

## Índice

<b>I – Introdução.....</b>	<b>02</b>
<b>A – Proposta do tema.....</b>	<b>02</b>
<b>B – Justificativa e relevância do tema.....</b>	<b>02</b>
<b>II - Propriedades gerais dos compostos IV-VI.....</b>	<b>04</b>
<b>III - Crescimento epitaxial de feixe molecular.....</b>	<b>08</b>
<b>IV - Estruturas moduladas de compostos IV-VI e európio.....</b>	<b>11</b>
<b>V - Técnicas de caracterização.....</b>	<b>14</b>
<b>A - Difração de raios x de alta resolução.....</b>	<b>14</b>
<b>B - Efeito Hall e resistividade.....</b>	<b>16</b>
<b>C - Espectroscopia no infravermelho.....</b>	<b>16</b>
<b>D – Sistema de medida de corrente por tensão (IxV).....</b>	<b>17</b>
<b>VI – Resultados preliminares obtidos.....</b>	<b>18</b>
<b>VII – Considerações finais.....</b>	<b>19</b>
<b>VIII – Cronograma de Atividades.....</b>	<b>20</b>
<b>Anexo - Reimpressão de paper: “Electrical properties of Bi doped PbTe layers. grown bymolecular beam epitaxy on BaF<sub>2</sub> substrates”.....</b>	<b>21</b>
<b>Referências.....</b>	<b>24</b>

## **I – Introdução**

### **A – Proposta do tema**

O trabalho consistirá do crescimento pela técnica de epitaxia de feixe molecular (MBE) de camadas e multi-camadas epitaxiais envolvendo os compostos IV-VI (PbTe e SnTe) e o elemento terra rara magnético Eu, e as respectivas ligas ternárias. Amostras com estruturas moduladas em escala nanométrica serão produzidas com o objetivo de investigar fenômenos quânticos (de baixa dimensionalidade) nestes materiais. Um enfoque inicial será dado a estruturas com duplas barreiras de PbTe/PbEuTe para medidas de tunelamento ressonante em transporte vertical, e a amostras com poços quânticos assimétricos visando o estudo da interação spin-órbita nestes compostos de “gap” estreito. Com o objetivo de obter amostras com qualidade suficiente e propriedades específicas aos efeitos que se deseja investigar, boa parte do trabalho será dedicada à otimização dos parâmetros de crescimento MBE, utilizando, como principal ferramenta, a técnica RHEED (“Reflection High Energy Electron Diffraction”). As amostras produzidas serão caracterizadas estruturalmente por difração de raios-x de alta resolução, eletricamente por medidas de resistividade e efeito Hall em função da temperatura e por medidas de corrente por tensão, e ópticamente por espectroscopia de transformada de Fourier no infravermelho. Para o estudo de fenômenos quânticos que exijam altos campos magnéticos e baixas temperaturas, cooperações com outros grupos de pesquisa estão previstas.

### **B – Justificativa e relevância do tema**

Os compostos IV-VI encontram sua principal aplicação na fabricação de detectores fotovoltaicos e lasers semicondutores para a região do infravermelho termal (3 a 12  $\mu\text{m}$ ) [1-4]. Recentemente vários novos efeitos envolvendo propriedades quânticas em estruturas com estes compostos foram observados. O estudo do aumento da potência termelétrica em poços quânticos múltiplos de [111]PbTe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te [5], e o transporte balístico quântico mostrando a quantização da condutância em amostras de PbTe tipo-n, nas quais pequenas restrições (dimensões de submicron) foram delineadas por fotolitografia [6], são alguns dos exemplos destes novos fenômenos. Um outro fato que causou bastante impacto na comunidade científica internacional foi o crescimento de pontos quânticos auto-organizados

em diversos materiais semicondutores [7]. No caso dos compostos IV-VI, a formação de pontos quânticos de PbSe sobre PbTe(111) sob deformação de estiramento foi um trabalho pioneiro [8]. Devido à grande anisotropia elástica dos compostos IV-VI, um arranjo tridimensional de pontos quânticos auto-organizados de PbSe foi obtido através do crescimento de super-redes de pontos quânticos de PbSe/PbEuTe [9,10]. Uma grande perspectiva de aplicação para os compostos IV-VI foi aberta muito recentemente com a obtenção de lasers emitindo em uma cavidade vertical (VCSEL – Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers), utilizando poços quânticos de PbTe embebidos em uma microcavidade [11], que operam em temperaturas até acima da ambiente.

O grupo do LAS/INPE é o pioneiro no país na pesquisa em compostos semicondutores IV-VI. A técnica MBE permite um controle do crescimento ao nível de uma monocamada com a obtenção de interfaces bem abruptas e, portanto, ela é utilizada na fabricação de heteroestruturas visando o confinamento quântico na direção de crescimento. Super-redes e poços quânticos (simples e múltiplos) destes compostos semicondutores IV-VI foram obtidos com sucesso. Inicialmente, foram crescidas várias estruturas utilizando o sistema PbTe/Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te, o que levou à investigação de novas propriedades elétricas, óticas e estruturais interessantes [12-15]. Recentemente, com a adição da célula de Eu, o sucesso na epitaxia MBE da liga Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te permitiu o controle do confinamento quântico na heteroestrutura PbTe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te. O espectro ótico de uma série de amostras de poços quânticos múltiplos de PbTe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te ( $x \sim 0.05-0.07$ ) foi investigado em função da largura do poço e da temperatura. As transições óticas, envolvendo os vales longitudinais e oblíquos, foram determinadas por medidas de absorção e fotoluminescência. As energias de transição óticas tipo dipolo-elétrico foram calculadas analiticamente, dentro da aproximação de função envelope e o modelo de poço quadrado perfeito, incluindo as correções devido ao "strain" e comparadas com os dados experimentais. Uma boa concordância geral (isto é, para as diferentes transições, temperaturas e larguras de poço) foi encontrada [16-19].

A apresentação desta proposta foi dividida na seguinte forma: a Seção II descreve as propriedades dos compostos semicondutores IV-VI e dos calcogenetos de Eu; a Seção III mostra detalhes do sistema de crescimento MBE que será utilizado, e a Seção IV apresenta as principais estruturas quânticas que se pretende produzir juntamente com os respectivos fenômenos a serem investigados, e finalmente a Seção V descreve os principais métodos de caracterização instalados no LAS/INPE, que serão utilizados durante o trabalho de doutorado. Finalmente nas seções VI, VII e VIII são apresentados os resultados preliminares, as considerações finais e o cronograma de atividades previstas, respectivamente.

## II - Propriedades gerais dos compostos IV-VI

Os materiais semicondutores mais estudados (dos grupos IV, III-V e II-VI) possuem a estrutura cristalina cúbica do sulfeto de zinco (ZnS). Diferentemente, os compostos semicondutores IV-VI de “gap” estreito (Ex: PbTe, SnTe, PbSe, PbS) e inclusive os calcogenetos de Eu (EuTe, EuSe e EuS) se cristalizam na estrutura cúbica do NaCl, também denominados sal de rocha ou sal de gema. Esta estrutura é uma rede cúbica de face centrada (FCC) com uma base constituída de um átomo metálico na posição (000) e um átomo de calcogênio na posição (1/2 0 0), como mostrado na Figura 1.

Ela pode ser visualizada como a sobreposição de duas redes FCC deslocadas de metade da aresta do cubo e cada uma formada por átomos de uma única espécie. A célula unitária contém oito átomos, sendo quatro de cada espécie. A natureza da ligação química nestes compostos é considerada predominantemente iônica, com forte contribuição das forças eletrostáticas entre os ânions metálicos (Ex:  $Pb^{2+}$ ) e os cátions de calcogênio (Ex:  $Te^{2-}$ ). As ligas ternárias, como  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  e  $Pb_{1-x}Eu_xTe$ , também seguem a estrutura FCC com ligações químicas de natureza iônico-covalente. A Tabela I fornece a constante de rede (aresta do cubo da célula unitária) juntamente com algumas propriedades físicas importantes, para os principais compostos binários IV-VI e para os calcogenetos de Eu.

Devido à simetria de inversão da estrutura cúbica do sal de rocha em adição aos elementos de simetria da estrutura do ZnS, a estrutura de bandas dos sais de chumbo (PbTe, PbSe e PbS) apresenta propriedades peculiares e diferentes dos outros materiais semicondutores [20]. Os extremos das bandas (“gap” direto) ocorrem no ponto L da zona de Brillouin com as superfícies de energia constante dadas por elipsóides alongados na forma de charutos com o eixo principal na direção  $\langle 111 \rangle$ , conforme mostrado na Figura 2.

