

האוניברסיטה העברית בירושלים
הפקולטה למתמטיקה ולמדעי הטבע
המחלקה לפיסיקה יישומית

בחינת תהליכי גידול של נקודות קוונטיות
אפיטקסיות של מוליכים למחצה באמצעות עקיפת
פני שטח של קרני-איקס ושיטות ישירות

אייל כהן

בהדרכת: ד"ר יוסי פלטיאל

עבודת גמר לתואר מוסמך במדעי הטבע

דצמבר 2011

כסלו ה'תשע"ב

להוריי

שלמי תודה

ראשית דבר, ארצה להודות להורי, להם גם מוקדשת עבודה זאת. אלמלא תמיכתם הרבה, העידוד והאהבה שהעניקו לי, ספק הייתי מגיע הלום. זכות הייתה לי להיות בן להורים שלאורך הדרך כולה, גם ברגעיה הקשים, עוררו בו את הסקרנות לחקור ולשאול ונתנו לו את הכלים לדרוש ולגלות גם תשובות לשאלות אלו. כולי תקווה שבנקודה זאת מתאפשר לי בעצם סיכום כתיבת עבודת מחקר זו להראות להם, ולו במעט, כי יש גמול לעמלם והדרך עוד פרושה לפני להגיע להישגים אשר כולם, עד האחרון שבהם, יהיו דרכי להודות להם על זכות זאת.

כמוהם גם יתר משפחתי וחבריי ראויים לתודה על הסביבה הנעימה שהעניקו לי.

עבודת מחקר זאת נעשתה בהנחיתו של יוסי פלטיאל. תודתי הגדולה ביותר נתונה לדלת משרדו... זאת הייתה תמיד פתוחה בפני והשכיל יוסי לגרום לי את הנוחות המירבית לבוא בה כל אימת התעוררה בי שאלה. יציאתי את דלת זאת תמיד הייתה כרוכה במעט יותר הבנה ובמבט נוכח יותר אל מול המטרות העומדות לפניי.

תודה והערכה מיוחדת שמורות ליצחק יעקבי. חושבני שזולת ההנחיה וההדרכה שהעניק לי, בסבלנותו כי רבה, ארצה לקוות שספגתי ממנו השראה בנוגע למחקר מדעי – מחקר יסודי ומעמיק המונע בכח השקעה ואהבה כלפיו.

לשירה יוכליס נתונה תודתי על העזרה שהעניקה לי במגוון כה רחב של תחומים תוך השקעה רבה במיוחד.

יתר חברי קבוצת המחקר – אבנר, איילת, ערן, גיא, יעלה, אורן, אודליה, עמרי ואהד – הם אלו שהעניקו לי סביבת עבודה נעימה ומהנה כל כך ואת הרצון להגיע לאוניברסיטה בכל בוקר (או מעט מאוחר יותר...) עם חיוך, ועל כך שלוחה להם תודתי. תודה מיוחדת נתונה לנעמי אלפסי, עמיתתי למחקר זה, שתמיד הייתה עבורי הכתובת הראשונה בכל נושא ועניין.

ארצה להודות גם לשותפיי למחקר באוניברסיטת מישיגן – לרוי קלארק, לכריס שְׁלֶפוּטְץ, לנאג'י חוסייני וליונגסו יאנג, ולאנשי ה-Advanced Photon Source במעבדה הלאומית של אַרְגוֹן, אילינוי, וביניהם פול שְׁאָק, ז'אן ז'אנג וְהָאוּוֹנְג הוֹנְג על עזרתם הרבה.

על גידול הדגמים ששימשו לעבודה זו, גם בתנאים של לחץ בזמן, אני מודה לסרגיי שוסטרמן מהמכון למחקר גרעיני בשורק.

תקציר

בשנים האחרונות קיים עניין גובר והולך באפשרות שילובן של נקודות קוונטיות (quantum dots) במגוון התקנים יישומיים של מוליכים למחצה. מבנים ננו-מטריים אלו מהווים מעין "אטומים מלאכותיים", בהן תחומים נושאי המטען בכל שלושת המימדים המרחביים, ועל-ידי שליטה בגודלן, בהרכבן ובצורתן של הנקודות הקוונטיות מתאפשר כונון של תכונותיהן האלקטרוניות והאופטיות. התהליכים (self-assembly) אפטיקסית מציעה דרך ייצור של נקודות קוונטיות בצפיפות גבוהה על מצעי מוליכים למחצה, בצורה פשוטה וללא צורך בשימוש באמצעי ליתוגרפיה יקרים ואיטיים. בגידול באמצעות שיטת Stranski-Krastanov, מניעים מאמצים בחומר את יצירתם של איים תלת-מימדים בגדלים ננו-מטריים. מאמצים אלו דורשים הפרש ניכר בקבועי השריג של חומרי המצע והנקודות. שיטת גידול זאת הינה נפוצה ונחקרה בצורה מקיפה בעבר.

גישה חלופית, חדשה יותר, לגידולן של נקודות קוונטיות מתערובות של מוליכים למחצה הינה באמצעות שיטת Droplet-Heteroepitaxy. השיטה כוללת שני שלבים בסיסיים: תחילה נוצרות טיפות נוזליות של מתכות מטור III על גבי המצע, ובהמשך הן נחשפות לשטף של אטומים של חומר אחד או יותר מטור V, המתעבים עליהם. אף שתהליך הגידול מתחיל עם טיפות נוזליות, בתנאים המתאימים מתקבלים בסופו נקודות חד-גבישיות, המתואמים עם מבנהו האטומי של המצע. שיטה זאת מאפשרת גמישות רבה בנוגע לשילובי החומרים של מצע/נקודות הניתנים לשימוש, כיוון שאינה מוגבלת על ידי הדרישה לשימוש בחומרים בעלי הפרש בקבועי השריג שלהם.

עם זאת, תהליך הגידול בפועל מגלה מורכבות רבה וקיימת רגישות גבוהה של השיטה לתנאי הגידול המדויקים. צפיפות הנקודות, צורתן, הרכבן הסופי ושדה המאמצים הנוצר בהן מושפעים במידה רבה מפרמטרים שונים של תהליך הגידול, ועל כן מתווספת התפלגות רחבה של מאפיינים אלו הנובעת מהאופי הסטטיסטי בטבעו של תהליך ה-self assembly. אלו משפיעים בתורם על התכונות האופטיות והאלקטרוניות של הנקודות הקוונטיות.

אי לכך, לצורך שליטה מיטבית בתהליך הגידול וכדי לאפשר יישום יעיל של נקודות קוונטיות וניצול מלא של תכונותיהן דרושה הבנה טובה ומקיפה של המנגנונים הלוקחים חלק באותו תהליך גידול. הבנה מלאה שכזאת עדיין אינה בנמצא, בעיקר בשל המחסור בשיטות אפיון המסוגלות לספק את המידע הנדרש בצורה בלתי הרסנית.

שימוש במדידות עקיפה של קרני X מפני שטח (surface x-ray diffraction) מאפשר קבלת מידע אודות הדגם ברמת הפרדה גבוהה ובצורה שהינה בלתי הרסנית עבורו. במדידות אלו מתקבלים נתוני פיזור במרחב ההפכי הקשורים למבנה האלקטרוני של הגביש במרחב הממשי. עם זאת, כיוון שניתן למדוד רק ערכים מוחלטים של עוצמות פיזור, אובד חלק מהמידע הדרוש לצורך שחזור של המבנה האטומי מתוך נתוני העקיפה. דבר זה קרוי בעיית הפאזה ומכאן עולה הצורך בשיטות ישירות (direct methods) לשחזור הפאזה.

בעבודה זאת נעשה שימוש בשיטה ישירה שפותחה לא מכבר והינה בעלת יכולת רבת-עצמה לפתרון מבנים בעלי מחזוריות דו-מימדית, הקרויה (COBRA) coherent Bragg rod Analysis. דגמים של נקודות מסוג InAs שגודלו בשיטת droplet-heteroepitaxy על גבי מצעים של GaAs ו-GaSb נחקרו ונתקבל מידע אודות המבנה האטומי שלהן, כולל הרכבן הכימי, במהלך שלבי הגידול השונים.

תהליכים של המסת המצע וערכוב חומרים נצפו כבר בשלבים ההתחלתיים של הגידול. כמו כן נראו תופעות של הוצרות נקעים במְנְשֶק (interface) הנקודות והמצע וכיפופן של השכבות האטומיות כתוצאה מהפרשים בקבועי השריג של חומרים שונים. נתגלה כי המבנה הסופי של הנקודות מורכב מאד, שונה מזה הנומינלי ורגיש לתנאי הגידול ולנוכחותם של חומרים פעילי-פני-שטח. מדידות אפיון נוספות מסוג AFM, EFM, SEM ו-PL נעשו כדי לקבל הבנה משלימה של התוצאות ובעזרתן נבנה מודל גידול של הנקודות.

תוכן העניינים

iii	שלמי תודה
v	תקציר
vii	תוכן העניינים
1	1 הקדמה
1	1.1 נקודות קוונטיות של מוליכים למחצה
2	1.1.1 גידול אפיטקסי של נקודות קוונטיות
3	1.1.2 שיטת Droplet-Heteroepitaxy לגידול נקודות קוונטיות
4	1.2 מוטיבציה למחקר ומטרותיו
5	2 רקע ותיאוריה
5	2.1 ננו-חומרים של מוליכים למחצה
7	2.1.1 נקודות קוונטיות של מוליכים למחצה
11	2.2 עקיפת קרני איקס (X-ray diffraction)
12	2.2.1 הקירוב הקינמטי עבור פיזור
12	2.2.2 פיזור מאלקטרון חופשי
13	2.2.3 פיזור מאטום
14	2.2.4 נפיצה אנומאלית (Anomalous dispersion)
15	2.2.5 פיזור מגביש נפחי
17	2.2.6 גורם דיבאי-וולר (Debye-Waller factor)
18	2.3 עקיפה מפני שטח (Surface x-ray diffraction – SXRD)
20	2.4 בעיית הפאזה
21	2.4.1 שיטות ישירות למציאת הפאזה (Direct methods)
22	2.4.2 COBRA
26	3 שיטות נסיוניות
26	3.1 עקיפת קרני X מפני שטח (SXRD)
26	3.1.1 מערכת הניסוי
28	3.1.2 הגלאי

29	3.1.3	תהליך הניסוי	
31	3.1.4	עיבוד הנתונים	
31	3.1.5	שימוש בנפיצה אנומאלית	
33	3.2	אמצעי אפיון נוספים	
33	3.2.1	Scanning Electron Microscopy (SEM)	
34	3.2.2	Atomic Force Microscopy (AFM)	
34	3.2.3	מדידות פוטולומינסנטיות (Photoluminescence)	
35	3.3	גידול הדגמים	
36	4	תוצאות	
36	4.1	נקודות InAs על מצע GaSb	
37	4.1.1	In/GaSb – COBRA עיבוד	
41	4.1.2	InAs/GaSb – COBRA תוצאות עיבוד	
43	4.1.3	עיבוד תמונות AFM	
45	4.1.4	מדידות EFM	
47	4.2	נקודות InAs על מצע GaAs	
48	4.2.1	InAs/GaAs – COBRA תוצאות עיבוד	
52	4.2.2	InAs/GaAs – PL מדידות	
53	4.2.3	השוואה עם נקודות שגודלו בשיטת SK	
55	5	דיון ומסקנות	
55	5.1	מודל גידול נקודות קוונטיות בשיטת DHE	
56	5.2	שאלות פתוחות והמשך המחקר	
58	5.3	סיכום ומסקנות	
		נספחים	
59	א	מדידות נוספות	
59	1.א	מדידות InAs/GaSb – COBRA עם שכבת cap	
60	2.א	מדידות COBRA – נקודות InAs/GaSb קטנות	
61	3.א	InAs/GaSb – PL מדידות	
63	ב	מודל של צורת הנקודות הקוונטיות	

65	ביבליוגרפיה והפניות
71	רשימת פרסומים
92	Abstract

הערה לגבי העברית

כיוון שבחרתי לכתוב עבודה זאת בשפה העברית, הקפדתי להשתמש ככל הניתן במושגים ובמינוחים עבריים בכל מקרה בו הציעה האקדמיה ללשון העברית תרגום למונח הלועזי. במקרים בהם מקובל השימוש במונח בצורתו הלועזית והתרגום העברי אינו מוכר או מקובל, ציינתי את התרגום העברי רק בעת ההופעה הראשונה של המושג – אם בסוגריים אם בהערות שוליים – והמשכתי לעשות שימוש במונח הלועזי.

1.1 נקודות קוונטיות של מוליכים למחצה

מבנים ננו-מטריים של מוליכים למחצה מוגדרים לפי מספר המימדים המרחביים בהם יכולים נושאי המטען לנוע בחופשיות. כאשר אחד או יותר ממימדים אלו הינו מסדר הגודל של רדיוס בוהר של האקסיטונים¹ או קטן ממנו מתרחשת תחימה קוונטית של פונקציות הגל שלהם. כתוצאה מכך, משתנים ספקטרום האנרגיה ופונקצית צפיפות המצבים של נושאי המטען מאלו הקיימים בגביש נפחי (bulk). נקודות קוונטיות (*Quantum dots – QDs*) מהוות מעין "אטומים מלאכותיים" בהם הכליאה של פונקצית הגל האלקטרונית הינה בכל שלושת המימדים המרחביים.^[4, 13, 14]

תכונותיהן האלקטרוניות והאופטיות של נקודות קוונטיות ניתנות לכוונון על ידי שליטה בגודל, בצורה ובהרכב שלהן, ומכאן העניין הרב בשימוש בהן בהתקנים יישומיים. שימושים אפשריים לנקודות קוונטיות הינם בתחומי ההתקנים האופטו-אלקטרוניים,^[15-17] עיבוד המידע הקוונטי,^[18, 19] והפקת אנרגיית-שמס.^[20-22]

נקודות קוונטיות של מוליכים למחצה בעלי פער אנרגיה צר, כגון InAs, מהוות בסיס אפשרי להתקנים אופטו-אלקטרוניים הפועלים בתחום אורכי הגל של האינפרא-אדום הבינוני (mid-IR). כיום, מספקות נקודות קוונטיות פליטה פוטונית ניתנת לכיוון באינפרא-אדום, המכסה את תחומי התקשורת האופטית והחלונות האטמוספריים.^[13, 14, 23] דיודות פולטות אור ולייזרים הפועלים בתחומי האינפרא-אדום הקרוב (near-IR) כבר יושמו תוך שימוש בנקודות קוונטיות והציגו מאפיינים טובים יותר מאשר של בורות פוטנציאל קוונטיים (*Quantum wells – QW*).^[14, 24] בתחום של התקנים אחרים, כגון גלאים, לא הראו התקנים של נקודות קוונטיות ביצועים טובים יותר מאשר אלו של גלאי בורות קוונטיים פשוטים. זאת למרות שקיימים חיזויים לגבי יכולות משופרות במידה ניכרת של גלאי נקודות קוונטיות על פני גלאים מבוססי בורות קוונטיים.^[25] הסיבות העיקריות לכך הן חוסר אחידות בגודל הנקודות, הרכב לא אחיד בתוך הנקודות ומאמצים ומעוותים בתוכן. אלו גורמים ליצירתו של בור פוטנציאל לא-אחיד ובלתי נשלט.

¹ או לחילופין, אורך גל דה-ברולי של נושאי המטען

1.1.1 גידול אפיטקסי של נקודות קוונטיות

גידול של נקודות קוונטיות על גבי מצע אפשרי באופן של *self-assembly* (התרכבות) תוך שימוש באמצעי גידול כגון *Metal-organic Chemical Molecular Beam Epitaxy (MOCVD)* ו-*Pulsed Laser Deposition (PLD)*².

אלו מיועדים להוביל לגידול של חומר במבנה של חד-גביש על גבי המצע, תוך שמירה על המבנה הגבישי של המצע. גידול כזה קרוי גידול אפיטקסי (*epitaxy*). ניתן לגדל שכבות על גבי המצע בפאזה גזית או נוזלית, והמצע – כיוון שהוא משמש זרע – גורם לשכבות לגדול באופן בו המבנה הגבישי והכיוון שלהם זהה לזה שלו. גידול אפיטקסי יכול להיות של חומר מסוג יחיד ואז הוא קרוי *Homoepitaxy*, או של חומרים שונים זה מזה ואז מדובר ב-*Heteroepitaxy*^[26].

אופי הגידול האפיטקסי נובע מתכונות תרמודינמיות של פוטנציאל כימי של השכבות המגודלות. פוטנציאל זה יכול להשתנות כתלות בעובי השכבה, כתוצאה מאינטראקציה עם המצע. בנוסף, יכולים להיווצר נקעים (*dislocations*) בעקבות המאמצים (*strains*) הנוצרים בחומר. כתוצאה מפעולות הדדיות אלו של המצע והשכבה המגודלת, מאופיינים שלושה מנגנונים של גידול אפיטקסי המוכרים היטב בספרות:^[26-28]

א. כאשר קיימת קרבה מספקת בין קבועי השריגים של המצע ושל השכבות המגודלות,

ייתכן גידול של שכבה אחר שכבה באופן דו-מימדי, במנגנון הקרוי *Frank-van der Merwe (FM)*. (ראה איור 1.1(א)) במצב זה נוצרים מאמצים בשכבות אשר גורם לקבוע השריג במישור הגידול להתאים לזה של המצע. מעבר לעובי מסוים, עלולים להיווצר נקעים אשר יפיגו בצורה חלקית או מלאה את אותם מאמצים.

ב. מנגנון שני – *Volmer-Weber (VW)* – יכול להתפתח כאשר ישנה אי התאמה רבה בין קבועי השריגים, והאטומים מעדיפים להצמד זה לזה מאשר למצע עליו הם משוקעים. כך נוצרים "איים" תלת-מימדיים של חומר על גבי המצע. (ראה איור 1.1(ב))

ג. חוסר התאמה במידה בינונית בין קבועי השריג, יכול להוביל לגידול במנגנון ביניים, הקרוי *Stranski-Krastanov (SK)*. מנגנון זה מתחיל בגידול של שכבה דו-מימדית עם מאמצים גבוהים אשר מבצעים תפוגה (רלקסציה) על ידי יצירה ספונטנית של איים תלת-מימדיים, כאשר מושג עובי קריטי של שכבה מגודלת. (ראה איור 1.1(ג))

בתנאי גידול מתאימים מהווים אותם איים של חומר של מנגנון SK נקודות קוונטיות, כיוון שמימדיהם הם מסדר-גודל של כמה עשרות ננו-מטרים, והם בדרך כלל יושבים על גבי שכבת הרטבה (*Wetting layer*) שבה מאמצים גדולים. עם זאת, מוגבלת יכולת גידול הנקודות בשיטה זאת לחומרים עם הפרשים גדולים יחסית של קבועי-שריג.^[27]

² בעברית – אלומה מולקולרית, ריבוי אדים כימי אורגני-מתכתי ו-ריבוי ליזר ד' פקן, בהתאמה.

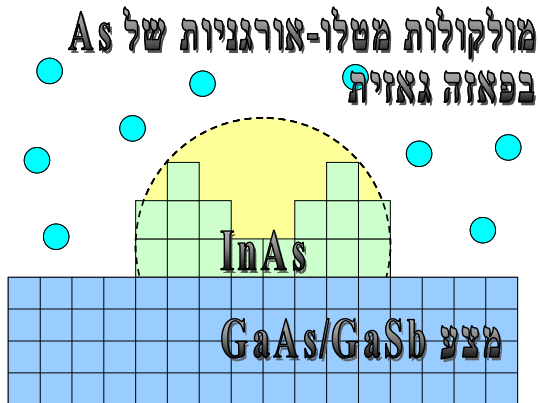
שלב ראשון:

יצירה של טיפות נוזליות בגודל ננו-מטרי של חומר מקבוצה III על גבי המצע



שלב שני:

חשיפה של הטיפות לשטף גזי של חומר מקבוצה V, ליצירת נקודות קוונטיות מסוג III-V



איור 1.2: שרטוט סכמתי של תהליך יצירת נקודות קוונטיות בשיטת droplet heteroepitaxy. במקרה לעיל – נקודות InAs על מצע GaAs או GaSb, שכדוגמתן תנוחתנה במחקר זה.

במהלך השיקוע של שכבת ההרטבה, עלולים להיווצר ערבוב של החומרים עם המצע.^[29,30] כמו כן, כבר הודגם כי נפח הנקודות הקוונטיות גדול מזה של החומר המשוקע, דבר המעיד כי מנגנון הגידול הפשוט המתואר על-ידי מודל SK אינו מתאר נאמנה את תהליך גידול הנקודות.^[27,31]

1.1.2 שיטת Droplet Heteroepitaxy לגידול נקודות קוונטיות

גישה חלופית לגידול נקודות קוונטיות מתערובות של מוליכים למחצה מסוג III-V,³ התפתחה לאחרונה יחסית וקרויה *Droplet Heteroepitaxy (DHE)*.^[32,33] שיטה זאת כוללת שני שלבי גידול עיקריים כמתואר באיור 1.2. בשלב ראשון מותזות טיפות נוזליות (droplets) בגודל ננו-מטרי של מתכות מסוג III על גבי המצע, ובשלב השני הן נחשפות לשטף של אטומי חומר מסוג V המתעבים עליהן ליצירת נקודות גבישיות. למרות שתהליך הגידול מתחיל עם טיפות נוזליות של חומר, בסופו מתקבלות – בתנאים המתאימים – נקודות חד-גבישיות, בהתאמה עם המבנה האטומי של המצע.^[7,10] שיטה זאת מאפשרת גמישות רבה בגידול של נקודות קוונטיות על מצעים שונים, הן במערכות חומרים בעלי הפרש גדול בקבוע השריג של המצע/הנקודות, והן בכאלו שהינן בעלי התאמה בקבועי השריג. כבר הודגם בעבר כי קיימת רגישות גבוהה מאוד לתנאי הגידול המדויקים. אלו משפיעים על צפיפות הנקודות, צורתן והרכבן הסופי.^[34-37] ידוע כי ערבוב חומרים בין המצע לנקודות והמסה של

³ כעקרון, יכולה השיטה להיות כללית יותר לכדי שימוש גם בחומרים מוליכים למחצה מסוג II-VI, אך הדבר טרם נעשה

המצע על ידי הנקודות כאשר הן בשלב הנוזלי גורמים לתוצר הסופי המתקבל להיות שונה מהמבנה הנומינלי, כמשורטט באיור 1.2. [38,10]

1.2 מוטיבציה למחקר ומטרותיו

חשיבותן של נקודות קוונטיות למחקר וליישומים טכנולוגיים כבר תוארה לעיל. עם זאת, לצורך יישום יעיל של יכולותיהן ותכונותיהן דרושה עדיין היכולת לשלוט בצורה מדוקדקת יותר בגורמים המשפיעים על יכולות ותכונות אלו בצורה עדינה. המבנה האטומי, ההרכב הכימי, צורת הנקודות והמאמצים בתוכן – כל אלו הינם בעלי השפעה ניכרת על תכונותיהן האופטיות והאלקטרוניות של הנקודות המגודלות. [40,39]

הבנה טובה ועמוקה יותר של המנגנונים הלוקחים חלק בתהליכי הגידול של הנקודות, יכולה לעזור בהפחתה של האפקטים הנגרמים כתוצאה מגורמים אלו. הבנה מלאה של תהליכים אלו עדיין לוקה בחסר כיום, בעיקר עבור גידול בשיטת droplet heteroepitaxy. זאת כיוון שחסרות שיטות אפיון בלתי הרסניות המסוגלות לספק את המידע הנדרש ברמה האטומית (וראה סעיף 2.1.1 להלן אודות שיטות אפיון קיימות ותוצאות מדידות שנעשו באמצעותן).

מתוך מטרה להגיע למידע זה אנו מבקשים לעשות שימוש בשיטת אחזור פאזה ישירה עבור מדידות עקיפת קרני X שפותחה זה מקרוב והמכונה Coherent Bragg Rod Analysis (COBRA). מחקרים קודמים כבר הראו בעבר כי ל-COBRA יכולת לספק מידע כמותי מפורט אודות המבנה וההרכב של שכבות דקות בכלל ושל נקודות קוונטיות בפרט, ברמת השכבה האטומית ועם יכולת הפרדה של חלקי אנגסטרום.

המטרה המרכזית העומדת בפנינו במחקר זה הינה בחינה של מערכות נקודות קוונטיות שגודלו בשיטת droplet heteroepitaxy. במסגרת זאת נרצה לבחון את:

- תכונות ואופי הנקודות עבור מערכות חומרים שונות
- שלבי הגידול השונים של הנקודות
- ההשפעה של הוספת שכבת כיפה (cap) על גבי הנקודות
- השוואה של תכונות הגידול עם נקודות שגודלו בשיטת Stranski-Krastanov

אנו מקווים לספק בכך הבנה מעמיקה יותר של תהליכי הגידול של נקודות קוונטיות – מתוך כוונה לשפר את יכולת שילובן בהתקנים אופטו-אלקטרוניים, כמו גם הדגמה של אפשרות יישום שיטת ה-COBRA עבור מערכות אלו ואחרות.

פרק שני

רקע ותיאוריה

2.1 ננו-חומרים של מוליכים למחצה

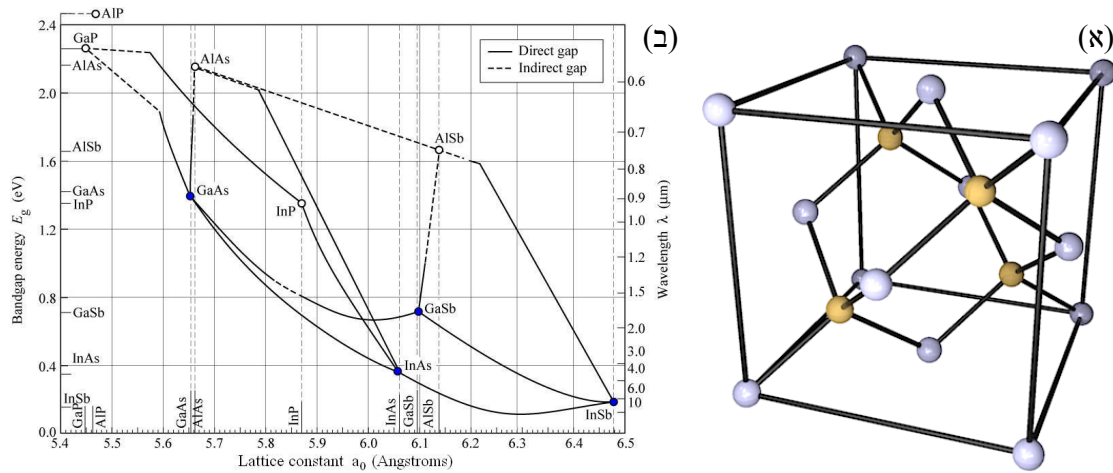
כל המערכות בהן נעסוק במחקר זה מורכבות ממוליכים למחצה הבנויים מיסודות מקבוצה III ומקבוצה V. למוליכים למחצה מסוג III-V אלו ישנו מבנה גבישי מתצורת *Zinc-blende* (ראה איור 2.1(a)) והם בעלי פער אנרגיה ישיר. איור 2.1(ב) מציג את ערכי אנרגיית הפער וקבועי השריג (גודל תא היחידה) של מספר מוליכים למחצה מסוג III-V ותרכובות שלהם, ובטבלא הבאה מוצגים הערכים המספריים של אלו מהם הרלוונטיים עבור עבודת מחקר זו.

GaSb	InSb	GaAs	InAs	
6.0959	6.479	5.6532	6.0583	קבוע תא יחידה (Å)
0.726	0.17	1.424	0.354	פער אנרגיה (eV)

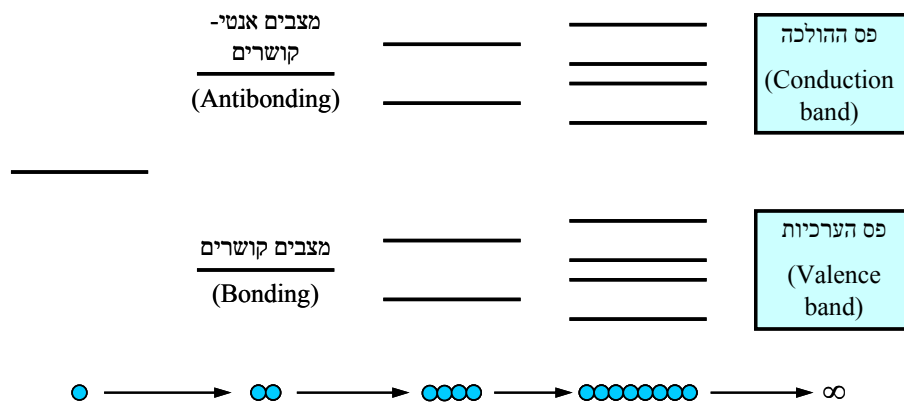
טבלא 2.1: פרמטרים שונים של חומרים מוליכים למחצה מסוג III-V שונים. הנתונים הינם עבור גביש נפחי (bulk) בטמפרטורת החדר (300°K)

כאשר אחד או יותר מהמימדים המרחביים של חומרים קטן יותר מאשר סדר-גודל קריטי של גודל פיסיקלי רלוונטי, נגזרות מכך תכונות מיוחדות האופייניות לננו-חומרים. במקרה של תופעות טרנספורט אלקטרוני, גודל זה הוא רדיוס בוקר של האקסיטונים, או לחילופין אורך גל פרמי של נושאי המטען.

לצורך הבנת ההשפעה של הגודל על תכונות החומרים באמצעות צפיפות המצבים (*density of states*) ניתן לבחון כיצד מבנה פסי האנרגיה מתפתח כפונקציה של מספר האטומים בצבר. דבר זה מתואר באיור 2.2. כל זוג נוסף של אטומים שקיימת ביניהם אינטראקציה מייצר שני מצבים חדשים לכל מצב אטומי, המתייחסים למצבים הקושרים והאנטי-קושרים (*bonding* ו-*antibonding*). כאשר עוד ועוד אטומים נוספים לצבר, נוצרים קשרים ארוכי-טווח וחלשים יותר ואלו מביאים לפיצולים נוספים של המצבים האפשריים. לבסוף, אלו מובילים לפסים רציפים הידועים בתור פסי ההולכה והערכיות, אשר ביניהם פער אנרגטי מסוים. ניתן לראות כי פסים אלו מאוכלסים בצפיפות רבה יותר במרכזם. כאשר אנו יוצאים מתחום הרצף שקיים בחומר נפחי (bulk), ועוברים לצבר בגודל ננו-מטרי, תהפוך צפיפות המצבים למורכבת מרמות בדידות סמוך לקצוות הפס. כיוון שכך, מוליכים למחצה – אשר שולי פסי האנרגיה שלהם משחקים תפקיד במוליכות שלהם – יציגו תופעות קוונטיות גם במימדים קטנים אשר בהם מתכות – אשר הטרנספורט בהן נשלט על ידי הרמות באנרגיית פרמי – תיראנה כבעלי תכונות של מתכת נפחית.^[4]



איור 2.1: (א) מבנה תא היחידה מסוג Zinc-blende. למוליכים למחצה מסוג III-V ישנו תא יחידה כזה הכולל ארבעה אטומים של יסודות מקבוצה III וארבעה של יסודות מקבוצה V (בהתאם לצבעים השונים – צהוב וכחול באיור). (ב) פער אנרגיה מול קבוע השריג של מספר מוליכים למחצה מסוג III-V ותרכובות שלהם. מסומנים בכחול אלו המכילים את החומרים איתם נעשה שימוש בעבודה זאת.



איור 2.2: הדגמה חד מימדית של התפתחות מבנה הפסים כתלות בגודל צבר האטומים. התפתחות פסי ההולכה והערכיות מתוך המצבים הקושרים ואנטי-קושרים בין זוגות אטומים מוצגת משמאל לימין, עד להגעה לפסים רציפים אינסופיים. (לפי [4])

ניתן לאפיין ננו-חומרים לפי מספר המימדים המרחביים בהם קיימת תחימה של האקסיוטונים. נוכל לקבל מושג לגבי סדר הגודל אליו יש להגיע כדי לקבל תופעות קוונטיות מתוך אנאלוגיה פשוטה של מודל בודהר עבור האקסיוטון. המרחק בין האלקטרון והחור בו תשתווה התאוצה המרכזית של האלקטרון לכח החשמלי הקולוני בין האלקטרון והחור, יוגדר להיות רדיוס בודהר של האקסיוטון:^[4]

$$(2.1) \quad a_{ex} = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{e^2\mu^*}$$

כאשר ϵ, ϵ_0 הם הפרמטיביות של החומר הנדון ושל הריק בהתאמה, \hbar הוא קבוע פלאנק המצומצם, e

הוא מטען האלקטרון וכאשר עשינו שימוש במסה האפקטיבית המצומצמת $\mu^* = (m_e^* \cdot m_h^*) / (m_e^* + m_h^*)$

– של מסות האלקטרון m_e^* והחור m_h^* האפקטיביות.

2.1.1 נקודות קוונטיות של מוליכים למחצה

כאשר גודלו של החומר שלנו מתקרב לפעמיים רדיוס בוהר זה, הנתון במשוואה (2.1), יהיה האקסיטון תחום ותופעות קוונטיות כמתואר לעיל, תתרחשנה. עבור מוליכים למחצה גודל זה הוא בדרך כלל מסדר גודל של 10-25nm, כתלות במסות האפקטיביות.^[13] במקרה של ננו-חומרים אשר תחמה כזאת קיימת בכל שלושת המימדים המרחביים שלהם, נקבל מבנים הקרויים נקודות קוונטיות. פער האנרגיה של נקודה קוונטית של מוליך למחצה כתלות ברדיוס R , יהיה נתון בקירוב על ידי:^[41]

$$(2.2) \quad \Delta E = \Delta E_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon R}$$

כאשר ΔE_0 הוא פער האנרגיה האינטרינסי של המל"מ. הגורם האחרון מייצג תיקון עבור דחייה קולונית. אולם, התכונות האופטיות והאלקטרוניות המעשיות של נקודות קוונטיות כאלו תלויות לא רק בגודלן אלא גם בפרמטרים אחרים המאפיינים אותם והנקבעים, במידה זו או אחרת באופן ובתנאי הגידול שלהן. אלו כוללים את המבנה האטומי, ההרכב הכימי, מאמצים, מעוותים ונקעים במבנה הגבישי, שבתורם גם גורמים ליצירת תופעות פייזו-אלקטריות ועוד. השפעות של גורמים אלו כבר נבחנו הן מהפן התיאורטי^[42, 43] והן מהפן הניסויי.^[44, 45]

עם זאת, בחינה ישירה של קיומם בפועל של גורמים אלו עבור נקודות קוונטיות, הינו קשה אף יותר בשל הצורך בדרכי אפיון הרגישות לפרמטרים בסדר גודל ננו-מטרים בודדים ואף פחות מכך. מרבית המחקרים בנוגע לאפיון תהליכי הגידול והמבנה האטומי של נקודות קוונטיות שנעשו בעבר, התבצעו עבור נקודות שגודלו בשיטת Stranski-Krastanov (ראה סעיף 1.1.1).

שיטות סטנדרטיות לאפיון גודל ומבנה של נקודות שגודלו ללא שכבת cap עליהם, כוללות שימוש ב-AFM ו-STM. ניתן להשתמש באמצעים אלו כדי לעקוב גם אחר שלבי ההתפתחות של הנקודות המגודלות. בנקודות המגודלות בשיטת SK כבר נעשו מספר מחקרים אשר התחקו אחר המעבר של החומר המגודל משכבה משטחית לאיים תלת-מימדיים.^[39, 46, 47]

חסרון של שימוש ב-AFM הוא כי ניתן לחקור רק את פני השטח של הדוגמא. בנוסף, מרבית המוליכים למחצה עוברים תהליך חמצון בחשיפה לאויר, כך שתמונת ה-AFM מראה את פני השטח של שכבת החמצון.^[48] Kolosov et al. הציגו פיתוח של AFM הקרוי *Ultrasonic Force Microscopy*, המאפשר לזהות גם תגובה אלסטית. כך מושגת רגישות גם להרכב ולמאמצים בנקודות, ביכולת הפרדה של פחות מ-10nm. ניסויים על איים של Ge שגודלו על מצע Si(001) הראו כי במרכז הנקודות קיים Ge רפוי (relaxed) אלסטית, ובהיקפן – קיים Ge עם מאמצים (strain).^[49]

לצורך בחינה של המבנה וההרכב בתוך הנקודות ניתן להשתמש ב-*cross-sectional STM* (XSTM), אם כי טכניקה זו מוגבלת לנקודות התחומות על ידי שכבה עליונה והעשויות מחומר מוליך. לצורך כך מתבצע ביקוע של הדוגמא. זה מוביל לתפוגה (רלקסציה) של מאמצים אלסטיים, בניצב למישור הביקוע, שמצד אחד מוביל לכך כי התפלגויות המאמצים וההרכבים במבנה הקבור הופכים

לפרופיל גבהים שניתן למדוד באמצעות ה-STM, אך מצד שני מהווה גורם שיש לקחת בחשבון בזהירות הנדרשת בעת פירוש התוצאות. בין היתר, משפיע תהליך הכנת הדגם על מאפייני הנקודות הנדונות.

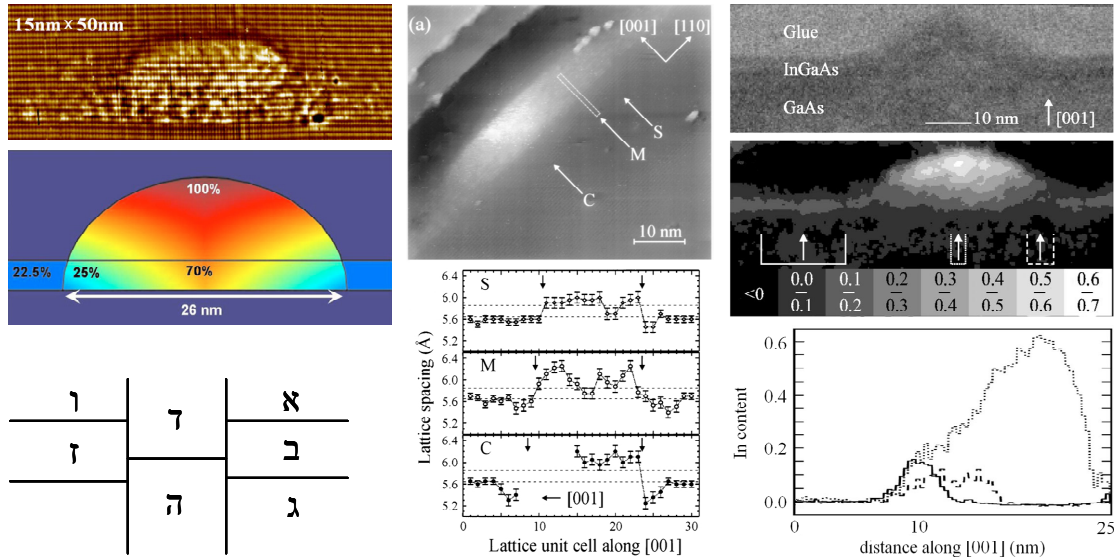
מדידות XSTM כאלו גילו כי קיים ערבוב חומרים משמעותי בתהליך הגידול של נקודות InAs על גבי GaAs (באמצעות MBE, קרי – בשיטת SK). נתגלה כי ליבת הנקודות עשירה יותר ב-In וכי קיים גרדינט הולך ופוחת של ריכוז ה-Ga מתחתית הנקודות אל שיאן.^[50,12,11] הדבר גם נתמך בניתוחים תיאורטיים של תהליך הגידול, שחוזים כי ליבה עשירה ב-In היא תופעה כללית יותר המופיעה בגידול נקודות קוונטיות ב-self-assembly.^[11]

מדידות TEM מסוגלות אף הן לעזור בבחינה של המבנה וההרכב הפנימי של הנקודות.^[6] טכניקה זאת מוגבלת אף היא לנקודות הקבורות בשכבת cap, ובנוסף קיימות בעיות הקשורות באופן הכנת הדוגמא, הדורש דיקוק למימדים הקרובים לקוטר הנקודות. אופן עיבוד התמונה דורש בדרך כלל שיטות עיבוד תמונה מורכבות ו/או חישובי מודלים של הדוגמא. באיור 2.3 מוצגות מספר תוצאות של מדידות XSTM ו-TEM, כפי שתוארו כאן.

גם מדידות אופטיות רבות בוצעו בעבר על נקודות קוונטיות מסוגים שונים.^[39] ניתן אף ליישם מדידות כגון PL עבור נקודה בודדת, וכך להמנע מהרחבות הנגרמות בשל מיצוע על מספר נקודות, בעלות התפלגויות שונות בתכונותיהן.^[48] אולם חסרון של מדידות כאלו נעוץ בכך שהתוצאות המתקבלות מניבות מספר קטן של גדלים מדידים משמעותיים, המושפעים מגורמים רבים בתוך הנקודות, כגון גודל, הרכב, מאמצים, נקעים ועוד. מכאן הבעתיות הרבה הנובעת ממתן פירוש אפשרי לתוצאות.

