

4

A natureza da deformação mecânica do Nitreto de Gálio não dopado por nanoindentação

Neste capítulo será apresentado o estudo sobre o mecanismo de deformação de filmes finos de GaN não dopado, com orientação [0001], utilizando uma ponta com simetria esférica para produzir campos de tensão altamente localizados e homogêneos em torno do eixo da ponta e normal ao plano indentado. A morfologia das impressões residuais das indentações foi estudada por microscopia de força atômica (AFM). A microestrutura dos defeitos induzidos pelo processo de nanoindentação foi estudada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Foram identificados os principais sistemas de escorregamento ativados durante a nanoindentação. E ao final, uma proposta de possível mecanismo de deformação plástica para o GaN é apresentada.

4.1. Procedimentos Experimentais

Um filme não dopado de GaN com espessura de 4 μm crescido por MOCVD sobre um substrato de safira com orientação [0001] foi usado nesse estudo. Um nanoindentador foi utilizado para produzir defeitos de forma controlada na superfície do GaN. Mais de 100 indentações com forças máximas aplicadas variando entre 0,5 a 10 mN foram realizadas. As indentações foram realizadas aumentando linearmente a força aplicada até o valor de força máxima aplicada, P_{max} , em um intervalo de 5s; durante 2s mantém-se a força máxima aplicada para em seguida diminuir linearmente a força aplicada em outro intervalo de 5s. A figura 4.1 mostra uma curva da força aplicada em função do tempo utilizada em todas as indentações realizadas no GaN.

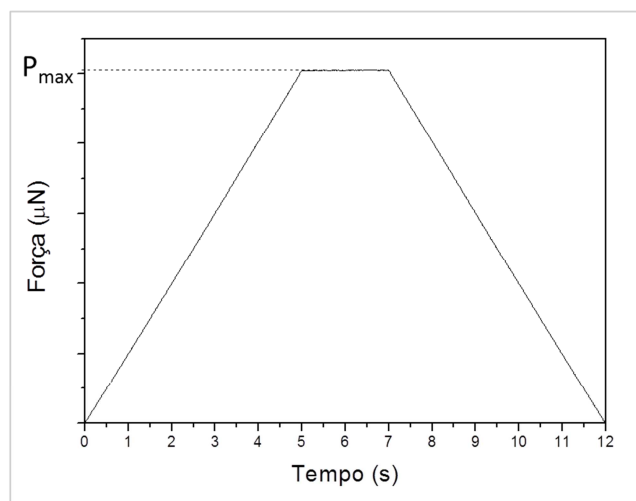


Figura 4.1 - Foto do sistema de CL utilizado nessa tese.

Uma ponta de diamante com formato conoesférico foi utilizada para realizar as indentações. O método proposto por Oliver e Pharr³¹ foi utilizado para determinação da área de contato projetada da ponta em função da profundidade de contato (h_c). Para uma estimativa do raio de curvatura da ponta, um ajuste da parte inicial da curva da área projetada em função de h_c é feito considerando-se que a parte inicial da curva pode ser ajustada como uma ponta perfeitamente esférica, com $A_p = -\pi h_c^2 + 2R\pi h_c$. A figura 4.2 mostra a curva da área projetada em função de h_c , calibrada usando o método de Oliver e Pharr, e a parte inicial da curva ajustada para o caso de uma ponta perfeitamente esférica.

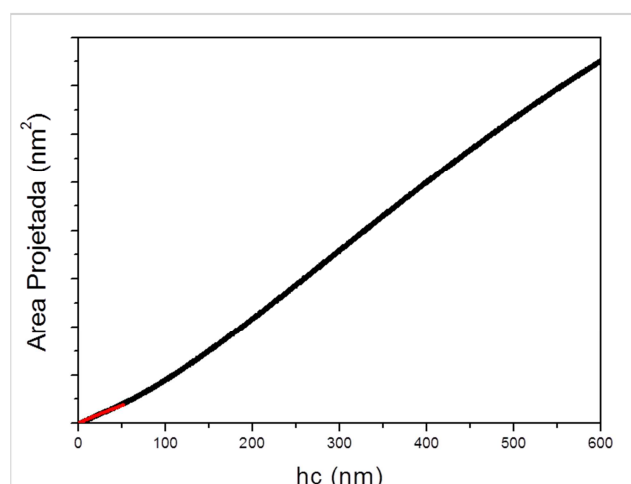


Figura 4.2 - Curva da área projetada da ponta em função da profundidade de contato e um ajuste da parte inicial da ponta considerando a ponta perfeitamente esférica.

A partir da curva ajustada foi possível calcular o raio de curvatura da ponta (R) como sendo 260 ± 3 nm. É importante ressaltar aqui que todos os trabalhos publicados na literatura sobre a deformação mecânica do GaN por

nanoindentação com pontas esféricas foram obtidos com pontas de dimensões micrométricas, i.e., com raios de curvatura entre 4,0 e 5,0 μm . Eles são aproximadamente 15 vezes maiores do que o raio de curvatura da ponta utilizada nessa tese e portanto, as nanoindentações feitas durante esse estudo foram capazes de produzir campos de tensão altamente localizados, permitindo uma melhor discussão sobre o processo de deformação do GaN em nanoescala e em seus estágios iniciais.

A microestrutura dos defeitos induzidos foi estudada utilizando imagens de MET. As amostras foram preparadas para observação ao longo da projeção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. As imagens de MET foram adquiridas em diferentes condições de difração permitindo uma análise da orientação dos vetores de Burgers associados às discordâncias. A morfologia dos defeitos induzidos na superfície do filme foi caracterizada por AFM.

4.2. Resultados

Uma curva de nanoindentação realizada com P_{max} de 0,8 mN é mostrada na figura 4.3. É possível observar uma profundidade máxima de penetração da ponta de aproximadamente 37 nm. Os segmentos de carga e descarga estão sobrepostos e nenhuma profundidade final (h_f) é observada.

