

2 Propriedades Físicas do Nitreto de Gálio

Nesse capítulo serão apresentadas noções necessárias para o entendimento dos resultados discutidos nessa tese. A definição de estrutura cristalina, assim como os principais planos e direções da estrutura do GaN serão apresentados. A deformação mecânica em materiais cristalinos e a dopagem do GaN também serão exploradas.

2.1. Estrutura Cristalina

Um cristal ideal pode ser construído pela repetição infinita de grupos idênticos de átomos¹⁴ e uma estrutura cristalina pode ser descrita como uma repetição de pequenas unidades denominadas células unitárias. O comprimento dos lados de uma célula unitária é chamado parâmetro de rede. Dependendo da geometria e simetria da célula unitária e de como os átomos se posicionam dentro dela, definem-se as diferentes estruturas cristalinas.

Existe uma relação entre estrutura cristalina e o tipo de ligação química entre os átomos para materiais compostos. Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos que formam o composto, mais iônica é a ligação, resultando na formação de estruturas compactas, e quanto menor essa diferença de eletronegatividade, mais covalente é a ligação, resultando em estruturas fortemente influenciadas pelo caráter direcional das ligações. No caso dos compostos do tipo III-V, como o GaN estudado nessa tese, onde um elemento (Ga) pertence à coluna III da tabela periódica e o outro elemento (N) pertence à coluna V da tabela periódica as diferenças de eletronegatividade entre os átomos não são tão acentuadas e por isso representam uma classe intermediária entre os sólidos denominados covalentes e os sólidos denominados iônicos. Os semicondutores III-V são, portanto, classificados como sólidos ionocovalentes e possuem uma fração de caráter iônico (f_i) e uma fração de caráter covalente (f_c) em suas ligações químicas. A partir dos valores de *energia covalente* (E_c) e *energia iônica* (E_i) determinados para cristais, que estão diretamente relacionados com os valores de f_c e f_i respectivamente,

Phillips¹⁵ encontrou uma grande correlação entre a ionicidade da ligação química e a estrutura adotada pelo composto. Estruturas cristalinas com grande fração de caráter iônico, como o GaN e o ZnO, tendem a ter uma estrutura hexagonal wurtzita. Esta estrutura pode ser interpretada como composta por duas estruturas hexagonais compactas (HCP) intercaladas, onde os átomos de cada elemento formam a base de cada estrutura HCP. A figura 2.1 mostra a célula unitária de uma estrutura wurtzita, onde os átomos de cada elemento formam uma estrutura HCP, e que possui dois parâmetros de rede a e c .

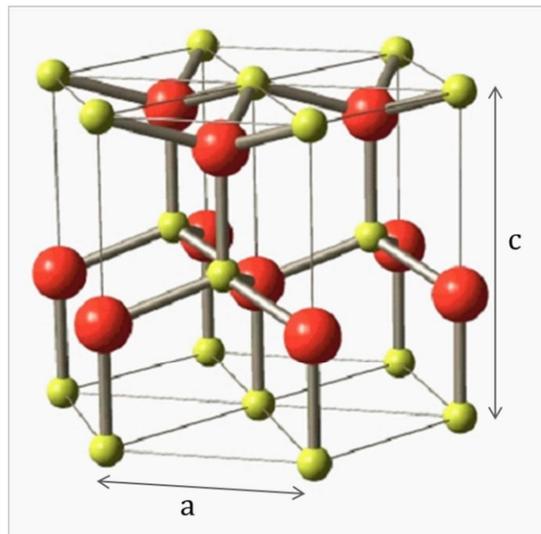


Figura 2.1 – Célula unitária de uma estrutura wurtzita.

Em uma estrutura HCP ideal, os quatro vizinhos mais próximos de um átomo estão localizados nos cantos de um tetraedro não deformado, sendo a razão $c/a = 1,633$. Na realidade, o tetraedro é um pouco esticado ou comprimido na direção c dependendo do material e no caso do GaN a razão c/a é igual a $1,626$ ¹⁶.

