

## 6 Autorrecuperação Adicional

Nos capítulos anteriores apresentamos um estudo do processo de deformação dos filmes de GaN e sugerimos um mecanismo de deformação para este material. Um dos pontos importantes discutidos durante a deformação do GaN está relacionado ao processo de recuperação de pequenos loops de discordâncias antes que um grande evento de *pop-in* seja observado. Para tentar entender um pouco mais sobre este processo de recuperação do material após uma indentação, nós buscamos estudar um sistema cristalino semelhante ao do GaN, como o ZnO. Estudos anteriores de nosso grupo mostram que ambos os materiais se deformam seguindo o mesmo processo sendo o ZnO muito mais fácil de ser deformado do que o GaN.<sup>57</sup> Desta forma, seria também mais fácil observar o processo de recuperação dos *loops* de discordância no ZnO. Neste capítulo apresentamos então um estudo sobre o processo de autorrecuperação parcial de discordâncias em cristais de ZnO com orientações  $c$  [0001] e  $m$  [1 $\bar{1}$ 00] após a retirada da tensão aplicada pela ponta do nanoindentador. O mecanismo de ativação térmica dos loops de discordância foi estudado através da observação da influência da temperatura no processo de autorrecuperação parcial do cristal. A morfologia das impressões residuais devido à indentação e a autorrecuperação parcial foram estudados por microscopia de força atômica (AFM).

O ZnO é um material com estrutura cristalina similar ao GaN e sua deformação mecânica em escala nanométrica vem sendo estudada pelo grupo nos últimos anos. Cristais de ZnO com diferentes orientações foram deformados em escala nanométrica com o uso de um nanoindentador e a influência da orientação do cristal nas propriedades ópticas e mecânicas do ZnO foi estudado.<sup>57</sup> Ao medirmos por AFM a profundidade das impressões residuais das indentações realizadas no cristal com orientação  $m$  [1 $\bar{1}$ 00], foi observada uma diferença entre a profundidade final medida pelo nanoindentador e a medida pelo AFM, surgindo então a idéia do estudo apresentado nesse capítulo.<sup>58</sup>

## 6.1. Procedimentos Experimentais

Cristais de ZnO não dopado com orientações  $c$  [0001] e  $m$  [1 $\bar{1}$ 00] foram utilizados neste estudo. Os cristais foram crescidos pelo método hidrotérmico, com densidade de discordâncias inferior  $100 \text{ cm}^{-2}$ .<sup>59</sup> Nanoindentações foram realizadas utilizando a ponta e o procedimento já apresentados no capítulo 4. A impressão plástica residual foi medida por AFM. Após a realização das indentações, as amostras foram transferidas do nanoindentador para o AFM e imagens da deformação plástica residual foram adquiridas. Para a medida da profundidade das impressões residuais da indentação, as imagens de AFM foram processadas e um perfil da região central da marca foi obtido e a profundidade residual medida. A figura 6.1 mostra as etapas para medida da profundidade de uma marca residual de indentação a partir de uma imagem de AFM. A figura 6.1.(a) mostra o procedimento para processamento das imagens de AFM utilizado. Em azul o perfil de altura de uma linha de uma imagem não processada, com uma inclinação decorrente, por exemplo, da montagem da amostra sobre o porta amostras, e em preto o perfil de altura de uma linha da imagem corrigido pelo processamento da imagem. A figura 6.1.(b) mostra a obtenção do perfil de altura da região central de uma impressão residual de indentação para medida da profundidade final.

