

## 2 Características e propriedades do InP

Neste capítulo são apresentadas algumas características e propriedades mecânicas dos compostos III-V. Na primeira seção a estrutura cristalina dos semicondutores III-V é descrita, em particular a do InP. O comportamento mecânico, mecanismos de deformação desses compostos, assim como noções básicas de discordâncias em cristais serão introduzidos na segunda sessão.

### 2.1

#### Estrutura cristalina do fosfeto de índio

Uma rede cristalina consiste em um ordenamento periódico de uma unidade base nas três dimensões espaciais. A unidade base pode ser formada por um átomo somente, como o caso de cristais simples como os de prata e de ouro; ou por 100 ou até 1000 átomos, como por exemplo, cristais inorgânicos e proteínas. A estrutura mais estável é alcançada quando acontece o maior empacotamento possível do material, respeitando o tamanho atômico e o número e direcionamento de ligações químicas por átomo. A natureza periódica dessas estruturas apresenta simetrias que classificam as redes cristalinas convenientemente em sistemas de acordo com suas células unitárias, eixos e ângulos. Um dos sistemas é o cúbico, que compreende três diferentes redes: a cúbica simples, a cúbica de corpo centrado e a cúbica de faces centrada (CFC)<sup>13</sup>.

Os compostos semicondutores III-V são formados por uma estrutura cristalina zinblende, que foi observada primeiramente em cristais de sulfeto de zinco (ZnS). Essa estrutura é formada por duas redes CFC intercaladas, deslocadas ao longo da diagonal do cubo e distantes uma da outra de  $\frac{1}{4}$  da diagonal da célula unitária. A estrutura zinblende é similar à estrutura cúbica do diamante, porém com uma das redes CFC ocupada pelo cátion (Zn, In) e a outra pelo anion (S, P), como mostrado na figura 2.1:

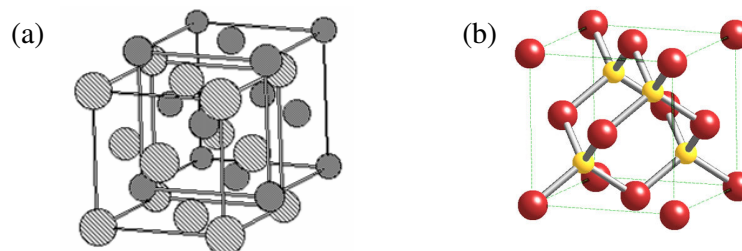


Figura 2.1. (a) Duas redes CFC intercaladas distantes uma da outra de  $\frac{1}{4}$  da diagonal do cubo ao longo desta, formando a estrutura zinblende. (b) a célula unitária da estrutura zinblende.

Os compostos formados pelos átomos dos elementos da coluna III com os da coluna V apresentam configuração tetraédrica, com as ligações químicas fortemente direcionadas e localizadas, que indicam formação de ligações covalentes entre os átomos dos diferentes elementos. Entretanto, no caso do InP, existe uma pequena diferença de eletronegatividade entre o In e o P que resulta na transferência de um elétron do átomo de menor (In) para o de maior (P) eletronegatividade, conferindo um caráter parcialmente iônico à ligação química.

Um conceito útil no estudo dos materiais cristalinos é a identificação de seus planos e direções cristalinas. Para tal utiliza-se as coordenadas cartesianas, tomando como origem um dos extremos da célula unitária do cristal para as direções cristalográficas e os índices de Miller para a identificação dos planos. Como a estrutura zinblende é uma estrutura cúbica utiliza-se as faces e as diagonais do cubo para identificar os planos do cristal de InP. As densidades atômicas lineares e planares assim como quais átomos ocupam as posições em cada plano cristalino é diferente. Na figura 2.2 são mostrados esquemas da estrutura do InP destacando diferentes planos cristalográficos.

