

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

ESTUDO POR ESPALHAMENTO RAMAN DOS EFEITOS DE DESORDEM  
QUÍMICA E ESTRUTURAL NO ESPECTRO DE FÔNONS DO INSB INDENTADO

**Miryam Rincón Joya**

**Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani**

**Co-orientador: Dr. Francesco Lanciotti Júnior**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-  
Graduação em Física da Universidade Federal  
de São Carlos como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em Física.

São Carlos  
Julho, 2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

J88ee

Joya, Miryam Rincón.

Estudo por espalhamento Raman dos efeitos de desordem química e estrutural no espectro de fônons do InSb indentado / Miryam Rincón Joya. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

78 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Matéria - propriedades. 2. Raman, Espectroscopia de. 3. Indentado. 4. InSb. 5. Semicondutores I. Título.

CDD: 530.412(20<sup>a</sup>)

DEDICO ESTE TRABALHO A MINHA MÃE E AVÔ (TRANCITO E PABLO),  
A MEUS IRMÃOS ( ALIRIO, NELLY, MIGUEL, DORIS E NUBIA)  
E A MEUS SOBRINHOS E FAMILIARES.

# Agradecimentos

Foram muitas as pessoas que fizeram de minha estadia no Brasil um prazer durante meu mestrado. Cada uma contribuiu de forma diferente e seria difícil de citar a todas. Mas agradeço a todos meus companheiros, professores e amigos em especial:

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani, por sua disposição para orientar, experiência, paciência para entender minha comunicação escrita e falada de “portunhol”, pela amizade e profissionalismo.

Ao Dr. Francesco Lanciotti Junior, pela sua co-orientação, sua amizade, seus conhecimentos tanto teóricos e experimentais, confiança, paciência e ajuda em todo momento.

Aos meus amigos que de inúmeras maneiras me fizeram sentir grata durante este período de mestrado: Tânia, Ariano, Verônica, Marcelo, Marcão, William, Olívia, Tatiane, Juliana, Perna, Rodrigo.

Os professores Chiquito, César, Paulo Daniel e Rino

Ao Edgar por sua colaboração e apoio técnico.

Ao Wilson e à Terezinha por sua colaboração.

Às agências governamentais, CNPq, Capes, FAPESP pelo apoio financeiro.

Agradeço ao departamento de Física da UFSCar e ao Brasil por sua solidariedade e oportunidade em minha formação.

# Resumo

Neste trabalho foi feito um estudo das modificações sofridas pelo antimoneto de índio (InSb) crescido na direção [100], quando submetido à realização de testes de microindentações mecânicas e a laser pulsado de fentosegundos. Foram feitas, além de amostras cristalinas, microindentações no material usinado no regime dúctil em diferentes condições. Do mesmo modo, estudou-se o material submetido à pressão hidrostática e por impacto.

Os estudos topográficos e tomográficos das amostras foram feitos por meio de espectroscopia micro-Raman com diferentes comprimentos de onda da luz de excitação. Esta é uma técnica não destrutiva que permitiu fazer microanálises em pequenas regiões (da ordem de microns) tanto superficial como em profundidade e nos proporcionou informação qualitativa da transformação tanto estrutural quanto química do material. Os deslocamentos das frequências dos fônons e o surgimento de novos modos Raman ativos nos permitiram analisar as transições de fase na microindentações e em torno dela. Durante as microindentações e microusinagem o material está sujeito a deformações e um alto grau de estresse localizado. Após a indentações (descarga) o material tende a se recuperar das deformações que aconteceram durante o processo. Esta recuperação não é total, o que gera estresse residual e amorfização na amostra. Os novos picos Raman ativos são atribuídos a uma nova fase cristalina, a wurtzita, nas indentações mecânicas e por impacto (mudança de estrutura), e uma migração do antimônio à superfície (desordem química) na indentações a laser. Do mesmo modo, aparecem as bandas amorfas que dão informação da desordem estrutural. Também empregou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia (EDS) para avaliar as dimensões dos danos e as mudanças na superfície do material.