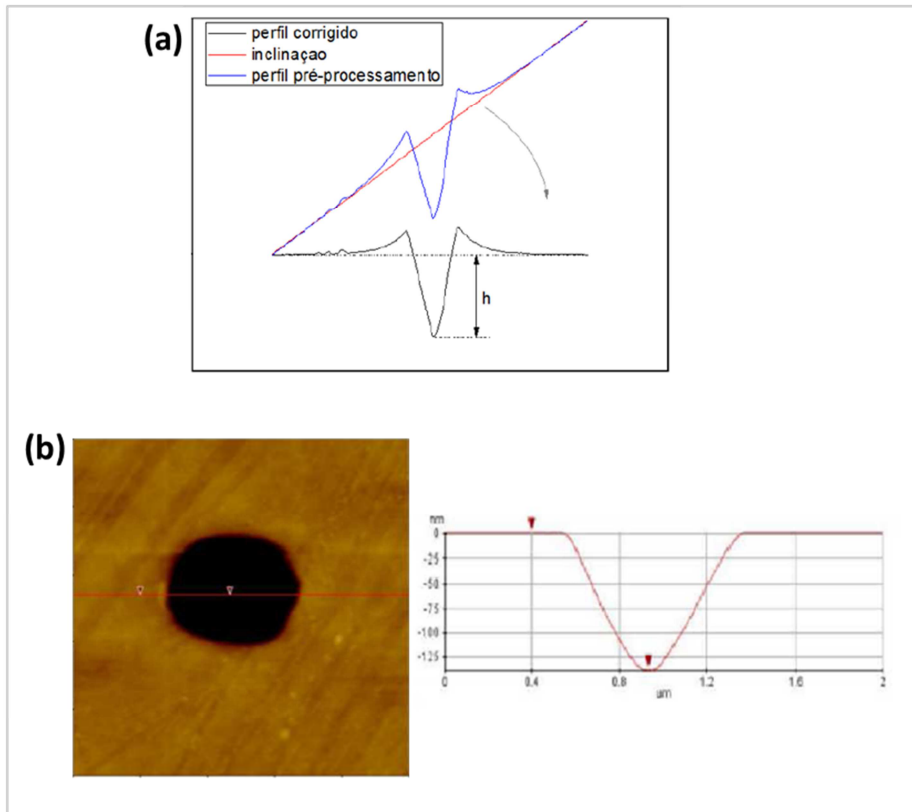


Figura 6.1 – Etapas para medida da profundidade de uma marca residual de indentação a partir de uma imagem de AFM. (a) procedimento para processamento das imagens de AFM utilizado. (b) obtenção do perfil de altura da região central de uma marca de indentação para medida da profundidade residual.

As amostras foram então aquecidas com a face indentada para cima, durante 15 minutos em ar, à pressão atmosférica e temperaturas de 100 °C e posteriormente a 200 °C. Após cada aquecimento, as amostras foram trazidas para o AFM e novas imagens das impressões residuais das indentações foram adquiridas. A figura 6.2 mostra um esquema do procedimento adotado para cada amostra. As medidas de AFM foram feitas em um intervalo de aproximadamente 8 min. após a indentação ser feita.

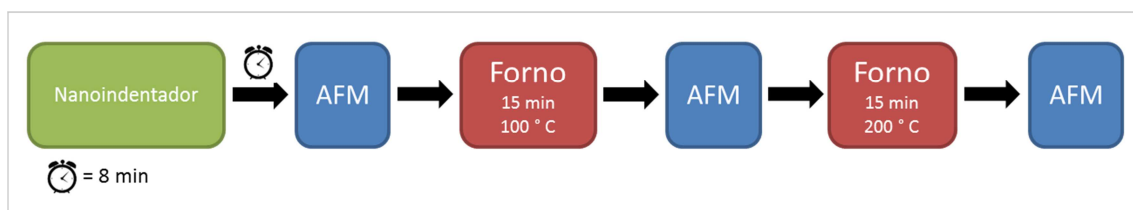


Figura 6.2 – Esquema do procedimento adotado para cada amostra após a realização das indentações.

## 6.2. Resultados

Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 5 mN são mostradas na figura 6.3. Estas curvas mostram a dependência da profundidade de penetração da ponta em função da força aplicada no plano  $c$  (0001), figura 6.3.(a), e no plano  $m$  ( $1\bar{1}00$ ), figura 6.3.(b).

