

Pontos Quânticos de InAs em GaAs usando Te como surfactante

Gustavo de Almeida Magalhães Sáfar

1997

Orientador: Wagner Nunes Rodrigues

Índice

1.Introdução	1
1.1. Heteroepitaxia de InAs sobre GaAs	1
1.2. Surfactante	3
1.3. Surfactante e dinâmica de crescimento	4
1.4. Pontos quânticos	6
1.5 Motivação	8
1.6 Pontos quânticos auto-organizados de InAs sobre GaAs	9
1.7 Objetivo do trabalho	14
2. Experimental	17
2.1.Crescimento epitaxial por feixe molecular	17
2.1.1.O processo de crescimento	17
2.1.2. Deposição de telúrio (metalizadora)	19
2.1.3. O equipamento de crescimento	20
2.2. Técnicas experimentais de análise	21
2.2.1. RHEED (difração de elétrons rápidos)	22
2.2.2. Microscopia de varredura (força atômica)	23
2.2.3. Fotoluminescência	26
3. Crescimento e preparação das amostras	26
3.1. GaAs recoberto com Te	27
3.2. InAs sobre GaAs recoberto ou não por Te	31
3.3. Difração de elétrons rápidos	32
4. Morfologia das amostras de InAs/GaAs e InAs/Te/GaAs	41

4.1. Deposição de até 3,5 monocamadas de InAs	43
4.1.1. Amostras sem Te de até 3,5 monocamadas de InAs	46
4.1.2. Amostras com 0,3 monocamadas de Te de até 3,5 monocamadas de InAs	46
4.1.3. Amostras com 0,45 monocamadas de Te de até 3,5 monocamadas de InAs	48
4.2 Deposição de 3,5 até 4,5 monocamadas de InAs	50
4.2.1. Amostras sem Te de mais de 3,5 monocamadas de InAs	50
4.2.2. Amostras com 0,3 monocamadas de Te de mais de 3,5 monocamadas de InAs	53
4.2.3. Amostras com 0,45 monocamadas de Te de mais de 3,5 monocamadas de InAs	55
4.3. Análise global de coberturas de InAs de até 3,5 monocamadas de InAs	56
4.4. Análise global de coberturas de InAs de até 4,5 monocamadas	61
4.5 Amostras de mais de 4,5 monocamadas de InAs.	62
5. Medidas óticas em amostras de pontos quânticos	67
5.1. Medidas de fotoluminescência	69
5.2. Outras medidas óticas	78
5.3. Modelamento teórico e cálculo das autoenergias dos pontos quânticos	80
5.4. Resultados e discussão	82
Conclusão	85
Bibliografia	87

1.Introdução

1.1. Heteroepitaxia de InAs sobre GaAs

É conhecido que a tensão na rede e a energia livre de superfície são determinantes para a alta qualidade dos cristais obtidos por crescimento heteroepitaxial. Se um cristal é crescido sobre outro e ambos têm uma diferença de parâmetro de rede significativa, então há uma região em torno da interface entre eles onde existe uma tensão na rede, que provoca o chamado crescimento pseudomórfico, isto é, o cristal que cresce imita o parâmetro de rede daquele que serve como substrato. A existência ou não desta tensão é a diretriz principal do processo de crescimento em estruturas heteroepitaxiais. Tensões demasiadas acabam por criar defeitos no cristal em crescimento, como falhas de empilhamento ou dislocações. Assim, é essencial sabermos o quanto de tensão é gerada durante o crescimento de um determinado tipo de cristal sobre outro para prevermos que tipo de crescimento se seguirá.

Em termos termodinâmicos, sendo a energia livre de superfície do depósito σ_f , a energia livre da superfície do substrato σ_s e a energia livre da interface σ_i , então se

$$\sigma_f < \sigma_s + \sigma_i$$

teremos o crescimento camada por camada, ou Frank van der Merwe (FVM), se a tensão acumulada na primeira camada acima da interface for baixa. Neste caso, dizemos que o material depositado “molha” completamente o substrato. Caso a tensão seja significativa, temos um crescimento bidimensional até uma espessura crítica, além da qual o material depositado passa a crescer em aglomerados ou ilhas, ou seja no modo Stransky-Krastanov (SK), para que o excesso de tensão acumulada na camada pseudomórfica seja relaxada.

Se a tensão for alta o suficiente, o processo de aglomeração do material começa antes do término da primeira camada, e o material cresce em ilhas. Neste caso,

$$\sigma_s < \sigma_f + \sigma_i$$

e o modo de crescimento é chamado de Volmer-Weber (VW).

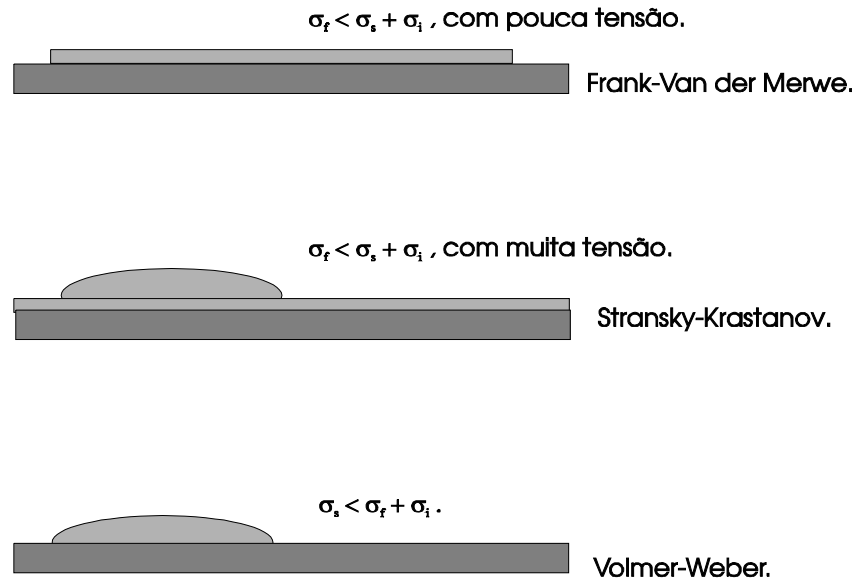


Figura 1.1: modos de crescimento epitaxial possíveis de ocorrerem e as condições para o qual estes se apresentam.

Assim, para dois materiais quaisquer A e B, se $\sigma_f^A < \sigma_f^B$ então o material A crescerá no modo SK ou FVM sobre B. Entretanto o material B crescerá no modo VW sobre A. E este é o principal problema em se crescer camadas enterradas.

Entretanto, é possível se modificar o modo de crescimento de B sobre A através de um outro elemento C, chamado de surfactante. Este elemento permite que o material molhe o substrato, mudando o crescimento de tridimensional para bidimensional.

O primeiro sistema epitaxial no qual este processo foi observado foi a epitaxia de germânio em silício, tendo o arsênico como surfactante, por Copel *et al.*[1]. Outros materiais, como Sb,

Te, Bi, B, Ga ou H também alteram o modo de crescimento de Ge em Si, como também Si em Ge. Todos estes materiais são conhecidos também por passivar a superfície de silício.

Controlar estes modos de crescimento possibilita àqueles que lidam com tecnologia mudar a estrutura do cristal em crescimento. Se por um lado ilhas são indesejáveis em epitaxia camada por camada, por outro lado estas podem ser úteis na fabricação de pontos quânticos, os quais serão definidos mais adiante. No entanto é preciso primeiro definirmos o conceito de surfactante.

1.2. Surfactante

”Surfactante” é uma espécie química que quando depositada sobre a superfície de um determinado material (ou substrato), ajuda no aumento ou na diminuição da afinidade de um outro material (adsorbato) para com o primeiro. Uma propriedade desejável, no que concerne a epitaxia de um material sobre outro, é que um surfactante seja autosegregável, ou seja, que ele migre continuamente em direção a superfície durante o processo de deposição do adsorbato sobre o substrato, i. e. , durante o processo de crescimento, de tal forma que não seja incorporado ao volume do filme. Esse processo de segregação é baseado no conceito de que o processo surfactante é um fenômeno de superfície. A presença da espécie surfactante atuaria diminuindo a energia de superfície, e esse deveria assim seguir na superfície do filme em crescimento. Isto pode ocorrer devido a um processo de troca entre os átomos de surfactante na superfície e os átomos da espécie depositada logo acima. A figura mostra o processo de troca mais provável, de acordo com Zhang e Lagally [2].

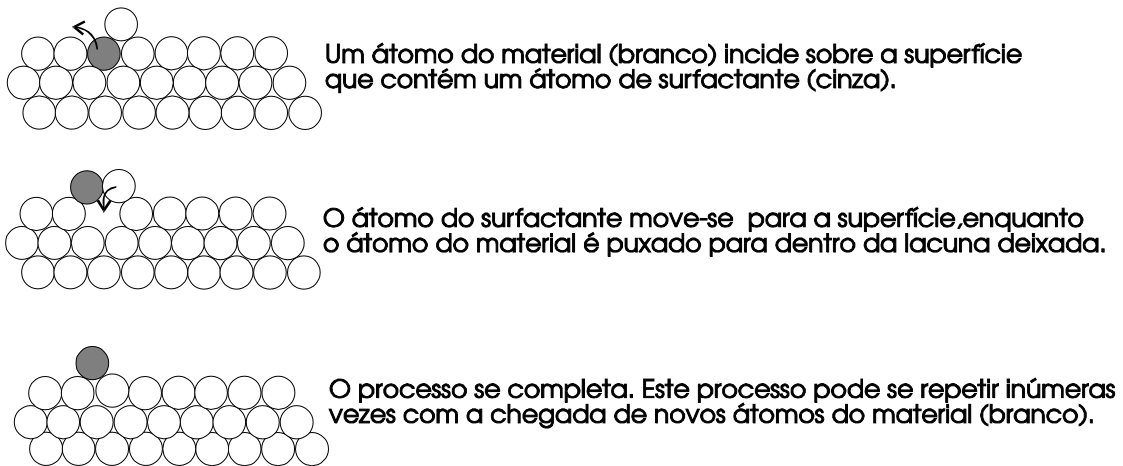


Figura 1.2: modelo segundo Zhang e Lagally de interação entre o surfactante e a frente de crescimento do cristal.

Entretanto um surfactante, que é normalmente usado para homoepitaxia, não o é para heteroepitaxia. Isto por que um surfactante deve aumentar o comprimento de difusão na superfície, no caso de homoepitaxia, enquanto o efeito oposto é o desejado no caso de crescimento epitaxial com descasamento de rede, para que seja evitada a formação de ilhas tridimensionais, o que corresponderia à situação de equilíbrio, segundo J. Massies e N. Grandjean [3]. No entanto, têm sido observados casos onde o elemento surfactante não segrega ou o faz parcialmente, para a frente de crescimento [4,5]. Isso demanda uma ampliação do conceito de surfactantes em heteroepitaxia, admitindo que processos interfaciais (filme/substrato) possam também levar à modificação do crescimento [4].

1.3. Surfactante e dinâmica de crescimento

Muito tem sido pesquisado a respeito da ação dos surfactantes. Markov [6] propõe, que o mecanismo pelo qual ocorre a supressão de ilhas pela ação de um surfactante, seja de que átomos de surfactante ocupam os sítios de “kink” (cantos, invaginações na borda da superfície) durante a deposição destes, pois é o local onde a ligação química é mais forte, aumentando a barreira de potencial quando da subida de um degrau por um átomo do material do cristal que

está sendo adsorvido e muito provavelmente reduz a barreira de Schwoebel na descida de um degrau. Assim os degraus descendentes seriam atrativos.

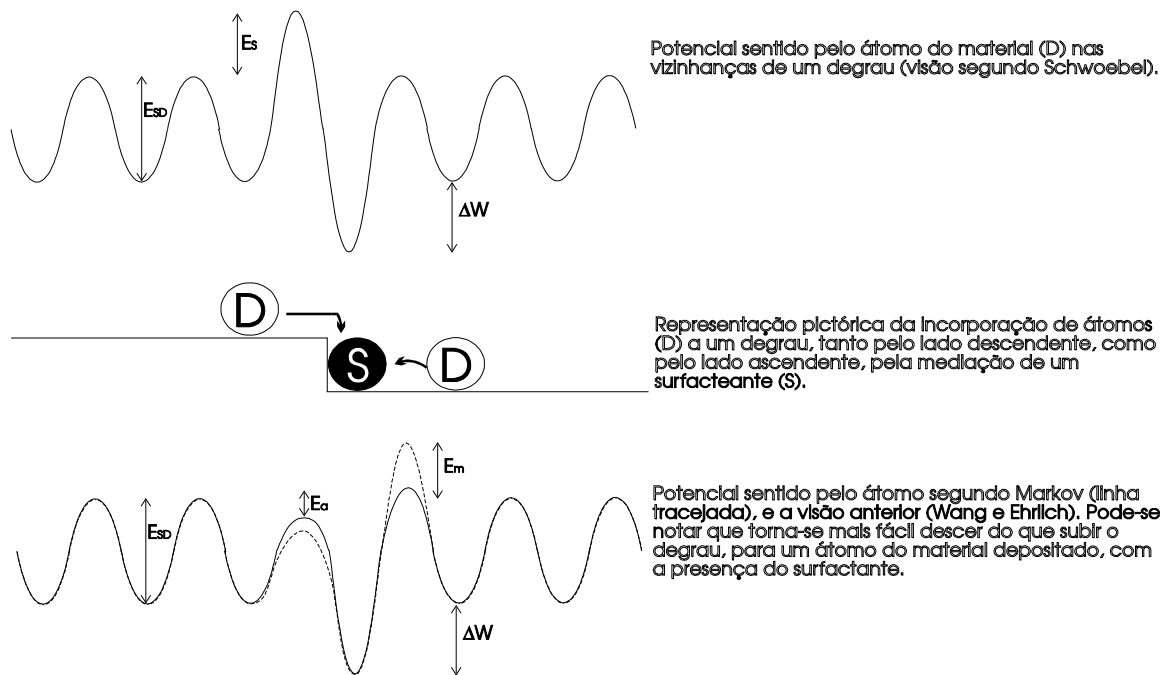


Figura 1.3: modelo de intermediação de surfactante segundo Markov.

Barabási [7] propõe, a partir da equação KPZ (Kardar, Parisi e Zhang), um tratamento que não leva em conta a difusão dos átomos do material adsorvido e considera a dinâmica do surfactante conservativa e difusiva, desprezando a desorção e incorporação do surfactante durante o processo de crescimento. As equações mostram a existência de uma fase acoplada nas quais duas relações de escala entre os três expoentes são possíveis. Nesta fase o expoente de rugosidade é negativo, o que corresponde morfologicamente a uma interface plana, o que é observado experimentalmente.

Tersoff *et al.* [8] sugerem que há um raio crítico a partir do qual uma segunda camada nucleia no topo de uma ilha durante o crescimento desta. Assim, o crescimento processa-se camada por camada ou em multicamadas de acordo com a relação entre este raio e a distância entre as ilhas.

Para o caso de crescimento por ilhas há situações onde essas são o objeto de interesse, como apresentado a seguir.

1.4. Pontos quânticos

É denominado ponto quântico todo sistema de confinamento de partículas (elétron, buraco ou éxciton), de caráter zero-dimensional. Para ser mais explícito, um sistema de partículas que goze de liberdade nas três dimensões do espaço é um sistema de caráter tridimensional. Se houver restrição em uma das dimensões, o sistema passa a ter caráter bidimensional. Se houver restrição em duas dimensões o sistema é unidimensional. Caso haja restrição nas três, teremos um sistema zero-dimensional. Aos sistemas tridimensionais denominamos sistemas volumétricos, ou “bulk”. Aos bidimensionais de planares. Aos unidimensionais, de fios quânticos. E aos zero-dimensionais de pontos quânticos.

Restringir, no caso, significa confinar a partícula em questão a uma determinada região do espaço, numa determinada direção, de tal forma que a estrutura de níveis de energia se modifica, modificando-se também a densidade de estados por intervalo de energia.

O confinamento em uma direção se dá sempre que aquela partícula se encontrar numa região onde a sua energia total é menor que a energia total mínima para que a partícula esteja livre para se deslocar naquela direção. Se isto acontece nas três dimensões, temos um ponto quântico. Isto ocorre, por exemplo, com um elétron na banda de condução de um microcristal de arseneto de índio inserido em arseneto de gálio, cuja energia seja menor que a energia correspondente ao fundo da banda de condução do GaAs (que é maior do que a do InAs). O mesmo se dá com os buracos na banda de valência, caso a energia total destes não exceda o fundo da banda de valência do GaAs (que é menor do que a do InAs). Como a região é a mesma, temos então um éxciton confinado, se existirem buracos e elétrons nestas condições.

Níveis discretos de energia (devido ao confinamento) passam a existir ao invés de uma banda, característica do material de dimensões macroscópicas. É por essa razão que o material que, em seu estado volumétrico macroscópico, luminesceria em uma determinada frequência, passa a luminescer em frequências mais altas. Como a estrutura eletrônica na região é modificada, tanto o buraco quanto o elétron são obrigados a ocupar níveis de energia discretos, e estes não mais termalizam para as extremidades do *gap* da banda do InAs após uma excitação interbandas, mesmo porque a noção de *gap* que aparece no volume cristalino não se aplica mais (figura 1.4). Assim a recombinação radiativa tem como resultado um fóton igual à diferença entre os níveis discretos da região do ponto, que é maior que o *gap* do material (quando no estado volumétrico macroscópico) que compõe o ponto.

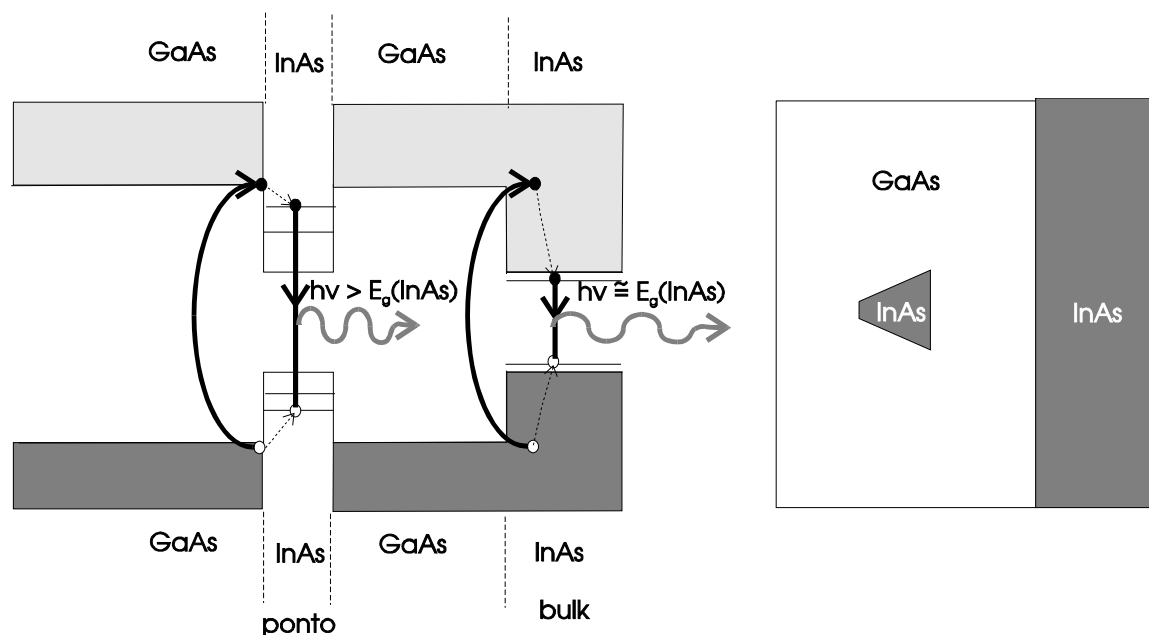


Figura 1.4: Estrutura de bandas correspondente à um ponto quântico de InAs enterrado em GaAs nas proximidades de uma região de interface com o InAs. A figura serve para ilustrar a diferença entre processos de desexcitação radiativa no InAs “bulk” e o ponto quântico do mesmo material circundado por GaAs.

Mas como produzir um microcristal de um material inserido em outro? Existem vários métodos para fazê-lo: ‘plasma etching’, fotolitografia, eletrolitografia, crescimento por propagação de degrau e crescimento auto-organizado. Entretanto, entre estes métodos, o melhor para se produzir um arranjo uniforme de pontos quânticos de dimensões nanométricas

é o crescimento auto-organizado, por requerer menos etapas de processamento, por ser um método *in-situ*, e também por produzir pontos menores. A técnica de fotolitografia, que é a mais usada atualmente na indústria de microeletrônica, é uma técnica *ex-situ*, o que aumenta a contaminação dos dispositivos a serem fabricados. O trabalho a ser apresentado trata a respeito de pontos quânticos obtidos através do crescimento auto-organizado.

1.5. Motivação

Há várias razões pelas quais deve-se estudar pontos quânticos usando-se materiais semicondutores. Este é um problema interessante tanto do ponto de vista teórico quanto do ponto de vista experimental, pois ele abarca não só os fenômenos de crescimento de cristais e superfícies cristalinas, mas também as propriedades de estruturas de dimensões nanométricas a sub-nanométricas as quais apresentam comportamento quântico. O crescimento epitaxial mediado por surfactante adiciona a isso um elemento a mais para a compreensão do envolvimento da dinâmica de crescimento nas propriedades deste tipo de estrutura. Existe também um interesse tecnológico nestes sistemas como, por exemplo, a construção do laser de retroalimentação distribuída por acoplamento de ganho[9] ou de memórias eletro-ópticas para computadores [10,11].

As propriedades de pontos quânticos de microcristalitos semicondutores em matriz vítrea ou em matriz cristalina semicondutora têm sido bastante estudadas, por exemplo, sistemas como pontos quânticos de germânio em silício.

Por apresentarem ligações pendentes em sua superfície, os microcristalitos em matriz vítrea perdem em eficiência quântica para os de matriz semicondutora, sendo por isso menos interessantes. Tenta-se contornar tal obstáculo através da passivação da superfície destes com espécies químicas. Uma das propriedades mais interessantes a respeito de pontos quânticos é a

de que materiais que em geral luminescem no infravermelho passam a luminescer no visível, graças ao confinamento quântico dos elétrons dos mesmos.

Várias técnicas de crescimento são utilizadas para a fabricação dos pontos quânticos: a epitaxia por feixe molecular (MBE), a epitaxia de camada atômica (ALE), a epitaxia por incremento de difusão (MEE) e epitaxia por deposição de vapor (CVD).

Para caracterização destas estruturas, a técnica de catodoluminescência é a mais direta. Outras técnicas utilizadas são a fotoluminescência, fotoluminescência de excitação, microscopia de força atômica, microscopia de tunelamento de elétrons, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-x e também as técnicas de monitoramento de superfícies mais conhecidas, ou seja, difração de elétrons de alta energia, difração de elétrons lentos, etc.

Entretanto, nada têm sido feito para pesquisar pontos quânticos crescidos com a mediação de surfactantes em sistemas III-V, como é o caso do InAs sobre GaAs com a mediação por Te.

1.6. Pontos quânticos auto-organizados de InAs sobre GaAs

Pontos quânticos auto-organizados são pontos quânticos constituídos por ilhas de dimensões nanométricas formadas na superfície de um substrato pela deposição de um material que não “molha” o material do substrato. Estas ilhas aparecem devido a uma diferença significativa entre o parâmetro de rede do material do substrato e do material depositado. Após o crescimento das ilhas, uma outra camada de material idêntica em constituição ao substrato, é depositada por cima das ilhas, enterrando-as. Assim, obtemos uma matriz cristalina de determinado material que tem um plano de microcristais de outro material inseridos no interior desta matriz.

Quando crescemos arseneto de índio sobre arseneto de gálio, a diferença de parâmetro de rede (7,2 %) faz com que o primeiro cresça no modo SK. Deste modo, obtemos ilhas de formato

piramidal. Portanto, podemos fabricar pontos quânticos auto-organizados a partir destes materiais.

Apresentamos, a seguir, uma breve revisão do que se fez até então em crescimento epitaxial de InAs em GaAs, na tentativa de entender estas estruturas.

Brandt, Tapfer e Ploog [12] propuseram a síntese direta de pontos quânticos de InAs a partir da deposição deste em substratos cristalinos de GaAs orientados vicinalmente à (001). O crescimento do ponto de vista morfológico se deu com sucesso, por propagação de degraus. Entretanto, o sistema apresentou um forte caráter bidimensional evidenciado pelos éxcitons, o que pode ser explicado pela proximidade dos pontos quânticos crescidos, o que sugere uma percolação. Antes, porém, já se sabia que o arseneto de índio ao ser crescido epitaxialmente sobre arseneto de gálio forma ilhas [13] devido à diferença de parâmetro de rede significativa entre os dois.

A morfologia e os defeitos na formação destas estruturas para o InGaAs foram observados por Guha, Rajkumar e Madhukar [14], usando a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A morfologia de diferentes taxas de recobrimento de InAs em GaAs(100) foi estudada também por TEM por Zhang, Pashley, Neave, Zhang e Joyce [15]. Estes observaram que a dimensão lateral das ilhas, assim como a altura, aumentava com o aumento da deposição de InAs sobre o GaAs. Além disso, estas se desenvolviam facetadas em planos $\{11\bar{3}\}$ quando observadas em seções $(1\bar{1}0)$. Chang, Chang e Lee [16] estudaram por TEM e RHEED o crescimento de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0.28 < x < 1$) em GaAs por MBE e observaram o comportamento das dislocações e das falhas de empilhamento. Estudo similar foi feito por Kawai, Yonezu, Saito, Yokozeki e Pak [17]. Embora estes estudos não tenham tratado especificamente pontos quânticos, tratam de defeitos gerados pelo grande descasamento de rede entre o InAs e o GaAs, quando da epitaxia de um sobre o outro e vice-versa. Mas o conceito de auto-organização neste sistema foi possivelmente introduzido com Moison, Houzay, Barthe, André, Vatel e Leprince [18].

Este estudo e os de Chen, Xie, Madhukar e Konkar [19] foram feitos de modo a determinar a regularidade e a distribuição dos pontos quânticos de acordo com os parâmetros de crescimento.

Estudos de RHEED, TEM e PL foram feitos por Nabetani, Ishikawa, Noda e Sasaki [20] para precisar o formato dos pontos quânticos, que se verificou serem piramidais. Mostra-se que o facetamento é verdadeiro para um par das faces triangulares, enquanto que para o outro par de faces não é bem definido.

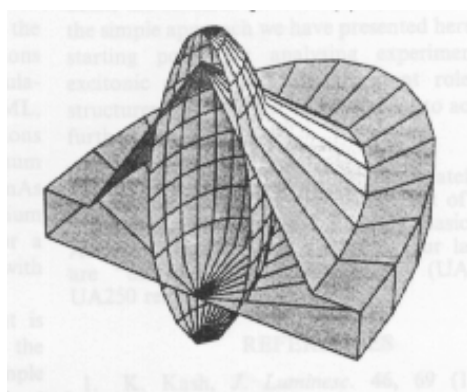


Figura 1.5: Seção transversal do ponto quântico (cone com disco) e da superfície de nível (elipsóide) que engloba 70 % da probabilidade de encontrar o elétron no estado fundamental. Adaptado de Marzin e Bastard [21].

Cálculos foram feitos por Marzin e Bastard [21] sobre os níveis de energia gerados em pontos quânticos de InAs em GaAs, como mostra a figura 1.5. Também foram feitas medidas de fotoluminescência [22] em amostras litografadas com feixe de elétrons em mesas após o crescimento dos pontos quânticos. Mukai, Ohtsuka, Sugawara e Yamazaki [23] obtiveram uma distribuição de pontos quânticos de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ de tamanhos praticamente idênticos usando epitaxia de camada atômica, alternando aplicações de InAs e GaAs. Isto tem a ver com a tensão gerada pela heteroepitaxia e é discutido na figura 1.6. Xie, Madhukar, Chen e Kobayashi [24] conseguiram crescer pontos quânticos verticalmente auto-organizados, através da deposição de camadas espaçadoras de GaAs alternadas com a deposição de InAs,

indicando o mecanismo pelo qual a epitaxia por camada atômica pode levar à fabricação de pontos quânticos extremamente regulares[23].