# Abstract

In this work it was performed a study on the modifications of InSb [100] due to mechanical and laser microindentations made with a femtosecond laser pulse. It is reported also on microindentations in micromachined samples in the ductile regime in different conditions. The material was also studied at high hydrostatic pressure and submitted to impact. Topographic and tomographic studies were done by micro-Raman spectroscopy using different wave lengths of the exciting light. Raman is a nondestructive technique, which allows analysis in small regions of the surface of the material as well as in depth; it provides qualitative information about the structural and chemical changes in the material. The phonon frequencies shifts and the appearance of new active modes allowed us to analyze the phase transformations which takes place during the microindentation process. During microindentation and micromachining the material is subjected to deformation and a high local stress. After indentation (decompression) it tends to recover the plastic deformation suffered during the process. The recover is not complete though, which generates residual stresses and amorphization. The new active Raman peaks are attributed to a new crystalline phase, the wurtzite a, structural change due to the mechanical microindentation and impact, and a migration of antimony to the surface due to laser indentation. The amorphous bands present in the spectrum is indicative of high structural disorder. Scanning Electron Microscopy (ESM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) were used to dimension the damages and changes on the surface of the material.

# Índice

<b>Agradecimentos</b>	<b>ii</b>
<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Abreviações</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>x</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentos Teóricos</b>	<b>4</b>
2.1 Espalhamento de luz . . . . .	4
2.1.1 Espalhamento Raman- Visão macroscópica . . . . .	4
2.1.2 Descrição da teoria microscópica do espalhamento Raman . . . . .	7
2.1.3 Leis de conservação . . . . .	8
2.1.4 Regras de seleção . . . . .	11
2.2 Aparato Experimental . . . . .	12
2.2.1 Espectrômetro Jobin-Yvon T64000 . . . . .	13
2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	16
2.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) . . . . .	18
<b>3 Semicondutores III-V e processos mecânicos</b>	<b>21</b>
3.0.1 Modos vibracionais . . . . .	22
3.0.2 Relação de Dispersão . . . . .	23
3.1 Microusinagem e microindentações no regime dúctil do InSb. . . . .	25
3.1.1 Descrição das amostras e montagem experimental . . . . .	25
3.1.2 Equipamento utilizado . . . . .	26
3.1.3 Medida complementar- observações gerais . . . . .	27
3.1.4 Resultados micro-Raman . . . . .	28

<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>36</b>
4.1	Introdução . . . . .	36
4.2	Estrutura cristalina . . . . .	37
4.3	Descrição das amostras e montagem experimental . . . . .	39
4.3.1	Amostras . . . . .	39
4.3.2	Equipamento utilizado . . . . .	39
4.3.3	Medidas complementares- observações gerais . . . . .	43
4.4	Resultados micro-Raman . . . . .	47
4.4.1	Microindentações mecânicas . . . . .	47
4.4.2	Microindentações a laser . . . . .	60
4.4.3	Alta pressão hidrostática . . . . .	67
4.4.4	Alta pressão por impacto . . . . .	68
4.5	Conclusão do capítulo . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Conclusões Gerais e Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>73</b>
	<b>Referências</b>	<b>75</b>

# Lista de Termos e Abreviações

Abaixo estão os termos e abreviações usados neste trabalho. Em alguns momentos optou-se por manter a forma original, inglesa, de algumas palavras devido à sua ampla utilização na literatura:

**InSb** - composto químico - antimoneto de índio

**DEV** - densidade de estados vibracionais

**DOS** - Density of States (Densidade de Estados)

**DRX** - Difração de Raios-X

**gap** - regiões de energia proibida na estrutura de bandas de energias de um sistema cristalino

**zb** - estrutura cristalografica blenda de zinco

**LO** - modo Óptico Longitudinal (fônons)

**TO**- modo Óptico Transversal (fônons)

**MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura

**EDS** - Espectroscopia por dispersão de energia

**Raman shift** - deslocamento da frequência Raman; marca a posição em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

**un. arb.** - unidades arbitrárias

**ZB** - Zona de Brillouin

**CCD** - Charge coupled device (dispositivo de carga acoplada), sistema formado por uma matriz de díodos de Silício empregado como detector de luz.