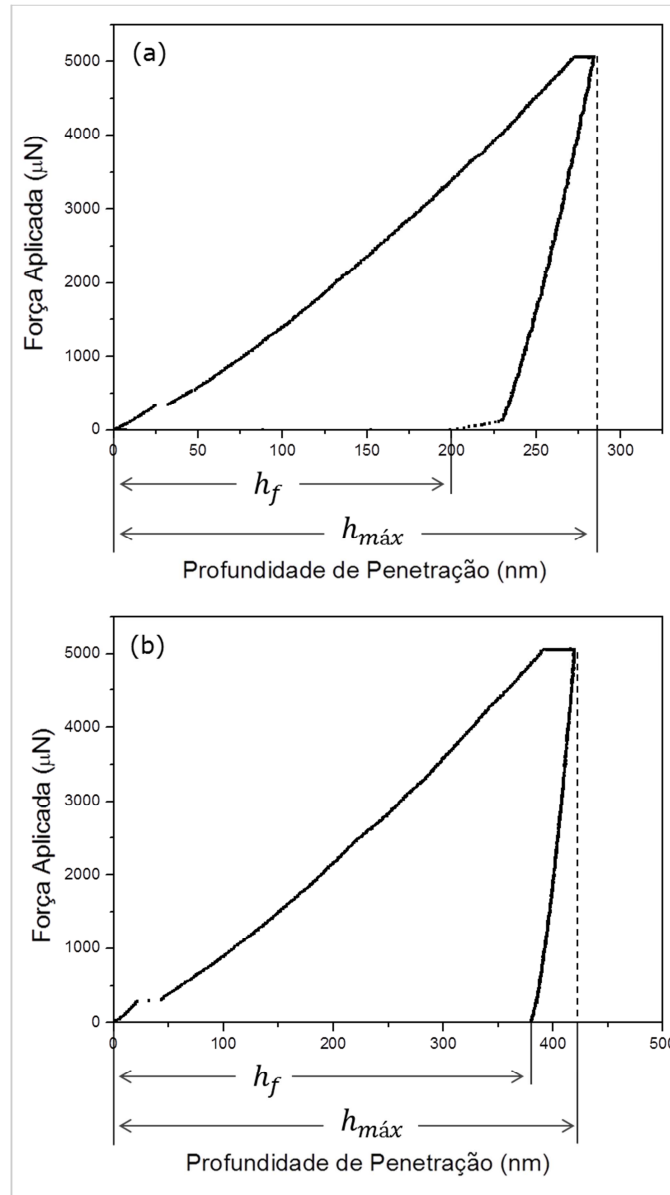


Figura 6.3 – Curvas de nanoindentação realizadas com uma força máxima aplicada de 5 mN nos cristais com orientação (a)  $c$  [0001] e (b)  $m$  [ $1\bar{1}00$ ].

Um evento de *pop-in* é observado em ambas as orientações de cristal. O *pop-in* como discutido anteriormente para o GaN marca o início da deformação plástica mensurável e está associado com a geração de uma grande quantidade

de discordâncias estáveis. Uma profundidade de penetração máxima,  $h_{\max}$ , de aproximadamente 270 nm e 420 nm para as orientações  $c$  e  $m$ , respectivamente, com valores iguais de força máxima aplicada, indicam que o cristal com orientação  $c$  é mais resistente à deformação mecânica do que o cristal com orientação  $m$ . Uma profundidade final de penetração,  $h_f$ , de 200 nm e 380 nm, foram observadas respectivamente para cristais com orientação  $c$  e  $m$ .

Na figura 6.4.(a) é mostrada a imagem de AFM da marca residual da indentação 8 minutos após a nanoindentação no cristal com orientação  $c$  ser feita. Material acumulado e seguindo a simetria hexagonal do ZnO é observado ao redor da marca. A profundidade da impressão residual resultante da indentação foi medida por AFM como sendo aproximadamente 204 nm e o perfil de altura da região central da impressão residual é mostrado na figura 6.4.(b).

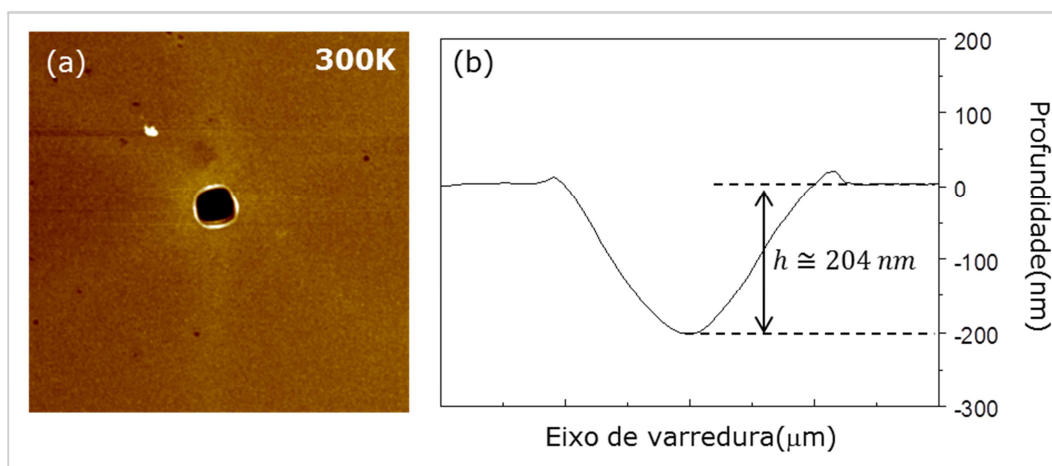


Figura 6.4 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação 8 minutos após a nanoindentação no cristal com orientação  $c$  ser feita. (b) Perfil de altura da região central da marca.

