



Paula Galvão Caldas

**Mecanismos de deformação mecânica
em nanoescala do Nitreto de Gálio**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Rio de Janeiro
Junho de 2015



Paula Galvão Caldas

**Mecanismos de deformação mecânica
em nanoescala do Nitreto de Gálio**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Fernando Agustin Ponce

ASU

Profa. Patricia Lustoza de Souza

Cetuc – PUC-Rio

Prof. Mauricio Pamplona Pires

UFRJ

Prof. Carlos Mauricio Lepiensi

UFPR

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de junho de 2015.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Paula Galvão Caldas

Graduou-se em Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio em 2008. Obteve título de Mestre em ciências físicas pela mesma universidade em 2011.

Ficha Catalográfica

Caldas, Paula Galvão

Mecanismos de deformação mecânica em nanoescala do Nitreto de Gálio / Paula Galvão Caldas; orientador: Rodrigo Prioli Menezes. – 2015.
105 f.: il.(color.); 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2015.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Deformação mecânica. 3. Semicondutores. 4. Nanoescala. I. Menezes, Rodrigo Prioli. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Ao meu pai Luiz Sérgio

Agradecimentos

Ao Prof. Rodrigo Prioli, pela orientação e conhecimento passado, e por todo empenho e dedicação.

Ao Prof. Fernando Ponce, e aos seus alunos, que me receberam no grupo durante o meu doutorado sanduiche na Arizona State University e cuja colaboração foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Física, Departamento de Engenharia de Materiais e Departamento de Engenharia Elétrica da PUC-Rio, pelos cursos ministrados desde a Graduação, indispensáveis para a realização desse trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Física da PUC-Rio e técnicos do Laboratório Van de Graaf, sempre disponíveis a ajudar.

Ao CNPq, CAPES, FAPERJ e à PUC-Rio pelos auxílios concedidos.

Aos meus amigos Rafael Santos e Eric Cardona pelas conversas, almoços e risadas desde o período da Graduação.

Aos companheiros de grupo Elizandra Martins, Felipe Ptak, Alison Felix e Richard Bryan Magalhães, pela sempre agradável companhia e essencial ajuda no laboratório.

À minha mãe, pelo apoio constante, compreensão e amor incondicional.

Ao Fábio, meu marido, pela paciência e palavras de conforto nos momentos difíceis.

À todos os meus amigos, que me incentivam e me apóiam em todos os momentos.

À Deus, sempre presente.

Resumo

Caldas, Paula Galvão; Menezes, Rodrigo Prioli. **Mecanismos de deformação mecânica em nanoescala do Nitreto de Gálio**. Rio de Janeiro, 2015. 105p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho foi estudada a deformação mecânica em filmes de GaN por nanoindentação. Um nanoindentador foi usado para induzir a nucleação de defeitos mecânicos na superfície das amostras de forma controlada. A morfologia das indentações e a microestrutura dos defeitos foram estudados com o uso da microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados mostraram que nos estágios iniciais de deformação, o processo de nanoindentação promove o escorregamento em escala atômica de planos cristalinos que pode ser revertido se a carga é removida. Se a carga for aumentada ainda mais, a partir de uma tensão crítica, ocorre um grande evento *pop-in* com o escorregamento dos planos $\{1\bar{1}01\}$, $\{11\bar{2}2\}$ e $\{0001\}$ produzindo então deformação plástica irreversível. A influência dos dopantes na deformação mecânica foi estudada e os resultados mostraram que é mais difícil produzir deformação mecânica em filmes de GaN dopado com Si e dopado com Mg do que no filme não dopado. A autorrecuperação que ocorre após a retirada da ponta foi estudada utilizando cristais de ZnO com diferentes orientações. O mecanismo de ativação térmica dos *loops* de discordância foi estudado através da observação da influência da temperatura no processo de autorrecuperação parcial dos cristais. Medidas de catodoluminescência foram usadas para identificar as distribuições de tensão associadas à deformação plástica permanente mostrando que esta induz regiões de tensão trativa ao longo das direções a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ nos filmes de GaN dopado e não dopado.

Palavras-chave

Física; deformação mecânica; semicondutores; nanoescala.

Abstract

Caldas, Paula Galvão; Menezes, Rodrigo Prioli (Advisor). **Nanoscale mechanical deformation mechanisms of Gallium Nitride**. Rio de Janeiro, 2015. 105p. PhD. Thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, the mechanical deformation of GaN films was studied by nanoindentation. A nanoindenter was used to induce the nucleation of mechanical defects on the samples surfaces in a controlled manner. The morphology of the indentations and the microstructure of the defects were studied using atomic force microscopy and transmission electron microscopy. The results showed that in the early stages of deformation, the nanoindentation process promotes slip at the atomic scale of the pyramidal planes of the crystal that can be reversed if the load is removed. If load is further increased, locking of these atomic plains occur leading to a hardened crystal region. It acts as an extension of the tip of the indenter redistributing the applied stress. At a critical stress, a major pop-in event occurs with the slip of the $\{1\bar{1}01\}$, $\{11\bar{2}2\}$ and $\{0001\}$ plains leading then to irreversible plastic deformation. The influence of doping on the mechanical deformation has been studied and the results showed that it is more difficult to produce mechanical deformation in GaN films doped with Si and Mg doped than in undoped films. The self-recovery that occurs after removal of the tip was investigated using ZnO crystals with different orientations. The mechanism of thermal activation of dislocation loops was studied by observing the influence of temperature on the self-recovery process of the crystals. Cathodoluminescence measures were used to identify the resulting stress distributions associated with permanent plastic deformation showing that this induces tensile regions along the a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ directions in doped and undoped GaN films.