Muitas vezes torna-se necessário especificar um plano ou uma direção cristalográfica específica, isso porque diversas propriedades mecânicas de materiais cristalinos dependem do plano e da direção analisada. Por convenção se nomeia os planos e direções cristalográficas de um cristal usando três índices ou números inteiros, conhecidos como Índices de Miller. No caso dos planos cristalográficos, os índices são definidos pelas interseções do plano com os três eixos de um sistema de coordenadas que usa a célula unitária como base. A partir dos valores de interseção do plano com os três eixos, em termos das dimensões da célula unitária, se pega o inverso de cada valor e os reduz a três inteiros com a mesma proporção entre si, normalmente os menores três inteiros, chegando a três índices (hkl) . Por exemplo, um plano que intercepta os três

eixos em 6, 1 e 3 com os valores inversos de $1/6$, 1 e $1/3$, possui os menores inteiros com a mesma proporção entre si 1, 6 e 2 e portanto é identificado pelos índices (162). No caso de um plano que não intercepta algum dos eixos, o índice referente a esse eixo é zero.

No caso de estruturas hexagonais, usam-se quatro índices ($hkil$) conhecidos como Índices de Miller-Bravais. Os índices h , k e l são obtidos da maneira já explicada, a partir dos valores de interseção do plano com os eixos a_1 , a_2 e z apresentados na figura 2.2. O índice i pode ser calculado usando-se a relação: $i = -(h + k)$.

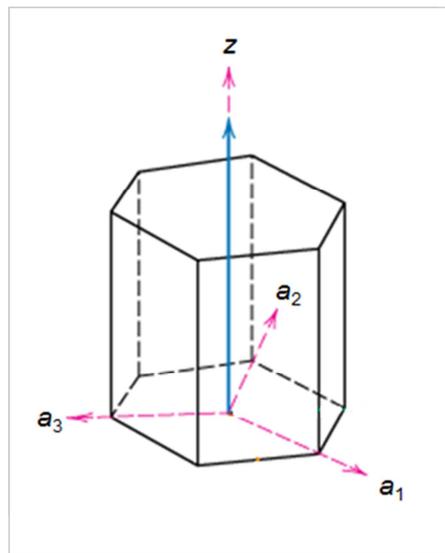


Figura 2.2 – Célula unitária de uma estrutura wurzita.

Quando nos referimos a um plano específico, colocamos os índices dentro de parênteses: ($hkil$); já quando nos referimos a um conjunto de planos que é simetricamente equivalente, colocamos os índices dentro de chaves: $\{hkil\}$. A figura 2.3 mostra os principais planos cristalográficos de uma estrutura wurzita e seus respectivos índices.

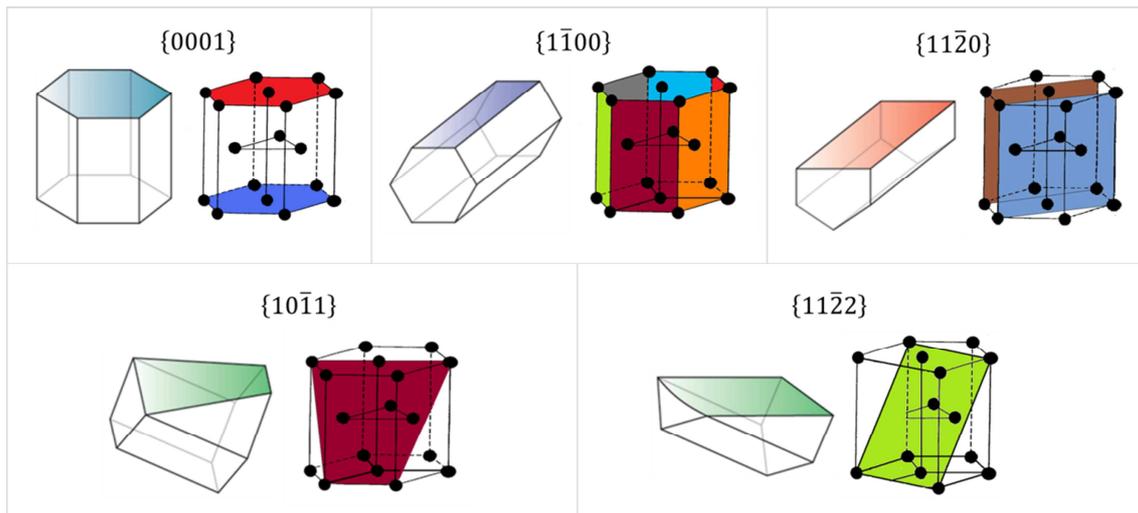


Figura 2.3 – Principais planos cristalográficos de uma estrutura wurzita e seus respectivos índices.

