

## תדריך לניסוי בדיפרקציית אלקטרונים וספקטרוסקופיית אוג'ה מפני מוצק

### כללי

בניסוי זה התלמיד יבחן משטחי פנים (מ"פ) של סיליקון גבישי בעזרת שתי טכניקות ידועות של בדיקת מ"פ: 1. דיפרקציית אלקטרונים באנרגיה נמוכה (Low Energy Electron Diffraction-LEED). 2. ספקטרוסקופיית אוג'ה (Auger). ניקוי משטחי הפנים (מה"פ) והרפייתם ייעשה בשיטה תרמית. הניסוי כולו ייעשה במערכת וואקום אולטרה גבוה (וא"ג). מהבחינה הבסיסית, הניסוי מקנה לתלמיד הכרה בלתי אמצעית של התופעה הקוונטית של דיפרקציית חלקיקים חומריים כמו אלקטרונים, ושל אפקט אוג'ה. מהבחינה המעשית, שתי טכניקות שטח אלו הן ידועות כבעלות חשיבות רבה באפיון ואנליזת מ"פ של מוצקים. נציין שאפיוני וטיפולי שטח מהווים מרכיבים חשובים בחקירת ובתעשיית אלמנטים אלקטרוניים מודרניים.

**דרישה מוקדמת:** הניסוי של UHV יבוצע לפני ניסוי זה כדרישה מוקדמת.

### הכנה מוקדמת

כרגיל בניסויי המעבדה המתקדמת, התלמיד כותב דו"ח מכין ונבחן על מידת מוכנותו לניסוי. החומר להלן ישמש כהנחיה לתלמיד, אך אינו חייב בהכרח להופיע בשלמותו בדו"ח המכין. הדו"ח המכין ייכתב כהבנתו של התלמיד, כך שיהווה חיבור שלם, שימושי ורלוונטי. ספרות לימוד מתאימה ימצא התלמיד ברשימת הספרות המופיעה בסוף התדריך. חומר הרקע מתחלק כרגיל לרקע תיאורטי כללי ולהכרת המכשור.

#### **א. רקע כללי לאנליזת משטחי פנים**

וא"ג הנו חיוני לאנליזה של מרבית משטחי הפנים (מה"פ). הסבר למה ותן הערכה ללחץ המינימלי הדרוש לאנליזת מ"פ, הבחן בין לחצים חלקיים של גזים שונים. מייין את השיטות הנפוצות לניקוי מקדים של מ"פ, תוך דיון ביתרונותיהן וחסרונותיהן.

שתי שיטות המדידה בניסוי זה מבוססות על קרן אלקטרונים ראשונית הפוגעת במשטח הפנים של דגם סיליקון גבישי. כתוצאה מכך יוצאים מפני המשטח אלקטרונים לתוך הוואקום. דון באלקטרונים אלו תוך מיונם לסוגים שונים, ותוך התייחסות לאנרגייתם כתלות באנרגיית האלקטרונים הראשוניים. הרחב את הדיון בשאלת שיקולי הבחירה של אנרגיית האלקטרונים הראשוניים בכל אחת משתי טכניקות המדידה. דון במהלך החופשי האינאלסטי של האלקטרונים כתלות באנרגייתם, האם פונקציה זו תלויה חזק בחומר, או שהיא כמעט אוניברסלית? בסס את הטענה שמדידותינו הן אמנם מדידות מ"פ. איזה משתי השיטות היא קצת פחות מדידת מ"פ מובהקת, באשר היא דוגמת עומקים קצת יותר גדולים?

#### **ב. דיפרקציית אלקטרונים באנרגיה נמוכה מפני מוצק**

חזור על החומר היסודי במכניקת הקוונטים בדבר הדואליות בין חלקיק לגל ובדבר הקשר בין אורך הגל של דה-ברולי לבין אנרגיית החלקיק. למד על סדר גבישי בשניים ובשלושה ממדים. מהם חמשת

סריגי ברווה, ומהם 17 פעולות הסימטרייה במקרה הדו-ממדי? מהו הסריג ההופכי וכיצד הוא קשור לדיפרקצייה? הבחן בין המקרה התלת-ממדי למקרה הדו-ממדי. מהם מישורים גבישיים, במקרה התלת-ממדי, וישירים גבישיים במקרה הדו-ממדי, וכיצד הם נכתבים בעזרת אינדקסי מילר? מה הקשר בינם לבין וקטורי הסריג ההופכי? כתוב את כלל ברג לדיפרקצייה במקרה הדו-ממדי. הסבר למה הקריטריון לדיפרקצייה במקרה הדו-ממדי הוא פחות אקוטי מאשר במקרה התלת-ממדי.

