

7

Identificação de Regiões de Tensão ao Redor das Indentações por Catodoluminescência

Neste capítulo será apresentado o estudo sobre a identificação de regiões de tensão ao redor de nanoindentações realizadas em filmes de GaN não dopado, e dopados com Si e com Mg utilizando a técnica de catodoluminescência.

7.1. Procedimentos experimentais

As amostras de GaN utilizados nesse estudo são as mesmas já utilizadas nos estudos apresentados em capítulos anteriores. A amostra de GaN não dopado é a mesma já apresentada no capítulo 4 dessa tese (GaN não dopado); a amostra de GaN dopado com Si é a mesma apresentada no capítulo 5 (GaN:Si); a amostra de GaN dopado com Mg também já foi apresentada no capítulo 5 (GaN:Mg aquecida). Indentações realizadas durante os estudos apresentados no capítulo 4 e 5 com uma força máxima aplicada, P_{max} , de 10 mN foram analisadas utilizando a técnica de catodoluminescência (CL). A influência das discordâncias induzidas pela nanoindentação sobre as propriedades ópticas locais do filme foi medida por CL em uma temperatura de aproximadamente 4,4 K, com uma voltagem de aceleração dos elétrons variando entre 3 e 5 kV e uma corrente de feixe de 500 pA.

Como o sistema de CL está instalado dentro de um MEV, imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas previamente às imagens e espectros de CL para identificação das regiões indentadas a serem medidas por CL. A figura 7.1 mostra uma imagem de MEV de uma região da amostra GaN não dopado com diversas indentações. A região quadriculada é um exemplo de uma região escolhida para as medidas de CL.

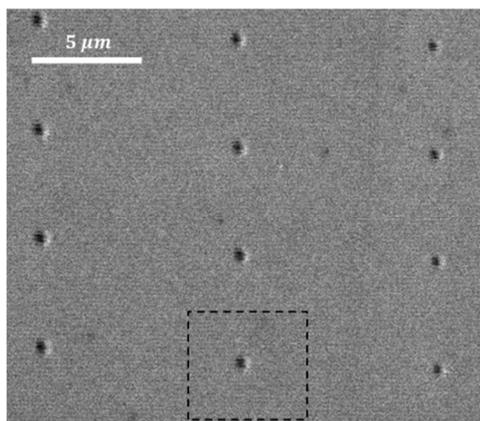


Figura 7.1 – Imagem de MEV de uma região do filme de GaN não dopado com diversas indentações. A região quadriculada é um exemplo de uma região escolhida para as medidas de CL.

Os espectros de emissão foram obtidos utilizando o modo de varredura do microscópio eletrônico onde um espectro de emissão médio da região varrida é obtido. As imagens monocromáticas de CL foram obtidas também no modo de varredura, ajustando o monocromador para um comprimento de onda específico e obtendo um mapeamento da intensidade de emissão CL na região varrida para aquele comprimento de onda. Existe na prática uma pequena faixa de comprimentos de onda em torno do comprimento de onda escolhido para obtenção das imagens monocromáticas devido à largura da abertura de saída do monocromador (conhecida como *slit*). Para o sistema utilizado nesse estudo, a dispersão em torno do valor de comprimento de onda escolhido devido à largura do *slit* é de 2.7 nm/mm. Um espectro de CL em baixa temperatura do GaN obtido com uma largura do *slit* de 0.1 mm leva a uma dispersão de 0.27 nm em torno do comprimento de onda escolhido. No modo conhecido como *spot mode*, espectros locais de uma região específica foram obtidos colocando o feixe de elétrons parado numa única posição. No GaN os elétrons primários com 5 keV têm uma profundidade de penetração máxima de aproximadamente 200 nm⁶² e um comprimento de difusão de portadores estimada em aproximadamente 120 nm a 5 K⁶³ fazendo com que a resolução espacial do sistema de CL utilizado no GaN, com uma voltagem de aceleração de 5 kV, seja estimada como sendo melhor do que 500 nm.

