

5

A Influência dos dopantes na deformação mecânica do Nitreto de Gálio por nanoindentação

Neste capítulo será apresentado o 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 ou dopado com Mg foram comparadas com as da amostra de GaN não dopado. A morfologia das marcas residuais das indentações foi estudada por microscopia de força atômica (AFM).

5.1. Procedimentos Experimentais

Filmes de GaN dopados com Si e Mg foram inicialmente indentados com o objetivo de compararmos o efeito da incorporação do Si e Mg nas propriedades mecânicas do GaN. É importante ressaltar que, como apresentado no capítulo 2, o Si é utilizado para transformar o GaN em tipo *n* e o Mg é utilizado para transformar o GaN em tipo *p*, ambos necessários para o funcionamento de dispositivos a base de GaN.

O filme de GaN dopado com Si, tem espessura de 2 μm e foi crescido por MOCVD sobre um filme de GaN não dopado, também com espessura de 2 μm . Este por sua vez foi crescido sobre um substrato de safira com orientação [0001]. A concentração de Si no filme dopado é de aproximadamente 10^{18} cm^{-3} . A figura 5.1 mostra um esquema da amostra de GaN dopada com Si. Chamaremos essa amostra de GaN:Si.

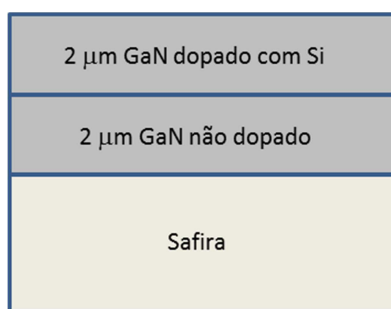


Figura 5.1 – Esquema da amostra dopada com Si utilizada nesse estudo.

No caso do Mg, mais de uma amostra foi utilizada nesse estudo. Os filmes dopados foram crescidos sobre um substrato de safira com orientação [0001] tendo ainda uma camada de GaN não dopado como base. As espessuras dos filmes dopados são de aproximadamente $1,0\ \mu\text{m}$ e a concentração de Mg nos filmes dopados é de aproximadamente $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$. Um esquema das amostras utilizadas é apresentado na figura 5.2.

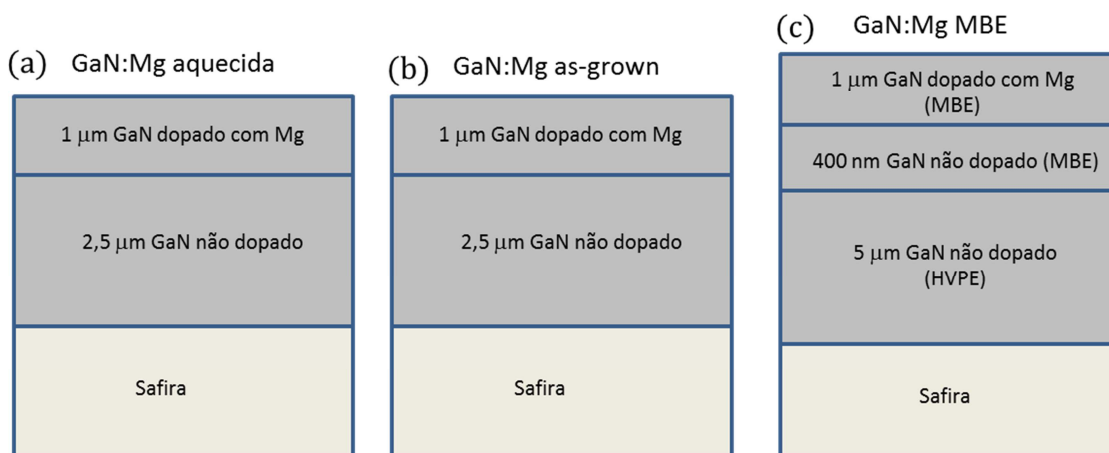


Figura 5.2 – Esquema das amostras de GaN dopado com Mg utilizadas nesse estudo.