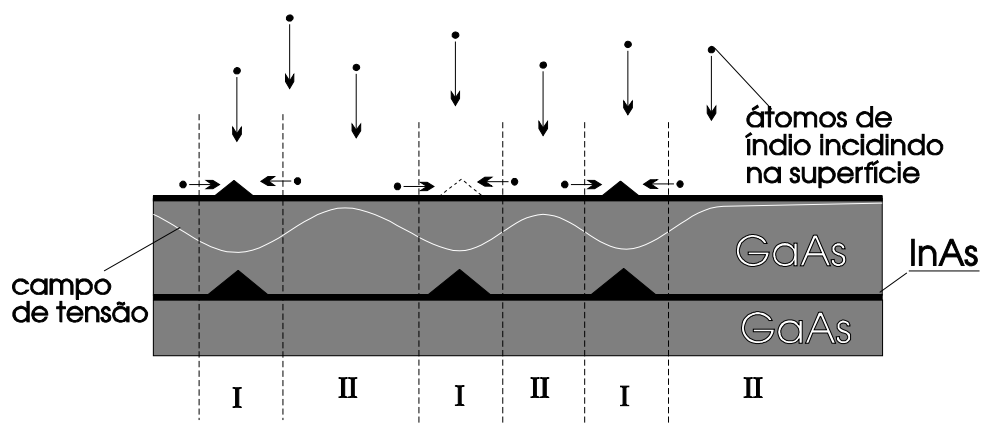


Figura 1.6 : O mecanismo pelo qual a regularidade é maior nos pontos quânticos crescidos por epitaxia de camada atômica e o que leva à formação de pontos quânticos verticalmente auto-organizados é possivelmente o mesmo. A tensão provocada pelos pontos quânticos de InAs gera tensões na camada de GaAs logo acima, formando locais onde o parâmetro de rede é mais parecido com o do InAs, provocando a nucleação nestes locais. Adaptado de Xie *et alias* [24].

A pré-padronização do substrato pode, junto com a epitaxia por incremento de migração, melhorar o sinal de resposta em medidas de fotoluminescência, como detectaram Xie *et al.* [25], e que a camada de revestimento (*cap*) é determinante na qualidade dos pontos quânticos crescidos por auto-organização.

Grundmann *et al.* [26] captaram a recombinação radiativa de pontos quânticos individualmente usando catodoluminescência e provaram ser este um sistema de caráter realmente zero-dimensional (figura 1.7).

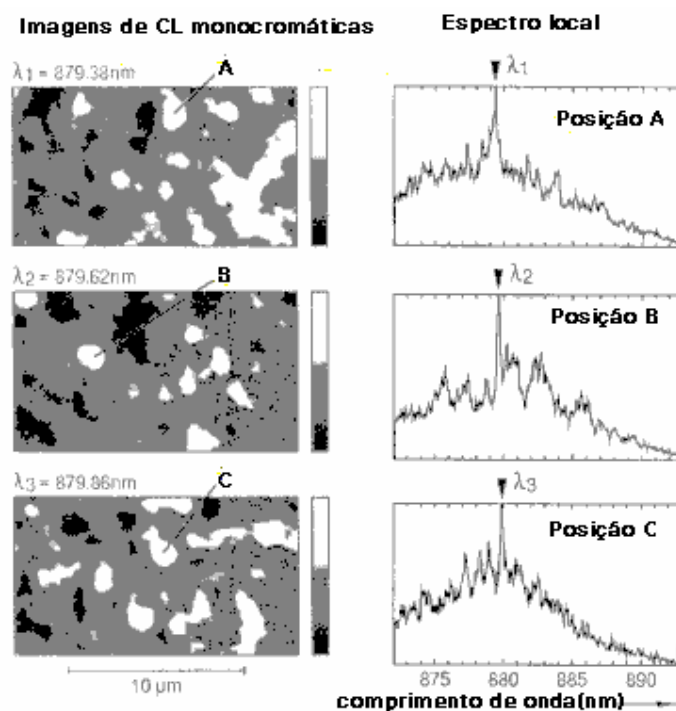


Figura 1.7: catodoluminescência de pontos quânticos de InAs em GaAs segundo Grundmann *et al.* [26]. Consegue-se definir a luminescência individual de cada ponto. As micrografias à esquerda são feitas no comprimento de onda indicado, enquanto que à direita vemos o espectro de luminescência nos pontos indicados à esquerda.

Uma aplicação tecnológica de pontos quânticos é a fabricação de lasers de retroalimentação distribuída por acoplamento de ganho [9]. Este laser utiliza o plano onde estão localizados os pontos quânticos como uma rede de difração em incidência rasante. Em geral, um poço quântico é crescido nas proximidades do plano dos pontos quânticos, onde se dá a emissão estimulada. O perfil da intensidade de luz apresenta um máximo no centro do poço, e decresce em direção às extremidades do poço, mas ainda apresenta um valor significativo fora deste. Assim, os fótons interagem com a rede de pontos quânticos na vizinhança imediata, sendo então que determinados modos são absorvidos em detrimento de outros modos. Assim, o ganho naquela frequência é mais eficaz.

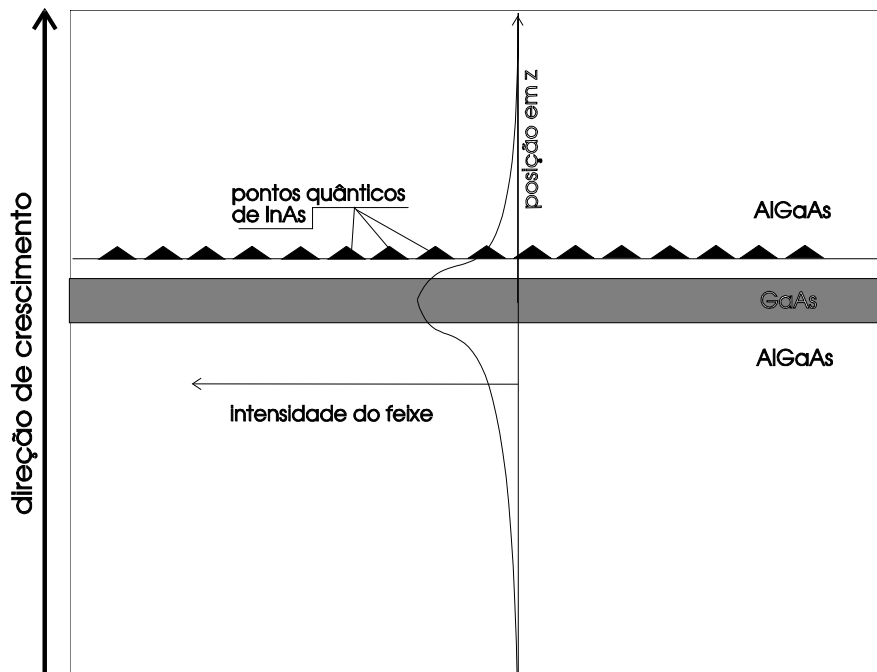


Figura 1.8 : Possível estrutura de um laser de retroalimentação distribuída por acoplamento de ganho, superposta ao perfil de intensidade de luz gerada no poço quântico de GaAs.

Outra aplicação tecnológica de pontos quânticos é o laser de pontos quânticos [27]. Como citado anteriormente, foi observado que se podia aumentar a uniformidade do tamanho dos pontos pelo crescimento verticalmente auto-organizado. Assim, um primeiro dispositivo utilizando esta propriedade foi construído com sucesso e seguido por outros [28].

1.7. Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é de estudar as propriedades de pontos quânticos de arseneto de índio crescidos em arseneto de gálio com a mediação de telúrio como surfactante. Até o presente momento, pontos quânticos de InAs em GaAs já foram bastante estudados, mas embora a ação de um surfactante já tenha sido estudada em formação de ‘ilhas’ nanométricas de Ge em Si, o papel do surfactante na fabricação de pontos quânticos usando materiais do sistema III-V, assim como em qualquer outro sistema jamais foi estudada.

Assim, foram fabricadas três séries de amostras: uma série de amostras de GaAs recobertas com Te, nas quais medidas de RHEED e RBS foram feitas, para se controlar a concentração

de Te na superfície, uma série de amostras de InAs depositado sobre GaAs recoberto ou não com Te, para se estudar a influência do Te na morfologia do InAs depositado, com as quais medidas de AFM e RHEED foram realizadas, e uma série de amostras de pontos quânticos de InAs em GaAs com e sem o Te, nas quais medidas óticas foram feitas.

Estudos prévios de recobrimento da superfície de arseneto de gálio pelo telúrio já foram feitos e mostram que a fração de recobrimento da superfície do arseneto de gálio pelo telúrio determina a reconstrução na superfície. A reconstrução da superfície por sua vez pode ser monitorada por difração de elétrons de alta energia. O quadro da figura 1.9 mostra a relação entre a fração de recobrimento da superfície e o processo (tratamento térmico) ou temperatura para a obtenção de uma determinada reconstrução da superfície [29]. O telúrio é surfactante para o crescimento epitaxial do arseneto de índio sobre o arseneto de gálio [30].

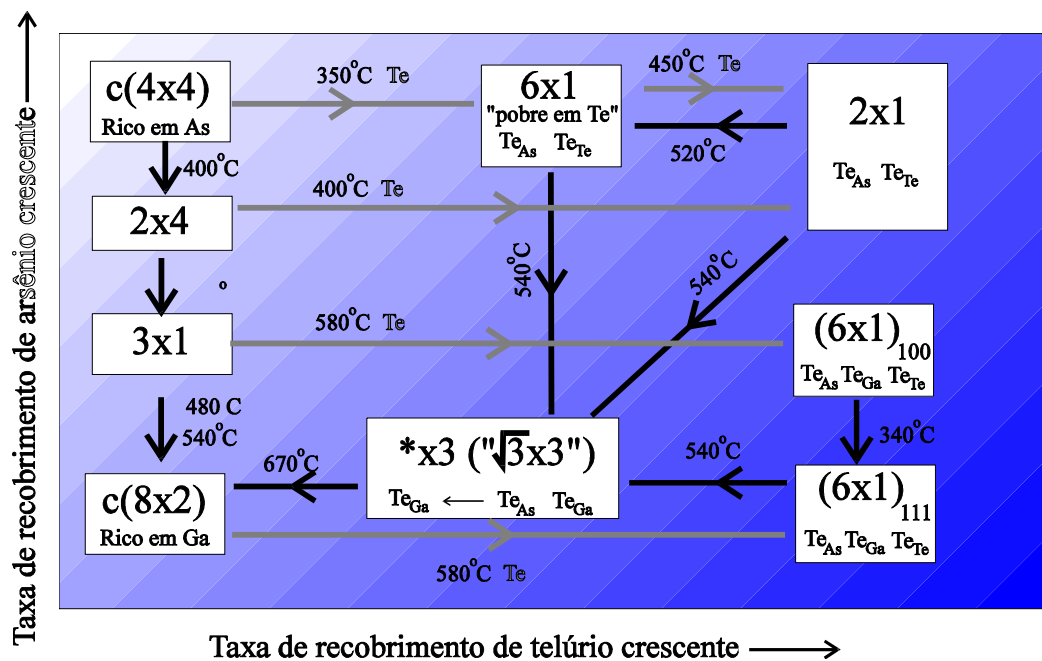


Figura 1.9: reconstruções detectadas por difração de elétrons rápidos (RHEED), conforme a temperatura e exposição ao telúrio, segundo Gobil.

Como dissemos anteriormente, o arseneto de índio quando é crescido diretamente sobre o arseneto de gálio, sob determinadas condições, forma ilhas. Eventualmente estas ilhas coalescem, e formam uma camada única. Entretanto esta camada de arseneto de índio é cheia

de defeitos, principalmente dislocações, resultantes da tensão causada pela diferença de parâmetro de rede entre os dois materiais. Se pararmos o crescimento logo ao formarem-se as ilhas, então obteremos os microcristalitos em forma de pirâmides. Uma maneira de influenciar a forma e a distribuição destes é através dos parâmetros de crescimento (temperatura e orientação do substrato, velocidade de crescimento, quantidade de material depositado, etc).

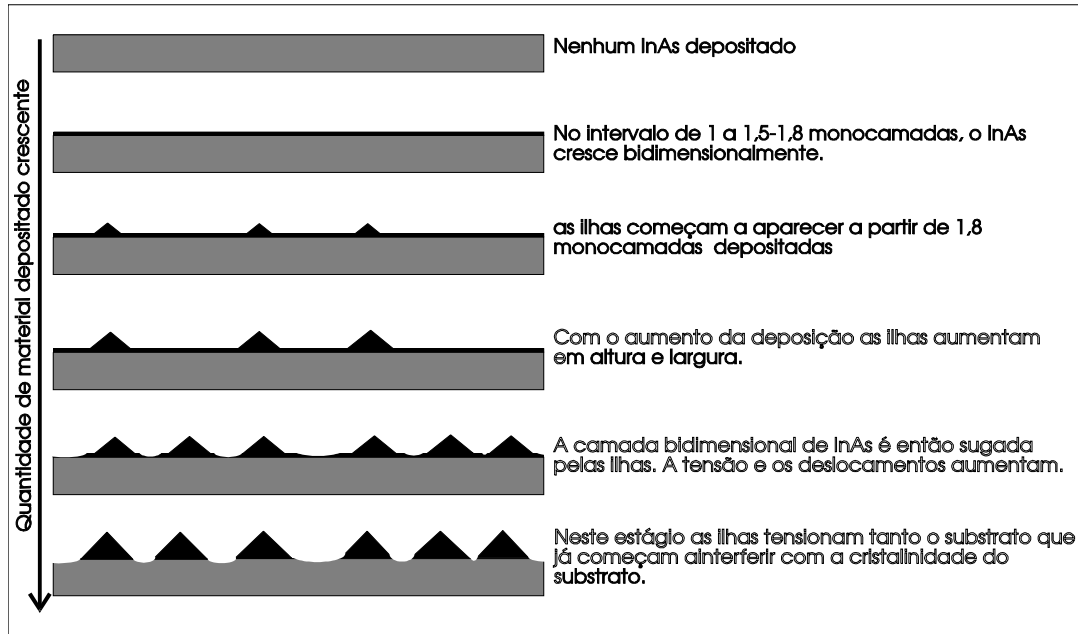


Figura 1.10 : seis estágios diferentes de recobrimento de um substrato de GaAs com InAs. O último tem cerca de mais de 20 monocamadas (de altura).

Entretanto, a adição de um surfactante pode alterar também a forma e a distribuição das ilhas, como é o caso das ilhas de germânio em silício. Hoegen *et al.* [31] observaram a formação de ilhas de forma cônica no crescimento de oito monocamadas de Ge em Si(100) a 700 °C usando Sb como surfactante. Sem mediação por surfactante as ilhas se apresentam como pirâmides. Observou-se também que a transição de uma forma para a outra é reversível, sob um fluxo regulável de antimônio [32].

2.Experimental

2.1. Crescimento epitaxial por feixe molecular

Para uma melhor compreensão do que ocorre durante o crescimento de uma amostra, mostramos a seguir o processo pelo qual estas são produzidas. É importante notar que para produzir algo intrinsecamente simples, é preciso um procedimento complexo, pois as condições exigidas são excepcionais, ou seja, ultra-alto-vácuo, alta pureza dos elementos utilizados para o crescimento, altas temperaturas.

2.1.1. O processo de crescimento

Os substratos de arseneto de gálio são colados no porta-substrato de molibdênio (Molyblock) com índio. Em seguida são introduzidos na câmara de introdução do sistema. Logo após, a câmara de introdução é bombeada inicialmente pela bomba de palheta, depois pelas bombas de sorção (zeólitas) e só então por uma bomba iônica. Feito o vácuo (10^{-6} torr), a válvula gaveta a câmara de introdução e a câmara *buffer* é aberta e o Molyblock é transferido através de um braço transferidor magnético com uma garra até a câmara *buffer*, onde é colocada em uma das posições de um sustentador de 4 porta-substratos, equipada com uma resistência de aquecimento. A válvula é fechada e então a resistência é ligada, para que a água do ambiente adsorvida no substrato seja desorvida durante um período mínimo de 2 horas e de idealmente 6 horas. Após este processo de pré-crescimento, a câmara *buffer* deve estar em ultra alto vácuo (10^{-10} torr) e portanto a válvula gaveta que separa os dois ambientes pode ser aberta para a câmara de crescimento, para onde o Molyblock é transferido, e fixado em um porta-substrato aquecedor, que pode ser posto em rotação durante o crescimento. Uma vez transferido o porta-substrato a válvula gaveta é fechada e então pode-se iniciar o crescimento.

Os fornos neste momento já estão em condições para se operar o crescimento. Em geral, a temperatura do forno de arsênio é regulada para que haja uma pressão de arsênio no interior da câmara de crescimento de 10^{-7} torr durante o crescimento, e a temperatura do forno de gálio é regulada para que o crescimento ocorra a uma taxa de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Dentro destas condições, o crescimento se dá “estabilizado em arsênio”, o que quer dizer que a qualquer momento durante o crescimento, há uma superfície do cristal em crescimento terminada por uma monocamada de arsênio. Isto é feito para que o gálio depositado nesta superfície não se ajunte em ilhas, deixando a superfície imprópria para o crescimento epitaxial.

Antes de iniciar o crescimento, o porta-substrato localizado na câmara de crescimento é aquecido até 600 °C. Isto provoca não só a desoxidação do substrato, mas também a desorção do arsênio da superfície, caso o obturador do forno de arsênio não esteja aberto. Todo o processo de desoxidação e de preparação da superfície antes do crescimento é acompanhado por difração de elétrons de alta energia, que será discutida mais adiante.

À frente de cada forno (ou célula de efusão) localiza-se um obturador, que pode ser acionado manualmente ou por computador, bloqueando ou não a passagem do feixe do elemento contido no forno, conforme programado pelo operador. Estando o obturador de arsênio aberto, o crescimento é iniciado ao se abrir os obturadores dos fornos dos elementos do grupo III (Ga, In ou Al), e pode ser parado a qualquer instante fechando-se esses obturadores. Assim a espessura da camada de arseneto de gálio (por exemplo) crescida epitaxialmente sobre o substrato pode ser pré-determinada, fixando-se o tempo em que a célula de efusão de gálio fica aberta, assim como a velocidade de crescimento pode ser pré-determinada pela temperatura da célula de efusão de gálio. O controle desta velocidade de crescimento é feito por difração de elétrons de alta energia, e será discutido mais adiante.

Cresce-se uma camada epitaxial de aproximadamente meio μm para que se tenha arseneto de gálio de cristalinidade superior à do substrato, que é crescido em geral pelo método

Czochralsky. Assim, não só se têm uma cristalinidade superior à do substrato, mas também impede-se que os defeitos migrem para o material crescido acima da camada de arseneto de gálio crescida epitaxialmente. Esta camada é geralmente denominada de camada *buffer*. Após o crescimento da camada *buffer*, o cristal está pronto para a deposição de telúrio.

2.1.2. Deposição de telúrio

O cristal é retirado da câmara de crescimento, abrindo-se a válvula gaveta para a câmara *buffer*, e então transferido para a metalizadora, isolada da câmara *buffer* também por uma válvula gaveta. A pressão de base da metalizadora é de cerca de 10^{-10} torr, ou seja, ultra alto vácuo, assim como a da câmara de crescimento quando a célula de efusão de arsênio está desligada. Transferida a amostra de arseneto de gálio para a metalizadora, esta é fixada ao manipulador munido de uma resistência aquecedora, e a válvula gaveta entre a câmara *buffer* e a metalizadora é fechada. Girando-se o manipulador, a amostra fica voltada para uma célula de efusão contendo telúrio, que pode ser depositado na amostra de arseneto de gálio, e ao mesmo tempo a superfície da amostra fica em ângulo rasante com um canhão de elétrons e uma tela fluorescente, que juntos compõe um sistema de difração de elétrons de alta energia (sistema RHEED). O padrão de linhas de difração de elétrons de alta energia é , como já foi dito anteriormente, fundamental para se determinar a reconstrução da superfície, ou seja, a ordem na qual os átomos da última camada se reorganizam para minimizar a energia da superfície.

A célula de efusão de telúrio é então aquecida e posteriormente o obturador é aberto para que o feixe de átomos de telúrio atinja a amostra de arseneto de gálio. O padrão de difração de elétrons de alta energia é então observado até que indique a formação de uma camada amorfa de Te sobre a amostra de arseneto de gálio. A temperatura do porta-substrato é então elevada da temperatura ambiente até a temperatura onde a reconstrução, e a respectiva fração de

recobrimento de telúrio desejada seja atingida, monitorando-se sempre o padrão de difração de elétrons de alta energia. Uma vez feito isto, a amostra pode ser transferida de volta para a câmara *buffer* e daí para a câmara de crescimento. Na câmara de crescimento, o crescimento do arseneto de índio, sobre a amostra de arseneto de gálio coberta com telúrio, se dá como no do arseneto de gálio, usando-se desta vez a célula de efusão de índio no lugar da de gálio. No entanto, são crescidas apenas algumas monocamadas, de modo que o material se ajunte em ilhas, ou seja, nos microcristais de InAs que quando enterrados por uma camada de GaAs tornam-se os pontos quânticos.

2.1.3. O equipamento de crescimento

O equipamento usado para crescer pontos quânticos é um sistema de epitaxia por feixe molecular acoplado a uma câmara metalizadora. Tal sistema é constituído basicamente por um conjunto de fornos controlados eletronicamente em uma câmara de ultra alto vácuo resfriada a nitrogênio líquido, e um manipulador onde o porta-substrato pode ser aquecido, girado e posicionado. Além disso, este sistema conta com técnicas de diagnóstico de superfície como a difração de elétrons de alta energia, e elementos para monitoramento da pressão (manômetros Bayard Alpert, e também um espectrômetro de massa), assim como válvulas entre os diversos estágios do sistema e um sistema de bombas de vácuo (bomba criogênica, sublimadores de titânio, bombas iônicas, bombas de sorção, bomba de membrana), e partes de manipulação mecânica (braços transferidores magnéticos, manipuladores de porta-substratos, obturadores). O controle dos fornos é feito por controladores proporcionais-integrais-diferenciais (P.I.D.). Tanto os controladores dos fornos como os obturadores para cada forno podem ser controlados remotamente por computador. O sistema pode ser dividido basicamente em 4 ambientes: uma câmara de crescimento, uma câmara *buffer*, uma câmara de introdução e uma metalizadora [53].

2.2. Técnicas experimentais de análise.

Para estudar pontos quânticos de InAs sobre GaAs, crescidos por epitaxia de feixe molecular, dispomos das técnicas de difração de elétrons rápidos (RHEED), microscopia de força atômica e fotoluminescência. A seguir, apresentamos uma breve descrição destas técnicas.

2.2.1. RHEED (difração de elétrons rápidos).

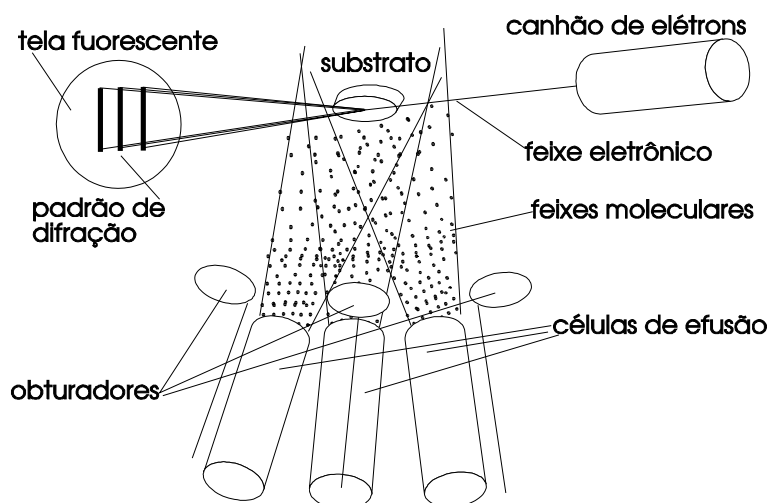


Figura 2.1: esquema do interior de um sistema de epitaxia por feixe molecular típico, com o sistema de difração de elétrons rápidos para o monitoramento da superfície.

A técnica de difração de elétrons rápidos é uma das ferramentas básicas na física de superfícies e na física de crescimento epitaxial. Através dela se pode determinar tanto a cristalinidade e rugosidade da superfície, como também a velocidade de crescimento epitaxial. Um sistema de difração de elétrons rápidos se compõe, como já antecipado mais acima, de um canhão de elétrons, que acelera e colima elétrons num feixe monoenergético de aproximadamente 8 keV de energia, o qual incide rasante à superfície estudada, e é captado por uma tela fluorescente diametralmente oposta ao canhão. Os elétrons do feixe incidente têm a componente do momento linear perpendicular à superfície pequena, sendo que esta é apenas rebatida no feixe emergente da superfície, enquanto a componente paralela têm a mesma ordem de grandeza do inverso da distância interplanar perpendicular à direção de incidência difratando o feixe em diversos feixes que satisfazem a condição de Bragg. Entretanto, o feixe interage quase que somente com a superfície, pois com o ângulo de incidência rasante a componente do momento perpendicular é pequena, o que implica em uma pequena profundidade de penetração do feixe no cristal. Assim, informações sobre a ordem da

superfície e a rugosidade, podem ser extraídas diretamente através do padrão de difração de elétrons de alta energia: uma superfície plana reflete o momento perpendicular e difrata o paralelo, portanto fazendo um padrão de linhas. Uma superfície rugosa, entretanto, permite que o feixe atravesse a ponta das rugosidades, gerando um padrão de pontos. Uma superfície amorfa gera um padrão de círculos.

Também podemos obter a velocidade de crescimento através de monitoramento dinâmico do padrão de difração (ver, na seção 3.2.1, a figura 3.5). A refletividade do momento perpendicular depende da densidade de degraus da última monocamada. Assim, a intensidade do padrão varia entre um máximo, correspondente à uma monocamada completa e um mínimo de refletividade, ou seja, aproximadamente meia monocamada preenchida. Entre duas monocamadas completas temos então uma oscilação completa da refletividade. O período desta oscilação determina o tempo necessário para se formar uma monocamada cristalina, em outras palavras, a velocidade de crescimento do cristal. Com o sistema de tratamento de imagem de que dispomos é possível quantificar com precisão o período destas oscilações.

2.2.2. Microscopia de força atômica

A microscopia de tunelamento e a microscopia de força atômica são duas das várias técnicas usadas em física de superfície, classificadas como microscopias de varredura, as quais têm se expandido em utilização e variedade nos últimos anos. O princípio básico de tais técnicas é sempre o de fazer correr uma ponta de prova, cuja extremidade tem dimensões microscópicas (ou submicroscópicas), que é suspensa por um braço, acima da superfície que se deseja examinar, a uma distância que varia desde o chamado ‘contato mecânico’ até algumas dezenas de nanômetros. A interação desta ponta de prova com a superfície examinada pode ser então quantificada e nos dá informações acerca desta superfície.