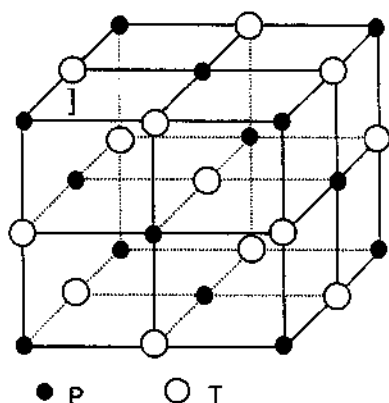


Figura 1 - Estrutura cristalina do PbTe (estrutura do sal de rocha).

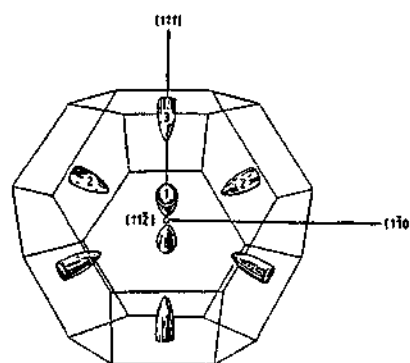


Figura 2 - Primeira zona de Brillouin do PbT mostrando os elipsóides de energia constante evidenciando o vale longitudinal (paralelo direção [111]) e os três vales oblíquos.

Assim, uma estrutura de muitos vales é formada, sendo um vale longitudinal (paralelo à direção  $\langle 111 \rangle$ ) e três outros vales equivalentes chamados de oblíquos. A elevada anisotropia dos elipsóides de energia constante ( $\sim 10$  para o PbTe) leva a uma grande diferença entre as massas efetivas na direção paralela (longitudinal) e perpendicular (transversal). Como será mostrado na Seção IV, a estrutura de bandas com muitos vales e a anisotropia das superfícies de Fermi peculiares aos compostos IV-VI causa efeitos bem distintos e interessantes nos níveis confinados em estruturas quânticas realizadas com estes materiais. As bandas de valência e de condução destes compostos são muito simétricas, sendo praticamente a imagem especular uma da outra, o que determina massas efetivas semelhantes entre elétrons e buracos. A relação de dispersão de energia-momento nestas bandas apresenta uma não parabolicidade. Este fato aliado às pequenas energias do “gap” resulta em massas efetivas pequenas tanto para elétrons como para buracos.

A Tabela II mostra os valores das massas efetivas de elétrons e buracos a baixas temperaturas para os principais sais de chumbo, juntamente com as suas constantes dielétricas. Na presença de campos magnéticos externos, a forte interação spin-órbita leva a altos valores do fator-g e do “splitting” Landau e de spin. Outra característica peculiar dos compostos IV-VI, ao contrário dos outros semicondutores, está no aumento da energia do “gap” com o aumento da temperatura. O coeficiente de temperatura da energia do “gap” para o PbTe ( $dE_g/dT$ ) é aproximadamente  $+0.45$  meV/K.

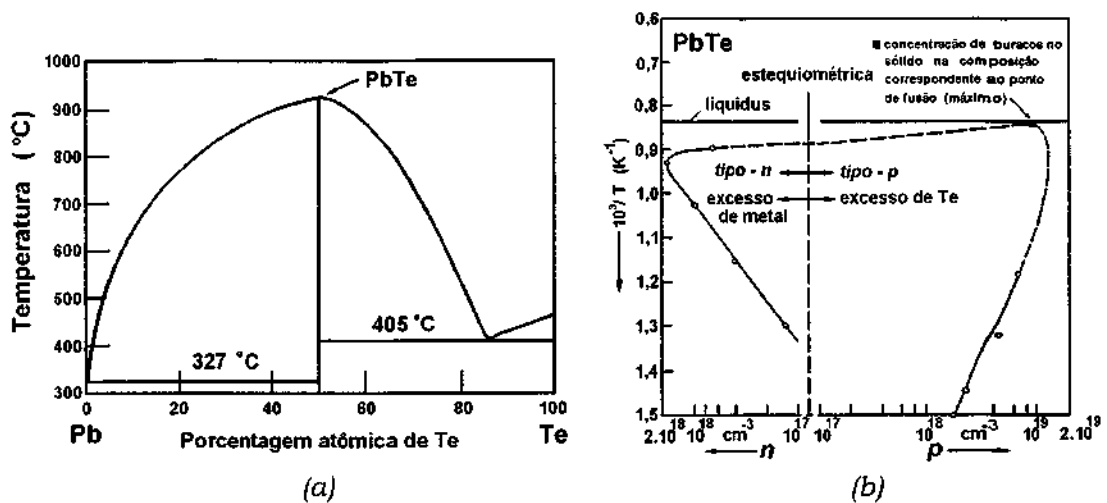
TABELA I – Propriedades gerais à 300K dos principais compostos IV-VI e calcogenetos de Eu.

Composto	Massa atômica (g)	Energia do “gap” (eV)	Constante de rede (Å)	$\beta_{\text{linear}}$ ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )
PbTe	334.80	0.319	6.462	19.8	8.16	930
PbSe	286.16	0.278	6.124	19.4	8.15	1080
PbS	239.27	0.410	5.936	20.3	7.61	1113
SnTe	246.31	0.260	6.327	21.0	6.45	806
EuTe	279.56	2.00	6.598	13.6	6.45	2183
EuSe	230.92	1.80	6.195	13.1	6.44	2215
BaF <sub>2</sub>	175.32	> 8	6.200	18.2	4.83	1280

TABELA II – Energia do “gap” ( $E_g$ ), massas efetivas longitudinais ( $m_{\parallel}$ ) e transversas ( $m_{\perp}$ ) para elétrons (e) e buracos (h) em baixas temperaturas (4K) para os sais de chumbo. As constantes dielétricas dos materiais também são mostradas.

Composto	$E_g$ (eV)	$m_{\parallel}^e$ ( $m_0$ )	$m_{\perp}^e$ ( $m_0$ )	$m_{\parallel}^h$ ( $m_0$ )	$m_{\perp}^h$ ( $m_0$ )	$\epsilon_s^{4K}$	$\epsilon_s^{300K}$	$\epsilon_x$
PbTe	0.190	0.213	0.021	0.263	0.024	1350	380	33
PbSe	0.146	0.687	0.035	0.036	0.617	280	204	22

O diagrama de fase temperatura versus composição ( $x$ ) para o composto  $Pb_{1-x}Te_x$  é mostrado na Figura 3. A região de composição na qual o PbTe pode existir (região de solubilidade) é muito estreita e está representada por uma linha sólida em  $x=0.5$  na Figura 3(a). Este diagrama é típico para todos os compostos IV-VI (sais de chumbo). Esta região de solubilidade na vizinhança da composição estequiométrica é mostrada em uma escala expandida na Figura 3(b) para o PbTe. Os defeitos pontuais causados por pequenos desvios da estequiometria determinam as propriedades elétricas nestes compostos. De acordo com o modelo de defeitos [21], vacâncias de metal ou de calcogênio criam níveis ressonantes na banda de valência ou de condução como consequência da forte perturbação causada no cristal. Uma vacância de Pb cria dois buracos na banda de valência, levando a um material tipo-p, e uma vacância de Te cria dois elétrons na banda de condução, formando um material tipo-n. Os átomos intersticiais também podem ser eletricamente ativos, o Pb intersticial contribui com buracos e o Te intersticial é normalmente neutro [22]. O diagrama de fase mostrado na Figura 3(b) é inclinado para o lado rico em Te (lado p) apresentando um desvio cada vez maior assim que, por exemplo, a composição de Sn aumenta na liga ternária  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . Para composições de Sn maior que 0.30, a solubilidade é somente restrita à região rica em Te, sendo só possível obter material com alta concentração de buracos. O monitoramento do desvio da estequiometria é, portanto, utilizado para controlar o tipo e a concentração de portadores nestes materiais. Dopagens intrínsecas da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  são naturalmente obtidas, sendo muito difícil obter materiais com níveis de dopagem menores que  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Como as propriedades elétricas são determinadas por níveis ressonantes dentro das bandas, não há o congelamento de portadores a baixas temperaturas nestes materiais. A concentração de portadores varia muito pouco com a temperatura. Devido a este fato e à alta constante dielétrica, que blinda o espalhamento por impurezas ionizadas, altas mobilidades ( $10^6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) são observadas para o PbTe a baixas temperaturas.