מספר שיטות מדידה של פיזור קרני X, מלבד COBRA – שבה נשתמש אנו ושעליה ידובר בהמשך, יושמו בעבר על נקודות קוונטיות וביניהן *Grazing-incidence small angle x-ray scattering (GISAXS)* – לחקירה של הצורה והסידור המרחבי של הנקודות,^[52,51] *x-ray reflectivity (XRR)* – לחקירה של תהליכי הגרעון וההתפתחות של self-assembled islands,^[54,53] *Coplanar x-ray diffraction* – למדידה של המאמצים במבנים ננו-מטריים,^[55,3,2] *Grazing-incidence x-ray diffraction* – המאפשרת מלבד מדידת המאמצים גם לבחון את הרכב הנקודות^[57,56] ו-*Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS)* – אשר עושה שימוש בעירור אלקטרונים מקליפות פנימיות של אטומים ובחינה של השפעת סביבתם הקרובה עליהם.^[58] ניתן גם לשלב מדידות פיזור אנומאלי (ראה סעיף 2.2.4) כדי לקבל תלות של עצמת הפיזור ביסודות השונים במבנה.^[60,59] התיאוריה והטכניקה המעשית העומדים מאחורי מדידות אלו יפורטו מיד, בסעיף 2.2 ואילך. למדידות עקיפה של קרני X יתרון גדול הנעוץ בעומק החדירה של קרניים אלו, דבר המאפשר בחינה באופן בלתי הרסני הן של מבני פני שטח והן של מבנים קבורים.

נציין כאן בפירוט שני מחקרים: Kegel et al. ביצעו מדידות עבור נקודות InAs/GaAs שגודלו באמצעות MBE, בטכניקת עקיפת קרני X בזווית מלכת (grazing angle) שפותחה לצורך כך.^[57,1] ההנחה העומדת בבסיס הטכניקה היא כי קבוע השריג משתנה בצורה רציפה במרחב מהמצע לקצה הנקודות. הנקודות מחולקות לאזורים שווי-מאמצים (isostrain), ומתוך חישוב הפיזורים החלשים האפשריים מאטומים באזורים אלו, והתאמה של המודל לתוצאות המתקבלות ממיפוי תלת-מימדי במרחב



איור 2.3: תוצאות מדידות TEM ו-XSTM שנעשו על נקודות קוונטיות. מימין – מתוך [6] (א) תמונת bright field TEM – נקודה של $In_{0.25}Ga_{0.75}As$ שגודלה בשיטת SK על מצע GaAs. (ב) על ידי צילום תמונות באנרגיות של אלקטרונים מתחת לספי בליעה (*Energy-Selective imaging – ESI*) ניתן לקבל רגישות לריכוז ה-In בחומר. ב-(ג) מוצגים קווי פרופיל של ריכוז זה במיצוע לאורך האזורים המסומנים ב-(ב). באמצע – מתוך [11] (ד) תמונת XSTM מחתך של נקודת $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ על מצע GaAs. (ה) קבוע השריג המתקבל בקווי פרופיל שונים לאורך החתך, כמסומן ב-(ד). הקווים המקווקים העליונים והתחתונים מסמנים את גודל תא היחידה הנומינלי של $In_{0.5}Ga_{0.5}As$ ושל GaAs, בהתאמה.

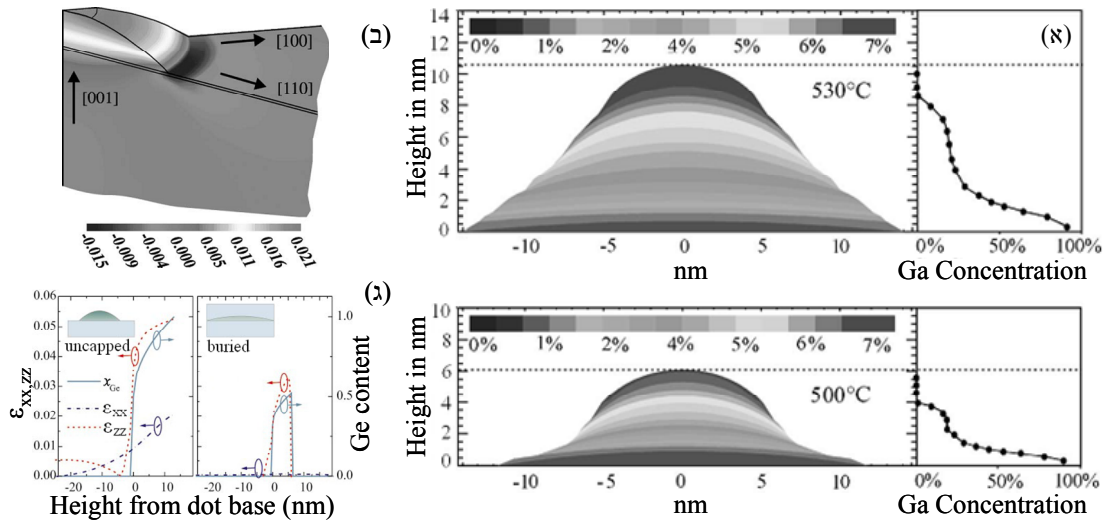
משמאל – מתוך [12] (ו) תמונת טופוגרפיה של נקודה מסוג InAs התחומה ב-GaAs שנתקבלה באמצעות XSTM. מתוך התאמות של קבוע השריג והתפוגה (רלקסציה) החוצה ממשטח החיתוך נתקבלה התמונה (ז) המציגה את ריכוז ה-In במיקומים שונים בתוך הנקודה. ניתן להבחין בגרדינט ריכוזים ההולך וגדל מתחתית הנקודה אל שיאה, עם ליבה פנימית עשירה יותר ב-In מאשר שולי הנקודה.

בכל התמונות ניתן להבחין גם בקיומה של שכבת ההרטבה האופיינית לגידול נקודות במנגנון SK. צורת הנקודות נעות בין צורת אליפסואיד לצורת פירמידה קטומה (הקטימה נגרמת בשל המסת קצה הפירמידה בעת הוספת שכבת הכיפה).

ההפכי באזור החזרות בראג, ניתן לקבל את ההרכב של החומר בכל אזור שווה-מאמצים. התוצאות שהתקבלו הראו חדירה של Ga אל הנקודות, בצורה המושפעת רבות מטמפרטורת הגידול, כפי שניתן להוכיח באיור 2.4(א). עם זאת, הממצאים בניסוי זה היו כי גרדינט ההרכבים משתנה בעיקר לאורך הציר הניצב לפני המשטח, ולא נוצרת ליבה עשירה יותר ב-In כפי שהראו מקורות אחרים. [11, 12]

Stangl et al. ביצעו מדידות עקיפה עבור נקודות Ge על מצע Si, גם כאלו שהיו קבורות תחת כיפת Si שגודלה על גבן, ובאמצעות סימולציות (הדמיות) הגיעו למודל עבור ההרכב והמאמצים בנקודות אלו. [2, 3] גם כאן נצפה גרדינט ריכוזים של ה-Ge הנע בין 0.5~ בתחתית הנקודות ל-1 בקצותן, עם תפוגה חלקית בלבד, גם בקצה הנקודות. במהלך שיקוע שכבת ה-Si, חלה "השטחה" משמעותית של צורת הנקודות, וריכוז ה-Ge והמאמצים בנקודות קטנו בצורה ניכרת (ראה איור 2.4(ב) ו-(ג)).

ראוי לציין בנקודה זאת, כי המדידות שתוארו לעיל רובן הינן בעלות יכולת הפרדה נמוכה יחסית לטכניקת ה-COBRA ולכן גם הנקודות הקוונטיות עליהן בוצעו הניסויים הינן בדרך כלל בעלות מימדים גדולים יותר מרוב המערכות עליהן בוצעו מדידות COBRA. בנוסף, מרבית טכניקות העקיפה

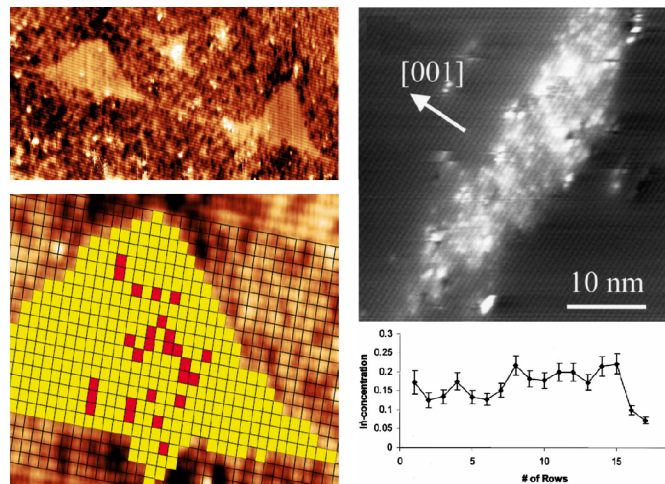


איור 2.4: מדידות עקיפה של קרני X מנקודות קוונטיות: (א) אזורים שווי מאמצים בכיוונים המשיקים למצע בתנאי גידול שונים של נקודות InAs על גבי GaAs (SK). מימין נראה ריכוז ה-Ga בהרכב של הנקודות, כתלות בגובה מפני המצע.^[1] (ב) שרטוט התפלגות המאמצים בנקודות Ge על Si,^[2] (ג) והתפלגות ריכוז ה-Ge והמאמצים, עבור נקודות Ge תחומות ושאינן תחומות בשכבת כיפה של Si.^[3]

של קרני X מתבססות בעיקרן על חישובים לפי מודלים והשוואתם לתוצאות הנסיוניות. כאן נעוץ היתרון הגדול של שיטות ישירות כמו ה-COBRA אשר אינן תלויות במודלים מוקדמים ומסוגלות לפתור גם מבנים מורכבים ומסובכים יותר, שכפי שנראה קיימים בפועל במערכות שלנו.

עבור נקודות שגודלו באמצעות DHE, מחקרים קודמים הראו כי השיטה רגישה מאד לתנאי הגידול המדויקים. שינויים בתנאים אלו גורמים להבדלים מהותיים בגודל, צפיפות, הרכב וצורת המבנים המגודלים,^[34, 35] ואף ניתן לקבל מבנה סופי של טבעות קוונטיות ותצורות ננו-מטריות אחרות מלבד איים.^[61, 62] ניתוחים של נקודות InSb באמצעות מדידות PL ו-*Kelvin Probe Force Microscopy* (KPFM) הראו כי קיימים הבדלים משמעותיים של הרכב הנקודות מ-InSb נומינלי לכדי הרכב הכולל ערבוב עם חומרי המצע.^[34, 63] גם מדידות XSTM נעשו על נקודות שגודלו ב-DHE. עבור נקודות InGaAs/GaAs^[7] נמצא כי צורת החתך היא של טרפזואיד הפוך, וכי ריכוז ה-In אחיד לאורך הנקודות. במקרה של GaAs/AlGaAs^[10] נצפו נקודות בצורת חתך גאוסיינית. עם זאת, כדאי לשים לב כי כאמור מדידות אלו דורשות שיקוע שכבת cap על גב הנקודות – דבר המשפיע על צורתן והרכבן. בנוסף, ההסבר המוצע לתהליך גידול נקודות מסוג InGaAs כולל התמוססות של טיפות ה-In לתוך אלו של ה-Ga, דבר שאינו אמור להיות קיים בנקודות מהסוג אותו אנו מתעתדים לבחון.

ניכר היטב מהכתוב לעיל, כי טרם קיימת הבנה מקיפה אודות תהליך הגידול של נקודות קוונטיות ב-DHE. לכן כבר יושמה בעבר טכניקת ה-COBRA של עקיפת קרני X על נקודות של InSb/GaAs.^[38] ניסוי זה הדגים את יכולתה של טכניקת ה-COBRA לספק ניתוח של מבנים ננו-מטריים כאלו, אולם עם קושי מסוים בהבנה ברורה של מבנה הנקודות הסופי בשל המורכבות הרבה שנתגלתה בו. המודל שהוצע דן ביצירת נקודות בעלות מבנה של ליבה/קליפה (core-shell) עם מרכז עשיר ב-Ga וקליפה ב-Sb. חדירה של טיפות ה-In אל תוך המצע (nanodrilling) נצפתה אף היא.



איור 2.5: תמונות XSTM עבור נקודות שגודלו בשיטת DHE. מימין: נקודה של InGaAs ב-GaAs. ניתוח ריכוז ה-In בכל שכבה נראה בגרף התחתון ומציג התפלגות אחידה שלו בתוך הנקודה.^[7] משמאל: חתך המראה צורת נקודות גאוסיאניות של GaAs בתוך AlGaAs (קבוע שריג זהה). באיור התחתון מסומנים על גבי רשת אטומים של Ga (בצהוב) ושל Al (באדום).^[10]

מדידות COBRA בוצעו גם על נקודות InAs/GaAs שגודלו בשיטת SK,^[64] ותכונותיהן, כפי שהן מתקבלות מהתוצאות, תשוונה לאלו שנקבל עבור נקודות ה-InAs/GaAs שלנו – שגודלו באמצעות DHE.

2.2 עקיפת קרני-איקס (X-ray diffraction)

עם גילוי קרני ה-X על ידי ו. רנטגן (Wilhelm Conrad Röntgen) ב-1895 הופיע כלי חדש ועצמתי למחקר והבנה של מבנה החומר. אולם, באותה התקופה לא היה בנמצא הציוד הדרוש כדי למדוד תופעות אופטיות של עקיפה (דיפרקציה), החזרה או שבירה. רק בשנת 1912 העלה מ. פון-לאואה (M. von Laue) את האפשרות להשתמש בגבישים כשריגים טבעיים לעקיפה ובשיתוף עם פרידריך (Friedrich) וקניפינג (P. Knipping) פרסם את תמונות העקיפה הראשונות מגביש. שנה לאחר מכן השתמשו בראג (W. L. Bragg) ופון-לאואה בתבניות עקיפה ממספר גבישים כדי להסיק מהן את המבנה האטומי שלהם, תוך שימוש בכלל הידוע הקרוי על שמו של בראג.^[4-6]

קרינת X היא קרינה אלקטרו-מגנטית הנמצאת בין הקרינה האולטרא-סגולה לקרינת γ בספקטרום. תחום אורכי הגל בהם נעשה שימוש בקריסטלוגרפיה הינו בין חלקי אנגסטרום למספר אנגסטרום בודדים, דהיינו אנרגית פוטון הנעה בין מספר keV לכמה עשרות keV. בשל העובדה שאינדקס השבירה של קרני X קרוב מאוד ל-1, לא ניתן למקדן באמצעים המוכרים עבור אור כגון עדשות ולא ניתן לדבר על תצפית ישירה בציוד מקביל למיקרוסקופ אור או אלקטרונים. כיוון שכך מסתמכות שיטות המיפוי באמצעות קרני X בתבניות של עקיפה הנוצרות בשל המבנה המרחבי של החומר.^[65]

את הפיזור של קרני X מחומר ניתן לתאר כתוצאה של אינטראקציה של הרכיב החשמלי של הקרינה האלקטרו-מגנטית עם האלקטרונים בחומר, כפי שנראה בהמשך. תהליכי הפיזור, הבליעה והשבירה הללו ניתנים לתיאור על ידי כלל הזקה של פרמי, שנותן ביטוי לקצבי מעבר של המצבים הקוונטיים במערכת כתוצאה מהקרינה. עבור המקרים בהם אנו מתעניינים, ניתן עם זאת, להשתמש בכלים קלאסיים ופשוטים יותר כדי לקבל הבנה אינטואיטיבית יותר של תהליכי פיזור אלו.^[66]

2.2.1 הקירוב הקינמטי עבור פיזור

כדי לפשט את החישובים של פיזור והתאבכות למקרים הנדונים, נשתמש במספר הנחות שמביאות אותנו אל הקירוב הקינמטי (*The kinematical approximation*). ראשית, כל הפיזורים הינם אלסטיים – קרי, ללא שינוי מצבם האנרגטי של האלקטרונים (לחילופין – תוך שמירה על האנרגיה של הפוטון תוך כדי תהליך הפיזור). שנית, עצמת הקרניים המפוזרות יחסית לעצמת הקרן הנכנסת קטנים, ולכן הסיכוי של קרן לעבור מספר פיזורים הינו זניח. אנו מתחשבים רק בפיזור אפשרי יחיד של כל פוטון, דבר הקרוי גם קירוב בורן הראשון (*The first Born approximation*).

הקירוב הקינמטי אינו תקף כאשר אנו דנים בפיזורים חזקים כגון אלו הנובעים מהתאבכויות בראג של גבישים בדרגת שלמות גבוהה, כי אז יש לקחת בחשבון גם את הפיזורים המשניים שהופכים להיות בלתי-זניחים. אולם, במדידות מהסוג שאנו מבצעים, אנו מתעניינים דווקא בסינגלים החלשים יחסית אשר בין אותם שיאי בראג. כיוון שכך, הופך להיות הקירוב תקף ומוצדק.^[66, 67]

2.2.2 פיזור מאלקטרון חופשי

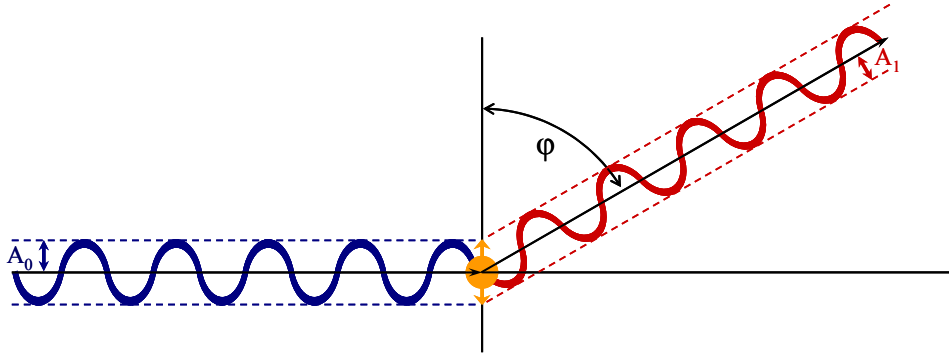
פיזור אלסטי של קרינה אלקטרו-מגנטית ממתען חופשי מתוארת בפיסיקה הקלאסית על ידי פיזור תומסון (*Thomson scattering*).^[65-68] כפי שניתן להתרשם מאיור 2.6, החלק החשמלי של הגל הפוגע גורם למטען להתנוודד בתדר השווה לתדר הגל, ולקרונ – כתוצאה מכך.

נוסחאת תומסון מתארת את אמפליטודת השדה החשמלי של הקרינה המתפזרת:

$$(2.3) \quad A_1 \cdot e^{-ik' \cdot r} = A_0 \cdot e^{-ik \cdot r} \left(\frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{R_0} \right) p$$

כאשר m, e הם מטען ומסת החלקיק ו- R_0 המרחק מהצופה. p הוא גורם תלוי קיטוב – כפי שיוסבר מיד. \mathbf{k} ו- \mathbf{k}' הם וקטורי הגל של הקרן הנכנסת והמפוזרת, בהתאמה, וגודלם כידוע הוא $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda$. ניתן לרשום:

$$(2.4) \quad A_1 = A_0 \cdot e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot r} \left(\frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{R_0} \right) p = A_0 \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot r} \left(\frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{R_0} \right) p$$



איור 2.6: פיזור גל אלקטרומגנטי מאלקטרון חופשי (משורטט רק הרכיב החשמלי).

כאשר הגדרנו את וקטור הפיזור $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. A_1 ו- A_0 הם הגדלים של רכיבי השדה החשמלי של הקרן הפוגעת והמתפזרת, ולכן במונחים של עצמה מתקיים:

$$(2.5) \quad I_1 = I_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{R_0^2} \right) p^2$$

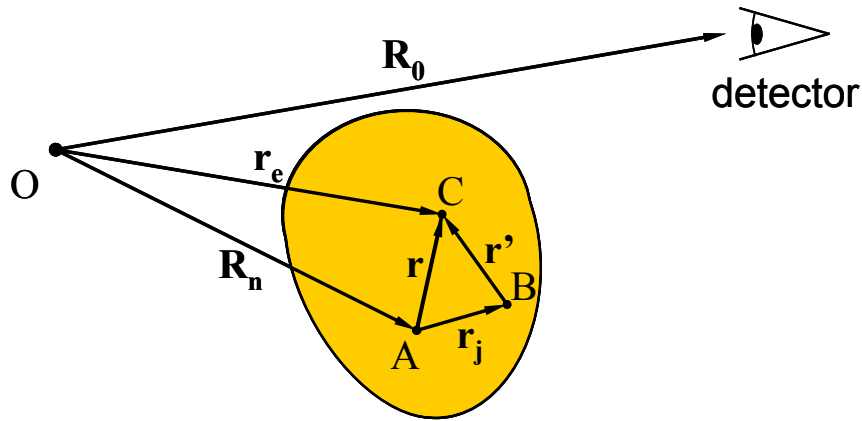
כאשר I_1, I_0 הם עצמת הקרן הפוגעת והקרן המתפזרת. נוסחאות אלו תקפות עבור חלקיק טעון כללי, ולא רק עבור אלקטרונים, אולם מנוסחא (2.5) אפשר להתרשם בקלות כי פיזור קרני X מפרוטונים, שמסתם גדולה פי 2000 לערך מזו של האלקטרון, יוביל לתרומה זניחה ביותר לעצמת העקיפה הנמדדת.

הגורם p במשוואות (2.3)-(2.5) מתאר את תלות העצמה באוריינטציה (מִקְוֶן) המרחבית היחסית – בין מישור הקרן הפוגעת והקרן המתפזרת לבין כיוון הקיטוב של הקרן הפוגעת. עבור פיזור במישור הקיטוב (כמתואר באיור 2.6) נקבל שהצופה, הנמצא בזווית φ לכיוון הקרן הפוגעת, "רואה" היטל של תאוצת המטען בגודל של $\sin \varphi$. צופה הנמצא במישור הקיטוב, יראה את מלוא תנועת המטען ולכן במקרה זה - $p = 1$. קרן לא מקוטבת תוביל לגורם p שהוא שילוב של השניים, ובסה"כ:^[66]

$$(2.6) \quad \begin{aligned} p^2 &= \sin^2 \varphi && \text{(פיזור במישור הקיטוב)} \\ p^2 &= 1 && \text{(פיזור בניצב למישור הקיטוב)} \\ p^2 &= (1 + \sin^2 \varphi) / 2 && \text{(קרן לא מקוטבת)} \end{aligned}$$

2.2.3 פיזור מאטום

כאשר סוכמים את תרומות כל האלקטרונים באטום לחישוב הפיזור הכולל, יש לקחת בחשבון את פונקציית התפלגות המטען $\rho(\mathbf{r}')$, יחסית לנקודת הייחוס B בה מצוי האטום (ראה איור 2.7). האמפליטודה של השדה החשמלי הכולל, המתקבלת תוך סכימה קוהרנטית של הפיזורים מהתפלגות המטען המרחבית היא:^[65, 68]



איור 2.7: הגדרת הוקטורים בהם נעשה שימוש במשוואות (2.7)-(2.27). נקודה O הינה ראשית הצירים, נקודה A היא ראשית תא היחידה ה-n, נקודה B היא מיקום האטום ה-j של תא היחידה ה-n ובנקודה C יושב אלקטרון שלו.

$$(2.7) \quad A_2 = A_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{R_0} \right) \int e^{iq(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j + \mathbf{r}')} \cdot \rho(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'$$

כאשר התפלגות המטען $\rho(\mathbf{r}')$ עליה אנו דנים הינה של אלקטרונים באטום, נרשום:

$$(2.8) \quad A_2 = A_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{R_0} \right) f(q) e^{iq(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j)}$$

כאשר סימנו:

$$(2.9) \quad f(q) = \int \rho(\mathbf{r}') \cdot e^{iq \cdot \mathbf{r}'} d^3 \mathbf{r}'$$

גודל זה קרוי גורם הצורה האטומי (*atomic form factor*) ומוגדר כהתמרת-פורייה של צפיפות האלקטרונים באטום יחיד. גורם הצורה האטומי הינו פונקציה של גודלו של וקטור הפיזור בלבד, ואינו תלוי בכיוונו, בשל הסימטריה הכדורית של אטום ברוב המקרים ככולם. זהו גודל מרוכב המקיים:

$$(2.10) \quad f(q=0) = \int \rho(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' = Z$$

כאשר Z הינו המספר האטומי של החומר, ההולך וקטן כאשר מגדילים את q אל הגבול

$$(2.11) \quad f(q \rightarrow \infty) = 0$$

2.2.4 נפיצה אנומאלית (Anomalous dispersion)

עד כה הנחנו כי תדירות הקרן הפוגעת רחוקה מכל תדר טבעי הדרוש ליצירת תהודה (רזוננס) של האלקטרונים האטומיים, ומכאן גזרנו את המשוואות הנ"ל. עם זאת, כאשר אנו אכן מתקרבים לתדיר תהודה כאלו – קרי, אל סף בליעה (*absorption edge*) – הופך להיות ספקטרום הבליעה של האטום לא רציף והפיזור בתנאים אלו קרוי אנומאלי (*anomalous scattering*).^[65, 66, 69, 70] בליעה כזאת גורמת למקדם השבירה וגם לגורם הצורה האטומית ליהפך מרוכבים. נוכל לרשום את גורם הצורה האטומי כך:

$$(2.12) \quad f(q, \lambda) = f_0(q) + f'(\lambda) + if''(\lambda)$$

כאשר $f'(\lambda)$ ו- $f''(\lambda)$ הם התיקונים לגורם הצורה הלוקחים בחשבון את הנפיצה (dispersion) ואת תהליכי הבליעה, בהתאמה, כתלות באורך הגל λ של קרן ה-X. את ערכי f_0 , f' ו- f'' ניתן למצוא בטבלאות,^[71] אם כי הם תקפים רק עבור אטומים מבודדים. עם זאת, הם נותנים קירוב טוב גם לערכים האמיתיים של גורמי הצורה לצרכים קריסטלוגרפיים, בעיקר כיוון שרק האלקטרונים החיצוניים ביותר הם אלו המשתתפים בקשרים כימיים, בעוד מרבית התפלגות המטען נותרת ללא שינוי.^[72, 66] אנו נשתמש בתכונות הנפיצה האנומאלית כדי לזהות את היסודות הספציפיים הממוקמים במבנה החומר שלנו, ועל כך ראה בהמשך (סעיף 3.1.5).

2.2.5 פיזור מגביש נפחי (bulk)

בשלב הבא יש לסכום את התרומה מכל האטומים בתא יחידה של הגביש. תא היחידה עשוי לכלול אטומים של יסודות שונים, ולכן יש להתחשב בגורם הצורה של כל אטום, $f_j(q)$. כאשר ישנם N אטומים בתא יחידה, נקבל:

$$(2.13) \quad A_3 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j)} = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n}$$

כאשר

$$(2.14) \quad F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

שוב, כפי שעשינו עם גורם הצורה האטומי, אנו משתמשים בכיתוב מפשט, ומכנים את $F(\mathbf{q})$, הסכום על כל האטומים בתא היחידה – גורם המבנה (*structure factor*). ל- $F(\mathbf{q})$ כבר ישנה תלות כמובן בכיוון של \mathbf{q} , ולא רק בגודלו, כיוון שישנה חשיבות למיקום היחסי במרחב של האטומים. גורם המבנה כולל את כל המידע אודות מיקומי האטומים בתא היחידה וסוגיהם, וגם הוא למעשה התמרת פורייה של הצפיפות האלקטרונית בתא היחידה.^[68, 66]

השלב האחרון שנותר הוא לסכום את כל תאי היחידה בגביש כדי לקבל את העקיפה הכוללת ממנו. נניח לצורך הפשטות כי הגביש מורכב מ- N_1 , N_2 ו- N_3 תאי יחידה לאורך צירי הגביש המוגדרים על ידי הוקטורים \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ו- \mathbf{a}_3 . נסכם את גורמי הפאזה עבור מיקומי תאי יחידה שראשית כל אחד מהם ב- $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$.^[68]

$$\begin{aligned}
 (2.15) \quad A_4 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\mathbf{q} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3)} = \\
 &= A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i\mathbf{q} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1)} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i\mathbf{q} \cdot (n_2 \mathbf{a}_2)} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\mathbf{q} \cdot (n_3 \mathbf{a}_3)}
 \end{aligned}$$

כאשר כל התכונות הפיסיקליות/הכימיות מבודדות כבר בגורם הצורה, דבר המשאיר אותנו עם סכומים גיאומטריים בלבד. אם נבחן את אחד הסכומים המופיעים במשוואה (2.15) בדקדוק נוכל לגזור מכך את כל התכונות החשובות של עקיפה, כולל עקיפה מפני שטח. נגדיר את הפונקציה:

$$(2.16) \quad S_N(x) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{inx} = \frac{1 - e^{ixN}}{1 - e^{ix}}$$

גורם מרוכב זה, עם $x = \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}$, מתאר למעשה את אמפליטודת הפיזור מגביש חד מימדי בעל N אטומים. יש לזכור כי הגודל בעל העניין לנסיינאים, בשל חוסר היכולת למדוד גודל מרוכב כאמפליטודה של גל מפוזר, הוא העצמה, דהיינו ערך מוחלט בריבוע של הגודל הנ"ל:

$$(2.17) \quad |S_N(x)|^2 = \frac{\sin^2(Nx/2)}{\sin^2(x/2)}$$

פונקציה זאת קרויה פונקציית התאבכות מ-N חריצים, בשל שימושיה באופטיקה, והיא מתוארת באיור 2.8. נוכל כעת לכתוב את אמפליטודת העקיפה כתוצר של פונקציות התאבכות כאלו:

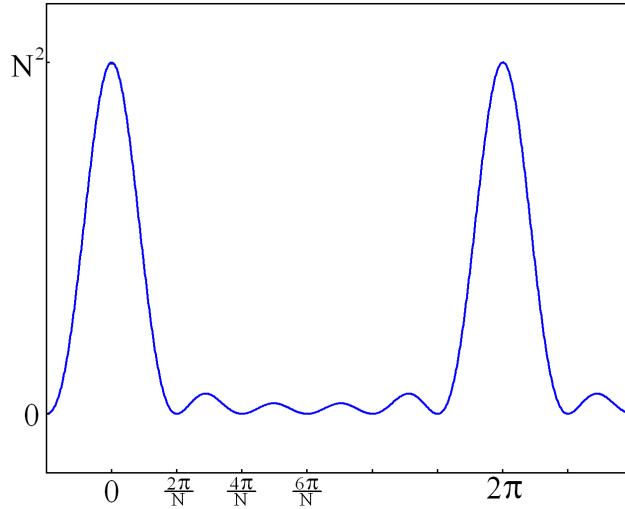
$$(2.18) \quad A_4 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\mathbf{q}) S_{N_1}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1) S_{N_2}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2) S_{N_3}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3)$$

עבור N גדול, המתאים למקרה של גביש גדול, הפונקציה $S_N(qa)$ בערכה המוחלט היא בעלת שיאים גבוהים וחדים עבור $q = 2\pi m/a$ כאשר m הוא מספר שלם, ושואפת לגבול של מערך מחזורי של פונקציות- δ במרווח של $2\pi/a$ ביניהן. הדבר מורה לנו על עצמת עקיפה המתקבלת בכיוונים שונים במרחב, מוגדרים היטב וספציפיים.

ההכללה לשלושה מימדים באופן טבעי מובילה למושג של שריג הפכי (reciprocal lattice). עצמת העקיפה היא תוצר של שלושה מערכי פונקציות- δ , כך שלצורך עקיפה בעצמה מרבית יש לקיים בו-זמנית את התנאים:

$$(2.19) \quad \begin{cases} \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l \end{cases}$$

סט זה של משוואות מהווה את תנאי לאואה (Laue conditions) לעקיפה משריג נפחי, וניתן להסיק מהן את הדרישות המוכרות לקיום התאבכות לפי כלל בראג (Bragg law). שלשת המספרים השלמים h, k, l נקראים אינדקסי-מילר (Miller indices). קיום בו-זמני של שלושת תנאי לאואה מגדיר לנו למעשה מרחב הפכי תלת-מימדי הפרוש על ידי וקטורי השריג הפכי:



איור 2.8: שרטוט של הפונקציה $|S_N(x)|^2 = \frac{\sin^2(Nx/2)}{\sin^2(x/2)}$ עבור $N = 6$. שיאים ההולכים ונעשים חדים יותר עם

הגדלת N קיימים בערכים של x שהם כפולות שלמות של 2π .

$$(2.20) \quad \mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}$$

כל סט שרירותי של מספרים שלמים h, k, l ייתן לנו וקטור

$$(2.21) \quad \mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

המספק את תנאי לאואה.

כעת נוכל לכתוב את התוצאה הסופית של עקיפה מגביש: העצמה בכל כיוון תהיה אפס מלבד בנקודות דיסקרטיות שיושבות על השריג במרחב של וקטור הפיזור, \mathbf{q} . במדידה בנקודת (hkl) שכזו נקבל עצמה של

$$(2.22) \quad I_{hkl} = \left| A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) N_1 N_2 N_3 \right|^2$$

2.2.6 גורם דיבאיי-וולר (Debye-Waller factor)

תנודות תרמיות של האטומים הקיימות אפילו בטמפרטורות נמוכות ביותר גורמות לכך שבביצוע מדידות מעשיות, התוצאה הנצפית נובעת ממצוץ מסוים של מיקומי האטומים. בנוסף, ייתכן ואי סדר מקומי כלשהו יגרום לאטומים להיות מוזזים ממיקומיהם הנומינליים בצורה אקראית. תופעות אלו ניתן לקחת בחשבון בעת החישוב של גורם הצורה על ידי הכללה של גורם דיבאיי-וולר (Debye-Waller factor), המבטא את התנודות של האטום ממיקומו בשיווי המשקל והמוגדר כ-^[66]

$$(2.23) \quad DWF \equiv e^{-W} = e^{-\frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \frac{\mathbf{B}_j}{8\pi^2} \mathbf{q}}$$

כאשר \mathbf{B}_j הינה מטריצת נפיצה סימטרית עם 6 משתנים בלתי-תלויים. במקרה הפשוט יותר בו קיימת איזוטרופיות, מצטמצמת המטריצה לבעלת גודל בלתי תלוי יחיד B , השווה ל-

$$(2.24) \quad B = 8\pi^2 \sigma^2$$

כאשר σ הוא סטיית התקן של מיקום האטום ממצב שיווי המשקל.

עם התיקון שמוסיף גורם דיבאי-וולר הופכת הנוסחה לגורם המבנה להיות:

$$(2.25) \quad F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N e^{-\frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \frac{\mathbf{B}_j}{8\pi^2} \mathbf{q}} f_j(q) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

כל הנוסחאות והפיתוחים שנעשו עד כה תקפים עם החלפת הביטוי הקודם ל- $F(\mathbf{q})$, ממשוואה

(2.14), לזה המופיע לעיל.

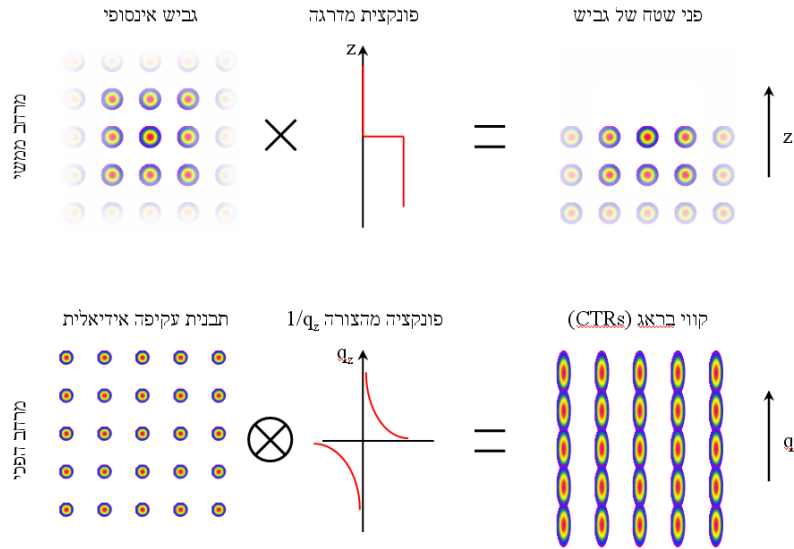
2.3 עקיפה מפני-שטח (Surface x-ray diffraction - SXRD)

עד כה התייחסנו אל הגביש שלנו כשריג גדול, קרוב לאינסופי, בכל שלושת המימדים המרחביים. תמונה שונה מתקבלת כאשר אנחנו בוחנים את הפיזור המתקבל מפני שטח של גביש כזה, ועלינו לקחת בחשבון את הקטימה (truncation) של הגביש באחד המימדים, שנסמנו מכאן ואילך כציר z . הניתוח כפי שעשינו עד כה לשני המימדים האחרים נותר תקף ומוצדק.

כדי לקבל מושג על תבנית הפיזור המתקבלת מפני-שטח נוכל לבחון את הבעיה במסגרת תורת הקונבולוציה (ראה איור 2.9): גביש קטום באחד המימדים שקול להכפלה של גביש אינסופי בפונקצית מדרגה במרחב הממשי. במרחב ההפכי נקבל תבנית שהיא קונבולוציה של תבנית הפיזור מגביש אידיאלי אינסופי – קרי, שיאי בראג חדים – עם פונקציה מהצורה $1/q_z$. התוצאה היא "מריחה" של שיאי הבראג בכיוון ניצב לפני השטח לצורה של רצועות. במידה והחיתוך של פני הגביש נעשה לאורך אחד ממישורי הגביש, כפי שבדרך כלל אכן מתרחש, תחפופנה רצועות אלו זו את זו ותיצורנה את התבניות המוכרות בשם *crystal truncation rods (CTRs)*.^[73] בהעדר מינוח עברי מקובל, נקרא לאותם CTRs או Bragg rods גם בשם קווי בראג.

נרצה גם לקבל מושג מתמטי יותר לתופעה. כאשר אנו מקיימים את תנאי לאואה עבור שניים מהמימדים במרחב ההפכי, אולם לא את התנאי השלישי – כמופיע בנוסחה (2.19), נוכל לגזור את פרופיל העצמה של העקיפה מבחינה מדוקדקת של פונקצית ההתאבכות מ- N חריצים, הרשומה בנוסחה (2.17). עבור N_3 גדול,

$$(2.26) \quad \begin{aligned} |S_{N_3}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3)|^2 &= \frac{\sin^2(N_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 / 2)}{\sin^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 / 2)} \\ &\rightarrow \frac{1}{2 \sin^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 / 2)} \text{ as } N_3 \rightarrow \infty, \text{ for } \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 \neq 2\pi l \end{aligned}$$



איור 2.9: מקורם של קווי בראג (Crystal truncation rods – CTRs או Bragg rods), בעקיפה מפני שטח של גביש כפי שמוסבר מתורת הקונבולוציה.

קירוב זה אינו נכון אמנם בנקודות הבראג עצמן, אך הוא מורה לנו שהעצמה אינה 0 לאורך הכיוון הניצב למשטח. למעשה, עצמת העקיפה המתקבלת מ-CTR שכזה תהיה:

$$(2.27) \quad I_{CTR} = \left| A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(\mathbf{q}) N_1 N_2 \right|^2 \frac{1}{2 \sin^2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 / 2)}$$

וניתן מכאן לקבל הערכה לעצמה זאת ביחס לעצמת העקיפה מנקודת בראג; אם נניח שאורך הקוהרנטיות של קרן ה-X הינו α , ונסמן ב- a את גודלו של תא יחידה, העצמה בנקודת בראג תהיה מסד"ג של $N_1^2 N_2^2 (\alpha/a)^2$. גודלו של N_3 נקבע לפי עומק החדירה של קרן ה-X אל תוך החומר. אם גודלו של זה הוא γ , הרי שבציר הניצב לפני המשטח לוקחים חלק בעקיפה γ/a תאי יחידה. בחומרים ובאנרגיות שאנו עוסקים בהן עומק החדירה של הקרן היא מסד"ג של מספר בודד של מיקרונים ובהנחה ש- $\alpha \approx 100a$ לפחות

$$(2.28) \quad \frac{I(\text{Bragg point})}{I(\text{truncation rod})} \approx N_3^2 \frac{\alpha}{a} \sim 10^9$$

אנו רואים מכאן כי נובע צורך בקרינת X עצמתית ו/או בזמני אינטגרציה ארוכים במהלך המדידה כדי לקבל תמונת עקיפה לאורך קווי בראג.

כמובן שהתוצאות שקיבלנו עד כה דנות על מקרה אידיאלי, רחוק מהמציאות, של גביש הקטום באחד המימדים בצורה חדה וחלקה. ניתן להתאים את הנוסחאות עבור מקרים ומודלים פשוטים המתייחסים לחספוס פני השטח, לבליעה של הקרן בחדירה לעומק הגביש, באופי השונה של הקשרים הכימיים על פני השפה וכיו"ב. אולם כאן למעשה הקירובים והשימוש בתיאורית הקונבולוציה חדלים מלספק מענה פשוט וישיר למעבר ממבנה הגביש לצורת ה-CTR הנמדדים. בנקודה זאת, נוח להתייחס

לגביש שלנו כמורכב משכבה דקה על פני השטח, בה המבנה האטומי יכול להיות שונה במידה זאת או אחרת, מזה עמוק בתוך נפח הגביש.

מעקרון הויגנס ברור לנו כי אכן הפיזור מאטום המוזז ממקומו בגביש אידיאלי יוביל לפאזה יחסית, אשר תשנה את תבנית ההתאבכות המתקבלת. הסימולציות המוצגות באיור 2.10 (א) מדגימות כיצד משתנה עצמת העקיפה לאורך קווי הבראג כאשר שכבת האטומים העליונה בלבד הוזזה ביחס למקומה הנומינלי בשיעור של $\pm 10\%$ מגודלו של תא היחידה. ניתן לראות כי אכן שינויים קלים בפני השטח של הגביש מובילים לשינוי ניכר בצורת עצמת העקיפה לאורך קווי הבראג.

