



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ»

**Φασματοσκοπική μελέτη του κρυσταλλικού SiC εμφυτευμένου με ιόντα C
και Si σε γεωμετρία διαλυσιμού.**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της
Φλέσσας Σαββίδου Αικατερίνης Καταφυγής

Επιβλέπων: Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα
2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ»

**Φασματοσκοπική μελέτη του κρυσταλλικού SiC εμφυτευμένου με ιόντα C
και Si σε γεωμετρία διαυλισμού.**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Της
Φλέσσας Σαββίδου Αικατερίνης Καταφυγής

Επιβλέπων: Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 29^η Ιουνίου 2018

Υπογραφή
.....

Ευθύμιος Λιαροκάπης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Υπογραφή
.....

Μιχαήλ Κόκκορης
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Υπογραφή
.....

Ιωάννης Ράπτης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα
2018

.....
Φλέσσα Σαββίδου Αικατερίνη Καταφυγή

© (2018) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στους γονείς μου

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε κατά τα έτη 2017-2018 στο Τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Ευθύμιο Λιαροκάπη για την συνεχή βοήθεια, εμπιστοσύνη και συμπαράσταση που μου έδειξε κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας, αλλά και κατά τη συνολική διάρκεια αυτών των χρόνων που βρίσκομαι στην ερευνητική του ομάδα. Η καθοδήγηση, οι γνώσεις και η εμπειρία που μου μετέδωσε στα πρώτα μου βήματα ως νέα επιστήμονας, θα με ακολουθούν σε όλη τη συνέχεια της καριέρας μου και για αυτό οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ.

Ευχαριστώ βεβαίως και τον Αν. Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Μιχάλη Κόκκορη για τη συνεργασία, την υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του, καθώς και τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π. Ιωάννη Ράπτη για την πολύτιμη βοήθεια και τις συμβουλές του όλα αυτά τα χρόνια.

Θέλω να ευχαριστήσω ακόμα τον Marko Gloginjic και τον Παναγιώτη Παππά για την βοήθεια και την συνεισφορά τους, στα πλαίσια εκπόνησης της εργασίας μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου, για την αμέτρητη συμπαράσταση που μου δείχνουν και οι οποίοι στάθηκαν δίπλα μου σε όλη αυτή την μεγάλη πορεία. Ένα μεγάλο ευχαριστώ λοιπόν στην Παρασκευή, την Πέλη, τον Γιάννη, τον Αντώνη, την Κυριακή και τον Γιώργο. Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που στηρίζουν τις αποφάσεις μου σε όλα τα στάδια της ζωής μου.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	9
Περίληψη.....	11
Abstract	14
Εισαγωγή	16
Κατάλογος σχημάτων	18
1. Εμφύτευση Ιόντων	21
1.1 Μηχανισμοί πέδησης και εμβέλεια ιόντων	22
1.2 Φαινόμενο διαυλισμού (channeling)	25
1.3 Πλεγματική καταστροφή.....	27
2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία	29
2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης –SEM	29
2.2 Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης.....	31
2.3 Διάταξη Μικροσκοπίου SEM	32
3. Θεωρία Raman.....	34
3.1 Βασικά στοιχεία σκέδασης Raman.....	34
3.2 Κλασική περιγραφή του φαινομένου Raman.....	36
3.3 Μικροσκοπική θεωρία της σκέδασης	37
3.4 Διάταξη Φασματομέτρου	39
3.5 Ένταση δέσμης laser.....	40
4. Καρβίδιο του πυριτίου - SiC	42
4.1 Ιστορική Αναδρομή	42
4.2 Ιδιότητες του SiC	43
4.3 Κρυσταλλογραφική δομή.....	46
4.4 Νόθευση.....	48
5. Ανάλυση συμμετρίας ταλαντώσεων και κανόνες επιλογής	50
5.1 Ανίχνευση ατελειών με χρήση της φασματοσκοπίας Raman	53
5.1.1 Ατέλειες στοίβαξης	54
5.1.2 Αμορφοποίηση	57

5.2 Σκέδαση Raman σε διαταραγμένο κρύσταλλο SiC.....	58
5.2.1 Ταλαντώσεις πλέγματος δεύτερης τάξης για εμφυτευμένο SiC	61
6. Παρουσίαση-Συζήτηση Πειραματικών Δεδομένων.....	65
6.1 Πειραματική Διαδικασία	65
6.2 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM	66
6.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman	72
7. Συμπεράσματα	94
Βιβλιογραφία.....	95

Περίληψη

Το καρβίδιο του πυριτίου (Silicon Carbide – SiC), είναι ένας ημιαγωγός ευρέος χάσματος και θεωρείται το πιο υποσχόμενο υποκατάστατο για τους παραδοσιακούς ημιαγωγούς, λόγω των εξαιρετικών φυσικών ιδιοτήτων του (μεγάλη σκληρότητα, αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, χημική ανόπτηση και μικρή θερμική διαστολή).

Επιπρόσθετα, η εμφύτευση με υψηλής ενέργειας ιόντα (της τάξης των MeV), η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για τη δημιουργία βαθιά εμφυτευμένων στρωμάτων, θεωρείται ως ένας υποσχόμενος τρόπος για την αύξηση της απόδοσης των ολοκληρωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (chip), με τη δημιουργία πολυστρωματικών τρισδιάστατων δομών. Αυτός ο τύπος εμφύτευσης χαρακτηρίζεται κυρίως από (i) μεγάλα βάθη και σαφή ασυμμετρία του προφίλ εμφύτευσης ιόντων και (ii) την υπεροχή της ηλεκτρονικής έναντι της πυρηνικής απώλειας ενέργειας, η οποία κυριαρχεί μόνο προς το τέλος της τροχιάς των ιόντων (δηλαδή όταν η ενέργεια είναι μόνο ένα μικρό ποσοστό σε σχέση με την αρχική).

Παρόλα αυτά, υπάρχει μια εμφανής έλλειψη δεδομένων στη βιβλιογραφία αναφορικά με την περίπτωση της εμφύτευσης σε γεωμετρία διαυλισμού υψηλής ενέργειας ιόντων, ειδικά σχετικά με την εμφύτευση σε διαυλισμό υψηλής δόσης, υψηλής ενέργειας ιόντων άνθρακα και πυριτίου στο SiC. Από τεχνολογικής άποψης, μια λεπτομερής έρευνα του τρόπου που εμφυτεύονται τα ιόντα άνθρακα και πυριτίου, χρειάζεται στην φυσική για τους ανιχνευτές, για την μελέτη καταστροφών λόγω ακτινοβολίας, αλλά κυρίως λόγω του γεγονότος ότι ο άνθρακας συγκεκριμένα είναι ένα πολύ γνωστό υλικό πρόσμιξης στα τρανζίστορ και τις διόδους, όπου, όταν εμφυτεύεται σε υψηλές δόσεις, μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες τους, η μελέτη του προφίλ εμφύτευσής του μπορεί να παρέχει κρίσιμες πληροφορίες για την κατασκευή ανιχνευτών.

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η καταστροφή κρυσταλλικού δισκίου (wafer) SiC, λόγω της εμφύτευσης ιόντων άνθρακα και πυριτίου με ενέργεια 4 MeV, σε διαφορετικές δόσεις σε διαυλισμό. Οι ακτινοβολήσεις πραγματοποιήθηκαν στο RBI Ζάγκρεμπ, στην Κροατία, ενώ στη συνέχεια η μελέτη των ακτινοβολημένων σημείων πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Μετσόβιο

Πολυτεχνείο. Οι εντάσεις των κορυφών Raman, οι μετατοπίσεις και το σχήμα τους, έχει χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των ατελειών στις εμφυτευμένες με ιόντα περιοχές. Οι τεχνικές micro-Raman και SEM χρησιμοποιήθηκαν για να προσδιοριστεί το κατά βάθος προφίλ της κατεστραμμένης δομής. Τα αποτελέσματα από τις δύο μεθόδους συμφωνούν μεταξύ τους, αποδεικνύοντας την ικανότητα της τεχνικής micro-Raman να εξετάσει με ακρίβεια τις πλεγματικές αλλαγές λόγω της ιοντικής εμφύτευσης.

Abstract

Silicon carbide, is a wide band gap semiconductor and is considered to be the most promising substitute for traditional semiconductors, due to its exceptional physical properties (extreme hardness, high-temperature strength, chemical inertness, and low-thermal expansion).

Moreover, the high-energy ion implantation (MeV energy range), which is mainly used for the creation of deep doped layers, is considered to be a promising way of increasing the microelectronic chip integration by the formation of multilayer three-dimensional structures. This type of implantation is mainly characterized by (i) great depths and pronounced asymmetry of the ion-implantation profile and (ii) the dominance of electronic over the nuclear energy loss, which is predominant only at the end of the mean ion projected range (i.e. when its energy is only a few percent of the initial one).

However, there is a certain lack in literature concerning data in the case of high-energy ion implantations in the channeling mode, especially concerning the high-dose, high-energy channeling implantation of carbon and silicon ions in silicon carbide. From the technological point of view, a detailed investigation of the way the carbon and silicon ions are implanted is needed in detector physics for radiation damage studies, but more importantly, due to the fact that carbon in particular is a well-known contaminant in transistors and diodes, which, when implanted in high doses, can have a significant effect in their mechanical and electrical properties, the study of its implantation profile can yield information with critical detector manufacturing consequences.

In the current thesis, the damage of a crystalline silicon carbide wafer, by the implantation of 4 MeV carbon and silicon ions, was studied at various doses in the channeling orientation. The irradiations took place at RBI Zagreb, while the subsequent study of the irradiated spots was carried out at NTUA. Raman line intensities, shifts and shapes have been used to investigate the defects in the ion implanted regions. Micro-Raman and SEM techniques were used to determine the depth profile damage structures, the results of which are in agreement with one

another, proving the ability of the micro-Raman technique to probe accurately the lattice modifications due to the ion implantation.

Εισαγωγή

Το SiC είναι ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος και τα τελευταία χρόνια προσελκύει όλο και περισσότερο ενδιαφέρον, λόγω των εξαιρετικών φυσικών του ιδιοτήτων (μεγάλη σκληρότητα, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, χημική αδράνεια και χαμηλή θερμική διαστολή) που το καθιστούν ως ένα πολλά υποσχόμενο υποκατάστατο για τους παραδοσιακούς ημιαγωγούς. Αυτές οι ιδιότητες το κάνουν κατάλληλο για την ανάπτυξη υψηλής θερμοκρασίας, υψηλής ισχύος και υψηλής συχνότητας ηλεκτρονικών συσκευών.[1, 2]

Τα τελευταία χρόνια, εκτενείς μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί, αναφορικά με τα αποτελέσματα της ακτινοβόλησης του SiC, από βαριά ιόντα ή νετρόνια, σε διαφορετικές θερμοκρασίες σχετικά με τη μικροδομή, την αμορφοποίηση, τις διαδικασίες ανόπτησης και επανακρυστάλλωσής του.[3, 4] Η εμφύτευση με ιόντα υψηλής ενέργειας (της τάξης των MeV) θεωρείται μια υποσχόμενη τεχνική για τον σχεδιασμό πολυστρωματικών, τρισδιάστατων δομών, βαθιά μέσα στο κρυσταλλικό υλικό που θα έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της χωρητικότητας και απόδοσης των μικροηλεκτρονικών chip. Επιπρόσθετα, με τον προσανατολισμό της δέσμης των ιόντων κατά μήκος ενός κρυσταλλογραφικού άξονα (γεωμετρία διαυλισμού – channeling mode), αναμένεται μια βαθύτερη εμφύτευση μέσα στον κρύσταλλο καθώς και ελαχιστοποίηση της επαγόμενης καταστροφής του κρυσταλλικού πλέγματος, συγκριτικά με τον τυχαίο προσανατολισμό της δέσμης (random mode).[5]

Μέχρι στιγμής όμως, δεν έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες σχετικές με την εμφύτευση υψηλής δόσης, υψηλής ενέργειας προσανατολισμένων ιόντων άνθρακα και πυριτίου στο SiC. Οι Xiaofei Chen et al. έχουν μελετήσει τα αποτελέσματα της ακτινοβόλησης στο 6H-SiC για υψηλής ενέργειας, υψηλής δόσης ιόντα άνθρακα και πυρίτιο, αλλά μόνο για τυχαίο προσανατολισμό της δέσμης. [4]

Μια λεπτομερής έρευνα πάνω στον τρόπο που τα προσανατολισμένα ιόντα άνθρακα και πυριτίου εμφυτεύονται στο SiC, είναι πρωτεύουσας σημασίας για πιθανές εφαρμογές στις συσκευές, ειδικά για τον άνθρακα που είναι γνωστό στοιχείο πρόσμιξης στα τρανζίστορ και στις διόδους και όταν εμφυτεύεται σε μεγάλες δόσεις, τροποποιεί τις μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες.[6] Η

πλειοψηφία των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στην καταστροφή από ακτινοβολία και στην ανόπτηση του SiC, χρησιμοποιεί είτε μεθόδους προσανατολισμένων ιόντων όπως η φασματοσκοπία οπισθοσκέδασης Rutherford (RBS/C) είτε TEM (Transmission Electron Microscopy).[7-10] Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία Raman για να παρέχει πληροφορίες για τον τρόπο που κατανεμήθηκαν τα υψηλής ενέργειας ιόντα στο εσωτερικό του κρυστάλλου και την διαταραχή στο πλέγμα που δημιουργήσαν. Ως οπτική μέθοδος, έχει το προτέρημα ότι δεν επηρεάζει τα δείγματα και χρειάζεται λίγη έως καθόλου προετοιμασία των δειγμάτων. Επίσης, το SiC έχει υψηλή αποδοτικότητα σκέδασης Raman λόγω της ισχυρής ομοιογένειας των χημικών του δεσμών.[11] Η ανάλυση των φασμάτων Raman, μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για τον πολυτύπο (politype) του SiC, τη διαταραχή ή την καταστροφή στο πλέγμα, τις ατέλειες, την τάση στο πλέγμα, τη θερμοκρασία, την πυκνότητα των ελεύθερων φορέων και την κινητικότητα τους, καθώς και λεπτομέρειες για τη σύνθεση και τη χημική δομή των κατεστραμμένων στρωμάτων.[3, 12-17] Επιπρόσθετα, τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν και με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscopy), η οποία παρείχε άμεσα πληροφορίες για την επιφάνεια της κατεστραμμένης περιοχής.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, προσδιορίστηκε το είδος του πολυτύπου (6H-SiC) και μελετήθηκε η καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος του SiC λόγω της εμφύτευσης με προσανατολισμένα ιόντα άνθρακα και πυριτίου, ενέργειας 4 MeV, σε διάφορες δόσεις. Τα αποτελέσματα από τις δύο τεχνικές, Micro-Raman και SEM, βρίσκονται σε συμφωνία μεταξύ τους.

Κατάλογος σχημάτων

Εικόνα 1.1 (α) Σχηματική αναπαράσταση του ιοντικού βεληνεκού (R) και του προβολικού βεληνεκού (R_p). (β) Δυσδιάσταση κατανομή των εμφυτευμένων ιόντων.....	24
Εικόνα 1.2 (α) Συγκέντρωση ατελειών σε στόχο, όπου η ιοντική δέσμη αποκλίνει κατά 7° από τον $\langle 111 \rangle$ άξονα. (β) Μοντέλο δομής αδάμαντα, όπως φαίνεται κατά μήκος του $\langle 110 \rangle$ άξονα.....	26
Εικόνα 1.3: Η πλεγματική καταστροφή που προκύπτει από την εμφύτευση (α) ελαφριών και (β) βαρέων ιόντων	27
Εικόνα 2.1 Όγκος αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το υλικό και περιοχές από τις οποίες ανιχνεύονται δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X.....	31
Εικόνα 2.2 Διάταξη SEM όπου εμφανίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του οργάνου.....	33
Εικόνα 3.1. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman σε σχηματική αναπαράσταση.....	35
Εικόνα 3.2. Πειραματική διάταξη Raman T64000.....	39
Εικόνα 4.1 a) SiC τετραεδρική δομή, b) οι προβολές των διαφορετικών θέσεων των ατόμων πυριτίου στην κυβική δομή, c) στην εξαγωνική δομή.....	48
Εικόνα 4.2 Θέσεις των ατόμων πυριτίου στα επίπεδα $(11\bar{2}0)$ για διαφορετικούς πολυτύπους.....	48
Εικόνα 5.1 Σχηματική αναπαράσταση των καμπυλών διασποράς των φωνονίων για διαφορετικούς πολυτύπους, a) 3C, b) 2H και c) 6H, όπως προσεγγίζονται από την αναδίπλωση των καμπυλών του πολυτύπου 3C.....	51
Εικόνα 5.2 Καμπύλες διασποράς του 6H-SiC, όπως προκύπτουν από τις συχνότητες των αναδιπλωμένων φωνονίων, όπου οι A αντιστοιχούν στους ακουστικούς κλάδους και οι O στους οπτικούς.....	52
Εικόνα 5.3 a) Η πολωσιμότητα των δεσμών σαν συνάρτηση της θέσης. Η ευθεία γραμμή λειτουργεί σαν οδηγός. b) Το zigzag διάγραμμα του Ramsdell για το 6H-SiC.....	56
Εικόνα 5.4 Φάσματα Raman για μείγμα των πολυτύπων 6H και 15R, με ίσες συγκεντρώσεις, για διαφορετικό μέγεθος περιοχών L.	60
Εικόνα 5.52 Φάσματα Raman για μείγμα των πολυτύπων 6H και 15R με διαφορετικές συγκεντρώσεις, για μέσο μέγεθος περιοχών 50 Å.....	61
Εικόνα 5.6 Φάσματα Raman εμφυτευμένου 6H-SiC με 4 MeV ιόντα C σε θερμοκρασία δωματίου και 670°K με δόσεις 10^{15} και 10^{16} σωματίδια/cm ⁻²	61
Εικόνα 5.7 Πειραματικά φάσματα Raman Stokes και anti-Stokes του a) κρυσταλλικού (111) Si και b) υδρογονοποιημένου άμορφου Si, σε θερμοκρασία δωματίου.....	64
Εικόνα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση του wafer SiC, όπου απεικονίζονται οι εμφυτευμένες περιοχές και τα σημεία κοπής.....	66
Εικόνα 6.2: Εικόνα SEM της εγκάρσιας διατομής για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 20.2×10^{15} σωματίδια/cm ²	68

Εικόνα 6.3: Εικόνα SEM της εγκάρσιας διατομής για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 20.2×10^{15} σωματίδια/cm ² , όπου φαίνεται καθαρά η ζώνη που προέκυψε από τα πρωτόνια ενέργειας 1.725 και 1.86 MeV.....	68
Εικόνα 6.4: α) Εικόνα SEM με το τελείωμα της εμφυτευμένης περιοχής, β) σχηματική αναπαράσταση της εμφυτευμένης περιοχής μέσα στο υλικό.....	69
Εικόνα 6.5: Εικόνα SEM της εγκάρσιας διατομής για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm ²	71
Εικόνα 6.6: Εικόνα SEM της εγκάρσιας διατομής για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα Si με δόση 9.17×10^{15} σωματίδια/cm ²	72
Εικόνα 6.7: Υπολογισμός του εύρους της δέσμης.....	73
Εικόνα 6.8: Χαρακτηριστικό φάσμα του καθαρού SiC.....	74
Εικόνα 6.9: Χαρακτηριστικά φάσματα του καθαρού SiC και των εμφυτευμένων περιοχών με ιόντα C και Si.....	76
Εικόνα 6.10: Φάσματα που απεικονίζουν την εξέλιξη των κορυφών στη φασματική περιοχή 760 με 810 cm^{-1} για διαφορετικά βάθη από την επιφάνεια, για την περιοχή εμφυτευμένη με ιόντα C.....	77
Εικόνα 6.11: Εύρος FWHM της κορυφής του φωνονίου E ₂ -FTO(2/6) (μαύρα τετράγωνα) και θέση της κορυφής (μπλε κύκλοι), ως συνάρτηση του βάθους, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm ²	77
Εικόνα 6.12: Γράφημα της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής του φωνονίου E ₂ -FTO(2/6) ως συνάρτηση του βάθους μέχρι 18 μm, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm ² . Φαίνονται και οι περιοχές με τα πρωτόνια διαφορετικών ενεργειών.....	79
Εικόνα 6.13: Γράφημα της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής του φωνονίου E ₂ -FTO(2/6) ως συνάρτηση του βάθους, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm ² . Φαίνονται οι τέσσερις διαφορετικές περιοχές καταστροφής.....	79
Εικόνα 6.14: Φάσματα από τα τοπικά ακρότατα που φαίνονται στην εικόνα 6.13, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm ² . Ένθετο: η μεγέθυνση των δεύτερης τάξης κορυφών που εμφανίζονται.....	80
Εικόνα 6.15: Εύρος της ζώνης καταστροφής για τις διαφορετικές δόσεις. Έχει γίνει γραμμική προσαρμογή των σημείων (linear fitting), όπως φαίνεται από την κόκκινη γραμμή.....	86
Εικόνα 6.16: Φάσματα που απεικονίζουν την εξέλιξη των κορυφών στη φασματική περιοχή 760 με 810 cm^{-1} για διαφορετικά βάθη από την επιφάνεια, για την περιοχή εμφυτευμένη με ιόντα Si.....	82
Εικόνα 6.17: Εύρος FWHM της κορυφής του φωνονίου E ₂ -FTO(2/6) (μαύρα τετράγωνα) και θέση της κορυφής (μπλε κύκλοι), ως συνάρτηση του βάθους, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα Si με δόση 0.417×10^{15} σωματίδια/cm ²	82
Εικόνα 6.18: Γράφημα της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής του φωνονίου E ₂ -FTO(2/6) ως συνάρτηση του βάθους, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα Si με δόση 0.417×10^{15} σωματίδια/cm ² . Φαίνονται οι τέσσερις διαφορετικές περιοχές καταστροφής.....	83
Εικόνα 6.19: Φάσματα για διαφορετικά βάθη του εμφυτευμένου με υψηλή δόση ιόντων Si (9.17×10^{15} σωματίδια/cm ²).....	84

Εικόνα 6.20: Υπολογισμός βάθους καταστροφής με τεχνική Monte Carlo, για εμφυτευμένα ιόντα C σε random mode.....	85
Εικόνα 6.21: Υπολογισμός βάθους καταστροφής με τεχνική Monte Carlo, για εμφυτευμένα ιόντα Si σε random mode.....	86
Εικόνα 6.22: Φάσμα από την κατεστραμμένη περιοχή, του σημείου εμφυτευμένου με ιόντα C. Έχει γίνει προσαρμογή στο πρόγραμμα DatLab και με κόκκινα βέλη συμβολίζονται οι κορυφές δεύτερης τάξης ενώ με μπλε οι κορυφές πρώτης τάξης.....	87
Εικόνα 6.23: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για την κορυφή στα 533 cm^{-1} (μαύρα τετράγωνα) και το άθροισμα των κορυφών στα (870 και 933 cm^{-1}).....	88
Εικόνα 6.24: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για την κορυφή στα 533 cm^{-1} για τις διάφορες δόσεις εμφύτευσης ιόντων C.....	90
Εικόνα 6.25: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για το άθροισμα των κορυφών στα 870 και 933 cm^{-1} για τις διάφορες δόσεις εμφύτευσης ιόντων C.....	90
Εικόνα 6.26: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για την κορυφή στα 533 cm^{-1} για τις διάφορες δόσεις εμφύτευσης ιόντων Si.....	92
Εικόνα 6.27: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για το άθροισμα των κορυφών στα 870 και 933 cm^{-1} για τις διάφορες δόσεις εμφύτευσης ιόντων Si.....	92
Εικόνα 6.28: Ολοκληρωμένη ένταση του αθροίσματος όλων των κορυφών δεύτερης τάξης (κόκκινοι κύκλοι) και της κορυφής πρώτης τάξης E ₂ -FTO(2/6) συναρτήσει του βάθους.....	93

1. Εμφύτευση Ιόντων

Η διαδικασία της εμφύτευσης ιόντων είναι αρκετά διαδεδομένη στη βιομηχανία των ημιαγωγών. Κατά τη διαδικασία αυτή, ατέλειες δημιουργούνται στο υλικό λόγω της αλληλεπίδρασης της υψηλής ενέργειας ιόντων με τα άτομα του στόχου. Το βάθος στο οποίο φτάνουν αυτά τα ιόντα είναι συνάρτηση της ενέργειας και της μάζας τους, καθώς επίσης και της φύσης του κρυστάλλου και του προσανατολισμού της δέσμης [18]. Η ενέργεια εμφύτευσης κυμαίνεται από ≈ 100 eV μέχρι περίπου 10 MeV και η δόση εμφύτευσης κυμαίνεται από 10^{10} μέχρι 10^{18} ιόντα/cm² [19]. Για παράδειγμα, η εμφύτευση ιόντων όπως ο φώσφορος και το βόριο ως ατέλειες, χρησιμοποιείται συχνά για να τροποποιήσει την αντίσταση ενός wafer πυριτίου [20]. Η εμφύτευση υψηλής δόσης υδρογόνου χρησιμοποιείται στην διαδικασία Smart-Cut για την κατασκευή στρωμάτων πυριτίου πάνω σε μονωτές (SOI – silicon-on-insulator) [21]. Ιοντικές δέσμες ηλίου ή υδρογόνου, χρησιμοποιούνται ευρέως σε τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών, όπως η φασματοσκοπία Rutherford (RBS – Rutherford backscattering spectroscopy) [22].

Μερικά από τα κύρια τεχνολογικά χαρακτηριστικά της εμφύτευσης είναι η υψηλή της ταχύτητα, η ομοιογένεια στις προσμίξεις και η επαναληψιμότητα. Δίνει τη δυνατότητα να προσδιοριστεί ακριβώς ο αριθμός των εμφυτευμένων ατόμων, κάτι που είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για εφαρμογές που απαιτούνται χαμηλές συγκεντρώσεις, καθώς και το σχήμα της κατανομής με χρήση πολλαπλών εμφυτεύσεων. Επίσης, η εμφύτευση είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί ακόμα και αν στην επιφάνεια του δείγματος υπάρχουν λεπτές προστατευτικές μάσκες ή λεπτά μονωτικά υμένα. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι η χαμηλή θερμοκρασία του υποστρώματος. Παρόλο που η διαδικασία εμφύτευσης ιόντων είναι βασική στην επεξεργασία ημιαγωγών, είναι γνωστό ότι έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή του πλέγματος και την αλλαγή στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υποστρώματος, κάτι που επακόλουθα επηρεάζει τον τρόπο που λειτουργεί μια ηλεκτρονική διάταξη [23] [24]. Τα ανεπιθύμητα αυτά χαρακτηριστικά είναι δυνατό να διορθωθούν μερικώς με ανόπτηση.

1.1 Μηχανισμοί πέδησης και εμβέλεια ιόντων

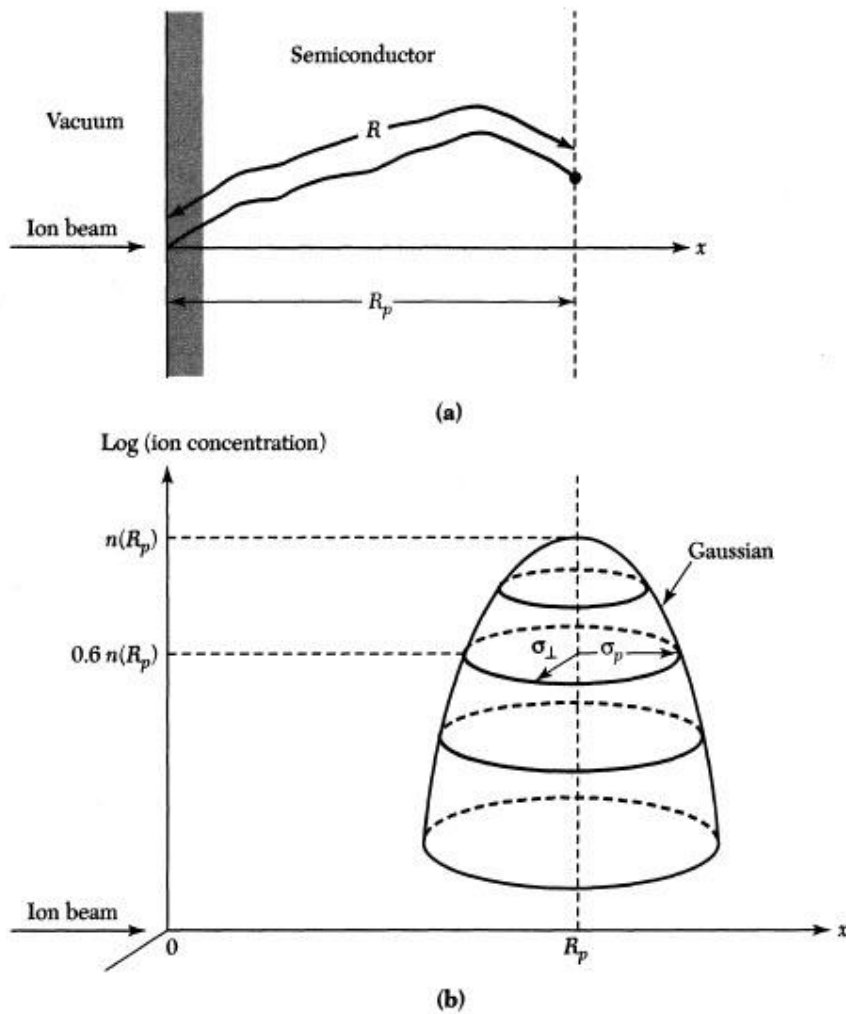
Κατά την πορεία της εμφύτευσης των ιόντων, υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί πέδησης που επιφέρουν την επιβράδυνση και το σταμάτημα τελικά των ιόντων. Αυτοί οι μηχανισμοί είναι : η ανελαστική ηλεκτρονική πέδηση (electronic stopping) και η ελαστική πυρηνική πέδηση (nuclear stopping). Η ηλεκτρονική πέδηση προκαλείται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσπίπτοντος ιόντος και των ηλεκτρονίων του υλικού, έχοντας ως αποτέλεσμα την απώλεια ενέργειας μέσω ιονισμού. Η ενεργός διατομή της ηλεκτρονικής πέδησης (ηλεκτρονική ισχύς ανάσχεσης - electronic stopping power) ενός συγκεκριμένου ιόντος μέσα στον κρύσταλλο είναι συνάρτηση της ιοντικής ενέργειας E ($S_e=(dE/dx)_e$) και είναι κατά προσέγγιση αντιστρόφως ανάλογη της ταχύτητας του ιόντος. Η πυρηνική πέδηση προκύπτει από την σύγκρουση του προσπίπτοντος ιόντος με ένα άτομο του πλέγματος, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την εκτροπή του προσπίπτοντος ιόντος και μπορεί να απομακρύνει το άτομο στόχο από την θέση του στο πλέγμα εξ αιτίας της ανάκρουσης. Η ενεργός διατομή της πυρηνικής πέδησης αυξάνεται γραμμικά με την ενέργεια για μικρές ενέργειες ($S_n=(dE/dx)_n$) αλλά ελαττώνεται σημαντικά για υψηλές ενέργειες καθώς τα ταχεία ιόντα δεν έχουν επαρκή χρόνο αλληλεπίδρασης για να καταφέρουν να έχουν επιτυχή μεταφορά ενέργειας στα άτομα-στόχους. Άρα η ηλεκτρονική πέδηση είναι σημαντική κατά την είσοδο των ιόντων στο στερεό, που έχουν υψηλή ενέργεια, ενώ η πυρηνική πέδηση είναι σημαντική προς το τέλος της πορείας των ιόντων μέσα στο στερεό, όπου έχει ελαττωθεί η ενέργειά τους [23].

