φίλτρο αποκοπής γραμμών πλάσματος (SPEX 1450) το οποίο με κατάλληλο σύστημα καθρεπτών αποκόπτει τις γραμμές πλάσματος του laser. Έπειτα η δέσμη εστιασμένη και με έντονη κατευθυντικότητα διέρχεται από το φίλτρο διέγερσης και περνά από ένα πολωτή, όπου ρυθμίζουμε τη πόλωση του ηλεκτρικού πεδίου. Στη συνέχεια η δέσμη περνάει από ένα διαχωριστή δέσμης M, φωτοβολεί το δείγμα και με οπισθοσκέδαση η δέσμη ανακλάται στο διαχωριστή M, όπου και εισέρχεται στο τριπλό στάδιο του T64000. Το τριπλό φασματόμετρο προσφέρει υψηλότερη ανάλυση της δέσμης και δυνατότητα παρατήρησης φωνονίων κοντά στη γραμμή Rayleigh. Στο τρόπο λειτουργίας τύπου «subtractive», οι δυο πρώτες βαθμίδες του T64000 λειτουργούν ως ένα ζωνοδιαβατό φίλτρο, που αποκόπτει αποτελεσματικά το ελαστικά σκεδαζόμενο φως, ενώ η τρίτη βαθμίδα λειτουργεί ως μονάδα φασματοσκοπι-



Σχήμα 3.7: Η σχηματική αναπαράσταση του φασματομέτρου micro-Raman του Τομέα Φυσικής στο Ε.Μ.Π.[20]

κής ανάλυσης του φωτός.Τελικά το φως αναλύεται κατά συχνότητες και εστιάζεται στη διάταξη του CCD αισθητήρα όπου αυτό το σήμα τελικά μετατρέπεται σε ένα φάσμα[20].

Κεφάλαιο 4

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική είναι μια από τις πιο ισχυρές μεθόδους μικροσκοπίας η οποία αναπτύχθηκε το προηγούμενο αιώνα και διαδόθηκε κυρίως για επιστημονικούς σκοπούς στο δεύτερο μισό του. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με ταχύως κινούμενα ηλεκτρόνια σε αντίθεση με τα οπτικά μικροσκόπια τα οποία βασίζονται στην αλληλεπίδραση με φωτόνια. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία άλλαξε το τρόπο μελέτης και έρευνας της επιστημονικής κοινότητας σε πολλά πεδία, ανοίγοντας δυνατότητες για μελέτη στη μικρο και νανοκλίμακα. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, τα φαινόμενα σκέδασης και τα παράγωγα σήματα που ανιχνεύουμε. Περιγράφεται ο τρόπος λειτουργίας του οργάνου και στο τέλος μελετάται η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με την ύλη.

4.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-SEM

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-Scanning Electron Microscope (SEM) μια δέσμη ηλεκτρονίων η οποία συνήθως εκπέμπεται θερμιοτικά από νήμα βολφραμίου, επιταχύνεται μέσω διαφοράς δυναμικού (1-40 kV) και προσκρούει στην επιφάνεια του δείγματος. Βασική συνέπεια αυτής της αρχής λειτουργίας του SEM είναι να αντλούμε πληροφορία για την επιφάνεια του δείγματος και όχι για τον όγκο του. Κατά τη κρούση εμφανίζονται φαινόμενα ελαστικής, μη ελαστικής σκέδασης ηλεκτρονίων, φόρτισης και θέρμανσης. Έτσι τα βασικά παράγωγα αλληλεπίδρασης της δέσμης με το δείγμα είναι δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, Auger ηλεκτρόνια, Ακτίνες X (χαρακτηριστικές και συνεχείς) και φως καθοδοφωταύγειας[21].

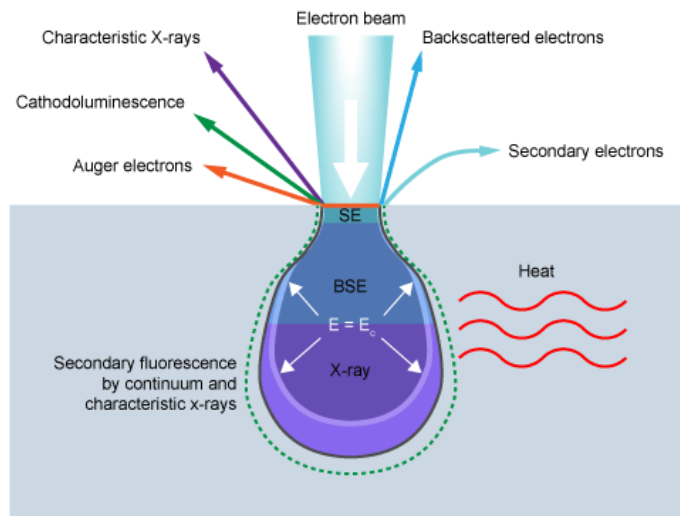
4.2 Φαινόμενα σκέδασης

Κατά την ελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων από τα άτομα του δείγματος προκύπτουν ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν χρησιμοποιούνται από τα συστήματα SEM. Ωστόσο τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons) ανιχνεύονται και χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία εικόνας. Ειδικότερα τα ηλεκτρόνια δέσμης αλληλεπιδρούν με τους πυρήνες των ατόμων και λόγω έλξης της δύναμης Coulomb ανάμεσα στο αρνητικό φορτίο του ηλεκτρονίου και του θετικού φορτίου του πυρήνα, αλλάζουν κατεύθυνση τόσο ώστε να εξέλθουν της επιφάνειας του δείγματος. Όσο βαρύτερο είναι το στοιχείο, τόσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του πυρήνα και άρα μεγαλύτερη η έλξη που μπορεί να ασκήσει σε ένα διερχόμενο ηλεκτρόνιο. Επομένως τα βαριά στοιχεία «παράγουν» περισσότερα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, γεγονός που χρησιμοποιείται για τη χαρτογράφηση του δείγματος ως αναφορά τον ατομικό αριθμό των στοιχείων που περιέχει.

Ομοίως κατά τη διαδικασία της μη ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων από τα άτομα του δείγματος προκύπτουν, μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Inelastically scattered primary electrons) τα οποία δεν ανιχνεύονται από το SEM. Αντιθέτως κατά τη μη ελαστική σκέδαση, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια secondary electrons ανιχνεύονται και χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία εικόνας. Ειδικότερα τα ηλεκτρόνια δέσμης διερχόμενα μέσα από τα άτομα συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια τους. Τα ηλεκτρόνια των ανωτέρων στοιβάδων του ατόμου αποκτούν την απαραίτητη ενέργεια ώστε να διαφύγουν. Αυτή η ενέργεια είναι της τάξης των δεκάδων eV, με αποτέλεσμα ακόμη και ένα ηλεκτρόνιο δέσμης με ενέργεια τάξης keV να μπορεί να παράγει πολλαπλά δευτερογενή. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα είτε από κρούσεις των ηλεκτρονίων δέσμης, καθώς εισέρχονται στο δείγμα είτε από κρούσεις οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, με τη δεύτερη περίπτωση να παράγει 10 φορές περισσότερα δευτερογενή. Λόγω της μικρής ενέργειας των δευτερογενών ηλεκτρονίων, η εκπομπή τους γίνεται κυρίως από ένα λεπτό στρώμα-κάποια nm- της επιφάνειας καθώς τα δευτερογενή που προκύπτουν σε μεγαλύτερο βάθος δεν καταφέρνουν να διαφύγουν. Επομένως η εικόνα που βλέπουμε είναι κυρίως του ανάγλυφου της επιφάνειας του δείγματος. Φαινόμενα όπως η φόρτιση εμφανίζονται όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης παγιδεύονται στο δείγμα και δεν υπάρχει ανιχνεύσιμη εκπομπή. Συμβαίνει όταν το δείγμα δεν είναι αρκετά αγωγίμο ή όταν δεν είναι γειωμένο. Είναι μη επιθυμητό φαινόμενο, έτσι αρκετές φορές τα μη αγωγίμα δείγματα επιχρυσώνονται. Ακόμη η θέρμανση του δείγματος κατά τη διάρκεια των παραπάνω διαδικασιών, δεν είναι σημαντικό φαινόμενο εκτός από τη περίπτωση πολύ ευπαθών δειγμάτων.

4.3 Παράγωγα σήματα

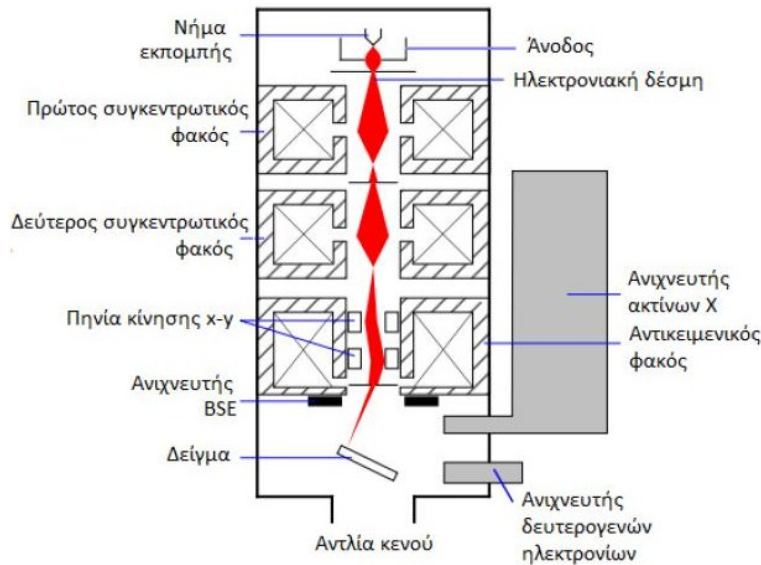
Κατά τη διαδικασία της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας εκτός από τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια παρατηρούνται τα φαινόμενα εκπομπής ακτίνων X, ηλεκτρονίων Auger αλλά και φωτός καθοδοφωταύγειας. Αναλυτικότερα όταν ηλεκτρόνια δέσμης σκεδάζονται μη-ελαστικά από τους πυρήνες των ατόμων, εμφανίζεται συνεχές φάσμα ακτίνων X, το οποίο δεν χρησιμοποιείται για εξαγωγή πληροφοριών. Τα ηλεκτρόνια κατά τη σκέδαση, αποδίδουν μέρος ή και το σύνολο της ενέργειάς τους σε μορφή φωτονίων, τα οποία έχουν ενέργειες του φάσματος των ακτίνων X. Λόγω των πολλαπλών μη ελαστικών σκεδάσεων πολλών ηλεκτρονίων προκύπτει τελικά το συνεχές φάσμα ακτίνων X, που ονομάζεται ακτινοβολία Bremsstrahlung. Επιπλέον όταν ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στοιβάδας εγκαταλείπει το άτομο λόγω κρούσης με ηλεκτρόνιο δέσμης, το κενό καλύπτεται από ηλεκτρόνιο ανώτερης στοιβάδας. Η μετάπτωση αυτή αποδίδει φωτόνια τα οποία βρίσκονται επίσης στη περιοχή των ακτίνων X, με τη διαφορά όμως ότι έχουν χαρακτηριστικές ενέργειες που σχετίζονται με το άτομο που εκπέμφθηκαν και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ταυτοποίηση στοιχείων. Τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν το φωτόνιο που εκπέμπεται δεν διαφεύγει έξω από το δείγμα, αλλά απορροφάται από ένα τροχιακό ηλεκτρόνιο το οποίο διαφεύγει. Αυτά τα ηλεκτρόνια ονομάζονται Auger και εκπέμπονται από πολύ μικρό βάθος, μερικών angstrom. Επιπρόσθετα όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια των ατόμων ενός κρυσταλλικού δείγματος, είναι πιθανό να τους δώσουν τόση ενέργεια ώστε να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Κατά την επανασύνδεση με την οπή που δημιουργήθηκε εκπέμπεται φωτόνιο χαρακτηριστικό του ενεργειακού χάσματος του υλικού. Με ειδικούς ανιχνευτές αυτό το φως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη και το χαρακτηρισμό του προς εξέταση υλικού. Καταλήγοντας, τα σήματα που αναλύθηκαν παραπάνω δεν παράγονται από το ίδιο βάθος του δείγματος και η συνολική ενεργή περιοχή των αλληλεπιδράσεων έχει το χαρακτηριστικό σχήμα «αχλαδιού» 4.1.



Σχήμα 4.1: Όγκος αλληλεπίδρασης δέσμης-υλικού και περιοχές από τις οποίες ανιχνεύονται δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X.

4.4 Διάταξη μικροσκοπίου SEM

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ένα κανόνι θερμιοτικής εκπομπής παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται σε ενέργεια τυπικά 1-40 keV. Η δέσμη εστιάζεται μέσω ενός ή δυο συμπυκνωτών φακών έτσι ώστε στο επίπεδο του δείγματος να έχει διάμετρο 2-100 nm. Η λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια των πηνίων σάρωσης, ενώ ένας ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων μετρά τα παραγόμενα ηλεκτρόνια. Ταυτόχρονα η κηλίδα της οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Η σάρωση γίνεται σε ένα κανάβο που αποτελείται από ένα αριθμό οριζόντιων γραμμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ποσότητα των δευτερογενών που προέρχεται από κάθε σημείο του δείγματος να απεικονίζεται σαν οπτική εικόνα στην οθόνη CRT. Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις πλεγματικές διαστάσεις του κανάβου που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Πχ. Εάν ο κανάβος στο δείγμα είναι $10 \times 10 \mu\text{m}$ και η οθόνη $10 \times 10 \text{cm}$ τότε η μεγέθυνση είναι 1000 φορές. Η διακριτική ικανότητα ενός SEM εξαρτάται από την ωφέλιμη μεγέθυνση του αντικειμενικού του φακού, αλλά κυρίως από την ελάχιστη διάμετρο δέσμης που είναι δυνατό να παράγει και άρα από το ηλεκτρονικό κανόνι και το συμπτ-



Σχήμα 4.2: Σχηματικό διάγραμμα δομής ενός SEM με τα βασικά του στοιχεία.

κνωτή φακό.Στα σύγχρονα SEM με θερμιονικό κανόνι η διακριτική ικανότητα είναι 3 – 5 nm, ενώ στη περίπτωση κανονιού εκπομπής πεδίου είναι 1 – 2 nm.Στο σχήμα 4.2 απεικονίζεται η διάταξη ενός μικροσκοπίου SEM όπου το νήμα εκπέμπει θερμιονικά ηλεκτρόνια, η άνοδος είναι απαραίτητη για την επιτάχυνσή τους, οι συγκεντρωτικοί φακοί ελέγχουν το τελικό μέγεθος της δέσμης, ο αντικειμενικός φακός εστιάζει τη δέσμη πάνω στο δείγμα και τα x-y πηνία είναι αναγκαία για τη σάρωση του δείγματος από τη δέσμη.

