

1

Introdução

O Silício (Si) é ainda o material semicondutor mais utilizado na indústria devido ao seu baixo custo e relativa simples fabricação. No entanto, o Si é um semicondutor de gap indireto, resultando em baixos coeficientes de emissão e absorção da luz¹, tornando-o inadequado para muitas aplicações optoeletrônicas. Sendo assim, novos materiais têm sido propostos e estudados e grande atenção tem sido dada aos semicondutores compostos do tipo III-V e II-IV por suas propriedades eletrônicas interessantes para aplicações optoeletrônicas.^{2,3} O Nitreto de Gálio (GaN) é um semicondutor III-V, do grupo dos nitretos, com fortes ligações químicas tornando o material resistente à degradação sob altas correntes elétricas e iluminação intensa.⁴ O GaN, com uma energia de gap de 3,4 eV, atraiu a atenção de pesquisadores na última década devido ao grande potencial desse material para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz na faixa do azul e verde, fotodetectores e lasers semicondutores.^{4,5,6}

Durante os processos de fabricação de nanodispositivos eletrônicos, os materiais semicondutores estão sujeitos a tensões e contato com superfícies que podem introduzir discordâncias no material. No caso de dispositivos a base de GaN discordâncias são introduzidas também durante o processo de crescimento do filme. Filmes de GaN crescem com uma estrutura colunar que consiste em grandes domínios monocristalinos delimitados por discordâncias originadas na interface entre o filme e o substrato.⁷ Essas discordâncias introduzidas durante o crescimento proporcionam um mecanismo local de relaxação de tensões durante o crescimento epitaxial do filme permitindo a formação dos domínios monocristalinos com elevado desempenho optoeletrônico.⁸ Diferente das discordâncias introduzidas durante o crescimento, as discordâncias introduzidas durante o processo de fabricação, ou seja, devido à deformação mecânica do material em escala nanométrica, têm influência negativa no desempenho dos dispositivos produzidos e, portanto, um maior entendimento sobre os mecanismos de nucleação e propagação de discordâncias durante a deformação mecânica em escala nanométrica é necessário para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes.

Para estudar o mecanismo de deformação em semicondutores, técnicas de indentação têm sido utilizadas para introduzir defeitos mecânicos na superfície dos materiais de maneira controlada.⁹ Avanços na instrumentação demonstrando tal controle permitiram a utilização de discordâncias como pontos de nucleação para o crescimento de novas nanoestruturas semicondutoras.^{4,5} Como o crescimento ordenado de nanoestruturas semicondutoras se mostra extremamente dependente das características das discordâncias introduzidas durante as técnicas de indentação, mostra-se mais uma vez ser necessário um maior entendimento sobre a deformação mecânica de semicondutores em escala nanométrica. Recentemente estudos sobre as propriedades mecânicas do GaN foram realizados, mas uma melhor compreensão dos mecanismos de nucleação e propagação das discordâncias nesse material ainda é necessária.

Nowak e colaboradores estudaram as propriedades mecânicas de um cristal de GaN por indentação utilizando uma ponta esférica com um raio de 5 μm e uma ponta triangular Berkovich. A dureza do GaN foi medida como sendo aproximadamente 20 GPa¹⁰, confirmando que as fortes ligações químicas geram dificuldade de produzir deformação plástica permanente no material.

Bradby e colaboradores estudaram a deformação mecânica de filmes de GaN crescidos sobre substratos de safira por indentação utilizando uma ponta esférica com um raio de aproximadamente 4 μm . Os defeitos induzidos durante a indentação foram estudados por microscopia eletrônica de transmissão e catodoluminescência. O principal mecanismo de deformação foi relatado como sendo o escorregamento dos planos basais {0001}, com posterior ativação de sistemas de escorregamento adicionais.¹¹

Kucheyev e colaboradores estudaram os mecanismos de deformação mecânica de filmes de GaN crescidos sobre substratos de safira por indentação utilizando uma ponta esférica com um raio de aproximadamente 4 μm . Imagens de AFM e imagens monocromáticas de catodoluminescência foram feitas da região indentada. O deslizamento de planos atômicos foi confirmado como sendo um dos mecanismos físicos responsáveis pela deformação plástica do GaN e também foram associados com os eventos *pop-in* observados nas curvas de indentação.¹²

Huang e colaboradores estudaram os mecanismos de multiplicação e movimento de discordâncias em cristais de GaN por indentação, utilizando uma ponta cônica com um raio de 5 μm , e catodoluminescência. Foi sugerido que durante a deformação plástica de cristais de GaN *loops* de discordância se

multiplicam e movimentam-se de plano em plano, produzindo grande deformação plástica durante a nanoindentação.¹³

Nos estudos apresentados nessa tese um nanoindentador equipado com uma ponta cono esférica com raio de curvatura de aproximadamente 260 nm foi utilizado. É muito importante ressaltar que a grande maioria dos trabalhos presentes na literatura sobre deformação mecânica no GaN, como os acima apresentados, foram obtidos com pontas de nanoindentação com raio de curvatura de entre 4,0 e 5,0 μm . Eles são aproximadamente 15 vezes maiores do que o raio de curvatura da ponta usada em nossos estudos, e portanto a diminuta ponta utilizada em minha tese foi capaz de produzir campos de tensão altamente localizados, permitindo uma melhor discussão sobre o mecanismo de deformação do GaN em nanoescala e em seus estágios iniciais.

No capítulo 2 dessa tese são apresentadas as noções necessárias para o entendimento dos resultados discutidos nessa tese e que muitas vezes não são apresentados aos estudantes de Física durante sua formação. A definição de estrutura cristalina, assim como os principais planos e direções da estrutura do GaN são apresentados. A deformação mecânica em materiais cristalinos e a dopagem do GaN também são exploradas.

No capítulo 3 são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas nesta tese. Um nanoindentador foi utilizado para induzir defeitos na superfície das amostras. A morfologia das indentações foi estudada com o uso de um microscópio de força atômica (AFM). A microestrutura dos defeitos foi estudada com o uso de um microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Medidas de catodoluminescência (CL) foram usadas para identificar regiões de tensão na superfície da amostra e defeitos não radiativos gerados pela nanoindentação.

No capítulo 4 é relatado um estudo sobre o mecanismo de deformação de filmes finos de GaN não dopado, com orientação [0001], por nanoindentação. Medidas de AFM e de TEM são apresentadas. Foram identificados os principais sistemas de escorregamento ativados durante a nanoindentação e uma proposta para os mecanismos de deformação do GaN é apresentada.

No capítulo 5 é relatado um estudo sobre a influência da dopagem nas propriedades mecânicas de filmes de GaN. As propriedades mecânicas obtidas a partir das curvas de nanoindentação das amostras de GaN dopado com Si e de GaN dopado com Mg foram comparadas com as da amostra de GaN não dopado. Medidas de AFM são apresentadas.

No capítulo 6 é relatado um estudo sobre o processo de autorrecuperação parcial de discordâncias em cristais de ZnO com orientações c [0001] e m

[1100] após a retirada da tensão aplicada pela ponta do nanoindentador. O mecanismo de ativação térmica dos *loops* de discordância foi estudado através da observação da influência da temperatura no processo de autorrecuperação parcial do cristal por AFM.

No capítulo 7 é relatado um estudo sobre a identificação de regiões de tensão ao redor de nanoindentações realizadas em filmes de GaN não dopado, GaN dopado com Si e GaN dopado com Mg utilizando a técnica de catodoluminescência.

No capítulo 8 são apresentadas as conclusões.