



Elizandra Martins Silva

**Mecanismos de deformação mecânica em
nanoescala das faces polar e não polar do
ZnO**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da PUC-Rio

Orientador: Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Rio de Janeiro
Outubro de 2014



Elizandra Martins Silva

**Mecanismos de deformação mecânica em
nanoescala das faces polar e não polar do
ZnO**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Welles Antonio Martinez Morgado

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Sidney Paciornik

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof. Fernando Agustin Ponce

Arizona State University

Prof. Sergio Alvaro de Souza Camargo Junior

UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de outubro de 2014.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

Elizandra Martins Silva

Graduou-se em Física pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2007. Obteve o título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2009.

Ficha Catalográfica

Silva, Elizandra Martins

Mecanismos de deformação mecânica em nanoescala das faces polar e não polar do ZnO / Elizandra Martins Silva; orientador: Rodrigo Prioli Menezes. – 2014.

105 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2014.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Deformação mecânica. 3. Semicondutores. 4. Nanoescala1. I. Menezes, Rodrigo Prioli. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Aos meus Pais.

Agradecimentos

Ao professor Rodrigo Prioli por toda a orientação.

Ao Professor Fernando Ponce pela colaboração, suporte e contribuição, sem os quais seria muito difícil a realização deste trabalho.

Aos colaboradores Paula Caldas, Reid Juday e Jingyi Huang pela essencial colaboração no desenvolvimento desse trabalho.

Aos IC's Daniel, Alison e Richard, e ao mestrando Felipe Lemos, pela ajuda e momentos de riso no laboratório!

Aos profissionais que dão suporte técnico a todos os trabalhos desenvolvidos no laboratório Van de Graaff, em especial a Cássia e ao Sérgio.

Aos amigos da pós Kelly, Vanessa (Van), Mary, Josué, Harold, Rafael, Juliana (Ju) e Felipe, pelos bons momentos estudando ou jogando conversa fora!

Aos amigos de todos os momentos Tatiana (Taty), Marília (Marri), Cláudia, Leandra (Lê), Patrícia, Maíra, Daniele (Dani), Fernanda (Fê), Roberta, Livia, Valeska, Leida, Emanuel (Manu), Pedro (Joly), Luiz (Luli), Elicardo, Nilson, André, Pojucan e Rafael.

Aos que inicialmente foram professores, depois colegas de trabalho e hoje amigos, da universidade Federal Rural do Rio de Janeiro: Marcelo, Arthur, Fred e Rosário.

Aos colegas que tive o prazer de conhecer lecionando física nas instituições públicas de ensino da cidade, sempre me motivando através de pequenas atitudes. Em especial, os professores Lúcia, Juliana, Francisco, Conceição, Cláudio, Ana Maria, Maria Beatriz, Fernando e Luiz.

Aos professores Henrique Anda, Ivani, Sidney Paciornik e Welles Morgado, pelo conhecimento transmitido durante as aulas. Ao Professor Ênio Frota, pelos conselhos em momentos difíceis.

Aos meus pais, pelo amor e apoio incondicional de sempre, por compreenderem minha ausência. Ao meu irmão e paranaenses do meu coração Lu, Bruno, Isa e Carlos.

Agradeço à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, pela estrutura e suporte disponibilizado ao desenvolvimento da pesquisa.

À CAPES e ao CNPq pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não seria realizado.

A Deus pois toda busca pelo conhecimento requer além de muito esforço, uma boa dose de sorte e isso ninguém explica...

Resumo

Silva, Elizandra Martins; Menezes, Rodrigo Prioli. **Mecanismos de deformação mecânica em nanoescala das faces polar e não polar do ZnO**. Rio de Janeiro, 2014.105p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho foi estudado o mecanismo de deformação de faces polares e não polares do óxido de zinco (ZnO), através da introdução de defeitos mecânicos por nanoindentação. A estrutura cristalina estável do ZnO é do tipo wurtzita, de forte caráter anisotrópico já observado em relação a propriedades como piezoelectricidade e polarização espontânea. O mecanismo de deformação mecânica desses sistemas ainda não está bem esclarecido e são de vital importância na otimização de dispositivos optoeletrônicos. A extensão dos defeitos para cada orientação do cristal foi analisada via microscopia eletrônica de transmissão e correlacionada com o movimento de planos basais $\{0001\}$ de forma divergente, em faces não polares $(1\bar{1}00)$ e $(11\bar{2}0)$, e ao movimento de planos piramidais $\{10\bar{1}1\}$ de forma convergente para faces polares (0001) e $(000\bar{1})$. A extensão da deformação induzida abaixo da superfície foi avaliada, onde foi possível identificar a formação de discordâncias do tipo parafuso que se propagam através do sistema de escorregamento $\langle 11\bar{2}0 \rangle (0001)$, se propagando de forma altamente localizada abaixo da superfície. O início da deformação plástica em monocristais é marcado por eventos plásticos súbitos (*pop-ins*). Estes eventos foram identificados e analisados em função da força e da extensão da deformação gerada. A topografia e forma das impressões residuais foi analisada usando microscopia de força atômica. Os defeitos observados no plano superficial tenderam a se propagar em direções preferenciais num processo induzido pela formação de zonas de tensão em torno da indentação. A formação de zonas de tensão trativa em uma dada direção aumenta a mobilidade das discordâncias, enquanto zonas de tensão compressiva agem contribuindo para o travamento. Estas zonas foram identificadas e a magnitude desta tensão foi estimada via catodoluminescência. Observamos também que a face polar (0001) apresentou um comportamento reativo, onde defeitos localizados abaixo da superfície foram revelados através do processo de limpeza.

Palavras – chave

Física – Tese; deformação mecânica; semicondutores; nanoescala;

Abstract

Silva, Elizandra Martins; Menezes, Rodrigo Prioli (Advisor). **Nanoscale mechanical deformation mechanisms of polar and non-polar ZnO**. Rio de Janeiro, 2014.105p. PhD. Thesis – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, deformation mechanisms of polar and non-polar zinc oxide (ZnO) were studied by nanoindentation tests. The stable crystal structure of ZnO is the wurtzite with a strong anisotropic character observed in relation to the piezoelectricity and spontaneous polarization properties, for example. The mechanical deformation mechanisms of these sorts of materials are not yet fully understood, being of vital importance for optoelectronic devices optimization. For each ZnO crystallographic orientation, the induced defects damages were analyzed by transmission electron microscopy (TEM) and correlated with the slip of basal planes $\{0001\}$ in the divergent directions for the both non-polar faces $(1\bar{1}00)$ and $(11\bar{2}0)$, as well as for the both polar faces (0001) and $(000\bar{1})$. Screw perfect dislocations were identified by propagating through the slip system $\langle 11\bar{2}0 \rangle (0001)$. The beginning of plastic deformation in single crystals is marked by *pop-ins* events. Such events were identified and analyzed in function of the applied force and size. The residual impressions topography and shape were analyzed by atomic force microscopy (AFM). The observed defects on the surface were propagated in a preferred direction induced by stress components around the indentation. Tensile stress generation in a certain direction increases the dislocations mobility, while compressive stress contributes to pinning regions. Stress components were identified and their magnitudes were estimated by cathode luminescence method. The polar face (0001) showed a reactive behavior; some defects produced underneath the surface were revealed by samples cleaning process.

Keywords

Physics – Thesis; mechanical deformation; semiconductors; nanoscale;

Sumário

1 . Introdução	15
2. Propriedades do Óxido de Zinco	20
2.1. Estrutura Cristalina	20
2.2. Técnicas de Crescimento	23
2.3. Polarização Elétrica Espontânea	23
2.4. Propriedades Mecânicas	25
3. Técnicas Experimentais	32
3.1. Nanoindentação	32
3.1.1. Comportamento Mecânico e Propriedades	36
3.1.2. Modelos Elásticos Adotados	37
3.2. Microscopia de Força Atômica	40
3.3. Microscopia eletrônica de Transmissão	45
3.4. Catodoluminescência	47
4. Caracterização Mecânica do ZnO por Indentação	52
5. Impressão Residual das Nanoindentações no ZnO	65
6. Microestrutura dos Defeitos Induzidos por Nanoindentação	77
7. Estudo da Influência da Deformação Mecânica nas Propriedades Ópticas do ZnO	85
8. Conclusões	98
9. Referências Bibliográficas	102

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Sequência de empilhamento HCP	7
Figura 2.2 – Planos cristalinos característicos de uma estrutura cristalina HCP	7
Figura 2.3 Estruturas cristalinas possíveis para o ZnO	8
Figura 2.4 – Direções e planos em função do plano basal	8
Figura 2.5 – Efeitos da Polarização espontânea em um semicondutor tipo n	10
Figura 2.6 – Componentes do Tensor $\sigma_{\alpha\beta}$	12
Figura 2.7 – Escorregamento de planos em um cristal tensionado	14
Figura 2.8 - Comparação de uma região livre de discordâncias (I) com uma região que contém uma discordância em aresta (II). O detalhe em (II) representa a linha da discordância perpendicular ao vetor de Burgers	16
Figura 2.9 – Discordância mista que atravessa as faces do cristal. (I) discordâncias em aresta e parafuso com seus respectivos vetores de Burgers. Trajetória da discordância mista no interior do material (II)	16
Figura 3.1 – Diagrama esquemático do funcionamento do indentador baseado em um transdutor capacitivo de três placas Na ausência de uma força aplicada e durante a aplicação de uma força	20
Figura 3.2 - Esquema de interação ponta esférica - superfície (a), curva de carga e descarga (b) e curva de força em função do tempo (c)	21
Figura 3.3 – Em (a), análise da curva de área e comparação com o modelo simplificado apresentado na equação 3.2. Uma imagem fornecida pela Hysitron de uma ponta conosférica similar a utilizada é vista em (b) e em (c) a representação do raio de curvatura para ponta conosférica	22
Figura 3.4- Curvas de força versus profundidade de penetração em regime puramente elástico (a) e regime elástico-plástico (b)	23
Figura 3.5 – Nanoindentador Hysitron triboindenter	23
Figura 3.6 - Relação entre as variáveis deslocamento elástico máximo, raio de contato e raio da ponta do indentador (a) e relação trigonométrica utilizada (b).	24

Figura 3.7 - Curva de força versus profundidade de penetração gerada durante um teste de indentação	27
Figura 3.8 - Microscópios de Força atômica utilizados nesse trabalho. Multimode III a (a) e NX10 (b).	28
Figura 3.9 – Funcionamento do microscópio de força atômica	29
Figura 3.10 - Amplitude de oscilação em função da frequência para o cantilever do AFM em dois regimes distintos: sem interação (●) e sob interação (○). A frequência aqui está normalizada pela frequência de ressonância do cantilever sem interação (f_0) com a superfície	30
Figura 3.11 – Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) da ponta PPP-NCHR utilizada neste trabalho. (a) Perspectiva mostrando altura da ponta e em (b) imagem ampliada da ponta.[39]	30
Figura 3.12 - Efeitos decorrentes da convolução entre a geometria da ponta e a topografia da superfície com uma ponta. Para um raio elevado (I). Condição ideal (II).	31
Figura 3.13 – Correção na inclinação da imagem topográfica.	32
Figura 3.14 - análise do perfil de indentações utilizando imagens AFM.	32
Figura 3.15 - Seção transversal de uma indentação observada por MET. As linhas horizontais sugerem movimento dos planos basais e as linhas diagonais o deslizamento dos planos piramidais	34
Figura 3.17 – Microscópio eletrônico de varredura equipado com o espectrômetro Gatan Mono CL2.	35
Figura 3.18 - Mecanismo de formação de portadores e decaimento durante a catodoluminescência. (A) elétrons primários, (B) geração de pares elétron/buraco, (C) Emissão de fônons e fótons no infravermelho (D) éxcitons livres, (E) éxcitons ligados, (F) transição de estados livre/ligado, (G) pares doadores e receptores . (H) recombinação não radiativa através de defeitos.	36
Fig.4.1 - As curvas de força aplicada em função da profundidade de penetração resultantes da indentação sobre as superfícies <i>c+</i> e <i>m</i> , com força máxima de 3,0 mN. Em detalhe, temos os eventos de <i>pop-in</i> observados em cada face	40
Figura 4.2- Curvas de força aplicada em função da profundidade de penetração para as faces <i>c+</i> e <i>m</i> acompanhadas da função modelada por Hertz considerando o intervalo pré- <i>pop-in</i> .	41

Figura 4.3 - Distribuição de tensão de cisalhamento calculada por hertz. em (a) para c^+ e em (b) para m .	42
Figura 4.4- Eventos pop-in para cada amostra, observados para forças entre 200mN e 300mN para c^+ e m .	43
Figura 4.5 -Histograma dos eventos de pop-in para as amostras c^+ e m .	44
Figura - 4.6 - Probabilidade de que eventos de pop-in para os planos c^+ e m do ZnO.	45
Figura 4.8 – Curvas de indentação com força máxima de 5mN sobre as faces polares (a). Em detalhe, a alteração no trecho final da curva de descarga (b).	47
Figura 4.9 - Interações primária (a) e secundária (b) e os respectivos planos de deslizamento durante o processo de indentação	49
Figura 5.1 – Topografia de indentações polares. (a) Face c^+ e (b) face c^- .	53
Figura 5.2. Imagem ampliada da impressão residual ressaltando a borda da indentação. (a) Um círculo representando a projeção da ponta do indentador é ajustado sobre a borda da impressão residual. (b) um hexágono assimétrico é projetado sobre a borda da impressão residual	54
Figura 5.3 - Topografia de uma indentação feita sobre a face m , com força máxima de 3mN. A região clara indica a formação de <i>pile up</i> na direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, com 55 nm de altura	55
Figura 5.4 - Topografia das indentações induzidas sobre superfícies c^+ e m acompanhadas da evolução dos perfis para forças entre 0,5mN e 3mN	57
Figura 5.5 – Deformação plástica rasas, sem acúmulo de material (I) e profundas, com acúmulo de material(II).	58
Figura 5.6 – topografia de uma indentação induzida sobre a amostra c^+ , observada logo após a indentação (a) e 50 dias após(b), em (c) temos os respectivos perfis aplicados nas regiões tracejadas de ambas as imagens	59
Figura 5.7 – Imagem AFM de uma indentação, gerada com força máxima de 0,36mN, 30 dias após o ensaio mecânico.	60
Figura 5.8 – Topografia de indentação realizada sobre a amostra C^+ em diferentes condições de armazenamento por ~50 dias. Em (a)temos uma indentação limpa, (b) em embalagem polimérica	60

fornecida pelo fabricante, (c) temos o armazenamento em placa de Petri. A escala vertical é de 160nm

Figura 5.9 – Defeitos abaixo da superfície sendo revelados considerando 9 processos de limpeza realizados na amostra. (a) superfície indentada após primeira limpeza, em (b) 8 limpezas depois podemos ver as direções de escorregamento revelando os defeitos induzidos abaixo da superfície. (c) defeitos revelados em matrizes com forças de baixa intensidade da ordem da força de pop-in 61

Figura 6.1 – Preparação de amostras para análise MET. (a) A identificação da indentação utilizando microscopia eletrônica de varredura. (b) A região de interesse com 30um de comprimento de 2um de largura é recoberta com 200nm de Platina. (c) a amostra é desbastada via feixe de íons localizado em torno da região apresentada em (b) 64

Figura 6.2 – Micrografia de campo claro via MET da seção transversal de uma indentação na amostra *c+*, realizada com força máxima de 3mN com $g = \langle 1\bar{1}00 \rangle$ em (a) e $g = \langle 0002 \rangle$ em (b) 65

Figura 6.3 – Micrografia de campo claro de TEM da seção transversal de uma indentação sobre a amostra *m*, realizada com força máxima de 3mN observada com 2 projeções diferentes: projeção $(11\bar{2}0)$ com $g = \langle 1\bar{1}00 \rangle$ em (a) e $g = \langle 0002 \rangle$, em (b) e projeção (0002) , (c) com $g = \langle 1\bar{1}00 \rangle$ e a imagem da região em destaque (retângulo) com condição $g = \langle 11\bar{2}0 \rangle$ (e). Modelo de linhas de discordância paralelas formado pela presença massiva de loops de discordância (f). 67

Figura 6.4 - – Micrografia de campo claro de MET da seção transversal de uma indentação sobre a amostra *m*, observada em 2 condições de difração (a) $g_1 = \langle 1\bar{1}00 \rangle$ e (b) $g_2 = \langle 10\bar{1}0 \rangle$, em projeção (0002) 68

Figura 6.5 – Micrografia de campo claro de TEM da seção transversal de uma indentação sobre a amostra *a*, realizada com força máxima de 3mN observada com 2 projeções diferentes: projeção (0002) com $g = \langle 11\bar{2}0 \rangle$ em (a) e $g = \langle 0002 \rangle$ em (b) e projeção $(1\bar{1}00)$ em (c) com $g = \langle 11\bar{2}0 \rangle$ e $g = \langle 0002 \rangle$ em (d). 69

Figura 6.6- Diagrama esquemático da deformação do ZnO em faces polares e não polares, por indentação utilizando uma ponta esférica. Para a amostra *c+* (a), as direções $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ abaixo da superfície e as direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ no plano superficial são ativadas, as mesmas compõem os planos piramidais $(1\bar{1}01)$ convergentes que deslizam formando travamento. Para as amostras *m* ((b) e (c)) e *a* ((d) e (e)), as mesmas direções são ativadas mas através de planos $(1\bar{1}01)$ divergentes gerando deformações mais profundas. As linhas 70

paralelas à força aplicada nas amostras *m* e *a* estão associadas ao escorregamento de planos basais (**0001**). No alto à direita temos em detalhe a estrutural cristalina de referência com os planos ativados sugeridos para a deformação do ZnO.

Figura 7.1 – Espectros de CL e PL em baixas temperaturas, 4K e 10K respectivamente, sobre a superfície com orientação cristalina (0001). Outras faces apresentaram espectro similar. 74

Figura 7.2 – Imagens de CL e SE de indentações sobre a amostra *a*. (a) SE, (b) O espectro CL realizado a 4K e (c), (d) e (e) com imagens via CL em diferentes energias do espectro. 75

Figura 7.3 – Espectros CL da amostra *a* para regiões pontuais (a) e suas respectivas posições (b). 76

Figura 7.4 - Imagens de CL e SE de indentações sobre a amostra *m*. (a) SE, (b) O espectro CL realizado a 4K e (c), (d) e (e) com imagens via CL em diferentes energias do espectro. 77

Figura 7.5 - Espectros CL da amostra *m* para regiões pontuais (a) e suas respectivas posições (b) 78

Figura 7.6 - Imagens de CL e SE de indentações sobre a amostra *c*. (a) SE, (b) O espectro CL realizado a 4K e (c), (d) e (e) com imagens via CL em diferentes energias do espectro 79

Figura 7.7 - Espectros CL da amostra *c* para regiões pontuais (a) e suas respectivas posições (b) 79

Figura 7.8 – A orientação das direções *a* em relação à força aplicada em cada uma das amostras. (a) a amostra *a* em projeção transversal *c*. (b) a amostra *m* em projeção transversal *c* e (d) a amostra *c* com projeção transversal em *m*. 80

Figura 7.9 – Imagem de uma ponta Hysitron conosférica e em detalhe sua respectiva geometria na extremidade (a). Modelo de nucleação de zonas de stress em (b), Imagem MEV da deformação plástica induzida e respectiva orientação cristalográfica (c). Em (d) e (e) temos reapresentação de imagens CL para a amostra *a* 82

Figura 7.10 – Diagrama de uma indentação sobre a superfície da amostra *c*+, a geometria da ponta do indentador é mostrada no centro. Linhas de discordâncias se propagam nas direções *a* afim de compensar o stress compressivo introduzido pela ponta durante a indentação 84

Introdução

A matéria base dos dispositivos eletrônicos do século XX foi, sem dúvida alguma, o silício. Toda a tecnologia da informação, geração de energia (células solares) e sensoriamento, utiliza de alguma forma, um dispositivo à base de silício. Para que tamanha evolução fosse alcançada, a comunidade científica voltou seus esforços para a compreensão desse semicondutor e seus compostos. Acredita-se que o silício foi explorado praticamente em sua totalidade. A busca por novos candidatos, cristalinos ou amorfos, orgânicos ou inorgânicos e até mesmo híbridos, que sejam mais eficientes que o silício torna-se necessária para o desenvolvimento tecnológico e tem atraído muita atenção. Compostos dos grupos III-V e II-VI tem sido investigados devido a suas propriedades ópticas, *gap* e faixa de emissão [1,2]. Entretanto, o uso prático desses materiais requer o conhecimento de seu comportamento mecânico e das consequências dos defeitos sobre suas propriedades óticas ou eletrônicas. Essas por sua vez, são decisivas no projeto dos dispositivos, em especial quando consideramos o prejuízo promovido por processos de delaminação e fratura dos materiais envolvidos, durante a fabricação e/ou manipulação, além do material/dispositivo ser submetido a tensões usuais e/ou choques acidentais durante sua vida útil. [3]

Além da busca por novos materiais, o avanço das últimas décadas nos conduziu à manipulação e síntese de dispositivos semicondutores cada vez menores, nas escalas micro e nanométrica com o objetivo de desenvolver novas aplicações. Foi demonstrado em nosso grupo que defeitos mecânicos introduzidos pelo processo de nanoindentação [4] e nanolitografia [5] podem ser utilizados para controlar o crescimento de nanoestruturas semicondutoras em locais específicos de um semicondutor. Logo, do ponto de vista de novos dispositivos de dimensões diminutas, o estudo das propriedades de materiais semicondutores em nano escala é também de grande interesse. No futuro, novos dispositivos baseados em

nanoestruturas crescidas em defeitos mecânicos, com aplicações em eletrônica e fotônica poderão ser fabricados de maneira mais precisa. [6]

Nessa tese, o sistema escolhido para o estudo das propriedades mecânicas é o óxido de zinco (ZnO), composto semiconductor do grupo II-VI, na forma de monocristais de baixíssima densidade de discordâncias [7]. O ZnO é mais macio do que outros semicondutores utilizados para o mesmo fim, como o GaN. Por esta razão, o estudo das propriedades mecânicas desse material se torna relevante e a probabilidade de defeitos mecânicos serem introduzidos durante o processo de fabricação ou utilização de dispositivos é significativa.

O estudo do processo de deformação mecânica de materiais tem sido realizado através da técnica de indentação, que permite a medida das propriedades mecânicas do material. Indentações oferecem informação sobre a dureza e elasticidade, entre outras propriedades. No caso do ZnO, seja na forma de cristais ou filmes finos, seu comportamento mecânico tem sido investigado, por meio de indentações em micro e nano escalas [8-15].

Kucheyev e colaboradores estudaram a deformação plástica de cristais de ZnO crescidos ao longo da direção [0001], sob forças entre 4 e 13 mN, usando uma ponta esférica com raio de aproximadamente 4,2 μm . A dureza estimada foi de 5 GPa e a elasticidade de ~ 111 GPa [9]. Através da microscopia eletrônica de transmissão, foi observado que o cristal se deforma através do escorregamento de planos atômicos ao longo do plano basal (0001) seguido de novas discordâncias cuja propagação se dá ao longo de planos piramidais [12]

Para filmes finos de ZnO, também com direção de crescimento [0001], foram reportadas durezas entre 3,1 e 7,5 GPa e elasticidades entre 150 e 310 GPa [8,11,15]. Coleman e colaboradores, compararam as propriedades de cristais e filmes finos. Os filmes finos apresentaram durezas e elasticidades sistematicamente maiores, com valores médios de dureza de $5,75 \pm 0,8$ GPa para filmes e $4,8 \pm 0,2$ GPa para cristais. A elasticidade estimada dos filmes finos de 310 GPa ± 40 GPa enquanto os cristais apresentaram valores de 143 ± 6 GPa. Essa grande variação foi atribuída à presença de defeitos pré-existent na microestrutura dos filmes induzidas pelo processo de crescimento e à influência do substrato (safira) na formação destes defeitos.

Ainda neste mesmo trabalho Coleman e colaboradores, realizaram a análise das propriedades mecânicas do plano (11 $\bar{2}$ 0) do ZnO e obtiveram valores de

dureza em torno de 2 GPa para cristais e 6,6 GPa para filmes. A diferença entre as propriedades mecânicas de grupos com orientação (0001) e (11 $\bar{2}$ 0), foi atribuída a direção da força aplicada em relação a orientação dos planos basais para ambos os planos do ZnO, que favoreceram o deslizamento entre grãos ao longo das direções que compõem esse plano. Os valores de elasticidade observados para superfícies foram de 318 GPa e 163 GPa, para filmes e cristais respectivamente [18].

Navamathavana e colaboradores, compararam as propriedades mecânicas de filmes finos e monocristais de ZnO [15]. Nos filmes, deformações residuais de pouca profundidade, em comparação com aquelas observadas nos cristais, foram produzidas pela indentação. A pequena penetração da ponta no filme e a deformação residual produzida foram atribuídas a ativação de discordâncias pré-existentes no material durante a indentação. Entretanto, os valores observados de dureza e elasticidade foram semelhantes para os dois sistemas, sendo 7,5 GPa e 155 GPa, para filmes e 7,2 GPa e 140 GPa, para os monocristais. A densidade de defeitos pré-existentes reportada foi 100 vezes menor quando comparado aos filmes estudados por Coleman.

Como outros semicondutores do grupo II-VI, o ZnO tipo wurtzita pode se transformar na fase cúbica de corpo centrado, típica para o NaCl, sob pressões relativamente modestas. A razão para isto é que a redução no parâmetro de rede causa uma interação coulombiana favorável ao aumento da fração iônica em detrimento da fração covalente da estrutura. A pressão capaz de induzir esta transformação de fase é da ordem de 10 GPa. A coexistência de fases pode se manter sob pressões inferiores a 15 GPa [7].

O mecanismo de emissão de luz em semicondutores é fortemente afetado pela presença de defeitos mecânicos no material. Discordâncias induzidas agem geralmente como centros de recombinação não radiativa, causando a redução na intensidade de luz emitida em algumas energias [10,14]. Esta recombinação é uma ferramenta extremamente útil no estudo do mecanismo de deformação plástica destes materiais.

Coleman e colaboradores analisaram também indentações em monocristais de ZnO pela técnica de catodoluminescência (CL) e concluíram que os defeitos se propagam muito além da região de contato nas direções que compõem o plano (0001), formando uma roseta ao longo das seis direções simétricas pertencentes a

este plano. A simetria da roseta sugeriu o deslizamento lateral dos planos basais durante a deformação mecânica dos cristais [10].

Takkouk e colaboradores fizeram a proposta de um modelo tetraédrico para a deformação que ocorre sob a superfície do ZnO. Neste trabalho, os autores relacionaram a força, e a profundidade de indentação com a extensão de propagação dos defeitos observados por catodoluminescência, através da medida do comprimento dos braços das rosetas. As imagens apresentadas continham rosetas com braços paralelos duplos, sugerindo que a formação de discordâncias ocorre igualmente em planos de átomos de zinco e átomos de oxigênio. [14].

Nesta tese, o processo de deformação de faces polares $\pm (0001)$ e não polares $(11\bar{2}0)$ ou $(1\bar{1}00)$ de cristais de óxido de zinco foi estudado. A morfologia dos defeitos induzidos no plano superficial e abaixo da superfície foi analisada utilizando microscopias de força atômica, eletrônica de transmissão e catodoluminescência. Indentações foram realizadas utilizando uma ponta com raio de curvatura submicrométrico, oito vezes menor do que o raio das pontas já reportadas na literatura, tendo como objetivo estudar regiões pequenas, livres de defeitos pré-existent e assim observar o mecanismo inicial de formação de defeitos mecânicos. A força mínima necessária para iniciar o processo de deformação plástica foi identificada para cada orientação cristalina. Pequenas deformações podem ter como consequência a modificação do parâmetro de rede cristalina de forma altamente localizada, a indução de zonas de stress e alteração nas propriedades óticas.

No capítulo 2, temos a descrição das propriedades do ZnO incluindo a regularidade da estrutura cristalina e seus principais planos cristalinos, a polarização elétrica espontânea e identificando a orientação das superfícies polares e não polares deste sistema. O método de crescimento e os tipos de defeitos pontuais extrínsecos que definem as propriedades eletrônicas deste semicondutor também são explorados.

No capítulo 3 apresentamos as técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho, incluindo detalhes da nanoindentação, da microscopia de força atômica, da microscopia eletrônica de transmissão e da catodoluminescência, acompanhadas das definições das propriedades mecânicas e dos modelos utilizados para o cálculo dessas propriedades.

No capítulo 4, a análise das propriedades mecânicas dos diferentes planos do ZnO é apresentada. A dureza e a elasticidade foram determinadas e discutidas, bem como a influência da geometria e tamanho da ponta utilizada para a indentação nas propriedades medidas.

No capítulo 5, apresentamos uma análise de microscopia de força atômica da deformação residual observada na superfície dos cristais em função da força aplicada pelo nanoindentador e da orientação cristalina do ZnO. O acúmulo de material ao redor das regiões deformadas é apresentado e discutido.

A microestrutura dos defeitos introduzidos por indentação, observada por microscopia eletrônica de transmissão, é apresentada no capítulo 6. Nesse capítulo, uma cuidadosa análise dos planos atômicos ativados pelo processo de indentação é realizada e um modelo que descreve a dinâmica do processo de nanoindentação é proposto.

Após a caracterização dos defeitos produzidos pela nanoindentação na superfície e no volume do cristal, apresentamos no capítulo 7 um estudo da influência dos defeitos mecânicos nas propriedades óticas do ZnO por catodoluminescência. A distribuição de tensão e a deformação residual e sua contribuição nas propriedades das diferentes faces do ZnO são discutidos em detalhe.

Um sumário, as conclusões e perspectivas desse trabalho são apresentados no capítulo 8.