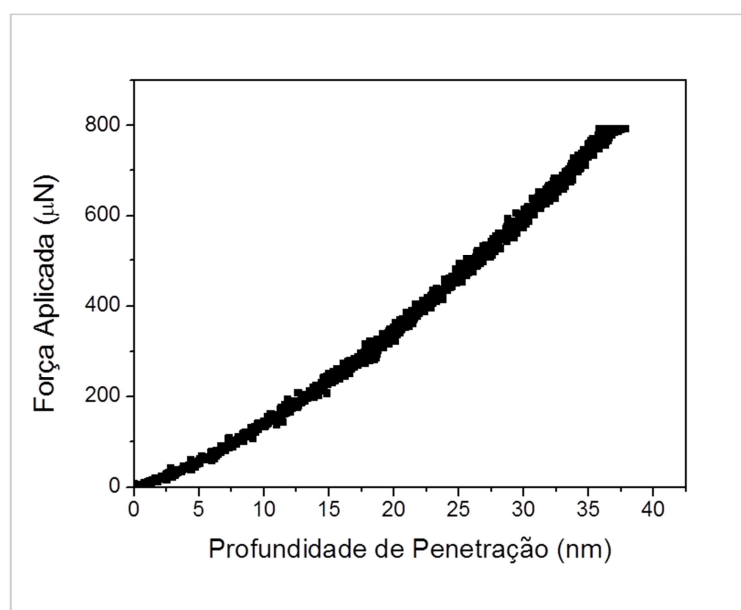


Figura 4.3 - Curva de nanoindentação realizada com uma força máxima aplicada de 0,8 mN.

A figura 4.4 mostra uma curva de nanoindentação realizada com P_{\max} de 0,9 mN. No final da curva de carga é possível observar um aumento súbito da profundidade de penetração da ponta com nenhuma variação na força aplicada. Este evento é conhecido como *pop-in* e é comumente observado em semicondutores.⁴⁴ O *pop-in* acontece em uma força aplicada de aproximadamente 0,9 mN e em uma profundidade de penetração de aproximadamente 41 nm. Devido ao *pop-in* uma penetração adicional de aproximadamente 6 nm é observada, o que conduz a uma profundidade de penetração máxima de aproximadamente 47 nm. A profundidade de penetração final obtida nesta indentação foi de aproximadamente 16 nm, correspondente à profundidade da marca residual da indentação.

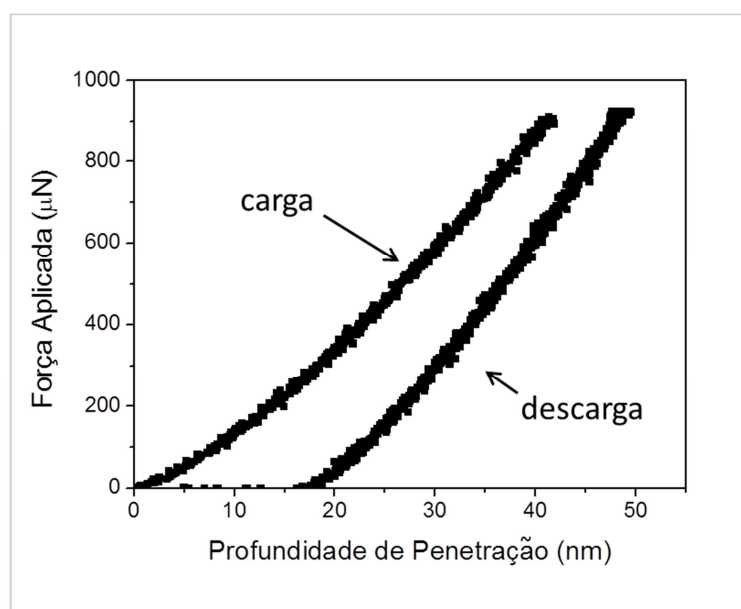


Figura 4.4 - Curva de nanoindentação realizada com uma força máxima aplicada de 0,9 mN.

A figura 4.5 mostra uma curva de nanoindentação realizada com P_{\max} de 10 mN. Neste caso, uma profundidade de penetração máxima da ponta de aproximadamente 300 nm e uma profundidade de penetração final de aproximadamente 125 nm são observadas. Na curva de carga eventos *pop-in* estão indicados por setas.

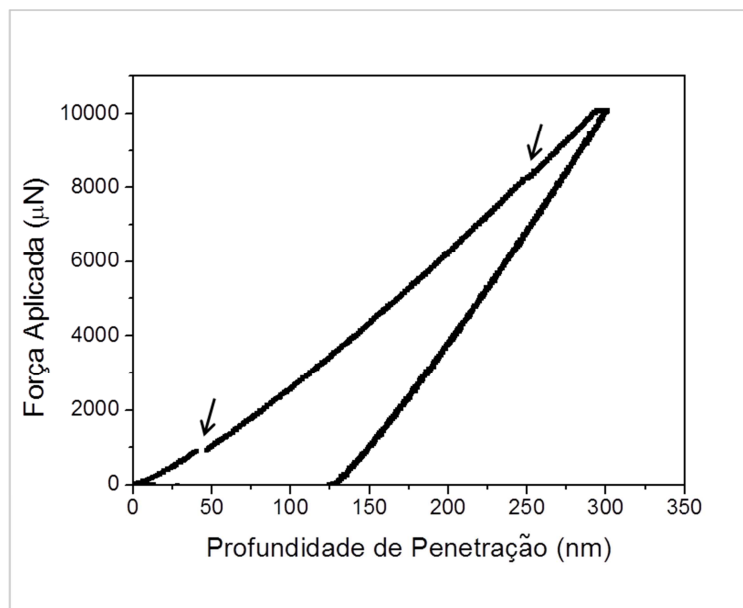


Figura 4.5 - Curva de nanoindentação realizada com uma força máxima aplicada de 10 mN.

A figura 4.6 mostra uma imagem de AFM da região correspondente à curva de nanoindentação da figura 4.3. Nenhuma impressão residual da indentação é observada na superfície. Somente os degraus atômicos de aproximadamente 2,6 Å e discordâncias introduzidas durante o crescimento do filme são observados.