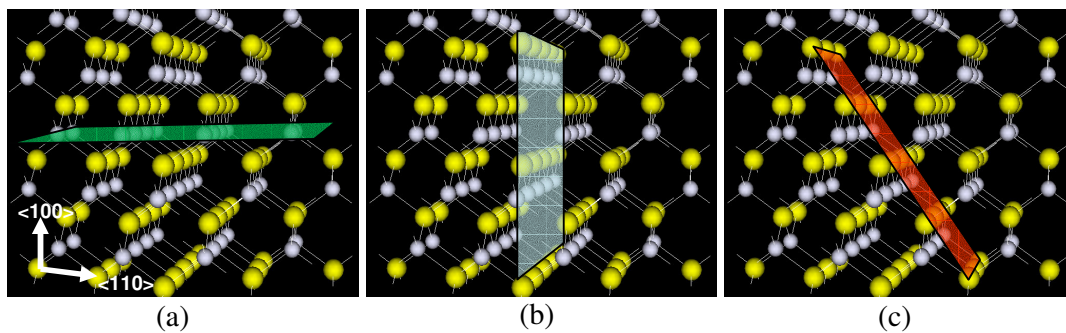


Figura 2.2. Projeção da estrutura cristalina do InP em um dos planos  $\{110\}$  levemente girada para observação do volume do cristal. Em destaque os planos  $\{100\}$  em (a),  $\{110\}$  em (b) e  $\{111\}$  em (c).

O cristal de InP é estável à temperatura ambiente e seu ponto de fusão ocorre à temperatura de  $1060^{\circ}\text{C}$ . O material pode ser encontrado comercialmente na forma de discos finos utilizados como substratos. O seu processo de fabricação mais comum utiliza o método de Czochralski<sup>14</sup> que consiste em derreter o material (no caso o InP) em um cadinho num forno; um pequeno cristal resfriado, utilizado como ‘semente’, é colocado em contato com o material líquido. Lentamente, a semente é puxada para cima enquanto é girada. O material é então solidificado na semente, criando assim um cristal que depois é cortado e polido de acordo com sua finalidade.

Neste trabalho foram utilizados substratos circulares de InP com diâmetro de 5 cm e espessura de  $350 \pm 25 \mu\text{m}$ , adquiridos da empresa InPact<sup>15</sup>. O InP cristalino utilizado é levemente dopado com ferro e possui uma face polida eletroquimicamente. O substrato é orientado a  $0,2^{\circ}$  da direção (100) do cristal de InP, propiciando a formação de degraus atômicos

que são observados claramente nas imagens de AFM da superfície polida. Na figura 2.3 pode-se observar as orientações cristalinas do substrato utilizado.

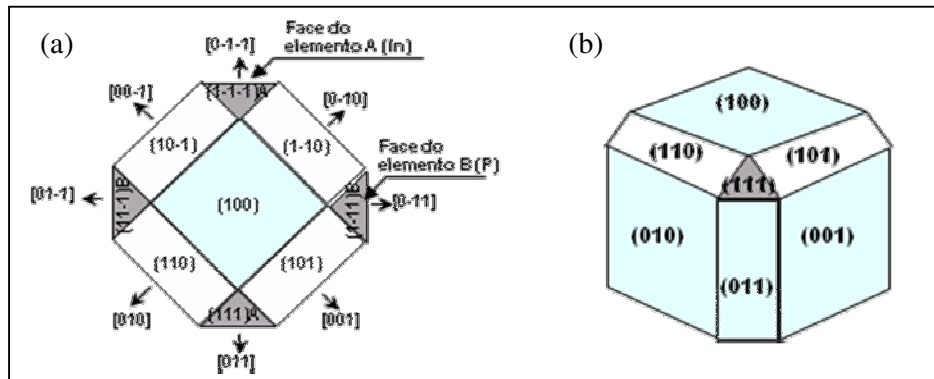


Figura 2.3. Orientação do substrato de InP utilizado. Visão superior (a) e lateral (b).