Ανάλογα με το μέγεθος των ιόντων, αλλάζει το βάθος διείσδυσης στο υλικό, καθώς αλλάζει η ενέργεια πέδησης. Τα ιόντα με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό, έχουν μεγαλύτερη ηλεκτρονική ενέργεια πέδησης και άρα διεισδύουν σε μικρότερο βάθος. Η ηλεκτρονική ενέργεια πέδησης δίνεται από την εξίσωση Bethe-Bloch:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4\pi z^2 N_0 Z \rho}{mc^2 \beta^2 A} \left[\ln \left(\frac{2mc^2 \beta^2}{I} \right) - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right] \quad (1.1)$$

όπου $v = \beta c$ είναι η ταχύτητα του σωματιδίου και z ο ατομικός αριθμός του, Z, A και ρ είναι ο ατομικός αριθμός, το ατομικό βάρος και η πυκνότητα του υλικού στόχου, N_0 είναι ο αριθμός Avogadro και m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου. [25]

Η καταστροφή του πλέγματος κατά την διαδικασία της εμφύτευσης των ιόντων, είναι αποτέλεσμα της πυρηνικής πέδησης. Αν το προσπίπτον ιόν μεταδώσει αρκετή κινητική ενέργεια σε ένα άτομο του πλέγματος, θα το μετατοπίσει από την θέση του στο πλέγμα. Αν δοθεί αρκετή ενέργεια στο άτομο-στόχο, θα μετακινηθεί μέσα στο πλέγμα και θα βρεθεί σε μια ενδιάμεση θέση μεταξύ γειτονικών πλεγματικών ατόμων. Στην πλεγματική θέση που ήταν το άτομο αρχικά, θα δημιουργηθεί συνεπώς μία οπή. Η οπή αυτή, μαζί με την ενδιάμεση θέση του ατόμου, αποτελεί ένα ζεύγος Frenkel. Στο SiC η ενέργεια που απαιτείται για να δημιουργηθεί ένα ζεύγος Frenkel είναι περίπου 10 eV [26] και έτσι η ενεργός διατομή της πυρηνικής πέδησης ενός ατόμου πρέπει να υπερβεί αυτή την τιμή για να μπορέσει να αφαιρεθεί από την πλεγματική του θέση. Το προσπίπτον ιόν μπορεί να μεταφέρει πολύ περισσότερη ενέργεια από 10 eV σε ένα άτομο στο πλέγμα, όπου σε αυτή την περίπτωση το άτομο αυτό, μπορεί να συνεχίσει να μετατοπίζει κι άλλα άτομα του πλέγματος, δημιουργώντας κι άλλα ζεύγη Frenkel.



Ο μέσος ρυθμός με τον οποίο το προσπίπτον ιόν χάνει ενέργεια, δίνεται σαν την υπέρθεση της ηλεκτρονικής και της πυρηνικής πέδησης. Η συνολική απόσταση που διανύει το προσπίπτον ιόν μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα λέγεται ιοντικό βεληνεκές (ion range R) ενώ η απόσταση κατά μήκος του άξονα του συμβάντος είναι το προβολικό βεληνεκές (projected range R_p). Το R_p γενικά αντιπροσωπεύει το μέσο βάθος που διανύει το προσπίπτον ιόν μέχρι να σταματήσει. Επειδή ο αριθμός των συγκρούσεων με ατομικά ηλεκτρόνια κυρίως ανά μονάδα απόστασης και η ενέργεια που χάνεται ανά σύγκρουση είναι τυχαίες μεταβλητές, θα υπάρχει ένας χωρικός διασκεδασμός των ιόντων που έχουν την ίδια μάζα και την ίδια αρχική ενέργεια. Οι στατιστικές διακυμάνσεις στο προβολικό βεληνεκές ονομάζονται προβολικός διασκεδασμός σ_p (projected straggles). Οι στατιστικές διακυμάνσεις που συμβαίνουν κατά μήκος του άξονα κάθετα στον άξονα του συμβάντος, καλούνται χωρικός διασκεδασμός σ_{\perp} . Στην εικόνα 1.1 φαίνονται γραφικά οι παραπάνω έννοιες

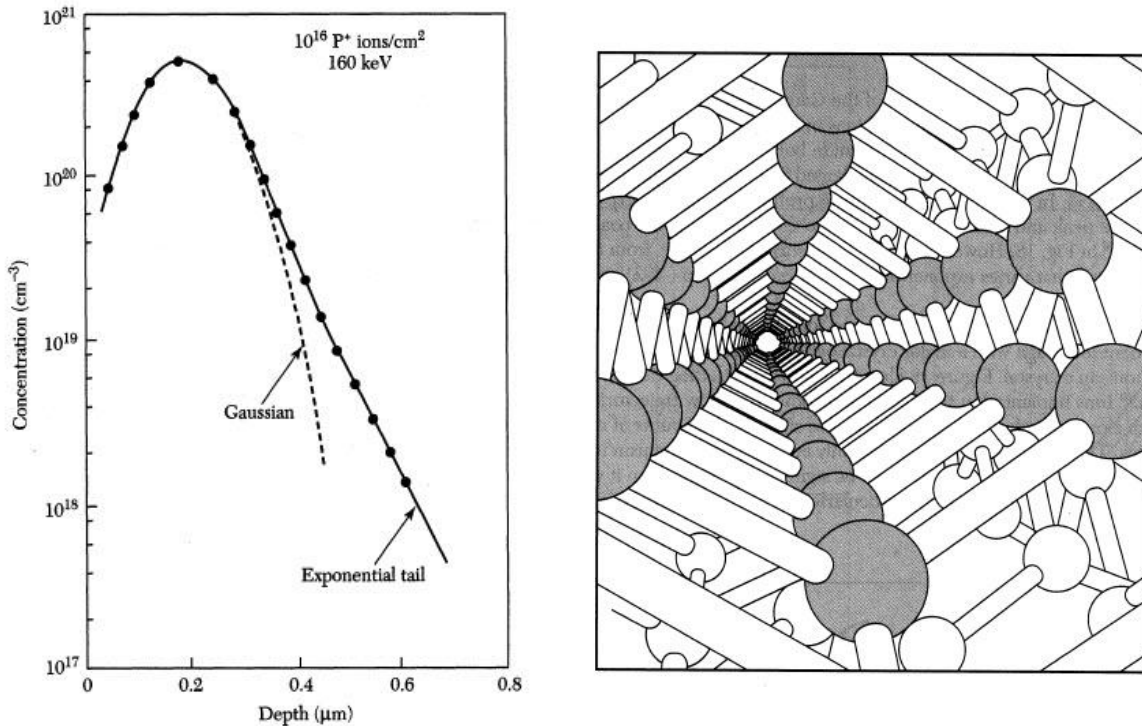
για την ιοντική κατανομή. Κατά μήκος του άξονα του συμβάντος, η ιοντική κατανομή μπορεί να προσεγγιστεί ως μια Gaussian συνάρτηση, που δίνεται από την εξίσωση:

$$n(x) = \frac{S}{\sqrt{2\pi}\sigma_p} \exp\left[-\frac{(x-R_p)^2}{2\sigma_p^2}\right] \quad (1.2)$$

όπου S είναι η ροή ανά μονάδα επιφάνειας του προσπίπτοντος ιόντος [20].

1.2 Φαινόμενο διαυλισμού (channeling)

Το φαινόμενο του διαυλισμού (channeling) ανακαλύφτηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1960. Συστηματικές μελέτες του βεληνεκούς των χαμηλής ενέργειας ιόντων, αποκάλυψαν ότι υπήρχε ασυμφωνία με τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Παρόλο που η μέση τιμή του συμφωνούσε με τη θεωρία, σε πολυκρυσταλλικά υλικά παρουσιαζόταν μια εκθετική ουρά στην κατανομή των ιόντων, με πολύ μεγαλύτερο εύρος. Τα πειράματα και οι υπολογιστικές προσομοιώσεις που έγιναν με άμορφα και μονοκρυσταλλικά υλικά, έδειξαν ότι το φαινόμενο αυτό οφειλόταν σε μεγαλύτερη διείδυση των ιόντων κατά μήκος κύριων αξόνων του κρυστάλλου [27]. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται στην εικόνα 1.2a, όπου ενώ υπάρχει απόκλιση 7° από τον κύριο άξονα $\langle 111 \rangle$, παρατηρείται η ουρά που κυμαίνεται εκθετικά ως προς την απόσταση ως $\exp(-x/\lambda)$, όπου το λ είναι συνήθως της τάξης του $0.1 \mu\text{m}$. Η απόκλιση της ουράς αυτής από την Gaussian καμπύλη είναι μεν έντονη, λόγω της εκθετικής κλίμακας στον άξονα των συγκεντρώσεων, αλλά για γραμμική κλίμακα, η διαφορά δεν θα είναι τόσο μεγάλη. Άρα σε μια γραμμική μελέτη, όπως αυτή που πραγματοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία, η συγκέντρωση των ατελειών μπορεί να προσεγγιστεί αρκετά ικανοποιητικά από μια τέτοια κατανομή.

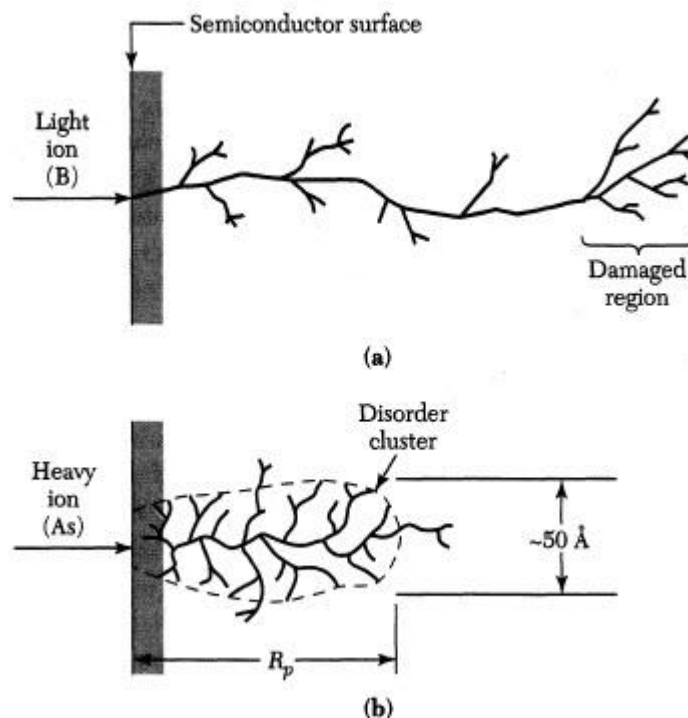


Εικόνα 1.2 (α) Συγκέντρωση ατελειών σε στόχο, όπου η ιοντική δέσμη αποκλίνει κατά 7° από τον $\langle 111 \rangle$ άξονα. (β) Μοντέλο δομής αδάμαντα, όπως φαίνεται κατά μήκος του $\langle 110 \rangle$ άξονα. [20]

Το φαινόμενο του διαυλισμού εμφανίζεται όταν το προσπίπτον ιόν ευθυγραμμίζεται με την διεύθυνση ενός κύριου κρυσταλλογραφικού άξονα και οδηγείται μεταξύ των σειρών των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο, σα να βρίσκεται μέσα σε ένα κανάλι. Στην εικόνα 1.2b παρουσιάζεται καλλιτεχνικά ένα πλέγμα αδάμαντα όπως αυτό φαίνεται κατά μήκος της διεύθυνσης $\langle 110 \rangle$. Τα ιόντα που εμφυτεύονται κατά αυτή την διεύθυνση θα έχουν τροχιές που δεν θα τα φέρουν κοντά σε άτομα στόχους ώστε να χάσουν μεγάλο ποσό ενέργειας σε πυρηνικές συγκρούσεις. Επιπλέον, λόγω του συμμετρικού δυναμικού του κρυστάλλου τα ιόντα κατευθύνονται προς το κέντρο του καναλιού, δηλαδή διέρχονται μέσα από περιοχή ισχυρά ελαττωμένης ηλεκτρονικής πυκνότητας. Έτσι, για τα ιόντα αυτά, ο μόνος μηχανισμός απώλειας ενέργειας είναι η μειωμένη ηλεκτρονική πέδηση και η απόσταση που διανύουν μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι θα ήταν σε έναν άμορφο στόχο. Αν ο στόχος τοποθετηθεί με απόκλιση από 5° - 10° από τον κύριο κρυσταλλογραφικό άξονα, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμποδίζει τα ιόντα να εισέλθουν στα κανάλια [20].

1.3 Πλεγματική καταστροφή

Η ενέργεια του εμφυτευμένου ιόντος εξασθενεί καθώς αυτό κινείται μέσα στο πλέγμα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Ο τρόπος με τον οποίο τα μετατοπισμένα άτομα κατανέμονται μέσα στο πλέγμα δημιουργώντας τις πλεγματικές ατέλειες λέγεται προφίλ αμορφοποίησης του κρυστάλλου (damage profile). Το μέγεθος της καταστροφής σχετίζεται με την ροή των ιόντων (ion fluence), που συνδέεται με τη χωρική συγκέντρωση των εμφυτευμένων ιόντων. Σχετίζεται επίσης και με την αρχική ενέργεια των ιόντων. Το σχήμα και το βάθος του προφίλ αμορφοποίησης σχετίζεται άμεσα από την ενέργεια των ιόντων και το είδος τους [28].



Εικόνα 1.3: Η πλεγματική καταστροφή που προκύπτει από την εμφύτευση (a) ελαφριών και (b) βαρέων ιόντων.

Ένα ελαφρύ ιόν θα χάσει την περισσότερη ενέργεια του σε ηλεκτρονικές συγκρούσεις κυρίως και θα έχει μόνο έναν μικρό αριθμό από πυρηνικές συγκρούσεις προς το τέλος της πορείας του μέσα στο υλικό. Καθώς κινείται μέσα στο υλικό, μειώνεται η ενέργεια του, μέχρι να φτάσει στο ενεργειακό κατώφλι όπου η πυρηνική πέδηση κυριαρχεί. Έτσι, η διαταραχή του πλέγματος του υλικού στόχου,

θα είναι εντονότερη προς το τέλος της πορείας του ιόντος, καθώς οι ηλεκτρονικές συγκρούσεις δεν προκαλούν καταστροφή του πλέγματος. Για ένα βαρύ ιόν από την άλλη, το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας του χάνεται σε πυρηνικές συγκρούσεις και θα διαταράξει το πλέγμα περισσότερο κατά την πορεία του μέσα στο υλικό. Τα παραπάνω φαίνονται σχηματικά στην εικόνα 1.3.

2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία, είναι μια από τις ισχυρότερες μεθόδους μικροσκοπίας και η οποία ξεκίνησε πριν από έναν αιώνα, όπου ανακαλύφθηκε το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας ή διέλευσης (Transmission Electron Microscope, TEM). Έκτοτε έχουν δημιουργηθεί πολλά είδη ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, τα οποία βρίσκουν κυρίως εφαρμογές στους τομείς της Φυσικής, της Βιολογίας και της Ιατρικής. Η βασική αρχή λειτουργίας τους είναι η αλληλεπίδραση ταχέως κινούμενων ηλεκτρονίων με την ύλη, σε αντίθεση με τα οπτικά μικροσκόπια που βασίζονται στην αλληλεπίδραση των φωτονίων με την ύλη. Με τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια μας δίνεται η δυνατότητα μελέτης δειγμάτων ακόμα και σε διαστάσεις νανοκλίμακας.

2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης -SEM

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), μια δέσμη επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων (πρωτογενής), προσκρούει στο δείγμα και αλληλεπιδρά με αυτό. Η δέσμη αυτή των ηλεκτρονίων εκπέμπεται συνήθως θερμιοτικά από νήμα βολφραμίου και επιταχύνεται μέσω μιας διαφοράς δυναμικού 1-40 kV. Η αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με το δείγμα, έχει ως αποτέλεσμα τις ελαστικές και ανελαστικές σκεδάσεις ηλεκτρονίων.

Κατά την ελαστική σκέδαση, το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με τον πυρήνα και τα περιβάλλοντα δέσμια ηλεκτρόνια των ατόμων ή ιόντων, μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή μεν της κατεύθυνσης του, αλλά όχι της ενέργειας του. Η σκέδαση από τα δέσμια ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται από μικρή ενεργό διατομή. Τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δεν χρησιμοποιούνται από τα συστήματα SEM.

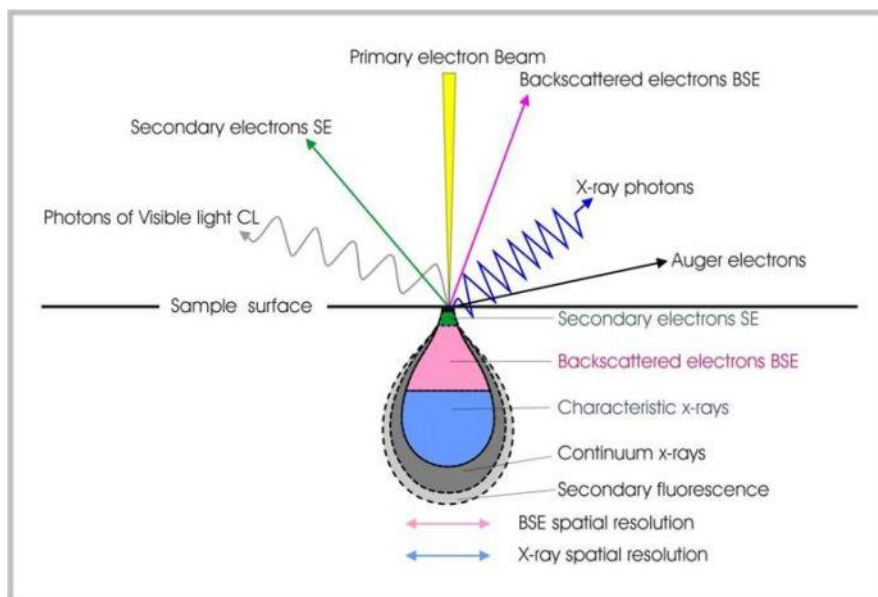
Κατά την ανελαστική σκέδαση, παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που εκπέμπονται, έχουν πολύ μικρότερη ενέργεια (<50 eV) συγκριτικά με τα ανακλώμενα και προέρχονται από το εσωτερικό του δείγματος. Καθώς τα πρωτογενή ηλεκτρόνια διεισδύουν στο δείγμα, συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, δίνοντας έτσι στα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων

την απαραίτητη ενέργεια για να διαφύγουν. Δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορεί να είναι και ηλεκτρόνια τα οποία στο τέλος της τροχιάς τους φτάνουν στην επιφάνεια για να διαφύγουν με πολύ μικρή ενέργεια. Λόγω της μικρής τους ενέργειας, είναι δυνατό να διαφύγουν μόνο τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος.

Πέρα από τα πρωτογενή και δευτερογενή ηλεκτρόνια, δημιουργούνται ηλεκτρόνια και από άλλες αλληλεπιδράσεις. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, προέρχονται από σκεδάσεις των ηλεκτρονίων με πυρήνες των ατόμων, σε μεγαλύτερα βάθη (σκεδάσεις Rutherford). Έλκονται από το θετικό φορτίο του πυρήνα και αλλάζουν κατεύθυνση, με αποτέλεσμα να εξέρχονται από την επιφάνεια του δείγματος, με μεγάλες ενέργειες. Όσο μεγαλύτερος είναι ο πυρήνας, τόσο ισχυρότερη έλξη δημιουργείται και άρα τόσο περισσότερα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δημιουργούνται. Αυτό το φαινόμενο χρησιμοποιείται για τη χαρτογράφηση του δείγματος με βάση τον ατομικό αριθμό των στοιχείων.

Τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια της δέσμης, μπορούν να διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των ατόμων και να διαφύγουν. Η κενή θέση που δημιουργείται, θα καταληφθεί από κάποιο ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας και η ενέργεια που εκλύεται, αποδίδεται ως δευτερογενές φαινόμενο. Κατά την αποδιέγερση, υπάρχουν τρία ενδεχόμενα. Αν αρχικά η κενή ηλεκτρονική κατάσταση είναι σε εξωτερική στοιβάδα, γίνεται απελευθέρωση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ορατού φάσματος, ενώ αν είναι σε εσωτερική τότε, είτε εκπέμπεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ακτίνων X, ή ηλεκτρόνιο Auger. Οι ενέργειες των φωτονίων των ακτίνων X είναι χαρακτηριστικές των ατόμων που εκπέμφθηκαν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ταυτοποίηση των στοιχείων. Από την άλλη μεριά, τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν το εκπεμπόμενο φωτόνιο δεν διαφεύγει από την επιφάνεια του δείγματος, αλλά απορροφάται από ένα τροχιακό ηλεκτρόνιο, το οποίο διαφεύγει. Τα ηλεκτρόνια αυτά εκπέμπονται από βάθος μερικών Angström. [29, 30]

Όλες αυτές οι διαδικασίες και η πληροφορία που λαμβάνεται στο τέλος, προέρχονται από διαφορετικό βάθος και αυτά συνοψίζονται στη χαρακτηριστική εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1 Όγκος αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το υλικό και περιοχές από τις οποίες ανιχνεύονται δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X.

2.2 Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης

Κατά την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με την ύλη, η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να σκεδαστεί με συγκεκριμένο τρόπο, χαρακτηρίζεται από την ενεργό διατομή σ ή από την μέση ελεύθερη διαδρομή λ :

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

όπου N είναι ο αριθμός των σκεδάσεων ανά μονάδα όγκου και λ η μέση απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σκεδάσεων. Ανάλογα με το πάχος του δείγματος, λεπτό ή παχύ, υπάρχει σκέδαση σε μικρό ή μεγάλο ποσοστό, αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση αντιστοιχούν τα Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια Διέλευσης (TEM), ενώ στη δεύτερη, τα Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια Σάρωσης (SEM), όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται μέχρι να μηδενιστεί η ταχύτητά τους. Η πιθανότητα να σκεδαστεί ένα ηλεκτρόνιο n φορές σε μια απόσταση x δίνεται από την εξίσωση Poisson:

$$p(n) = \frac{1}{n!} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^n \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (2)$$

Στην περίπτωση των πολλαπλών σκεδάσεων, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Poisson, καθώς το ηλεκτρόνιο είναι πολύ πιθανό να σκεδαστεί με πολλούς διαφορετικούς μηχανισμούς σκέδασης. Για την περίπτωση αυτή, χρησιμοποιείται η προσομοίωση Monte Carlo.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων διακρίνονται σε ελαστικές και ανελαστικές. Κατά τις ελαστικές σκεδάσεις, η σκέδαση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε από δεσμευμένα ηλεκτρόνια και χαρακτηρίζεται από μικρή γωνία, είτε από πυρήνα και χαρακτηρίζεται από μεγάλη γωνία σκέδασης. Οι ενεργές διατομές είναι:

$$\sigma_{electron} = \pi \left(\frac{e}{V\theta}\right)^2 \quad (3)$$

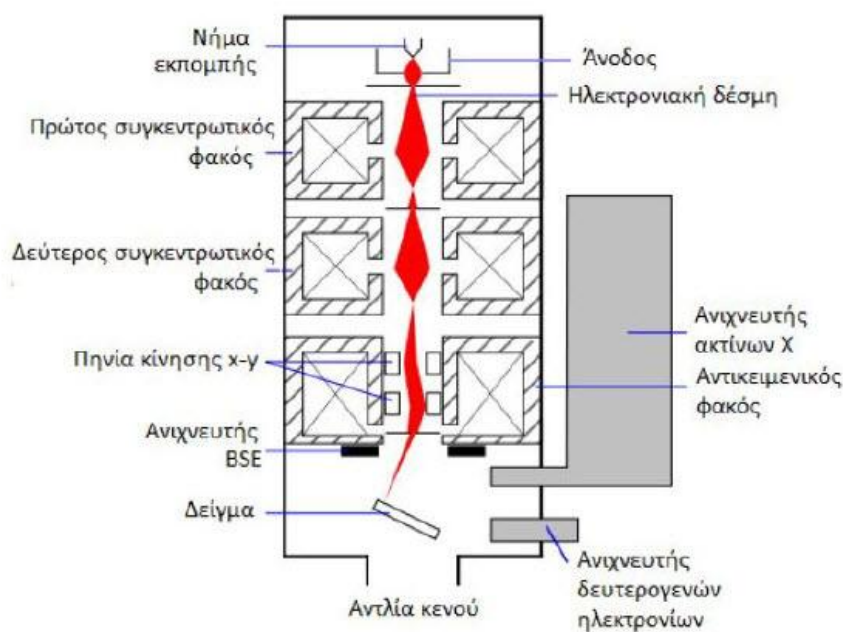
$$\sigma_{nucleus} = \pi \left(\frac{Ze}{V\theta}\right)^2 \quad (4)$$

όπου Z είναι ο ατομικός αριθμός. Από τις σχέσεις (3) και (4) συμπεραίνουμε ότι η σκέδαση σε μεγάλες γωνίες είναι πιο πιθανή για βαριά άτομα. [29]

2.3 Διάταξη Μικροσκοπίου SEM

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμιονικής εκπομπής, και τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται σε ενέργεια 1-40 keV. Η εστίαση της δέσμης γίνεται μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών και όταν φτάνει στο επίπεδο του δείγματος έχει διάμετρο από 2 έως 100 nm. Η δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια των πηνίων σάρωσης, ενώ ένας ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων μετρά τα παραγόμενα ηλεκτρόνια. Παράλληλα, η κηλίδα CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και διαμορφώνεται η φωτεινότητα της από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Η σάρωση πραγματοποιείται σε έναν κάναβο (raster), όπου αποτελείται από έναν αριθμό οριζόντιων γραμμών. Με αυτό τον τρόπο, μπορεί να απεικονίζεται όλη η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων που προέρχονται από κάθε σημείο του δείγματος, ως οπτικές εικόνες στην οθόνη CRT.

Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις πραγματικές διαστάσεις του κάναβου που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Π.χ. αν η οθόνη έχει διαστάσεις 10x10cm και ο κάναβος στο δείγμα είναι 10x10μm, τότε η μεγέθυνση είναι 10000 φορές. Η διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, εξαρτάται μεν από την ωφέλιμη μεγέθυνση του αντικειμενικού του φακού αλλά κυρίως από την ελάχιστη διάμετρο δέσμης που μπορεί να παραχθεί και άρα από το ηλεκτρονικό κανόνι και το συμπυκνωτή φακό. Στα σύγχρονα SEM, που χρησιμοποιούν θερμιονικό κανόνι, η διακριτική ικανότητα είναι ~3-5 nm σε αντίθεση με τα SEM που χρησιμοποιούν κανόνι εκπομπής πεδίου, που είναι ~1-2 nm [29].



Εικόνα 2.2 Διάταξη SEM όπου εμφανίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του οργάνου. [30]

Όργανο μετρήσεων

Το όργανο SEM που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι το μοντέλο Nova NanoSEM 230 της FEI, με διακριτική ικανότητα 1-2 nm και εύρος τάσης επιτάχυνσης 1-40 kV. Αποτελείται από κανόνι εκπομπής πεδίου Field Electron Gun (FEG).

3. Θεωρία Raman

3.1 Βασικά στοιχεία σκέδασης Raman

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία γωνιακής συχνότητας ω_i , προσπίπτει σε διαυγή αέρια ή υγρά, ή σε οπτικά τέλεια, διαυγή στερεά, το μεγαλύτερο μέρος της μεταδίδεται χωρίς κάποια αλλαγή και ένα μικρό μέρος της σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Από την αναλυθείσα σκεδαζόμενη ακτινοβολία, προκύπτει ότι παρουσιάζεται όχι μόνο η συχνότητα ω_i που σχετίζεται με τη προσπίπτουσα ακτινοβολία (ελαστική σκέδαση φωτονίων), αλλά και ζεύγη από νέες συχνότητες του τύπου $\omega_i \pm \omega_j$ (μη ελαστική σκέδαση), όπου ω_j είναι οι συχνότητες των φωνονίων του κρυστάλλου ή οποιωνδήποτε άλλων κρυσταλλικών διεγέρσεων. Η ελαστική σκέδαση των φωτονίων από τα μόρια του μέσου, η οποία αποτελεί και την κυρίαρχη διαδικασία, λέγεται σκέδαση Rayleigh. Στη μη ελαστική σκέδαση διακρίνονται δύο περιπτώσεις. Η πρώτη περίπτωση είναι η ζώνη Brillouin, που οφείλεται στη σκέδαση από τα ακουστικά φωνόνια (ηχητικά κύματα) και εμφανίζεται κοντά στη συχνότητα του προσκείμενου φωτός ω_i (τυπική τάξη μεγέθους $\omega_j/2\pi \leq 1 \text{ cm}^{-1}$). Η δεύτερη περίπτωση είναι οι ζώνες Raman, που οφείλονται στη σκέδαση από τις εσωτερικές ταλαντώσεις των μορίων ή από τους οπτικούς τρόπους ταλάντωσης των φωνονίων των κρυστάλλων, και έχουν συχνότητα υψηλότερη κατά δύο ή τρεις τάξεις μεγέθους από την ω_i (τυπική τάξη μεγέθους $\omega_j/2\pi \sim 10 - 3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

Οι ζώνες Raman κατανέμονται συμμετρικά εκατέρωθεν της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ω_i . Η ζώνη που παρατηρείται σε συχνότητα μικρότερη της ω_i και συμβολίζεται ω_s , ονομάζεται ζώνη Stokes και οφείλεται στην απορρόφηση από το μέσο ενός ποσοστού της ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ΔE_j , για τη δημιουργία τρόπων ταλάντωσης, όπου:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_j \quad (3.1)$$

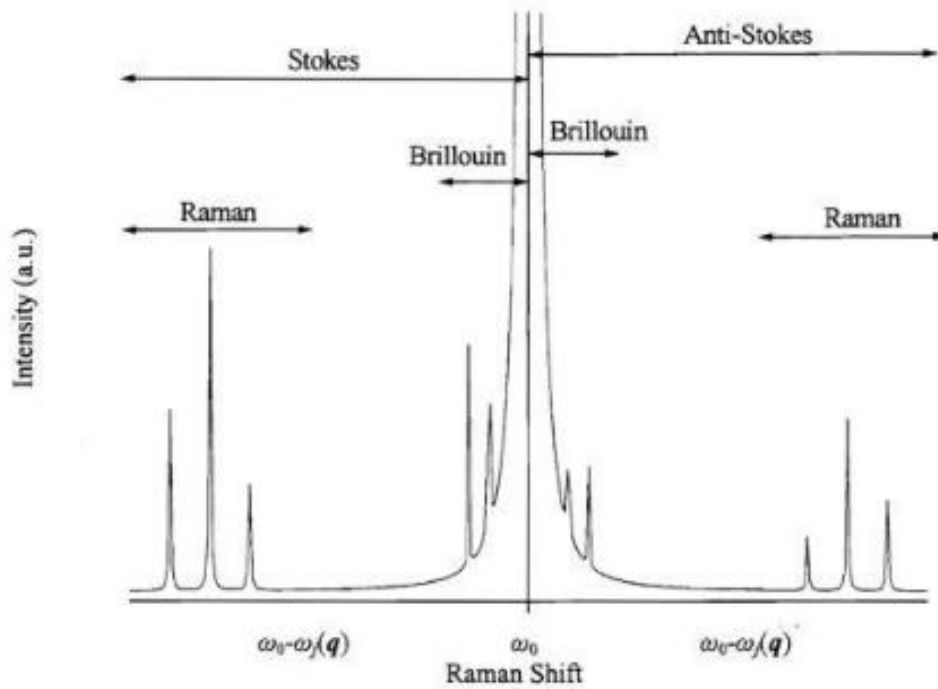
Κατά τη διαδικασία αυτή το φωτόνιο χάνει ένα ποσό ενέργειας $\hbar\omega_j$, που μεταφέρεται στο υλικό και το διεγείρει σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη από τη θεμελιώδη.