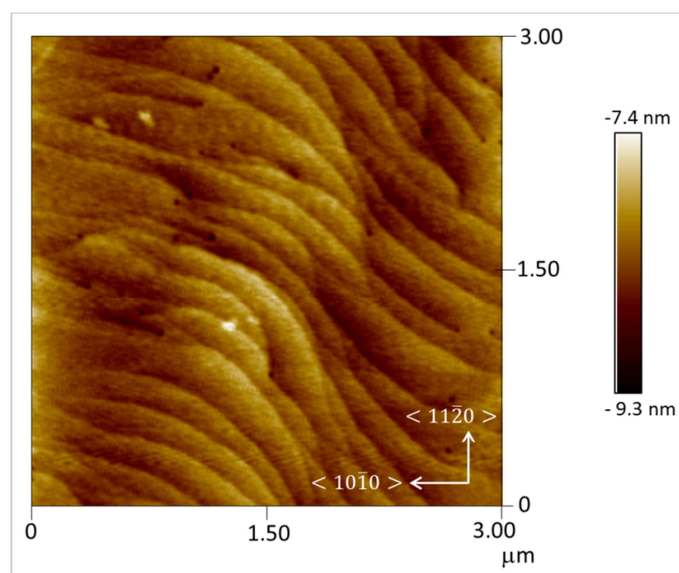


Figura 4.6 - Imagem de AFM da região correspondente à curva de nanoindentação da figura 4.3.

Uma imagem de AFM da região correspondente à curva de nanoindentação apresentada anteriormente na figura 4.4 é mostrada na figura 4.7. Uma impressão residual da indentação é observada na superfície da

amostra. A profundidade da impressão residual foi medida por AFM em 16 nm e corresponde à profundidade de penetração final observada na curva de nanoindentação.

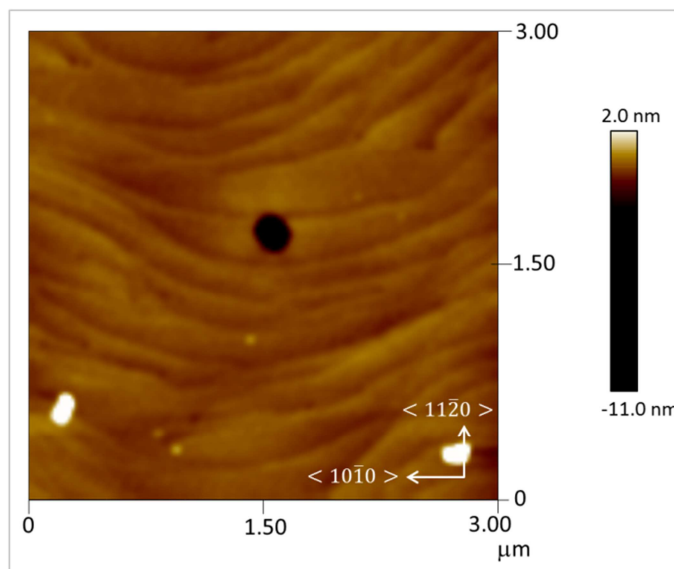


Figura 4.7 - Imagem de AFM da região correspondente à curva de nanoindentação da figura 4.4.

A figura 4.8 mostra uma imagem de AFM da região correspondente à curva de nanoindentação na figura 4.5. A imagem mostra a impressão residual da indentação. A profundidade da impressão residual medida por AFM corresponde à profundidade de penetração final observada na curva nanoindentação da figura 4.5. Regiões mais claras são observadas ao redor da impressão residual da indentação, ao longo das direções a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, indicando que material é acumulado ao redor da indentação seguindo a simetria hexagonal do GaN.

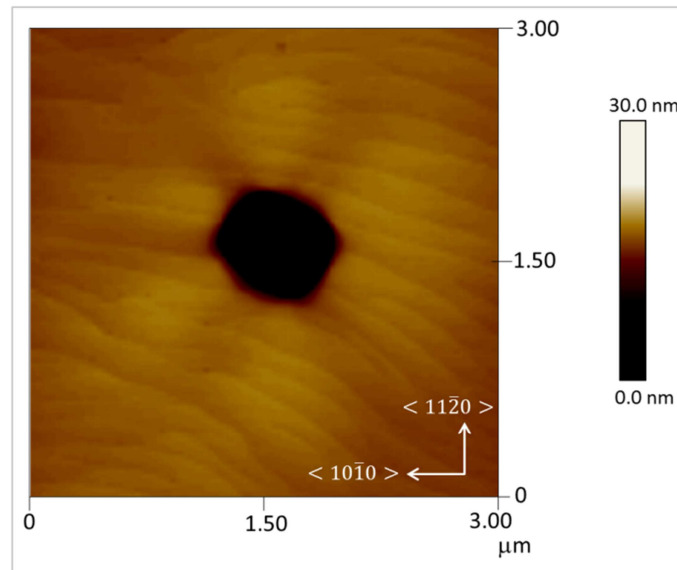


Figura 4.8 - Imagem de AFM da região correspondente à curva de nanoindentação da figura 4.5.

Imagens de MET de uma indentação realizada com P_{\max} de 10 mN são mostradas na Figura 4.9. A condição de difração utilizada em cada imagem é indicada pelo vetor \vec{g} . Linhas de discordâncias com um ângulo de aproximadamente 60° em relação à superfície são observadas logo abaixo da impressão residual da indentação e se estendem até aproximadamente 900 nm desde a superfície. Essas linhas de discordância dão origem a uma região em forma piramidal-hexagonal com uma alta densidade de discordâncias abaixo da marca residual da indentação. Além disso, linhas de discordâncias horizontais também são observadas abaixo da impressão residual da indentação. Estas linhas de discordâncias observadas em ambas as condições de difração, de acordo o critério da invisibilidade apresentado no capítulo 2, possuem um vetor de Burgers com componente c $\langle 0001 \rangle$. Curiosamente, linhas de discordância horizontais são também observados aos lados da marca residual da indentação na figura 4.9.(b). Estas linhas de discordância horizontais invisíveis na figura 4.9.(a) com $\vec{g} = \langle 0001 \rangle$ têm um vetor de Burgers diferente do que as discordâncias diretamente abaixo da impressão residual da indentação já que estes não possuem componente c $\langle 0001 \rangle$.