Em todas as amostras utilizadas nesse trabalho, uma camada adicional de 500 nm de InP foi crescida sobre a superfície do substrato com o objetivo de reduzir os defeitos superficiais decorrentes do processo de corte e polimento. A camada de InP foi crescida no Laboratório de Semicondutores da PUC-Rio utilizando a técnica de crescimento epitaxial (MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE) em um reator AIX200 à temperatura de 630° e pressão de 50mbar. A camada crescida segue a mesma orientação cristalina do substrato e resulta em uma superfície de InP não dopado e livre de defeitos. Na figura 2.4 pode-se observar uma imagem de AFM da superfície do InP após crescida a camada adicional, mostrando os degraus decorrentes do desvio na orientação da superfície (100).

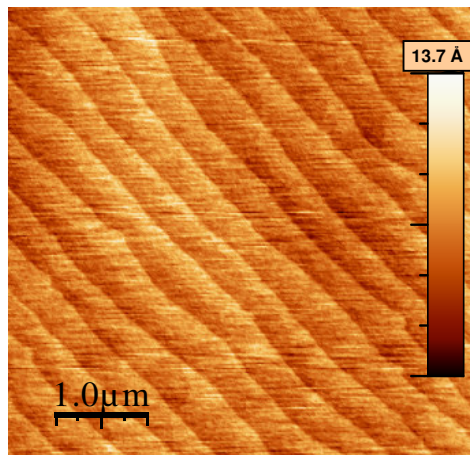


Figura 2.4. Imagem de AFM mostrando os degraus atômicos formados na superfície do InP devido ao desvio de 0.2° em relação ao plano (100) no corte do cristal.

O InP é utilizado em eletrônica de alta frequência devido à alta velocidade de seus elétrons quando comparado com o silício. Ele possui *gap* direto, o que possibilita sua utilização em dispositivos optoeletrônicos. Seu *gap* é de 1.3 eV, abrangendo a faixa de emissão no infravermelho, sugerindo sua utilização nessa faixa de energia<sup>16</sup>.

## 2.2

### Mecanismos de deformação plástica do InP

Quando o material cristalino é submetido a uma força externa ocorre um processo de deformação mecânica. No início do processo acontece a deformação elástica do material através da compressão de sua rede cristalina na região logo abaixo de onde a força está sendo aplicada. No processo elástico o material armazena energia que é totalmente revertida se retirada a força externa atuante.

É limitada a energia elástica que pode ser armazenada em um cristal. A compressão da rede cristalina é cada vez maior à medida que se aumenta a força externa aplicada, até que o material adquira energia suficiente para que ocorra seu rompimento, ou seja, a deformação plástica. O mecanismo de deformação plástica dos materiais cristalinos acontece a partir do escorregamento de planos atômicos. Ao contrário do silício, que sofre transformação de fase quando submetido a uma força externa, os compostos semicondutores III-V não apresentam nenhum sinal de transformação de fase induzida por tensão; ou seja, seu processo de deformação plástica se dá somente a partir do escorregamento de planos cristalinos<sup>17</sup>.

Supondo um material perfeito, sem defeitos estruturais anteriores ao processo de deformação, o início da deformação plástica requer a criação de discordâncias a partir do escorregamento de planos atômicos. Uma vez criadas as primeiras discordâncias, o material continua seu processo de deformação plástica com o movimento das discordâncias pelo material. O processo de deformação plástica, diferentemente do elástico, é irreversível.

Discordâncias são defeitos lineares em torno dos quais alguns átomos aparecem desalinhados. Elas surgem na fronteira entre partes do cristal que escorregaram e partes que não escorregaram. As discordâncias planares são divididas em dois tipos distintos: a discordância em aresta, conhecida como *edge*, e a discordância em espiral, chamada de *screw*. Nas estruturas zinblende os processos de escorregamento geram discordâncias chamadas de 60° que são parte aresta e parte espiral. Na figura 2.5 estão ilustradas as discordâncias aresta e espiral.