7.2. Resultados

As propriedades ópticas resultantes de uma indentação produzida com P_{\max} de 10 mN no filme de GaN não dopado são mostradas na figura 7.2. Um

espectro de CL da região indentada é mostrado na figura 7.2.(a). O espectro é dominado por um pico de luminescência com a maior intensidade de emissão em aproximadamente 3,488 eV, associado a transições de éxcitons localizados numa impureza doadora, e transições de éxcitons livres em aproximadamente 3,494 eV.⁶⁴ Imagens monocromáticas de CL foram tomadas em diferentes energias de emissão e duas delas são mostradas nas figuras 7.2.(b) e 7.2.(c). A largura dos retângulos cinzas na figura 7.2.(a) corresponde aproximadamente à faixa de energias mostradas nas imagens de CL.

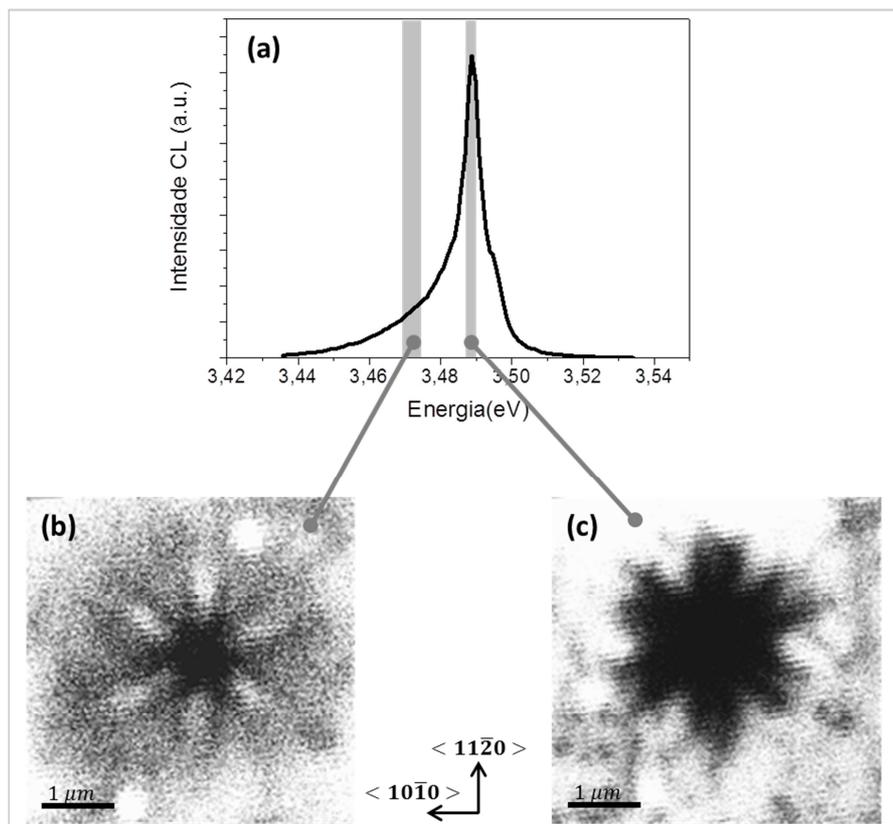


Figura 7.2 – Propriedades ópticas resultantes de uma indentação produzida com P_{\max} de 10 mN na amostra GaN não dopado.

A figura 7.2.(b) obtida em aproximadamente 3,471 eV e a figura 7.2.(c) obtida em aproximadamente 3,488 eV, mostram seis linhas duplas escuras ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. A região da impressão residual da indentação aparece escura em ambas as imagens de CL. Espectros de diferentes regiões ao redor da impressão residual da indentação foram feitas em *spot mode* e são mostrados na figura 7.3. O espectro de cada região é mostrado na figura 7.3.(a) e a posição de cada região em torno da impressão residual da indentação são mostradas na figura 7.3.(b).