2

Propriedades do óxido de zinco

Nesse capítulo apresentamos algumas das propriedades do ZnO tais como estrutura cristalina, propriedades mecânicas, polarização elétrica espontânea e identificamos a orientação das superfícies polares e não polares deste sistema. Não objetivamos aqui apresentar todas as propriedades do ZnO pois para isso existem bons artigos de revisão sobre esse material, [1,7] mas sim apresentar aquelas características e propriedades diretamente relacionadas com as experiências realizadas e os resultados obtidos nessa tese.

2.1 – Estrutura Cristalina

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade na qual os átomos ou íons se dispõem uns em relação aos outros. Quando eles se encontram ordenados, formando uma estrutura periódica bi ou tridimensional, podemos definir a estrutura do material como cristalina [16,17]. Para o ZnO, temos a pressão ambiente uma estrutura hexagonal formada por íons de Zn^{2+} e O^{2-} [7], denominada como wurtizita.

Na sequência de empilhamento desses átomos na estrutura cristalina do ZnO, cada camada é composta por átomos (ou íons) de Zn ou O, sendo que cada um desses átomos se encontra diretamente abaixo ou acima dos interstícios formados pelos átomos das camadas adjacentes, gerando um arranjo das camadas do tipo ABABABABABA. Na figura 2.1, é apresentado o modelo ideal de empilhamento atômico para a rede hexagonal. Em (a), onde o empilhamento é visto de cima, é possível observar que a distância entre os átomos primeiros vizinhos de uma mesma camada é constante, chamado de parâmetro de rede a enquanto em (b), a distância entre duas camadas iguais e ao longo do eixo perpendicular a estas camadas é apresentada e denominada por c . A célula unitária da wurtizita é apresentada na figura 2.1 (c), onde as camadas intercaladas de Zn e O, formam um empilhamento revelando duas estruturas hexagonais compactas, HCP, encaixadas.

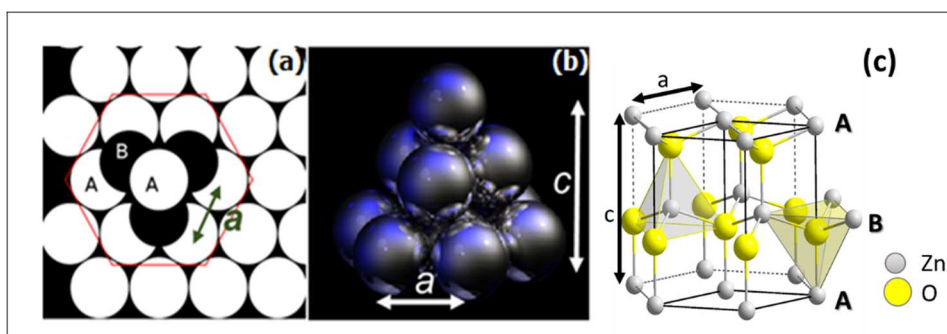


Figura 2.1 – Sequência de empilhamento HCP em 2 e 3 dimensões em (a) e (b), respectivamente e o ordenamento hexagonal formando a estrutura da wurtzita.

A estrutura cristalina apresenta planos atômicos característicos. Tais planos, para uma célula hexagonal, podem ser classificados como basais, prismáticos e piramidais, conforme apresentado na figura 2.2. São formalmente representados utilizando os índices de Miller-Bravais, bem como as direções que descrevem cada plano, e podem ter diferentes quantidades de átomos de Zn ou O em cada um deles.

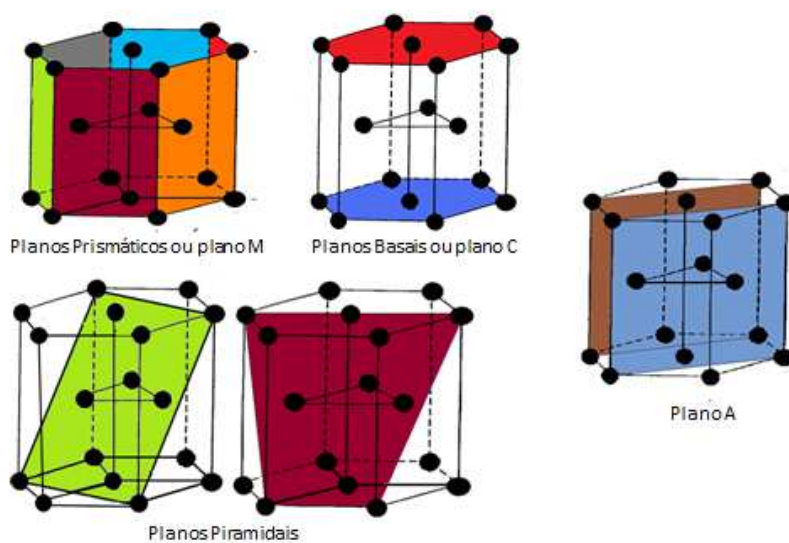


Figura 2.2 – Planos cristalinos característicos de uma estrutura cristalina HCP.

No caso do ZnO, assim como para a maioria dos compostos binários semicondutores do grupo II-VI, cada ânion O^{2-} é cercado por quatro cátions Zn^{2+} que formam um tetraedro e vice versa. A ligação química é do tipo covalente com hibridização sp^3 com uma grande contribuição iônica [7].

A wurtzita é a fase mais estável do ZnO. O controle do processo de crescimento sobre substratos cúbicos permite a obtenção da fase cúbica de face centrada, denominada “*zinc blend*”, já a fase cúbica de corpo centrado, de caráter iônico, denominada “*rock salt*”, somente pode ser obtida em altas pressões [7]. A célula

primitiva da wurtzita, mostrada na figura 2.3, que dá origem a uma célula unitária hexagonal, com parâmetros de rede $c = 5,20 \text{ \AA}$ e $a = 3,25 \text{ \AA}$, cuja razão (c/a) é $\sim 1,60$. Na mesma figura 2.3 são apresentadas as demais configurações possíveis para o ZnO.



Figura 2.3 Estruturas cristalinas possíveis para o ZnO.[1], íons O^- são representados como esferas pretas.

Os cristais podem ser preparados de tal forma que a superfície do cristal tenha diferentes orientações. Em geral, podemos encontrar cristais com plano superficial polar (0001) ou $(000\bar{1})$ e não polar $(1\bar{1}00)$ ou $(11\bar{2}0)$. As duas primeiras orientações dão origem a planos basais, normais ao eixo c do cristal, terminados em Zn e O respectivamente enquanto as outras duas orientações, dão origem a planos perpendiculares ao plano basal, sendo um normal a direção a da estrutura cristalina e o segundo fazendo um ângulo de 30° com a direção a do cristal. Estes planos são chamados respectivamente de $+c$, $-c$, a e m . A figura 2.4 exibe a esquerda a família de direções e planos a e m em um plano basal $\pm(0001)$ e a direita, os principais planos característicos da estrutura hexagonal em perspectiva.

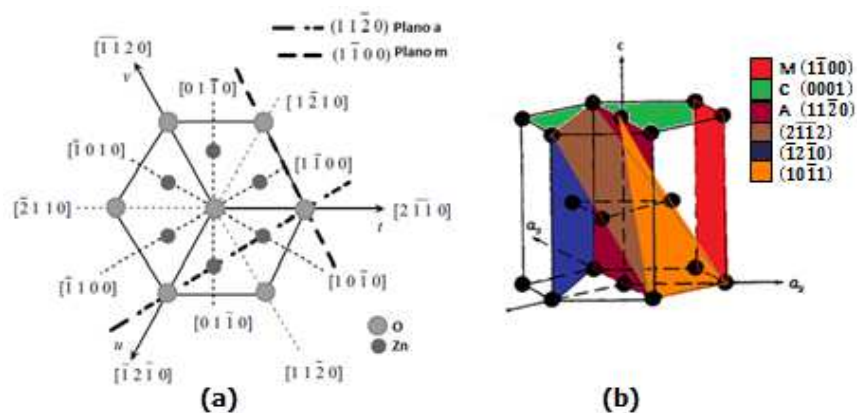


Figura 2.4 – Direções e planos em função do plano basal (a) e planos característicos de uma estrutura hexagonal (b).

2.2 – Técnicas de Crescimento

Sobre o crescimento de ZnO, podemos listar diversas técnicas como a deposição química na fase vapor [18], deposição a laser pulsado [19], deposição epitaxial por feixe de elétrons [20] e *sputtering* [21,22], têm sido usadas para o crescimento de filmes de ZnO. Para o crescimento de monocristais de ZnO, é comumente utilizado o processo “Czochralski”, onde um monocristal, chamado de grão, de ZnO de alta pureza é imerso em um cadinho contendo ZnO fundido. O grão (semente) é inserido no ZnO fundido, girado e retirado formando um lingote. O controle da velocidade de rotação e translação permite que seja obtido um cilindro monocristalino, posteriormente cortado em fatias denominadas “*wafers*”, conforme a orientação cristalina desejada [23]. Esse processo garante baixa densidade de defeitos lineares nos monocristais, conhecidas como discordâncias, tipicamente inferiores a 100 discordâncias/cm² [6]. No ZnO, discordâncias são introduzidas com baixas tensões e possuem maior mobilidade, em comparação com outros semicondutores com a mesma estrutura como o GaN [24]. As mesmas podem ser introduzidas durante a fabricação de dispositivos, bem como no crescimento do cristal. O processo inicial de deformação plástica deste semicondutor ainda não é conhecido, bem como a influência das discordâncias em suas propriedades.

Independentemente da técnica de crescimento utilizada, cristais de ZnO tendem a apresentar uma condutividade do tipo-*n*, ou seja, com elétrons como portadores majoritários de carga. Sua condutividade pode ser atribuída à incorporação de defeitos nativos, como vacâncias de oxigênio[25] ou à incorporação de impurezas como o hidrogênio durante seu crescimento [26].

2.3 – Polarização Elétrica Espontânea

O ZnO é formado por íons de zinco e oxigênio que formam uma ligação química com hibridização do tipo *sp*³ e um caráter iônico muito forte. A carga efetiva, associada à distância ao longo do eixo *c* entre bicamadas formadas por planos de Zn⁺ e O⁻ leva à formação de um momento de dipolo elétrico por unidade de volume, que dá origem à polarização espontânea do material. Esse momento de dipolo

elétrico é paralelo ao eixo c do cristal e aponta do oxigênio de uma bicamada para o zinco da bicamada seguinte.

Estimativas para a polarização espontânea no ZnO indicam uma densidade de cargas ligadas na superfície de aproximadamente, $\sigma \approx -0,057 \text{ Coulomb/cm}^2$. [27]. A polarização elétrica espontânea afeta as bandas de valência e condução do ZnO. Os elétrons livres no material tendem a se redistribuir a fim de compensar a polarização espontânea representada pelas cargas ligadas $+Q_{sp}$ e $-Q_{sp}$, reduzindo o campo elétrico interno. Dessa forma, elétrons tendem a se acumular junto a superfície c^- e uma região de depleção se formará adjacente a superfície c^+ . Em um wafer de ZnO com baixa concentração de portadores livres, o número de doadores ionizados será insuficiente para compensar a polarização espontânea das cargas e a energia das bandas (incluindo o nível de Fermi E_F) tenderá a se encurvar para cima, criando uma região de buracos (lacunas) denominada região de inversão, próxima a superfície c^+ . O oposto é observado na face c^- do cristal, conforme apresentado na figura 2.5.

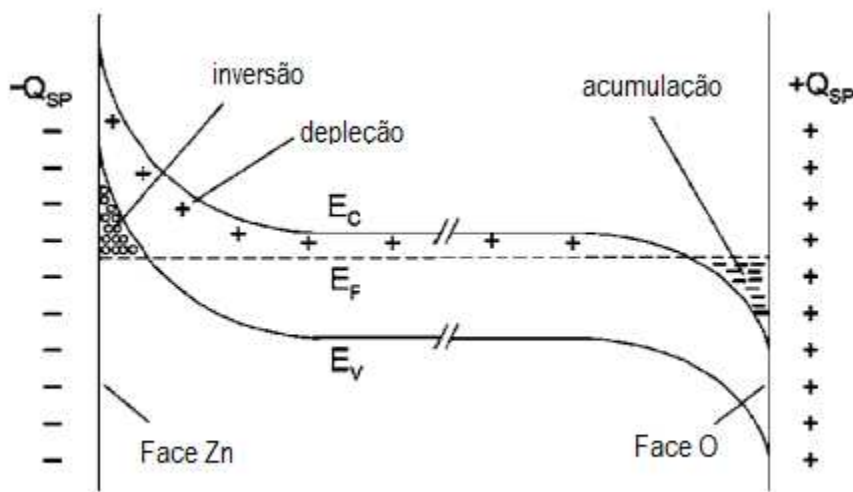


Figura 2.5 – Efeitos da polarização espontânea em um semicondutor tipo n. Elétrons livres se acumulam na face O gerando uma zona de depleção, distorção da energia das bandas e uma zona de inversão onde se concentram buracos. As cargas inicialmente associadas às superfícies são efeitos dipolares da ligação Zn-O [27].

Os planos polares são então normais ao eixo c e sua polaridade está associada à camada atômica mais externa de cada orientação. Planos $(000\bar{1})$ por definição terminados em oxigênio e planos (0001) terminados em zinco são então planos polares do cristal de ZnO. Os outros planos do tipo a e m possuem o mesmo número

de ions de Zn^{2+} e O^{2-} e não possuem nenhuma componente de dipolo elétrico, sendo então não polares.

Algumas propriedades dos materiais são influenciadas pelo caráter polar do cristal, tais como: crescimento do cristal, a geração de defeitos mecânicos, e a piezoelectricidade. [7] Por exemplo, é comumente observada em dispositivos crescidos ao longo da orientação c do ZnO, uma redução na eficiência de emissão de luz devido a polarização espontânea e piezoeletrica. [22] Para evitar este tipo de problema, cristais com outras orientações a e m têm sido utilizados. As superfícies não polares de ZnO possuem ainda características ópticas, acústicas e elétricas interessantes que podem ser exploradas para o desenvolvimento de novos dispositivos. [8].

2.4 - Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais envolvem conceitos de dureza, elasticidade e limite de escoamento. Muitos materiais são elasticamente anisotrópicos; isto é, o comportamento elástico varia de acordo com a direção cristalográfica. Em cristais hexagonais, existem cinco constantes elásticas independentes importantes para caracterizar a resposta do cristal às tensões externas. O tensor $\sigma_{\alpha\beta}$ é linearmente relacionado as componentes de deformação $\varepsilon_{\alpha\beta}$, conforme apresentado na equação 2.1.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad 2.1$$

Onde os índices 1,2,3,4,5 e 6 representam xx, yy, zz, yz, zx e xy, respectivamente, onde x, y, z são as direções ortogonais $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[01\bar{1}0]$ e $[0001]$. Na figura 2.6, temos a representação das componentes dos tensores em um sólido. As componentes que apresentam índices $\alpha \neq \beta$, são denominadas cisalhantes, também representadas por $\tau_{\alpha\beta}$.

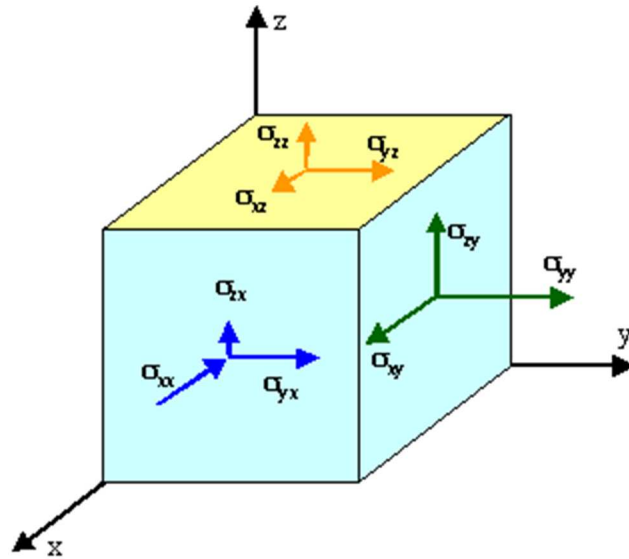


Figura 2.6 – Componentes do Tensor $\sigma_{\alpha\beta}$.

As constantes elásticas podem ser determinadas através da medida da velocidade de propagação de ondas (fonôns), transversais e longitudinais, no material e da densidade volumétrica do meio[28,29]. As constantes c_{11} e c_{33} correspondem a modos longitudinais ao longo das direções $[2\bar{1}10]$ e $[0001]$, enquanto as constantes c_{44} , c_{66} e c_{12} , correspondem aos modos transversais de propagação, onde constante $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$. A determinação da constante c_{13} pode ser feita através de medidas onde a direção de propagação forma um ângulo φ com a direção $[0001]$ do cristal. Neste caso as velocidades de propagação são denominadas “quase longitudinais”, QL, e “quase transversais”, QT, .A relação estabelecida para QL é apresentada na equação 2.2 [30]. A técnica utilizada para determinar tais velocidades é denominada espectroscopia de Brillouin.

$$v = \frac{1}{2}(c_{44} + c_{11} \sin^2 \varphi) + \sqrt{\frac{1}{4}[c_{11} \sin^2 \varphi + c_{44}(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) - c_{33} \cos^2 \varphi]^2 + (c_{13} + c_{44})^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi} \quad 2.2$$

O módulo elástico volumétrico B está relacionado às constantes elásticas, conforme apresentado na equação 2.3, [1,30].

$$B = \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2(c_{13})^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}} \quad 2.3$$

O módulo de Young (E) associado a uma stress aplicado uniaxialmente pode ser determinado em função do módulo de elasticidade volumétrico B e da razão de

poisson ν , de caráter anisotrópico. O módulo de Young é dado por $E = 3B(1 - 2\nu)$, onde a razão poisson para as direções $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[01\bar{1}0]$ e $[0001]$ é apresentadas nas equações 2.4, 2.5 e 2.6. A mesma notação é válida para os índices que representam as deformações uniaxiais ε_1 , ε_2 e ε_3 .

$$\nu_1 = \nu_{2\bar{1}\bar{1}0} = -\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{2\varepsilon_1} \quad 2.4$$

$$\nu_2 = \nu_{01\bar{1}0} = -\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}{2\varepsilon_2} \quad 2.5$$

$$\nu_3 = \nu_{0001} = -\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{2\varepsilon_3} \quad 2.6$$

O módulo de cisalhamento G , pode ser expresso em função das grandezas direcionais apresentadas acima, de acordo com a equação 2.7. O índice i utilizado representa a direção de aplicação da tensão.

$$G_i = \frac{E_i}{2(1 + \nu_i)} \quad 2.7$$

A tabela 1 apresenta alguns dos valores determinados para cristais de ZnO do tipo wurtzita para constantes elásticas, módulo de elasticidade volumétrico e módulo de Young, determinados por diferentes técnicas.

Tabela 1 - Algumas propriedades mecânicas do ZnO, obtidas por diferentes técnicas.

Propriedade	Faixa de valores reportados
c_{11}	157-246 GPa
c_{12}	82-127 GPa
c_{13}	64-118 GPa
c_{33}	183-270 GPa
c_{44}	38-75 GPa
c_{66}	34-115 GPa
B	133,7 - 183 GPa
E	111,2 - 155 GPa [19], [8]

Quando um monocristal é deformado sob tensão superior ao limite elástico suportável pelo material, a deformação plástica ocorre. Seções do cristal deslizam umas em relação as outras, através do escorregamento de planos cristalinos bem definidos, podendo até alterar a geometria da amostra.

O escorregamento de planos cristalinos pode ser determinado através do sistema de escorregamento mais provável. A identificação desses sistemas está ligada às densidades linear e planar de ocupação atômica. Quanto maiores as densidades, menor é a energia necessária para promover o escorregamento[31]. Sobre esse aspecto podemos considerar que o plano basal, é um forte candidato a escorregamento nas direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Outro fator importante no escorregamento dos planos atômicos é a orientação da força aplicada em relação ao plano a ser ativado (deslocado).

O parâmetro utilizado para definir a componente da tensão gerada pela força aplicada nos diversos planos atômicos de um cristal é chamado de fator de Schmid.[16,30] Na figura 2.7 são apresentadas as variáveis consideradas por Schmid, onde temos uma força tracionando um objeto cilíndrico de área transversal A , gerando escorregamento de planos internos de área A_s . A relação entre as áreas de aplicação da força trativa e de força cisalhante é:

$$A = A_s \cos \Phi \quad 2.8$$

A tensão aplicada por meio da força F sobre a área A , geram a tensão σ . O mesmo vale para a força cisalhante e a área A_s em relação a tensão cisalhante τ . O produto dos cossenos apresentado na equação 2.9 é o fator de Schmid.

$$\tau = \frac{F_s}{A_s} = \frac{\frac{F \cos \lambda}{\frac{A}{\cos \Phi}}}{\cos \Phi} = \sigma \cos \lambda \cos \Phi \quad 2.9$$

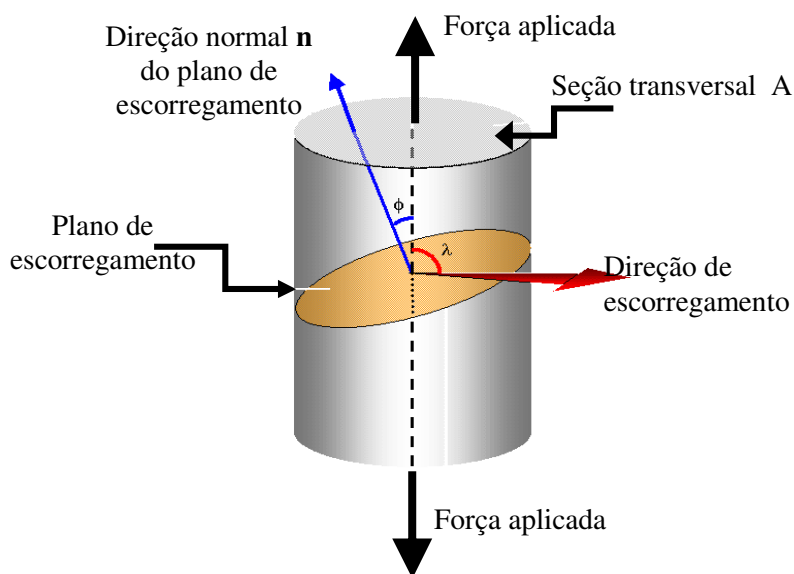


Figura 2.7 – Escorregamento de planos em um cristal tensionado.

O fator de Schmid assume um valor máximo em 0,5, quando os ângulos entre força e plano, ϕ , e entre a força e direção, λ , são iguais a 45° . Nesse caso, a tensão cisalhante também será máxima e é denominada como tensão cisalhante máxima resolvida. Este fator indica a distribuição de tensão ao longo dos possíveis sistemas de escorregamento e é considerado como a probabilidade de um dado plano escorregar em uma dada direção. A tabela 2 apresenta os sistemas de escorregamento mais prováveis para o ZnO, considerando o fator de Schmid. Um par plano-direção de escorregamento define um sistema de escorregamento.

Tabela 2 – Sistemas de escorregamento mais prováveis para o ZnO e seu fator de Schmid quando a força é aplicada a cada uma das faces do cristal

Face	Plano	Direção	Fator de Schmid
<i>c</i>	(0 $\bar{1}$ 12)	[01 $\bar{1}$ 1]	0,495
		[0 $\bar{1}$ 11]	
	(11 $\bar{2}$ 0)	[11 $\bar{2}$ 3]	0,449
		[$\bar{1}$ 1 $\bar{2}$ 3]	
	(01 $\bar{1}$ 1)	[11 $\bar{2}$ 3]	0,419
<i>m</i>	(0 $\bar{1}$ 12)	[01 $\bar{1}$ 1]	0,498
		[0 $\bar{1}$ 11]	
	(0 $\bar{1}$ 11)	[11 $\bar{2}$ 3]	0,419
<i>a</i>	(11 $\bar{2}$ 2)	[11 $\bar{1}$ 3]	0,449
	(11 $\bar{2}$ 0)	[2 $\bar{1}$ 10]	0,433

Apesar dos sistemas mais prováveis serem confirmados experimentalmente em testes de tensão e deformação, alguns autores reportaram situações que não são exatamente as esperadas de acordo com a distribuição de tensão dada pelo fator de Schmid [31,32].

O escorregamento de planos cristalinos introduz discordâncias em torno da região deformada. As discordâncias mais comuns são chamadas de aresta, parafuso e mista.

Discordância do tipo aresta é observada quando ocorre falha no empilhamento de tal forma que uma fração de um plano atômico é removida ou inserida. Essa ação gera o tensionamento da rede na região da falha. Podemos

identificar a magnitude e direção da distorção na rede cristalina, pelo vetor de Burgers representado pela letra **b**. A figura 2.8 mostra uma região livre de discordâncias (I) e uma discordância em aresta e seu respectivo vetor de Burgers (II).

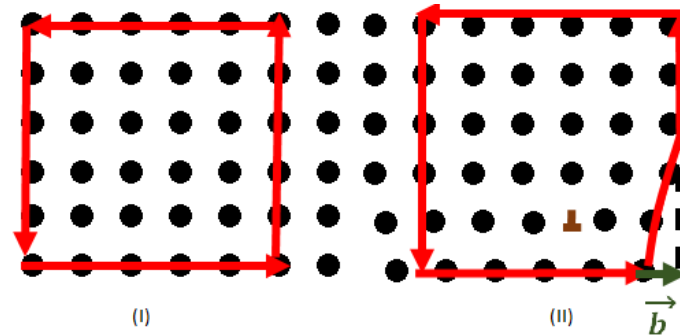


Figura 2.8 - Comparação de uma região livre de discordâncias (I) com uma região que contém uma discordância em aresta (II). O detalhe em (II) representa a linha da discordância perpendicular ao vetor de Burgers.

As discordâncias podem ser identificadas pela orientação do vetor de Burgers em relação a linha da discordância. O vetor de Burgers em discordâncias parafuso é sempre paralelo à linha de discordância enquanto para as discordâncias em aresta o vetor de burgers é perpendicular à linha da discordância. A figura 2.9 (I) apresenta um sistema que contém os três tipos de discordâncias. Onde uma discordância pode atravessar as faces de um material, começando como uma discordância em aresta e terminando como uma discordância parafuso, em detalhe (II) temos as regiões em aresta (A), mista (B) e parafuso em C.

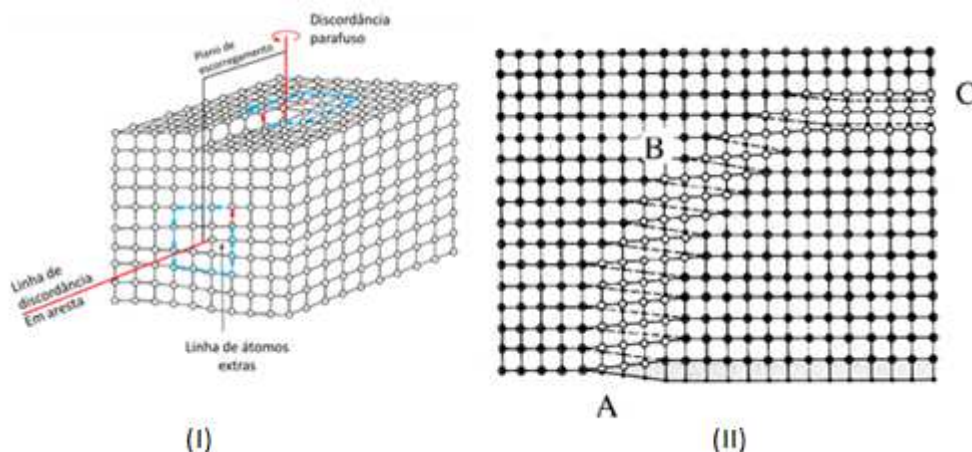


Figura 2.9 – Discordância mista que atravessa as faces do cristal. (I) discordâncias em aresta e parafuso com seus respectivos vetores de burgers. Trajetória da discordância mista no interior do material (II)

Durante um processo de deformação as discordâncias introduzidas podem se dissociar ou interagir produzindo novas discordâncias, desde que este processo seja

energeticamente favorável. O deslizamento mais provável ocorre sobre planos basais $\{0001\}$ nas direções $[11\bar{2}0]$, com vetor de burgers $b = \frac{a_0}{3}[11\bar{2}0]$, esse tipo de discordância pode eventualmente ser dissociada em discordâncias parciais $\frac{a_0}{3}[11\bar{2}0] = \frac{a_0}{3}[10\bar{1}0] + \frac{a_0}{3}[0110]$. Woo estudou defeitos em metais e ligas hexagonais, onde verificou que discordâncias em loop podem se nucleadas em planos, $\{11\bar{2}0\}$, $\{0001\}$ e $\{10\bar{1}1\}$, com os vetores de burgers $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$ ou $\frac{1}{2}\langle 0001 \rangle$ e $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ [32], respectivamente.

Bradby e colaboradores identificaram defeitos introduzidos durante a indentação na superfície c^+ de monocristais de ZnO. O mecanismo sugerido para o escorregamento de planos cristalinos foi o da nucleação súbita de discordâncias através do escorregamento de planos piramidais e basais, provavelmente os planos da família $\{10\bar{1}1\}$. A ordem dos processos de escorregamento e o mecanismo de deformação não foram descritos na literatura[12].

Uma das principais propriedades de um material é a resistência mecânica à deformação plástica, denominada dureza. Os primeiros ensaios foram realizados considerando a resistência ao risco, gerando uma escala qualitativa: a escala Mohs. Nesta escala, o diamante ocupa a mais alta posição (10) e o talco a mais baixa (1) [16]. A análise quantitativa foi possível com o desenvolvimento de ensaios penetrantes, onde uma ponta é empurrada contra a superfície sob ação de uma força controlada, conhecido como teste de indentação. A magnitude da dureza é estimada considerando a força e a forma da impressão residual observada após o teste, logo a geometria, tamanho da ponta e faixa de forças utilizadas no ensaio são fatores que interferem na medida. O Ensaio Brinel, um dos mais utilizados, considera a superfície deformada, enquanto o ensaio Meyer leva em conta a área projetada sobre a superfície, fornecendo a pressão média sobre a superfície, representando literalmente a resistência à penetração e relacionada ao limite de escoamento do material, à elasticidade e à resistência ao risco e etc. [36]. A medida da dureza foi realizada a partir de um indentador esférico em um ensaio Meyer, abordado em mais detalhes no capítulo sobre as técnicas experimentais.