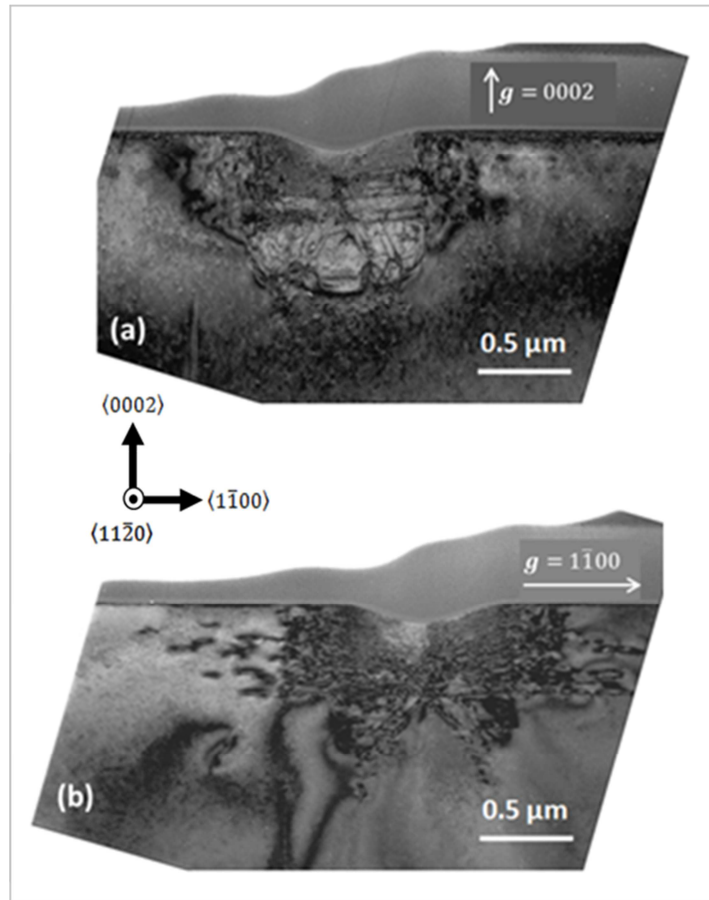


Figura 4.9 - Imagem de MET da região correspondente à curva de nanoindentação da figura 4.5.

4.3. Discussão dos resultados

Em nanoindentação a distribuição da tensão aplicada é dependente da geometria da ponta utilizada. As distribuições de tensões de cisalhamento, de acordo com o modelo de Hertz, para pontas esféricas com raio de curvatura de 260 nm, e 5.0 μm são mostradas nas figuras 4.10.(a) e (b), respectivamente. Para mesma carga aplicada, 0.9 mN, uma intensa e altamente localizada tensão de cisalhamento é observada para a ponta afiada (fig. 4.10.(a)), com um valor máximo de 11,4 GPa. Por outro lado, um valor de tensão muito inferior com um máximo de 1,6 GPa, é observado em torno da ponta grande (fig. 4.10.(b)).

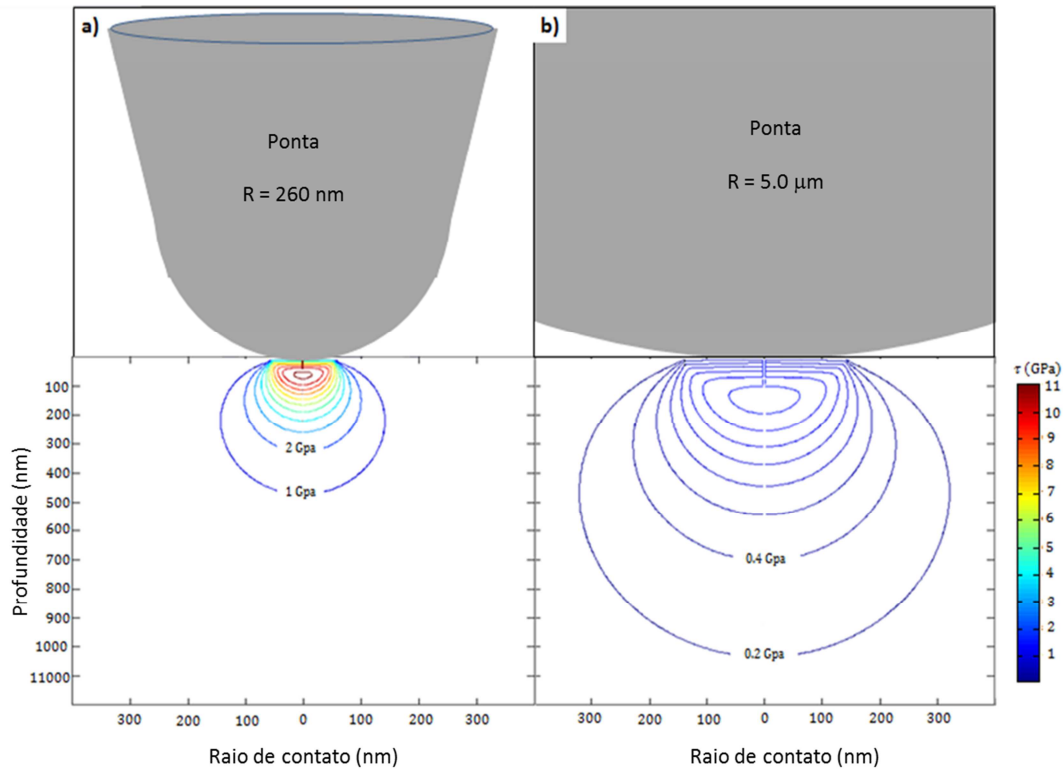


Figura 4.10 – Distribuição de tensão de cisalhamento para pontas esféricas. (a) ponta de nanoindentação usada em nosso trabalho. (b) ponta típica de nanoindentação.