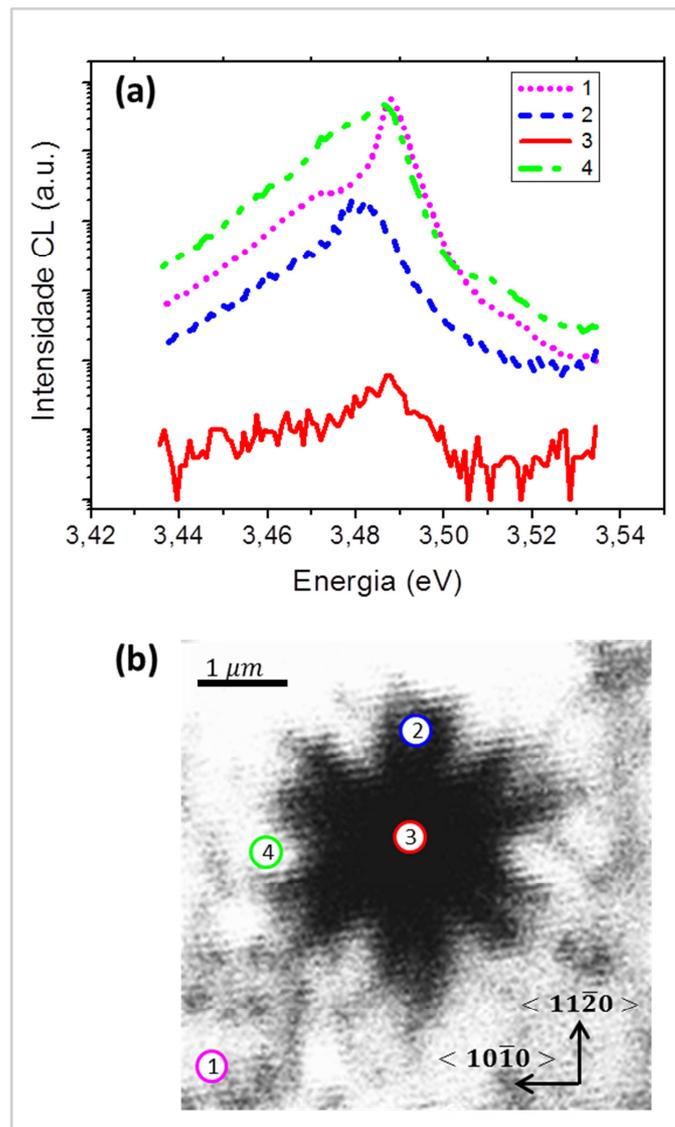


Figura 7.3 – Espectros de diferentes regiões ao redor da marca residual da indentação feita na amostra GaN não dopado em *spot mode*.

A posição do pico de emissão do espectro da região 1, localizada numa região mais afastada da marca residual da indentação, é utilizado como referência. O pico de emissão do espectro da região 2, localizado ao redor da impressão residual da indentação e ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, é deslocado para a esquerda em aproximadamente 6 meV. O pico de emissão do espectro da região 4, localizado ao redor da impressão residual da indentação e ao longo da direção m $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, é deslocado para a esquerda em aproximadamente 2 meV. O pico de emissão do espectro da região 3, localizada na impressão residual da indentação, tem a mesma posição e é cerca de quatro ordens de magnitude menos intenso do que o pico da região 1.

As propriedades ópticas resultantes de uma indentação produzida com P_{\max} de 10 mN na amostra GaN:Si são mostradas na figura 7.4. Um espectro de CL da região indentada é mostrado na figura 7.4.(a). O espectro é dominado por um pico de luminescência com a maior intensidade de emissão em aproximadamente 3,483 eV, associado a transições de éxcitons ligados a uma impureza doadora⁶⁵. Imagens monocromáticas de CL foram tomadas em diferentes energias de emissão e duas delas são mostradas nas figuras 7.4.(b) e 7.4.(c). A largura dos retângulos cinzas na figura 7.4.(a). correspondem aproximadamente à faixa de energias mostradas nas imagens de CL.