A dureza de monocristais de ZnO com orientação superficial c^+ , foi reportada com valores entre 1,4 GPa e 4 GPa, para um ensaio utilizando uma ponta piramidal de quatro faces laterais (Vickers). Neste caso a dureza é dada por

$H_{vickers} = 1,85 \frac{P}{d^2}$, sendo d a diagonal da impressão residual e P a força aplicada.

Indentações utilizando uma ponta Berkovitz, cuja geometria é piramidal com 3 faces laterais, apresentaram dureza de 7,2 GPa. Indentações realizadas com ponta esférica apresentaram dureza em torno de 5 GPa. Este último resultado mencionado é o mais próximo dos ensaios realizados nesta tese, tendo como principal diferença a redução nas dimensões da ponta utilizada. Coleman, utilizou uma ponta com 4,3µm de raio, 16 vezes maior do que o raio da ponta utilizada nesta tese. O que permitiu a análise dentro de um volume ativado menor e provavelmente livre de discordâncias. Indentadores com raios menores representam áreas de contato reduzidas, conduzindo a um estudo do processo inicial de deformação do ZnO extremamente localizado em uma faixa de forças menor do que a apresentada na literatura.

A diferença observada nos valores de dureza e elasticidade para cristais com orientação superficial (0001) e (11 $\bar{2}$ 0) foi observada e atribuída ao escorregamento dos planos basais [11,12]. Sobre as propriedades mecânicas de cristais de ZnO com orientação (10 $\bar{1}$ 0), apenas um artigo reportou resultados, com dureza de 4 GPa, onde foi proposto que o mecanismo de escorregamento para indentações sobre as faces não polares, ocorre através do deslizamento de planos {01 $\bar{1}$ 0} nas direções $\langle \bar{2}110 \rangle$ [33].

3.1 - Nanoindentador

É o equipamento utilizado para a realização de medidas de elasticidade e dureza através da realização de testes de indentações e riscos nos materiais. O nanoindentador utiliza uma ponta de dimensões nanométricas que é pressionada contra a superfície da amostra a ser estudada. Durante o teste, tanto a força a ser aplicada pela ponta quanto o seu movimento são medidos por um transdutor capacitivo. Este dispositivo é formado por três placas paralelas, como apresentado na figura 3.1. O transdutor é formado por duas placas fixas I e II, onde é aplicado um potencial alternado de alta frequência em cada placa, com uma diferença de fase de 180° entre si e, uma placa móvel III. O potencial na placa móvel será correspondente a soma das contribuições das placas fixas, que pode ser generalizado por $V(t) = V_+ + V_-$, onde $V_{\pm}(t) = \frac{V}{2}(1 \pm \frac{z}{d})\sin \omega t$, z representa a posição da placa móvel, que pode assumir valores extremos de $\pm d$, sendo $2d$ a distância entre as placas I e II. Na posição central $V(t)$ é zero. O movimento da placa central ocorre quando um potencial V_{DC} é adicionado à placa central, induzindo então uma força eletrostática entre as três placas. Sob ação desse potencial, passamos a ter na placa móvel o potencial resultante $V(t) = V_{DC} + V_+(t) + V_-(t)$, que tem então a forma $V(t) = V_{DC} + A_R \sin \omega t$.

O sinal $V(t)$ passa por dois canais. O primeiro, conectado a um filtro passa alta que remove o sinal V_{DC} . Em seguida, o sinal passa por um amplificador lock-in para a medida da amplitude A_R . Essa amplitude é proporcional ao deslocamento da placa em relação à posição central. O segundo canal é conectado a um filtro passa baixa que remove o sinal de alta frequência, $A_R \sin \omega t$, em seguida passa por um sistema de feedback que controla o potencial aplicado V_{DC} . A força aplicada pela ponta sobre a superfície da amostra é proporcional ao quadrado do potencial V_{DC} aplicado e é controlada pelo sistema de feedback.

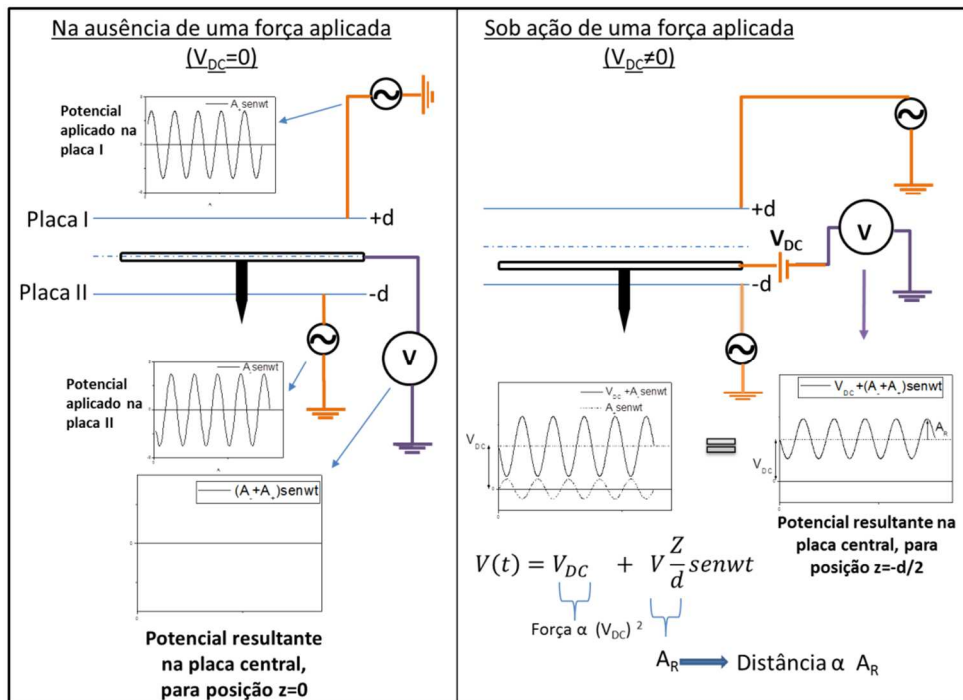


Figura 3.1 – Diagrama esquemático do funcionamento do indentador baseado em um transdutor capacitivo de três placas Na ausência de uma força aplicada e durante a aplicação de uma força.

A determinação das propriedades mecânicas é realizada através da análise da curva de nanoindentação que é composta de um ciclo de carga e descarga. Na curva de carga, a ponta entra em contato com a superfície e a força aplicada é aumentada a uma taxa constante, até um valor máximo estipulado. Quando o valor máximo é atingido, a força aplicada passa a ser reduzida à mesma taxa, formando a curva de descarga. Se a tensão aplicada pela ponta na superfície, durante a curva de carga, excede o limite de escoamento do material, teremos a combinação dos regimes de deformação elástico e plástico. Caso contrário, podemos classificar o regime de deformação como puramente elástico.

Na figura 3.2 o processo típico de indentação é descrito. Uma ponta de raio R , esquematizada em (a), é pressionada contra a superfície com uma força P . Ao alcançar a força máxima P_{max} , a ponta atinge a profundidade máxima de penetração h_{max} , como visto em (b), o gráfico da força aplicada em função da profundidade de penetração é apresentado. Note que a profundidade de contato entre a ponta e a superfície h_c é diferente de h . Em (c), temos evolução temporal da força durante a indentação.

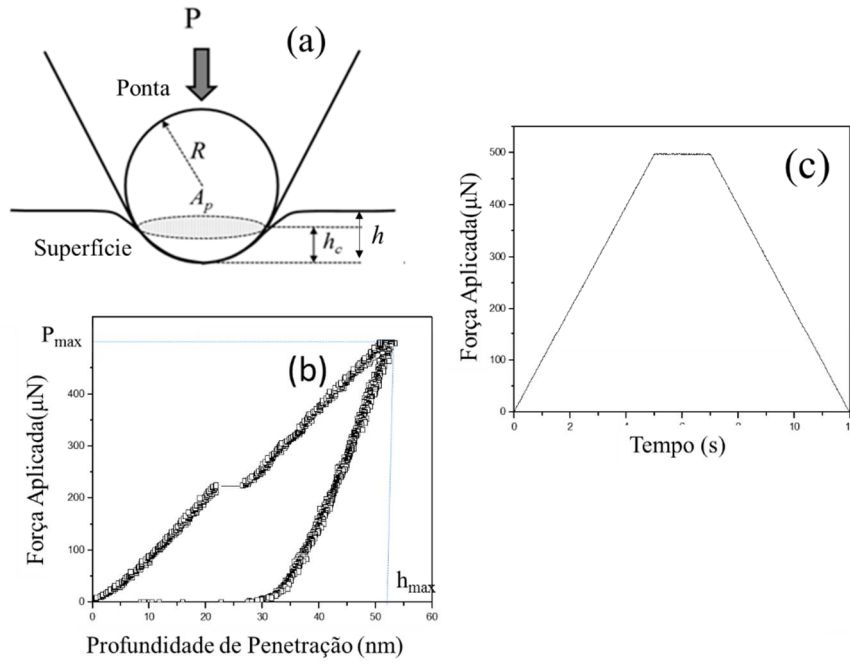


Figura 3.2 - Esquema de interação ponta esférica - superfície (a), curva de carga e descarga (b) e curva de força em função do tempo (c)

A curva apresentada na figura 3.2 (b) permite a determinação da rigidez de contato S e da profundidade de contato, h_c , atingida pela ponta. Com estes parâmetros podemos determinar a área projetada de contato quando a carga máxima é atingida. Através da análise da curva de descarga, podemos calcular alguns parâmetros do material indentado tais como elasticidade, rigidez, e a dureza do material.

Todas as propriedades extraídas de um teste de indentação levam em consideração a área de contato projetada A_p . A calibração do sistema é feita utilizando uma amostra padrão de quartzo fundido cuja elasticidade é de 69,6 GPa. A função de área resultante desse processo de calibração é apresentada na equação 3.1.

$$A_p = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} \quad 3.1$$

Considerando a superfície de contato esférica podemos reescrever a área como mostrado na equação 3.2

$$A_p = 2\pi R h_c - \pi h_c^2 \quad 3.2$$

Comparando as equações 3.1 e 3.2 podemos definir as constantes C_0 e C_1 para um valor conhecido de raio, ou permitir que o sistema ajuste a melhor curva para um conjunto de pontos, fornecendo as constantes de forma que podemos determinar o raio da ponta utilizada. Na figura 3.3 apresentamos o gráfico contendo as funções das equações 3.1 e 3.2, acompanhadas de uma imagem de uma ponta conossférica utilizada e da representação da região relativa à medida do raio de curvatura. O ponto de interseção entre as duas curvas indica um limite para aplicação da equação 3.2, considerando que o termo h_c^2 será muito menor que o termo $2\pi R h_c$. A ponta utilizada para as indentações neste trabalho tem raio médio de 260 nm e é muito menor do que as pontas esféricas reportadas na literatura. Com isso, temos a chance de promover e estudar a deformação em volumes muito pequenos do material, provavelmente livres de qualquer discordância previamente existente no cristal.

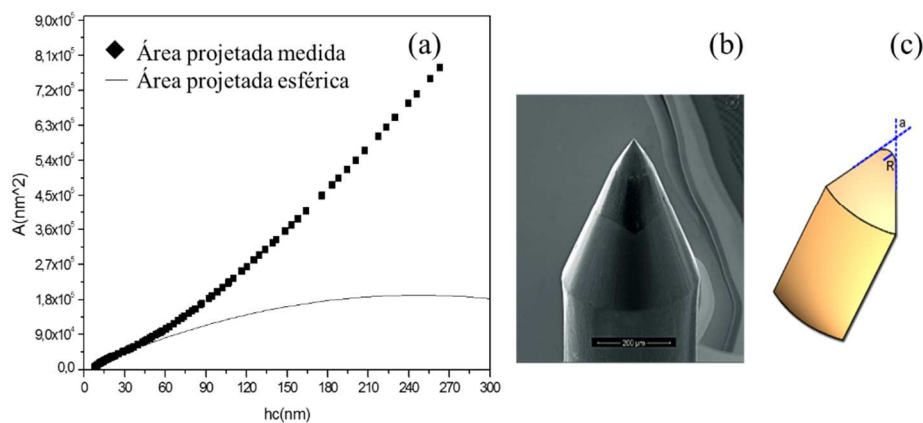


Figura 3.3 – Em (a), análise da curva de área e comparação com o modelo simplificado apresentado na equação 3.2. Uma imagem fornecida pela Hysitron de uma ponta conossférica similar a utilizada é vista em (b) e em (c) a representação do raio de curvatura para ponta conossférica.

A distinção exata do início do processo de deformação plástica nos materiais semicondutores ainda não está bem esclarecida. Duas curvas típicas de indentação no ZnO nos regimes elástico (a) e plástico (b) são apresentadas na figura 3.4. É interessante notar que a curva na qual ocorre a deformação plástica, próximo da aplicação da força máxima há uma descontinuidade abrupta na curva de carga, esta descontinuidade é denominada evento *pop-in* e está associada à súbita geração de novas discordâncias no material decorrente do limite de escoamento ter sido alcançado. Não está claro até o momento, como ocorre o processo inicial de nucleação destas discordâncias ou mesmo se este é o estágio inicial de deformação

plástica do ZnO, tendo em vista que a sensibilidade da medida interfere na identificação de descontinuidades de pequena extensão.

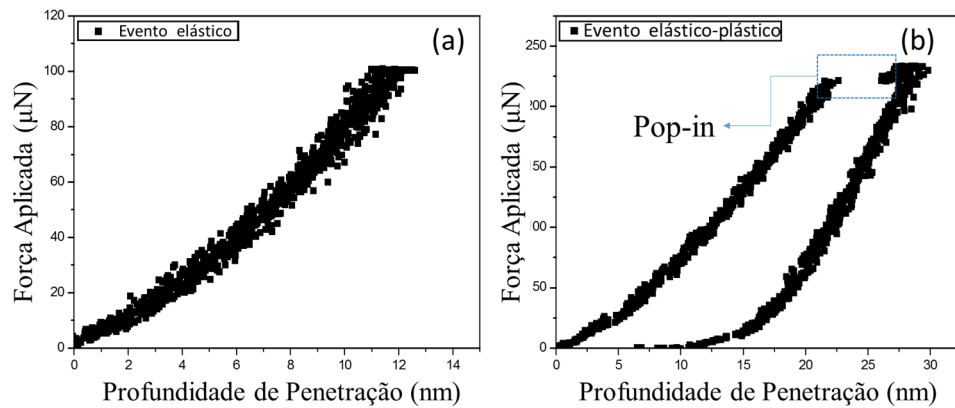


Figura 3.4- Curvas de força versus profundidade de penetração em regime puramente elástico (a) e regime elástico-plástico (b)

Todas as indentações realizadas durante esse trabalho foram feitas com o Nanoindentador Triboscope da Hysitron instalado no Laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio e apresentado na figura 3.5.



Figura 3.5 – Nanoindentador Hysitron triboindenter.

3.1.1 Comportamento Mecânico e Propriedades

Sob ação de uma força externa um material cristalino tende a se deformar. Inicialmente ocorre a deformação elástica devido à compressão (ou tração) da estrutura na vizinhança da região de contato, porém esse processo é completamente reversível, ou seja, ao retirarmos a força aplicada, o material relaxa recuperando sua forma original. Quando o limite elástico é alcançado o sistema tende a se deformar de forma irreversível, denominada deformação plástica. Este limite é denominado limite de escoamento, também conhecido como *Yield stress*, e está associado à intensidade da tensão aplicada na superfície do material.

Em escala atômica a deformação elástica é caracterizada por deformações que produzem pequenas alterações nas posições dos átomos e distorcem ligações interatômicas. A elasticidade representa a resistência à deformação, ou seja, à separação dos átomos localmente.

3.1.2 – Modelos Elásticos adotados

O modelo que há mais de um século descreve o processo de deformação elástico entre corpos é o modelo de contato elástico de Hertz. A teoria de contato descreve a forma da área de contato e como ela evolui com o aumento da carga aplicada. Para duas superfícies esféricas em contato, o círculo de contato de raio a pode ser calculado a partir da força aplicada P , do raio R das superfícies esféricas do indentador e do módulo elástico combinado E^* , conforme descrito pela equação 3.3,

$$a^3 = \frac{3}{4} \frac{PR}{E^*} \quad 3.3$$

onde E^* é o módulo elástico combinado do indentador e da amostra expresso por:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'} \quad 3.4$$

E e E' representam o módulo de Young indentador e da amostra, respectivamente, analogamente temos a razão de Poisson representada por ν e ν' .

Hertz propôs que a relação entre o deslocamento elástico total e o raio de contato é dado pela equação 3.5.

$$\delta = h = \frac{a^2}{R} \quad 3.5$$

A profundidade de contato pode ser determinada geometricamente pela equação 3.6. Conforme podemos observar na figura 3.6.

$$R^2 = (R - h_c)^2 + a^2 \quad 3.6$$

Considerando apenas deslocamentos cujo $h_c^2 \ll 2Rh_c$, a relação se reduz à equação 3.7.

$$h_c = \frac{a^2}{2R}, \text{ ou seja, } h = 2h_c \quad 3.7$$

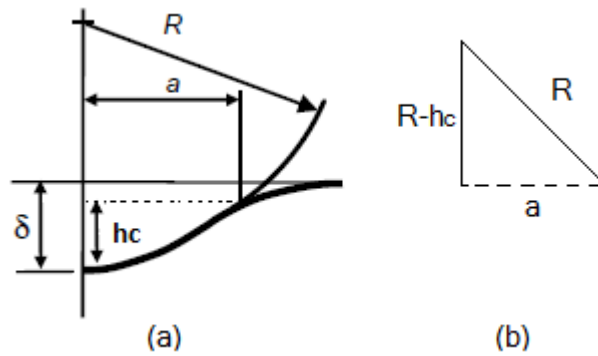


Figura 3.6 - Relação entre as variáveis deslocamento elástico máximo, raio de contato e raio da ponta do indetador (a) e relação trigonométrica utilizada (b).

A partir das equações 3.3 e 3.8 podemos definir a força aplicada como uma função da profundidade de contato, conforme apresentada na equação 3.8.

$$P = \frac{8}{3} E^* (2R)^{1/2} h_c^{3/2} \quad 3.8$$

A força P aplicada uniaxialmente pode introduzir componentes de stress trativo, compressivo e cisalhante por todo o volume ativado durante a deformação. Hertz descreveu as componentes do stress em coordenadas cilíndricas, como como funções direcionais σ_r , σ_θ , σ_z . Conforme as equações 3.9, 3.10 e 3.11 abaixo [37], válidas para a posição $r < a$ no plano $z=0$: O termo p_0 é a magnitude da pressão induzida sobre a área projetada de raio a .

$$\frac{\sigma_r}{p_0} = \frac{1-2\vartheta}{2} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{z}{u^{\frac{1}{2}}} \right)^3 \right\} + \frac{3}{2} \left(\frac{z}{u^{\frac{1}{2}}} \right) \left[(1-\vartheta) \frac{u}{(a^2+u^2)} + (1+\vartheta) \left(\frac{u^{\frac{1}{2}}}{a} \right) \tan^{-1} \left(\frac{a}{u^{\frac{1}{2}}} \right) - 2 \right] \quad 3.9$$

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_\theta}{p_0} = & \frac{1-2\vartheta}{2} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{z}{u^{\frac{1}{2}}} \right)^3 \right\} + \frac{3}{2} \left(\frac{z}{u^{\frac{1}{2}}} \right)^3 \frac{a^2 u}{(a^2 z^2 + u^2)} \\ & + \frac{3}{2} \left(\frac{z}{u^{\frac{1}{2}}} \right) \left[(1-\vartheta) \frac{u}{(a^2 + u^2)} + (1+\vartheta) \left(\frac{u^{\frac{1}{2}}}{a} \right) \tan^{-1} \left(\frac{a}{u^{\frac{1}{2}}} \right) - 2 \vartheta \right] \end{aligned} \quad 3.10$$

$$\frac{\sigma_z}{p_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{z}{u^{\frac{1}{2}}} \right)^3 \frac{a^2 u}{(a^2 z^2 + u^2)} \quad 3.11$$

A componente cisalhante do stress que atua sobre o plano rz de coordenadas cilíndricas é apresentado na equação 3.12.

$$\frac{\tau_{rz}}{p_0} = \frac{3}{2} \left(\frac{r z^2}{(a^2 z^2 + u^2)} \right) \left[\frac{a u^{\frac{1}{2}}}{(a^2 + u)} \right] \quad 3.12$$

Onde $u = (r^2 + z^2 - a^2) + [(r^2 + z^2 - a^2)^2 + 4a^2 z^2]^{\frac{1}{2}}$. A partir das componentes do stress apresentadas, podemos escrever as componentes de stress principal denominadas σ_1 , σ_2 e σ_3 , são apresentadas nas equações 3.13, 3.14 e 3.15.

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} + \left\{ \left(\frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} \right)^2 + \tau_{rz}^2 \right\} \quad 3.13$$

$$\sigma_2 = \sigma_\theta \quad 3.14$$

$$\sigma_3 = \frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} - \left\{ \left(\frac{\sigma_r + \sigma_z}{2} \right)^2 + \tau_{rz}^2 \right\} \quad 3.15$$

A componente cisalhante principal, correspondente ao stress cisalhante, é dada pela equação 3.16. Com base nestas relações foi descrito o comportamento da distribuição de tensões na região imediatamente abaixo a superfície deformada, apresentada no capítulo 4.

$$\tau_{13} = \frac{1}{2} |\sigma_1 - \sigma_3| \quad 3.16$$

Pharr e colaboradores mostraram que para todos os indentadores de simetria axial existe uma relação entre a rigidez elástica S , a área projetada A_p e o módulo elástico combinado E^* ou E_r , conforme equação 3.17. A rigidez pode ser determinada graficamente durante um teste de indentação. Na figura 3.7, temos uma reta do trecho inicial da curva de descarga, onde a força aplicada sobre a superfície do material é gradativamente removida. A inclinação dessa curva se caracteriza como a derivada da força em função da profundidade, e fornece a rigidez S , anteriormente mencionada, [38].

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A_p}} \text{ ou } E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_p}} \frac{dP}{dh} \quad 3.17$$

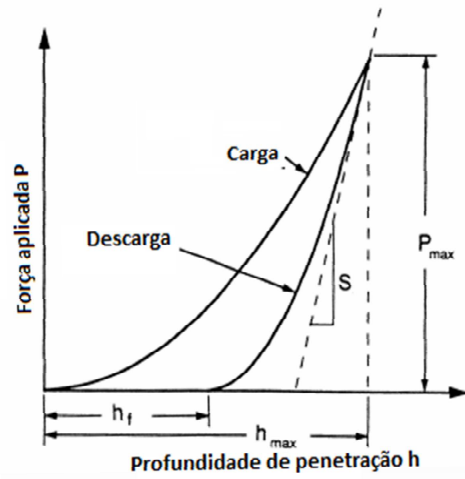


Figura 3.7 – curva de força versus profundidade de penetração gerada durante um teste de indentação.

Para Pharr e colaboradores, a profundidade de contato h_c e a profundidade de penetração h seguem uma relação distinta da apresentada na equação 2.8. Ela é dada pela 3.18 e permite a determinação da profundidade de contato a partir da curva de força.

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad 3.18$$

Onde ε é uma constante geométrica associada ao indentador, sendo 0.75 para indentadores esféricos.

3.2 - Microscopia de Força Atômica

Os AFM utilizados neste trabalho são: o modelo Multimode da Veeco, controlado pela eletrônica Nanoscope IIIa e o modelo NX10 da Park system, instalados no Laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio e mostrados na figura 3.8. As imagens das indentações foram realizadas utilizando pontas de silício com raio de curvatura menor que 10 nm e o microscópio foi operado no modo de não contato.



Figura 3.8 - Microscópios de Força atômica utilizados nesse trabalho. Multimode III a (a) e NX10 (b).

Na microscopia de força atômica, a imagem de topografia, dependendo do modo de operação do microscópio, é originada pela detecção da força ou de gradientes de força provenientes da interação atômica da ponta do microscópio com a superfície da amostra. As forças que podem ser detectadas são de natureza intermolecular, podendo ser atrativas ou repulsivas. Ambas, causam a deflexão do conjunto haste-ponta, conhecido como *cantilever*. Esta deflexão é detectada com o auxílio de um feixe de laser que incide sobre o *cantilever* e é refletido em um fotodetector, conforme figura 3.9. Este detector registra a posição de incidência do laser e a transmite ao sistema de controle e realimentação do microscópio. A varredura da superfície pode ser feita em modo contato, não contato e contato intermitente, podendo ser efetuada a medida em qualquer tipo de amostra sem necessitar de câmaras de vácuo ou de superfícies condutoras. As imagens geradas pelo AFM possibilitam a caracterização morfológica, e a medida de diversas propriedades físicas dos materiais.

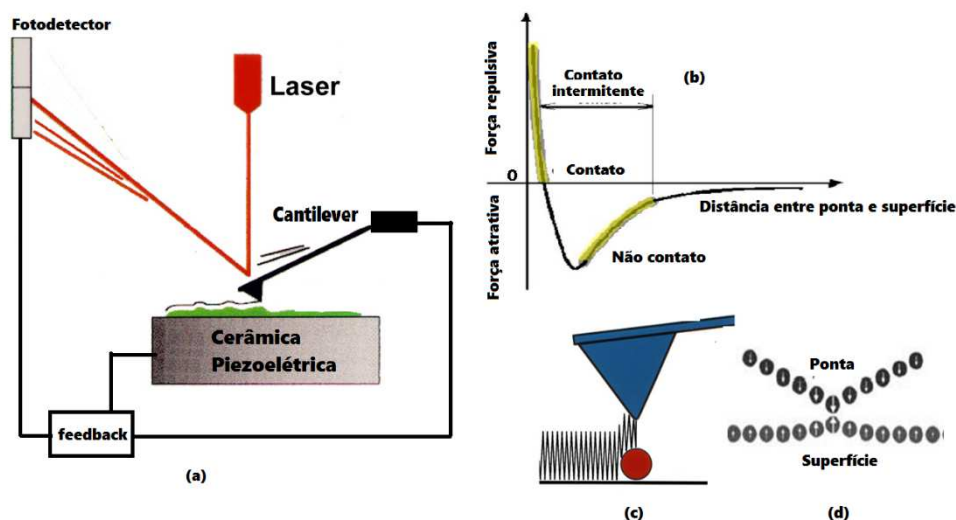


Figura 3.9 – Funcionamento do microscópio de força atômica (a), acompanhado do gráfico de força versus distância explicitando os regimes de operação (b) e em (c) e (d) o movimento oscilante do cantilever em modo contato e a respectiva interação atrativa entre os átomos da ponta e da superfície analisada.

Neste trabalho imagens de indentações foram realizadas no modo não contato. Neste modo a ponta oscila com frequência e amplitude determinada, enquanto varre a superfície. A interação entre a ponta e a superfície é atrativa e a distância é controlada. O sistema de controle tem como base de comparação pequenas variações de amplitude produzidas pelo gradiente de força detectado ponto a ponto. A figura 3.10 apresenta a amplitude de oscilação em função da frequência para os casos de oscilação livre e sob interação atrativa. Ao interagir com a superfície, ocorre a diminuição da frequência de oscilação do cantilever e consequentemente, a amplitude de oscilação medida, para a frequência de ressonância livre, diminui. Esse sinal é utilizado pelo sistema de controle do microscópio para monitorar a distância entre a ponta e a superfície durante o processo de varredura.

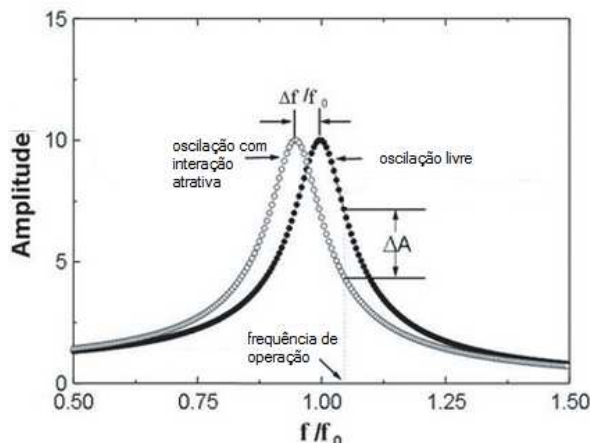


Figura 3.10 - Amplitude de oscilação em função da frequência para o cantilever do AFM em dois regimes distintos: sem interação (●) e sob interação (○). A frequência aqui está normalizada pela frequência de ressonância do cantilever sem interação (f_0) com a superfície.

Nesta tese foram utilizadas pontas de silício do modelo PPP – NCHR[38], conforme pode ser visto na figura 3.11. O cantilever destas pontas é recoberto com 30nm de alumínio e frequência nominal de ressonância é de $\sim 330\text{kHz}$.

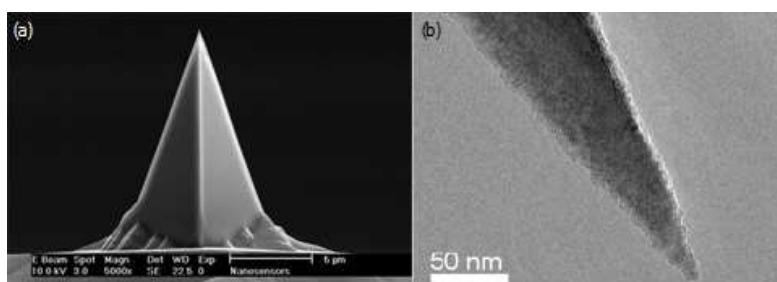


Figura 3.11 – Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) da ponta PPP-NCHR utilizada neste trabalho. (a) Perspectiva mostrando altura da ponta e em (b) imagem ampliada da ponta.[39]

Um fator de forte influência nas imagens topográficas é a forma geométrica da ponta do AFM, que pode introduzir artefatos. Esse efeito é apresentado na figura 3.12 onde colocamos em escala a ponta utilizada e um perfil do furo produzido pelo nanoindentador. Em (I), uma ponta cujo raio de curvatura é da mesma ordem de grandeza do furo resulta em uma imagem deformada cujas dimensões não correspondem à realidade. Como contraponto, em (II) uma ponta de dimensões muito menores do que o furo a ser observado resulta em uma imagem cujas dimensões correspondem a do objeto observado, a rigor sempre ocorre esse efeito denominado convolução, com a redução das dimensões da ponta podemos torna esse efeito pouco relevante.