Όργανο πειραμάτων Το SEM που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι το μοντέλο Nova NanoSEM 230 της FEI με διακριτική ικανότητα 1 – 2 nm και εύρος τάσης επιτάχυνσης 1-40 kV.Η υψηλή διακριτική ικανότητα οφείλεται στο κανόνι εκπομπής πεδίου-Field Electron Gun FEG.

4.5 Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης

Σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο η πρωτογενής δέσμη ταχέως κινούμενων ηλεκτρονίων, εισέρχεται στο δείγμα και αλληλεπιδρά με την ύλη.Η πιθανότητα σκέδασης ενός ηλεκτρονίου της δέσμης με ένα συγκεκριμένο τρόπο χαρακτη-

ρίζεται από την ενεργό διατομή σ ή από τη μέση ελεύθερη διαδρομή λ ,

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma} \quad (4.1)$$

όπου N ο αριθμός των κέντρων σκέδασης ανά μονάδα όγκου και λ η μέση απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών σκεδάσεων. Στη περίπτωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Transmission Electron Microscope TEM) τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται από καμμία έως λίγες φορές, ενώ όταν το δείγμα όπως στη περίπτωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope SEM) τα ηλεκτρόνια θα σκεδαστούν πολλές φορές μέχρι να μη μηδενιστεί η ταχύτητά τους. Στη περίπτωση των απλών ή ολίγων σκεδάσεων η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να σκεδαστεί n φορές σε μια απόσταση x δίνεται από την εξίσωση Poisson:

$$p(n) = \frac{1}{n!} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^n \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (4.2)$$

Στη περίπτωση των πολλαπλών σκεδάσεων η εξίσωση Poisson δεν έχει νόημα καθώς είναι πολύ πιθανό το ηλεκτρόνιο να σκεδαστεί μέσω διαφορετικών μηχανισμών σκέδασης, οπότε χρησιμοποιούνται μέθοδοι Monte Carlo. Οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων διακρίνονται σε ελαστικές και ανελαστικές. Κατά την ελαστική σκέδαση το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb με το πυρήνα και τα περιβάλλοντα (δέσμια) ηλεκτρόνια ενός ατόμου ή ιόντος του υλικού, με αποτέλεσμα την αλλαγή της κατεύθυνσης του αλλά όχι της ενέργειάς του. Η σκέδαση ενός ηλεκτρονίου από τα δέσμια ηλεκτρόνια, (4.3), χαρακτηρίζεται από μικρή γωνία, ενώ η σκέδαση από το πυρήνα (Rutherford), (4.4), από μεγάλες γωνίες σκέδασης με ενεργό διατομή:

$$\sigma_{electron} = \pi \left(\frac{e}{V\theta}\right)^2 \quad (4.3)$$

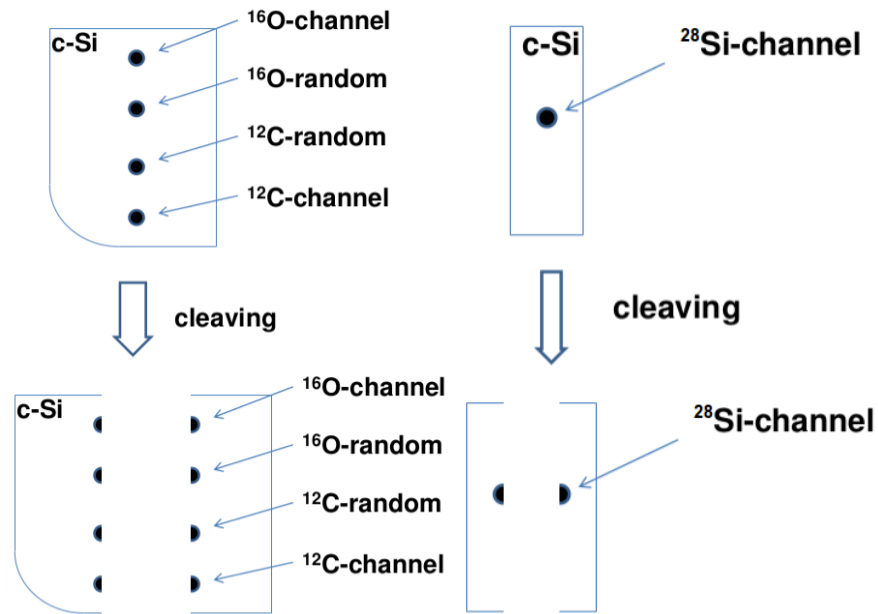
$$\sigma_{nucleus} = \pi \left(\frac{Ze}{V\theta}\right)^2 \quad (4.4)$$

όπου Z ο ατομικός αριθμός. Συγκρίνοντας τις σχέσεις (4.3) και (4.4) συμπεραίνουμε ότι η σκέδαση σε μεγάλες γωνίες είναι πιθανότερη για βαριά άτομα.

Κεφάλαιο 5

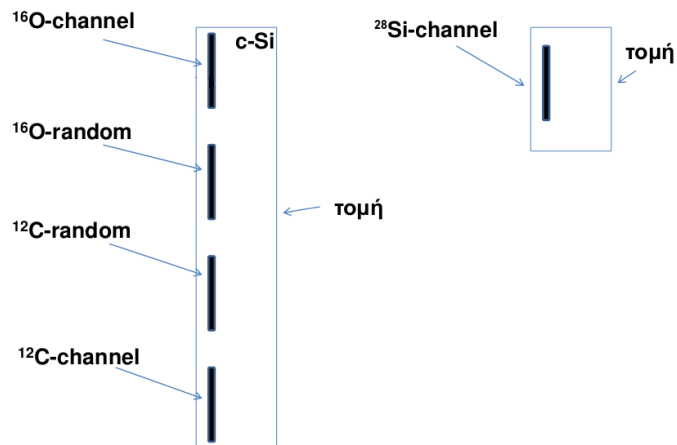
Παρουσίαση-Συζήτηση των πειραματικών μετρήσεων

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας στην εγκάρσια διατομή των δισκιδίων για τις πέντε διαφορετικές περιπτώσεις εμφυτευμένων ιόντων. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των φασματοσκοπικών μετρήσεων Raman για τις αντίστοιχες περιοχές όπου φαίνεται η καταστροφή που προκαλείται στο κρύσταλλο από την εμφύτευση ιόντων. Στο τέλος προτείνεται το μοντέλο εντοπισμού του φωνονίου-Phonon Confinement Model PCM για να αιτιολογηθεί η μετατόπιση της θέσης, η μείωση της έντασης και η αύξηση του εύρους κορυφής[14]. Τα δυο δισκίδια του πυριτίου με τις εμφυτευμένες περιοχές ιόντων όπως παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 1.3, προκειμένου να μελετηθούν στην εγκάρσια διατομή με τη τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και τη φασματοσκοπία Raman κόπηκαν παράλληλα στο κρυσταλλογραφικό άξονα [110]. Η κοπή (cleaving) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια δυο απλών ξυραφιών που πίεσαν το κάθε δισκίδιο παράλληλα στο κρυσταλλογραφικό άξονα. Ο παράλληλος άξονας που επιλέξαμε προσπαθήσαμε να διασχίζει τη περιοχή εμφύτευσης στο κέντρο προκειμένου το κόψιμο να γίνει συμμετρικό. Πράγματι όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.1, το κόψιμο ήταν επιτυχές και στα δυο νέα κομμάτια του κάθε δισκιδίου έχουμε ίσο εμβαδό εμφυτευμένης περιοχής όπως φαίνεται στη κάτωψη. Με αυτό το τρόπο δεν δημιουργήθηκαν μηχανικές τάσεις στην εγκάρσια διατομή των δισκιδίων του πυριτίου και δεν χάθηκαν μικρά κομμάτια από τις εμφυτευμένες περιοχές του δισκιδίου λόγω θρυμματισμού. Υποθέτοντας ότι η δέσμη ιόντων του επιταχυντή κατά τη διάρκεια των εμφυτεύσεων ήταν περίπου Gaussian πετύχαμε τη μελέτη των εμφυτευμένων περιοχών στο μέγιστο της συγκέντρωσης των ιόντων αφού το κόψιμο έγινε συμμετρικό. Δηλαδή χαρτογραφήθηκε όλη η εμφυτευμένη περιοχή που απέχει σε απόσταση περίπου 4 – 5 μm από την επιφάνεια και έχει εύρος 1 – 2 μm α-



Σχήμα 5.1: Κοπή των δισκιδίων με τα εμφυτευμένα ιόντα στη κρυσταλλογραφική διεύθυνση [110].

νάλογα με το τρόπο εμφύτευσης καναλικό ή τυχαίο. Τα σχήματα 5.1 και 5.2 απεικονίζουν αντίστοιχα τη κάτοψη και τη τομή των δισκιδίων μετά τη κοπή. Οι μαύρες περιοχές στα σχήματα απεικονίζουν τις 5 διαφορετικές περιπτώσεις εμφυτευμένων ιόντων. Η μελέτη των περιοχών στην εγκάρσια διατομή έγινε με τη βοήθεια μιας μεταλλικής βάσης, όπου τα δισκίδια στηρίχθηκαν κάθετα, με τη τομή να είναι το οριζόντιο επίπεδο. Η βάση κρατούσε τα δισκίδια απολύτως ακίνητα, καθώς στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο η παραμικρή κίνηση εμποδίζει τη λήψη καθαρών εικόνων. Ακολουθούν οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για τις 5 διαφορετικές περιπτώσεις εμφυτευμένων ιόντων με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη εστίαση και καθαρότητα.

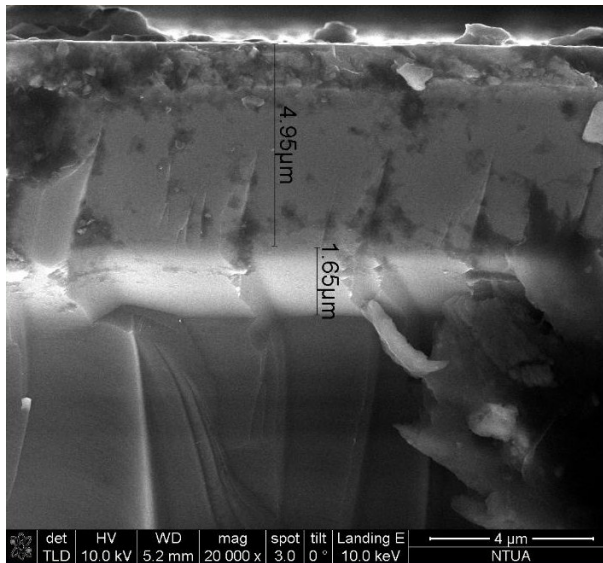


Σχήμα 5.2: Εγκάρσια διατομή των δισκιδίων όπου απεικονίζονται οι εμφυτευμένες περιοχές.

5.1 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM

Αρχικά με τη δέσμη γίνεται σάρωση της επιφάνειας του δείγματος όπου προκύπτουν οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που έχουν αλληλεπιδράσει με την ύλη ελαστικά είτε ανελαστικά. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για τις εικόνες SEM καθώς είναι κοντά στην επιφάνεια και ανιχνεύονται πιο εύκολα. Η δέσμη σχηματίζεται από τη πηγή και επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού. Με τη βοήθεια μεταλλικών σχισμών, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης μια λεπτή και πολύ καλά εστιασμένη μονο-ενεργειακή δέσμη, αλληλεπιδρά με το δείγμα. Αυτή η αλληλεπίδραση καταγράφεται από ανιχνευτές, που με τη βοήθεια ηλεκτρονικών ανάλυσης σήματος σχηματίζουν τις εικόνες που παρουσιάζονται παρακάτω.

Στην εικόνα 5.3 παρατηρούμε την εμφυτευμένη περιοχή ιόντων ^{16}O με καναλικό τρόπο. Σε απόσταση $4.95\ \mu\text{m}$ από την επιφάνεια είναι ευδιάκριτη η άσπρη ζώνη εμφύτευσης με εύρος $1.65\ \mu\text{m}$. Η μεγέθυνση της εικόνας είναι 20000 και η τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων 10 kV. Ακόμη παρατηρούμε κάποιες ρωγμές στην εγκάρσια διατομή του κρυσταλλικού πυριτίου που πιθανόν προέκυψαν από τη κοπή, ίχνη ακαθαρσιών στην επιφάνεια και πολύ μικρά θραύσματα που είναι αδύνατη η αποφυγή τους. Η αλλαγή του χρώματος στην εμφυτευμένη περιοχή ίσως οφείλεται στη διαφορετική ενέργεια οπισθοσκεδάσης των ηλεκτρονίων της δέσμης λόγω καταστροφής του κρυσταλλικού πλέγματος. Δυστυχώς οι προσπάθειες για μεγαλύτερη μεγέθυνση οδήγησαν σε

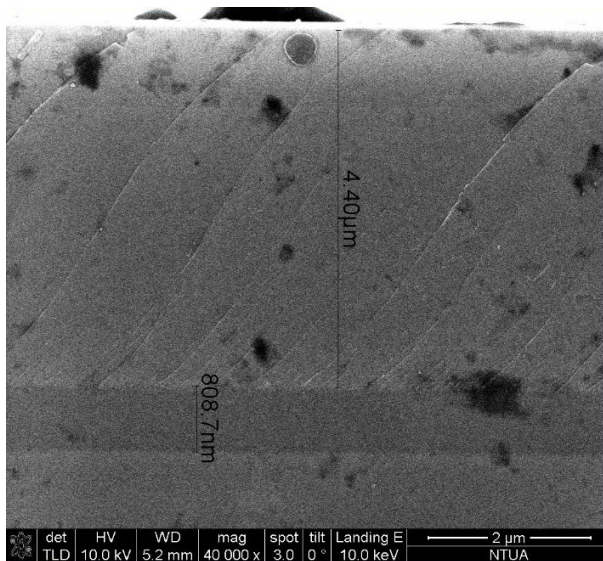


Σχήμα 5.3: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.

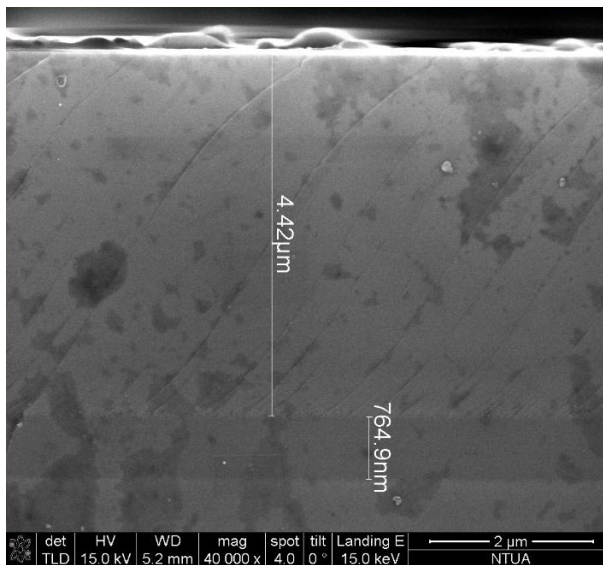
κακής ποιότητας εικόνα, καθώς δεν ήταν δυνατή η καλή εστίαση της δέσμης.