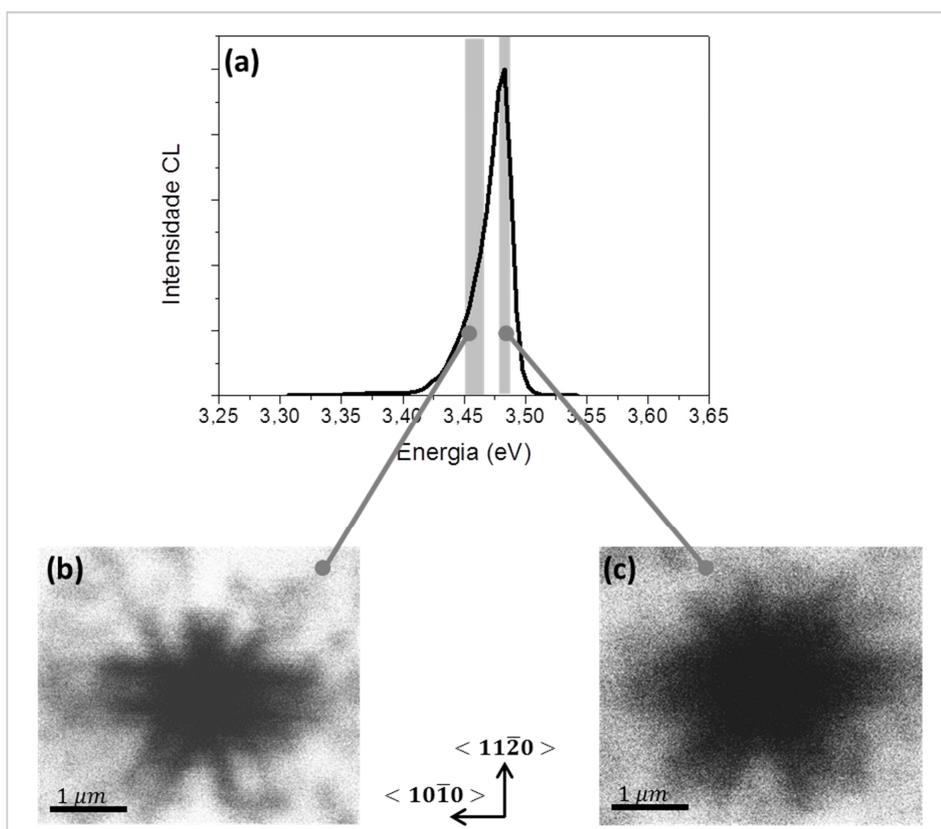


Figura 7.4 – Propriedades ópticas resultantes de uma indentação produzida com P_{\max} de 10 mN na amostra GaN:Si.

A figura 7.4.(b) obtida em aproximadamente 3,463 eV e a figura 7.2.(c) obtida em aproximadamente 3,483 eV, mostram seis linhas duplas escuras ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. A região da impressão residual da indentação aparece escura em ambas as imagens de CL. Espectros de diferentes regiões ao redor da impressão residual da indentação foram feitas em *spot mode* e são mostrados na figura 7.5. O espectro de cada região é mostrado na figura 7.5.(a)

e a posição de cada região em torno da impressão residual da indentação são mostradas na figura 7.5.(b).