Keywords

Physics; mechanical deformation; semiconductors; nanoscale.

Sumário

1	Introdução	16
2	Propriedades Físicas do Nitreto de Gálio	20
2.1.	Estrutura Cristalina	20
2.2.	Deformações em materiais cristalinos	24
2.3.	Dopagem do Nitreto de Gálio	31
3	Técnicas experimentais	33
3.1.	O Nanoindentador	33
3.2.	A técnica de microscopia de força atômica	37
3.3.	A técnica de microscopia eletrônica de transmissão	40
3.3.1.	O funcionamento do MET	40
3.3.2.	Preparação das amostras para o MET	43
3.4.	A técnica de Catodoluminescência	44
4	A natureza da deformação mecânica do Nitreto de Gálio não dopado por nanoindentação	48
4.1.	Procedimentos Experimentais	48
4.2.	Resultados	50
4.3.	Discussão dos resultados	55
4.4.	Conclusões	63
5	A Influência dos dopantes na deformação mecânica do Nitreto de Gálio por nanoindentação	65
5.1.	Procedimentos Experimentais	65
5.2.	Resultados	67
5.3.	Discussão dos Resultados	71
5.4.	Conclusões	74
6	Autorrecuperação Adicional	76
6.1.	Procedimentos Experimentais	77
6.2.	Resultados	79

6.3. Discussão dos resultados	84
6.4. Conclusões	87
7 Identificação de Regiões de Tensão ao Redor das Indentações por Catodoluminescência	88
7.1. Procedimentos experimentais	88
7.2. Resultados	89
7.3. Discussão dos resultados	96
7.4. Conclusões	98
8 Conclusões	99
Referências	102

Lista de figuras

Figura 2.1 – Célula unitária de uma estrutura wurzita.	21
Figura 2.2 – Célula unitária de uma estrutura wurzita.	22
Figura 2.3 – Principais planos cristalográficos de uma estrutura wurzita e seus respectivos índices.	23
Figura 2.4– Principais direções cristalográficas de uma estrutura wurzita e seus respectivos índices.	24
Figura 2.5–Esquema mostrando uma rede cúbica com discordâncias tipo (a) aresta e (b) parafuso.	25
Figura 2.6–Esquema mostrando uma rede cúbica com uma discordância tipo mista.	26
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. <i>Modificado da referência 18.</i>	27
Figura 2.8 – Esquema mostrando como o movimento de uma discordância (a) aresta e (b) parafuso produz deformação plástica permanente no material.	27
Figura 2.9 – Esquema mostrando o cálculo da tensão cisalhante resolvida em um plano de escorregamento devido a uma força normal aplicada.	28
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 <i>Modificado da referência 22.</i>	30
Figura 3.1 – Esquema do funcionamento do transdutor que controla a força e o deslocamento da ponta durante a indentação.	34
Figura 3.2 – Modelo do processo de nanoindentação. Em (a) uma ponta esférica de raio R é pressionada contra a superfície com uma força máxima Pmax. Em (b) uma curva de indentação, composta de carga e descarga. <i>Modificado da referência 31.</i>	35
Figura 3.3 - Foto do nanoindentador instalado no Laboratório Van de Graaf na PUC-Rio.	37
Figura 3.4 - Esquema mostrando o funcionamento do AFM.	38