Os planos da família $\{0001\}$ são chamados planos c ou planos basais. Os planos da família $\{1\bar{1}00\}$ são chamados planos m . Os planos da família $\{11\bar{2}0\}$ são chamados planos a . Os planos do tipo $\{10\bar{1}1\}$ e $\{11\bar{2}2\}$ são chamados planos piramidais.

No caso das direções cristalográficas, os índices são determinados pelos vetores que indicam as direções na célula unitária da figura 2.2. Para sistemas hexagonais são usados quatro índices $[uvw]$. O cálculo desses índices começa pelo cálculo dos três índices u' , v' e w' , a partir da projeção da direção nos eixos a_1 , a_2 e z . A partir dos valores da projeção nos três eixos, se pega o inverso de cada valor e os reduz em três inteiros com a mesma proporção entre si, normalmente os menores três inteiros, chegando aos três índices u' , v' e w' . Os quatro índices $[uvw]$ podem ser calculados usando as relações: $u = \frac{1}{3}(2u' - v')$; $v = \frac{1}{3}(2v' - u')$; $t = -(u + v)$ e $w = w'$. Quando nos referimos a uma direção cristalográfica específica colocamos os índices entre colchetes $[uvw]$, já quando nos referimos a um conjunto ou família de direções equivalentes, colocamos os índices entre braquetes: $\langle uvw \rangle$. A figura 2.4 mostra as principais direções cristalográficas de uma estrutura wurzita e seus respectivos índices.

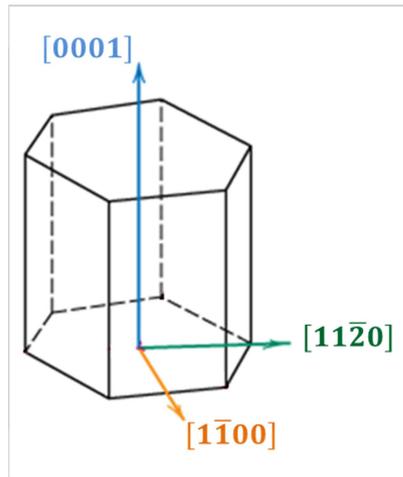


Figura 2.4– Principais direções cristalográficas de uma estrutura wurzita e seus respectivos índices.

Assim como para os planos, as direções do tipo $\langle 0001 \rangle$ são chamadas direções c , as direções do tipo $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ são chamadas direções m e as direções do tipo $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ são chamadas direções a .

Existe muitas vezes a necessidade de calcularmos o ângulo entre planos cristalográficos de um cristal. No caso de cristais com estrutura hexagonal, o ângulo entre dois planos com índices $(h_1k_1i_1l_1)$ e $(h_2k_2i_2l_2)$ de uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede a e c é dada por¹⁷:

$$\cos \varnothing = \frac{h_1 \cdot h_2 + k_1 \cdot k_2 + \frac{1}{2}(h_1 \cdot k_2 + k_1 \cdot h_2) + \frac{3a^2}{4c^2} \cdot l_1 \cdot l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 \cdot k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} \cdot l_1^2\right) \cdot \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 \cdot k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} \cdot l_2^2\right)}} \quad (2.1)$$

2.2. Deformações em materiais cristalinos

Quando um material cristalino é submetido a uma tensão externa, um processo de deformação mecânica ocorre. Existem dois tipos de deformação mecânica: a deformação elástica e a deformação plástica. A deformação elástica está associada a mudanças no espaçamento interatômico do material sob tensão compressiva ou trativa, comprimindo ou distendendo a rede cristalina na região onde a tensão está sendo aplicada. Ao retirar-se a tensão aplicada, a energia elástica armazenada durante a deformação é utilizada para recuperar o material, fazendo com que o espaçamento interatômico volte a ter suas dimensões originais. A deformação elástica também pode ser definida como a deformação na qual tensão e deformação são linearmente proporcionais entre si, ou seja, uma curva da tensão (τ) em função da deformação (ϵ) resulta numa

reta, onde a inclinação dessa reta é o módulo de elasticidade (E). Quanto maior o módulo de elasticidade de um material, menor é a deformação elástica resultante de uma tensão aplicada¹⁸.