Η ζώνη που παρατηρείται σε συχνότητα μεγαλύτερη της ω_i και συμβολίζεται ω_{AS} , ονομάζεται ζώνη Anti-Stokes και οφείλεται στην καταστροφή μιας υπάρχουσας

μηχανικής ταλάντωσης του μέσου και μεταφορά της ενέργειας της, ΔE_j , στην προσπίπτουσα ακτινοβολία, όπου:

$$\hbar\omega_{AS} = \hbar\omega_i + \hbar\omega_j \quad (3.2)$$

Σε αυτή την περίπτωση το φωτόνιο κερδίζει ένα ποσό ενέργειας $\hbar\omega_j$ από το υλικό, με αποτέλεσμα να προκαλείται μετάπτωση του σκεδάζοντος μέσου από μια διεγερμένη ενεργειακή στάθμη στη θεμελιώδη.



Εικόνα 3.1. Χαρακτηριστικό φάσμα Raman σε σχηματική αναπαράσταση.

Η ένταση της ζώνης Stokes παρατηρείται ότι είναι ισχυρότερη από αυτή της ζώνης Anti-Stokes και άρα προτιμάται για την καταγραφή των φασμάτων. Από τις θέσεις των κορυφών σε ένα φάσμα, προσδιορίζονται οι ενέργειες των διεγέρσεων, ενώ από το εύρος προσδιορίζεται ο χρόνος ζωής τους (μέσος χρόνος ζωής $\tau = 1/\Gamma$, όπου $\Gamma = \text{FWHM}$ το πλήρες εύρος της κορυφής του φωνονίου στο μέσο του ύψους της).

Οι εξισώσεις (3.1) και (3.2) εκφράζουν την αρχή διατήρησης της ενέργειας κατά τη διαδικασία της μη ελαστικής σκέδασης του φωτός. Κατά τη διαδικασία αυτή, πρέπει επίσης να διατηρείται και η ορμή. Θεωρώντας k_i , k_s και k_{AS} , τα κυματανύσματα του προσπίπτοντος φωτονίου, του σκεδαζόμενου Stokes και του

Anti-Stokes αντίστοιχα, μέσα στο υλικό, προκύπτει η εξίσωση της αρχής διατήρησης της ορμής, $\hbar\mathbf{q}$, που αποτελείται από τις εξισώσεις:

$$\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_i - \hbar\mathbf{k}_s \quad (3.3) \text{ (Stokes)}$$

$$\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_{AS} - \hbar\mathbf{k}_i \quad (3.4) \text{ (Anti-Stokes)}$$

Λόγω της διατήρησης της ορμής και του μεγάλου μήκους κύματος του ορατού φωτός $\lambda_i \sim 500 \text{ nm}$, είναι δυνατόν στα πειράματα σκέδασης κρυσταλλικών ενώσεων, να διεγερθούν καταστάσεις γύρω από μια πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική περιοχή, στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Το κυματόνισμα \mathbf{q} προκύπτει από τη σχέση (3.3) ότι μπορεί να λάβει τις τιμές από 0 έως $2\mathbf{k}_i$, όπου το άνω όριο $2\mathbf{k}_i$ αντιστοιχεί στην κατάσταση οπισθοσκέδασης $\mathbf{k}_s = -\mathbf{k}_i$. Προκύπτει λοιπόν ότι η μέγιστη τιμή του κυματόνισματος q που μπορεί να διεγερθεί στα πειράματα Raman είναι της τάξης $q \approx k_i = 2\pi/\lambda_i \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

3.2 Κλασική περιγραφή του φαινομένου Raman

Η προσέγγιση αυτή της θεωρίας για τη σκέδαση Raman αντιμετωπίζει την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλλά και όλο το σύστημα κλασικά. Όταν ένα υλικό βρίσκεται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} , δημιουργείται μια επαγόμενη πόλωση \vec{P} η οποία στην γραμμική προσέγγιση εκφράζεται από τη σχέση:

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}\vec{E} \quad (3.5)$$

όπου $\tilde{\alpha}$: η πολωσιμότητα ανά μόριο ανά μονάδα όγκου ή ανά μοναδιαία κυψελίδα. Η σχέση που εκφράζει το ηλεκτρικό πεδίο όταν αυτό προέρχεται από εναλλασσόμενο μονοχρωματικό ηλεκτρομαγνητικό κύμα είναι :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega t) \quad (3.6)$$

Άρα η (3.5) γίνεται:

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}\vec{E}_0 \sin(\omega t) \quad (3.7)$$

Το αποτέλεσμα που προκύπτει από την ταλαντευόμενη πόλωση, είναι η εκπομπή ακτινοβολίας με συχνότητα ω_i της εισερχόμενης ακτινοβολίας, η οποία ισούται με

τη συχνότητα του laser. Όταν υπάρχει μια εσωτερική ταλάντωση στο υλικό με κάποια συχνότητα ω_j τότε η πολωσιμότητα γίνεται:

$$\tilde{a} = \tilde{a}_0 + \beta \sin(\omega_j t) \quad (3.8)$$

όπου \tilde{a}_0 : η πολωσιμότητα του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας

$\tilde{\beta}$: πλάτος μεταβολής της πολωσιμότητας λόγω του κανονικού τρόπου ταλάντωσης. Αντικαθιστώντας τον τανυστή πολωσιμότητας στην σχέση της πόλωσης και εξισώνοντας με τη σχέση για το ηλεκτρικό πεδίο, προκύπτει:

$$\vec{P} = \tilde{a}_0 \vec{E}_0 \sin(\omega_l t) + \frac{\tilde{\beta} \vec{E}_0}{2} [\cos(\omega_l - \omega_j)t - (\omega_l + \omega_j)t]$$

Από τη σχέση αυτή φαίνεται ότι πέρα από τη συχνότητα της ελαστικής σκέδασης Rayleigh, έχουμε και τις συχνότητες των ζωνών Stokes και Anti-Stokes της μη ελαστικής σκέδασης. [30]

3.3 Μικροσκοπική θεωρία της σκέδασης

Οι μικροσκοπικοί μηχανισμοί της διατομής σκέδασης βασίζονται στη κβαντομηχανική Χαμιλτονιανή της σύζευξης μεταξύ του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και του σκεδάζοντος μέσου, η οποία γράφεται:

$$\hat{H}_R + \hat{H} + \hat{H}_{ER} \quad (3.9)$$

όπου \hat{H}_R η χαμιλτονιανή της ακτινοβολίας, η οποία περιλαμβάνει το προσπίπτον και το σκεδαζόμενο πεδίο, \hat{H}_0 η ολική χαμιλτονιανή του σκεδάζοντος μέσου, η οποία είναι το άθροισμα των χαμιλτονιανών των διαφόρων στοιχειωδών διεγέρσεων \hat{H}_0 και της αλληλεπίδρασης \hat{H}_1 μεταξύ τους ($\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$) και \hat{H}_{ER} η σύζευξη των ηλεκτρονίων του σκεδάζοντος μέσου με την ακτινοβολία. Η \hat{H}_{ER} είναι η σημαντικότερη σύζευξη του φωτός με το μέσο για τις οπτικές συχνότητες που χρησιμοποιούνται συνήθως στα πειράματα.

Από την κβαντομηχανική θεωρία προκύπτει ότι σε κάθε γεγονός σκέδασης αντιστοιχεί μια μετάβαση ανάμεσα στην αρχική και στην τελική κατάσταση του σκεδάζοντος μέσου, οι οποίες είναι οι ιδιοκαταστάσεις της \hat{H}_0 . Επιπρόσθετα, το

πεδίο ακτινοβολίας υφίσταται αυθόρμητα μια μετάβαση από την αρχική κατάσταση με n_i προσπίπτοντα φωτόνια και n_s σκεδαζόμενα φωτόνια, σε μια τελική κατάσταση με n_i-1 και n_s+1 φωτόνια αντίστοιχα.

Θεωρώντας $1/\tau$ το ρυθμό μεταβάσεων ανάμεσα στις αρχικές και τελικές καταστάσεις, ο ρυθμός απώλειας της ενέργειας από την προσπίπτουσα δέσμη στη διαδικασία σκέδασης, είναι $\hbar\omega_l/\tau$ και η ενεργός διατομή σκέδασης υπολογίζεται ότι είναι:

$$\sigma = \frac{\eta_l b}{\tau n_l c} \quad (3.10)$$

Ο ρυθμός μετάβασης περιέχει συνεισφορές από πρώτη, δεύτερη, τρίτη και υψηλότερες τάξεις, στα στοιχεία μήτρας των τμημάτων αλληλεπίδρασης, όπου είναι τα \hat{H}_{ER} και \hat{H}_I και είναι σημαντικό να διατηρούνται όλες οι αναγκαίες συνεισφορές για κάθε είδος της κάθε διέγερσης που συμμετέχει στη διαδικασία σκέδασης.

Όσον αφορά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια, η χαμιλτονιανή έχει τη μορφή:

$$\hat{H}_{ER} = \hat{H}'_{ER} + \hat{H}''_{ER} \quad (3.11)$$

$$\text{με } \hat{H}'_{ER} = \frac{e^2}{2m} \sum_j \hat{A}(r_j) \cdot \hat{A}(r_j) \quad (3.12)$$

$$\text{και } \hat{H}''_{ER} = \frac{e^2}{m} \sum_j \hat{A}(r_j) \cdot \hat{p}_j \quad (3.13)$$

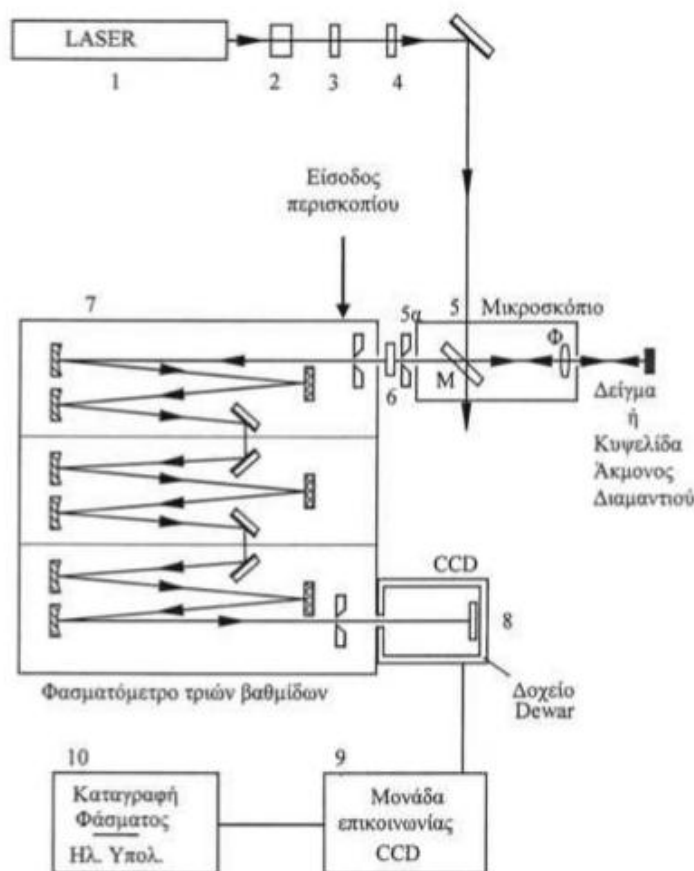
όπου A το διανυσματικό δυναμικό του πεδίου στη δεύτερη κβάντωση. Στο \hat{H}''_{ER} περιέχεται ο όρος της στοιχειώδους ορμής p , οπότε επιτρέπεται η σκέδαση για τους μηχανισμούς Stokes και Anti-Stokes.

Τέλος προκύπτει κβαντομηχανικά ότι ο λόγος των εντάσεων Stokes και Anti-Stokes, ο οποίος εξαρτάται από την κατανομή Boltzman είναι:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\omega_{laser} - \omega_q)^4}{(\omega_{laser} + \omega_q)^4} e^{\hbar\omega_q/k_B T} \quad (3.14).$$

Περισσότερες πληροφορίες για το φαινόμενο Raman, μπορούν να βρεθούν στην διπλωματική μου εργασία με τίτλο "Μελέτη του υπεραγωγού $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ με φασματοσκοπία Raman υπό συνθήκες υψηλών πιέσεων" [31].

3.4 Διάταξη Φασματομέτρου



Εικόνα 3.2. Πειραματική διάταξη Raman T64000

Ένα σχηματικό διάγραμμα μιας διάταξης τριπλού φασματομέτρου Raman φαίνεται στο σχήμα 5.1. Μια αντίστοιχη διάταξη χρησιμοποιήθηκε και για την παρούσα εργασία. Το laser που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιόντων Ar^+ με γραμμή εκπομπής 514.5nm.

Αρχικά η δέσμη του laser (1) διέρχεται από ένα φίλτρο αποκοπής παρασιτικών συχνοτήτων (γραμμές πλάσματος του laser) (2), στη συνέχεια από έναν περιστροφέα πόλωσης (3) και έναν ρυθμιστή έντασης (4). Η δέσμη διέρχεται από το διαχωριστή δέσμης και εστιάζεται στο δείγμα μέσω ενός φακού κοντινής εμβέλειας (Short Distance, SD) (5). Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε ήταν x100SD. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία από το υλικό, συλλέγεται μέσω ενός φακού και οδηγείται στη σχισμή του φασματομέτρου, αφού πρώτα περάσει από έναν αναλυτή (6) που

σε συνδυασμό με τον περιστροφέα πόλωσης δίνει τις επιθυμητές συνιστώσες σκέδασης Raman (κανόνες επιλογής) για παράλληλες ή κάθετες πολώσεις.

Το φασματόμετρο (7) χρησιμοποιείται για την ανάλυση της δέσμης σε τρεις βαθμίδες. Η δέσμη περνάει από μια σειρά σχισμών και φραγμάτων περίθλασης τα οποία έχουν 1800 σχισμές/mm με σκοπό την ανάλυση της δέσμης στις διαφορετικές συχνότητες. Έπειτα και από την τελική ανάλυση της δέσμης, οδηγείται προς την έξοδο και προς έναν πολυκαναλικό ανιχνευτή τύπου CCD (8,9).

Το CCD αποτελείται από 1024x385 φωτοευαίσθητες ημιαγώγιμες κυψελίδες, οι οποίες ανιχνεύουν τις συχνότητες του σκεδαζόμενου φωτός. Σε κάθε κυψελίδα αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό φορτίο το οποίο είναι ανάλογο των φωτονίων που προσπίπτουν πάνω της. Για τη μείωση του θερμικού θορύβου, ο ανιχνευτής βρίσκεται σε θερμική επαφή με ένα δοχείο με υγρό άζωτο ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία στους $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται, ψηφιοποιείται και εμφανίζεται στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή (10).

3.5 Ένταση δέσμης laser

Η ένταση της δέσμης του laser είναι μια βασική παράμετρος που πρέπει να καθορίζεται σε κάθε πείραμα, καθώς επηρεάζει τη θερμοκρασία του δείγματος. Η εξίσωση της έντασης του laser είναι Gaussian μορφής και περιγράφεται από την εξίσωση :

$$I=I_0\exp(-r^2/w^2) \quad (3.15)$$

όπου r είναι η απόσταση από το κέντρο της δέσμης στην επιφάνεια ως τα υπόλοιπα σημεία της επιφάνειας, και w είναι το πλάτος της εστιασμένης δέσμης.

Οι σχέσεις που συνδέουν την ισχύ του laser με τη θερμοκρασία πάνω στο δείγμα είναι:

$$T = T_{\max} N(R, Z, W) \quad (3.16)$$

$$T_{\max} = \frac{P}{2\pi K} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \quad (3.17)$$

όπου $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{w} (\pi)^{1/2}$ είναι η μέση αντίστροφη απόσταση από ένα σημείο στην επιφάνεια στο κέντρο της δέσμης, προς τα υπόλοιπα σημεία της επιφάνειας, K είναι η θερμική αγωγιμότητα του υλικού και $N(R,Z,W)$ μία συνάρτηση που προκύπτει από την λύση της εξίσωσης διάχυσης θερμότητας σε ομογενές μέσο [32].

4. Καρβίδιο του πυριτίου - SiC

4.1 Ιστορική Αναδρομή

Το καρβίδιο του πυριτίου, silicon carbide (SiC), είναι παλαιότερο από το ηλιακό μας σύστημα, καθώς προϋπήρχε στον γαλαξία για δισεκατομμύρια χρόνια. Θεωρείται ότι δημιουργήθηκε είτε στις ατμόσφαιρες ερυθρών γιγάντων, πλούσιων σε άνθρακα είτε προέρχεται από κατάλοιπα από supernova. Σαν υλικό, δεν είχε προσελκύσει ιδιαίτερα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας όπως το διαμάντι, λόγω της παντελούς έλλειψής του σε κρυσταλλική μορφή στη φύση. Ο Jöns Berzelius, ήταν ο πρώτος που δημιούργησε τεχνητά SiC και το 1824 δημοσίευσε επίσημα την υπόθεσή του ότι υπήρχε μια χημική σχέση ανάμεσα στο πυρίτιο και τον άνθρακα, σε ένα από τα δείγματα που είχε παράγει. Οι ιδιότητες και οι δυνατότητές του βέβαια, δεν ήταν ακόμα γνωστές εκείνη την εποχή. Το 1885 ο Eugene Acheson δημιούργησε το πρώτο πολυκρυσταλλικό SiC, αναμιγνύοντας οπτάνθρακα (coke) και διοξείδιο του πυριτίου, χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρικό καμίνι τήξης. Το αποτέλεσμα ήταν ένα υλικό που χαρακτηριζόταν από την μεγάλη σκληρότητα του (μπορούσε να λειτουργήσει ως υποκατάστατο του διαμαντιού), την ανακλαστικότητα του και την υψηλή θερμοκρασία τήξης του. Ο Acheson το ονόμασε “carborundum” και του έδωσε τη χημική φόρμουλα SiC. Το φυσικό SiC έχει την ονομασία “moissanite”, λόγω του Moissan που ανακάλυψε τον πρώτο φυσικό κρύσταλλο σε έναν μετεωρίτη το 1905 [33]. Ο μεγαλύτερος φυσικός κρύσταλλος που έχει βρεθεί μέχρι στιγμής είναι από τη Shefa Yamim, μια εταιρία εξόρυξης του Ισραήλ, και έχει μέγεθος 4.1 mm [34].

Το 1907, ο H.J. Round δημιούργησε τη πρώτη δίοδο εκπομπής φωτός (LED) εφαρμόζοντας 10V σε φακούς που είχε τοποθετήσει πάνω σε έναν κρύσταλλο SiC και παρατηρούσε την πορτοκαλί, κίτρινη και πράσινη φωταύγεια στην κάθοδο. Το 1912, ο Baumbauer πρωτοχρησιμοποίησε τη λέξη πολυτύπος για να περιγράψει τις διαφορετικές μορφές που κρυσταλλώνεται το SiC ανάλογα με την σειρά στοίβαξης των ατόμων σε μια διεύθυνση.

Η πιθανότητα να χρησιμοποιηθεί το SiC στη βιομηχανία των ημιαγωγών, δημιούργησε την ανάγκη των υψηλής ποιότητας κρυστάλλων. Το 1955 ο Lely

ανέπτυξε μια μέθοδο παραγωγής SiC κρυστάλλων από την αέρια φάση. Το πρώτο συνέδριο πάνω στο SiC πραγματοποιήθηκε το 1958 στη Βοστώνη. Παρ' όλα αυτά, το ενδιαφέρον πάνω στη μελέτη του SiC, μειώθηκε γρήγορα, λόγω, αφενός της δυσκολίας να δημιουργηθούν υψηλής καθαρότητας wafer και αφετέρου λόγω της ραγδαίας εξέλιξης της τεχνολογίας του Si. Κατά τις δεκαετίες του '60 και του '70, η έρευνα περιορίστηκε κυρίως στην πρώην Σοβιετική Ένωση.

Το 1978, οι Tairon και Tsvetkov έδωσαν νέα τροπή στην ιστορία, καθώς κατάφεραν να παρασκευάσουν υψηλής ποιότητας υποστρώματα από SiC, εφαρμόζοντας μια τροποποιημένη εκδοχή της μεθόδου του Lely. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα στη βιομηχανία για τη παραγωγή wafer SiC για ηλεκτρονικές εφαρμογές [35]. Έτσι δημιουργήθηκε το wafer SiC. Δύο χρόνια αργότερα, μια άλλη σημαντική ανακάλυψη ήταν η επιταξιακή ανάπτυξη SiC πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου. Το 1991 η εταιρία Cree Inc. ήταν η πρώτη που έβγαλε σε γραμμή παραγωγής τα wafer SiC. Έκτοτε και μέχρι σήμερα, συνεχώς βελτιώνονται οι τεχνικές επιταξίας, η διάμετρος και η ποιότητα των wafer καθώς υπάρχει και μια συνεχής εξέλιξη των συσκευών [33]. Σήμερα, υπάρχουν διαθέσιμα μέχρι και 6 ίντσες σε μέγεθος wafers SiC, χωρίς ατέλειες της μορφής "microripes" – ατέλειες που μοιάζουν με σκουληκότρυπες μέσα στο υλικό και επηρεάζουν τις κρυσταλλικές του ιδιότητες.

4.2 Ιδιότητες του SiC

Το SiC έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων του, οι οποίες το καθιστούν πολλά υποσχόμενο για εφαρμογές υψηλής ισχύος. Συγκρινόμενο με το πυρίτιο, που μέχρι σήμερα είναι ένα από τα κύρια υλικά για την κατασκευή ηλεκτρονικών συσκευών, το SiC έχει τρεις φορές μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα (E_g), δέκα φορές μεγαλύτερο κρίσιμο ηλεκτρικό πεδίο (E_c), δεκαεννιά τάξεις μεγέθους μικρότερη ενδογενή συγκέντρωση φορέων (n_i), τρεις φορές μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα (λ) και δύο φορές μεγαλύτερη ταχύτητα κορεσμού (v_{sat}). Οι χαρακτηριστικές αυτές τιμές για το SiC, το πυρίτιο και μερικούς ακόμα σημαντικούς

ημιαγωγούς, φαίνονται στον Πίνακα 4.1. [36] Τα χαρακτηριστικά αυτά δείχνουν ότι υπάρχουν μεγάλες προοπτικές για να κατασκευαστούν συσκευές που να μπορούν να λειτουργούν σε υψηλότερη ισχύ, υψηλότερη θερμοκρασία και συχνότητα με μικρότερες απώλειες ρεύματος, κ.ά. Η ανάγκη για την εξέλιξη της τεχνολογίας σε αυτή την κατηγορία των ημιαγωγών μεγάλου ενεργειακού χάσματος είναι αισθητή σε πολλές ηλεκτρονικής φύσης εφαρμογές, όπου οι συσκευές ισχύος πυριτίου φαίνεται να περιορίζονται λόγω των φυσικών ιδιοτήτων του πυριτίου.

Πίνακας 4.1 [36]

Υλικό	E_g (eV)	n_i (cm^{-3})	ϵ_r	μ_n ($\text{cmV}^{-1}\text{s}^{-1}$)	E_c (MV/cm)	v_{sat} (10^7 cm/s)	λ ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Si	1.1	1.5×10^{10}	11.8	1350	0.3	1.0	1.5
Ge	0.66	2.4×10^{13}	16.0	3900	0.1	0.5	0.6
GaAs	1.4	1.8×10^6	12.8	8500	0.4	2.0	0.5
3C-SiC	2.2	6.9	9.6	1.2	1.2	2.0	4.5
4H-SiC	3.26	8.2×10^{-9}	10	2.0	2.0	2.0	4.5
6H-SiC	3.0	2.3×10^{-6}	9.7	2.4	2.4	2.0	4.5
Διαμάντι	5.45	1.6×10^{-27}	5.5	1900	5.6	2.7	20

A) Υψηλή θερμοκρασία

Η ενδογενής πυκνότητα φορέων είναι μια πολύ ευαίσθητη συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η λειτουργία των ημιαγωγικών συσκευών βασίζεται στην τοπική συγκέντρωση φορέων και ως εκ τούτου, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία οι λειτουργίες του κυκλώματος κινδυνεύουν να αποτύχουν. Ειδικά, σε συγκεκριμένες ηλεκτρονικές συσκευές που προορίζονται για διαστημικές αποστολές, όπως τρυπάνια για να ανοίγουν πηγάδια, όπου οι θερμοκρασίες ξεπερνούν τους 600°C , είναι αδύνατο να χρησιμοποιηθούν συσκευές με βάση το πυρίτιο [37]. Επιπρόσθετα, αν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος είναι πολύ υψηλή, το σύστημα ελέγχου θα πρέπει είτε να βρίσκεται σε άλλη περιοχή με χαμηλότερη θερμοκρασία, κάτι που απαιτεί περισσότερα καλώδια και πιο περίπλοκη συνδεσμολογία, είτε

πρέπει να ψύχεται με υγρό ή αέρα, κάτι που προσθέτει επιπρόσθετο βάρος στο σύστημα. Και οι δύο αυτές λύσεις, μπορούν να δημιουργήσουν πρόβλημα σε ορισμένες εφαρμογές όπως στα αεροσκάφη, μειώνοντας την απόδοσή τους και διακινδυνεύοντας την εύρυθμη και ασφαλή λειτουργία τους. Ακόμα όμως και αν η εξωτερική θερμοκρασία δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή και δεν ξεπερνάει τους 100° C, η εσωτερική θερμοκρασία στις επαφές των κυκλωμάτων, μπορεί να είναι και πάλι υψηλή, λόγω της μεγάλης πυκνότητας ισχύος που έχουν να διαχειριστούν και των απωλειών ισχύος στις συσκευές που ισοδυναμούν σε διαρροή θερμότητας και άρα σε αύξηση της θερμοκρασίας της επαφής [37]. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η μείωση της θερμότητας είναι απαραίτητη στο σύστημα, κάτι που μπορεί να προσθέσει έξτρα πολυπλοκότητα και κόστος.

B) Υψηλή τάση

Στη σημερινή βιομηχανία όλο και περισσότεροι μετασχηματιστές μεσαίας (μεταξύ 1 μέχρι ~35 kV ac) και υψηλής (πάνω από 35 kV ac) τάσης απαιτούνται, με υψηλή αποδοτικότητα. Είτε ως μετασχηματιστές για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (π.χ. φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες), για αποθήκευση ενέργειας (π.χ. μπαταρίες, σφόνδηλοι), για ελεγχόμενους μετασχηματιστές δικτύου, κ.α. Συγκρινόμενο με το πυρίτιο, το SiC έχει υψηλότερη τάση διάσπασης και οι συσκευές από SiC μπορούν να κάνουν πιο γρήγορες εναλλαγές (switch). Αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα, να απλοποιείται ο σχεδιασμός των μετασχηματιστών. Επίσης, με την υψηλή ταχύτητα εναλλαγής και την συχνότητα, οι συσκευές SiC υψηλής τάσης καθιστούν ικανή τη δημιουργία μεσαίας τάσης μετασχηματιστών ισχύος με υψηλότερο εύρος ζώνης ελέγχου και ταχύτερη δυναμική απόκριση. Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να οδηγήσουν σε νέες ή ενισχυμένες λειτουργίες [38].

Γ) Υψηλή αποδοτικότητα

Σε πολλά κυκλώματα πυριτίου υψηλής ισχύος, εμφανίζονται σημαντικές απώλειες ενέργειας που οφείλονται σε απώλειες ενέργειας κατά την εναλλαγή (switch). Για τον λόγο αυτό, είναι επιθυμητό ένα σύστημα με μεγάλη συχνότητα εναλλαγής,

καθώς επιτρέπει την χρήση μικρότερων πυκνωτών, επαγωγέων και μετασχηματιστών που μειώνουν το βάρος και το μέγεθος του συστήματος. Το υψηλότερο ηλεκτρικό πεδίο διάσπασης σε συνδυασμό με το ευρύ χάσμα του SiC, δίνει τη δυνατότητα για ταχύτερες εναλλαγές, δηλαδή αυξάνει την συχνότητα εναλλαγής για συγκεκριμένες ενέργειες ή για συγκεκριμένη συχνότητα βελτιώνει την απόδοση του συστήματος. Επιπρόσθετα, έχοντας 100 φορές μικρότερη εσωτερική αντίσταση και πολύ μικρότερες απώλειες ρεύματος από συσκευές πυριτίου, μια συσκευή από SiC έχει πολύ μικρότερες απώλειες ενέργειας όταν άγει ρεύμα ή όταν παρεμποδίζει την τάση. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα να βελτιώνεται η αποδοτικότητα του κυκλώματος, μειώνοντας τις απώλειες ενέργειας όταν η συσκευή ανοίγει και κλείνει. Συμπερασματικά, με τη χρήση συσκευών με βάση το SiC, τα συστήματα ισχύος μπορούν να λειτουργούν σε υψηλότερη θερμοκρασία, να παράγουν λιγότερη θερμότητα και να χρειάζονται πολύ πιο απλά συστήματα ψύξης.

Δ) Σκληρότητα

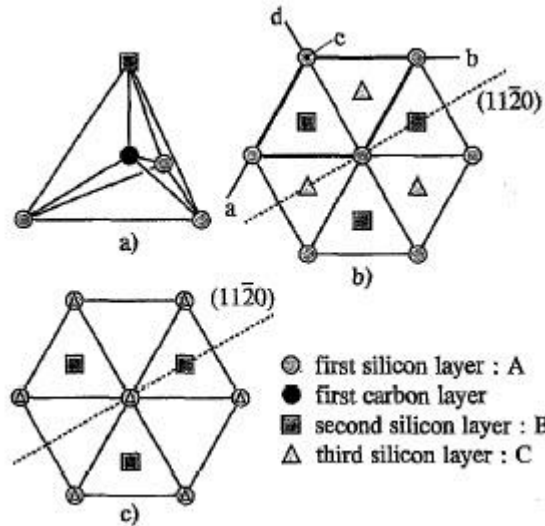
Βασική ιδιότητα του SiC είναι η μεγάλη σκληρότητα του, όπου είναι το νούμερο 8 στην κλίμακα του Mohs, μεταξύ του διαμαντιού και του τοπάζ [39], όπως επίσης και η αντοχή του στην ακτινοβολία, κάτι που το καθιστά ιδανικό για πυρηνικούς αντιδραστήρες και για εφαρμογές ηλεκτρονικών στο διάστημα. Επίσης, σημαντική ιδιότητα είναι και η χημική αντίσταση του. Μπορεί να λιώσει μόνο από τετηγμένα οξειδωτικά υλικά, όπως Na_2O_2 ή μίγμα $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-KNO}_3$, ή λιωμένο KOH , όπως επίσης αντιδράει έντονα με χλωρίνη και CCl_4 στους $900\text{-}1200^\circ\text{C}$ [39].