Na microscopia de tunelamento, por requerer que elétrons sejam removidos da ponta de prova ou da superfície da amostra, ambas devem ser condutoras. Além disso é necessário um sistema de posicionamento da ponta de prova extremamente preciso, onde cristais piezoelétricos são montados de forma a deslocar o braço nas três direções do espaço de maneira independente. Pela aplicação de tensão feita separadamente a cada um dos três cristais, é possível se posicionar a ponta de prova tanto na direção z (distância à amostra), como nas direções x e y (posição na superfície da amostra). Assim, é possível analisar a superfície tanto em modo de corrente constante como em modo de altura constante (distância à amostra). O primeiro é o mais usado na aquisição de imagens de larga escala, e é mais lento, pois exige um controle retroalimentado da corrente de tunelamento e da posição da ponta. O outro é mais usado para superfícies mais lisas, e só se limita pela frequência de ressonância mais baixa de vibração do braço. Este é também um fator limitante na microscopia de força atômica, onde se deve ter uma constante de mola muito pequena, para que o braço seja sensível a forças bem débeis. Isto obriga a massa do braço a ser bem pequena, pois

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Obviamente, o sistema conta com uma eletrônica de controle tanto para um como para outro tipo de utilização.

A microscopia de força atômica, por outro lado, não exige que o material estudado seja condutor. No caso, uma ponta de prova de um material duro como o diamante (ou o óxido de silício) faz contato mecânico com a superfície, e a força perpendicular à superfície é monitorada durante a varredura da ponta sobre a amostra. Esse monitoramento pode ser feito através de um microscópio de tunelamento montado atrás da ponta de prova, ou então por métodos de medidas capacitivas ou óticas de distância. A figura 2.2 mostra dois exemplos possíveis. Existem dois modos de varredura usados na microscopia de força atômica, o modo

de contato e o modo vibratório ('tapping'). No modo contato, a ponta exerce uma força vertical constante sobre a superfície enquanto se desloca, ou seja, ela está sempre em contato com a superfície. Desse modo, ela também exerce uma força paralela à superfície na direção da varredura. No modo vibratório, a ponta bate repetidamente contra a superfície enquanto se desloca, registrando a altura a cada batida. Assim, a ponta não exerce força paralela à superfície enquanto se desloca. A utilização de ambos os modos é importante para diferenciar objetos fortemente agarrados, de objetos fracamente agarrados à superfície.

Percebe-se facilmente que esta é uma técnica que permite verificar com elevado grau de exatidão a textura de superfícies, sendo por isso mesmo uma ferramenta básica para avaliar a morfologia das ilhas nanométricas, presentes em nossas amostras.

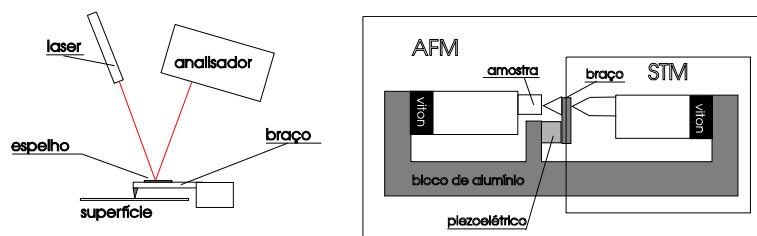
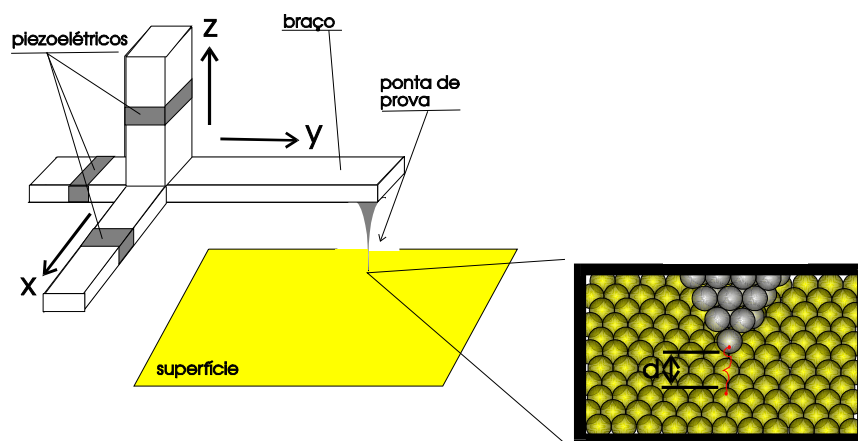


Figura 2.2: acima temos um esquema de um microscópio de tunelamento típico. Abaixo temos dois possíveis microscópios de força atômica, um que usa medidas ópticas de distância (um interferômetro, por exemplo), e um que usa um microscópio de tunelamento retroalimentado.

2.2.3. Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência é das mais conhecidas na física de semicondutores. Bombeando uma amostra de semicondutor com fótons de energia maior que o *gap* (diferença entre a energia do topo da banda de valência e a do fundo da banda de condução), estes fótons promovem elétrons da banda de valência para a banda de condução. Uma vez na banda de condução, o elétron termaliza-se com a vizinhança através de recombinação não-radiativa (fônons) e vai para o fundo da banda, e eventualmente para níveis que existam abaixo deste. Em seguida, ele volta para a banda de valência por desexcitação radiativa, ou seja, pela emissão de fótons. Estes fótons têm o mesmo valor da diferença de energia entre os níveis de energia contidos no *gap*, cuja diferença de energia é a mínima possível, respeitando-se as regras de seleção para recombinação, e portanto carregam informação sobre estes níveis. Capturando estes fótons com a ajuda de um detetor de estado sólido ou de uma fotomultiplicadora acoplada a um monocromador, podemos então extrair informações sobre a estrutura de níveis de energia presente no *gap*. Temos portanto uma ferramenta capaz de nos dizer a respeito da dimensionalidade do sistema eletrônico, como também uma maneira de aferir o grau de confinamento dos elétrons nos pontos quânticos.

3. Crescimento e preparação das amostras.

Uma série de amostras de GaAs crescida por epitaxia por feixe molecular foi produzida e posteriormente recobertas com telúrio em ultra-alto-vácuo. Após o recobrimento cada amostra sofreu um tratamento térmico diferenciado, com diferentes temperaturas finais de recozimento. O objetivo dessa série de amostras foi de calibrar a cobertura de Te em função da temperatura de recozimento. A calibração foi feita *ex-situ*, utilizando a Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).

Uma outra série de amostras de InAs depositado diretamente sobre GaAs, e de InAs depositado sobre GaAs previamente recoberto com Te (fração de uma monocamada), foi usada para calibrar a taxa de deposição de índio, bem como para inspecionar através de microscopia de força atômica a superfície deste tipo de amostra. Uma terceira série de amostras foi feita, desta vez para se fabricar pontos quânticos, utilizando as informações obtidas na segunda série de amostras pela microscopia de varredura.

Nas três séries, todo o processo de crescimento foi acompanhado por difração de elétrons rápidos.

3.1. GaAs recoberto com Te

As amostras foram crescidas sobre substratos de GaAs semi-isolantes do tipo Epi-Ready.

Durante o crescimento da camada epitaxial de GaAs sobre os substratos de GaAs, a pressão de fundo na câmara de crescimento não ultrapassou 1.8×10^{-7} torr, sendo devida principalmente à pressão parcial de arsênio. O crescimento se deu no regime estabilizado em arsênio, onde a temperatura do substrato foi de 600 °C, sendo que a pressão equivalente de arsênio (BEP) sobre o substrato foi de 2.2×10^{-5} torr durante o crescimento da camada de GaAs, que foi sempre maior que 0.5 µm de espessura, estando a célula de gálio na temperatura de 978 °C e a de arsênio na temperatura de 225 a 228 °C. A taxa de crescimento do GaAs foi de uma monocamada por segundo. O padrão de difração de elétrons rápidos foi monitorado durante o processo de desoxidação pré-crescimento, e também durante o crescimento para que fosse garantida a qualidade das amostras crescidas.

Após cada amostra ser crescida, esta era transferida através do sistema de ultra-alto-vácuo até uma câmara metalizadora, também em ultra-alto-vácuo. Uma vez dentro da câmara metalizadora, a amostra era aquecida até a temperatura de 125 °C e exposta a um fluxo de Te

durante cerca de 2 minutos, com a célula de Te à temperatura de 165 °C. Simultaneamente era feito o acompanhamento com difração de elétrons rápidos, mostrando que o padrão de difração característico da superfície do GaAs sumia paulatinamente, dando lugar a um padrão difuso, e posteriormente a um padrão de anéis, indicando a formação de um depósito amorfo. Após o recobrimento, a amostra era aquecida até 150 °C, o que dava origem a um padrão de difração de linhas, característico de uma superfície cristalina (figura 3.1). A intensidade dos máximos deste padrão aumentava até 174 °C, indicando uma maior organização superficial nesta temperatura, devido muito possivelmente à desorção de material da superfície (Te). A partir daí, a forma geométrica do padrão não mudou até 554 °C, embora sua intensidade variasse no tempo, indicando que com o aumento de temperatura, sucessivas camadas de material eram desorbidas, mas a estrutura do material continuava a mesma, o que nos leva a crer que inicialmente tínhamos algumas camadas de Te, e que estas foram desorbidas, até que sobrasse apenas cerca de uma monocamada a 554 °C, quando o padrão passou lentamente a assumir as características do chamado padrão incomensurável de Gobil (referente ao quadro (*x3) na figura 1.9), indicando que a cobertura de Te estava abaixo de uma monocamada [29]. Este se estabeleceu claramente a 570-580 °C, indicando que o processo de tratamento térmico mostrou algo muito parecido com o que foi achado por Feldman e Austin, que estudaram a resposta da mesma superfície ao tratamento térmico feito num intervalo de temperaturas menor do que o utilizado neste trabalho[33]. Uma descrição ilustrada da evolução do padrão de difração se encontra no apêndice D.

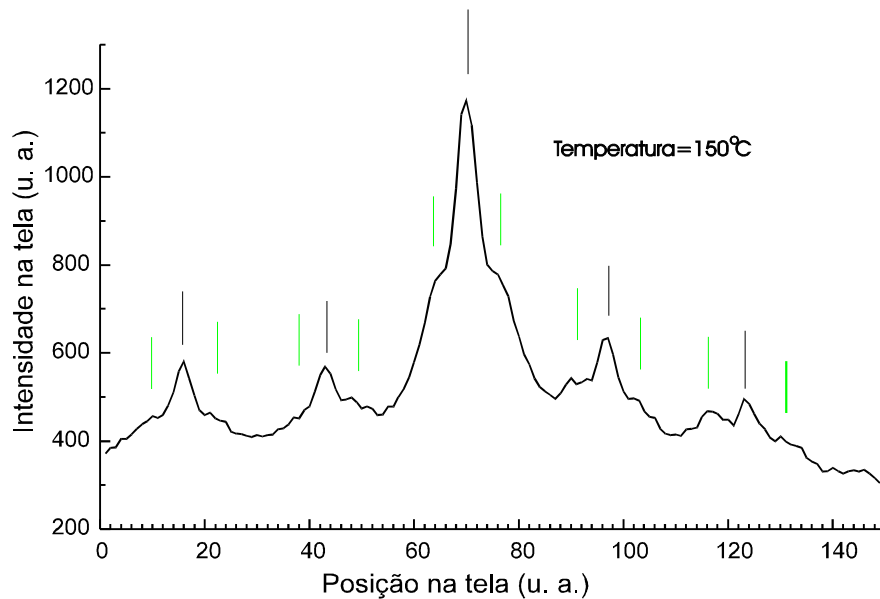


Figura 3.1 : Intensidade do padrão de RHEED de uma amostra de GaAs recoberta com telúrio ao longo de uma linha na tela, integrada perpendicular às linhas de difração, no plano da tela.

A partir daí, o padrão incomensurável revelou o que já tinha sido registrado por Gobil *et al.* [29], ou seja, um afastamento gradual das linhas dos máximos secundários em função da temperatura, o que denota uma diminuição da cobertura de Te na superfície do GaAs. Abaixando-se a temperatura, observaram-se linhas de Kikuchi, indicando uma cristalinidade de qualidade superior na superfície. A tabela 3.I mostra as temperaturas e os recobrimentos correspondentes para cada uma das amostras crescidas, cujo recobrimento foi determinado através de retroespalhamento de Rutherford (RBS). As medidas de RBS foram feitas pelo professor François Rochet do Laboratoire de Chimie Physique da Université Paris (França), em um acelerador Van der Graaf de 2,5 MeV do Groupe de Physique des Solides da Université Paris VI & VII. A geometria da experiência foi de $\theta_{\text{lab}} = 1,65^\circ$, energia dos íons de He^{4+} igual a 2 MeV.

Tabela 3.I - recobrimento de Te nas amostras de GaAs.

amostra	concentração de átomos de Te ($\times 10^{15} \cdot \text{cm}^{-2}$)	fração de monocamada de GaAs	temperatura (°C)
33	0.3 ($\pm 7\%$) *	0.48	635
34	0.04 ($\pm 13\%$) *	0.064	713
10	não detectável	0	694
11	0.01 ($\pm 25\%$)	0.016	662
12	0.19 ($\pm 9\%$)	0.31	625
13	0.26 ($\pm 9\%$)	0.41	610

*estas amostras sofreram a deposição de Te a uma temperatura mais baixa, respectivamente a 34 e 100° C.

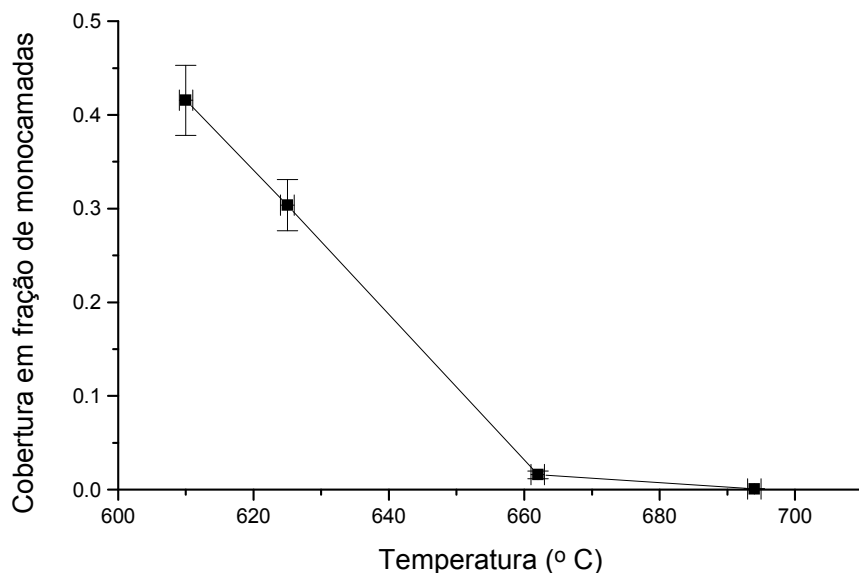


Figura 3.2 : gráfico da cobertura de telúrio da amostra de GaAs em função da temperatura de recozimento.

Vemos pela figura 3.2 que a cobertura de Te é linear na faixa de 610-662 °C. Foram feitas também medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS), no Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfícies, do nosso Departamento. Utilizando Mg K_{α} como excitação, foram obtidas as mesmas razões entre as amplitudes do sinal de Te 3d para as diversas temperaturas de recozimento, confirmando-se o gráfico da figura 3.2.

Um outro resultado interessante da experiência de recozimento é que existe ordem cristalina a 680 °C na superfície do GaAs coberto com uma pequena fração de monocamada de Te. À mesma temperatura, a superfície nua de GaAs não apresentaria tal ordem, pois, no vácuo, o As da superfície começa a ser desorvido, deixando gotas de Ga na superfície. Uma explicação possível para isso é que o Te passiva o GaAs, de maneira tal a impedir a evaporação do As. Outra explicação possível, é que o Te ajuda o GaAs a evaporar congruentemente. Entretanto, qualquer das hipóteses é igualmente plausível, sendo necessárias novas experiências para se determinar o que acontece.

3.2. InAs sobre GaAs, recoberto ou não por Te

Uma série de amostras de InAs depositado em GaAs, com diferentes coberturas de Te e InAs, foram preparadas. Esta série foi feita para que se pudesse determinar a influência do Te no crescimento heteroepitaxial de InAs sobre GaAs. As amostras foram crescidas com uma camada tampão de GaAs para melhorar a cristalinidade da superfície do substrato, e para evitar que dislocações originárias do substrato propagassem para dentro das ilhas de InAs. Durante todo o processo de crescimento as amostras foram mantidas numa pressão de base de 10^{-10} torr. O processo de crescimento de cada amostra se deu estabilizado em arsênico, isto é, numa pressão equivalente de arsênico maior que 10^{-7} torr. Foram usados substratos de GaAs orientados (100), não intencionalmente dopados. Para que houvesse uma variação de cobertura de InAs ao longo do substrato, o porta-amostra de molibdênio foi mantido estático durante o crescimento. As coberturas das diferentes amostras podem ser vistas na tabela 3.II.

Tabela 3.II- coberturas utilizadas nas amostras

Cobertura de Te	Cobertura de InAs em MC(erro estimado em 10%)									
0	-	1,8	-	2,1	2,5	3,0	3,5	3,5	4,0	4,5
0,3	1,6	1,8	2,0	2,3	2,5	3,0	3,5	3,5	4,0	4,5
0,45	-	1,8	2,0	2,3	2,5	3,0	3,5	3,5	4,0	4,5

Cada cobertura de InAs indicada na tabela corresponde ao material depositado equivalente à mesma quantidade quando ocorre o crescimento bidimensional. A calibração da taxa de crescimento do InAs e do GaAs foi feita em amostras distintas com a ajuda do sistema RHEED e usou-se uma taxa de crescimento de 0.18 monocamadas/s para o InAs e 0.69 monocamadas/s para o GaAs.

Cada amostra foi desoxidada antes do crescimento da camada tampão. A camada tampão foi crescida com uma espessura de aproximadamente 0.5 μm . A temperatura do substrato foi mantida em 610 $^{\circ}\text{C}$ durante o crescimento do GaAs. O RHEED mostrou o padrão característico de linhas durante e após a deposição da camada tampão de GaAs. Algumas amostras foram feitas sem a deposição prévia de Te, sendo que o InAs foi depositado diretamente sobre o GaAs, e estas serviram como referência. As outras amostras foram cobertas com Te antes da deposição de InAs, com diferentes coberturas, sempre menores que 1 monocamada. Durante a deposição do InAs a temperatura do substrato foi mantida em 515 $^{\circ}\text{C}$. A morfologia destas amostras é discutida no capítulo seguinte.

3.3. Difração de elétrons rápidos

Durante o crescimento das amostras de InAs, usadas para a calibração da taxa de crescimento, a superfície foi monitorada por difração de elétrons rápidos. Com o monitoramento por RHEED, esperava-se poder correlacionar o que era visto na tela fosforescente (mudanças de posição dos ‘spots’, intensidade dos mesmos, etc.) com o que acontecia na superfície, ou seja,

como a figura de difração evoluía em função do crescimento. Esta correlação não pôde ser inferida e muitos detalhes do que ocorre na superfície não são facilmente obtíveis do RHEED, a princípio, mas esta técnica pode apresentar algumas evidências a respeito das amostras crescidas. Mesmo assim, a taxa de crescimento pôde ser obtida (figura 3.5 e 3.6) para a temperatura da célula de índio e assim o RHEED mostrou-se útil.

Toda a sequência do experimento foi filmada, e só depois foram escolhidos os locais da tela onde a intensidade de luz seria medida. Este procedimento foi feito para que fossem escolhidas 'janelas' onde era medida a intensidade de luz, nos locais onde efetivamente se localizava o 'spot' de difração ou onde não se apresentava nenhum deles, pois ao ser aberta a célula de índio os 'spots' eram imediatamente defletidos de suas posições originais, um efeito provocado pela mudança de posição do obturador. A partir deste momento então começava a ser contado o tempo de deposição (cujo zero não coincide com o tempo de filmagem, mostrado nos gráficos de 3.3 a 3.9, mas é indicado onde se necessita mostrar o tempo da retomada da intensidade do 'spot' de ordem zero). O que se observa na intensidade dos 'spots' de difração (espalhamento elástico) e no fundo (espalhamento inelástico), ou seja, na região sem 'spots' da tela fosforescente, é coerente com o que se verifica *a posteriori* ao microscópio. Nos instantes iniciais de crescimento ocorre uma súbita queda da intensidade do 'spot' de ordem zero, indicando um aumento da rugosidade da superfície, tanto nas amostras que exibem o Te na superfície como nas que não o apresentam (figuras 3.3 a 3.9).

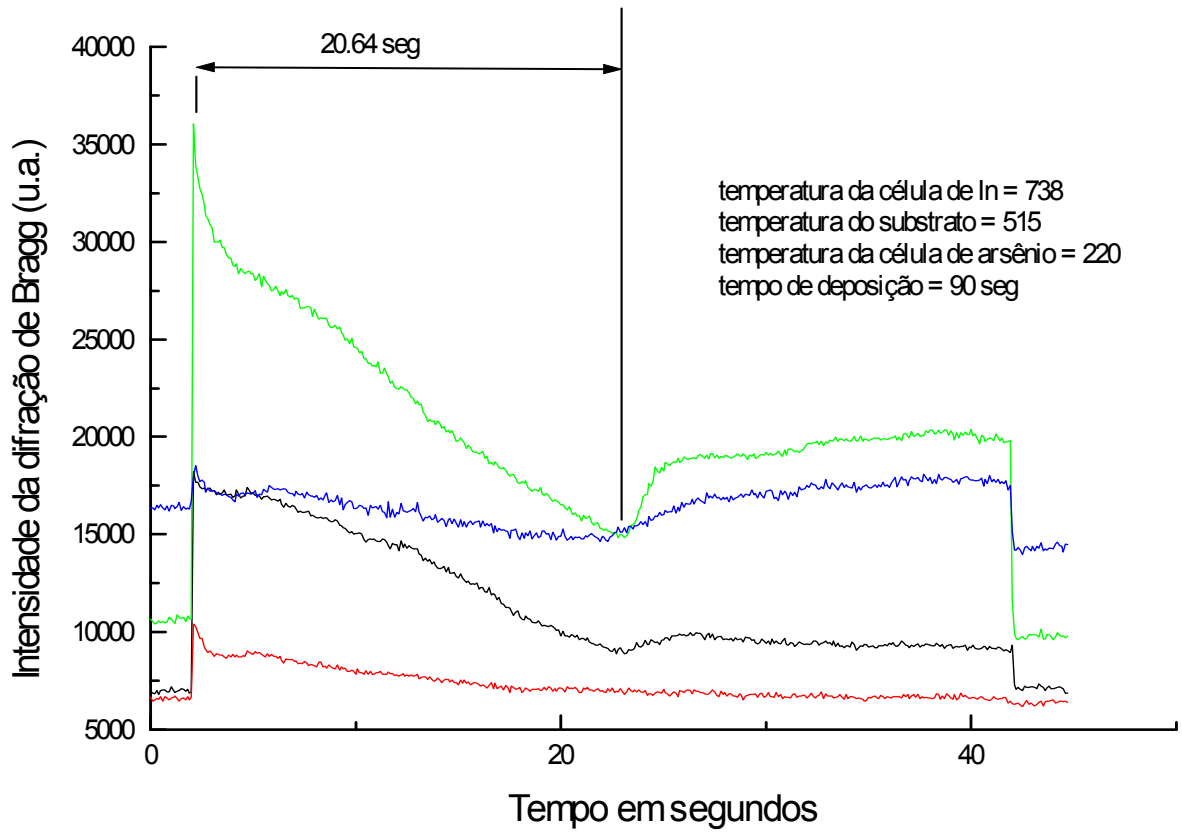


Figura 3.3: Intensidade da difração de Bragg de 4 spots do padrão de RHEED ao longo do tempo para o crescimento de InAs/GaAs. A retomada da intensidade está indicada, assim como as temperaturas utilizadas e o tempo de deposição.

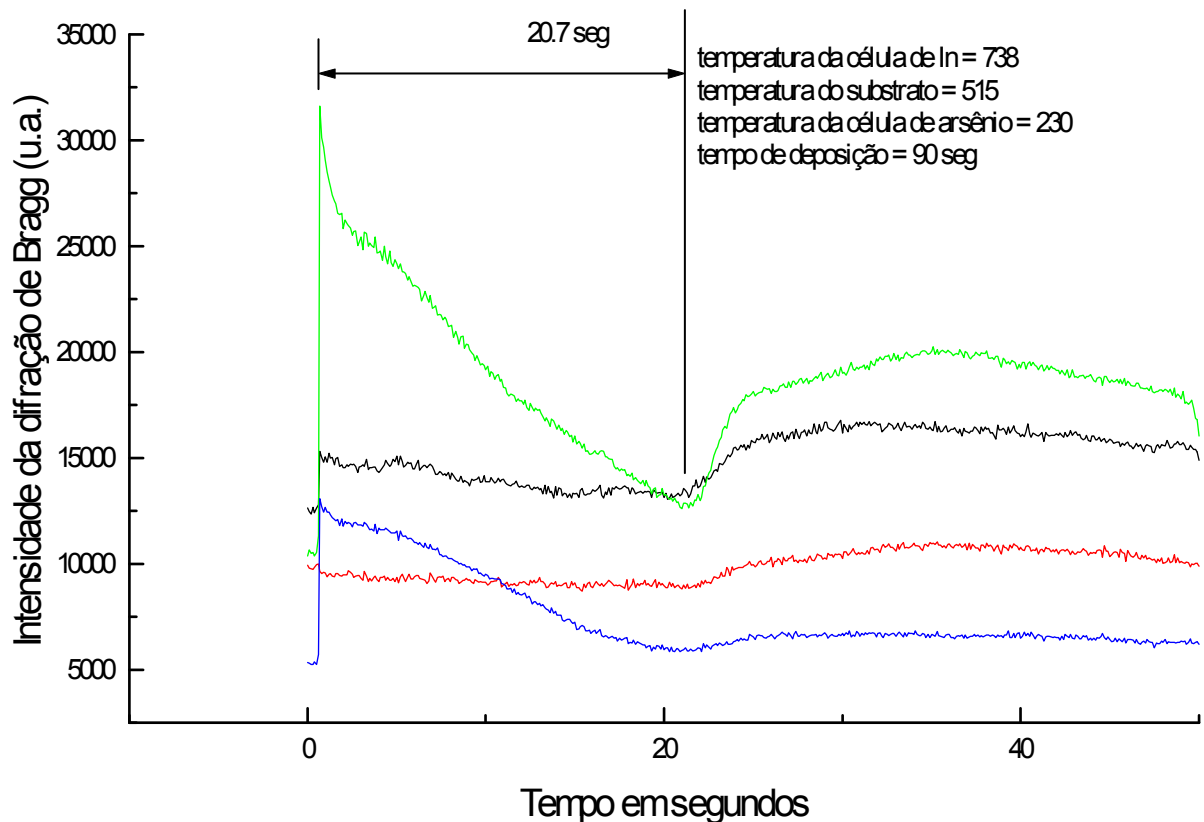


Figura 3.4: Intensidade da difração de Bragg de 4 spots do padrão de RHEED ao longo do tempo para o crescimento de InAs/GaAs. A retomada da intensidade está indicada, assim como as temperaturas utilizadas e o tempo de deposição.

Entretanto, as amostras crescidas sem Te na superfície (figura 3.3 e 3.4) apresentam uma retomada da intensidade, o que denotaria uma diminuição da rugosidade, indicando a percolação das ilhas de InAs. Isto não ocorreu entretanto nas amostras. É no entanto estranho que uma das amostras com Te tenha apresentado uma ligeira retomada da intensidade, mas uma das amostras de menor cobertura de Te (figura 3.8). Assim sendo, parece que a refletividade da superfície muda por uma razão que não a rugosidade. Isto poderia sugerir que a composição química superficial varia, o que veremos ser um quadro consistente com a morfologia da superfície, onde é sugerido que a composição superficial das ilhas de InAs é mais rica em índio, quando o Te está presente.