Αντίστοιχα στην εικόνα 5.4 παρατηρούμε την εμφυτευμένη περιοχή ιόντων ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση. Η εμφυτευμένη περιοχή απέχει περίπου 4.40 μm από την επιφάνεια και έχει εύρος 808.7 nm. Δηλαδή κατά την εμφύτευση σε τυχαία κατεύθυνση τα ιόντα σταματούν σε μικρότερο βάθος και σχηματίζουν μικρότερο εύρος ζώνης, να σημειωθεί ότι η ενέργεια εμφύτευσης για το ^{16}O είναι ίση με 5 MeV και για τις δυο περιπτώσεις εμφύτευσης. Είναι προφανές ότι τα ιόντα που εμφυτεύονται σε τυχαία κατεύθυνση στο κρύσταλλο δέχονται μεγαλύτερη δύναμη ανάσχεσης, χάνουν ευκολότερα ενέργεια, δεν εμφυτεύονται σε μεγάλο βάθος και δεν προκαλούν μεγάλη καταστροφή στο τέλος της εμφύτευσης. Το εύρος ζώνης εμφύτευσης έχει υποδιπλασιαστεί σε σχέση με το καναλικό τρόπο. Όμοια παρατηρούμε ρωγμές που οφείλονται στη κοπή του δισκιδίου. Σε αυτή την εικόνα έχουμε μεγαλύτερη εστίαση 40000 και τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων 10 kV.

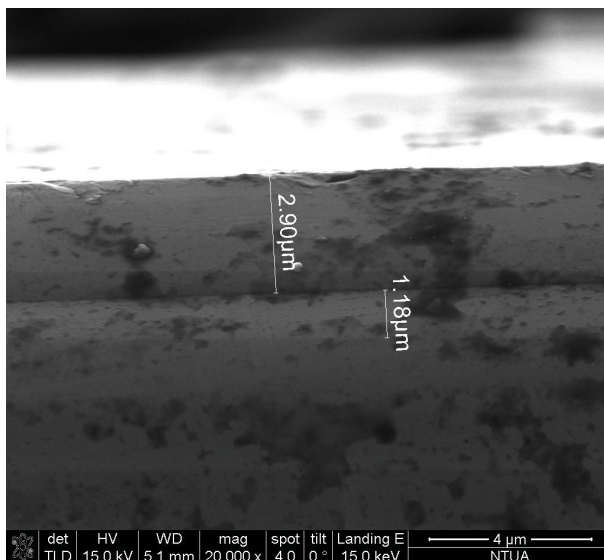
Συνεχίζοντας στην εικόνα 5.5 παρατηρούμε την εμφυτευμένη περιοχή ιόντων ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση. Η εμφυτευμένη περιοχή απέχει 4.42 μm από την επιφάνεια και έχει εύρος 764.9 nm. Η ενέργεια εμφύτευσης του άνθρακα σε τυχαία κατεύθυνση ήταν 4 MeV, με σκοπό να φθάσει στο ίδιο βάθος όπως τα ιόντα οξυγόνου εμφυτευμένα σε τυχαία κατεύθυνση, δεδομένου ότι ο άνθρακας έχει μικρότερο ατομικό αριθμό. Η εστίαση είναι 40000 και η τάση επιτάχυνσης



Σχήμα 5.4: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση.



Σχήμα 5.5: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση.

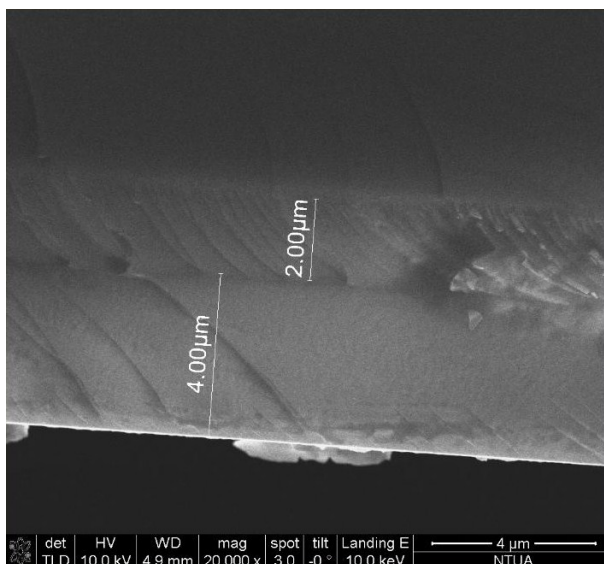


Σχήμα 5.6: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C με καναλικό τρόπο.

των ηλεκτρονίων 15 kV.

Για τη περίπτωση εμφύτευσης ιόντων ^{12}C με καναλικό τρόπο, προέκυψε πρόβλημα κατά τη διάρκεια του πειράματος στον επιταχυντή με αποτέλεσμα η κάτοψη της εμφυτευμένης περιοχής να μην βρίσκεται στην ίδια ευθεία γραμμή με τις άλλες τρεις περιπτώσεις εμφυτευμένων ιόντων. Στη κάτοψη του δισκιδίου ήταν ευδιάκριτη μικρή μετατόπιση της εμφυτευμένης περιοχής προς τα αριστερά, σε σχέση με τις άλλες τρεις περιπτώσεις εμφυτευμένων ιόντων. Οπότε ο άξονας που έγινε η κοπή του δισκιδίου δεν διέσχιζε και αυτό το spot στο μέγιστο της συγκέντρωσης κατανομής. Επομένως για τον άνθρακα που είχε εμφυτευθεί με καναλικό τρόπο δεν έγινε μελέτη στο μέγιστο της συγκέντρωσης κατανομής. Η ενέργεια εμφύτευσης του άνθρακα με καναλικό τρόπο ήταν επίσης 4 MeV. Όπως φαίνεται στη εικόνα 5.6 η εμφυτευμένη περιοχή απέχει 2.90 μm από την επιφάνεια και έχει εύρος 1.18 nm. Η εστίαση είναι 20000 και η τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων 15 kV.

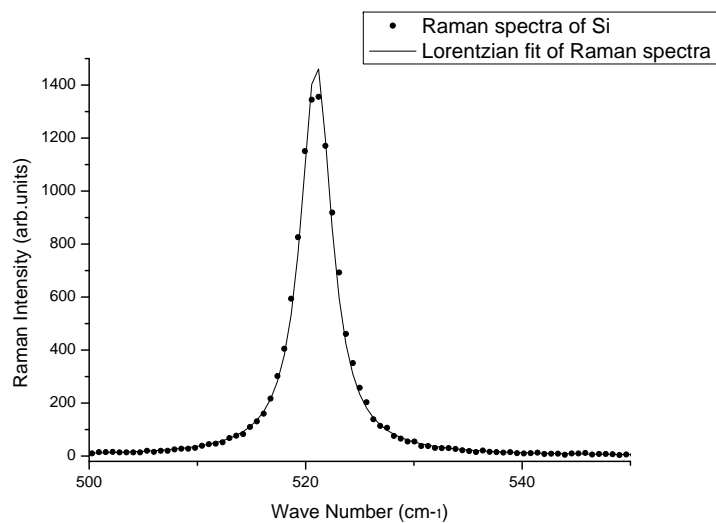
Ακόμη στην εικόνα 5.7 φαίνεται πολύ καθαρά η εμφυτευμένη περιοχή ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο. Η ενέργεια εμφύτευσης ήταν 8 MeV και η εμφυτευμένη περιοχή απέχει 4.00 μm από την επιφάνεια και έχει εύρος 2.00 μm. Η εστίαση είναι 20000 και η τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων 10 kV. Οι ρωγμές φαίνονται ακόμη πιο έντονα στην εμφυτευμένη περιοχή, επομένως η καταστροφή εκεί είναι μεγαλύτερη.



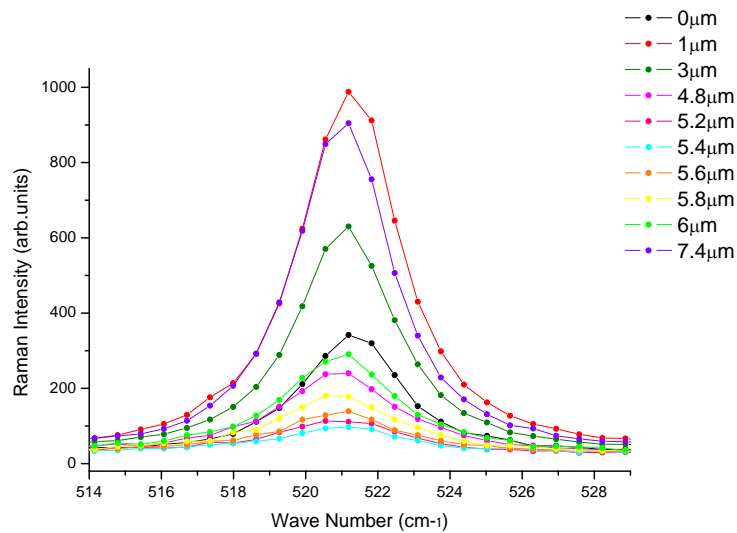
Σχήμα 5.7: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{28}Si με καναλικό τρόπο.

5.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας micro-Raman

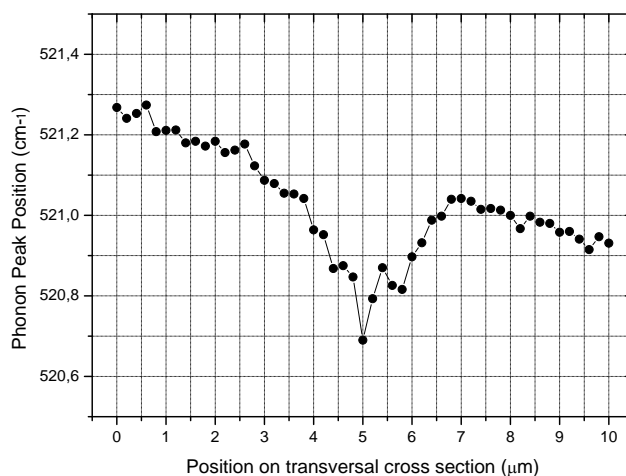
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μελέτης με φασματοσκοπία Raman των 5 διαφορετικών περιοχών με εμφυτευμένα ιόντα. Τα δείγματα χαρτογραφήθηκαν με τη δέση του laser σε συνολική απόσταση 10 μm από την επιφάνεια. Έγινε καταγραφή φασμάτων χρονικής διάρκειας 3 min με βήμα μετατόπισης 0.2 μm . Σκοπός των μετρήσεων ήταν να παρατηρηθούν οι αλλαγές στη θέση κορυφής (Phonon Peak Position (cm^{-1})), στην ένταση (Raman Intensity (arb.units)) και στο εύρος (Linewidth FWHM (cm^{-1})) του φωνονίου 521 cm^{-1} του πυριτίου. Η προσαρμογή (fitting) των φασμάτων με τη Lorentzian καμπύλη του προγράμματος fityk όπου προσδιορίζει τη θέση, την ένταση και το εύρος της κορυφής. Αρχικά κάνουμε προσαρμογή με μια Linear καμπύλη γιατί ο άξονας της έντασης δεν άρχιζε πάντα από το μηδέν και έπειτα κάνουμε προσαρμογή με τη Lorentzian καμπύλη. Τυπικό παράδειγμα προσαρμογής φάσματος απεικονίζεται στο σχήμα 5.8. Έτσι λοιπόν, μετά τη προσαρμογή των φασμάτων απεικονίζουμε τα γραφήματα της θέσης κορυφής, της έντασης και του εύρους του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή (Position on transversal cross section (μm)). Μηδέν στην εγκάρσια διατομή ορίζουμε τη θέση της επιφάνειας, που φαίνεται και από τις εικόνες SEM. Αρχικά στο σχήμα 5.9 απεικονίζονται φάσματα Raman στη φασματική περιοχή



Σχήμα 5.8: Προσαρμογή με Lorentzian καμπύλη του φάσματος Raman του Si.

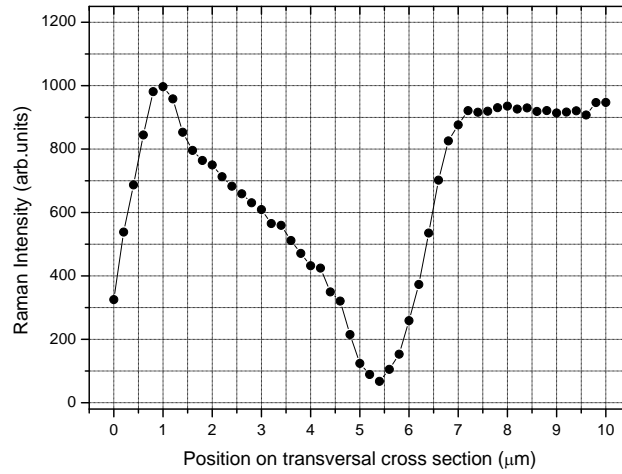


Σχήμα 5.9: Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.

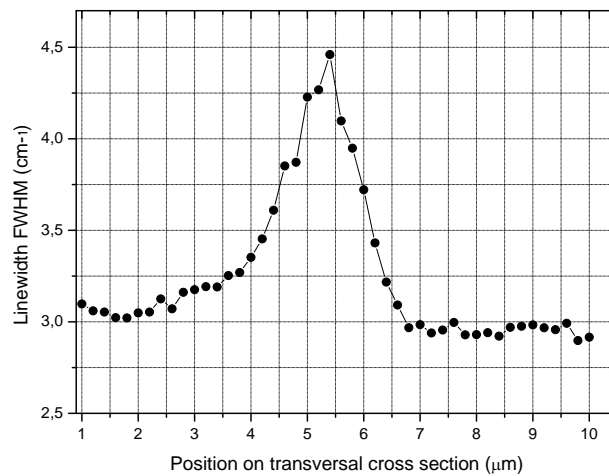


Σχήμα 5.10: Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.