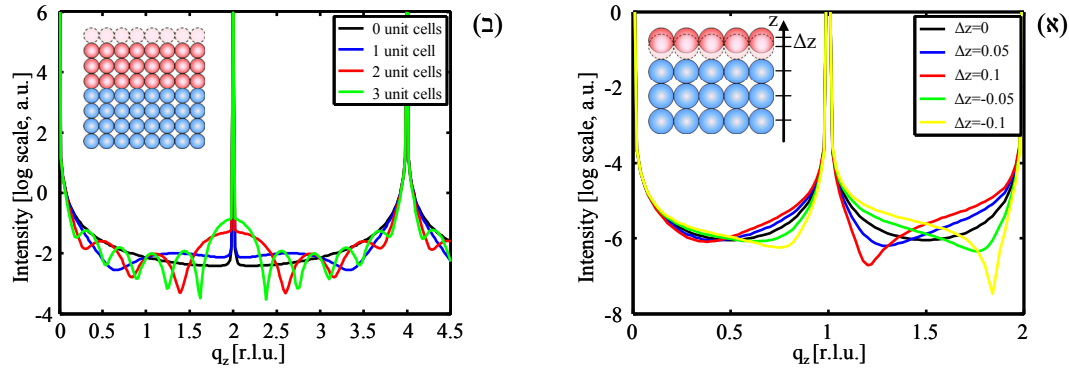
במקרה של שכבות דקות המגודלות על גבי מצע, כפי שקורה במערכות רבות בעלות עניין מדעי וטכנולוגי, מהווה עקיפת קרני ה-X מפני-השטח כלי אידיאלי לקביעת המבנה האטומי של המבנה. זאת כל עוד השכבה מגודלת על פני המצע בצורה אפיטקסית, כלומר תוך שמירה על מבנה תא היחידה של המצע בכיוונים של צירי פני-השטח. איור 2.10 (ב) מציג סימולציה של קווי הבראג המתקבלים עבור שכבה דקה המתווספת על פני הגביש. פסי התאבכות אופיינים נוצרים כתוצאה מהגבולות בין המצע לשכבה ובין השכבה לריק שמעליה. אלו קרויים אוסצילציות לאואה, וניתן להסיק מהמרווחים ביניהם מידע על עובי השכבה.

לסיכומו של סעיף זה, ראינו מהו מקורם של קווי בראג והדגמנו כי קיימת רגישות רבה שלהם לאופי פני השטח של הגביש. בהמשך נסביר את שיטות המדידה של SXRD ואת הדרך לקבל מהן את קווי הבראג וללמוד מכך על מבנה פני השטח של הגביש.

2.4 בעיית הפאזה

המטרה של ניתוח מבני היא קבלת התפלגות האלקטרונים בתא היחידה של הגביש (או בפועל – הסקת מיקומם האטומים של האטומים) מתוך נתוני העקיפה הנמדדים. עם זאת, השגה ישירה ואוטומטית של מטרה זאת אינה אפשרית, כיוון שהמידע שניתן לאסוף בצורה ישירה כולל אך ורק את עצמות גורמי המבנה ולא את הפאזה שלהם. אי לכך, בכדי לקבל את צפיפות האלקטרונים על ידי התמרת פורייה של גורמי המבנה, יש לגזור בצורה כלשהי את המידע החסר.^[65]

הדרך הקלאסית להגיע לצפיפות האלקטרונית שהובילה לתבניות העקיפה הנמדדות, תוך עקיפה של בעיית הפאזה, היא על ידי התאמה של מודל. בחירה של מודל התחלתי ושינוי פרמטרים מוגדרים מראש שלו, מובילה לתבניות עקיפה שניתן לבחון את התאמתן לזו הנמדדת, שכן הדרך הישירה – של קבלת תבנית הפיזור מתוך ידיעת מבנה הצפיפות האלקטרונית – אפשרית בקלות יתירה. עם זאת, סובלת דרך זאת לפתרון המבנה האטומי מחסרונות ובעיות רבות, הן טכניות והן מהותיות; בשל מידת המורכבות הרבה של מערכות מסוימות דורשת השיטה ביצוע התאמות רבות, עם פרמטרים חופשיים רבים ומודלים התחלתיים רבים. את אלו לא ניתן לדעת אפריורית, כמובן. דרכים שונות לחתירה אל התאמה אופטימאלית עלולות להוביל לתוצאות סופיות שונות מאד זו מזו.^[66]



איור 2.10: דוגמאות של רגישות פרופיל עצמת ה-CTR עבור שינויים במבנה פני השטח של הגביש: (א) הזזה של השכבה העליונה בגביש בכיוון הניצב לפני השטח, בחלקים של גודל תא יחידה. (ב) הוספת שכבה על פני הגביש יוצרת שינוי ברוחב של שאי הבראג, כמו גם אוסצילציות בינהן. במקרה זה מוצגת סימולציה של עצמת העקיפה המתקבלת בעת הוספת שכבות דקות של AlAs על גבי מצע GaAs – שני חומרים בעלי מבנה גבישי זהה וקבוע שריג דומה. היחידות בציר x הן q - של השריג ההפכי (r.l.u. – reciprocal lattice unit). שים לב כי עצמת העקיפה בציר y הינה בסקלה לוגריתמית.

2.4.1 שיטות ישירות למציאת הפאזה (Direct methods)

מטרתן של שיטות קריסטלוגרפיות ישירות היא לפתור את בעיית הפאזה על ידי הערכת הפאזה של גורמי המבנה המרוכבים, מתוך העצמות הנמדדות. שיטות כאלו עושות גם שימוש באילוצים הקיימים על הצפיפות האלקטרונית הגורמת לפיזור, כמו לדוגמה שזו חייבת להיות אי-שלילית בכל נקודה במרחב (*positivity constraint*) ומרוכזת בעיקרה סביב נקודות מסוימות, בהן יושבים האטומים (*atomicity*).^[74,66,65]

בעבודה זאת נתמקד בשיטה העושה שימוש באלגוריתם תִּרְרוּר (איִטֵרַצְיָה) לאחזור הפאזה (*iterative phase retrieval algorithm*). הרעיון הבסיסי העומד מאחורי אלגוריתמים אלו הוא להתחיל מניחוש שרירותי עבור נתוני הפאזה הלא-ידועים, ולעבור בין המרחב הממשי למרחב ההפכי תוך שימוש בהתמרות פורייה מתאימות. בכל איטרציה מיושמים האילוצים הידועים – קרי, האילוצים האפריוניים המתוארים לעיל במרחב הממשי, וגדלי גורמי המבנה המדודים באופן ניסויי במרחב ההפכי – על ההערכה הנוכחית של גורמי המבנה והמבנה האלקטרוני במרחב הממשי. ההערכה החדשה של הפאזה משמשת נקודת ההתחלה עבור האיטרציה הבאה. בסופו של התהליך יש להגיע לעקביות בין גורמי המבנה החזויים, העומדים באילוצים, לעצמות המדודות.^[66]

COBRA 2.4.2

שיטה כזאת לפתרון בעיית הפאזה עבור פני שטח פותחה על-ידי י. יעקבי (Y. Yacoby) ושותפיו ומכונה בשם *Coherent Bragg Rod Analysis (COBRA)*.^[75, 76] השיטה מיועדת לפתרון המבנה של שכבות דקות אפיטקסיות השומרות על המבנה המחזורי של המצע עליהן הן יושבות בשני המימדים האופקיים.

הצפיפות האלקטרונית במרחב הממשי ניתנת לייצוג כמורכבת מסכום שני חלקים: חלק ייחוס (רפרנס) ידוע ρ_{ref} , הכולל את המצע שמבנהו ידוע ומודל פשטני של השכבה, וחלק שני שאינו ידוע המציג את הסטייה של הצפיפות האלקטרונית האמיתית, בפועל, מזו של הרפרנס ρ_{diff} . כיוון שהתמרת פורייה הינה התמרה ליניארית, הדבר מתקיים גם במרחב ההפכי: גורם המבנה המרוכב של המבנה הממשי, שנסמנו ב- T , הינו סכום של גורם המבנה של הרפרנס S ושל ההפרש הלא ידוע U :

$$(2.29) \quad T(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}) + U(\mathbf{q})$$

עבור שתי נקודות לאורך קווי הבראג, המרוחקות זו מזו $\Delta\mathbf{q}$ מתקיים:

$$(2.30) \quad \begin{aligned} T\left(\mathbf{q} - \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) &= S\left(\mathbf{q} - \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) + U\left(\mathbf{q} - \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) \\ T\left(\mathbf{q} + \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) &= S\left(\mathbf{q} + \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) + U\left(\mathbf{q} + \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) \end{aligned}$$

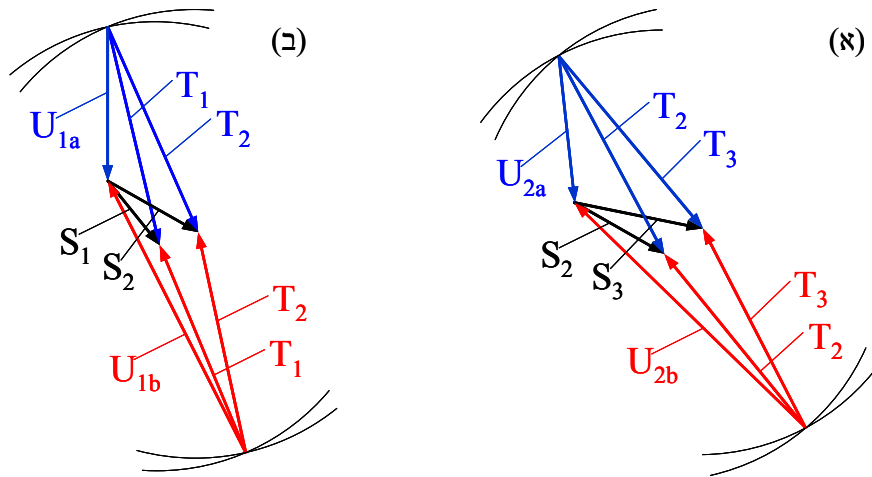
גורמי המבנה המרוכבים הינם פונקציה המשתנה בצורה רציפה לאורך קווי הבראג. נעשה כעת שימוש בקירוב, אותו נצדיק בהמשך, כי החלק הלא ידוע של גורם המבנה $U(\mathbf{q})$ משתנה לאט ביחס לזה הידוע $S(\mathbf{q})$:

$$(2.31) \quad U\left(\mathbf{q} - \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) \approx U\left(\mathbf{q} + \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) = U_a(\mathbf{q})$$

נכניס קירוב זה למשוואה (2.30) וניקח את הערכים המוחלטים בה. נקבל

$$(2.32) \quad \begin{aligned} |T_1| &= \left| T\left(\mathbf{q} - \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) \right| = \left| S\left(\mathbf{q} - \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) + U_a(\mathbf{q}) \right| = |S_1 + U_a| \\ |T_2| &= \left| T\left(\mathbf{q} + \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) \right| = \left| S\left(\mathbf{q} + \frac{\Delta\mathbf{q}}{2}\right) + U_a(\mathbf{q}) \right| = |S_2 + U_a| \end{aligned}$$

ערכים מוחלטים אלו במשוואה (2.32) פרופורציוניים למעשה לשורש ערכי העצמה הנמדדים בניסוי. כך קיבלנו למעשה שתי משוואות ממשיות הניתנות לפתרון עבור משתנה מרוכב בלתי ידוע אחד, U_a . נתבונן בייצוגים הגרפיים של שני זוגות משוואות כאלו, כמוצג באיור 2.11(א). באיור נראות ההצגות של הגדלים הרלוונטיים במשוואה במרחב המרוכב, כאשר ארכי החצים מעידים על האמפליטודות שלהן, והכיוון – על הפאזה. S_1 ו- S_2 – המתייחסים כזכור לרפרנס, מקובעים הן



איור 2.11: הצגה גרפית של משוואה (2.32) במרחב המרוכב עבור שני זוגות של נקודות סמוכות 1,2 ו-2,3.

באורכייהם והן בכיווניהם. עבור T_1 ו- T_2 ידועים רק אורכייהם, כפי שנמדדו בניסוי. ניתן להוכיח כי קיימים, באופן כללי, שני פתרונות למשוואה - U_a ו- U_b , המתאימים לשתי נקודות החיתוך של המעגלים שמגדירים T_1 ו- T_2 . אלו מוצגים בכחול ובאדום באיור. כדי להבחין בפתרון הנכון מבין השניים, נבחן את זוג הנקודות הסמוכות – העולות מן המשוואות עבור T_2 ועבור T_3 , המתייחס למשוואה ב- $\mathbf{q} + 3\Delta\mathbf{q}/2$, כמופיע באיור 2.11(ב). באמצעות שימוש בהנחה כי U משתנה לאט, זוג הפתרונות U_1 ו- U_2 המשתנה במידה המועטה יותר הוא הפתרון הנכון. באיורים פתרונות אלו הם U_{1a} ו- U_{2a} .

דרך זאת מספקת לנו את גורמי המבנה הלא ידועים, ומכאן ניתן לחשב את הפאזה של גורמי המבנה הכוללים. התמרת פורייה הפוכה שלהם תניב הערכה של הצפיפות האלקטרונית הכוללת של המערכת.

הקירוב שעשינו במשוואה (2.31) תקף, כאמור, רק אם קצב השינוי של U קטן במידה ניכרת מזה של S . דבר זה מושג בשני אופנים:

1. אנו בוחרים את הצפיפות האלקטרונית של הרפרנס להיות דומה לזו של המערכת האמיתית, וכך דואגים כי גורמי הפיזור הינם מאותו סדר גודל.
2. אנו עושים שימוש בתכונה של התמרת פורייה, לפיו הזזה של מערכת הצירים במרחב הממשי בשיעור של \mathbf{R} – אף שאינה משפיעה על גדלי גורמי המבנה הנמדדים – מוסיפה להם גורם פאזה של $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$. עבור אטום היושב במיקום \mathbf{r} קרוב לראשית הצירים החדשה, ישתנה גורם הפאזה הכולל $e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{r})}$ לאט יחסית לאטום היושב רחוק ממנה. כיוון שכך נוכל על ידי בחירה של ראשית הצירים קרוב לאזור עם הצפיפות האלקטרונית הלא-ידועה לגרום לשינוי איטי של פאזת גורם המבנה הלא-ידוע ביחס לזה הידוע.

בעוד הנקודה השנייה הינה טכנית בעיקרה, הרי שזו הראשונה מציגה בעיות מסוימת. בדיוק בשל הקושי להתחיל מהערכה התחלתית טובה מספיק, אנו זקוקים לשיטות ישירות לאחזור הפאזה.

לאחזור הפאזה. בנוסף, המודל ההתחלתי המשוער יכול להיות גם מאד ומקורב ואין צורך בקביעה התחלתית של מודל קרוב במיוחד למציאות.

ה-COBRA כבר הוכיחה עצמה בעבר ככלי חזק ויעיל לפתרון מבנים של פני שטח רבים,^[66, 76]

^[81] ואף יושמה עבור מערכות של נקודות קוונטיות המגודלות אפיטקסית על מצע.^[38, 64]

פרק שלישי

שיטות נסיוניות

3.1 עקיפת קרני X מפני שטח (SXR)

שיטת הניסוי העיקרית בה נעשה שימוש בעבודה זאת הינה של מדידות עקיפת קרני X, שהעקרונות הפיסיקליים העומדים מאחוריהן תוארה בפרק הקודם. כיוון שהמדידות הינן של פיזור ממספר בודד של שכבות אטומיות יש צורך בקרינת X בעלת עצמה גדולה מאד כדי לקבל אותות פיזור משמעותיים. מתקני סינכרוטרון מדור שלישי מתוכננים לספק קרינת X עם בהירות גדולה פי 10^{15} מזו של מקורות מעבדה קונבנציונליים כגון sealed tube and rotating anode generators. בנוסף, לסינכרוטרון יתרון נוסף ביכולתו לספק קרינה באורך גל מתכוונן בדיוק של חלקי eV ועם רוחב פס צר במיוחד, בטווח רחב מאד של אנרגיות קרינת X.^[27]

המדידות בעבודה זאת נעשו ב-7 GeV Advanced Photon Source שנמצא ב-Argonne

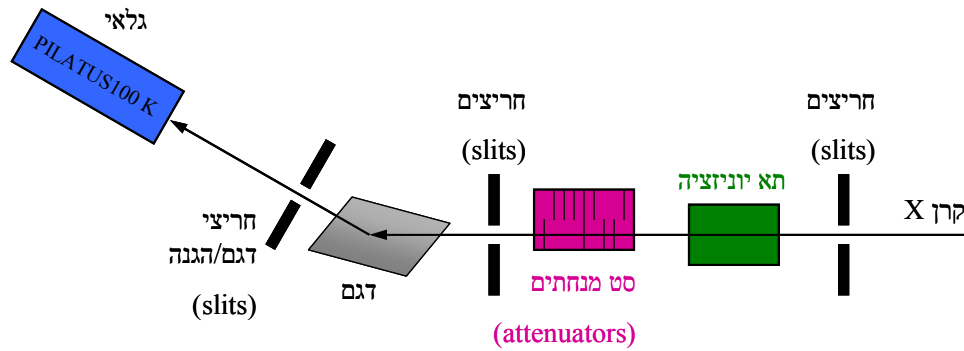
Argonne National Laboratory אשר באילינוי, ארה"ב.^[99]

עקרון הפעולה הבסיסי של סינכרוטרון כזה הוא כדלקמן: אלקטרונים מואצים באמצעות שדות השמליים למהירויות קרובות למהירות האור, בעוד שדות מגנטיים דואגים לשמור על תנועה מעגלית של האלקטרונים בתוך המאיץ. מתקני החדרה (insertion devices) הנמצאים במקטעים הישרים של טבעת אחסון המטען, כגון wigglers ו-אונדולטורים (undulators) משמשים לייצור קרינת סינכרוטרון בהירה מאד וממוקדת על ידי שימוש בשדות מגנטיים משתנים הגורמים לאלקטרונים לנוע במסלולים אוסצילטוריים.^[69, 27]

קרן ה-X המיוצרת כך עוברת בהמשך מיקוד ומונוכרומטיזציה נוספים באמצעות מראות וגבישים, בהתאמה. המונוכרומטור מורכב מזוג גבישי Si(111), שהראשון בהם מקורר בקביעות באמצעות חנקן נוזלי, בשל עצמת הקרן הגדולה הפוגעת בו. מונוכרומטור זה מספק קרן עם רוחב פס של $\Delta E \sim 10^{-4} \cdot E$, קרי מסדר-גודל של 1eV עבור האנרגיות בהם אנו עובדים. נתיב הקרן נמצא תחת ואקום גבוהה עד להגעת הקרן אל תא המדידה, כדי להפחית את אובדן העצמה בעקבות פיזורים ובליעה.

3.1.1 מערכת הניסוי

באור 3.1 מוצג תרשים סכמתי של נתיב הקרן המגיעה אל תא המדידה, אחרי שעברה מונוכרומטיזציה והקבלה (קולימציה) על ידי מערך האופטיקה. זו עוברת ראשית דרך זוג חריצים (slits), אופקי ואנכי. משם היא מגיעה אל תא יוניזציה אשר עוקב אחר שטף הקרן אחרי כל הרכיבים האופטיים, ולפני הנחתת העצמה שלה באמצעות אמצעי ההנחתה.



איור 3.1: תרשים מהלך הקרן בתא המדידה

מערך של פיסות אלומיניום וטיטניום בעוביים שונים, שניתן להכניסם ולהוציאם מנתיב הקרן, משמש להנחתת עצמתה. מידת ההנחתה של כל אחד מהחומרים משתנה כתלות באנרגיית הקרן, וסט קבוע מראש של מְנַחְתִּים (attenuators) מכויל בתחילת הניסוי.

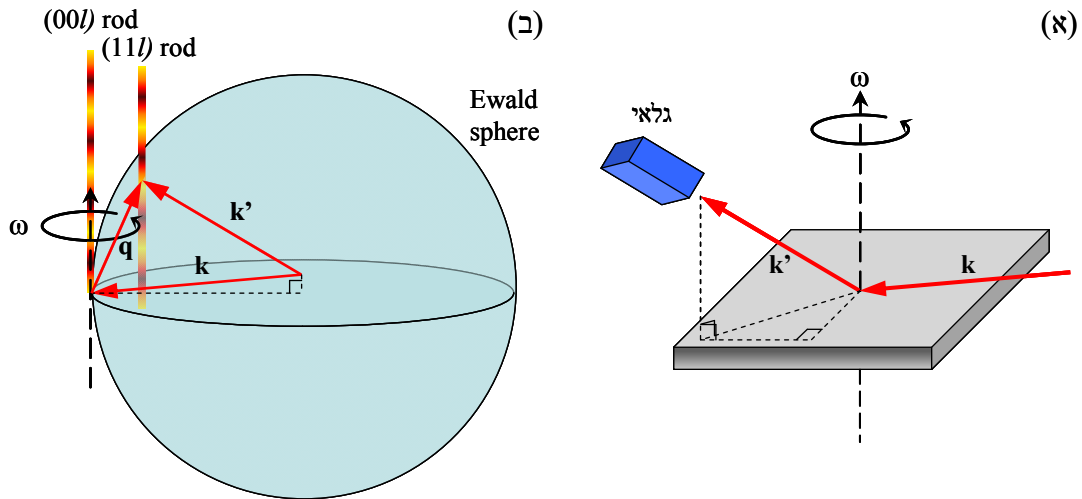
זוג נוסף של חריצים אופקיים ואנכיים ניתנים לשליטה נמצא בהמשך, ומיועד להגדרת גודל חתך הקרן הפוגע בדגם. זה יושב על גבי גוניומטר כפי שיתואר מיד.

הקרן המתפזרת מהדגם עוברת שוב דרך חריצים, המצויים קרוב ככל הניתן לדגם עצמו, והמיועדים למנוע כניסה של קרינה המתפזרת מגורמים אחרים, כגון כיפת הבריליום (Be) בה יושב הדגם תחת ואקום. הגלאי היושב בסופו של הנתיב הוא גלאי שטח מסוג PILATUS 100K שעליו יפורט בהמשך.

במרכז מערכת הניסוי אליה מגיעה הקרן, כ-60 מטר אחרי ה-אונדולטור, נמצא הגוניומטר מסוג Newport Kappa 6-Circle Diffractometer, ועליו נמצאים הדגם והזרוע עליה מותקן הגלאי. ארבעה מנועי סיבוב עבור הדגם ושניים נוספים עבור זרוע הגלאי מסוגלים להביא את אלו לכל זווית נדרשת, בדיוק של מיקרו-רדיאנים בודדים.

עבור מרבית קווי הבראג הנסרקים מתבצעת כניסת הקרן לגביש בזווית מלחכת (grazing angle) של כ- 3° - 5° בינה ובין פני הגביש. זאת כדי להגביל את עצמת הפיזור מהגביש הנפחי (bulk), שכן בזווית כניסה אלו עומק החזירה של קרני ה-X לגביש קטן.

העקרון העומד בבסיס הגיאומטריה של מדידות עקיפת פני שטח מוצג בתרשימים שבאיור 3.2. התנאי לפיזור אלסטי בנקודה מסוימת (hkl) – קרי, בערך מסוים של וקטור הפיזור \mathbf{q} – מתקיים כאשר נקודה זאת מתלכדת עם ה-*Ewald sphere*. כדור דמיוני זה במרחב ההפכי קבוע במקומו שכן הוא מוגדר על ידי גודלו וכיוונו של וקטור הגל של הקרן הנכנסת. הגעה להתלכדות שכזו, עבור קו בראג שאינו עובר בראשית (קרי *non-specular rod*), אפשרית על ידי סיבוב הדגם סביב הציר הניצב למשטח שלו, דבר המתאים במרחב ההפכי לסיבוב סביב הכיוון של קו הבראג $(00l)$. עבור קו בראג מסוים $(H K l)$ – כאשר H, K קבועים שלמים והסריקה מתבצעת על פני האינדקס l – מגבילה אותנו גיאומטריה זאת לטווח ערכים, בין l_{min} ל- l_{max} , אותם ניתן למדוד.



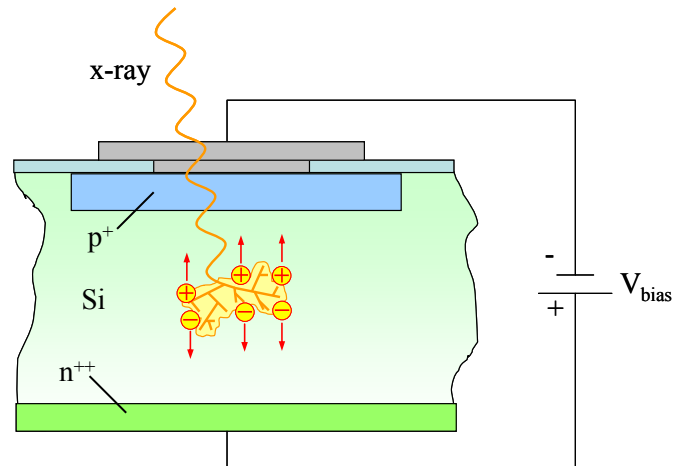
איור 3.2: הגיאומטריה מאחורי מדידות SXRD במרחב הממשי (א) ובמרחב ההפכי (ב).

לכל נקודה דרושה לאורך קו הבראג מחשבת התכנה את זווית הסיבוב הדרושה, עבור הדגם – סביב ציר הקבוע מראש – ועבור הגלאי, כדי להביאם לנקודה המתאימה על גבי ה-Ewald sphere.

3.1.2 הגלאי

חלק עיקרי במערכת הניסוי הוא הגלאי, אשר הינו כאמור גלאי שטח (area detector) מדגם PILATUS 100K^[82]. הגלאי מורכב ממערך דו מימדי של כמאה אלף פיקסלים של דיודות סיליקון, אשר פגיעה של פוטון בהם תגרום ליצירת "ענן" מטען אשר נשאבים אל האלקטרודות באמצעות מתח חשמלי. סכימה של פיסקל כזה מוצגת באיור 3.3. "ענן" מטען שכזה יוצר פולס אנלוגי, ובמידה וזה עובר ערך סף (threshold) מסוים שניתן לקביעה, אות דיגיטלי מיוצר במערך ערוצי הקריאה המחוברים לדיודות ואשר הינן בעלי טווח דינאמי של 20 ספיות (ביטים). קביעה מתאימה של ערך הסף מאפשרת למנוע בגלאי קריאה של פוטונים בעלי אנרגיה נמוכה מזו של הקרן הפוגעת בגביש. במהלך הניסויים נעשה שימוש בקרן בעלת אנרגיה הקרובה אל סף-הבליעה של יסודות בדגם (ראה סעיפים 2.2.4 ו-3.1.5). אנרגיות אלו הינן קרובות לקווים ספקטריים של פליטה פלואורסנציה (fluorescence) אותה נוכל שלא לכלול במדידות העצמה, באמצעות קביעת אנרגיית סף מתאימה בגלאי.

בשל אי אחידות מלאה בין החומרים בגלאים השונים המרכיבים את המערך תתכן רגישות שונה במעט בין הפיקסלים. בנוסף, יכולה קרינה חזקה להשפיע על התגובה שלהם, באופן זמני או קבוע. מדידת כיוול, המתבצעת באמצעות מספר רב של חשיפות ארוכות לעצמת קרינה אחידה, מוסיפה לנו גורם תיקון עבור כל פיקסל במערך כדי לקבל רגישות אחידה יותר של הפיקסלים.



איור 3.3: שרטוט סכמתי של פיקסל בגלאי PILATUS

3.1.3 תהליך הניסוי

המערכת כולה – הן ציוד הניסוי והן מערכת איסוף הנתונים – נשלטים דרך תכנת EPICS. תכנת LabView ייעודית עבור מדידות ה-COBRA מבצעת את חישובי הזוויות הדרושות כדי לקבל את מיקומי המנועים הנחוצים לכל מיקום $(H K L)$ מבוקש, ומתקשרת עם המערכת דרך תכנת ה-EPICS. טרם הרצת סריקות ה-CTR הנחוצות, מתבצע הליך כיוול והכוונה של המערכת. זאת במטרה להגיע לדיוק הדרוש (דיוק של מספר מיקרו-רדיאנים, כאמור) במיקומי וכיווני הגונומטר, הגלאי, הדגם והקרן. בקיצור נמרץ, כולל הליך זה את הפעולות הבאות:

- קביעה מדויקת של צירי סיבוב מנועי הגונומטר
- מציאת מרכז הגונומטר (נקודת מפגש צירי הסיבוב)
- כיוון של ה-אונדולטור וכיוול של המונוכרומטור
- הזזה של הגונומטר כך שהקרן הנכנסת עוברת במרכז
- מציאת כיוון הקרן הנכנסת
- קביעה של הכיוון והמיקום של הגלאי
- ביצוע מדידת כיוול של הגלאי (ראה לעיל)
- התקנה של הדגם וכיוון שלו יחסית לקרן ולצירי הגונומטר
- מציאה של תא היחידה של הדגם (פירוט בהמשך)
- קביעת סט מנחתים (attenuators) וכיוולם

מציאת הכיוונים הקריסטלוגרפיים של תא היחידה של הדגם (תא היחידה של המצע – עליו מגודלות השכבות/הנקודות) מתבצעת על ידי חיפוש של עקיפות בראג ממנו. מנועי הגונומטר מוזזים בצורה עדינה כדי להביא את סיגנל ההחזרה למקסימום ובנקודה קבועה על פני הגלאי. לאחר מציאה של מספר נקודות בראג שכאלו, ניתן לחשב את גדליהם וכיווניהם של וקטורי הבסיס של תא היחידה ומכאן –

בהתאם לאנרגיית וכיוון הקרן – למצוא את מטריצת המְכָנָן (*orientation matrix*) של הדגם. בהמשך, מתבצע גם כיוונון נוסף לכל נקודות הבראג לאורך ה-CTR שייסרקו.

מרגע שהמערכת והדגם כווננו, ונמצאה מטריצת המכוון, נמדדות עצמות העקיפה לאורך קווי בראג. הסריקה מתבצעת עבור סט של קווי בראג במרחב ההפכי – כל אחד מהם מוגדר על ידי אינדקסים H ו- K קבועים ו- l הנע לאורך הטווח הנסרק (ראה סעיף 2.3 בנושא של קווי בראג). בכל נקודה כזאת מתבצעת חשיפה של הגלאי לתמונת העקיפה במשך מספר שניות כדי לקבל יחס אות לרעש טוב. המערכת מפעילה בהתאם לצורך את המנחתים כדי להקטין את עצמת הקרן בנקודות הקרובות לשיאי בראג, בהם עצמת העקיפה גדולה ועלולה להביא לרוויה של האות בגלאי. המדידות נעשות ברזולוציית דגימה של ~ 50 נקודות ל-r.l.u. (reciprocal lattice unit - יחידת שריג הפכי).

כדי לקבל בסופו של דבר את הצפיפות האלקטרונית במרחב הממשי באופן משביע רצון, יש צורך כי יהיה ברשותנו סט שלם של עצמות העקיפה המדודות בתחום מסוים במרחב ההפכי. כאשר אנו אומרים שלם הכוונה היא כי תהיינה ברשותנו מדידות של עצמות העקיפה בתחום מסוים: $H, K \in [-N, N]$ (מספרים שלמים), ו- $l \in [-l_{max}, l_{max}]$ (ממשי). גודלו של תחום זה במרחב ההפכי יהיה פרופורציוני הפוך לרזולוציית התוצאות שלנו במרחב הממשי. בפועל, לא ניתן לבצע מדידה בצורה ישירה עבור l שלילי ולכן יש להשתמש בכך כי קיימת סימטריה של גורמי המבנה סביב הראשית. כיוון שהתמרת הפורייה שלהם מניבה ערך ממשי, מתקיים

$$(3.1) \quad F(h, k, l) = [F(-h, -k, -l)]^*$$

ומכאן ניתן למצוא את גורמי המבנה גם עבור ערכי l שליליים.

כללי ברירה, המתקבלים מסימטריות הגביש, קובעים אלו שיאי בראג מותרים ואלו אסורים. כל החומרים בהם נעסוק בעבודה זאת הינם מוליכים למחצה מסוג III-V, בעלי מבנה גבישי מסוג Zinc-blende (ראה איור 2.1א). אינדקסי-מילר הדרושים לקיום עקיפת בראג הינם שלֶשָה h, k, l אשר כולם זוגיים או כולם אי-זוגיים. עצמת העקיפה שתתקבל בקווי בראג עם אינדקסים H, K בעלי זוגיות מעורבת (זוגי ואי-זוגי או להיפך) תהיה זניחה בלבד.

גם מבין הקווים שלאורכם קיימת עצמת עקיפה משמעותית, קיימים יחסי סימטריה, אשר מאפשרים לנו למדוד אך חלק מהם כדי לקבל סט שלם בתחום הרצוי. שקילות הסימטריה היא כדלקמן:

$$(3.2) \quad \left. \begin{aligned} (HKL) &\equiv (KHL) \equiv (\bar{H}K\bar{L}) \equiv (H\bar{K}L) \equiv \\ &\equiv (\bar{K}HL) \equiv (K\bar{H}L) \equiv (\bar{H}\bar{K}L) \equiv (\bar{K}\bar{H}L) \end{aligned} \right\} \text{for } H, K \in 2\mathbb{N}(\text{even})$$

$$\left. \begin{aligned} (HKL) &\equiv (KHL) \equiv (\bar{H}\bar{K}L) \equiv (\bar{K}\bar{H}L) \\ (\bar{H}K\bar{L}) &\equiv (\bar{K}HL) \equiv (H\bar{K}L) \equiv (K\bar{H}L) \end{aligned} \right\} \text{for } H, K \in 2\mathbb{N}+1(\text{odd})$$

במדידות שנבצע, כדי לכסות את התחום במרחב ההפכי של $H, K \in [-3, 3]$ (סה"כ 49 קווי בראג), יהיה עלינו למדוד לאורך תשעת הקווים הבאים: $(00L)$, $(11L)$, $(1\bar{1}L)$, $(20L)$, $(22L)$, $(3\bar{3}L)$, $(31L)$, $(3\bar{1}L)$, $(33L)$.

3.1.4 עיבוד הנתונים

לאחר שבוצעו המדידות והושג סט של עצמות CTR, יש ראשית להכניס מספר תיקונים לנתונים אלו לפני עיבוד שלהם בטכניקת ה-COBRA שהעקרון העומד בבסיסה תואר לעיל (סעיף 2.4.2). בשלב ראשון יש לזהות התמונות החשיפה של הגלאי את האות ולהסיר את עצמת הרקע. האות המתקבל עובר את התיקונים הדרושים הנובעים מהפולריזציה של הקרן, ותלויים בזווית הפגיעה של הקרן בדגם. כעת יש בידינו סט שלם ומתוקן של עצמות העקיפה בטווח מסוים עליו ניתן לבצע את העיבוד לפי שיטת ה-COBRA, למציאת הפאזות של גורמי הפיזור, והגעה לצפיפות אלקטרונית תלת-מימדית של המבנה האטומי.

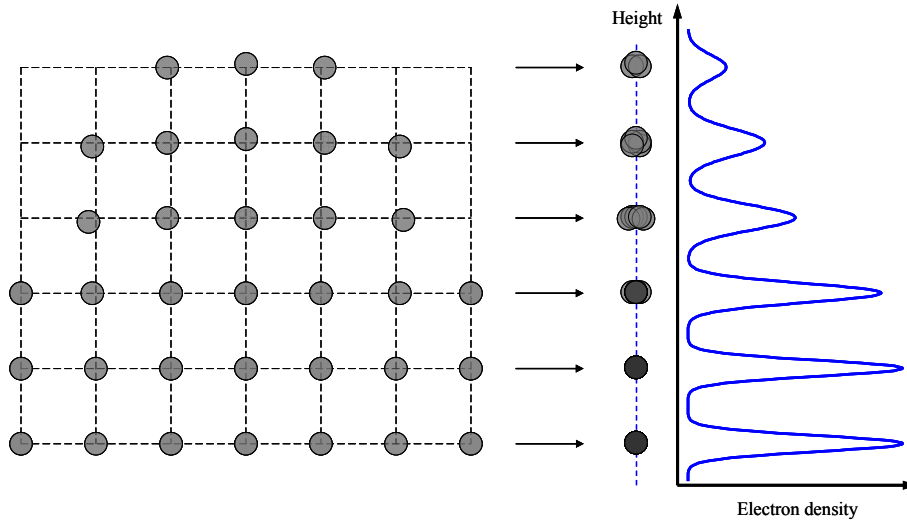
התמונה במרחב הממשי התלת-מימדי שמספקת ה-COBRA, הינה ה-*folded structure* קרי – מבנה המתקבל מ"קיפול" כלל הצפיפות האלקטרונית אל תא יחידה של המצע בכיוונים הרוחביים, באמצעות מספר שלם של וקטורי בסיס של תא היחידה. איור 3.4 מדגים זאת. אנו מקבלים למעשה תמונה שהיא טור, ניצב לפני הדגם, אשר גודלו כגודל תא יחידה בכיוונים הרוחביים, ואליו מוזזים כל האטומים במבנה.

אי לכך, יש לנקוט משנה זהירות במתן פירוש למפת הצפיפות האלקטרונית הזאת, שכן אנו מקבלים מיצוע מסוים על מיקומי האלקטרונים, שייתכן וניתן לפרשו – במרחב התלת מימדי האמיתי – בכמה דרכים.

3.1.5 שימוש בנפיצה אנומאלית

בעבודה זאת נעשה שימוש בהרחבה של טכניקת ה-COBRA, המנצלת את תכונת הנפיצה האנומאלית של יסודות שונים באנרגיות קרני X מתאימות (ראה סעיף 2.2.4). כאמור, בקרבת אנרגיה מסוימת (סף בליעה) – המשתנה מיסוד כימי אחד למשנהו – משתנה גורם הצורה האטומי. ערכו של החלק הממשי של פוחת (מערך השווה בקירוב למספר האטומי של היסוד), ומתווסף לו חלק מדומה. באיור 3.5 מוצגים ערכי גורם הצורה האטומי של היסודות גליום (Ga) ו-ארסן (As). אם נעבוד עם קרן באנרגיה קרובה לסף בליעה כזה, תופחת עצמת הפיזור מהיסוד המתאים במבנה. על ידי מדידות עקיפה בשתי אנרגיות קרן שונות, והשוואת מפות הצפיפות האלקטרונית המתקבלות, ניתן למצוא את הריכוז היחסי של יסוד מסוים, במיקום ספציפי ב-*folded structure*.

כיוון שנעבוד עם מוליכים למחצה מסוג III-V, המורכבים מהיסודות גליום ואינדיום (In) מקבוצה III וארסן ואנטימון (Sb) מקבוצה V, נוכל לזהות את הריכוז היחסי של גליום/אינדיום או ארסן/אנטימון בכל אחד מהמיקומים בתא היחידה (מיקומי האטומים מקבוצה III מופרדים מרחבית מאלו של קבוצה V בתא היחידה). בטבלא 3.1 מוצגים גורמי הצורה האטומיים של ארבעת היסודות בשתי



איור 3.4: הדגמה של המבנה ה"מקופל" (folded structure) אשר מספקת שיטת ה-COBRA. משמאל: תזוזה של האטומים יחסית לתא היחידה של המצע (מקווקו) בשכבות העליונות – המתארות את הנקודה הקוונטית – תתפרש כמיצוע של מיקומיהם, יחסית לתא היחידה. גרף הצפיפות האלקטרונית לאורך קו העובר בניצב לפני השטח (כחול מקווקו) המתקבל ייראה כמו זה המופיע בצד ימין.

האנרגיות בהן בוצעו הניסויים – 10.360keV (כ-5eV מתחת לסף הבליעה של גליום) ו-11.864keV (כ-5eV מתחת לסף הבליעה של ארסן).

אנרגיה	גליום (Ga)	ארסן (As)	אינדיום (In)	אנטימון (Sb)
	Z=31	Z=33	Z=49	Z=51
$E_1=10.360\text{keV}$	19.85	31.21	49.05	51.06
$E_2=11.864\text{keV}$	30	21.65	48.89	50.94

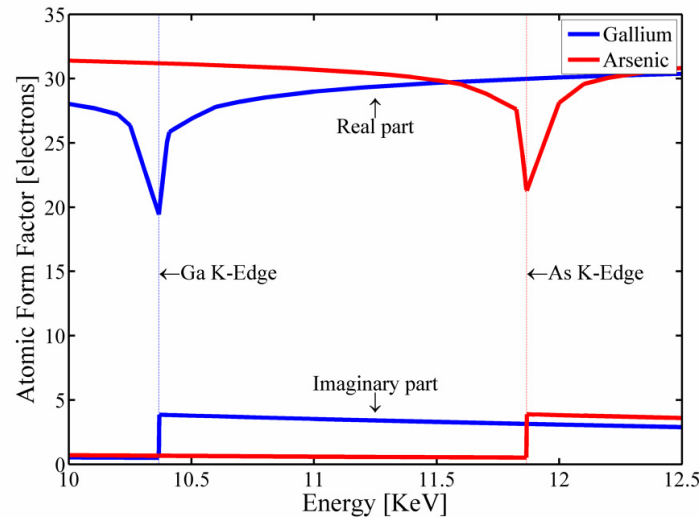
טבלא 3.1: החלק הממשי של גורם הצורה האטומי של גליום, ארסן, אינדיום ואנטימון כתלות באנרגיה של קרן ה-X.^[71]

ניתן לראות כי גורם הצורה כמעט ואינו משתנה עבור אינדיום או אנטימון, אך עבור האינדיום והארסן קיימים יחס של כ-2/3 בין גורמי הצורה באנרגיות השונות. אם נסמן ב- $R_{G/A}$ את היחס בין סכומי הצפיפות האלקטרונית סביב מיקום מסוים בשתי האנרגיות (Ga Edge ו-As Edge) נוכל לקבוע את החלקים היחסיים של האינדיום/גליום ושל הארסן/אנטימון, במקום בו יש חומר מסוג $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}_y\text{Sb}_{(1-y)}$ במיקום של אטום מקבוצה III:

$$(3.3) \quad x = \frac{f_{In1} - R_{G/A}f_{In2}}{R_{G/A}f_{Ga2} - f_{Ga1} + f_{In1} - R_{G/A}f_{In2}}$$

ובמיקום של אטום מקבוצה V (במידה ומצוי אנטימון במערכת, כמובן):

$$(3.4) \quad y = \frac{f_{Sb1} - R_{G/A}f_{Sb2}}{R_{G/A}f_{As2} - f_{As1} + f_{Sb1} - R_{G/A}f_{Sb2}}$$



איור 3.5: גורם הצורה האטומי של היסודות גאליום (בכחול) וארסן (באדום), כתלות באנרגיה. מוצגים הן החלק הממשי והן החלק המדומה עבור כל אחד מהם.