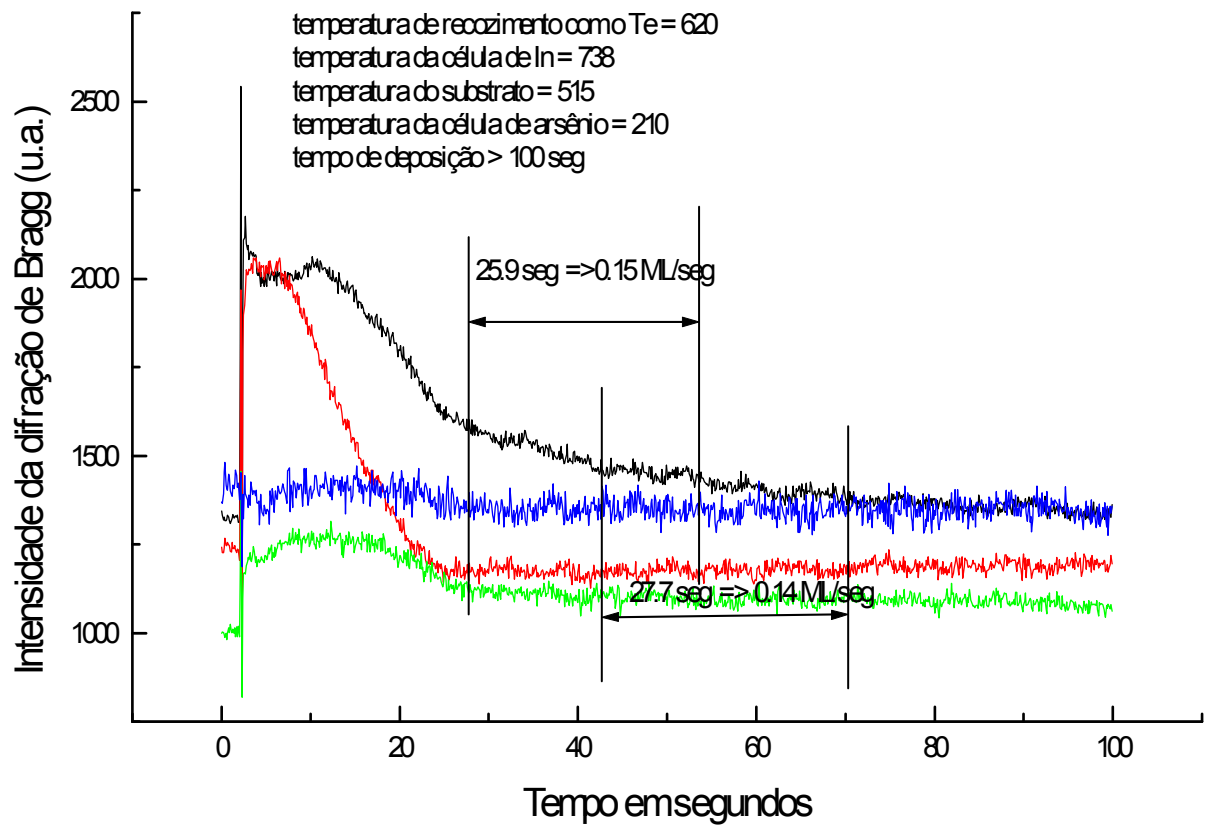


Figura 3.5 : Intensidade da difração de Bragg de 4 spots do padrão de RHEED ao longo do tempo para o crescimento de InAs/Te/GaAs. A retomada da intensidade não ocorreu. As temperaturas utilizadas, a taxa de crescimento calculada e o tempo de deposição são mostrados.

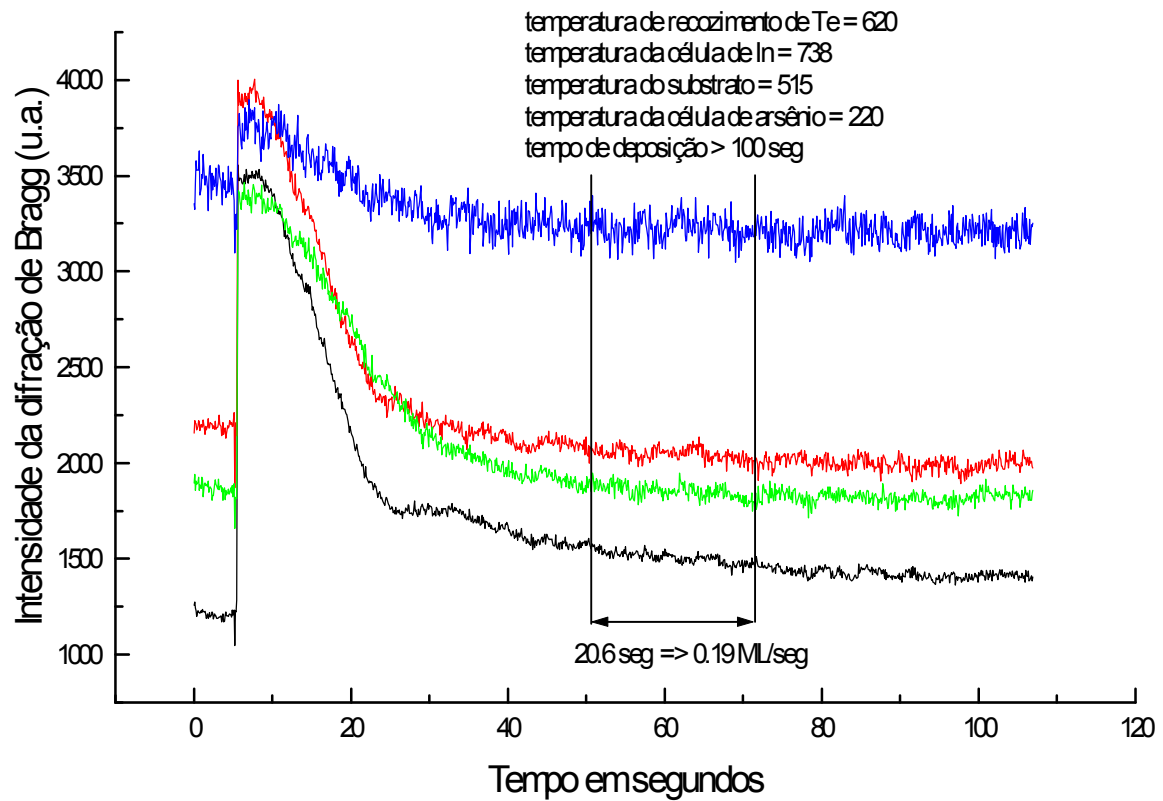


Figura 3.6 : Intensidade da difração de Bragg de 4 spots do padrão de RHEED ao longo do tempo para o crescimento de InAs/Te/GaAs. A retomada da intensidade não ocorreu. As temperaturas utilizadas, a taxa de crescimento calculada e o tempo de deposição são mostrados.

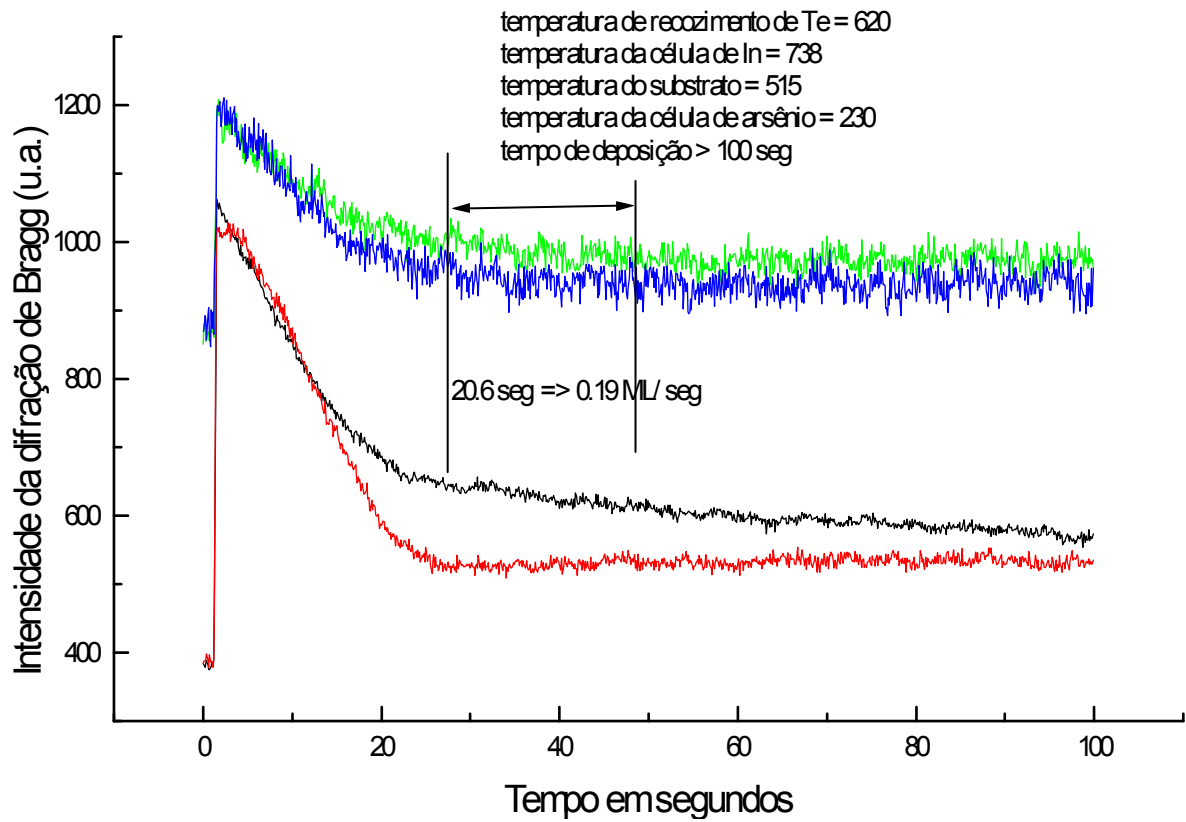


Figura 3.7 : Intensidade da difração de Bragg de 4 spots do padrão de RHEED ao longo do tempo para o crescimento de InAs/Te/GaAs. A retomada da intensidade não ocorreu. As temperaturas utilizadas, a taxa de crescimento calculada e o tempo de deposição são mostrados.

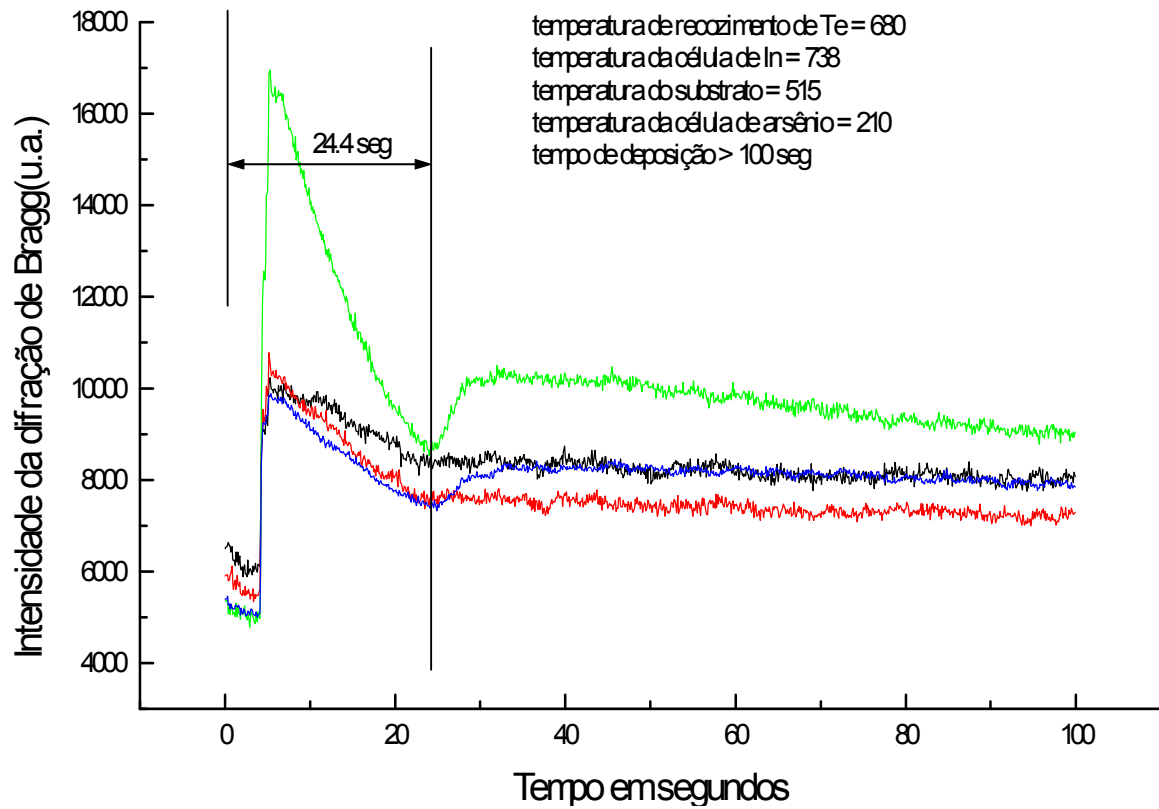


Figura 3.8: Intensidade da difração de Bragg de 4 spots do padrão de RHEED ao longo do tempo para o crescimento de InAs/Te/GaAs. A retomada da intensidade ocorreu. As temperaturas utilizadas, tempo de retomada e o tempo de deposição são mostrados.

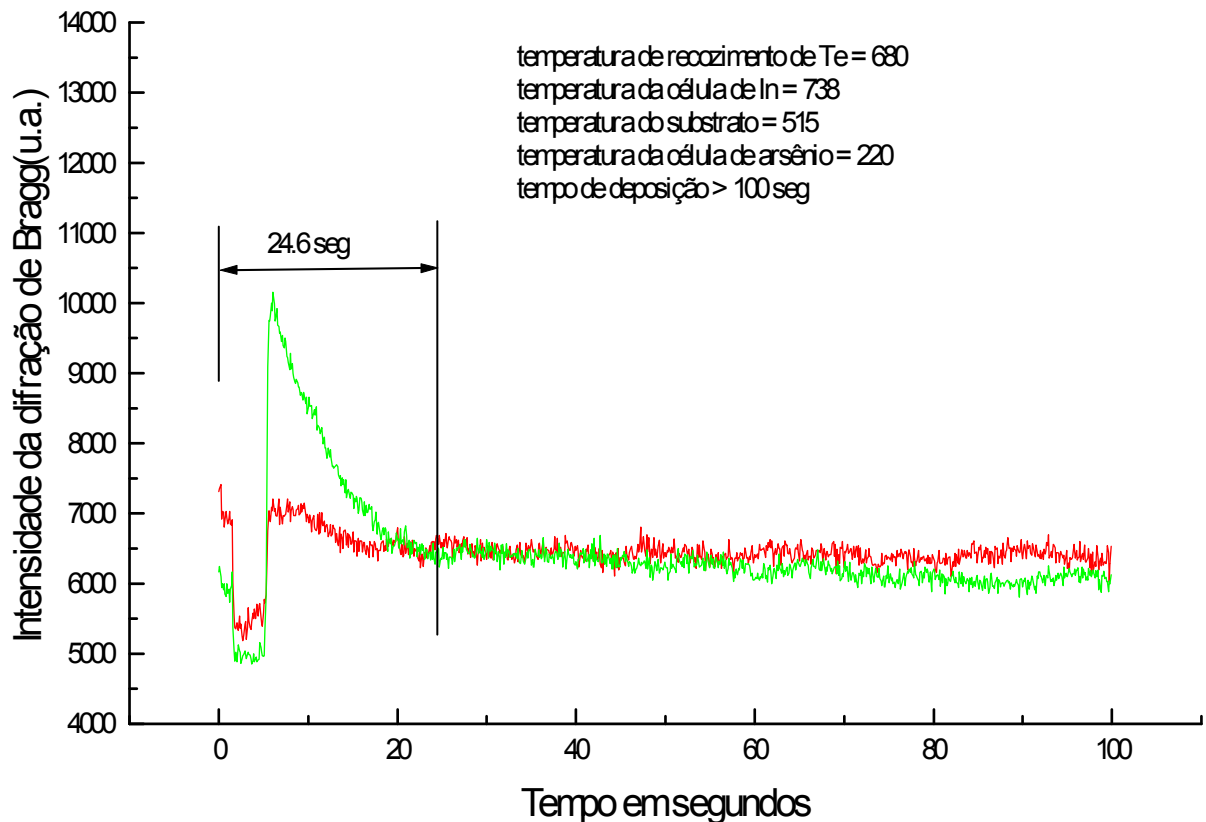


Figura 3.9: Intensidade da difração de Bragg de 2 spots do padrão de RHEED ao longo do tempo para o crescimento de InAs/Te/GaAs. A retomada da intensidade não ocorreu. As temperaturas utilizadas e o tempo de deposição são mostrados.

A retomada da intensidade, nas amostras de InAs sem Te, se deu aproximadamente em 20 segundos após o início do crescimento, ou seja quando a superfície já estava coberta com 2 monocamadas de InAs, e chegou a um máximo em torno de 35 segundos, ou seja, 3.5 monocamadas, a partir do qual decresceu lentamente até o final do crescimento.

Uma mudança de aspecto do ‘spot’ parece acompanhar a retomada da intensidade. Estes se apresentam mais largos e difusos. Entretanto, com o prosseguimento do crescimento, vão diminuindo de tamanho.

Oscilações podem ser detectadas no perfil da curva de intensidade da difração de Bragg versus tempo, e condizem com a taxa de crescimento calibrada. Entretanto, é bom lembrar que para as primeiras monocamadas crescidas, o período das oscilações pode não coincidir com o tempo de formação de uma monocamada [34], sendo que foram tomadas como amostragem as

oscilações depois de algumas dezenas de segundos após o início do crescimento, quando estas já se mostravam mais evidentes, sobrepostas a um patamar aproximadamente constante. De fato, oscilações de RHEED estão em perfeita correspondência com as observadas em SPA-LEED segundo Larsson *et al.* [34], quando usadas em Ge sobre Si. Assim sendo, podemos usá-las segundo a mesma lógica, ou seja, de que nas primeiras oscilações, uma oscilação não corresponde a uma monocamada sendo depositada.

4. Morfologia da superfície das amostras de InAs/GaAs e InAs/Te/GaAs (Medidas de microscopia de força atômica).

Medidas de microscopia de força atômica foram feitas nas amostras, em temperatura ambiente e pressão ambiente, após o crescimento, usando os microscópios Digital Nanoscope III e Digital Dimension 3000, no laboratório de Nanoscopia do CETEC/MG . Um aspecto típico da superfície é visto na figura 4.1. Como pode ser visto na figura, o substrato logo abaixo das ilhas de InAs em forma de cone, não é muito plano. Este padrão de ‘morros’ é causado por uma instabilidade de crescimento do GaAs, já descrita por Orme *et al.*[35], quando o substrato não é girado durante o crescimento.

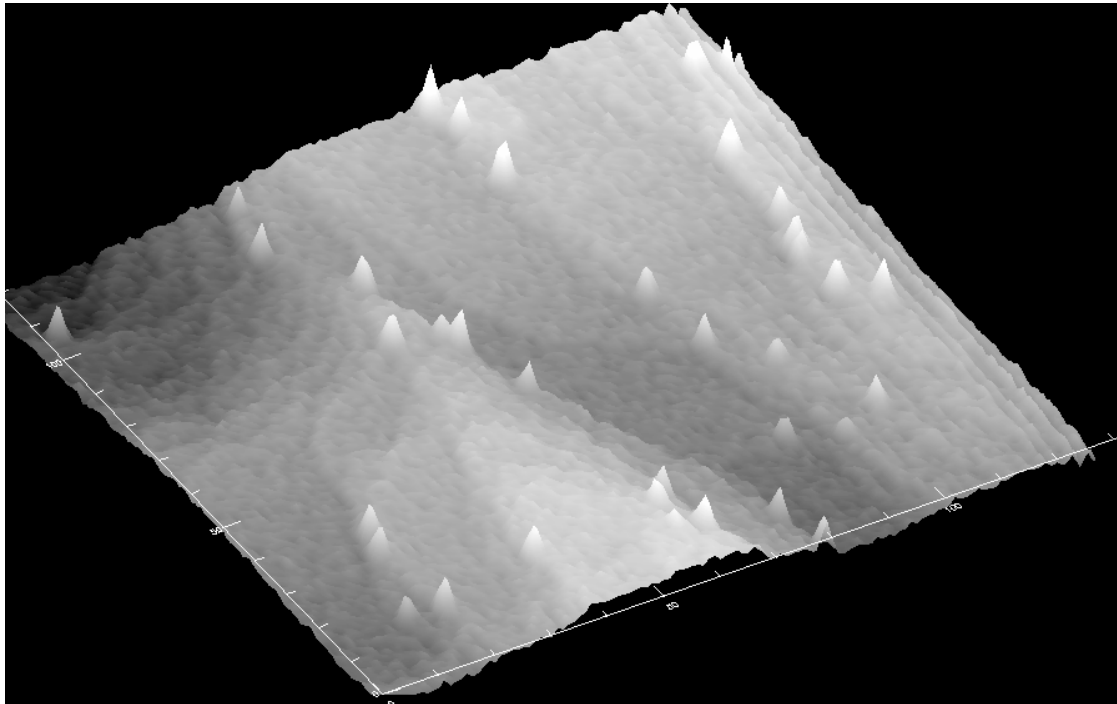


Figura 4.1: Micrografia de varredura de prova por força atômica da amostra com 1,8 monocamadas de InAs sobre GaAs. A escala na direção z está exagerada em relação à dos eixos x e y. Pode-se observar as ilhas, assim como os degraus do GaAs.

Nota-se que as ilhas de InAs nuclearam nos degraus do GaAs. Até onde pode se ver, isto acontece em todas as amostras.

Com a ajuda de um programa de computador pudemos fazer a estatística das alturas, raios e densidade de ilhas nas amostras, e os histogramas são apresentados a seguir. Para os histogramas de altura e medidas de densidade média, foram usadas micrografias de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e para os de raios foram usadas micrografias de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Este procedimento foi usado pois na primeira a resolução lateral é baixa, enquanto na última, o número de ilhas de cada micrografia, isto é, da amostragem, é menor. Acredita-se que estas estatísticas possam não ser as mesmas para a superfície (100) do GaAs quando esta se apresenta suave, ou seja, quando o substrato é girado durante o crescimento. Nabetani *et al.* [36] provaram que InAs crescido sobre substratos de GaAs orientados vicinalmente a (100) cresce diferentemente do que o InAs sobre GaAs orientado (100). Eles também mostram que uma alta densidade de degraus na heterointerface ajuda a suprimir a geração de dislocações. Nossas amostras apresentam

uma alta densidade de degraus e por isso similaridades com substratos mais suaves devem ser tratadas com cuidado.

4.1. Deposição de até 3,5 monocamadas de InAs.

De início, apresentar-se-ão as amostras de até 3,5 monocamadas de InAs, pois, em primeiro lugar, estas amostras foram crescidas sob uma única pressão de arsênio (2.2×10^{-5} torr). Em segundo lugar, estas são amostras onde as coberturas de InAs estão abaixo do regime de crescimento coerente, pelo menos para o InAs crescido diretamente sobre o GaAs[36]. Verifica-se que, após 2 monocamadas de InAs, a densidade de dislocações cresce muito e estas começam a se tornar relevantes como centros de recombinação não-radiativa [36]. Entretanto, como já foi dito na introdução, camadas de ilhas de InAs enterradas podem servir como ‘sementes’ para formação de novas ilhas nas camadas superiores. Portanto, até mesmo do ponto de vista tecnológico, é importante acompanharmos o que acontece com o InAs quando vamos bem além do regime de coerência (quando ocorre o crescimento sem dislocações). Por outro lado, não se conhece o efeito do Te no regime de coerência da heteroepitaxia de InAs sobre GaAs. Assim, este é um fator a mais a justificar tal estudo.

4.1.1. Amostras de até 3,5 monocamadas de InAs, sem Te.

As figuras 4.2 e 4.3 mostram como a distribuição de alturas e a distribuição de raios das ilhas variam com o aumento da cobertura de InAs, respectivamente, quando esta é feita diretamente sobre o GaAs, isto é, sem o Te.

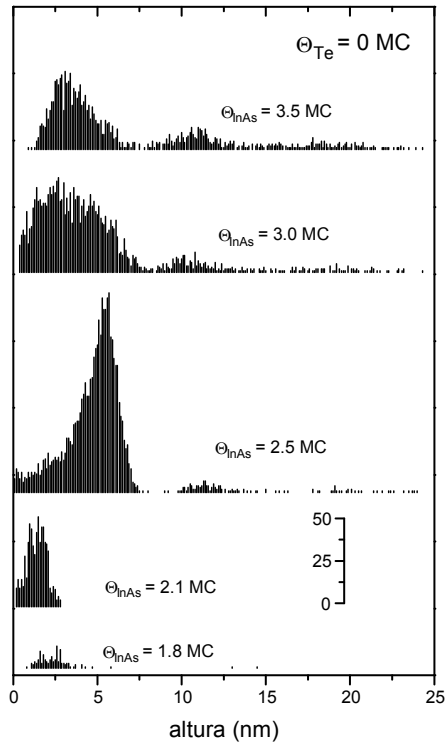


Figura 4.2: histogramas das alturas das ilhas de InAs crescido diretamente sobre o GaAs (100), para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

A distribuição de raios mostra essencialmente um pico em todas as coberturas de InAs, mas ilhas grandes com raio maior que 40 nm são também observadas mesmo para a mais baixa cobertura de InAs utilizada.

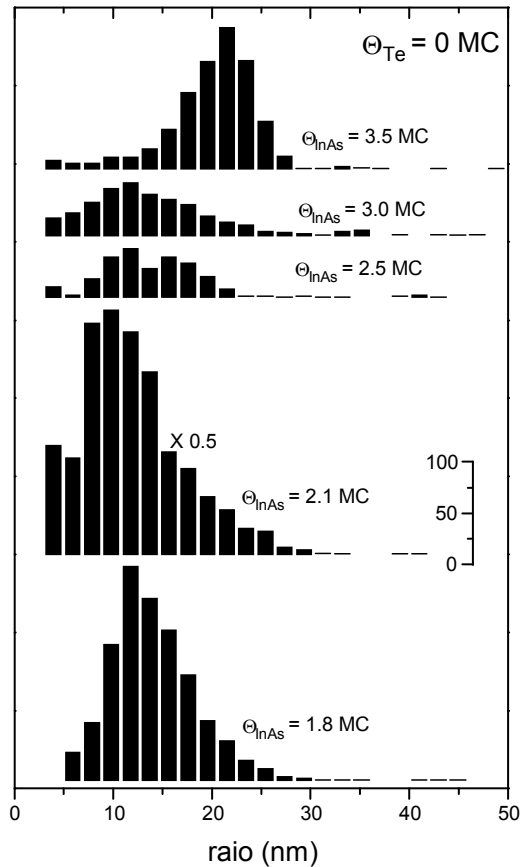


Figura 4.3 : histogramas dos raios das ilhas de InAs crescido diretamente sobre GaAs (100), para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

A distribuição de raios é claramente assimétrica e mostra um máximo em torno de 11,7 nm. Com o aumento da deposição de InAs o máximo primeiro muda ligeiramente para 9,8 nm e então fixa-se em 11,7 até uma cobertura nominal de 3,0 monocamadas. Em 3,5 monocamadas de InAs, a distribuição desloca seu máximo para raios maiores, a 21,5 nm. De 1,8 a 3,0 monocamadas de InAs depositado, a distribuição de raios é claramente assimétrica e tem máximo em torno do mesmo raio. Com 3,5 monocamadas, a forma da distribuição muda e tem seu pico aproximadamente em torno de duas vezes o valor anterior. Isto pode indicar uma transição entre dois regimes, como discutiremos mais adiante.