**Wurtzita**- Estrutura cristalina hcp.

**III-V**- Semicondutor do grupo três da tabela periódica e do grupo cinco da mesma.

**Si**- Silício, elemento químico do grupo IV da tabela periodica.periódica.

**Raman Intensity**- Intensidade relativa dos fônons.

**Sb**- Antimônio, elemento químico do grupo V.

**C**- Carbono elemento químico do grupo IV.

**Rocksalt**- Estrutura sal rocha (NaCl)

# Lista de Figuras

2.1	Figura de susceptibilidade, em a) espalhamento Rayleigh, a susceptibilidade não muda no tempo em, b) espalhamento Raman, a susceptibiliade muda no tempo.[20] . . . . .	7
2.2	Esquema dos mecanismos de espalhamento[11] . . . . .	8
2.3	Representação das quantidades envolvidas no processo de espalhamento e cinemática do espalhamento inelástico da luz. . . . .	9
2.4	Representação do conjunto experimental empregado em Espectroscopia Raman. . . . .	14
2.5	Diagrama mostrando o caminho percorrido pela luz dentro dos sistemas dispersivos dos conjuntos U1000 e T64000.[1] . . . . .	15
2.6	Configurações dos modos de operação aditivo e subtrativo do espectrômetro T64000.[1] . . . . .	17
2.7	Esquema do funcionamento do MEV. . . . .	18
2.8	Montagem experimental do EDS . . . . .	19
3.1	a)Estrutura blenda de zinco. b)Primeira Zona de Brillouin com diferentes pontos de alta simetria ( $\Gamma, K, X..$ ). . . . .	22
3.2	Curva de dirpersão dos fônons à temperatura ambiente para o InSb. . . . .	24
3.3	Micrografia da usinagem no InSb (regime dúctil). . . . .	27
3.4	Comparação dos resultados de Dureza Vickers para InSb [100] antes e depois da Usinagem . . . . .	29
3.5	Espectros de micro -Ramanno material, nas diferentes condições de usinagem com a linha. ( $\lambda = 465.8nm$ ). . . . .	31
3.6	Espectros micro-Raman no material, em diferentes condições de usinagem com a linha ( $\lambda = 568, 2nm.$ ) . . . . .	32
3.7	Espectros micro- Raman no material usinado em diferentes condições com a linha ( $\lambda = 647nm$ ). . . . .	33
3.8	Patamar na condição 1X1 ( avanço $\mu m/rev$ X $\mu m$ profundidade de corte ) da região usinada com diferentes linhas de excitação. Onde os diferentes valores de $X$ correspondem à penetração da luz no material. . . . .	34
4.1	Indentação mecânica no InSb . . . . .	40
4.2	Esquema da indentação a laser . . . . .	41
4.3	Célula de diamante de alta pressão . . . . .	42
4.4	Comparação de uma indentação a) com trinca (50gr) e b)livre de trinca(25gr) . . . . .	45

4.5	Indentação a laser, a) micrografia da indentação b) micrografia de toda a indentação. . . . .	46
4.6	Amostra indentada a laser. EDS do material na região cristalina e dentro da indentação. . . . .	46
4.7	Microindentação mecânica, alguns espectros de todo o mapeamento com a linha $\lambda = 488nm$ . . . . .	49
4.8	Mapeamento da indentação mecânica com a linha $\lambda = 488 nm$ . modo LO a) Gráfico de um ponto longe da indentação até o centro e b) $\Delta w$ em função da posição relativa $\mu m$ . . . . .	51
4.9	Espectros Raman com a linha $\lambda = 568.2 nm$ em indentações mecânicas. . . . .	52
4.10	Deslocamento Raman( $cm^{-1}$ ) na indentação com a linha $\lambda = 568,2nm$ em função da posição relativa na amostra. Modo LO . . . . .	53
4.11	Espectros da indentação mecânica com a linha $\lambda = 647nm$ . Do centro da indentação para fora (de baixo para cima). . . . .	56
4.12	Comportamento do deslocamento do modo LO, na indentação mecânica com a linha $\lambda = 647nm$ . . . . .	58
4.13	Variação do deslocamento Raman, da borda, da indentação até o centro da parede da indentação. Linha $\lambda = 647nm$ . . . . .	59
4.14	Espectros Raman na microindentação a laser no InSb com a linha $\lambda = 465,8nm$ . . . . .	62
4.15	Espectros Raman da indentação a laser com a linha $\lambda = 568,2nm$ . . . . .	63
4.16	Espectros da indentação a laser com comprimento de onda $\lambda = 647nm$ . . . . .	65
4.17	Comparação da indentação a laser com diferentes linhas: $\lambda = 465,8nm$ , $488nm$ , $514,5nm$ , $568,2nm$ e $647nm$ . . . . .	66
4.18	Espectros micro-Raman do InSb a alta pressão hidrostática (célula de diamante) con a linha $\lambda = 568,2nm$ . . . . .	69
4.19	Espectros da transição de fase ZB para wurtzita no InSb, em pressão por impacto.( $\lambda = 568,2nm$ ) . . . . .	70

# Lista de Tabelas

3.1	Polarização para os modos ativos LO e TO . . . . .	24
3.2	Condições de usinagem do InSb para o regime dúctil . . . . .	26
4.1	Sequência das transições de fase InSb . . . . .	38
4.2	Estrutura adotada para o InSb . . . . .	38
4.3	Penetração relativa no InSb da luz incidente . . . . .	43