**Figura 3** – (a) Diagrama de fase temperatura versus composição para o composto  $Pb_{1-x}Te_x$ . Este composto só existe em torno da linha estequiométrica ( $x=0.5$ ). O diagrama de fase em torno da região estequiométrica é mostrado em uma escala expandida no painel (b).

A introdução de um elemento magnético (no caso o Eu) na rede cristalina de um semiconductor (no caso os compostos IV-VI) forma os chamados semicondutores magnéticos diluídos. Estes materiais apresentam propriedades interessantes para investigação científica [23-25] e potencial aplicação para o desenvolvimento de novos dispositivos. A interação entre os momentos localizados do íon magnético com os elétrons (ou buracos) da banda do cristal hospedeiro leva a novos efeitos físicos, principalmente na presença de um campo magnético externo. Além disto, as propriedades típicas do semiconductor como energia do “gap”, parâmetro de rede, e massa efetiva podem ser modificadas com a variação da concentração atômica do elemento magnético na liga. Normalmente, estas ligas semimagnéticas apresentam um espectro largo de comportamento magnético, incluindo propriedades paramagnéticas, antiferromagnéticas, spin-glass, ou até ferromagnéticas. Dependendo do composto, é possível estudar estas diferentes propriedades em função da composição do elemento magnético. No caso dos calcogenetos de Eu, os íons de  $Eu^{2+}$  têm a configuração eletrônica  $5s^2p^6$  com 7 elétrons adicionais 4f, isto é, com a camada 4f semipreenchida. Desde que todos os 4f elétrons têm uma orientação de spin paralela, o momento magnético dos íons de  $Eu^{2+}$  é  $\mu = 7.94 \mu_B$ . A interação de troca entre estes momentos magnéticos fortemente localizados nos calcogenetos de Eu os fazem substância modelo para o antiferromagneto de Heisenberg.

### III - Crescimento epitaxial de feixe molecular

As camadas e multi-camadas epitaxiais dos compostos IV-VI serão crescidas por epitaxia de feixe molecular (MBE – Molecular Beam Epitaxy) sobre substratos de BaF<sub>2</sub> clivados. A vantagem na utilização do BaF<sub>2</sub> está na proximidade entre o seu parâmetro de rede e o coeficiente de dilatação térmica em relação aos dos compostos IV-VI (veja Tabela I), além destes substratos serem disponíveis no mercado com uma razoável qualidade cristalina.

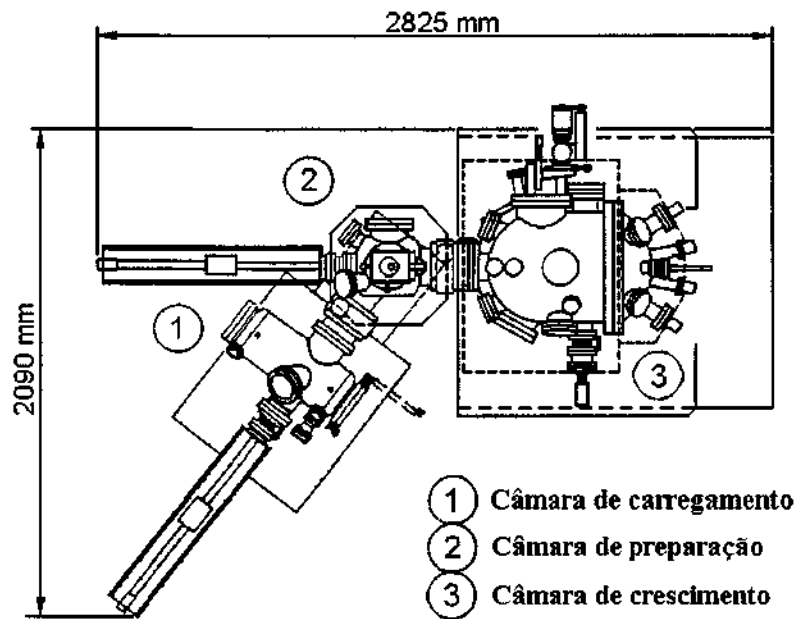


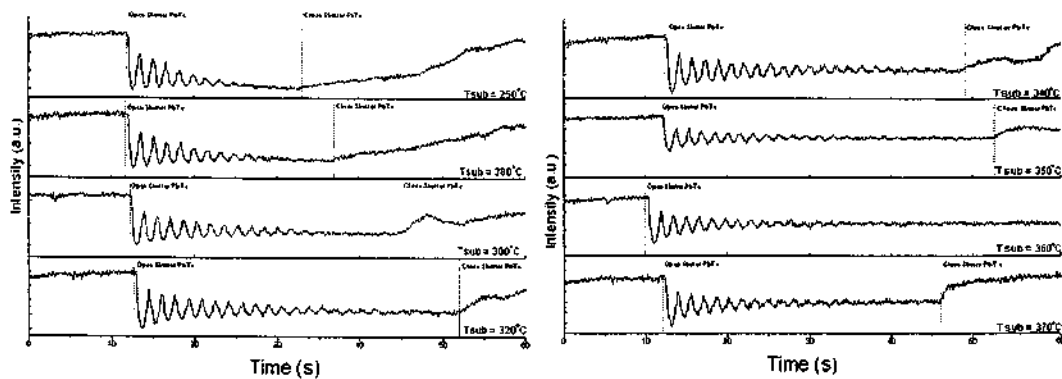
Figura 4 – Diagrama do sistema de epitaxia de feixe molecular (MBE) instalado no LAS/INPE para o crescimento de compostos IV-VI.

O diagrama do sistema MBE Riber 32P instalado no LAS/INPE que será utilizado para o crescimento das amostras está mostrado na Figura 4. O sistema é constituído de três câmaras: (1) câmara para introdução de substratos e retirada de amostras (“load lock”) que opera em alto vácuo (cerca de  $10^{-6}$  Torr) mantido por uma bomba turbo-molecular; (2) câmara de preparação de amostras destinada para limpeza do substrato (pre-baking) e para tratamentos térmicos nas amostras crescidas sob condições de ultra-alto vácuo ( $10^{-10}$  Torr) conservado por uma bomba iônica; (3) câmara principal destinada ao crescimento. Mantida a uma pressão da ordem de  $10^{-11}$  Torr através de um eficiente sistema de bombeamento composto por uma bomba iônica e de sublimação de titânio, e de um circuito interno refrigerado por nitrogênio líquido funcionando como armadilha para vapores residuais. Um



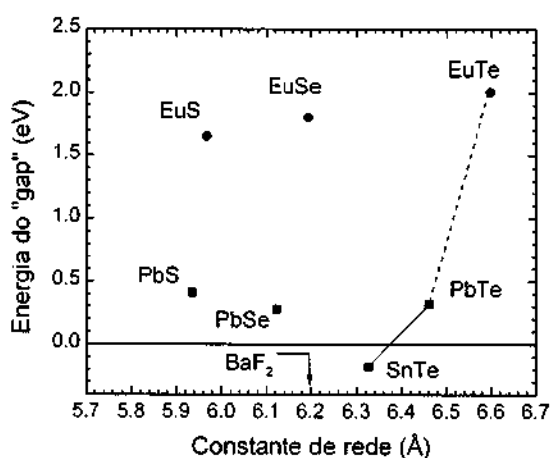
segundo circuito de nitrogênio líquido envolve as células de efusão proporcionando uma isolamento térmica entre elas. Este sistema MBE possui ainda os seguintes acessórios: espectrômetro de massa para análise de gás residual até 200 a.m.u.; sistema para difração de elétrons de alta energia (Reflection High Energy Electron Diffraction - RHEED, 12 keV) para análise “in situ” dos crescimentos, equipada com câmara de vídeo para a digitalização dos padrões de RHEED para posterior análise; oscilador de quartzo para monitoramento dos fluxos.

Na técnica RHEED, um feixe de elétrons de alta energia (10 – 50 keV) incide em ângulo rasante ( $< 3^\circ$ ) sobre a superfície da amostra e é espalhado sobre uma tela fluorescente de fósforo. Devido a bi-dimensionalidade da superfície, os pontos da rede recíproca se transformam em bastões, e os padrões RHEED na tela podem ser entendidos como a interseção destes bastões com a superfície da esfera de Ewald determinada pelo vetor de onda dos elétrons incidentes. A geometria rasante, a alta sensibilidade à superfície e a compatibilidade ao ultra-alto vácuo fizeram da técnica RHEED uma ferramenta indispensável e amplamente utilizada para a investigação “in situ” dos processos envolvidos no crescimento epitaxial MBE. Através dos padrões RHEED obtidos, o modo e a qualidade do crescimento e a reconstrução da superfície podem ser determinados. Diagramas de fase podem, portanto, ser levantados em função das diferentes condições de relação dos fluxos oferecidos. As oscilações de RHEED medidas durante o crescimento são utilizadas para determinar a taxa de crescimento. As potencialidades da técnica RHEED serão muito exploradas durante o crescimento das diversas amostras neste trabalho. A Figura 5 contém uma série de oscilações RHEED em amostras de PbTe para diversas temperaturas de substrato [29].