No caso da distribuição de alturas, podemos observar um pico centrado em 2,3 nm quando temos 1,8 monocamadas de InAs. Com o aumento da cobertura de InAs para 2,1 monocamadas de InAs, o máximo desloca-se para 1,4 nm. Com 2,5 monocamadas de InAs, dois máximos são identificáveis, um pico estreito e assimétrico em 5,5 nm e um pico menor e largo em 11,3 nm. Para coberturas maiores de InAs, a distribuição de alturas das ilhas ainda mostra 2 picos principais, um pico largo em torno de 3,0 nm e um menor centrado em 10,5 nm. Pode se notar a existência de um hiato entre estes dois picos. Este hiato demonstra que nem todas as alturas são permitidas para as ilhas nesta cobertura de InAs.

4.1.2. Amostras de até 3,5 monocamadas de InAs, com 0,3 monocamadas de Te.

As distribuições de alturas e raios das ilhas de InAs para amostras previamente cobertas com 0,3 monocamadas de Te são mostradas nas figuras 4.4 e 4.5.

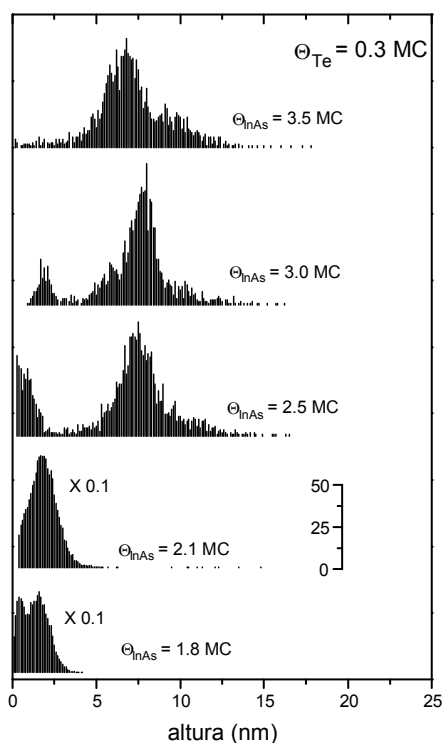


Figura 4.4: histogramas das alturas das ilhas de InAs crescidas sobre GaAs(100) coberto com 0,3 monocamadas de Te, para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

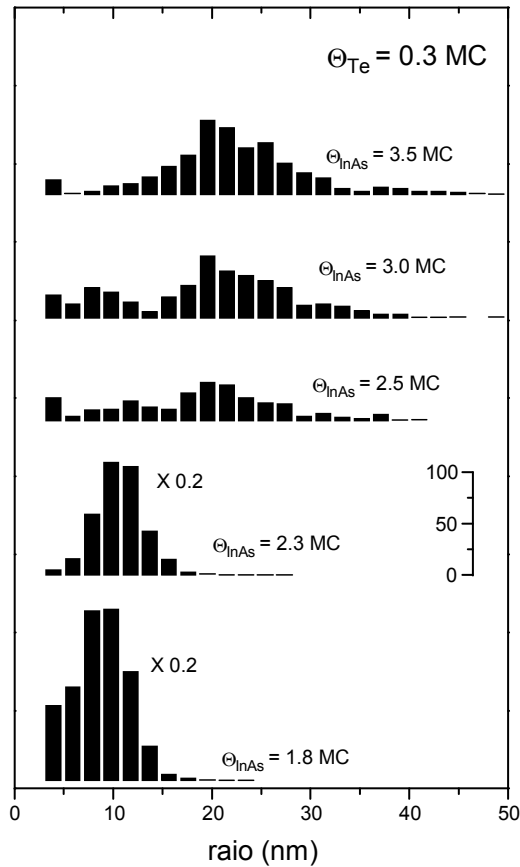


Figura 4.5: histogramas dos raios das ilhas de InAs crescido sobre GaAs(100) coberto com 0,3 monocamadas de Te, para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

A distribuição de raios mostra basicamente um máximo para as coberturas de 1,8 e 2,3 monocamadas, que varia, neste intervalo de cobertura, de 8,7 a 10,5 nm. Com 2,5 monocamadas, dois máximos são observados, um maior em 19,5 nm e um menor em 11,7 nm.

Aumentando a cobertura de InAs para 3,5 monocamadas o máximo em 19,5 nm aumenta em termos absolutos e o máximo secundário desloca-se para raios menores até desaparecer.

A distribuição das alturas das ilhas de InAs para as amostras previamente cobertas com 0,3 monocamadas de Te mostra uma grande quantidade de ilhas pequenas para coberturas de InAs indo de 1,8 a 2,1 monocamadas. Com 2,5 monocamadas de InAs, o máximo principal

aparece em torno de 7.4 nm. Ilhas pequenas estão ainda presentes, mas um hiato bem definido é observado na distribuição. Para 3,0 monocamadas o máximo principal aparece em torno de 7,8 nm, e o máximo menor é significativamente reduzido. Este desaparece na última curva de distribuição, dominada por um máximo centrado em 6,8 nm.

4.1.3. Amostras de até 3,5 monocamadas de InAs, com 0,45 monocamadas de Te.

Através do aumento da quantidade de Te na superfície de GaAs para 0,45 monocamadas, notamos que o aparecimento das ilhas é postergado para maiores coberturas de InAs, como pode ser visto na figura 4.6.

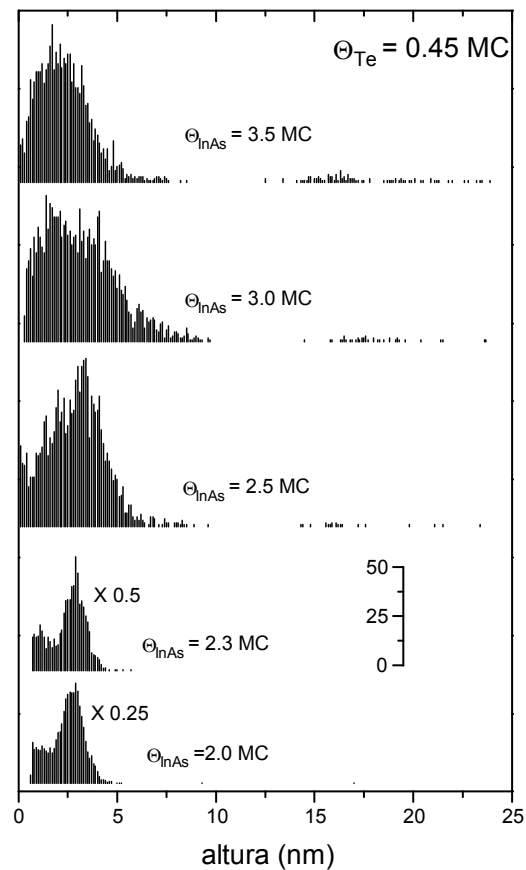


Figura 4.6: histogramas das alturas das ilhas de InAs crescido sobre GaAs(100) coberto com 0,45 monocamadas de Te, para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

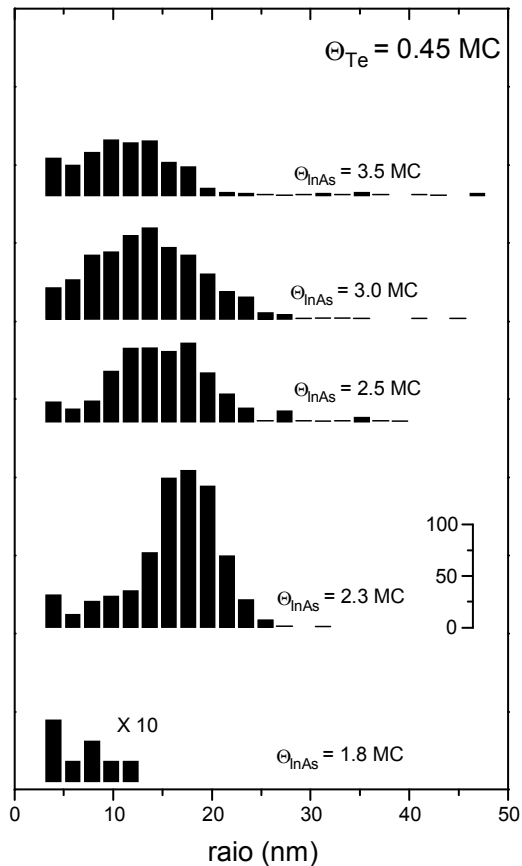


Figura 4.7: histogramas dos raios das ilhas de InAs crescido sobre GaAs(100) coberto com 0,45 monocamadas de Te, para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

Quase nenhuma ilha é observada para 1,8 monocamadas de InAs. Com 2,0 monocamadas de InAs, a distribuição de raios tem um máximo em 19,5 nm. Este máximo desloca-se para 17,6 nm com 2,3 monocamadas de InAs. Para uma cobertura de 2,5 monocamadas, a curva do histograma é mais larga e sugere ser composta por 2 máximos, um em 17,6 nm e outro em torno de 13,7 nm. Aumentando a cobertura de InAs para 3,0 monocamadas, a curva é ainda larga, tendo ainda um máximo em 13,7 nm mas seu componente em 17,6 encontra-se bem reduzido, e o máximo da distribuição é centrado em torno de 11,7 nm.

A distribuição de alturas mostra um máximo estreito em 2,8 nm para coberturas de 2,0 até 2,3 monocamadas de InAs. Com 2,5 monocamadas a distribuição torna-se mais larga, com um máximo em 3,2 nm. Um ‘ombro’ na região das alturas menores sugere a existência de um

segundo máximo em 1,9 nm, que vem a dominar a distribuição em 3,0 monocamadas de InAs, em torno de 3,2 nm. Com 3,5 monocamadas de InAs, o máximo em 3,2 nm desaparece e a distribuição é centrada em torno de 1,9 nm.

É importante notar que ilhas ‘altas’ e ‘largas’ são observadas, mas em pequeno número.

4.2. Deposição de 3,5 até 4,5 monocamadas de InAs.

Estas amostras foram produzidas variando-se também a pressão de As para uma das coberturas de Te utilizadas, ou seja, a de 0,3 monocamadas de Te. Elas são importantes para acompanharmos a evolução da superfície quando depositamos InAs sobre GaAs, com e sem Te. Futuramente, talvez sirvam para modelamentos de crescimento de MBE, mas no estado atual, somente modelos de Monte Carlo ‘step’, que levam em conta a relaxação da rede, podem dar uma noção do que ocorre neste tipo de crescimento[43]. Mesmo assim, nenhuma simulação até agora leva em conta a ação da tensão provocada pelo aparecimento das ilhas no substrato, somente do substrato nas ilhas. Isto se deve principalmente ao tempo de computação necessário para que tal tarefa seja realizada. No entanto, a tensão provocada pelas ilhas no substrato parece ser de fundamental importância para a dinâmica de crescimento das mesmas, como sugerem Kobayashi *et al.* [39].

4.2.1. Amostras de mais de 3,5 monocamadas de InAs, sem Te.

As distribuições de altura e raio para coberturas maiores que 3,5 monocamadas de InAs nas amostras sem Te são mostradas nas figuras 4.8 e 4.9.

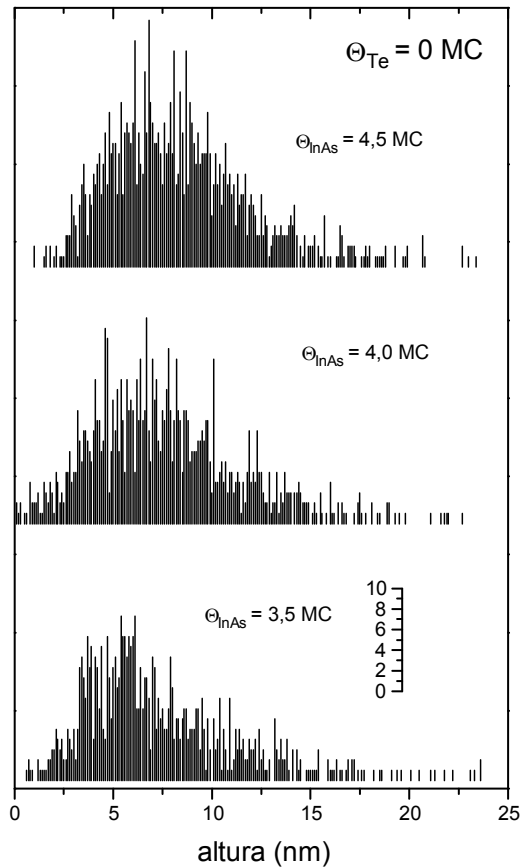


Figura 4.8: histogramas das alturas das ilhas de InAs crescido diretamente sobre o GaAs (100), para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

Vemos que basicamente há apenas um máximo para a distribuição de alturas em torno de 6 nm para 3,5 monocamadas de InAs. Este máximo se desloca para 7 nm e posteriormente para 7,5 nm, quando passamos para 4,0 e 4,5 monocamadas de InAs, respectivamente. Isto indica que as ilhas vão ficando essencialmente mais altas, à medida que a cobertura aumenta. Entretanto, vemos que há dois picos para a mesma cobertura (3,5 MC) na série de amostras que vai de 0 a 3,5 MC, enquanto nesta encontramos apenas um.

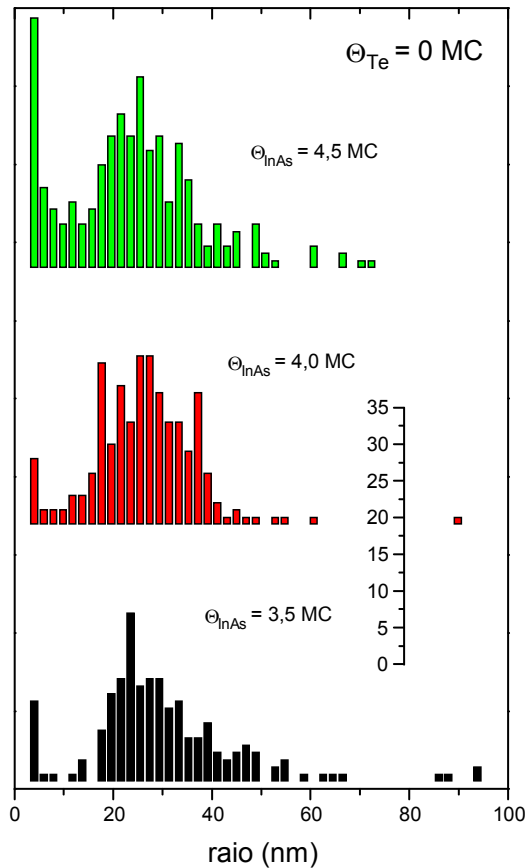


Figura 4.9: histogramas dos raios das ilhas de InAs crescido diretamente sobre GaAs (100), para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

Vemos que o hiato aparente que existia na distribuição anterior deixa de existir nesta ao mesmo tempo que o pico da distribuição se desloca para alturas maiores, ou seja, as ilhas de menos de 5 nm na primeira distribuição aumentam de tamanho. O motivo pode estar na diferença entre a pressão equivalente de As presente durante o crescimento da amostra da série anterior e a pressão equivalente de As para a amostra desta série. A pressão do feixe de As é controlada através da temperatura da célula de As, mas a pressão é também função da quantidade de material no interior da célula, sendo que não é possível controlá-la simultaneamente ao crescimento. Assim sendo, uma verificação da pressão do feixe anterior ao crescimento, medida padrão para o controle da pressão, não garante uma pressão

absolutamente constante durante todo o crescimento. Entretanto, para as duas amostras, a altura média é praticamente a mesma, assim como também a densidade média.

No caso da distribuição de raios, o máximo da curva se mantém praticamente constante, ou seja, em torno de 23 nm, enquanto a largura da distribuição aumenta de 16 para 28 nm. Neste caso, a distribuição de raios se assemelha muito à distribuição referente à outra amostra, de mesma cobertura de InAs. Assim sendo, a distribuição é, em linhas gerais, semelhante nas duas amostras, mas diferente quanto ao aspecto.

Tanto em raio como em altura, no intervalo de 3,5 a 4,5 MC de InAs depositadas, as ilhas ficam essencialmente maiores com o acréscimo de InAs.

4.2.2. Amostras de mais de 3,5 monocamadas de InAs, com 0,3 monocamadas de Te.

As figuras 4.10 e 4.11 mostram as distribuições de raio e altura para o depósito de InAs feito subsequentemente ao tratamento térmico, que deixa 0,3 monocamadas de Te sobre a superfície do GaAs.

Olhando as figuras, vemos que a pressão equivalente de As é um fator determinante na distribuição, tanto de raio, como de altura. A pressão alta neste caso é de $5,5 \times 10^{-5}$ torr e a baixa é de $2,2 \times 10^{-5}$ torr. No caso de pressão de As₄ baixa, temos para as alturas que um máximo localizado inicialmente em 6,8 nm, se desloca para 9 nm quando aumentamos de 3,5 para 4,0 monocamadas de InAs mas não muda de lugar quando aumentamos para 4,5 monocamadas de InAs. O mesmo se passa para a largura da distribuição, que passa aproximadamente de 3 para 6 nm quando aumentamos de 3,5 para 4,0 monocamadas, mas que não muda quando aumentamos de 4,0 para 4,5 monocamadas.

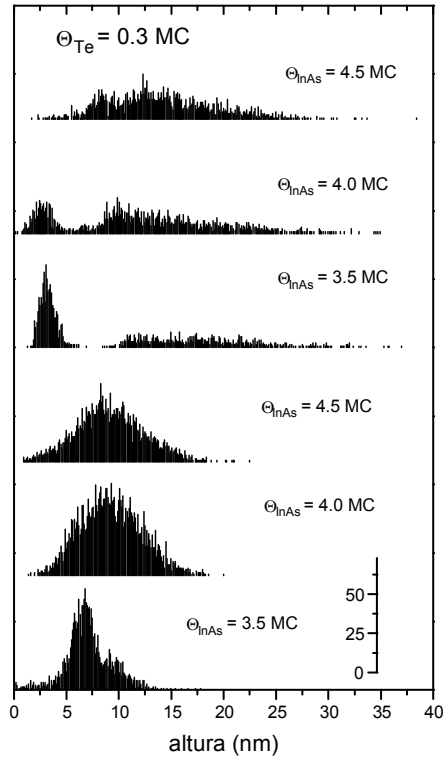


Figura 4.10: histogramas das alturas das ilhas de InAs crescido sobre GaAs(100) coberto com 0,3 monocamadas de Te, para diferentes coberturas de InAs, sob duas pressões diferentes de arsênio. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

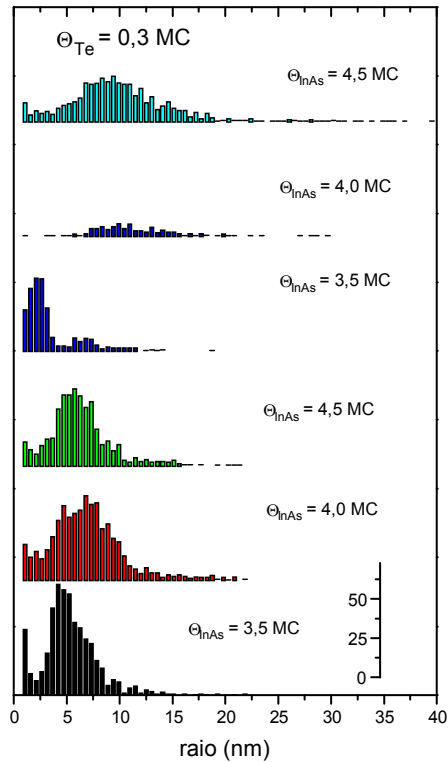


Figura 4.11: histogramas dos raios das ilhas de InAs crescido sobre GaAs(100) coberto com 0,3 monocamadas de Te, para diferentes coberturas de InAs, sob duas pressões diferentes de arsênio. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

Para os raios, temos que o máximo da distribuição praticamente não muda, oscilando entre 18 a 23 nm na faixa considerada, assim como sua largura, que oscila entre 14 e 21 nm.

Temos algo completamente diferente para o caso da pressão de As alta. Ilhas de 10 a 35 nm de altura aparecem já para 3,5 monocamadas de InAs, enquanto um grupo isolado apresenta um altura em torno de 3 nm. Pouco a pouco, este grupo vai perdendo membros para o conjunto de ilhas mais altas, à medida que vai sendo adicionado InAs ao substrato, até que sua identidade é perdida em 4,5 monocamadas depositadas. É interessante notar que há novamente um hiato na distribuição. Ao que parece, uma ilha não pode passar continuamente de uma altura de 3 para 10 nm, sob pressão de arsênico alta: a altura de 6 nm é instável.

Olhando a distribuição de raios, vemos que uma transição também ocorre para o caso da pressão alta no tamanho dos raios. Um máximo em torno de 8 nm para uma cobertura de 3,5 monocamadas desaparece completamente em 4,0 monocamadas depositadas, deixando em lugar uma distribuição bem larga em tamanhos de raio, de ilhas de até 80 nm de raio. Esta transição é abrupta, e está certamente vinculada à instabilidade da altura de uma ilha de 6 nm, isto é, uma indicação de que uma ilha de 6 nm ‘desmorona’ para uma ilha de altura menor e de raio maior.

4.2.3. Amostras de mais de 3,5 monocamadas de InAs, com 0,45 monocamadas de Te.

Os histogramas das alturas e dos raios para as amostras com 0,45 monocamadas de Te cobrindo a superfície de GaAs antes da deposição do InAs estão mostrados nas figuras 4.12 e 4.13.

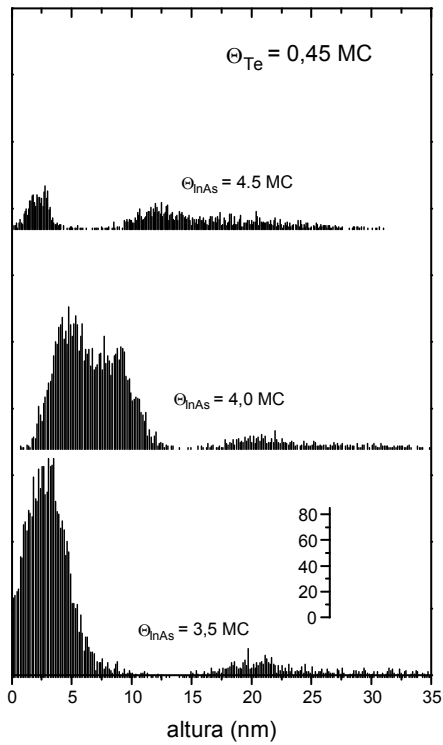


Figura 4.12: histogramas das alturas das ilhas de InAs crescido sobre GaAs(100) coberto com 0,45 monocamadas de Te, para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

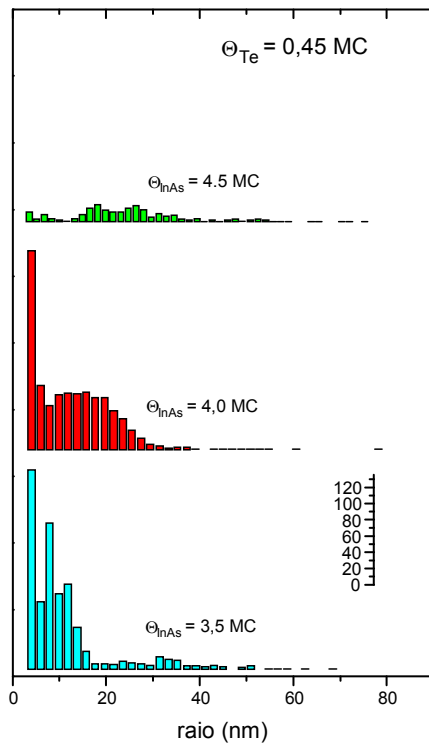


Figura 4.13: histogramas dos raios das ilhas de InAs crescido sobre GaAs(100) coberto com 0,45 monocamadas de Te, para diferentes coberturas de InAs. A cobertura de InAs é indicada para cada um dos histogramas.

A pressão de As utilizada aqui é também baixa ($2,2 \times 10^{-5}$ torr). Analisemos primeiro em altura. Quando se tem 3,5 monocamadas de InAs, um máximo mais pronunciado é observado em torno de 2 nm, enquanto outro menor aparece em torno de 15 nm. Quando aumentamos a cobertura para 4,0 monocamadas, o máximo mais pronunciado diminui em tamanho e desloca-se para 4 nm, ao mesmo tempo que um ombro aparece em torno de 6,5 nm. A isto podemos associar um aumento em altura das ilhas menores. Quando temos então 4,5 monocamadas de InAs, as ilhas menores deixam de ser maioria, e o máximo secundário desloca-se para raios menores, aproximadamente em 11 nm, ao mesmo tempo que a distribuição torna-se mais evidente em alturas maiores. Aqui, novamente, temos um hiato em torno de 9,5 nm, indicando que esta altura é instável para as ilhas.

A transição parece ocorrer também na distribuição de raios, quando se passa de 4,0 para 4,5 monocamadas. O máximo localizado na parte de raios pequenos parece desaparecer por completo quando passamos de 4,0 para 4,5 monocamadas de InAs.

4.3. Análise global de coberturas de até 3,5 monocamadas de InAs.

A altura média, o raio médio e a densidade das ilhas são mostrados nas figuras 4.14-16.

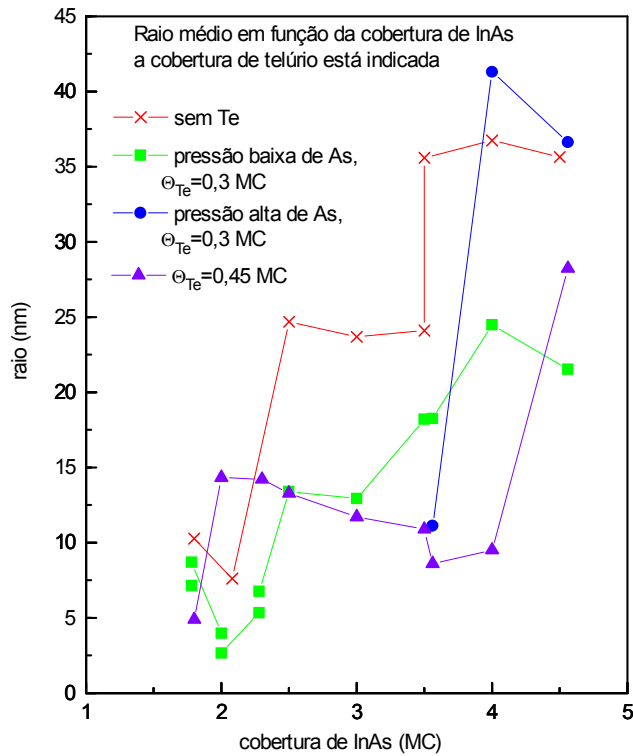


Figura 4.14: raio médio das ilhas em função da cobertura de InAs em monocamadas, para diversas coberturas de Te e sob diferentes pressões de arsênio.

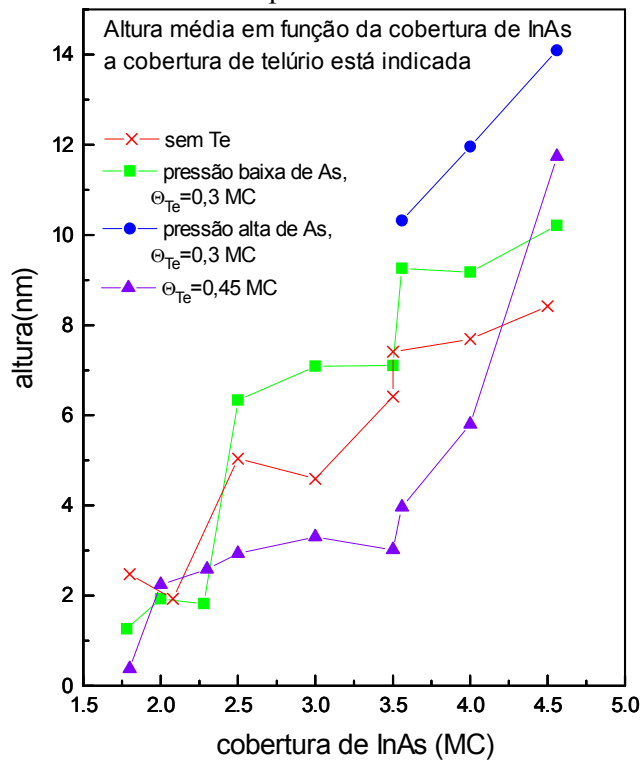


Figura 4.15: altura média das ilhas em função da cobertura de InAs em monocamadas, para diversas coberturas de Te e sob diferentes pressões de arsênio.