Segue aqui uma breve descrição dos parâmetros característicos de cada uma das amostras. A amostra da figura 5.2.(a) foi crescida por MOCVD e passou por um tratamento térmico a $950\ ^\circ\text{C}$ em uma atmosfera de N_2 , para remover os complexos Mg-H que passavam o filme. Chamaremos essa amostra de GaN:Mg aquecida. A amostra da figura 5.2.(b) é igual à amostra GaN:Mg aquecida, mas sem ter passado pelo tratamento térmico. Chamaremos essa amostra de GaN:Mg *as-grown*. A amostra da figura 5.2.(c) é composta por um filme de GaN dopado com Mg crescido por MBE. Chamaremos essa amostra de GaN:Mg MBE. É interessante ressaltar que o tratamento térmico é necessário para transformar o GaN dopado com Mg e crescido por MOCVD em tipo *p*, enquanto a amostra crescida por MBE não precisa passar por um tratamento térmico. Essas amostras nos permitem entender a influência do tratamento térmico nas propriedades mecânica dos filmes.

Além das amostras apresentadas na figura 5.2, um segundo grupo composto de três amostras com a mesma estrutura de crescimento, mas com concentrações de Mg diferente foram utilizadas para se estudar a influência da concentração de dopantes nas propriedades do GaN. Filmes com concentrações entre $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ até $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ foram estudados. As amostras desse grupo são

compostas por um filme de GaN dopado com Mg, com espessura de 100 nm, crescido sobre um filme de GaN não dopado, com espessura de 4 μm , que foi crescido sobre um substrato de safira com orientação [0001]. Chamaremos de amostra GaN:Mg A a amostra desse grupo que tem uma concentração de Mg de aproximadamente 10^{18} cm^{-3} . Chamaremos de amostra GaN:Mg B a amostra desse grupo que tem uma concentração de Mg de aproximadamente 10^{19} cm^{-3} . Chamaremos de amostra GaN:Mg C a amostra desse grupo que tem uma concentração de Mg de aproximadamente 10^{20} cm^{-3} .

Para estudarmos a influência dos dopantes nas propriedades mecânicas do GaN, comparamos os resultados obtidos das amostras dopadas com os resultados obtidos na amostra de GaN não dopado utilizada no estudo apresentado no capítulo 4. Nanoindentações foram realizadas em todas as amostras utilizando uma ponta cono esférica com um raio de 260 nm, e o procedimento já apresentado no capítulo 4: 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 morfologia das impressões residuais das indentações foi estudada por AFM.

5.2.

Resultados

Duas curvas de nanoindentação, realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN, são apresentadas na figura 5.3. A curva em vermelho é referente a uma indentação realizada na amostra GaN:Si, enquanto a curva em preto é referente a uma indentação realizada na amostra de GaN não dopado.

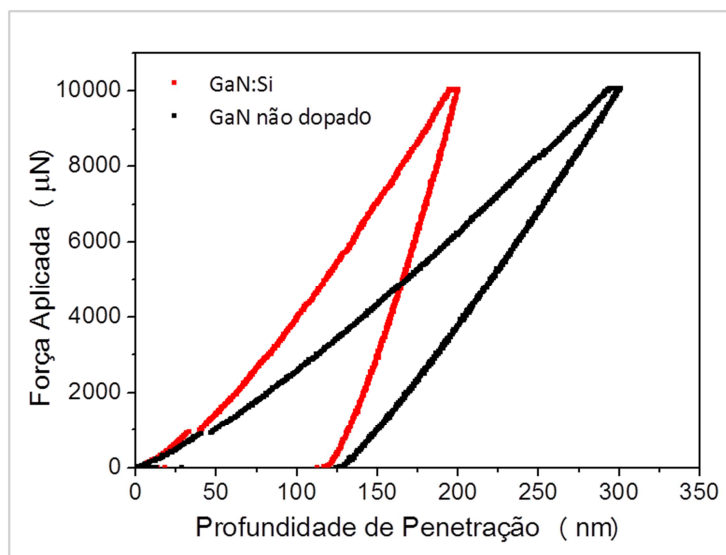


Figura 5.3 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN nas amostras GaN:Si e GaN não dopado.