A figura 6.5.(a) mostra a imagem de AFM da mesma impressão residual da indentação mostrada na figura 6.4, após um aquecimento de 15 min. a 100 °C. O perfil de altura da região central da impressão residual de indentação apresenta uma profundidade de aproximadamente 175 nm, como mostrado na figura 6.5(b).

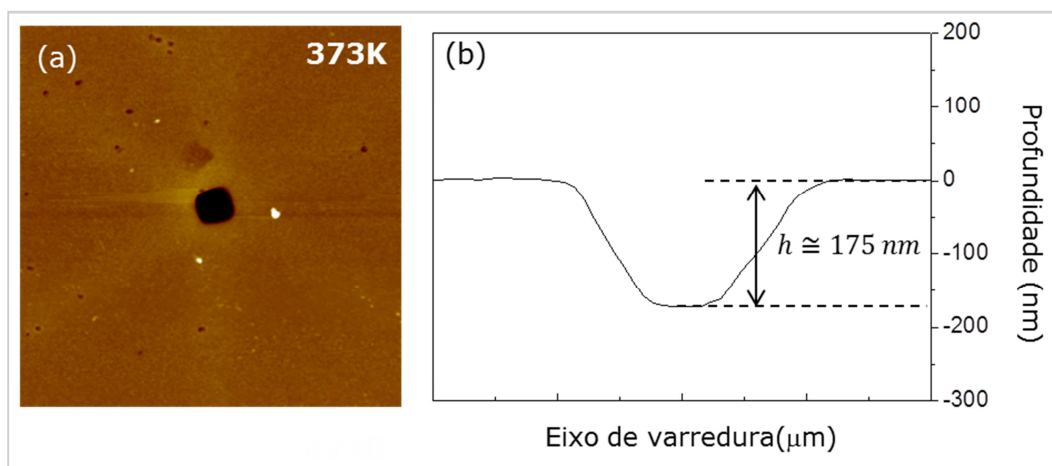


Figura 6.5 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação no cristal com orientação *c* após um aquecimento de 15 min. a 100 ° C. (b) Perfil de altura da região central da marca.

A figura 6.6.(a) mostra a imagem de AFM da impressão residual da indentação apresentada na figura 6.5, após um aquecimento de 15 min. a 200 ° C. O perfil de altura da região central da impressão residual de indentação apresenta uma profundidade de aproximadamente 147 nm, como mostrado na figura 6.6(b).

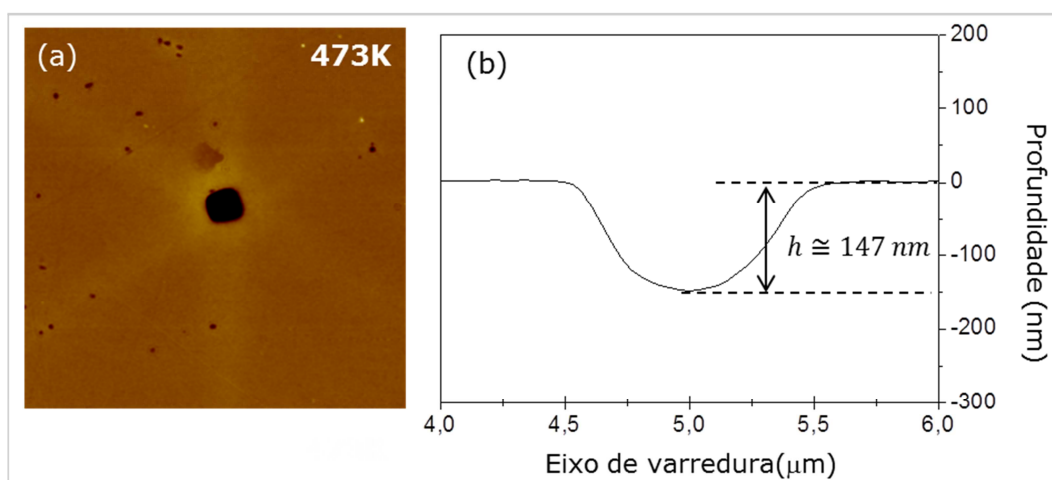


Figura 6.6 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação no cristal com orientação *c* após um aquecimento de 15 min. a 200 ° C. (b) Perfil de altura da região central da marca.

Na figura 6.7.(a) é mostrada a imagem de AFM da impressão residual 8 minutos após a nanoindentação no cristal com orientação *m* ser feita. Na imagem é possível observar duas regiões simétricas de material acumulado ao redor da impressão residual. A profundidade foi medida como sendo aproximadamente 326 nm, como mostrado na figura 6.7.(b) .