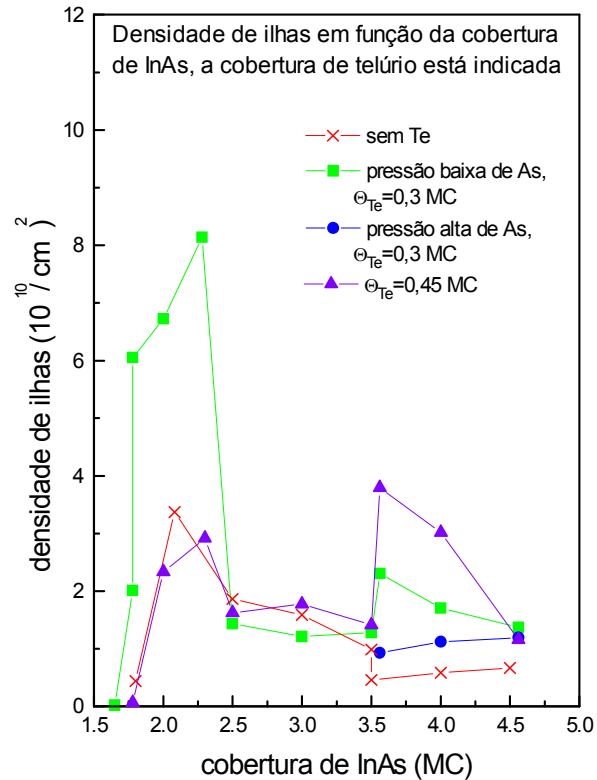


Figura 4.16: densidade das ilhas em função da cobertura de InAs em monocamadas, para diversas coberturas de Te e sob diferentes pressões de arsênio.

Pode-se notar que para coberturas de Te de 0 e 0,3 monocamadas de Te, ambos o raio e a altura tornam-se basicamente maiores com o aumento da deposição de InAs. Por outro lado, ambos o raio médio e altura média das ilhas de InAs crescidas sobre 0,45 monocamadas de Te atingem um limite na faixa entre 2,5 e 3,5 monocamadas de InAs. Entretanto, a densidade de ilhas é quase a mesma para as três diferentes coberturas de Te na mesma faixa. Uma das possíveis explicações para este aparente paradoxo é que, com 0,45 monocamadas de Te, o Te ajuda a manter uma quantidade mais significativa de InAs grudada na superfície do GaAs, na forma de uma cobertura bidimensional. Outra possível explicação é que as ilhas mais altas e mais largas na distribuição para 0,45 monocamadas de Te retêm uma quantidade maior de material que as ilhas mais altas e mais largas nas outras coberturas.

Nota-se que a densidade muda drasticamente na faixa de 1,6 a 2,3 monocamadas de InAs, com a presença de 0,3 monocamadas de Te na superfície. Temos praticamente o dobro do

número de ilhas em relação a amostra sem Te. Tersoff *et al.* sugeriram que enquanto uma ilha cresce, existe um raio crítico no qual uma segunda camada nucleia encima desta ilha [37]. Significa que o crescimento acontece ou camada por camada ou por multicamadas apenas dependendo da razão entre a separação entre ilhas e o raio crítico. Eles alegam que pode-se aumentar o número de ilhas através da adição de surfactantes à superfície, enquanto que o raio crítico não muda. Isto foi justamente o que aconteceu em nossas amostras quando a cobertura de Te foi aumentada de 0 para 0,3 monocamadas. Por outro lado, se a concentração de Te é de 0,45 monocamadas, temos tantas ilhas quanto sem Te. Mas a figura 4.14 mostra que o raio médio na amostra com 0,45 monocamadas de Te é maior que aquela sem Te, neste intervalo de 1,6 a 2,3 monocamadas de InAs. Isto significa que o Te não está apenas aumentando o número de sítios de nucleação, mas que o raio crítico está também aumentando.

Aparentemente, as ilhas na faixa de 1,6 a 2,3 monocamadas cresceram coerentemente, por que nesta faixa a distribuição de raios é estreita e também por que outros trabalhos sustentam que, até 2 monocamadas de InAs depositado sobre GaAs, não há dislocações detectáveis nas ilhas [38]. A queda súbita na densidade quando se passa pelo valor de 2.5 monocamadas é devida ao aumento das ilhas pequenas. Isto nos sugere, que neste estágio, algumas ilhas começam a ficar mais massivas e roubam material das ilhas menores e que estas não aumentam de tamanho apenas se ligando umas às outras. Um modelo descrevendo o fenômeno de transporte de massa entre ilhas foi proposto por Kobayashi *et al.* [39]. Eles sugerem que as ilhas trocam material entre si através de um potencial químico causado pela tensão provocada no substrato de GaAs pelo InAs que é depositado na superfície.

Foi sugerido por Kitabayashi e Waho [40], que sob pressão de arsênico baixa (2.2×10^{-5} torr), as grandes ilhas perdem material para as pequenas por causa de uma quebra de estequiometria. Isto ajudaria a fazer ilhas mais uniformes. Quando a pressão de arsênico é alta as ilhas grandes podem crescer estequiometricamente. Isto foi exatamente o que achamos em nossas amostras.

Mas a presença do Te reforçou isto. Quando tentamos fazer medidas de microscopia de varredura nas amostras com Te, em modo de contato, todas as ilhas abaixo do regime de coerência foram ‘varridas’ pela ponta do instrumento, isto é, elas foram arrancadas. Por outro lado, amostras sem Te mostraram ilhas pequenas ‘duras’. A microscopia foi então refeita no modo de vibratório para que as dimensões não se modificassem durante as medidas. Em outras palavras, as ilhas pequenas na presença de Te na superfície eram não estequiométricas. Isto sugere que este processo é similar a um processo que ocorre no InSb crescido sobre GaAs (100) passivado com Se. Watanabe *et al.* mostraram que GaAs passivado com Se é inerte a átomos de Sb incidentes sobre a superfície acima de 200 °C e isto significa que a meia vida dos átomos de Sb na superfície é muito curta [41]. Por esse motivo, ilhas ricas em In são formadas na superfície. O mesmo pode ser encontrado num artigo de Grandjean e Massies [42]. Estes observaram que para altas pressões de As₄, o tamanho dos terraços de GaAs crescido homoepitaxialmente é menor no caso de crescimento mediado por surfactante do que para o crescimento sem surfactante e assim o comprimento de difusão superficial é reduzido.

4.4. Análise global de coberturas de InAs de até 4,5 monocamadas.

A altura média, o raio médio e a densidade média das ilhas em função da cobertura de InAs estão nas figuras 4.14-16. No que concerne ao raio, de 2,5 até 4,0 monocamadas de InAs, o Te ajuda a diminuir o tamanho das ilhas, isto é quanto mais Te houver na superfície, menores serão as ilhas. Isto por que o raio é a dimensão maior destes nanocristais. Podemos também dizer, com o sacrifício de alguma precisão, que isto também é verdade para as alturas, se verificarmos que a curva de altura média para 0,3 monocamadas de Te passa ao largo da curva sem Te, por no máximo cerca de 3 nm. A alta pressão, por outro lado, faz com que as curvas passem basicamente acima das outras com pressão baixa. Em outras palavras, o Te trabalha

no sentido contrário da pressão de As. Isto também explica por que a densidade diminui com o aumento de pressão ao passo que a adição de Te aumenta a densidade de ilhas.

Entretanto, tanto as dimensões médias como as densidades médias tendem a um mesmo valor, quando vamos a 4,0 monocamadas de InAs. Isto se deve provavelmente ao fato de que as ilhas neste instante começam a coalescer, e então o determinante no crescimento do InAs passa a ser o próprio InAs, tornado então em uma fronteira que se apresenta de modo idêntico em todas as direções. No entanto devemos lembrar que estamos falando de uma média, e que a largura das distribuições vai aumentando com o aumento da deposição do InAs.

Outro fato notável é o de que as dimensões das ilhas, para 0,45 monocamadas de Te, variarem suavemente a maior parte do intervalo até 3,5 monocamadas de InAs. Isto se deve possivelmente ao fato do Te servir para diminuir a tensão na interface GaAs/InAs. Desse modo, o crescimento das ilhas se dá de uma forma contínua, sem muitas transições entre formatos de empilhamento.

4.5. Amostras de mais de 4,5 monocamadas de InAs.

Três outras amostras foram crescidas com uma cobertura de InAs superior a 4,5 monocamadas.

A primeira amostra foi crescida com 8 monocamadas de InAs e com uma cobertura de Te de 0,55 monocamada, sendo que a pressão de arsênico utilizada foi baixa. Nesta amostra, o InAs se auto-organizou em ilhas longas e estreitas, de aproximadamente 100 nm de comprimento e 20 nm de espessura. Quanto ao padrão formado por estas ilhas, percebemos que este se assemelhava ao contorno dos ‘morros’ do substrato de GaAs. Em outras palavras, parece que o material nucleou nos vales entre os ‘morros’ do GaAs, muito possivelmente porque o Te se acumulou nestas regiões. Este é um resultado em parte esperado, pois uma monocamada de Te é suficiente para que o InAs cresça no modo Franck-van der Merwe sobre o GaAs [30].

Assim sendo, localmente, tem-se regiões onde a cobertura é maior, e portanto, apresenta um comportamento semelhante ao que ocorre quando se tem uma monocamada de Te cobrindo a superfície.

A segunda amostra sofreu diversos processos de deposição e reevaporação de InAs, pois foi utilizada para fazer a calibração da taxa de deposição da célula de índio. Entretanto, uma camada tampão de GaAs foi crescida após os todos estes processos, e posteriormente foi feita uma exposição desta amostra ao Te idêntica às descritas anteriormente, no qual a temperatura máxima atingida no tratamento térmico foi de 680 °C o que corresponde à uma fração de monocamada de Te menor que $0,01 \times 10^{15}$ átomos/cm², que é o limite de detecção da técnica de RBS. Sobre esta amostra foram depositadas 96 monocamadas de InAs. A terceira amostra foi feita de modo parecido com a segunda, com a única diferença de que foram depositadas 7,5 monocamadas de InAs sobre o GaAs recoberto com Te.

Para os recobrimentos utilizados, o que se esperaria era que as ilhas se amontoassem sem deixar espaços entre elas de forma que o InAs cobrisse inteiramente a superfície da amostra, fazendo com que esta se apresentasse bastante rugosa, mas com uma rugosidade menor do que aquela referente ao aparecimento das ilhas. Entretanto, o que se observou foram ilhas de tamanhos variados, espaçadas entre si por uma superfície plana, indicando que o material depositado não se juntou para formar uma superfície rugosa, mas que se agregou de tal forma a crescer somente na vizinhança dos pontos iniciais de nucleação.

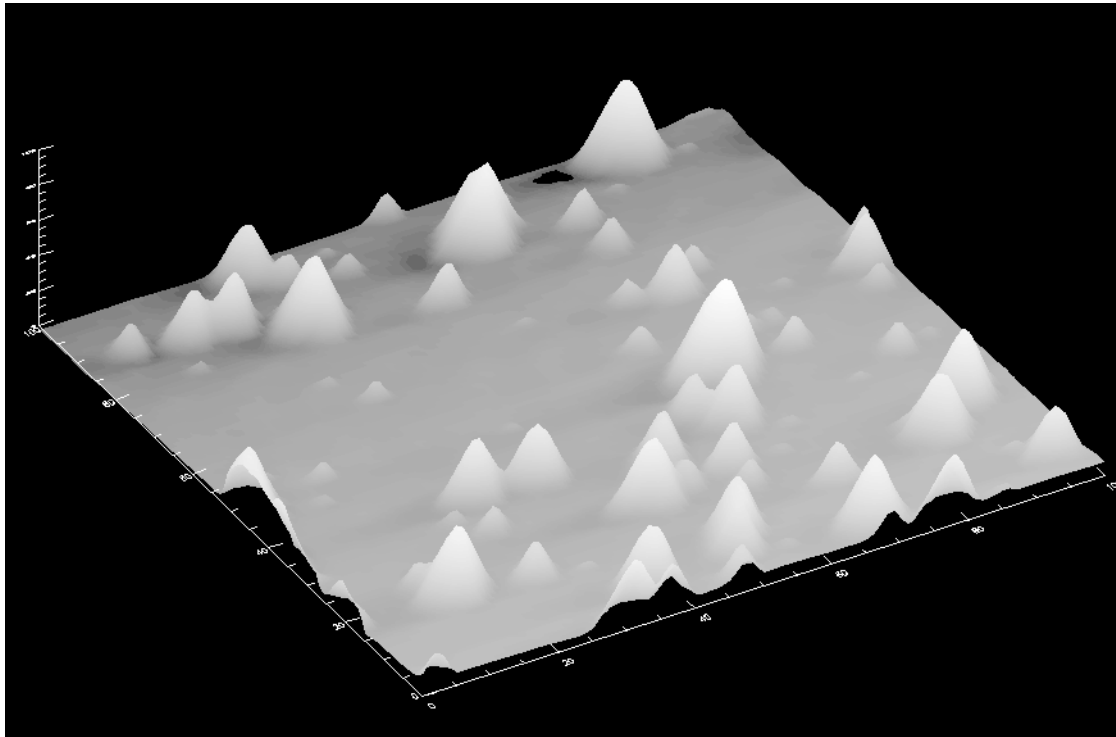


Figura 4.17: Micrografia de varredura de prova por força atômica da amostra com 7,5 monocamadas de InAs sobre GaAs recoberto com Te. A escala na direção z está exagerada em relação à dos eixos x e y. Por serem as ilhas muito mais altas do que os degraus monoatômicos, não se pode divisá-los.

Resta ainda saber se as ilhas de InAs nestas amostras tem realmente o aspecto apresentado pelas varreduras da prova do microscópio ou se a ponta ainda mascara o aspecto das ilhas por ser muito larga. Uma forte evidência de que este é o caso para estas amostras, é de que as ilhas maiores se aparentam bastante quanto ao formato, que no entanto, seria a ‘sombra’ da ponta (ver figura 4.18). Caso contrário, as ilhas apresentam uma orientação preferencial para seu facetamento, sendo que os vértices se dispõem ao longo das direções 110 e $1\bar{1}0$. Na amostra com 96 monocamadas, ilhas com alturas de até 490 nm foram vistas. Entretanto, 96 monocamadas (bulk) de InAs correspondem a 31,2 nm, o que significa que o equivalente aproximado de 6% da altura máxima encontrada, evidenciando que o material realmente se juntou nas ilhas. Ambas as amostras de 7,5 e 96 monocamadas foram feitas sob pressão alta de As.

Os esquemas de ambas as amostras se encontram nas figuras 4.19 e 4.20, mostrando o processo usado na fabricação. Como podemos ver, estas amostras não podem ser comparadas com as outras amostras, pois sofreram um processo diferente de crescimento. Assim, não podemos dizer se após cada reevaporação, todo o InAs da superfície foi evaporado, ou se algum In permaneceu na superfície ou difundiu para o interior do cristal, o que nos deixaria para a deposição subsequente, uma superfície precursora diferente, e portanto uma condição inicial de crescimento diferente.

Uma possível aplicação tecnológica para este tipo de amostra é o espalhamento de luz ressonante[44]. Memórias óticas podem ser feitas de regiões de superfície coberta com as ilhas com o auxílio de um corante fotossensibilizável. A incidência de luz monocromática rasante faria com que o corante se sensibilizasse nas ilhas nas quais a ressonância ocorre para aquele comprimento de onda. Assim, numa região coberta com ilhas de diversos tamanhos, informação pode ser impressa em diversos comprimentos de onda. Entretanto, são necessárias experiências que demonstrem que tais memórias sejam factíveis.

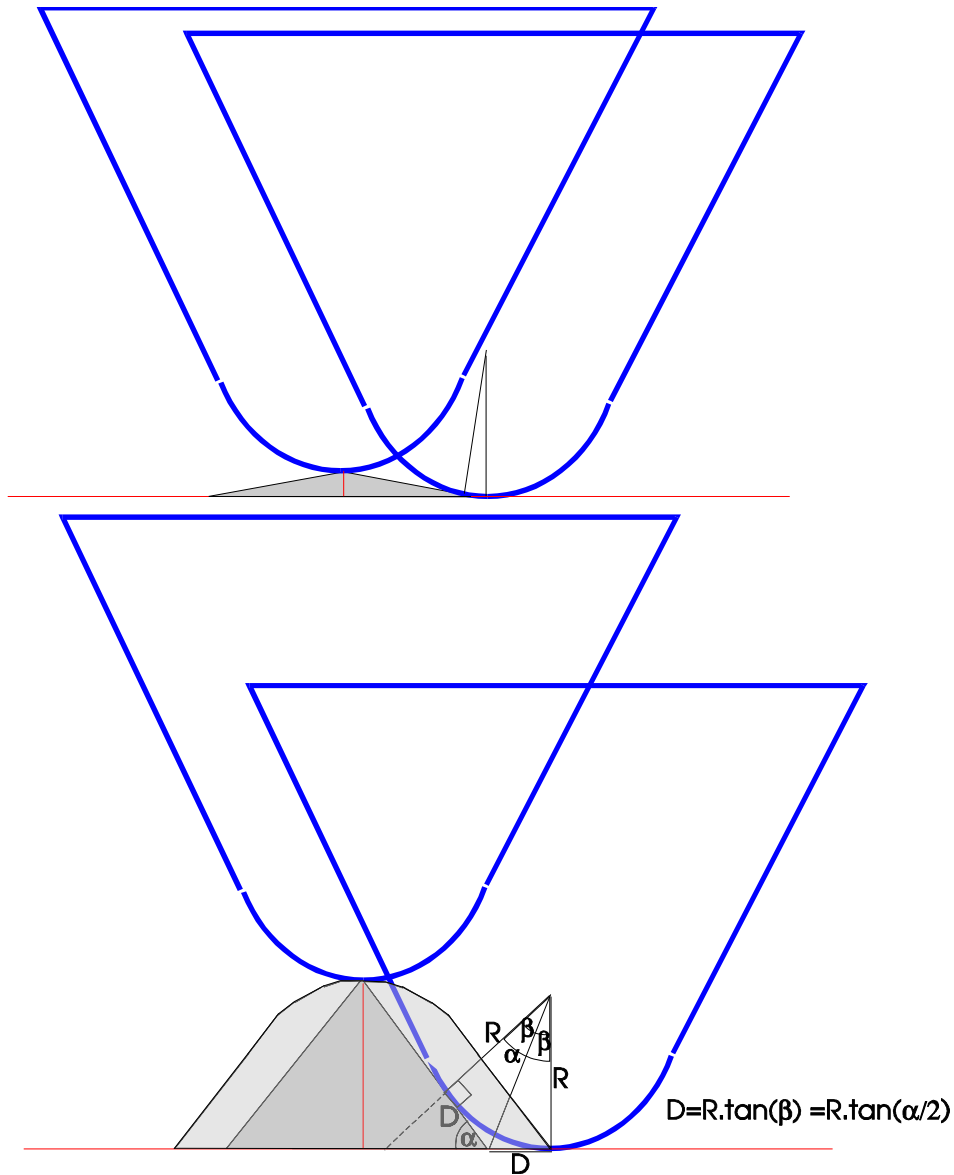


Figura 4.18: a imagem registrada pelo microscópio de força atômica não é mascarada por objetos localizados em extensões planas de altura bem menor que o raio da ponta de prova, e raio de base maior que a altura (acima). Entretanto, tanto o raio como o aspecto geral são modificados no caso em que isto não é verdade (abaixo). Pode-se notar que objetos com pontas agudas refletem apenas o ‘rosto’ da ponta, e o raio é aumentado por $D = R \cdot \tan(\alpha/2)$. Assim, se α é pequeno, D é pequeno. Nas amostras de maior cobertura a imagem que temos das ilhas é possivelmente uma convolução do formato da ponta com o formato das ilhas. Entretanto, α não ultrapassou 25 graus na amostra de 7,5 MC de InAs, e portanto a imagem que temos das ilhas, pelo menos nesta amostra ainda se aproxima da imagem real.

ESTRUTURA DA AMOSTRA DE 96 MONOCAMADAS DE InAs		
300 seg a cada ciclo, com a exceção do último que foi de 16 min.	InAs-nd, que foi reevaporado a 615 graus a cada ciclo, durante 10 min, à exceção do último.	$T_{As} = [210, 220, 240]^{\circ} C$, $T_{sub} = 515^{\circ} C$, $T_{In} = 738^{\circ} C$.
10 min	(annealing 680 ° C)	câmara MBE
300 seg a cada ciclo.	InAs-nd, virtual , pois foi reevaporado a 615 graus a cada ciclo, durante 10 min.	$T_{As} = [210, 220, 230, 240]^{\circ} C$, $T_{sub} = 515^{\circ} C$, $T_{In} = 738^{\circ} C$.
10 min	(annealing 620 ° C)	câmara MBE
5 min	(annealing 580 ° C)	câmara metal
2 min	Te	$T_e = 165^{\circ} C$; $T_{sub} = 125^{\circ} C$.
15 min	GaAs-nd = 0.25µm	$T_{Ga} = 978^{\circ} C$, $T_{As} = 230^{\circ} C$, $T_{sub} = 615^{\circ} C$.
	Substrato GaAs(100)	

Figura 4.19: estrutura de uma das amostras utilizada para se fazer a calibração da taxa de crescimento do InAs.

ESTRUTURA DA AMOSTRA DE 7,5 MONOCAMADAS		
75 seg	InAs-nd; 7,5 ML	$T_{sub} = 515^{\circ} C$, $T_{In} = 738^{\circ} C$
30 min	GaAs-nd	$T_{sub} = 615^{\circ} C$
10 min	(annealing 650 ° C)	
	Te	$T_e = 165^{\circ} C$; $T_{sub} = 125^{\circ} C$.
30 min	GaAs-nd	$T_{sub} = 615^{\circ} C$
oscilações, 30 min	InGaAs-nd, GaAs-nd	$T_{In} = [760, 780, 770, 770]^{\circ} C$, $T_{sub} = 515^{\circ} C$
15 ° C/min	GaAs-nd	$T_{sub} = \text{de } 615^{\circ} C \text{ a } 500^{\circ} C$
30 min	GaAs-nd	$T_{sub} = 615^{\circ} C$
15 min	(annealing 580 ° C)	
oscilações	InAs-nd	$T_{In} = 760^{\circ} C$, $T_{sub} = 450^{\circ} C$
15 min	(annealing 580 ° C)	
oscilações	InAs-nd	$T_{In} = 740^{\circ} C$, $T_{sub} = 450^{\circ} C$
15 min	(annealing 580 ° C)	
40 seg	InAs-nd	$T_{In} = 740^{\circ} C$, $T_{sub} = 450^{\circ} C$
oscilações	(annealing 500 ° C)	
	Te	câmara MBE $T_e = 165^{\circ} C$; $T_{sub} = 175^{\circ} C$.
15 min	GaAs-nd = 0.5µm	
	Substrato GaAs(100)	

Figura 4.20: estrutura de uma das amostras utilizada para se fazer a calibração da taxa de crescimento do InAs.

5. Medidas ópticas em amostras de pontos quânticos.

Quatro amostras de pontos quânticos (ou de ilhas de InAs enterradas em GaAs) foram crescidas em substratos de GaAs não intencionalmente dopados. Com estas quatro amostras, objetivava-se estudar o efeito do Te nas propriedades ópticas de pontos quânticos de InAs em matriz de GaAs. Assim sendo, foram preparadas amostras com cobertura de InAs perto do limite do regime de coerência, de 2 monocamadas de InAs, onde a densidade de ilhas é a mais alta e as dislocações começam a tornar-se um fator significativo[38]. Amostras com diferentes coberturas de Te, nas mesmas condições que as amostras de 2 monocamadas de InAs não enterradas (pressão equivalente de As de $2,2 \times 10^{-5}$ torr, temperatura do substrato de 515 °C, e mesmo processo de deposição de Te) foram crescidas.

Três das amostras foram crescidas em substratos orientados (100). A quarta amostra foi crescida num substrato (311)A em conjunto com uma das amostras (100) no mesmo molyblock, isto é, simultaneamente. Do mesmo modo que nas amostras de InAs não enterradas, uma camada tampão foi crescida previamente em cada substrato para que a cristalinidade das amostras fosse a melhor possível. Durante o crescimento da camada tampão, a temperatura do substrato foi mantida em 610 °C e o crescimento se deu estabilizado em As, com uma pressão equivalente de arsênio de fundo de 10^{-7} torr.

Os dois substratos montados juntos foram então cobertos com 0.3 monocamadas de Te, antes da deposição de InAs. Um dos outros dois substratos (100) foi coberto com 0.45 monocamadas de Te e o outro não recebeu Te antes da deposição do InAs. Todas as amostras receberam 2 monocamadas de InAs a uma temperatura de 515 °C, e depois uma camada de 1000 Å de GaAs foi depositada também a 515 °C para que as ilhas de InAs fossem enterradas, tornando-se pontos quânticos. RHEED foi usado para monitorar a superfície durante todo o

crescimento e observou-se a mudança do padrão de difração de linhas para pontos durante a deposição do InAs.

5.1. Medidas de fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência foram feitas nas amostras. A montagem experimental é mostrada na figura 5.1. Foi usado um criostato de fluxo de He de temperatura controlada. A luz de excitação foi produzida por um laser de Ar emitindo em 514,5 nm. O sinal de fotoluminescência foi coletado por um detector de Ge depois de dispersado por um monocromador SPEX 1702/04 usando uma técnica padrão de ‘lock-in’.

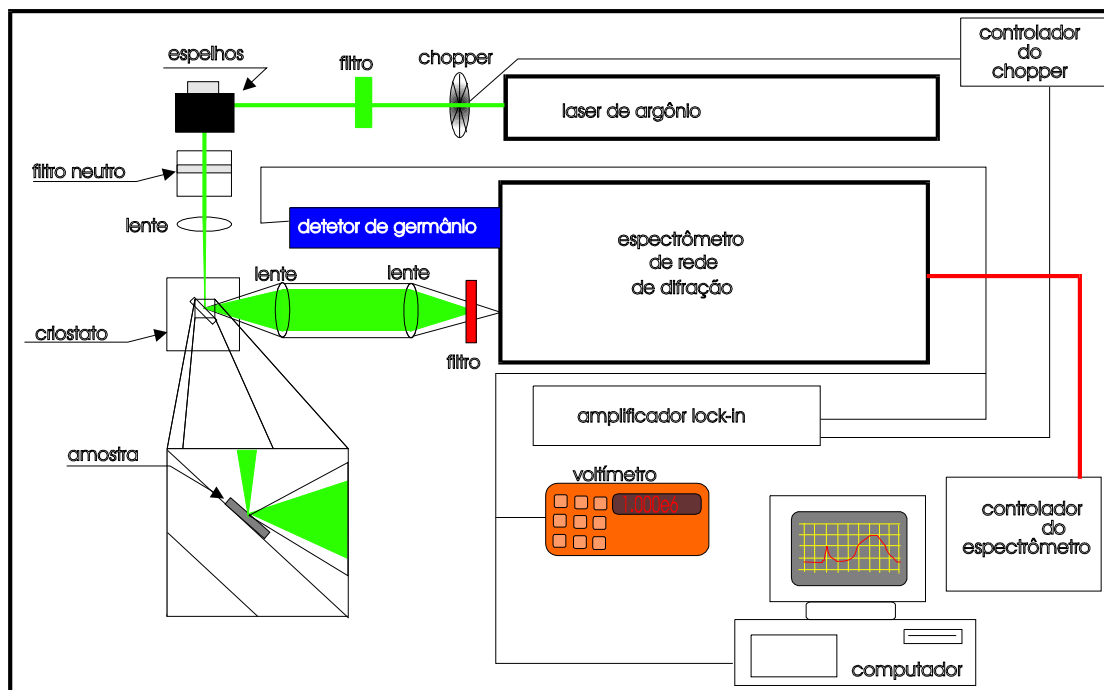


Figura 5.1: esquema da montagem feita para as medidas de fotoluminescência realizadas nas amostras.