Uma profundidade de penetração máxima, $h_{\max}$, de aproximadamente 200 nm e 300 nm foram observadas para as amostras GaN:Si e GaN não dopado, respectivamente, indicando que o filme dopado com Si é mais resistente à deformação mecânica do que o filme não dopado. Uma profundidade final de penetração, h_f , de 115 nm e 125 nm, foram observadas respectivamente para as amostras GaN:Si e GaN não dopado.

A figura 5.4 mostra duas curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN. A curva em azul é referente a uma indentação realizada na amostra GaN:Mg *as-grown*, enquanto a curva em preto é referente a uma indentação realizada na amostra de GaN não dopado.

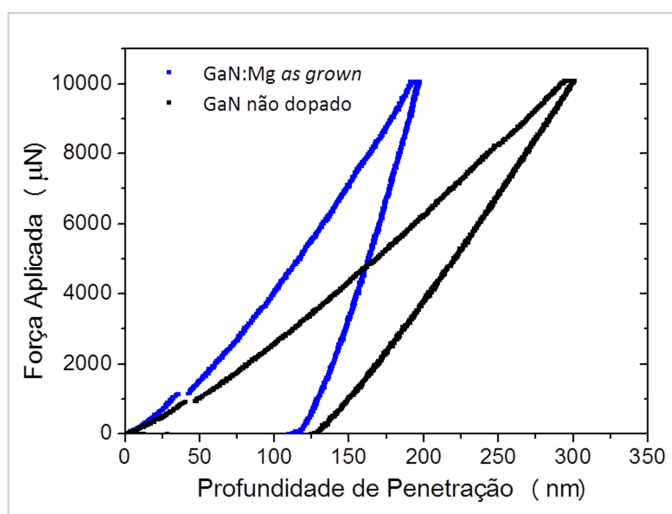


Figura 5.4 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN nas amostras GaN:Mg *as-grown* e GaN não dopado.

Uma profundidade de penetração máxima, $h_{\max}$, de aproximadamente 190 nm e 300 nm foram observadas para as amostras GaN:Mg *as-grown* e GaN não dopado, respectivamente, indicando também que o filme dopado com Mg é mais resistente à deformação mecânica do que o filme não dopado. Uma profundidade final de penetração, h_f , de 110 nm e 125 nm, foram observadas respectivamente para as amostras GaN:Mg *as-grown* e GaN não dopado.

A partir das curvas de nanoindentação das figuras 5.3 e 5.4 e usando o modelo de Oliver e Pharr, o módulo de elasticidade (E) e dureza (H) dos filmes foram obtidos e são apresentados na tabela 3.

	E (GPa)	H (GPa)
GaN não dopado	121 ± 35	25 ± 1
GaN:Si	261 ± 26	33 ± 3
GaN:Mg <i>as-grown</i>	266 ± 29	33 ± 3

Tabela 3 – Módulo de elasticidade e dureza das amostras.

A figura 5.5 mostra três imagens de AFM de indentações realizadas na amostra GaN não dopado (figura 5.5.(a)), GaN:Si (figura 5.5.(b)) e GaN:Mg *as-grown* (figura 5.5.(c)). A profundidade das marcas residuais medidas por AFM correspondem à profundidade de penetração final observada nas curvas de nanoindentação das figuras 5.3 e 5.4. Regiões mais claras são observadas ao redor das marcas residuais das indentações, ao longo das direções a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