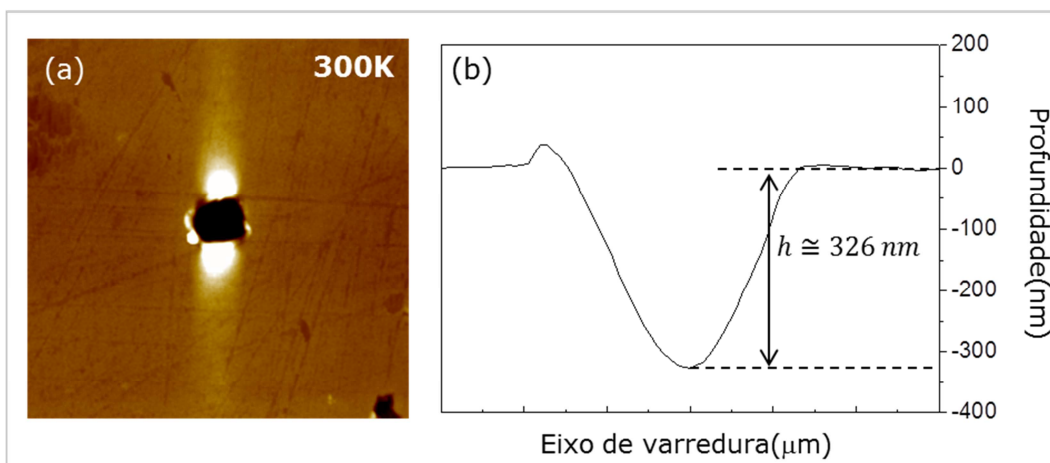


Figura 6.7 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação 8 minutos após a nanoindentação no cristal com orientação  $m$  ser feita. (b) Perfil de altura da região central da marca.

A figura 6.8.(a) mostra a imagem de AFM da mesma impressão residual da indentação mostrada na figura 6.7, após um aquecimento de 15 min. a 100 °C. O perfil de altura da região central da impressão residual da nanoindentação apresenta uma profundidade de aproximadamente 305 nm, como figura 6.8.(b).

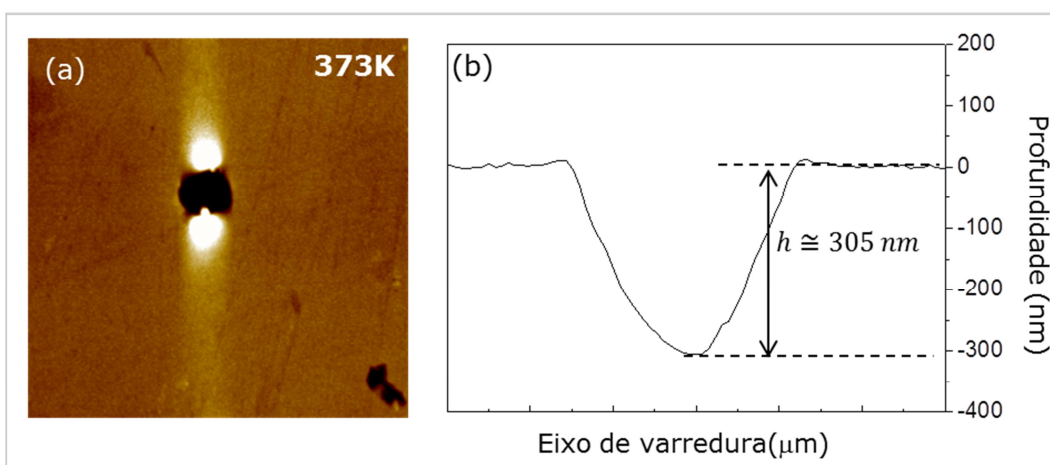


Figura 6.8 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação no cristal com orientação  $m$  após um aquecimento de 15 min. a 100 °C. (b) Perfil de altura da região central da marca.

Na figura 6.9.(a) mostra a imagem de AFM da impressão residual da indentação apresentada na figura 6.8, após um aquecimento de 15 min. a 200 °C. O perfil de altura da região central da impressão residual apresenta uma profundidade de aproximadamente 253 nm, como mostrado na figura 6.9(b).