4.3 Κρυσταλλογραφική δομή

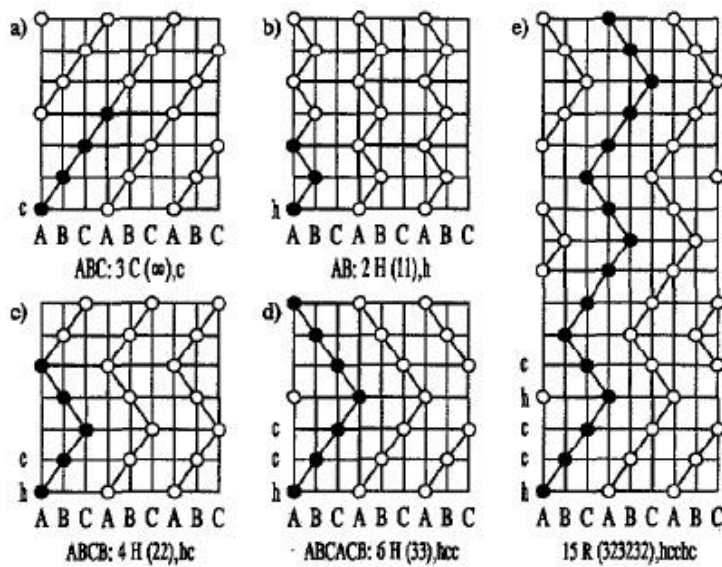
Είναι γνωστό ότι υπάρχουν πάνω από 250 πολυτύποι του κρυστάλλου SiC [40]. Η δομική μονάδα αυτών των πολυτύπων αποτελείται από τετράεδρα Si-C, όπου το άτομο του άνθρακα περιτριγυρίζεται από τέσσερα άτομα πυριτίου, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1. Τα τετράεδρα αυτά είναι τοποθετημένα με τέτοιο τρόπο όπου όλα τα άτομα βρίσκονται σε παράλληλα επίπεδα στους κόμβους κανονικών

εξαγωνικών δικτύων. Η διαφορά μεταξύ των πολυτύπων είναι η σειρά στοίβαξης αυτών των τετραέδρων. Υπάρχουν δύο τρόπου στοίβαξης: Αν οι προβολές των ατόμων του πυριτίου σε τρία συνεχόμενα στρώματα είναι σε τρεις διαφορετικές θέσεις A(κύκλοι), B(τετράγωνα), C(τρίγωνα), τότε σχηματίζεται κυβική δομή (zinc blend); αν οι προβολές των ατόμων στο τρίτο στρώμα συμπίπτουν με το πρώτο στρώμα A, τότε σχηματίζεται εξαγωνική δομή (wurtzite) (εικόνα 4.1b) [40].

Όλοι οι διαφορετικοί πολυτύποι του SiC μπορούν να περιγραφούν στο εξαγωνικό σύστημα, με τρεις άξονες a, b και d, όπου έχουν γωνίες 120° μεταξύ τους και έναν άξονα c κάθετος σε αυτούς. Στην εικόνα 4.1b φαίνονται οι άξονες και η βάση της εξαγωνική κυψελίδας. Στην εικόνα 4.2 φαίνονται οι θέσεις των ατόμων πυριτίου στα $(11\bar{2}0)$ επίπεδα για τους πιο συνηθισμένους πολυτύπους SiC. Οι μαύρες οριζόντιες γραμμές δείχνουν την ολοκλήρωση μιας κυψελίδας στον c άξονα. Οι κλειστοί κύκλοι δείχνουν την βασική δομική μονάδα ατόμων πυριτίου, η επανάληψη της οποίας (ανοιχτοί κύκλοι), δημιουργούν το επίπεδο. Όπως φαίνεται από την εικόνα 4.2a, για την κυβική δομή χρειάζονται τρία βήματα για να συμπληρωθεί η σειρά ABCABC (βλέπε κλειστούς κύκλους), έτσι προέκυψε και το όνομα γι' αυτό τον πολυτύπο, 3C (C από το cubic) ή β-SiC. Αντίστοιχα για την εξαγωνική δομή από την εικόνα 4.2b φαίνεται ότι χρειάζονται 2 βήματα, ένα δεξιά και ένα αριστερά για σειρά στοίβαξης ABAB. Έτσι προκύπτει η ονομασία 2H (H από το hexagonal). Με αντίστοιχο τρόπο προκύπτουν και οι υπόλοιποι πολυτύποι, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.2c, 4.2d για τις εξαγωνικές δομές 4H και 6H, καθώς και για την ρομβοεδρική δομή 15R στην εικόνα 4.2e. Όλες οι μη κυβικές δομές, είναι γνωστές με την ονομασία α-SiC.



Εικόνα 4.1 α) SiC τετραερική δομή, β) οι προβολές των διαφορετικών θέσεων των ατόμων πυριτίου στην κυβική δομή, γ) στην εξαγωνική δομή. [40]



Εικόνα 4.2 Θέσεις των ατόμων πυριτίου στα επίπεδα $(11\bar{2}0)$ για διαφορετικούς πολυτύπους. [40]

4.4 Νόθευση

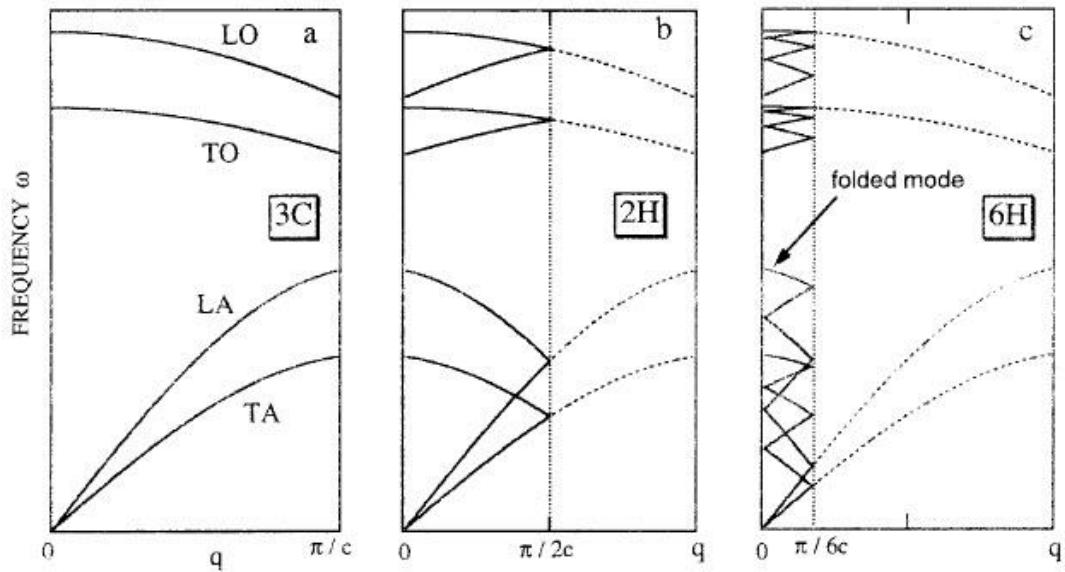
Το ανόθευτο SiC παρουσιάζει μονωτικές ιδιότητες σε κανονικές συνθήκες. Για να επιτύχουμε τις επιθυμητές ιδιότητες, ο κρύσταλλος πρέπει να νοθευτεί. Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι τα N και P για n-τύπου και B, Al και Ga για p-

τύπου νόθευση [40], τα οποία εισάγονται με ελεγχόμενο τρόπο ώστε να δημιουργήσουν ρηχά επίπεδα δότη ή αποδέκτη στο ενεργειακό χάσμα, αντίστοιχα. Μια από τις πιο βασικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται κατά την ανάπτυξη του υλικού, είναι η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD- chemical vapor deposition), όπου μέσα στο θάλαμο που κατασκευάζεται το υλικό, εισχωρούν αέρια που περιέχουν το στοιχείο νόθευσης. Όταν έχει δημιουργηθεί πλέον το υλικό, ο μόνος τρόπος να νοθευτεί είναι με τη διαδικασία της εμφύτευσης, όπως περιγράφεται και στο κεφάλαιο 1.

5. Ανάλυση συμμετρίας ταλαντώσεων και κανόνες επιλογής

Όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 3, με τη φασματοσκοπία Raman μελετάται η ανελαστική σκέδαση του φωτός σε ένα δείγμα μέσω των στοιχειωδών διεγέρσεων του δείγματος. Ένα άτομο ταλαντώνεται με $3N$ κανονικούς τρόπους ταλάντωσης, όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων στο μόριο. Από αυτούς, τρεις αναφέρονται σε ακουστικά φωνόνια, ενώ ο αριθμός των οπτικών φωνονίων είναι $(3N-3)$. Τα ακουστικά φωνόνια προκύπτουν από τη γενική κίνηση της κυψελίδας [41]. Όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 3, ισχύει η αρχή διατήρησης της ενέργειας $\hbar\omega_k = \hbar\omega_k \pm \hbar\omega_q$ καθώς και η αρχή διατήρησης της ορμής, $\hbar k = \hbar k' \pm \hbar q$. Τα φωνόνια που συμμετέχουν σε μια διαδικασία Raman βρίσκονται κοντά στο κέντρο της ζώνης Brillouin Γ , δηλαδή $q=0$.

Όσον αφορά τα φωνόνια που προκύπτουν για το SiC, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός πολυτύπων SiC για τους οποίους η σειρά στοίβαξης για τα διπλά ατομικά επίπεδα των Si-C κατά μήκος της c διεύθυνσης είναι διαφορετική. Η θεμελιώδης κυψελίδα των nH και $3nR$ πολυτύπων, περιέχει n φορές την ποσότητα Si-C. Το μήκος της μοναδιαίας κυψελίδας των πολυτύπων είναι n φορές μεγαλύτερο από αυτό του βασικού πολυτύπου του $3C$, κατά μήκος του c άξονα ο οποίος αντιστοιχεί στην διεύθυνση $\langle 111 \rangle$ της zincblend δομής. Αντίστοιχα και η ζώνη Brillouin μειώνεται στο $1/n$ της βασικής ζώνης Brillouin, στη διεύθυνση $\Gamma-L$, δημιουργείται δηλαδή μια “μίνι-ζώνη”. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.1, οι καμπύλες διασποράς των φωνονίων σε μεγαλύτερους πολυτύπους, προσεγγίζονται από μια αναδίπλωση των καμπυλών διασποράς της βασικής ζώνης Brillouin. Αυτή η αναδίπλωση, δημιουργεί νέα φωνόνια στο σημείο Γ ($q=0$) που αντιστοιχούν σε φωνόνια στο εσωτερικό ή στην άκρη της ζώνης Brillouin. Τα φωνόνια αυτά που προκύπτουν, ονομάζονται αναδιπλωμένα φωνόνια (folded modes) [42].



Εικόνα 5.1 Σχηματική αναπαράσταση των καμπυλών διασποράς των φωνονίων για διαφορετικούς πολυτύπους, a) 3C, b) 2H και c) 6H, όπως προσεγγίζονται από την αναδίπλωση των καμπυλών του πολυτύπου 3C. [42]

Με βάση τη θεωρία ομάδων, προβλέπεται ένας αριθμός φωνονίων στο σημείο Γ που αντιστοιχούν στα αναδιπλωμένα φωνόνια. Για τους πολυτύπους nH και $3nR$, τα φωνόνια χωρίζονται σε αξονικά (axial modes) και επίπεδα (planar modes), ανάλογα με τον τρόπο που μετατοπίζονται τα άτομα ως προς τον c άξονα, παράλληλα ή κάθετα σε αυτόν, αντίστοιχα. Κάθε αναδιπλωμένο φωνόνιο αντιστοιχεί σε ένα κυματόνισμα $x=q/q_B=2m/n$ κατά μήκος της διεύθυνσης $\langle 111 \rangle$ της βασικής ζώνης Brillouin του 3C πολυτύπου, όπου m είναι ένας ακέραιος ($m \leq n/2$) και q_B είναι το κυματόνισμα στην άκρη της βασικής ζώνης Brillouin, όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.1. Στον πίνακα 5.1, παρουσιάζονται τα διαφορετικά φωνόνια για τον πολυτύπο 6H-SiC, που είναι και το υλικό που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Απεικονίζεται η ομάδα χώρου που ανήκει, ο αριθμός των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα, και η συμμετρία των φωνονίων. Οι παρενθέσεις αντιστοιχούν στα ακουστικά φωνόνια στο κέντρο της ζώνης Brillouin.

Πίνακας 5.1

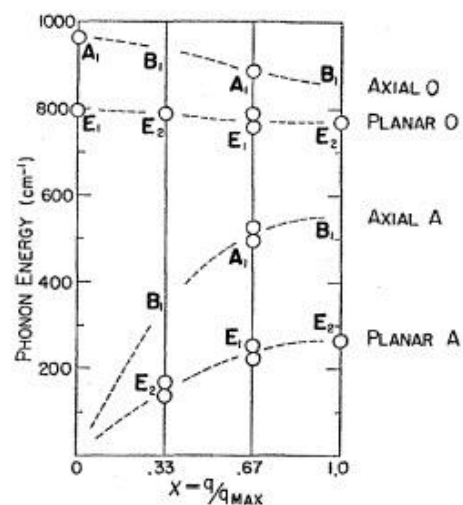
πολυτύπος	ομάδα χώρου	αριθμός ατόμων στην κυψελίδα	συμμετρία των φωνονίων $x=(q/q_B)$			
			$x=0$	$x=0.33$	$x=0.66$	$x=1$
6H	C_{6v}^4	12	$x=0$	$x=0.33$	$x=0.66$	$x=1$
planar acoustic			(E)	$2E_2$	$2E_1$	E_2
axial acoustic			(A_1)	$2B_1$	$2A_1$	B_1
planar optic			E	$2E_2$	$2E_1$	E_2
axial optic			A_1	$2B_1$	$2A_1$	B_1

Οι κανόνες επιλογής προβλέπουν αν μια πλεγματική ή μοριακή ταλάντωση είναι ενεργή κατά Raman ή IR. Οι ενεργές κατά Raman ταλαντώσεις δηλώνουν ότι υπάρχει μη μηδενική παράγωγος της πολωσιμότητας α , περί το σημείο ισορροπίας, ενώ οι ενεργές κατά IR δηλώνουν ότι υπάρχει αλλαγή στη μόνιμη διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης. Λόγω της συμμετρίας του κρυστάλλου, προκύπτει ο τανυστής Raman, που προσδιορίζει αν μια κανονική ταλάντωση είναι ενεργή κατά Raman.

Οι κανόνες επιλογής για τα ενεργά κατά Raman φωνόνια στην περίπτωση του 6H-SiC, είναι συνολικά $6(A_1+B_1+E_1+E_2)$ και φαίνονται στον Πίνακα 5.2 [43].

Πίνακας 5.2

Κανόνες επιλογής	Συμμετρία φωνονίων
xx	A_1, E_2
yy	A_1, E_2
zz	A_1
xy	E_2
yz	E_1
zx	E_1



Εικόνα 5.2 Καμπύλες διασποράς του 6H-SiC, όπως προκύπτουν από τις συχνότητες των αναδιπλωμένων φωνονίων, όπου οι A αντιστοιχούν στους ακουστικούς κλάδους και οι O στους οπτικούς.

Οι συχνότητες των διαμήκων και εγκάρσιων φωνονίων, που έχουν προσδιοριστεί με μετρήσεις Raman πειραματικά, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3, όπου χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες: 1) FTA = εγκάρσια ακουστικά (Folded Transversal Acoustic), 2) FTO = εγκάρσια οπτικά (Folded Transversal Optic), 3) FLA = διαμήκη ακουστικά (Folded Longitudinal Acoustic), 4) FLO = διαμήκη οπτικά (Folded Longitudinal Optic). Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες διασποράς για το 6H-SiC, όπως έχουν προκύψει από πειραματικά δεδομένα [43].

Πίνακας 5.3

συχνότητα φωνονίων (cm^{-1}) του 6H-SiC				
$\chi=q/q_B$	planar acoustic	planar optic	axial acoustic	axial optic
	FTA	FTO	FLA	FLO
0	-	797	-	965
0.33	145, 150	789	-	-
0.66	236, 241		504, 514	889
1	266	767	-	-

5.1 Ανίχνευση ατελειών με χρήση της φασματοσκοπίας Raman

Με τη φασματοσκοπία Raman, μας δίνεται η δυνατότητα να ανιχνεύσουμε ατέλειες στο υλικό, οι οποίες προκαλούν σπάσιμο των κανόνων επιλογής των κυματανυσμάτων, μείωση της συμμετρίας και μείωση του χρόνου ζωής των φωνονίων. Το σπάσιμο των κανόνων επιλογής έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση νέων ζωνών Raman, καθώς και την διεύρυνση και την ασυμμετρία των ήδη υπάρχουσών ζωνών. Η διεύρυνση των ζωνών, μπορεί να οφείλεται και στη μείωση του χρόνου ζωής των φωνονίων. Σε αυτή την περίπτωση όμως, περιμένουμε οι ζώνες να έχουν συμμετρικό χαρακτήρα. Από την άλλη μεριά, η μείωση της τοπικής συμμετρίας του κρυστάλλου αλλάζει τους κανόνες επιλογής για την πόλωση και επιτρέπει την παρατήρηση ζωνών σε απαγορευμένη γεωμετρία για Raman. Το

σπάσιμο των κανόνων επιλογής των κυματανυσμάτων, θεωρείται ότι σχετίζεται με την ύπαρξη ατελειών στοίβαξης στους κρυστάλλους SiC.

5.1.1 Ατέλειες στοίβαξης

Μια χαρακτηριστική ατέλεια στους κρυστάλλους SiC, είναι οι ατέλειες στοίβαξης των διπλών ατομικών επιπέδων Si-C. Οι ατέλειες αυτές είναι πολύ εύκολο να παραχθούν, επειδή η διαφορά των ενεργειών για τη δημιουργία διαφορετικών πολυτύπων είναι μικρή. Για την ακρίβεια, η ενέργεια σχηματισμού τους (της τάξης $\sim -20\text{mJ/m}^2$), είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με αυτή στο Si ($\sim 30\text{mJ/m}^2$) ή στον C ($\sim 280\text{mJ/m}^2$). Οι θετικές τιμές για το Si και το C είναι σύμφωνες με το γεγονός ότι δεν παρατηρούνται συχνά πολυτύποι αυτών των υλικών σε συνθήκες περιβάλλοντος και στο όριο καθαρών ομοιοπολικών δεσμών κρυσταλλώνονται σε δομή αδάμαντος. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με το SiC, όπου οι αρνητικές τιμές δείχνουν ότι είναι πολύ συχνή η εμφάνιση διαφορετικών πολυτύπων, με αποτέλεσμα, η κυβική δομή 3C-SiC να μην είναι η επικρατέστερη ανάμεσα στους διαφορετικούς πολυτύπους [44].

Οι ατέλειες στοίβαξης μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες, α) εσωτερικές και β) εξωτερικές ατέλειες στοίβαξης που συνοδεύουν διαταραχές του κρυστάλλου σε μικρή κλίμακα και γ) ατέλειες στοίβαξης χωρίς διαταραχή του κρυστάλλου. Η μείωση του χρόνου ζωής των φωνονίων οφείλεται στις κατηγορίες α και β [16].

Λόγω των ατελειών στοίβαξης, μπορούν να εμφανιστούν φωνόνια σε απαγορευμένες γεωμετρίες Raman. Ένα από αυτά που είναι εμφανές στους πολυτύπους 4H- και 6H-SiC, είναι το FTO(0), το οποίο είναι απαγορευμένο στην γεωμετρία οπισθοσκέδασης στην (0001) πλευρά. Η εμφάνισή του οφείλεται στο μερικό σπάσιμο του κανόνα επιλογής κυματανύσματος και η έντασή του αυξάνει με την αύξηση της πυκνότητας των ατελειών στοίβαξης [45]. Η μείωση της τοπικής συμμετρίας δεν είναι σημαντική, επειδή η συμμετρία περιστροφής διατηρείται σε αυτούς τους πολυτύπους παρά την παρουσία ατελειών στοίβαξης [16]. Από την άλλη μεριά, η μείωση της συμμετρίας είναι σημαντική για τον πολυτύπο 3C-SiC, καθώς οι ατέλειες στοίβαξης καταστρέφουν την κυβική συμμετρία.

Χρησιμοποιώντας το μοντέλο για την πολωσιμότητα των δεσμών Raman [16], μπορεί να εξηγηθεί η εμφάνιση του FTO(0). Σε έναν τέλειο κρύσταλλο, οι συνεισφορές της πολωσιμότητας από κάθε δεσμό στην μοναδιαία κυψελίδα, αλληλοαναιρούνται για αυτό το φωνόνιο. Η ένταση Raman δίνεται από τη σχέση [16]:

$$I(\omega) = A \frac{n(\omega)+1}{\omega} (\vec{e}_i \cdot \vec{R} \cdot \vec{e}_s)^2 \quad (5.1)$$

$$R_{xy} = \sum a_{xy}(i)(v_i - u_i) \quad (5.2)$$

Το $a_{xy}(i)$ είναι το στοιχείο Raman, που είναι η παράγωγος του στοιχείου της πολωσιμότητας ως προς την κανονική συντεταγμένη του κανονικού τρόπου ταλάντωσης, για την i -οστή ομάδα δεσμών μεταξύ των γειτονικών ατομικών επιπέδων των ατόμων άνθρακα και πυριτίου και $u_i - v_i$ είναι η σχετική μετατόπιση των γειτονικών επιπέδων, όπου το v_i και το u_i αντιστοιχούν στα επίπεδα πυριτίου και άνθρακα αντίστοιχα. Το $n(\omega)$ είναι ο παράγοντας Bose. Η άθροιση γίνεται στις δεσμικές ομάδες μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα του περιοδικού και διαταραγμένου κρυστάλλου. Η σχέση (5.1) μπορεί να απλοποιηθεί για την γεωμετρία οπισθοσκέδασης (0001), προσεγγίζοντας και θεωρώντας μια μονοδιάστατη σταθερά δύναμης και την πολωσιμότητα των δεσμών Raman να είναι ίδια για κυβική και εξαγωνική στοίβαξη. Η (5.1) απλοποιείται στη μορφή [16]:

$$I(\omega) = A \frac{n(\omega)+1}{\omega} \left[\sum (\pm d)(v_i - u_i) \right]^2 \quad (5.3)$$

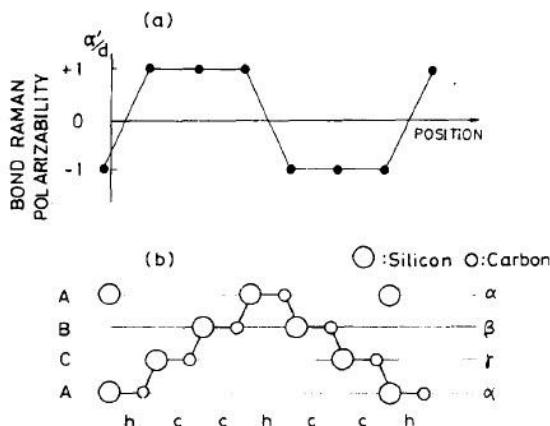
όπου το + ή - αντιστοιχεί σε θετικές αλληλουχίες δεσμών (A-β, B-γ και Γ-α ομάδες δεσμών) ενώ το - σε αρνητικές αλληλουχίες δεσμών (A-γ, B-α και Γ-β), όπου A,B,Γ αντιστοιχούν στις θέσεις των ατόμων πυριτίου, ενώ α,β,γ στις θέσεις των ατόμων άνθρακα. Στο σημείο Γ της ζώνης Brillouin ($q=0$), που είναι το μη αναδιπλωμένο φωνόνιο, το πλάτος και η φάση όλων των επιπέδων άνθρακα και πυριτίου, είναι τα ίδια. Άρα η (5.3) γράφεται:

$$I(\omega) = A \frac{n(\omega)+1}{\omega} (v - u)^2 \left[\sum (\pm d) \right]^2 \quad (5.4)$$

Στον πολυτύπο 6H-SiC, η στοίβαξη των ατόμων, είναι της μορφής ABCABC στον συμβολισμό ABC ή (hkk) στον συμβολισμό hk. Ο τρόπος διάταξης της πολωσιμότητας των δεσμών στην μοναδιαία κυψελίδα μπορεί να εκφραστεί ως [45]:

$$a' / d = (1, 1, 1, -1, -1, -1)$$

όπου d είναι το στοιχείο του τανυστή για την πολωσιμότητα των δεσμών. Για το κυβικό SiC, όλα τα στοιχεία του τανυστή έχουν το ίδιο πρόσημο. Στην εικόνα 5.3 φαίνεται η πολωσιμότητα των δεσμών και το διάγραμμα Ramsdell για την αλληλουχία των ατόμων στον κρύσταλλο [46]. Άρα προκύπτει ότι $\sum d_i$ γίνεται 0. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με την θεωρία ομάδων που προβλέπουν ότι το φωνόνιο FTO(0) είναι E_1 φωνόνιο, και τα στοιχεία του τανυστή Raman xx, yy και xy είναι μηδέν. Παρόλα αυτά, όταν ο κρύσταλλος έχει ατέλειες στοίβαξης, η διάταξη της πολωσιμότητας των δεσμών γίνεται τυχαία και έτσι το $\sum d_i$ γίνεται πεπερασμένο με αποτέλεσμα να εμφανίζεται το φωνόνιο [45]. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να συμβεί και για άλλα φωνόνια. Το FTO(4/6) στο 6H-SiC είναι ανενεργό κατά Raman στη γεωμετρία οπισθοσκέδασης για την πλευρά (0001). Όταν όμως η πολωσιμότητα του πλέγματος έχει μια πεπερασμένη τιμή λόγω ατελειών στοίβαξης, όπως συμβαίνει στο FTO(0), μπορεί να παρατηρηθεί και να χρησιμοποιηθεί ως μέσο για τον προσδιορισμό των ατελειών στοίβαξης. Το φωνόνιο αυτό έχει παρατηρηθεί μόνο σε έντονα διαταραγμένα 6H-SiC. Επίσης, επειδή βρίσκεται στην ουρά του ισχυρού φωνονίου FTO(2/6), είναι πολύ δύσκολος ο προσδιορισμός και η παρακολούθησή του, ειδικά όταν πρόκειται για μικρή πυκνότητα ατελειών [16].



Εικόνα 5.3 a) Η πολωσιμότητα των δεσμών σαν συνάρτηση της θέσης. Η ευθεία γραμμή λειτουργεί σαν οδηγός. b) Το zigzag διάγραμμα του Ramsdell για το 6H-SiC [46].

Η χωρική κατανομή των ατελειών στοίβαξης δεν είναι συνήθως ομοιόμορφη. Με βάση τα αποτελέσματα μελέτης που έγινε χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτίνων Χ και “synchrotron edge topography”, διαπιστώθηκε ότι τα διαταραγμένα επίπεδα στους κρυστάλλους SiC βρίσκονται συχνά εγκλωβισμένα ανάμεσα σε δύο περιοχές του ίδιου ή διαφορετικού πολυτύπου ή βρίσκονται δίπλα στην επιφάνεια του υλικού.[42]

5.1.2 Αμορφοποίηση

Έχουν υπάρξει πολλές μελέτες αφιερωμένες στην κατανόηση της διαδικασίας της αμορφοποίησης των ημιαγωγών, δηλαδή της μετατροπής του κρυσταλλικού υλικού σε άμορφο, λόγω της εμφύτευσης. Δύο είναι τα κυριότερα μοντέλα που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία. Στο ομογενές μοντέλο αμορφοποίησης, θεωρείται ότι η αμορφοποίηση είναι μια αλλαγή φάσης που άγεται όταν συσσωρευτεί ένας αρκετά μεγάλος αριθμός ατελειών μέσα στο υλικό και ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο κατώφλι. Από την άλλη μεριά, στο ετερογενές μοντέλο αμορφοποίησης, θεωρείται ότι το συνεχές άμορφο στρώμα σχηματίζεται λόγω της υπέρθεσης των άμορφων καταγισμών κρούσεων (collision cascade) που δημιουργούνται καθώς διεισδύουν τα εμφυτευμένα ιόντα μέσα στο υλικό. Η επικρατούσα θεωρία είναι το ομογενές μοντέλο, μετά και από διάφορες μελέτες που έγιναν στην πορεία [47, 48].

Ο πιο απλός τρόπος να περιγραφεί η δομή ενός αμορφοποιημένου υλικού είναι να θεωρηθεί ότι διατηρείται η διάταξη μικρής κλίμακας (short-range), ενώ σε εκτενέστερη κλίμακα (long-range) το ατομικό πλέγμα είναι τυχαίο. Αυτό σημαίνει ότι σε μοριακό επίπεδο, διατηρείται η δομή (τετραεδρική, εξαεδρική κ.ο.κ) όπως στο αντίστοιχο κρυσταλλικό υλικό καθώς και οι τιμές της απόστασης των πρώτων πλησιέστερων γειτόνων, ο βαθμός σύνταξης και η ενέργεια σύνδεσης, είναι σχεδόν οι ίδιες στην άμορφη και την κρυσταλλική φάση.

5.2 Σκέδαση Raman σε διαταραγμένο κρύσταλλο SiC

Έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες, πειραματικές αλλά και θεωρητικές, για την κατανόηση της δομής και της συμπεριφοράς των διαταραγμένων κρυστάλλων SiC. Ένας τρόπος για να προσεγγιστεί η μορφή του κρυστάλλου, είναι να θεωρηθεί ότι αφού έχει τυχαία διαταραγμένη δομή, δεν παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη περιοδικότητα στην κατεύθυνση του c-άξονα και άρα μπορεί να προσεγγιστεί ολόκληρο το διαταραγμένο κομμάτι του κρυστάλλου, ως μια μοναδιαία κυψελίδα που δημιουργεί έναν πολυτύπο πολύ μεγάλης περιόδου. Οι περισσότερες από τις διαταραγμένες δομές, έχουν περιοχές με απλούς πολυτύπους και στις διεπαφές τους βρίσκονται ατέλειες στοίβαξης. Η διαταραχή εσωτερικά στον κρύσταλλο δεν είναι κατανεμημένη πάντα με τυχαίο τρόπο. Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι ο κρύσταλλος μπορεί να εμφανίζει περιοχές που περιλαμβάνουν τυχαία κατανεμημένους συνδυασμούς απλών πολυτύπων και περιοχές όπου οι ατέλειες στοίβαξης είναι κατανεμημένες περιοδικά ή σχεδόν περιοδικά.

Σε ένα διαταραγμένο κρύσταλλο, παύει να ισχύει ο κανόνας επιλογής του κυματανύσματος καθώς εξαφανίζεται η περιοδικότητα του κρυστάλλου και έτσι κατά τη σκέδαση Raman, μπορούν και συμβάλλουν φωνόνια με κυματανύσματα που, υπό άλλες συνθήκες, θα ήταν απαγορευμένα στη συγκεκριμένη γεωμετρία σκέδασης.

Με βάση έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους S. Nakashima *et al.* [49] προέκυψε ότι οι συχνότητες των FTA και FTO φωνονίων στο διαταραγμένο SiC, εξαρτώνται από την δομή στοίβαξης, καθώς και από το μέσο μέγεθος (έκταση) των περιοχών με τη βασική δομή στοίβαξης. Αν η διαταραγμένη δομή αποτελείται από τυχαίες περιοχές με διαφορετικές βασικές δομές και το μέγεθος αυτών των δομών είναι μικρό, οι συχνότητες των FTA και FTO φωνονίων αλλάζουν ανάλογα με τον λόγο της συγκέντρωσης των διαφορετικών περιοχών. Αντίθετα, αν οι περιοχές αυτές έχουν μεγάλη έκταση, η μεταβολή στη συχνότητα δεν είναι σημαντική [49].