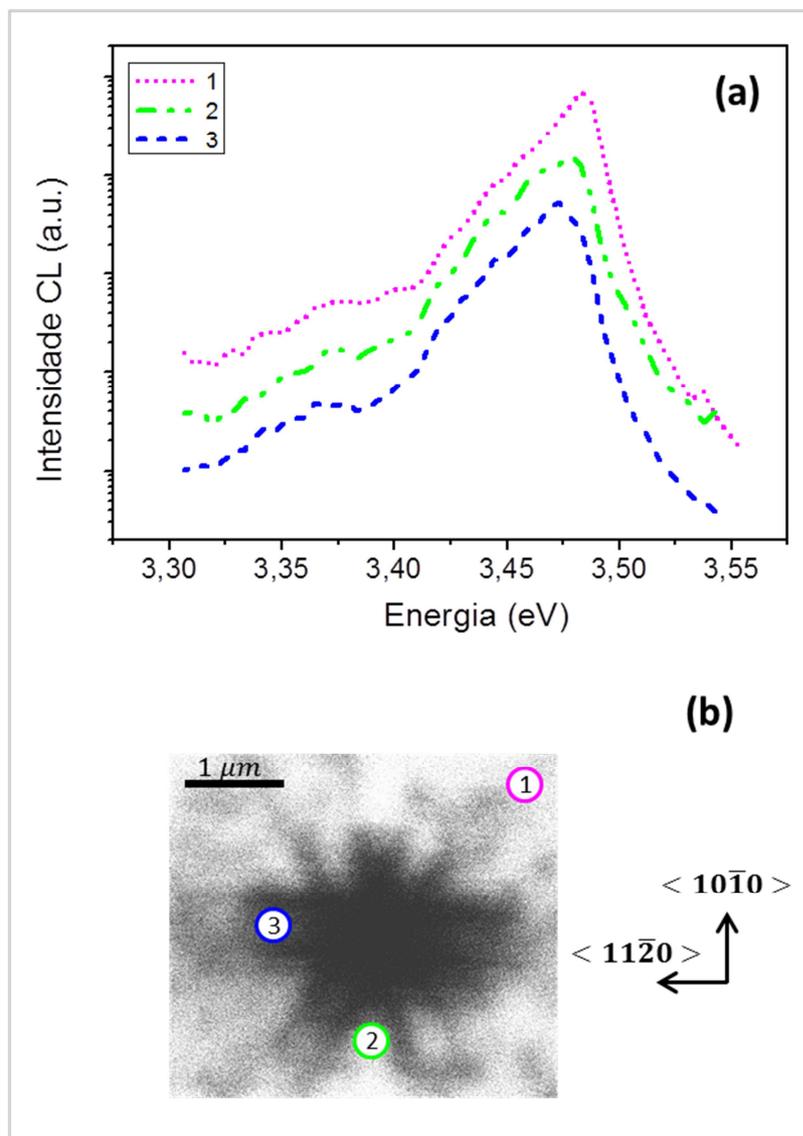


Figura 7.5 – Espectros de diferentes regiões ao redor da marca residual da indentação feita na amostra GaN:Si em *spot mode*.

A posição do pico de emissão do espectro da região 1, localizada numa região mais afastada da impressão residual da indentação, é utilizado como referência. O pico de emissão do espectro da região 3, localizado ao redor da impressão residual da indentação e ao longo da direção a ($\langle 11\bar{2}0 \rangle$), é deslocado para a esquerda em aproximadamente 9 meV. O pico de emissão do espectro da região 2, localizado ao redor da impressão residual da indentação e ao longo da direção m ($\langle 10\bar{1}0 \rangle$), é deslocado para a esquerda em aproximadamente 4 meV.

As propriedades ópticas resultantes de uma indentação produzida com P_{\max} de 10 mN na amostra GaN:Mg aquecida são mostradas na figura 7.6. O espectro é dominado por três picos de luminescência em aproximadamente 3,449 eV, 3,267 eV e 3,175 eV. O pico de luminescência com a maior intensidade de emissão em aproximadamente 3,449 eV é associado a transições de éxcitons localizados numa impureza doadora e transições de éxcitons livres. O pico de luminescência com a maior intensidade de emissão em aproximadamente 3,267 eV é associado a transições de um par aceitador-doador, enquanto o pico de luminescência com a maior intensidade de emissão em aproximadamente 3,175 eV é uma réplica do pico citado anteriormente com a emissão de um fônon (*phonon replica*).⁶⁶ Imagens monocromáticas de CL foram tomadas em diferentes energias de emissão e duas delas são mostradas nas figuras 7.6.(b) e 7.6.(c). A largura dos retângulos cinzas na figura 7.6.(a) corresponde aproximadamente à faixa de energias mostradas nas imagens de CL.