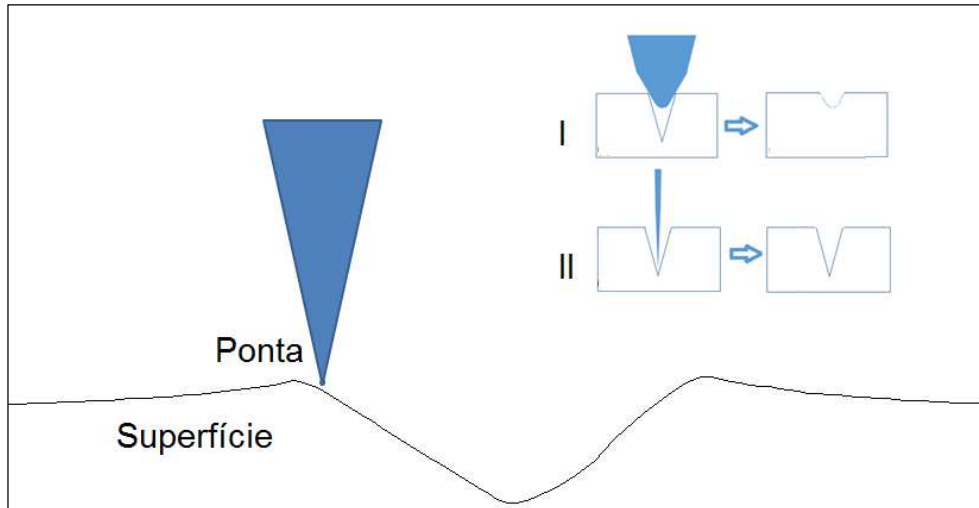


Figura 3.12 - Efeitos decorrentes da convolução entre a geometria da ponta e a topografia da superfície com uma ponta. Para um raio elevado (I). Condição ideal (II).

Além da convolução, a imagem de topografia pode sofrer influência de pequenas inclinações decorrentes da montagem da amostra sobre o porta amostras ou mesmo de inclinações do porta amostra em relação à base da cerâmica piezelétrica utilizada para a varredura. Essas variações são corrigidas através do processamento de imagens. Em geral, corrigimos a imagem utilizando a subtração de uma função polinomial obtida através da imagem original. Esse procedimento pode ser feito ajustando a função a partir de cada linha que compõe a imagem, ou seja, corrigindo a inclinação linha a linha. Outra possibilidade é a análise do perfil médio das linhas, realinhando a área de varredura a partir de uma função média. Imagens não corrigidas escondem detalhes e interferem na medida de qualquer estrutura que componha a superfície. Neste trabalho adotamos o método de correção da área da imagem com uma função linear correspondente à média de todas as linhas que compõem a imagem. A figura 3.13 apresenta o efeito da correção produzido sobre o perfil de linha que compõe a imagem.

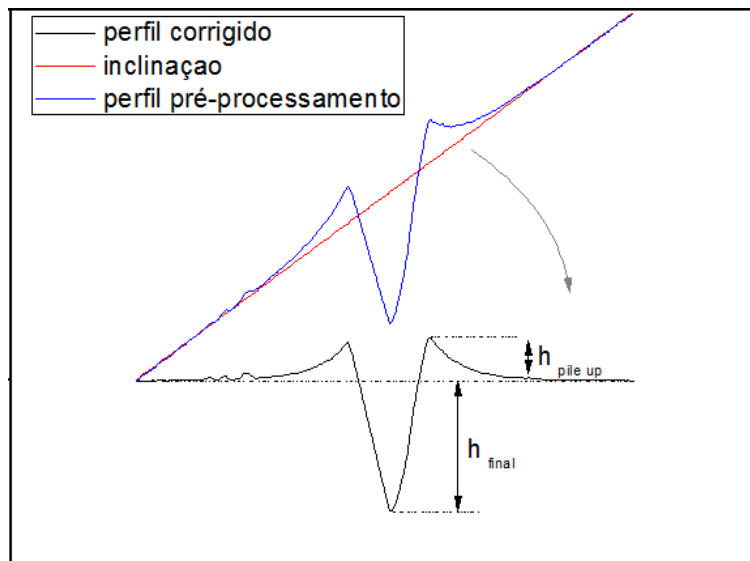


Figura 3.13 – Correção na inclinação da imagem topográfica.

Após o alinhamento da imagem topográfica, a medida da profundidade e extensão das indentações pode ser realizada. Na figura 3.14 é apresentada uma das indentações analisadas por AFM e o perfil de uma linha que atravessa a indentação. A seta vermelha na superfície é escolhida como ponto de referência enquanto a profundidade é medida como a distância vertical entre a seta de referência e o ponto mais baixo da imagem.

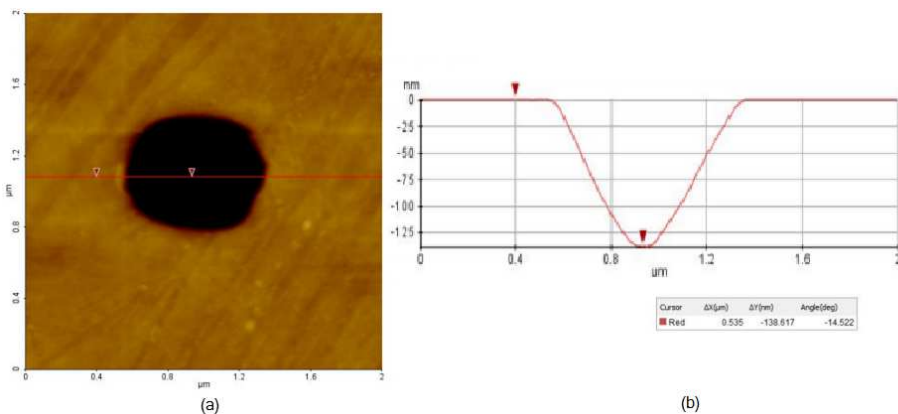


Figura 3.14 - análise do perfil de indentações utilizando imagens AFM.

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna a vácuo com uma pressão da ordem de 10^{-2} mtorr. Os elétrons são difratados pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica. A condição de difração obedece a lei de Bragg [40].

Dois contrastes são possíveis nesta análise através do controle da abertura localizada no plano focal da lente objetiva. O contraste é dito de campo claro quando a imagem é formada apenas pelo feixe transmitido, onde os detalhes são realçados escuros sobre um fundo claro. Se a imagem é formada apenas pelo feixe difratado, terá detalhes realçados claros em fundo escuro. O padrão de difração pode ser observado quando uma abertura, no plano de imagem, é ajustada. O padrão de difração é composto por spots (pontos) claros em um fundo escuro. Cada spot corresponde a um ponto no espaço recíproco que representa um plano (hkl) no espaço real [40,41].

A imagem gerada pelo feixe transmitido é fortemente dependente da microestrutura e a morfologia observada varia com o plano de transmissão escolhido. A amostra em análise é girada a pequenos ângulos, de forma que apenas uma direção satisfaça a condição de difração, a direção do vetor \mathbf{g} da rede recíproca. Toda a morfologia (defeitos, discordâncias, contornos de grão) cujas orientações não sejam ortogonais ao vetor da rede recíproca será realçada na amostra [40]. Diversos tipos de defeitos podem ser observados por esta técnica. Por exemplo, defeitos pontuais, que produzem distorção na rede por falta ou substituição de um átomo na sua estrutura regular, ou discordâncias produzidas pelo escorregamento de planos atômicos. A densidade de defeitos influencia nas propriedades de um dispositivo, positiva ou negativamente, o que torna a investigação do processo de formação e propagação de discordâncias extremamente relevante.

A observação de discordâncias segue o critério de visibilidade (condição de difração), que depende da orientação do vetor de Burgers e do vetor \mathbf{g} do espaço

recíproco. Se g e b forem ortogonais, existe contraste na imagem. Em geral, a amostra é girada a pequenos ângulos para maximizar o contraste. O melhor contraste define a orientação de b e permite a classificação das discordâncias em aresta ou parafuso. O mesmo critério é válido para identificar sistemas de escorregamento em uma estrutura cristalina deformada plasticamente. A Figura 3.15 mostra a imagem de TEM de um monocristal de ZnO, apresentada por Bradby e colaboradores [12]

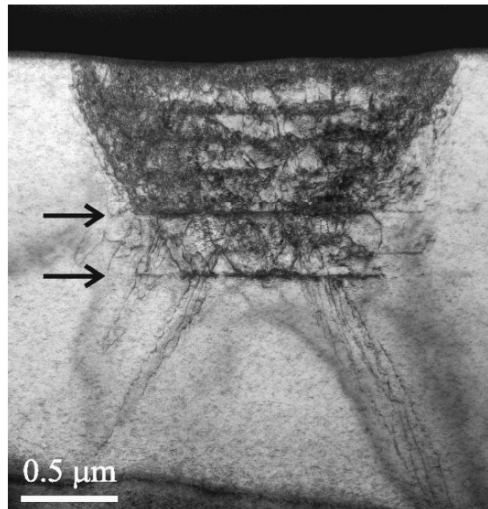


Figura 3.15 - Seção transversal de uma indentação observada por MET. As linhas horizontais sugerem movimento dos planos basais e as linhas diagonais o deslizamento dos planos piramidais [19].

Todas as imagens de TEM apresentadas nesta tese foram feitas pela pesquisadora Jying Huang, com o uso de um microscópio PHILIPS CM200 FEG (FEI Company) operado a 200 KeV e instalado no Departamento de Física da Universidade Estadual do Arizona (ASU).

3.4 Catodoluminescência

Os experimentos envolvendo CL foram realizados na Universidade Estadual do Arizona pelo Dr. Reid Juday. Para essas medidas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura equipado com um espectrômetro Gatan Mono CL2 e um tubo fotomultiplicador Hamamatsu R943-02 pode ser visto na figura 3.16.



Figura 3.16 – Microscópio eletrônico de varredura equipado com o espectrômetro Gatan Mono CL2.

A catodoluminescência (CL) é uma ferramenta poderosa na caracterização de materiais. A CL ocorre através da excitação de um elétron a partir da banda de valência até a banda de condução. Estes estados excitados decaem produzindo fótons, fônons e elétrons auger. O resultado mais comum da análise CL é um espectro de intensidade de luz em função do comprimento de onda. Muita informação pode ser obtida a partir do espectro de luminescência, incluindo a energia do gap, níveis de energia de doadores e receptores, regiões tensionadas, composição de ligas, níveis de energia irradiada por defeitos e energia de ligação de éxcitons [42,43]. Na figura 3.17, temos algumas das transições eletrônicas primárias que ocorrem durante um experimento CL. No ponto A temos um elétron, partindo do catodo do microscópio eletrônico de varredura (MEV), penetrando a amostra. Este elétron é denominado elétron primário e tem energia entre 1 e 30 KeV. A interação deste elétron com o sólido gera muitos efeitos: (i) emissão de raios-x, (ii) elétrons retroespalhados, (iii) elétrons secundários, (iv) o elétron primário excita um elétron da banda de valência para a banda de condução, criando

pares elétron buraco, como mostrado no ponto B da figura. Uma vez formado o par elétron buraco, elétron e buraco tendem a ocupar o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência, conforme apresentado nas regiões C, durante esse processo ocorre a emissão de fônons e fótons de comprimento típico infravermelho. Existem diversos métodos de recombinação possíveis para o elétron e o buraco. O mais provável é a formação de éxcitons, com uma interação similar à do átomo de hidrogênio, onde o estado ligado dos portadores é devido a interação atrativa Coulombiana. Para a conservação de energia fônons e fótons de baixa energia podem ser emitidos.

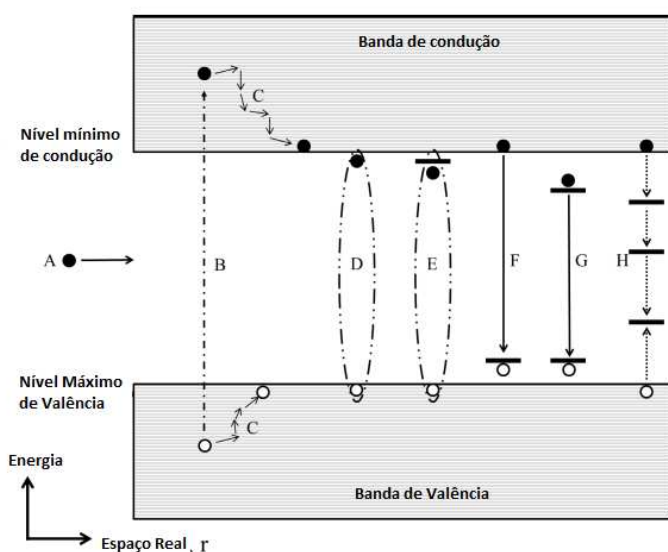


Figura 3.17 - Mecanismo de formação de portadores e decaimento durante a catodoluminescência. (A) elétrons primários, (B) geração de pares elétron/buraco, (C) Emissão de fônons e fótons no infravermelho (D) éxcitons livres, (E) éxcitons ligados, (F) transição de estados livre/ligado, (G) pares doadores e receptores. (H) recombinação não radiativa através de defeitos [42].

A semelhança do éxciton com o modelo do átomo de hidrogênio permite que utilizemos as mesmas relações de energia de ligação e raio de órbita apresentados no modelo de Bohr. Assumimos que as órbitas estabelecidas pelos pares elétron-buraco são grandes o suficiente para considerarmos o meio contínuo com permissividade elétrica uniforme. O limite do raio de órbita do éxciton é de aproximadamente 3,1 nm. Assumindo um volume esférico relativo a esta órbita máxima podemos chegar a uma região onde 10482 átomos estão contidos (para o ZnO). O estado fundamental de energia para o Éxciton é de aproximadamente $E_1=24,4\text{meV}$. Uma vez que um éxciton é gerado, o elétron e o buraco podem se recombinar, emitindo fônons de energia $E_{\text{hv}}=E_g-E_1$, que é representado no ponto D da figura. Éxcitons podem se localizar sobre defeitos e impurezas no cristal. No

ponto **E** temos um éxciton localizado em um sítio doador. A recombinação de energia neste caso é do tipo $E_{hv}=E_g-E_l-E_b$ onde E_b é a energia de ligação do éxciton ao defeito.

Nos pontos F e G, ocorre a recombinação de forma que os portadores tornam-se localizados sobre um estado doador ou aceitador no *gap* de energia. A transição entre estados livres e ligados ocorre quando um buraco (elétron) na banda de condução se recombina com um elétron (buraco) sobre o receptor (doador). Existe ainda, a possibilidade da recombinação em um par doador-receptor, mostrado no ponto G, onde ambos estados estão localizados em impurezas. Inicialmente ambos estão neutros, e após a recombinação, as impurezas são carregadas. Devido ao carregamento e a atração coulombiana posterior, a energia desta recombinação é dada por $E_{hv}=E_g-E_A-E_D + (e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r)$, onde E_A ou E_D é o nível de energia do doador ou do receptor, respectivamente. A energia eletrostática muitas vezes é desconsiderada para simplificar o problema porém quando o material tem, alta densidade de dopantes essa energia coulombiana pode ser considerável.

Portadores excitados podem também se recombinar de forma não radiativa. Este caso ocorre quando a energia do elétron é dissipada na emissão de fônons e na excitação de elétrons Auger, geralmente devido a defeitos que funcionam como “armadilhas” no *gap*. Tal evento é representado no ponto H da figura 3.17.

4.

Caracterização Mecânica do ZnO por Nanoindentação

Em testes de nanoindentação, observa-se que o estágio inicial de deformação plástica do ZnO está associado ao movimento abrupto da ponta do indentador, penetrando a amostra durante a aplicação da carga, no qual o cristal cede abruptamente a pressão aplicada. Este evento é conhecido como *pop-in*, e geralmente é associado a impressão residual na superfície da amostra resultante do deslizamento de sistemas de escorregamento primários no cristal.

Estudos anteriores sobre os cristais de ZnO reportam propriedades mecânicas como elasticidade e dureza, utilizando pontas com raios de curvatura muito maiores do que o utilizado nesta tese. A redução do raio da ponta do indentador permite a análise de deformações plásticas produzidas numa faixa de forças menor do que as utilizadas normalmente, sob áreas também muito menores. Consequentemente, o volume do material ativado tende a ser reduzido e provavelmente livre de discordâncias pré-existentes. Neste capítulo, é apresentada uma análise estatística dos eventos de *pop-in* para diferentes orientações cristalinas do ZnO.

Procedimentos

As indentações foram realizadas em cristais de ZnO não dopados, crescidos pelo método hidrotérmico [43], com densidade de discordâncias inferior a $100/\text{cm}^2$ [6]. A face polar c^+ (0001) e a não polar m ($1\bar{1}00$) foram indentadas. Antes de qualquer indentação, as amostras foram limpas com um banho de acetona em ultrassom por 15 min, seguido por um jato de metanol e finalmente aspergidas com um fluxo de nitrogênio. O nanoindentador foi operado à temperatura ambiente, utilizando nossa ponta conossférica de raio de 260 nm. Durante cada indentação a força aplicada foi variada de forma controlada, em função do tempo, enquanto a

penetração da ponta na amostra foi medida. A força aplicada foi linearmente aumentada por 5 segundos, em seguida a força máxima referente ao intervalo anterior foi mantida constante por 2 segundos e finalmente a força aplicada é linearmente reduzida durante 5 segundos. Aproximadamente 200 indentações foram feitas em cada cristal com forças entre 0,1 mN e 8,0 mN. Para forças de intensidade superior a 0,3mN, a distância entre as indentações foi mantida em 10µm, enquanto para indentações com forças inferiores a esse valor a distância entre elas foi mantida em 0,3 µm. Esta distância entre as indentações foi escolhida após a realização de testes preliminares e visa evitar inicialmente a interação entre discordâncias de diferentes indentações que se propagam a partir de cada região indentada. Para o regime de forças menores, essa probabilidade de ocorrer interações entre diferentes indentações é minimizado devido ao menor stress compressivo induzido durante a indentação e consequentemente, o número de defeitos plásticos introduzidos ser menor.

Resultados e Discussão

1. Comparação entre os planos c^+ e m do ZnO

Curvas de força para as faces c^+ e m são apresentadas na figura 4.1. A profundidade de penetração máxima da ponta para uma força aplicada de 3,0 mN para o cristal c^+ foi de 220 nm, enquanto para a face m a uma força máxima de 3,0 mN, a ponta atinge uma maior penetração no cristal chegando a ~ 270nm para o caso apresentado. Isso é um indicativo de que o plano c^+ apresenta maior resistência a deformação mecânica do que o plano m do ZnO. Em geral, devido a recuperação elástica, a profundidade final de todas as amostras é menor do que a profundidade máxima de penetração. Esse efeito é mais pronunciado na amostra c^+ do que na m o que indicaria uma maior recuperação elástica desse plano.

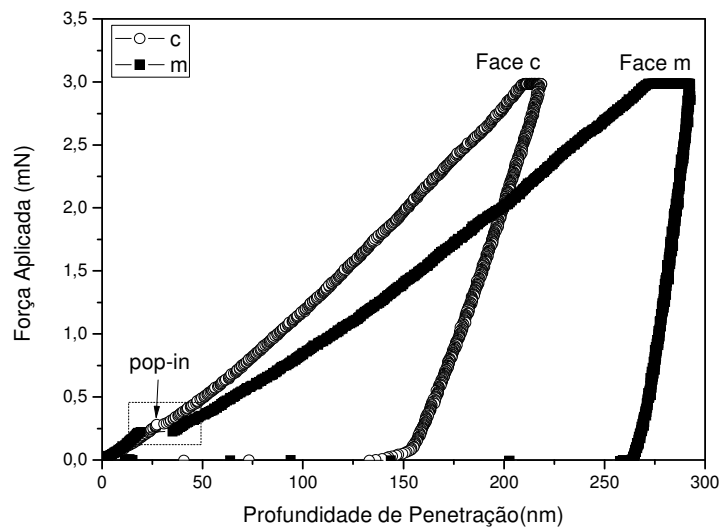


Fig.4.1 - As curvas de força aplicada em função da profundidade de penetração resultantes da indentação sobre as superfícies **c** e **m**, com força máxima de 3,0 mN. Em detalhe, temos os eventos de *pop-in* observados em cada face.

O trecho inicial de cada curva foi ajustado utilizando o modelo elástico de Hertz do ponto inicial de contato, entre força e a superfície, e a profundidade de penetração no limiar do evento de *pop-in*. A função base é do tipo $F(h) = Ah^{\frac{3}{2}}$, sendo F a força aplicada como função da profundidade de penetração h e A a constante de proporcionalidade determinada pelo ajuste. A figura 4.2 mostra a curva de nanoindentação de cada amostra acompanhada da respectiva função ajustada seguindo o modelo de Hertz. Em detalhe, é mostrada a região de cada curva que foi ajustada. Observamos que os valores de R^2 são satisfatórios porém o ajuste não é perfeito. A qualidade do ajuste é analisado pela discrepância entre os valores observados e esperados determinada pelo parâmetro R^2 ou coeficiente de determinação, onde $R^2 = 1 - \frac{\sum_1^n (y - y')^2}{\sum_1^n (y - \bar{y})^2}$, o termo $\sum_1^n (y - y')^2$ é conhecido como soma dos quadrados dos resíduos ou Chi^2 , e o termo $\sum_1^n (y - \bar{y})^2$, como a soma dos quadrados sobre o valor médio. Quanto mais próximo R^2 for do valor 1 melhor é o resultado do ajuste.

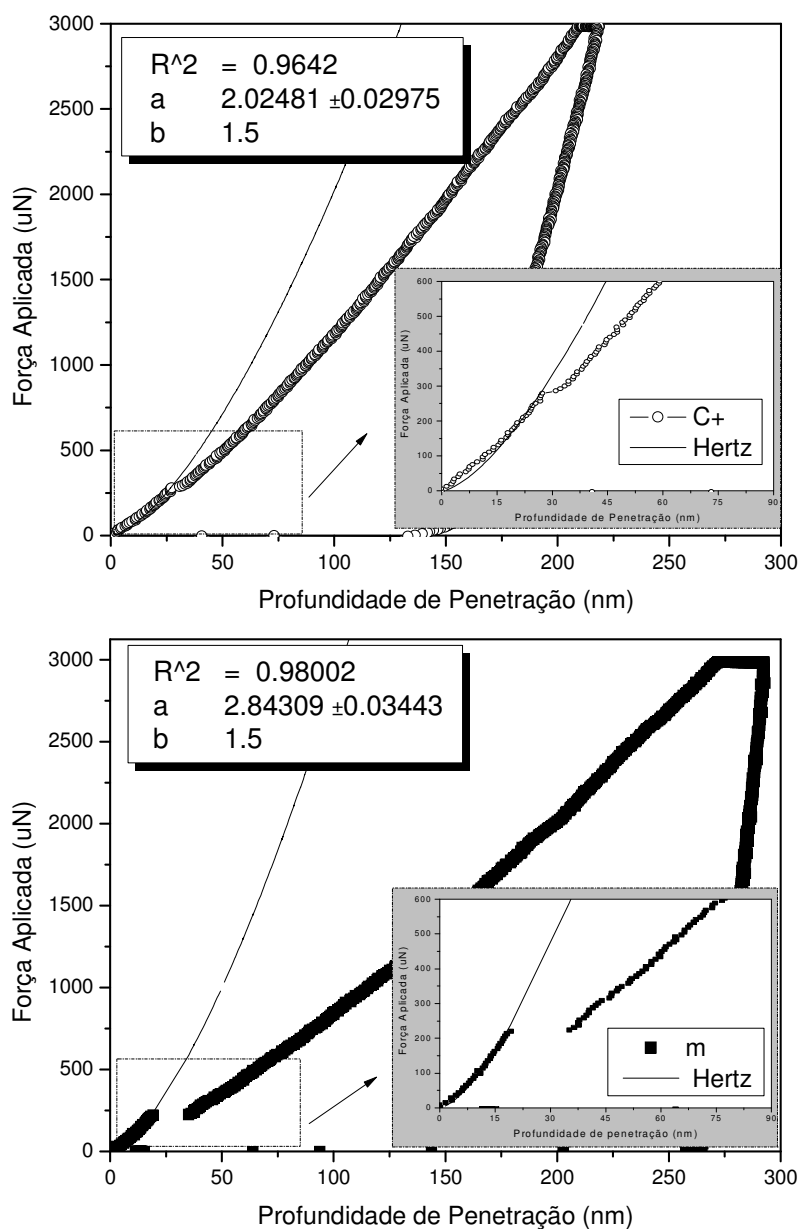


Figura 4.2- Curvas de força aplicada em função da profundidade de penetração para as faces *c+* e *m* acompanhadas da função modelada por Hertz considerando o intervalo pré-*pop-in*.

A leve discrepância entre as curvas de força e as respectivas curvas, ajustadas seguindo Hertz, pode ser provocada por irregularidades na forma geométrica da ponta que não é perfeitamente esférica. O modelo de Hertz considera superfícies livres de qualquer irregularidade, o que não ocorre no mundo real.

Da curva obtida por Hertz, podemos determinar os valores de E_r observados para as duas faces do cristal. Obtivemos $E_r = 94$ GPa e 132 GPa para as faces *c+* e

m respectivamente. Considerando então para a ponta de diamante um módulo de Young de 1141 GPa e uma razão de Poisson de 0,07 [47], determinamos que os valores de elasticidade para cada uma das faces do cristal de ZnO valem 100 GPa e 140 GPa para as faces $c+$ e m respectivamente.

Quando uma força é aplicada sobre a superfície do material, uma região abaixo da superfície é tensionada. Através do modelo de hertz podemos estudar a distribuição da tensão cisalhante em função da profundidade de penetração e da força aplicada. A condição escolhida para a análise é o limite elástico do material. Essa distribuição é apresentada na figura 4.3 abaixo, para as nossas amostras, e estão calculadas para a força normal aplicada pela ponta do indentador imediatamente antes do evento de *pop-in* observado nas figuras 4.1 e 4.2. As curvas apresentadas na figura 4.3 indicam os pontos abaixo da superfície igualmente tensionados e a região de máxima tensão cisalhante, conforme equação 3.16.

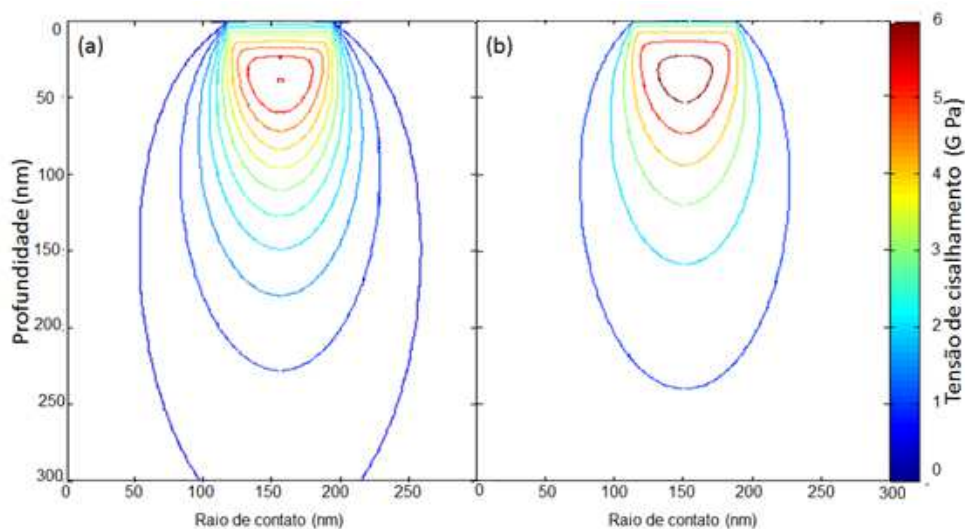


Figura 4.3 - Distribuição de tensão de cisalhamento calculada por hertz. em (a) para $c+$ e em (b) para m .

Podemos observar em na figura 4.3(a), para o plano $c+$, que a tensão máxima de cisalhamento aplicada pela ponta no cristal é de 5,5 GPa, situada 26 nm abaixo da superfície e imediatamente abaixo da ponta do indentador. Em (b) podemos ver, para o plano m , que a tensão máxima atingida é de 6 GPa e está localizado a 14 nm. Estas distâncias formam determinadas considerando a profundidade da zona de máxima tensão extraída do gráfico. Nesta análise, a condição escolhida tem uma profundidade de contato h_c que é subtraída do valor identificado no gráfico. Estas tensões seriam suficientes para promover o

escorregamento dos planos atômicos nas diferentes faces do cristal. Na região sob tensão é máxima abaixo da superfície, seria a princípio mais provável gerarmos discordâncias dentro do volume do material e longe de sua superfície. Estas discordâncias formariam loops fechados dentro do próprio cristal[45]. Serão apresentados, no capítulo 5, resultados que demonstram que as discordâncias geradas pelo processo de nanoindentação começam sempre na interface de contato entre a ponta do indentador e a superfície do cristal.

Ao analisarmos com cuidado esse movimento abrupto da ponta do indentador durante a aplicação da força verificamos que os eventos de *pop-in* acontecem para uma faixa grande de valores de força aplicada como mostra a figura abaixo. Na figura 4.4 apresentamos em (a) três eventos de *pop-in* observados nas curvas de nanoindentação do plano *c+* e em (b) três eventos de *pop-in* observados para a amostra *m*. Podemos observar em detalhe a região descontínua das curvas de indentação de cada cristal, onde eventos de *pop-in* foram observados com as forças variando de 250μN até 310 μN para a face *c+* e valores entre 213 μN até 250 μN para o plano *m*.

