

## 2

## Características e propriedades de um sistema cúbico

Nesse capítulo serão apresentadas as características e propriedades de um sistema cúbico necessárias para o entendimento dessa dissertação. Apresentaremos as propriedades de uma estrutura cristalina, além de descrevermos as principais propriedades da deformação mecânica de um material cristalino.

### 2.1.

#### Estrutura cristalina

Materiais cristalinos são materiais onde os átomos estão dispostos de forma periódica, isto é, estão organizados num modo tridimensional repetitivo. Um cristal ideal pode ser construído pela repetição infinita de grupos idênticos de átomos<sup>19</sup> e uma estrutura cristalina pode ser descrita pela combinação de uma base e de uma rede. A rede é uma descrição geométrica, enquanto a base define como os grupos de átomos que se repetem estão alocados em cada ponto da rede. A figura 2.1 ilustra essa definição de estrutura cristalina como base + rede.

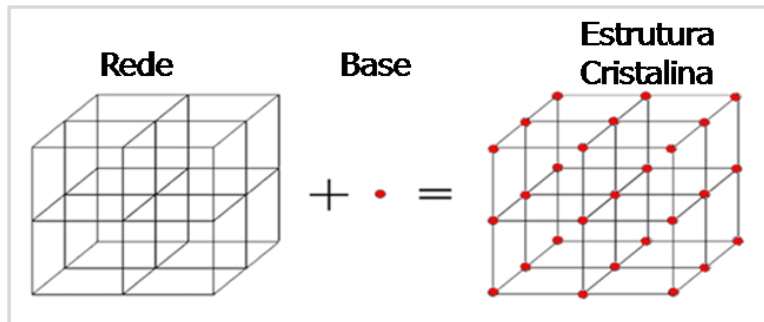


Figura 2.1 – Esquema mostrando como uma estrutura cristalina pode ser descrita pela combinação de uma base e de uma rede.

Uma estrutura cristalina também pode ser descrita como uma repetição de pequenas unidades denominadas células unitárias. O comprimento dos lados de uma célula unitária é chamado parâmetro de rede. Dependendo da geometria e

simetria da célula unitária e de como os átomos se posicionam dentro dela, definem-se as diferentes estruturas cristalinas. No caso de um material composto, existe uma grande relação entre estrutura cristalina e o tipo de ligação química entre os átomos. Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os átomos que formam o composto, mais iônica é a ligação, resultando na formação de estruturas compactas, e quanto menor essa diferença de eletronegatividade, mais covalente é a ligação, resultando em estruturas fortemente influenciadas pelo caráter direcional das ligações. No caso dos compostos do tipo III-V, como o estudado nessa dissertação, onde um elemento pertence à coluna III da tabela periódica (no caso do InP o In) e o outro elemento pertence à coluna IV da tabela periódica (no caso do InP o P) as diferenças de eletronegatividade entre os átomos não são tão acentuadas e por isso representam uma classe intermediária entre os sólidos denominados covalentes e os sólidos denominados iônicos.

Os semicondutores III-V são, portanto, classificados como sólidos iônico-covalentes e possuem então uma fração de caráter iônico ( $f_i$ ) e uma fração de caráter covalente ( $f_c$ ) das ligações químicas. Há um vasto número de cristais entre o limite totalmente covalente, para o qual a estrutura é tetraédrica e o totalmente iônico, onde são encontradas as estruturas octaédricas ou cúbicas. A partir dos valores de *energia covalente* ( $E_c$ ) e *energia iônica* ( $E_i$ ) determinados para cristais, que estão diretamente relacionados com os valores de  $f_c$  e  $f_i$  respectivamente, Phillips<sup>20</sup> encontrou uma grande correlação entre a ionicidade da ligação química e a estrutura adotada pelo composto.