# Capítulo 1

## Introdução

Os sólidos conhecidos como semicondutores têm despertado interesse nas pesquisas há muito tempo. Existe um interesse intrínseco às numerosas aplicações, no avanço e melhoramento tecnológico. Por esse motivo é importante entender as mudanças ocorridas nas propriedades químicas e estruturais quando os materiais são submetidos a pressão, temperatura, substituição iônicas etc. No caso particular tratado nesta dissertação focaliza-se o interesse na pressão residual ocorrida nos processos de usinagem, microindentação mecânica, aplicação de pressão via célula de diamante ou por impacto e microindentações a laser no antimoneto de índio.

O antimoneto de índio (InSb) tem sido matéria de estudo e discussões, mais especificamente a cerca de suas transições de fase causadas por pressão tanto hidrostática como mecânica ( indentação, usinagem). Apesar dos estudos que podem ser encontrados na literatura, tanto em simulação computacional como experimentalmente, são muitas as questões que ainda precisam ser esclarecidas sobre os efeitos de micro e nano indentação na estrutura cristalina do InSb.

Durante as microindentações os materiais estão sujeitos a alto estresse localizado e deformação plástica. Após a indentação o material tende a recuperar suas características iniciais, mas esta recuperação não é total, permanecendo um estresse residual. Esse estresse pode causar mudanças na estrutura do material ou desordem químicos, levando inclusive a sua completa amorfização.

---

O estudo da usinagem de materiais frágeis em regime dúctil, com micro-ferramenta de ponta única de diamante, tem recebido grande atenção por parte dos pesquisadores e na indústria, especialmente na indústria óptica. O InSb é um material frágil que pode mudar de regime (frágil) via deformação plástica (regime dúctil) dependendo das condições da usinagem e pressões de contato durante o corte. No caso do Si, Ge e GaAs [1, 2, 3] a ocorrência do regime dúctil durante a usinagem está relacionada à transformação de fase induzida por pressão. A espectroscopia Raman é uma técnica bastante poderosa para a investigação desses processos.

A essência da espectroscopia óptica é fazer interagir uma radiação eletromagnética com o sistema a ser estudado. As radiações incidente e espalhada diferem devido à interação. Tais modificações permitem obter informação associada aos processos internos do sistema. O espalhamento Raman é importante nos estudos vibracionais e rotacionais das moléculas. Este é um processo de espalhamento inelástico de luz pelo material em estudo. A luz que é espalhada pode perder parte da energia incidente para o material, originando espalhamento Stokes, ou receber energia dando lugar ao espalhamento anti-Stokes. As novas frequências constituem o espectro Raman do material e fornecem a diferença entre dois estados vibracionais. Essa técnica tem um caráter não destrutivo, e também dá a possibilidade de explorar pequenas regiões do material. A atividade Raman de um sistema é determinada pela simetria do cristal (teoria de grupo) e pela polarização da luz incidente e espalhada (geometria experimental).

O trabalho de dissertação consiste em estudar o InSb submetido à realização de testes de microusinagem no regime dúctil e microindentação mecânica e a laser do mesmo modo pressão hidrotática e por impacto, o que induz uma transformação de fase da estrutura blenda de zinco à wurtzita como sugerem alguns autores [4, 5] ou simplesmente uma desordem química e estrutural nas amostras.

No capítulo a seguir apresenta-se de uma forma geral a descrição e teoria básica do espalhamento Raman, e em linhas gerais outras duas técnicas que foram empregadas de forma complementar no estudo das amostras: microscópica eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

No capítulo três apresenta-se de forma sintética uma descrição dos semicondutores III-V, seus modos vibracional e relação de dispersão, mais especificamente do semicondutor antimônio de índio. Também, estão os resultados obtidos no material após este ser usinado no regime dúctil, além de um estudo dos efeitos das diferentes condições de usinagem na estrutura InSb. O regime dúctil, obtido durante a microusinagem, estaria relacionado a uma deformação de fase induzida por pressão/tensão. A ductilidade do material cristalino Insb está limitada às condições da ferramenta, como profundidade e avanço da ponta da ferramenta e quando essas condições são ultrapassadas o regime frágil passaria a ocorrer.

No capítulo quatro se faz uma descrição e análise dos resultados obtidos nas microindentações mecânicas e a laser, além da pressão hidrostática e por impacto através de microanálise Raman, MEV e EDS. Aqui pôde-se observar a transição de fase por pressão nas indentações mecânicas e segregação do antimônio à superfície para o caso das indentações a laser.