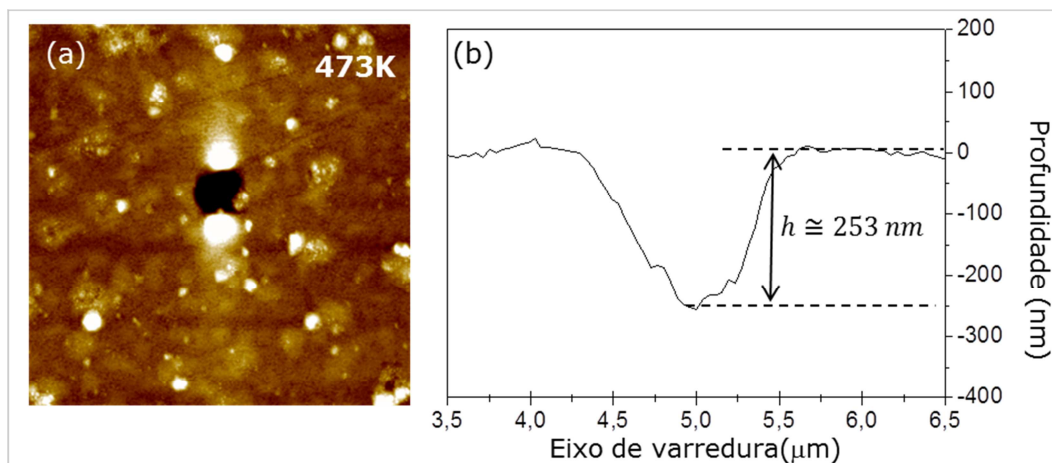


Figura 6.9 – (a) Imagem de AFM da marca residual da indentação no cristal com orientação  $m$  após um aquecimento de 15 min. a 200 ° C. (b) Perfil de altura da região central da marca.

O aquecimento das amostras pode afetar a morfologia da superfície dos cristais. Na figura 6.10, a influência do aquecimento na morfologia da superfície dos cristais com orientação  $c$ , figuras 6.10.(a) e 6.10.(b), e  $m$ , figuras 6.10.(c) e 6.10.(d), é mostrada.

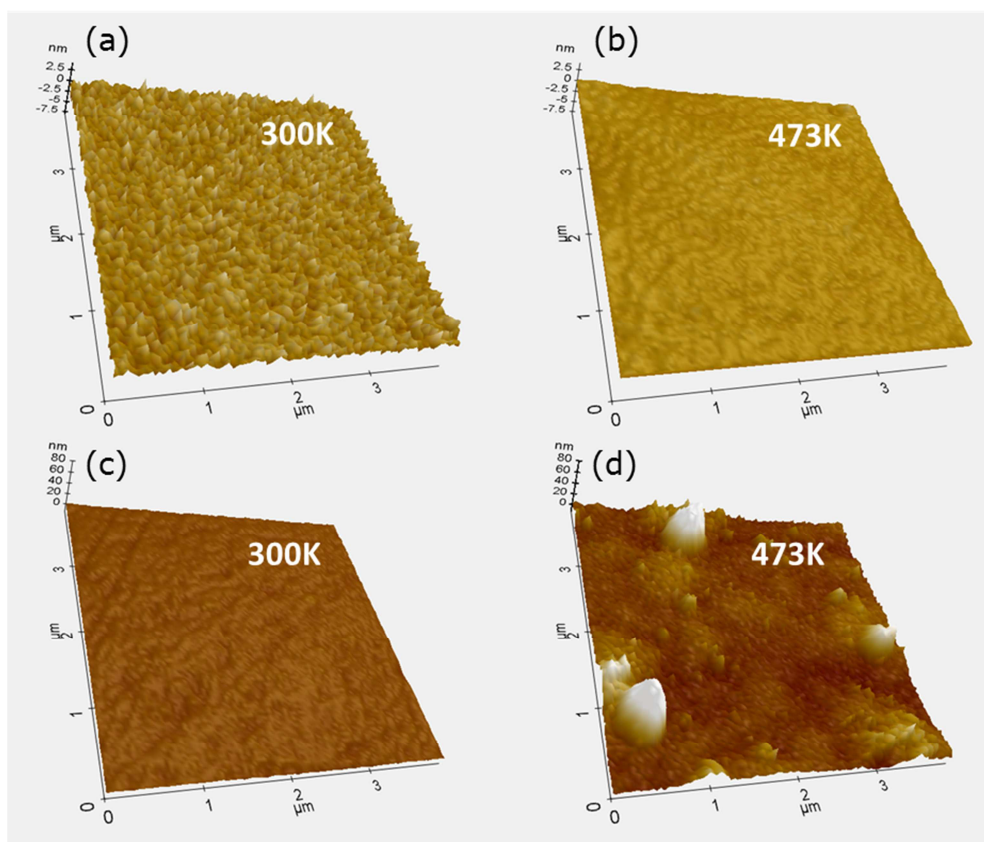


Figura 6.10 – Influência do aquecimento na morfologia da superfície dos cristais com orientação  $c$ , (a) e (b), e  $m$ , (c) e (d).