כאשר f_{Ga1} , f_{Ga2} מסמנים את גורם הצורה של גליום באנרגיות E_1 ו- E_2 , בהתאמה, וכן הלאה עבור היסודות הנוספים.

שימוש בנפיצה אנומאלית ב-COBRA כבר יושם בעבר עבור נקודות קוונטיות שגודלו בשיטת Stranski-Krastanov במערכות של $^{[64]}$ InAs/GaAs, ושל $^{[27, 38]}$ InSb/GaAs – גם כאלו שגודלו בשיטת Droplet Heteroepitaxy – ואפשר לזהות ערבוב של חומרים בין המצע והנקודות.

3.2 אמצעי אפיון נוספים

3.2.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

המיקרוסקופ האלקטרוני הסורק (*Scanning Electron Microscope – SEM*) עושה שימוש בקרן אלקטרונים באנרגיה גבוהה כדי להדמות את פני השטח של הדגימה. קרן האלקטרונים ממוקדת על-ידי עדשות מגנטיות וסורקת את פני השטח. באמצעות האותות המתקבלים כתוצאה מהאינטראקציה בין האלקטרונים לדגימה ניתן לקבל נתונים על המבנה המורפולוגי, ההרכב הכימי ותכונות נוספות. האותות הנאספים כוללים כאלו שנוצרו על-ידי אלקטרונים משניים (*Secondary electrons*) הנפלטים מפני השטח של הדגימה, אלקטרונים המוחזרים ממנה (*Backscattered electrons – BSE*), קרני X הנפלטים כאשר קרן האלקטרונים מסירה אלקטרון מהקליפה הפנימית של אטום ואלקטרון באנרגיה גבוהה יותר תופס את מקומו, מדידות אופטיות (*Cathodoluminescence – נְהוֹרָנוּת קתודית*) ואחרים. בשל קרן האלקטרונים הצרה, למיקרוסקופ אלקטרוני סורק ישנו עומק שדה רחב המאפשר לקבל תמונה בעלת מאפייני תלת-מימד, בנוסף לתמונות top-view שטוחות.

יכולות ההגדלה של המיקרוסקופ האלקטרוני הסורק מסוגלות להגיע לכדי פי 500,000 והוא מסוגל לחשוף פרטים בגדלים של מספר ננו-מטרים בודדים.^[98]

המדידות שביצענו התקיימו במכשיר ה-Sirion HR-SEM שבמרכז לננו-מדע וננו-טכנולוגיה ע"ש משפחת הארווי מ' קרוגר באוניברסיטה העברית. תמונות עומק התקבלו עם הטיה של הדוגמא (tilt) בזווית של 45° ביחס לקרן/לגלאי.

3.2.2 Atomic Force Microscopy (AFM)

מיקרוסקופ כח אטומי (*Atomic Force Microscope – AFM*) הוא סוג של מיקרוסקופ בחון סורק (*Scanning Probe Microscope – SPM*). הבחון סורק את פני הדגימה כדי לספק תמונת טופוגרפיה תלת-מימדית שלה ברזולוציה של חלקי ננו-מטר בציר הגובה ושל מספר ננו-מטרים בצירים הצידיים (הרוחביים).

ה-AFM מורכב מזיז (*cantilever*) עם קצה חד (*tip*) אשר עובר על פני הדגימה בקרבה רבה (של 10-100nm, תלוי באופן ההפעלה) אשר גורמת להפעלה של כוחות עליו. כוחות אלו יכולים להיות כוחות ון-דר-וואלס, כוחות קפילריים, כוחות אלקטרוסטטיים או אחרים. מלבד כוחות אלו, ניתן למדוד גם גדלים פיסיקליים נוספים (מוליכות, טמפרטורה ועוד) בו-זמנית, תוך שימוש בטיפים מיוחדים לכך. תנועת הזיז כתוצאה מהכוחות נמדדת על פי רוב על ידי החזרה של קרן לייזר ממנו אל גלאי.

בעבודה זאת נעשה גם שימוש באופן פעולה הקרוי *Electrostatic Force Microscope (EFM)* ובו נבחנים הכוחות האלקטרוסטטיים שמופעלים על ה-*tip* תוך כדי הפעלת מתח-מקדם (*bias*) בינו ובין הדגם.^[98,83]

מדידות ה-AFM עבור עבודה זאת נעשו באמצעות מיקרוסקופ מסוג Dimension 3100 עם בקר Nanoscope V אשר במרכז לננו-מדע וננו-טכנולוגיה ע"ש משפחת הארווי מ' קרוגר באוניברסיטה העברית, כדי לקבל מידע על צפיפות הנקודות הקוונטיות וגובהן. לצורך קבלת מידע נוסף על אופי החומרים, נעשו גם מדידות EFM באמצעות מיקרוסקופ של Nanotec עם בקר Dulcinea.

3.2.3 מדידות פוטולומינסנטייות (Photoluminescence)

פוטולומינסנטייות (נהוגות אור *Photoluminescence* או *PL*) היא תהליך בו חומר מסוים בולע פוטונים של אור ומבצע פליטה של פוטונים לאחר מכן. העקרון הבסיסי מאחורי התהליך הוא כזה: הפוטונים הפוגעים בחומר גורמים לעירור של אלקטרונים בחומר לרמות גבוהות יותר. האלקטרונים אז פולטים פוטונים כדי להפטר מהאנרגיה העודפת, כאשר הם דועכים אל רמת היסוד שלהם. כיוון שכך, הפוטונים הנפלטים הינם בעלי אנרגיות כשל הפרש בין רמות אנרגיה שונות של החומר. ממדידה של ספקטרום האור הנפלט מחומר לאחר הארתו אפשר לגלות פרטים אודות הרכב החומר ומבנהו, שכן

מעוותים וגדלים קוונטיים של חומר מביאים לשינויים של ספקטרום הפליטה מזה של חומר בנפח מקרוסקופי (bulk).

ניסויי ה-PL עבור עבודה זאת נעשו במרכז למחקר גרעיני שורק.

3.3 גידול הדגמים

במסגרת מחקר זה נבחנו דוגמאות של נקודות InAs שגודלו בטכניקת ה-DHE, באמצעות מכשיר ה-Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE), במעבדה לפיסיקה של מצב מוצק במרכז למחקר גרעיני שורק. הרעיון הכללי של גידול נקודות קוונטיות כבר תואר לעיל בפרק הראשון. תהליך הגידול בו נעשה שימוש עבור הדוגמאות הנ"ל מוצג כאן בקצרה והוא מפורט היטב במקורות אחרים.^[34]

לצורך הגידולים השונים נעשה שימוש במצעים מחומרים GaAs ו-GaSb מסוג epitaxial ready באוריינטציה נומינלית (100). בשלב הראשון חומם המצע לטמפרטורות של 370-390°C ובוצע עליו טיפול טרום-גידול של tertiarybutylarsine (TBA) כמקור של As. שטיפה זאת באמצעות TBA מיועדת לגרום לשינוי אנרגיית פני השטח באמצעות סגירת קשרים כימיים שבורים על פני השפה, ומגדילה את צפיפות הנקודות הגדלות על פני המצע.^[35] לאחר מכן נוצרות טיפות נוזליות של In על ידי אספקה של trimethylindium (TMIn) למשך מספר שניות בקצב סיבוב של 200 סל"ד. בשלב הבא, קורר המצע לטמפרטורות של 330-350°C, והטיפות נחשפו לשטף של TBA לפרק זמן מסוים שהבטיח רוויה שלהן ב-As, ויצירה של נקודות בהרכב נומינלי של InAs על פני המצע.

בשיטה זאת גודלו מספר דגמים עליהם בוצעו מדידות ה-COBRA:

- נקודות InAs על גבי מצע GaSb – מערכת זאת כוללת שילוב חומרים אשר הינם בעלי קבועי שריג דומים (ראה טבלא 2.1 בעמ' 5). אי-לכך ניתן לגדל נקודות קוונטיות אלו רק באמצעות שיטת ה-DHE ולא באמצעות שיטת הגידול SK (וראה סעיפים 1.1.1 ו-1.1.2) שני סטים שונים של גידול, הכוללים נקודות גדולות וקטנות נבחנו, ודגמים משלושת שלבי הגידול שלהן נמדדו כדי לקבל הבנה טובה יותר של תהליכי הגידול:

- לאחר השלב הראשון של הגידול – כלומר ללא החשיפה ל-As
- לאחר השלמת תהליך הגידול של הנקודות הקוונטיות
- לאחר הוספת שכבת cap של GaAs שגובהה כ-70nm

- נקודות InAs על גבי מצע GaAs – מערכת נקודות/מצע זאת משלבת בין שני חומרים בעלי הפרש ניכר בקבועי השריג, וניתן להשוות בינה ובין מערכת שגודלה בשיטת SK.

4.1 נקודות על מצע GaSb

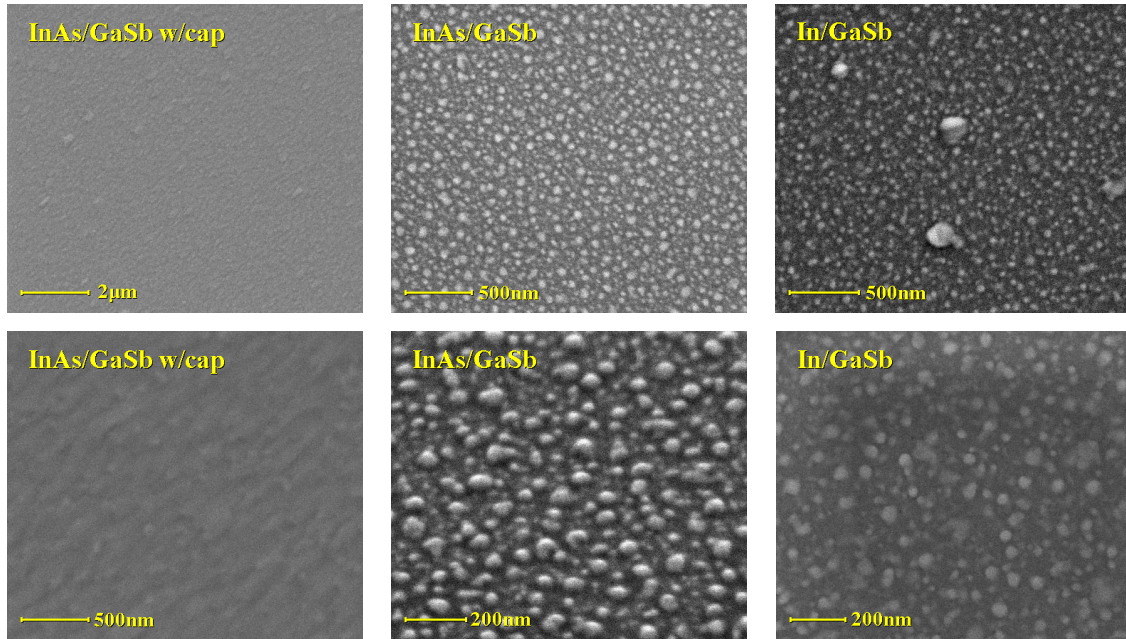
המערכת הראשונה עליה בוצעו מדידות עקיפת קרני X בעבודה זאת הינה של נקודות InAs שגודלו על מצע GaSb, כמתואר בסעיף 3.3. שני חומרים מוליכים למחצה אלו הינם בעלי הפרש קטן בקבועי השריג שלהם – של פחות מ-1% – כפי שניתן להוכיח מטבלא 2.1, בעמ' 5. כיוון שכך, זוהי מערכת נקודות קוונטיות שהינה נטולת מאמצים, וניתן לגדלה רק באמצעות טכניקת ה-DHE. מכאן גם העניין הרב בה.

כפי שנכתב לעיל (סעיף 3.3), נבחנו שני סטים משני גידולים שונים – של נקודות גדולות ושל נקודות קטנות – בכל אחד מהם שלושה דגמים משלושת שלבי הגידול: טיפות In שגידולן הופסק טרם השיפה ל-As, נקודות InAs חשופות, ונקודות InAs שעליהן שכבת cap. התוצאות המוצגות בהמשך מתייחסות לדגמים של הנקודות הגדולות יותר, ואילו בנספח א' מתוארות יתר התוצאות.

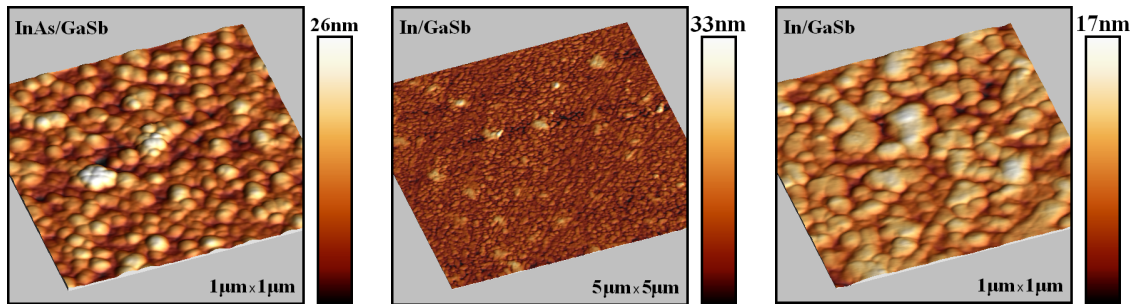
באיור 4.1 מופיעות תמונות של סריקות HR-SEM שנעשו על הדגמים. ממדידות אלו ניתן לראות כי צפיפות הנקודות הינה בערך $2.2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ בדגם של ה-In ומעט נמוך מכך, כ- $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ בדגם של ה-InAs. אפשר להבחין בקיומו של חוסר אחידות גבוה יחסית בגודליהן של הטיפות/הנקודות. רוחבן של טיפות ה-In במימדים האופקיים נע בין 35nm ל-65nm, ושל נקודות ה-InAs בין 45nm ל-75nm.

במקרה של טיפות ה-In קיימים מקומות בהם נוצרו טיפות גדולות במיוחד, כדי קרוב ל-200nm ברוחב. מכך שאיננו רואים נקודות של InAs במימדים כאלו, אנו מבינים שהדבר קרה כתוצאה מחיבור של מספר טיפות קטנות יחדיו במהלך תהליך הקירור של הדגם. עם זאת, חלקן היחסי והשטח הכולל שהן תופסות הינם קטנים, ולכן צפוי כי אפילו המבנה והרכב החומרים שנוצר בהן שונים מאלו של שאר הנקודות באופן מהותי, הדבר כמעט ולא ישפיע על תוצאות ה-COBRA, שכן טכניקה זאת מבצעת מיצוע מסוים במימדים האופקיים, כפי שתואר בסעיף 3.1.4.

סריקות AFM סיפקו מידע נוסף אודות הטופוגרפיה של פני השטח של הדגמים. אלו נראות באיור 4.2. ממדידות אלו עולה כי הגובה הממוצע של שיאי הנקודות בדגם ה-In הוא 9nm ובדגם ה-InAs – 11.5nm, בשני המקרים עם סטיית תקן רחבה של 4-5nm. בשלב מתקדם יותר נעשה גם עיבוד סטטיסטי של תוצאות אלו, כמפורט בהמשך, בסעיף 4.1.3.



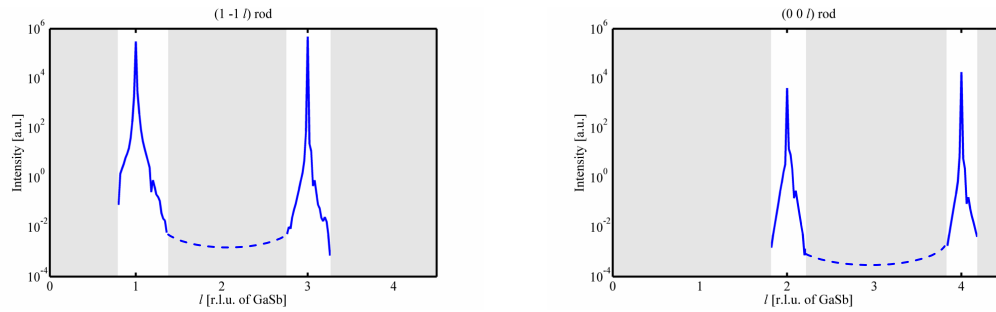
איור 4.1: תמונות HR-SEM של דגמי מערכת ה-InAs/GaSb. מימין – טיפות In, באמצע – נקודות InAs ומשמאל – עם כיסוי של שכבת cap. התמונה התחתונה-אמצעית הינה בצילום עם הטיה (tilt) של 45° וניתן להבחין בה בצורה האליפטית של הנקודות.



איור 4.2: תמונות AFM המציגות את טופוגרפיית פני-השטח של הדגמים. במרכז – תמונה רחבה יותר של טיפות ה-In בה ניתן לראות מספר אזורים של טיפות גדולות יותר (גם מבחינת גובהן מפני השטח).

4.1.1 תוצאות עיבוד COBRA – In/GaSb

כפי שמפורט בסעיפים 3.1.3-3.1.4, בוצעו מדידות עצמת עקיפה של קרני X לאורך תשעת קווי בראג לא שקולים של המצע בתחום $l \in [0.5, 4.5]$. המדידות נעשו רק עבור אנרגיה אחת (ב- $E_I = 10.360 \text{ keV}$, מעט מתחת לסף הבליעה של Ga), כיוון שהדגם אינו כולל As. באיור 4.3 ניתן לראות לדוגמא את עצמת העקיפה שנמדדה עבור שניים מהקווים. התוצאות המוצגות הינן תוצאות גולמיות למדי שעברו רק פעולה של הסרת רעש רקע, אך טרם ביצוע תיקונים של פולריזציה וכיו"ב, כפי שתואר לעיל בסעיף 3.1.4. בתחומים המסומנים ברקע אפור היה האות חלש מדי או שלא ניתן היה להפריד בינו ובין רעש הרקע. כיוון שכך, הושלמו הנתונים באזורים אלו לצורך ביצוע העיבוד. התברר כי האופן ההולם ביותר לעשות זאת הוא על ידי הוספת נתונים לפי קו מגמה משוערך בין שני שיאי הבראג,



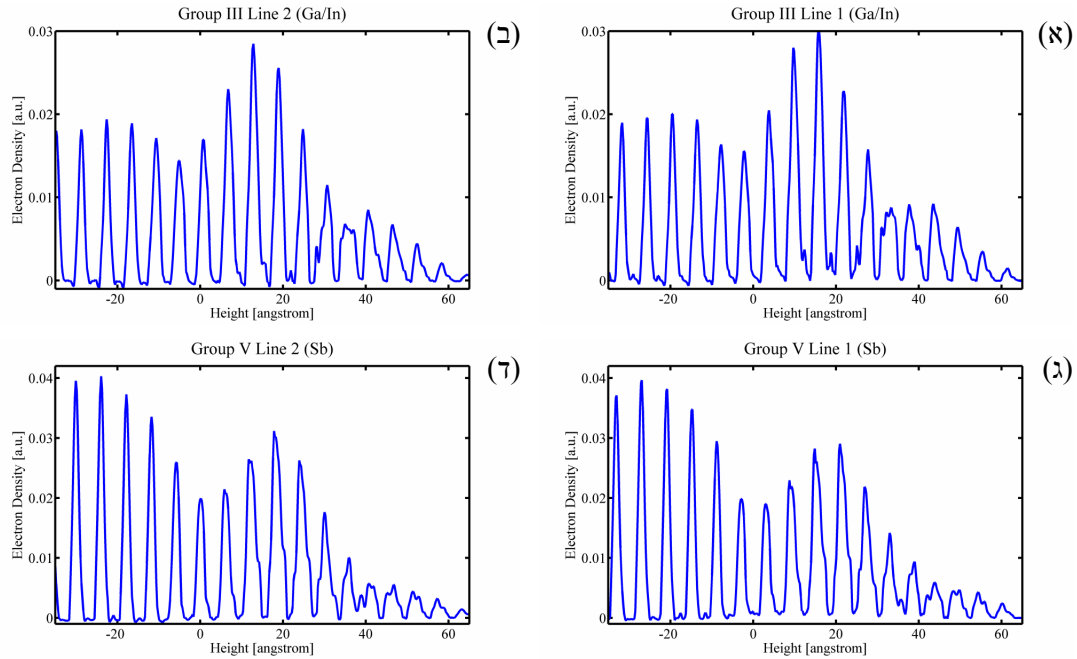
איור 4.3: נתוני עצמת הפיזור עבור שניים מתשעת קווי הבראג שנמדדו עבור טיפות In על מצע GaSb. באזורים המסומנים באפור הייתה עצמת העקיפה נמוכה מדי מכדי לקבל אות ברור (שים לב כי העצמה מוצגת בסקלה לוגריתמית). בתחום שבין שני שיאי הבראג הותאם קו מגמה משוערך (מקוקו), ובשני התחומים האחרים בוצעה הוספה של תוצאות ההתאמה בכל איטרציה ואיטרציה.

ובשני התחומים האחרים – בקצוות תחום המדידה – השלמה אוטומטית של תכנת העיבוד לפי ההתאמה הנוכחית באותה איטרציה. אנו יודעים כי בכל התחום הנ"ל עצמת העקיפה נמוכה מערך סף מסוים. אי לכך, צפוי כי גם הצורה המדויקת של השלמת הנתונים, כל עוד זו אינה חורגת מערך סף זה, תשפיע במידה קטנה בלבד על תוצאות הצפיפות האלקטרונית המתקבלות במרחב הממשי. ואכן, בדיקות וסימולציות שנעשו הראו כי השינוי בתוצאות זניח לכל אופן השלמת נתונים שעולה בקנה אחד עם דרישות לצורה סבירה של פרופיל עקיפה.

נציין כי ההתאמות שהתקבלו – הן עבור דגם זה והן עבור שאר דגמי הנקודות הקוונטיות – היו פחותות בטיבן מאלו אותן השיגה ה-COBRA בניתוח מבנים של שכבות דקות.^[80, 81, 84] השיגה היחסית של ההתאמה הסופית לתוצאות המדידה הייתה גדולה, ועיבודים שונים שנעשו על אותם נתונים הניבו הבדלים לא זניחים ביניהם. נראה כי הסיבות לאי מיצוי מלוא יכולתה של ה-COBRA והשגה של רמת הרזולוציה הגבוהה האפשרית כרוכות למרבה הסבירות בסטייה הגדולה של הדגמים שלנו משריג אחיד ומחזורי בשני המימדים האופקיים. חוסר האחידות הבלתי-נמנע בין הנקודות השונות, מעוותים ושוני בקבועי השריג של החומרים ואולי גם נקעים במבנה מביאים לכך שהדגמים שלנו שונים במידה משמעותית מהמבנה האפיטקסי האידיאלי, השומר על מחזוריות המצע בשני המימדים האופקיים, שעליו מיועדת לפעול טכניקת ה-COBRA. בסעיף 5.2 מתוארות מסקנות מחקר זה גם בנוגע לנושא זה.

כזכור, הדגם הנדון גודל על ידי יצירה של טיפות In בפאזה נוזלית שלאחר מכן התמצקו בעת הקירור לטמפרטורת החדר. In טהור הינו חומר מתכתי ולו מבנה גבישי שונה ממבנה ה-zinc-blende של תרכובות המל"מ מסוג III-V. In שקיים במערכת מבלי שהתרכב עם Sb מהמצע לא יוכל לכן לגדול בצורה אפיטקסית על המצע. כאשר נבצע מדידות עקיפה של קרני X לאורך קווי בראג של המצע נקבל עצמת פיזור קוהרנטית רק מהמבנה הגבישי האפיטקסי, והפיזור מה-In לא יוסיף לתבנית העקיפה. אי לכך, היה הצפי הראשוני שלא נראה כלל מבנה מסודר על גבי המצע.

התוצאות שהתקבלו לאחר ניתוח COBRA לעומת זאת, היו שונות מכך. הן מוצגות באיור 4.4. בגרפים מוצגים פרופיל הצפיפות האלקטרונית דרך המיקומים של אטומי המצע מקבוצה III ומקבוצה V, בכיוון (001). ניתן לראות כי גם מעל לפני המצע קיים חומר גבישי השומר על תצורת תא היחידה של

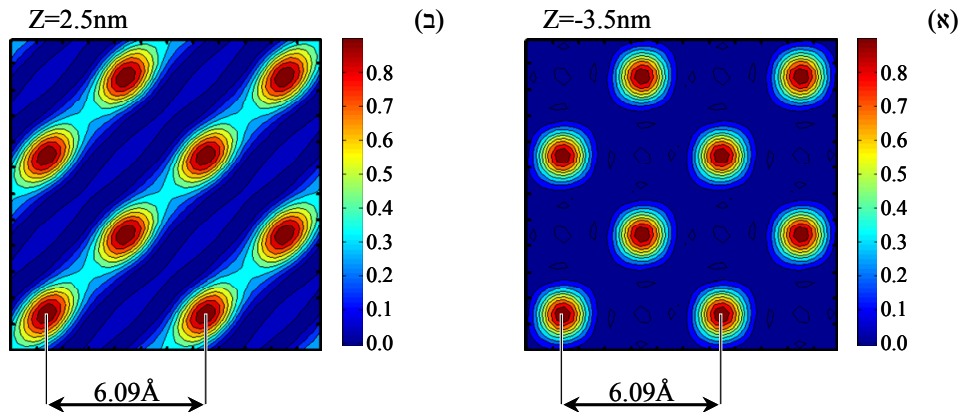


איור 4.4: פרופיל הצפיפות האלקטרונית עבור טיפות In על מצע GaSb. פרופיל הצפיפות הוא דרך קווים בכיוון (001) העוברים במיקומי האטומים מקבוצה III (Ga) (א,ב) ומקבוצה V (Sb) (ג,ד) במצע. קיימים שני מיקומים לא-אקוויולנטים עבור כל יסוד בתא היחידה של המצע, ולכן שני קווי פרופיל עבור כל קבוצה. גובה 0 מסמן את גובה פני השטח הנומינלי של המצע.

המצע. חתכים של הצפיפות האלקטרונית במישורים המקבילים לפני המשטח, בגבהים שונים – האחד בתוך המצע והשני בעומק הנקודות, מראים כי הגידול הוא אכן אפיטקסי (איור 4.5): בצירים המקבילים לפני המצע, הצפיפות האלקטרונית שומרת על מבנה של אטומים בדידים סדורים (atomicity), באותו מבנה של המצע ובאותו גודל תא היחידה (קבוע השריג) שלו.

פירוש הדבר הוא שחדירה של חומרים מהמצע והתערבות שלהם בטיפות ה-In מתרחשות כבר בשלב הראשון של הגידול, וכי נוצר בחלקן התחתון של הטיפות חומר גבישי מסוג III-V, קרי InSb או GaSb (ייתכן ואף שארים של As, מתהליך השטיפה של הדגם קיימים במערכת. מדידות נוספות דרושות כדי לאפשר קביעה מדוקדקת בעניין). התוצאות מראות כי ערבוב חומרים שכזה מתרחש עד לכדי גובה של כ-6nm מעל לפני המצע הנומינליים.

בנקודה זאת נדגיש נקודה עקרונית הנובעת מקיומו של חספוס (roughness) מסוים של פני המצע. זה – כפי שעולה ממדידות AFM – הינו מסדר גודל של $\pm 1\text{nm}$. כיוון ש-COBRA רואה מבנה אלקטרוני "מקופל" בשני המימדים האופקיים, אנו רואים בכל נקודה ונקודה מיצוע על גבהים בתוך הנקודות, לפי אותה ההתפלגות של גובה פני המצע. קושי ראשון העולה מכך הוא בקביעת הגובה בו אנו מציינים את פני השטח הנומינליים של המצע. אף על פי שגובה זה נקבע בתוצאות אלו ובאלו העתידות לבוא לפי מספר פרמטרים, ביניהם מידת הכיסוי של כל שכבה במצע (לפי סכימה של הצפיפות האלקטרונית באותה השכבה), יש לשים את מרבית הגדלים הנקבעים לפי גובהם מפני השטח במסגרת שגיאה מסדר גודל של 1nm או פחות.

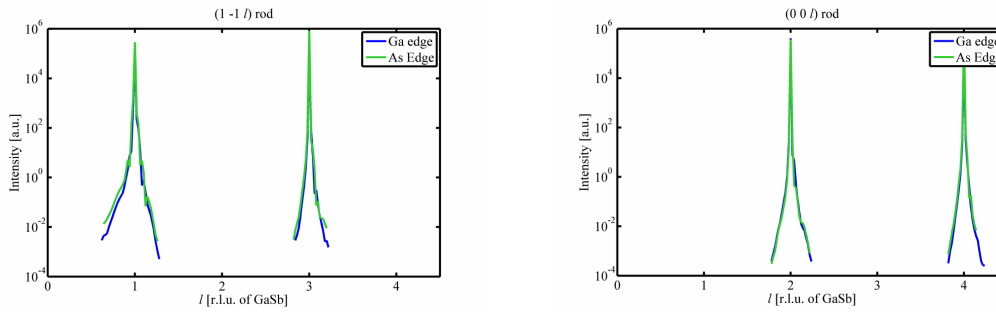


איור 4.5: הצפיפות האלקטרונית בחתכים מקבילים לפני המצע, בשני גבהים שונים: (א) בתוך המצע, כ-3.5nm מתחת לפני השטח ו-(ב) בגובה של 2.5nm בתוך הנקודות. המבנה המוארך לכאורה של התפלגויות הצפיפות האלקטרונית בכיוון האלכסוני הוא תוצאה של זנבות האטומים בשכבה מעל.

בנוגע למספר שציינו לפני כן – המדבר על ערבוב חומרים עד לגובה של 6nm מפני המצע – הרי שהוא מציין את הגובה המרבי בו אנו רואים חומר גבישי מסודר. כיוון שאנו יודעים ממדידות AFM שטיפות ה-In מגיעות לגבהים גדולים מאלו, נותר להסיק שהחל מגובה זה אנו נותרים רק עם In במצבו המתכתי והבלתי מסודר. אם ניקח בחשבון גם את החספוס הנזכר לעיל של פני השטח – כי אז נקבל שמדובר בגובה של 5nm בתוך הטיפות שעד אליו קיים ערבוב חומרים. גם אם קיימת התפלגות מסוימת של הגבהים בטיפות שעד אליהן הגיעו Ga ו-Sb והתגבשו בצורה אפיטקסית, הרי שהגובה המרבי שציינו מתאים גם הוא לגובה המרבי של פני המצע עצמו – כ-1nm מעל לזה שקבענו כנקודה האפס.

כיוון שעבור דגם זה נערך הניסוי באנרגיה אחת של קרן X, ניתן לומר אך מעט אודות הרכב החומרים במבנה שהתקבל. ספי הבליעה של In ושל Sb (27.94keV ו-30.49keV, בהתאמה) הינם מחוץ לטווח האנרגיות שניתן לעבוד בהן במערכת הניסוי שלנו ולכן נבחרו אלו של Ga ו-As לעבודה ביתר הדגמים שעבורן בוצע הניסוי. בדיעבד, ניתן היה לעבוד באנרגיה נוספת – הרחק מסף הבליעה של Ga כדי לקבל מידע אודות ריכוזיהם היחסיים של ה-Ga ושל ה-In. אולם, כיוון שלא היה קיים צפי מוקדם לתוצאות שכאלו לא בוצע הדבר. מהסיבות שתוארנה בנספח א', בחרנו אחר-כך לבחון דגם אחר של מערכת זאת – עם נקודות קטנות יותר, ולא לשוב ולחזור על המדידות עבור דגם זה.

עם זאת, קיימים מספר דברים שכן ניתן לומר בבירור מתוך בחינה של צורת קווי הפרופיל של הצפיפות האלקטרונית; ראשית, ניתן להבחין בקיומו של In בשכבות שמעל פני המצע. זאת כיוון שבקווים המתייחסים לאטומים מקבוצה III קיימים שיאים (peaks) גבוהים יותר מאשר אלו במצע. כיוון ששיאים אלו האחרונים מתייחסים לשכבות של Ga בכיסוי של 100%, רק קיומו של In – שגורם הצורה האטומי שלו גדול יותר משל Ga (בפקטור של 2.5 עבור אנרגיית הקרן הנדונה) – מסוגל ליצור תופעה נצפית זאת. שנית, ניתן לומר מהתוצאות כי גם קיימת חדירה של In אל תוך המצע. תופעה כזאת של 'nanodrilling' נצפתה בעבר עבור טיפות In ו-Ga על מצעים שונים.^[38, 85] הזיהוי של התופעה נעשה על ידי השינוי בצורת פרופיל הצפיפות האלקטרונית בשכבות האטומיות שתחת פני המצע – אלמלא



איור 4.6: נתוני עצמת עקיפת קרני ה-X עבור דגם InAs/GaSb בשתי אנרגיות הקרן השונות, בשניים מקווי הבראג.

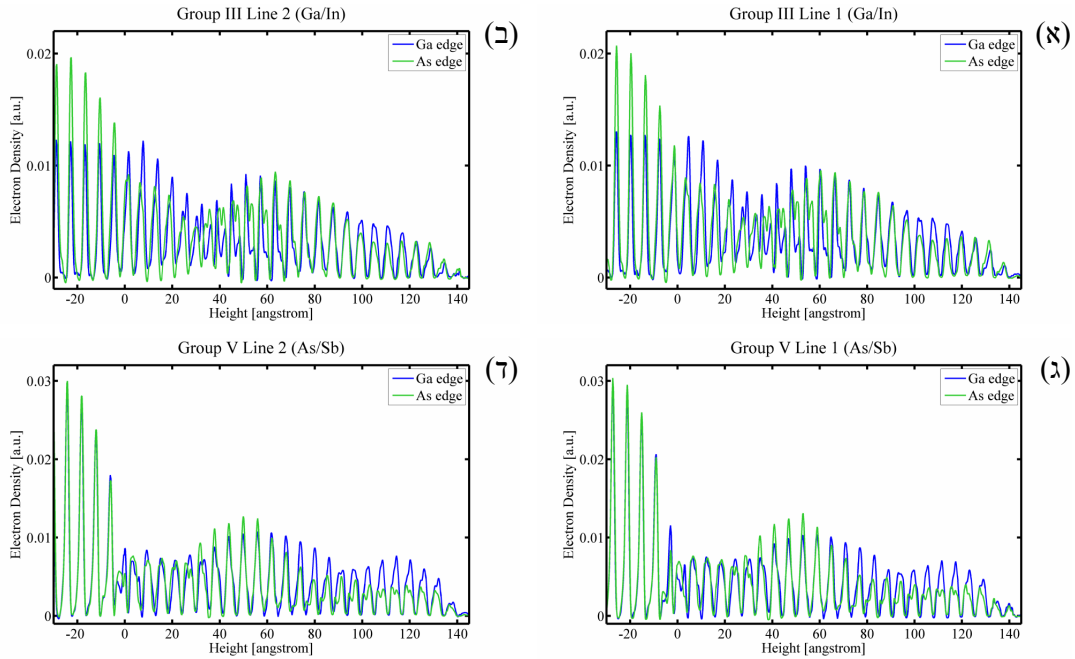
הייתה חדירה של In, כי אז הירידה בגודלם של השיאים עד לגובה פני השטח הייתה זהה עבור אלו של היסודות מקבוצה III ואלו מקבוצה V – וניתן להבחין שה-In חודר לעומק של עד כ-1.5-2nm מפני השטח, לכל הפחות.

4.1.2 תוצאות עיבוד COBRA – InAs/GaSb

עבור נקודות ה-InAs שהושלם תהליך הגידול עבורן בוצעו המדידות לאורך אותם קווי בראג ובאותו הטווח, בשתי האנרגיות השונות – מתחת לספי הבליעה של Ga ושל As. באיור 4.6 מוצגים לדוגמא נתוני עצמת העקיפה שנאספו עבור שניים מהקווים בשתי האנרגיות השונות.

כזכור, הראו מדידות AFM כי גובה הנקודות נע סביב גודל ממוצע של ~11.5nm, עם סטיית תקן רחבה. הגבוהות שבנקודות הגיעו לגבהים של כ-20nm מפני השטח. דבר זה היווה מכשול בעת הנסיון לבצע ניתוח COBRA לתוצאות. התברר כי רזולוציית המדידה שלנו במרחב ההפכי – אשר הינה פרופורציונית לגודלה של השכבה במרחב הממשי עליה מתבצע הניתוח – גבולית במידת מה. ההתאמה שניתן היה לקבל הייתה עבור עובי שכבה של עד כ-25 תאי יחידה (15nm בקירוב), כפי שנראה בגרפים להלן. דבר זה, כמו גם חוסר האחידות הרב בגדלי הנקודות היו מהגורמים שהקשו עלינו לקבל התאמה טובה יותר בעת הניתוח, ולשגיאה גדולה יחסית בתוצאות. מסיבה זאת התאפשר לנו לספק מידע איכותי, יותר מאשר כמותי, אודות פרטים לגביהן כגון הרכבן הכימי, צורתן ועוד.

התוצאות אליהן הגענו, המוצגות באיור 4.7, מראות את פרופילי הצפיפות האלקטרונית עבור כל מיקום בתא היחידה, כפי שהתקבלו בשתי האנרגיות. ניתן להתרשם מהן כי כאן אכן קיים מבנה גבישי מסודר ואפיטקסי עד לגובה של 15nm מפני המצע, לכל הפחות. כמו במקרה של הדגם הקודם, גם כאן קיימת תופעה של חדירה (nanodrilling) של יסודות אל תוך המצע. כדאי לשים לב שכצפוי עבור שיטת הגידול של ה-DHE, לא ניתן להבחין בקיומה של שכבת הרטבה רציפה על גבי המצע. ניכרת זווית מגע קהה בין המצע לנקודות (כפי שגם נראה בתמונות SEM עם הטיה של מישור הדוגמא ביחס לכיוון הקרן – ראה איור 4.1). תופעות אלו, השונות מהצפוי בשיטת הגידול SK, נובעות מכך שהנקודות מתחילות להתגבש מתוך טיפות ה-In נוזליות שנוצרו על גבי המצע.



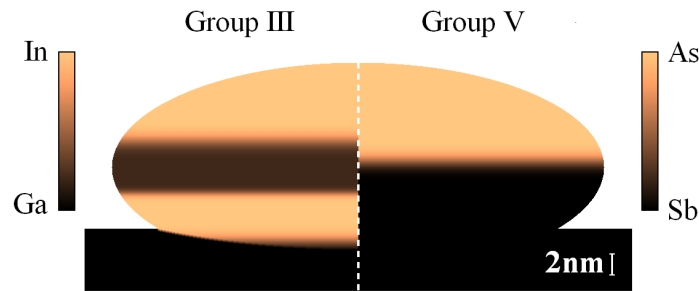
איור 4.7: פרופיל הצפיפות האלקטרונית עבור נקודות InAs/GaSb. פרופיל הצפיפות הוא דרך קווים בכיוון (001) העוברים במיקומי האטומים מקבוצה III (Ga) (א, ב) ומקבוצה V (Sb, ג, ד) במצע. קיימים שני מיקומים לא-אקוויולנטים עבור כל יסוד בתא היחידה של המצע, ולכן שני קווי פרופיל עבור כל קבוצה. כל פרופיל מופיע עבור מדידות בשתי אנרגיות של קרן x: מעט מתחת לסף הבליעה של Ga (בכחול) ומעט מתחת לסף הבליעה של As (בירוק). גובה 0 מסמן את גובה פני השטח הנומינלי של המצע.

אם נשתמש בנוסחאות (3.3) ו-(3.4) עבור הסכום של הצפיפות האלקטרונית סביב כל מיקום של אטום מסוים בתא היחידה (בשלושת המימדים המרחביים), נוכל לקבל את החלק היחסי של In/Ga ושל As/Sb כתלות בגובה מפני המצע, וניתן לראות זאת גם באופן איכותי בגרפים, על ידי השוואה בין השטחים שתחת כל שיא בשתי האנרגיות: עבור האטומים מקבוצה III, שיאים זהים בשטחם בשתי האנרגיות יעידו על קיומו של In בלבד, שהרי גורם הצורה האטומי שלו אינו משתנה עבור שתי אנרגיות אלו, ונוכחות הולכת וגדלה של Ga תגרום לירידה בשטח שתחת השיא באנרגיה הסמוכה לסף הבליעה שלו (בכחול) ביחס לאנרגיה השנייה. וכך גם באנלוגיה לגבי נוכחות של Sb מול As במיקומי האטומים מקבוצה V.

התמונה המתקבלת בנוגע להרכב וריכוז היסודות השונים היא כדלקמן:

• עבור היסודות מטור III (Ga, In):

- קיימת חדירה של In אל תוך המצע (nanodrilling) עד לעומק של 1.5-2nm לערך.
- בשכבות שמעל לפני המצע קיים ריכוז גבוה של In. בתחום שבין פני המצע לגובה 3nm לערך קיימת שכבה שמרביתה ככולה InSb, ללא או עם מעט מאד Ga.