O material estudado nessa dissertação é o InP, composto que possui valor reduzido de  $f_i$ , portanto, maior valor de  $f_c$ , e apresenta a estrutura tetraedricamente coordenada do tipo zinblende. Esta estrutura foi primeiramente observada em cristais de sulfeto de zinco e é composta por duas redes cúbicas de face centrada (CFC) intercaladas e distantes uma da outra de  $\frac{1}{4}$  da diagonal do cubo. A estrutura zinblende é similar à estrutura do diamante, porém com uma das redes CFC ocupada pelo cátion (In no InP) e a outra pelo anion (P no InP). A figura 2.2 mostra a estrutura zinblende vista como duas redes CFC intercaladas, além da célula unitária da estrutura.

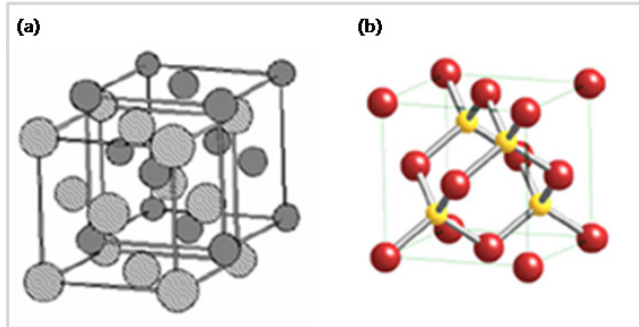


Figura 2.2 - (a) A estrutura zincblende vista como redes CFC intercaladas. (b) Célula unitária da estrutura zincblende.

Muitas vezes se torna necessário especificar um plano cristalográfico de átomos ou uma direção cristalográfica específica, isso porque diversas propriedades mecânicas dos materiais cristalinos dependem do plano e da direção analisada. Por convenção se nomeia os planos e direções cristalográficos de um cristal usando três índices ou números inteiros, conhecidos como Índices de Miller. No caso dos planos cristalográficos, os índices são definidos pelas interseções do plano com os três eixos de um sistema de coordenadas que usa a célula unitária como base. A partir dos valores de interseção do plano com os três eixos, em termos das dimensões da célula unitária, se pega o inverso de cada valor e os reduz em três inteiros com a mesma proporção entre si, normalmente os menores três inteiros, chegando a três índices  $(hkl)$ . Por exemplo, um plano que intercepta os três eixos em 6, 1 e 3 com os valores inversos de  $1/6$ ,  $1$  e  $1/3$ , possui os menores inteiros com a mesma proporção entre si 1, 6 e 2 e portando é identificado pelos índices  $(162)$ . No caso de um plano que não intercepta algum dos eixos, o índice referente a esse eixo é zero. A figura 2.3 mostra os principais planos de um sistema cúbico.

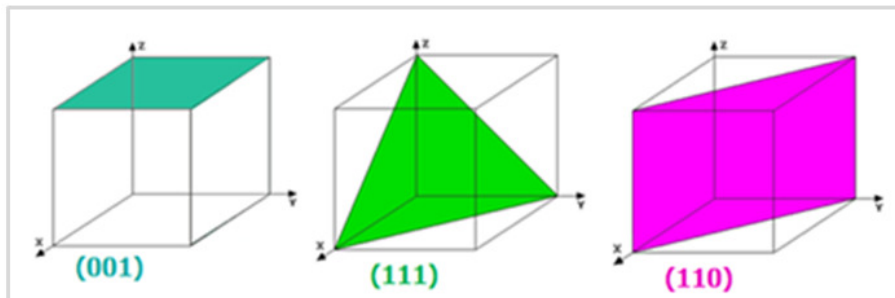


Figura 2.3—Esquema mostrando os principais planos de um sistema cúbico.

Quando nos referimos a um plano específico, colocamos os índices dentro de parênteses:  $(hkl)$ ; já quando nos referimos a um conjunto de planos que é

simetricamente equivalente, colocamos os índices dentro de chaves:  $\{hk\}$ . No caso das direções cristalográficas, os índices são determinados pelos vetores que indicam as direções na célula unitária, e quando nos referimos a uma direção cristalográfica específica colocamos os índices entre colchetes  $[hkl]$ , já quando nos referimos a um conjunto de direções equivalentes, colocamos os índices entre braquetes:  $\langle hkl \rangle$ .