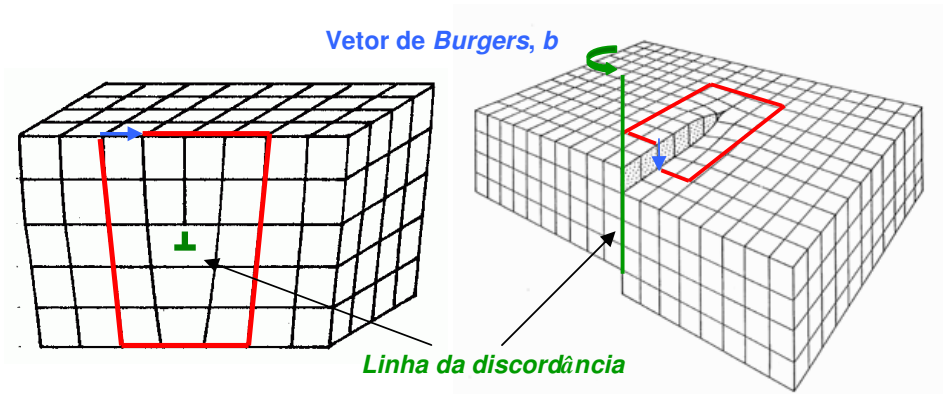


Figura 2.5. Ilustrações de discordâncias do tipo aresta (a) e espiral (b) com os vetores de Burgers associados a cada uma em azul; e as linhas das discordâncias em verde.

A magnitude e a direção da distorção da rede associadas a uma discordância são expressas em termos de um vetor chamado de vetor de Burgers ( $b$ ). A natureza de uma discordância é definida pela orientação relativa entre seu vetor de Burgers e a linha da discordância. Nas discordâncias tipo aresta  $b$  é perpendicular à linha da discordância ( $\perp$ ), já nas discordâncias do tipo espiral  $b$  é paralelo à linha da discordância<sup>18</sup>.

A maioria dos processos de deformação dos materiais tipo zinblende quando submetidos à uma força externa resulta na formação de *loops* de discordâncias, que são compostos pelos dois tipos de discordâncias, também chamados de discordâncias com caráter misto. Contudo, embora a linha de discordância possa mudar de direção nos *loops*, o vetor de Burgers permanece o mesmo em todos os pontos ao longo da discordância, como mostrado na figura 2.6.

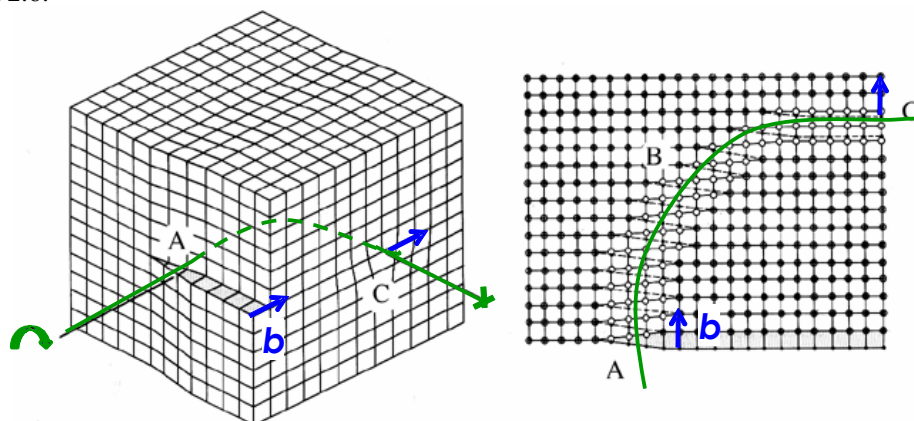


Figura 2.6. Exemplo de parte de um *loop* de discordâncias apresentando caráter misto, no ponto A a discordância é do tipo espiral e no ponto C é puramente do tipo aresta.