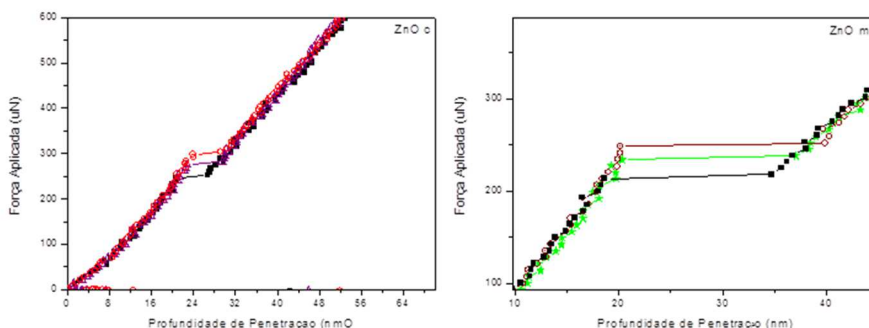


Fig. 4.4- Eventos *pop-in* para cada amostra, observados para forças entre 200mN e 300mN para *c+* e *m*.

Para analisar os eventos de *pop-in* uma série de indentações idênticas foram realizadas usando força máxima de 300μN, com taxa de carga e de descarga da ponta contra a superfície de 60μN/s. Os eventos de *pop-in* para estas curvas foram observados para uma extensa faixa de forças aplicadas. Foi interessante notar também a presença de múltiplos eventos *pop-ins* em todas as amostras. Para a amostra *c+*, os eventos *pop-ins* foram observados entre 158 μN e 312 μN, apresentando uma distribuição unimodal com valor médio de 235μN. Para a amostra *m*, foram observados *pop-ins* entre 167 μN e 345μN. Os *pop-ins* para *m*,

apresentaram uma distribuição de caráter bimodal, com dois picos localizados em 315 μ N, o pico principal, e 125 μ N, o pico secundário. A frequência dos eventos de *pop-in* em função da força aplicada para cada curva é apresentada na figura 4.5.

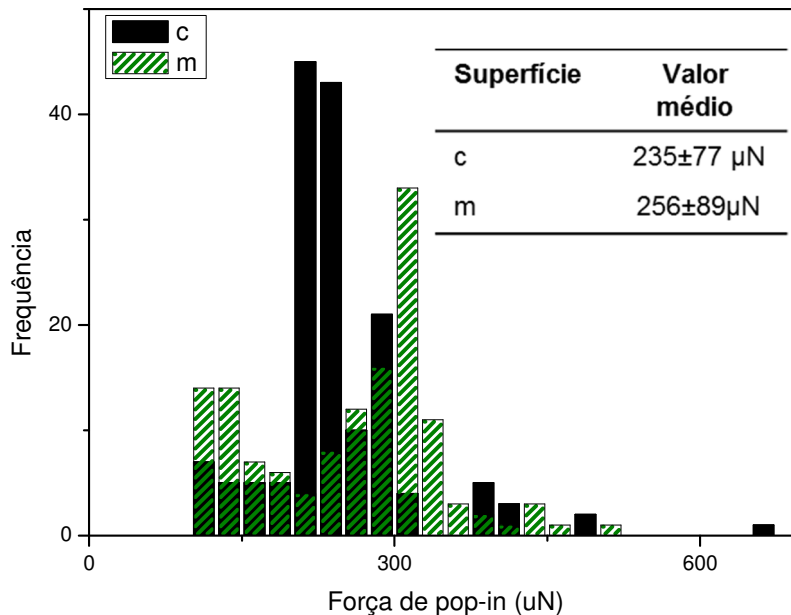


Fig.4.5 - Histograma dos eventos de *pop-in* para as amostras **c+** e **m**.

A probabilidade de que o primeiro evento de *pop-in* ocorra aumenta com o aumento da força aplicada. A figura 4.6 apresenta a probabilidade de ocorrência dos eventos de *pop-in* em função da força aplicada pela ponta do nanoindentador, determinada através da função de distribuição acumulada dos eventos. Para forças menores do que 100 μ N, não conseguimos detectar nenhum evento de *pop-in*. A partir de 100 μ N de força aplicada, os eventos são ativados para os planos **c+** e **m**. Entre 100 μ N e 225 μ N, ocorrem *pop-ins* nas duas faces do cristal com maior probabilidade para eventos para o plano **c+** do que para o plano **m** ZnO. A partir desta força, a probabilidade de se observar *pop-ins* é maior para o plano **m** do que para o plano **c+** do ZnO.

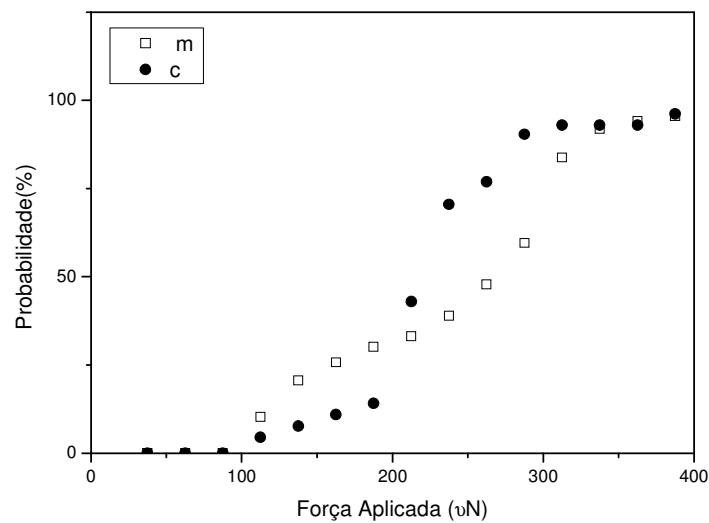


Figura - 4.6 - Probabilidade de que eventos de pop-in para os planos $c+$ e m do ZnO.

É importante ressaltar aqui que as faces $c+$ e m do ZnO possuem diferentes módulos elásticos como visto acima. Consequentemente, as tensões de cisalhamento aplicadas pela ponta no cristal são diferentes para as duas faces, sendo de $\sim 4,5$ GPa para o plano m e de $\sim 4,0$ GPa para o plano $c+$. Logo, é a princípio mais fácil ativar os sistemas de escorregamento no plano m do que no plano $c+$ do ZnO, considerando a força mínima de $100\mu\text{N}$.

A extensão dos eventos de *pop-in* também apresentou uma grande variação para os planos $c+$ e m do cristal. A face $c+$ apresentou *pop-ins* com extensão entre 1 nm e 10 nm, enquanto a face m , apresentou *pop-ins* com extensão entre 1 nm e 38 nm. O gráfico de força no *pop-in* em função da extensão do evento é apresentado na figura 4.7.

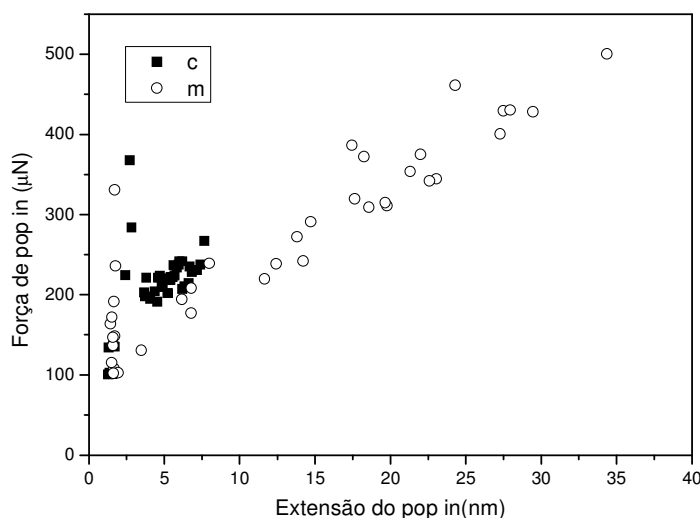


Figura 4.7 - Força observada no pop-in em função da extensão de penetração da ponta durante os eventos.

Na figura 4.7 temos a extensão dos eventos pop-in para as faces $c+$ e m , sendo de menor extensão na face c . Este resultado indica que esta face apresenta maior resistência a deformação plástica. Para ambas as faces, o comportamento dos eventos para extensões superiores a 3 nm aumentou linearmente com a força. A grande variação de resultados com extensão inferior a 3 nm pode ser associada a sensibilidade da medida.

2. Comparação entre os planos $c+$ e $c-$ do ZnO

Além de compararmos as nanoindentações entre as faces $c+$ e m do cristal de ZnO, comparamos também os resultados das indentações nos planos (0001) $c+$ e (000 $\bar{1}$) $c-$ do ZnO. Como apresentado no capítulo 2, o plano $c+$ é terminado em átomos de zinco enquanto o plano $c-$ é terminado em átomos de oxigênio. Não foi observada diferença significativa entre as curvas de força aplicada versus profundidade de penetração das amostras $c+$ e $c-$ do ZnO. Na figura 4.8 são apresentadas curvas de indentação com força máxima aplicada de 5,0 mN. Em (■) vemos a curva para o plano $c+$ e em (□) a curva para o plano $c-$. As curvas aparecem sobrepostas e praticamente indistinguíveis. Como as propriedades mecânicas são determinadas a partir das curvas de nanoindentação, a elasticidade e dureza da amostra ZnO $c-$ são similares às observadas para a amostra $c+$. Um detalhe

interessante nos chamou a atenção nestas curvas de nanoindentação. Em detalhe, na figura 4.8, podemos ver na curva de descarga, uma súbita mudança no comportamento da ponta imediatamente antes de perder completamente o contato com a amostra. Esse comportamento só foi observado para os planos $c+$ e $c-$ polares do ZnO (veja a figura 4.1a e 4.1b acima). Comparando nossas curvas com aquelas reportadas na literatura, [9,49,51] para a face c , observamos que essa mudança na inclinação da curva também aparece em todos os trabalhos existentes, mas curiosamente não foi discutida por nenhum dos autores.

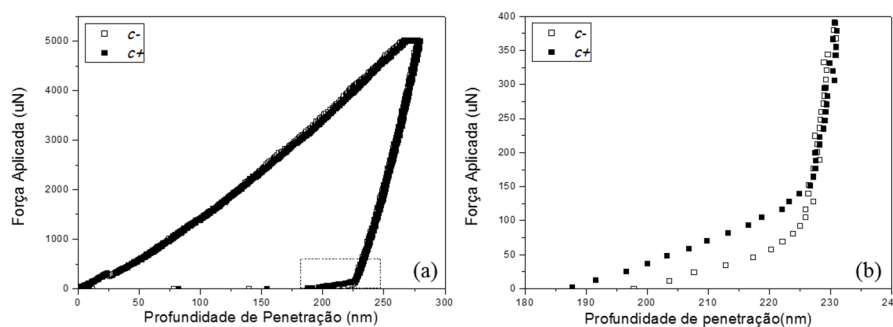


Figura 4.8 – Curvas de indentação com força máxima de 5mN sobre as faces polares (a). Em detalhe, a alteração no trecho final da curva de descarga (b).

Essa inclinação observada nas curvas de descarga, correspondem a uma recuperação abrupta do material durante a remoção da ponta. Essa recuperação é semelhante a observada em processos de *pop-out*, associados às transições de fase em silício[51].

No caso do silício, durante a curva de carga, a pressão aplicada pela ponta do indentador promove a mudança de fase de cúbica de face centrada para cúbica simples, levando a uma redução no volume do material. Essa mudança ocorre imediatamente antes do evento de *pop-in*. Durante a remoção da ponta do indentador, é observado para o silício, um evento de *pop-out*, praticamente à mesma força em que se observa o evento de *pop-in*. Onde esta transição de fase é revertida e o material volta a sua estrutura inicial como confirmado por resultados de Raman [52] e TEM [53].

No caso do ZnO, é conhecido que o mesmo possui uma transformação de fase de wurtzita para cúbica, também similar à do NaCl, à pressões da ordem de 10 GPa [1,7] Esta transformação de fase poderia responder pela recuperação observada. Entretanto, no caso do ZnO, podemos ver que a recuperação observada

não é tão abrupta quanto a observada em *pop-outs* no Si e também tem uma extensão muito maior do que aquela observada nos eventos de *pop-in* para o ZnO. Portanto, acreditamos que a natureza dessa recuperação não esteja associada à nenhuma transformação de fase no ZnO. Outro fator importante está associado ao fato de que o ZnO é um material que apresenta polarização espontânea ao longo do eixo *c* e também piezeletricidade. É possível, e ainda estamos investigando em nosso grupo, que esse efeito de recuperação esteja associado a estas propriedades do ZnO.

3. Determinação das propriedades mecânicas

Para completar a análise das curvas de nanoindentação das faces *c+* e *m* do ZnO, foi utilizado o modelo de Oliver e Pharr [55,38] para medirmos a dureza e a elasticidade dos planos indentados. A dureza *H* e a elasticidade são apresentadas na tabela 3. O plano *c+* apresentou uma resistência maior a deformação que o plano *m*. Para determinação da elasticidade, foi considerado o módulo de Young do diamante de 1141 GPa e a razão de Poisson de 0,07[46]. A dureza e a elasticidade medidas são consistentes com os valores reportados na literatura, que variam entre 7 ± 3 GPa e 4 ± 2 GPa, *c+* e *m* e 117 ± 3 GPa e 97 ± 3 GPa, respectivamente.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas

plano	razão de Poisson	Dureza (GPa)	Elasticidade (GPa)
<i>c+</i>	0.34	6.5 ± 0.3	92 ± 5
<i>m</i>	0.25	4.1 ± 0.1	113 ± 11

Da tabela 3 podemos ver que o cristal é anisotrópico. A face *c* é mais resistente a deformação mecânica permanente, mas apresenta menor módulo elástico que a face *m*. Podemos atribuir estas diferenças ao mecanismo de deformação mecânica do cristal ser diferente para os diferentes planos atômicos.

Uma análise levando em consideração a geometria do cristal de ZnO e a direção da força aplicada pode ser realizada para entendermos de maneira qualitativa o mecanismo de deformação dos planos *c+* e *m* do ZnO.

O primeiro contato entre ponta e a superfície do material pode ser comparado ao contato entre duas superfícies planas onde a força é concentrada na pequena região de contato, como mostrado na figura 4.9 (a). Nesta condição, após a deformação elástica inicial, a tensão cisalhante se distribui sobre os planos piramidais do cristal podendo ativar planos principais de escorregamento do ZnO. O aumento da força aplicada promove a penetração da ponta no material, aumentando a deformação elástica resultante e produzindo componentes cisalhantes em direções normais a superfície, como mostrado na figura 4.9(b). Para pontas esféricas essa distribuição tende a ser isotrópica em relação ao eixo de aplicação da força. Essa distribuição de tensão pode ser grande o suficiente para ativar os planos de escorregamento secundários no cristal de ZnO mostrados na figura abaixo.

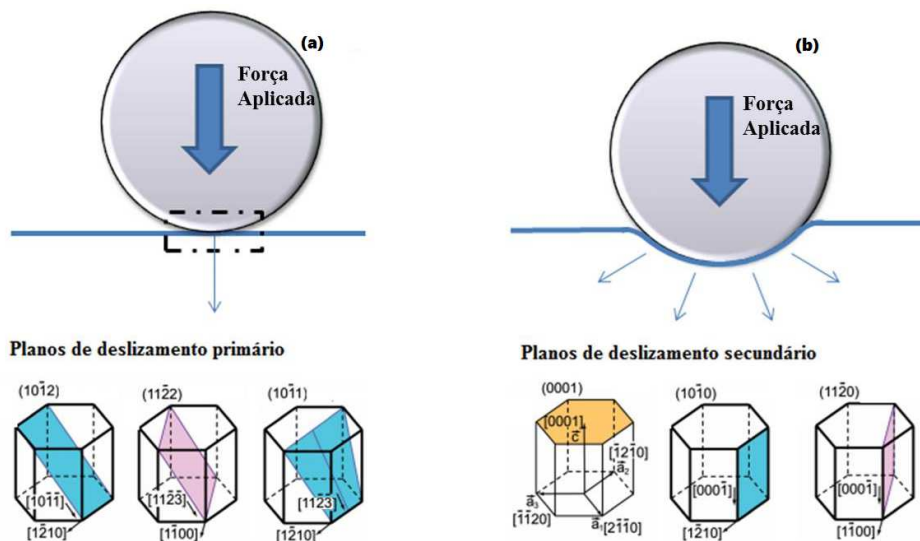


Figura 4.9 - Interações primária (a) e secundária (b) e os respectivos planos de deslizamento durante o processo de indentação

A determinação exata dos sistemas de escorregamento ativados durante as indentações das faces **c+** e **m** dos cristais de ZnO pode ser realizada através da análise da microestrutura cristalina resultante do processo de deformação feita com o auxílio da microscopia eletrônica de transmissão e será apresentado mais adiante nessa tese. A diferença observada para a dureza para estas orientações do cristal está provavelmente associada aos sistemas de escorregamento ativados. Para o plano **c**, os planos piramidais necessitam de maior energia para serem movimentados devido à menor densidade linear de átomos do que o observado para os sistemas de escorregamento ativados na indentação do plano **m** do ZnO. Os

planos piramidais ativados durante a indentação do plano *c* do cristal podem ainda convergir em baixo da ponta do indentador. Consequentemente, eles podem interagir o que pode provocar o travamento destes planos e o endurecimento do cristal observado pela nanoindentação.

Conclusões

As amostras de ZnO foram analisadas considerando superfícies com orientações cristalinas *c* e *m*. Observamos que a deformação anterior ao *pop-in* pode ser considerada puramente elástica. Para ambas as orientações do cristal, as curvas de nanoindentação anteriores aos eventos de *pop-in* podem ser ajustadas com o modelo de Hertz. A elasticidade obtida através desta análise está de acordo com a observada na literatura.

Foi observado também que a relação entre a força necessária para iniciar o evento de *pop-in* e a extensão do *pop-in* estão correlacionadas através de uma relação linear para as amostras *m* e *c*, para extensões superiores a 5nm. Para *pop-ins* menores, a deformação do cristal é próxima a faixa de ruído presente na medida, produzindo resultados menos estáveis.

A dureza das amostras apresentou um caráter anisotrópico, tendo sido maior para o plano *c* do que para o plano *m* do cristal. Esses resultados concordaram com a análise da extensão dos eventos *pop-in*, que se mostraram menores para o plano *c* e maiores para o plano *m*. A diferença na elasticidade do cristal está também associada a orientação dos planos cristalinos e respectivas ligações químicas em relação a direção da força normal aplicada pela ponta. É importante ressaltar que os valores obtidos aqui estão de acordo com os determinados por outras técnicas e já reportados na literatura.

Nenhuma diferença foi observada nas propriedades mecânicas das amostras polares *c+* e *c-*. Em especial estas curvas apresentaram uma alteração no trecho final das curvas de descarga. Esta inclinação final apresenta uma extensão muito maior do que a observada nos eventos de *pop-in* e provavelmente não está associada à nenhuma transformação de fase no cristal durante a indentação.

5.

Impressão residual das nanoindentações no ZnO

Defeitos induzidos na superfície de mono cristais podem se propagar ao longo da estrutura cristalina em direções preferenciais de escorregamento, tendo como resultado impressões residuais características que permitem a análise do mecanismo de deformação. A morfologia das indentações pode ser observada por diferentes técnicas. Nesta etapa foi analisada a morfologia de defeitos introduzidos por nanoindentação através da microscopia de força atômica. Esta técnica nos permite analisar com detalhe a topografia da região deformada e observar as consequências da nanoindentação para a superfície dos cristais.

Procedimentos

As impressões residuais foram então analisadas por microscopia de força atômica, utilizando o AFM (Nx10, Park Systems) em modo não contato. As imagens foram realizadas utilizando cantileveres de silício, de constante de mola $k=42$ nN/nm e frequência de ressonância de 300 kHz tendo em sua extremidade uma pequena ponta com raio de curvatura menor que 10 nm [39]. As imagens obtidas pelo AFM foram utilizadas para comparar alguns parâmetros morfológicos das impressões residuais tais como diâmetro e profundidade, assim como para observar a distribuição de material acumulado ao redor das impressões residuais. Tentamos também, através das imagens, identificar os possíveis sistemas de escorregamento ativados durante as indentações. Antes de qualquer análise, as imagens foram processadas com plano em primeira ordem para remover qualquer inclinação existente entre a amostra e a ponta do microscópio facilitando a análise quantitativa das imagens.

Resultados e discussão

1. Morfologia das impressões residuais

A morfologia das faces $c+$ e $c-$, com orientação do plano superficial (0001) e $(000\bar{1})$ respectivamente, são apresentadas na figura 5.1. As indentações apresentadas aqui foram realizadas com a força máxima de 3,0 mN. As impressões residuais geradas sobre as faces polares apresentou uma forma conhecida como roseta, com seis braços simétricos ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ que compõem o plano basal.

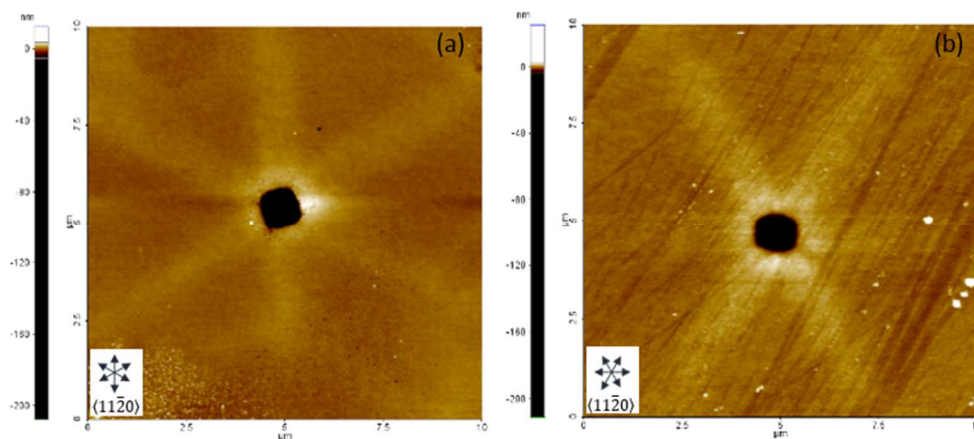


Figura 5.1 – Topografia de indentações polares. (a) Face $c+$ e (b) face $c-$.

Podemos ver na figura 5.1(a) uma indentação com profundidade de 121 nm e um diâmetro de 0,75 μm compatível com a geometria da ponta conoesférica utilizada. Entretanto, esta profundidade final é $\sim 11\%$ menor do que a observada nas curvas de nanoindentação apresentadas no capítulo 4 com profundidade final de 136nm, o que indica que após a remoção completa da carga, ainda ocorre a recuperação elástica tardia do cristal. Neste caso, acreditamos que a energia elástica armazenada durante a indentação juntamente com a energia térmica é capaz de promover a recuperação parcial do cristal. É interessante notar também o acúmulo de material ao redor da indentação. Este material acumulado segue a simetria hexagonal do ZnO. Ele se estende para longe da impressão residual, formando linhas ao longo das direções da família $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ do cristal que tem aproximadamente 5,0 μm de comprimento.

Na figura 5.1(b), podemos ver o resultado da nanoindentação sobre o plano c^- do cristal. A impressão residual apresentada aqui tem aproximadamente a mesma largura e profundidade final observado na indentação do plano c^+ confirmando o fato de que apesar das superfícies serem terminadas em diferentes átomos, a resistência a deformação de ambos os planos é equivalente. A distribuição de material acumulado ao redor da indentação também segue a simetria hexagonal do cristal com material acumulado se estendendo por $\sim 6,0 \mu\text{m}$ ao longo da direção $\langle 11-20 \rangle$ do cristal. É interessante notar aqui que a indentação apresenta um perímetro com a geometria hexagonal bem definida o que não é claramente observado na figura 5.1(a).

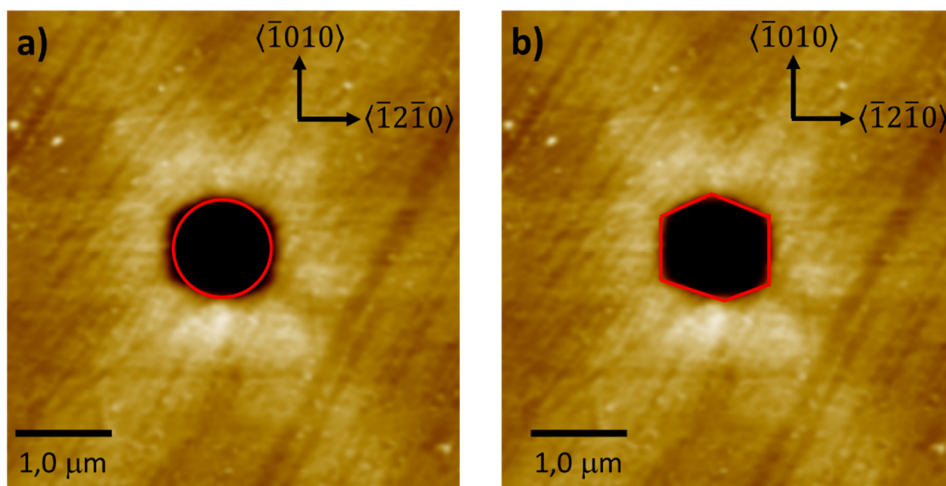


Figura 5.2. Imagem ampliada da impressão residual ressaltando a borda da indentação. (a) Um círculo representando a projeção da ponta do indentador é ajustado sobre a borda da impressão residual. (b) um hexágono assimétrico é projetado sobre a borda da impressão residual.

Podemos ver na figura 5.2 uma imagem ampliada da impressão residual apresentada na figura 5.1b. Em 5.2 ajustamos um círculo em (a) e um hexágono em (b) para identificarmos a geometria da impressão residual deixada pela nanoindentação no plano c . Podemos ver que apesar da geometria projetada da ponta do indentador ser circular, o perímetro da impressão residual é melhor ajustado por um hexágono. Entretanto, os lados desse hexágono não são simétricos. Os lados do hexágono são aproximadamente normais às direções $\langle 11-20 \rangle$ do cristal e refletem a simetria hexagonal do plano c do cristal. Para estas indentações, a extensão do material acumulado ao redor da indentação é bastante simétrica.

Na figura 5.3 apresentamos a impressão residual de uma indentação produzida com força máxima aplicada de 3mN, gerada sobre a face *m*. A profundidade observada é de 200nm, sendo o valor médio de 220nm observado para um conjunto de curvas. Comparando com a profundidade final, medida no indentador, de valor médio de 256nm. Esta variação indica que para a face *m*, a recuperação elástica é de 14%. Ao longo da direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ o acúmulo de material é observado, denominado *pille up*, que se estende por $\sim 0,5\mu\text{m}$. Diferentemente da impressão residual gerada sobre a face *c*, as indentações sobre a face *m* apresentaram uma forma aproximadamente quadrada, com $1\mu\text{m}$ de lado.

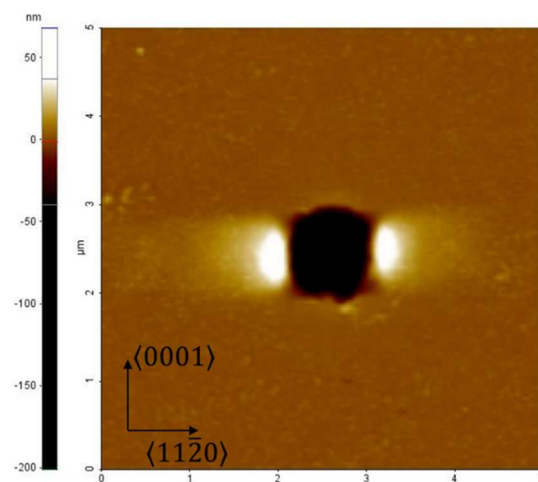


Figura 5.3 - Topografia de uma indentação feita sobre a face *m*, com força máxima de 3mN. A região clara indica a formação de *pille up* na direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, com 55 nm de altura.

Comparando os resultados das figuras 5.1 e 5.3, confirmamos que o plano *c* é mais resistente a deformação plástica do que o plano *m*, por isso, temos uma menor profundidade de penetração da ponta durante a indentação do plano *c*. O plano *c* apresenta ainda um maior acúmulo de material ao redor da indentação, que se estende para longe da região indentada. Em ambos os casos este acúmulo de material se dá ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ do cristal.

O material acumulado ao redor das indentações está associado ao movimento dos planos atômicos próximos a superfície. [46,56] Neste caso, para as indentações no plano *c* do cristal, temos ao redor da região deformada, o movimento de planos atômicos provavelmente paralelos a superfície, por longas extensões, e ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ do cristal. Tudo indica que durante a indentação ocorre o escorregamento dos planos basais (0001), por grandes extensões, em comparação com o diâmetro da região indentada, ao longo destas direções.

Para uma indentação perfeitamente simétrica, a distribuição de tensão aplicada pela ponta esférica é isotrópica. Temos então, após a penetração da ponta na superfície, a igual probabilidade de ativar o movimento destes planos basais. O movimento destes planos gera uma indentação, que reflete a simetria hexagonal do cristal facilmente observada na figura 5.1(b). Quando a distribuição de tensão aplicada pela ponta do nanoindentador não se dá de forma isotrópica, devido provavelmente ao travamento dos planos escorregados e consequentemente o endurecimento local do cristal, a deformação também não se dá de forma isotrópica. Como efeito, o perímetro da impressão residual fica deformado e se afasta da forma hexagonal como observado na figura 5.2.

No caso das indentações realizadas no plano m do cristal, verificamos que o material acumulado também ocorre preferencialmente ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Sendo assim, a extensão do material acumulado é muito pequena, em comparação com a observada para o plano c mesmo com uma profundidade de indentação muito maior. Isto indica que este acúmulo de material está provavelmente sendo formado pelo escorregamento de planos atômicos, provavelmente os basais, que neste caso formam um ângulo de 90° com a superfície do cristal e escorregam ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, fazendo um ângulo de 60° com a superfície.

