1 Introdução

A microtecnologia baseada no silício está chegando perto de seus limites, devido à necessidade de maior velocidade, capacidade de armazenamento de informação e de redução de tamanho dos dispositivos atuais. Como consequência, alternativas tecnológicas capazes de gerar novos dispositivos com propriedades e desempenho superiores estão sendo estudadas. Novos materiais semicondutores com propriedades equivalentes ao silício, porém com melhor eficiência, aparecem como uma boa opção, e vêm sendo estudados e implementados aos poucos no nosso dia-a-dia. Além disso, a capacidade de manipular e sintetizar materiais em nanoescala, que cresceu exponencialmente nos últimos anos, contribui para o avanço da nanotecnologia que promete, cada vez mais, reduzir o tamanho dos dispositivos eletrônicos atuais.

Nanoestruturas semicondutoras têm atraído grande interesse, devido não só ao encolhimento dos dispositivos microeletrônicos, mas também pela procura por dispositivos eletrônicos baseados em efeitos quânticos. Como conseqüência, várias tentativas vêm sendo feitas para se desenvolver técnicas capazes de produzir nanoestruturas semicondutoras em escalas mais reduzidas que as alcançadas pela litografia. Técnicas combinadas de deposição e nanolitografia têm sido aplicadas para atender a essa necessidade.

A nanolitografia que utiliza microscopia de força atômica (AFM) surge como uma ferramenta útil e promissora na fabricação de padrões litografados em superfícies, que são utilizados como centros nucleadores de nanoestruturas. Existem vários tipos de litografia que utilizam a microscopia de força atômica como, por exemplo, a litografia através de oxidação localizada em superfícies. Em uma atmosfera com umidade controlada, aplicando-se uma diferença de potencial entre a ponta do AFM e a superfície, o processo de oxidação é induzido na região da superfície que está em contato com a ponta. Superfícies de GaAs¹ e Si ² litografadas utilizando esse processo, já foram utilizadas para o crescimento de nanoestruturas de InGaAs e Ge respectivamente.

Além da litografia por oxidação local na superfície, é possível criar padrões superficiais aplicando uma força entre a ponta do AFM e a superfície, causando assim, deformação plástica no material. A deformação plástica do material ocorre quando a ponta do AFM exerce uma pressão na superfície além do limite elástico desta, causando uma impressão residual permanente.

Hyon e colaboradores³ utilizaram o AFM para criar padrões de deformação plástica na superfície de GaAs (100) que funcionaram como seletores no crescimento de pontos quânticos de

InAs. A nucleação seletiva nesse caso foi controlada pelos degraus atômicos gerados na superfície, e pela migração dos átomos de índio no processo de crescimento. Foi observado que a distribuição e o tamanho dos pontos quânticos dependem de parâmetros geométricos dos padrões, tais como: o espaçamento entre os padrões, a largura dos mesmos, e a inclinação da parede das indentações ou riscos com a superfície.

A combinação de nanolitografia por AFM com crescimento epitaxial utilizando organometálicos na fase de vapor (MOVPE) foi utilizada recentemente pelo nosso grupo para crescer nanoestruturas de InAs em InP^{4,5}. Foi feito um estudo sistemático de indentações com largura e profundidade controladas. O número de nanoestruturas nucleadas nas indentações mostrou-se dependente da força aplicada na fabricação dos padrões, sendo independente da geometria das indentações. Observou-se que com o aumento da força aplicada, aumenta também o número de nanoestruturas nucleadas nas indentações. A influência da força aplicada com o número de estruturas crescidas foi atribuída ao fato de que quanto maior for a força normal entre a ponta e a superfície durante o processo de indentação, maior será o número de discordâncias introduzidas no material devido ao processo de deformação plástica. E são os defeitos criados, através de deformações plásticas, que geram um campo de tensão na superfície, estes que são utilizados como guia para a nucleação das nanoestruturas nos defeitos. Foram observadas nanoestruturas que cresceram apresentando deformações do tipo espiral⁶, o que reforça a idéia de que são os defeitos cristalinos que induzem a nucleação seletiva das nanoestruturas.

Padrões criados por nanoindentação em superfície de GaAs (100) foram utilizados para nucleação de pontos quânticos também por Taylor e colaboradores. Em um primeiro trabalho⁷ mostrou-se que o campo de tensão criado pela nanoindentação na superfície do GaAs, funciona como guia para nucleação de nanoestruturas de InAs. Em trabalho recente⁸ sobre o padrão indentado na superfície de GaAs, foi crescida uma camada epitaxial do mesmo material. Nesse caso, os padrões foram utilizados para modulação da tensão na superfície do substrato que foi transmitida para a camada epitaxial. Pontos quânticos de InAs foram nucleados em lugares específicos sobre esta camada epitaxial tencionada.