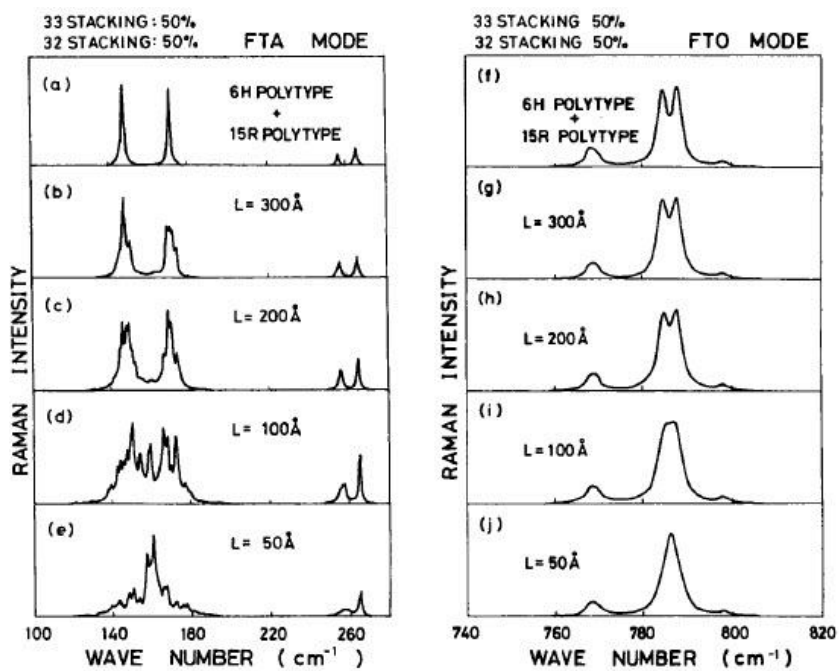
Τα παραπάνω φαίνονται και στις εικόνες 5.4 και 5.5, όπου οι διαταραγμένες δομές έχουν επιλεγεί να αποτελούνται από περιοχές με 33(6H) και 32(15R) δομικές μονάδες. Τα 33 και 32, έχουν προκύψει από τον συμβολισμό του Zhdanov, ο οποίος

μοιάζει αρκετά με τον ABC συμβολισμό, μόνο που αποτελείται από νούμερα στη σειρά που δείχνουν τον αριθμό των συνεχόμενων στρωμάτων για κάθε κύκλο στην σειρά ABC. Δηλαδή, για το 4H, είναι ABCB/... και γίνεται (22) [50].

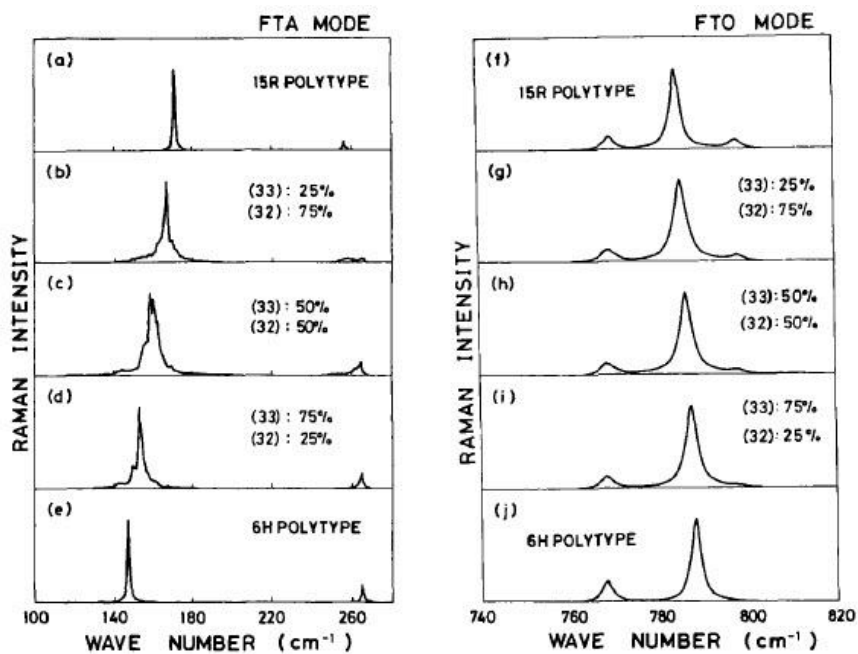
Στην εικόνα 5.4, παρουσιάζονται τα υπολογισμένα φάσματα για διαφορετικά μεγέθη των περιοχών για τα οποία οι συγκεντρώσεις των 6H και 15R στοιβάξεων είναι ίδιες. Είναι φανερό ότι για μέσο μέγεθος περιοχών $L=50 \text{ \AA}$, οι ισχυρές FTA και FTO ζώνες έχουν μεγάλο εύρος και οι συχνότητες των κορυφών βρίσκονται μεταξύ των κορυφών των 6H και 15R δομών. Καθώς αυξάνεται το μέσο μέγεθος των περιοχών, οι ζώνες αυτές διαχωρίζονται σε ξεχωριστές ζώνες και για $L=200 \text{ \AA}$ έχουν πλέον ξεχωρίσει τελείως στις διαφορετικές κορυφές, των 6H και 15R πολυτύπων.

Στην εικόνα 5.5, φαίνονται οι ζώνες FTA και FTO, υπολογισμένες για διαφορετικές συγκεντρώσεις των δύο πολυτύπων, για μέσο μέγεθος περιοχών 50 \AA . Όπως φαίνεται, οι θέσεις των κορυφών μετακινούνται από τις συχνότητες για το 6H προς τις συχνότητες για το 15R, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των περιοχών 15R. Αυτή είναι χαρακτηριστική συμπεριφορά των μεικτών κρυστάλλων. Προκύπτει λοιπόν από τα παραπάνω, ότι αν το μέγεθος των περιοχών είναι μικρό, οι θέσεις των κορυφών FTA και FTO αντικατοπτρίζουν την σειρά στοίβαξης ή το μέσο μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας της διαταραγμένης δομής. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι η διεύρυνση και η παραμόρφωση των FTA και FTO ζωνών, σχετίζεται με το βαθμό της διαταραχής.

Στο μοντέλο αυτό, θεωρήθηκε η διαταραχή στη στοίβαξη σε μία διάσταση, ενώ στην πραγματικότητα ένας διαταραγμένος κρύσταλλος έχει ατέλειες σημείων, μετατοπίσεις των ατόμων, κ.ά., που δημιουργούν διάφορες ασυνέχειες στο πλέγμα και άρα και στη στοίβαξη. Οι ατέλειες αυτές είναι τυχαία κατανεμημένες και δημιουργούν διαταραχές στη διάσταση του τανυστή πολωσιμότητας Raman. Παρόλα αυτά, αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση της συμπεριφοράς του διαταραγμένου πλέγματος.



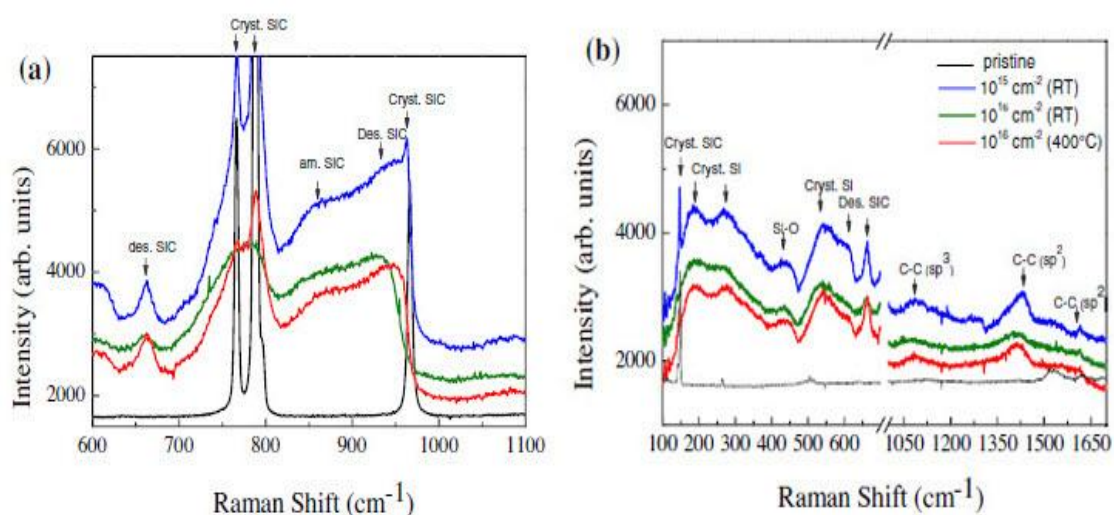
Εικόνα 5.4 Φάσματα Raman για μίγμα των πολυτύπων 6H και 15R, με ίσες συγκεντρώσεις, για διαφορετικό μέγεθος περιοχών L [49].



Εικόνα 5.53 Φάσματα Raman για μίγμα των πολυτύπων 6H και 15R με διαφορετικές συγκεντρώσεις, για μέσο μέγεθος περιοχών 50 Å [49].

5.2.1 Ταλαντώσεις πλέγματος δεύτερης τάξης για εμφυτευμένο SiC

Κατά την διαδικασία της εμφύτευσης, αλλοιώνεται η δομή του κρυστάλλου, λόγω της δημιουργίας ατελειών, με αποτέλεσμα να αλλάζει η μορφή των φασμάτων Raman. Πέρα από τις κορυφές που παρατηρούνται στο καθαρό υλικό, οι οποίες μπορούν να αλλάξουν μορφή, ένταση ή εύρος, εμφανίζονται και μια σειρά ζωνών που αντιστοιχούν σε δευτερεύουσες ταλαντώσεις του πλέγματος, τα φωνόνια δεύτερης τάξης. Στην εικόνα 5.6 φαίνονται τα φάσματα Raman της εμφυτευμένης περιοχής που παρουσιάζει μεγάλη διαταραχή του πλέγματος [51]. Στην εικόνα 5.6, απεικονίζονται τα φάσματα για διαφορετικές δόσεις για θερμοκρασία δωματίου και για θερμοκρασία 400° C, για το εμφυτευμένο SiC με υψηλής ενέργειας ιόντα C. Είναι εμφανείς όχι μόνο οι κορυφές πρώτης τάξης που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό πυρίτιο, αλλά μπορούν και να διακριθούν διάφορες ζώνες που σχετίζονται με τις ταλαντώσεις του πυριτίου ($100-600\text{ cm}^{-1}$), του Si-C ($700-1000\text{ cm}^{-1}$) και του άνθρακα ($1100-1800\text{ cm}^{-1}$). Οι κορυφές συνολικά που μπορούν να παρατηρηθούν στα φάσματα της ακτινοβολημένης και κατεστραμμένης περιοχής, συνοψίζονται στον πίνακα 5.4. Οι κορυφές που οφείλονται σε ταλαντώσεις δεύτερης τάξης, έχουν αποδοθεί από άλλους συγγραφείς [3] και φαίνονται στη συνέχεια πως προέκυψαν.



Εικόνα 5.6 Φάσματα Raman εμφυτευμένου 6H-SiC με 4 MeV ιόντα C σε θερμοκρασία δωματίου και 670 °K με δόσεις 10^{15} και 10^{16} σωματίδια/ cm^{-2} [51].

Πίνακας 5.4

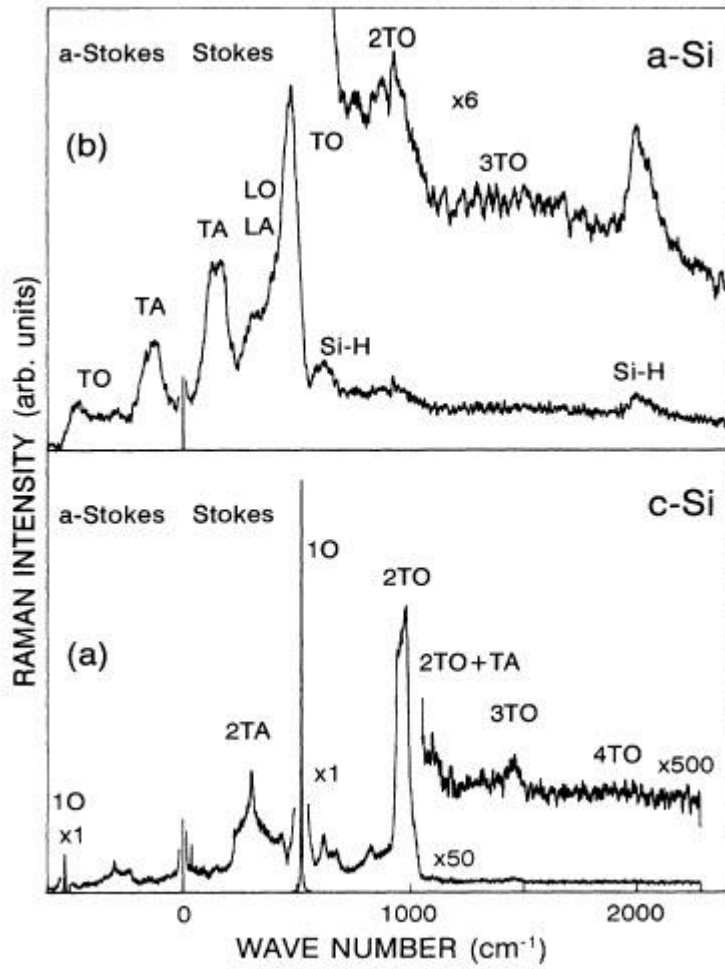
ταλαντώσεις Si-Si (cm^{-1})	ταλαντώσεις Si-C (cm^{-1})	ταλαντώσεις C-C (cm^{-1})
145 E_2 (TA) (1^{ns} τάξης)	~600, ~660 διαταραγμένο SiC	~1080 C sp^3
~188 κρυσταλλικό Si (TA)	767 E_2 (TO) (1^{ns} τάξης)	~1420 μικτή άμορφη κατάσταση sp^2/sp^3 C
~260 κρυσταλλικό Si (LA+LO)	789 E_1 (TO) (1^{ns} τάξης)	~1600 C sp^2
266 E_2 (TA) (1^{ns} τάξης)	~870 αρκετά διαταραγμένο ή άμορφο SiC	
504 A_1 (LA) (1^{ns} τάξης)	~933 σχετικά διαταραγμένο SiC	
~535 κρυσταλλικό Si (TO)	965 A_1 (LO) (1^{ns} τάξης)	

Στην περιοχή των ταλαντώσεων Si-Si, οι κορυφές στα 188, 260 και 535 cm^{-1} έχουν αποδοθεί στις χαρακτηριστικές ταλαντώσεις του κρυσταλλικού πυριτίου, όπως φαίνονται στην εικόνα 5.7. Η κορυφή στα 188 cm^{-1} αντιστοιχεί στο TA φωνόνιο, η κορυφή στα 260 cm^{-1} αντιστοιχεί στο συνδυασμό των LA και LO φωνονίων και η κορυφή στα 535 cm^{-1} αντιστοιχεί στο TO φωνόνιο [52, 53]. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να δείχνει την μερική διάταξη δεσμών Si-Si στο πλέγμα του SiC. Εμφανίζεται επίσης μια κορυφή περίπου στα 450 cm^{-1} , που φαίνεται να σχετίζεται με τις ταλαντώσεις Si-O-Si, καθώς αποτελεί χαρακτηριστικό φωνόνιο για το στοιχείο SiO_x ($0 < x < 2$) [54]. Είναι πιθανό να έχει δημιουργηθεί SiO_2 στην επιφάνεια του δείγματος.

Στην περιοχή των ταλαντώσεων Si-C εμφανίζονται κορυφές που δεν υπήρχαν στο καθαρό και κρυσταλλικό SiC. Αυτές είναι περίπου στα 600 και 660 cm^{-1} , δεν έχουν τόσο μεγάλη ένταση και πρέπει να οφείλονται στο διαταραγμένο SiC, καθώς και οι κορυφές στα 870 και 933 cm^{-1} , που φαίνεται να σχηματίζουν μια έντονη και σε σχήμα καμπούρας καμήλας, ζώνη. Η πρώτη εκ των δύο, καθώς είναι εντονότερη και αρκετά διευρυμένη, φαίνεται να αντιστοιχεί σε ισχυρά διαταραγμένο έως και αμορφοποιημένο SiC, ενώ η δεύτερη που έχει μικρότερο εύρος, σε λιγότερο διαταραγμένο κρυσταλλικό πλέγμα. Η παρουσία αυτής της μεγάλης ζώνης, δείχνει

την μετάβαση από κρυσταλλικό σε άμορφο υλικό, όπου το ακτινοβολημένο επίπεδο παρουσιάζει μια δομή που περιλαμβάνει και άμορφες αλλά και αρκετά διαταραγμένες κρυσταλλικές περιοχές.

Στην περιοχή των ταλαντώσεων C-C, τρεις ζώνες είναι ορατές. Η πρώτη βρίσκεται περίπου στα 1080 cm^{-1} και αντιστοιχεί σε ταλαντώσεις πλέγματος δομής με sp^3 υβριδικούς δεσμούς. Η περιοχή αυτή μπορεί να αποδοθεί είτε σε διαταραγμένο sp^3 C [55], ή σε επιφανειακό φωνόνιο του διαμαντιού. Η διευρυμένη ζώνη στα 1420 cm^{-1} στη βιβλιογραφία αποδίδεται στην ύπαρξη μεικτής άμορφης κατάστασης με δομές άνθρακα, sp^2 και sp^3 [56]. Τέλος, η κορυφή στα 1600 cm^{-1} αντιστοιχεί στην G ζώνη, χαρακτηριστική του υβριδικού sp^2 άνθρακα [3]. Η G ζώνη αντιστοιχεί στο E_{2g} φωνόνιο στο σημείο Γ και προέρχεται από το τέντωμα μεταξύ των δεσμών C-C. Είναι χαρακτηριστική σε όλα στα sp^2 συστήματα. [51]



Εικόνα 5.7 Πειραματικά φάσματα Raman Stokes και anti-Stokes του α) κρυσταλλικού (111) Si και β) υδρογονοποιημένου άμορφου Si, σε θερμοκρασία δωματίου [52].

6. Παρουσίαση-Συζήτηση Πειραματικών Δεδομένων

6.1 Πειραματική Διαδικασία

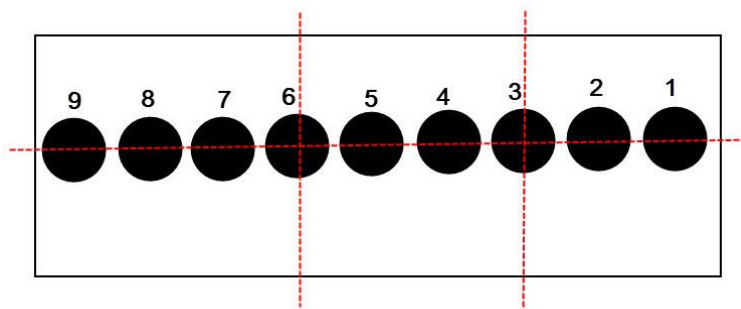
Για την παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε wafer του 6H-SiC με προσμίξεις N, ακτινοβολημένο με διάφορες δόσεις ιόντων C^{+3} και Si^{+3} , ενέργειας 4 MeV, σε channeling mode, με εξαίρεση το σημείο 7 που πραγματοποιήθηκε ακτινοβολήση σε random mode. Αναλυτικά οι δόσεις στα διάφορα σημεία ακτινοβολήσης, spots, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 0.417×10^{15} σωματίδια/cm² με 20.2×10^{15} σωματίδια/cm², φαίνονται στον Πίνακα 6.1. Το wafer είχε πάχος 330 μm και προσανατολισμό (0001). Οι ακτινοβολήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ruđer Bošković Institute, στο Zagreb στην Κροατία, χρησιμοποιώντας επιταχυντή 1 MV Tandetron. Ο κρύσταλλος ευθυγραμμίστηκε με πρωτόνια ενέργειας 1 MeV στο σημείο 1, το οποίο θεωρείται “παρθένο” λόγω της μικρής βλάβης που αυτά προκαλούν, παρά τη σχετικά υψηλή δόση. Τα ακτινοβολημένα σημεία είχαν μέγεθος $1 \times 1 \text{ mm}^2$ και το ρεύμα της δέσμης δεν ξεπέρασε τα 8 nA πάνω στο στόχο. Πρωτόνια ενέργειας 1, 1.725 και 1.86 MeV χρησιμοποιήθηκαν επίσης για τον έλεγχο της ευθυγράμμισης της δέσμης με τον (0001) άξονα του κρυστάλλου, καθώς και για τη μελέτη της επαγόμενης καταστροφής αυτού με την τεχνική της φασματοσκοπίας οπισθοσκέδασης Rutherford (RBS/C) στα σημεία 2-9.

Πίνακας 6.1

Σημείο	Ιόν ακτινοβολήσης	Δόση ακτινοβολήσης ($\times 10^{15}$ σωματίδια/cm ²)
1	Virgin	0
2	4 MeV C^{+3}	6.74
3	4 MeV C^{+3}	20.2
4	4 MeV C^{+3}	1.35
5	4 MeV Si^{+3}	9.17
6	4 MeV Si^{+3}	4.17
7	4 MeV Si^{+3} (random mode)	4.17
8	4 MeV Si^{+3}	0.833
9	4 MeV Si^{+3}	0.417

Για να μελετηθεί η εγκάρσια διατομή του wafer του SiC, με τις τεχνικές της φασματοσκοπίας Raman και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM, χρειάστηκε να εφαρμοστεί η διαδικασία του κρυσταλλικού σχισίματος (cleaving). Το wafer, κόπηκε εγκάρσια στα διαφορετικά σημεία, με τέτοιο τρόπο ώστε η κοπή να διασχίζει το κέντρο του κάθε σημείου. Η τεχνική αυτής της κοπής πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός ξυραφιού, όπου πρώτα χαράχτηκε η νοητή γραμμή κοπής από την πίσω μεριά του δείγματος, ώστε να μην δημιουργηθούν τάσεις στην επιφάνεια και στη συνέχεια πιέζοντας το ξυράφι, έσπαγε στο επιθυμητό σημείο. Στην εικόνα 6.1 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση του αρχικού wafer με τα διαφορετικά ακτινοβολημένα σημεία και με διακεκομμένες γραμμές είναι τα σημεία που έγινε η κοπή.

Στη συνέχεια ακολουθούν οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για τις διαφορετικές περιπτώσεις εμφυτευμένων ιόντων, καθώς και τα φάσματα Raman που λήφθηκαν.



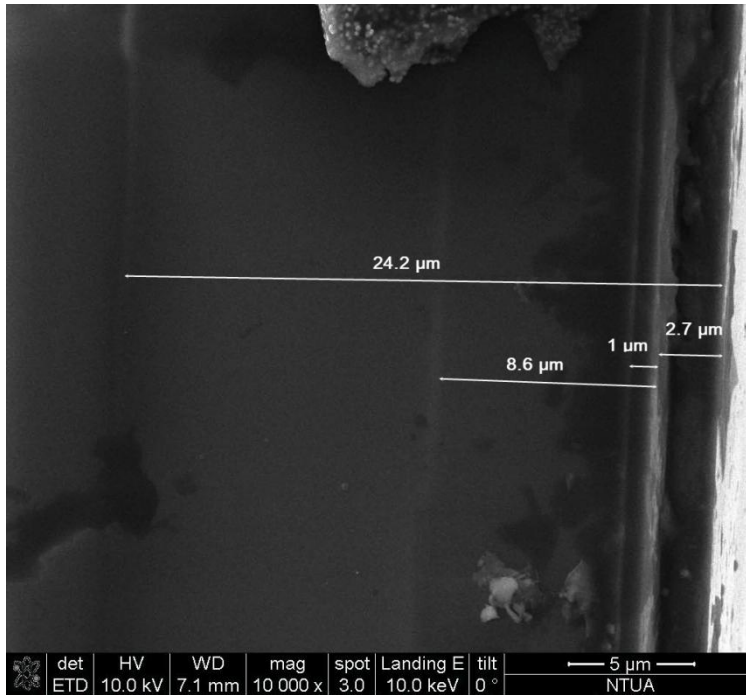
Εικόνα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση του wafer SiC, όπου απεικονίζονται οι εμφυτευμένες περιοχές και τα σημεία κοπής.

6.2 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM

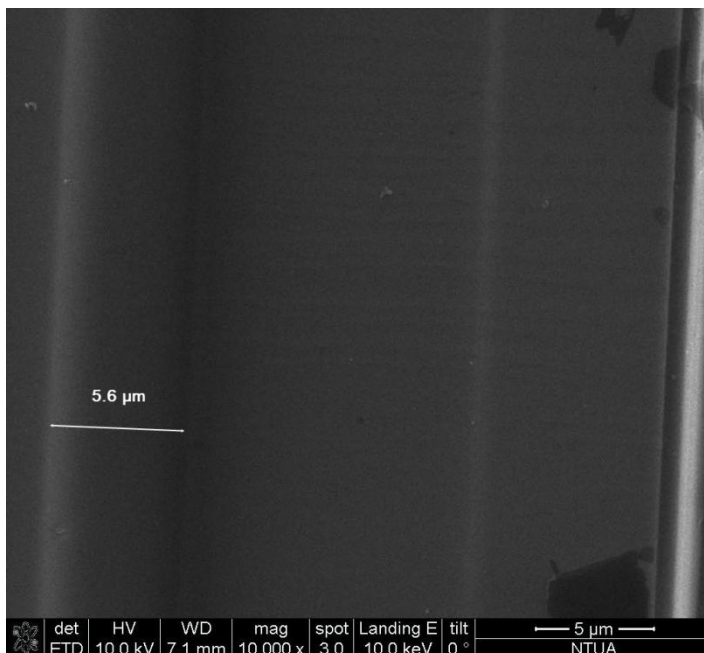
Αρχικά τα εμφυτευμένα σημεία μελετήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM. Για να γίνει αυτό, τοποθετήθηκε το κάθε κομμάτι σε μια μεταλλική βάση, όπου είχε στην επιφάνεια κολλητική ταινία για να το συγκρατεί, καθώς η παραμικρή κίνηση επηρεάζει την καθαρότητα των εικόνων που λαμβάνονται. Το κομμάτι τοποθετήθηκε κάθετα στη βάση για να μελετηθεί η εγκάρσια διατομή του και η βάση αυτή τοποθετήθηκε μέσα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, με την δέσμη γίνεται σάρωση της επιφάνειας του δείγματος, όπου προκύπτουν οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που έχουν αλληλεπιδράσει με την ύλη ελαστικά και ανελαστικά. Για τις εικόνες SEM, αξιοποιούνται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια και είναι ευκολότερη η ανίχνευσή τους. Η παραγόμενη από την πηγή δέσμη, επιταχύνεται μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού και με τη βοήθεια μεταλλικών σχισμών, πηνίων σάρωσης και ηλεκτρομαγνητικών φακών, δημιουργείται μια λεπτή και εστιασμένη δέσμη πάνω στο δείγμα. Η αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα καταγράφεται από ανιχνευτές και μέσω ηλεκτρονικών ανάλυσης σήματος, σχηματίζεται η εικόνα στην οθόνη του υπολογιστή.

Στην εικόνα 6.2 παρατηρούμε την εμφυτευμένη με C περιοχή, με δόση ακτινοβολίας 20.2×10^{15} σωματίδια/cm², που ήταν και η υψηλότερη δόση. Η εικόνα 6.2 έχει μεγέθυνση 10000 και η τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων είναι 10 kV. Η τάση επιτάχυνσης έχει την ίδια τιμή για όλες τις εικόνες SEM που λήφθηκαν. Στην εικόνα αυτή μπορούμε να διακρίνουμε την ζώνη που δημιουργείται σε απόσταση 2.7 μm από την επιφάνεια και έχει εύρος ~1 μm. Η ζώνη αυτή οφείλεται στην ακτινοβολία με τα ιόντα C. Φαίνεται ότι, μέχρι το σημείο που ξεκινάει αυτή η ζώνη, δημιουργείται ένα σκαλοπάτι. Αυτό συμβαίνει γιατί λογικά κατά την κοπή του σημείου αυτού, επειδή η δόση ήταν υψηλή και η καταστροφή στον κρύσταλλο φαίνεται να είναι μεγάλη, η επιφάνεια εκεί ήταν ευάλωτη στις μηχανικές τάσεις και έτσι έσπασε. Πέρα αυτής της ζώνης φαίνονται στην εικόνα και δύο άλλες περιοχές.



Εικόνα 6.2: Εικόνα SEM της εγκάρσιας διατομής για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 20.2×10^{15} σωματίδια/cm².



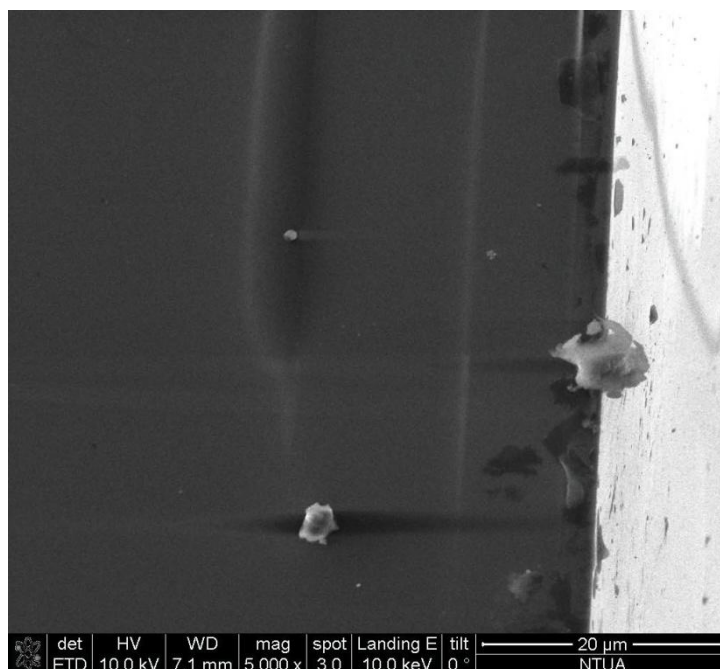
Εικόνα 6.3: Εικόνα SEM της εγκάρσιας διατομής για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 20.2×10^{15} σωματίδια/cm², όπου φαίνεται καθαρά η ζώνη που προέκυψε από τα πρωτόνια ενέργειας 1.725 και 1.86 MeV.

Σε βάθος 11.3 μm παρατηρείται μια λεπτή άσπρη ζώνη, πάχους 0.4 μm, καθώς και σε βάθος 24.2 μm μια άλλη ζώνη εύρους 5.6 μm, η οποία φαίνεται πιο καθαρά στην εικόνα 6.3 (μεγέθυνση 10000). Οι δύο αυτές ζώνες, οφείλονται στα πρωτόνια που χρησιμοποιήθηκαν για την ευθυγράμμιση της δέσμης με τον κρύσταλλο. Η

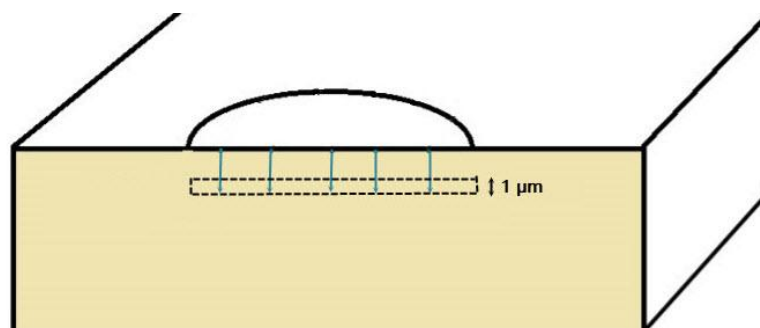
πρώτη οφείλεται στα πρωτόνια ενέργειας 1 MeV, ενώ η δεύτερη έχει δημιουργηθεί από τα πρωτόνια με ενέργειες 1.725 και 1.86 MeV, γι' αυτό είναι και ευρύτερη.

Από τις εικόνες SEM φαίνεται ότι η εμφύτευση των ιόντων είναι ομοιόμορφη μέσα στο υλικό, αφού η ζώνη που δημιουργήθηκε είναι παράλληλη στην επιφάνεια καθ' όλη την έκταση του σημείου ακτινοβολήσης. Επίσης, στην εικόνα 6.4α (μεγέθυνση 5000) φαίνεται ότι η κατεστραμμένη ζώνη τελειώνει αρκετά απότομα. Το ίδιο αποτέλεσμα προέκυψε και από την χαρτογράφηση με τη φασματοσκοπία Raman, όπως περιγράφεται στη συνέχεια. Έτσι προκύπτει ότι η κατεστραμμένη περιοχή είναι όπως φαίνεται στην εικόνα 6.4β.