במדידות ה-LEED שנבצע, יורים קרן ממוקדת של אלקטרונים בעלי אנרגיה E בניצב לפני המשטח. חלק מאלקטרונים אלו מוחזרים אלסטית תוך דיפרקצייה, שבמקרה הגבישי גורמת ליצירת מספר קרניים ממוקדות, המשאירות מספר נקודות זוהרות על פני המסך הפלוריסנטי החצי-כדורי. איך לדעתך צריך להשתנות מקומן של נקודות הדיפרקצייה כאשר משנים באופן רציף את אנרגיית האלקטרונים? חוץ ממקומן של הנקודות, מה עוד צריך להשתנות, ולמה? כתוב ביטוי לעוצמה של האלקטרונים המוחזרים אלסטית ממשטח של גביש דו-ממדי המכיל מספר אטומי בסיס בכל תא יחידה. בביטוי שכתבת הבחן בפקטור המבנה ובפקטור הקוהרנטיות. איזה פקטור נותן את תלות העוצמה באנרגיה? חקירה שלמה ומדויקת של תלות תמונת הדיפרקצייה באנרגיה (כולל העוצמה), אמורה לספק אינפורמציה על מקומו המדויק של כל אטום בתא היחידה. הסבר למה אנליזה כזו היא יותר קשה ובעייתית במקרה של ניסוי LEED מאשר במקרה של דיפרקציית קרני X מגביש תלת-ממדי. מהם המודלים התיאורטיים המטפלים בקשיים אלו?

אילו פגמים קיימים על פני גבישים ואיך הם מתבטאים בתמונת הדיפרקצייה? ממה נגרמת הארת הרקע בניסויי LEED, וכיצד ניתן למזער אותה? מהם הגורמים להרחבה של נקודות הדיפרקצייה?

### ג. ספקטרוסקופיית אוג'ה מפני מוצקים

אפקט אוג'ה קורה כאשר האנרגיה שנוצרת כתוצאה של דעיכת חור מרמת ליבה (core level) משמשת לפליטת אלקטרון (במקום ליצירת פוטון). באפקט מעורבים שלושה אלקטרונים: הראשון נפלט מרמת הליבה, כתוצאה מהפעלת גורם חיצוני מיונן (בד"כ קרן אלקטרונים חיצונית). השני עובר מרמה גבוהה לרמת הליבה תוך מסירת קוונט אנרגיה לאלקטרון שלישי, שעובר לרמת אנרגיה גבוהה מרמת הוואקום ונפלט מפני המוצק. אנרגייתו הקינטית של אלקטרון שלישי זה נמדדת בעזרת הספקטרומטר של אוג'ה, ומשמשת לזיהויו של האטום. בגישה פשטנית אנרגיה זו ניתנת ע"י:

$$E = |E_C| - |E_A| - |E_B| \quad (1)$$

כאשר  $E_C$  היא אנרגיית רמת הליבה האטומית ו- $E_{A,B}$  הן האנרגיות של שתי הרמות האלקטרוניות האחרות. כיון שאנרגיות אלו הן שליליות, ניתנים במשוואה ערכיהם המוחלטים (המסמנים אנרגיות קשר). הסבר למה משוואה (1) אינה מדויקת גם באופן עקרוני, ואיזה תיקון צריך לבצע בה גם במקרה הפשוט של גז אטומי. נציין שאלקטרוני האוג'ה הנפלטים מסומנים בעזרת שלושת המצבים האלקטרוניים הריליונטיים. סימון המצבים נעשה כמקובל בפיסיקה אטומית כאשר הקליפות 1,2,3... מסומנות