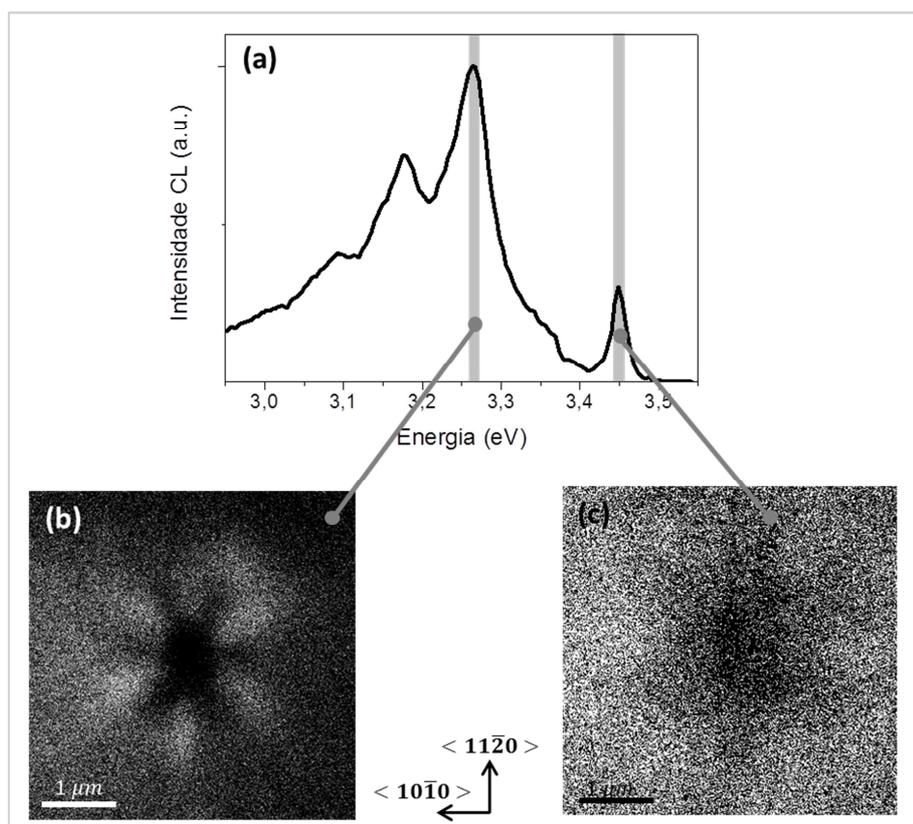


Figura 7.6 – Propriedades ópticas resultantes de uma indentação produzida com P_{\max} de 10 mN na amostra GaN:Mg *as-grown*.

A figura 7.6.(b) obtida em aproximadamente 3,267 eV e a figura 7.6.(c) obtida em aproximadamente 3,449 eV, mostram seis linhas duplas escuras ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. A região da impressão residual da indentação aparece escura em ambas as imagens de CL. Espectros de diferentes regiões ao redor da impressão residual da indentação foram feitas em *spot mode* e são mostrados na figura 7.7. O espectro de cada região é mostrado na figura 7.7.(a) e a posição de cada região em torno da impressão residual da indentação são mostradas na figura 7.7.(b).