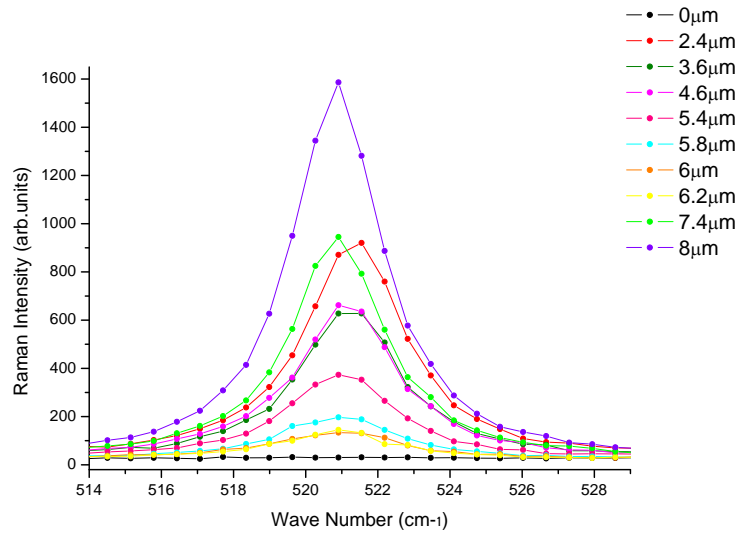
του φωνονίου του Si από το δείγμα στο οποίο έχει γίνει εμφύτευση ^{16}O με καναλικό τρόπο, για διάφορες θέσεις στην εγκάρσια διατομή. Η επιλογή των θέσεων έγινε με τρόπο που να φαίνεται ευδιάκριτα η μετατόπιση της θέσης, η μείωση της έντασης και η αύξηση του εύρους της κορυφής 521 cm^{-1} του φωνονίου του πυριτίου στην εμφυτευμένη περιοχή. Στη συνέχεια στο σχήμα 5.10 παρουσιάζεται για το ^{16}O που έχει εμφυτευθεί με καναλικό τρόπο η θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή. Παρατηρούμε στο εύρος της εμφυτευμένης περιοχής, περίπου $4\text{--}6\ \mu\text{m}$ από την επιφάνεια, έντονη μετατόπιση της θέσης κορυφής προς τιμές μικρότερες του 521 . Αντίστοιχα η ένταση του φωνονίου όπως φαίνεται στο σχήμα 5.11 μειώνεται πάρα πολύ στην εμφυτευμένη περιοχή. Σημειώνουμε ότι δέσμη του laser έχει διάμετρο $1\ \mu\text{m}$, έτσι σε απόσταση $1\ \mu\text{m}$ από την επιφάνεια είναι σίγουρο ότι σκεδάζεται το 100% της δέσμης. Αρχικά η ένταση του φωνονίου αυξάνεται καθώς η δέσμη εισχωρεί από τη επιφάνεια προς τα μέσα στην εγκάρσια διατομή του δισκιδίου. Έπειτα αρχίζει να μειώνεται καθώς υπάρχει μερική καταστροφή του κρυστάλλου της περιοχής που διέσχισαν τα ιόντα, μέχρι να καταλήξουν στην εμφυτευμένη περιοχή. Μετά την εμφυτευμένη περιοχή η ένταση επανέρχεται σε υψηλές τιμές καθώς το πυρίτιο είναι κρυσταλλικό. Επιπρόσθετα το εύρος κορυφής του φωνονίου στο Full Width at Half Maximum (FWHM) παρουσιάζει στην εμφυτευμένη περιοχή $4\text{--}6\ \mu\text{m}$ αύξηση περίπου 1.5 cm^{-1} .



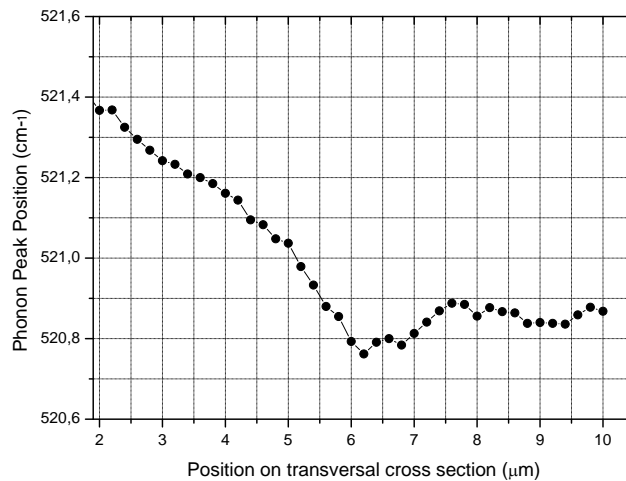
Σχήμα 5.11: Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.



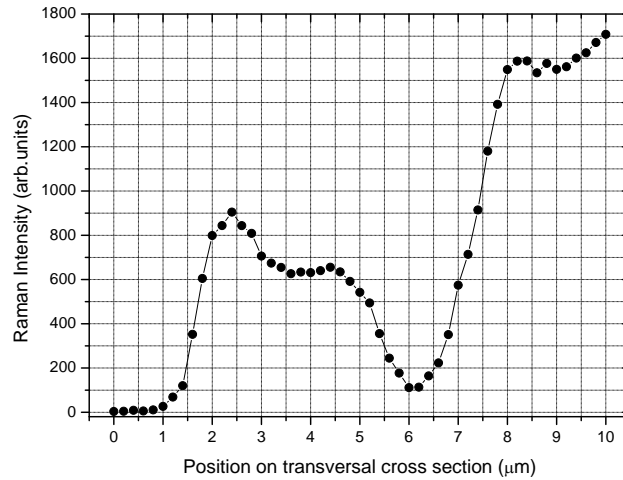
Σχήμα 5.12: Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O με καναλικό τρόπο.



Σχήμα 5.13: Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ¹⁶O σε τυχαία κατεύθυνση.

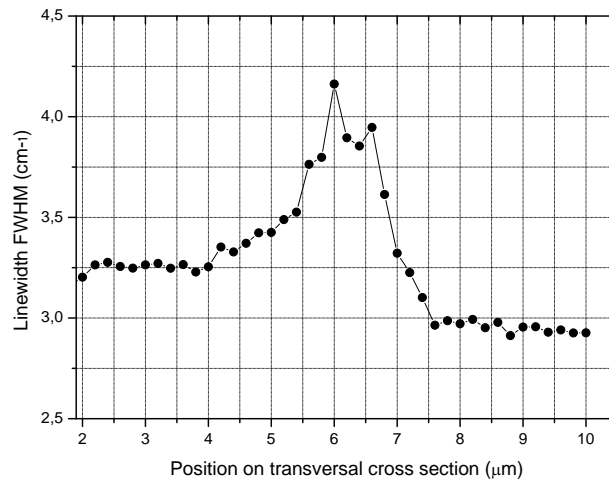


Σχήμα 5.14: Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ¹⁶O σε τυχαία κατεύθυνση.



Σχήμα 5.15: Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση.

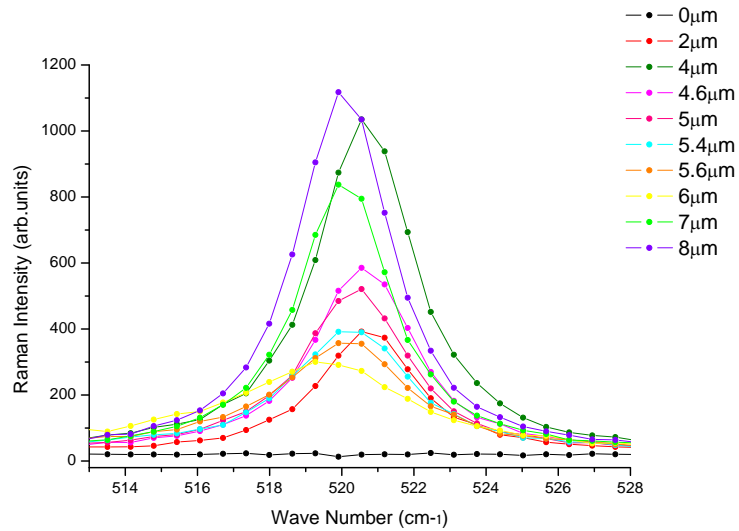
Ακολουθεί το σχήμα 5.13, όπου απεικονίζονται φάσματα Raman στη φασματική περιοχή του φωνονίου του Si από το δείγμα στο οποίο έχει γίνει εμφύτευση ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση, για διάφορες θέσεις στην εγκάρσια διατομή. Στην εμφυτευμένη περιοχή περίπου 4.5-6 μm από την επιφάνεια, έχουμε μετατόπιση της θέσης κορυφής του φωνονίου προς χαμηλότερες συχνότητες, μείωση της έντασης και αύξηση του εύρους κορυφής. Η θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή για το ^{16}O που έχει εμφυτευθεί με τυχαίο τρόπο παρουσιάζεται στο σχήμα 5.14. Από το σχήμα 5.15, της έντασης του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης, συμπεραίνουμε ότι ο κρύσταλλος παρουσιάζει μερική καταστροφή στη περιοχή 2.5-4.5 μm καθώς η ένταση είναι αρκετά χαμηλότερη από τη περιοχή 8-10 μm όπου το πυρίτιο είναι απόλυτα κρυσταλλικό. Στο εύρος της εμφυτευμένης περιοχής 4.5-6 μm , η ένταση του φωνονίου μειώνεται περίπου στο 7% της έντασης στη κρυσταλλική περιοχή, άρα ο κρύσταλλος έχει υποστεί εκτεταμένη καταστροφή λόγω της εμφύτευσης. Αντίστοιχα στο σχήμα 5.16, απεικονίζεται η αύξηση του εύρους της κορυφής του φωνονίου για το ^{16}O που έχει εμφυτευθεί σε τυχαία κατεύθυνση. Στην εμφυτευμένη περιοχή το εύρος αυξάνεται περίπου κατά 1 cm^{-1} . Τα ιόντα του οξυγόνου εμφυτεύθηκαν με υψηλή ενέργεια 5 MeV και για τις δυο περιπτώσεις εμφύτευσης καναλική και τυχαία. Συγκρίνοντας τα σχήματα 5.11 και 5.15 παρατηρούμε ότι πριν την εμφυτευμένη περιοχή, που είναι περίπου



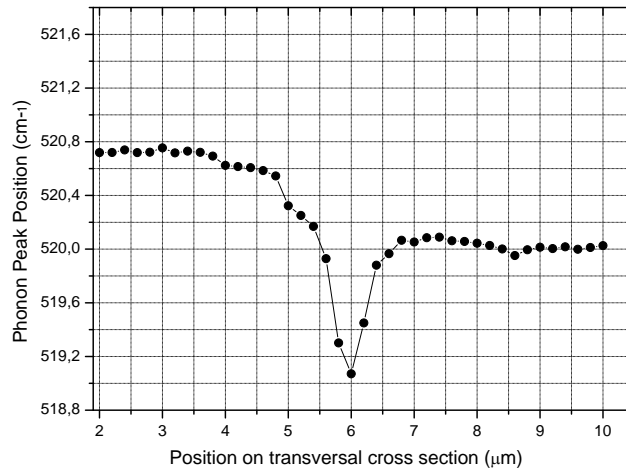
Σχήμα 5.16: Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{16}O σε τυχαία κατεύθυνση.

στο ίδιο βάθος και για τους δυο τρόπους εμφύτευσης, η καταστροφή του κρυστάλλου είναι μεγαλύτερη για τη τυχαία περίπτωση καθώς η ένταση δεν έχει υψηλές τιμές. Στην περίπτωση εμφύτευσης οξυγόνου με καναλικό τρόπο, η ένταση αρχίζει να μειώνεται καθώς πλησιάζουμε στην εμφυτευμένη περιοχή από τιμές συγκρίσιμες με αυτές του κρυσταλλικού πυριτίου, περιοχή 8-10 μm .

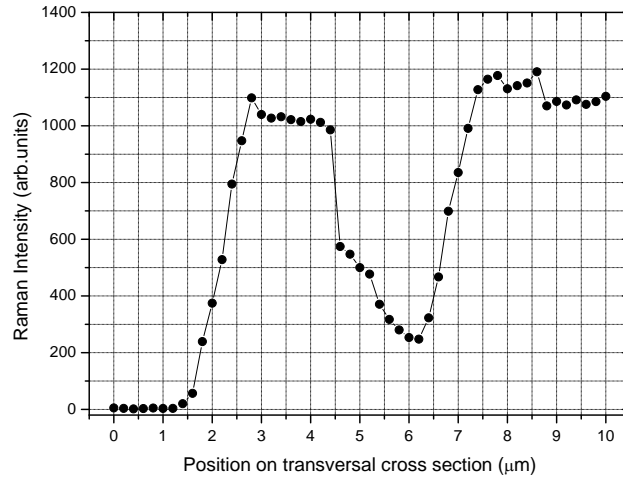
Στην επόμενη περίπτωση, σχήμα 5.17, απεικονίζονται φάσματα Raman στη φασματική περιοχή του φωνονίου του Si από το δείγμα στο οποίο έχει γίνει εμφύτευση ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση, για διάφορες θέσεις στην εγκάρσια διατομή. Επιλέχθηκαν φάσματα που παρουσιάζουν τη μετατόπιση της θέσης κορυφής σε χαμηλότερες συχνότητες, τη μείωση της έντασης και την αύξηση του εύρους κορυφής στην εμφυτευμένη περιοχή 4.5-6 μm . Το σχήμα 5.18 παρουσιάζει τη μετατόπιση της συχνότητας του φωνονίου και το σχήμα 5.19 τη μείωση της έντασης ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή για το ^{12}C που έχει εμφυτευθεί με τυχαίο τρόπο. Και σε αυτή τη περίπτωση πριν την εμφυτευμένη περιοχή, έχει επηρεασθεί η κρυσταλλικότητα του δισκιδίου, καθώς η ένταση είναι χαμηλότερη από τη περιοχή 8-10 μm όπου το πυρίτιο είναι κρυσταλλικό. Συγκρίνοντας την ένταση του άνθρακα που έχει εμφυτευθεί σε τυχαία κατεύθυνση και την ένταση του οξυγόνου που έχει εμφυτευθεί σε τυχαία κατεύθυνση, σχήμα 5.15, παρατηρούμε ότι ο άνθρακας προκαλεί μικρότερη καταστροφή στο κρύσταλλο πριν την εμφυτευμένη περιοχή, σε σχέση



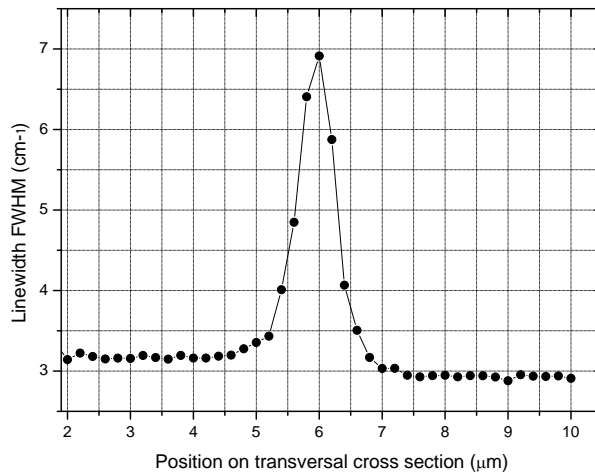
Σχήμα 5.17: Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ¹²C σε τυχαία κατεύθυνση.