# Capítulo 2

## Fundamentos Teóricos

### 2.1 Espalhamento de luz

A interação do vetor de campo elétrico, uma onda eletromagnética com os elétrons de um sistema dá lugar ao espalhamento de luz. A interação induz as oscilações periódicas, produzindo momentos de dipolo elétricos oscilantes. Assim, existem dois tipos básicos de espalhamento:

- Elástico: frequência da luz espalhada igual à frequência da luz incidente, chamado de espalhamento Rayleigh.

- Inelástico: existem dois tipos, um onde a frequência da luz espalhada é menor e outro onde ela é maior que a da luz incidente.

O processo onde a luz é espalhada inelasticamente se chama espalhamento Raman. O processo Raman envolve dois fótons de diferentes energias. A diferença de energia é devido a uma mudança de estado vibracional do sólido, causada pela interação com um dos fótons. Assim, a análise dos espectros Raman provêem informações sobre as propriedades do material, como os modos e tipos de vibrações do sistema.

#### 2.1.1 Espalhamento Raman- Visão macroscópica

O efeito Raman é um fenômeno de dispersão da luz [12], que foi previsto teoricamente por Smekal (1923) e descoberto experimentalmente por C.V. Raman em 1928. O interesse

por essa técnica de caracterização de materiais ocorreu com a descoberta do laser. As frequências vibracionais são determinadas pela diferença entre as frequências das radiações espalhada e incidente.

O espectro Raman é originado pelo espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide num cristal. Como resultado, o sólido pode passar de um estado vibracional para outro. No efeito Raman a atividade está ligada à modulação da susceptibilidade eletrônica pelas vibrações da rede cristalina. Para ilustrar a interpretação clássica do efeito Raman, trata-se o caso simples da molécula diatômica. Para moléculas mais complexas o tratamento matemático complica-se, mas não mudam os aspectos físicos essenciais. Para tais moléculas muda-se a polarizabilidade escalar, por um tensor de polarizabilidade e se faz o desenvolvimento em termos das coordenadas normais da molécula.

O espalhamento de luz pode ser entendido basicamente pela teoria clássica eletromagnética, onde um campo elétrico (no caso a luz do laser) é aplicado a um sólido e a polarização resultante é igual a:

$$\vec{P}_i = \overleftrightarrow{\alpha} E(r, t)_i, \quad (2.1)$$

sendo  $\overleftrightarrow{\alpha}$  o tensor polarizabilidade eletrônica no sólido, cuja polarizabilidade é dependente do tempo e  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico no tempo  $t$  [6]. Esse campo elétrico pode ser escrito como:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \hat{e}_i \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t)}. \quad (2.2)$$

Na equação (2.2)  $\vec{E}_0$  representa a amplitude,  $w_i$  frequência,  $\vec{k}_i$  o vetor de onda e  $\hat{e}_i$  define a polarização da luz incidente. Considerando a vibração da rede, tem-se que o deslocamento atômico  $\vec{u}(\vec{r}, t)$  [7] em torno da sua posição de equilíbrio em um determinado tempo  $t$ , é dado por

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - w_o t)}. \quad (2.3)$$

Na eq. (2.3),  $u_0$  é a amplitude do deslocamento,  $w_0$  a frequência de vibração da rede e  $\vec{q}$  o seu vetor de onda. Assumindo que a frequência dos modos vibracionais é muito menor que as frequências da luz incidente e espalhada, o tensor polarizabilidade  $\overleftrightarrow{\alpha}$  pode ser expandido como uma série de Taylor em  $u(r, t)$ ,

$$\overleftrightarrow{\alpha}(u, w_i) = \overleftrightarrow{\alpha}_0(\vec{k}_i, w_i) + \left( \frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial u} \right) \vec{u} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial u^2} \right) \vec{u}^2 + \dots \quad (2.4)$$

Na eq. (2.4)  $\overleftrightarrow{\alpha}_0$  representa a polarizabilidade elétrica estática do sistema. O segundo termo representa polarizabilidade oscilante induzida pela onda da rede  $u(r, t)$ . Substituindo (2.2), (2.3), (2.4) em (2.1) obtém-se

$$\vec{P}_i = \overleftrightarrow{\alpha}_0(\vec{k}_i, w_i) \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i - w_i t)} + \left( \frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial u} \right) \vec{E}_0 \vec{u}_0 e^{i[(\vec{k}_i \pm \vec{q}) \cdot \vec{r} - (w_i \pm w_0)t]} \hat{e}_i + \dots \quad (2.5)$$