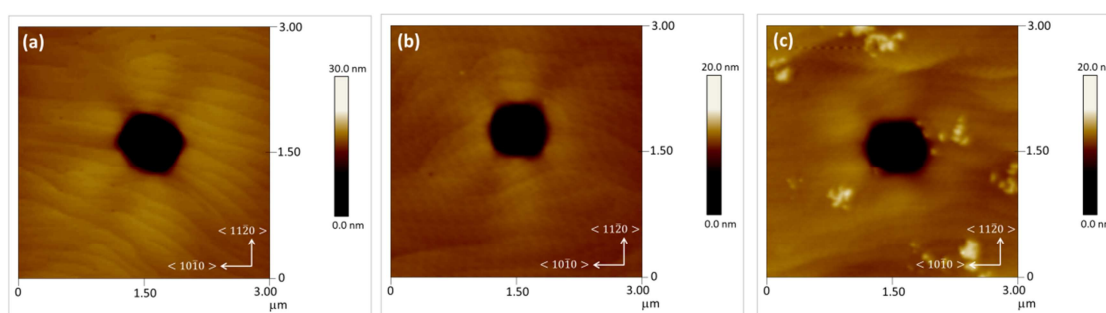


Figura 5.5 – Imagens de AFM de indentações realizadas nas amostras (a) GaN não dopado, (b) GaN:Si e (c) GaN:Mg *as-grown*.

A figura 5.6 mostra duas curvas de indentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN. A curva em azul é referente a uma indentação realizada na amostra GaN:Mg *as-grown*, enquanto a curva em verde é referente a uma indentação realizada na amostra GaN:Mg aquecida.

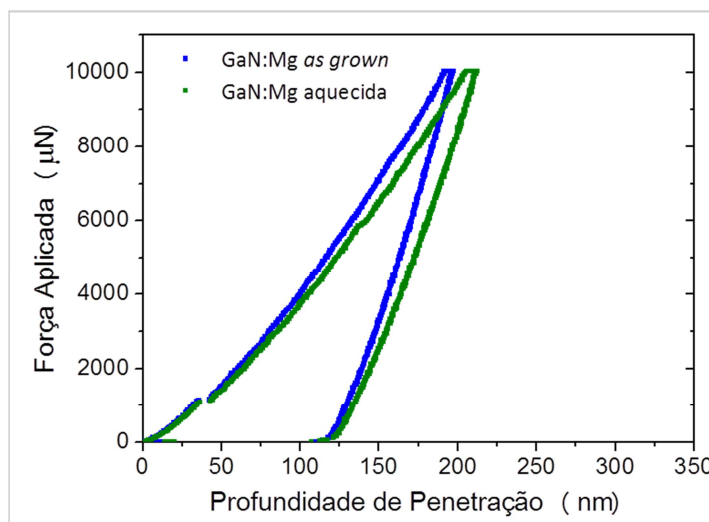


Figura 5.6 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN nas amostras GaN:Mg *as-grown* e GaN:Mg aquecida.

Uma profundidade de penetração máxima, $h_{\max}$, de aproximadamente 190 nm e 210 nm foram observadas para as amostras GaN:Mg *as-grown* e GaN:Mg aquecida, respectivamente, indicando que o filme dopado que não passou pelo tratamento térmico é ligeiramente mais resistente à deformação mecânica do que o filme tratado termicamente. Uma profundidade final de penetração, h_f , de aproximadamente 110 nm, foi observada para ambas as amostras.

A figura 5.7 mostra duas curvas de indentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN. A curva em azul é referente a uma indentação realizada na amostra GaN:Mg *as-grown*, enquanto a curva em rosa é referente a uma indentação realizada na amostra GaN:Mg MBE.

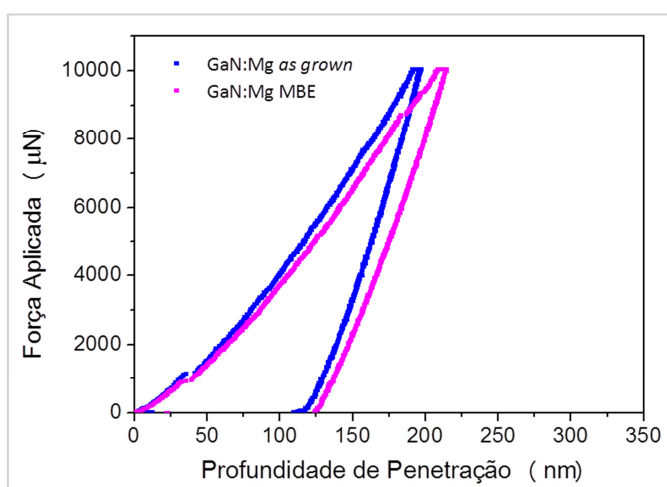


Figura 5.7 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 10 mN nas amostras GaN:Mg *as-grown* e GaN:Mg MBE.