Nesse estudo uma ponta conoesférica foi utilizada produzindo uma distribuição homogênea dos campos de tensão em torno da ponta, como mostrado na figura 4.10, levando a um processo de deformação mecânica que é, nos estágios iniciais da nanoindentação, dependente apenas da natureza cristalográfica do material semiconductor a ser indentado e conseqüentemente da tensão cisalhante ao longo dos seus planos cristalinos. A fração da tensão de cisalhamento em um plano cristalino e ao longo de uma direção específica do plano é dada pelo fator de Schmid. A tabela 1 mostra os valores calculados do fator de Schmid para os principais sistemas de escorregamento do GaN que podem ser ativados por uma carga aplicada ao longo da direção $[000\bar{1}]$.

Sistemas de escorregamento	Schmid factor
$\{1\bar{1}01\}\{11\bar{2}3\}$	0.40
$\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}3\}$	0.45
$\{1\bar{1}02\}\{1\bar{1}01\}$	0.49

Tabela 1– Fator de Schmid para os principais sistemas de escorregamento do GaN que podem ser ativados por uma carga aplicada ao longo da direção $[000\bar{1}]$.

Quando a tensão cisalhante resolvida em um plano do cristal supera a tensão crítica necessária para ocorrer a deformação plástica, observa-se o escorregamento dos planos cristalinos em escala atômica. As tensões críticas de cisalhamento (σ_{max}) para deformação plástica nos sistemas de escorregamento com fator de Schmid diferente de zero, apresentados acima, para uma carga aplicada ao longo da direção $[000\bar{1}]$, foram estimadas utilizando o modelo de cristal perfeito em que

$$\sigma_{max} = \frac{Gb}{2\pi d} \quad (4.1)$$

onde G é a tensão de cisalhamento, b o módulo do vetor de Burgers, e d é o espaço normal entre os planos cristalinos adjacentes, e são apresentadas na Tabela 2.^{45,46}

Sistemas de escorregamento	G (GPa)	b (Å)	a (Å)	τ_{max} (GPa)
$\{1\bar{1}01\}\{11\bar{2}3\}$	104.8	6.087	2.245	45.21
$\{11\bar{2}2\}\{11\bar{2}3\}$	102.3	6.087	1.358	72.97
$\{1\bar{1}02\}\{1\bar{1}01\}$	99.83	7.576	1.381	87.15

Tabela 2– Tensões críticas de cisalhamento calculadas usando o modelo de cristal perfeito para os sistemas de escorregamento com fator de Schmid diferente de zero, para uma carga aplicada ao longo da direção $[000\bar{1}]$.

Quando a força aplicada pelo nanoindentador é pequena a ponto de produzir uma indentação cuja profundidade de penetração é muito menor do que o raio de curvatura da ponta, o contato entre a ponta e a superfície é praticamente plano. Quando a força é aumentada, a profundidade de penetração da ponta no material aumenta produzindo o escorregamento de planos cristalinos em escala atômica. Este movimento ocorre ao longo do sistema de escorregamento preferencial para que o cristal possa se ajustar à geometria da ponta. Possivelmente isso se dá através da criação de *loops* de discordância com a ativação de um ou mais sistemas de escorregamento dentre os apresentados na tabela 1, já que podemos considerar uma carga aplicada ao longo da direção $[000\bar{1}]$ nos estágios iniciais da nanoindentação. Se a indentação pára e a força é retirada esses eventos de deslizamento em escala atômica podem ser revertidos e a deformação recuperada. Isso ocorre devido à

energia elástica acumulada na rede cristalina que empurra os planos atômicos de volta. Ao iniciarem este processo de recuperação, os *loops* de discordância tornam-se pequenos o suficiente para que eles entrem em colapso. A recuperação do cristal é confirmada pelas figuras 4.3 e 4.6 onde nenhuma profundidade final e impressão residual da indentação foram observadas.

Aumentando-se ainda mais a força aplicada, as discordâncias resultantes do escorregamento ao longo dos planos preferenciais podem interagir criando travas do tipo Lomer-Cottrell, causando o endurecimento do cristal abaixo da ponta. O cristal endurecido forma um volume com uma alta densidade de discordâncias e uma forma piramidal-hexagonal diretamente abaixo da ponta. Quando a força é aumentada ainda mais, este volume endurecido em forma piramidal age como uma extensão da ponta e, quando a tensão de cisalhamento produzida pela ponta estendida ultrapassa a tensão de cisalhamento crítica, um evento de *pop-in* envolvendo agora um grande volume de material ocorre no cristal com a introdução de discordâncias estáveis. Neste ponto, a curvatura da ponta introduz componentes de tensão de cisalhamento que podem ativar novos sistemas de escorregamento além dos presentes na tabela 1, como o plano de maior densidade planar {0001} que pode escorregar ao longo da direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. O evento de *pop-in* e a conseqüente impressão residual da indentação, associados ao deslocamento volumétrico súbito do cristal, são apresentados na figura 4.4 e 4.9.

Se imediatamente após este evento de *pop-in* a ponta é retraída, como na figura 4.4, nem todos os eventos de escorregamento em escala atômica que ocorreram antes do *pop-in* podem ser recuperáveis. Isso porque durante o evento de *pop-in*, alguns desses *loops* de discordâncias podem ter se propagado e se tornado estáveis. Isto pode explicar a diferença de aproximadamente 10 nm entre a extensão do *pop-in*, 6 nm, e a profundidade final, 16 nm, na figura 4.4, que estaria associada à escorregamentos de planos cristalinos em escala atômica que seriam reversíveis se a ponta fosse retraída antes do *pop-in*, e que ao se tornarem estáveis durante o deslocamento volumétrico súbito não são mais. Se a força é aumentada ainda mais após o evento de *pop-in* a propagação de discordâncias no cristal continua e novos eventos de *pop-in* podem ser observados como na figura 4.5.

As linhas de discordância com um ângulo de aproximadamente 60° em relação à superfície, observadas em ambas as condições de difração na figura 4.9, podem estar relacionadas com o escorregamento dos planos piramidais $\{1\bar{1}01\}$ e $\{11\bar{2}2\}$, com ângulos de aproximadamente 62° e 58°, respectivamente,

com a superfície. De acordo com a tabela 1, o fator Schmid é ligeiramente superior para sistemas de escorregamento envolvendo os planos $\{11\bar{2}2\}$ do que envolvendo os planos $\{1\bar{1}01\}$. Por outro lado, a tabela 2 mostra que a tensão de cisalhamento crítica para o sistema de escorregamento $\{1\bar{1}01\}\langle 11\bar{2}3\rangle$ é significativamente menor do que para o sistema de escorregamento $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$, indicando que o escorregamento ao longo do plano piramidal $\{1\bar{1}01\}$ (linhas vermelhas na figura 4.11) é mais provável de ocorrer nos primeiros estágios da indentação do que o escorregamento ao longo do plano $\{11\bar{2}2\}$.