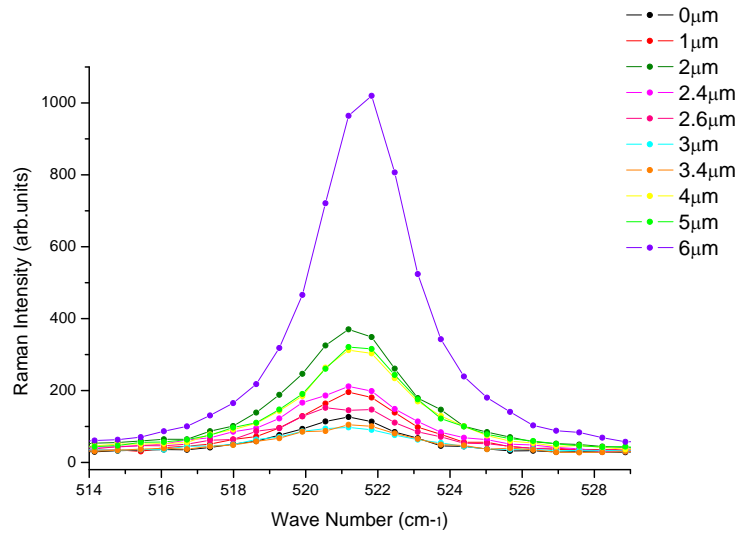
Σχήμα 5.18: Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ¹²C σε τυχαία κατεύθυνση.



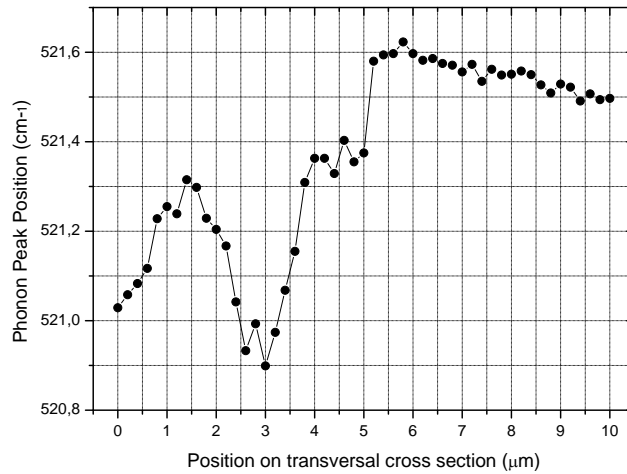
Σχήμα 5.19: Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση.



Σχήμα 5.20: Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C σε τυχαία κατεύθυνση.



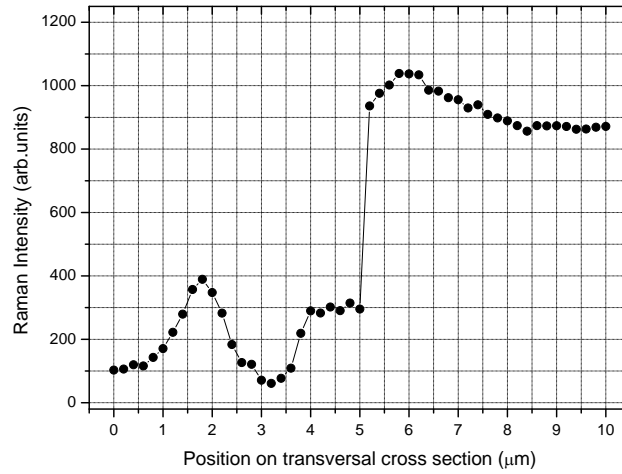
Σχήμα 5.21: Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ¹²C με καναλικό τρόπο.



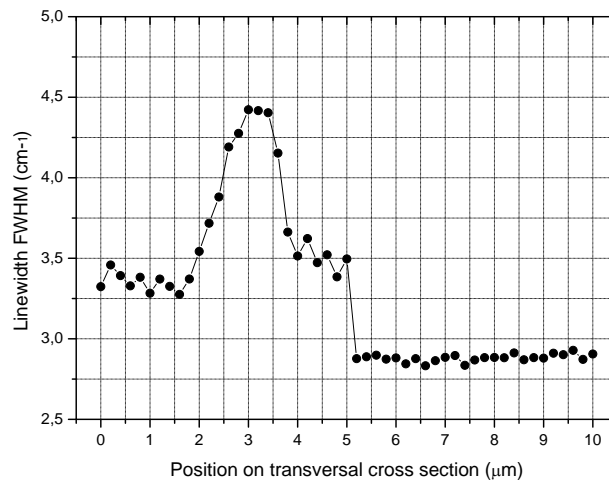
Σχήμα 5.22: Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ¹²C με καναλικό τρόπο.

με το οξυγόνο. Ακόμη η ένταση στην εμφυτευμένη περιοχή δεν μειώνεται τόσο όσο συμβαίνει στο οξυγόνο. Ίσως αυτές οι διαφορές οφείλονται στο μικρότερο ατομικό αριθμό του άνθρακα και την ενέργεια εμφύτευσης 4 MeV, που είναι μικρότερη από αυτή του οξυγόνου. Έτσι τα ιόντα του άνθρακα, συναντούν μικρότερη ανάσχεση από το δυναμικό του κρυστάλλου και επιφέρουν μικρότερη καταστροφή. Ωστόσο η αύξηση του εύρους της κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή για το ^{12}C που έχει εμφυτευθεί με τυχαίο τρόπο, σχήμα 5.20, είναι περίπου 3.5 cm^{-1} στην εμφυτευμένη περιοχή, αρκετά μεγαλύτερη από τη περίπτωση του οξυγόνου. Η επόμενη περίπτωση αφορά την εμφύτευση ιόντων ^{12}C με καναλικό τρόπο. Στο σχήμα 5.21, απεικονίζονται φάσματα Raman στη φασματική περιοχή του φωνονίου του Si από το δείγμα στο οποίο έχει γίνει εμφύτευση ^{12}C με καναλικό τρόπο, για διάφορες θέσεις στην εγκάρσια διατομή. Σε αυτή τη περίπτωση η ενέργεια επιτάχυνσης των ιόντων ήταν 4 MeV, όπως και στην εμφύτευση ιόντων άνθρακα σε τυχαία κατεύθυνση. Ωστόσο τα ιόντα από την εικόνα SEM και τη φασματοσκοπία Raman φαίνεται να εμφυτεύθηκαν σε μικρότερο βάθος, καθώς δεν έγινε μελέτη στο μέγιστο της συγκέντρωσης κατανομής. Στη πραγματικότητα η εμφυτευμένη περιοχή θα έπρεπε να παρουσιάζεται σε λίγο μεγαλύτερο βάθος από την περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων άνθρακα σε τυχαία κατεύθυνση, όπως έδειξαν οι πυρηνικές τεχνικές. Η εμφυτευμένη περιοχή τώρα προκύπτει σε απόσταση περίπου 2.5-3 μm από την επιφάνεια, καθώς δεν έγινε μελέτη στο μέγιστο της συγκέντρωσης κατανομής. Τα χαρακτηριστικά μετατόπισης της θέσης κορυφής, μείωση της έντασης και αύξηση του εύρους κορυφής επιβεβαιώνονται και σε αυτή τη περίπτωση. Στο σχήμα 5.22, παρουσιάζεται η μετατόπιση τη θέσης κορυφής προς χαμηλότερες συχνότητες στην εμφυτευμένη περιοχή. Αντίστοιχα η μείωση της έντασης του φωνονίου παρουσιάζεται στο σχήμα 5.23, όπου η καταστροφή της κρυσταλλικότητας είναι εμφανής στην εμφυτευμένη περιοχή. Πριν την εμφυτευμένη περιοχή, ο κρύσταλλος παρουσιάζει κάποιου είδους καταστροφή, καθώς η ένταση είναι αρκετά χαμηλότερη από τη περιοχή 8-10 μm , όπου το πυρίτιο είναι κρυσταλλικό. Αν συγκριθεί με την εμφύτευση ιόντων άνθρακα σε τυχαία κατεύθυνση, θα έπρεπε η καταστροφή πριν την εμφυτευμένη περιοχή να είναι μικρότερη και όχι μεγαλύτερη. Αυτό συμβαίνει καθώς στη πραγματικότητα η εμφύτευση δεν είναι καναλική, λόγω του προβλήματος στον επιταχυντή. Η αύξηση του εύρους της κορυφής του φωνονίου, απεικονίζεται στο σχήμα 5.24 και είναι περίπου 2 cm^{-1} στην εμφυτευμένη περιοχή.

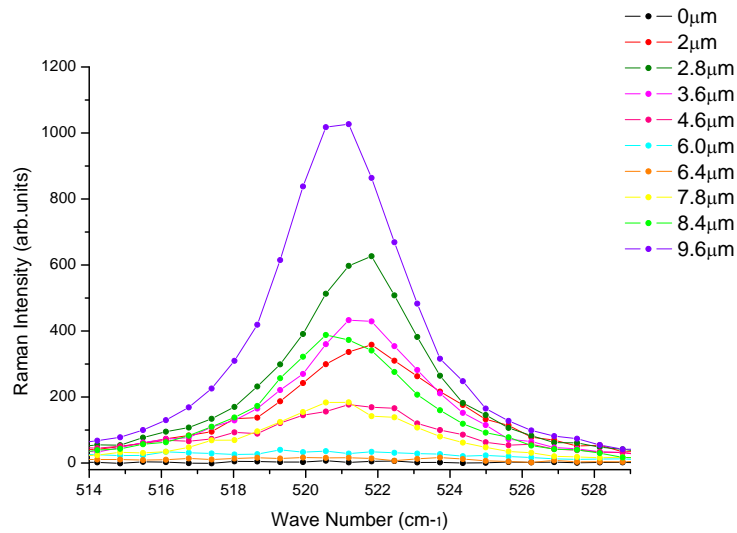
Τέλος, η τελευταία περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων στη παρούσα εργασία αφορά ιόντα πυριτίου, ενέργειας 8 MeV, με καναλικό τρόπο. Στο σχήμα 5.25, παρουσιάζονται φάσματα Raman στη φασματική περιοχή του φωνονίου του Si από το δείγμα στο οποίο έχει γίνει εμφύτευση ^{28}Si με καναλικό τρόπο, για διάφορες θέσεις στην εγκάρσια διατομή. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μετατόπι-



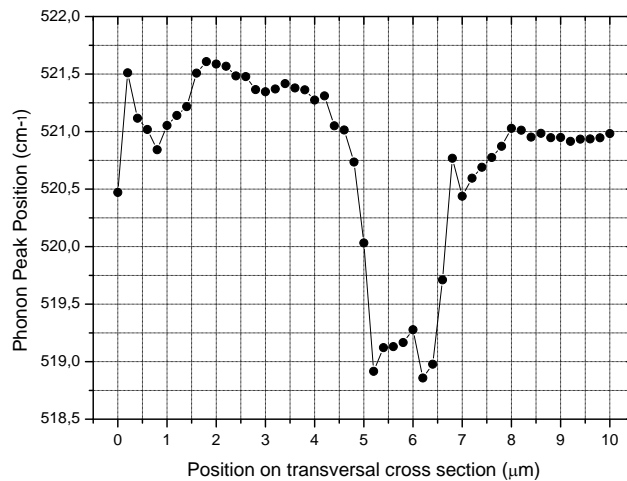
Σχήμα 5.23: Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C με καναλικό τρόπο.



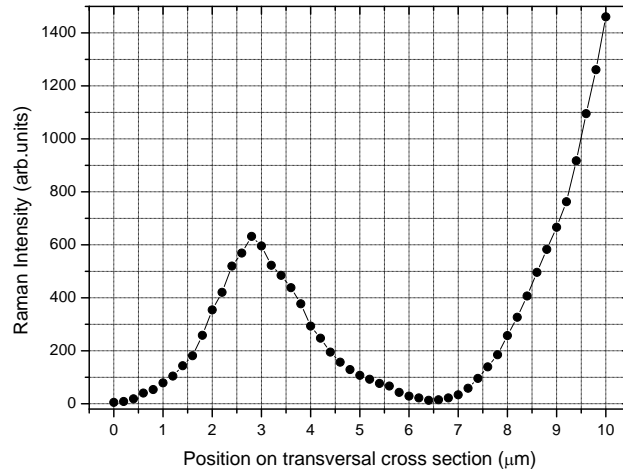
Σχήμα 5.24: Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{12}C με καναλικό τρόπο.



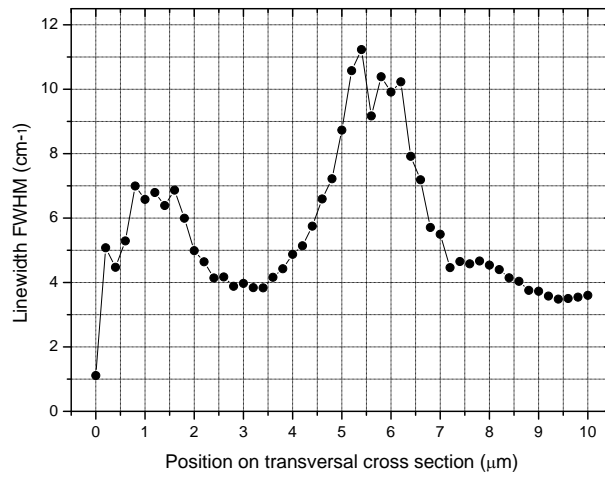
Σχήμα 5.25: Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ²⁸Si με καναλικό τρόπο.



Σχήμα 5.26: Θέση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ²⁸Si με καναλικό τρόπο.



Σχήμα 5.27: Ένταση κορυφής του φωνονίου ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{28}Si με καναλικό τρόπο.



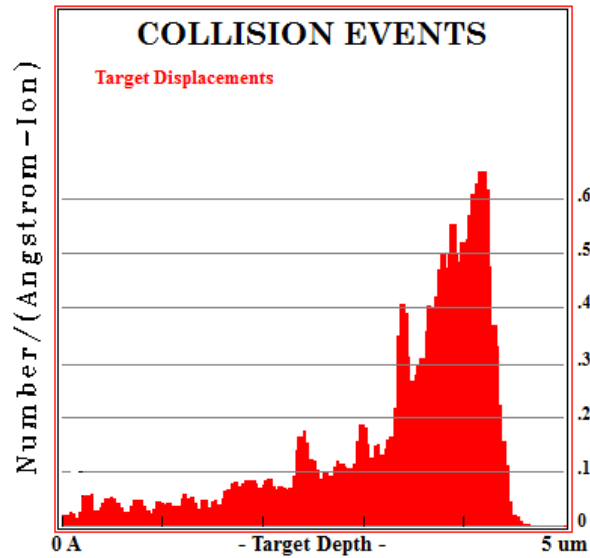
Σχήμα 5.28: Εύρος κορυφής του φωνονίου FWHM ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή που έχουν εμφυτευθεί ιόντα ^{28}Si με καναλικό τρόπο.