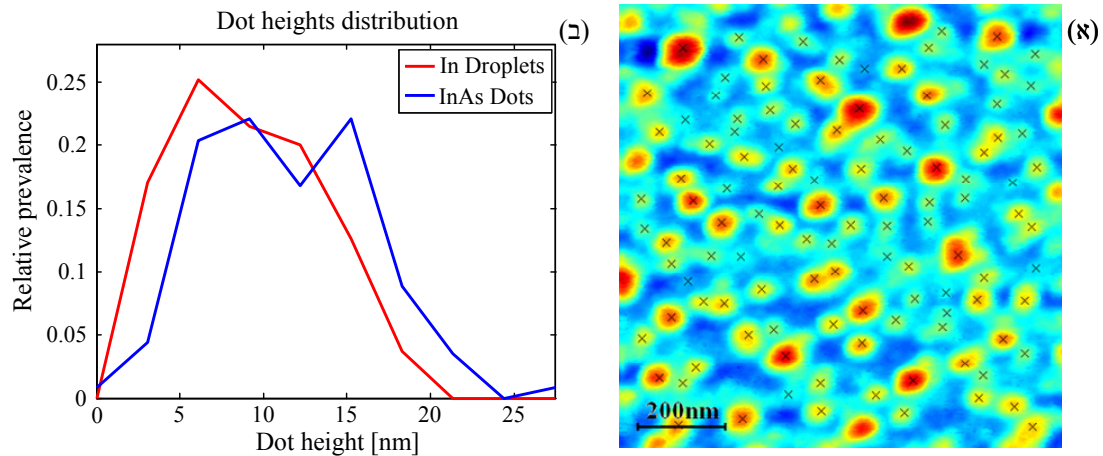
איור 4.8: שרטוט סכמתי של הרכב החומרים בנקודה של InAs/GaSb כפי שמתקבלת מעיבוד COBRA. בצד שמאל מוצג גרדינט הריכוזים של היסודות מטור III – Ga – In, ובצד ימין של היסודות מטור V – Sb – As. קנה המידה מתייחס בצורה מקורבת לציר האנכי בלבד.

- בהמשך, גדל דווקא ריכוזו היחסי של ה-Ga על חשבון ה-In. נראה כי קיימת שכבה שעוביה כ-4nm שבה קיים בעיקר Ga
 - לאחר אזור שעוביו כ-2nm ובו גרדינט ריכוזים, עולה ריכוז ה-In ל-1. מכאן והלאה, לעבר קצה הנקודות קרוב לוודאי כי לא קיימת עוד נוכחות של Ga שחדר מהמצע.
 - עבור היסודות מטור V (As, Sb):
 - לא נראית נוכחות של As מתחת לגובה של ~5.5nm
 - באזור בעובי של כ-2nm מתחלף ה-Sb ב-As, והחל מגובה של ~7.5nm והלאה לעבר קצות הנקודות קיים As בלבד פיסוד מטור V
- איור 4.8 מציג זאת בצורה סכמטית.

4.1.3 עיבוד תמונות AFM

לפי תוצאות עיבוד COBRA, נראה כי קיים ערבוב חומרים עם המצע כבר בשלב הראשון של הגידול. חלקן העליון של הטיפות שנוצרו על פני המצע נותר מורכב מ-In בלבד, ואליו נוסף As בשלב הגידול השני. לצורך אישוש הנחות אלו והבנה של מודל הגידול המשוער של הטיפות בעת החשיפה ל-As, בוצע עיבוד סטטיסטי של מדידות AFM, כמפורט להלן. נעשתה השוואה בין תמונות של סריקות AFM שבוצעו על שני הדגמים הרלוונטיים: דגם ראשון של טיפות In טרם חשיפתן לשטף ה-As, ודגם שני של נקודות InAs כפי שהתקבלו בתום שני שלבי הגידול.

ראשית, עובדו תמונות סריקות ה-AFM כדי לזהות את מיקומי שיאי הגובה בשני הדגמים. מספר השיאים בדגם הראשון, בתמונה בשטח של $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, היה 135 לעומת 113 שיאים בלבד בדגם השני (ראה איור 4.9(א)). התפלגות גבהי השיאים עבור שני הדגמים מוצגת באיור 4.9(ב). עלה החשד, לאור ניתוח תוצאות ה-COBRA ומבחינה ראשונית של תמונות ה-AFM, כי קיימות נקודות שגודלן מתפלג סביב שני גדלים שונים. התוצאות שבאיור 4.9(ב) מורות כי על אף חוסר האחידות הגבוה



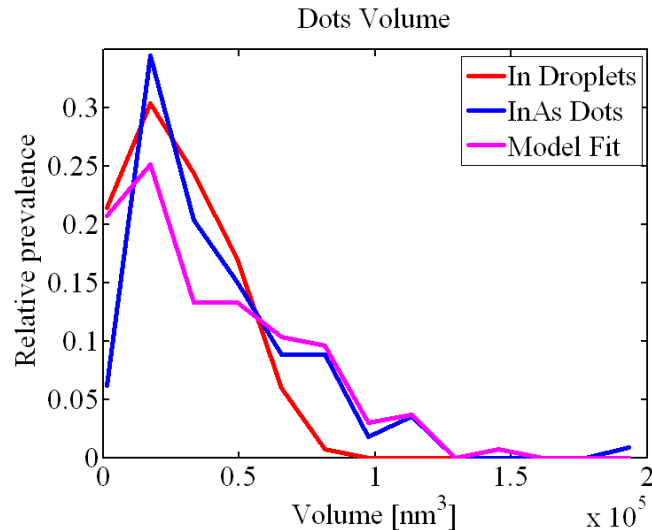
איור 4.9: (א) סימון של מיקומי השיאים על גבי תמונת טופוגרפיה של AFM. הדגם המוצג בתמונה הוא של נקודות ה-InAs. (ב) התפלגות גבהי השיאים של שני הדגמים: באדום – של טיפות ה-In ובכחול – של נקודות ה-InAs.

בגודל הנקודות, אלו מתחילות להתפלגות סביב ערך ממוצע אחד לאחר שלב הגידול הראשון, ואכן התפלגות הגדלים לאחר השלב השני כוללות שני שיאים מופרדים זה מזה.

המודל הבסיסי שבאמצעותו ניסינו להסביר תופעה זאת התבסס על ההנחות הבאות: (א) עוד בשלב היוצרות טיפות ה-In על גבי מצע ה-GaSb, מתחיל תהליך ערבוב החומרים שלהן עם חומרי המצע. כזכור, (ראה סעיף 4.1.1) הראו מדידות ה-COBRA מבנה גבישי מסודר (של InSb ו/או GaSb) עד לגובה של בערך 5 nm מעל פני המצע, מתוך טיפות שגובהן הכולל – לפי מדידות AFM הוא כ-7-16 nm. (ב) בשלב השני של הגידול נוסף ה-As אל חלקן העליון של הטיפות שכולל In בלבד, ליצירת InAs גבישי מסודר.

דבר זה, של התווספות As אל ה-In בצורתו המתכתית צפוי להגדיל את נפחן של הנקודות. כדי לבחון זאת עובדו תמונות ה-AFM ונתקבל נפחה של כל טיפה/נקודה בדגמים. הגרף המצוי באיור 4.10 מציג את התפלגות נפחי הנקודות. ניתן להבחין בבידור בהבדל בצורת הגרף עבור שני הדגמים. בנספח ב' מתואר מודל המתאר את צורת הטיפות ולפיו חושב הנפח הצפוי של הנקודות לאחר הוספת ה-As, עבור נפח נתון של טיפות. לפי המשוואות שהתקבלו למודל זה חושבה התפלגות הנפחים הצפויה להתקבל עם גדלים התחלתיים הלקוחים מנתוני הדגם הראשון – הכולל טיפות In בלבד. דבר זה מצוין אף הוא בגרף שבאיור 4.10, בצבע סגול. ניתן לראות כי קיימת התאמה טובה וחיזוי של אותו "זנב" שהתקבל עבור נפחי נקודות ה-InAs. עם זאת, רצוי לציין כי ההתאמה האיכותית במידה רבה עבור צורת ה"זנב" המדויקת הינה מקרית במידה רבה, שכן הקירובים והשגיאות באופן המדידה וניתוח הנתונים הינם גדולים מכדי שתאפשר התאמה טובה כדי כך.

ההתאמה בין תוצאות המודל לנתוני המדידה פחותה בטיבה עבור נקודות עם נפח קטן יותר. ייתכן והסיבה לכך קשורה למספר הקטן יותר של שיאים שזוהו בדגם של ה-InAs: כזכור נראית צפיפות קטנה יותר, בשיעור של כ-10-20%, של נקודות בדגם ה-InAs מאשר של טיפות בדגם ה-In בלבד. הגידול בנפח הנקודות בעת החשיפה ל-As סביר שגורם בצפיפות גבוהה כשלנו לבליעתן של טיפות



איור 4.10: התפלגות נפחי הנקודות לפני הוספת ה-As (באדום) ולאחריה (בכחול). בסגול מוצגת ההתפלגות הצפויה עבור הנקודות עבור נתוני טיפות ה-In, ולפי מודל כללי של גידול בנפחן עקב הוספת As למערכת.

קטנות בטיפות הגדולות יותר. דבר שכזה, שלא נלקח בחשבון במודל שלנו, אמור אכן להשפיע על התפלגות נפחי הנקודות הקטנות יותר, באופן שיהלום יותר את תוצאות המדידה.

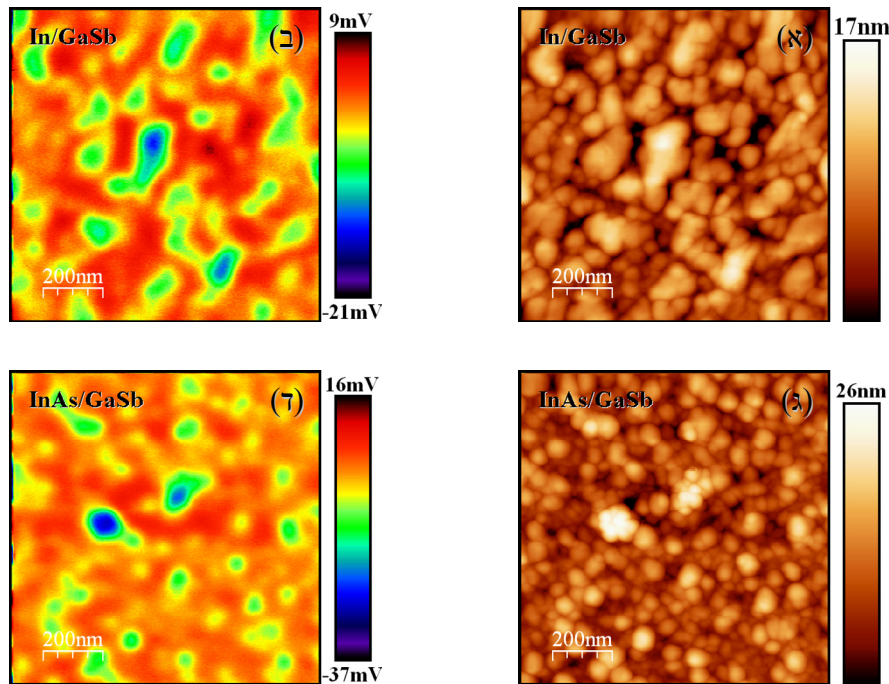
4.1.4 מדידות EFM

במטרה לאושש את הטענות עד כה ולקבל מידע נוסף, בוצעו מדידות EFM על שני הדגמים – של טיפות ה-In ושל נקודות ה-InAs. מדידות EFM עושות שימוש בטיפ מוליך שבינו ובין הדגם מופעל מתח. המדידה נעשתה במרחק גדול יחסית מהדגם, של כ-30nm, שבו כבר לא ניכרים השפעות כוחות הון-דר-ואלס על הטיפ. הכח שחש הטיפ כעת, וכתוצאה מכך נמשך אל הדגם, הוא כח אלקטרוסטטי המושפע מהחומר מעליו הוא נמצא. הצפייה הייתה כי בהנחה שיש בידנו דגם הכולל In בצורתו המתכתית, יבחין בכך מכשיר ה-EFM.

באיור 4.11 מוצגות תוצאות מדידות ה-AFM לצד מדידות ה-EFM. ניתן להבחין כי קיימת קורלציה בין הטופוגרפיה ובין עצמת האות של מדידת ה-EFM. הדבר נובע מכך כי הכח האלקטרוסטטי משתנה כמובן כתלות במרחק הטיפ מפני השטח, ולכן כדי לקבל מידע כמותי שומה עלינו להשוות בין שני הדגמים. ההשוואה נעשתה בגרף פיזור של כל נתוני נקודות המדידה, של מתח מול גובה. דבר זה נראה באיור 4.12.

נציין כי מיקום האפס בציר הגובה הוערך בכל אחת ממדידות טופוגרפית פני השטח, אך יש לזכור כי קביעה זאת אינה מוחלטת וקיים הספוס (roughness) בפני השטח, עוד טרם הגידול, שהוא מסדר גודל של $\pm 1\text{nm}$ לפחות. כך שיש לקחת בחשבון אי-ודאות זאת בהתייחסנו לנתונים בהמשך.

הקווים העבים בגרף המופיע באיור 4.12 מתייחסים לשני הדגמים – זה של ה-In בלבד באדום, וזה של נקודות ה-InAs בכחול. ניתן לראות שעד גובה של 5nm לערך חופפים הקווים זה את זה.



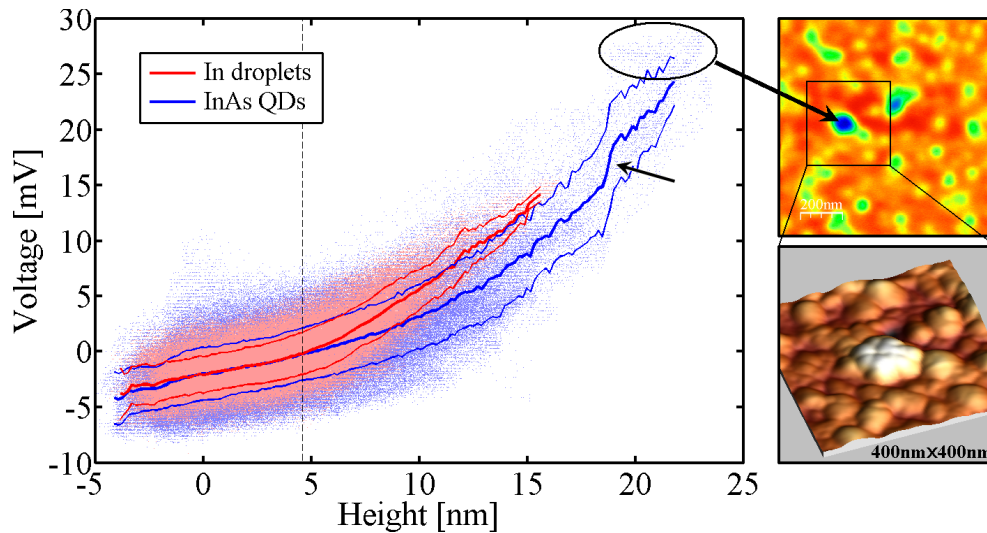
איור 4.11: תמונות AFM (מימין) ו-EFM (משמאל) של טיפות In ונקודות InAs על מצע GaSb. כל זוג תמונות מתייחס לאותו אזור בדגם, וניתן להבחין היטב בקורלציה בין גובה פני השטח ועצמת אות ה-EFM.

מנקודה זאת ואילך גדול יותר הכח האלקטרוסטטי הפועל על הטיפ בדגם של ה-In, כפי שהיינו מצפים אם במקומות אלו מצוי חומר מתכתי, קרי In, הגורם למשיכה אלקטרוסטטית חזקה יותר מאשר מוליך למחצה.

יש לנו אם כן אישוש נוסף לטענה כי כבר בשלב הראשון של הגידול מתחיל ערבוב חומרים עם המצע, עד לגובה מסוים מפני השטח של המצע.

דבר נוסף הבולט בגרף עבור נקודות ה-InAs (כחול) הוא ה"קפיצה" המהירה בערך המתח המופיעה בגובה 18nm בערך. זו נגרמת בשל אותו ענן של נקודות בגרף הפיזור באזור המוקף באליפסה. בחלקו הימני-עליון של האיור נראה מהו מקורן של נקודות מדידה אלו מבחינת מיקומן הפיזי. בחינה של אזור זה בתמונת טופוגרפית פני השטח שהתקבלה מה-AFM חושפת כי קיימת בו התלכדות של כמה נקודות. ראוי לזכור כי עוביו הסופי של טיפ ה-AFM גורם להרחבה מסוימת של המימדים האופקיים – וכך גם נקודות שאין בינהן מגע פיזי יתכן ויראו כך (והשווה בין תמונות ה-SEM וה-AFM באיורים 4.1 ו-4.2). אולם סביר כי זוהי אכן אחת מהנקודות שנראה כמו נוצרה מחיבור כמה טיפות בשלב הגידול, שיש ורואים כמותן אף בתמונות ה-SEM במקומות מסוימים.

אנו מניחים לכן כי באזור זה חלה התחברות של מספר טיפות/נקודות במהלך הגידול שהובילה ליצירת מבנה גדול יחסית. ייתכן והחשיפה לשטף הגזי של As בשלב השני של הגידול לא הביא לרוויה בו במקום זה וליצירת מבנה שכולו גביש מסוג III-V. ידוע, אף ממקורות נוספים,^[61, 86-89] כי ההתגבשות בעת החשיפה מתחילה מבסיס הטיפות. נותרנו במקום זה אם כן עם מבנה שחלקו העליון מורכב עדיין מ-In בצורתו המתכתית מבלי שהתגבש לחלוטין עם As.

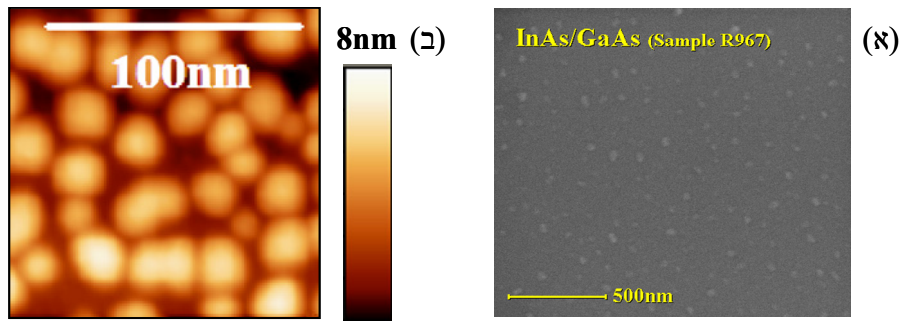


איור 4.12: משמאל – גרף המראה את פיזור הנקודות של נתוני מדידת EFM (מתח) כתלות בגובה עבור שני הדגמים. בורוד – עבור טיפות ה-In ובכחול בהיר – עבור נקודות ה-InAs. הקווים האדומים והכחולים מציגים את המיצוע עבור כל גובה (קו עבה), ואת טווח סטיית התקן עבורו (קווים דקים), עבור שני הדגמים. הקו המקווקו מציין את המיקום בו מתפצלים זה מזה שני הקווים עבור הדגמים השונים. הקפיצה הנראית בגרף הכחול, היכן שמצביע החץ, נובעת מקיומן של הנקודות המסומנות באליפסה. אלו מתאימות לאזור המצוין בתמונת ה-EFM (מימין למעלה). מבט מקרוב על האזור בתמונת הטופוגרפיה נראה מימין למטה.

4.2 נקודות InAs על מצע GaAs

המערכת השנייה שנבחנה במסגרת מחקר זו הינה של נקודות InAs שגודלו על מצע GaAs⁴. מערכת נקודות/מצע זאת כוללת שני חומרים שביניהן הפרש קבועי שריג של כ-7%. אי לכך, אפשרי גידול של נקודות כאלו גם באמצעות טכניקת הגידול SK, המתאפשרת כתוצאה מקיום מאמצים בחומר. הסיבות העיקריות לבחירה של מערכת זאת הן שתיים; ראשית, פשטותה של המערכת, מעצם היותה מורכבת מ-3 יסודות בלבד – In, Ga ו-As, מקל על הבנת תהליכי הגידול. שנית, מערכת נקודות זו כבר נבחנה בעבר בצורה רחבה עבור טכניקת הגידול SK.^[46, 50, 90, 91] תהליך הגידול היה זהה לזה שנעשה עבור מצע ה-GaSb, אך עם טמפרטורות נמוכות ב-20°C. זאת על מנת לקבל נקודות קטנות וצפופות יותר. תמונות SEM ו-AFM מראות כי בדגם זה היו הנקודות בצפיפות של $1.1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, ובעלות רוחב של 10-40nm וגובה ממוצע של 5nm. נתונים אלו ומידת אחידות רבה יותר במימדי הנקודות, התבררו כנוחים יותר עבור תוצאות מוצלחות של מדידות העקיפה, יחסית לדגמים הקודמים שעליהם דובר.

⁴ חלק זה כלל רק עיבוד תוצאות מדידות עקיפת קרני x שנעשו בעבר. זו גם הסיבה שברשותנו בעת העבודה לא היה הדגם עבור ביצוע מדידות נוספות, כגון SEM ו-AFM, מעבר לאלו שנעשו כבר בעבר בעת אפיון הדגם.



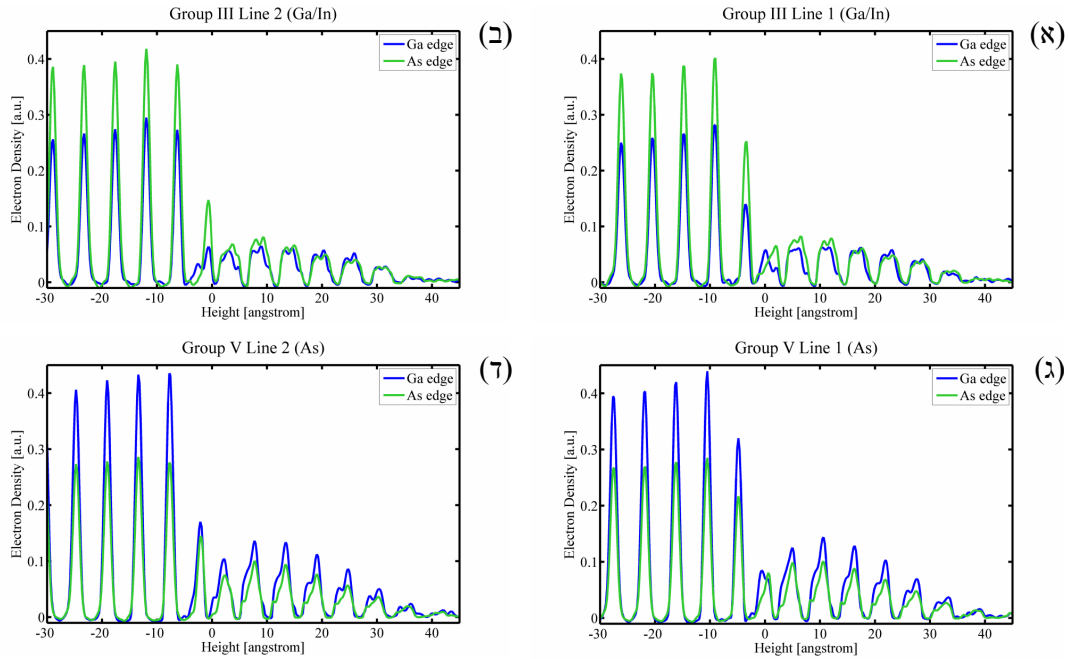
איור 4.13: (א) תמונת HR-SEM של נקודות InAs על מצע GaAs. הדגם בתמונה גודל בתנאים דומים לאלו של דגם הנקודות שנבחנו באמצעות ה-COBRA, אך עם צפיפות נקודות נמוכה יותר. (ב) תמונת AFM של נקודות ה-InAs/GaAs שנבחנו בטכניקת ה-COBRA.

4.2.1 תוצאות עיבוד COBRA – InAs/GaAs

גם עבור דגם זה בוצעו מדידות עקיפת קרני X לפי ההליך המתואר בסעיפים 3.1.3-3.1.5. איור 4.14 מציג את תוצאות הצפיפות האלקטרונית שהתקבלה בשתי האנרגיות (מתחת לסף הבליעה של Ga ומתחת לסף הבליעה של As) עבור קווים העוברים דרך מיקומי מרכזי האטומים של יסודות מקבוצה III ומקבוצה V בתא היחידה של המצע, בכיוון (001).

ראשית דבר, ניתן להבחין בצורת המעטפת של הצפיפות האלקטרונית המתאימה להתפלגות גובה פני השטח בדגם, עם גובה מירבי של חומר גבישי מסודר מעל פני המצע המתאים כשל גובה הנקודות, להוציא שכבת חמצון דקה – הנראית במדידות טופוגרפיה ב-AFM, אך לא בעקיפה קוהרנטית של קרני X. כמו עבור שאר מערכות הנקודות שגודלו בשיטת DHE ושנבחנו באמצעות COBRA, ניתן גם להבחין היטב בקיומה של זווית מגע קהה בין הנקודות למצע. דבר זה גם נראה בתמונות SEM עם הטיה ביחס למישור הדוגמא, והוא תוצאה של התגבשות הנקודות מתוך טיפות בפאזה נוזלית על פני המצע. מסיבה זאת, גם לא נראית קיומה של שכבת הרטבה רציפה על פני המצע – המופיעה בעת גידול בשיטת SK. אם נסכום את הצפיפות האלקטרונית בכיוונים האופקיים בכל שכבה אטומית, נוכל למצוא את מידת המילוי שלה. תוך שימוש בצפיפות הנקודות, הידועה לנו מתוך מדידות SEM ו-AFM נקבל את צורת החתך של נקודה בודדת, קרי הרוחב הממוצע בכל גובה וגובה מפני המצע. באיור 4.15 (א) מוצג תרשים של צורת הנקודות, כפי שמתקבל מתוצאות ה-COBRA שלעיל.

להבדיל מהתוצאות שהתקבלו עבור נקודות ה-InAs על מצע ה-GaSb, במקרה זה כמעט ולא ניכרת חדירה של הנקודות אל עומק המצע – קרי, אותו תהליך nanodrilling. את העדרה של תופעה ניתן להסביר כנובע משתי סיבות; יש וניתן לקשור אותו לכך שתהליך הגידול של נקודות ה-InAs/GaAs בוצע בטמפרטורות נמוכות יותר ב-20°C מזה של מקבילותיהן שגודלו על מצע ה-GaSb (זאת במטרה לקבל נקודות קטנות וצפופות). ידוע כי תהליכי הגידול של נקודות קוונטיות בשיטת ה-DHE רגישים מאד לפרמטרים המדויקים שלהם, וביניהם הטמפרטורה, אך ספק אם שינוי של 20°C לבדו מוביל להבדל כה ניכר בתהליכי ההמסה והחדירה אל פני המצע וערבוב החומרים – נושא עליו

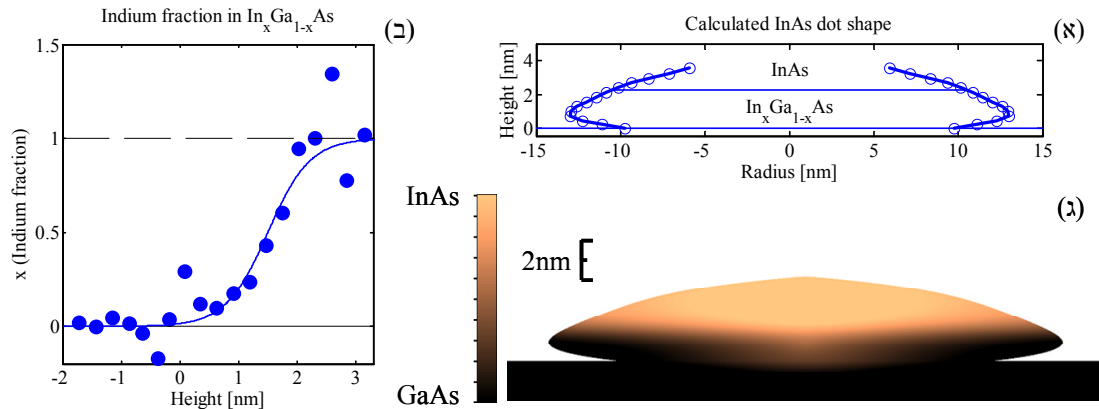


איור 4.14: פרופיל הצפיפות האלקטרונית עבור נקודות InAs/GaAs. פרופיל הצפיפות הוא דרך קווים בכיוון (001) העוברים במיקומי האטומים מקבוצה III (Ga) (א,ב) ומקבוצה V (As) (ג,ד) במצע. קיימים שני מיקומים לא-אקוויוולנטים עבור כל יסוד בתא היחידה של המצע, ולכן שני קווי פרופיל עבור כל קבוצה. כל פרופיל מופיע עבור מדידות בשתי אנרגיות של קרן X: מעט מתחת לסף הבליעה של Ga (בכחול) ומעט מתחת לסף הבליעה של As (בירוק). גובה 0 מסמן את גובה פני השטח הנומינלי של המצע.

יפורט בהמשך. ייתכן ונוכחותו של Sb במערכת הנקודות השנייה שיחק תפקיד חשוב בכך; Sb ידוע כחומר פעיל שטח (*surfactant*) המאיץ ומגביר תהליכים כאלו במערכות שונות.^[92, 93] אולם, קשה לקבוע מהי מידת התפקיד שמשחק כל אחד משני גורמים אלו.

נדון כעת בהרכב החומר במבנה הנקודות שהתקבל, כפי שמתאפשר לנו מעצם השימוש בשתי אנרגיות קרן X שונות; כיוון ש-As הוא היסוד היחיד מטור V במערכת – הן במצע והן בנקודות – קווי הפרופיל המתאימים לאטומים מקבוצה V והנראים באיורים 4.14 (ג) ו-(ד), מציגים יחס קבוע בין הצפיפויות האלקטרוניות האפקטיביות שהתקבלו בשתי האנרגיות – יחס השווה בקירוב לזה בין גורמי הצורה האטומיים של As בשתי האנרגיות (ראה טבלא 3.1 בעמ' 32).

במקרה של קווי הפרופיל של היסודות מקבוצה III המופיעים באיורים 4.14 (א) ו-(ב), משתנה היחס בין הקווים בשתי האנרגיות כתלות בגובה, באופן המעיד על קיומם של In ו-Ga ביחסים שונים. סכימה של הצפיפות האלקטרונית סביב כל מיקום של יסוד מקבוצה III במרחב (דהיינו, המטען האלקטרוני האפקטיבי) בכל אחת מהאנרגיות, ושימוש בנוסחא (3.3) מניב את הגרף המוצג באיור 4.15 (ב). בגרף זה נראית העלייה בחלקו היחסי של ה-In בחומר כתלות בגובה – החל מריכוז 0 בתוך מצע ה-GaAs ועד לריכוז של 1 בקצה הנקודות המורכבות מ-InAs בלבד. אזור המעבר, בו קיים $In_xGa_{1-x}As$ עם גרדינט ריכוזים עולה של In, הינו עד לגובה של 2.3nm מעל פני המצע, לערך. בנוסף, ניתן להבחין מבחינה מדוקדקת יותר של יחסי הגובה והצורה של קווי הפרופיל בשתי האנרגיות, כי באזור

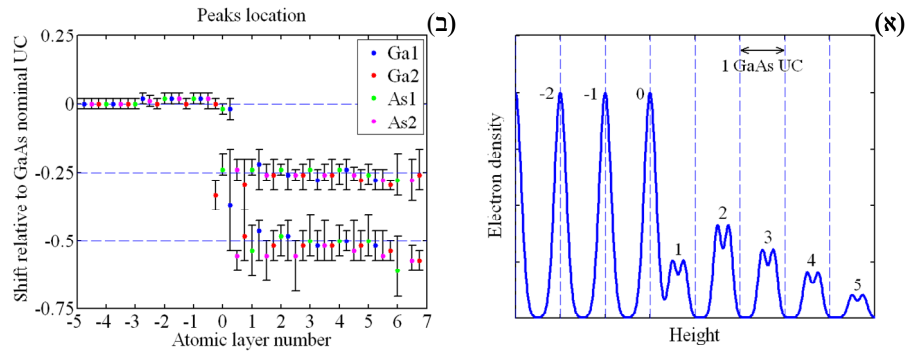


איור 4.15: צורת נקודות ה-InAs והרכבן. (א) צורת הנקודות כפי שחושבה מתוך חלקיות המילוי של כל שכבה אטומית, לפי תוצאות ה-COBRA. קנה המידה בשני הצירים שווה (ב) חלקו היחסי של ה-In בכל שכבה אטומית בנקודה כתלות בגובה מפני השטח של המצע. (ג) שרטוט סכמתי של נקודה בודדת המציג את גרדינט ריכוזי החומרים במעבר ממצע ה-GaAs ל-InAs בקצה הנקודה. איור זה מציג, בנוסף לתלות הרכב החומרים בגובה מפני המצע, גם את תופעת קיומה של ליבה עשירה יותר ב-In במרכז הנקודות.

מעבר זה קיימת נטייה של ה-In להתרכז בליבת הנקודות, לעומת ה-Ga שריכוזו גדול יותר בשוליהן. נטייה של In ליצור תַלְכִיד (aggregation) כזה במרכזן של נקודות InAs או InGaAs כבר נצפתה בעבר^[50, 12, 11] ואף קיימים ניתוחים תיאורטיים החוזים כי זוהי תופעה כללית בעת גידול נקודות בשיטת self-assembly^[11].

מיקום וצורת השיאים של הצפיפות האלקטרונית במערכת הנקודות, כפי שהתקבלו מה-COBRA מראים מאפיינים מעניינים נוספים. ראשית, המרווח בין השכבות האטומיות בנקודה נותר בקירוב זהה למרווח בין השכבות האטומיות בתא היחידה של המצע. זאת אף על פי שהפרש קבועי השריג של המצע ושל חומר הנקודות הנומינלי, היינו GaAs ו-InAs בהתאמה הוא של כ-7%. בנוסף, צפויים מאמצי הלחיצה בכיוונים הרוחביים להגדיל את המרווח האנכי. שנית, השיאים המיוחסים לנקודות – הן אלו של היסודות מטור III והן אלו מטור V – הינם מפוצלים ומוסטים יחסית לאקסטרפולציה (חיוץ) של מיקום שכבות המצע (ראה איור 4.16(א)). ההסטה של מיקומי השיאים היא בשיעור של 1/4 ו-1/2 תא יחידה של המצע, כמתואר בגרף שבאיור 4.16(ב). כמו כן, שיאים אלו הינם בעלי צורה מלבנית משהו, המולבשת על ההרחבה הגאוסיאנית הצפויה (כפי שקיים בשיאים המתייחסים למצע). מרבית המאפיינים הללו הינם קטנים, וייתכן ונופלים במסגרת גבול השגיאה של התוצאות. עם זאת, תופעות אלו נצפו גם עבור נקודות InAs/GaAs שגודלו בשיטת SK. בנוסף, הראו ניתוחים להערכת שגיאה, שנעשו על-ידי הוספת רעש מדומה,^[94] כי מאפיינים אלו הם מוצקים למדי, ומופיעים בכל העיבודים.

הנסיון להתחקות אחר התופעות הנצפות שתוארו לעיל כרוך בהבנה כי מקורן ב"קיפול" שמבצעת טכניקת ה-COBRA לצפיפות האלקטרונית בשני המימדים האופקיים (ראה סעיף 3.1.4). האופי המלבני של צורת השיאים המתייחסים לנקודות כבר הוסבר בעבר כנובע מכיפוף של השכבות האטומיות (bowing), לצורת כיפה, בשל המאמצים המופעלים על חומר הנקודות המגודל אפיטקסית על



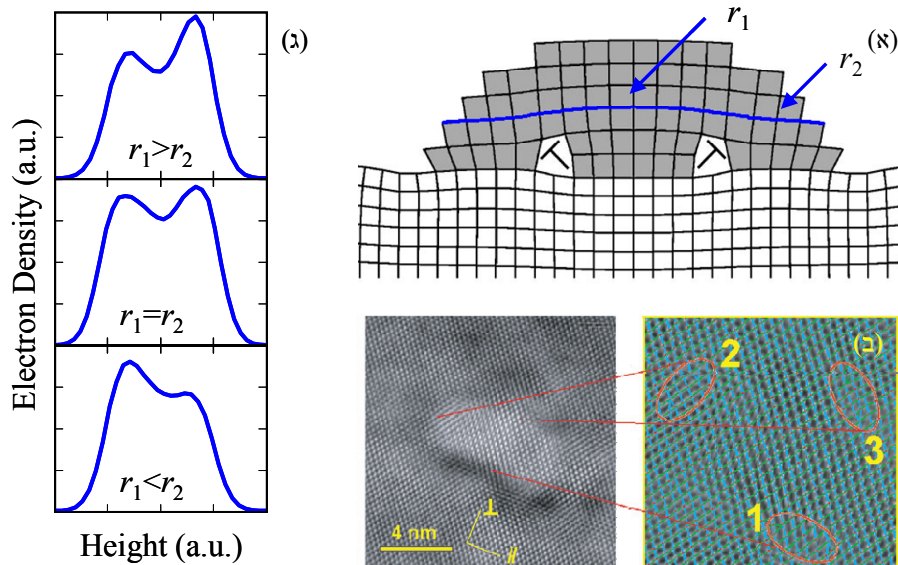
איור 4.16: (א) מיקום וצורת שיאי הצפיפות האלקטרונית של הנקודות (ממוספרים לפי מספר השכבה 1-5) יחסית לאלו של המצע (2- עד 0). הקווים המקווקווים מסמנים את מיקום השכבות במצע והמשך שלהן אל מעבר למצע. ניתן לראות את ההסטה של מיקומי השכבות, ובאיור (ב) היא מוצגת עבור כל אחד מהמיקומים של אטומים במבנה, ועבור שני השיאים בצורה המפוצלת, המתייחסת לנקודות.

גבי מצע עם קבוע שריג קטן משלו^[64] (ראה גם איורים 4.17 ו-4.19 לצורך התרשמות). "קיפול" של מבנה אטומי כזה מוביל להרחבה מלבנית של שיאי הצפיפות האלקטרונית.

התצפית לפיה המרחק בין מיקומי השיאים בציר הגובה נותר קבוע וזהה לגודלו של תא היחידה של המצע בעייתי יותר. במידה והיא באה להורות לנו כי המרווח בין השכבות האטומיות בנקודה שומר על תא היחידה של המצע, הרי שהיא סותרת תצפיות קודמות שנעשו באמצעות שיטות אפיון הרסניות כדוגמת XSTM^[50, 12, 11] (וראה גם איור 2.3) וחישובים תיאורטיים למיפוי שדה המאמצים בנקודות קוונטיות.^[40, 5]

לצורך הסבר מקורן של הפיצולים המופיעים בפרופיל הצפיפות האלקטרונית, נעזרנו במודלים חישוביים שנעשו למיפוי המאמצים והמעוותים בנקודות קוונטיות. באיור 4.17 (א) מוצגת הנפוך מציגה של נקודה הגדלה על גבי מצע עם אי-התאמה בין קבועי השריג של החומרים, לפי המודל של Spencer ו-Tersoff^[5]. זוגות של נקעים על-פני השפה מסייעים בהפגת המאמצים המתפתחים במבנה. אם נתייחס לצורה המתקבלת של שכבה אטומית, כמסומן בקו כחול באיור, ונבצע "קיפול" שלה בשני המימדים האופקיים, נקבל צורת פרופיל צפיפות אלקטרונית מפוצלת הדומה מאד באופן איכותי לזו שהתקבלה מה-COBRA (באיורים 4.14 (א)-(ד)). איור 4.17 (ג) מציג דוגמאות של הפרופיל המתקבל כתלות ביחס בין רדיוסי העקמומיות של האזורים משני צדי הנקעים. עם זאת, צורת הפרופיל המדויקת תלויה בגורמים רבים נוספים, כגון מיקומם המדויק של הנקעים, צורת הנקודה וכיו"ב, מה שמונע מאיתנו מתן קביעה מדויקת יותר לגבי אופי הנקעים.

תמונות HR-TEM שנעשו על נקודות דומות לאלו שנחקרו על-ידינו מגלות את קיומם של זוגות נקעים כאלו על-פני השפה, הן בין הנקודות למצע והן בינה ובין שכבת הכיסוי שגודלה עליהן, כמופיע באיור 4.17 (ב).

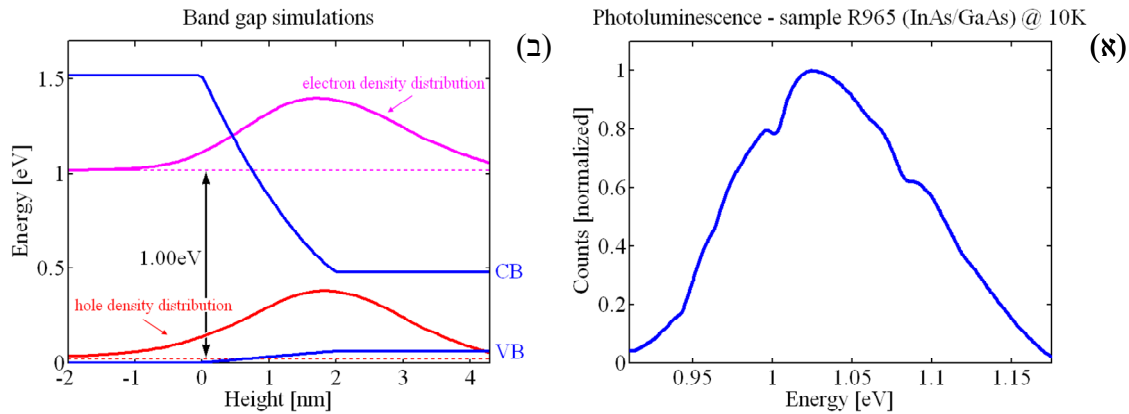


איור 4.17: (א) דפורמציה ותפוגת מאמצים באיים בשיווי משקל, לפי Spencer ו-Tersoff^[5]. תמונת HR-TEM של נקודה בודדת שגודלה ב-DHE (במקרה זה נקודה של InSb על מצע GaAs)^[8]. עיבוד Peak Pairs strain mapping^[9] (מימין) חושף את קיומם של זוגות נקעים על פני השפה, בין הנקודה והמצע או שכבת הכיסוי שמעליה. (ג) צורת השיאים של הצפיפות האלקטרונית המתקבלים בעת "קיפול" שכבה אטומית בודדת – בכחול ב-(א) – כתלות ברדיוסי העקמומיות r_1 ו- r_2 של האזורים המכופפים, משני צדי הנקעים.