באותיות K,L,M... , בהתאמה. לדוגמא ניקח אטום חמצן: לאטום זה שתי קליפות, לכן רמת הליבה חייבת להיות K, בעוד ששתי הרמות האחרות הן L. לכן אטום החמצן יכול לפלוט אלקטרון אוג'ה KLL. כאשר רמה מסוימת מכילה את אלקטרוני הערכיות, אז אפשר להחליף את הסימון שלה באות V. אנו מעוניינים בספקטרוסקופיית אוג'ה מפני מוצק, היכן שיש אינטרקציות חזקות בין אטומים שכנים, וגם בין אלקטרוני אוג'ה הנפלטים לבין סביבתם. הסבר כיצד זה משפיע על אנרגייתו של פולס האוג'ה, וכן על רוחבו וצורתו. לעיתים נכתב שצורתו של פולס האוג'ה משמשת כטביעת אצבעות לזיהוי החומר, הסבר למה הכוונה. בניסוי שלנו אנו בודקים משטחי פנים של סיליקון שלפני טיפול השטח עשויים להיות מכוסים בשכבות תחמוצת דקות. זה אומר שאנו מצפים לפיק LVV של סיליקון, ולפיק KVV של חמצן (לסיליקון יש גם פיק של KLL בסביבות 1800V, אבל הוא מחוץ לתחום סקירת האנרגיה שלנו). מהו לדעתך המודל התיאורטי הפשוט ביותר להסברת צורת פיקים אלו, ומהם חסרונותיו? מהם המודלים שמכילים תיקונים למודל פשוט זה?

#### ד. משטחי הפנים (100) ו-(111) של סיליקון.

לאטום הסיליקון שתי קליפות אלקטרוניות סגורות, ובקליפה השלישית שני אלקטרוני s ושני אלקטרוני p. ארבעת אלקטרוני ערכיות אלו מתערבבים בהיברידיזציה ויוצרים אונות המכוונות לארבעת קדקודי טטרהדר (שהאטום במרכזו). בכיוונים אלו הם יוצרים קשרים קוולנטיים לשכניהם הקרובים, תוך יצירת המבנה הגבישי - fcc (כמו ביהלום). למד על המבנה הגבישי fcc בפרט. צייר באופן תלת ממדי גביש סיליקון וסמן באופן גרפי כלשהו את המישור (100). שים לב לכיווני הקשרים הקוולנטיים ביחס למישור. דמיון לעצמך את ביקוע הגביש במישור זה, וזהה את האונות האלקטרוניות הנשארות בלתי מקושרות כתוצאה מהביקוע. קשרים בלתי מיושמים אלו נקראים Dangling Bonds (קשרים מתנדודים). איך לדעתך השתנה מצבו האנרגטי של המישור כתוצאה מהביקוע? ומה עשויים אלקטרוני השפה לעשות על מנת לקזז שינוי אנרגטי זה? הסבר את מושג הרקונסטרוקציה של פני מוצק! סיליקון באוריינטציה (100), לאחר חימום לסילוק התחמוצת, מתייצב ברקונסטרוקציה (2X1). הסבר את משמעות הדבר! מהם המודלים שהוצעו להסברת רקונסטרוקציה זו? במבנה זה מוכפל אורכו של קבוע הסריג בכיוון אחד, אך נשאר ללא שינוי בכיוון הניצב לו. זה שובר את הסימטריה לסיבוב בתשעים מעלות. אם כך הסבר למה תמונת הדיפרקציה הניסיונית נראית סימטרית לסיבוב כזה?!

עשה לגבי המישור (111) את כל מה שעשית למישור (100). למישור זה יש מספר מצבי רקונסטרוקציה בהתאם לטיפול. המצב הנחקר ביותר הוא רקונסטרוקציה (7X7). למד על מצב זה גם מבחינת תמונת הדיפרקציה וגם מבחינת הצעות מודלים למה שקורה במישור האמיתי. בשני המישורים ניתן לקבל את המבנה ללא רקונסטרוקציה, כלומר (1X1), אם חושפים את המשטח למימן אטומי בטמפרטורה מסוימת. הסבר מה קורה במצב הזה, וכן למה נזקקים למימן אטומי?

#### ה. מכשור

החלק המרכזי במכשור הנו מכשיר הממוקם במערכת הוא"ג, הכולל: תותח אלקטרונים וכן מערכת סריגים ומסך פלוריסנטי הימיספיריים (חצאי כדורים ממורכזים). מכשיר זה משמש למדידת דיפרקציית האלקטרונים, ולספקטרוסקופיית אוג'ה כאחד, אלא שבתפקידו הראשון הוא נקרא LEED OPTICS

(LO) , ובתפקידו השני- Retarding Field Analyzer (RFA). למד מהספרות את אופן תפקודו של המכשיר בשני אופני התפקוד. למד מספר המכשיר את סכימת החיבורים של ארבעת סריגיו בכל אחת מצורות השימוש. בחיבורו כ- LO , איזה פוטנציאל ניתן לסריג המעכב (Retarding Grid) , ולמה ? ישנם מכשירי RFA בעלי שלושה סריגים. אם כך , למה מוסיפים את הסריג הרביעי במכשירים מסוג זה שבשימוש אצלנו? מה הסיבות לשני הסריגים הקיצוניים ולחיבורם לפוטנציאל אפס? דון ביתרונותיו ובחסרונותיו של ה-RFA!