ση της θέσης κορυφής προς χαμηλότερες συχνότητες, σχήμα 5.26, είναι περίπου 2 cm^{-1} αρκετά μεγαλύτερη από όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις. Η ένταση σκέδασης Raman από το δείγμα στο οποίο έχει εμφυτευθεί ^{28}Si με καναλικό τρόπο, σχήμα 5.27, σχεδόν μηδενίζεται στην εμφυτευμένη περιοχή 4-6.5 μm . Ομοίως το εύρος της κορυφής του φωνονίου, αυξάνεται περίπου 7 cm^{-1} , περισσότερο από κάθε άλλη περίπτωση. Αυτά τα χαρακτηριστικά δείχνουν ότι τα ιόντα πυριτίου, ενέργειας 8 MeV, προκαλούν μεγάλη καταστροφή στο κρύσταλλο, τόσο πριν την εμφυτευμένη περιοχή όσο και στο εύρος αυτής της περιοχής. Ίσως τα ιόντα του πυριτίου που έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό με το κρύσταλλο να συναντούν μεγαλύτερη δύναμη πέδησης κατά τη διάρκεια της εμφύτευσης και έτσι προκαλούν μεγαλύτερη καταστροφή στο στόχο.

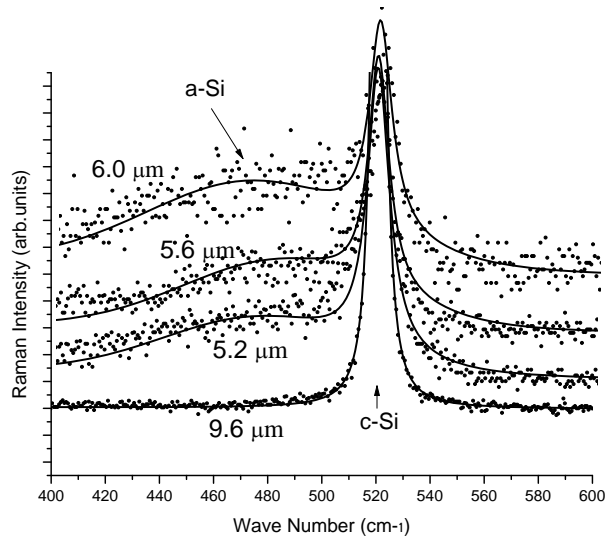
5.3 Μοντέλο εντοπισμού του φωνονίου PCM

Σε αυτό το κεφάλαιο θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε τη μείωση της έντασης, τη μετατόπιση της θέσης και την αύξηση του εύρους κορυφής του φωνονίου, σύμφωνα με το μοντέλο εντοπισμού-Phonon Confinement Model (PCM). Το φαινομενολογικό μοντέλο PCM περιγράφει την αταξία που παρατηρείται στους ημιαγωγούς, μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Περιγράφηκε για πρώτη φορά από τους Richter, Wang και Ley [15]. Έδειξαν ότι το σχήμα και η θέση κορυφής του LO φωνονίου μπορεί να περιγραφεί με το μοντέλο περιορισμού PCM. Το μοντέλο παραδέχεται ότι το φωνόνιο δεν εκτείνεται στο άπειρο (όπως σε κανονικό κρύσταλλο) αντίθετα εξασθενεί. Η εξασθένιση χαρακτηρίζεται από τη σχέση $\exp(-\frac{\alpha L^2}{L^2})$ όπου L το μήκος περιορισμού του φωνονίου. Η επιλογή του πλάτους του φωνονίου στο σύνορο (τιμή του α) είναι αυθαίρετη. Ο Whilst Richter [15] χρησιμοποίησε ως μέγιστη τιμή του πλάτους του φωνονίου στο σύνορο $1/e$, αντίθετα ο Campbell [16] χρησιμοποίησε καλύτερη προσέγγιση, τη τιμή $\exp(-4\pi^2)$. Με αυτή την αλλαγή, οι προβλέψεις του PCM ήρθαν σε συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις του αμορφοποιημένου πυριτίου λόγω ιοντικής εμφύτευσης. Θα αναλύσουμε κυρίως την εμφύτευση ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο ενέργειας 8 MeV καθώς παρατηρήθηκε εντονότερη καταστροφή στο κρύσταλλο σε σχέση με τα ιόντα άνθρακα και οξυγόνου. Για τη περίπτωση των ιόντων πυριτίου προέκυψε μεγαλύτερη μετατόπιση της θέσης κορυφής, εντονότερη μείωση της έντασης και πιο μεγάλη αύξηση του εύρους κορυφής του φωνονίου 521 cm^{-1} . Με τη βοήθεια της προσομοίωσης εμφύτευσης ιόντων από το SRIM, έχουμε μια ποιοτική εικόνα 5.29 για τις μετατοπίσεις ατόμων του στόχου-Displacement Per target Atom (DPA), που προκαλεί κάθε εμφυτευμένο ιόν Si συναρτήσει του βάθους. Δυστυχώς το πρόγραμμα κάνει προσομοίωση μόνο για εμφύτευση σε τυχαία κατεύθυνση, ωστόσο παραδεχόμαστε ότι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά είναι περίπου ίδια για τη καναλική εμφύτευση ^{28}Si ενέργειας 8 MeV. Παρατηρούμε, σχήμα 5.29, ότι σε βάθος περίπου $4.5 \mu\text{m}$ από την επιφάνεια έχουμε το μέγιστο αριθμό μετατοπίσεων ατόμων του στόχου, άρα τη μεγαλύτερη καταστροφή του κρυστάλλου. Η προσομοίωση προσεγγίζει αρκετά καλά τις πειραματικές μετρήσεις Raman που προσδιορίζουν μέγιστη καταστροφή στη περιοχή $4.5-6 \mu\text{m}$ από την επιφάνεια.

Στο σχήμα 5.30 παρουσιάζονται τα φάσματα σε διάφορες θέσεις στην εγκάρσια διατομή, της εμφυτευμένης περιοχής των ιόντων πυριτίου. Παρατηρούμε στις θέσεις 5.2 και $5.6 \mu\text{m}$ από την επιφάνεια αρχίζει να φαίνεται η ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης του άμορφου πυριτίου (a-Si) στα 480 cm^{-1} . Στη θέση $6.0 \mu\text{m}$ από την επιφάνεια, η κορυφή του άμορφου πυριτίου φαίνεται πιο έντονα καθώς η καταστροφή του κρυστάλλου είναι μεγαλύτερη. Αντίθετα στη θέση $9.6 \mu\text{m}$ που έχουμε καθαρό κρυσταλλικό πυρίτιο, καθώς η εμφυτευμένη πε-



Σχήμα 5.29: Προσομοίωση SRIM της μετατόπισης ατόμων του στόχου (DPA) για κάθε εμφυτευμένο ιόν ^{28}Si στο πυρίτιο ως συνάρτηση του βάθους.



Σχήμα 5.30: Φάσματα που απεικονίζουν τη κορυφή του πυριτίου σε διαφορετικά βάθη ως προς την επιφάνεια για τη περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο.

ριοχή απέχει 4-6.5 μm από την επιφάνεια, δεν υπάρχει η κορυφή του άμορφου πυριτίου. Η παρουσία του άμορφου υλικού στην εμφυτευμένη περιοχή αλλάζει τη πυκνότητα με αποτέλεσμα να δημιουργούνται παραμορφώσεις. Το άμορφο πυρίτιο έχει πυκνότητα 5-30% μικρότερη από αυτή του κρυσταλλικού, άρα οι άμορφες περιοχές έχουν μεγαλύτερο όγκο και δημιουργούν συνθήκες αρνητικής πίεσης μέσα στο υλικό. Αυτές οι παραμορφώσεις επηρεάζουν το φάσμα Raman, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, προκαλούν μετατόπιση της θέσης κορυφής προς χαμηλότερες συχνότητες. Επομένως μετά την εμφύτευση ιόντων στο υλικό, λόγω μετατόπισης των ατόμων του στόχου από τις θέσεις τους προκαλείται αμορφοποίηση, ταυτόχρονα συνυπάρχει και η κρυσταλλική φάση καθώς η κορυφή του πυριτίου 521 cm^{-1} συνεχίζει να εμφανίζεται αλλά με μειωμένη ένταση. Η κρυσταλλική φάση συνυπάρχει με τη μορφή νανοκρυστάλλων. Η μείωση της έντασης εξηγείται από το φαινομενολογικό μοντέλο εντοπισμού του φωνονίου PCM. Στους τέλειους κρυσταλλικούς ημιαγωγούς λόγω περιοδικότητας μακράς εμβέλειας του πλέγματος, το μήκος συσχέτισης των δονητικών τρόπων ταλάντωσης είναι άπειρο, με αποτέλεσμα η σκέδαση Raman να περιορίζεται στο κέντρο της ζώνης Brillouin ($q = 0$) στον οπτικό φωνονιακό τρόπο ταλάντωσης. Ως αποτέλεσμα αυτού, το κρυσταλλικό πυρίτιο έχει ένα τριπλά εκφυλισμένο πρώτης τάξης φάσμα Raman. Όταν το υλικό αποκτά ατέλειες, η χαλάρωση των κανόνων επιλογής ($q \neq 0$), επιτρέπει συνεισφορά δονητικών τρόπων ταλάντωσης στη σκέδαση Raman και πιο έξω από το κέντρο της ζώνης Brillouin. Πειραματικά αυτό παρατηρείται ως ασύμμετρη διεύρυνση της γραμμής Raman. Στο κρύσταλλο που δεν έχει καταστραφεί η κυματοσυνάρτηση του φωνονίου με κυματόνυσμα \vec{q}_0 περιγράφεται από τη σχέση (5.1)

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r})e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} \quad (5.1)$$

όπου $u(\vec{q}_0, \vec{r})$ είναι η περιοδικότητα του πλέγματος. Όταν ο κρύσταλλος αποκτά ατέλειες παραδεχόμαστε ότι το φωνόνιο περιορίζεται σε μια σφαίρα διαμέτρου L . Ο περιορισμός του φωνονίου αλλάζει τη κυματοσυνάρτηση σε

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = W(\vec{r}, L)\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r})u(\vec{q}_0, \vec{r}) \quad (5.2)$$

όπου $W(r, L)$ είναι η συνάρτηση βάρους του φωνονίου. Για τη χαρτογράφηση των νανοκρυστάλλων της περιοχής που έχει εμφυτευθεί με ιόντα έχει χρησιμοποιηθεί ως συνάρτηση βάρους του φωνονίου, η Gaussian κατανομή $\exp(\frac{-\alpha r^2}{L^2})$. Μετά από διάφορες προσπάθειες προκειμένου να εκτιμηθεί η μέση απόσταση των ατελειών στο πυρίτιο, η καλύτερη προσέγγιση για το α είναι $8\pi^2$. Για να εκτιμηθεί η επίδραση στο φάσμα Raman, αναπτύσσουμε τη Ψ' σε σειρά Fourier

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3q C(\vec{q}_0, \vec{q})e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (5.3)$$

με συντελεστές Fourier $C(\vec{q}_0, \vec{q})$ που προσδιορίζονται από

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{r})} \quad (5.4)$$

Η κυματοσυνάρτηση του φωνονίου του ναοκρυσταλλικού πυριτίου, είναι η υπέρθεση των ιδιοσυναρτήσεων με q ιδιοδιανύσματα. Για τη Gaussian συνάρτηση βάρους με $\alpha = 8\pi^2$ οι συντελεστές Fourier έχουν τη μορφή

$$|C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2 = \exp[-(q - q_0)^2 L^2 / (4\pi)^2] \quad (5.5)$$

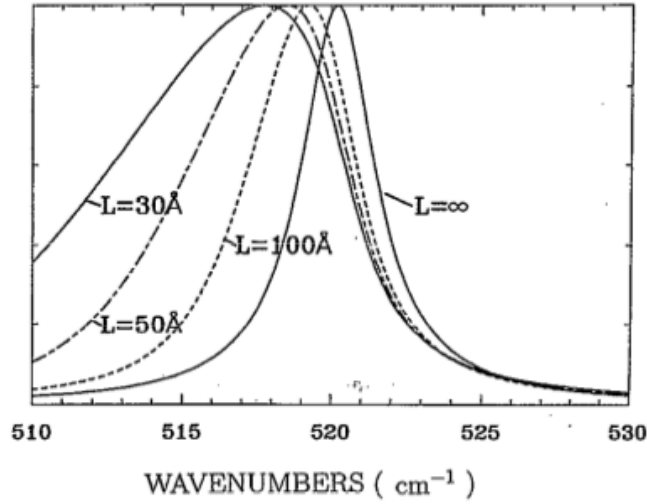
Όταν δεν υπάρχει εντοπισμός του φωνονίου, η ένταση της γραμμής Raman δίνεται από τη σχέση

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_R)^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (5.6)$$

όπου Γ_0 το φυσικό εύρος της κορυφής (3.0 cm^{-1}) και ω_R είναι η ενέργεια στο κέντρο της ζώνης Brillouin, $q_0 = 0$, ($\omega_R = 521 \text{ cm}^{-1}$) για μη εμφυτευμένο πυρίτιο. Στη περίπτωση που έχουμε φωνονιακό εντοπισμό, η σχέση (5.6) τροποποιείται από το συντελεστή της σχέσης (5.5) και ολοκληρώνοντας σε όλες τις δυνατές τιμές του q στη ζώνη Brillouin, η ένταση $I(\omega)$ γίνεται

$$I(\omega) \propto \int_0^\infty \frac{d^3q \exp(-L^2 q^2 / 16\pi^2)}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (5.7)$$

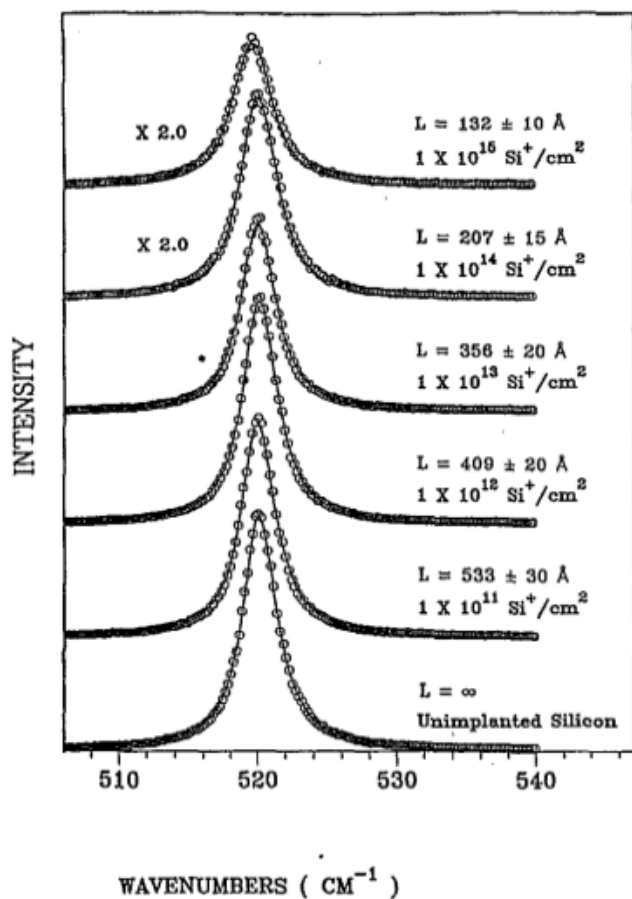
Όπου $\omega(\vec{q}) = A + B \cos(q\pi)$ είναι η προσέγγιση στη μια διάσταση της καμπύλης διασποράς του φωνονίου στον αντίστροφο χώρο για το κρυσταλλικό πυρίτιο στη κατεύθυνση (110). Οι σταθερές A και B προσδιορίζονται από τη φασματοσκοπία νετρονίων στο κρυσταλλικό πυρίτιο στη κατεύθυνση (110). Τα τελικά αποτελέσματα εξαρτώνται από αυτή την έκφραση, καθώς η $\omega(\vec{q})$ έχει παραβολική μορφή στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Το σχήμα 5.31 παρουσιάζει τη γραφική παράσταση της γραμμής Raman ως συνάρτηση του μέσου μεγέθους των ναοκρυσταλλικών περιοχών L (*angstrom*) όπως υπολογίστηκε από τη σχέση (5.7). Από την εικόνα παρατηρούμε, καθώς το L μειώνεται η θέση κορυφής της γραμμής Raman μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες. Ωστόσο ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει τη μετατόπιση της θέσης κορυφής, είναι η παρουσία θλιπτικών ή εφελκυστικών τάσεων. Στη παρούσα εργασία λαμβάνουμε υπόψιν τη μετατόπιση λόγω τάσεων εισάγοντας τη παράμετρο ω_0 στη σχέση (5.7), άρα η ένταση $I(\omega)$ δίνεται από τη σχέση (5.8). Κάνοντας προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τη σχέση (5.8), η επίδραση των μηχανικών τάσεων λόγω των άμορφων περιοχών δε λαμβάνεται υπόψιν για $\omega_0 \simeq 0$.