A maior parte dos trabalhos da literatura que utiliza superfícies litografadas com AFM para a nucleação de nanoestruturas destaca a dependência da densidade e tamanho das nanoestruturas crescidas com a natureza e os parâmetros utilizados na criação dos defeitos. De tal dependência, nasce a necessidade de compreensão dos mecanismos de deformação dos semicondutores quando submetidos à forças aplicadas em áreas nanométricas; assim como a necessidade de dominar o processo de fabricação de defeitos, estes capazes de nuclear as nanoestruturas desejadas. O mecanismo de deformação dos semicondutores é dependente da estrutura cristalina de cada semicondutor. Os compostos semicondutores utilizados são basicamente de dois grupos: os formados por elementos das colunas III e V, e os formados por elementos das colunas II e VI da tabela periódica. Os compostos II-VI (ZnO) apresentam estrutura cristalina do tipo wurtzita, que é formada por dois materiais com estruturas hexagonais intercaladas. Já os compostos semicondutores III-V (GaAs, InP e etc.) possuem estrutura cristalina do tipo zincblende, formada por duas redes cúbicas de faces centradas intercaladas. Este trabalho foi concentrado nos semicondutores compostos do tipo III-V, mais especificamente no fosfeto de índio (InP).

A deformação plástica em materiais cristalinos ocorre quando se atinge uma pressão crítica na qual ocorre o escorregamento de planos cristalinos preferenciais criando discordâncias. Com o aumento da pressão exercida as discordâncias são multiplicadas e se movimentam através do material. Os defeitos na estrutura cristalina são conhecidos por serem responsáveis pela degradação dos dispositivos semicondutores. Por isso, até o momento, todos os trabalhos apresentados na literatura objetivaram conhecer os defeitos a fim de reduzir seu aparecimento durante o crescimento dos cristais e fabricação dos dispositivos.

O objetivo deste trabalho é estudar os processos de deformação mecânica do InP e sua dependência com a força, velocidade e taxa de deformação em nanoindentações. Controlar os parâmetros, e conseqüentemente os processos de deformação nos semicondutores III-V, para que estes defeitos sejam utilizados como nucleadores seletivos de nanoestruturas.

1.1

Sumário

No capítulo 2 serão apresentadas considerações básicas sobre o fosfeto de índio, como sua estrutura cristalina e características mecânicas. Conceitos de discordância, bem como os mecanismos de deformação plástica possíveis nos semicondutores III-V também serão apresentados.

O capítulo 3 apresenta uma revisão detalhada da literatura sobre as propriedades mecânicas e mecanismos de deformação dos compostos III-V e, em particular, toda a literatura existente sobre deformação mecânica do InP.

No capítulo 4 são apresentadas as definições das propriedades mecânicas medidas, os modelos utilizados para os cálculos dessas propriedades, bem como as técnicas utilizadas para medi-las.

No capítulo 5 serão mostrados resultados de deformações plásticas no InP realizadas através de nanoindentações utilizando microscopia de força atômica. O microscópio de força atômica permite a caracterização das propriedades mecânicas dos materiais em nanoescala, entretanto a liberdade de torção do cantilever do AFM dificulta medi-las diretamente. Um estudo dos movimentos, tanto vertical como de torção da ponta do AFM durante o processo de indentação no InP permitiu a determinação da tensão necessária para a criação das primeiras discordâncias nessa escala⁹.

A meta de provocar deformações plásticas na superfície dos semicondutores cada vez menores desperta a preocupação com a presença de óxido nativo na superfície, uma vez que os processos de nanolitografia ocorrem no ar. O efeito da deformação mecânica da camada de óxido nativo presente na superfície do InP nos estágios iniciais de deformação foi estudado e é apresentado no capítulo 6. Foi observado que no estágio inicial de deformação mecânica, enquanto o InP ainda apresenta deformação elástica, é observado um fluxo plástico de óxido nativo na superfície que induz um aumento da área de contato entre a ponta e a superfície, contribuindo para um aparente aumento na tensão sustentada pelo InP antes da sua deformação plástica¹⁰.

Uma análise da influência da geometria da ponta e seus efeitos no mecanismo de deformação plástica do InP (100) é apresentado no capítulo 7. Indentações foram realizadas utilizando uma ponta tipo Berkovich orientada em diferentes direções em relação ao cristal de InP. As deformações plásticas residuais resultantes na superfície do semicondutor foram observadas por microscopia de força atômica. Os danos superficiais introduzidos pela indentação como acúmulo de material ao redor da deformação plástica, fissuras, sua orientação e a força necessária para geração delas, se mostraram dependentes da geometria do indentador¹¹.

Uma análise cuidadosa da deformação causada no InP através de testes de indentação utilizando ponta conosférica é mostrada no capítulo 8. Características apresentadas nas imagens de AFM das superfícies deformadas mostram indicações dos defeitos criados na indentação. Fissuras e rachaduras na superfície revelam a distribuição da tensão sofrida pelo material devido ao contato com o indentador. Seções transversais das indentações, preparadas com o auxílio de feixe de íons, foram observadas através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A observação das discordâncias geradas no processo de indentação permitiu uma interpretação das descontinuidades apresentadas nas curvas de indentação, resultado do processo discreto de deformação dos semicondutores III-V¹².

No capitulo 9 serão apresentados conclusões e perspectivas futuras.