As curvas de luminescência a 10 K são mostradas em conjunto, para comparação, na figura 5.2. A amostra (100) coberta com 0.45 monocamadas (MC) de Te não mostrou nenhuma luminescência além do sinal de transição banda a banda do GaAs. A amostra (100) coberta

com 0.3 monocamadas mostrou apenas um sinal alargado e fraco a 10 K. A amostra (100) sem Te mostrou um sinal característico de pontos quânticos [45]. A amostra (311)A mostrou um sinal similar ao sinal característico de pontos quânticos, porém com uma intensidade integrada do sinal bem menor do que a da amostra crescida nas mesmas condições em substrato (100).

Fotoluminescência dos pontos quânticos de InAs em GaAs

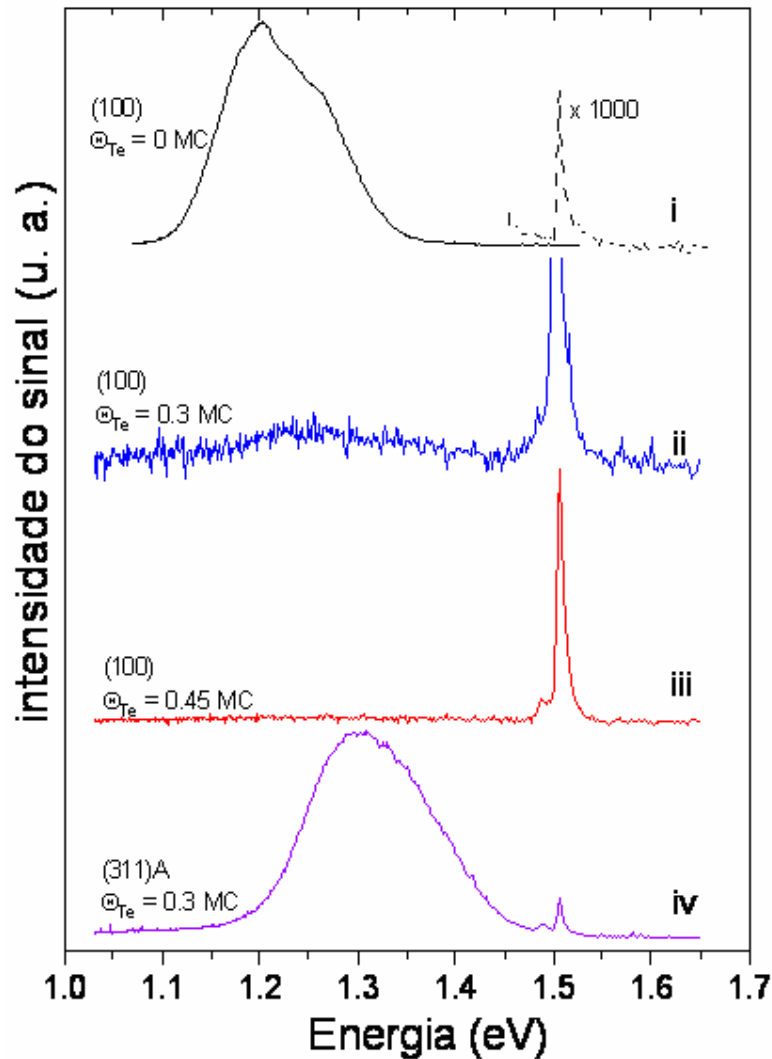


Figura 5.2: espectros a baixa temperatura ($T \cong 10K$) das 4 amostras de pontos quânticos. Os gráficos não estão em escala, para o eixo 'y'.

A assimetria e a largura do sinal para as curvas (i) e (iv) e sobretudo a presença de ombros, observáveis mesmo a altas temperaturas no caso (100), sugeria que os picos de fotoluminescência dos pontos quânticos pudessem ser compostos de várias linhas largas

superpostas. Um método foi utilizado para que fosse possível resolver estas linhas. Derivando duas vezes um sinal composto por duas gaussianas de igual largura, cujos picos são separados por uma distância igual à largura a meia altura, encontramos dois mínimos negativos, aproximadamente onde os máximos de cada gaussiana se encontra. Isto é válido também para várias gaussianas. Desse modo, a razão sinal/ruído, satisfatória em nossas medidas, nos permitiu tirar a derivada segunda do sinal e indicou 7 picos compondo o sinal total. Os sete máximos locais do sinal foram discriminados na derivada segunda através dos mínimos negativos da função. Estes máximos seguiram a variação do gap da banda quando a temperatura foi aumentada de 10 K até a temperatura ambiente. A figura 5.3 ilustra bem o ajuste da curva (i) a 12 K, com 7 gaussianas.

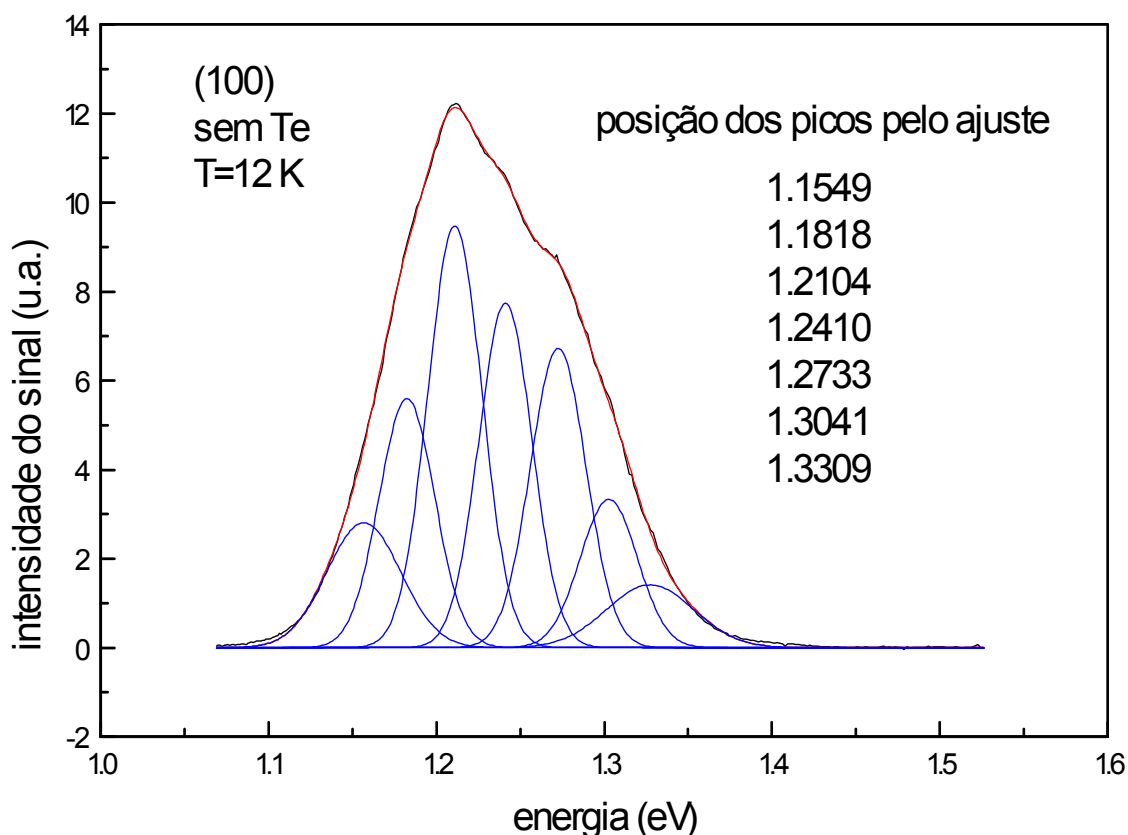


Figura 5.3: resultado do ajuste de 7 gaussianas superpostas, frente à curva experimental. Vemos que o ajuste acompanha de perto a curva. As tentativas iniciais usadas foram obtidas pela derivada segunda da curva experimental.

A dependência da intensidade integrada do sinal de fotoluminescência com a potência do feixe de luz incidente, para a amostra (100) sem Te, é mostrada na figura 5.4. Na figura 5.5 são mostrados os espectros de fotoluminescência para esta mesma amostra, para diferentes potências de bombeio de luz.

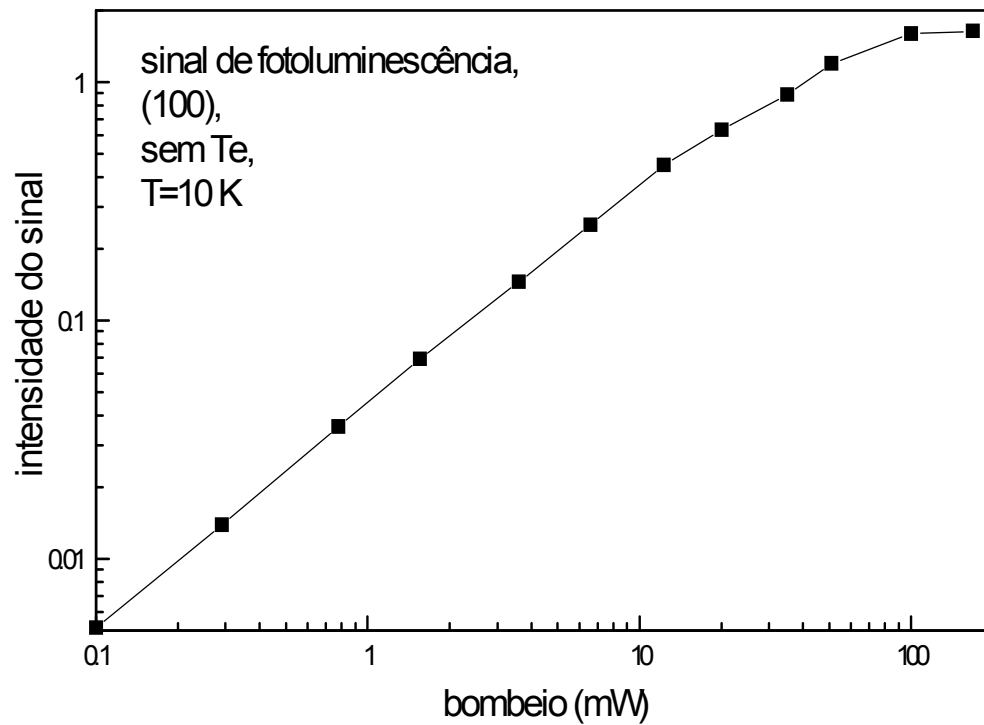


Figura 5.4: dependência da intensidade de sinal integrada com a potência de bombeio para a amostra crescida em substrato (100), sem Te. A temperatura é de 10 K.

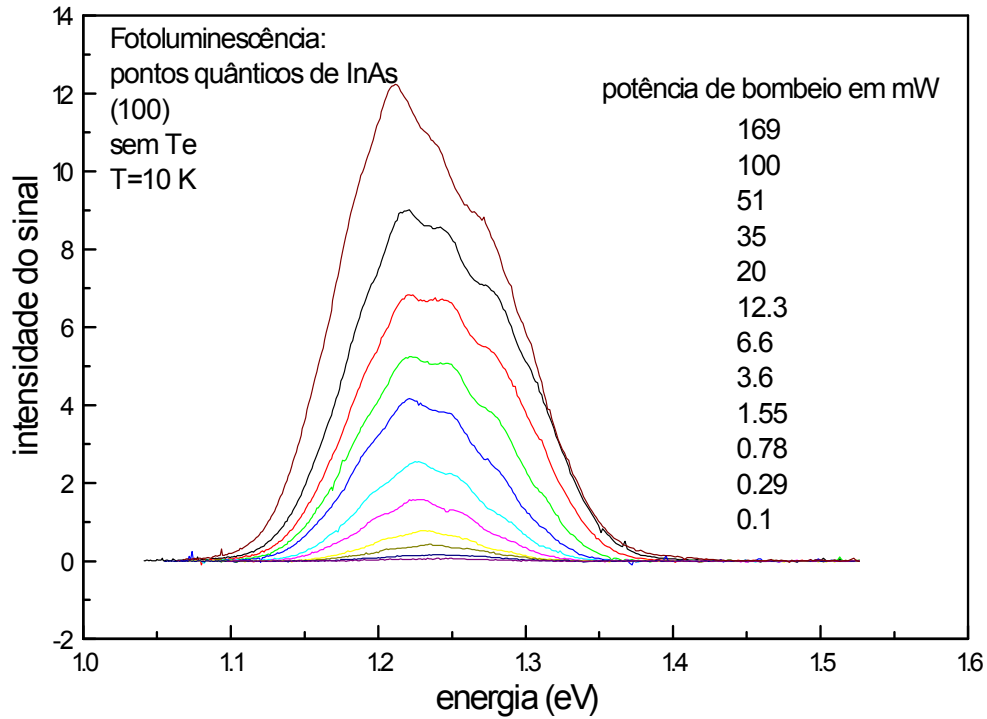


Figura 5.5: família de curvas de luminescência correspondente a diversas potências de bombeio para a amostra crescida em substrato (100), sem Te. A temperatura é de 10 K. A intensidade do sinal integrada para cada uma delas está no gráfico da figura 5.4.

A amplitude de sinal atinge um patamar com o aumento da potência, como pode ser observado na figura 5.4, indicando que uma saturação na população de elétrons e buracos recombinando-se radiativamente é atingida.

A dependência da intensidade integrada do sinal de fotoluminescência com a temperatura é mostrada na figura 5.6, e uma energia de ativação de 126 meV é obtida a partir do gráfico de Arrhenius, na figura 5.7. Esta energia de ativação é comparável a valores relatados em outros trabalhos, e atribuída ao escape dos pares gerados pelos éxcitons dissociados nas barreiras correspondentes [46]. A evolução dos ombros ou linhas que compunham o sinal do espectro (i) da figura 5.2 está mostrada na figura 5.8, e tanto nesta quanto na figura 5.5, podemos ver que a posição em energia dos ombros muda com a temperatura.

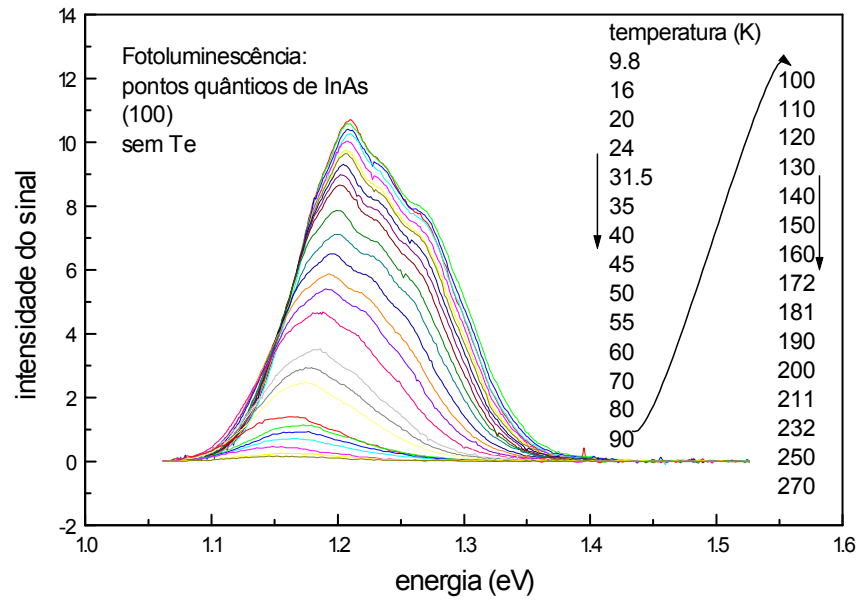


Figura 5.6: família de curvas de luminescência correspondente a diversas temperaturas para a amostra crescida em substrato (100), sem Te. A intensidade do sinal integrada para cada uma delas está no gráfico da figura 5.7, onde se obtém a energia de ativação.

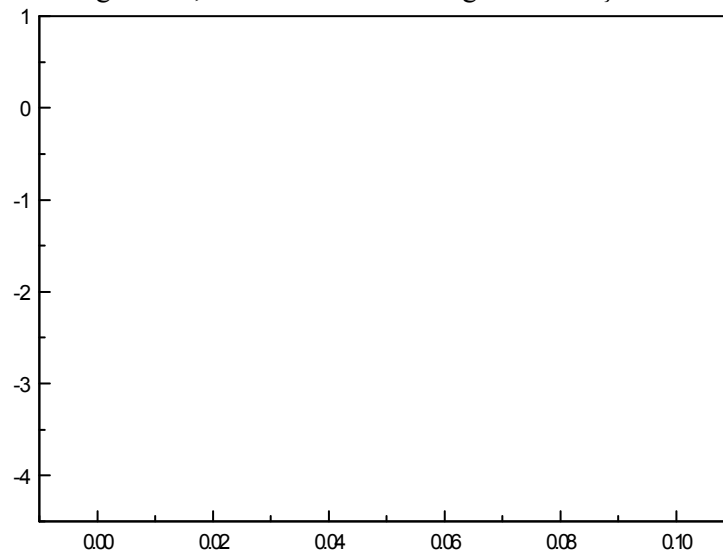


Figura 5.7: dependência da intensidade de sinal integrada com a temperatura para a amostra crescida em substrato (100), sem Te. A energia de ativação obtida do ajuste do gráfico está indicada.

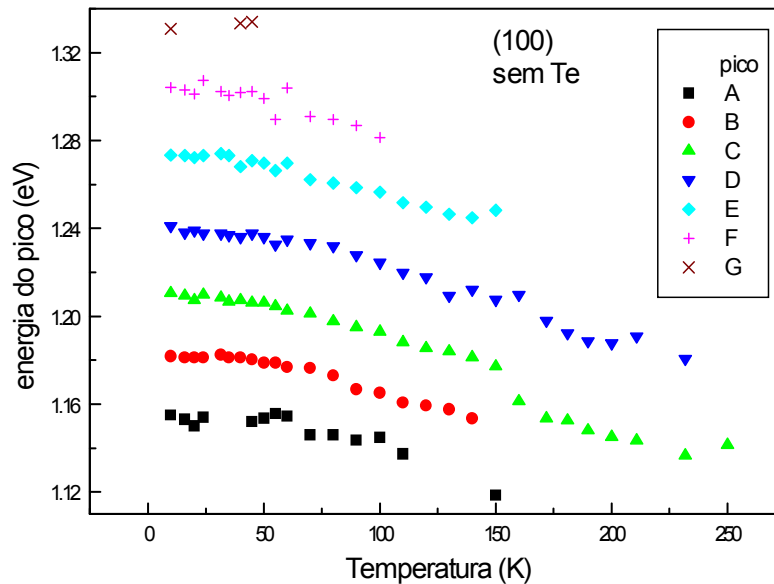


Figura 5.8: dependência da posição do pico de cada linha de luminescência com a temperatura. A faixa de altas temperaturas indica que estes picos acompanham o ‘gap’ de banda.

A dependência com a potência de bombeio e a dependência com a temperatura foram também medidas para a amostra (311)A. Diferentemente do que acontece com a amostra (100) sem Te, não ocorre saturação com o aumento da potência (figuras 5.9 e 5.10). Da dependência com a temperatura (figura 5.11) foi possível medir uma energia de ativação de 45 meV (figura 5.12). Assim sendo, vemos que, pela baixa energia de ativação, pela ausência de saturação e pela menor intensidade integrada de sinal, podemos concluir que o Te age no sentido de impedir a luminescência, ou seja, o Te contribui para a formação de centros de recombinação não radiativos. Não foi possível observar a presença dos ombros, ou qualquer outra estrutura mais fina, como mostrado na curva (iv) da figura 5.2, e o procedimento de achar os máximos através da derivada segunda só foi possível para as duas temperaturas mais baixas. Este procedimento acusou novamente a presença de 7 máximos compondo o sinal total, como visto para o caso da amostra (100) sem Te.

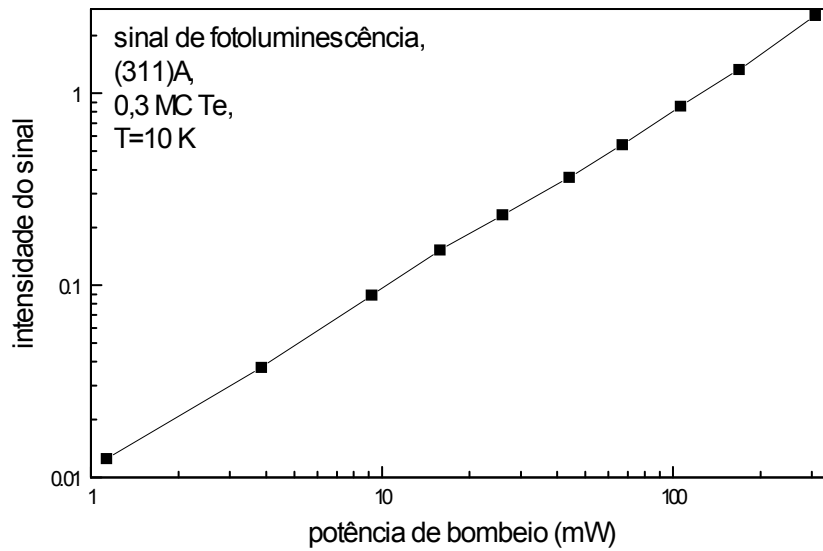


Figura 5.9: dependência da intensidade de sinal integrada com a potência de bombeio para a amostra crescida em substrato (311)A, com cobertura de 0,3 monocamadas de Te. A temperatura é de 10 K.

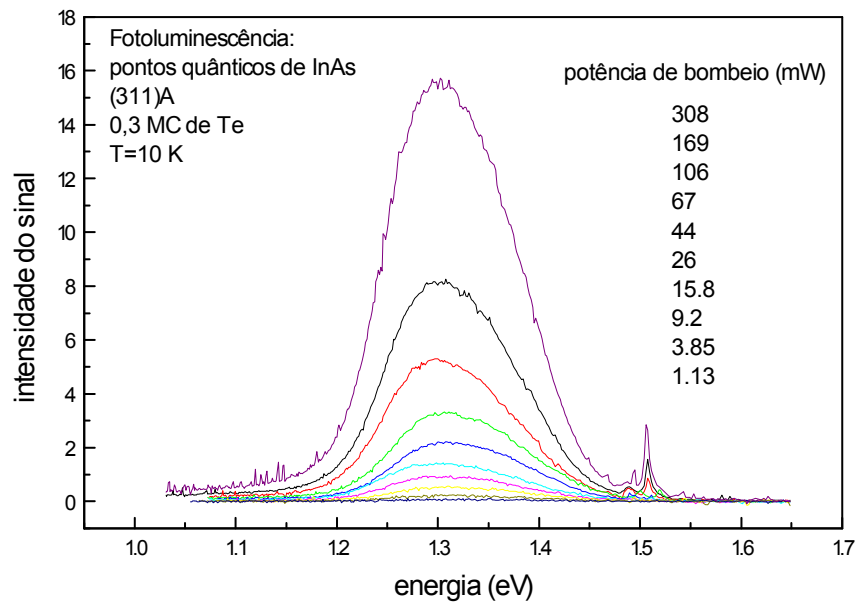


Figura 5.10: família de curvas de luminescência correspondente a diversas potências de bombeio para a amostra crescida em substrato (311)A, com cobertura de 0,3 monocamadas de Te. A temperatura é de 10 K. A amplitude do sinal integrada para cada uma delas está no gráfico da figura 5.9.

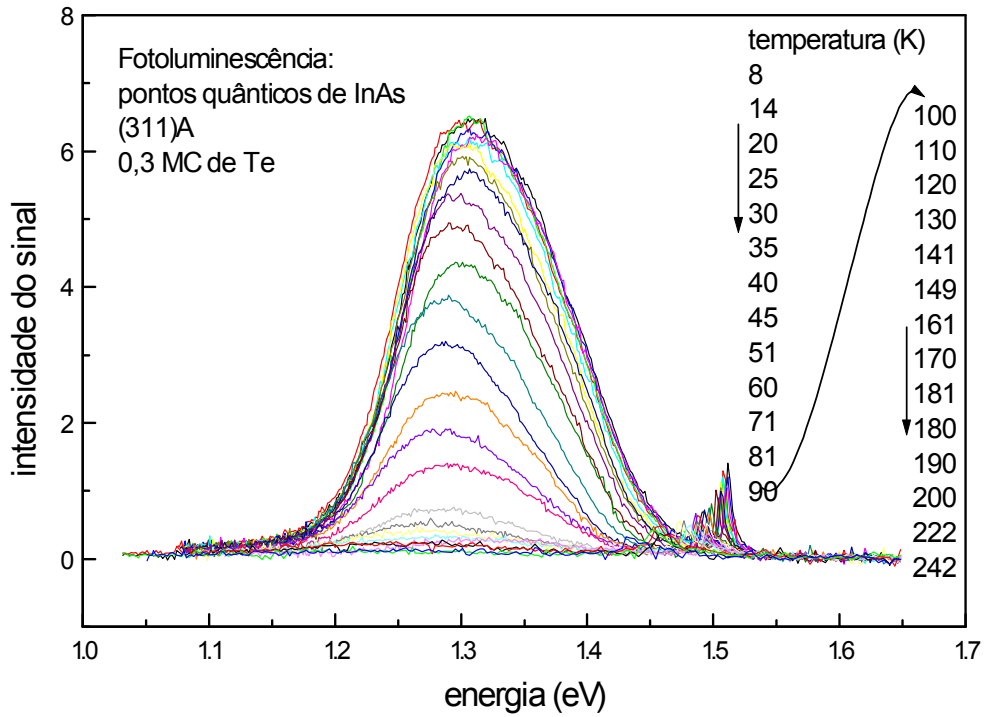


Figura 5.11: família de curvas de luminescência correspondente a diversas temperaturas para a amostra crescida em substrato (311)A, com cobertura de 0,3 monocamadas de Te. A amplitude do sinal integrada para cada uma delas está no gráfico da figura 5.11, onde se obtém a energia de ativação.

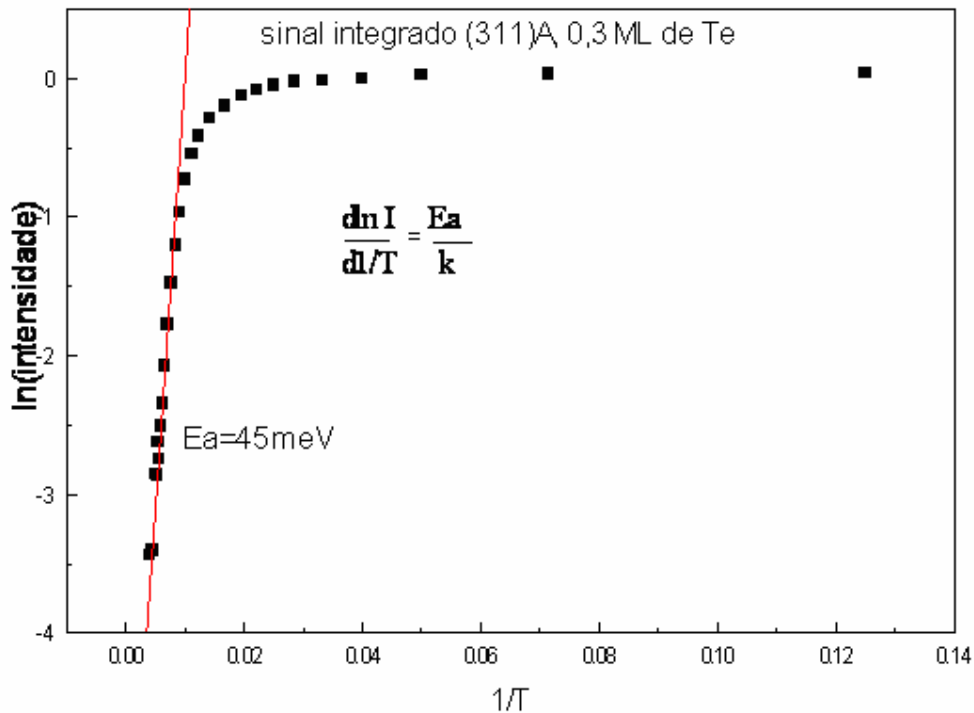


Figura 5.12: dependência da amplitude de sinal integrada com a temperatura para a amostra crescida em substrato (311)A, com cobertura de 0,3 monocamadas de Te. A energia de ativação obtida do ajuste do gráfico está indicada.