Ao se aplicar uma tensão externa de natureza compressiva a um material cristalino, ocorre inicialmente uma deformação elástica com a compressão da rede cristalina na região onde a tensão é aplicada. Com o aumento da força externa aplicada, a compressão da rede cristalina é cada vez maior, até que o valor de tensão crítica do material é atingido. A partir desse valor crítico, a tensão deixa de ser linearmente proporcional à deformação e passa a não ser completamente reversível sendo então considerada uma deformação plástica. Em escala atômica, a deformação plástica está associada com a quebra de ligações químicas entre átomos vizinhos para uma subsequente formação de novas ligações com átomos vizinhos. O mecanismo de deformação plástica em materiais cristalinos normalmente acontece a partir do escorregamento de planos cristalinos e envolve a nucleação e o movimento de discordâncias.

Discordâncias são defeitos lineares e podem ser definidas como uma linha ao redor da qual alguns dos átomos estão desalinhados. Existem basicamente três tipos de discordâncias: tipo aresta, tipo parafuso e tipo mista. Imaginemos uma rede cúbica perfeita e nela um corte parcial que coincida com um determinado plano cristalino como mostra a figura 2.5. Se deslizarmos as partes separadas pelo corte em uma direção perpendicular à linha AB, teremos uma discordância do tipo aresta (figura 2.5.(a)). Já se deslizarmos as partes separadas pelo corte em uma direção paralela à linha AB teremos uma discordância tipo parafuso (figura 2.5.(b)). A linha AB está na fronteira entre partes do cristal que deslizaram e partes que não deslizaram e é chamada linha de discordância.

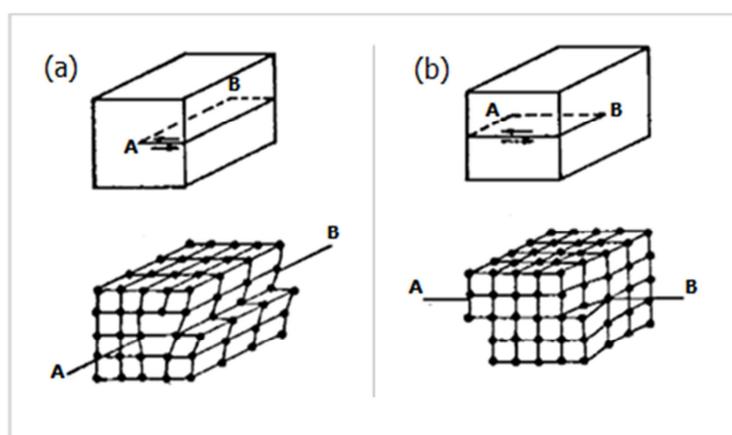


Figura 2.5—Esquema mostrando uma rede cúbica com discordâncias tipo (a) aresta e (b) parafuso.

A magnitude e direção da distorção da rede associada a uma discordância é representada por um vetor chamado vetor de Burgers (\vec{b}). Matematicamente uma discordância pode ser totalmente definida a partir de sua linha de discordância (linha AB na figura 2.5) e seu vetor de Burgers (\vec{b}). Quando \vec{b} é paralelo à linha de discordância, a discordância é do tipo parafuso. Já quando \vec{b} é perpendicular à linha de discordância, a discordância é do tipo aresta. Muitos materiais cristalinos possuem discordâncias que não são nem tipo aresta, e nem tipo parafuso, sendo compostas de ambos os tipos e são chamadas discordâncias tipo mistas. Isso porque seu vetor de Burgers e sua linha de discordância formam um ângulo qualquer entre si, podendo então, geometricamente, ser decomposta em uma componente do tipo aresta e outra do tipo parafuso. A figura 2.6 mostra uma rede cúbica com uma discordância do tipo mista.

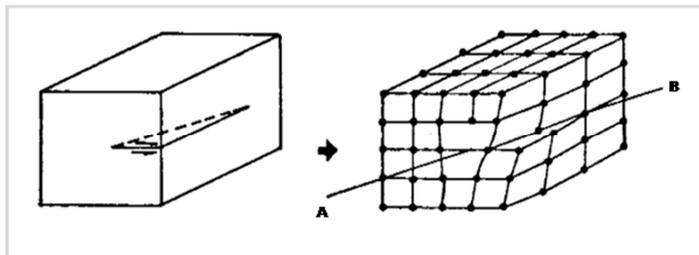


Figura 2.6—Esquema mostrando uma rede cúbica com uma discordância tipo mista.