## 2.2. Deformações em materiais cristalinos

Quando um material cristalino é submetido a uma tensão externa, um processo de deformação mecânica ocorre. Existem dois tipos de deformação mecânica: deformação elástica e deformação plástica.

Deformação elástica é uma deformação não-permanente do material, de modo que ao se retirar a tensão aplicada, o material volta a ter a forma original. Deformação elástica está associada a mudanças no espaçamento interatômico do material sob tensão, comprimindo a rede cristalina na região onde a tensão está sendo aplicada. Ao retirar-se a tensão aplicada, o espaçamento interatômico volta a ter suas dimensões originais. Deformação elástica também pode ser definida como a deformação na qual tensão e deformação são proporcionais entre si, ou seja, uma curva da tensão ( $\tau$ ) em função da deformação ( $\epsilon$ ) resulta numa reta, onde a inclinação dessa reta é chamada módulo de elasticidade ( $E$ ). Quanto maior o módulo de elasticidade de um material, menor é a deformação elástica resultante de uma tensão aplicada<sup>21</sup>. A equação 2.1 mostra a relação entre tensão e deformação conhecida como Lei de Hooke.

$$\sigma = E\epsilon \quad (2.1)$$

Ao se aplicar uma tensão externa a um material cristalino, ocorre inicialmente uma deformação elástica com a compressão da rede cristalina na região onde a tensão é aplicada. Com o aumento da força externa aplicada, a compressão da rede cristalina é cada vez maior, até que o valor de tensão crítica do material é atingido. A partir desse valor crítico, a tensão deixa de ser proporcional à deformação, e a deformação passa a ser permanente no material, uma deformação plástica. A deformação plástica está associada com o rompimento de ligações químicas entre átomos vizinhos para uma subsequente formação de ligações com novos átomos vizinhos. O mecanismo de deformação

plástica em materiais cristalinos normalmente acontece a partir do escorregamento de planos cristalinos que envolve a criação e o movimento de discordâncias. Trabalhos anteriores mostraram que o mecanismo de deformação do InP é governado pela geração e propagação de discordâncias<sup>22,23</sup>.

Discordâncias são defeitos lineares e podem ser definidas como uma linha ao redor da qual alguns dos átomos estão desalinhados. Existem basicamente três tipos de discordâncias: tipo aresta, parafuso e mista. Imaginemos uma rede cúbica perfeita e nela um corte parcial que coincida com um determinado plano cristalino como mostra a figura 2.4. Se deslizarmos as partes separadas pelo corte, uma em relação à outra, em uma direção perpendicular à linha AB, teremos uma discordância tipo aresta (figura 2.4.(a)). Já se deslizarmos as partes separadas pelo corte em uma direção paralela à linha AB teremos uma discordância tipo parafuso (figura 2.4.(b)). A linha AB está na fronteira entre partes do cristal que deslizaram e partes que não deslizaram e é chamada linha de discordância. A magnitude e direção da distorção da rede associada a uma discordância é representada por um vetor chamado vetor de Burgers ( $\vec{b}$ ).

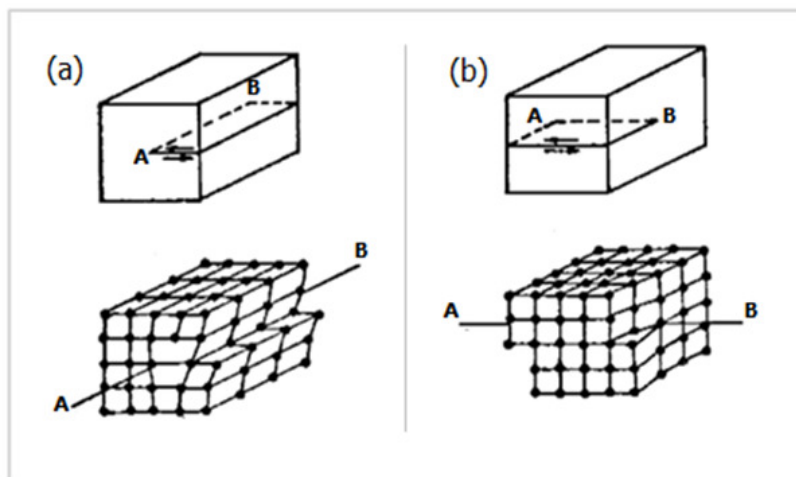


Figura 2.4—Esquema mostrando uma rede cúbica com discordâncias tipo (a) aresta e (b) parafuso.