Para completar a análise da morfologia das impressões residuais, a profundidade das impressões deixadas pelas indentações nas amostras foi comparada em função da força máxima aplicada utilizando perfis de indentações sobre as amostras c^+ e m . Estes resultados são apresentados na figura 5.4, onde (a) e (b) apresentam respectivamente duas impressões residuais produzidas com força máxima de 3,0 mN sobre as amostras c^+ e m . Na figura 5.4 (d) e (e), temos os perfis das indentações geradas com força máxima de 0,5 mN, 1,5 mN e 3,0 mN para os respectivos planos. É possível observar, no perfil das indentações, que para todas as faces indentadas do cristal as impressões residuais seguem a geometria da ponta do indentador. Para a força de 0,5 mN, as profundidades finais são de 30 nm e 57 nm respectivamente para os planos c e m e o perfil basicamente esférico é observado. Ao aumentarmos a força aplicada, a penetração da ponta no cristal aumenta atingindo as profundidades de 74 nm e 143 nm para os planos c e m . Para o plano c , o perfil da indentação ainda permanece esférico enquanto para o plano m , já é possível verificar a contribuição da base quadrada da ponta conossférica.

Apesar da forma mais extrema ser esférica, a geometria geral do diamante é uma pirâmide de base quadrada.

Ao utilizarmos a força de 3,0 mN, as profundidades observadas em ambas as indentações ultrapassa o limite esférico da ponta utilizada e os perfis vão se aproximando de um formato em V. A diferença nas impressões residuais, pode ser justificada pela orientação dos planos ativados durante o escorregamento e pela forma da superfície de contato. A geometria esférica da ponta é garantida até certa profundidade, ao exceder este limite a geometria da base da ponta interfere na distribuição de tensão. Considerando que a profundidade observada na face *m*, é praticamente o dobro da observada na face *c*.

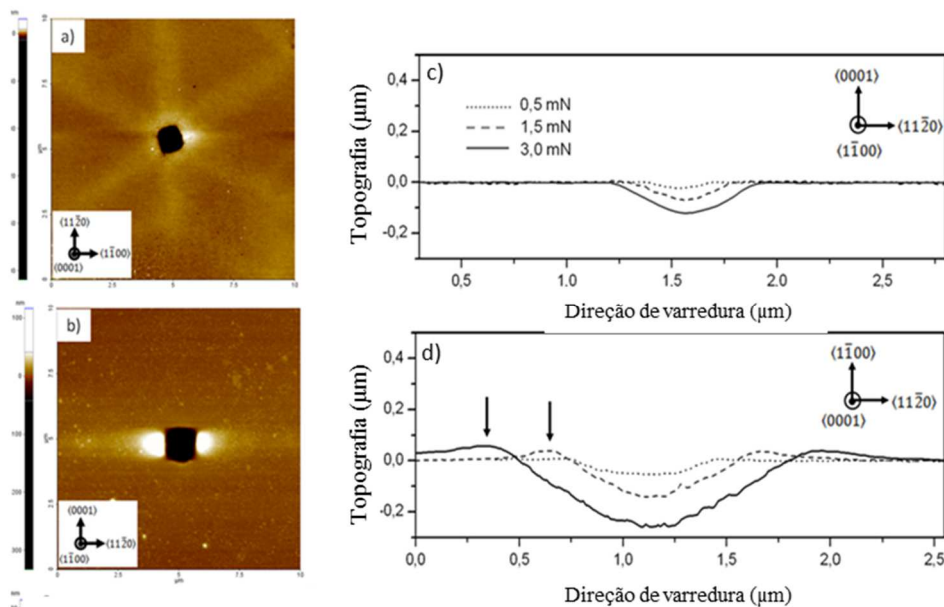


Figura 5.4 - Topografia das indentações induzidas sobre superfícies *c+* e *m* acompanhadas da evolução dos perfis para forças entre 0,5mN e 3mN

As setas apresentadas na figura 5.4 (d) e (e) ressaltam regiões onde ocorreu o acúmulo de material na borda da região deformada. A quantidade de material acumulado aumenta com o aumento da força normal utilizada indicando que com a força ocorre não só aumento do volume deformado abaixo da superfície de contato, mas também lateralmente. Na figura 5.5 temos um modelo para a formação do material acumulado ao redor da indentação. Em (I) temos a deformação introduzida pelo escorregamento de planos piramidais em laranja e sistemas secundários, representados pelas setas horizontais. Em (II) temos uma deformação onde um maior volume é deformado pela ponta, além do escorregamento mostrado em (I)

temos o efeito extrusivo de material em direção a superfície. As linhas horizontais possuem orientação $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

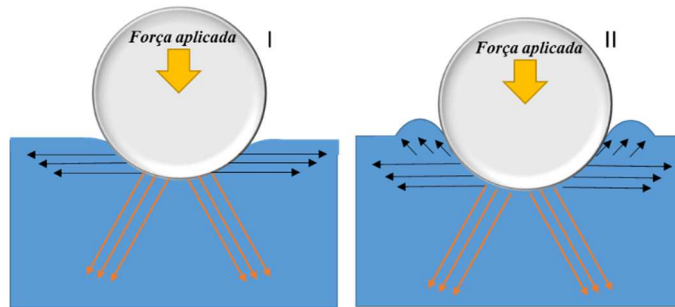


Figura 5.5 – Deformação plástica rasas, sem acúmulo de material (I) e profundas, com acúmulo de material(II).

2. Observações Adicionais

2.1 - Efeitos do processo de limpeza e revelação dos defeitos sobre a face c^+

Indentações sobre as amostras c^+ foram observadas com intervalos entre medidas AFM. Como resultado, temos o surgimento de uma camada de material sobre a região indentada. Esse material é fracamente ligado à superfície do cristal, pois pode ser removido durante o processo de limpeza. Analisamos o perfil de indentações antes e depois de 50 dias. Foi possível observar que o material acumulado pode chegar a uma espessura de até 115nm. Neste período, a amostra foi armazenada na embalagem original, que possui um filme polimérico de proteção. Na figura 5.6 temos as imagens AFM de uma indentação produzida com força máxima de 3,0 mN limpa (a) e 50 dias depois (b), em (c) é apresentado um perfil das respectivas análises.

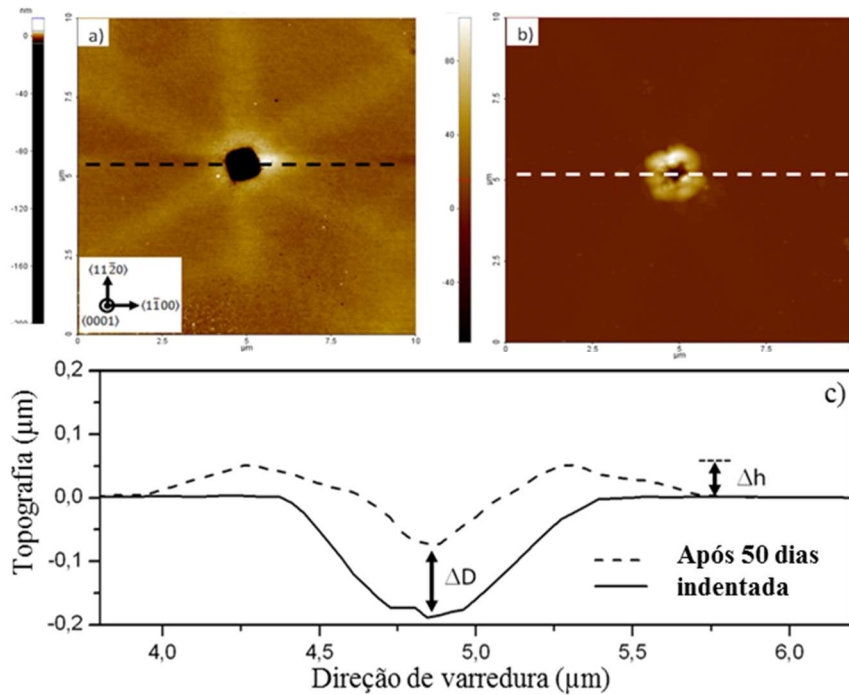


Figura 5.6 – topografia de uma indentação induzida sobre a amostra c+, observada logo após a indentação (a) e 50 dias após(b), em (c) temos os respectivos perfis aplicados nas regiões tracejadas de ambas as imagens.

A face polar do ZnO ao ser indentada, tem considerável alteração na sua configuração superficial de cargas. Esse acúmulo de cargas pode a princípio justificar a presença desse material ao redor da região indentada. É importante ressaltar que a região deformada através da propagação de defeitos ao longo das linhas de discordância, também pode funcionar como regiões carregadas, de forma menos intensa do que na região onde se concentra a deformação plástica. Isso fica evidente em indentações produzidas com forças menores. Na figura 5.7 temos a imagem AFM de uma indentação com força de 0,36 mN, analisada 30 dias após a nanoindentação. Neste caso, o acúmulo de material preencheu totalmente o buraco formado pela indentação e se distribuiu ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

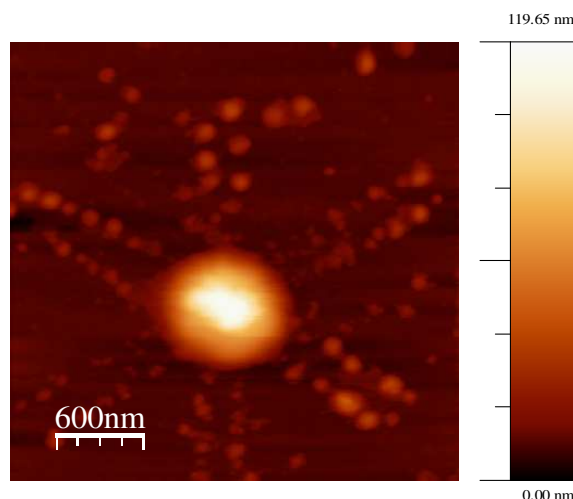


Figura 5.7 – Imagem AFM de uma indentação, gerada com força máxima de 0,36mN, 30 dias após o ensaio mecânico.

Este acúmulo é dependente do meio de interação, ou seja, do modo de armazenamento da amostra. Na figura 5.8 temos uma indentação analisada em diferentes condições de armazenamento. Em (a) temos a indentação limpa, em (b) após 50 dias armazenada na embalagem polimérica original e em (c) armazenada em uma placa Petri. Os resultados sugerem que a interação é mais intensa no meio polimérico (embalagem plástica).

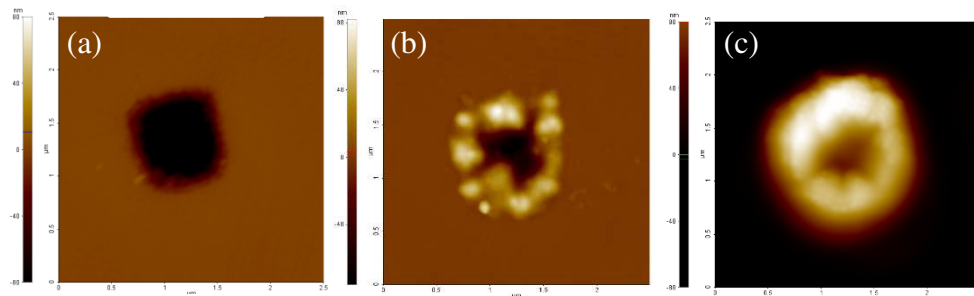


Figura 5.8 – Topografia de indentação realizada sobre a amostra C+ em diferentes condições de armazenamento por ~50 dias. Em (a)temos uma indentação limpa, (b) em embalagem polimérica fornecida pelo fabricante, (c) temos o armazenamento em placa de Petri. A escala vertical e de 160nm.

A reatividade nas indentações também foi observada para um meio líquido, devido ao processo de limpeza das amostras. Como o foco do trabalho é o estudo das indentações, ou seja das impressões residuais, a amostra c+ foi submetida ao processo de limpeza a cada análise AFM. O processo de limpeza padrão consiste em 4 etapas. Inicialmente, as amostras foram colocadas individualmente em acetona em um banho ultrassom por 15minutos. Em seguida, as superfícies foram suavemente esfregadas com cotonetes embebidos em acetona, em movimentos suaves e de forma que as impurezas fossem arrastadas para a extremidade, foram

utilizadas 3 hastes por amostra. metanol foi aspergido sobre a superfície. As gotículas concentradas na superfície tendem a acumular resíduos remanescentes das etapas anteriores. Como a volatilidade do metanol é menor do que a acetona, as marcas remanescentes sobre a superfície se localizaram em círculos de pequeno raio. Para reduzir a concentração de círculos formados com a evaporação do metanol, gás nitrogênio é aspergido na superfície arrastando o resíduo para fora. As amostras passaram pelo processo de limpeza imediatamente antes de cada análise AFM.

A amostra c^+ passou por 9 processos de limpeza. O fator desconhecido era a sensibilização da superfície do ZnO, revelando defeitos que estão abaixo da superfície. As figuras 5.9 (a) e (b) mostram as indentações antes e depois das nove limpezas, evidenciando a formação de pits sobre as direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Em detalhe em (c) podemos ver os defeitos revelados em torno de indentações. Entre a primeira e a última lavagem, as indentações menores apresentaram aumento considerável na área deformada. Sugerindo que a região dos defeitos se degrada em contato com o metanol.

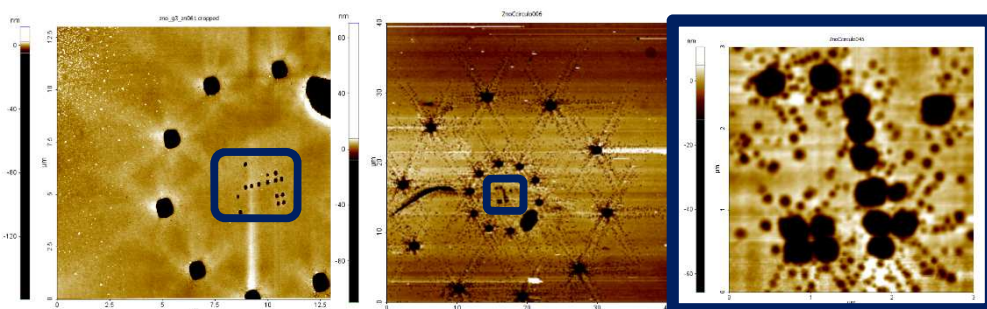
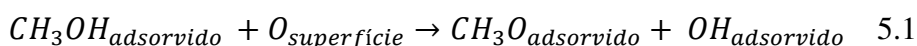


Figura 5.9 – Defeitos abaixo da superfície sendo revelados considerando 9 processos de limpeza realizados na amostra. (a) superfície indentada após primeira limpeza, em (b) 8 limpezas depois podemos ver as direções de escorregamento revelando os defeitos induzidos abaixo da superfície. (c) defeitos revelados em matrizes com forças de baixa intensidade da ordem da força de pop-in.

Apesar do ZnO ser usado como catalisador em algumas reações químicas, a presença de defeitos na superfície parece alterar a estabilidade química da superfície do ZnO. Lanying Jin estudou a interação do metanol com diferentes faces do ZnO em função da temperatura [58]. Para análises feitas a temperatura ambiente (300K) observou que a reação na face c^+ ocorre preferencialmente em defeitos que expõem oxigênio na superfície. A reação é dada pela equação 5.1, onde duas espécies podem permanecer sobre a superfície c^+ .



Observamos aqui que o processo de limpeza aplicado nas diferentes orientações do ZnO produz uma modificação significativa da região indentada no plano polar c^+ do material. Essa modificação na superfície é provavelmente produzida por uma reação química que se dá preferencialmente nas regiões onde observamos as discordâncias. É interessante notar que nenhuma diferença foi observada para o plano m não polar do ZnO.

Conclusões

A análise da morfologia dos defeitos nas faces polares e não polares foi realizada utilizando microscopia de força atômica. As indentações produzidas sobre o plano m foram mais extensas do que no plano c , concordando com as análises realizadas através das curvas força na seção anterior. Devido à extensão dos defeitos ser menor na amostra c , a profundidade era mais próxima do limite esférico da ponta do indentador, conduzindo a impressões de perfil mais arredondado. Para o plano m o perfil em forma de V foi observado, podendo ser associado à forma da ponta e à inclinação dos planos de escorregamento ativados. Nenhuma diferença significativa foi observada entre as faces polares c^+ e c^- .

A extensão das impressões residuais aumentou com a força aplicada para todos os planos, apresentando acúmulo de material ao redor das indentações no plano m a partir de forças máximas da ordem de 1,0 mN. A orientação do material acumulado foi associada à direção preferencial de escorregamento de planos atômicos basais ao longo do plano indentado, formando linhas de discordâncias ao longo da direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ na amostra m . A amostra c apresentou linhas de discordância na direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, revelando a simetria hexagonal sobre o plano basal. A profundidade das indentações foi comparada a profundidade final medida durante a indentação, para o grupo de impressões residuais com força máxima de 3mN. O perfil das impressões apresentou profundidades menores, o que sugere um mecanismo de recuperação elástica que tende a ocorrer mesmo após a remoção completa da ponta do indentador.

Os defeitos induzidos sobre a superfície polar c^+ apresentaram alta reatividade quando expostos a diferentes meios. Acúmulo de material, fracamente ligado a superfície foi observado, sugerindo inicialmente que ocorreu acúmulo de

carga na região deformada plasticamente favorecendo interações eletrostáticas com o meio. Após 50 dias uma camada de até 115 nm recobriu o interior das indentações.

A limpeza das amostras utilizando metanol possivelmente produziu uma reação de redução no ZnO, motivada pela presença dos defeitos induzidos na superfície, revelando os defeitos que se propagaram através das linhas de discordâncias ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

6

Microestrutura dos defeitos induzidos por nanoindentação

A análise microestrutural de sistemas cristalinos tem sido de grande importância tecnológica, especialmente na otimização de microdispositivos. Durante os processos de crescimento e manipulação, defeitos podem ser introduzidos na microestrutura, interferindo nas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas. A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta poderosa na identificação da natureza destes defeitos. Neste capítulo os defeitos lineares introduzidos por indentação esférica sobre as faces polares e não polares do ZnO foram estudados

Procedimentos

A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão utilizando os microscópios FEI CM200 e JEOL 4000EX. As indentações foram preparadas para análise por Ion Milling através de um feixe de íons focalizado (FIB) modelo FEI Nova 200 UHR FEG. A região em torno da indentação foi protegida com uma camada de platina de 2 μ m, crescida via deposição por feixe de elétrons. Ao redor foi feito o desbaste por FIB até que uma fatia com espessura da ordem de 200 nm fosse obtida. Essa fatia foi transportada até a grade de análise no microscópio eletrônico de transmissão. Na figura 6.1 temos a preparação da amostra *c+*, como exemplo.

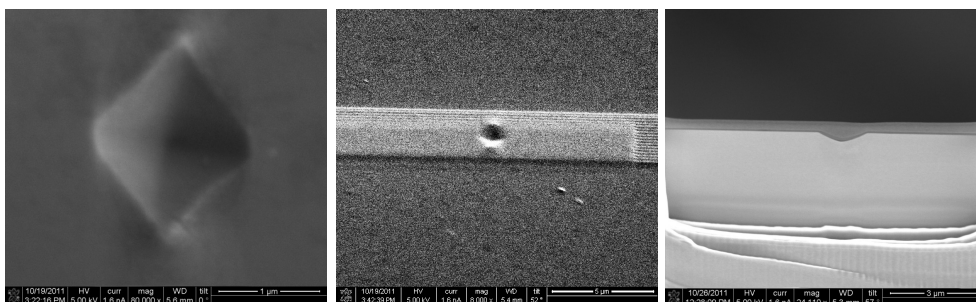


Figura 6.1 – Preparação de amostras para análise MET. (a) A identificação da indentação utilizando microscopia eletrônica de varredura. (b) A região de interesse com 30 μ m de

comprimento de 2 μm de largura é recoberta com 200nm de Platina. (c) a amostra é desbastada por um feixe de íons localizado em torno da região apresentada em (b).

Foram analisadas amostras indentadas com diferentes forças, cujas respectivas orientações cristalinas da superfície são $c+$, c^- , m e a .

Resultados e discussão

Apresentamos na figura 6.2, indentações com 3,0 mN de força máxima aplicada realizadas no plano $c+$ do cristal, que foram preparadas com projeção na direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ e analisadas em diferentes condições de difração. Linhas de discordância foram observadas claramente para a condição de difração $g=\langle 1\bar{1}00 \rangle$, em (a), e quase invisíveis quando para $g=\langle 0002 \rangle$, em (b). Isto indica que a indentação produz linhas de escorregamento se estendendo horizontalmente (destacadas por elipses), abaixo da área de contato. Além das linhas horizontais, é possível observar a presença de linhas diagonais formando ângulo de 61° com a superfície (destacadas por elipses). A presença de linhas de discordância com estas duas orientações sugere que basicamente dois tipos de mecanismo de sistemas de escorregamento ocorrem durante a nanoindentação, sendo eles o escorregamento de planos basais (0001) e o escorregamento de planos piramidais ($1\bar{1}01$). A presença de linhas horizontais nas laterais da região indentada reforçam a indicação de que ocorre escorregamento de planos basais lateralmente. Nenhuma diferença significativa foi observada entre as faces $c+$ e c^- .

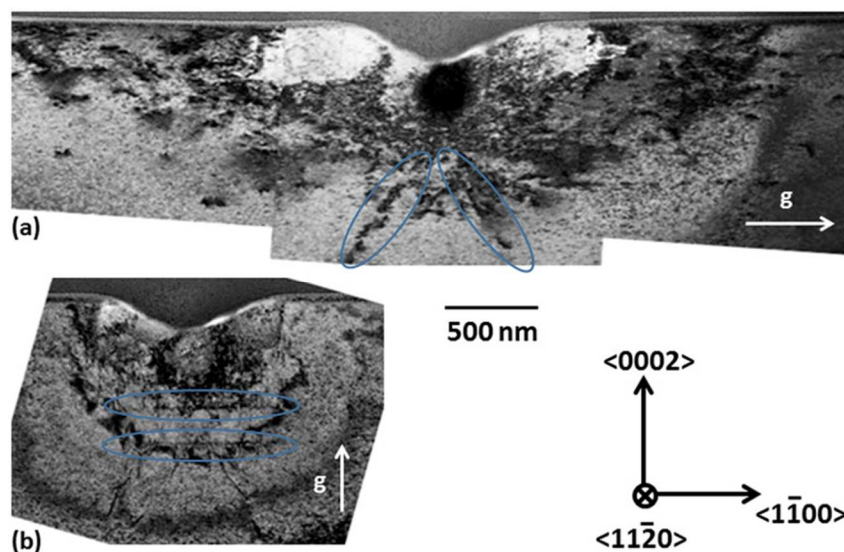


Figura 6.2 –Micrografia de campo claro via MET da seção transversal de uma indentação na amostra $c+$, realizada com força máxima de 3mN com $g=\langle 1\bar{1}00 \rangle$ em (a) e $g=\langle 0002 \rangle$ em (b).

Em relação as linhas horizontais, que indicam o escorregamento de planos basais, é interessante notar que estes planos não poderiam ser ativados diretamente pela força aplicada pela ponta do indentador pois a tensão de cisalhamento aplicada por uma força perpendicular a estes planos é zero. Este fato sugere que, inicialmente, na indentação do plano c do cristal, ocorre o escorregamento dos planos piramidais. As discordâncias geradas podem interagir promovendo o travamento destas discordâncias, que aumentaria a tensão dentro do material. Esta tensão seria relaxada através do escorregamento destes planos basais paralelos à superfície. Outra possibilidade está relacionada ao fato de que a nossa ponta é muito pequena e possui então um raio de curvatura acentuado. Com isso, durante a penetração da ponta no material, ocorreria inicialmente o escorregamento dos planos piramidais e posteriormente o escorregamento dos planos basais devido à curvatura acentuada da ponta que geraria tensões ao longo do plano basal.

O mecanismo de escorregamento para a face c foi anteriormente identificado por outros autores, onde o movimento dos planos basais foi justificado a partir da formação de pontos de travamento de discordância e da consequente formação de zonas de tensão[12]. Vale ressaltar que o raio de curvatura utilizado é 16 vezes maior do que o utilizado neste trabalho, conduzindo a uma análise em uma faixa de forças reduzida, bem como extensão dos defeitos. Isto torna a proposta do escorregamento, devido à redistribuição de tensão, associada a curvatura acentuada da ponta, pertinente. Para as amostras não polares, outros autores reportaram o escorregamento de planos $\{0\bar{1}10\}$ nas direções $\langle\bar{2}110\rangle$, [30]. Pela orientação das linhas de discordâncias na micrografia obtida por microscopia de transmissão, podemos sugerir o escorregamento dos planos $\{0\bar{1}10\}$, mas a direção $\langle\bar{2}110\rangle$ pertence a planos piramidais $\{1\bar{1}01\}$ e basais $\{0001\}$. A determinação do plano de escorregamento requer a análise da direção do vetor de burgers das discordâncias, a partir do critério de visibilidade $g \cdot b$, que analisamos nessa tese.

Para indentações no plano m do cristal, duas amostras foram preparadas para o MET, em projeções transversais (0001) e (11 $\bar{2}$ 0) como apresentado na figura 6.3. As duas condições de difração analisadas foram $g = \langle 1\bar{1}00 \rangle$, fig.6.3 (a), e $g = \langle 0002 \rangle$, fig.6.3 (b). As micrografias mostraram que os defeitos induzidos se propagam a partir da superfície até uma distância de 2,5 μm seguindo o perfil da

ponta. As discordâncias são visíveis para a condição de difração $\mathbf{g}=\langle 1\bar{1}00 \rangle$ e não apresentam contraste para $\mathbf{g}=\langle 0002 \rangle$. Por esse motivo, podemos concluir que o vetor de burgers destas discordâncias é perpendicular a direção $\langle 0002 \rangle$. Ou seja, a deformação plástica induzida na amostra *m* ocorre devido ao escorregamento de planos basais abaixo da região de contato. Considerando o critério de visibilidade $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$, podemos sugerir que as discordâncias observadas em (a) e (b) são perfeitas, do tipo parafuso, e pertencentes ao sistema de deslizamento $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle(0002)$. Uma discordância é denominada perfeita quando ao se mover sobre seu plano de deslizamento, deixa os átomos em posições equivalentes às ocupadas originalmente. Quando uma indentação de mesma força máxima aplicada é observada perpendicularmente ao plano (0002), fig 6.3 (c), é possível observar que a maior parte das linhas de discordâncias estão longo da direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, se estendendo muito além da área de contato Fig.6.3(d). O ordenamento dessas linhas sugere a formação de bandas de discordância que formam ângulo de 60° com a superfície, estruturados por uma série, de alta densidade, de loops de discordâncias na figura 6.3 (e), se movendo conforme o modelo apresentado na figura 6.3(f).

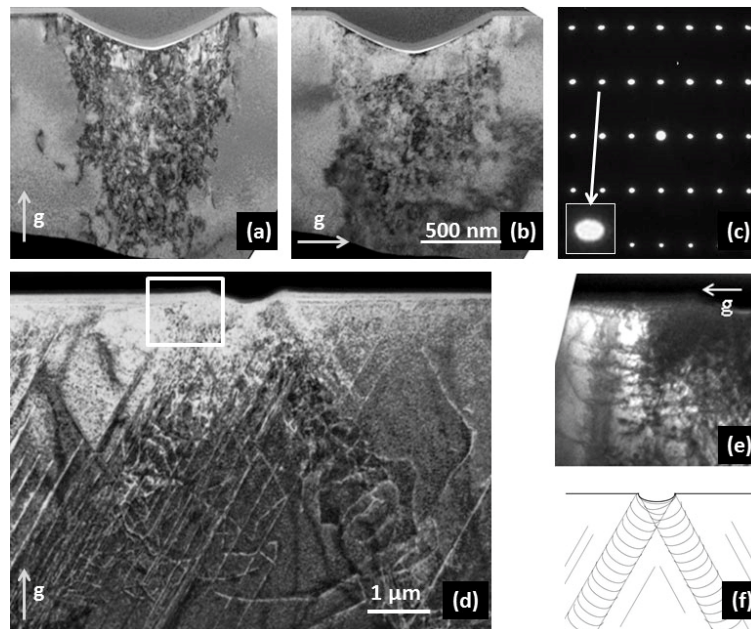


Figura 6.3 – Micrografia de campo claro de TEM da seção transversal de uma indentação sobre a amostra *m*, realizada com força máxima de 3mN observada com 2 projeções diferentes: projeção $(11\bar{2}0)$ com $\mathbf{g}=\langle 1\bar{1}00 \rangle$ em (a) e $\mathbf{g}=\langle 0002 \rangle$, em (b) e projeção (0002) , (c) com $\mathbf{g}=\langle 1\bar{1}00 \rangle$ e a imagem da região em destaque (retângulo) com condição $\mathbf{g} = \langle 11\bar{2}0 \rangle$ (e). Modelo de linhas de discordância paralelas formado pela presença massiva de loops de discordância (f).

Para comparar a visibilidade das discordâncias com diferentes condições de difração, análises adicionais foram realizadas. Na figura 6.4 temos a amostra *m* em

projeção c , (0001) , observada com (a) $\mathbf{g}_1 = \langle 1\bar{1}00 \rangle$ e (b) $\mathbf{g}_2 = \langle 10\bar{1}0 \rangle$. Os círculos em (a) mostram discordâncias ao longo da direção $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, não visíveis com a mudança do vetor \mathbf{g} em (b). O vetor de burgers das discordâncias observadas em (a) é paralelo às linhas de escorregamento das discordâncias. A partir disto, podemos concluir que estas discordâncias são perfeitas, do tipo parafuso, originadas a partir do sistema de deslizamento $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle (0002)$.