**Figura 5** – Oscilações RHEED em amostra de PbTe para várias temperaturas de substrato.

Atualmente este sistema MBE está equipado com oito células de efusão contendo as seguintes cargas sólidas: PbTe, SnTe, Te(1), Eu, Te(2), CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> e Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. A introdução da célula de Eu no sistema passou a permitir o crescimento de ligas semimagnéticas de compostos IV-VI com Eu. A segunda célula de Te é utilizada durante o crescimento de heteroestruturas envolvendo compostos com Eu. O Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> é utilizado para a dopagem extrínseca tipo-n, tornando possível a obtenção de camadas com altas concentrações de elétrons. Em publicações recentes, o BaF<sub>2</sub> vem sendo utilizado como dopante tipo-p para altas concentrações de buracos, fato este que será também investigado durante este trabalho.



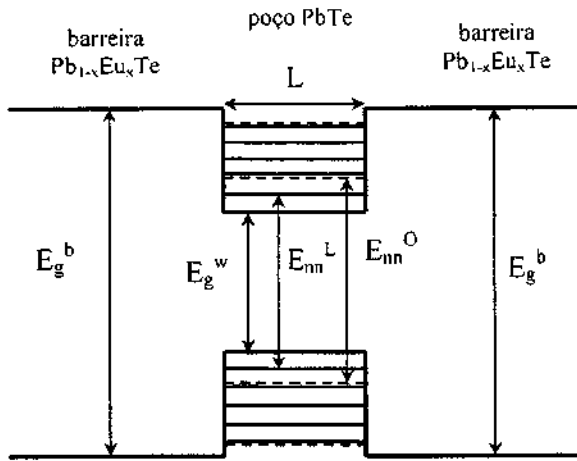
**Figura 6** – Energia do “gap” versus a constante de rede para os sais de chumbo e os calcogenetos de Eu.

A Figura 6 mostra a energia do “gap” versus o parâmetro de rede para os principais calcogenetos de Pb juntamente com os calcogenetos de Eu. A seta indica a constante de rede do substrato de BaF<sub>2</sub>. A linha sólida representa uma dependência linear e a pontilhada a dependência não-linear da constante de rede e da energia do “gap” com a composição das ligas que podem ser crescidas atualmente no sistema MBE. Como o EuTe possui uma energia de “gap” (2 eV) muito maior que a do PbTe (0.32 eV), pequenas concentrações de Eu na liga (até 5%) já são suficientes para formar barreiras de potencial de até 100 meV na banda de condução (ou valência) do PbTe.

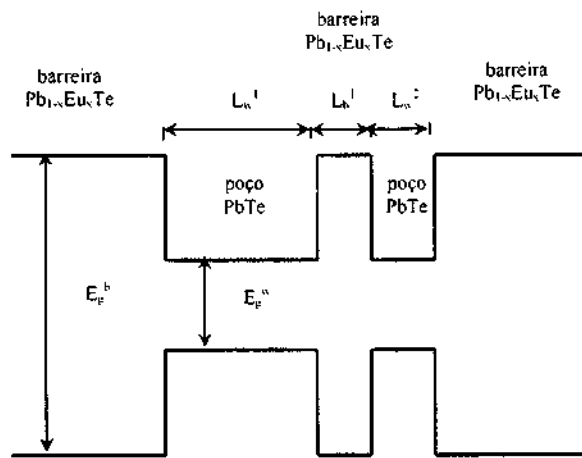
Uma grande parte deste trabalho de doutorado consistirá na otimização dos parâmetros de crescimento MBE (como temperatura de substrato, temperatura das células de efusão e os respectivos fluxos moleculares, determinação de diagramas de fase, entre outros) visando a obtenção de amostras com qualidade suficiente e propriedades específicas ao fenômeno quântico que se deseja investigar. As amostras com as estruturas moduladas, que estão descritas na próxima seção, serão crescidas e confeccionadas de acordo com o tipo de medida que se deseja realizar. Estão previstas medidas óticas, de transporte (elétricas) e magnéticas.

#### **IV - Estruturas moduladas de compostos IV-VI e európio**

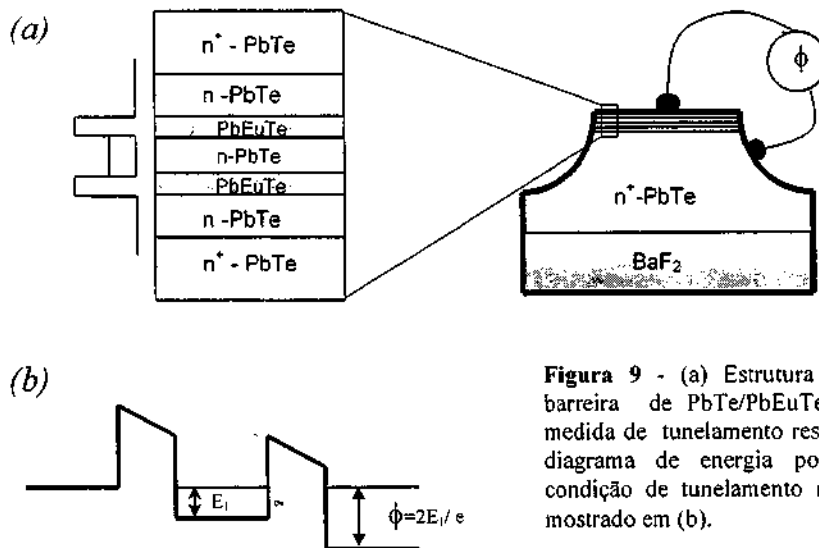
Como apresentado na seção II, os compostos IV-VI possuem propriedades peculiares e distintas dos materiais semicondutores mais estudados, o que os torna objetos de interesse para investigações científicas e possíveis novas aplicações. Devido à quebra da simetria de translação ao longo da direção de crescimento [111], tanto efeitos de “strain” quanto os de quantização levam à degenerescência (4x) do PbTe volumétrico. A Figura 7 mostra o diagrama de energia para um poço quântico simétrico de PbTe/PbEuTe, onde os níveis quânticos derivados do vale longitudinal são separados dos níveis pertencentes aos três vales equivalentes oblíquos. Portanto, o espectro ótico de poços quânticos de PbTe apresenta uma estrutura complexa com transições envolvendo os diferentes tipos de vales. A absorção entre níveis quânticos derivados dos vales oblíquos é mais forte devido à degenerescência 3x e à maior densidade de estados bidimensionais. Como no PbTe a massa efetiva longitudinal (na direção de crescimento) de elétrons (e buracos) é maior, devido à alta anisotropia do elipsóide de energia constante ( $\sim 10$ ), a energia de transição mais baixa é a primeira transição longitudinal, e pela mesma razão, a energia de separação entre as transições longitudinais é menor do que entre aquelas devido aos vales oblíquos.



**Figura 7** - Diagrama de energia para um poço quântico simétrico de PbTe/PbEuTe. Devido quebra de simetria de translação na direção de crescimento [111] a degenerescência do PbT volumétrico é levantada, e o níveis quânticos derivados do vale longitudinal (L) são separados dos níveis pertencente aos três vales equivalente oblíquos (O).



**Figura 8** - Diagrama de energia de uma estrutura com poço quânticos assimétricos de PbTe Pb1-xEuxTe, composta por dois poços de PbTe com largura diferentes ( $L_w^1$  e  $L_w^2$ ) entre barreiras de Pb1-xEuxTe.



**Figura 9** - (a) Estrutura com dupla barreira de PbTe/PbEuTe visando medida de tunelamento ressonante. diagrama de energia polarizado em condição de tunelamento ressonante mostrado em (b).