Matematicamente uma discordância pode ser totalmente definida a partir de sua linha de discordância e seu vetor de Burgers ( $\vec{b}$ ). Quando  $\vec{b}$  é paralelo à linha de discordância, a discordância é do tipo parafuso. Já quando  $\vec{b}$  é perpendicular à linha de discordância, a discordância é do tipo aresta. Muitos materiais cristalinos possuem discordâncias que não são nem tipo aresta, e nem

tipo parafuso, sendo compostas de ambos os tipos e são chamadas discordâncias mistas. Isso porque seu vetor de Burgers e sua linha de discordância formam um ângulo qualquer entre si, podendo então, geometricamente, ser decomposta em uma componente tipo aresta e outra tipo parafuso. A figura 2.5 mostra uma rede cúbica com uma discordância tipo mista.

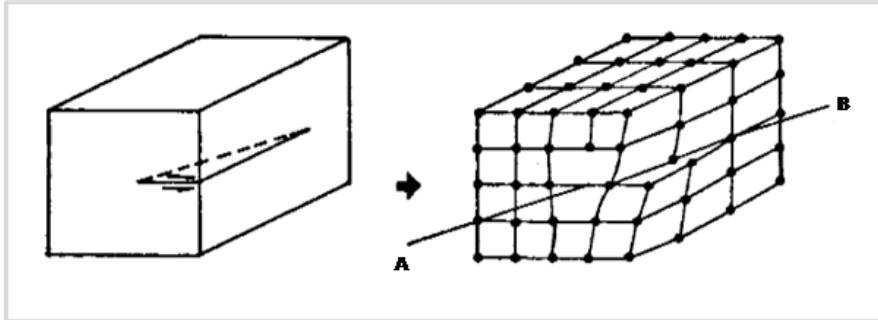


Figura 2.5—Esquema mostrando uma rede cúbica com uma discordância tipo mista.

Existe ainda o que é conhecido como *loop* de discordância ou discordância em curva, onde a linha de discordância muda de direção, mas o vetor de Burgers permanece o mesmo ao longo de toda a discordância. Nesse tipo de configuração, em partes do cristal, a discordância é puramente tipo aresta, em outra parte é puramente tipo espiral, e na parte curva da linha de discordância, a discordância é tipo mista, como mostrado na figura 2.6.

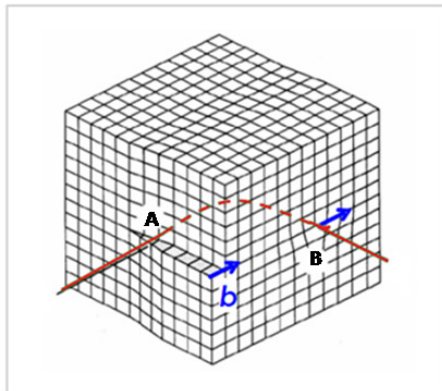


Figura 2.6 – Esquema mostrando uma rede cúbica com uma discordância em curva. Em A a discordância é tipo parafuso, em B a discordância é tipo aresta e na parte curva, entre A e B, a discordância é mista. Modificado da referência 21.

A figura 2.7 mostra como o movimento de discordâncias dentro de um cristal produz uma deformação plástica permanente no material. A figura 2.7.(a) mostra o movimento de uma discordância tipo parafuso produzindo uma

deformação permanente no material, e a figura 2.7.(b) mostra o movimento da uma discordância tipo aresta também produzindo uma deformação plástica no material. Nota-se que uma discordância tipo aresta se movimenta devido a uma tensão externa perpendicular à sua linha de discordância, enquanto uma discordância tipo parafuso se move em resposta a uma tensão externa aplicada paralelamente à sua linha de discordância.