α)

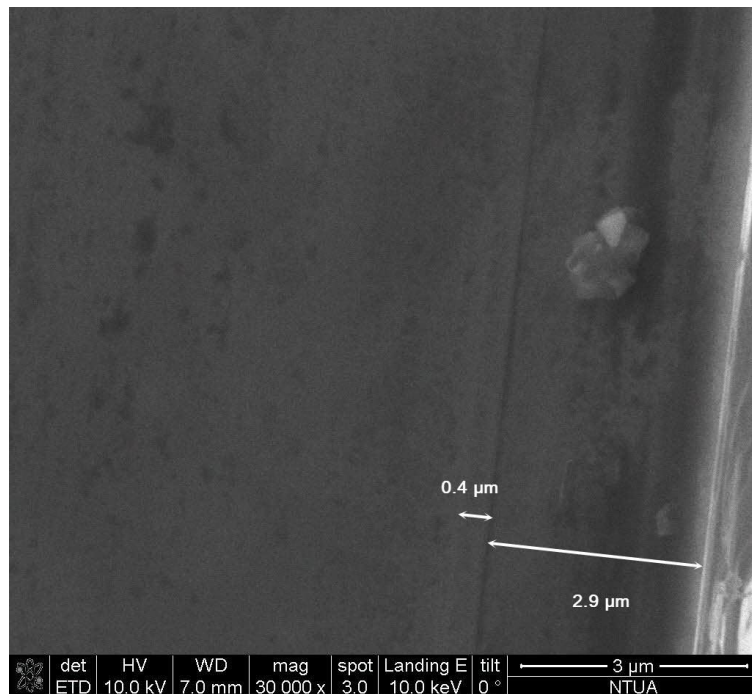


β)



Εικόνα 6.4: α) Εικόνα SEM με το τελείωμα της εμφυτευμένης περιοχής, β) σχηματική αναπαράσταση της εμφυτευμένης περιοχής μέσα στο υλικό.

Στην εικόνα 6.5, παρατηρείται η εμφυτευμένη με ιόντα C περιοχή, με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm², που ήταν και η χαμηλότερη δόση για την εμφύτευση με ιόντα C. Η μεγέθυνση είναι 30000. Διακρίνεται και σε αυτή την εικόνα η εμφυτευμένη περιοχή η οποία είναι σε βάθος 2.9 μm και έχει εύρος 0.4 μm. Συγκριτικά με την εικόνα για την υψηλότερη δόση ιόντων C, η κατεστραμμένη περιοχή φαίνεται να ξεκινάει πιο βαθιά και έχει μικρότερο εύρος. Παρόλα αυτά, το σημείο που τελειώνει η ζώνη, στη μεν περίπτωση για την υψηλή δόση είναι στα $\sim 3.7 \pm 0.1$ μm, ενώ στην χαμηλή δόση στα $\sim 3.3 \pm 0.1$ μm είναι περίπου το ίδιο. Λόγω της ίδιας ενέργειας που έγιναν οι ακτινοβολήσεις, το βάθος εμπέδησης είναι το ίδιο ανεξαρτήτως της δόσης. Άρα περιμέναμε η κατεστραμμένη περιοχή να τελειώνει σε ανάλογο σημείο για όλες τις ακτινοβολήσεις με τα ίδια ιόντα. Αυτό που αλλάζει είναι η έκταση καταστροφής του υλικού. Το εύρος της ζώνης, δείχνει το βαθμό που έχει καταστραφεί το υλικό. Όσο περισσότερα ιόντα εισέρχονται, τόσο περισσότερα συσσωρεύονται προς το τέλος της πορείας τους, εκεί που τελειώνει πλέον η ενέργειά τους. Άρα διευρύνεται η ζώνη, λόγω της συσσώρευσης των σωματιδίων. Το σημείο με τη μεγαλύτερη δόση, θα έχει και μεγαλύτερο εύρος της ζώνης αυτής.



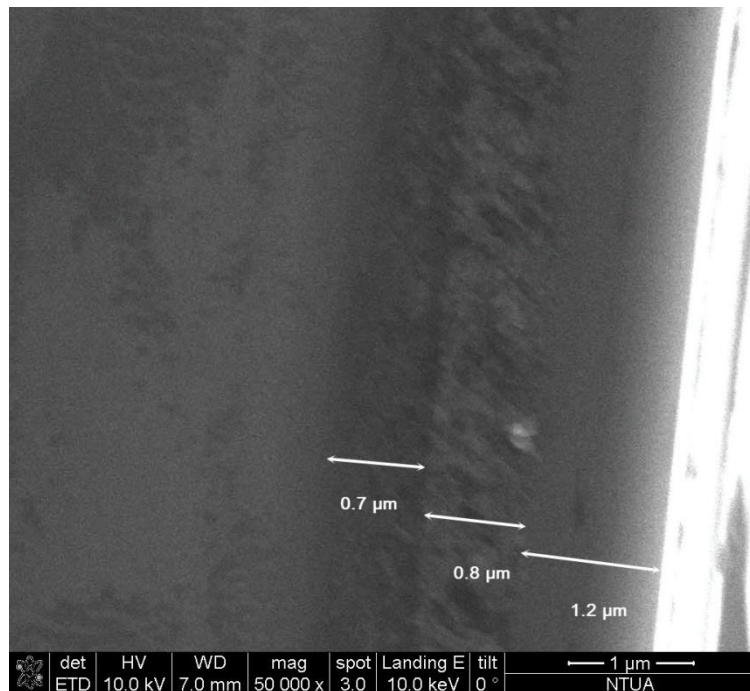
Εικόνα 6.5: Εικόνα SEM της εγκάρσιας διατομής για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm².

Για την εμφύτευση με ιόντα Si, για την υψηλότερη δόση 9.17×10^{15} σωματίδια/cm², διακρίνονται στην εικόνα 6.6 δύο περιοχές. Σε βάθος 1.2 μm από

την επιφάνεια ξεκινάει μια ζώνη που έχει βάθος 0.8 μm και φαίνεται να έχει αδρή μορφή. Μετά την ζώνη αυτή, βρίσκεται μια άλλη ζώνη με πάχος 0.7 μm που ξεχωρίζει λόγω του σκούρου χρώματος της, σε σχέση με το υπόλοιπο υλικό. Δυστυχώς η εικόνα δεν είναι αρκετά καθαρή, λόγω και της μεγάλης μεγέθυνσης, για να ξεχωρίσουν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια οι φαινομενικά διαφορετικές ζώνες που εμφανίζονται. Η εικόνα αυτή έχει μεγέθυνση 50000.

Συγκρίνοντας την εικόνα για την εμφύτευση με Si με τις εικόνες για τις εμφυτεύσεις με C, προκύπτει ότι τα ιόντα Si έχουν μικρότερο βάθος διείσδυσης, παρά το γεγονός ότι έχουν ίδια ενέργεια με τα ιόντα C. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη διαφορετική ενέργεια πέδησης, όπως εξηγήθηκε και στο κεφάλαιο 1 και η οποία προκύπτει από την σχέση (1.1). Η ενέργεια πέδησης είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού του εισαγόμενου στοιχείου, οπότε εφόσον ο άνθρακας έχει ατομικό αριθμό 6, ενώ το πυρίτιο έχει ατομικό αριθμό 14, ο άνθρακας θα έχει μικρότερη ενέργεια πέδησης και άρα μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης.

Δυστυχώς, για τα άλλα σημεία, δεν έχουν ληφθεί εικόνες SEM, αλλά αναμένεται να έχουν αντίστοιχη συμπεριφορά με τα παραπάνω.

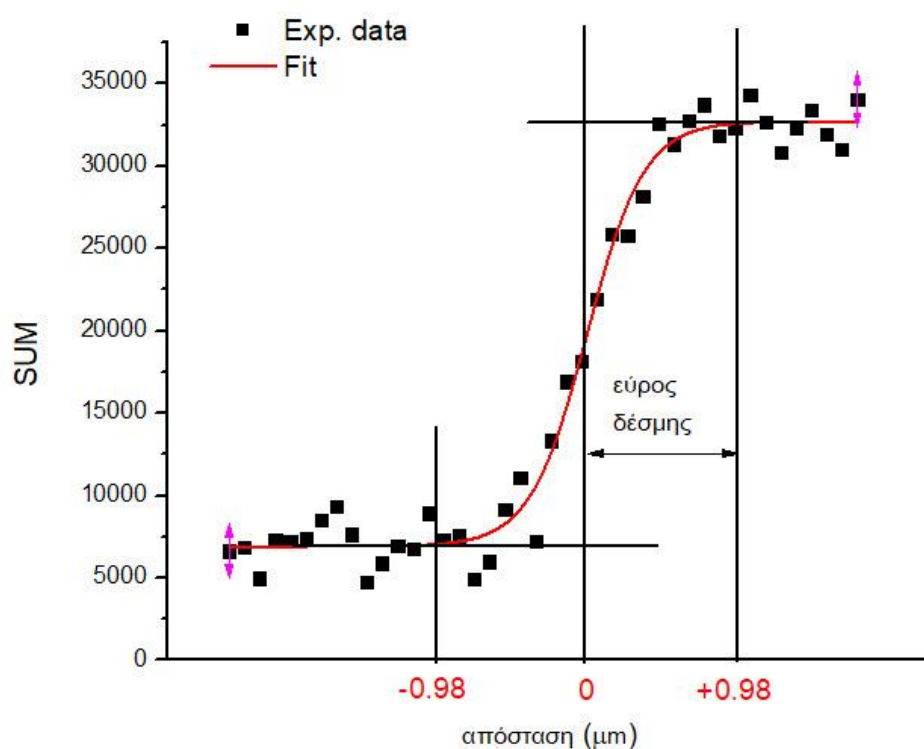


Εικόνα 6.6: Εικόνα SEM της εγκάρσιας διατομής για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα Si με δόση 9.17×10^{15} σωματίδια/cm².

6.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman

Για να μελετηθεί περαιτέρω η καταστροφή που υπέστη το wafer του SiC από τις εμφυτεύσεις των ιόντων, έγινε χαρακτηρισμός όλων των ακτινοβολημένων περιοχών με φασματοσκοπία Raman. Για να γίνουν αυτές οι μετρήσεις, τοποθετήθηκε το δείγμα πάνω σε μεταλλική βάση που το συγκρατούσε κάθετα, ώστε να μπορέσει να μετρηθεί η εγκάρσια διατομή της κάθε περιοχής.

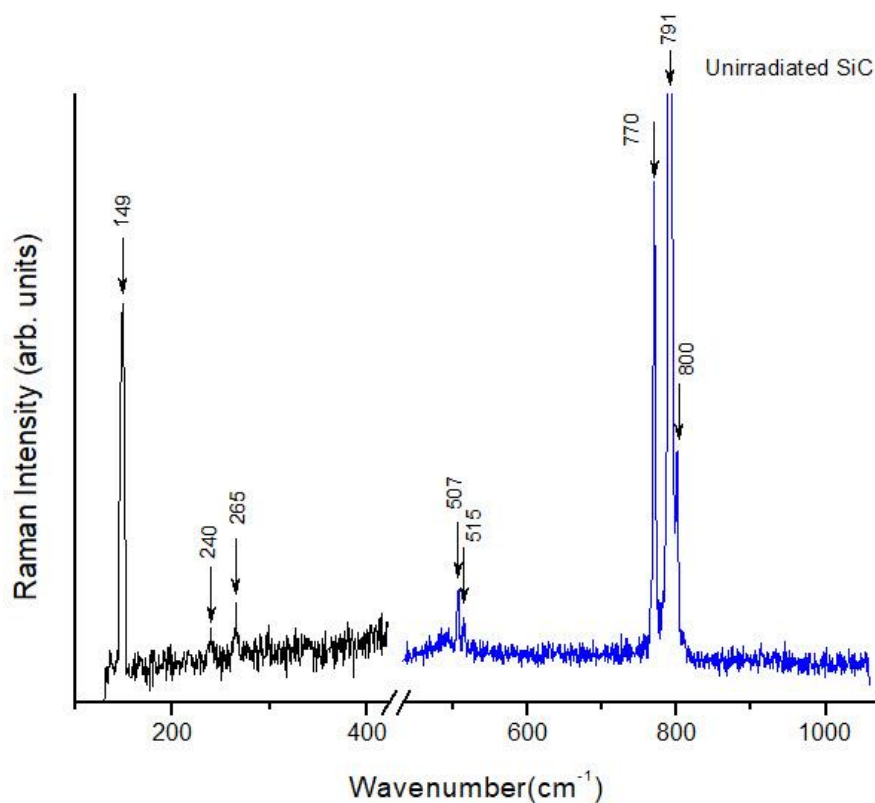
Αρχικά, έγινε υπολογισμός του εύρους της δέσμης laser, πάνω στο δείγμα, όπου υπολογίστηκε ότι είναι ~ 1 μm , όπως φαίνεται στην εικόνα 6.7. Για να γίνει αυτός ο υπολογισμός, τοποθετήθηκε αρχικά το laser σε κάποια απόσταση έξω από το κρυσταλλικό δείγμα και με βήμα 0.1 μm προς το εσωτερικό του δείγματος, πάρθηκαν τα φάσματα. Στη συνέχεια, έγινε ολική άθροιση των counts σε ολόκληρη την φασματική περιοχή, δηλαδή άθροισμα όλων των εντάσεων για όλο το εύρος συχνοτήτων και με χρήση του προγράμματος Origin, δημιουργήθηκε η γραφική παράσταση του αθροίσματος ως προς την απόσταση που διένυε η δέσμη. Λόγω της Gaussian μορφής της δέσμης του laser, η διάμετρος του θα είναι προσεγγιστικά το μισό της απόστασης από το σημείο που βρίσκεται ακόμα τελείως έξω από το δείγμα (-0.98 μm) και το άθροισμα των εντάσεων είναι πολύ χαμηλό, μέχρι το σημείο που το άθροισμα έχει σταθεροποιηθεί, δηλαδή η δέσμη έχει εισέλθει ολόκληρη στο εσωτερικό του δείγματος ($+0.98$ μm). Ακόμα και όταν η δέσμη είναι εξ ολοκλήρου έξω από το δείγμα, το άθροισμα των εντάσεων δεν είναι 0, γιατί υπάρχει σκέδαση από το πλάι της επιφάνειας του δείγματος.



Εικόνα 6.7: Υπολογισμός του εύρους της δέσμης.

Στη συνέχεια έγινε η χαρτογράφηση των δειγμάτων με τη δέσμη του laser. Η ένταση της δέσμης ορίστηκε ώστε η ισχύς πάνω στο δείγμα να είναι ~ 0.6 mW. Με την ισχύ αυτή και με μέγεθος ίχνους της δέσμης του laser ($\sim 1\mu\text{m}$) η τοπική μέγιστη θέρμανση του δείγματος ήταν, σύμφωνα με τους υπολογισμούς [32] από τη σχέση (3.17) $\sim 2.5\text{K}$. Έγινε καταγραφή φασμάτων χρονικής διάρκειας 2 min και η χαρτογράφηση έγινε στην αρχή μέχρι βάθος 18 μm ώστε να προσδιοριστεί μέχρι ποιο βάθος έχει γίνει η καταστροφή, όπου προσδιορίστηκε ότι είναι μέχρι περίπου 4 μm . Το βάθος χαρτογράφησης ορίστηκε έτσι στα 12 μm , με βήμα 0.2 μm . Το 0 ορίστηκε από τα φάσματα με αντίστοιχο τρόπο όπως προσδιορίστηκε το εύρος, δηλαδή από το μέσο της συνολικής σκεδαζόμενης έντασης (Εικ. 6.7), καθώς η δέσμη του laser εισέρχεται στο wafer. Σκοπός των μετρήσεων ήταν να προσδιοριστούν ποιες κορυφές εμφανίζονται και σε τι συχνότητες, ο τρόπος που μεταβάλλονται το μέγιστό τους (Raman intensity (arb. units)), η ολοκληρωμένη ένταση τους (Integrated Intensity), το εύρος (FWHM (cm^{-1})) και η θέση τους (Phonon Peak Position (cm^{-1})). Τα φάσματα σε πρώτο στάδιο επεξεργάστηκαν μέσω του προγράμματος DatLab και έπειτα αναλύθηκαν μέσω του προγράμματος Origin. Η

προσαρμογή (fitting) των φασμάτων, έγινε χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό Lorentzian και Gaussian κορυφών και γραμμική γραμμή αναφοράς (baseline). Λόγω του τεράστιου όγκου δεδομένων, χρειάστηκε να γραφτεί κώδικας στην γλώσσα Python, ώστε να συλλέγει τα δεδομένα αυτόματα από το Datlab και να τα κατηγοριοποιεί σε αρχείο Excel.



Εικόνα 6.8: Χαρακτηριστικό φάσμα του καθαρού SiC.

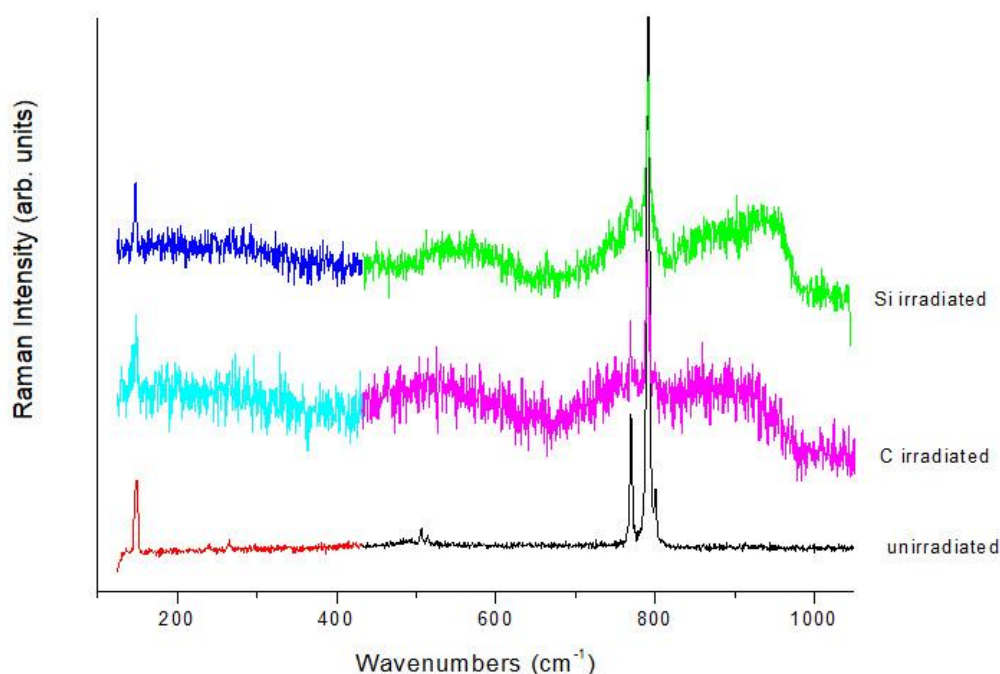
Αρχικά, έπρεπε να γίνει ο προσδιορισμός του πολυτύπου του SiC. Ένα χαρακτηριστικό φάσμα για το καθαρό SiC φαίνεται στην εικόνα 6.8, όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές. Έχουν ενωθεί τα φάσματα από δύο φασματικές περιοχές, ώστε να φανούν όλες οι κορυφές που εμφανίζονται. Με βάση τις θέσεις αυτών των κορυφών, προσδιορίστηκε ότι ο πολυτύπος ήταν 6H-SiC και στον πίνακα 6.2 φαίνονται οι θέσεις όλων των κορυφών που παρατηρήθηκαν στα φάσματα στο καθαρό αλλά και στο εμφυτευμένο υλικό, τα φωνόνια που τους αντιστοιχούν, αν οφείλονται σε ταλαντώσεις πρώτης ή δεύτερης τάξης, όπως επίσης συγκρίνονται με τις θέσεις που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία από προηγούμενες δημοσιεύσεις. Η κορυφή στα 960 cm^{-1} , παρά το ότι αντιστοιχεί σε φωνόνιο πρώτης τάξης, εμφανίζεται μόνο στην κατεστραμμένη περιοχή.

Πίνακας 6.2

Peaks observed (cm ⁻¹)			
Παρούσα Εργασία	Προηγούμενες Εργασίες [42, 51]	1 ^{ης} τάξης/2 ^{ης} τάξης κορυφές	Αντιστοιχούν σε:
149	150	1 st order	E ₂ -FTA(2/6)
240	241	1 st order	E ₁ -FTA(4/6)
265	266	1 st order	E ₂ -FTA(6/6)
507	504	1 st order	A ₁ -FLA(4/6)
515	514	1 st order	A ₁ -FLA(4/6)
534	535	2 nd order	Si-Si vibrations
600	600	2 nd order	Distorted/Disorder SiC
661	660	2 nd order	Distorted/Disorder SiC
770	767	1 st order	E ₂ -FTO(6/6)
791	789	1 st order	E ₂ -FTO(2/6)
800	797	1 st order	E ₁ -FTO(0)
866	870	2 nd order	Highly disordered/amorphous SiC
930	933	2 nd order	Slightly disordered SiC
960	966	1 st order	A ₁ -FLO(0)

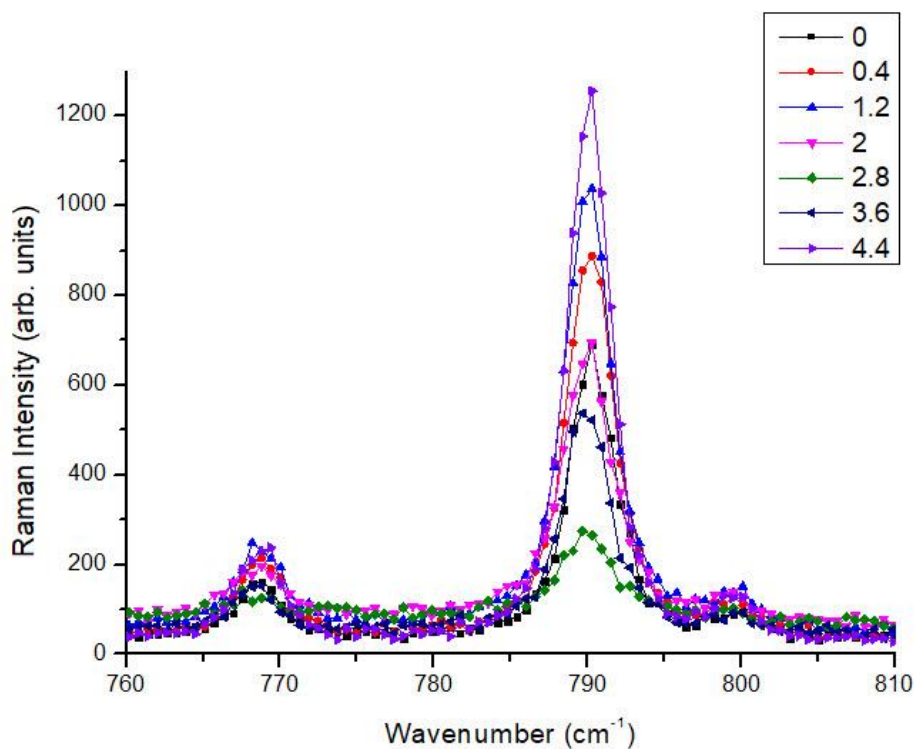
Αφού έγινε ο προσδιορισμός του πολυτύπου, έγινε η χαρτογράφηση των εμφυτευμένων περιοχών. Το φασματόμετρο επιλέχθηκε να τοποθετηθεί σε κεντρική θέση (750 cm⁻¹), καθώς σε αυτή την περιοχή παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτερες αλλαγές στις κορυφές πρώτης και δεύτερης τάξης, όπως διακρίνεται και από την εικόνα 6.9, όπου παρουσιάζονται χαρακτηριστικά τα φάσματα από τις εμφυτευμένες περιοχές με ιόντα Si και C, και από την καθαρή περιοχή του SiC. Για την κεντρική αυτή θέση, καλύπτεται το φάσμα από ~430 μέχρι 1050 cm⁻¹. Οι κορυφές δεύτερης τάξης που εμφανίζονται σε αυτή την περιοχή, μελετώνται εκτενέστερα και στη συνέχεια. Για όλους τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν, επιλέχθηκε η ισχυρότερη κορυφή E₂-FTO(2/6) που βρίσκεται στη θέση ~791 cm⁻¹, καθώς είναι η μόνη κορυφή που μπορεί να μετρηθεί στα φάσματα της πολύ κατεστραμμένης περιοχής. Αυτό συμβαίνει γιατί στην περιοχή που η καταστροφή είναι μέγιστη, είναι έντονες οι ζώνες που προέρχονται από

φωνόνια δεύτερης τάξης, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μεγάλη αβεβαιότητα για τον ακριβή προσδιορισμό του εύρους και της θέσης των άλλων κορυφών.

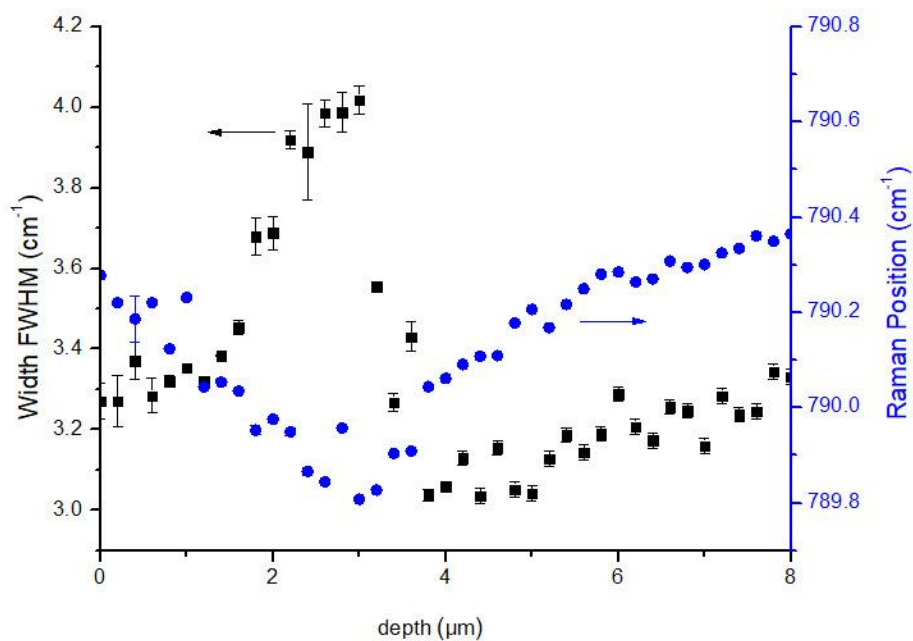


Εικόνα 6.9: Χαρακτηριστικά φάσματα του καθαρού SiC και των εμφυτευμένων περιοχών με ιόντα C και Si.

Στην εικόνα 6.10 απεικονίζεται η εξέλιξη των κύριων κορυφών στην φασματική περιοχή 760 με 810 cm⁻¹. Η επιλογή των θέσεων έγινε με τρόπο ώστε να φαίνονται οι μετατοπίσεις στις θέσεις, η διαφορά στις εντάσεις και η αλλαγή στο εύρος των κορυφών. Στη συνέχεια, στην εικόνα 6.11 παρουσιάζεται για το φωνόνιο E₂-FTO(2/6) στο σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35x10¹⁵ σωματίδια/cm², η θέση (μπλε κύκλοι) και το εύρος FWHM (μαύρα τετράγωνα) της κορυφής. Προκύπτει ότι το φωνόνιο μετακινείται κατά ~0.6 cm⁻¹ σε βάθος ~2.8 μm από την επιφάνεια. Επίσης, το εύρος του αυξάνεται κατά ~21% (από 3.3 cm⁻¹ μέχρι 4 cm⁻¹), ενώ μειώνεται σημαντικά η έντασή του στο ίδιο περίπου βάθος, υποδηλώνοντας ότι εμφανίζεται διαταραχή στο πλέγμα. Αυτή η διαταραχή αποδίδεται στο σπάσιμο της τάξης μακράς κλίμακας (long-range order), όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 5.2.



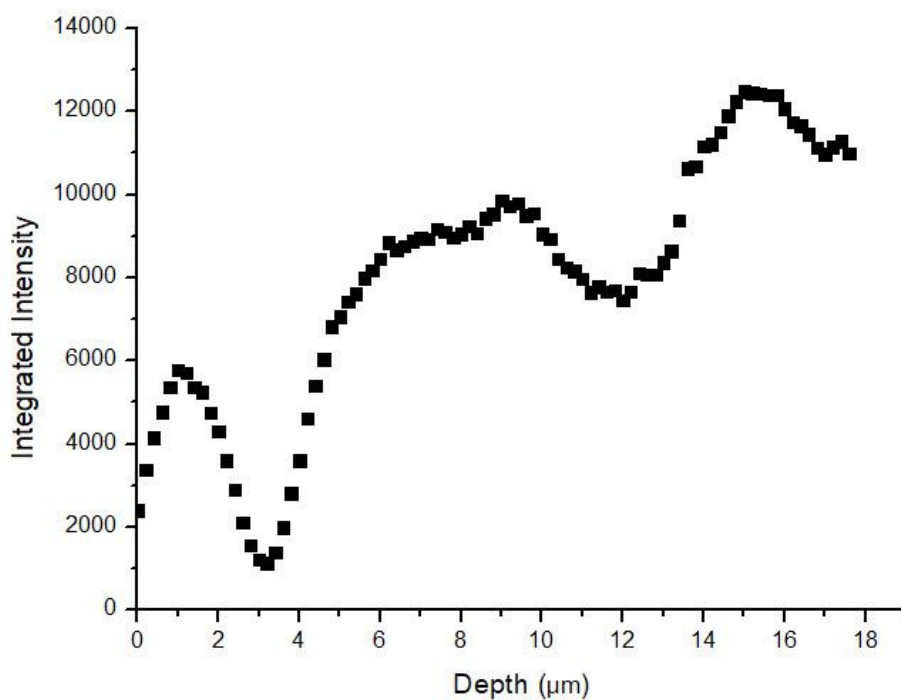
Εικόνα 6.10: Φάσματα που απεικονίζουν την εξέλιξη των κορυφών στη φασματική περιοχή 760 με 810 cm^{-1} για διαφορετικά βάθη από την επιφάνεια, για την περιοχή εμφυτευμένη με ιόντα C.



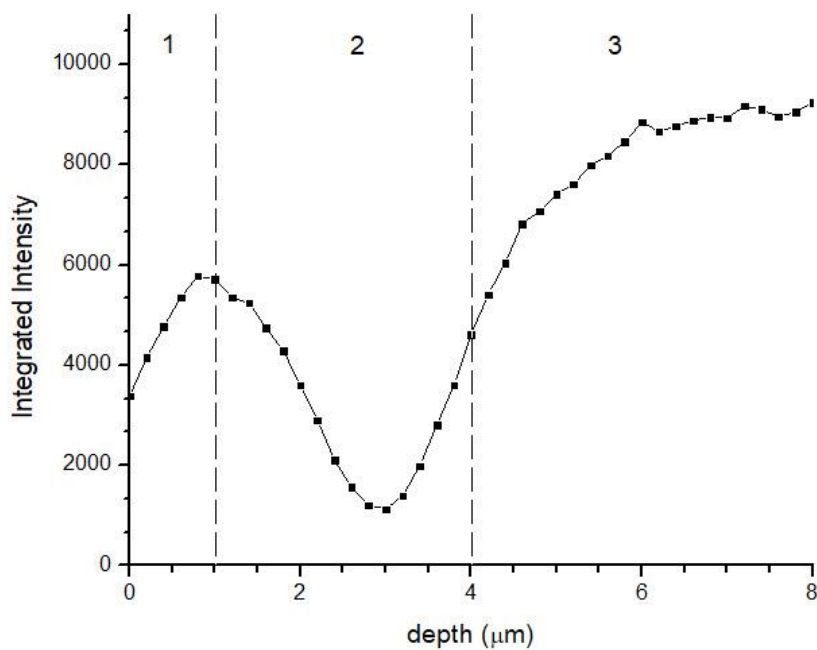
Εικόνα 6.11: Εύρος FWHM της κορυφής του φωνονίου E_2 -FTO(2/6) (μαύρα τετράγωνα) και θέση της κορυφής (μπλε κύκλοι), ως συνάρτηση του βάθους, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/ cm^2 .