Enquanto a superfície do cristal com orientação  $c$  permanece praticamente inalterada, a superfície do cristal com orientação  $m$  sofreu grandes modificações ficando extremamente rugosa como visto na figura 6.10.(d).

### 6.3. Discussão dos resultados

Durante a nanoindentação a ponta é pressionada contra a superfície das amostras e como consequência um campo de tensão se acumula ao redor do ponto de contato. A tensão aplicada pela ponta gera deformação elástica que aumenta à medida que a força aplicada pelo nanoindentador é aumentada. Até o início da deformação plástica mensurável, se a ponta é retraída, uma recuperação do material é observada. Este processo de recuperação deve ser similar ao proposto para o GaN no capítulo 4 desta tese. Escorregamentos em escala atômica podem ocorrer na forma de pequenos eventos *pop-in* no segmento de carga da curva de nanoindentação acompanhados da autorrecuperação do material na forma de pequenos eventos *pop-out* no segmento de descarga. A resolução do nanoindentador utilizado nesse estudo não permite a visualização desses pequenos eventos de *pop-in* no segmento de carga e *pop-out* no segmento de descarga das curvas de nanoindentação, mas eventos semelhantes já foram observados em experimentos de nanoindentação realizados com o uso de um AFM em cristais de ouro.<sup>60</sup> Esta autorrecuperação indica um processo de relaxamento em que a energia elástica acumulada na estrutura do cristal tensionada é capaz de empurrar de volta planos atômicos deslocados durante a aplicação da força. O início da deformação plástica mensurável é marcado pelo evento *pop-in*, observado nas curvas da figura 6.3, com um deslocamento volumétrico súbito e a geração de discordâncias estáveis. As curvas da figura 6.3 mostraram que é mais fácil produzir deformação plástica no cristal com orientação  $m$  do que no cristal com orientação  $c$ . Esse fato está associado com a diferença na geometria dos planos de escorregamento ativados durante a nanoindentação para as diferentes orientações do cristal e já foi abordado em um artigo publicado pelo grupo.<sup>57</sup>

A tensão aplicada pela ponta é geralmente relaxada pela nucleação e subsequente movimento de discordâncias no cristal. Quando a ponta é retraída, recuperação parcial do material é observada. Normalmente, esta recuperação parcial ocorre enquanto a ponta é retraída e uma vez que a ponta está fora de contato com a superfície, a recuperação do material pára, levando a uma

impressão residual da indentação com uma profundidade final  $h_f$  medida pelo nanoindentador. Nossos resultados mostraram uma autorrecuperação adicional acontecendo após a retirada da ponta.

A profundidade final da marca residual da indentação, na amostra com orientação  $c$ , medida por AFM na figura 6.4 indica que não ocorreu recuperação adicional à temperatura ambiente já que a profundidade medida, aproximadamente 204 nm, é equivalente à profundidade final medida pelo nanoindentador, aproximadamente 200 nm. Nesse caso, a energia elástica acumulada na rede cristalina não é alta o suficiente para após a retirada da ponta, empurrar de volta planos atômicos adicionais aos que já foram empurrados enquanto a ponta era retraída.

A profundidade final da impressão residual da indentação é de 175 nm como medida por AFM na figura 6.5. Após aquecermos a amostra por 15 min. a 100 °C, as impressões residuais de indentação mostram uma autorrecuperação adicional de aproximadamente 12% da profundidade enquanto a profundidade final da marca residual da indentação de 147 nm medida por AFM na figura 6.6, após aquecermos a amostra por 15 min. a 200 °C, mostra uma autorrecuperação adicional de aproximadamente 27% da profundidade. O aumento da temperatura diminui a energia necessária para que o escorregamento ocorra fazendo com que a energia elástica restante na rede cristalina seja agora suficiente para empurrar de volta alguns planos atômicos que não tinham sido empurrados enquanto a ponta era retraída, levando à uma profundidade final da marca residual da indentação cada vez menor.