As linhas de discordância das figuras 2.5 e 2.6 são linhas retas, mas em geral as linhas de discordância são curvas ou em forma de *loop*, onde a linha de discordância muda de direção, mas o vetor de Burgers permanece o mesmo ao longo de toda a discordância. Nesse tipo de configuração, em partes do cristal, a discordância é puramente tipo aresta, em outra parte é puramente tipo parafuso, e na parte curva da linha de discordância, a discordância é do tipo mista, como mostrado na figura 2.7.

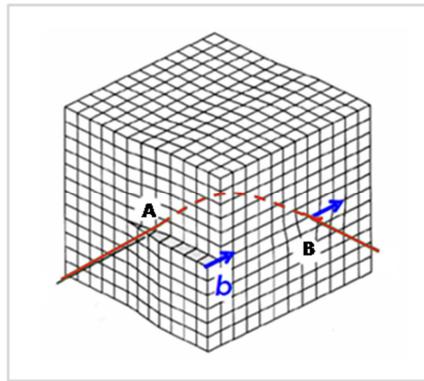


Figura 2.7 – Esquema mostrando uma rede cúbica com uma discordância em curva. Em A a discordância é tipo parafuso, em B a discordância é tipo aresta e na parte curva, entre A e B, a discordância é mista. *Modificado da referência 18.*

O movimento de discordâncias dentro de um cristal produz deformação plástica. A figura 2.8 mostra como este movimento dentro de um cristal produz deformação. A figura 2.8.(a) mostra o movimento de uma discordância tipo parafuso produzindo deformação no material, e a figura 2.8.(b) mostra o movimento de uma discordância tipo aresta também produzindo deformação plástica no material.

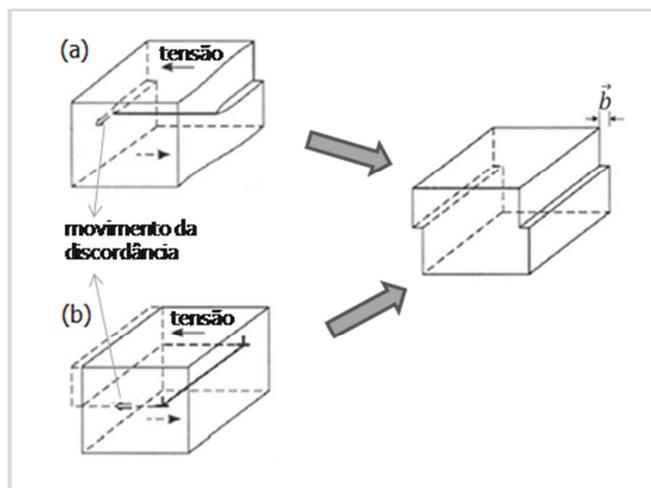


Figura 2.8 – Esquema mostrando como o movimento de uma discordância (a) aresta e (b) parafuso produz deformação plástica permanente no material.

O plano no qual uma discordância se move é chamado plano de escorregamento e a direção na qual ela se movimenta é chamada direção de escorregamento. As discordâncias não se movimentam com a mesma facilidade em todos os planos e direções cristalinas. O plano de escorregamento preferencial de um cristal é o plano de maior densidade planar, enquanto a direção de escorregamento preferencial é aquela de maior densidade linear.¹⁸

Em materiais com estrutura hexagonal, planos da família $\{0001\}$ são os planos de maior densidade planar e as direções $a \langle 11\bar{2}0 \rangle$ são as de maior densidade linear.

Ao aplicar-se uma tensão externa em um material cristalino, cada plano do cristal sente também uma tensão cisalhante. Para que ocorra deformação plástica no material, ou seja, para que ocorra o escorregamento de um dado plano do cristal, é necessário que a tensão de cisalhamento resolvida no plano (τ_R) seja maior que a tensão crítica de cisalhamento do plano; tensão mínima necessária para que ocorra o escorregamento de um dado plano. A tensão de cisalhamento resolvida é diferente para cada sistema de escorregamento, pois depende do ângulo que a direção da força aplicada faz com a normal do plano de escorregamento e com a direção de escorregamento como mostrado na figura 2.9. A fração da tensão de cisalhamento resolvida em um plano de deslizamento e ao longo de uma direção específica ($\cos\phi \cdot \cos\lambda$) é conhecida como fator de Schmid.¹⁹