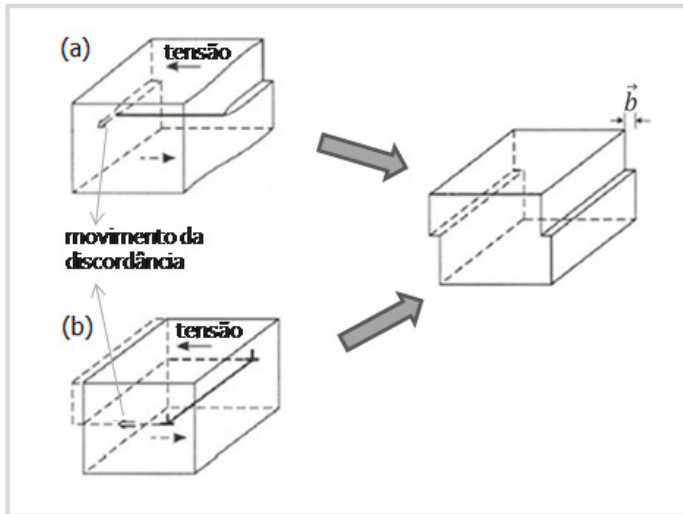


Figura 2.7 – Esquema mostrando como o movimento de uma discordância (a) aresta e (b) parafuso produz deformação plástica permanente no material.

O plano no qual uma discordância se move é chamado plano de escorregamento e a direção na qual ela se movimenta é chamada direção de deslizamento. As discordâncias não se movimentam com a mesma facilidade em todos os planos e direções cristalinas. O plano de escorregamento preferencial de um cristal é o plano de maior densidade planar, enquanto a direção de escorregamento preferencial é aquela de maior densidade linear. Em semicondutores cúbicos de face centrada, planos da família  $\{111\}$  são os planos de maior densidade planar e as direções da família  $\langle 110 \rangle$  são as de maior densidade linear. O conjunto plano mais direção de escorregamento forma um sistema de escorregamento. No caso de materiais que possuem a estrutura zinblende, existem 12 sistemas de escorregamento formados pelos quatro planos  $\{111\}$ , sendo para cada plano três direções da família  $\langle 110 \rangle$  possíveis para ele escorregar.

Quando uma discordância tem um vetor de Burgers igual ao menor vetor de translação da rede cristalina, chamamos a discordância de discordância perfeita. No caso de uma estrutura zinblende com parâmetro de rede  $a$ , discordâncias perfeitas possuem vetor de Burgers do tipo  $(a/2) \langle 110 \rangle$ .

Discordâncias perfeitas podem se dissociar em discordâncias parciais e isso ocorre quando a dissociação é energeticamente favorável. A energia de uma discordância é proporcional ao quadrado do módulo de seu vetor de Burgers<sup>28</sup>, e a regra de Frank, diz que para que uma discordância com o módulo de seu vetor de Burgers  $\vec{b}_1$  se dissocie em duas discordâncias parciais com vetores de Burgers de módulos  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  é necessário que  $\vec{b}_1^2 > \vec{b}_2^2 + \vec{b}_3^2$ , ou seja, que a energia total seja menor após a dissociação. Da mesma forma que uma discordância perfeita pode se dissociar para formar duas discordâncias parciais, discordâncias parciais podem se encontrar e reagir de modo a formar uma discordância perfeita, desde que essa reação seja também energeticamente favorável. Se duas discordâncias reagem de maneira a formar uma discordância com um vetor de Burgers que não pertence a nenhum dos planos de escorregamento, a discordância torna-se imóvel.