No caso do cristal com orientação  $m$ , autorrecuperação parcial adicional foi observada à temperatura ambiente. A profundidade da impressão residual da indentação foi medida como sendo aproximadamente 326 nm na figura 6.7, que é aproximadamente 50 nm menor do que a profundidade final medida pelo nanoindentador, de aproximadamente 380 nm, indicando que a energia elástica acumulada na rede cristalina durante a aplicação da força é alta o suficiente para após a retirada da ponta empurrar de volta mais planos atômicos do que os que já foram empurrados enquanto a ponta era retraída. Devido à diferença na geometria dos planos ativados durante a nanoindentação para as duas orientações do cristal, a tensão crítica para ativar os planos de escorregamento do cristal com orientação  $m$  é menor do que a tensão crítica para ativar os planos de escorregamento do cristal com orientação  $c$ , o que pode explicar o fato da energia elástica acumulada na rede cristalina após a retirada da ponta ser suficiente para empurrar de volta planos atômicos no caso da amostra com

orientação *m* e não ser suficiente no caso da amostra com orientação *c*, levando a observarmos uma recuperação adicional à temperatura ambiente somente para o cristal com orientação *m*.

A profundidade final da impressão residual da indentação de 305 nm medida por AFM na figura 6.8, após aquecermos a amostra por 15 min. a 100 °C, mostra uma recuperação adicional de aproximadamente 20% da profundidade medida pelo nanoindentador. A profundidade final da impressão residual da indentação foi de 253 nm como medida por AFM na figura 6.9, após aquecermos a amostra por 15 min. a 200 °C, mostra uma autorrecuperação adicional de aproximadamente 33% da profundidade. O aumento da temperatura diminui a energia necessária para que o escorregamento ocorra fazendo com que a energia elástica restante na rede cristalina seja agora suficiente para empurrar de volta alguns planos atômicos que não tinham sido empurrados enquanto a ponta era retraída, levando à uma profundidade final da impressão residual da indentação cada vez menor.

As alterações na morfologia da superfície do cristal com orientação *m* após os aquecimentos devem estar associada à dessorção dos átomos de oxigênio presentes na superfície do cristal. A superfície do cristal com orientação *c* é terminada em átomos de Zn, que precisam de muito mais energia para serem dessorvidos da superfície, e por isso não sofreu alterações após os aquecimentos.<sup>61</sup>

A autorrecuperação dos cristais de ZnO que ocorre através do colapso de *loops* de discordâncias durante e após a retirada da ponta do nanoindentador é um processo similar ao observado na recuperação das discordâncias introduzidas nos estágios iniciais da nanoindentação do GaN e descrito no capítulo 4 dessa tese. A diferença da autorrecuperação devido ao colapso de *loops* de discordâncias no ZnO e no GaN está na maior facilidade em empurrar de volta planos escorregados no ZnO do que no GaN, e a diferença no tamanho mínimo do *loop* para que ocorra o colapso do mesmo, que deve ser ligeiramente menor para o ZnO devido ao maior parâmetro de rede em comparação com o GaN. Logo, resultados similares aos observados para o ZnO devem ser esperados para o GaN mas em menor magnitude.

#### 6.4. Conclusões

Nanoindentações foram feitas com uma força aplicada máxima de 5 mN em cristais de ZnO com orientações  $c$  [0001] e  $m$  [1 $\bar{1}$ 00]. A profundidade das impressões residuais das indentações medidas por AFM foi comparada com a profundidade final medida pelo nanoindentador. As amostras foram ainda aquecidas a 100 °C por 15 minutos e depois a 200 °C por 15 minutos, e após cada aquecimento novas medidas da profundidade da impressão residual da indentações foram feitas com o uso do AFM. Para a amostra com orientação  $c$ , não foi observada uma autorrecuperação adicional à temperatura ambiente. Após o aquecimento a 100 °C foi observada uma autorrecuperação parcial de aproximadamente 12%, e após o aquecimento a 200 °C foi observada uma autorrecuperação parcial de aproximadamente 27%. Para a amostra com orientação  $m$ , foi observada uma autorrecuperação adicional à temperatura ambiente de aproximadamente 14%. Após o aquecimento a 100 °C foi observada uma autorrecuperação parcial de aproximadamente 20%, e após o aquecimento a 200 °C foi observada uma autorrecuperação parcial de aproximadamente 33%. O aumento da temperatura diminui a energia necessária para que o escorregamento ocorra fazendo com que a energia elástica restante na rede cristalina seja agora suficiente para empurrar de volta alguns planos atômicos que não tinham sido empurrados enquanto a ponta era retraída, levando à uma profundidade final da impressão residual da indentações cada vez menor. Este processo de recuperação e aniquilação das discordâncias deve ser similar ao observado para as discordâncias metaestáveis introduzidas nos primeiros estágios de deformação do GaN não dopado.