Σχήμα 5.31: Η εξέλιξη της γραμμής Raman ως συνάρτηση της μείωσης του μήκους συσχέτισης, L , όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.8) για $\omega_0 = 0$ [14].

$$I(\omega) \propto \int_0^\infty \frac{d^3q \exp(-L^2 q^2 / 16\pi^2)}{[\omega - \omega_0 - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (5.8)$$

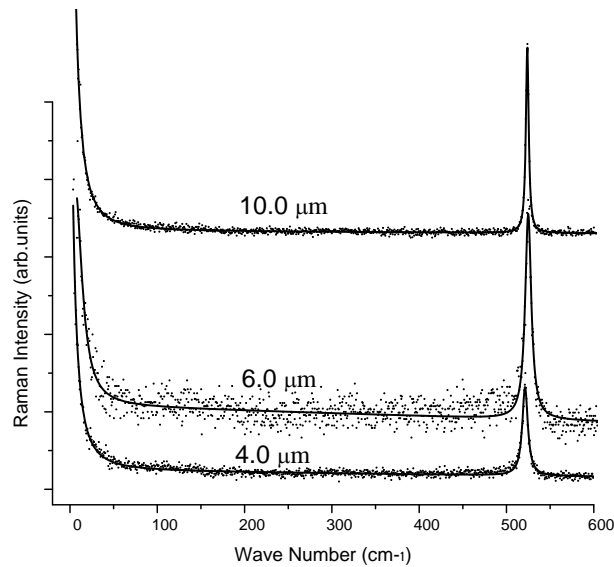
Ο Huang[14] έκανε προσαρμογή των φασμάτων για διάφορες δόσεις, χαμηλότερες από 10^{17} σωματίδια/ cm^2 που ισχύει στη περίπτωση μας, λαμβάνοντας υπόψιν το μήκος συσχέτισης L . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.32. Παρατηρούμε ότι αυξάνοντας τη δόση, το μήκος συσχέτισης L μειώνεται. Θεωρώντας ότι οι νανοκρύσταλλοι είναι σφαίρες και με βάση τις δόσεις εμφύτευσης συμπεραίνουμε ότι, στη περίπτωση μας, προκύπτει ένα τυπικό μέγεθος 10 nm. Ακόμη το μήκος συσχέτισης του φωνονίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετρηθεί η ενεργός κατανομή των ατελειών. Είναι πιθανό οι εντοπισμένες σημειακές ατέλειες να περιορίζουν το φωνόνιο στην εμφυτευμένη περιοχή. Είναι ακόμη πιο πιθανό το φωνόνιο να περιορίζεται και από άμορφες περιοχές μέσα στη νανοκρυσταλλική περιοχή. Επιπλέον ο συνδυασμός άμορφων και νανοκρυσταλλικών περιοχών αυξάνει την απορρόφηση και μειώνει το ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, έτσι εξηγείται η μείωση της έντασης της κρυσταλλικής κορυφής του πυριτίου. Το πιο πιθανό σενάριο για να εξηγηθεί η μείωση περίπου 10% της έντασης, είναι ότι οι ατέλειες και οι άμορφες περιοχές κατανέμονται τυχαία στην εμφυτευμένη περιοχή. Προκειμένου να επαληθεύσουμε ότι η σκέδαση μειώνεται στη περιοχή που έχουν εμφυτευθεί



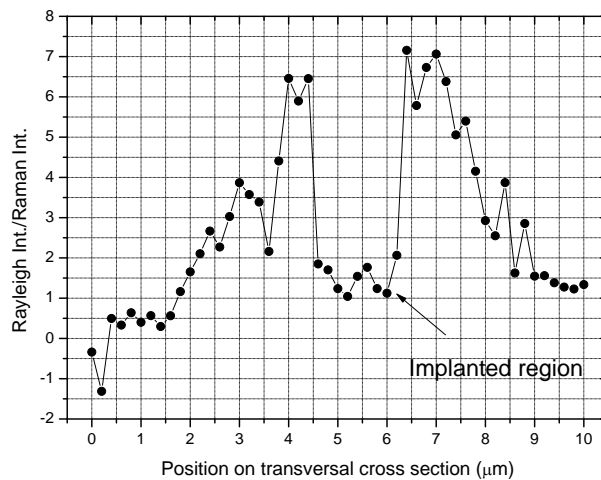
Σχήμα 5.32: Φάσματα Raman MeV-εμφυτευμένου πυριτίου για δόσεις από 10^{11} σωματίδια/ cm^2 έως 10^{15} σωματίδια/ cm^2 . Κύκλοι: πειραματικά δεδομένα, Γραμμή: το μοντέλο εντοπισμού του φωνονίου προσαρμοσμένο στα δεδομένα, L (angstrom) το μήκος συσχέτισης όπως υπολογίστηκε από τη προσαρμογή των δεδομένων σύμφωνα με το PCM μοντέλο[14].

τα ιόντα, επιλέξαμε φασματική περιοχή αρκετά κοντά στη συχνότητα διέγερσης ώστε να ανιχνεύει την «ουρά» της ελαστικής σκέδασης. Παρατηρώντας τη συμπεριφορά της ελαστικής και ανελαστικής έντασης για την εμφύτευση ιόντων πυριτίου, επιβεβαιώνουμε ότι στην περιοχή που έχουν εμφυτευθεί τα ιόντα μειώνεται και η ελαστική σκέδαση. Στο σχήμα 5.33, παρουσιάζεται η ελαστική και η ανελαστική σκέδαση Raman για τις θέσεις 4.0, 6.0 και 10.0 μm στην εγκάρσια διατομή. Στη θέση 4.0 μm από την επιφάνεια που αρχίζει η εμφυτευμένη περιοχή, παρατηρούμε ότι η ελαστική σκέδαση έχει πολύ μεγαλύτερη ένταση από τη σκέδαση Raman. Αντίθετα στο τέλος της εμφυτευμένης περιοχής 6.0 μm από την επιφάνεια, η ένταση της ελαστικής σκέδασης μειώνεται ανάλογα όπως στη σκέδαση Raman. Συνεχίζοντας στη θέση 10.0 μm από την επιφάνεια, το πυρίτιο είναι κρυσταλλικό, βρισκόμαστε σε μεγαλύτερο βάθος από την εμφυτευμένη περιοχή, η ένταση της ελαστικής σκέδασης είναι μεγαλύτερη αλλά και η ένταση της σκέδασης Raman έχει επανέλθει σε κανονικά επίπεδα. Ακολουθεί το σχήμα 5.34 όπου παρουσιάζει το λόγο των εντάσεων της σκέδασης Rayleigh προς τη σκέδαση Raman ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή για την εμφύτευση ιόντων πυριτίου. Αρχικά παρατηρούμε ότι ο λόγος αυξάνεται, άρα η σκέδαση Rayleigh έχει πολύ μεγαλύτερη ένταση από τη σκέδαση Raman σύμφωνα και με τη θεωρία. Στην εμφυτευμένη περιοχή 4.5-6 μm ο λόγος τείνει να γίνει ίσος με τη μονάδα, επομένως όπως μειώνεται η σκέδαση Raman μειώνεται και η σκέδαση Rayleigh. Έπειτα μετά την εμφυτευμένη περιοχή ο λόγος έχει πάλι υψηλές τιμές, καθώς η ελαστική σκέδαση έχει μεγαλύτερη ένταση. Η μείωση που παρατηρείται σε μεγάλο βάθος οφείλεται στην αύξηση της έντασης της σκέδασης Raman και στη δυσκολία προσαρμογής της γραμμής Rayleigh καθώς βλέπουμε μόνο την «ουρά». Δεν μπορέσαμε να καταγράψουμε πλήρως την ελαστική σκέδαση, καθώς κινδυνεύει να καταστραφεί ο φωτοανιχνευτής λόγω ισχυρής έντασης.

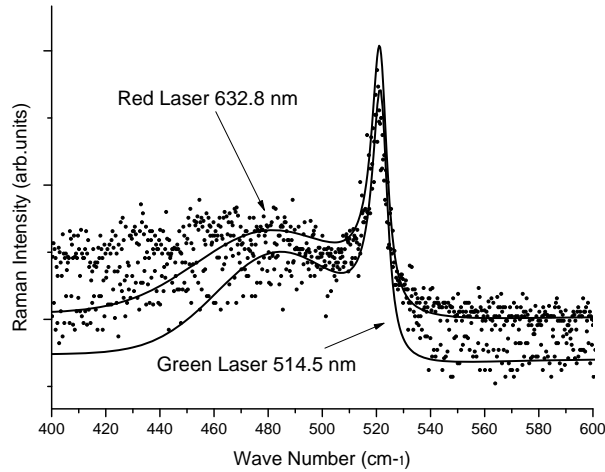
Ακόμη η εμφυτευμένη περιοχή ιόντων πυριτίου μετρήθηκε με φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιώντας κόκκινο laser μήκους κύματος 632.8 nm. Το κόκκινο laser σύμφωνα με το σχήμα 3.5 έχει μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης στο πυρίτιο. Η διαφορετική συχνότητα διέγερσης του κόκκινου φωτός έχει επίπτωση στη δυναμική του συνεχούς φάσματος των ελεύθερων φορέων με το οποίο συμβάλει η διακριτή φωνονιακή κατάσταση. Επιπλέον φορείς αγωγιμότητας θα είχαμε αν το φάσμα Raman με το κόκκινο laser είχε μεγαλύτερη ασυμμετρία από το φάσμα με το πράσινο laser. Το σχήμα 5.35 παρουσιάζει τα φάσματα Raman με το κόκκινο και πράσινο laser για τη περίπτωση εμφύτευσης ιόντων πυριτίου σε βάθος 6 μm από την επιφάνεια. Σε αυτή τη θέση στην εγκάρσια διατομή όπως αναλύθηκε παραπάνω, έχουμε τη χαμηλότερη ένταση κορυφής Raman και την εντονότερη εμφάνιση αμορφοποιημένης περιοχής. Η προσαρμογή των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με τη Fano line-shape της σχέσης



Σχήμα 5.33: Ουρά της ελαστικής σκέδασης Rayleigh και η ανελαστική σκέδαση Raman στις θέσεις 4.0, 6.0 και 10.0 μm στην εγκάρσια διατομή, για τη περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο.



Σχήμα 5.34: Ο λόγος των εντάσεων της σκέδασης Rayleigh προς τη σκέδαση Raman, για τη περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο, ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή.



Σχήμα 5.35: Φάσματα Raman με το κόκκινο και πράσινο laser για τη περίπτωση εμφυτευμένων ιόντων ^{28}Si με καναλικό τρόπο, προσαρμοσμένα με τη Fano line-shape στη θέση $6.0 \mu\text{m}$ της εγκάρσιας διατομής.

(2.27). Ο παράγοντας ασυμμετρίας q για το πράσινο laser ήταν $q_{\text{Green}} \simeq 6$ και για το κόκκινο laser $q_{\text{Red}} \simeq 7.5$. Οπότε ο λόγος ασυμμετρίας της σχέσης (2.33) είναι $Asymmetryratio_{\text{Green}} \simeq 1.4$ για το πράσινο και $Asymmetryratio_{\text{Red}} \simeq 1.3$ για το κόκκινο. Επομένως η ασυμμετρία και ο λόγος ασυμμετρίας διαφέρουν ελάχιστα για τα δυο διαφορετικά χρώματα. Άρα τα εμφυτευμένα ιόντα δεν προσδίδουν επιπλέον φορείς αγωγιμότητας στο δισκίδιο του πυριτίου. Οι μετρήσιμες τιμές ασυμμετρίας $q_{\text{Green}} \simeq 6$ και $q_{\text{Red}} \simeq 7.5$ επιβεβαιώνουν ότι το φωνόνιο 521 cm^{-1} του πυριτίου παρεμβάλλεται σε συνεχείς ενεργειακές καταστάσεις στη ζώνη αγωγιμότητας ή στο χάσμα του ημιαγωγού. Οι συνεχείς ενεργειακές καταστάσεις ίσως δημιουργούνται από τις ατέλειες που αναφέρθηκαν παραπάνω λόγω της εμφύτευσης αλλά και από τις άμορφες περιοχές. Γενικά γνωρίζουμε ότι οι ενεργειακές ζώνες του άμορφου πυριτίου παρουσιάζουν πολύ υψηλή πυκνότητα καταστάσεων κυρίως στο ενεργειακό χάσμα, λόγω ελλειπών συνδέσεων μεταξύ των ατόμων. Οπότε το φωνόνιο του πυριτίου παρεμβάλλεται στις συνεχείς ενεργειακές καταστάσεις που δημιουργούνται από αυτές τις περιοχές [27].

Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι αλλαγές στο κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου λόγω εμφύτευσης ιόντων οξυγόνου, άνθρακα και πυριτίου. Αρχικά επιβεβαιώθηκε το βάθος εμφύτευσης των ιόντων που είχε υπολογισθεί από τις πυρηνικές τεχνικές και είναι ευδιάκριτο από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η φασματοσκοπία Raman δίνει πληροφορία για τη καταστροφή του πλέγματος, όχι μόνο στην εμφυτευμένη περιοχή, αλλά σε όλη τη διαδρομή που διανύουν τα ιόντα από την επιφάνεια του δισκιδίου έως τη ζώνη εμφύτευσης. Μέσω του μοντέλου εντοπισμού του φωνονίου καταλήγουμε ότι ο κρύσταλλος στη ζώνη εμφύτευσης αποτελείται από άμορφες και νανοκρυσταλλικές περιοχές. Τα χαρακτηριστικά της αμορφοποίησης είναι πιο έντονα για τη περίπτωση εμφύτευσης ιόντων πυριτίου. Η ευαισθησία της φασματοσκοπικής μεθόδου Raman στην ανίχνευση ατελειών του πλέγματος είναι πολύ σημαντική, ιδιαίτερα στη περίπτωση εμφύτευσης ιόντων πυριτίου, καθώς οι πυρηνικές τεχνικές δεν μπορούν να εφαρμοστούν λόγω ταυτόσημων ιόντων προσμίξεων-δισκιδίου. Η μελέτη του πλέγματος είναι μια έμμεση μέθοδος για να κατανοηθεί η φύση του καναλικού και τυχαίου τρόπου εμφύτευσης ιόντων. Ειδικότερα η καναλική εμφύτευση ιόντων υψηλής ενέργειας, της τάξης των Mega-electron-Volt MeV, θα έχει πολλές τεχνολογικές εφαρμογές στο τομέα των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Επομένως η κατανόηση των μηχανισμών πέδησης της δέσμης από το δυναμικό του κρυσταλλικού πλέγματος, είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Συμπερασματικά, από τη μελέτη του κρυστάλλου με φασματοσκοπία Raman τα ιόντα αλληλεπιδρούν με το δυναμικό του πλέγματος σε όλη τη διαδρομή εμφύτευσης. Ωστόσο όταν έχουν χάσει το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους και ακινητοποιούνται στη ζώνη εμφύτευσης, προκαλούν αμορφοποίηση και θρυμματισμό σε νανοκρυστάλλους.

Παράρτημα

Η μελέτη της κορυφής 521 cm^{-1} του πυριτίου σε διαφορετικές θέσεις στην εγκάρσια διατομή σε βάθος $10.0\ \mu\text{m}$ από τη επιφάνεια με βήμα μετατόπισης $0.2\ \mu\text{m}$, απαιτεί τη λήψη και επεξεργασία ενός σημαντικού όγκου δεδομένων. Τα περισσότερα προγράμματα που χρησιμοποιούνται για τη προσαρμογή (fitting) φασμάτων δουλεύουν με πολλά φάσματα ταυτόχρονα, όμως δημιουργούν μη πρακτικά αρχεία, η μεταφορά δεδομένων από τα οποία αποτελεί επίπονη διαδικασία. Παρακάτω θα αναπτυχθούν βασικές διεργασίες που επιτρέπουν ταχύτερο ρυθμό απόκτησης των δεδομένων.

Λογισμικό FitYK

Το FitYK αποτελεί ένα δωρεάν λογισμικό όπου οποιοσδήποτε χρήστης Linux συστήματος μπορεί να εγκαταστήσει με τη χρήση της εντολής:

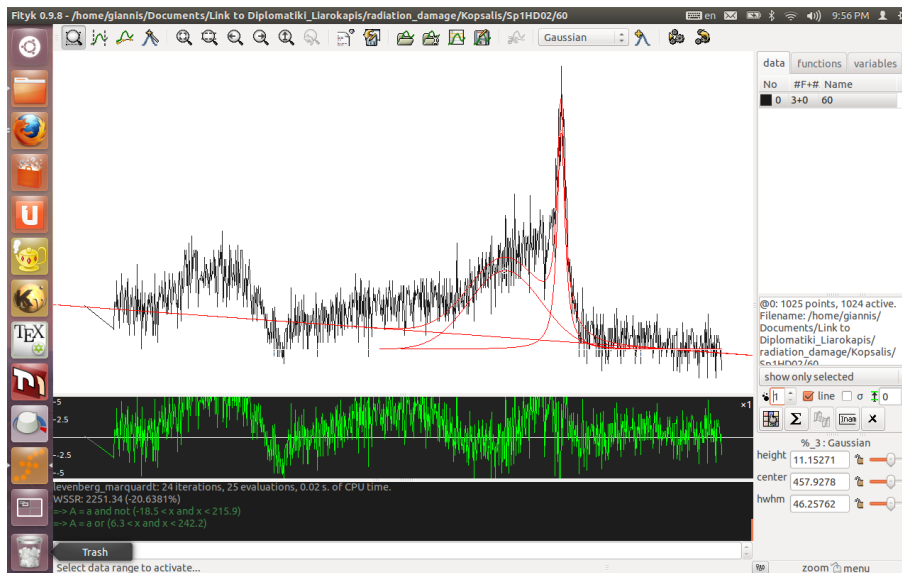
```
sudo apt-get install fityk
```

Είναι ένα πρόγραμμα που απεικονίζει κάθε συνάρτηση ξεχωριστά, διευκολύνοντας το χρήστη να αποφύγει αποτελέσματα fitting που είναι μη-ρεαλιστικά. Δυστυχώς δεν υπολογίζει σφάλματα προσαρμογής, αποτελεί καλή επιλογή για απλά φάσματα λίγων κορυφών και είναι πολύ εύχρηστο. Η σωστή ονομασία των αρχείων, αποτελεί το σημείο κλειδί για τη σωστή συλλογή των δεδομένων. Για να μπορέσει ο χρήστης να “τραβήξει” τα στοιχεία κάθε fitting αρκεί, με την ολοκλήρωση του fitting να επιλέξει Functions→Export Peak Parameters. Με αυτή την επιλογή θα ανοίξει η μάσκα για την αποθήκευση ενός *.peaks αρχείου. Η ονοματολογία που ακολουθήθηκε ήταν *peakτιμή_θέσης.peaks*, π.χ. peak02.peaks. Η έξοδος της παραπάνω εντολής ήταν ένα ASCII αρχείο με την εξής μορφή:

```
Peak Type Center Height Area FWHM parameters...
```

```
%_1 Lorentzian 521.511 8.6575 69.0511 5.0776 8.6575 521.511 2.5388
```

Με αυτό το τρόπο, έχει γίνει το πρώτο βήμα, η εξαγωγή δηλαδή των απαρα-

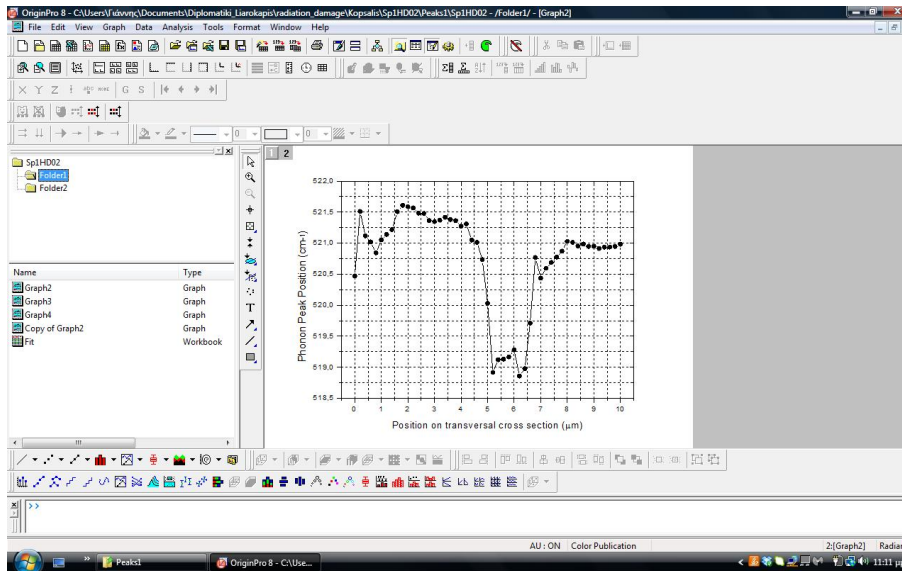


Σχήμα 5.36: Οθόνη χρήσης του λογισμικού FitYK

ίτητων στοιχείων για τη Lorentzian κατανομή που χρησιμοποιήθηκε στη θέση των $0.2 \mu\text{m}$ από τη επιφάνεια, όπως φαίνεται στο παράδειγμα. Δουλεύοντας με παρόμοιο τρόπο για όλες τις θέσεις, ο χρήστης θα έχει στο δίσκο του ένα πλήθος αρχείων ίσο με το σύνολο των θέσεων που μετρήθηκαν. Το επόμενο και τελικό βήμα είναι η χρήση ενός shell script φτιαγμένου να τραβήξει από κάθε *.peaks αρχείο τα κατάλληλα νούμερα που χρειάζεται για να γίνει σωστά η συγκέντρωση των παραπάνω στοιχείων.

Λογισμικό Origin

Για τη παρουσίαση των πειραματικών μετρήσεων Raman για κάθε περίπτωση εμφυτευμένου ιόντος χρησιμοποιήθηκε το δημοφιλές λογισμικό Origin. Με το Origin πραγματοποιήθηκαν οι γραφικές παραστάσεις που παρουσιάζουν τη θέση κορυφής, την ένταση και το εύρος του φωνονίου 521 cm^{-1} ως συνάρτηση της θέσης στην εγκάρσια διατομή. Ακόμη με τη βοήθεια του λογισμικού παρουσιάζονται φάσματα Raman σε διάφορες θέσεις στην εγκάρσια διατομή, γύρω από τη κορυφή 521 cm^{-1} , όπου φαίνεται η μετατόπιση τη θέσης κορυφής, η μείωση της έντασης και η αύξηση του εύρους. Όλες οι γραφικές παραστάσεις στη παρούσα εργασία σχεδιάστηκαν με το Origin καθώς δίνει πολλές δυνατότητες παρουσίασης πειραματικών δεδομένων και είναι πολύ εύκολο στη χρήση



Σχήμα 5.37: Οθόνη χρήσης του λογισμικού Origin

του. Στη συνέχεια κάνουμε εκτύπωση των γραφημάτων σε pdf προκειμένου να είναι δυνατή η παρουσίαση στη παρούσα εργασία.

Βιβλιογραφία

- [1] V.Paneta,M.Erich,S.Fazinić,M.Kokkoris,I.Kopsalis,S.Petrović, T.Tadić,*Investigation of Deep Implanted Carbon and Oxygen Channeling Profiles in [110] Silicon, using d-NRA and SEM*,to be published in, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*.
- [2] M.Erich,S.Petrović,M.Kokkoris,E.Liarokapis,A.Antonakos,I.Telecki, *Micro-Raman depth profiling of silicon amorphization induced by high-energy ion channeling implantation*, *Journal of Raman Spectroscopy* **4211** 2012.
- [3] I.Kopsalis,M.Kokkoris,V.Paneta,M.Erich,S.Petrović,E.Liarokapis, *Micro-Raman Depth Profiling of Silicon Induced Lattice Modifications by High Energy Ion Implantation*,to be published.
- [4] D. Abriola, A.F. Gurbich, M. Kokkoris,*Evaluation of the $^{12}\text{C}(d, p_0)^{13}\text{C}$ reaction cross-section for energies and detection angles suitable for nuclear reaction analysis*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **301**(2013) 41-46.
- [5] M.Kokkoris,G.Perdikakis,R.Vlastou,C.T.Papadopoulos,X.A.Aslanoglou, M.Posselt,R.Grötzschel,S.Harissopulos,S.Kossionides, *Investigation of deep implanted fluorine channeling profiles in silicon using resonant NRA*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **201**(2003) 623-629.
- [6] M. Nastasi, J. W. Mayer,*Ion Implantation and Synthesis of Materials*,., *Springer-Verlag, New York*, 2006.
- [7] M.Erich,S.Petrović,M.Kokkoris,A.Lagoyannis,V.Paneta,S.Harissopulos, I.Telecki, *Depth profiling of high energy nitrogen ions implanted in the <100>,<110> and randomly oriented silicon crystals*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **274**(2012)87-92.

- [8] U.Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866-1878 1961.
- [9] Rajesh Kumar, *Asymmetry to symmetry transition of Fano line-shape: Analytical description*, arXiv:1204.0230v2, 2012.
- [10] Yong S Joe, Arkady M Satanin, Chang Sub Kim, *Classical analogy of Fano resonances*, *Phys. Scr.* **74** 259, 2006.
- [11] T.Motooka, O.W.Holland, *Amorphization processes in ion implanted Si: Ion species effects*, *Applied Physics Letters* **61**, 3005 (1992).
- [12] W.Hayes. *Scattering of Light by Crystals*, John Wiley & Sons Inc, New York, 1st edition, 1978.
- [13] D.L.Rousseau, R.P.Bauman, and S.P.S.Porto. *Normal Mode Determination in Crystals.*, *Journal of Raman Spectroscopy*, **253-290**, 10(Jan) 1981.
- [14] X.Huang, F.Ninio, L.J.Brown and S.Prawer *Raman scattering studies of surface modification in 1.5 MeV Si implanted silicon*, *Journal of Applied Physics*, **77**, 5910 (1995).
- [15] H.Richter, Z.P.Wang, and L.Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981) .
- [16] I.H.Campbell and P.M.Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986) .
- [17] Ε.Ν.Οικονόμου, *ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΤΟΜΟΣ ΙΙ ΤΑΞΗ, ΑΤΑΞΙΑ, ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ, ΗΡΑΚΛΕΙΟ* 2003.
- [18] Ι.Ράπτης - Σημειώσεις του εργαστηρίου «Φασματοσκοπία Raman».
- [19] Πανέτα Βαλεντίνα, *Μελέτη του συστήματος $p + {}^{12}\text{C}$ για ενέργειες πρωτονίων έως 7 MeV*, ΕΜΠ 2012.
- [20] Μαδέσης Ιωάννης, *Μελέτη του Σιδηροελαστικού $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ με χρήση φασματοσκοπίας Raman*, ΕΜΠ 2012.
- [21] Ν.Μπούκος - Σημειώσεις του εργαστηρίου «Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας».
- [22] K.F.Dombrowski, *Micro-Raman Investigation of Mechanical Stress in Si Device Structures and Phonons in SiGe*, Technische Universität Cottbus, 2000.

- [23] Michael Bauer, *Raman spectroscopy of laser induced material alterations*, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2010.
- [24] P.E.Van Camp, V.E.Van Doren, and J.T.Devreese *Microscopic Screening and Phonon Dispersion of Silicon: Moment Expansion for the Polarizability*. *Phys. Rev. Lett.*, 42(18):1224, 1979.
- [25] D.E.Aspnes and A.A.Studna, *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*. *Phys. Rev. B*, 27(2):985, Jan 1983.
- [26] E.Hering and R.Martin, *Photonic: Grundlagen, Technologie und Anwendung*, Springer, Berlin, 2006.
- [27] A.K.Shukla, Rajesh Kumar, and Vivek Kumar, *Journal of Applied Physics*, **107**, 014306 (2010).