Uma profundidade de penetração máxima, $h_{\max}$, de aproximadamente 190 nm e 210 nm foram observadas para as amostras GaN:Mg *as-grown* e GaN:Mg MBE, respectivamente, indicando que o filme dopado com Mg e crescido por MBE é menos resistente à deformação mecânica do que o filme dopado com Mg e crescido por MOCVD.

A figura 5.8 mostra três curvas de indentações realizadas com uma força máxima aplicada de 1,5 mN. A curva em preto é referente a uma indentação realizada na amostra GaN:Mg A; a curva em vermelho é referente a uma indentação realizada na amostra GaN:Mg B; a curva em azul é referente a uma indentação realizada na amostra GaN:Mg C. Uma profundidade de penetração máxima, $h_{\max}$, de aproximadamente 50 nm, 52 nm e 54 nm foram observadas para as amostras GaN:Mg A, GaN:Mg B e GaN:Mg C, respectivamente, indicando que quanto maior a concentração de Mg mais resistente é o filme à deformação mecânica.

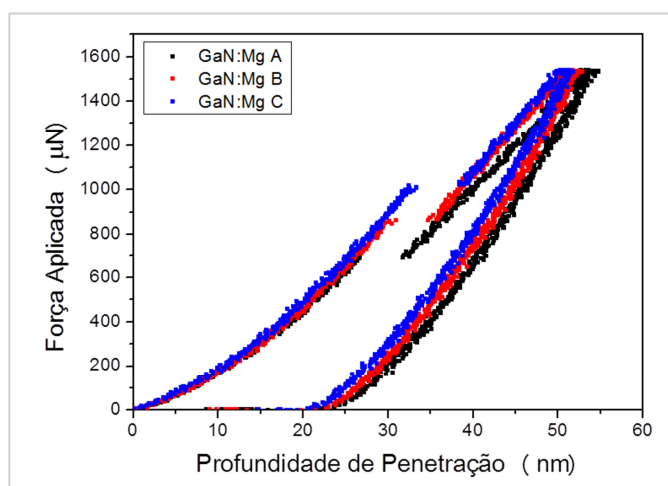


Figura 5.8 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 1,5 mN nas amostras GaN:Mg A, GaN:Mg B e GaN:Mg C.

5.3. Discussão dos Resultados

Os resultados apresentados na figura 5.3 e 5.4 mostram que é mais fácil induzir deformação mecânica no filme de GaN não dopado do que nos filmes dopados com Si e Mg. Como apresentado no capítulo 4, a deformação mecânica do GaN ocorre com a introdução e propagação de discordâncias pelo escorregamento de planos cristalinos. Defeitos pontuais, como dopantes, dificultam a propagação das discordâncias agindo como barreiras. Por exemplo, se um átomo da rede é substituído por um átomo menor, um campo de tensão

trativa é induzido nos átomos vizinhos. Como mostrado no capítulo 2, campos de tensão trativa e compressiva são também formados ao redor de uma discordância. Durante o movimento de uma discordância no cristal, ao encontrar por exemplo um átomo substitucional menor, os campos de tensão formados pela discordância e pelo átomo tendem a se cancelar, dificultando a propagação da discordância.⁵⁰ O fato dos átomos de Mg e Si incorporados na rede do GaN funcionarem como barreiras para a propagação das discordâncias no cristal justifica o fato de termos observado uma profundidade máxima de penetração da ponta maior para a mesma força máxima aplicada, com conseqüente valor de dureza menor, para a amostra não dopada do que para as amostras dopadas.