Recentemente foi investigado no grupo TECMAT do LAS/INPE o espectro ótico de absorção em uma série de amostras de poços quânticos múltiplos (MQW) de PbTe/Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te ( $x \sim 0.05-0.07$ ) com diferentes larguras do poço de PbTe. As transições óticas entre níveis quantizados nas bandas de valência e condução do poço de PbTe foram determinadas a partir dos degraus de absorção observados nos espectros de transmissão medidos entre 5 e 300K. As energias de transição óticas tipo dipolo elétrico foram calculadas analiticamente, dentro da aproximação de função envelope e o modelo de poço quadrado simétrico perfeito, incluindo as correções devido ao "strain" (modelo teórico desenvolvido pelo Dr. Erasmo A. de Andrada e Silva [17]). Ao contrário do aceito normalmente na literatura foi obtida uma boa concordância geral (isto é, para as diferentes transições, temperaturas e larguras de poço) entre os resultados experimentais e a teoria [18]. Medidas de fotoluminescência foram também realizadas com sucesso nestas amostras, levando a resultados coerentes com as medidas de absorção [19], provando que o modelo de duas bandas **k.p** é plenamente razoável para distinguir e prever efeitos de "strain" e de quantização no PbTe.

Dando continuidade a esta linha de pesquisa, estruturas quânticas simétricas utilizando camadas epitaxiais com composições e larguras de poços distintos serão crescidas e investigadas. Amostras de poços quânticos assimétricos serão também produzidas visando o estudo da influência da interação spin-órbita nos níveis quânticos do PbTe. A interação spin-órbita é prevista no modelo de duas bandas [17,20], porém, até hoje, não existe uma confirmação experimental deste efeito nestes materiais. Como não existem duas fontes de Eu no nosso sistema MBE, não é possível realizar o crescimento de amostras com barreiras com diferentes composições de Eu nos dois lados do poço. Uma alternativa para se produzir a assimetria desejada é o crescimento de amostras com dois poços de PbTe com larguras diferentes cercados por barreiras de Pb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Te, como mostrado na Figura 8. A separação do nível quântico devido à interação spin-órbita, poderá ser observada através de medidas Shubnikov-de Haas, medidas magneto-óticas ou medidas de transporte vertical.

Um outro tipo de estrutura modulada que será crescida é a dupla barreira de PbTe/PbEuTe visando o estudo do tunelamento ressonante nestes materiais, efeito este que ainda não foi medido em compostos IV-VI. A Figura 9(a) mostra a estrutura de barreira dupla com o respectivo diagrama de energia. Após o crescimento das camadas epitaxiais formando a dupla barreira, será feito um ataque químico na amostra para se formar uma estrutura tipo mesa. Os contatos elétricos serão feitos na base e no topo da mesa visando a medida da curva tensão versus corrente na direção de crescimento. O tunelamento ressonante com uma região

de resistência negativa ocorrerá quando a tensão aplicada  $\phi$  for igual a  $2E_1/e$ , onde  $E_1$  é energia do primeiro nível quantizado (Figura 9(b)).

Algumas estruturas já foram crescidas e tentativas de medida do tunelamento ressonante já foram realizadas, porém ainda sem sucesso. O problema está nas quedas de tensão que acontecem nos contatos e na região fora das barreiras. Uma estrutura tipo-n será crescida e testada, porém com camadas “buffer” e “cap” altamente dopadas com Bi ( $10^{17}$ - $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>), de forma a evitar as quedas de tensões espúrias. Os resultados deste estudo estão comentados com maiores detalhes na seção VI deste texto.

A produção destas amostras exigirá um controle apurado dos parâmetros de crescimento MBE visando a obtenção de camadas epitaxiais com as propriedades elétricas desejadas e a qualidade estrutural necessária ao efeito de tunelamento ressonante.

## **V - Técnicas de caracterização**

O LAS/INPE conta com uma série de equipamentos que possibilitam a caracterização de amostras quanto as suas propriedades estruturais, elétricas e óticas. As principais técnicas de caracterização que serão utilizadas durante este trabalho serão descritas abaixo.

### **A - Difração de raios x de alta resolução**

A difração de raios-x é uma técnica de caracterização não destrutiva amplamente utilizada na caracterização de amostras poli ou monocristalinas. O processamento de materiais cristalinos com técnicas como epitaxia, difusão ou implantação, produz variações na distância interplanar ( $\Delta d/d$ ) na faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$ . A lei de difração de Bragg na forma diferencial é escrita como  $\Delta d/d - \Delta\theta/\tan\theta = \Delta\lambda/\lambda$ . Esta equação permite observar que para se resolver variações nos parâmetros de rede  $\Delta d/d$  da ordem de  $10^{-5}$ , o feixe de raios-x incidente deve possuir tanto uma divergência  $\Delta\theta$  quanto variações no comprimento de onda  $\Delta\lambda/\lambda$  também da ordem de  $10^{-5}$ . Os difratômetros padrões de raios-x não oferecem esta resolução, e portanto para investigar, com precisão, cristais ou camadas epitaxiais cristalinas necessita-se utilizar um difratômetro de raios-x de alta resolução.

O difratômetro de raios-x de alta resolução Philips X'Pert MRD será utilizado durante este trabalho para a caracterização estrutural das diversas amostras crescidas. Medidas de difração de raios-x de alta resolução vem sendo realizada com muita frequência no

LAS/INPE, não só em nossas amostras, como em amostras advindas de vários grupos de pesquisa no país [13,16,27-31].

O equipamento constitui-se de um goniômetro de alta resolução equipado com dois discos óticos para movimentos independentes de  $\omega$  e  $2\Theta$  com resolução de  $0.0001^\circ$ . O porta-amostra acoplado ao goniômetro permite a realização de diversos movimentos com precisão compatível com a alta resolução. O equipamento possui ainda uma série de módulos óticos pré-alinhados para o feixe incidente e o difratado em aplicações de foco ponto e foco linha. Estes vários módulos óticos permitem configurar o difratômetro de acordo com a aplicação desejada.

Para a caracterização estrutural de camadas e multi-camadas epitaxiais, o tubo de raios-x é colocado no foco ponto e um monocromador de quatro cristais de Ge(220) é posicionado na frente do tubo (ótica primária) resultando em um feixe monocromático e convergente com dispersão  $\Delta\lambda/\lambda=2\times 10^{-4}$  e divergência  $\Delta\Theta=12''$  ( $0.0032^\circ$ ). O feixe difratado pela amostra pode ir direto para o detetor com uma abertura de  $1^\circ$  (esta configuração é apropriada para se fazer o chamado "rocking curve", ou varredura- $\omega$ ), ou passar por um analisador de corte (2 cristais de Ge(220)), reduzindo a entrada do feixe difratado no detetor também para  $\Delta 2\Theta=12''$ . Nesta configuração, chamada triplo-eixo, um mapa detalhado da rede recíproca (varreduras  $\omega/2\Theta$  x varreduras  $\omega$ ) pode ser realizado em torno de uma reflexão de Bragg, fornecendo a possibilidade de se distinguir entre variações no espaçamento dos planos da rede  $\Delta d/d$  e variações na orientação dos planos cristalinos (mosaicidade) da amostra.

Utilizando estas duas configurações, as camadas epitaxiais e as estruturas com multicamadas (superredes, poços quânticos simples e múltiplos, duplas barreiras, etc) dos compostos IV-VI crescidos no sistema MBE serão caracterizados. A qualidade cristalina, a composição da camada, o desvio relativo entre os planos da camada e do substrato, entre outras propriedades estruturais, poderão ser determinados diretamente através da análise das varreduras  $\omega$  e/ou  $\omega/2\Theta$  em reflexões de Bragg simétricas (planos paralelos à superfície da amostra) ou assimétricas (planos inclinados em relação à superfície da amostra). A caracterização mais detalhada das estruturas com multicamadas será feita através da análise das varreduras  $\omega/2\Theta$  e mapas da rede recíproca em torno de dos picos de difração de Bragg, medidos com o difratômetro na configuração de triplo eixo. Os espectros de difração de raios x serão simulados usando-se teoria dinâmica de difração baseado nas equações de Takagi-Taupin [29]. Comparando-se o espectro medido com o simulado, um grande número de informações sobre as estruturas pode ser determinado: período de repetição, largura e

composição das barreiras e poços, o “strain” acumulado nas camadas individuais e informações sobre segregação e interdifusão [13,16].

## **B - Efeito Hall e resistividade**

As propriedades elétricas das amostras crescidas serão caracterizadas por medidas de resistividade e efeito Hall em função da temperatura. No caso das amostras com dupla barreira serão realizadas medidas de tensão versus corrente na direção vertical.