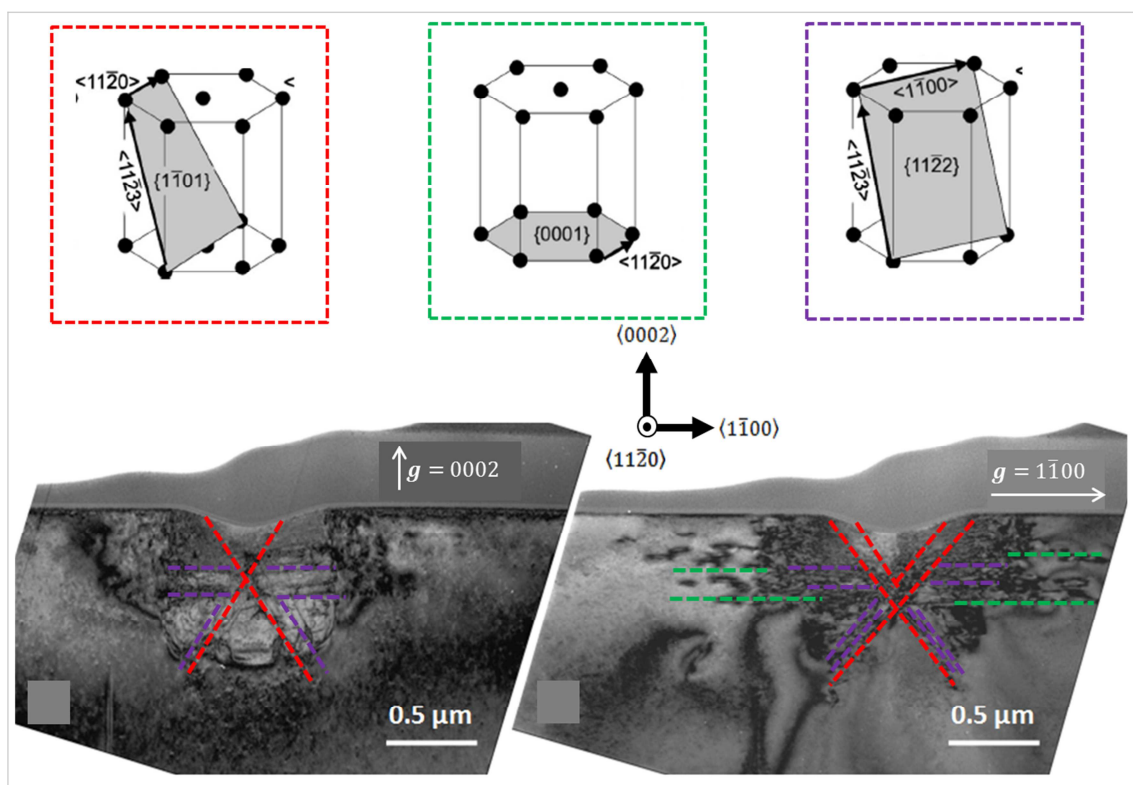


Figura 4.11 – Esquema mostrando a identificação dos planos ativados a partir das imagens de MET.

As linhas de discordância horizontais que se estendem para os lados da impressão residual da indentação na figura 4.9.(b) (linhas verdes na figura 4.11) e as linhas horizontais e com um ângulo de aproximadamente 60° em relação à superfície que estão diretamente abaixo da impressão residual da indentação nas figuras 4.9.(a) e 4.9.(b) (linhas roxas na figura 4.11), estão associados aos sistemas de escorregamento $\{0001\}\langle 11\bar{2}0\rangle$ e $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3\rangle$, respectivamente. Eles provavelmente ocorrem durante o *pop-in* com a propagação de discordâncias nele introduzidas.

O deslizamento do plano $\{0001\}$ introduz planos extras ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ que levam ao material acumulado observado na figura 4.8. Os nossos resultados apontam para uma descrição do mecanismo de deformação mecânica do GaN em nanoescala por nanoindentação à temperatura ambiente.⁴⁷ Para forças pequenas e áreas de contato pequenas, podemos assumir uma ponta quase plana. Os planos de escorregamento que podem ser ativados, isto é, com um fator de Schmid diferente de zero para uma força ao longo da direção $[000\bar{1}]$, são mostrados na figura 4.12.