A incorporação dos átomos de Si e Mg na rede cristalina do GaN acontece na sua grande maioria na forma substitucional, ocupando o lugar de um átomo de Ga.⁵¹ O raio atômico do Mg (0,140 nm) é maior do que o do Ga (0,126 nm), que por sua vez é maior do que o do Si (0,117 nm).⁵² A incorporação do Mg na rede cristalina do GaN deve então induzir um maior parâmetro de rede do filme dopado em comparação com o filme não dopado, enquanto um parâmetro de rede menor deveria ser esperado para o filme dopado com Si. Os parâmetros de rede das amostras de GaN não dopado, GaN:Si e GaN:Mg *as-grown* foram medidos por difração de raios-X, pelo Dr. Alec Fisher do Departamento de Física da Universidade Estadual do Arizona e são apresentados na tabela 4.

	c (Å)
GaN não dopado	5.1899
GaN:Si	5.1884
GaN:Mg <i>as-grown</i>	5.2468

Tabela 4– Parâmetros de rede das amostras medidas por difração de raios-X .

Como esperado, o valor do parâmetro de rede é maior no caso do filme dopado com Mg do que no filme não dopado. No caso do filme dopado com Si o parâmetro de rede é ligeiramente menor do que o do filme não dopado. Neste caso, o aumento no parâmetro de rede que deve acontecer devido à presença de elétrons livres⁵³ compensa o efeito da diferença entre os raios atômicos.⁵⁴

O módulo de elasticidade de um material é proporcional à inclinação da curva de força *versus* distancia interatômica, na separação de equilíbrio. Uma mudança no valor da separação de equilíbrio, ou seja, uma mudança no parâmetro de rede está associada a uma mudança na inclinação da curva de

força *versus* separação interatômica, levando a uma mudança no valor do módulo de elasticidade.⁵⁵ A figura 5.9 ilustra essa relação. Mudanças no parâmetro de rede (r_0), levam a uma mudança na inclinação da curva de força VS separação interatômica. Um parâmetro de rede menor (curva vermelha), implica numa maior inclinação da curva na separação de equilíbrio e portanto maior módulo de elasticidade.

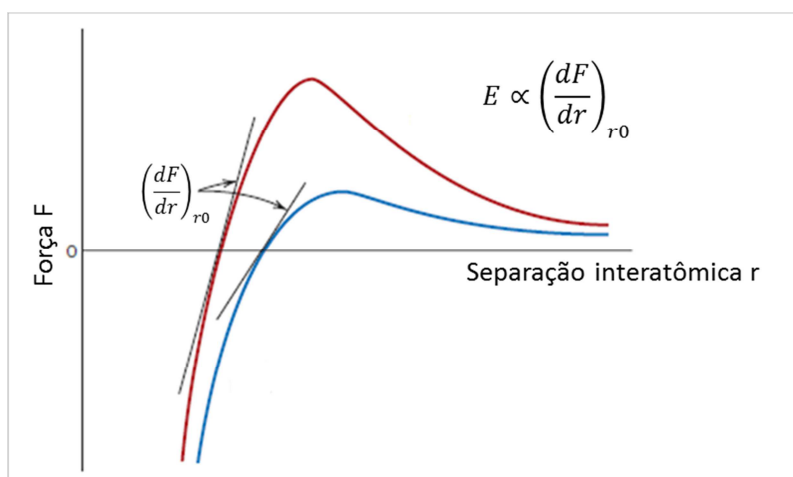


Figura 5.9 – Ilustração mostrando a influência de mudanças no parâmetro de rede na inclinação da curva de força VS separação interatômica, proporcional ao módulo de elasticidade. *Modificado da referência 55.*