O sistema disponível no LAS/INPE é o Keithley totalmente conectado com um microcomputador pela interface IEEE-488 é usado para as medidas. Ele é constituído de uma fonte programável de corrente 228A, uma carta de efeito Hall 7065 inserida no sistema de chaveamento 7001, um multímetro digital DMM 199/1992, e um picoamperímetro 485. A carta de efeito Hall modelo 7065 contém amplificadores DC sensíveis e todo o chaveamento necessário para se fazer medidas de resistividade e efeito Hall em amostras de alta ou baixa resistividade. O campo magnético para as medidas Hall é fornecido pelo eletroímã Walker Scientific HV4W e sua fonte de potência HS525 (25A-50VDC). A amostra é montada no criostato Displex (Air Products, Modelo CSA-202) de circuito fechado de He na geometria Van der Pauw (4 contatos) ou na geometria Hall (6 ou 8 contatos). O programa desenvolvido no LAS/INPE em linguagem objeto “*Visual Basic*” controla automaticamente todas as medidas, além de fornecer as propriedades elétricas (resistividade, concentração de portadores e mobilidade Hall) em função da temperatura.

## **C - Espectroscopia no infravermelho**

A espectroscopia de transformada de Fourier no infravermelho é tradicionalmente usada para a caracterização ótica em compostos IV-VI que possuem a energia do “gap” estreita. Os espectros de transmissão e/ou reflexão são normalmente utilizados para a determinação da espessura e da energia do “gap” em camadas epitaxiais simples destes materiais. As medidas de transmissão ou reflexão serão feitas em um espectrofotômetro de transformada de Fourier (Perkin Elmer - FTIR 1600) entre 450 e 4500  $\text{cm}^{-1}$ . Para realizar medidas em função da temperatura (2 a 300K), as amostras são montadas em um criostato de He líquido que é adaptado à câmara de medida do espectrofotômetro.

A espectroscopia infravermelha também é utilizada, como mencionado na Seção IV, para a determinação das transições óticas entre níveis quantizados nas bandas de valência e



condução do material constituinte do poço nas heteroestruturas de compostos IV-VI, a partir dos degraus de absorção observados nos espectros de transmissão [18,33-35]. Os espectros de transmissão das estruturas quânticas são simulados por um modelo desenvolvido por Yuan et al. [35], e as energias de transição ótica, que são os principais parâmetros na simulação, são determinadas a partir do melhor ajuste. Esta técnica experimental e os modelos teóricos desenvolvidos serão utilizados para a caracterização ótica das novas estruturas quânticas crescidas durante este trabalho.

#### D – Sistema de Medida de Corrente por Tensão (IxV)

Para acompanhar o comportamento do transporte vertical em função da diferença de potencial aplicada em estruturas moduladas, foi implementado o sistema de medidas IxV. Este sistema é constituído de uma fonte de tensão, um voltímetro, um amperímetro, e um microcomputador, conectados via cabo IEEE-488. O sistema é controlado remotamente por uma interface desenvolvida em plataforma Visual Basic 6.0 através da qual é possível controlar as medidas e fazer a aquisição de dados. Um conjunto de cabos especialmente desenvolvidos para esta medida garante a medida precisa da voltagem e da corrente. Podemos observar pelo esquema elétrico da Figura 10 que o voltímetro mede a tensão entre os pontos A e H, que é a queda de tensão real em cima da junção *p-n*, sendo quase sempre diferente da tensão gerada pela fonte de potência, e o amperímetro mede a corrente que realmente flui pela amostra.

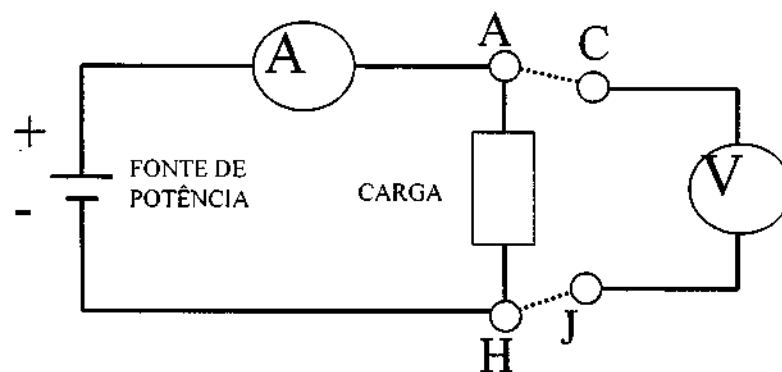


Figura 10 – Esquema elétrico do circuito de medida IxV

## VI – Resultados preliminares obtidos

Estudo de dopagem extrínseca com Bismuto foi realizado em amostras de Telureto de Chumbo. O foco principal do trabalho foi obter o filme mais adequado para superfície de contatos para investigação de fenômenos quânticos em estruturas moduladas. Trabalhos [36,37] apontam a influência dos contatos elétricos de In-Au em dispositivos óptico-eletrônicos fabricados com elementos das famílias IV-VI. A degradação das propriedades elétricas devido à difusão de In nos filmes e conseqüente formação de barreiras é observada em amostras do tipo-p. Buscando evitar tais efeitos dopagens do tipo-p não foram investigadas. O bismuto, quando incorporado ao PbTe, age como doador de elétrons atribuindo características  $n^+$  ao filme.

Para avaliar e otimizar a performance elétrica dos filmes, medidas de resistividades e efeito Hall foram realizadas em amostras de PbTe dopadas com diferentes níveis de concentração de Bi em temperaturas variando entre 10 e 320K. Entre os resultados, (O trabalho está integralmente reimpresso no final deste texto) destaca-se o gráfico de resistividade em função da concentração de elétrons, Figura 10, apontando o valor de concentração de portadores em torno de  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  como o mais adequado na formação da interface de contato  $n^+$  PbTe em heteroestruturas dentro das condições de crescimento realizadas.

A partir das informações reunidas nos resultados preliminares, estruturas como as apresentadas na figura 9 estão aptas a serem construídas, desde que as condições de crescimento sejam reproduzidas na atual configuração de fluxos do MBE.

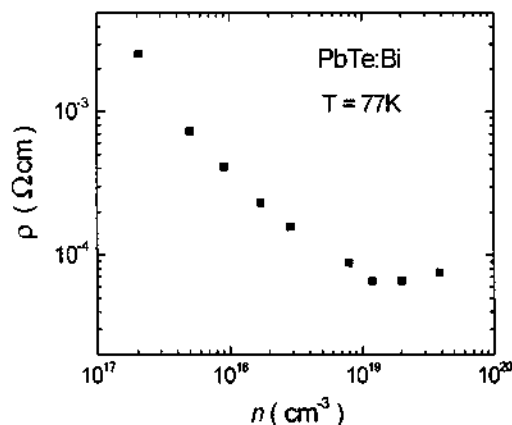


Figure 10 – Resistividade em função da concentração de electrons em filmes de PbTe com diferentes níveis de dopagem.

## **VII – Considerações finais**

A proposta apresentada é compatível com as exigências da pós-graduação do INPE para o doutorado, destacando o tempo de execução (cronograma apresentado no próximo tópico) e a originalidade do tema. O trabalho contribui para o grupo TECMAT/LAS no sentido de apresentar estruturas com materiais das famílias IV-VI com propriedades até então pouco investigadas, abrindo possibilidades na exploração de novos sistemas óptico-eletrônicos. As primeiras contribuições, oriundas do estudo de dopagem, já são observadas na fabricação de detectores de junção p-n em andamento.

### VIII - Cronograma de Atividades

ATIVIDADES	ANO/PERÍODO											
	2002			2003			2004			2005		
	1º	2º	3º	1º	2º	3º	1º	2º	3º	1º	2º	3º
1 – Atividades acadêmicas (frequentando disciplinas)	XXX	XXX										
2 – Defesa de qualificação			XXX									
3 – Revisão bibliográfica e proposta				XXX	XXX	XXX	XXX					
4 – Fabricação de amostras por MBE (PbTe-Bi) (teste de contatos)			XXX									
5 – Caracterização de amostras PbTe-Bi			XXX									
6 – Fabricação de amostras de referência por MBE (PbTe-Bi)				XXX	XXX							
7 – Fabricação de amostras de referência por MBE (PbEuTe)					XXX	XXX						
8 – Fabricação de heteroestruturas por MBE						XXX	XXX					
10 – Caracterização de heteroestruturas						XXX	XXX	XXX	XXX			
11 – Elaboração de tese de doutorado							XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
12 – Defesa de tese												XXX

## Electrical properties of Bi doped PbTe layers grown by molecular beam epitaxy on BaF<sub>2</sub> substrates

A.M.P. dos Anjos, E. Abramof, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, and H. Closs

*Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, CP515, 12245-970, São José dos Campos-SP, Brazil*

Received on, 2003

Resistivity and Hall measurements were performed at temperatures from 10 to 320K on Bi doped PbTe layers grown on (111) BaF<sub>2</sub> by molecular beam epitaxy. Samples with electron concentration varying from  $1 \times 10^{17}$  to  $4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  were obtained. Results indicated that all offered Bi atoms in the vapor phase were effectively incorporated in the PbTe as active donors. No thermal activation in the whole doping range was observed, indicating that the Bi donor level lies resonant with the conduction band. The mobility curve showed that the PbTe layers tend to a metallic behavior as the electron concentration increases. A value around  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  is suggested for  $n^+$  PbTe contact layers in device application.