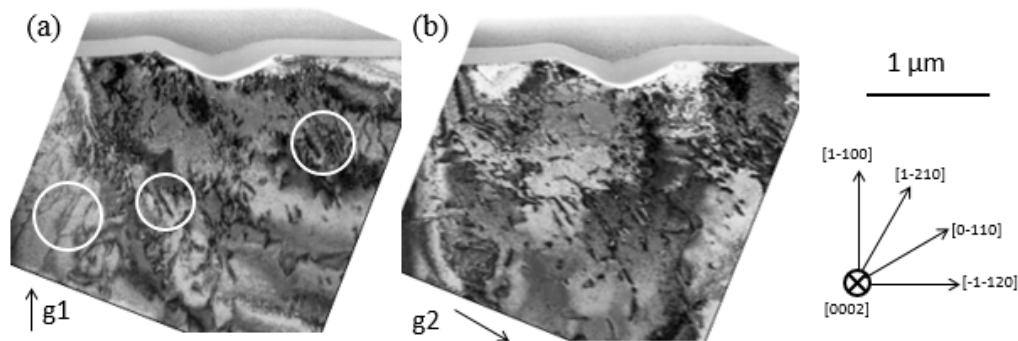


Figura 6.4 - -- Micrografia de campo claro de MET da seção transversal de uma indentação sobre a amostra *m*, observada em 2 condições de difração (a) $\mathbf{g}_1 = \langle 1\bar{1}00 \rangle$ e (b) $\mathbf{g}_2 = \langle 10\bar{1}0 \rangle$, em projeção (0002) .

As análises do cristal com orientação superficial $(11\bar{2}0)$, denominada plano *a*, apresentaram resultados muito similares aos obtidos na amostra *m*. As indentações observadas foram preparadas com projeção (0001) , e $(1\bar{1}00)$, conforme pode ser visto na figura 6.5 (a) e (b), respectivamente. A propagação de discordâncias nas direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ que compõem o plano basal, podem ser observadas nas regiões realçadas em vermelho na figura 6.5 (b). Para a projeção $(1\bar{1}00)$, mudando a condição de difração foi possível observar que as discordâncias são invisíveis para $\mathbf{g} = \langle 11\bar{2}0 \rangle$, figura 6.5(c) e visíveis para $\mathbf{g} = \langle 0002 \rangle$, figura 6.5 (d).

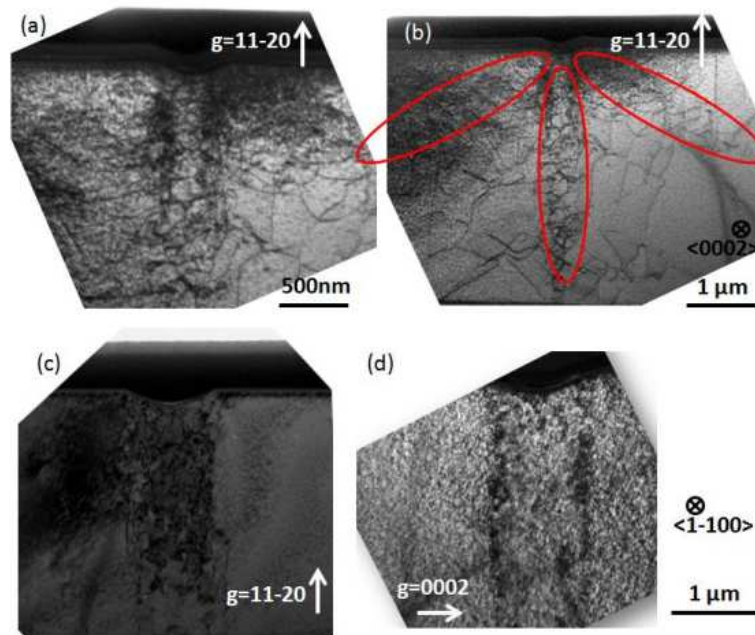


Figura 6.5 – Micrografia de campo claro de TEM da seção transversal de uma indentação sobre a amostra *a*, realizada com força máxima de 3mN observada com 2 projeções diferentes: projeção (0002) com $g = \langle 11\bar{2}0 \rangle$ em (a) e $g = \langle 0002 \rangle$ em (b) e projeção (1 $\bar{1}$ 00) em (c) com $g = \langle 11\bar{2}0 \rangle$ e $g = \langle 0002 \rangle$ em (d).

Para todas as amostras temos o escorregamento de planos basais (0001) ocorrendo nas direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Adicionalmente foi identificado para as faces polares o escorregamento de planos piramidais (1 $\bar{1}$ 01) nas direções $\langle 11\bar{2}3 \rangle$. A partir da simetria do cristal e da orientação o eixo axial da ponta do indentador, foi elaborado um modelo indicando as direções onde ocorre escorregamento. Na amostra *c+*, ocorre preferencialmente o deslizamento de planos piramidais de forma convergente. Estes planos que convergem tendem a sofrer travamento, gerando endurecimento e diminuindo as deformações produzidas. A movimentação dos planos basais ocorre nas direções apresentadas acima, formando linhas de escorregamento paralelas ao plano superficial. Na figura 6.6(a) temos o esquema de deformação sobre a superfície *c+*. Na mesma figura em (b) e (c) temos a deformação da amostra *m*, marcada pelo escorregamento dos planos basais, ambos abaixo da superfície. Estes planos escorregam ao longo das direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ e se afastam do centro da região indentada. Estes planos divergentes tendem a deslizar sem gerar travamento, justificando assim o fato de que essa face tem deformações residuais mais profundas e uma menor dureza quando comparada aos resultados de amostras polares *c+* e *c-*. As linhas verticais mostradas em (b), são atribuídas ao

escorregamento de planos basais (0001). O mecanismo sugerido para a amostra *a* é similar ao proposto para a amostra *m* e pode ser visto nas figuras (d) e (e).

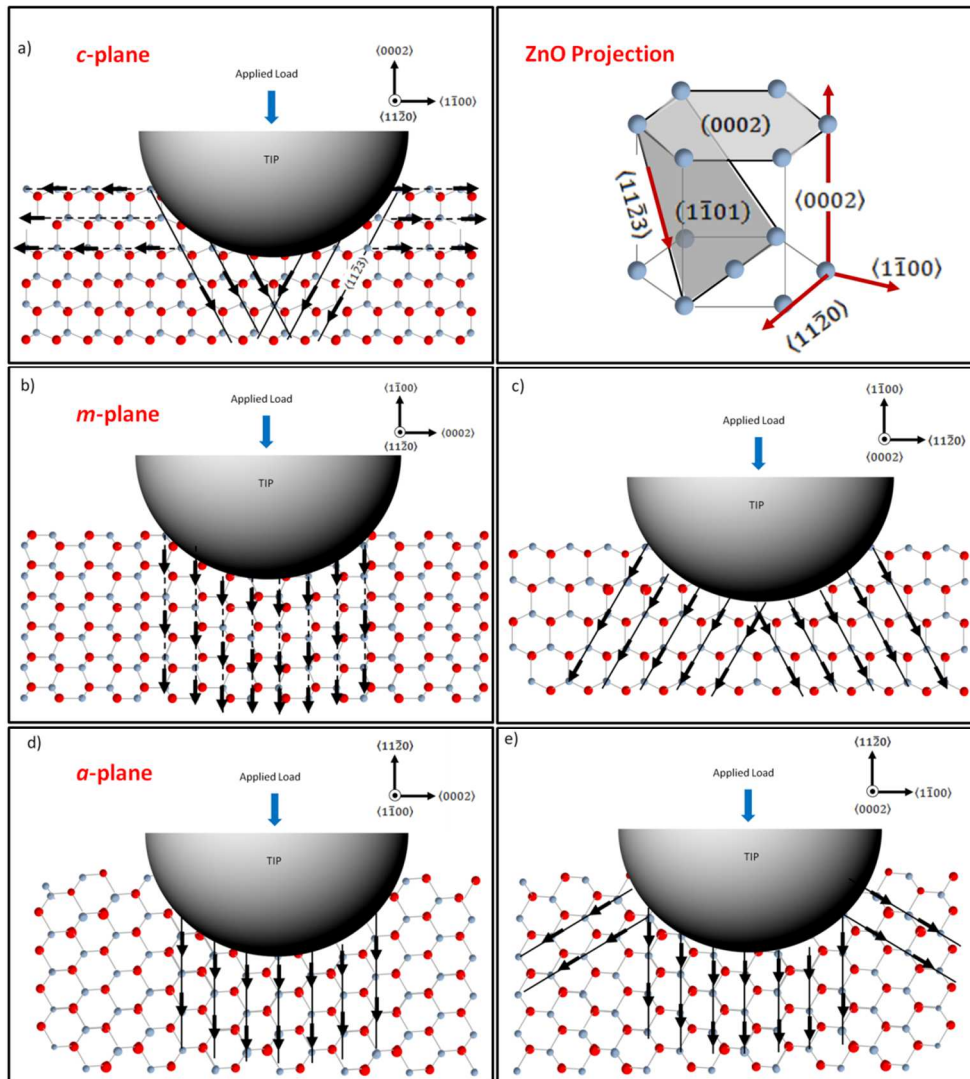


Figura 6.6- Diagrama esquemático da deformação do ZnO em faces polares e não polares, por indentação utilizando uma ponta esférica. Para a amostra *c+* (a), as direções $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ abaixo da superfície e as direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ no plano superficial são ativadas, as mesmas compõem os planos piramidais $(1\bar{1}01)$ convergentes que deslizam formando travamento. Para as amostras *m* (b) e (c)) e *a* (d) e (e)), as mesmas direções são ativadas mas através de planos $(1\bar{1}01)$ divergentes gerando deformações mais profundas. As linhas paralelas à força aplicada nas amostras *m* e *a* estão associadas ao escorregamento de planos basais (0001). No alto à direita temos em detalhe a estrutural cristalina de referência com os planos ativados sugeridos para a deformação do ZnO

Um dos critérios que definem os planos candidatos a escorregamento em um cristal é o fator de Schmid, apresentado na equação 2.14. Seguindo esse critério, os sistemas de escorregamento mais prováveis envolveriam os planos piramidais $(0\bar{1}12)$ para as amostras *c* e *m* e nos planos piramidais $(11\bar{2}2)$ para a amostra *a*. No capítulo 4 foi sugerido que a transição entre a condição onde a tensão é aplicada uniaxialmente e a condição onde tensão se distribui isotropicamente na superfície

de contato é muito rápida, para as taxas de variação da força utilizadas neste trabalho. A redistribuição de tensão favoreceria a ativação do plano piramidal ($1\bar{1}01$) em detrimento aos mais prováveis.

Conclusões

Foi possível determinar os sistemas de escorregamento para as superfícies polares e não polares de monocristais de ZnO. Nenhuma diferença foi observada em relação as amostras c^+ e c^- . Para todas faces, foi identificado um sistema de escorregamento sobre o plano basal (0001) ocorrendo nas direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Para amostras polares o escorregamento de planos piramidais ($1\bar{1}01$) nas direções $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ também foi identificado, ocorrendo preferencialmente de forma convergente, gerando travamento, endurecimento e deformações plásticas de pequena extensão. Amostras não polares *m* e *a* apresentaram um escorregamento de planos basais de forma preferencialmente divergente onde não ocorre o travamento de planos, conduzindo a deformações plásticas mais extensas, as discordâncias geradas no sistema de escorregamento não polar $\frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ (0002) foram identificadas como perfeitas, do tipo parafuso.

Os defeitos induzidos apresentaram um caráter altamente localizado, considerando a grande densidade de defeitos encontrada imediatamente abaixo da superfície deformada, se estendendo por até $\approx 3\mu\text{m}$ abaixo da superfície.

Estudo da Influência da deformação mecânica nas propriedades ópticas do ZnO

O ZnO é um semicondutor do tipo II-VI, possui um gap direto de 3,37 eV e tem atraído 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. Dentre as propriedades óticas relevantes do ZnO temos a alta eficiência radiativa e resistência a danos por radiação. Esta eficiência se deve ao seu *gap* direto e a alta energia de formação de éxcitons, ~60meV, estáveis a temperatura ambiente[56].

O cristal de ZnO é mais susceptível a dano durante os processos de crescimento e manipulação, quando comparado ao GaN. Testes de indentação têm sido muito utilizados para determinar as propriedades mecânicas e compreender o mecanismo de deformação de materiais semicondutores em microescala mas os mecanismos de relaxação de stress e formação de defeitos em escala submicrométrica ainda não está esclarecido. A deformação plástica introduz defeitos na microestrutura do material de forma localizada, que atuam como centros de recombinação de portadores de carga não radiativos e a campos piezoelétricos que interferem na estrutura de banda local [38]. O entendimento da natureza de discordâncias e da tensão residual provenientes da deformação plástica de cristais de ZnO assim como seus efeitos sobre as propriedades ópticas é importante no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos.

Neste capítulo do trabalho, nós estudamos as propriedades ópticas associadas à deformação plástica em cristais de ZnO e seu caráter anisotrópico através de defeitos introduzidos a partir de indentações esféricas.

Procedimentos

Foram utilizadas indentações produzidas com forças até 4,0 mN sobre a superfície dos cristais com orientação *c+*, *m* e *a*, cujas propriedades mecânicas foram discutidas na seção 4. A caracterização óptica foi realizada por catodoluminescência e microscopia eletrônica de varredura, utilizando um microscópio equipado com um espectrômetro Gatan Mono CL2 e um tubo fotomultiplicador Hamamatsu R943-02 à temperatura de 4K, feixe acelerado por 5,0 KV e corrente de 2,0 nA.

Resultados e discussão

O espectro de luminescência das nossas amostras foi medido por fotoluminescência (PL) e catodoluminescência (CL). A medida de fotoluminescência tem maior resolução espectral e permitiu identificar as transições dominantes em nossas amostras, conforme apresentado na figura 7.1. O espectro de regiões não indentadas não exibiu dependência com a orientação cristalográfica da superfície analisada. Os picos de transição foram identificados. O pico de maior intensidade, localizado entre 3,35eV e 3,375 eV, é devido aos éxcitons em transições com cargas ligadas e elétrons residuais. Uma transição para éxcitons livres (FX_A) é observada em 3,378eV e está associada à banda de valência. A transição I6 é característica da emissão éxciton em um par elétron-buraco formado com impurezas, provavelmente Al, presentes no cristal. De acordo com o fornecedor, o alumínio é o contaminante mais comum em nossas amostras. A diferença entre as intensidades observada nos espectros PL e CL pode ser atribuída ao fato de que a potência irradiada para a medida de fotoluminescência $PL \approx 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ ser aproximadamente 14 vezes menor do que a utilizada para a medida de

CL. Abaixo de 3,330eV aparecem os picos relativos a fônons de vibração longitudinal (LO).

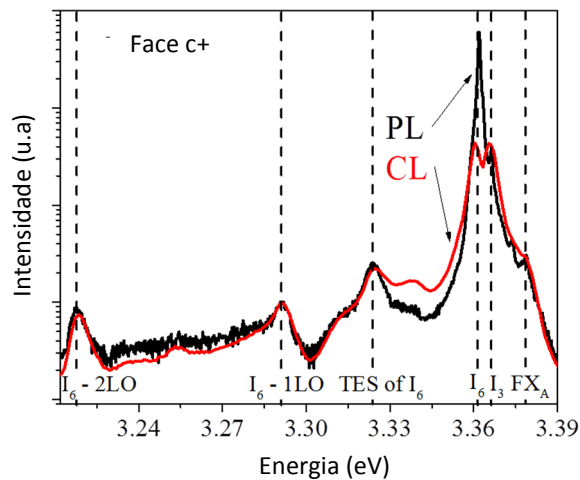


Figura 7.1 – Espectros de CL e PL em baixas temperaturas, 4K e 10K respectivamente, sobre a superfície com orientação cristalina (0001). Outras faces apresentaram espectro similar.

As propriedades ópticas das indentações feitas sobre o plano a , ou seja o plano $(11\bar{2}0)$ do ZnO, usando força máxima entre 3,0 mN e 4,0 mN, e são mostradas na figura 7.2, onde a morfologia da indentação pode ser observada por microscopia eletrônica por elétrons secundários (SE) (a), o espectro de luminescência (b) indicando as energias selecionadas para as imagens de catodoluminescência ((c),(d) e (e)). É possível notar nas imagens de CL que a indentação aparece como uma área escura, indicando uma densa formação de centros de recombinação não radiativos nessa região. Para as energias selecionadas para (c) e (d) as imagens mostram a luminescência em uma condição dominante de estados ligados do éxciton. Já em (e) temos a transição para estados de éxcitons livres. Em (c) temos o realce da região ao longo das direções $\pm m$, ou seja $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, e em (d) e (e) o realce aparece nas direções c , $\langle 0001 \rangle$.

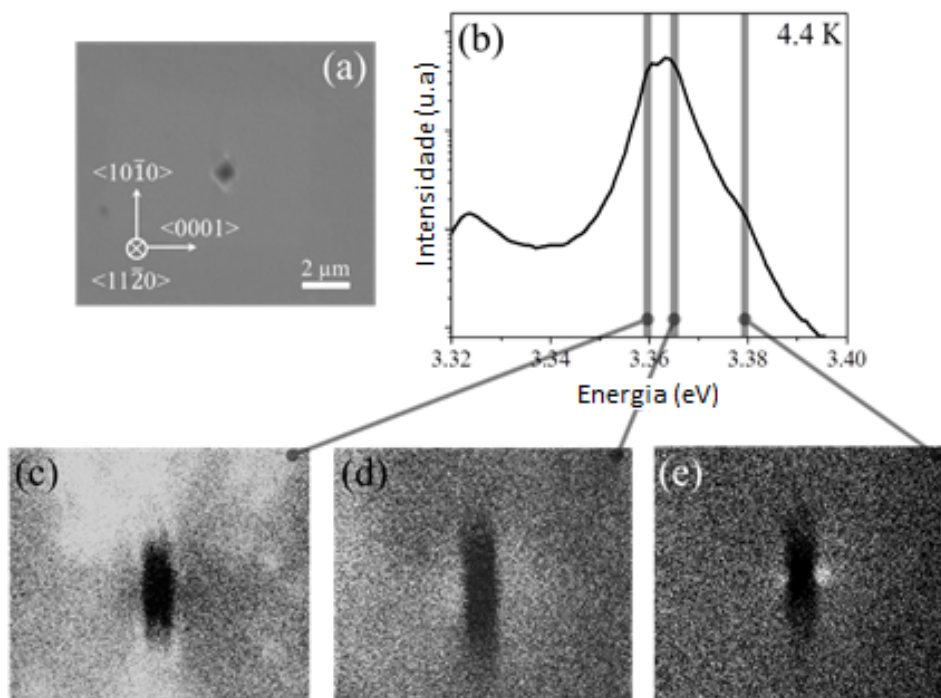


Figura 7.2 – Imagens de CL e SE de indentações sobre a amostra α . (a) SE, (b) O espectro CL realizado a 4K e (c), (d) e (e) com imagens via CL em diferentes energias do espectro.

Espectros localizados em pontos específicos foram analisados dentro da região indentada, em torno e em ponto distante da indentação, os pontos foram escolhidos sobre uma região com varredura em torno de 3,38 eV mostrado na figura 7.3. Os espectros relativos aos pontos 1,2,3 e 4 são mostrados em (a) e suas posições em (b). O ponto 1, localizado sobre a indentação, apresenta um espectro de baixa intensidade. O ponto 2 e o ponto 3, nas bordas da indentação, apresentam espectros similares a menos de um deslocamento de 7,0 meV para direita (energias maiores) para o ponto 2, apresentado na direção c $\langle 0001 \rangle$, sugerindo a emissão por recombinação de éxcitons livres. Já o ponto 3, localizado na borda e ao longo da direção m $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, apresenta um deslocamento em torno de 2,0 meV para a esquerda (energias menores). A referência utilizada para análise do deslocamento foi o espectro de emissão relativo a região provavelmente livre de defeitos, o ponto 4.

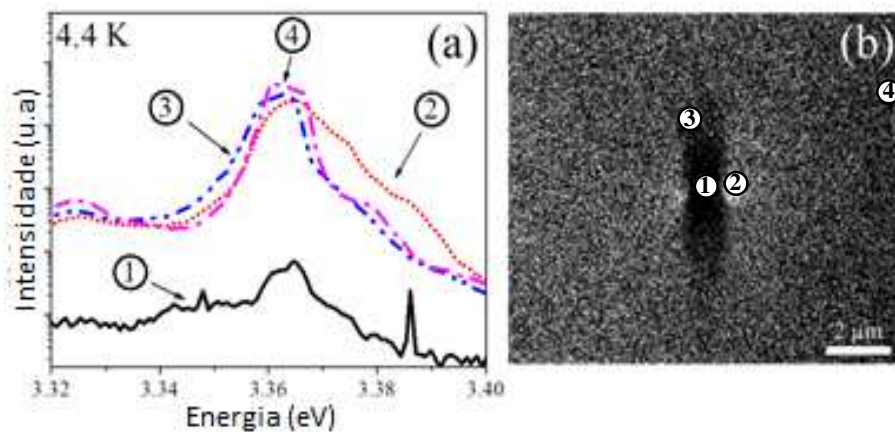


Figura 7.3 – Espectros CL da amostra **a** para regiões pontuais (a) e suas respectivas posições (b).

As indentações sobre o plano *m* realizados com a força máxima aplicada de 5,0 mN, apresentaram centros de recombinação não radiativo na região indentada, análogos aos observados para o plano *a* porém, no espectro de emissão, figura 7.4 (b), não foi observada a discriminação dos picos I3 e I6, diferentemente dos espectros apresentados nas figuras 7.1, 7.2 para as amostra **c** e **a**. Fora da região indentada foram observadas linhas paralelas que se estendem além da região indentada, na direção *a* sendo tão extensas quanto a região indentada que pode ser observada na imagem de elétrons secundários (a) na figura 7.4. Quando analisamos a região indentada em diferentes faixas do espectro de energia é possível observar para energias em torno de 3,337 eV emissão em cima e embaixo das indentações, na direção *a* e as linhas paralelas descritas acima (c). Quando a energia está próxima ao pico principal (d) temos linhas não radiativas nas direções *c* e *a*. Para a energia em torno de 3,377 eV (e), é observada uma região clara na imagem, sugerindo a emissão proveniente da recombinação de éxcitons livres na direção *c*.

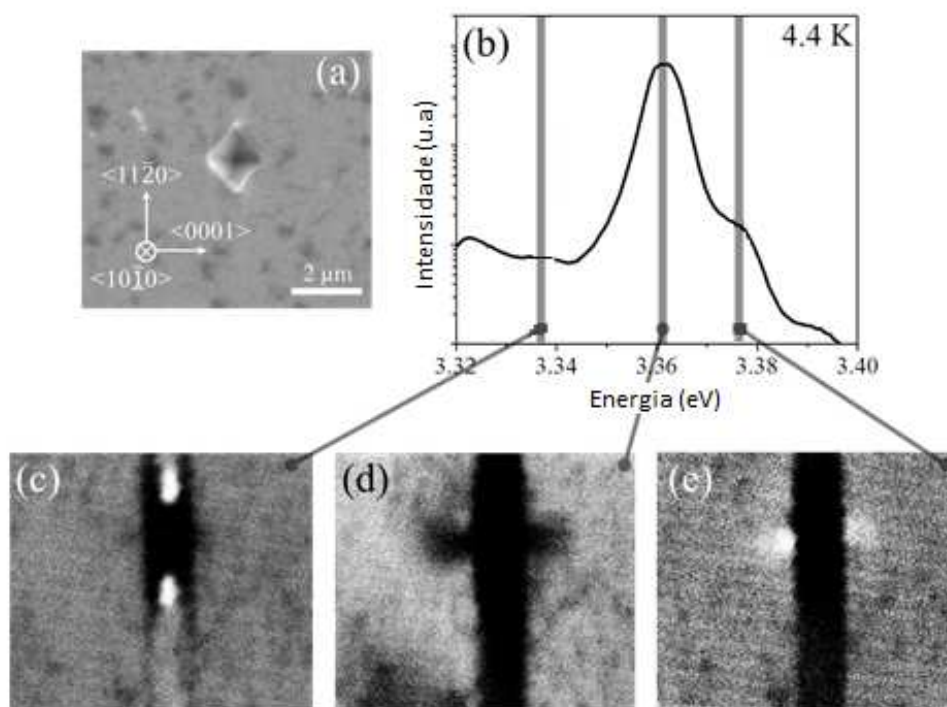


Figura 7.4 - Imagens de CL e SE de indentações sobre a amostra *m*. (a) SE, (b) O espectro CL realizado a 4K e (c), (d) e (e) com imagens via CL em diferentes energias do espectro.

A partir da varredura CL apresentada na Figura 7.4(c), foi realizada uma análise de espectros localizados, figura 7.5 (a) e (b), comparando um ponto provavelmente não afetado pela indentação, um ponto sobre uma das linhas paralelas, a direção *c* singular em todas as imagens e a região clara sobre a indentação. Em comparação com o ponto 4, região não indentada, todos os demais pontos sofreram deslocamento na energia de emissão. Sendo na direção *c*, ponto 2, um deslocamento para a direita do espectro. Para a direção *a*, associada as linhas paralelas escuras, ponto 3, e as regiões claras acima e abaixo das indentações, ponto 1, temos o deslocamento para a esquerda. Sendo o espectro do ponto 1 ($\approx 18\text{meV}$) muito mais deslocado do que espectro do ponto 3 ($\approx 2\text{meV}$).

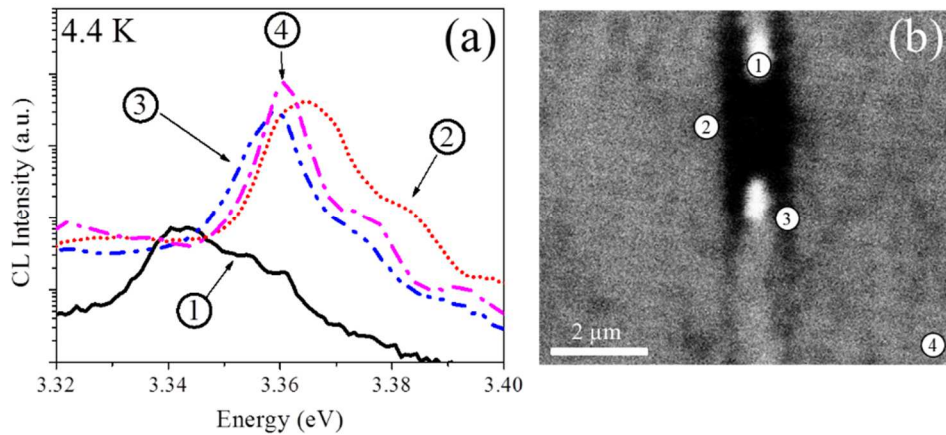


Figura 7.5 - Espectros CL da amostra *m* para regiões pontuais (a) e suas respectivas posições (b).

Nas análises feitas sobre a amostra *c* com indentações cuja a força máxima aplicada foi de 3,9 mN, é relevante a diferença no tamanho da área deformada mostrada na Figura 7.6 (a). O espectro de CL apresentou os picos I3 e I6 bem discriminados (b). A energia de ambos os picos foi selecionada para varredura CL (c) e (d), bem como a região característica para emissão de éxcitons livres (e). As indentações criaram seis linhas radiais se propagando na família de direções $a <1-210>$ sobre o plano c (0001), se estendendo muito além da região deformada, em torno de 5 μm a partir do centro da indentação. Quando comparamos as imagens geradas com energias dos picos I3 e I6, é possível observar a inversão no contraste destas linhas. Já para a energia relativa à recombinação de éxcitons livres, temos linhas com baixo contraste.

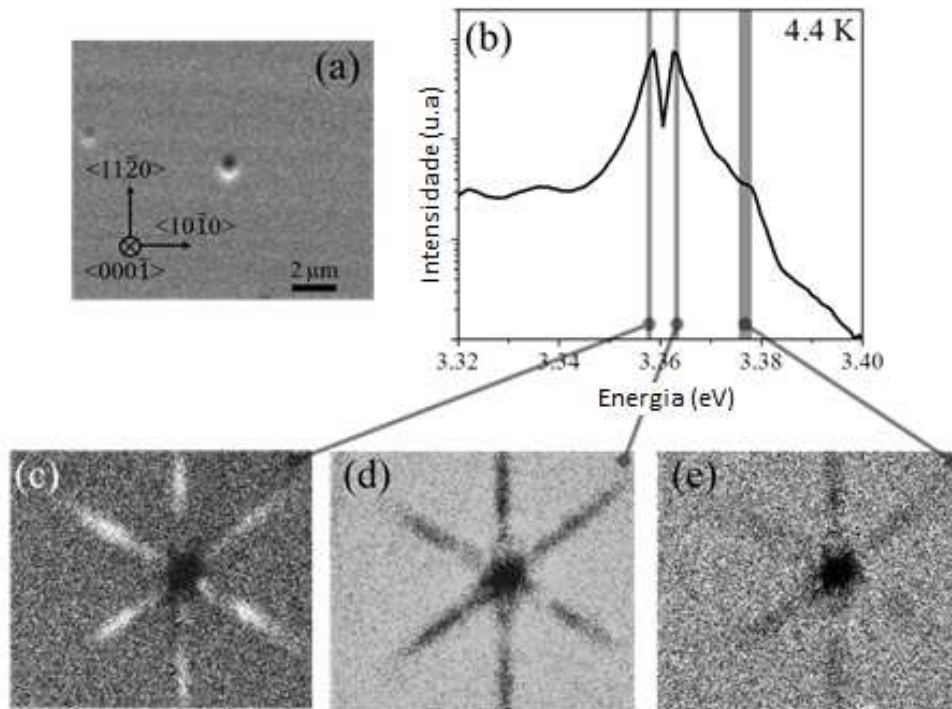


Figura 7.6 - Imagens de CL e SE de indentações sobre a amostra *c*. (a) SE, (b) O espectro CL realizado a 4K e (c), (d) e (e) com imagens via CL em diferentes energias do espectro.