Από το γράφημα της ολοκληρωμένης έντασης της κύριας κορυφής E₂-FTO(2/6) συναρτήσει του βάθους, φαίνεται καθαρά η περιοχή μέσα στο υλικό που υπέστη την καταστροφή, όπως απεικονίζεται στις εικόνες 6.12 και 6.13. Στην εικόνα 6.12 έχουν μετρηθεί φάσματα μέχρι βάθος 18 μm, όπως αναφέρθηκε και στην αρχή, για να προσδιοριστεί το βάθος εμφύτευσης. Στην εικόνα αυτή φαίνονται όχι μόνο η εμφυτευμένη με τα ιόντα περιοχή σε βάθος ~3 μm αλλά και οι περιοχές που χτυπήθηκαν με τα πρωτόνια στα 12 και 18 μm, βάθος. Οι περιοχές με τα πρωτόνια δεν μας ενδιαφέρουν για την παρούσα εργασία, γι' αυτό και δεν ασχοληθήκαμε περισσότερο με τις περιοχές αυτές. Στην εικόνα 6.13, ξεχωρίζουν τρεις διαφορετικές ζώνες, υποδηλώνοντας την διαφορετική καταστροφή του υλικού από την ακτινοβολία. Οι ζώνες αυτές ορίστηκαν με βάση την εμφάνιση των κορυφών δεύτερης τάξης όπως εξηγείται και στη συνέχεια και προκύπτει από τις εικόνες 6.24 και 6.25. Με βάση αυτές τις εικόνες προκύπτει ότι η 2^η ζώνη είναι η περιοχή με τη μέγιστη καταστροφή, ενώ στη 1^η ζώνη εμφανίζεται μια μερική καταστροφή και στην 3^η ζώνη, το υλικό γίνεται κρυσταλλικό, εξαφανίζονται τελείως οι κορυφές 2^{ης} τάξης. Στο ελάχιστο που εμφανίζεται στη 2^η ζώνη, όπως φαίνεται στην εικόνα 6.13, αντιστοιχεί στο σημείο που έγινε η μέγιστη εναπόθεση ιόντων μέσα στο υλικό και άρα η μέγιστη καταστροφή.

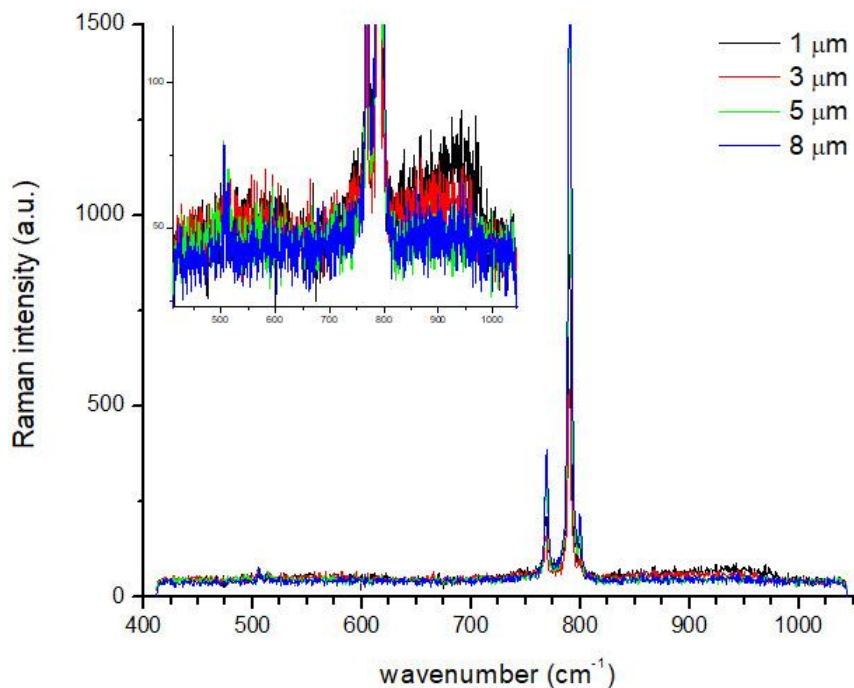
Στην εικόνα 6.14 απεικονίζονται χαρακτηριστικά φάσματα από τα ακρότατα στην εικόνα 6.13. Στα σημεία 1 και 3 μm είναι εμφανής η καταστροφή του υλικού, λόγω της μείωσης των κορυφών πρώτης τάξης και αύξησης των κορυφών δεύτερης τάξης, όπως φαίνεται στην ένθετη εικόνα. Στο σημείο 5 εξαφανίζονται οι κορυφές δεύτερης τάξης και σταδιακά αυξάνεται η ένταση των κορυφών πρώτης τάξης. Στο σημείο αυτό έχει φτάσει μόνο ένας πολύ μικρός αριθμός ιόντων και έτσι το υλικό είναι σχεδόν κρυσταλλικό. Αντίστοιχα στο σημείο 8 μm, το υλικό είναι κρυσταλλικό. Δεν εμφανίζονται κορυφές δεύτερης τάξης και η ένταση των κορυφών πρώτης τάξης έχει σταθεροποιηθεί (δημιουργείται πλατό όπως φαίνεται στην εικόνα 6.13).



Εικόνα 6.12: Γράφημα της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής του φωνονίου E₂-FTO(2/6) ως συνάρτηση του βάθους μέχρι 18 μm, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm². Φαίνονται και οι περιοχές με τα πρωτόνια διαφορετικών ενεργειών.

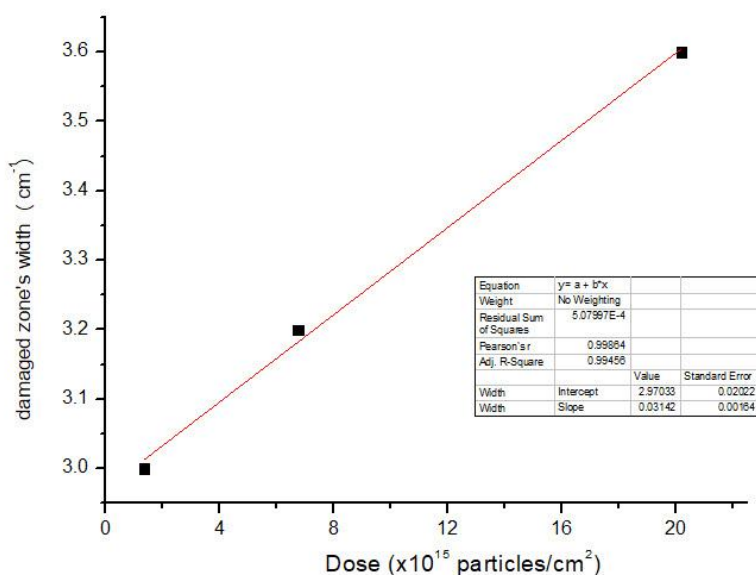


Εικόνα 6.13: Γράφημα της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής του φωνονίου E₂-FTO(2/6) ως συνάρτηση του βάθους, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm². Φαίνονται οι τέσσερις διαφορετικές περιοχές



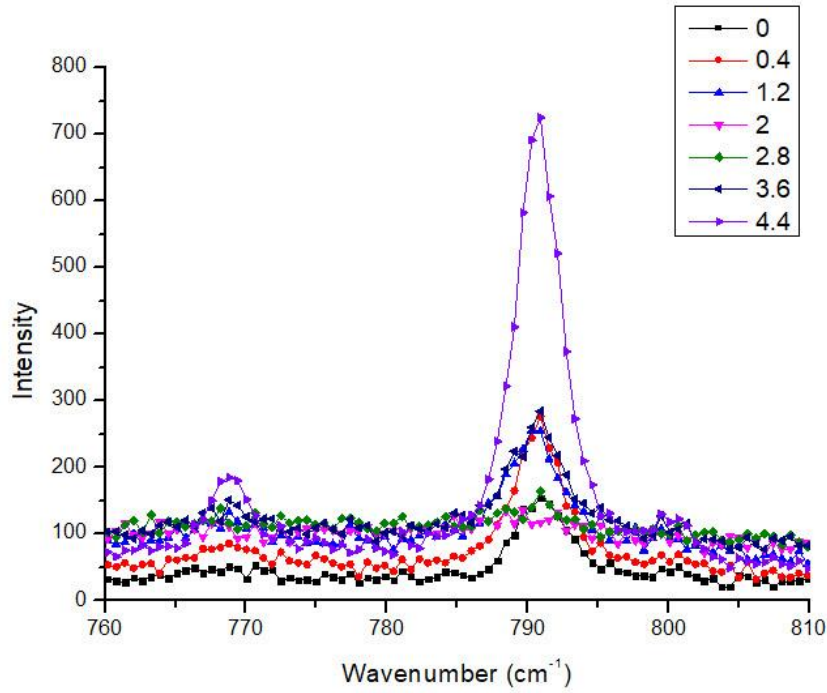
Εικόνα 6.14: Φάσματα από τα τοπικά ακρότατα που φαίνονται στην εικόνα 6.13, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα C με δόση 1.35×10^{15} σωματίδια/cm². Ένθετο: η μεγέθυνση των δεύτερης τάξης κορυφών που εμφανίζονται.

Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν για όλες τις άλλες περιπτώσεις εμφύτευσης ιόντων C, με διαφορά στο εύρος της κατεστραμμένης περιοχής. Το εύρος της κατεστραμμένης περιοχής, εύρος ζώνης 2, προσδιορίστηκε από την γραφική της ολοκληρωμένης έντασης συναρτήσει του βάθους, όπως φαίνεται στην εικόνα 6.13. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 6.15, όπου προκύπτει μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ της δόσης εμφύτευσης και της έκτασης της καταστροφής. Η αύξηση της δόσης ισοδυναμεί με εκτενέστερη γραμμική καταστροφή του υλικού. Το βάθος μέσα στο υλικό που έγινε η μέγιστη καταστροφή, δηλαδή η μέγιστη εναπόθεση ιόντων ήταν ~ 3 μm , ενώ η κατεστραμμένη ζώνη έφτασε μέχρι βάθος ~ 4 μm .

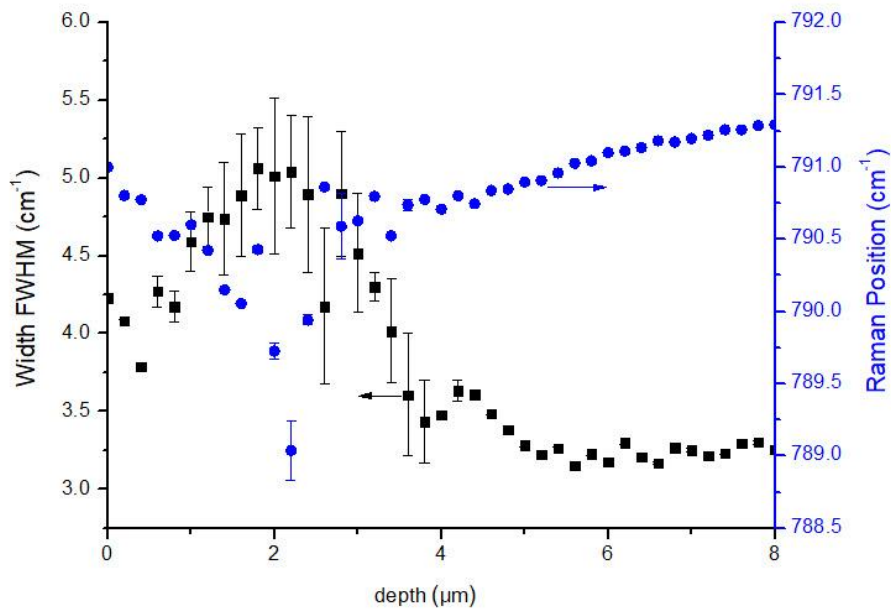


Εικόνα 6.15: Εύρος της ζώνης καταστροφής για τις διαφορετικές δόσεις. Έχει γίνει γραμμική προσαρμογή των σημείων (linear fitting), όπως φαίνεται από την κόκκινη γραμμή.

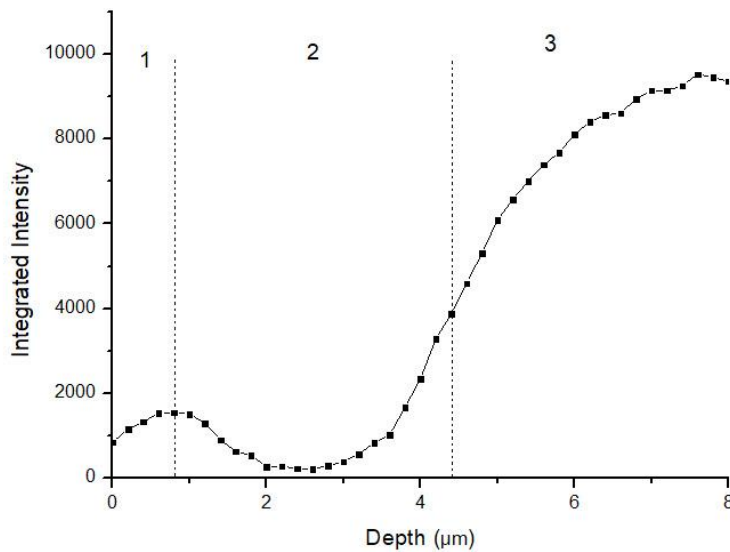
Αντίστοιχα αποτελέσματα με τις εμφυτεύσεις ιόντων C, προέκυψαν και από τις εμφυτεύσεις με Si. Στην εικόνα 6.16 φαίνεται η εξέλιξη των κορυφών στην φασματική περιοχή 760 με 810 cm^{-1} για διαφορετικά βάθη από την επιφάνεια. Στη συνέχεια, στην εικόνα 6.17 παρουσιάζεται για το φωνόνιο $E_2\text{-FTO}(2/6)$ στο σημείο εμφυτευμένο με ιόντα Si με δόση 0.417×10^{15} σωματίδια/ cm^2 , η θέση (μπλε κύκλοι) και το εύρος FWHM (μαύρα τετράγωνα) της κορυφής. Προκύπτει ότι το φωνόνιο μετακινείται κατά $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ σε βάθος $\sim 2 \mu\text{m}$ από την επιφάνεια. Επίσης, το εύρος του αυξάνεται κατά $\sim 20\%$ (από 4.2 cm^{-1} μέχρι 5 cm^{-1}), στο ίδιο περίπου βάθος, υποδηλώνοντας ότι εμφανίζεται διαταραχή στο πλέγμα. Η αβεβαιότητα βέβαια στον προσδιορισμό του εύρους είναι μεγάλη για αρκετά σημεία, λόγω των έντονων ζωνών δεύτερης τάξης, που καθιστούσαν αρκετά δύσκολο τον ακριβή προσδιορισμό του εύρους της κορυφής. Από το γράφημα της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής, συναρτήσει του βάθους (εικόνα 6.18), φαίνονται καθαρά οι τρεις περιοχές, όπως προσδιορίστηκαν με ανάλογο τρόπο με τις περιοχές για τις εμφυτεύσεις ιόντων C. Το εύρος της κατεστραμμένης περιοχής υπολογίστηκε από το γράφημα ότι είναι $\sim 3.2 \mu\text{m}$. Η κατεστραμμένη περιοχή φτάνει μέχρι βάθος $\sim 4 \mu\text{m}$, ενώ η μέγιστη καταστροφή είναι σε βάθος $\sim 2.6 \mu\text{m}$. Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και για την δόση 0.833×10^{15} σωματίδια/ cm^2 .



Εικόνα 6.16: Φάσματα που απεικονίζουν την εξέλιξη των κορυφών στη φασματική περιοχή 760 με 810 cm^{-1} για διαφορετικά βάθη από την επιφάνεια, για την περιοχή εμφυτευμένη με ιόντα Si.

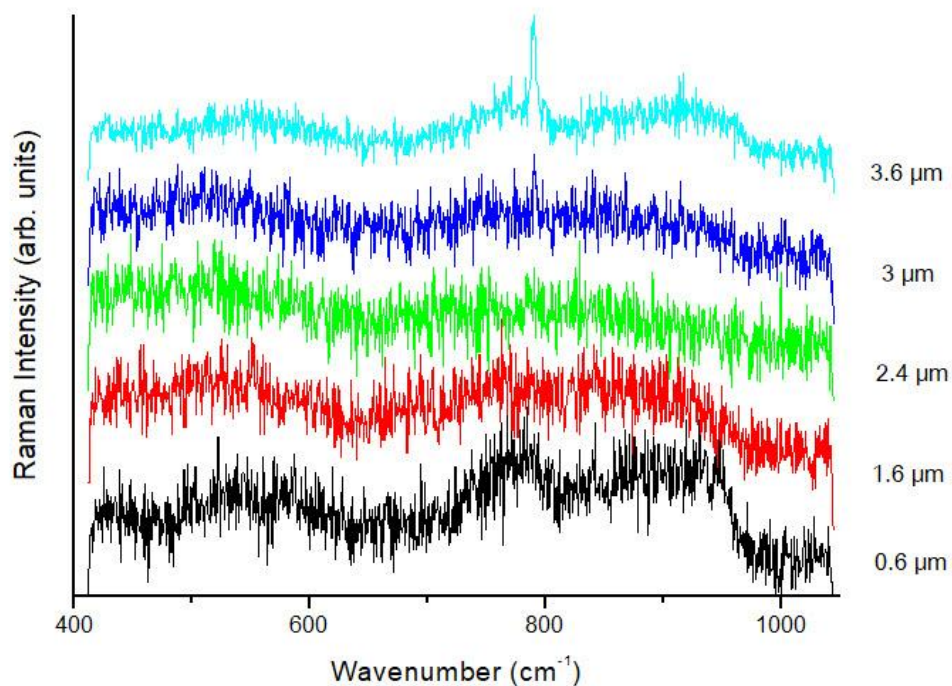


Εικόνα 6.17: Εύρος FWHM της κορυφής του φωνονίου E_2 -FTO(2/6) (μαύρα τετράγωνα) και θέση της κορυφής (μπλε κύκλοι), ως συνάρτηση του βάθους, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα Si με δόση 0.417×10^{15} σωματίδια/ cm^2 .



Εικόνα 6.18: Γράφημα της ολοκληρωμένης έντασης της κορυφής του φωνονίου E_2 -FTO(2/6) ως συνάρτηση του βάθους, για το σημείο εμφυτευμένο με ιόντα Si με δόση 0.417×10^{15} σωματίδια/cm². Φαίνονται οι τέσσερις διαφορετικές περιοχές καταστροφής.

Για τις υψηλότερες δόσεις, μέχρι ένα βάθος $\sim 3.5 \pm 0.4$ μm , η καταστροφή ήταν τόσο μεγάλη, που ήταν αδύνατο να παρατηρηθεί οποιαδήποτε κορυφή πρώτης τάξης. Στην εικόνα 6.19, φαίνονται μερικά τυπικά φάσματα για την υψηλότερη δόση εμφύτευσης ιόντων Si, 9.17×10^{15} σωματίδια/cm². Επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν τα συγκεκριμένα φάσματα για αυτά τα βάθη, με βάση την εικόνα SEM 6.6, όπου διακρίνονταν δύο διαφορετικές ζώνες, (1^η ζώνη 1.2–2 μm , 2^η ζώνη 2–2.7 μm). Είναι εμφανές ότι στις περιοχές αυτές η καταστροφή είναι έντονη, καθώς δεν εξαφανίζονται μόνο οι κορυφές πρώτης τάξης, αλλά και οι κορυφές δεύτερης τάξης. Αυτό συμβαίνει διότι η επιφάνεια είναι τόσο κατεστραμμένη, που γίνεται διάχυση του φωτός και δεν είναι δυνατόν να γίνει λήψη καλών φασμάτων. Πριν από την πρώτη ζώνη υπάρχει καταστροφή του πλέγματος αλλά σε μικρότερο βαθμό, καθώς δεν παρατηρούνται μεν κορυφές πρώτης τάξης, αλλά παρατηρούνται κορυφές δεύτερης τάξης. Αυτό υποδηλώνει ότι σε εκείνο το σημείο το υλικό είναι αρκετά διαταραγμένο, ενώ στις ζώνες και μέχρι ένα βάθος ~ 3 μm , βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση.

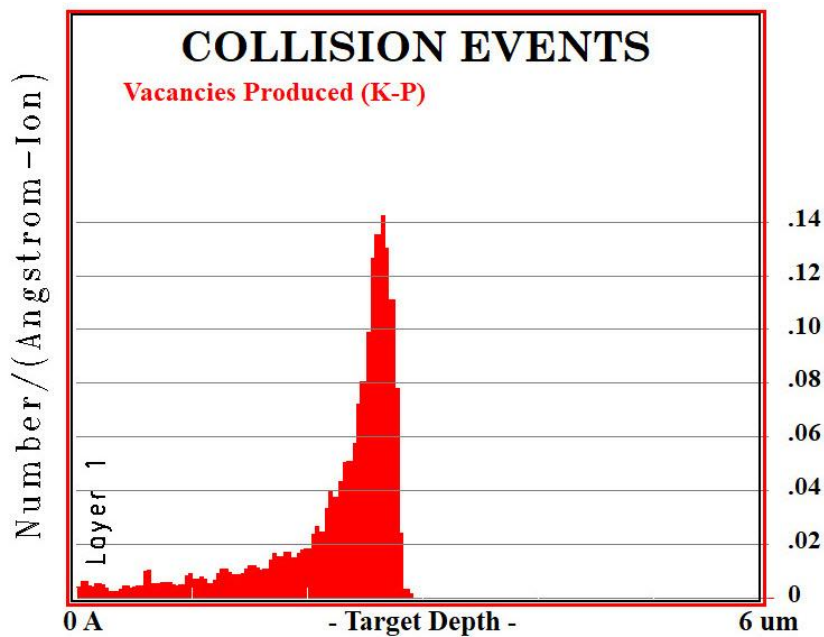


Εικόνα 6.19: Φάσματα για διαφορετικά βάθη του εμφυτευμένου με υψηλή δόση ιόντων Si (9.17×10^{15} σωματίδια/cm²).

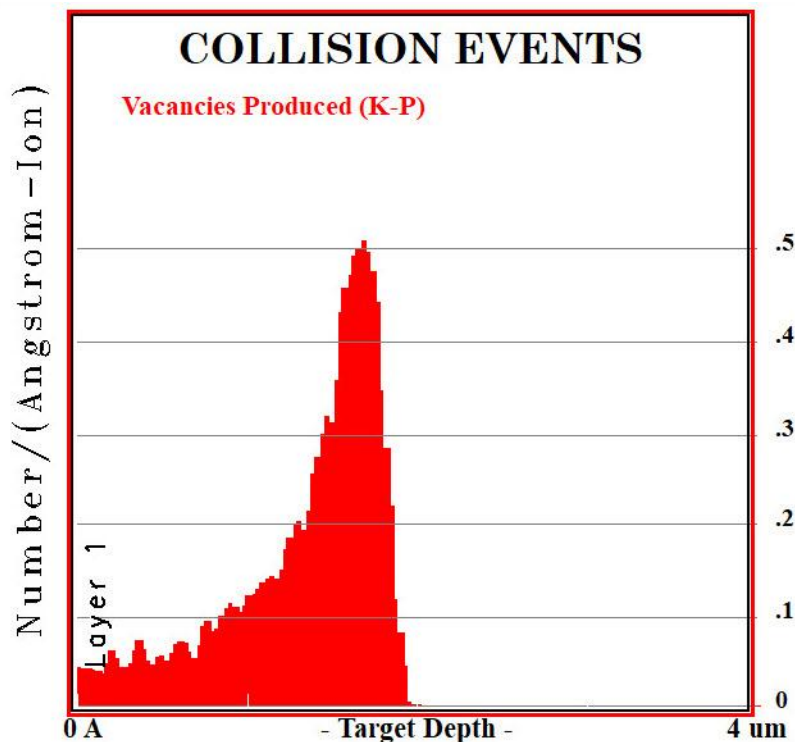
Όσον αφορά το προφίλ του βάθους καταστροφής από την εμφύτευση των ιόντων, τα αποτελέσματα των μετρήσεων Raman συμφωνούν με τις εικόνες SEM, αν και οι μεταβάσεις στα φάσματα Raman είναι πιο ομαλές συγκριτικά με τις εικόνες που φαίνονται πιο απότομες. Ο λόγος αυτής της απόκλισης είναι το μέγεθος της κηλίδας του laser (~1 μm) που έχει σαν αποτέλεσμα την συνέλιξη των φασμάτων από διαφορετικές ζώνες και επακόλουθα μια πιο ομαλή μετάβαση ανάμεσα στις ζώνες. Τα ιόντα C φάνηκε ότι έχουν εισχωρήσει βαθύτερα σε σχέση με τα ιόντα του Si, κάτι που ήταν αναμενόμενο βάσει της διαφοράς στους ατομικούς τους αριθμούς όπως αναφέρθηκε και πρωτύτερα. Από την άλλη μεριά, η εμφυτευμένη με Si περιοχή φαίνεται να έχει επηρεαστεί περισσότερο, όπως φαίνεται και από το εύρος της ζώνης καταστροφής. Για την μεσαία δόση με C, σε σχέση με την μικρότερη δόση με Si, που είναι έξι φορές μικρότερη από την δόση του C, το εύρος της κατεστραμμένης περιοχής είναι σχεδόν το ίδιο.

Για να μπορέσει να γίνει σύγκριση του βάθους που έγινε η μέγιστη καταστροφή όπως προέκυψε πειραματικά από τα παραπάνω, στην πρώτη περίπτωση για τα εμφυτευμένα σε channeling mode ιόντα C στα ~3 μm και στη δεύτερη στα εμφυτευμένα σε channeling mode ιόντα Si στα ~2.6 μm, με τις

αντίστοιχες εμφυτεύσεις σε τυχαίο προσανατολισμό της δέσμης (random mode), χρησιμοποιήθηκε η τεχνική Monte Carlo. Μέσω του προγράμματος SRIM-2013, προέκυψαν οι εικόνες 6.19 και 6.20 για τις εμφυτεύσεις ιόντων C και Si, αντίστοιχα. Φαίνεται ότι το βάθος εμπέδησης για τα ιόντα C είναι ~2.6 μm ενώ για τα ιόντα Si ~1.6 μm . Οι καμπύλες βέβαια δεν τελειώνουν απότομα, καθώς πάντα θα υπάρχουν κάποια ιόντα που εισχωρούν βαθύτερα στο υλικό. Αυτό που παρατηρούμε είναι σε ποιο βάθος έχει φτάσει ο μέγιστος αριθμός ακινητοποίησης των ιόντων και έτσι προκύπτουν οι παραπάνω τιμές. Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τις τιμές για το channeling mode, προκύπτει ότι τα ιόντα σε channeling mode εισχωρούν βαθύτερα, κάτι που ήταν αναμενόμενο και από την θεωρία όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 1. Για τον C εισχωρούν κατά 15% βαθύτερα και για το Si κατά 62%.



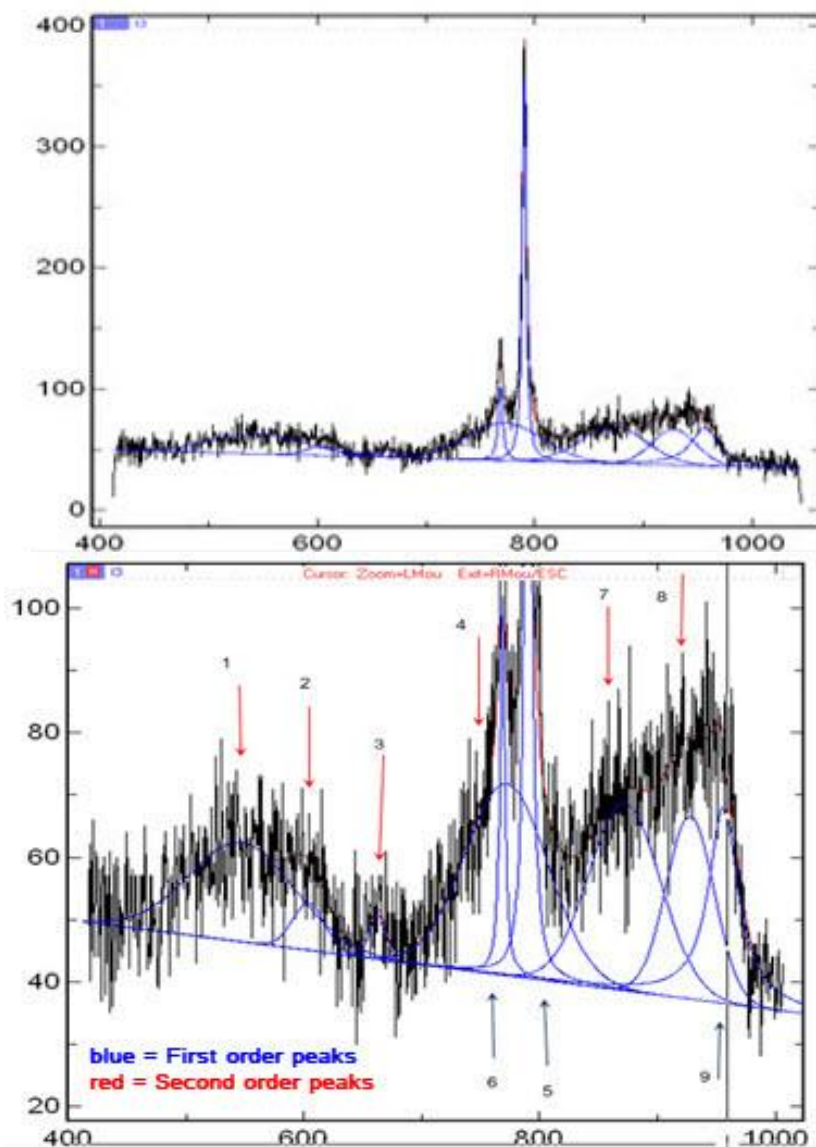
Εικόνα 6.20: Υπολογισμός βάθους καταστροφής με τεχνική Monte Carlo, για εμφυτευμένα ιόντα C σε random mode.



Εικόνα 6.21: Υπολογισμός βάθους καταστροφής με τεχνική Monte Carlo, για εμφυτευμένα ιόντα Si σε random mode.