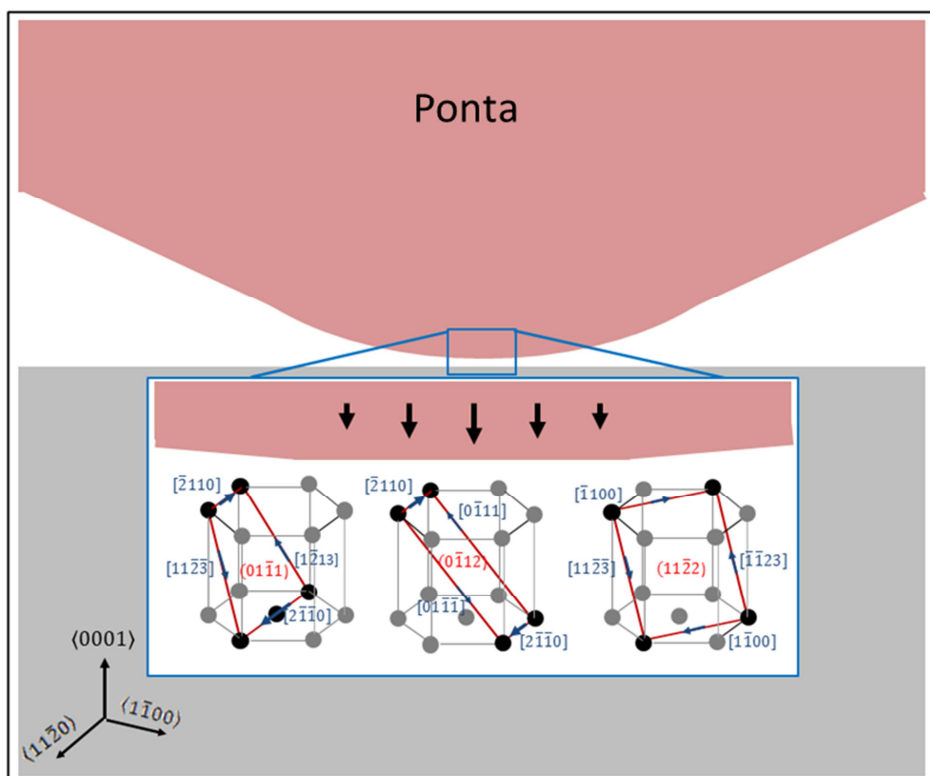


Figura 4.12 – Esquema mostrando os primeiros contatos da ponta com a superfície e os planos que podem ser ativados para uma força ao longo da direção $[000\bar{1}]$.

Quando a força é aumentada, a curvatura da ponta desempenha um papel importante no processo de deformação. Numa tentativa de ajustar o cristal à geometria da ponta, escorregamento em escala atômica ao longo do plano de escorregamento preferencial $\{1\bar{1}01\}$ ocorre como representado na figura 4.13.

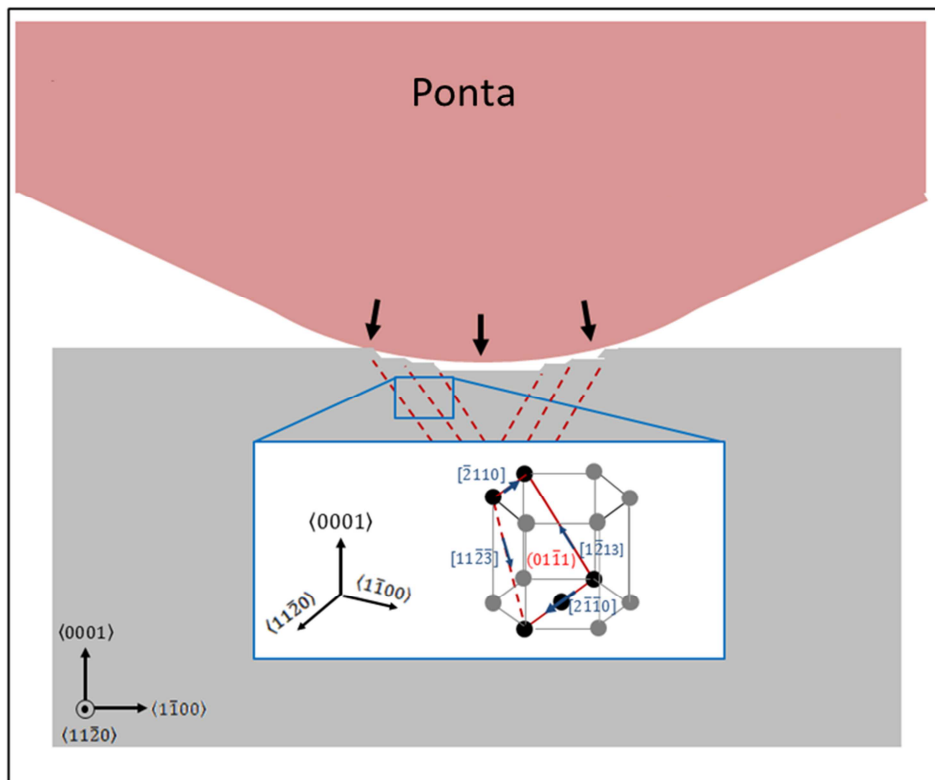


Figura 4.13 – Esquema mostrando o cristal se ajustando à geometria da ponta com o escorregamento dos planos $\{1\bar{1}01\}$.

O escorregamento convergente de planos $\{1\bar{1}01\}$ forma um volume com alta densidade de discordâncias. Estas discordâncias interagem formando uma região endurecida com uma forma piramidal hexagonal que funciona como uma extensão da ponta (figura 4.14). Escorregamentos em escala atômica para ajuste do cristal à geometria da ponta e a formação de uma região endurecida abaixo da ponta durante os primeiros estágios de um teste de nanoindentação já foram observados para sistemas cúbicos.⁴⁸