### Introduction

The control of the electron concentration in PbTe layers is very desirable when device fabrication is concerned. In order to accomplish optimization of electrical performance, different carrier concentrations are needed in the several layers that compose the device. The fabrication of a resonant tunneling double-barrier diode, for instance, requires low  $n$ -type PbTe near the barriers and high doping ( $n^+$ ) in the bottom and top layers [1], and junctions like  $p$ - $n^+$  (or  $n^+$ - $p$ ) are interesting for infrared detector application [2,3]. Bismuth is normally used as an  $n$ -type dopant in PbTe layers, and is usually evaporated from a Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> source in a molecular beam epitaxy (MBE) system [4].

In this paper, we investigate the electrical properties of Bi doped PbTe layers grown on (111) BaF<sub>2</sub> substrates. Resistivity, carrier concentration, and Hall mobility were measured as a function of temperature for samples with different doping levels. The temperature dependent data allowed conclusions about the Bi impurity behavior in PbTe and the results supplied important information for the choice of the best doping condition for some device application.

### Experimental

The PbTe layers were grown on freshly cleaved (111) BaF<sub>2</sub> substrates by molecular beam epitaxy in a RIBER 32P MBE system equipped with effusion cells containing solid sources of PbTe, Te and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

The beam flux from each cell was measured separately in an ion-gauge flux monitor. During this experiment, the PbTe and Te effusion cell temperatures were 656°C and 236°C, leading to beam fluxes of  $7.2 \times 10^{-7}$  and  $1.3 \times 10^{-8}$  Torr, respectively. The layers were always deposited at a substrate temperature of 300°C. In these conditions the growth rate was 2.2 Å/s. In order to obtain the PbTe layers with different Bi doping levels, a series of samples were grown with Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> effusion cell temperatures varying from 360 to 450°C.

For the electrical characterization, Van der Pauw geometry samples were prepared by soldering Au wires with In pellets. The samples were mounted in Ni-coated Cu-plates and assembled in a He closed-cycle cryostat equipped with an auto-tune temperature controller. The electrical measurements were performed in a Keithley Hall effect system with a magnetic field of 7000 Gauss. All equipments were computer controlled via an IEEE-488 interface. The control and data acquisition program, which allows automatic temperature dependent measurements, was developed in a Visual Basic platform.

### Results and discussion

Resistivity and Hall effect were measured on the PbTe layers grown at different doping levels at temperatures from 10 to 320K. Figure 1 plots the electron concentration at 77K as a function of the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> effusion cell temperature. The electron concentration follows approximately the same exponential temperature dependence of the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

vapor pressure, indicating that, at this temperature range, the offered Bi atoms in the vapor phase are being effectively incorporated in the PbTe as active donors.

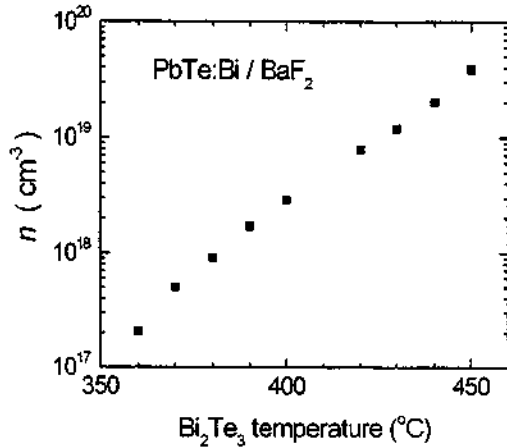


Figure 1 – Electron concentration at 77K of Bi-doped PbTe layers as a function of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  effusion cell temperature.

Normally, in the lead salts, the native defects created by the deviation from stoichiometry are electrically active, i.e. metal or chalcogen vacancies act as acceptors or donors. The levels created by the vacancies are resonant with the valence and conduction bands, and no carrier freeze out is observed at low temperatures. Contrary to the semiconductor materials with impurity levels within the energy gap, the thermal activation of majority carriers is not observed in the undoped lead salts. For the case of the Bi doped layers investigated here, the temperature dependence of the electron concentration did not exhibit any type of thermal activation in the whole doping range, as demonstrated in Figure 2. This fact indicates that the doping level introduced by the Bi atoms also lies resonant with the conduction band.

Since the carrier concentration almost does not change with temperature, the mobility in the lead salts is, in general, determined by the phonon scattering at temperatures higher than 80K. At low temperatures, the carrier scattering due to ionized impurities, which is normally observed for the most common semiconductor materials, is not present in the IV-VI compounds. The huge static dielectric constant, which screens the Coulomb potential of the impurities, and the relatively small effective masses

are responsible for the high mobilities observed in PbTe at low temperatures. If well-controlled additional Te flux and elevated growth temperatures are used, record low-temperature saturation mobility of above  $10^6 \text{cm}^2/\text{V.s}$  is obtained in  $n\text{-PbTe}$  [5]. The mobility saturation at low temperatures is related to carrier scattering due to defects, mainly dislocations.

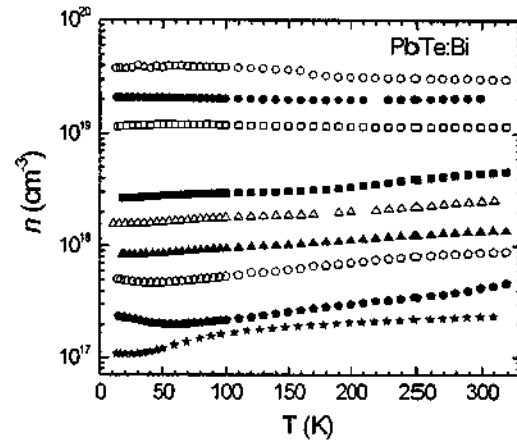


Figure 2 – Electron concentration versus temperature of PbTe layers doped with bismuth. The stars are data from an undoped  $n$ -type layer.

Figure 3 shows the Hall mobility as a function of temperature for the PbTe layers with increasing Bi doping level. The data for an undoped  $n$ -type PbTe layer is also included. It is important to emphasize that the MBE growth conditions for the undoped and Bi-doped samples used in this work were not optimized to achieve the highest saturation mobility. Regardless, general features of the mobility curve as a function of electron concentration can be traced. Although a pure metal-like PbTe is not observed in this set of samples, the PbTe layers tend to a metallic behavior as the electron concentration increases. The phonon scattering limiting behavior ( $\mu \sim T^{-5/2}$ ), represented by the solid line in the graph, is observed at  $T > 100\text{K}$  for PbTe layers with  $n$  values up to  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ . For higher electron concentrations, the mobility starts to deviate from this limit earlier at higher temperatures. At room temperature, where phonons dominate completely the scattering mechanisms, the mobility has a discrete decrease from 900 to  $500 \text{cm}^2/\text{V.s}$ , as the doping concentration increases from  $1.5 \times 10^{17}$  to  $3.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ . At an intermediate temperature of 80K, this reduction

becomes more evident (27000 to 2100  $\text{cm}^2/\text{V.s}$ ), indicating that, at this temperature range, additional carrier scattering processes start to limit the mobility as the carrier concentration increases. The low-temperature saturation mobility has the most pronounced reduction with electron concentration, as expected. It decreases from  $4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , for the undoped sample, to  $4 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , for the sample with  $n=3.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

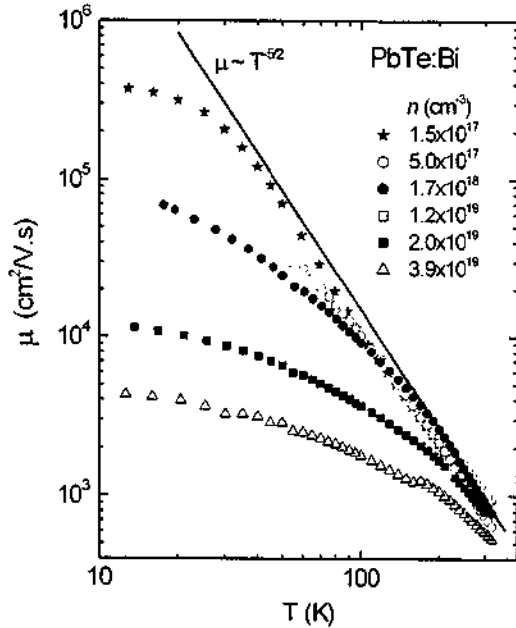


Figure 2 – Hall Mobility versus temperature of PbTe:Bi samples with increasing electron concentration. Stars data belong to an undoped sample

In order to test the influence of the doping process on the crystalline quality of the samples, x-ray rocking curves were measured around the (222) Bragg diffraction peak of all samples. The full-width at half-maximum varied randomly from 70 to 140 arcsec, showing no influence of the Bi doping on the dislocation density in the PbTe layers. This result indicates that the pronounced reduction of mobility at low temperatures is only due to the substantial increase of the electron concentration.