עם זאת, חשוב לשים לב כי אין בידי הסבר זה לספק פירוש כמותי לתוצאות, אלא איכותי בלבד. ייתכן ותדרשנה מדידות נוספות או מידול מורכב יותר של המערכת כדי להבין לחלוטין את מקור הפיצול ואופיו המדויק.

4.2.2 מדידות PL – InAs/GaAs

כדי לקבל מושג נוסף לגבי הרכב החומר ולאושש את תוצאות ה-COBRA, בוצעו מדידות ספקטרום Photoluminescence (PL) לדגם ה-InAs/GaAs והותאם מודל פשוט למבנה הנקודות כפי שהתקבל ממדידות ה-COBRA. הפליטה הצפויה ממודל זה חושבה והשוותה לזו מניסוי ה-PL. תוצאות מדידת PL שבוצעו בטמפרטורה של 10K מוצגות באיור 4.18(א). האות שהתקבל היה חלש יחסית והרעש גדול, כיוון שמדובר בשכבה דקה מאד, המכסה את פני השטח רק חלקית. הצורה הרחבה יחסית מעידה על ההתפלגות הרחבה של גדלי הנקודות. השיא המרכזי נמצא באנרגיה של 1.02eV, וניתן להבחין בקיומם של "כתפיים" נוספים לצורה הכללית. את אלו ניתן להסביר על ידי קיומם של המאמצים בחומר, אשר גורמים לפיצולים ברמות האנרגיה עבור חורים קלים וכבדים, וייתכנו גם הסברים נוספים – בהנחה שאלו אינם תוצאה של רעשים או תופעות אחרות, שאינן מעידות על אופיו האמיתי של הדגם.



איור 4.18: (א) מדידות פוטולומינסנטיות (PL) של דגם ה-InAs/GaAs. (ב) תוצאות חישוב התפלגויות צפיפות האלקטרונים (בסגול) וצפיפות החורים (באדום) בנקודה בקירוב של בור פוטנציאל חד מימדי. בכחול מופיעים פסי ההולכה והערכיות הנומינליים של $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ כתלות בגובה, כפי שנלקחו מתוצאות ה-COBRA. הרווח בין הקווים המקווקווים מסמן את הפער בין אנרגיות החורים והאלקטרונים, והוא עומד על 1eV.

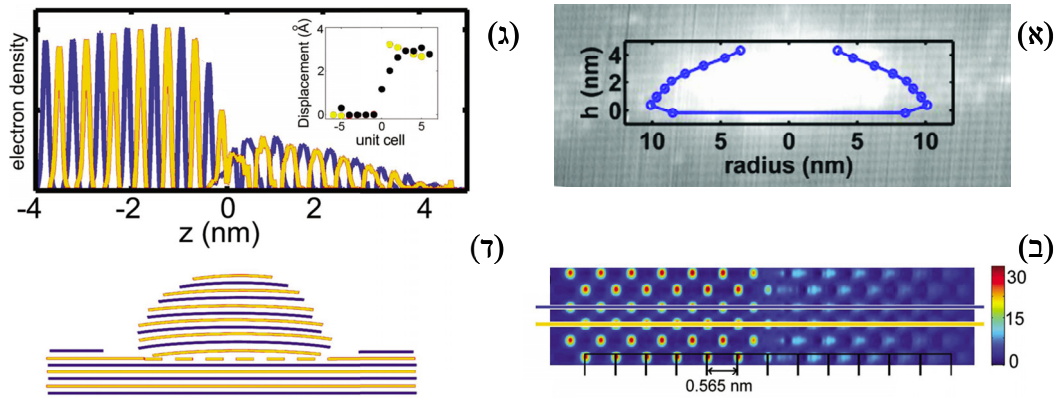
ידוע כי מדידות PL הינן רגישות לגורמים רבים כגון הרכב כימי, תיחום קוונטי, מאמצים ותופעות פִּיזו אלקטריות. אי לכך, חישוב ספקטרום ה-PL הצפוי לפי תוצאות ה-COBRA שקיבלנו הוא דבר קשה להשגה. עם זאת, ניתן לקבל הערכה לגבי תקפות התוצאות על-ידי חישוב אנרגיית עירור-אקסיטוני בבור פוטנציאל חד-מימדי, תוך שימוש בפרופיל ההרכב כפי שהתקבל והמוצג באיור 4.15. הצידוק לכך כי ניתן לקרב את הנקודות שלנו מבחינה זאת לבור פוטנציאל היא שגובהן קטן כדי סדר גודל מרחבן במימדים האופקיים, ולכן השפעת התיחום הקוונטי במימדים אלו זניחה.

חישוב מבנה הפסים, צפיפויות התפלגות האלקטרונים והחורים ומכאן גם מציאה של פער האנרגיה האקסיטוני בוצע באמצעות תוכנת ^[95]nextnano[©] באיור 4.18 (ב) מוצגות תוצאות החישובים. ההפרש בין אנרגיית החורים והאלקטרונים נמצא להיות 1.00eV, קרוב מאד לאנרגיית שיא הפליטה של ה-PL.

יש בכך משום חיזוק לתוצאה שהתקבלה מה-COBRA אודות מבנה והרכב הנקודות – אף על פי שגורמים מסוימים, אשר משפיעים בפועל על ספקטרום ה-PL, הוזנחו לצורך החישוב – כיוון שמסגרת השגיאה המתקבלת מכך קטנה מכדי שיתאפשר שחזור ספקטרום הפליטה בהנחת אופי שונה למדי של הנקודות מבחינת גודלן והרכבן הכימי.

4.2.3 השוואה עם נקודות שגודלו בשיטת SK

כפי שכבר צוין, מערכת נקודות זו של InAs/GaAs ניתנת לגידול גם בשיטת Stranski-Krastanov (SK), המתוארת בסעיף 1.1.1. מדידות COBRA בוצעו גם על דגם שגודל בטכניקה זו.^[27, 64] תוצאותיהן מוצגות באיור 4.19. נתגלה כי המעבר מ-GaAs אל InAs הינו חד יחסית ומתרחש בתוך 1-1.5 תאי יחידה. זאת להבדיל מהמקרה של נקודות ה-DHE לעיל בהן מעבר זה הינו הדרגתי



איור 4.19: תוצאות מדידות COBRA שבוצעו על נקודות InAs/GaAs שגודלו בשיטת Stranski-Krastanov. (א) פרופיל צורת חתך של נקודה בודדת כפי שחושב מתוצאות ה-COBRA על רגע תמונת XSTM של דגם נקודות InAs קבורות. והשווה עם איור 4.15 (א). (ב) חתך של מפת הצפיפות האלקטרונית בכיוון (010) המציג את מיקומי האטומים מקבוצה III. (ג) פרופיל הצפיפות האלקטרונית בכיוון (001), לאורך הקווים המסומנים ב-(ב). האיור הפנימי מציג את ההסחה של מיקומי השכבות האטומיות ביחס למצע ה-GaAs, כפי שנמצאו מתוך תוצאות ה-COBRA (בצהוב) וה-XSTM (בשחור). (ד) מודל סכמטי של השכבות האטומיות במצע ובנקודה, המציג את ההסחה במיקום השכבות בנקודה ביחס למצע, ואת כיפוף צורת השכבות בנקודה.

יותר ומתרחש במסגרת מרחק של כ-4 תאי יחידה. עם זאת, יש לשים לב כי כיוון שתהליכי ערבוב החומרים מושפעים במידה רבה מהטמפרטורה, סביר להניח כי ההבדל המדויק בין התהליכים תלוי בפרמטרים המסוימים של הגידול.

מלבד הקשור לנושא זה של פעפוע חומרי המצע אל הנקודות, נראה כי מרבית התכונות האחרות שהובחנו ותוארו לעיל במקרה של דגם ה-DHE, דומות גם עבור מערכת הנקודות שגודלה בשיטת SK; שני הדגמים כללו קצה של InAs בראשן, לאחר שכבה זאת של תרכובת InGaAs. המרווחים בין השכבות האטומיות והכיפוף שלהן – תוצאה מהמאמצים בנקודות, וזהו בצורה דומה בשני הדגמים. יתר על כן, אף על פי שהנקודות שגודלו בשיטת SK אינן מראות צורה בעלת זווית מגע קהה בינן ובין המצע, לא נצפתה עדות לקיומה של שכבת InAs רציפה על פני המצע (קרי שכבת הרטבה – wetting layer). ייתכן ובמקרה זה של צפיפות נקודות גבוהה יחסית, כרוכה ההתפתחות משכבה דו-מימדית לנקודות קוונטיות בעת הגידול במעבר של InAs משכבת הרטבה אל הנקודות הקוונטיות.^[31]

פרק חמישי

דיון ומסקנות

5.1 מודל גידול נקודות קוונטיות בשיטת DHE

מטרתו של מחקר זה הייתה לספק הבנה טובה יותר של תהליך הגידול של נקודות קוונטיות המגודלות בשיטת ה-Droplet Heteroepitaxy. זאת תוך שימוש בשיטה בלתי הרסנית לאפיון מבנה חומרים באמצעות עקיפת קרני X. כדי ללמוד אודות המנגנונים השונים הלוקחים חלק בתהליך הגידול בוצעו המדידות עבור מערכות שונות ועבור שלבים שונים של תהליך הגידול. התוצאות שהתקבלו, יחד עם תוצאות המדידות של אמצעי אפיון נוספים, מאפשרות לנו בנקודת זמן זו לבנות מודל משוער של תהליך הגידול לשלביו.

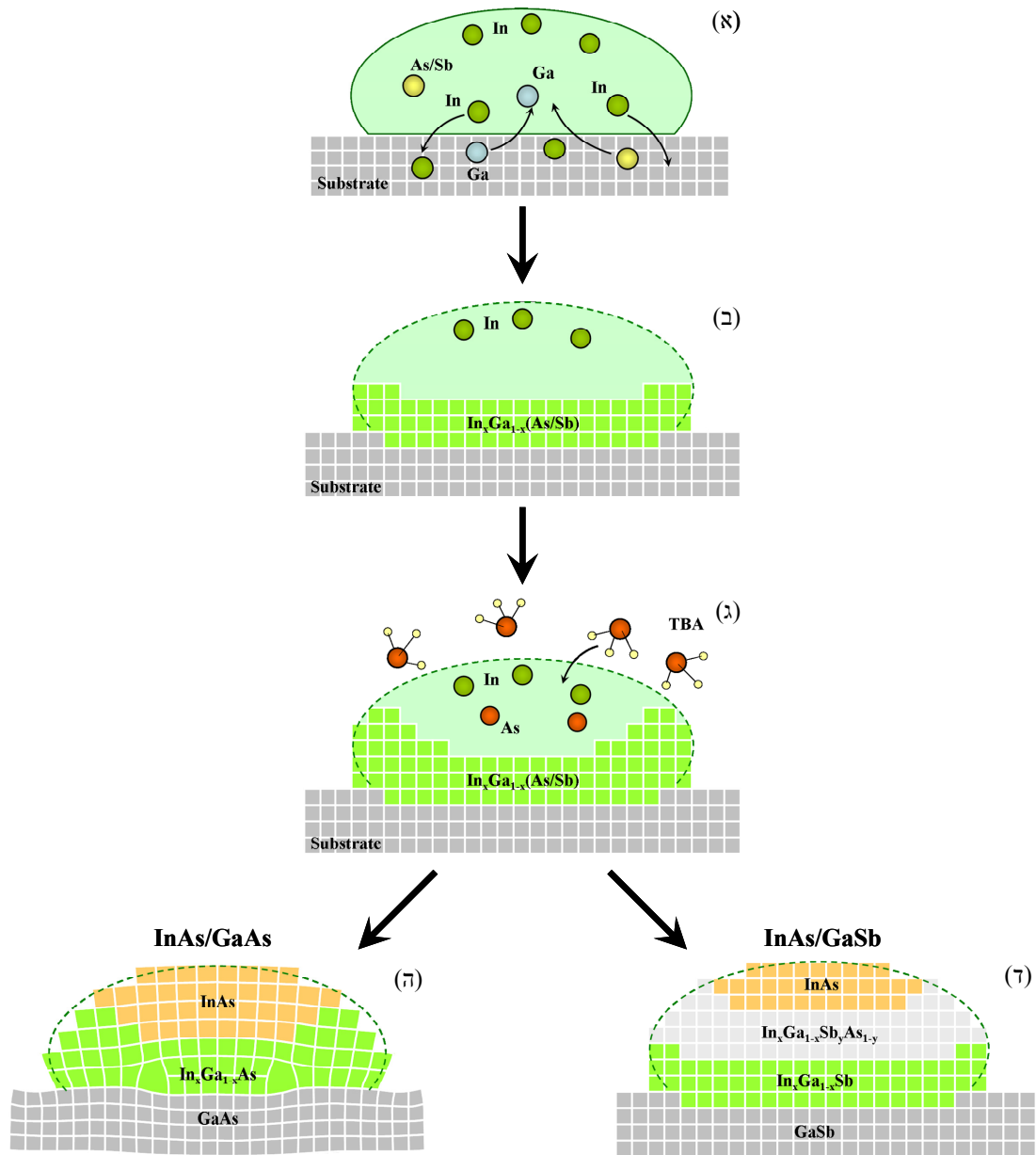
באזור 5.1 מוצגות בצורה סכמתית התובנות אליהן הגענו מתוך התוצאות שפורטו בפרק הקודם. למותר לציין כי כפי שכבר נאמר לעיל וכפי שגם הדגימו התוצאות שלנו, תוצאותיו המדויקות של תהליך הגידול תלויות בצורה רגישה מאד בפרמטרים המשמשים לו. וכך מידת עצימותה ועצם קיומה של כל תופעה המתוארת להלן משתנים ממקרה למשנהו.

בשלב הראשון (איור 5.1(א)), בעת אספקת ה-In, נוצרות טיפות נוזליות על גבי המצע ומתחילות להגיב עמו בצורה כימית. תהליכים של ערבוב חומרים בין הטיפות והנקודות, וחדירה של ה-In אל המצע תוך כדי המסתו (nanodrilling) מתרחשים ככל הנראה כבר בשלב זה. נראה כי אלו רגישים מאד לנוכחותו של Sb במערכת ולטמפרטורה.

גידול אפיטקסי נוזלי מתחיל בשטח המגע בין הנוזל והגביש המוצק (איור 5.1(ב)). מאמצים הנוצרים בשל קיומם של תרכובות שונות, בעלי קבועי שריג שונה, מביאים לכיפוף השכבות האטומיות, עיוות צורת הגביש ויצירת נקעים.

כאשר נחשף הדגם לשטף של As, בשלב השני של הגידול (איור 5.1(ג)), נותר In נוזלי בחלק העליון של הנקודות/טיפות, על גבי שכבה/שכבות של InGa(As/Sb). ה-As מבצעים פעופע אל הנוזל וההתגבשות האפיטקסית ממשיכה לעבר הקצה.

המבנה הסופי מוצג בנפרד עבור שתי המערכות שנחקרו בעבודה זאת (איורים 5.1(ד) ו-5.1(ה)). במקרה של נקודות ה-InAs/GaAs (משמאל) מוצגים באופן סכמתי גם הנקעים באזור המגע בין המצע לנקודות וכיפופן של השכבות האטומיות (והשווה גם איור 4.17(א)). גם עבור מערכת ה-InAs/GaSb סביר להניח כי תופעות כגון אלו מתרחשות, אך בשלב זה, בשל מורכבות המערכת וחוסר יכולתן של התוצאות לספק מידע מדויק בצורה מספקת, נמנענו ממתן פירוש שכזה למידע שהתקבל.



איור 5.1: מודל גידול סכמתי של מערכות הנקודות שנחקרו בעבודה זאת. איורים (א)-(ג) מציגים את שלבי הגידול של נקודות ה-InAs על גבי המצעים השונים, ובאיורים (ד) ו-(ה) מוצג המבנה הסופי של הנקודות על מצע ה-GaSb וה-GaAs בהתאמה.

5.2 שאלות פתוחות והמשך המחקר

בנקודה זאת של סיכום העבודה שנעשתה עד כה, ניתן לומר כי קיימת לטכניקת ה-COBRA יכולת ייחודית ורב-עצמה בפענוח המבנה האטומי של נקודות קוונטיות אפיטקסיות. עם זאת, עדיין נותרו שאלות שיש לתת עליהן את הדעת בנושא יכולותיה, רמת הדיוק ומהימנותה מבחינת רמת הפירוט שמספקות התוצאות.

אין ספק שמלבד המידע שנתקבל אודות מבנה הנקודות שנחקרו וההבנה שנרכשה בנוגע למנגנונים המשתתפים בתהליך הגידול, נצטבר ידע רב לגבי אופן היישום של ה-COBRA במקרה של

נקודות קוונטיות אפיטקסיות. אלו שונות במהותן משכבות דקות אפיטקסיות מבחינת היותן לא רציפות אלא מורכבות ממבנים ננו-מטריים מופרדים זה מזה במרחב. המעוותים והמאמצים הנוצרים במבנים אלו, ובוודאי קיומם של נקעים, גורמים לאלו לסטות במידה לא מבוטלת מהמחזוריות הדרושה בשני המימדים הרוחביים ומקיומן של שכבות אחידות ושטוחות במימד הגובה. עם זאת, בעצם העובדה שעיבוד נתוני המדידות הביא לתוצאות המראות קיומן של נקודות בעלות מאפיינים "סבירים" הדומים לאלו המתקבלים מטכניקות אפיון נוספות, נעוץ החיזוק המשמעותי ביותר לכך כי אכן יש צידוק בבסיס השימוש בשיטה, וכי למרות בעיות אלו שצוינו לעיל, אף שהן בוודאי משפיעות במידה זאת או אחרת על רמת הדיוק, אפשרי השימוש ב-COBRA עבור הדגמים שנדונו.

לצורך בחינת עניין זה מומלצים הצעדים הבאים:

- כפי שנוכחנו, ישנם מאפיינים מסוימים של דגמי נקודות קוונטיות ההופכים אותם לנוחים יותר לצורך יישום ה-COBRA על מדידות העקיפה שנתקבלו מהם. שימוש בדגמים של נקודות בעלות רמת האחידות הגבוהה ביותר, ובגובה נומינלי של כ-5nm יכול לספק תוצאות טובות שישפכו אור נוסף על שגיאות המדידה ורמת הדיוק האפשרית. ייתכן גם וביצוע מדידות על דגם של מערך מסודר ומחזורי של נקודות,^[96] המתכונן כעת, יאפשר להגיע לרמת פירוט ודיוק מירבית.
- דרושה עבודה נוספת בתחום של חישובי הערכת שגיאות, על-ידי הוספה של רעש מדומה לתוצאות.^[94] אלו מסוגלים לספק הערכה מסוימת נוספת לגבי מהימנות התוצאות והשגיאות היחסיות.
- יש וניתן לבצע סימולציות כדי להבין את השפעתם המדויקת של גורמים כגון אלו שתוארו לעיל וקיימים במבנה של נקודות (קרי עיוות של תא היחידה, כיפוף השכבות האטומיות ונקעים) על תבניות העקיפה המתקבלות.

המחקר הוביל לתוצאות רבות השופכות אור על תהליכי הגידול המפורטים של נקודות קוונטיות בשיטת DHE. אולם גם במסגרת זו נותרו פתוחות מספר שאלות, אשר עומדות בבסיס המחקר העכשווי:

- מהתוצאות עולה כי כבר בעת התעבות טיפות ה-In על המצע, אלו מתחילות ליצור תגובות כימיות, של פעפוע ושל התגבשות, עם חומרי המצע. ברם, במידה ויסודות מקבוצה V מהמצע הם אלו שמבצעים אינטראקציה (הדד) עם ה-In, מה מתרחש עם החומר העודף מקבוצה III של המצע? ואיזה תפקיד משחק ה-As אשר איתו בוצע טיפול טרום-גידול, לצורך סגירת קשרי השפה?
- מערכת ה-InAs/GaSb התגלתה כמערכת מורכבת, ייתכן בשל נוכחותו של ה-Sb, ונתברר כי הנקודות שנבחנו היו גדולות למדי במקרה אחד, וקטנות מדי במקרה השני. בחינה של נקודות בגודל מיטבי תועיל בחקר ההרכב והמבנה שלהן.
- יש לחקור את ההשפעה המדויקת של תנאי הגידול, שכן כבר הוכח כי מבנה והרכב הנקודות הסופי שמתקבל רגיש מאד לאלו. גם מערכות נוספות, בעלות שילובים שונים

- כמפורט בנספח א', לא עלה בידינו לבצע מדידות מוצלחות עבור נקודות שכוסו בשכבת cap אפיטקסית, ויש לנסות וליישם דרכים חדשות למדידות על דגמים אלו, כדי להבין את ההשפעה של הוספת שכבה כזאת.

5.3 סיכום ומסקנות

בעבודת מחקר זאת ביקשנו להתחקות אחר תהליכי הגידול של נקודות קוונטיות. התקווה היא כי ידע רב אודות אופן הווצרותם של מבנים ננו-מטריים אלו יוביל ליכולות משופרות בתחום ייצור נקודות קוונטיות בתהליכים של התרכבות (self-assembly) ושילובן בהתקנים של מוליכים למחצה.

במסגרת זו התקבלו המסקנות העיקריות הבאות:

- תהליכי הגידול של נקודות קוונטיות הינם מורכבים יותר מזה המתואר במודל הגידול הבסיסי של תהליך ה-DHE. תגובות כימיות בין החומרים במערכת מתרחשים החל מהשלב הראשון של תהליך הגידול, והרכב הנקודות הסופי המתקבל בסיום התהליך עלול להיות שונה מהותית מזה הנומינלי – של חומר יחיד היושב על חומר המצע בצורה אפיטקסית.
- קיימת רגישות גבוהה לתנאי הגידול ולנוכחות חומרים פעילי-שטח במערכת. אלו משפיעים במידה רבה על תהליכי הדיפוזיה, ערבוב החומרים, המסה של פני המצע וחזירה של חומר הנקודות המשוקע לתוכו.
- מאמצים הנוצרים בחומר משחקים תפקיד חשוב במבנה הנקודות: נקעים ומעוותים בצורת השכבות האטומיות מביאים לשינוי המבנה הגבישי של הנקודות ביחס לזה של גביש נפחי (bulk).
- נראה כי בהשוואה לשיטת הגידול Stranski-Krastanov, תהליכי ערבוב חומרי המצע/הנקודות בגידול בשיטת ה-DHE חזקים יותר. רבות מהתכונות האחרות שנצפו ותוארו בנקודות לעיל נמצאו משותפות לשני הדגמים משתי שיטות הגידול. הכלי העיקרי ששימש אותנו במחקר זה היה שיטה ישירה לאחזור הפאזה של מדידות עקיפת קרני X – ה-COBR. גם בנוגע ליכולת היישום של השיטה עבור נקודות קוונטיות צברנו ידע רב ושיפרנו את תהליך עיבוד הנתונים. אנו מקווים כי הדבר יועיל בהטמעתה של שיטת אפיון בלתי הרסנית זאת וביישומה היעיל יותר, גם עבור מבנים ננו-מטריים נוספים, כגון נקודות המכוסות בשכבת cap.

1.א מדידות COBRA – InAs/GaSb עם שכבת cap

מלבד שני הדגמים עליהם נכתב בגוף העבודה, בוצעו בנוסף ניסויי עקיפה מדגם שלישי במערכת InAs על מצע GaSb. דגם זה כלל נקודות שכוסו לאחר גידולן בשכבת cap (כיפה) אפיטקסית של GaAs, שעוביה 70nm. היה בכך משום נסיון ראשון לבחון את יכולתה של טכניקת ה-COBRA לעבוד עם דגם כזה, לאחר שכבר הודגמה האפשרות להשתמש בה כדי לנתח תוצאות מדידות עקיפה מנקודות קוונטיות חפשיות.

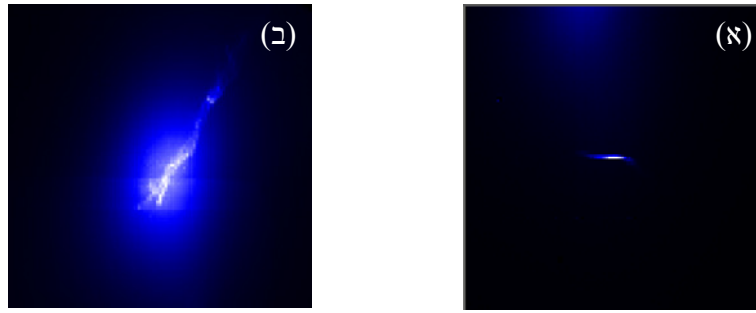
איור 1.א מציג את תמונת קרינה המתפזרת משני דגמים עבור ערך מסוים של וקטור הפיזור לאורך אחד מקווי הבראג שנמדדו, כפי שנתקבלה בגלאי. דגמים אלו הם דגם נקודות ה-InAs ללא שכבת ה-cap (א) ועם שכבה כזאת (ב). ניתן להבחין שהפיזור שהתקבל מהדגם השני הוביל לאות בעל צורה לא אחידה ולא ברורה. ככל הנראה, קיומה של שכבת כיסוי מחומר שונה הן מזה של המצע והן מזה של הנקודות, גרם לפיזורים שונים שהובילו לצורת אות זו.

אולם, מלבד פיזורים אלו, עצם קיומה של שכבה עבה על פני הדגם התברר כגורם שאינו מאפשר מדידה במסגרת הרזולוציה שלנו; אם נניח שהדגם שלנו, המורכב מהמצע והנקודות יחד, מוביל לתבנית עקיפה השווה ל- $A_1(\mathbf{q})$, תוסיף עליו שכבת כיסוי שעוביה d גורם השווה ל- $A_2 e^{iq \cdot d}$. הגורם $e^{iq \cdot d}$ במרחב ההפכי (שבו אנו מודדים) נוסף בשל מיקום השכבה במרחב הממשי. עצמת העקיפה שתמדד תהיה לכן:

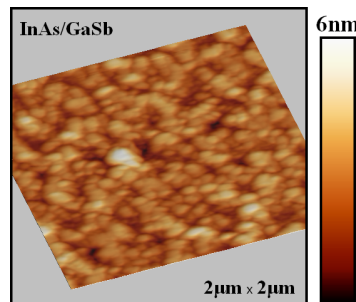
$$(1.א) \quad I = \left| A_1(\mathbf{q}) + A_2(\mathbf{q}) e^{iq \cdot d} \right|^2 = A_1(\mathbf{q})^2 + A_2(\mathbf{q})^2 + 2A_1(\mathbf{q}) A_2(\mathbf{q}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{d})$$

הגורם האחרון במשוואה מוסיף תלות אוסצילטורית מהירה בוקטור הפיזור \mathbf{q} . עבור שכבה שעוביה מעל 100 תאי יחידה, כבמקרה שלנו, נקבל אוסצילציות בתדר גדול מדי עבור רזולוציית המדידה שלנו שכאמור עומדת על 50 נקודות לקבוע שריג הפכי.

נסיונות ליישם את טכניקת ה-COBRA על נקודות המכוסות בשכבת cap מתבצעות כעת, כחלק מהמשך המחקר, על ידי שימוש בשכבה דקה במיוחד, בעובי של מספר בודד של ננו-מטרים, או על ידי חספוס פני השטח של שכבת ה-cap. דבר זה אמור לגרום לפונקציה $A_2(\mathbf{q})$ להיות צרה מאד סביב נקודות הבראג, ולכן לגרום להוספת גורם זניח בלבד לעוצמת הפיזור.



איור א.1: תמונת האות שהתקבלה בגלאי עבור הנקודה $(h k l)=(2, 2, 2.06)$ מהדגם של InAs/GaSb ללא cap (א), ועם שכבת cap (ב). בשתי התמונות זהות סקלות העצמה.

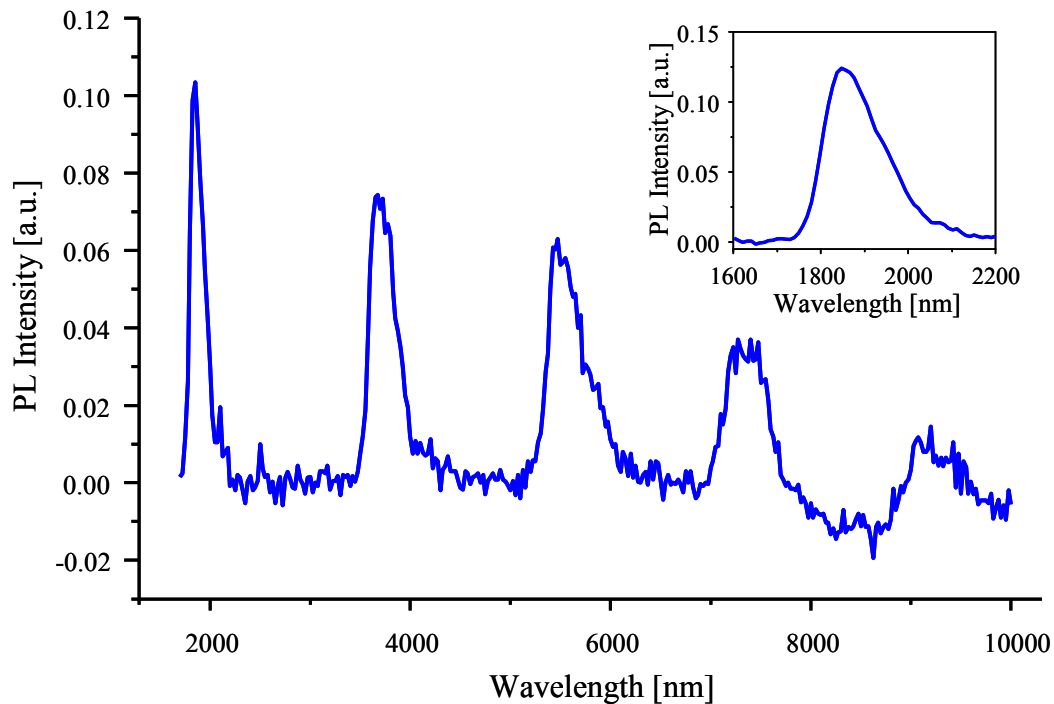


איור א.2: תמונת AFM של טופוגרפיית פני השטח של נקודות ה-InAs/GaSb הקטנות

2.א נקודות InAs/GaSb קטנות

עבור הדגמים הראשונים של מערכת הנקודות מסוג InAs/GaSb שנמדדו, שתוצאות עיבוד ה-COBRA שלהן הוצגו לעיל בפרק מספר 4, היו קיימות מספר בעיות שהקשו על יכולתנו לקבל תוצאות מהימנות ומדויקות. הנקודות היו בעלות מידה גבוהה של חוסר אחידות, וגובהן מעל פני המצע היה קרוב לקצה גבול היכולת שלנו לביצוע עיבוד, עבור רזולוציית הסריקה שנעשתה במרחב ההפכי. אי לכך, בחרנו בהמשך לבצע גידול נוסף של נקודות מסוג זה עבור מדידות עקיפת קרני X נוספות. תמונות AFM של הדגמים שגודלו ושעליהן בוצעו מדידות עקיפה מוצגות באיור א.2. מסריקות אלו ניתן להווכח כי מדובר בנקודות קטנות וצפופות מאד, אשר גובהן נע סביב 2-3 ננו-מטרים בלבד. עם זאת, התברר בעת הנסיון לבצע עיבוד COBRA על התוצאות שנתקבלו כי לא ניתן לבצע עיבוד מוצלח ולקבל התאמה סבירה. הסיבה לכך במקרה זה היא כי גודל הנקודות היה קטן מדי. מידת החספוס של פני המצע עצמו הינה כ-1nm±, ולכן ההפרדה בין המצע והנקודות אינה ברורה לחלוטין. בהתחשב בכך שמערכת זאת נוטה להיות מורכבת ותהליכי ערבוב ושחלוף חומרים בפני השטח מהווים גורמים משמעותיים בתהליך הגידול – כפי שנוכחנו כבר מהמדידות הקודמות – יש להניח שבמקרה זה חוסר האחידות בין הנקודות בדגם שהתקבל היה גדול מדי, בצורה שאינה מאפשרת לנו לקבל תוצאות משמעותיות המאפשרות עיבודן באמצעות COBRA.

PL – InAs QDs on GaSb substrate



איור 3.א: מדידות PL על נקודות ה-InAs/GaSb. בפינה הימנית עליונה תקריב של האיזור בו נמצא השיא ה"אמיתי" היחיד.

מערכת נקודות ה-InAs המגודלות על מצע GaSb הינה מערכת בעלת עניין מיוחד בשל קבועי השריג הדומים של החומרים – דבר המאפשר לגדלה בשיטת ה-DHE בלבד – ובשל העובדה כי היא נחקרה בצורה מצומצמת עד כה. דרוש המשך של המחקר כדי לקבל הבנה מקיפה יותר שלה, וכיוון שכבר נתברר כי הינה מערכת מורכבת יש לנסות ולגדל דגמים של נקודות אחידות ככל הניתן ובעלות מימדים נוחים לצורך יישום מוצלח ככל הניתן של מדידות COBRA עליהם.

3.א מדידות PL – InAs/GaSb

גם מדידות של ספקטרום (PL) Photoluminescence בוצעו על דגם נקודות ה-InAs על מצע GaSb. המטרה הייתה לנסות ולזהות פליטה באורכי גל ארוכים שייתכן ויעידו על קיומם של התרכובות שנוצרו בשל ערבוב החומרים בתהליך הגידול. פער האנרגיה של InAs בטמפרטורה של 10K הוא מתאים לאורך גל של $3\mu\text{m}$, ושל InSb לאורך גל של מעל $5\mu\text{m}$. תוצאות המדידה הנראות באיור 3.א מראות כי לא עלה בידינו לזהות פליטה באורך גל מלבד זה המתאים לחומר המצע (GaSb). כל השיאים מלבד הראשון הינם סדרים גבוהים יותר של הפליטה מחומר המצע; במדידה תוך שימוש במסנן (filter) לאורכי הגל הקצרים מ- $2\mu\text{m}$ לא ניתן היה לזהות פליטה משמעותית בשום אורך גל.

כיוון שאנו מניחים כי מבנה הנקודות אינו אחיד וכולל גרדינט ריכוזים מורכב, סביר כי הפליטה מהנקודות תביא לאות קטן, אם בכלל, אשר בוודאי לא יוסיף מידע רב הניתן לפירוש מדויק. החלטנו לכן לזנוח את נושא ביצוע מדידות נוספות בשיטה זאת.

מודל של צורת הנקודות הקוונטיות

המודל שלפיו חושב הגידול בנפח הטיפות בעת חשיפתן ל-As, ואשר נעשה בו שימוש עבור התוצאות המוצגות בסעיף 4.1.3 מתואר להלן.

במידה ויש לנו נפח כלשהו שמצוי בו רק In היחס בו הוא צפוי לגדול בעת הוספה של As והפיכתו לגביש של InAs יינתן בקירוב על-ידי:

$$(1.ב) \quad R \equiv \frac{v_{InAs}}{v_{In}} = \frac{M(InAs)/\rho_{InAs}}{M(In)/\rho_{In}} = \frac{190 \frac{gr}{mol} / 5.67 \frac{gr}{cm^3}}{115 \frac{gr}{mol} / 7.3 \frac{gr}{cm^3}} = \frac{33.5 \frac{cm^3}{mol}}{15.75 \frac{cm^3}{mol}} = 2.1$$

כאשר M מסמן את המסה המולרית של כל אחד מהחומרים, ו- ρ את צפיפותו.

לצורך מציאת הנפח בטיפות אשר נותר מורכב מ-In בלבד, נניח שצורת הטיפות הינה קבועה ואינה תלויה בגובהן. אם נעזר בתוצאות ה-COBRA ובתמונת SEM, הרי שניתן להניח כי הצורה קרובה לצורת אליפסואיד, עם זווית מגע קהה בינה ובין המצע. באיור ב.1 מוצג המודל של צורת אליפסה קנונית המקיימת את המשוואה:

$$(2.ב) \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$$

צורת נקודת קבועה כפי שהנחנו מורה כי מתקיים הקשר $a = b \cdot d$ עבור d קבוע כלשהו, ומספר קבוע נוסף $c - e$ יתאר לנו מיקומו של האליפסואיד יחסית לפני המצע, כפי שניתן לראות באיור ב.1. נפח הטיפות הוא לכן:

$$(3.ב) \quad V_1 = \pi a^2 b \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{c} - \frac{1}{3c^3} \right) = \pi d^2 b^3 \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{c} - \frac{1}{3c^3} \right)$$

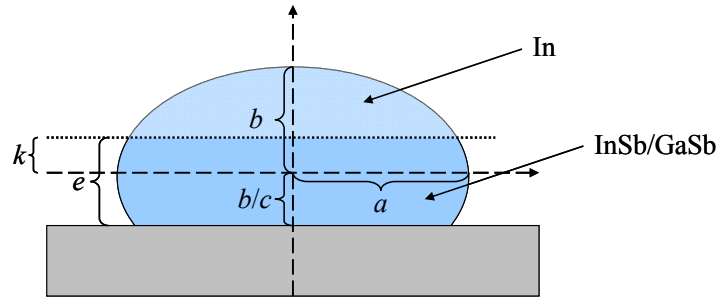
כיוון שתהליכי הערבוב מתרחשים בשטח המגע בין שני חומרים, עצמתם וקצבם פרופורציוני בקירוב לריבוע של גובה הטיפות. לכן הגובה, שנסמנו ב- e ואשר עד אליו נראה ערבוב חומרים (וממנו והלאה רק In) הוא גודל קבוע ואינו תלוי בגובה הטיפה. עבור כל טיפה שגובהה $h = b(1+1/c)$, הוא יהיה שווה למינימום מבין גובה הטיפה ובין ערך קבוע מסוים. אם נסמן זאת על-ידי:

$$(4.ב) \quad k = \min(b, e - b/c)$$

נוכל לקבל את נפח האזור בטיפה הנותר מורכב מ-In בלבד:

$$(5.ב) \quad V_{In} = \pi d^2 \left(\frac{2b^3}{3} - b^2 k + \frac{k^3}{3} \right)$$

זהו כאמור הנפח שאליו נוסף As ובכך מגדיל אותו פי R . כך שבסופו של תהליך הגידול, נפחה של הנקודה צפוי להיות:



איור 1.ב: שרטוט של צורת הטיפות והגדלים הרלוונטים המופיעים במשוואות (2.ב)-(6.ב) הקו המנוקד מסמן את האזור בטיפה אשר עד אליה לערך מתבצע ערבוב של חומרים עם המצע.

$$(6.ב) \quad V_2 = V_1 + (R-1)V_m = \pi d^2 \left(0.7b^3 + \frac{1}{c} - \frac{1}{3c^3} - 1.1b^2k + 0.37k^3 \right)$$

התפלגות של נתוני הגובה והנפח של הטיפות טרם חשיפתן ל-As נמצאה מתוך נתוני מדידות ה-AFM שנעשו על הדגם הראשון (In/GaSb). על התפלגות זו יושמה המשוואה לעיל כדי לקבל את התפלגות נפחי הנקודות הצפויה לאחר החשיפה ל-As, לפי מודל זה. התפלגות זו היא זו המוצגת בגרף 4.10, שם גם מצויה השוואה שלה עם ההתפלגות המתאימה של נפחי הנקודות בדגם השני (InAs/GaSb).

- [1] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlund, W. V. Schoenfeld and P. M. Petroff, *Phys Rev B* **63** (3), (2001).
- [2] J. Stangl, A. Daniel, V. Holy, T. Roch, G. Bauer, I. Kegel, T. H. Metzger, T. Wiebach, O. G. Schmidt and K. Eberl, *Appl Phys Lett* **79** (10), 1474-1476 (2001).
- [3] A. Hesse, J. Stangl, V. Holy, T. Roch, G. Bauer, O. G. Schmidt, U. Denker and B. Struth, *Phys Rev B* **66** (8), (2002).
- [4] S. M. Lindsay, *Introduction to nanoscience*. (Oxford University Press, Oxford, (2010)
- [5] B. J. Spencer and J. Tersoff, *Phys Rev B* **6320** (20), (2001).
- [6] T. Walther, A. G. Cullis, D. J. Norris and M. Hopkinson, *Phys Rev Lett* **86** (11), 2381-2384 (2001).
- [7] N. Liu, H. K. Lyeo, C. K. Shih, M. Oshima, T. Mano and N. Koguchi, *Appl Phys Lett* **80** (23), 4345-4347 (2002).
- [8] S. Shusterman, A. Raizman, A. Sher, A. Schwarzman, O. Azriel, A. Boag, Y. Rosenwaks, P. L. Galindo and Y. Paltiel, *Epl-Europhys Lett* **88** (6), (2009).
- [9] P. L. Galindo, S. Kret, A. M. Sanchez, J. Y. Laval, A. Yanez, J. Pizarro, E. Guerrero, T. Ben and S. I. Molina, *Ultramicroscopy* **107** (12), 1186-1193 (2007).
- [10] J. G. Keizer, J. Bocquel, P. M. Koenraad, T. Mano, T. Noda and K. Sakoda, *Appl Phys Lett* **96** (6), (2010).
- [11] N. Liu, J. Tersoff, O. Baklenov, A. L. Holmes and C. K. Shih, *Phys Rev Lett* **84** (2), 334-337 (2000).
- [12] J. H. Blokland, M. Bozkurt, J. M. Ulloa, D. Reuter, A. D. Wieck, P. M. Koenraad, P. C. M. Christianen and J. C. Maan, *Appl Phys Lett* **94** (2), (2009).
- [13] V. I. Klimov, *Nanocrystal quantum dots*, 2nd ed) .CRC Press, Boca Raton, (2010).
- [14] E. Borovitskaya and M. Shur, *Quantum dots*. (World Scientific, River Edge, N.J., 2002).
- [15] S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng and S. Charbonneau, *Science* **274** (5291), 1350-1353 (1996).