5.2. Outras medidas ópticas

Outras medidas ópticas foram feitas, objetivando-se medir a absorção de luz pelas amostras. Entretanto, uma experiência de absorção é normalmente feita com luz de entrada monocromática. Por isso, a experiência descrita a seguir não é uma experiência de absorção, pois foi usada luz branca incidindo diretamente sobre a amostra, mas dados sobre a absorção podem ser inferidos desta.

Uma montagem óptica foi feita da seguinte maneira: uma lâmpada de filamento incandescente ilumina a amostra montada dentro do criostato. A amostra é fixada a um porta-amostra de cobre com um orifício permitindo a coleta da luz transmitida. Esta luz é então focada na fenda de entrada de um espectrômetro com um detector de Ge resfriado na fenda de saída. O esquema da montagem está mostrado na figura 5.13. Um espectro de uma amostra de GaAs (100) de referência é mostrado na figura 5.14, em conjunto com o espectro da amostra de pontos quânticos de InAs sem Te em matriz de GaAs (100), citado nas medidas de luminescência.

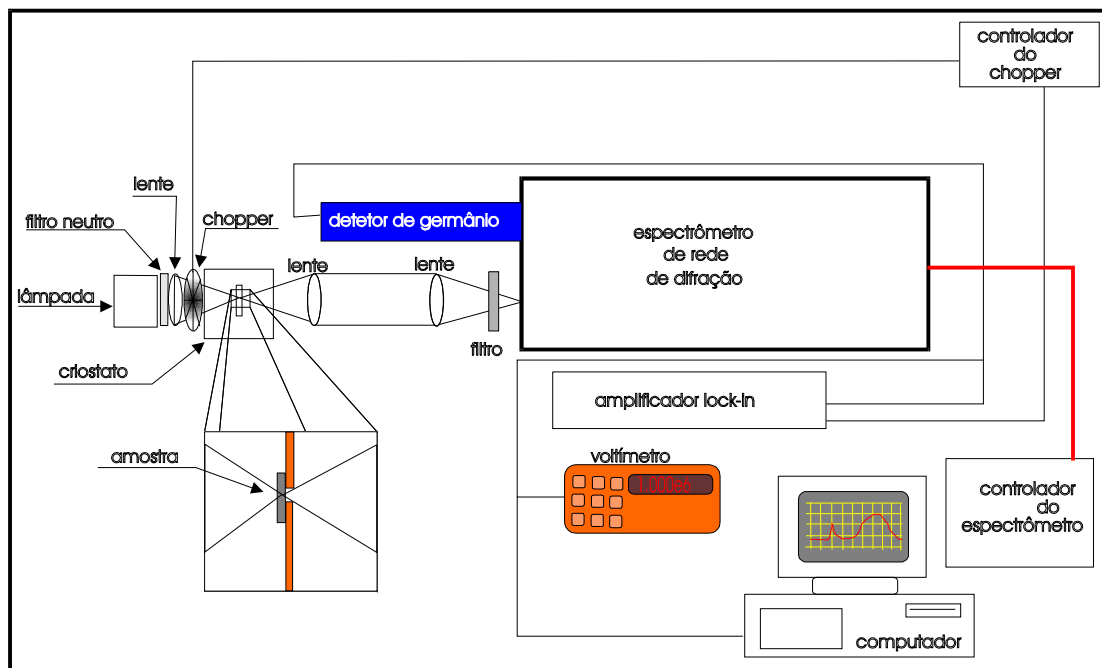


Figura 5.13: montagem óptica utilizada na experiência de ‘absorção’ usando luz branca.

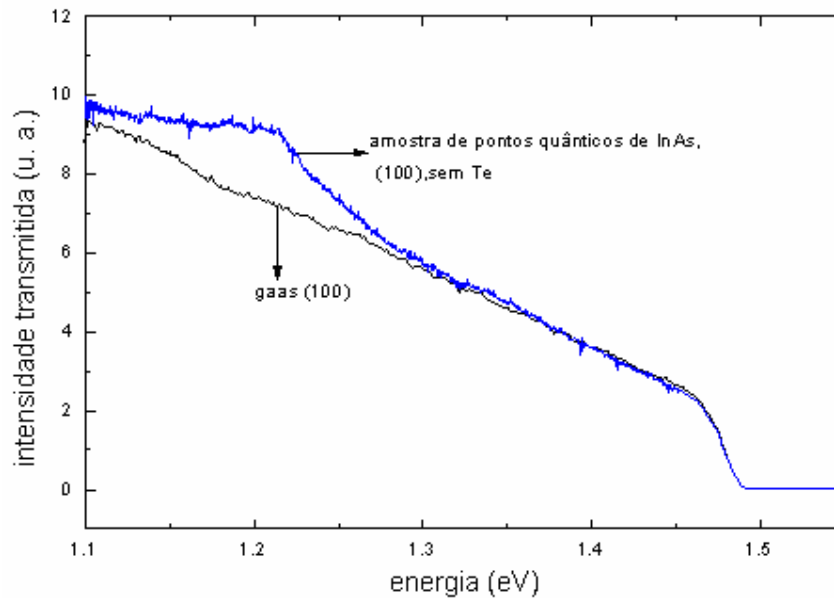


Figura 5.14: espectro de luz transmitida através da amostra (100) de pontos quânticos de InAs em GaAs, em comparação com um espectro tomado de uma amostra de referência de GaAs. A ‘corcova’, vista na curva correspondente à amostra com pontos quânticos, localiza-se na mesma região da luminescência dos pontos quânticos.

Várias amostras crescidas por MBE foram montadas, sempre com a face do substrato voltada para a lâmpada.

O que observamos no espectro é, então, a luz que sai através da amostra. Nota-se que temos, no espectro da amostra de pontos quânticos, uma região onde a intensidade de luz é maior do que na amostra referência de GaAs. Devemos estar vendo, então, a luminescência dos pontos quânticos vista por trás da amostra, e não a absorção, pois a intensidade de luz que chega ao detector, nesta faixa, é maior que a intensidade de luz simplesmente sendo transmitida pelo GaAs.

Isto demonstra a grande eficiência quântica do sistema de pontos quânticos, possibilitando a detecção da luminescência mesmo por trás da amostra.

5.3. Modelamento teórico e cálculo das autoenergias dos pontos quânticos.

Uma apresentação mais detalhada do modelamento teórico utilizado no cálculo é encontrado no apêndice “A”.

A separação em energia das linhas encontradas pelo procedimento da derivada segunda é de 30 meV aproximadamente. Isto poderia indicar transições ópticas intermediadas por fônons, devido à proximidade deste valor com o valor esperado para os fônons ópticos da camada umectante de InAs (29.5 meV) e para os do ponto quântico de InAs (31.9 meV). Para esclarecer melhor isto, fizemos um modelamento para calcular as autoenergias dos elétrons e dos buracos.

Um modelo muito simples foi usado para calcular as autoenergias do elétron e do buraco pesado para o ponto quântico nas amostras (100) (com 0,3 MC e 0 MC de Te) e (311)A, (com 0.3 MC de Te). Muitas suposições foram feitas. A primeira foi de que a geometria usada para o ponto quântico seria cônica, embora se saiba que a forma desses é mais piramidal. O gap de energia usado nos cálculos foi de 1.519 eV para o GaAs e 0.418 eV para o InAs. Um desalinhamento de banda de 67% e 33% foi suposto para as bandas de condução e de valência, respectivamente. Foi suposto também que a ilha de InAs na amostra (100) estava sob pressão hidrostática. Na verdade, quando se cresce InAs sobre GaAs, as primeiras monocamadas de InAs estão sob tensão biaxial, que é uma composição de uma tensão uniaxial com uma compressão isoestática, o que é pressão hidrostática. Assim sendo, esta é uma aproximação razoável[47]. Tanto quanto se sabe, a dependência da massa efetiva com a pressão para o InAs ainda não está estabelecida. Mas o análogo para o GaAs já é conhecido[48]. A dependência do parâmetro de rede com a pressão também é conhecida para o InAs[49]. A massa efetiva do InAs comprimido ao parâmetro de rede do GaAs resulta em uma massa efetiva para o elétron de

$$m^* = 0.042 m_0$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron e m_0 é a massa do elétron livre. Isto vem de

$$\frac{1}{m^*} \left(\frac{dm^*}{dp} \right) = 6.5 \text{ Mbar}^{-1}$$

onde p é a pressão e

$$p = \frac{3}{2} a \left(x^{\frac{7}{2}} - x^{\frac{5}{2}} \right) \left[1 + \frac{3}{4} (b-4) \left(x^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right],$$

onde x é razão entre o volume comprimido e o volume não comprimido, e os parâmetros a e b são da fase I do InAs ('zincblend')[49].

Usamos a aproximação adiabática [50] para calcular o potencial, i.e., resolvendo primeiro na direção z e então integrando numericamente em r , usando o algoritmo de Numerov com o casamento das condições de contorno. As dimensões usadas foram as dimensões médias obtidas da amostra equivalente sem uma camada 'cap' de GaAs. O potencial efetivo é quase parabólico para o buracos mas para os elétrons é aproximadamente linear com r . Além disso foi usada uma massa equivalente para o elétron, dependente de r , calculada através de um método variacional de primeira ordem. Esta massa efetiva é a massa efetiva equivalente para a mesma autoenergia se o valor esperado da energia cinética é usado para ambas as regiões do InAs e GaAs ao longo de z (ver apêndice A)[51]. Por isso a massa efetiva equivalente para os buracos é constante ao longo de r . Os parâmetros usados no cálculo são mostrados na tabela 5.I.

Tabela 5.I

	m_e^*/m_0	m_{hh}^*/m_0	m_{lh}^*/m_0	$E_g(\text{eV})$
GaAs(100)	0.067	0.35	0.090	1.51914
InAs(100)	0.042	0.35	0.027	0.418
GaAs(311)	0.067	0.54	0.090	1.51914
InAs(311)	0.023	0.54	0.027	0.418

$$\Delta E_v = 33 \% = 0.363 \text{ eV}$$

O mesmo cálculo foi feito para a amostra (311)A. Entretanto, foi necessário supor que a ilha de InAs estava relaxada. Isto é suportado pela evidência de que Te relaxa as forças de interface entre o GaAs e o InAs [4]. Assim, a massa efetiva dentro da ilha é $m^*=0.023m_0$. Desta vez, as dimensões usadas foram escolhidas de uma amostra (100) com a mesma cobertura de Te e InAs depositado sem uma camada ‘cap’[52]. Para ambas, (100) e (311)A, as dimensões do ponto foram altura=2.0 nm, raio=9.5 nm e espessura da camada umectante=0.5 nm. Para a amostra (100) foram encontrados 7 níveis de buraco pesado confinados e 2 níveis de elétron. Para a amostra (311)A foram encontrados 8 níveis de buraco pesado confinados e um nível de elétron. Os resultados dos cálculos para as amostras (100) e (311) são apresentados na tabela 5.II.

5.4. Resultados e discussão

A luminescência fraca da amostra (100) coberta com 0.3 monocamadas de Te e a ausência de luminescência na amostra (100) coberta com 0.45 monocamadas de Te é explicada com base no fato que Te é um doador raso em GaAs e InAs. Cobrir o GaAs com Te, previamente à deposição de InAs, é equivalente a fabricar um ‘delta-doping’ lado a lado com os pontos quânticos. Com tamanha concentração de Te, o nível de Fermi pode estar bem acima do nível fundamental do elétron no ponto. Isto é também um resultado que confirma que o Te permanece na interface da heterojunção GaAs-InAs como já descrito por outros[4]. Entretanto, a luminescência da amostra (311)A sugere que o Te pode não permanecer na interface quando se cresce epitaxialmente nesta direção ou que ocupa sítios diferentes dos ocupados pelos pontos quânticos. A textura da superfície (311)A, em forma de telha, pode levar a sítios de adsorção para os átomos de Te diferentes dos sítios de nucleação das ilhas de InAs. Essa hipótese está em vias de ser investigada. Uma outra possível explicação, de que Te

é anfótero quando depositado sobre a superfície (311)A do GaAs, parece ser muito improvável.

Os valores calculados e experimentais das energias de transição para a amostra (100) são mostrados na tabela 5.II. Estes são bem próximos entre si. A energia para o buraco leve fica no extremo do continuum da camada umectante. Ambos os níveis da camada umectante e do buraco leve parecem não contribuir significativamente para o sinal de luminescência.

Os valores calculados e experimentais para a amostra (311)A são também mostrados na tabela 5.II. Eles não concordam entre si tão bem quanto para a amostra (100), mas as energias ficam no mesmo intervalo. Calculou-se também o efeito de variar o tamanho do ponto quântico nos níveis de energia do buraco leve e do elétron. A largura de linha experimental coincidiu com a faixa de energia calculada varrida pelo nível de energia do buraco pesado quando o tamanho do ponto é variado. Contudo, a energia do elétron variou muito mais do que isso. Supõe-se então que existe uma faixa de tamanho que contribui significativamente para a luminescência.

Tabela 5.II- energias de transição entre o nível fundamental do elétron e os níveis de buraco pesado dentro do ponto.

transição	calculado (100)	experimental (100)	calculado (311)A	experimental (311)A
e_1 -bp ₁	1.153	1.154	1.252	1.250
e_1 -bp ₂	1.181	1.181	1.272	1.269
e_1 -bp ₃	1.212	1.210	1.296	1.291
e_1 -bp ₄	1.242	1.241	1.320	1.313
e_1 -bp ₅	1.274	1.273	1.345	1.332
e_1 -bp ₆	1.303	1.304	1.368	1.351
e_1 -bp ₇	1.329	1.330	1.394	1.392
e_1 -bp ₈			1.417	não detetado

Fora desta faixa, o ponto é muito grande, isto é, dislocações começam a degradar a luminescência através de recombinações não radiantes ou o ponto é muito pequeno, e o nível de energia do elétron é quase ressonante com o continuum da camada umectante. Assim, se um ponto pequeno está muito próximo a outro ponto de tamanho médio, um elétron vindo do

continuum da camada umectante é fracamente ligado ao primeiro e então este pode pular para a região do ponto médio. Neste caso, seria suficiente que o tempo de vida médio de um elétron no continuum da camada umectante fosse maior que o tempo de vôo entre pontos. Obviamente, mais experimentos são necessários para confirmar esta hipótese.

Finalmente, é conveniente salientar que o fato de que as amostras (100) com Te não tenham apresentado luminescência poderia ser decepcionante, mas se lembrarmos que pontos quânticos podem ser também verticalmente auto-organizados, as camadas superiores de pontos teriam uma fôrma na primeira camada e estariam espacialmente distantes do plano de dopagem de Te. Assim, estes pontos das camadas superiores não teriam sua luminescência prejudicada. No entanto, seria preciso fabricar uma amostra com pontos em pilha para verificar a validade desta hipótese.

Conclusão

A deposição, e posterior desorção, do telúrio sobre o arseneto de gálio mostrou algo já observado anteriormente[33]. Mas o acompanhamento da desorção até temperaturas superiores do que as usadas nos trabalhos anteriores mostrou que a superfície de GaAs coberta com Te apresenta uma estabilidade que não é apresentada na superfície nua do GaAs, nas mesmas condições. Além disso, observa-se uma semelhança de comportamento entre a desorção na presença e na ausência do feixe de As, para coberturas menores que meia monocamada de Te, ou seja, ambas apresentam uma etapa de uma fase incomensurável de reconstrução superficial, já identificada. Isto se deve possivelmente ao fato de que em altas temperaturas, o As tem tempo de vida, como adsorbato, curto demais para influir no que acontece na superfície.

O InAs apresenta diversas etapas de organização na superfície (100) do GaAs, durante o seu crescimento, sendo que estas se modificam para coberturas diferentes de Te, bem como para pressões diferentes do feixe de As. A presença do Te modificou o número (densidade), altura e raio de objetos observados por microscopia de força atômica, bem como sua dureza. Durante a etapa inicial do crescimento, consegue-se obter uma distribuição de tamanhos bem uniformes. O mecanismo mais provável desta uniformização deve ser um transporte de massa provocado possivelmente pelo potencial químico modificado pela tensão na interface dos dois materiais. Coberturas de InAs bem altas são conseguidas sem que ocorra o crescimento Franck-Van der Merwe, mas a razão ainda não está bem clara. Mecanismos propostos pelas teorias clássicas de nucleação, ‘ripping’, etc, não se aplicam, devido à extensão dos objetos criados e devido à forte interação da superfície com estes e vice-versa.

A presença do Te na superfície parece alterar a estequiometria do InAs durante o crescimento.

A difração de elétrons de alta energia mostrou que a superfície de InAs/GaAs é diferente da superfície de InAs/Te/GaAs, pois espalham elétrons diferentemente. A esta diferença, atribuiu-se a diferente composição estequiométrica das duas superfícies.

Pontos quânticos de InAs foram produzidos com sucesso, tanto na presença como na ausência de Te. Entretanto, a presença do Te criou centros de recombinação não-radiativa, o que pode ser inferido das medidas de fotoluminescência. Ao mesmo tempo, o sinal de luminescência atuou como sonda, indicando que o Te permaneceu na interface. A orientação do substrato também influenciou no sinal de luminescência, indicando que o crescimento na direção (311) evita a degradação demasiada do sinal. Uma simulação numérica foi feita para discriminar os mecanismos de espalhamento de luz, evidenciando que o sinal se tratava de recombinações elétron-buraco dentro dos pontos quânticos. A concordância entre os resultados calculados e os dados experimentais corrobora o fato de que o Te relaxa a tensão na interface entre o InAs e o GaAs. O sinal de fotoluminescência dos pontos crescidos sem Te na superfície (100) apresentou uma alta qualidade, possivelmente devido à temperatura de crescimento, a 515 °C, mais alta do que a usada em trabalhos anteriores, e à pressão de arsênico utilizada.

O presente trabalho indica uma série de novas direções de pesquisa, mais levanta questões que responde. Sugerem-se como experiências essenciais para a continuação desse trabalho o estudo por AFM do sistema InAs/Te/GaAs (311) (e também por microscopia eletrônica de transmissão), o estudo do fenômeno Te:GaAs (100) (espectroscopia de massa de desorção, XPS), do sistema Te:GaAs (311) (RBS,XPS), e um estudo da formação de ilhas/pontos quânticos para coberturas de Te > 0.45 MC. Outras importantes verificações são a microscopia eletrônica de transmissão das amostras com coberturas superiores a 7 MC do sistema InAs/Te/GaAs (100), e uma experiência que envolva modos ressonantes de luz neste mesmo tipo de sistema para altas coberturas.

Bibliografia

- [1] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras e R.M. Tromp, *Phys.Rev.Lett.* **63**, 6, 632, (1989).
- [2] Z. Zhang e M. G. Lagally, *Phys.Rev.Lett.* **72**, 5, 693-6 (1994).
- [3] J. Massies e N. Grandjean, *Phys.Rev.B*, **48**, 11, 8502-05, (1993).
- [4] W. N. Rodrigues, V. H. Etgens, M. Sauvage-Simkin, G. Rossi, F. Sirotti, R. Pinchaux e F. Rochet, *Sol. Stat. Com.* , **95**, 873-877, (1995).
- [5] J. Klatt, D. Kruger, E. Bugiel e H. J. Osten, *Appl. Phys. Lett.* , **64**, 360-2, (1994).
- [6] I. Markov, *Phys.Rev.B*, **50**, 15, 11271-74 (1994).
- [7] A. -L. Barabási, *Phys.Rev. Lett.* , **70**, 26, 4102-05 (1993).
- [8] J. Tersoff, A. W. D. van der Gon e R. M. Tromp, *Phys.Rev. Lett.* , **72**, 2,266-9 (1994).
- [9] D. S. L. Mui, D. Leonard, L. A. Coldren e P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 13, 1620-2 (1995).
- [10] Shunichi Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, Part 2, 2B, L210-L212 (1995).
- [11] Kenichi Imamura, Yoshihiro Sugiyama, Yoshiaki Nakata, Shunichi Muto e Naoki Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, Part 2, 11A, L1445 -L1447 (1995).

[12] O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, R. Bierwolf, F. Phillipp e M. Hohenstein, *Surf. Scie.* **267**, 1-3, 204-8 (1992).

[13] K. Tamamura, K. Akimoto e Y. Mori, *J. of Cryst. Growth* **94**, 821-8, (1989),

ou

O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, M. Hohenstein e F. Phillipp, *J. of Cryst. Growth* **111**, 383-7 (1991).

[14] S. Guha, K. C. Rajkumar e A. Madhukar, *J. of Cryst. Growth* **111**, 434-9,(1991).

[15] X. Zhang, D. W. Pashley, J. H. Neave, J. Zhang e B. E. Joyce, *J. of Cryst. Growth* **121**, 381-93, (1992).

[16] S. -Z. Chang, T. -C. Chang e S. -C. Lee, *J. Appl. Phys.* **73**, 10, 4916-26, (1993).

[17] T. Kawai, H. Yonezu, D. Saito, M. Yokozeki e K. Pak, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, Part 2, 12B, L1740-L1743, (1994).

[18] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. André e O. Vatel, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2, 196-8, (1994).

[19] P. Chen, Q. Xie, A. Madhukar, L. Chen e A. Konkar, *J. Vac. Sci. Technol.B* **12**, 4, 2568-73, (1994) ou

A. Madhukar, Q. Xie, P. Chen, A. Konkar , *Appl. Phys. Lett.* **64**, 20, 2727-29 (1994).

- [20] Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda e A. Sasaki, *J. Appl. Phys.* **76**,1, 347-51,(1994).
- [21] J. -Y. Marzin e G. Bastard, *Sol. Stat. Com.* **92**, 5, 437-42 (1994).
- [22] J. -Y. Marzin, G. Bastard, J. -M. Gerard, A. Izraël e D. Barrier, *Phys.Rev.Lett.***73**, 5, 716-19 (1994).
- [23] K. Mukai, N. Ohtsuka , M. Sugawara e S. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, Part 2, 12A, L1710-12, (1994).
- [24] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen e N. P. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 13, 2542-2545, (1995).
- [25] Q. Xie, A. Konkar, A. Kalburge, T. R. Ramachandran, P. Chen, R. Cartland, A. Madhukar,H. T. Lin e D. H. Rich, *J. Vac. Sci. Technol.B*, **13**, 2, 642-5, (1995).
- [26] M. Grundmann, N. N. Ledentsov, Heitz, Eckey, Christen, Böhler, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, Werner, Richter, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kopev e Zh. I. Alferov, *phys. stat. sol. (b)* , **188**, 249-58 (1995).
- [27] D. Bimberg, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. G. Schmidt, M. H. Mao, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kopev, Zh. I. Alferov, S. S. Ruvimov, U. Gosele, J. Heydenreich., *phys. stat. sol. (b)* **194**, 159 (1996).

- [28] H. Saito, K. Nishi, I. Ogura, S. Sugou e Y. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3140-2, (1996).
- [29] Y. Gobil, tese apresentada em Grenoble I, “MBE de CdTe sobre GaAs”, (1990).
- [30] N. Grandjean, J. Massies e V. H. Etgens, *Phys. Rev. Lett.* ,**69**, 796-799, (1992).
- [31] M. Horn-von-Hoegen, A. Al Falou, B. H. Müller, U. Köhler, L. Andersohn, B. Dalheimer e M. Henzler, *Phys.Rev.B.* **49**, 4, 2637-50 (1994).
- [32] M. Horn-von-Hoegen, B. H. Müller, A. Al Falou e M. Henzler *Phys.Rev.Lett.* **71**, 19, (1993).
- [33] R.D. Feldman, R.F. Austin, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 15, (1986).
- [34] M. I. Larsson, W. X. Ni, K. Joelsson, G.V. Hansson, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 11,1409-1411(1994), ou
M. Horn-von-Hogen, M. Pook, A. Al Falou, B.H. Muller , M. Henzler, *Surf. Scie.* **284**, 53-66, (1993).
- [35] C. Orme, M. D. Johnson, K.-T. Leung, B. G. Orr, P. Smilauer, D. Vvedensky, *J. of Cryst. Growth*, **150**, 128-135 (1995).
- [36] Y. Nabetani, A. Wakahara and A. Sasaki, *J. Appl. Phys.* **78** (11),6461-68(1995)
- [37] J. Tersoff, A. W. Denier van der Gon, and R. M. Tromp, *Physical Review Letters*, **72**, (2), 266-69,(1994).

- [38] Y. Nabetani, N. Yamamoto, T. Tokuda, and A. Sasaki, *J. of Cryst. Growth*, **146**, 363-367, (1995).
- [39] N. P. Kobayashi, T. R. Ramachandran, P. Chen, and A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.* **68**, (23), 3299-3301, (1996).
- [40] Kitabayashi e Waho *J. of cryst. Growth* **150**, 152-157, (1995).
- [41] Y. Watanabe, F. Maeda, M. Oshima, *J. of Cryst. Growth* **150**, 863-867, (1995).
- [42] N. Grandjean e J. Massies, *Phys. Rev. B*, **53**, 20, R13231-4, (1996).
- [43] C. Ratsch, P. Smilauer, D. D. Vvedensky e A. Zangwill, *J. Phys I* , **6**, 575-581 (1996).
- [44] S. Arnold, C. T. Liu, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Opt. Lett.* , **16**, 420, (1991).
- [45] F. Adler, M. Geiger, A. Bauknecht, F. Scholz, H. Schweizer, M. H. Pilkuhn, B. Ohnesorge, A. Forchel, *J. Appl. Phys.* , **80**, 4019 (1996).
- [46] Z. Y. Xu, Z. D. Lu, X. P. Yang, Z. L. Yuan, B. Z. Zheng, J. Z. Xu, W. K. Ge, Y. Wang, J. Wang e L. L. Chang, *Phys. Rev. B*, **54**, 16, 11528-31 (1996).
- [47] S. C. Jain, M. Willander e H. Maes, *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 641-671, (1996).
- [48] N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* , **30**, 5753 (1984).
- [49] Y. K. Vohra, S. T. Weir, e A. L. Ruoff, *Phys. Rev. B*, **31**, 7344 (1985).
- [50] P. Hawrylak, e A. Wojs, *Semicond. Sci. Technol.* , **11**, 1516 (1996).

[51] G. A. M. Sáfar, W. N. Rodrigues, L. A. Cury, H. Chacham, M. V. B. Moreira, S. L. S. Freire, e A.G. de Oliveira, submetido ao *App. Phys. Lett.*

[52] G. A. M. Safar, W. N. Rodrigues, M. V. B. Moreira, A. G. de Oliveira, J. M. C. Vilela, M. S. Andrade, F. Rochet, a ser publicado. Esta tese também apresenta estes resultados.

[53] P. Hawrylak e A. Wojs, *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 1516 (1996).