אם ההתפלגות האנרגטית של האלקטרונים המוחזרים היא  $N(E)$  , כתוב ביטוי לזרם האלקטרונים הנקלטים במסך הפלוריסנטי. איך נמצא באופן ניסיוני את ההתפלגות  $N(E)$ ? באופן מעשי אנו מעדיפים למדוד את הנגזרת  $dN(E)/dE$  , הסבר למה. כמו כן הסבר למה מדידת ההרמוניה השניה בעזרת מגבר הנעילה (Lock-in Amplifier) נותנת את הפונקציה הנדונה.

### עבודה ניסיונית

הוראות סעיף זה מניחות שבמחזיק הדגמים מותקנים שני דגמי סיליקון מתאימים, באוריינטציות (100) ו- (111), ושהמערכת נשאבה וטופלה תרמית כך שכבר הגיעה לוואקום בחלק הנמוך של התחום  $10^{-10}$  Torr. כמו כן מניחים אנו שהדגמים מכוסים בשכבה דקה של תחמוצת. אם המצב אינו כזה, אז יש להתקין דגמים חדשים תוך נוהלי עבודה מחמירים מבחינת הקפדה על ניקיון (עבודה בכפפות גומי, חלקים נקיים וכד'). מיקום הדגמים במחזיק הדגמים ושיטת התקנתם ילוו בהשגחה צמודה של המדריך. לאחר מכן תבוצע אטימת וואקום ושאיבה של המערכת בהתאם למוסבר בניסוי וא"ג. כאשר התנאים לעיל מתקיימים אנו מתחילים בתהליך של טיפולים תרמיים של הדגמים. הדגמים מחוממים ע"י הזרמת זרם ישר דרכם תוך שימוש בהתנגדות האומית של הדגמים עצמם ליצירת החום. בסיומו של כל שלב בטיפול התרמי, אנו נבצע מדידות. התלמיד מתבקש לעקוב אחרי ההנחיות הבאות, ולהקפיד על כללי הזהירות כדלהלן:

א. הטיפולים ייעשו בשלבים הדרגתיים. בכל שלב כזה הזרם דרך הדגם יהיה גבוה בחצי אמפר מהזרם שהזרם דרכו בשלב הקודם. העלייה לזרם הרצוי בכל שלב, תעשה תמיד באיטיות תוך מעקב אחרי עליית הלחץ שנגרמת מפליטה תרמית של גזים. לחץ גבוה מדי כאשר הדגם חם עלול לגרום לשינוי כימי של פני הדגם! אם הלחץ עולה מעל ל-  $4 \times 10^{-9}$  Torr, יש להפסיק את החימום, לחכות לירידת הלחץ ולהתחיל לחמם באיטיות מחדש. בכל שלב כזה יש להישאר באותו זרם כשתי דקות לאחר ההתייצבות, ובמצב זה למדוד את מפל המתח על הדגם. מובן מאליו שהספק מופעל כמקור זרם והזרם הוא כמו שנקבע בהתאם לשלב. מנת המתח בזרם תיתן לנו (בהזנחת פוטנציאל המגעים) את התנגדות הדגם, שממנה נוכל לחשב את הטמפרטורה.

ב. לאחר כל שלב המתאים למספר לא שלם של אמפרים, יש לבצע מדידות אוג'ה ומדידות LEED, בהתאם להנחיות שבספר המכשיר. שים לב שבספר המכשיר יש תהליך מקדים של Filament Degassing ושל Auger System Nulling, שיש לעשותם באופן חד פעמי ולא לפני כל מדידה. כמו כן

שים לב לשינוי החיבורים שצריך לעשות במעבר בין המדידות השונות וכן בין שלב המדידות לשלב של חימום הדגם. במעברים נתק את המתח הגבוה והורד את החימום הקטודי למניעת פליטה טרמיונית. בצע את סריקות האנרגיה במדידות האוג'ה באיטיות מספיקה, ותוך בחירת קבועי זמן גדולים, להורדת הרעש. הקפד לשמור את כל התוצאות המשמעותיות: תמונות דיפרקציה יופקו במספר אנרגיות אלקטרוניות (המייצגות שינוי מרבי של עוצמות), ויצולמו במצלמה דיגיטלית. הקפד לכלול בתמונה את המסגרת המתכתית העגולה של המכשיר כדי שתשמש כקנה מידה. כמו כן, סובב את הדגם לכיוול הזווית המתאימה לסטייה מהמרכז עד למסגרת זו (או מצא שיטה אחרת להפיכת מרחקים לזוויות). ספקטרומים של אוג'ה יישמרו כקבצים של מחשב או כגרפים (של רשם גרפים). יש להקפיד במיוחד במדידות שלאחר השלב התרמי הסופי, שכן בשלב זה אנו אמורים לקבל תוצאות אופטימליות, כולל רקונסטרוקציות. אפשר לדלג על מספר מדידות אוג'ה לפני שלב סופי זה, בתנאי שבכולן אין נוכחות חמצן ואין שינויי צורה של פיק הסיליקון.