Πέρα από τις κορυφές πρώτης τάξης που εμφανίζονται στο κρυσταλλικό SiC, στην κατεστραμμένη περιοχή εμφανίζονται και αρκετές κορυφές που σχετίζονται με τις διαταραχές δεύτερης τάξης, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται και έχουν υψηλή ένταση, ανάμεσα στις περιοχές 2 και 3, όπως φαίνονται στις εικόνες 6.13 και 6.18, υποδηλώνοντας ότι σχετίζονται με την εισαγόμενη διαταραχή στον κρύσταλλο. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.22, δύο μπάντες μπορούν να παρατηρηθούν εκατέρωθεν των κορυφών στα 770 και 791 cm^{-1} , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των ταλαντώσεων Si-Si και Si-C. Η πρώτη μπάντα αριστερά, αποτελείται από τρεις κορυφές. Η πρώτη κορυφή στα $\sim 535\text{ cm}^{-1}$, χαρακτηριστική των ταλαντώσεων Si-Si, υποδηλώνει μερική διάταξη των δεσμών Si-Si στο πλέγμα. Οι κορυφές στα ~ 600 και $\sim 660\text{ cm}^{-1}$, αντιστοιχούν σε ελαφριά διαταραγμένη δομή. Οι κορυφές της δεύτερης μπάντας, στα ~ 870 και $\sim 933\text{ cm}^{-1}$ επίσης αντιστοιχούν σε άμορφο ή ισχυρά διαταραγμένο SiC, υποδηλώνοντας μια μετάβαση από την κρυσταλλική στην άμορφη φάση. Τέλος, στα 966 cm^{-1} είναι ορατή άλλη μια κορυφή, η οποία όμως προέρχεται από φωνόνιο πρώτης τάξης, $A_1\text{-FLO}(0)$. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής οφείλεται λογικά στην άρση του κανόνα

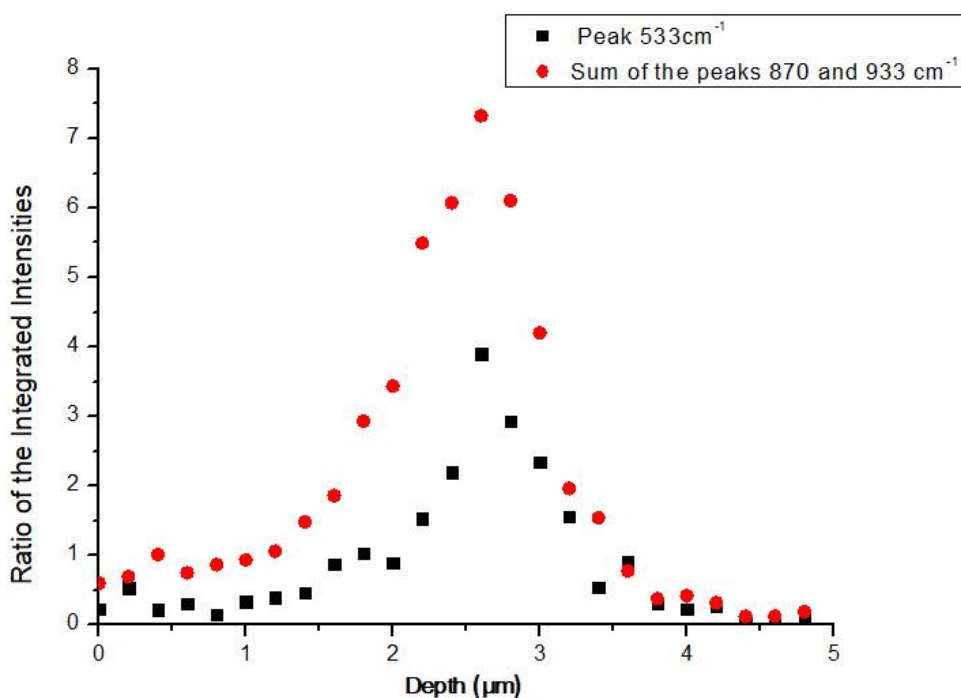
επιλογής $q \approx 0$ για τη σκέδαση Raman στην εμφυτευμένη περιοχή, έχοντας ως αποτέλεσμα να μην ικανοποιούνται οι κανόνες επιλογής. Η απόδοση της κάθε κορυφής, περιγράφηκε και αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 5 και φαίνονται εμπειριστατωμένα στον πίνακα 6.2.



Εικόνα 6.22: Φάσμα από την κατεστραμμένη περιοχή, του σημείου εμφυτευμένου με ιόντα C. Έχει γίνει προσαρμογή στο πρόγραμμα DatLab και με κόκκινα βέλη συμβολίζονται οι κορυφές δεύτερης τάξης ενώ με μπλε οι κορυφές πρώτης τάξης.

Έπειτα από περαιτέρω ανάλυση, με σκοπό να συγκριθεί η συνεισφορά της κάθε κορυφής δεύτερης τάξης στα φάσματα, υπολογίστηκαν οι λόγοι των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών δεύτερης τάξης ως προς την ολοκληρωμένη ένταση της κορυφής πρώτης τάξης $E_2\text{-FTO}(2/6)$. Η σύγκριση έγινε

μεταξύ της κορυφής στα 533 cm^{-1} , από την οποία αποτελείται κυρίως η πρώτη μπάντα, με το άθροισμα των κορυφών 870 και 933 cm^{-1} , από τις οποίες απαρτίζεται κυρίως η δεύτερη μπάντα, όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.23. Είναι φανερό ότι από την μεταβολή των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών δεύτερης τάξης, μπορεί να ξεχωρίσει η κατεστραμμένη περιοχή. Η εξέλιξη των δύο αυτών κορυφών στην εικόνα 6.23, φαίνεται να είναι παράλληλη, καθώς επίσης η συνεισφορά από την δεύτερη μπάντα φαίνεται να είναι μεγαλύτερη από ότι από την πρώτη, αφού η καμπύλη έχει μεγαλύτερο ύψος.

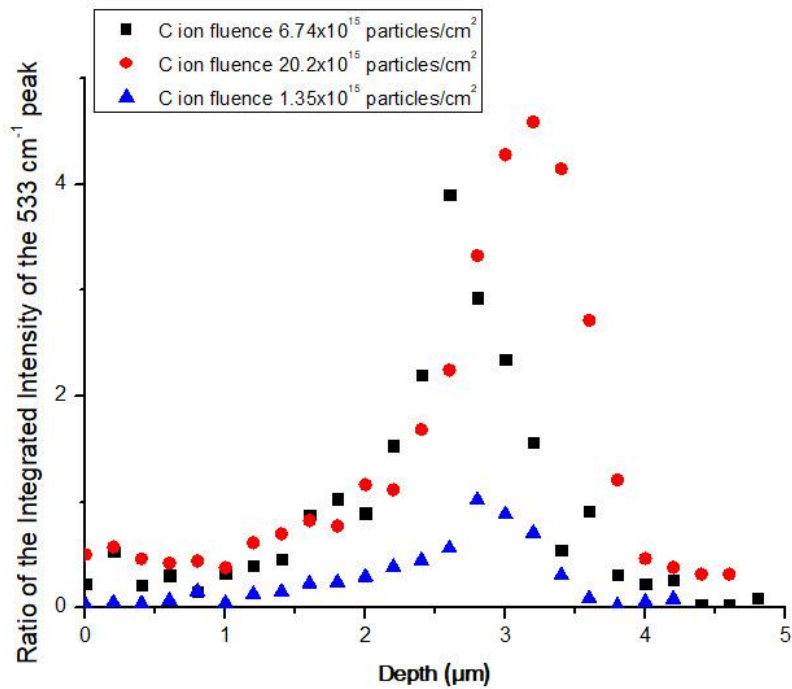


Εικόνα 6.23: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για την κορυφή στα 533 cm^{-1} (μαύρα τετράγωνα) και το άθροισμα των κορυφών στα (870 και 933 cm^{-1}).

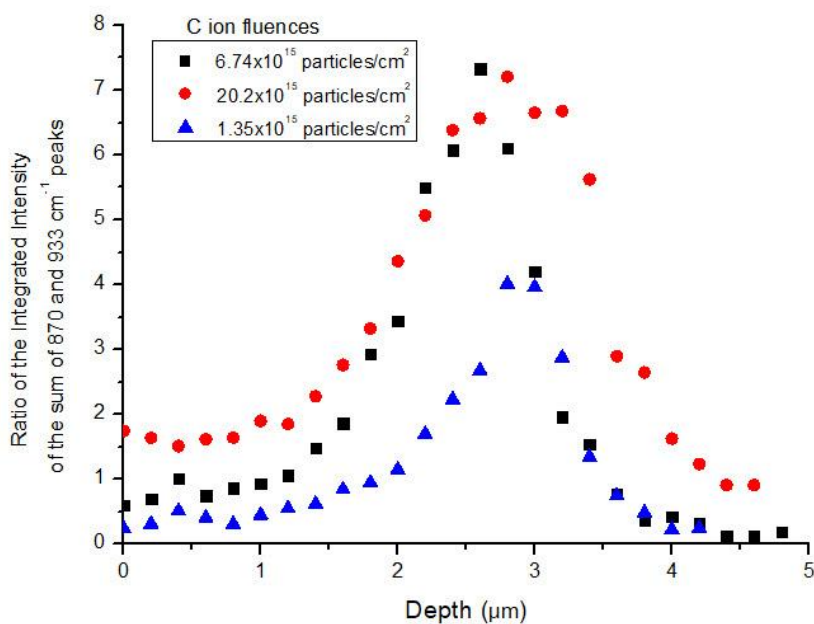
Για τις διαφορετικές δόσεις C, από την εικόνα 6.24 παρατηρείται μια διαφορά στο σχήμα μεταξύ της υψηλότερης δόσης και των δύο χαμηλότερων. Παρά το ότι όλες οι δόσεις είναι στην ίδια ενέργεια και άρα πρέπει να έχουν το ίδιο βάθος εμπέδησης, πάντα κάποια ιόντα θα περνάνε αυτό το βάθος και θα διεισδύουν λίγο βαθύτερα στο υλικό, όπως φαίνεται και από τις εικόνες Monte Carlo 6.20 και 6.21. Στην περίπτωση της υψηλότερης δόσης, ο αριθμός αυτός, λόγω και στατιστικής θα είναι μεγαλύτερος και άρα θα έχει δημιουργηθεί μεγαλύτερη καταστροφή μέχρι το βάθος των $4\text{ }\mu\text{m}$, όπου είναι και το μέγιστο που φαίνεται να φτάνουν τα

εμφυτευμένα ιόντα. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των εισερχομένων ιόντων, όλο και περισσότερα μπορούν να φτάσουν βαθύτερα, καθώς η διαταραγμένη περιοχή αρχίζει να μετατρέπεται σε άμορφη, με την εισαγωγή ατελειών Frenkel, ατελειών αντικατάστασης και παρένθετων συστάδων ιόντων. Αυτή η θεώρηση φαίνεται να επιβεβαιώνεται και από την εικόνα 6.25, όπου η περιοχή που δημιουργείται για τη μεγαλύτερη δόση ιόντων, έχει μεγαλύτερο εύρος και φτάνει λίγο βαθύτερα από τις άλλες δύο. Είναι επίσης πιθανό να υπάρχει ένα κατώφλι στον αριθμό των ιόντων που εισάγονται στο SiC, όπου πέρα από αυτό γίνεται αμορφοποίηση του υλικού, εξαφανίζονται δηλαδή τελείως οι κορυφές πρώτης τάξης και εμφανίζονται μόνο οι κορυφές δεύτερης τάξης.

Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και για τις δόσεις Si, όπως φαίνεται στις εικόνες 6.26 και 6.27. Από τις εικόνες 6.24 και 6.26, συμπεραίνουμε αρχικά ότι το είδος του ιόντος που εισάγεται στο υλικό, δεν επηρεάζει διαφορετικά την κορυφή στα 533 cm^{-1} , η οποία προέρχεται από ταλαντώσεις των ατόμων Si. Ως εκ τούτου, είναι πιθανό τα εισαγόμενα ιόντα να μην αντικαθιστούν τα ήδη υπάρχοντα ιόντα μέσα στο πλέγμα, για να δημιουργήσουν νέους δεσμούς, αλλά αντιθέτως απλά να τα μετατοπίζουν.



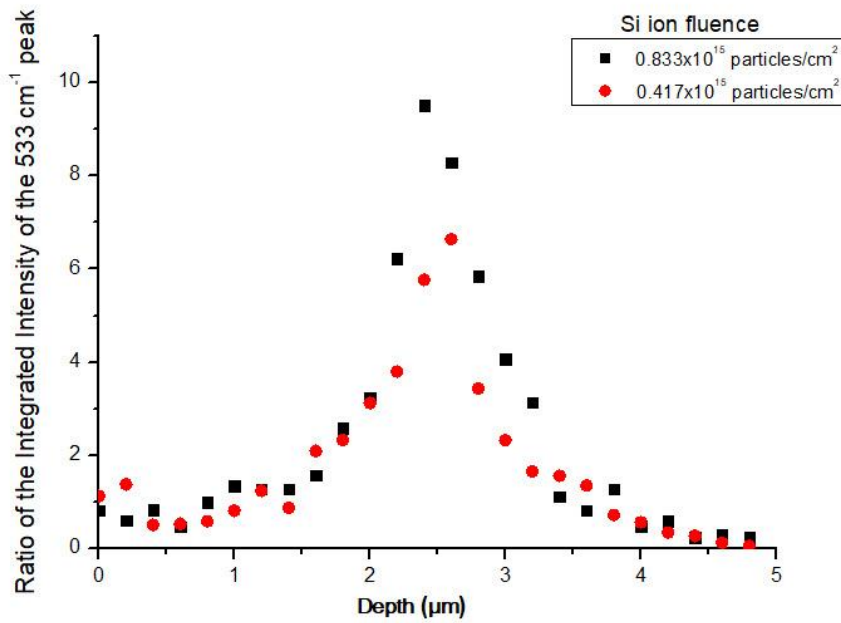
Εικόνα 6.24: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για την κορυφή στα 533 cm^{-1} για τις διάφορες δόσεις εμφύτευσης ιόντων C.



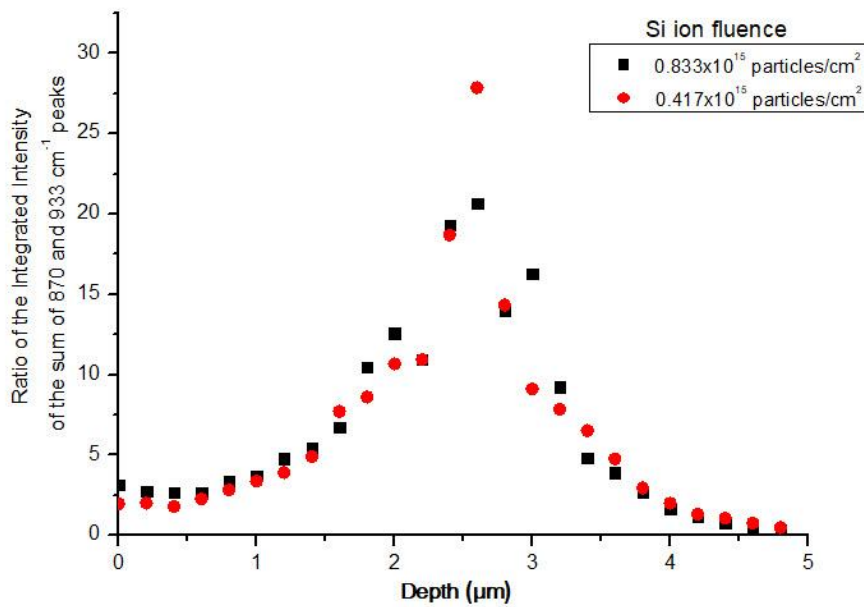
Εικόνα 6.25: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για το άθροισμα των κορυφών στα 870 και 933 cm^{-1} για τις διάφορες δόσεις εμφύτευσης ιόντων C.

Τέλος, στην εικόνα 6.28, απεικονίζεται η εξέλιξη των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών δεύτερης τάξης σε σχέση με την κορυφή πρώτης τάξης E₂-FTO(2/6), για την υψηλότερη δόση εμφύτευσης ιόντων Si, 9.17×10^{15} σωματίδια/cm².

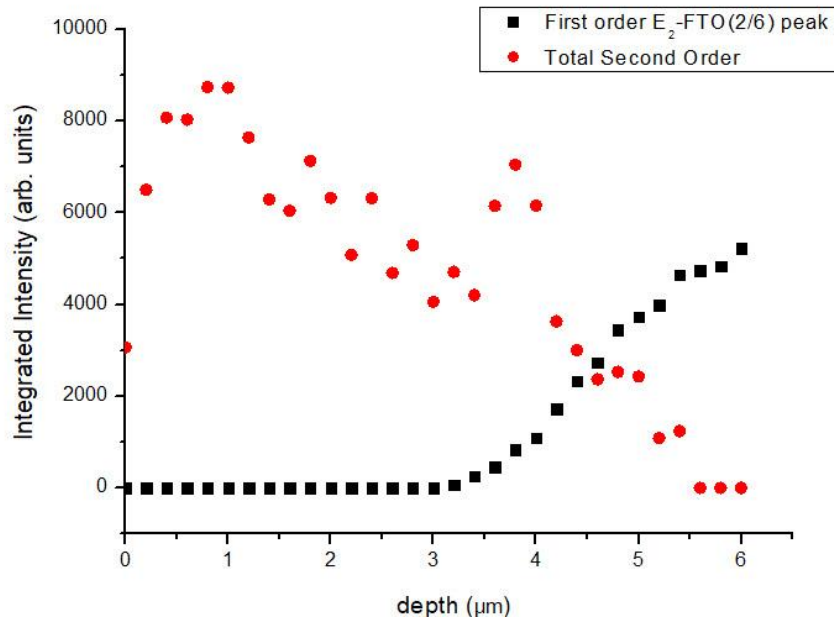
Όπως φάνηκε και στην εικόνα 6.19, ήταν αρκετά δύσκολος ο ακριβής προσδιορισμός ακόμα και των κορυφών δεύτερης τάξης για τα φάσματα από την περιοχή με τη μέγιστη καταστροφή. Έτσι, έγινε το γράφημα με το συνολικό άθροισμα όλων των κορυφών δεύτερης τάξης. Φαίνεται ότι μέχρι το βάθος 3 μm δεν μπορεί να υπολογιστεί καθόλου η κορυφή πρώτης τάξης και έχει μηδενική ένταση, από εκεί και μετά που τελειώνει πλέον η κατεστραμμένη περιοχή, εμφανίζεται και είναι υπολογίσιμη. Από την άλλη, αρχικά μέχρι βάθος 1 μm παρατηρείται αύξηση της δεύτερης τάξης, και πέρα από αυτό το σημείο αρχίζει να μειώνεται, καθώς σταδιακά αυξάνεται η πρώτη τάξη, άρα καθώς το υλικό γίνεται και πάλι κρυσταλλικό. Στην περιοχή κοντά στα ~3 μm, υπάρχει μια μικρή αύξηση των κορυφών δεύτερης τάξης παράλληλα με τις κορυφές πρώτης τάξης, που αποκλίνει από την προβλεπόμενη συμπεριφορά. Αυτό, όπως εξηγήθηκε και παραπάνω, οφείλεται στην διάχυση του φωτός στην περιοχή μέχρι τα 3 μm, που είχε ως αποτέλεσμα τα φάσματα που λήφθηκαν να μην ήταν αντιπροσωπευτικά της κρυσταλλικής τάξης σε εκείνη την περιοχή. Μετά τα 3 μm, η επιφάνεια του υλικού είναι σε καλύτερη κατάσταση, με αποτέλεσμα να φαίνεται μια πλασματική αύξηση της ολοκληρωμένης έντασης των κορυφών δεύτερης τάξης. Στην πραγματικότητα, τα σημεία πριν τα 3 μm, θα έπρεπε να είναι μετατοπισμένα ψηλότερα. Μετά τα 3 μm, αρχίζει να επανέρχεται η τάξη, με την επανεμφάνιση των κορυφών 1^{ης} και 2^{ης} τάξης. Άρα μέχρι τα 3 μm, το υλικό είναι αρκετά διαταραγμένο, ενώ μετά τα 3 μm αρχίζει να γίνεται πάλι κρυσταλλικό.



Εικόνα 6.26: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για την κορυφή στα 533 cm^{-1} για τις διάφορες δόσεις εμφύτευσης ιόντων Si.



Εικόνα 6.27: Λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων συναρτήσει του βάθους για το άθροισμα των κορυφών στα 870 και 933 cm^{-1} για τις διάφορες δόσεις εμφύτευσης ιόντων Si.



Εικόνα 6.28: Ολοκληρωμένη ένταση του αθροίσματος όλων των κορυφών δεύτερης τάξης (κόκκινοι κύκλοι) και της κορυφής πρώτης τάξης E₂-FTO(2/6) συναρτήσει του βάθους για την υψηλότερη δόση Si 9.17×10^{15} σωματίδια/cm².

7. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική έγινε μια εκτενής μελέτη των αλλαγών στη κρυσταλλικότητα του πλέγματος του SiC, λόγω της εμφύτευσης υψηλής ενέργειας, υψηλών δόσεων ιόντων άνθρακα και πυριτίου, σε γεωμετρία διαυλισμού. Αρχικά επιβεβαιώθηκε ο πολυτύπος ότι ήταν 6H-SiC και το βάθος εμφύτευσης των ιόντων, με χρήση φασματοσκοπίας Raman και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας SEM. Τα αποτελέσματα από τις δύο τεχνικές συμφωνούν, κάτι που μας αποδεικνύει την ικανότητα της φασματοσκοπίας Raman για τον ακριβή προσδιορισμό των εμφυτευμένων περιοχών. Από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman, προέκυψε ότι η εμφύτευση των ιόντων έχει προκαλέσει μια έντονη διαταραχή στο πλέγμα, η οποία αναλόγως με το είδος των ιόντων και τη δόση, βρίσκεται βαθύτερα μέσα στο SiC και είναι εκτενέστερη. Για τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, τα ιόντα C έφτασαν σε μεγαλύτερο βάθος μέσα στο πλέγμα, ενώ τα ιόντα Si δημιούργησαν εκτενέστερη διαταραχή. Προέκυψε ότι η αύξηση της δόσης, συνεπάγεται μια αύξηση της διαταραχής και σταδιακή μετάβαση από την κρυσταλλική στην άμορφη φάση. Επιπρόσθετα, προέκυψε ότι μπορεί να γίνει προσδιορισμός της περιοχής εμφύτευσης, μέσω της μελέτης των κορυφών δεύτερης τάξης που προκύπτουν στη διαταραγμένη περιοχή. Η διαταραχή στο πλέγμα οφείλεται σε σπάσιμο της τάξης μακράς κλίμακας. Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης των κορυφών δεύτερης τάξης, μια πιθανή θεωρία για τη συμπεριφορά των εμφυτευόμενων ιόντων στο υλικό, είναι να μην αντικαθιστούν τα ήδη υπάρχοντα ιόντα στο πλέγμα για να δημιουργήσουν νέους δεσμούς, αλλά αντιθέτως απλά να τα μετατοπίζουν δημιουργώντας έτσι μια διαταραχή. Τέλος, προέκυψε ότι τα εμφυτευμένα ιόντα σε διαυλισμό, όντως εισχωρούν βαθύτερα μέσα στο υλικό σε σχέση με τα τυχαία εμφυτευμένα ιόντα, κάτι που δίνει το πάτημα για την εξέλιξη πολλών εφαρμογών ιδιαίτερα στον τομέα των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

Βιβλιογραφία

1. Kokkoris, M., et al., *Determination of parameters for channeling of protons in SiC polytype crystals in the backscattering geometry*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **184**(3): p. 319-326.
2. Müller, G., G. Krötz, and E. Niemann, *SiC for sensors and high-temperature electronics*. Sensors and Actuators A: Physical, 1994. **43**(1-3): p. 259-268.
3. Sorieul, S., et al., *Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated α -SiC*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006. **18**(22): p. 5235.
4. Chen, X., et al., *Irradiation effects in 6H-SiC induced by neutron and heavy ions: Raman spectroscopy and high-resolution XRD analysis*. Journal of Nuclear Materials, 2016. **478**: p. 215-221.
5. Kopsalis, I., et al., *Probing high-energy ion-implanted silicon by micro-Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, 2014. **45**(8): p. 650-656.
6. Paneta, V., et al., *Investigation of deep implanted carbon and oxygen channeling profiles in [1 1 0] silicon, using d-NRA and SEM*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2014. **320**: p. 6-11.
7. Kokkoris, M., et al., *Study of the irradiation damage in SiC by ion channeling*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **188**(1): p. 78-83.
8. Conrad, J., et al., *Irradiation effects in α -SiC studied via RBS-C, Raman-scattering and surface profiling*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1996. **118**(1): p. 748-752.
9. Heera, V., et al., *Density and structural changes in SiC after amorphization and annealing*. Applied physics letters, 1997. **70**(26): p. 3531-3533.
10. Ohno, T., et al., *Electron microscopic study on residual defects of Al+ or B+ implanted 4H-SiC*. Journal of Electronic Materials, 1999. **28**(3): p. 180-185.
11. S. Nakashima, H.H., *Silicon Carbide – A Review of Fundamental Questions and Application to Current Device Technology*, W. J. Choyke, H. Matsunami , and G. Pensl, Editors. 1997, Akademie Verlag. p. 39.
12. McHargue, C.J., et al., *Damage accumulation in ceramics during ion implantation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1986. **16**(2): p. 212-220.
13. Bolse, W., et al., *Ion-beam-induced amorphization of 6H-SiC*. Surface and Coatings Technology, 1995. **74-75**: p. 927-931.
14. Pérez-Rodríguez, A., et al., *Analysis of Ion Beam Induced Damage and Amorphization of 6H-SiC by Raman Scattering*. Vol. 25. 1996. 541-547.
15. Hobert, H., et al., *Infrared and Raman spectroscopy of particle-beam induced damage of silicon carbide*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **220**(2): p. 187-194.
16. Nakashima, S. and H. Harima, *Silicon Carbide : Recent Major Advances*, W.J. Choyke, H. Matsunami, and G. Pensl, Editors. 2004, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. p. 585.

17. Harima, H., *Raman scattering characterization on SiC*. Microelectronic Engineering, 2006. **83**(1): p. 126-129.
18. Large, L., *Ion implantation: A new method of doping semiconductors—II*. Contemporary Physics, 1969. **10**(5): p. 505-531.
19. Larson, L.A., J.M. Williams, and M.I. Current, *Ion implantation for semiconductor doping and materials modification*, in *Reviews Of Accelerator Science And Technology: Volume 4: Accelerator Applications in Industry and the Environment*. 2011, World Scientific. p. 11-40.
20. Sze, S.M. and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. 2006: John wiley & sons.
21. Bruel, M., *Silicon on insulator material technology*. Electronics letters, 1995. **31**(14): p. 1201-1202.
22. Chu, C., *Rutherford backscattering spectrometry ASM Handbook. Vol. 10. Materials Characterization*. ASM International, Member/Customer Service Center, Materials Park, OH, 1986. **44073**(0002).
23. Nastasi, M.A. and J.W. Mayer, *Ion implantation and synthesis of materials*. Vol. 5. 2006: Springer.
24. S.Coffa and F.Priolo, *Properties of rare-earth doped c-Si*. Properties of crystalline silicon, ed. R. Hull. 1999: IET.
25. Krane, K.S. and D. Halliday, *Introductory nuclear physics*. Vol. 465. 1988: Wiley New York.
26. Lucas, G. and L. Pizzagalli, *Theoretical study of the recombination of Frenkel pairs in irradiated silicon carbide*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(8): p. 086208.
27. Andersen, J., *Notes on Channeling*. University of Aarhus, 1986.
28. Wong-Leung, J., et al., *Transmission electron microscopy characterization of secondary defects created by MeV Si, Ge, and Sn implantation in silicon*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(3): p. 1312-1318.
29. Μπούκος, Ν., *Σημειώσεις του εργαστηρίου- "Ηλεκτρονική Μικροσκοπία"*.
30. Κοψαλής, Ι., *Διπλωματική Εργασία - "Φασματοσκοπική μελέτη micro-Raman κρυσταλλικού πυριτίου εμφνευμένου με ιόντα υψηλής ενέργειας"*.
31. Φλέσσα, Κ., *Διπλωματική εργασία : "Μελέτη του υπεραγωγού SmFe1-xCoxAsO με φασματοσκοπία Raman υπό συνθήκες υψηλών πιέσεων"*. 2016.
32. Lax, M., *Temperature rise induced by a laser beam*. Journal of Applied Physics, 1977. **48**(9): p. 3919-3924.
33. Brezeanu, G. *Silicon carbide (SiC): a short history. an analytical approach for SiC power device design*. in *Semiconductor Conference, 2005. CAS 2005 Proceedings. 2005 International*. 2005. IEEE.
34. Fritsch, E., V. Toledo, and A. Matlins, *Record-size natural moissanite crystals discovered in Israel*. 2014, GEMOLOGICAL INST AMER 5345 ARMADA DR, CARLSBAD, CA 92008 USA.
35. Tairov, Y.M. and V. Tsvetkov, *Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals*. Journal of crystal growth, 1978. **43**(2): p. 209-212.
36. Chow, T., *SiC and GaN high-voltage power devices*. MRS Online Proceedings Library Archive, 2000. **622**.
37. Neudeck, P.G., R.S. Okojie, and L.-Y. Chen, *High-temperature electronics-a role for wide bandgap semiconductors?* Proceedings of the IEEE, 2002. **90**(6): p. 1065-1076.

38. Ji, S., Z. Zhang, and F. Wang, *Overview of high voltage sic power semiconductor devices: development and application*. CES Transactions on Electrical Machines and Systems, 2017. **1**(3): p. 254-264.
39. Knippenberg, W.F., *Growth phenomena in silicon carbide*. Philips Research Report, 1963. **18**: p. 161-274.
40. Wesch, W., *Silicon carbide: synthesis and processing*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam interactions with materials and atoms, 1996. **116**(1-4): p. 305-321.
41. Hadjiev, V., et al., *Raman spectroscopy of R FeAsO (R= Sm, La)*. Physical Review B, 2008. **77**(22): p. 220505.
42. Nakashima, S. and H. Harima, *Raman Investigation of SiC Polytypes*. Vol. 162. 1997. 39-64.
43. Feldman, D., et al., *Raman Scattering in 6 H SiC*. Physical Review, 1968. **170**(3): p. 698.
44. Käckell, P., J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Stacking faults in group-IV crystals: An ab initio study*. Physical Review B, 1998. **58**(3): p. 1326-1330.
45. Nakashima, S., et al., *Detection of stacking faults in 6H-SiC by Raman scattering*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(22): p. 3612-3614.
46. Nakashima, S. and M. Hangyo, *Raman intensity profiles and the stacking structure in SiC polytypes*. Solid State Communications, 1991. **80**(1): p. 21-24.
47. Ruault, M.O., J. Chaumont, and H. Bernas, *Transmission electron microscopy study of ion implantation induced Si amorphization*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1983. **209-210**: p. 351-356.
48. Giri, P., et al., *Crystalline to amorphous transition and band structure evolution in ion-damaged silicon studied by spectroscopic ellipsometry*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(2): p. 659-669.
49. Nakashima, S., et al., *Phonon Raman scattering in disordered silicon carbides*. Philosophical Magazine B, 1994. **70**(4): p. 971-985.
50. Wahab, M. and R. Kant, *A Comparative Study of Existing Polytype Notations with Reference to the CdI₂ Polytypes*. Crystal Research and Technology, 1986. **21**(2): p. 239-242.
51. Chaabane, N., et al., *Investigation of irradiation effects induced by self-ion in 6H-SiC combining RBS/C, Raman and XRD*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012. **286**: p. 108-113.
52. Zwick, A. and R. Carles, *Multiple-order Raman scattering in crystalline and amorphous silicon*. Physical Review B, 1993. **48**(9): p. 6024.
53. Lannin, J., et al., *Variable structural order in amorphous silicon*. Physical Review B, 1982. **26**(6): p. 3506.
54. Mélinon, P., et al., *Si-C bonding in films prepared by heterofullerene deposition*. Physical Review B, 2002. **65**(12): p. 125321.
55. Nemanich, R., et al., *Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1988. **6**(3): p. 1783-1787.
56. Praver, S., et al., *The Raman spectrum of nanocrystalline diamond*. Chemical Physics Letters, 2000. **332**(1-2): p. 93-97.