Figura 3.5 - Gráfico da força de interação entre dois átomos seguindo Lennar-Johnes em função da distância e sua correlação com os modos de operação do AFM.	39
Figura 3.6 - Foto do AFM usado nessa tese, instalado no Laboratório Van de Graaf na PUC-Rio.	40
Figura 3.7 - Esquema mostrando os dois modos de operação do MET.	41
Figura 3.8 - Foto do MET utilizado nessa tese.	43
Figura 3.9 - Processo de corte da seção transversal de um conjunto de indentações.....	44
Figura 3.10 - Modelo simples de eventos que ocorrem durante a catodoluminescência num material semiconductor.	45
Figura 4.1 - Foto do sistema de CL utilizado nessa tese.....	49
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.....	49
Figura 4.3 - Curva de nanoindentação realizada com uma força máxima aplicada de 0,8 mN.	50
Figura 4.4 - Curva de nanoindentação realizada com uma força máxima aplicada de 0,9 mN.	51
Figura 4.5 - Curva de nanoindentação realizada com uma força máxima aplicada de 10 mN.	52
Figura 4.6 - Imagem de AFM da região correspondente à curva de nanoindentação da figura 4.3.	52
Figura 4.7 - Imagem de AFM da região correspondente à curva de nanoindentação da figura 4.4.	53
Figura 4.8 - Imagem de AFM da região correspondente à curva de nanoindentação da figura 4.5.	54
Figura 4.9 - Imagem de MET da região correspondente à curva de nanoindentação da figura 4.5.	55
Figura 4.10 – Distribuição de tensão de cisalhamento para pontas esféricas. (a) ponta de nanoindentação usada em nosso trabalho. (b) ponta típica de nanoindentação.....	56
Figura 4.11 – Esquema mostrando a identificação dos planos ativados a partir das imagens de MET.	59
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 0001.....	60
Figura 4.13 – Esquema mostrando o cristal se ajustando à geometria da ponta com o escorregamento dos planos 1101.....	61
Figura 4.14 – Esquema mostrando discordâncias em planos convergentes 1101 interagindo e formando a região em forma piramidal abaixo da ponta.	62
Figura 4.15 – Esquema mostrando os planos ativados durante deslocamento volumétrico súbito do cristal.	63
Figura 5.1 – Esquema da amostra dopada com Si utilizada nesse estudo.....	65
Figura 5.2 – Esquema das amostras de GaN dopado com Mg utilizadas nesse estudo.....	66
Figura 5.3 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN nas amostras GaN:Si e GaN não dopado.....	68
Figura 5.4 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN nas amostras GaN:Mg <i>as-grown</i> e GaN não dopado.....	68
Figura 5.5 – Imagens de AFM de indentações realizadas nas amostras (a) GaN não dopado, (b) GaN:Si e (c) GaN:Mg <i>as-grown</i>	69
Figura 5.6 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN nas amostras GaN:Mg <i>as-grown</i> e GaN:Mg aquecida.	70
Figura 5.7 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN nas amostras GaN:Mg <i>as-grown</i> e GaN:Mg MBE.....	70
Figura 5.8 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 1,5 mN nas amostras GaN:Mg A, GaN:Mg B e GaN:Mg C.	71
Figura 5.9 – Ilustração mostrando a influência de mudanças no parâmetro de rede na inclinação da curva de força VS separação interatômica, proporcional ao módulo de elasticidade. <i>Modificado da referência 55</i>	73
Figura 6.1 – Etapas para medida da profundidade de uma marca residual de indentação a partir de uma imagem de AFM. (a) procedimento para processamento das imagens de AFM utilizado. (b) obtenção do perfil de altura da região central de	

uma marca de indentação para medida da profundidade residual.	78
Figura 6.2 – Esquema do procedimento adotado para cada amostra após a realização das indentações.	78
Figura 6.3 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 5 mN nos cristais com orientação (a) <i>c</i> 0001 e (b) <i>m</i> 1100	79
Figura 6.4 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação 8 minutos após a nanoindentação no cristal com orientação <i>c</i> ser feita. (b) Perfil de altura da região central da marca.	80
Figura 6.5 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação no cristal com orientação <i>c</i> após um aquecimento de 15 min. a 100 ° C. (b) Perfil de altura da região central da marca.	81
Figura 6.6 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação no cristal com orientação <i>c</i> após um aquecimento de 15 min. a 200 ° C. (b) Perfil de altura da região central da marca.	81
Figura 6.7 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação 8 minutos após a nanoindentação no cristal com orientação <i>m</i> ser feita. (b) Perfil de altura da região central da marca.	82
Figura 6.8 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação no cristal com orientação <i>m</i> após um aquecimento de 15 min. a 100 ° C. (b) Perfil de altura da região central da marca.	82
Figura 6.9 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação no cristal com orientação <i>m</i> após um aquecimento de 15 min. a 200 ° C. (b) Perfil de altura da região central da marca.	83
Figura 6.10 – Influência do aquecimento na morfologia da superfície dos cristais com orientação <i>c</i> , (a) e (b), e <i>m</i> , (c) e (d).	83
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.	89
Figura 7.2 – Propriedades ópticas resultantes de uma indentação produzida com P_{max} de 10 mN na amostra GaN não dopado.	90
Figura 7.3 – Espectros de diferentes regiões ao redor da marca residual da indentação feita na amostra GaN não dopado em <i>spot mode</i>	91
Figura 7.4 – Propriedades ópticas resultantes de uma indentação produzida com P_{max} de 10 mN na amostra GaN:Si.	92

Figura 7.5 – Espectros de diferentes regiões ao redor da marca residual da indentação feita na amostra GaN:Si em <i>spot mode</i>	93
Figura 7.6 – Propriedades ópticas resultantes de uma indentação produzida com P_{\max} de 10 mN na amostra GaN:Mg <i>as-grown</i>	94
Figura 7.7 – Espectros de diferentes regiões ao redor da marca residual da indentação feita na amostra GaN:Mg <i>as-grown</i> em <i>spot mode</i>	95

Lista de tabelas

Tabela 1– Fator de Scmidt para os principais sistemas de escorregamento do GaN que podem ser ativados por uma carga aplicada ao longo da direção 0001.	56
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 0001.	57
Tabela 3 – Módulo de elasticidade e dureza das amostras.....	69
Tabela 4– Parâmetros de rede das amostras medidas por difração de raio X	72