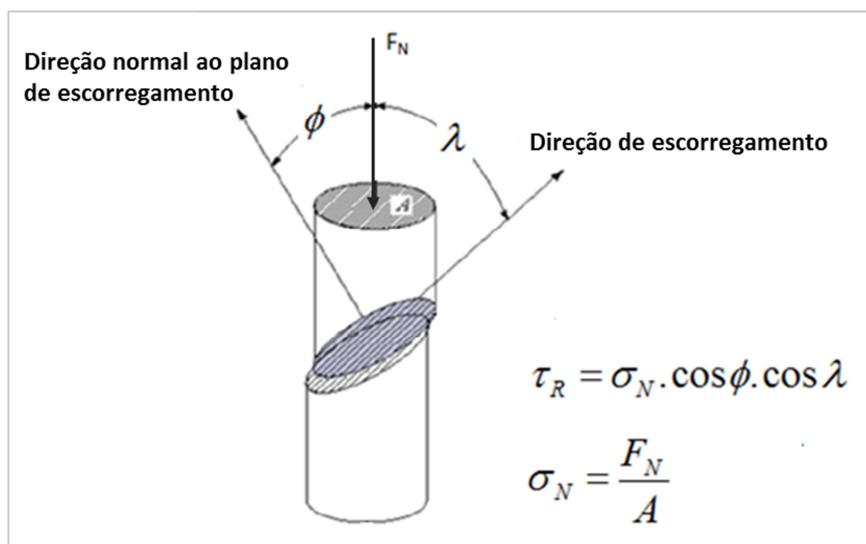


Figura 2.9 – Esquema mostrando o cálculo da tensão cisalhante resolvida em um plano de escorregamento devido a uma força normal aplicada.

Quando uma discordância tem um vetor de Burgers igual ao menor vetor de translação da rede cristalina, chamamos a discordância de discordância perfeita. Discordâncias perfeitas podem se dissociar em discordâncias parciais e isso ocorre quando a dissociação é energeticamente favorável. A energia de uma discordância é proporcional ao quadrado do módulo de seu vetor de Burgers.²⁰ Para que uma discordância com o módulo de seu vetor de Burgers b_1 se dissocie em duas discordâncias parciais com vetores de Burgers de módulos

b_2 e b_3 é necessário que $b_1^2 > b_2^2 + b_3^2$ ou seja, que a energia total seja menor após a dissociação. Da mesma forma que uma discordância perfeita pode se dissociar para formar duas discordâncias parciais, discordâncias parciais podem se encontrar de modo a formar uma discordância perfeita, desde que essa reação seja também energeticamente favorável. Se duas discordâncias interagem de maneira a formar uma discordância com um vetor de Burgers que não pertence a nenhum dos planos de escorregamento, a discordância torna-se imóvel. Um exemplo de discordância imóvel é a provocada quando duas discordâncias pertencentes a dois planos de escorregamento distintos interagem de maneira a formar uma discordância imóvel, não pertencente a nenhum dos dois planos de escorregamento que contêm as discordâncias. Podemos exemplificar a formação dessa discordância imóvel considerando dois planos pertencentes ao sistema de escorregamento das estruturas cúbicas: $(1\bar{1}1)$ e $(11\bar{1})$. Discordâncias perfeitas móveis no plano $(1\bar{1}1)$ podem ter os seguintes vetores de Burgers: $\vec{b}_1 = \left(\frac{a}{2}\right)[\bar{1}\bar{1}0]$, $\vec{b}_2 = \left(\frac{a}{2}\right)[\bar{1}01]$ e $\vec{b}_3 = \left(\frac{a}{2}\right)[011]$. Já as discordâncias móveis no plano $(11\bar{1})$ podem ter os seguintes vetores de Burgers: $\vec{b}_3 = \left(\frac{a}{2}\right)[011]$, $\vec{b}_4 = \left(\frac{a}{2}\right)[\bar{1}0\bar{1}]$ e $\vec{b}_5 = \left(\frac{a}{2}\right)[\bar{1}10]$. Tomando como exemplo que uma discordância de vetor de Burgers \vec{b}_2 no plano $(1\bar{1}1)$ interaja com uma discordância de vetor de Burgers \vec{b}_5 no plano $(11\bar{1})$, o resultado será a formação de uma discordância de vetor de Burgers $\vec{b} = \left(\frac{a}{2}\right)[\bar{2}11]$. Essa discordância formada não é móvel em nenhum dos dois planos iniciais de escorregamento envolvidos e por isso funciona como uma barreira para o movimento de outras discordâncias nos planos. Cottrell mostrou que duas discordâncias perfeitas, pertencentes a planos diferentes, podem cada uma se dissociar em duas discordâncias parciais em cada plano, e que uma discordância parcial de um plano pode interagir com uma discordância parcial do outro plano, de maneira a formar também uma discordância imóvel nos dois planos envolvidos. Essa trava formada pela interação de discordâncias parciais é conhecida como trava de Lomer-Cottrell²¹.