- [16] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. H. Kan and U. Banin, *Science* **295** (5559), 1506-1508 (2002).
- [17] Z. L. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie and M. Pepper, *Science* **295** (5552), 102-105 (2002).
- [18] E. Biolatti, R. C. Iotti, P. Zanardi and F. Rossi, *Phys Rev Lett* **85** (26), 5647-5650 (2000).
- [19] R. Hanson and D. D. Awschalom, *Nature* **453** (7198), 1043-1049 (2008).
- [20] V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan and K. Touryan, *J Appl Phys* **89** (4), 2268-2271 (2001).
- [21] M. Gratzel, *Nature* **414** (6861), 338-344 (2001).
- [22] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno and P. V. Kamat, *J Am Chem Soc* **128** (7), 2385-2393 (2006).
- [23] J. Tatebayashi, M. Nishioka and Y. Arakawa, *Appl Phys Lett* **78** (22), 3469-3471 (2001).
- [24] O. B. Shchekin and D. G. Deppe, *Appl Phys Lett* **80** (18), 3277-3279 (2002).
- [25] J. Phillips, *J Appl Phys* **91** (7), 4590-4594 (2002).
- [26] I. V. Markov, *Crystal growth for beginners : fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*, 2nd ed. (World Scientific, Singapore ; River Edge, N.J., 2003).
- [27] D. P. Kumah and University of Michigan., (2009).
- [28] S. Shusterman, Tel Aviv University, (2009).
- [29] C. Heyn, A. Bolz, T. Maltezopoulos, R. L. Johnson and W. Hansen, *J Cryst Growth* **278** (1-4), 46-50 (2005).
- [30] J. M. Garcia, J. P. Silveira and F. Briones, *Appl Phys Lett* **77** (3), 409-411 (2000).
- [31] S. Fafard, Z. R. Wasilewski and M. Spanner, *Appl Phys Lett* **75** (13), 1866-1868 (1999).
- [32] N. Koguchi, S. Takahashi and T. Chikyow, *J Cryst Growth* **111** (1-4), 688-692 (1991).
- [33] N. Koguchi, K. Ishige and S. Takahashi, *J Vac Sci Technol B* **11** (3), 787-790 (1993).
- [34] S. Shusterman, Y. Paltiel, A. Sher, V. Ezersky and Y. Rosenwaks, *J Cryst Growth* **291** (2), 363-369 (2006).

- [35] S. Shusterman, A. Raizman and Y. Paltiel, *Infrared Phys Techn* **52** (6), 229-234 (2009).
- [36] T. Noda, T. Mano and H. Sakaki, *Cryst Growth Des* **11** (3), 726-728 (2011).
- [37] V. Mantovani, S. Sanguinetti, M. Guzzi, E. Grilli, M. Gurioli, K. Watanabe and N. Koguchi, *J Appl Phys* **96** (8), 4416-4420 (2004).
- [38] D. P. Kumah, S. Shusterman, Y. Paltiel, Y. Yacoby and R. Clarke, *Nat Nanotechnol* **4** (12), 835-838 (2009).
- [39] W. Seifert, N. Carlsson, M. Miller, M. E. Pistol, L. Samuelson and L. R. Wallenberg, *Prog Cryst Growth Ch* **33** (4), 423-471 (1996).
- [40] A. J. Williamson, L. W. Wang and A. Zunger, *Phys Rev B* **62** (19), 12963-12977 (2000).
- [41] G. A. Ozin, A. C. Arsenault and Royal Society of Chemistry (Great Britain), *Nanochemistry : a chemical approach to nanomaterials*. (RSC Pub., Cambridge, 2005).
- [42] O. Stier, M. Grundmann and D. Bimberg, *Phys Rev B* **59** (8), 5688-5701 (1999).
- [43] C. E. Pryor and M. E. Pistol, *Phys Rev B* **72** (20) (2005).
- [44] R. E. Bailey and S. M. Nie, *J Am Chem Soc* **125** (23), 7100-7106 (2003).
- [45] M. K. Zundel, P. Specht, K. Eberl, N. Y. JinPhillipp and F. Phillipp, *Appl Phys Lett* **71** (20), 2972-2974 (1997).
- [46] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, B. A. Joyce and T. S. Jones, *Phys Rev B* **58** (24), 15981-15984 (1998).
- [47] N. Carlsson, W. Seifert, A. Petersson, P. Castrillo, M. E. Pistol and L. Samuelson, *Appl Phys Lett* **65** (24), 3093-3095 (1994).
- [48] J. Stangl, V. Holy and G. Bauer, *Rev Mod Phys* **76** (3), 725-783 (2004).
- [49] O. V. Kolosov, M. R. Castell, C. D. Marsh, G. A. D. Briggs, T. I. Kamins and R. S. Williams, *Phys Rev Lett* **81** (5), 1046-1049 (1998).
- [50] D. M. Bruls, J. W. A. M. Vugs, P. M. Koenraad, H. W. M. Salemink, J. H. Wolter, M. Hopkinson, M. S. Skolnick, F. Long and S. P. A. Gill, *Appl Phys Lett* **81** (9), 1708-1710 (2002).
- [51] K. Zhang, C. Heyn, W. Hansen, T. Schmidt and J. Falta, *Appl Phys Lett* **76** (16), 2229-2231 (2000).
- [52] M. Schmidbauer, T. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Kohler and H. Wawra, *Phys Rev B* **58** (16), 10523-10531 (1998).

- [53] M. Meduna, V. Holy, T. Roch, G. Bauer, O. G. Schmidt and K. Eberl, *J Phys D Appl Phys* **34** (10A), A-193A196 (2001).
- [54] M. Schmidbauer, R. Opitz, T. Wiebach and R. Kohler, *Phys Rev B* **64** (19), art. no.-195316 (2001).
- [55] T. Wiebach, M. Schmidbauer, M. Hanke, H. Raidt, R. Kohler and H. Wawra, *Phys Rev B* **61** (8), 5571-5578 (2000).
- [56] M. Schmidbauer, D. Grigoriev, M. Hanke, P. Schafer, T. Wiebach and R. Kohler, *Phys Rev B* **71** (11), (2005).
- [57] I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. Garcia and P. M. Petroff, *Phys Rev Lett* **85** (8), 1694-1697 (2000).
- [58] F. Boscherini, G. Capellini, L. Di Gaspare, F. Rosei, N. Motta and S. Mobilio, *Appl Phys Lett* **76** (6), 682-684 (2000).
- [59] T. U. Schulli, M. Stoffel, A. Hesse, J. Stangl, R. T. Lechner, E. Wintersberger, M. Sztucki, T. H. Metzger, O. G. Schmidt and G. Bauer, *Phys Rev B* **71** (3), (2005).
- [60] A. Malachias, S. Kycia, G. Medeiros-Ribeiro, R. Magalhaes-Paniago, T. I. Kamins and R. S. Williams, *Phys Rev Lett* **91** (17) (2003).
- [61] J. H. Lee, Z. M. Wang, E. S. Kim, N. Y. Kim, S. H. Park and G. J. Salamo, *Nanoscale Res Lett* **5** (2), 308-314 (2010).
- [62] T. Mano, T. Kuroda, K. Kuroda and K. Sakoda, *J Nanophotonics* **3**, (2009).
- [63] S. Shusterman, A. Raizman, A. Sher, Y. Paltiel, A. Schwarzman, E. Lepkifker and Y. Rosenwaks, *Nano Lett* **7** (7), 2089-2093 (2007).
- [64] D. P. Kumah, J. H. Wu, N. S. Hussein, V. D. Dasika, R. S. Goldman, Y. Yacoby and R. Clarke, *Appl Phys Lett* **98** (021903) (2011).
- [65] C. Giacovazzo, *Fundamentals of crystallography*. (International Union of Crystallography; Oxford University Press, [Chester, England] Oxford ; New York, 1992).
- [66] C. A. Schleputz, University of Zurich, (2009).
- [67] J. M. Cowley, *Diffraction physics*, 3rd rev. ed. (Elsevier Science B.V., Amsterdam ; New York, 1995).
- [68] I. K. Robinson and D. J. Tweet, *Rep Prog Phys* **55** (5), 599-651 (1992).
- [69] M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, *Structure determination by X-ray crystallography*, 3rd ed. (Plenum Press, New York, 1994).

- [70] G. H. Stout and L. H. Jensen, *X-ray structure determination : a practical guide*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1989).
- [71] E. Prince, *International tables for crystallography. Vol. C, mathematical, physical and chemical tables*, 3rd ed. (Kluwer Academic, Dordrecht ; Boston, 2004).
- [72] J. M. Cowley, *Diffraction physics*, 2nd rev. ed. (North-Holland, Amsterdam ; Oxford, 1981).
- [73] I. K. Robinson, *Phys Rev B* **33** (6), 3830-3836 (1986).
- [74] C. Giacovazzo, *Direct phasing in crystallography : fundamentals and applications*. (International Union of Crystallography; Oxford University Press, [Chester, England] Oxford ; New York, 1998).
- [75] Y. Yacoby, R. Pindak, R. MacHarrie, L. Pfeiffer, L. Berman and R. Clarke, *J Phys-Condens Mat* **12** (17), 3929-3938 (2000).
- [76] M. Sowwan, Y. Yacoby, J. Pitney, R. MacHarrie, M. Hong, J. Cross, D. A. Walko, R. Clarke, R. Pindak and E. A. Stern, *Phys Rev B* **66** (20), (2002).
- [77] C. N. Cionca, *Imaging interfaces in epitaxial heterostructures*. (2005).
- [78] D. P. Kumah, A. Riposan, C. N. Cionca, N. S. Hussein, R. Clarke, J. Y. Lee, J. M. Millunchick, Y. Yacoby, C. M. Schlepütz, M. Bjork and P. R. Willmott, *Appl Phys Lett* **93** (8), (2008).
- [79] C. N. Cionca, D. A. Walko, Y. Yacoby, C. Dorin, J. M. Millunchick and R. Clarke, *Phys Rev B* **75** (11), - (2007).
- [80] Y. Yacoby, M. Sowwan, E. Stern, J. O. Cross, D. Brewes, R. Pindak, J. Pitney, E. M. Dufresne and R. Clarke, *Nat Mater* **1** (2), 99-101 (2002).
- [81] H. Zhou, Y. Yacoby, V. Y. Butko, G. Logvenov, I. Bozovic and R. Pindak, *P Natl Acad Sci USA* **107** (18), 8103-8107 (2010).
- [82] P. Kraft, A. Bergamaschi, C. Broennimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, B. Henrich, I. Johnson, A. Mozzanica, C. M. Schlepütz, P. R. Willmott and B. Schmitt, *J Synchrotron Radiat* **16**, 368-375 (2009).
- [83] Y. Lovsky, Hebrew University, (2008).
- [84] Y. Yacoby, C. Brooks, D. Schlom, J. O. Cross, D. A. Walko, C. N. Cionca, N. S. Hussein, A. Riposan and R. Clarke, *Phys Rev B* **77** (19), (2008).
- [85] B. L. Liang, Z. M. Wang, K. A. Sablon and G. J. Salamo, *Appl Phys Lett* **90** (11) (2007).
- [86] X. L. Li and G. W. Yang, *J Phys Chem C* **112** (20), 7693-7697 (2008).

- [87] Z. Gong, Z. C. Niu, S. S. Huang, Z. D. Fang, B. Q. Sun and J. B. Xia, Appl Phys Lett **87** (9) (2005).
- [88] B. L. Liang, Z. M. Wang, J. H. Lee, K. Sablon, Y. I. Mazur and G. J. Salamo, Appl Phys Lett **89** (4) (2006).
- [89] T. Mano, K. Watanabe, S. Tsukamoto, H. Fujioka, M. Oshima and N. Koguchi, J Cryst Growth **209** (2-3), 504-508 (2000).
- [90] L. W. Wang, J. N. Kim and A. Zunger, Phys Rev B **59** (8), 5678-5687 (1999).
- [91] M. Grundmann, O. Stier and D. Bimberg, Phys Rev B **52** (16), 11969-11981 (1995).
- [92] J. C. Harmand, L. H. Li, G. Patriarche and L. Travers, Appl Phys Lett **84** (20), 3981-3983 (2004).
- [93] C. S. Peng, Q. Huang, W. Q. Cheng, J. M. Zhou, Y. H. Zhang, T. T. Sheng and C. H. Tung, Appl Phys Lett **72** (20), 2541-2543 (1998).
- [94] H. Zhou, R. Pindak, R. Clarke, D. Steinberg and Y. Yacoby, submitted (2011).
- [95] S. Birner, T. Zibold, T. Andlauer, T. Kubis, M. Sabathil, A. Trellakis and P. Vogl, Ieee T Electron Dev **54** (9), 2137-2142 (2007).
- [96] V. Holy, J. Stangl, T. Fromherz, R. T. Lechner, E. Wintersberger, G. Bauer, C. Dais, E. Muller and D. Grutzmacher, Phys Rev B **79** (3) (2009).
- [97] C. Z. Tong and S. F. Yoon, Nanotechnology **19** (36) (2008).
- [98] Wikipedia, the free encyclopedia; <http://www.wikipedia.org>
- [99] Advanced Photon Source; <http://www.aps.anl.gov>

רשימת פרסומים

במסגרת עבודה זאת נכתבו ופורסמו המאמרים הבאים:

1. E.Cohen, S. Yochelis, O. Westreich, S. Shusterman, D. P. Kumah, R. Clarke, Y. Yacoby and Y. Paltiel, *Structure of Droplet-Epitaxy-Grown InAs/GaAs Quantum Dots*, Appl Phys Lett **98** (24), 3115 (2011)
2. E. Cohen, N. Elfassy, G. Koplovitz, S. Yochelis, S. Shusterman, D. P. Kumah, Y. Yacoby, R. Clarke and Y. Paltiel, *Review: Surface X-Ray Diffraction Results on the III-V Droplet Heteroepitaxy Growth Process for Quantum Dots: Recent Understanding and Open Questions*, Sensors **11** (11), 10624-10637 (2011)

הראשון דן בתוצאות המדידות שנעשו על מערכת נקודות ה-InAs/GaAs, וכולל עיסוק בהרכב החומרים, כיפוף השכבות האטומיות וקיומם של הנקעים על פני השפה, יחד עם השוואה למערכת ה-SK המקבילה.

השני הינו מאמר review (תסקיר) המציג את כלל התוצאות שהתקבלו עד כה לגבי מערכות הנקודות שגודלו בשיטת ה-DHE במסגרת מדידות ה-COBRA. המאמר מסכם את הידע שהצטבר בידינו על תהליכי הגידול וכולל את מודל הגידול המשוער שלהן. בסיומו מוצגות השאלות העומדות פתוחות אשר בהן מתמקד המשך המחקר. הפרסומים מצורפים להלן.

Structure of droplet-epitaxy-grown InAs/GaAs quantum dots

Eyal Cohen,¹ Shira Yochelis,¹ Ohad Westreich,^{1,2} Sergey Shusterman,² Divine P. Kumah,^{3,a)} Roy Clarke,³ Yizhak Yacoby,⁴ and Yossi Paltiel^{1,b)}

¹Department of Applied Physics, Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel

²Solid State Physics, Electro-Optics Division, Soreq NRC, Yavne 81800, Israel

³Applied Physics Program, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, USA

⁴Racah Institute of Physics, Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel

(Received 10 April 2011; accepted 20 May 2011; published online 17 June 2011)

We have used a direct x-ray phasing method, coherent Bragg rod analysis, to obtain sub-angstrom resolution electron density maps of the InAs/GaAs dot system. The dots were grown by the droplet heteroepitaxy (DHE) technique and their structural and compositional properties are compared with those of dots grown by the strain-driven Stranski–Krastanov method. Our results show that the Ga diffusion into the DHE-grown dots is somewhat larger; however, other characteristics such as the composition of the dots' uppermost layers, the interlayer spacing, and the bowing of the atomic layers are similar. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3599063]

Self-assembled semiconductor quantum dots (QDs) are of current interest because their optoelectronic properties can be controlled by tailoring their size, shape and composition. Located in size between isolated atoms and bulk material, QDs act as “artificial atoms” with electrons and holes confined in all three spatial dimensions. These unique quantum properties have attracted a great deal of scientific and technological interest in recent years, in the fields of optoelectronic devices,^{1,2} quantum information processing,³ and energy harvesting.^{4–6}

Strain-driven growth methods, based on the Stranski–Krastanov (SK) mechanism, are commonly used to fabricate self-assembled QDs.^{7–9} This mechanism requires a large lattice mismatch between the substrate and the dot material, and surface energy dominates the dots' shape.

This constrains the combinations of materials that can be used to form QDs by the SK approach.^{10,11} A more recent technique for QD fabrication, the droplet heteroepitaxy (DHE) method,^{12,13} has no such limitations. It has been demonstrated¹⁴ that the DHE method is more relaxed in the combination of materials that can be used, allowing great flexibility in realizing high density QDs grown on almost any substrate. This method consists of two basic steps: first, for III-V QDs, nanodroplets of the group III element are formed on the substrate. Subsequently, these droplets are exposed to a gas phase flow of the group V element. Although the growth process starts with liquid droplets, in the end, under proper conditions, the formed dots are single crystals, atomically registered with the underlying substrate.

Previous work has demonstrated that the DHE dot growth is very sensitive to the process parameters.^{12,15} The mechanisms taking part in the QD formation are quite complex¹⁴ and are not yet fully understood. Strong material intermixing,¹⁶ strain, and dislocations¹⁷ have all been observed. Consequently, detailed knowledge of the structural and compositional properties of the system is essential for understanding the growth process.

In this letter, we show the results of x-ray diffraction measurements performed on the well known system of InAs/

GaAs QDs. This system was chosen for two main reasons: first, simplicity; the system contains only 3 elements: In, Ga, and As. Second, the equivalent QD system grown by the SK method has been widely studied.^{18–21}

The QDs for this study were grown in a metallorganic vapor phase reactor. The growth procedure is described in detail elsewhere.¹³ This process is similar to the one used previously to grow such dots,¹⁶ but with temperatures lower by 20 °C during the process. The lower temperature allowed us to obtain smaller, denser dots.¹⁴

Figure 1(a) (inset) shows an atomic force microscopy (AFM) image of the InAs QDs sample under investigation. The height of the dots is about 5nm, with lateral widths

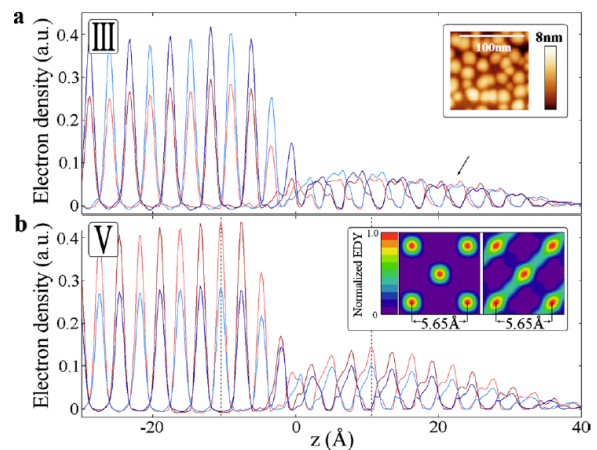


FIG. 1. (Color online) EDY profiles along (001) lines going through the center positions of (a) group III (Ga) and (b) group V (As) atoms in the substrate. The lines corresponding to smaller peaks in (a) and larger peaks in (b) were measured at the Ga K-edge x-ray energy, while the larger peaks in (a) and smaller peaks in (b) correspond to the As K-edge x-ray energy. The lighter and darker profiles correspond to two different (001) lines that go through two different atoms of the same species in the substrate. The arrow in (a), around $z=23$ Å, marks the approximate onset location of pure InAs. This is based on the calculation of the In concentration using Eq. (1) and the 3D integrated EDYs. Inset (a) shows a topographic AFM image of the InAs QDs formed on the GaAs substrate. Inset (b) shows the EDY on two planes: one in the substrate the other in the dots, the positions of both marked by the dotted lines in (b).

^{a)}Present address: CRISP, Yale University, New Haven, CT.

^{b)}Electronic mail: paltiel@cc.huji.ac.il.

ranging between 10 and 40 nm. The areal density of the QDs, as inferred from AFM data and from high resolution scanning electron microscopy (SEM) images, is higher than $10^{11}/\text{cm}^2$. All dots have an oval-like cross-section with a contact angle of approximately 120° , as revealed by high resolution SEM measurements performed in a tilted-sample geometry.

We have used a direct nondestructive x-ray phasing method known as coherent Bragg rod analysis (COBRA) (Refs. 22 and 23) to study the structure and composition of the dots in a way similar to other recently studied QD systems.¹⁶ COBRA uses the measured diffraction intensities along the substrate-defined Bragg rods to provide the folded structure of the QD system. By the folded structure we mean the structure obtained when each atom in the system is translated to one substrate-defined 2D unit cell using the substrate-defined 2D unit cell vectors.²² Diffraction intensities are received from dots in a $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ spot size, averaged from coherent areas of around $10\ \mu\text{m}^2$ in size. By collecting the diffraction data for each rod at two beam energies—just below the Ga K-edge ($E_1=10.362\text{ keV}$) and just below the As K-edge ($E_2=11.864\text{ keV}$)—the difference between the scattering factors of the two elements is maximized. Comparing the effective electron density (EDY) obtained at the two energies enables us to determine the concentrations of Ga and In atoms in the folded structure.

Figure 1 displays the EDY profiles along (001) lines passing through the centers of group III and group V atoms in the zinc-blende structure, obtained using the two x-ray beam energies. In inset b we show the EDY of the folded structure on two planes parallel to the surface at positions marked by the dotted lines in Fig. 1(b). One plane is in the substrate, the other in the dots. The EDYs in both cases are atomic like. The EDY between the peaks along the (110) direction are tails of the atoms in the layer above. These results show that the growth is epitaxial.

From Fig. 1, we find that the interlayer spacing in the substrate and in the dots are equal to within 3%. This result is surprising because the unit cell of InAs is larger than that of GaAs by about 6%. Moreover, the substrate applies lateral compressive stress on the dot which would tend to further increase the vertical spacing. This behavior has also been observed in the SK grown dot system²⁴ and was ascribed to bowing of the atomic layers in the QD.

The relative concentration of In $\rho_{\text{In}}/(\rho_{\text{In}}+\rho_{\text{Ga}})$ in the dot structure can be calculated by using the effective three dimensionally integrated EDYs at the Ga/In sites determined at the two x-ray energies, Q_{Ga} and Q_{As}

$$\frac{\rho_{\text{In}}}{\rho_{\text{Ga}} + \rho_{\text{In}}} = \frac{\sigma_{\text{As}}^{\text{Ga}} Q_{\text{Ga}} / Q_{\text{As}} - \sigma_{\text{Ga}}^{\text{Ga}}}{(\sigma_{\text{As}}^{\text{Ga}} - \sigma_{\text{In}}^{\text{Ga}}) Q_{\text{Ga}} / Q_{\text{As}} + \sigma_{\text{In}}^{\text{Ga}} - \sigma_{\text{Ga}}^{\text{Ga}}}, \quad (1)$$

where $\sigma_{\text{Ga}}^{\text{Ga}}$ and $\sigma_{\text{As}}^{\text{Ga}}$ are the scattering cross sections of Ga at the x-ray photon energies just below the Ga and As K-edges, respectively and $\sigma_{\text{In}}^{\text{Ga}}$ is the scattering cross-section of In at both edges (practically constant at these energies).

The occupancy results are presented in Fig. 2(a). They show that some Ga diffuses from the substrate into the dots. We believe that the Ga diffusion takes place already when the In droplets are deposited. This mixing forms a layer of InGaAs with a gradual decrease in Ga concentration as we move higher into the dot. Above a height of approximately 2.3 nm (corresponding to about 4 unit cells), measured from

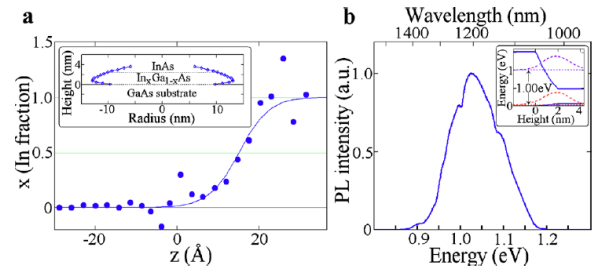


FIG. 2. (Color online) (a) Fractional In occupancy on lateral atomic layers as a function of the layer's distance from the nominal interface. Inset shows a diagram of the dot profile calculated from the EDY maps. Note the large contact angle of the dots to the substrate, which is ascribed to the nonwetting process of the In droplets. (b) PL spectrum, measured at 10 K. Inset— one-dimensional diagram of the hole and electron density distributions in the dot (dashed). The solid curves show the nominal valence (lower curve) and conduction (upper curve) band edges of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ as a function of the distance from the interface. The spacing between the dotted lines represents the hole electron energy difference.

the nominal substrate/dot interface, we see only InAs. For comparison, Ga penetrates only about 2 unit cells into the SK grown dot system. It is also evident from the present results that the “nanodrilling” of the dots into the substrate, observed previously in the GaAs–InSb system,¹⁶ is absent here and neither was it observed in the SK grown sample. The reason for this different behavior is not clear; it may relate to the role of Sb acting as a surfactant.^{25,26}

Since COBRA provides us with the fill factor of each layer, by knowing the dots' average shape (using AFM/SEM measurements) one can calculate the density of the dots. Figure 2(a) inset shows profile of the dots, calculated from the obtained fill factor and the dots known density. Note the large contact angle which we ascribe to the In nonwetting conditions at the first stage of the growth.

It is interesting to notice that in all substrate-like EDY peaks the effective EDY measured with As edge x-rays is larger than that measured with Ga edge x-rays by about the ratio of $\sigma_{\text{As}}^{\text{Ga}}/\sigma_{\text{Ga}}^{\text{Ga}}$, meaning that the InAs does not form a continuous layer. This is expected in the DHE growth method. A wetting layer was also absent in the SK grown sample. The absence was ascribed to the wetting layer being consumed by the dots when the areal density is very high.²⁴

Photoluminescence (PL) measurements at 10 K, presented in Fig. 2(b), show a peak centered at about 1 eV. The PL signal is wide due to the large spread in dot sizes. PL is known to be sensitive to many factors such as chemical intermixing, quantum confinement, strain and piezoeffects. Therefore, using the COBRA information in order to obtain a correct PL spectrum is hard to achieve. However, we can make a rough estimate of the PL peak energy by calculating the electron-excitation energy in a quantum well (diameter \gg height) with the average dot composition profile shown in Fig. 2(a). The calculation was done using the NEXTNANO (Ref. 27) program and the result obtained is 1 eV, [shown in Fig. 2(b) inset] consistent with the experimental result.

In our dot system, the EDY peaks in the dots region reveal a number of additional interesting features: (1) the shape of each EDY peak is broadened and appears to have a quasi-rectangular shape. This is ascribed to the bowing of the atomic layers in the dot.²⁴ (2) The EDY peaks of both group III and group V elements appear to be split and shifted relative to the layer positions extrapolated from the substrate

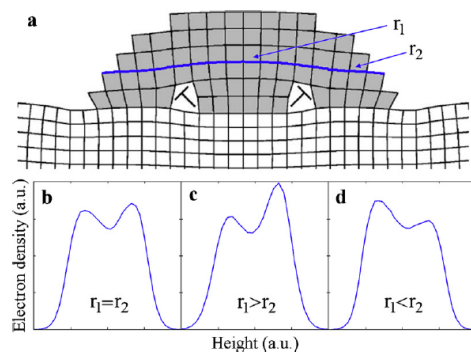


FIG. 3. (Color online) (a) Deformations in the epitaxial island, taken from Ref. 8. r_1 represents the radius of curvature of the curved region between the dislocations and r_2 that of the curved region on both side of the pair of dislocations. Folding a single atomic layer of the dot (solid line) into a 2D substrate-defined unit cell and taking the EDY along a line going through the maximum yields the profiles seen in (b)–(d).

[see Figs. 1(a) and 1(b), respectively]. This splitting is small and is close to the uncertainty limit, yet it is also observed in the SK grown sample where the behavior was described as interstitial stacking fault shift.²⁴ Moreover, error analysis using simulated noise²⁸ shows that the peak splitting is quite robust.

The shift from the nominal atomic positions and the peak splitting occur already at the first monolayer of the QDs. This indicates that this phenomenon originates at the interface between the substrate and the dot. Previous high resolution transmission electron microscopy scans taken on buried III-V DHE QDs have revealed edge dislocations at the interface between the substrate and the dot.²⁹ The shape of our dots matches the shape of such buried dots obtained by TEM and cross-sectional STM scans. Spencer and Tersoff⁸ mapped the strain in the dots taking into account these dislocations and the unit cell mismatch between the substrate and the dots. We can consider each layer to be approximately composed of two bowed regions with radii of curvature r_1 and r_2 . This is shown in Fig. 3(a). Folding the resulting structure into one substrate-defined 2D unit cell and taking the EDY along the (001) direction yields the EDY profiles shown in Figs. 3(b) and 3(d) for $r_1 = r_2$, $r_1 > r_2$, $r_1 < r_2$, respectively. Notice that the shapes are qualitatively similar to the experimentally observed EDY peak shapes shown in Figs. 1(a) and 1(b).

Diffusion of In to interstitial sites in the zinc-blende structure^{30,31} is another process which might be considered as a possible mechanism to explain the EDY splitting. Yet such a phenomenon should only have a minor effect, considering the low concentration of interstitial defects in the crystal.

To summarize, we have revealed the atomic structure and composition of InAs/GaAs QDs grown by the DHE method. Comparison between these dots and those grown by the SK method using MBE shows that the Ga diffusion into the dots is somewhat larger in the DHE grown dots. We note that interdiffusion depends strongly on temperature and therefore this difference will depend on specific growth parameters. Finally, the atomic layers in both systems are

bowed and the center positions are shifted relative to an extrapolation of the substrate layer sequence.

This work was supported by the U.S. National Science Foundation under Grant No. DMR-0906909. Use of the Advanced Photon Source, an Office of Science User Facility operated for the U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science by Argonne National Laboratory, was supported by the U.S. DOE under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

¹A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **50**, 1 (2001).

²N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, V. A. Shchukin, P. S. Kop'ev, Z. I. Alferov, and D. Bimberg, *Semiconductors* **32**, 343 (1998).

³E. Biolatti, R. C. Iotti, P. Zanardi, and F. Rossi, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5647 (2000).

⁴V. Aroutiounian, S. Petrosyan, A. Khachatryan, and K. Touryan, *J. Appl. Phys.* **89**, 2268 (2001).

⁵M. Grätzel, *Nature (London)* **414**, 338 (2001).

⁶I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, and P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2385 (2006).

⁷R. Nötzel, J. Temmyo, and T. Tamamura, *Nature (London)* **369**, 131 (1994).

⁸B. J. Spencer and J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **63**, 205424 (2001).

⁹G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, and G. Bauer, *Science* **282**, 734 (1998).

¹⁰S. Fafard, Z. R. Wasilewski, and M. Spanner, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1866 (1999).

¹¹B. Lita, R. S. Goldman, J. D. Phillips, and P. K. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2797 (1999).

¹²N. Koguchi, K. Ishige, and S. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 787 (1993).

¹³S. Shusterman, Y. Paltiel, A. Sher, V. Ezersky, and Y. Rosenwaks, *J. Cryst. Growth* **291**, 363 (2006).

¹⁴S. Shusterman, A. Raizman, and Y. Paltiel, *Infrared Phys. Technol.* **52**, 229 (2009).

¹⁵K. A. Sablon, J. H. Lee, Z. M. Wang, J. H. Schultz, and G. J. Salamo, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 203106 (2008).

¹⁶D. P. Kumah, S. Shusterman, Y. Paltiel, Y. Yacoby, and R. Clarke, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 835 (2009).

¹⁷S. Shusterman, A. Raizman, A. Sher, Y. Paltiel, A. Schwarzman, E. Lepkifker, and Y. Rosenwaks, *Nano Lett.* **7**, 2089 (2007).

¹⁸L. W. Wang, J. N. Kim, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **59**, 5678 (1999).

¹⁹D. M. Bruls, J. W. A. M. Vugs, P. M. Koenraad, H. W. M. Salemink, J. H. Wolter, M. Hopkinson, M. S. Skolnick, F. Long, and S. P. A. Gill, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1708 (2002).

²⁰M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).

²¹P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, B. A. Joyce, and T. S. Jones, *Phys. Rev. B* **58**, R15981 (1998).

²²Y. Yacoby, R. Pindak, R. MacHarrie, L. Pfeiffer, L. Berman, and R. Clarke, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 3929 (2000).

²³M. Sowwan, Y. Yacoby, J. Pitney, R. MacHarrie, M. Hong, J. Cross, D. A. Walko, R. Clarke, R. Pindak, and E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **66**, 205311 (2002).

²⁴D. P. Kumah, J. H. Wu, N. S. Hussein, V. D. Dasika, R. S. Goldman, Y. Yacoby, and R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 021903 (2011).

²⁵J. C. Harmand, L. H. Li, G. Patriarche, and L. Travers, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3981 (2004).

²⁶C. S. Peng, Q. Huang, W. Q. Cheng, J. M. Zhou, Y. H. Zhang, T. T. Sheng, and C. H. Tung, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2541 (1998).

²⁷S. Birner, T. Zibold, T. Andlauer, T. Kubis, M. Sabathil, A. Trellakis, and P. Vogl, *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 2137 (2007).

²⁸H. Zhou, R. Pindak, R. Clarke, D. Steinberg, and Y. Yacoby, (unpublished).

²⁹S. Shusterman, A. Raizman, A. Sher, A. Schwarzman, O. Azriel, A. Boag, Y. Rosenwaks, P. L. Galindo, and Y. Paltiel, *EPL* **88**, 66003 (2009).

³⁰I. C. Kizilyalli, T. L. Rich, F. A. Stevie, and C. S. Rafferty, *J. Appl. Phys.* **80**, 4944 (1996).

³¹D. A. Antoniadis and I. Moskowitz, *J. Appl. Phys.* **53**, 9214 (1982).

Review

Surface X-Ray Diffraction Results on the III-V Droplet Heteroepitaxy Growth Process for Quantum Dots: Recent Understanding and Open Questions

Eyal Cohen ^{1,*}, Naomi Elfassy ¹, Guy Koplovitz ¹, Shira Yochelis ¹, Sergey Shusterman ², Divine P. Kumah ³, Yizhak Yacoby ⁴, Roy Clarke ³ and Yossi Paltiel ¹

¹ Applied Physics Department, The Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel; E-Mails: naomielfassy@gmail.com (N.E.); guy.koplovitz@mail.huji.ac.il (G.K.); shira.yochelis@yahoo.com (S.Y.); paltiel@cc.huji.ac.il (Y.P.)

² Solid State Physics, Electro-optics Division, Soreq NRC, Yavne 81800, Israel; E-Mail: sergshus@gmail.com

³ Applied Physics Program, University of Michigan, 1011 North University Avenue, Ann Arbor, MI 48109, USA; E-Mails: dkumah@umich.edu (D.P.K.); royc@umich.edu (R.C.)

⁴ Racah Institute of Physics, The Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel; E-Mail: yizhak@vms.huji.ac.il

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: eyal.cohen4@mail.huji.ac.il; Tel.: +972-2-658-5509.

Received: 16 September 2011; in revised form: 25 October 2011 / Accepted: 2 November 2011 / Published: 8 November 2011

Abstract: In recent years, epitaxial growth of self-assembled quantum dots has offered a way to incorporate new properties into existing solid state devices. Although the droplet heteroepitaxy method is relatively complex, it is quite relaxed with respect to the material combinations that can be used. This offers great flexibility in the systems that can be achieved. In this paper we review the structure and composition of a number of quantum dot systems grown by the droplet heteroepitaxy method, emphasizing the insights that these experiments provide with respect to the growth process. Detailed structural and composition information has been obtained using surface X-ray diffraction analyzed by the COBRA phase retrieval method. A number of interesting phenomena have been observed: penetration of the dots into the substrate (“nano-drilling”) is often encountered; interdiffusion and intermixing already start when the group III droplets are deposited, and structure and composition may be very different from the one initially intended.

Keywords: quantum dots; droplet-heteroepitaxy; surface X-ray diffraction; direct methods; MOVPE

1. Introduction

Semiconductor quantum dots (QDs) have drawn a considerable amount of scientific interest since they provide a means to realize “artificial atoms”—zero-dimensional objects in which the charge carriers are confined in all three dimensions. This feature gives rise to potential practical applications of quantum mechanical concepts in the fields of opto-electronics [1,2], quantum information [3,4] and energy harvesting [5-7].

Self-assembly of epitaxial QDs offers a way to fabricate semiconductor sensors with a large density of QDs embedded in the device [8,9]. This facilitates the combination of QD properties with semiconductor device characteristics in a simple, reproducible way, without the need for costly and time-consuming lithography steps [10,11]. Fabrication of self-assembled QDs via the Stranski-Krastanov (SK) growth mode is widespread and has been extensively studied [12-15]. The formation of three-dimensional islands in the SK method is driven by strain requiring a large lattice mismatch between the substrate and dot materials.

An alternative, more recent technique to grow QDs is the droplet heteroepitaxy (DHE) method [16]. This method consists of two basic steps: first, liquid phase nano-droplets of group III elements are formed on the substrate. Subsequently, these droplets are exposed to a gas flow of one or more group V elements. Although the growth process starts with liquid droplets, at the end, under proper conditions, one ends up with single crystal dots, atomically registered with the underlying substrate. The method is known to be very sensitive to growth conditions, yet it is not constrained, as is the SK method, to materials with a large substrate-dot lattice mismatch. A variety of highly crystalline and high density nanostructures, grown on various substrates have already been demonstrated using the DHE method. These include combinations of GaAs, GaN, InGaAs, InAs, InSb, InAsSb and GaSb [17-21]. Interestingly enough, in some of those systems, the dots were realized with practically no substrate-dot lattice mismatch [17,21]. Complex shape control has also been achieved by the droplet method [22].

These systems demonstrated quantum behavior in several devices. However, the same feature of quantum confinement responsible for the interest in QDs also limits our ability to fully exploit their potential for applications. Quantum confinement in QDs, and their electronic and optical properties, depend strongly on size, shape, chemical composition and strain-fields in the dots. Since self-assembly is a statistical process, these properties often have a fairly broad distribution. Moreover, the DHE growth process is rather complex and involves many growth control parameters. It is therefore of great importance to understand the exact mechanisms participating in the growth process. Many studies have been made in order to characterize the structural and compositional parameters of QDs grown by the SK method [11,23]. At present, knowledge of the DHE systems is more limited and in both systems precise structural information at the atomic level and understanding of the mechanisms taking place in the QDs growth process is yet to be achieved.

Many characterization methods are used for the study of nanostructures. These include direct mapping methods such as AFM, TEM, STM and cross-sectional STM [11,23], as well as indirect band structure studies such as optical measurements [11]. Diffraction of X-rays offers another powerful tool to investigate the dot structure with sub-angstrom resolution. The main advantage of X-ray diffraction (XRD) is the fact it is non-destructive, yielding information about the structure without altering the sample properties during its measurement or preparation. In addition, the ability of X-rays to penetrate into the dots and the substrate makes it possible to investigate both surface and buried structures. However, this property of X-rays in turn makes the scattered signal relatively small, requiring grazing incidence-angle geometry measurements and the use of bright synchrotron radiation sources. XRD measurements yield the diffraction intensities along Bragg rods in reciprocal space. Reconstruction of the real space electron density from these measurements is generally not straightforward. To obtain the real space electron density it is necessary to use either complex modeling and fitting or direct methods.