Um exemplo de discordância imóvel é a provocada pela trava de Lomer, onde duas discordâncias pertencentes a dois planos de escorregamento diferentes interagem de maneira a formar uma discordância imóvel, não pertencente a nenhum dos dois planos de escorregamento que contêm as discordâncias. Podemos exemplificar a formação dessa discordância imóvel considerando dois planos pertencentes ao sistema de escorregamento das estruturas zinblende:  $(1\bar{1}1)$  e  $(11\bar{1})$ . Discordâncias perfeitas móveis no plano  $(1\bar{1}1)$  podem ter os seguintes vetores de Burgers:  $\vec{b}_1 = (\frac{a}{2})[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $\vec{b}_2 = (\frac{a}{2})[\bar{1}01]$  e  $\vec{b}_3 = (\frac{a}{2})[011]$ . Já as discordâncias móveis no plano  $(11\bar{1})$  podem ter os seguintes vetores de Burgers:  $\vec{b}_3 = (\frac{a}{2})[011]$ ,  $\vec{b}_4 = (\frac{a}{2})[\bar{1}0\bar{1}]$  e  $\vec{b}_5 = (\frac{a}{2})[\bar{1}10]$ . Tomando como exemplo que uma discordância de vetor de Burgers  $\vec{b}_2$  no plano  $(1\bar{1}1)$  interaja com uma discordância de vetor de Burgers  $\vec{b}_5$  no plano  $(11\bar{1})$ , o resultado será a formação de uma discordância de vetor de Burgers  $\vec{b} = (\frac{a}{2})[\bar{2}11]$ . Essa discordância formada não é móvel em nenhum dos dois planos de escorregamento envolvidos e por isso funciona como uma barreira para o movimento de outras discordâncias nos planos envolvidos. Cottrell mostrou que duas discordâncias perfeitas, pertencentes a planos diferentes, podem cada uma se dissociar em duas discordâncias parciais em cada plano, e que uma discordância parcial de um plano pode interagir com uma discordância parcial do outro plano, de maneira a formar também uma discordância imóvel nos dois planos envolvidos. Essa trava formada pela interação de discordâncias parciais é conhecida como trava de Lomer-Cottrell.



Ao aplicar-se uma tensão externa em um material cristalino, cada plano do cristal sente uma tensão cisalhante resolvida. Para que ocorra deformação plástica no material, ou seja, para que ocorra o deslizamento de um dado plano do cristal, é necessário que a tensão cisalhante resolvida ( $\tau_R$ ) nesse plano seja maior que a tensão cisalhante resolvida crítica ( $\tau_c$ ); propriedade do material e tensão mínima requerida para que ocorra deformação plástica. A tensão cisalhante resolvida é diferente para cada sistema de escorregamento, pois depende do ângulo que a direção da força aplicada faz com a normal do plano de escorregamento e com a direção de escorregamento como mostrado na figura 2.8.