As discordâncias provocadas no processo de deformação plástica ocorrem em planos cristalinos bem definidos. O plano de escorregamento é aquele que possui o empacotamento atômico mais denso, ou seja, tem a maior densidade atômica planar. Nas estruturas zinblende os planos de maior densidade planar são os planos da família  $\{111\}$ , nestes planos a distorção atômica que acompanha o movimento de uma discordância é mínima<sup>13</sup>.

As direções de escorregamento dos planos  $\{111\}$  correspondem às direções que são mais densamente compactadas com átomos, ou seja, possui a maior densidade linear. Na estrutura zinblende, essas direções são as direções  $\langle 110 \rangle$ , aquelas que correspondem aos menores vetores de translação da rede<sup>18</sup>.

Os planos  $\{111\}$  dos compostos III-V são formados por um só tipo de átomo. No InP portanto existem dois tipos de planos dessa família: os planos  $\{111\}$  formados por átomos de fósforo (P) e aqueles formados somente pelos átomos de índio (In). Se a linha da discordância terminar em um átomo de In, ela será nomeada discordância  $\alpha$ , caso a discordância em questão termine em um átomo de P, a chamamos de discordância  $\beta$ .

Uma vez criadas as discordâncias, e com o aumento da força externa sobre o material, elas começam a se mover dentro do cristal. Ao observar o plano  $\{111\}$  das estruturas tipo zinblende pode-se notar que o escorregamento das discordâncias,  $\alpha$  e  $\beta$ , pode acontecer em duas configurações possíveis, como ilustrado na figura 2.7. Quando o deslocamento se dá entre as camadas de átomos mais próximas, ou seja, entre **b** e **C**, é chamada de escorregamento (*glide*). Quando acontece entre as camadas atômicas mais espaçadas, entre **c** e **C** é chamado de arraste (*shuffle*).

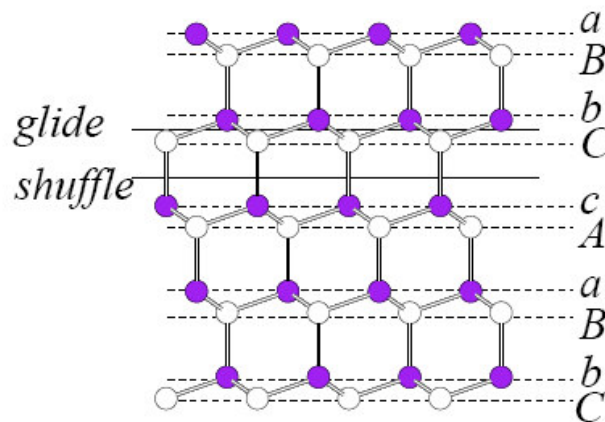


Figura 2.7. Projeção do plano  $\{110\}$  do InP. As linhas horizontais estão alinhadas com os planos  $\{111\}$  destacando os dois tipos de movimento de uma discordância: escorregamento (*glide*) e arraste (*shuffle*).

Existem controvérsias entre qual dos dois tipos de movimento das discordâncias é mais provável; acreditava-se que o movimento tipo escorregamento dava lugar ao tipo arraste, uma

vez que o número de ligações químicas quebradas nesse sistema é três vezes menor do que no outro. Entretanto, alguns cálculos da energia do núcleo das discordâncias apontam que o movimento mais favorável das discordâncias é o escorregamento<sup>19</sup>, além da observação da dissociação das discordâncias durante seu movimento, efeito esse que é característico de movimento do tipo escorregamento<sup>20</sup>.

Quando o movimento de uma discordância ocorre de uma distância exatamente igual a um vetor de translação da rede cristalina, então se diz que ocorreu uma discordância perfeita. Nas estruturas zinblende as discordâncias perfeitas são aquelas conhecidas como discordâncias 60°, que é o ângulo entre o vetor de Burgers e a linha da discordância. Na maioria das vezes é mais favorável energeticamente que uma discordância perfeita se dissocie em duas discordâncias parciais. Nas discordâncias parciais o movimento dos átomos não completa uma translação da rede cristalina. Por exemplo, uma discordância perfeita na estrutura zinblende, no plano {111}, pode se dissociar em duas discordâncias parciais, no mesmo plano, com diferentes vetores de Burgers. Na tabela 2.1 são apresentadas as direções de escorregamento, através de discordâncias perfeitas de 60°, dos diferentes planos {111} e os respectivos vetores de Burgers das discordâncias parciais:

Plano	Discordâncias Perfeitas ( <i>b</i> ) 60°	→ Discordâncias Parciais ( <i>b</i> ) 30° + 90°
(11-1)	½ [-10-1]	1/6 [-21-1] + 1/6 [-1-1-2]
	½ [011]	1/6 [-121] + 1/6 [-1-1-2]
	½ [-110]	1/6 [-121] + 1/6 [-21-1]
(-1-1-1)	½ [-110]	1/6 [-12-1] + 1/6 [-211]
	½ [01-1]	1/6 [-12-1] + 1/6 [11-2]
	½ [-101]	1/6 [11-2] + 1/6 [-211]
(-111)	½ [01-1]	1/6 [-11-2] + 1/6 [121]
	½ [-10-1]	1/6 [-2-1-1] + 1/6 [-11-2]
	½ [110]	1/6 [-2-1-1] + 1/6 [121]
(1-11)	½ [-101]	1/6 [21-1] + 1/6 [-112]
	½ [011]	1/6 [-112] + 1/6 [121]
	½ [110]	1/6 [21-1] + 1/6 [121]

Tabela 2.1. Vetores de Burgers correspondentes ao escorregamento dos diferentes planos {111} através de discordâncias perfeitas e as respectivas dissociações destas em discordâncias parciais.

As discordâncias perfeitas que realizam movimento de escorregamento se dissociam em discordâncias parciais que fazem ângulos de 30° e 90° entre o vetor de Burgers da discordância e a linha desta, respectivamente.

As discordâncias aresta e espiral podem se dissociar em discordâncias parciais e se mover nos cristais, criando uma região de falha de empilhamento (*stracking fault*) em relação à

estrutura cristalina não escorregada. Discordâncias  $\alpha$  se dissociam em discordâncias parciais de  $30^\circ$  e  $90^\circ$ , com o núcleo da discordância sempre terminado em átomos de In. O mesmo acontece com as discordâncias  $\beta$ , elas se dissociam em parciais de  $30^\circ$  e  $90^\circ$ , porém terminadas em átomos de P. Já as discordâncias do tipo espiral se dissociam em duas parciais de  $30^\circ$ , uma  $\alpha$  e outra  $\beta$ <sup>21</sup>.

O comportamento dinâmico das discordâncias é determinado pelas impurezas presentes no composto semiconductor, bem como pela tensão e temperatura na qual ocorre a deformação plástica. Muitas medidas foram realizadas para temperaturas altas e tensão de cisalhamento baixa, porém pouca literatura existe para medida de velocidade de propagação de discordâncias à temperatura ambiente.

Muitas vezes se observa, por causa da diferença de velocidade de propagação das distintas discordâncias, uma assimetria na superfície de padrões deformados. É comum, durante testes de indentação ou risco, ocorrer a presença de rachaduras assimétricas na superfície ao redor da deformação plástica. Um exemplo típico de indentações nos semicondutores III-V é apresentado na figura 2.8:

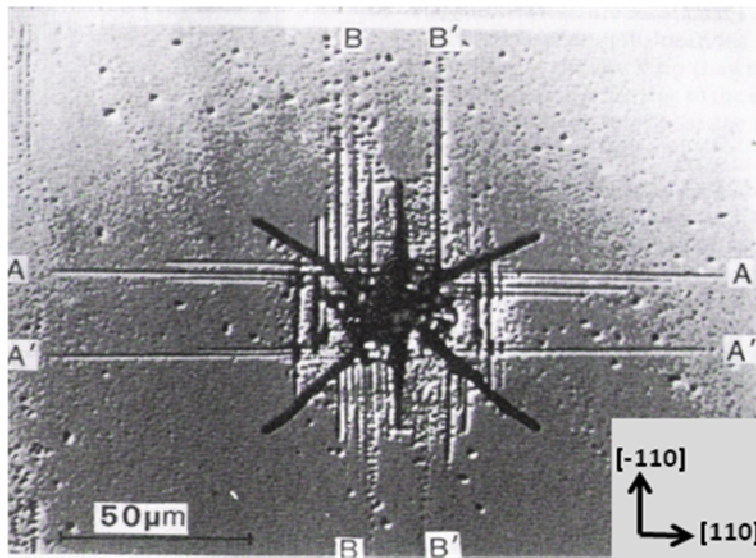


Figura 2.8. Indentação com ponta Vickers no GaAs feita à  $350^\circ\text{C}$  com força de 1N. Fissuras podem ser observadas ao longo das direções  $\langle 110 \rangle$ . Um padrão assimétrico é observado, na direção  $[-110]$  os braços de roseta são curtos e densos ( $BB'$ ), enquanto na direção  $[110]$  eles são longos e menos densos ( $AA'$ ).<sup>22</sup>

Nessa figura são observados padrões assimétricos denominados braços de roseta. São identificadas discordâncias  $\alpha$  nas direções  $[110]$  e  $[-1-10]$  assim como discordâncias  $\beta$  na



direção  $[-110]$  e  $[1-10]$ . A diferença de velocidade entre essas duas discordâncias gera a assimetria nos braços de roseta<sup>22</sup>.

Além do processo de escorregamento de planos atômicos, a deformação plástica pode acontecer através da formação de maclas, também conhecida como *twinning*, mostrado na figura 2.9.

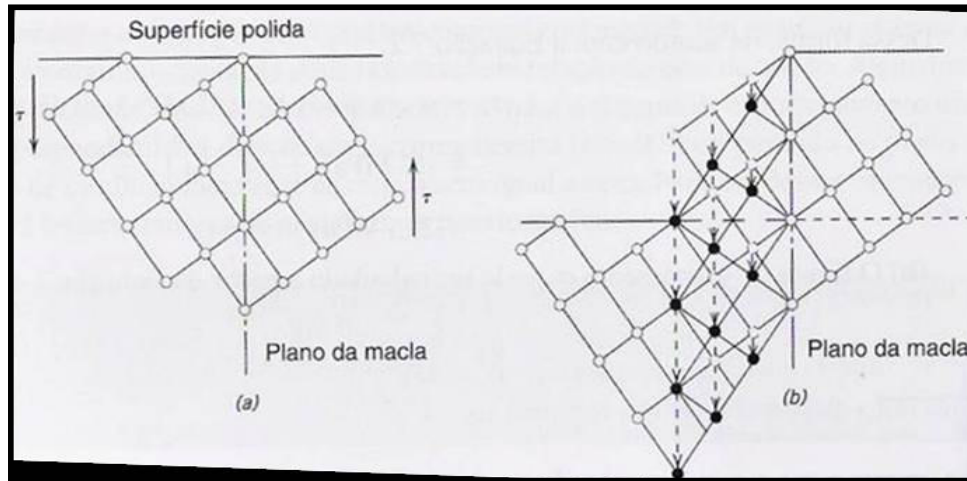


Figura 2.9. Diagrama mostrando um defeito de macla introduzido por uma tensão  $\tau$ . Em (a) o cristal ainda não deformado. Em (b) o defeito já formado. Círculos abertos representam os átomos que não mudaram de posição e círculos cheios representam as posições finais dos átomos.

Durante o processo de deformação do cristal, deslocamentos atômicos podem ser introduzidos de tal forma que os átomos da parte escorregada do cristal ficam posicionados de forma espelhada em relação aos átomos não movimentados do cristal. Como pode ser observada na figura 2.9 a magnitude do deslocamento dos planos  $\{111\}$  dentro da região da macla indicada pelas setas é proporcional à distância ao plano da macla<sup>13</sup>.