ג. לאחר גמר המדידות יש להחזיר את פני הדגמים למצבם ההתחלתי, כלומר, לכסותם בשכבת תחמוצת דקה. לשם כך הכנס למערכת חמצן בלחץ של  $10^{-5}$  Torr (כבה את מודד הלחץ מיד לאחר התייצבותו), וחמם את הדגמים בזרם של 1.5A למשך 10 דקות. לאחר מכן הפסק את החימום ושלב מחדש. חזור על בדיקת אוג'ה לוודא שהדגמים התחמצנו!

### עיבוד התוצאות

#### א. כללי

מצא את הטמפרטורות המתאימות לכל זרם דגם שהפעלת. עשה זאת בעזרת פונקציית ההתנגדות כתלות בטמפרטורה. לידיעתך גבישי הסיליקון שלנו הם מסוג P ומזוהמים באטומי בור. לצורך החישוב הזנה את פוטנציאלי המגע. דון בהצדקה להזנה זו.

#### ב. תוצאות ה-LEED

נתחיל במ"פ (100). בדוק בעיון את תמונות הדיפרקציה שקיבלת בכל שלבי הטיפול התרמי. הבחן בסימטריות שהתקבלו והשווה אותן לצפוי בהתאם לספרות. האם קבלת תמונת דיפרקציה המתאימה לרקונסטרוקציה (1x2)? אם כן הסבר! דון בהופעת נקודות הדיפרקציה הנוספות בסימטרייה (1x2), כפונקציה של חמום הדגם. הערך את קבוע הסריג מתוך תמונות הדיפרקציה. הסבר בפרוט את שיטתך. בצע ניתוח דומה לתוצאות במה"פ (111). האם קבלת תמונת רקונסטרוקציה (7x7)? אם לא דון בסיבות אפשריות. השווה בין הסימטריות בשני המקרים. הערך את קבוע הסריג והשווה אותו לקבוע שקבלת קודם. מה הקשר ביניהם?

דון באופן כללי באספקטים שונים של התוצאות (כמו למשל תזוזת התמונה כתלות באנרגיה, רעש רקע, חוסר חדות וכד') ותלותם בפרמטרים רלוונטיים.

#### ג. תוצאות האוג'ה

בשני הדגמים, הצג סידרה של ספקטרומים כפונקציה של טמפרטורת הטיפול התרמי. כמדד לכמות החומר אפשר לקחת את השטח שמתחת לפיק השלילי. בהנחה שדגימת האוג'ה דועכת אקספוננציאלית

לעומק הדגמים, מהו קבוע הדעיכה? הצג באופן גרפי את כמויות החמצן והסיליקון על פני הדגמים כתלות בטמפרטורת החימום. השווה את צורות הפיקים של החמצן לפיקים שמופיעים בספרות לחמצן ב- $\text{SiO}_2$ , מה הסיבות להבדלים? דון בצורות הפיקים של הסיליקון כתלות בכמות החמצן על פני השטח. דון באלמנטים בולטים הקיימים בצורות הפיקים של המשטחים הנקיים, מהו מקורם?

### רשימת ספרות מומלצת

#### References

1. M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, and C.M. Chan, Low Energy Electron Diffraction (Springer-Verlag, 1986).
2. D.P. Woodruff, T.A. Delchar, Modern Techniques of Surface Science (Cambridge, 1986).
3. D. Briggs, M.P. Seah, editors, Practical Surface Analysis (John Wiley & Sons, 1983).
4. S.J. White, D.P. Woodruff, Surface Science **63**, 254 (1977).
5. J.J. Lander, G.W. Gobeli, and J. Morrison, J. Appl. Phys. **34**, 2298 (1963).
6. Rear View LEED Operating Manual, VG Microtech. This Instruction Manual is to be used only at the Lab.