Os resultados das tabelas 3 e 4 mostram que as mudanças no parâmetro de rede, associadas à incorporação dos dopantes, não são suficientes para justificar a mudança nos valores dos módulos de elasticidade obtidos pelo modelo de Oliver e Pharr, já que o filme dopado com Mg apesar de possuir um parâmetro de rede maior do que o filme não dopado possui um módulo de elasticidade também maior. É possível que durante a retirada da ponta, no segmento de descarga da curva de nanoindentação, além da recuperação puramente elástica do material, dependente do parâmetro de rede como mostrado na figura 5.9, alguns planos deslizados durante a deformação são empurrados de volta e se um *loop* de discordância torna-se pequeno o suficiente, o aniquilamento dessa discordância e recuperação da deformação pode ocorrer. Quanto mais fácil for para empurrar de volta planos deslizados durante a retirada da ponta, maior recuperação do material ocorrerá e menor será a inclinação da parte inicial da curva de descarga, diretamente proporcional ao valor do módulo de elasticidade. Portanto, quanto mais fácil for empurrar de volta planos deslizados durante a retirada da ponta, menor será o valor de módulo de elasticidade calculado pelo modelo de Oliver e Pharr. Como a

presença dos dopantes dificulta a movimentação das discordâncias, é mais fácil empurrar de volta planos deslizados na amostra não dopada do que na amostra dopada, justificando os maiores valores de módulo de elasticidade para as amostras dopadas na tabela 3.

A morfologia das indentações apresentadas na figura 5.5, indica que o mesmo mecanismo de deformação ocorre para as amostras dopadas e não dopadas, já que os *pop-ins* e o mesmo acúmulo de material ao longo das direções $a \langle 11\bar{2}0 \rangle$ são observados em ambos os casos.

As curvas apresentadas na figura 5.6 mostram que para a mesma força máxima aplicada, a profundidade máxima de penetração da ponta é maior para a amostra que passou pelo tratamento térmico, indicando que é mais fácil produzir deformação mecânica na amostra GaN:Mg aquecida do que na amostra GaN:Mg *as-grown*. Acreditamos que essa diferença está associada ao fato dos complexos Mg-H presentes na amostra GaN:Mg *as-grown* terem sido removidos durante o tratamento térmico, o que poderia facilitar o movimento de discordâncias no filme. Essa hipótese é sustentada pelo resultado apresentado na figura 5.7, que indica que é mais fácil produzir deformação mecânica na amostra GaN:Mg MBE, que assim como a amostra GaN:Mg aquecida não possui os complexos complexos Mg-H, do que na amostra GaN:Mg *as-grown*, passivada pelos complexos Mg-H.

A figura 5.8 mostra a influência da concentração de dopantes na deformação mecânica de filmes dopados com Mg. Quanto maior a concentração dos dopantes, mais difícil é induzir deformação plástica nos filmes. Quanto maior a concentração de dopantes maior será a quantidade de obstáculos que dificultam a propagação das discordâncias no filme. É interessante observar que a força em que ocorre o evento de *pop-in* também aumenta com a concentração dos filmes. Esse resultado está de acordo com estudos da literatura feitos com uma ponta tipo Berkovich, que mostraram que além da dureza e elasticidade, a força em que ocorre o *pop-in* também aumenta com o aumento da concentração de dopantes em amostras de GaN dopadas com Mg.⁵⁶

5.4. Conclusões

Nanoindentações foram realizadas em filmes de GaN dopado com Si e em filmes de GaN dopado com Mg. Os filmes foram indentados nas mesmas condições dos filmes não dopados permitindo então que os resultados fossem

comparados com os resultados obtidos no filme de GaN não dopado. Foi demonstrado que é mais difícil produzir deformação mecânica em filmes de GaN dopado, do que no filme não dopado, devido ao fato dos dopantes agirem como barreiras para a propagação de discordâncias. Os resultados mostraram também que é mais fácil produzir deformação mecânica nas amostras de GaN dopado com Mg e não passivadas pelos complexos Mg-H, como as amostras GaN:Mg aquecida e a GaN:Mg MBE, do que na amostra passivada. Quanto maior a concentração dos dopantes mais difícil é induzir deformação plástica nos filmes já que maior será a quantidade de obstáculos que dificultam a propagação das discordâncias.