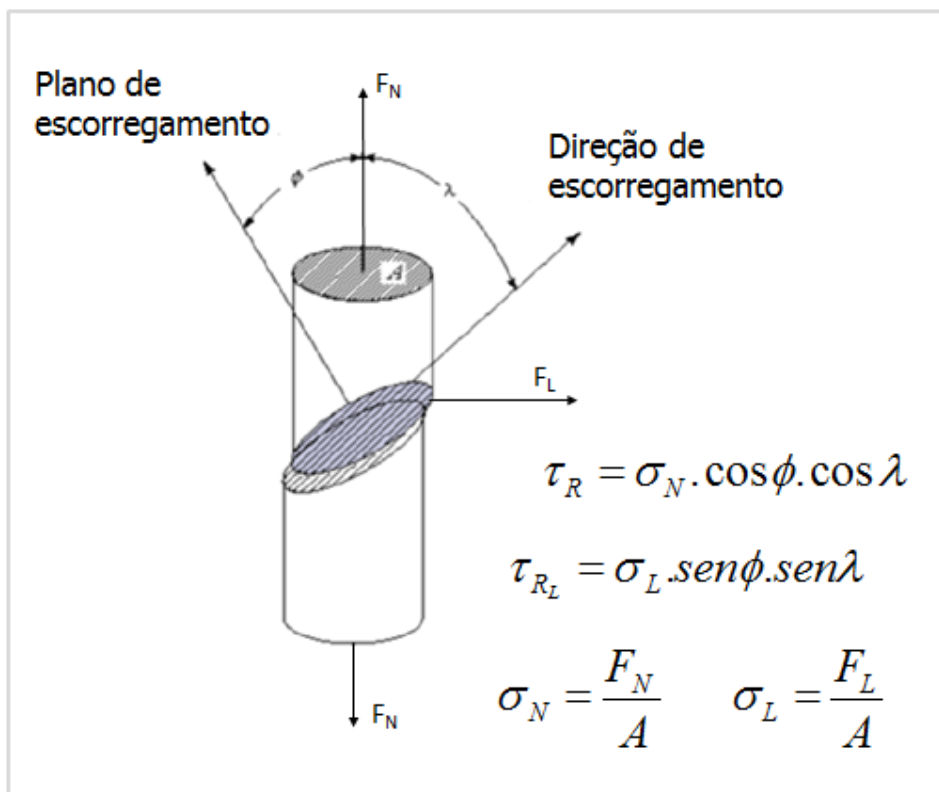


Figura 2. 8 – Esquema mostrando o cálculo da tensão cisalhante resolvida devido à força normal e devido à força lateral.

Nessa dissertação usamos a ponta do AFM para riscar a superfície do InP (100) e produzir deformação plástica. No caso de considerarmos somente a força normal que a ponta faz na superfície, o ângulo que a direção da força faz com os quatro planos {111} pertencentes aos 12 sistemas de escorregamento, é o mesmo, portanto a tensão cisalhante resolvida nos quatro planos é igual. Já se considerarmos a força lateral aplicada para riscarmos a superfície, dependendo

da direção ao longo da qual o risco é feito, a tensão externa resultante pode produzir uma tensão cisalhante resolvida diferente para cada um dos quatro planos  $\{111\}$ .

Uma propriedade importante do material associada à deformação plástica é a dureza. Em Ciência dos Materiais, dureza é uma propriedade que expressa a capacidade de um material resistir à deformação plástica. Existem diversas maneiras de se medir a dureza de um material e para cada tipo de teste existe uma forma diferenciada de se definir a dureza. Inicialmente os testes de dureza se baseavam na habilidade de um material riscar o outro, tendo sido definida uma escala, conhecida como escala de Mohs, variando de 1 para o talco (extremamente macio) a 10 para o diamante (extremamente duro). Em 1900, o sueco Johan August Brinell propôs um método de medição da dureza através de um “ensaio de indentação”. O teste de Brinell típico consiste em uma ponta de formato esférico aplicando uma carga constante no material. A dureza definida por Brinell ( $H_B$ ) é definida pela razão entre a carga aplicada e a área superficial deformada resultante produzida pelo penetrador. Outro método de medição da dureza através de um ensaio de penetração foi proposto por Meyer. A dureza definida por Meyer ( $H_M$ ) se difere da definida por Brinell, pois é calculada através da razão entre a carga aplicada e a área projetada da impressão residual, invés da área superficial, o que é uma escolha mais racional, já que a tensão média na superfície da amostra devido à carga aplicada é definida como a razão entre carga e área projetada. A figura 2.9 mostra a diferença entre o cálculo da dureza de Brinell e Meyer.