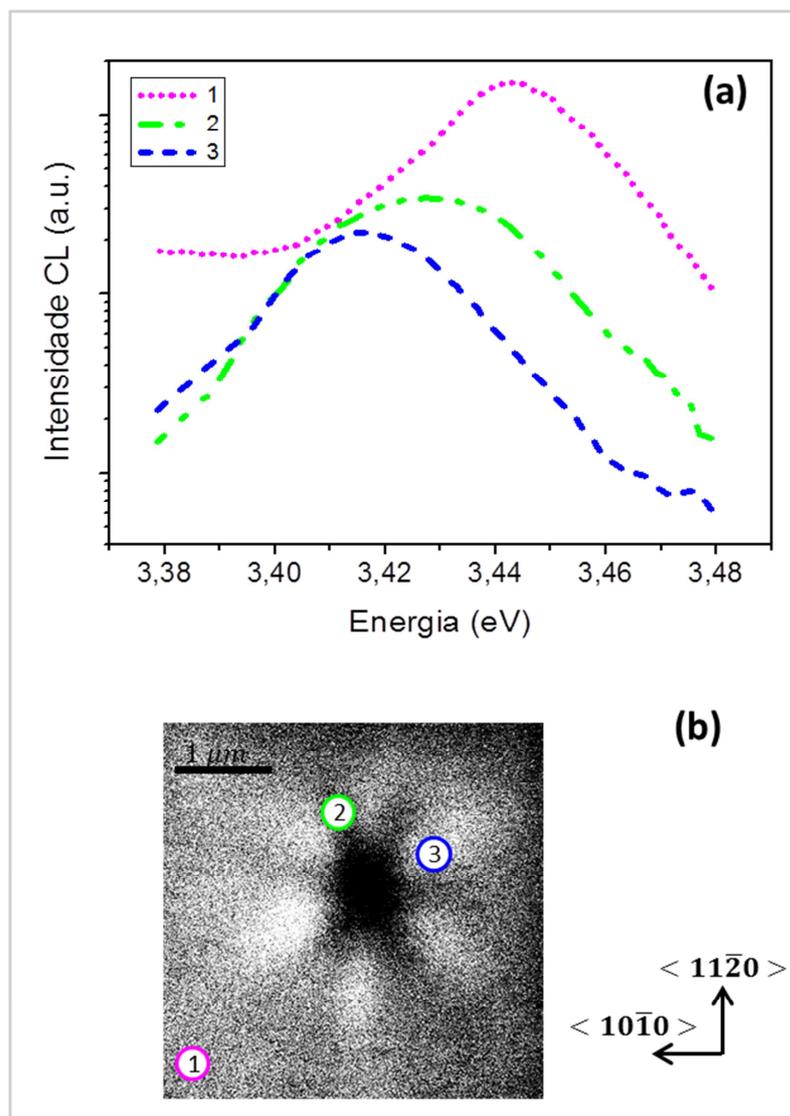


Figura 7.7 – Espectros de diferentes regiões ao redor da marca residual da indentação feita na amostra GaN:Mg *as-grown* em *spot mode*.

A posição do pico de emissão do espectro da região 1, localizada numa região mais afastada da impressão residual da indentação, é utilizado como referência. O pico de emissão do espectro da região 3, localizado ao redor da

impressão residual da indentação e ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, é deslocado para a esquerda em aproximadamente 28 meV. O pico de emissão do espectro da região 2, localizado ao redor da impressão residual da indentação e ao longo da direção m $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, é deslocado para a esquerda em aproximadamente 17 MeV.

7.3. Discussão dos resultados

Regiões de tensão trativa e compressiva podem influenciar nas propriedades elétricas de um material. Um MOSFET de InGaAs tensionado trativamente mostrou ter maior mobilidade de elétrons do que um MOSFET não tensionado, enquanto um MOSFET tensionado compressivamente mostrou ter menor mobilidade de elétrons.⁶⁷ Assim sendo, identificar regiões de tensão introduzidas durante a deformação plástica em escala nanométrica do GaN contribui para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos em nanoescala com maior eficiência.

As linhas duplas escuras observadas ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ nas imagens de CL das figuras 7.2, 7.4 e 7.6, já foram reportadas anteriormente em indentações no GaN e podem estar associadas à segmentos de loops de discordância nos planos $\{1\bar{1}01\}$ emergindo na superfície,⁶⁸ ou a linhas de discordâncias tipo parafuso ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,⁶⁹ associadas ao escorregamento dos planos $\{0001\}$. O fato dessas linhas duplas e a região central das impressões residuais das indentações aparecerem escuras em todas as imagens de CL, além da queda na intensidade da emissão de CL observada na região 3 da figura 7.3, pode ser atribuído a defeitos não radiativos introduzidos durante o processo de nanoindentação.