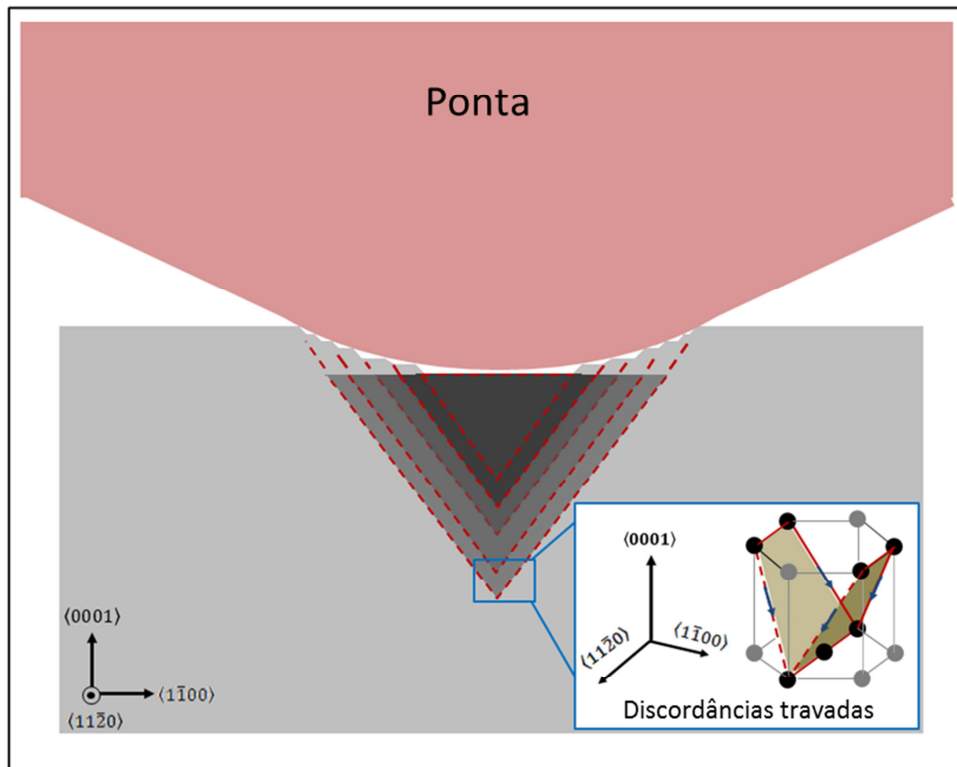


Figura 4.14 – Esquema mostrando discordâncias em planos convergentes $\{1\bar{1}01\}$ interagindo e formando a região em forma piramidal abaixo da ponta.

A força aplicada é aumentada até que a energia armazenada é alta o suficiente para gerar um evento *pop-in* com a introdução e propagação de novas discordâncias com o escorregamento dos planos basal $\{0001\}$ e piramidais $\{1\bar{1}01\}$ e $\{11\bar{2}2\}$, como mostrado na figura 4.15.

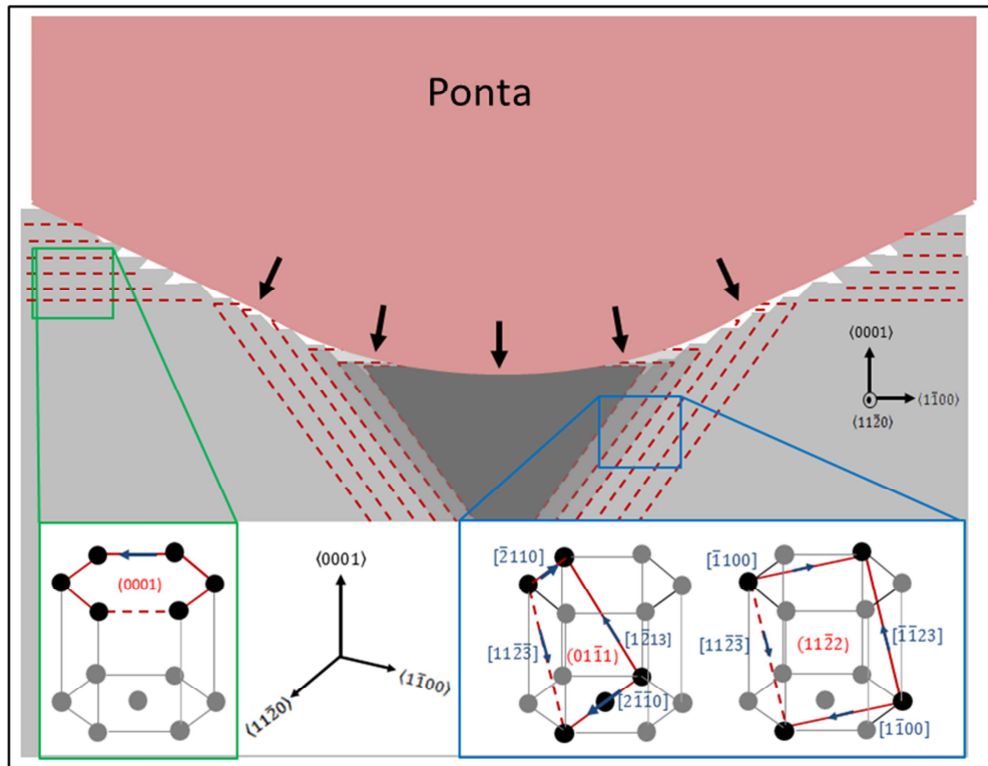


Figura 4.15 – Esquema mostrando os planos ativados durante deslocamento volumétrico súbito do cristal.

O evento *pop-in* na figura 4.4 ocorre a uma profundidade de penetração de aproximadamente 41 nm, o que corresponde a uma profundidade de contato de aproximadamente 17 nm e um raio de contato de aproximadamente 93 nm. O número de discordâncias necessárias para o cristal se ajustar à geometria da ponta, até o evento de *pop-in*, pode ser estimado considerando escorregamentos $c/2$ [0001] envolvendo o escorregamento ao longo dos planos $\{11\bar{1}01\}$. Para $c = 0,518$ nm, uma profundidade de contato de 17 nm corresponde a aproximadamente 396 escorregamentos em escala atômica. O valor de 396 escorregamentos até o evento de *pop-in* é três ordens de grandeza menor do que o número estimado ($\sim 3 \times 10^5$) de discordâncias nucleadas em um evento de *pop-in*.⁴⁹

4.4. Conclusões

Nanoindentações foram realizadas num filme de GaN com orientação [0001] utilizando uma ponta de diamante conoesférica com um raio de 260 nm. Os nossos resultados mostraram que ocorre deformação plástica em escala nanométrica através da ativação de sistemas de escorregamento do cristal.

Estes deslocamentos ocorrem para que a superfície se ajuste à geometria da ponta e indicam que o mecanismo de deformação é influenciado pela geometria da ponta utilizada no processo de indentação. Os resultados apresentados permitem também propor um modelo para o mecanismo de deformação do GaN. Nos estágios iniciais de deformação, o processo de nanoindentação introduz deslizamento em escala atômica que pode ser recuperado se a carga é removida. A marca residual da indentação torna-se estável somente após o primeiro evento de *pop-in*. Os escorregamentos convergentes formam uma região endurecida com uma forma piramidal-hexagonal invertida e uma alta densidade de discordâncias. A partir de uma área de contato crítica, a região endurecida do cristal age como uma ponta estendida e quando a energia armazenada nesta ponta efetiva é alta o suficiente ocorre um grande evento *pop-in* com o escorregamento dos planos $\{1\bar{1}01\}$, $\{11\bar{2}2\}$ e $\{0001\}$. O material acumulado ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ foi observado por AFM e é atribuído ao escorregamento de planos basais $\{0001\}$ que introduzem planos extras ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.