Quando duas discordâncias pertencentes ao mesmo plano de escorregamento se encontram, pode ocorrer repulsão ou atração entre elas com o objetivo de reduzir a energia total. Para exemplificar podemos considerar duas discordâncias tipo aresta pertencentes ao mesmo plano. Elas podem ter sinais iguais (figura 10.(a)) ou sinais opostos (figura 10.(b)). A energia total das duas discordâncias separadas de uma distância grande é proporcional a $2b^2$. Ao

aproximarmos as duas discordâncias tendo sinais iguais, podemos considerar as duas como sendo uma única discordância com vetor de Burgers efetivo de módulo $2b$. Nesse caso, a energia total seria proporcional a $(2b)^2$, o dobro da energia quando elas estavam separadas, e as discordâncias tendem a se repelir com o objetivo de minimizar a energia total. Já ao aproximarmos duas discordâncias tendo sinais opostos, podemos considerar as duas como sendo uma única discordância com vetor de Burgers efetivo zero e as discordâncias tendem a se atrair com o objetivo de minimizar a energia total.

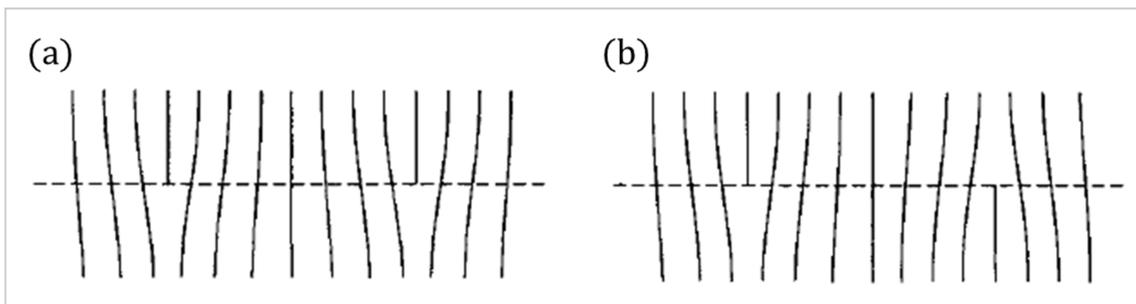


Figura 2.10 – Esquema mostrando duas discordâncias tipo aresta pertencentes ao mesmo plano. (a) duas discordâncias tipo aresta com o mesmo sinal. (b) duas discordâncias tipo aresta sinais opostos *Modificado da referência 22.*

As duas discordâncias da figura 2.10.(b) ao se atraírem tendem a se aniquilar, já que os dois semi-planos adicionais de átomos irão se alinhar e se tornar um plano completo. O mesmo acontece para duas discordâncias tipo parafuso pertencentes ao mesmo plano, mas com sinais opostos. Em um *loop* de discordância, a linha de discordância muda de direção, mas o vetor de Burgers é o mesmo ao longo de toda linha. Duas discordâncias são consideradas de sinais opostos quando possuem o mesmo vetor de Burgers e linhas de discordâncias em sentidos opostos, ou a linha de discordância no mesmo sentido e vetores de Burgers opostos. Quando uma força atua em um *loop* de discordância, ele pode encolher e desaparecer, já que se o *loop* for muito pequeno, partes do *loop* com o mesmo vetor de Burgers, mas com a direção da linha de discordância opostas podem interagir, fazendo com que o *loop* colapse.²²

Quando materiais cristalinos são deformados plasticamente, uma quantidade de energia elástica ainda fica armazenada na rede cristalina. Essa energia está associada a campos de tensão existentes ao redor das discordâncias.²³ A presença de uma discordância gera distorções na rede cristalina ao redor da linha de discordância. Numa discordância tipo aresta, como

as da figura 2.10.(a), os átomos imediatamente acima das linhas de discordância sentem um campo de tensão compressiva enquanto os átomos imediatamente abaixo das linhas de discordância sentem um campo de tensão trativa. Ao redor de discordâncias tipo parafuso são gerados campos de tensão cisalhante.²⁴ Na discussão dos resultados apresentados nessa tese o termo “energia elástica armazenada na rede cristalina” se refere à energia acumulada durante a deformação elástica, produzida pelo trabalho realizado pelo nanoindentador, mais a energia acumulada durante a deformação plástica, associada aos campos de tensão gerados ao redor das discordâncias.