A análise dos espectros pontuais para a indentação nesta amostra apresentou redução da intensidade da CL na região indentada, figura 7.7, em comparação a com os espectros sobre uma linha de propagação na direção *a* e em uma região distante da indentação. O espectro sobre a linha de propagação sofreu um deslocamento para a esquerda em relação ao espectro da região não indentada ($\approx 1\text{meV}$).

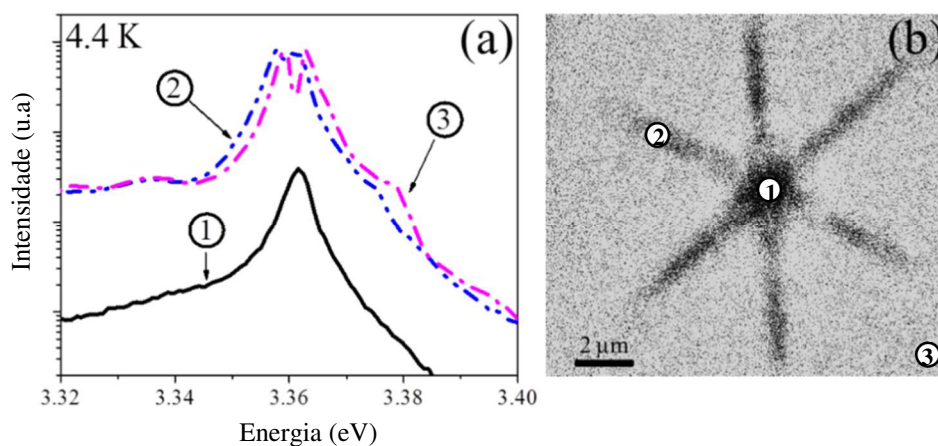


Figura 7.7 - Espectros CL da amostra *c* para regiões pontuais (a) e suas respectivas posições (b).

Com base nestes resultados foi possível propor um modelo para o processo de escorregamento dos planos cristalinos para cada configuração e discutir os efeitos das tensões e compressões sofridas no processo de deformação. A pressão aplicada pela ponta durante a indentação sobre a superfície do cristal produz uma tensão compressiva que ativa o deslocamento de planos cristalinos ao longo dos planos preferenciais de escorregamento. Estas discordâncias em movimento produzem a relaxação da tensão compressiva inicial. O processo de relaxação depende do raio de curvatura da ponta e da orientação do cristal. Deformações plásticas sobre o ZnO ocorrem preferencialmente nas direções a sobre o plano basal, ou seja plano $c \pm(0001)$ quando um deslocamento maior ou igual a um parâmetro de rede é alcançado, como mostrado na figura 7.8. Somando isto aos resultados apresentados na figura 7.2(b), onde a região indentada apresentou centros de recombinação não radiativos que se estendem muito além da região deformada plasticamente seguindo a direção m ao longo do plano basal. Podemos considerar que para a amostra a , o escorregamento ao longo de direções a oblíquas tem sido ativado que fazem 60° com a força aplicada, fig. 7.8(a).

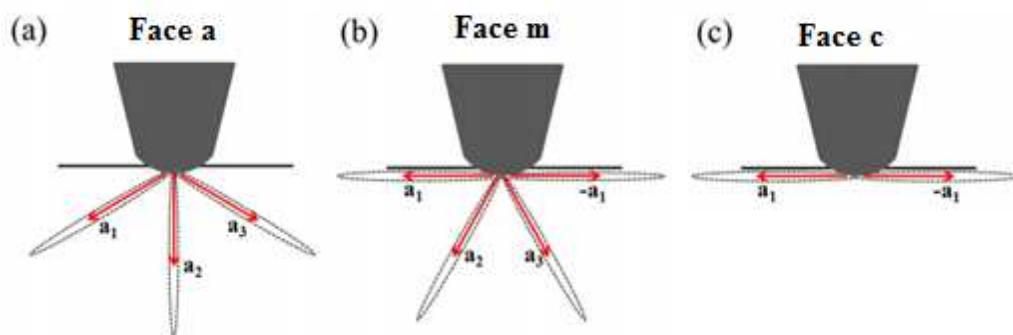


Figura 7.8 – A orientação das direções a em relação à força aplicada em cada uma das amostras. (a) a amostra a em projeção transversal c . (b) a amostra m em projeção transversal c e (d) a amostra c com projeção transversal em m .

Para as indentações induzidas sobre a amostra m , o escorregamento de planos basais é esperado nas direções a que formam ângulo de 30° com a força aplicada. Neste caso, não há nenhuma direção preferencial a alinhada com a força aplicada. As imagens de CL anteriores exibiram a formação de linhas paralelas escuras que se iniciam na indentação e se estendem muito além da região indentada, sugerindo o escorregamento também nas direções a sobre o plano superficial da amostra provavelmente devido ao contato da ponta do indentador com a superfície.

Para as indentações induzidas sobre o plano c . A força aplicada é normal às direções a , o que torna esta amostra mais resistente à deformação. Imagens de CL exibiram linhas escuras extensas que iniciam na região indentada e se propagam sobre esta família de direções. Para que tal escorregamento ocorra é necessário que a tensão cisalhante atinja um valor limite para iniciar o escorregamento dos planos basais. Também é esperado o escorregamento de planos piramidais e prismáticos como já reportado na literatura.

O efeito das tensões e compressões induzidas durante a indentação podem ser discutidos a partir dos espectros e imagens CL, bem como a formação de centros de recombinação não radiativos. Nenhum efeito de outra natureza foi observado nas análises CL. Alterações nas distâncias interatômicas produzem em semicondutores uma variação local da energia do *gap*. Estas alterações podem ser associadas às compressões sofridas, induzindo redução das distâncias interatômicas. As tensões induzem o aumento destas distâncias. Por sua vez, para a maioria dos semicondutores, a redução nestas distâncias conduz ao aumento do *gap*. Com a mudança no *gap* ocorre a alteração na posição dos picos associados à energia de recombinação, resultando em éxcitons livres ou em éxcitons ligados, essa alteração é observada com um deslocamento de alguns milielétron-volt no espectro característico. Para cristais de ZnO, a razão deslocamentos/pressões induzidas foi reportada, sendo da ordem de 24meV/GPa para a emissão de éxcitons livres [44,60].

Considerando os resultados apresentados anteriormente para a face **a**, foi possível observar que na região deformada plasticamente foi criado um grande número de defeitos não radiativos ocupando a largura da indentação e se estendendo nas direções $\pm m$. Isto indica que devido ao escorregamento de planos basais ocorre a formação de defeitos que agem como centros de recombinação não radiativo para os éxcitons. Na figura 7.9 associamos a geometria da ponta conossférica (a) a um modelo relacionado a nucleação de zonas de tensão (b). A parte esférica da ponta em contato com a superfície da amostra é representada pelo círculo, as facetas do cone que aparecem além da região esférica da ponta são representadas pelo quadrado, as linhas tracejadas indicam a direção de escorregamento na superfície dos planos basais. A imagem MEV da superfície deformada aparece em (c), justificando a orientação das facetas em relação a orientação cristalográfica. Imagens CL mostradas na figura 5.2 são rerepresentadas em (d) e (e). A região clara sobre a direção $\pm c$ em (d), pode estar associada a ausência de um sistema de

escorregamento preferencial nesta direção, responsável pela nucleação de zonas de stress trativo e compressivo, Isto induz o deslocamento na emissão excitônica para energias ligeiramente maiores, esse feito denominamos como “blue-shift”. Usando a razão apresentada por Mang e colaboradores no parágrafo anterior, podemos atribuir a um deslocamento observado de 7meV, um stress compressivo de 0,29GPa ao longo da direção $\pm c$. A região clara mostrada acima e abaixo da indentação em (e), apresentou deslocamento no espectro CL de 2meV para energias menores, denominado “red-shift”, indicando um stress trativo de 0,08GPa ao longo da direção $\pm m$. Isso sugere que o escorregamento ao longo dos planos basais traciona a região de deslizamento. As setas em negrito apresentadas na figura b representam os vetores stress. As componentes de stress paralelas ao plano basal são atenuadas pelo escorregamento dos planos, já as componentes perpendiculares ao plano basal não são atenuadas, resultando em zonas de stress compressivo. Possivelmente isto é produzido devido a interação de planos basais no escorregamento gerando um travamento do estresse compressivo, impedindo o relaxamento após a remoção da ponta no processo de indentação.

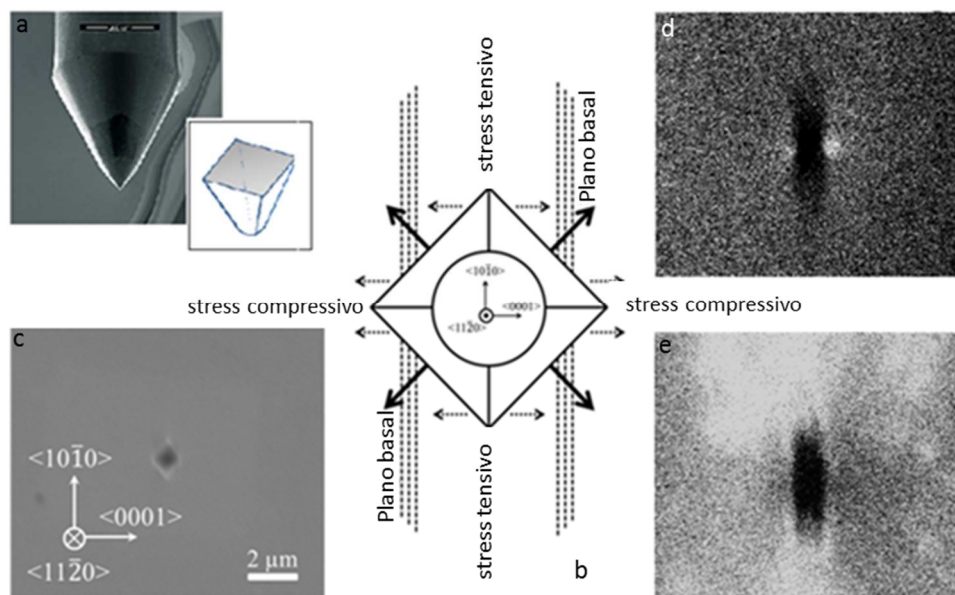


Figura 7.9 – Imagem de uma ponta Hysitron conosférica e em detalhe sua respectiva geometria na extremidade (a). Modelo de nucleação de zonas de stress em (b), Imagem MEV da deformação plástica induzida e respectiva orientação cristalográfica (c). Em (d) e (e) temos reapresentação de imagens CL para a amostra *a*.

Para a amostra *m*, a configuração esperada seria bastante similar, sofrendo variação apenas na orientação cristalográfica usada no modelo. O blue-shift observado nos espectros foi de 5meV, correspondendo a um stress compressivo de

0,21GPa, na direção $\pm c$. Um red-shift de 2meV foi observado e associado a um stress trativo de 0,08GPa, nas direções $\pm a$, sobre a região de escorregamento que formou linhas paralelas apresentadas na figura 7.4 (c). O maior stress trativo foi observado nas direções $\pm a$, diretamente acima e abaixo da região deformada pela ponta, com red-shift de 18meV, ou seja, 0,75GPa.

As amostras *m* e *a* tem comportamentos similares quando indentadas: linhas não radiativas se estendendo ao longo de planos basais, stress compressivo ao longo das direções $\pm c$ e stress trativo perpendicular as direções $\pm c$. As figuras 7.8 (a) e (b) podem explicar a presença de linhas não radiativas paralelas apenas para a amostra *m*. O deslizamento dos planos basais ocorre inicialmente indicadas na figura 7.9(b) pelas linhas tracejadas, resultando em linhas não radiativas.

A amostra *c* se comporta de forma diferentemente das amostras *a* e *m*. com simetria de rotação de 60graus em torno do eixo *c* do cristal ao invés de rotação de 180 graus. A simetria de 60 graus de rotação fica bastante evidente quando analisamos as imagens CL apresentadas na figura 5.6, onde o contraste dos defeitos sofrendo variação com a energia de varredura é possivelmente devido ao escorregamento de planos piramidais (10-11) criando defeitos não radiativos [12,13,14] Nenhuma evidência de stress compressivo foi observada ao contrário das amostras *a* e *m*. O red-shift observado nos braços da roseta formada nas imagens CL é de 1meV, aproximadamente 0,04GPa. As zonas de stress trativo são criadas por loops de discordância que compensam o stress compressivo induzido pela ponta do indentador. Ausência de deformação compressiva nas indentações sobre a amostra *c* próxima a indentação implicam na completa compensação do stress compressivo devido a formação de discordâncias nas direções $\pm a$ ou o stress compressivo foi uniformemente distribuído pela área varrida durante a análise CL, tornando portanto indistinguível. Na figura 7.10 temos um modelo para a propagação de defeitos conforme resultados CL apresentados para amostra *c*. As linhas de discordâncias são geradas ao longo das direções $\pm a$, atenuando o stress produzido pela ponta do indentador em outras regiões do cristal. Quando a ponta do indentador é removida, parte da estrutura relaxa mantendo uma parte da deformação trativa.

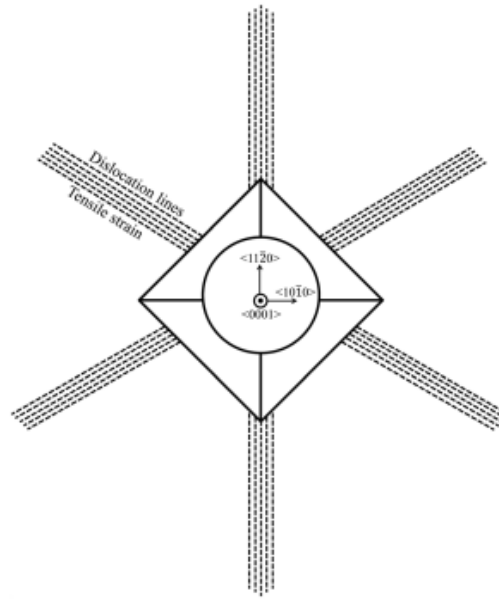


Figura 7.10 – diagrama de uma indentação sobre a superfície da amostra c^+ , a geometria da ponta do indentador é mostrada no centro. Linhas de discordâncias se propagam nas direções a fim de compensar o stress compressivo introduzido pela ponta durante a indentação.

Conclusões

Indentações geradas sobre a superfície da amostra a , apresentaram (i) defeitos não radiativos sobre as regiões indentadas que se estenderam ao longo dos planos basais, (ii) stress compressivo nas direções $\pm c$ and (iii) stress trativo nas direções $\pm m$. Para a amostra m , foram observados (i) defeitos não radiativos sobre as regiões indentadas que se estenderam ao longo dos planos basais, (ii) stress compressivo nas direções $\pm c$, e (iii) stress trativo nas direções $\pm a$. Para a amostra c^+ , foram observados (i) defeitos não radiativos na região indentada e (ii) stress trativo nas direções $\pm a$.

Conclusões

Nesta tese foi estudado o mecanismo de deformação de semicondutores do tipo II-VI, através de monocristais de óxido de zinco, utilizando nanoindentações esféricas. Defeitos introduzidos por nanoindentação permitiram a análise de regiões de stress altamente localizado. A dureza das amostras apresentou valores maiores nas amostras *c+* do que nas amostras *m*. O fato dos valores maiores para amostra *c+* está associado à nucleação de discordâncias sobre os planos basais e piramidais. Nesta face o deslizamento dos planos piramidais ocorrendo preferencialmente de forma convergente, gerando travamento da deformação.

Para as amostras *m*, a deformação contou com o escorregamento dos mesmos planos mas de forma divergente, sem o travamento da deformação. A consequência principal deste mecanismo foi na extensão do volume deformado, que foi analisada primeiramente através do perfil das indentações, extraído de imagens topográficas via microscopia de força atômica. Tanto a extensão dos defeitos no plano, quanto abaixo da superfície foram maiores para as amostras *m*. A maior extensão da deformação plástica conduziu ao rearranjo do material empurrado pela ponta em direções específicas, como consequência ocorreu a formação de pile-ups. A orientação dos pile-ups foi conduzida nas direções de fácil deslizamento tangentes ao plano superficial indentado. Sobre essas direções há o acúmulo de stress trativo, direções perpendiculares as mesmas não apresentaram pile-ups devido ao acúmulo de stress compressivo. Devido a extensão dos defeitos ser menor na amostra *c*, as profundidades foram mais próximas do limite esférico da ponta do indentador, conduzindo a impressões de perfil mais arredondados. Para o plano *m* o perfil em forma de V foi observado, podendo ser associado a forma da ponta e a inclinação dos planos de escorregamento ativados. Nenhuma diferença significativa foi observada entre as faces polares *c+* e *c-*.

Os valores de elasticidade apresentaram pequenas alterações de uma amostra para outra, indicando que diferentemente da dureza, a elasticidade confirma seu caráter isotrópico.

A probabilidade de que o primeiro evento plástico súbito ocorra foi analisada em função da força aplicada. As indentações feitas sobre a amostra **c** e **m** tem eventos plásticos sendo ativados a partir de 100μN. A fácil deformação plástica na amostra **m** vem acompanhada de formação de defeitos com maior extensão. A análise da distribuição dos eventos de pop-in em função da força mostrou que as amostras mais macias, **m**, geraram uma distribuição de valores bimodal, enquanto a face de maior dureza, **c**, apresentou um comportamento unimodal.

Zonas de stress compressivo e trativo foram confirmadas através de análises de catodoluminescência, onde ocorreu alteração no contraste de emissão nas respectivas regiões. A identificação é possível devido a zona de stress compressivo ter relação direta com a redução do parâmetro de rede local, que por sua vez produz aumento na energia do gap em semicondutores. A zona de stress trativo, onde ocorre o movimento das discordâncias, ocorre o inverso, ou seja, aumento no parâmetro de rede com consequente redução na energia do gap. Essa diferença é suficiente para gerar emissão com deslocamento no comprimento de onda da radiação emitida. O centro das indentações funcionou como centros de recombinação não radiativos devido à alta concentração de defeitos, se estendendo ao longo da direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sobre o plano indentado para a amostra **m**. Estas direções representam o movimento de discordâncias ao longo de planos basais, com formação de zona de stress trativo e zonas de stress compressivo nas direções $\pm c$. O stress trativo e compressivo é gerado devido a recuperação do material após a deformação plástica ser pequena, inibindo a relaxação da estrutura. O mecanismo de deformação correlacionado a alteração do gap e a formação de zonas de stress será bastante útil no desenvolvimento de dispositivos.

As análises via microscopia eletrônica de transmissão mostraram a natureza dos defeitos e a consequente influência na luminescência. A maior parte das discordâncias introduzidas via nanoindentação são do tipo parafuso, geradas pelo escorregamento de planos basais ao longo da direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Estas discordâncias são altamente localizadas abaixo da indentação, agindo como centros de recombinação não radiativo.

As amostras **c+** e **c-**, denominadas amostras polares, não apresentaram diferença significativa em nenhum aspecto relativo às propriedades mecânicas, nem às características morfológicas. Devido a simetria de ordem 6, observada no plano basal, associada à família de direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ de fácil deslizamento na estrutura da

wurtzita, formando defeitos que se propagam abaixo da superfície como uma roseta de braços duplos e paralelos. A roseta foi reportada por outros autores e revelada através de técnicas de análise via interações elétron-matéria, como a catodoluminescência.

A deformação tangente à superfície nas faces polares é extremamente sutil quando comparadas a profundidades das deformações. Utilizando a microscopia de força atômica para análise da superfície e ajustando a escala vertical da imagem tridimensional para ressaltar pequenas deformações no plano superficial, foi possível observar a existência destes defeitos sem inicialmente submeter as indentações a medidas de forte interação com a matéria.

A partir das primeiras medidas de força atômica da face c , já foi possível observar o caráter reativo das superfícies polares, especialmente a superfície $c+$, cuja superfície teoricamente deveria conter apenas átomos de zinco. As amostras $c+$ indentadas apresentaram acúmulo de carga nessas regiões plasticamente deformadas, sobre elas houve um grande acúmulo de material fracamente ligado à superfície, cuja a remoção era facilmente alcançada com o uso de um procedimento padrão de limpeza, inicialmente baseado apenas no uso de apenas de acetona.

O fato importante é que uma roseta nas mesmas direções era facilmente observada através do acúmulo deste material sobre a superfície. Tal acúmulo é dependente das condições de armazenamento, ou seja do meio de interação, apresentando maior atividade em um meio polimérico do que em um meio ar. Até então nenhuma modificação na superfície das indentações era observada mas uma etapa foi inserida ao processo de limpeza: o uso de metanol. A cada análise no AFM se fez necessário submeter a amostra a limpeza, foi possível observar que após 9 lavagens, os defeitos induzidos nas direções $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, tangentes a superfície indentada, eram revelados na superfície indicando um provável ataque químico decorrente da interação entre o metanol e o ZnO $c+$. Como visto na literatura, a reação $\text{ZnO} + \text{CH}_3\text{OH}$ a temperatura ambiente gera dois subprodutos com a interação com oxigênio concentrada em defeitos na superfície, que pode ser um degrau, uma falha de empilhamento, deformações plásticas como riscos e indentações, etc. A presença expressiva de oxigênio na superfície em torno da indentação que forma uma roseta, sugere que os planos de oxigênio tendem a deslizar mais facilmente que os planos de Zinco, isto associado a uma difusão do

oxigênio através das discordâncias geradas. A cada limpeza mais defeitos foram revelados.

Referências Bibliográficas

- 1 Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, J.Appl. Phys.98, 041301 (2005)
- 2 F. Masuoka, K. Ooba, H. Sasaki, H. Endo, S. Chiba, K. Maeda, H. Yoneyama, I. Niikura e Y. Kashiwaba. Phys. Stat. Sol. (c) 3, No. 4, 1238, (2006).
- 3 H. Fonseca Filho, R. Prioli, M. P. Pires, A. J. Lopes, P. L. Souza e F. Ponce, Atomic force nanolithography of InP for site control growth of InAs nanostructures, Applied Physics Letters 90, 013117-1, (2007).
- 4 Fonseca-Filho, H. D. ; Almeida, C. M. ; PRIOLI, R. ; Pires, M. P. ; Souza, P. L. ; Wu, Z. H. ; Wei, Q. Y. ; Ponce, F. A. J. Appl. Physics, 107, 2010
- 5 T. Ito e S. Okazaki, Nature (London) 406, 1027 (2000).
- 6 MTI corporation, ficha técnica dos monocristais de ZnO não dopados comercializados. Disponível em <http://www.mtixtl.com/zno.aspx>, acessado em setembro de 2014.
- 7 Hadis Morkoç e Ümit Özgür, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. , WILEY, 2009
- 8 R. Navamathavana, Seong-Ju Park, Jun-Hee Hahn, Chi Kyu Choi. Mat.Character.59, 359, (2008).
- 9 S. O. Kucheyev, J. E. Bradby, J. S. Williams, and C. Jagadish e M. V. Swain. Appl. Phys. Letters 80, 6, (2002).
- 10 V. A. Coleman, J. E. Bradby, and C. Jagadish e M. R. Phillips.. Appl. Phys. Letters 89, 2006.
- 11 V. A. Coleman,a J. E. Bradby, and C. Jagadish P. Munroe Y. W. F and D. P. Norton M. Inoue e M. Yano, Appl. Phys. Letters 86, 203,1
- 12 J. E. Bradby, S. O. Kucheyev, J. S. Williams e C. Jagadish. Appl. Phys. Letters 80, 24, (2002).

- 13 Sandip Basu and Michel W. Barsoum. J. Mater. Res., Vol. 22, 9, (2007).
- 14 Z. Takkouk, N. Brihia, K. Guergouria e Y. Marfaing, Physica B 366 185–191, (2005).
- 15 M. J. Klopstein, D. A. Lucca e G. Cantwell, Phys. Stat. Sol (a) 196, No. 1, (2003).
- 16 Callister Jr., William D., Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução, 8ª. Edição, Editora LTC, 2012
- 17 Kittel, C., Introdução à Física do Estado Sólido – 8ª Edição, Editora LTC, 2006.
- 18 Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen and M. Wraback. Journal of Elect. Mat. 29, 1, (2000).
- 19 B.J. Jina, S. Imb e S.Y. Lee, Thin Solid Films 366, 107, (2000).
- 20 Yoichiro Nakanishi , Aki Miyake, Hiroko Kominami, Toru Aoki, Yoshinori Hatanaka e Goro Shimaoka.. Applied Surface Science, 142, 233–236, (1999).
- 21 Day-Shan Liu, Cheng-Yang Wu, Chia-Sheng Sheu, Fu-Chun Tsai e Cheng-Hsien Li. Jpn. J. Appl. Phys. 45, 3531 (2006).
- 22 ShengRui Jian, Jason ShianChing Jang, GuoJu Chen, HouGuang Chen e Yuan Tsung Chen. Journal of Alloys and Compounds 479, 348, (2009).
- 23 Documento on line da MTI corporation sobre crescimento dos cristais, disponível em <http://www.mtixtl.com/CrystalGrowthSystem.aspx>, acessado em setembro de 2014.
- 24 Yutaka Ohno, Toshinori Taishi, and Ichiro Yonenaga. Phys. Status Solidi A 206, 8, 1904–1911 (2009).
- 25 Janotti, A. e Van de Walle, C.G, App. Phys. Letters 87, 122102 (2005).
- 26 Chris G. Van de Walle, Phys.Rev. Letters 85, 5, 1012, (2000).
- 27 Desmond Tromans, I.J.R Reviews in Applied Sciences 6,4, (2011).
- 28 Zahid Usman, Chuanbao Cao, Waheed S. Khan, Tariq Mahmood, Sajad Hussain e Ghulam Nabi J. Phys. Chem. A 115, 14502, (2011).

- 29 T. Deguchi, D. Ichiryu, K. Toshikawa, K. Sekiguchi, e T. Sota , J. Appl. Phys., Vol. 86, N°. 4, (1999).
- 30 Allen, M.W., Heinhold, R., Miller, P., Henseler, M.J.H., Mendelsberg, R.J., Durbin, S.M. e Reeves, R.J., Applied Physics Letters 103, 1-5, 2013.
- 31 Smallman R. E. e Bishop R. J., Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, 6ª. Edição, Editora Butterworth-Heinemann, 1999.
- 32 Marc Meyers e Krishan Chawla, Mechanical Behavior of Materials, 2ª. Edição, Cambridge University Press, 2009.
- 33 T. H. Sung, J. C. Huang, J. H. Hsu, S. R. Jian e T. G. Nieh. Appl. Phys. Lett. **100**, 211903,(2012).
- 34 T. H. Sung, J. C. Huang, J. H. Hsu, S. R. Jian e T. G. Nieh, Applied Physics Letters 102, 241901 (2013).
- 35 C.H. Woo. Journal of Nuclear Materials 276, 90-103, (2000).
- 36 M. Sakai, J. Mater. Res., Vol. 14, 9, (1999)
- 37 Brian R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc., 81 [8] 1977–94 (1998)
- 38 G.M. Pharr, W.C. Oliver e F.R. Brotzen, J. Mater. Res. 7, 613, 1992.
- 39 Especificações para a ponta PPP-NCHR, disponível no catalogo on line nanosensors.<http://www.nanosensors.com/PointProbe-Plus-Non-Contact-Tapping-Mode-High-Resonance-Frequency-Reflex-Coating-afm-tip-PPP-NCHR>, acessado em setembro de 2014.
- 40 Angelo Fernando Padilha, Microscopia eletrônica de Transmissão, Apostila da disciplina PMI-2201, Escola politécnica da USP.
- 41 David B. Williams e C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science, 2ª. Edição, Springer, 2009.
- 42 Reid Juday, Optical Properties of Wurtzite Semiconductors Studied Using Cathodoluminescence Imaging and Spectroscopy, tese de doutorado, Universidade Estadual do Arizona, 2013.
- 43 T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido e N. Sakagami, Journal of Crystal Growth 214, 72, (2000).

- 44 R. Juday, E. M. Silva, J. Y. Huang, P. G. Caldas, R. Prioli, e F. A. Ponce. J. Appl.Phys113, 183511 (2013).
- 45 F.A. Ponce e D. P. Bour, Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices, Nature volume 386,351, (1997).
- 46 C.M.Almeida, R.Prioli, Q.Y.Wei e F.A.Ponce. Early, J.Appl. Phys. 112, 0603514, (2012).
- 47 Graham I. W. Cross, Andre Schirmeisen, Peter grutter e Urs t. Durig, Nature Materials 5, 370 (2006).
- 48 Xiaodong Li e Bharat Bhushan. Materials Characterization 48, 11, (2002).
- 49 D.A. Lucca, M. J. Klopstein,R. Ghisleni e G. Cantwell. CIRP Annals - Manufacturing Technology,Volume 51, 1, 483, (2002).
- 50 Cynthia L. Kelchner, S. J. Plimpton e J. C. Hamilton. Physical Review B Volume 58, Number 17 (1998).
- 51 W.G. Mao, Y.G. Shen e C. Lu, Journal of the European Ceramic Society 31, 1865–1871, (2011).
- 52 L. Chang, L.C. Zhang, Acta Materialia 57, 2148, (2009).
- 53 A. Kailer,Y. G. Gogotsi e K. G. Nickel, J. Appl. Phys., 81, 3057 (1997).
- 54 I Zarudi e L.C Zhang, Tribology International 32, 701, (1999).
- 55 W.C. Oliver e M. Pharr, J. Mat. Research 19, 01, 3, (2004).
- 56 Y. Wang, D. Raabe, C. Kluber e F. Roters, Acta Materialia 52, 2229 (2004).
- 57 Upadrasta Ramamurty e Jae-il Jang, Cryst. Eng. Comm16, 12, (2014).
- 58 Lanying Jin, Structure and reactivity of diferente ZnO and Cu/ZnO surfaces studied by HREELS, Tese de Doutorado, Ruhr Universität Bochum, Faculdade de Química e bioquímica, 2013.
- 59 B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F.Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U.Haboeck, e A. V. Rodina, Phys. Status Solidi (b) 241, 231 (2004).
- 60 A.Mang,K.Reimann e St.Rübenacke, Solid State Commun.94,251(1995)