O processo de nanoindentação leva à deformação local da microestrutura dos filmes com a introdução de discordâncias. Tensão compressiva leva a um menor espaçamento atômico enquanto tensão trativa leva a um maior espaçamento atômico. Variações no parâmetro de rede, associados com qualquer tensão trativa ou compressiva, levam às mudanças na energia do gap.⁷⁰ Em muitos semicondutores, incluindo o GaN, tensão compressiva (diminuição do parâmetro de rede) leva ao aumento da energia do gap, levando assim a uma mudança nas energias de transições de éxcitons livres e ligados.⁷¹ Portanto, medidas de CL em *spot mode* podem ser utilizadas para identificação de regiões de tensão em um filme. Ao compararmos a posição do pico de

emissão de éxcitons livres e ligados de uma região não deformada com regiões ao redor da marca residual da indentação, somos capazes de identificar regiões de tensão introduzidas durante a nanoindentação.

Nas figuras 7.3, 7.5 e 7.7 foram observados deslocamentos para a esquerda das posições dos picos de emissão nas regiões ao redor das marcas residuais da indentação. Em todas as amostras foi observado um deslocamento maior da posição do pico em regiões ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ do que em regiões ao longo da direção m $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Regiões de tensão trativa ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ e ao redor de indentações realizadas em cristais de ZnO com orientação c foram observadas.⁵⁷ Acreditamos que no caso do GaN a tensão trativa também esteja ao redor das indentações e ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, mas como a extensão dos defeitos é muito menor no GaN do que no ZnO, no GaN as regiões medidas são muito próximas da impressão residual da indentação, dificultando o posicionamento do feixe restritamente ao longo das direções a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ e m $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Com isso, ao fazermos medidas ao longo da direção m $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, acabamos sempre tendo uma contribuição de regiões ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ e, portanto, sempre medindo um pouco de tensão trativa. O processo de nanoindentação, ou seja, o mecanismo de deformação plástica induzido pelo nanoindentador gera regiões de tensão trativa ao redor da indentação ao longo da direção a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

O motivo de regiões trativas ao longo das direções a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ serem induzidas durante o processo de nanoindentação ainda não é completamente compreendido. A tensão compressiva introduzida pela ponta é aliviada ao longo das direções a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, através do escorregamento dos planos basais, diminuindo a compressão do cristal ao redor da indentação e ao longo dessas direções. Quando a ponta é retirada, energia elástica acumulada na rede cristalina é usada para a recuperação parcial do cristal. Durante essa recuperação, uma força com direção oposta à imposta pela ponta durante a indentação quer empurrar o material deslocado de volta em direção ao centro marca da indentação. Essa recuperação pode então fazer com que as regiões que estavam mais relaxadas do cristal, ao longo das direções a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, passem a ficar tensionadas. A descrição completa desse mecanismo exige ainda maiores investigações.

As amostras de GaN dopado com Si e dopado com Mg apresentaram resultados similares ao da amostra de GaN não dopado, indicando que a

presença dos dopantes não parece influenciar na distribuição das regiões de tensão residual induzidas pela nanoindentação.

7.4. Conclusões

Nanoindentações realizadas, com uma força máxima aplicada de 10 mN, em filmes de GaN dopado e não dopado com orientação [0001], utilizando uma ponta de diamante conoesférica com um raio de 260 nm, foram estudadas por catodoluminescência. Foram analisadas indentações em três filmes de GaN: GaN não dopado, GaN dopado com Si e GaN dopado com Mg. Imagens de CL foram feitas em diferentes energias para cada amostra. A região central das marcas residuais e as linhas duplas radiais ao longo da direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ aparecem escuras nas imagens de CL indicando que defeitos não radiativos podem estar sendo introduzidos durante a nanoindentação. A deformação plástica induzida pelo nanoindentador induz regiões de tensão trativa ao redor da marca residual da indentação e ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. A presença de dopantes no filme não parece influenciar na distribuição das regiões de tensão residual induzidas pela nanoindentação já que resultados similares foram obtidos para as três amostras.