2.3. Dopagem do Nitreto de Gálio

Dois tipos de semicondutores são necessários para o funcionamento da maioria dos dispositivos eletrônicos: semicondutores tipo *n* e semicondutores tipo *p*. Um semicondutor que tem uma abundância de elétrons livres na sua banda de condução é conhecido como um semicondutor tipo *n*. Isto é tipicamente realizado através da dopagem do material com um elemento que tem um maior número de elétrons de valência do que o elemento substituído. Consideremos como exemplo a dopagem do Silício (Si) com Fósforo (P). Quando substitucionalmente incorporado, o átomo P, que possui um elétron de valência a mais que o átomo Si, doa seu elétron extra para a rede e este elétron é quase livre podendo conduzir eletricidade. Alternativamente, um semicondutor que tem falta de elétrons na sua banda de valência é conhecido como um semicondutor tipo *p*. De modo semelhante ao do tipo *n*, isto é conseguido através da dopagem do material com um elemento que tem menos elétrons de valência do que o elemento substituído, como por exemplo a dopagem do Si com Boro (B). O átomo B, que possui um elétron de valência a menos que o átomo Si, deixa uma ligação insatisfeita e carregada positivamente. Esta ligação não satisfeita pode migrar ao longo do cristal sob a influência de um campo elétrico atuando como um portador de carga positiva.

A dopagem de semicondutores é uma prática muito comum, mas pra cada material existem diferentes características e dificuldades. O controle da dopagem tipo *n* no GaN foi resolvido em 1991, quando o silano (SiH₄) foi utilizado para dopar efetivamente o GaN. O Si foi incorporado substitucionalmente na posição de um átomo de Ga na rede, levando a um GaN dopado tipo *n* com baixa resistividade.²⁵

A obtenção do GaN dopado tipo p foi mais difícil de ser realizada devido à dificuldade em se encontrar um dopante que fosse incorporado eficazmente na rede cristalina e com uma elevada concentração de portadores de carga. Crucialmente, em 1989, GaN dopado tipo p foi obtido após aquecerem o filme crescido por MOCVD (*metalorganic chemical vapour deposition*), com uma concentração de Mg de $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, usando irradiação de feixe de elétrons de baixa energia (LEEBI).²⁶ Depois do Mg ser identificado como um dopante viável para o GaN, outros estudos foram desenvolvidos. Em 1992, foi descoberto que o aquecimento do GaN dopado com Mg em uma atmosfera de N_2 e a temperaturas acima de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ diminuía significativamente a resistividade do filme, com um valor mínimo alcançado a uma temperatura superior a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o tratamento térmico, foi observada uma diminuição da resistividade em seis ordens de grandeza.²⁷ Este tratamento térmico revolucionou a indústria de semicondutores à base de GaN. Também em 1992, foi reportada a possível importância do hidrogênio na passivação dos átomos de Mg.²⁸ Visto que o hidrogênio é um contaminante comum em crescimentos MOCVD, a natureza resistiva dos filmes de GaN dopados com Mg e crescidos por MOCVD foi atribuída como sendo devido à presença de complexos Mg-H que passivam os átomos de Mg. Durante o tratamento térmico com N_2 a redução da resistividade do filme foi atribuída à remoção dos complexos Mg-H. Este complexo é estável à temperatura ambiente e conduz a filmes altamente resistivos. Logo, filmes de GaN dopados com Mg e crescidos por MOCVD precisam passar por tratamento térmico para serem ativados como tipo p . Filmes de GaN dopados com Mg e crescidos por MBE (*molecular beam epitaxy*) não necessitam passar por um tratamento térmico após o crescimento, já que o hidrogênio não é utilizado durante o crescimento e assim os complexos Mg-H não são formados.²⁹ É importante ressaltar aqui que a obtenção de filmes de GaN de alta qualidade assim como a obtenção do GaN dopado tipo p tiveram sua contribuição internacionalmente reconhecida e seus principais desenvolvedores foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física de 2014.³⁰