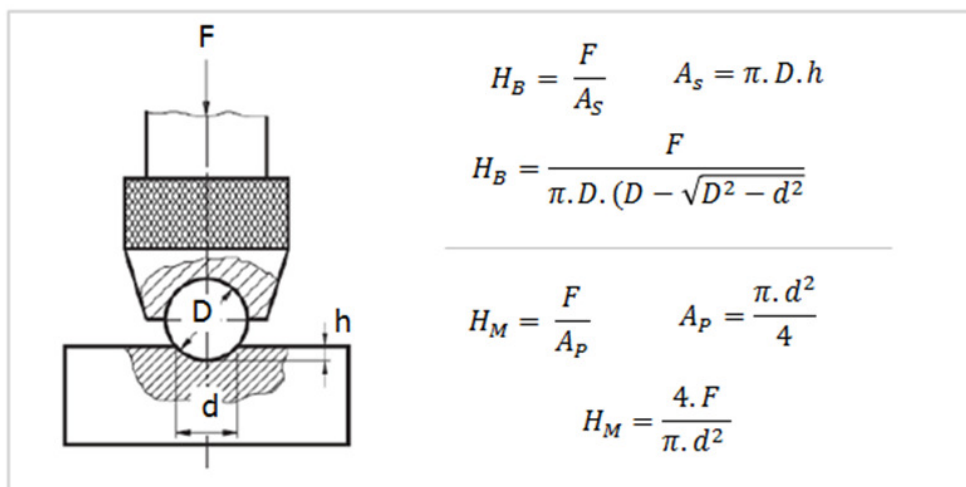


Figura 2.9 – Esquema mostrando a dureza definida por Brinell e Meyer.

A figura 2.10 mostra uma representação esquemática de um risco sendo feito com o uso de uma ponta de raio  $R$  aplicando uma força normal  $F_N$  contra a superfície. A diferença entre a profundidade máxima do risco  $h_{MAX}$  e a profundidade final do risco  $h_f$  também são mostradas na figura 2.10, onde  $h_f$  é definida como a profundidade do risco após a recuperação elástica do material. Uma visão de cima do risco também é mostrada na figura 2.10, indicando as dimensões laterais do risco, onde  $w_{max}$  é a largura máxima atingida e  $w_f$  a largura final após a recuperação elástica.

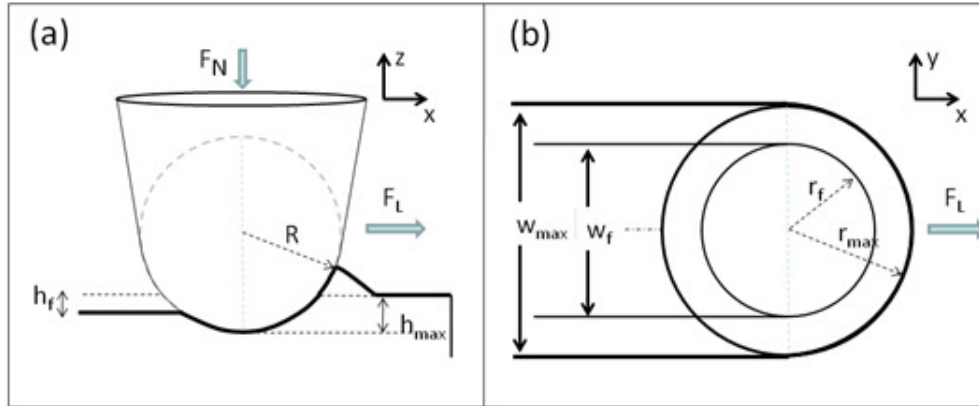


Figura 2.10 - Representação esquemática da geometria do risco. (a) Formato da ponta, com raio  $R$ , mostrando a força aplicada  $F_N$  e a força lateral  $F_L$ , profundidade máxima do risco  $h_{MAX}$ , e profundidade final do risco  $h_f$ . (b) Vista de cima do risco mostrando a largura  $w_{MAX}$  do risco ao alcançar a profundidade máxima, e a largura final  $w_f$  após a recuperação elástica do material.

Nessa dissertação usamos uma ponta de diamante do AFM para riscar a superfície e portanto é de interesse poder medir a resistência do material ao risco ( $H_s$ ). A resistência ao risco  $H_s$  também pode ser definida como a razão entre a força aplicada e a área projetada da impressão residual deixada pela ponta, levando em conta que ao riscar a superfície, somente metade da ponta, correspondente à parte frontal da ponta, fica em contato com a superfície a ser riscada e é responsável por deixar a impressão residual no material. A resistência ao risco pode ser calculada como<sup>24</sup>:

$$H_s = \frac{F}{A_p/2} = \frac{8 \cdot F}{\pi \cdot w^2} \quad (2.2)$$

onde  $w$  é a largura do risco residual na superfície.