2. Experimental Section

2.1. Fabrication of Quantum Dots by Droplet-Heteroepitaxy

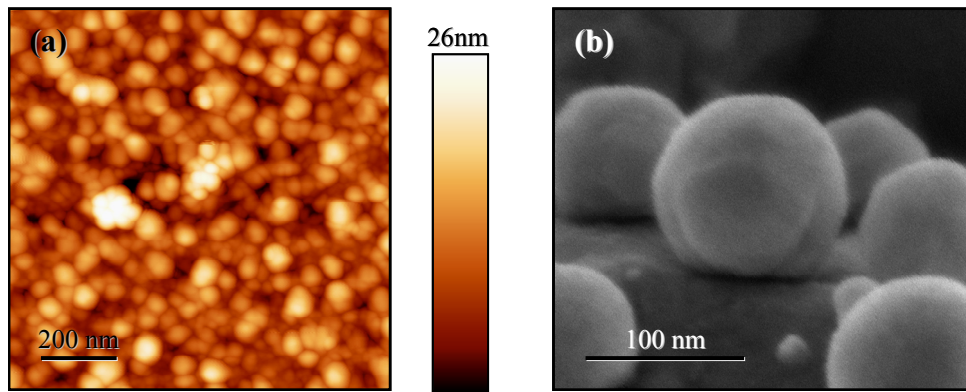
In this paper we review the results of surface XRD measurements of several III-V QD systems grown by the DHE method [24,25]. Complementary measurement techniques are presented as well. The samples were grown in a metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) reactor. For the growth, we have used epitaxial-ready GaAs or GaSb substrates, nominally (001) oriented, heated to 370–390 °C. Liquid In droplets were then formed by supplying a 2 s flow of 150 cc/min trimethylindium (TMIn) at a substrate rotation speed of 200 rpm. After cooling down to 330–350 °C, the droplets were exposed to either 120 cc/min of tertiarybutylarsine (TBA) or 45 cc/min of trimethylantimony (TMSb) for 15 s—to form InAs or InSb nano-structures, respectively. A detailed description of the growth process is described elsewhere [26]. Figure 1 shows representative high-resolution SEM and AFM images of some of the samples. From such micrographs, the density of dots was estimated and found to be higher than 10^{11} dots/cm², for all samples investigated.

2.2. Direct Surface X-Ray Diffraction Measurements and Analysis

Surface XRD measurements were carried out at beam lines 7-ID and 33-ID of the Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory. We used a direct phasing technique known as coherent Bragg rod analysis (COBRA) [27-29] to analyze the results. COBRA is able to solve the structure of systems with two-dimensional periodicity, such as epitaxial thin films, and can also be applied to the case of epitaxial QDs [24,30]. A detailed description of how COBRA works, and of the assumptions behind it, is given in ref. [27]. Briefly, in this method, diffraction intensities are measured along substrate-defined Bragg rods. The data is then analyzed using COBRA in order to retrieve the diffraction phase information. Using the diffraction intensities and phases, a set of complex scattering factors is obtained for a number of symmetry inequivalent Bragg rods. This set of complex scattering factors is then Fourier transformed into real space yielding a three-dimensional electron density map of the ‘folded’ structure. The folded structure is the structure obtained by laterally translating each atom in the system into a substrate-defined 2D unit cell, using the substrate-defined unit cell vectors in the

two lateral dimensions [27]. Lateral information on the dots structure could be obtained using the ‘folded structure’. Assuming that the center of the dot is lattice matched to the substrate, the electron density peaks of this part will be registered with the substrate periodicity. Strain layers which fit the outer shell of the dots will form side peaks. Due to the X-ray spot size, diffraction intensities are averaged over a $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ area.

Figure 1. High-resolution AFM and SEM images of QDs grown by DHE. **(a)** AFM image of InAs/GaSb QDs. Average height of dots is $\sim 11.5\text{ nm}$ above surrounding surface, with a fairly large distribution. Places where several droplets have merged to form particularly large dots are also visible. **(b)** Tilt-geometry high-resolution SEM scan image of InSb/GaAs dots, visualizing the non-wetting, obtuse contact-angle nature of the dots. The dots shown here are larger than those measured in the XRD experiment.



COBRA also exploits anomalous scattering by collecting diffraction data for each rod at different beam energies. By working at two beam energies—near and away from the absorption edge of an element in the structure—a difference in the element’s scattering factors can be achieved. This can then be used to obtain the relative concentration of the element in the folded structure [29]. For all samples under investigation, we recorded intensities along Bragg rods at two beam energies: at $E_1 = 10.362\text{ keV}$ —just below the Ga K-Edge, and at $E_2 = 11.864\text{ keV}$ —just below the As K-Edge. The Ga scattering cross section at energy E_1 , f_{Ga1} , is lower by a factor of about $2/3$ than its cross section at E_2 , f_{Ga2} , and vice versa for the As scattering cross sections, f_{As1} and f_{As2} (f_{As1} is approximately $3/2$ of f_{As2}). The cross-sections of the other elements remain essentially unchanged. So, for example, at sites of group III atoms in the common zincblende lattice structure of III-V alloys, the ratio between Ga and In, $R_{Ga:In}$, is given by:

$$R_{Ga:In} = \frac{f_{In} - \eta_{III} f_{In}}{\eta_{III} f_{Ga2} - f_{Ga1}} \quad (1a)$$

Similarly, at group V sites, the ratio between As and Sb, $R_{As:Sb}$, (in systems where Sb is present) is given by:

$$R_{As:Sb} = \frac{f_{Sb} - \eta_V f_{Sb}}{\eta_V f_{As2} - f_{As1}} \quad (1b)$$

where η_{III}/η_V is the ratio between the effective electron charge measured at the two energies at either group III or group V atomic locations. This kind of calculation is carried out for each peak in the

electron densities maps to yield the ratio of the respective elements' concentration at that site as a function of distance from the interface.

Another advantage of COBRA is its extraordinary speed, in analyzing the measured XRD data, owing to the direct phasing step. Only a few tens of iterations are usually needed to converge to a reasonable agreement between the measured results and the diffraction intensities calculated from the electron density determined by the COBRA phasing technique.

3. Results and Discussion

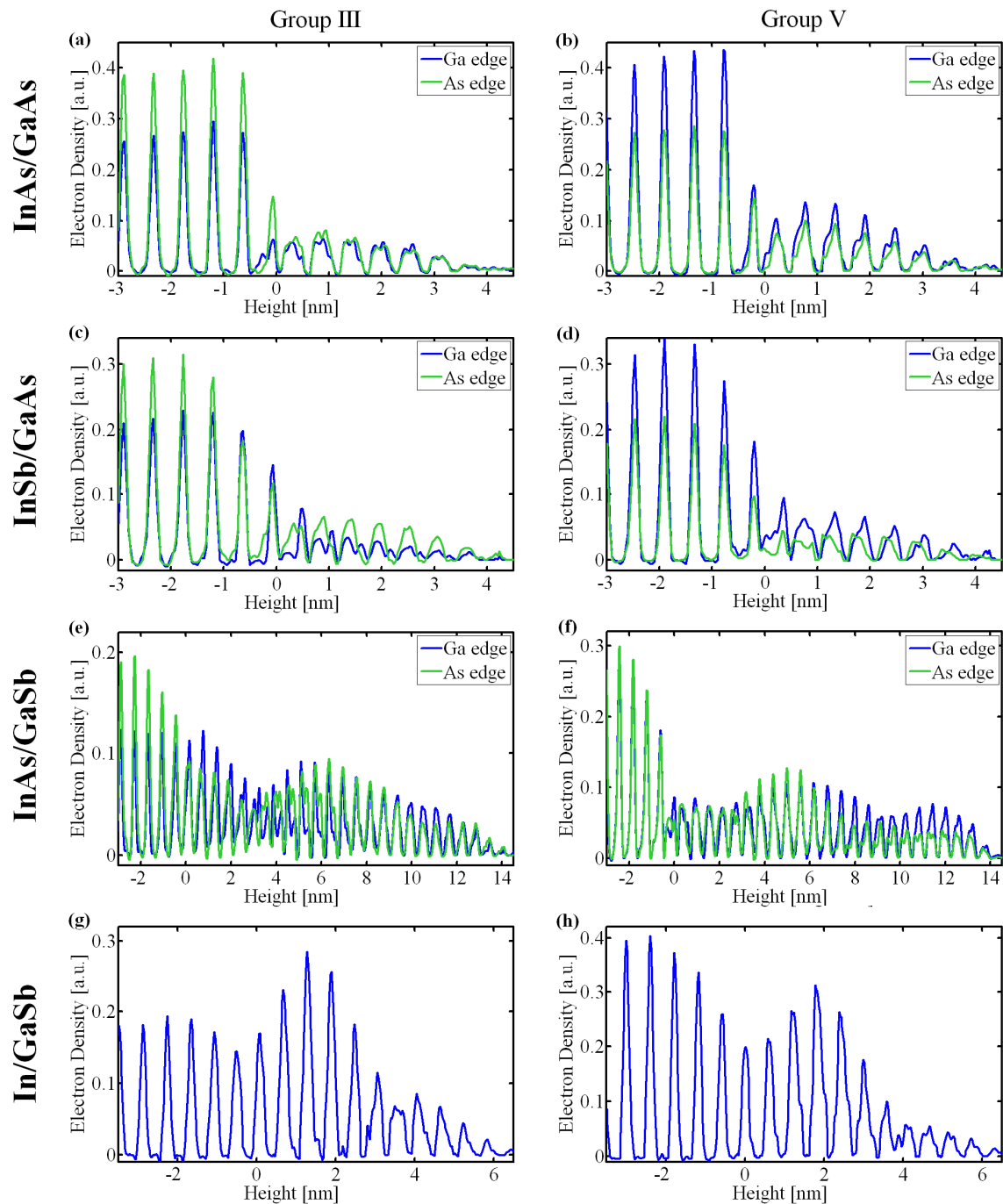
Three different DHE-grown QD systems are used here to illustrate the measurement of QDs and the COBRA direct phase retrieval analysis approach: InAs/GaAs [24], InSb/GaAs [25] and InAs/GaSb. InAs/GaAs is a relatively simple system—being composed of only three elements, and the SK-grown equivalent system has been widely studied [12-15], and also analyzed by COBRA [30]. InAs and GaSb are two materials with less than 1% difference in their lattice constant, and so the InAs/GaSb is an interesting system which can be grown via the DHE method, but not by SK. In order to better understand the growth processes, two samples—at two different stages of the growth process were investigated for this system: first, with only In droplets on the substrate and second, with the process complete after the exposure of those droplets to As flow.

Figure 2 shows the electron density profiles of the three systems. The graphs show the electron density along lines going through the centers of group III and group V sites in the III-V zincblende unit cell structure of the lattice, along the (001) direction, perpendicular to the surface. Two graphs are displayed for each line—corresponding to X-ray beam energies just below the Ga and As K-edges. The last two plots showing dots grown on the GaSb substrate represent preliminary results with errors about four times larger than usual. These results are therefore considered only qualitatively, namely there is order in the In/GaSb system close to the interface, and that the dots of the InAs/GaSb shows many more layers than the In/GaSb.

In the first two samples, the electron density peaks of the dots (above the nominal interface position, at height = 0) are non-Gaussian and broader than the narrow Gaussian-like peaks of the substrate. The overall shape of the dots can be inferred from the electron density height distribution and is in agreement with the shape deduced from AFM and HRSEM measurements, excluding a thin oxidized layer at the outer shell of the dot—visible by AFM, but not by the XRD profile, and is shown schematically in Figure 3a. In both samples an obtuse, non-wetting contact angle between the dots and the substrate can be identified. This can be seen by tilt-geometry high-resolution SEM images (see Figure 1b), This feature was also observed in the SK grown InAs/GaAs dots [30].

In both systems the dots extend a few mono-layers below the substrate-dot interface. A related phenomenon has been observed earlier in related systems where In and Ga have been observed to “nano-drill” into a III-V substrate [31]. It seems that the effect of nano-drilling is more pronounced in the InSb/GaAs system. This could be a result of the fact that this system was grown at a 20 °C higher temperature than the InAs/GaAs system. However it could also be a result of the presence of Sb that acts like a surfactant speeding and intensifying both nano-drilling and intermixing effects [32,33].

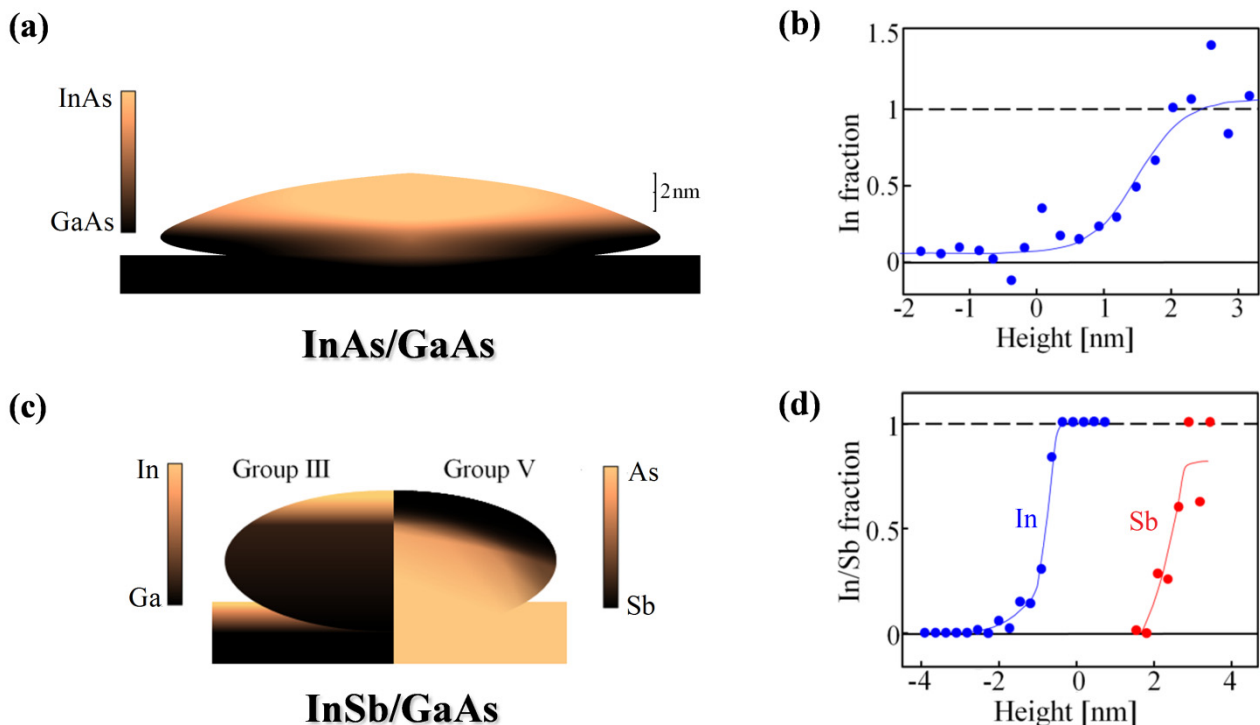
Figure 2. Electron density profiles of the different QDs systems; InAs/GaAs, InSb/GaAs, InAs/GaSb, In/GaSb. For each, a profile line passing through the group III elements (left) and the group V elements (right) are displayed. Line profiles are plotted for two different beam energies used: below the Ga K-edge and below the As K-edge.



The profile of the electron density peaks in both systems has a quasi-rectangular shape convoluted with a Gaussian (seen most clearly at the InAs/GaAs system). This is ascribed to the bowing of the atomic layers in the dots, because their lattice constant is larger than that of the GaAs. This feature was also observed in QDs grown by Stranski-Krastanow method [30]. In both systems, the dots' electron density peaks seem to have a small dip at the center. This could be a result of edge dislocations at the

interface between the substrate and the dot. Such dislocations have been observed in DHE-grown dots by cross-section TEM scans [34], and might take part in relieving strains caused by the lattice mismatch. Folding a three-dimensional structure containing strains and dislocations in such dots [35], yields split electron density peaks very similar to those observed in our measurements [24].

Figure 3. Compositional schemes of the different dot systems. (a) Shape and chemical composition map of InAs/GaAs QD. (b) Average fractional occupancy of In in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ structure as a function of height from the dot-substrate interface. (c) Composition map of InSb/GaAs QD. The left half shows the group III (In/Ga) elements occupancy, and the right half—that of group V (As/Sb). (d) Average fractional occupancy of In and Sb in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ structure as a function of height from the dot-substrate interface.



We now focus on the chemical composition mapping of the dots, made possible by the analysis of two different X-ray beam energies. As described earlier, we can determine the In/Ga and As/Sb ratios in each atomic layer, thereby enabling us to map the chemical composition as a function of the height from the interface. In both systems, intermixing of materials from the substrate is observed, and the resulting structure is somewhat different from the nominal one. The compositional maps are displayed in Figure 3.

We will start with the simplest system studied—InAs/GaAs (see Figure 3a). In this system diffusion of elements from the substrate into the dots was observed, forming a layer of InGaAs with gradual decrease of the Ga fraction towards the top of the dots (see Figure 3b). Within the experimental accuracy, at a height of approximately 2.3 nm from the substrate-dot interface and above, only InAs is present. TEM characterization indicates that in some systems, the Ga diffuses further up at the dot's perimeter than at the center [36]. Comparison of these results with those obtained on InAs/GaAs dots

grown by the Stranski-Krastanov method [30], reveals that the Ga diffusion is somewhat larger in the DHE grown dots. However, since temperature greatly affects the inter-diffusion process, the exact difference may depend on specific growth parameters.

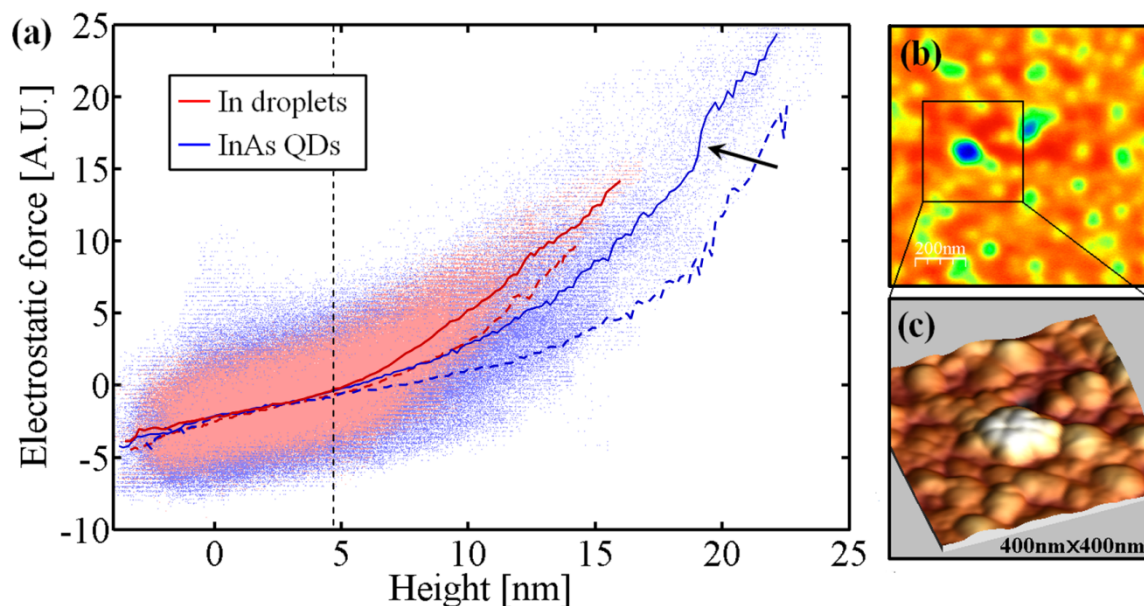
The structure of the InSb/GaAs sample turned out to be quite surprising. The COBRA results show that the top 2–3 mono-layers of the substrate are InAs. This is evident from the fact that in these layers the effective electron densities measured using the two energies are essentially equal (see Figure 2c) [25]. The center part of the dot consists mainly of GaAs while the outer shell consists mainly of GaSb [25]. This ‘core-shell’ structure is represented schematically in Figure 3c and the layer-by-layer In concentration in the substrate and Sb concentration in the dots are shown in Figure 3d. The final shape of the dots matches the shape seen by high resolution TEM on a capped dot system [37].

The results of the preliminary XRD measurements on the InAs/GaSb and In/GaSb samples have been analyzed with COBRA and show some very interesting results. The In in the In/GaSb sample was deposited under exactly the same conditions as in the InAs/GaSb sample. In is a polycrystalline metal. Consequently the positions of the In atoms are not correlated with those of the substrate. So, the electron density in the In/GaSb folded structure is constant and cannot be seen by COBRA. The results seen in Figure 2g and 2h show electron density peaks extending to about 5 nm above the substrate-dot nominal interface. This means that within this distance the In has already reacted at least partially with group V elements. We do not know at this point whether it reacted with Sb from the substrate or with As from the vapor used to treat the substrate, or both. Further measurements at X-ray photon energies just below the Ga and As edges are needed to answer these questions. Notice that the average dot height in the InAs/GaSb samples is more than double that of the In/GaSb dots (5 nm). This is indeed what we expect. Namely that after the In droplets are exposed to As, the liquid In metal that did not react in the first stage reacts with As, and crystallizes epitaxially with the substrate. It is reasonable to speculate that both stages of growth can be described as a nano Liquid Phase Epitaxy; the liquid In melts back the substrate and retains a saturated solution in the vicinity of the substrate surface. This saturated solution becomes super saturated when atoms from the gas phase diffuse or when the cooling down stage starts creating “nano liquid epitaxial growth”.

In contrast to the broadened electron density peaks of the first two samples, the electron density peaks in Figure 2e–2h are rather sharp and Gaussian-like. This means that the mono-layers in the dots are flat, probably because the InAs/GaSb system is almost strain free.

Electrostatic Force Microscopy (EFM) measurements [38], comparing the In/GaSb and InAs/GaSb samples support the presence of a crystalline III-V compound at the base of the In droplets. A $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ area has been scanned for topographic height and electrostatic force. The electrostatic force sensed by the tip increases with the carrier density in the material underneath, and decreases with the distance of the tip from the surface. A plot of the electrostatic force *versus* height measured by AFM is presented in Figure 4a while the EFM and AFM maps are shown in Figure 4b and 4c, respectively. The large scatter at each height is a result of the fact that the lateral resolution of the EFM signal is about 20–30 nm while the height resolution of the AFM measurement is better than 1 nm. Thus at different points with the same height the surrounding landscape may be very different yielding different EFM signals. Several $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ areas were measured with different topographic structure with both negative and positive tip voltages, all showing the same trends.

Figure 4. (a) Scatter plot of EFM signal vs. height for In droplets (pink) and InAs QDs (light blue) on GaSb substrate. The solid lines represent the average at a given height. The dashed lines are the averages obtained for measurements with a positive tip voltage (scatter plot not shown). The sudden “jump” marked by the arrow, occurs due to points corresponding to the area highlighted in the EFM scan image shown in (b). A closer look at the topography of the area is shown in (c).



The average electrostatic force as a function of height for InAs/GaSb and In/GaSb at both positive and negative tip voltages are also shown in Figure 4a. Note that the force on the negatively biased tip is larger than the positive one. This indicates that the InAs dots are p type. At heights below 5 nm the average force in both samples is approximately equal while at larger heights the forces in the In/GaSb sample are significantly larger than those in InAs/GaSb. This suggests that up to a height of about 5 nm the In has reacted with group V elements converting the metal into a semiconductor while above it the dots are more and more metallic. This supports the COBRA results. Finally, note that in the InAs/GaSb sample, there is a small jump in the electrostatic force at about 19 nm (indicated by the arrow). This corresponds to the large peak surrounded by a square in Figure 4b and indicated by a light color in Figure 4c. This jump suggests that the top of this peak is still metallic and not enough As was supplied to convert the tops of the large peaks into a semiconducting state.

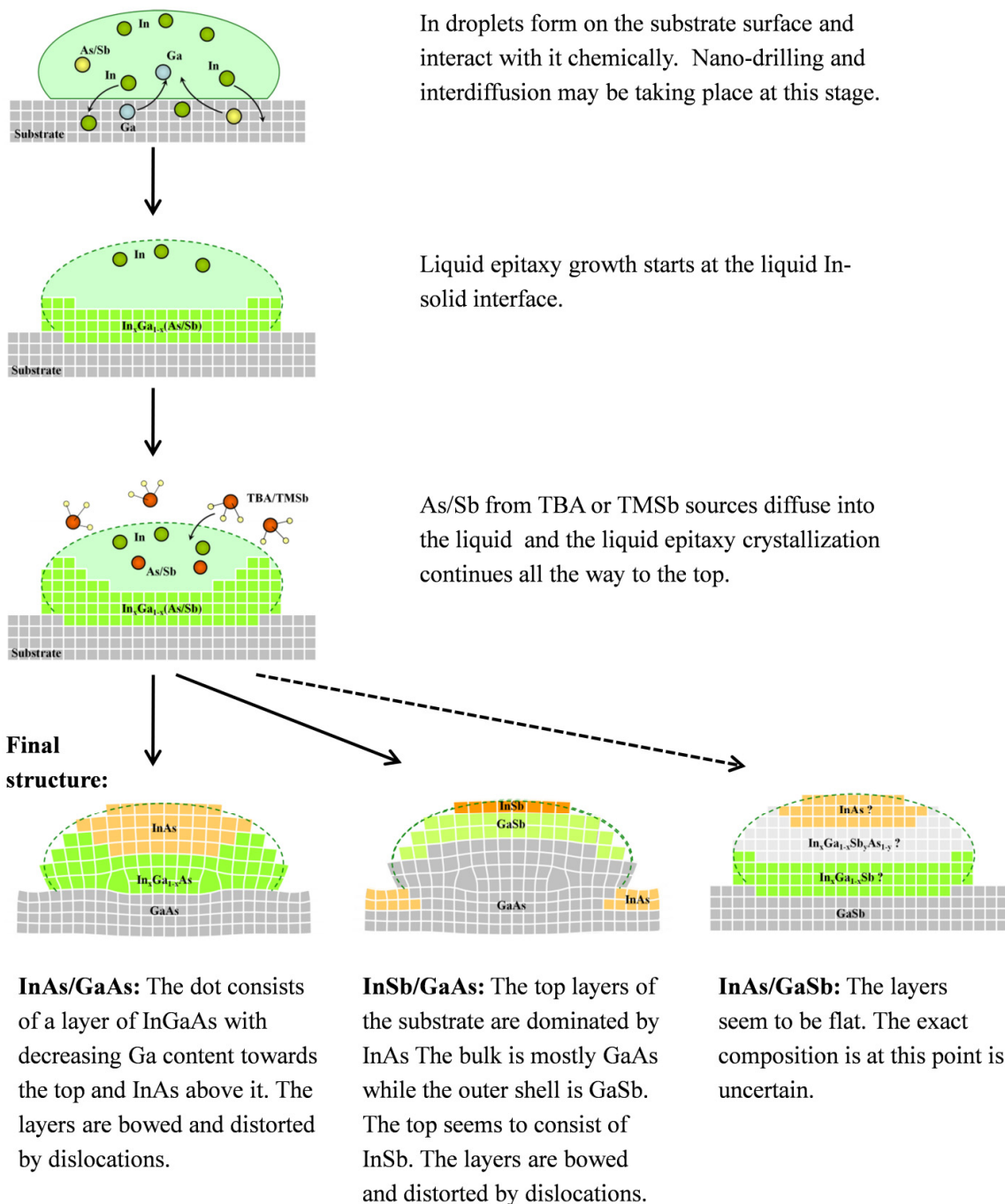
The results obtained so far suggest some insights with respect to the DHE growth process. The fact that the bottom parts of the In droplets convert into a crystalline semiconductor before they are exposed to group V vapor suggest that the liquid In interacts chemically with the substrate. This suggests that nano drilling and inter-diffusion may be taking place already at this stage. It is also possible that the replacement of Ga by In at the top mono-layers of the substrate observed in InSb/GaAs takes place at this stage.

During the second stage of the growth process, As or Sb from the metalorganic source diffuses into the liquid In. The interface composition depends on the growth conditions and the materials involved. For example in the InSb/GaAs sample, Sb acts as a surfactant and concentrates at the outer shell of the

dots while As concentrates inside the dot. The crystallization process proceeds from the substrate upwards as in liquid phase epitaxy. This is supported by the fact that the tops of large peaks remain metallic when the supply of As is insufficient.

Strain affects the shape of the monolayers. When the mismatch between the dots and the substrate is large, the atomic planes in the dots are bowed but they are flat when the mismatch is small. Figure 5 illustrates the above insights schematically.

Figure 5. Schematic illustration of the suggested model of the DHE growth process. The final structure is different for the three different systems investigated.



Further investigation is needed to answer a number of questions:

- (1) The results show that the In droplets interact chemically with group V elements at the earliest stage. However, it is not clear whether it interacts with the As used to prepare the substrate surface or with the substrate group V element; and if so, what happens to the remaining group III element?
- (2) The InAs/GaSb system is very complicated and the dots we studied were quite large. The chemical composition of smaller dots needs to be further investigated.
- (3) We do not know at present at what stage the bowing of the layers takes place.
- (4) The effects of adding an epitaxial cap layer on top of the QDs is of major importance and should be carefully investigated.
- (5) Other material combinations should be investigated at different growth stages before some more general conclusions can be firmly established.

4. Conclusions

We have applied a direct phasing method for the analysis of surface X-ray diffraction measurements of a set of QDs fabricated by the DHE technique. The results provide three-dimensional electronic density maps of the dots' folded structure, including information on their chemical composition. The results indicate that quite often the final structure is considerably different from the nominal one, with high sensitivity to growth conditions and the materials involved. A number of interesting phenomena have been observed. In some of the systems, we have observed that the dots nano-drill into the substrate. In all the samples we have studied, we have observed inter-diffusion of both group III and group V elements. In one case, we observed that the In from the droplet replaces the Ga at the top substrate mono-layers and the Sb concentrates in the outer shell of the dots while the dot center contains mainly As that has diffused from the substrate. We have seen that in samples with large dot-substrate mismatch the layers are bowed, but are flat when the two are matched. Finally the liquid In droplets interact chemically with the substrate already in the first growth stage and some of the above phenomena may be taking place already at this stage. These results tell us that it is very important to investigate the atomic structure and composition of quantum dots systems because they may be quite different from the structure and composition intended by the grower.

Acknowledgments

The authors thank Schlepütz, C.M. and Hussein, N. for their helpful assistance in the experiments.

Use of the Advanced Photon Source, an Office of Science User Facility operated for the U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science by Argonne National Laboratory, was supported by the U.S. DOE under Contract No. DE-AC02-06CH11357. R.C. was supported in part by US National Science Foundation grant DMR-0906909 and, for structural characterization measurements, by the Center for Solar and Thermal Energy Conversion, an Energy Frontier Research Center funded by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under Award No. DE-SC00000957. Yizhak Yacoby and Yossi Paltiel were supported by Israel Science Foundation grant No. 1005/11. Yossi Paltiel and Naomi Elfassy acknowledge the Peter Brojde Center for Innovative Engineering and Computer Science.

References

1. Tessler, N.; Medvedev, V.; Kazes, M.; Kan, S.H.; Banin, U. Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes. *Science* **2002**, *295*, 1506-1508.
2. Fafard, S.; Hinzer, K.; Raymond, S.; Dion, M.; McCaffrey, J.; Feng, Y.; Charbonneau, S. Red-emitting semiconductor quantum dot lasers. *Science* **1996**, *274*, 1350-1353.
3. Biolatti, E.; Iotti, R.C.; Zanardi, P.; Rossi, F. Quantum information processing with semiconductor macroatoms. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5647-5650.
4. Hanson, R.; Awschalom, D.D. Coherent manipulation of single spins in semiconductors. *Nature* **2008**, *453*, 1043-1049.
5. Aroutiounian, V.; Petrosyan, S.; Khachatryan, A.; Touryan, K. Quantum dot solar cells. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 2268-2271.
6. Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*, 338-344.
7. Robel, I.; Subramanian, V.; Kuno, M.; Kamat, P.V. Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2385-2393.
8. Kim, S.; Mohseni, H.; Erdtmann, M.; Michel, E.; Jelen, C.; Razeghi, M. Growth and characterization of InGaAs/InGaP quantum dots for midinfrared photoconductive detector. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 963-965.
9. Lim, H.; Tsao, S.; Zhang, W.; Razeghi, M. High-performance InAs quantum-dot infrared photodetectors grown on InP substrate operating at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 131112:1-131112:3.
10. Teichert, C. Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy. *Phys. Rep.* **2002**, *365*, 335-432.
11. Stangl, J.; Holy, V.; Bauer, G. Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures. *Rev. Mod. Phys.* **2004**, *76*, 725-783.
12. Wang, L.W.; Kim, J.N.; Zunger, A. Electronic structures of [110]-faceted self-assembled pyramidal InAs/GaAs quantum dots. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 5678-5687.
13. Bruls, D.M.; Vugs, J.W.A.M.; Koenraad, P.M.; Salemink, H.W.M.; Wolter, J.H.; Hopkinson, M.; Skolnick, M.S.; Long, F.; Gill, S.P.A. Determination of the shape and indium distribution of low-growth-rate InAs quantum dots by cross-sectional scanning tunneling microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1708-1710.
14. Grundmann, M.; Stier, O.; Bimberg, D. InAs/GaAs pyramidal quantum dots—Strain distribution, optical phonons, and electronic-structure. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 11969-11981.
15. Joyce, P.B.; Krzyzewski, T.J.; Bell, G.R.; Joyce, B.A.; Jones, T.S. Composition of InAs quantum dots on GaAs(001): Direct evidence for (In,Ga)As alloying. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 15981-15984.
16. Koguchi, N.; Takahashi, S.; Chikyow, T. New MBE growth method for InSb quantum-well boxes. *J. Cryst. Growth* **1991**, *111*, 688-692.
17. Ro, J.R.; Kim, S.B.; Park, K.W.; Lee, E.H.; Lee, J.W. Ga-droplet-induced formation of GaAs nano-islands by chemical beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* **1999**, *201*, 1198-1201.

18. Gherasimova, M.; Cui, G.; Jeon, S.R.; Ren, Z.; Martos, D.; Han, J.; He, Y.; Nurmikko, A.V. Droplet heteroepitaxy of GaN quantum dots by metal-organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2346-2348.
19. Mano, T.; Watanabe, K.; Tsukamoto, S.; Fujioka, H.; Oshima, M.; Koguchi, N. New self-organized growth method for InGaAs quantum dots on GaAs(001) using droplet epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L1009-L1011.
20. Mano, T.; Watanabe, K.; Tsukamoto, S.; Imanaka, Y.; Takamasu, T.; Fujioka, H.; Kido, G.; Oshima, M.; Koguchi, N. InAs quantum dots growth by modified droplet epitaxy using sulfur termination. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, 4580-4583.
21. Shusterman, S.; Raizman, A.; Paltiel, Y. Narrow gap nano-dots growth by droplets heteroepitaxial mode. *Infrared Phys. Technol.* **2009**, *52*, 229-234.
22. Mano, T.; Kuroda, T.; Sanguinetti, S.; Ochiai, T.; Tateno, T.; Kim, J.; Noda, T.; Kawabe, M.; Sakoda, K.; Kido, G.; *et al.* Self-assembly of concentric quantum double rings. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 425-428.
23. Biasiol, G.; Heun, S. Compositional mapping of semiconductor quantum dots and rings. *Phys. Rep.* **2011**, *500*, 117-173.
24. Cohen, E.; Yochelis, S.; Westreich, O.; Shusterman, S.; Kumah, D.P.; Clarke, R.; Yacoby, Y.; Paltiel, Y. Structure of droplet-epitaxy-grown InAs/GaAs quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 243115:1-243115:3.
25. Kumah, D.P.; Shusterman, S.; Paltiel, Y.; Yacoby, Y.; Clarke, R. Atomic-scale mapping of quantum dots formed by droplet epitaxy. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 835-838.
26. Shusterman, S.; Paltiel, Y.; Sher, A.; Ezersky, V.; Rosenwaks, Y. High-density nanometer-scale InSb dots formation using droplets heteroepitaxial growth by MOVPE. *J. Cryst. Growth* **2006**, *291*, 363-369.
27. Yacoby, Y.; Pindak, R.; MacHarrie, R.; Pfeiffer, L.; Berman, L.; Clarke, R. Direct structure determination of systems with two-dimensional periodicity. *J. Phys. Condens. Mat.* **2000**, *12*, 3929-3938.
28. Yacoby, Y.; Sowwan, M.; Stern, E.; Cross, J.O.; Brewe, D.; Pindak, R.; Pitney, J.; Dufresne, E.M.; Clarke, R. Direct determination of epitaxial interface structure in Gd₂O₃ passivation of GaAs. *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 99-101.
29. Kumah, D.P.; Riposan, A.; Cionca, C.N.; Hussein, N.S.; Clarke, R.; Lee, J.Y.; Millunchick, J.M.; Yacoby, Y.; Schlepuetz, C.M.; Bjoerk, M.; *et al.* Resonant coherent Bragg rod analysis of strained epitaxial heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 081910:1-081910:3.
30. Kumah, D.P.; Wu, J.H.; Hussein, N.S.; Dasika, V.D.; Goldman, R.S.; Yacoby, Y.; Clarke, R. Correlating structure, strain, and morphology of self-assembled InAs quantum dots on GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 021903:1-021903:3.
31. Wang, Z.M.; Liang, B.L.; Sablon, K.A.; Salamo, G.J. Nanoholes fabricated by self-assembled gallium nanodrill on GaAs(100). *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 113120:1-113120:3.
32. Harmand, J.C.; Li, L.H.; Patriarche, G.; Travers, L. GaInAs/GaAs quantum-well growth assisted by sb surfactant: Toward 1.3 μm emission. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3981-3983.

33. Peng, C.S.; Huang, Q.; Cheng, W.Q.; Zhou, J.M.; Zhang, Y.H.; Sheng, T.T.; Tung, C.H. Improvement of Ge self-organized quantum dots by use of Sb surfactant. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2541-2543.
34. Shusterman, S.; Raizman, A.; Sher, A.; Schwarzman, A.; Azriel, O.; Boag, A.; Rosenwaks, Y.; Galindo, P.L.; Paltiel, Y. Two-dimensional imaging of III-V quantum dots confinement potential. *Europhys. Lett.* **2009**, *88*, 66003:1-66003:6.
35. Spencer, B.J.; Tersoff, J. Stresses and first-order dislocation energetics in equilibrium Stranski-Krastanow islands. *Phys. Rev. B* **2001**, *6320*, 205424:1-205424:9.
36. Lemaître, A.; Patriarche, G.; Glas, F. Composition profiling of InAs/GaAs quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3717-3719.
37. Shusterman, S.; Raizman, A.; Sher, A.; Paltiel, Y.; Schwarzman, A.; Lepkifker, E.; Rosenwaks, Y. Nanoscale mapping of strain and composition in quantum dots using kelvin probe force microscopy. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2089-2093.
38. Girard, P. Electrostatic force microscopy: Principles and some applications to semiconductors. *Nanotechnology* **2001**, *12*, 485-490.

© 2011 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

process is needed. At present knowledge about the droplet-heteroepitaxy growth process is still limited, mainly due to the lack of characterization methods that are able to provide the needed information in a non-destructive way.

Use of surface x-ray diffraction measurements allows one to obtain information regarding the sample in a high spatial resolution and in a non-destructive manner. Such measurements yield reciprocal space diffraction data related to the real space electronic structure of the crystal. Yet since it is possible to measure only absolute values of diffraction intensities, some of the information needed in order to reconstruct the atomic structure is lost. This is known as the phase problem, and hence the need in direct methods in order to retrieve the phase information.

In this work we have used a recently developed powerful method for solving the structure with two-dimensional periodicity, called coherent Bragg rod analysis (COBRA). Samples of InAs quantum dots grown by the droplet-heteroepitaxy method on GaAs and GaSb substrates were investigated, and information regarding their atomic structure, including their chemical composition, during the different growth stages.

Melting of the substrate and materials intermixing processes were observed already at the initial stages of growth. Phenomena of dislocations creation at the substrate-dots interface and bowing of the atomic layers due to different materials lattice constant difference were also observed. The final dots structure was discovered to be very complex, different from the nominal one and sensitive to the growth parameters and the presence of surfactants. Other characterization measurements including AFM, EFM, SEM and PL were conducted in order to achieve supplementary understanding, and a growth model for the droplet-heteroepitaxy dots was suggested.

Abstract

In recent years, an increasing interest in the possibilities of incorporating quantum dots in a variety of semi-conductor applicative devices has emerged. Such nano-metric scale structures acts as "artificial atoms", in which the charge carriers are confined in all three spatial dimensions. Control of the size, composition and shape of those quantum dots enables to fine-tune their optical and electronic properties.

Epitaxial self-assembly offers a mean to fabricate quantum dots on semi-conductor substrates at high densities, in a simple way and without the need for costly and time-consuming lithography steps. In the common Stranski-Krastanov growth method, the formation of three-dimensional nano-metric islands is driven by strains developed in the grown material. For such strains to exist it is required to have a considerable difference in the lattice constants of the substrate's and dots materials. The use of this growth method is widely spread and has been extensively studied in the past.

An alternative, more recent technique to grow semi-conductors alloys quantum dots is using the Droplet-Heteroepitaxy method. This method includes two basic steps: first, liquid nano-droplets of group III element are formed on top of the substrate. Subsequently, these droplets are exposed to a gas flow of one or more group V elements atoms, which condense on it. Although the growth process begins with liquid droplets, at its end, under proper conditions, one ends up with single crystal dots, atomically registered with the underlying substrate. This method enables great flexibility regarding the possible substrate/dots materials' combinations, since not constrained to materials with a large lattice mismatch.

Yet the actual growth process reveals great complexity and high sensitivity of the method to the exact growth parameters exists. The dots' density, shape, composition and the strains-field developed inside them are largely affected by different parameters of the growth process. A fairly broad distribution to those properties is added due to the statistical nature of the self-assembly process, as well. These affect, in turn, the optical and electronic properties of the quantum dots. Therefore, in order to achieve optimal control over the growth process and efficient applicative use of quantum dots and for full exploitation of their properties, a good and comprehensive understanding of the mechanisms participating in the growth

The Hebrew University of Jerusalem
The Faculty of Mathematics and Sciences
Department of Applied Physics

**Study of Epitaxial Semiconductor
Quantum Dots Growth Mechanisms
with Surface X-ray Diffraction and
Direct Methods**

Eyal Cohen

Under the supervision of: Dr. Yossi Paltiel

Thesis submitted for the degree Master of Science

December 2011