To find the best values for  $n^+$  PbTe contact layers, the resistivity at 77K (normal device operation temperature) is plotted in Figure 4 as a function of electron concentration.

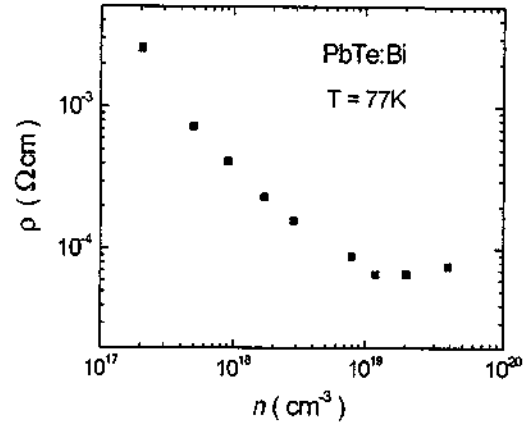


Figure 4 – Resistivity as a function of electron concentration in PbTe layers with different doping levels.

The resistivity decreases from approximately  $3 \times 10^{-3}$  to  $6 \times 10^{-5} \Omega.\text{cm}$  as the electron density increases from  $1 \times 10^{17}$  to  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , and starts to rise slowly as more Bi atoms are incorporated. This result suggests a value around  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  for the  $n^+$ -PbTe contact layers in device application.

### Acknowledgement

We are grateful to partial support of FAPESP (Grant Nr. 00/12529-6) and CAPES (scholarship of first author).

### References

- [1] P. Han, M. Sakuraba, Y.-C. Jeong, K. Bock, T. Matsuura, J. Murota, *J. Cryst. Growth* **209**, 315 (2000)
- [2] J. John and H. Zogg, *J. Appl. Phys.* **85**, 3364 (1999).
- [3] C. Boschetti, P.H.O Rappi, A.Y. Ueta, I.N. Bandeira, *Infrared Phys.* **34**, 281 (1993).
- [4] A. Prinz, G. Springholz, A.Y. Ueta, G. Bauer, *Phys. Rev. B* **59**, 12983 (1999).
- [5] G. Springholz, G. Bauer, G. Ihninger, *J. Cryst. Growth* **127**, 302 (1993).

## Referências

- [1] H. Holloway, J.N. Walpole, *Prog. Crystal Growth Charact.* **2**, 49 (1979).
- [2] H. Preier, *Appl Phys.* **20**, 189 (1979).
- [3] G. Bauer, M. Kriechbaum, Z. Shi, M. Tacke, *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.* **4**, 283 (1995).
- [4] D.L. Partin in *Semiconductors and Semimetals* **33**, eds R.K. Williams and A.C. Beer, (Academic Press, NY), pp 311 (1991); D.L. Partin, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE24**, 1716 (1988).
- [5] T. Koga, T.C. Harman, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **60**, 14286 (1999).
- [6] G. Grabecki et al., *Phys. Rev. B* **60**, R5133 (1999).
- [7] A.P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996) and references therein.
- [8] M. Pinczolits, G. Springholz, G. Bauer, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 250 (1998).
- [9] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, G. Bauer, *Science* **282**, 734 (1998).
- [10] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolits, G. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 356 (1999).
- [11] W. Heiss, T. Schwarzl, G. Springholz, K. Biermann, K. Reimann, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 862 (2001).
- [12] E. Abramof, S.O. Ferreira, P.H.O. Rappl, H. Closs, I.N. Bandeira, *J. Appl. Phys.* **82**, 2405 (1997).
- [13] S.O. Ferreira, E. Abramof, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, H. Closs, C. Boschetti, P. Motisuke, I.N. Bandeira, *J. Appl. Phys.* **84**, 3650 (1998).
- [14] P.H.O. Rappl, H. Closs, S.O. Ferreira, E. Abramof, P. Motisuke, A.Y. Ueta, I.N. Bandeira, *J. Cryst. Growth* **191**, 466 (1998).
- [15] S.O. Ferreira, E. Abramof, P. Motisuke, P.H.O. Rappl, H. Closs, A.Y. Ueta, C. Boschetti, I.N. Bandeira, *J. Appl. Phys.* **86**, 7198 (1999).
- [16] E. Abramof, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, P. Motisuke, *J. Appl. Phys.* **88**, 725 (2000).
- [17] E.A. de Andrada e Silva, *Phys. Rev. B* **60**, 8859 (1999).
- [18] E. Abramof, E.A. de Andrada e Silva, S.O. Ferreira, P. Motisuke, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, *Phys. Rev. B* **63**, 085304-1(2000).
- [19] E. Abramof, E.A. de Andrada e Silva, I.I. Zasavitskii, S.O. Ferreira, P. Motisuke, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta, accepted for publication in *Physica E* (2001)
- [20] J.O. Dimmock, G. B. Wright, *Phys Rev.* **135**, A821 (1964).
- [21] N.J. Parada, *Phys. Rev. B* **3**, 2042 (1971).
- [22] H. Heinrich, in *Narrow Gap Semiconductors: Physics and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1980), p.407
- [23] H. Krenn, W. Herbst, H. Pascher, Y. Ueta, G. Springholtz, G. Bauer, *Phys. Rev. B* **60**, 8117(1999).
- [24] S. Yuan, H. Krenn, G. Sprigholtz, Y. Ueta, G. Bauer, *Phys. Rev. B* **55**, 4607(1997).
- [25] A. Prinz, G. Brunthaler, Y. Ueta, G. Springholtz, G. Bauer, *Phys. Rev. B* **59**, 12983(1999).
- [26] A. M. P. dos Anjos, E. Abramof, A.Y. Ueta, H. Closs, C. Boschetti, P. Motisuke and I. N. Bandeira. XXII CBRAVIC (2001)
- [27] S.L. Morethão, E. Abramof, *J. App. Crystallog.* **32**, 871-877 (1999).
- [28] E. Abramof, A.F. Beloto, M. Ueda, G.F. Gomes, L.A. Berni and H.Reuther, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **161-163**, 1054 (2000)
- [29] N.G. Ferreira, E. Abramof, E.J. Corat, N.F. Leite, and V.J. Trava-Airoldi, *Diam. and Relat. Mater.* **10**, 750 (2001).
- [30] E. Abramof, A.F. Beloto, M. Ueda, R. Günzel, H. Reuther, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **175-177**, 229 (2001).
- [31] J.R.L. Fernandez, C. Moysés Araújo, A. Ferreira da Silva, J.R. Leite, Bo E. Sernelius, A. Tabata, E. Abramof, V.A. Chitta, C. Persson, D.J. As, T. Frey, D. Schikora, and K. Lischka, *J. Crystal Growth* **231**, 420 (2001).
- [32] W.J. Bartels, J. Honstra, D.J.W. Lobeek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **42**, 539 (1986).
- [33] A. Ishida, S. Matsuura, M. Mizuno, H. Fujiyasu. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 478 (1987).



- [34] H.Z. Wu, N. Dai, M.B. Johnson, P.J. McCann, Z.S. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2199 (2001).
- [35] S.Yuan, G. Springholz, G. Bauer, M. Kriechbaum, *Phys. Rev. B* **49**, 5476 (1994).
- [36] W. Lo and E. Giffort; *J. Electrochem. Soc.: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY* **127**, 1372 (1980).
- [37] B. Chang, K.E. Singer and D.C. Northrop; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **13** 715 (1980).