O primeiro termo da eq. (2.5) contém somente a frequência da radiação incidente correspondente ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequências  $w_i \pm w_0$  (Raman Stokes (-) e Raman anti-Stokes (+)). Este termo define o espalhamento Raman de primeira ordem e é de fato o termo de nosso interesse. Os termos seguintes não são considerados, já que sua intensidade é muito fraca em comparação à primeira ordem. Para que o termo de interesse tenha contribuição é necessário que haja variação da polarizabilidade [8] com um pequeno deslocamento da coordenada  $u(r, t)$  em torno da posição de equilíbrio, ou seja,  $\frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial u} \neq 0$ . Como se vê esquematicamente na figura 2.1.

No espectro Raman ocorre simetricamente em relação à linha Rayleigh ( $cm^{-1}$ ): bandas do lado das frequências mais baixas (Stokes), e bandas do lado das frequências mais altas (anti-Stokes).

A espectroscopia Raman pode ser descrita como uma técnica de análise onde são estudadas as correlações entre as propriedades de um feixe de luz incidente e aquelas do feixe de luz espalhado inelasticamente pelo material em questão. O feixe de luz incidente (espalhado) é caracterizado por quatro parâmetros: frequência  $w_i(w_e)$ , vetor de onda  $\vec{k}_i$  ( $\vec{k}_e$ ), polarização

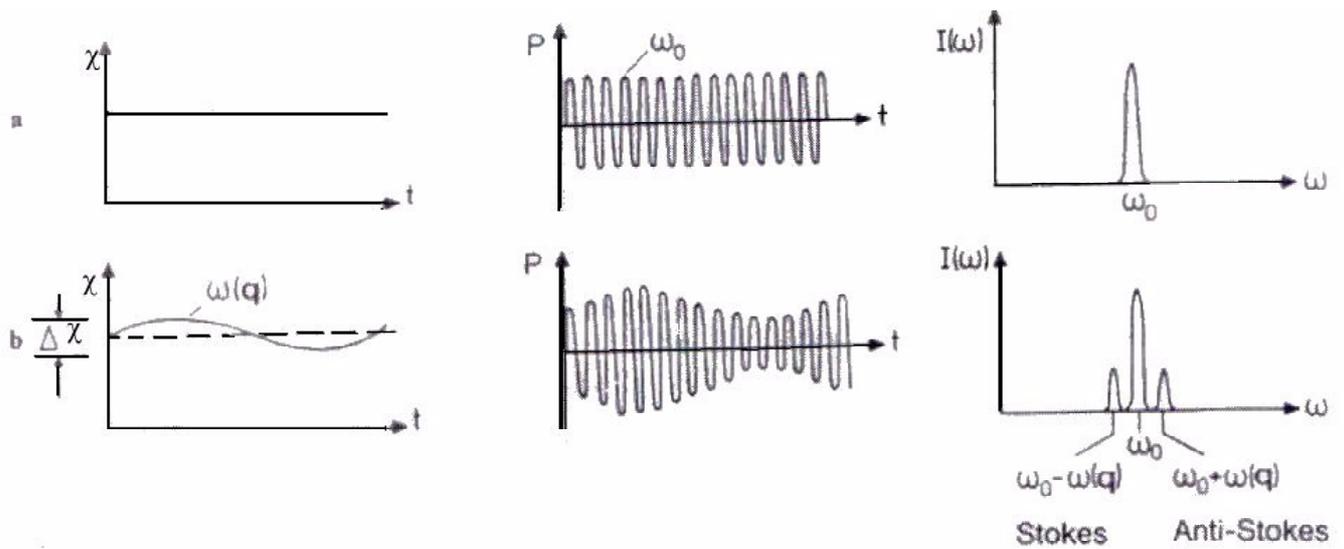


Figura 2.1: Figura de susceptibilidade, em a) espalhamento Rayleigh, a susceptibilidade não muda no tempo em, b) espalhamento Raman, a susceptibilidade muda no tempo.[20]

$\hat{e}_i(\hat{e}_e)$  e intensidade  $I_i(I_e)$ . A interpretação de um experimento de espectroscopia Raman consiste em fazer a ligação entre esses vários parâmetros e as propriedades do material [1].

Resumindo, a luz interage com o cristal e é momentaneamente absorvida. Assim, podem acontecer três processos: a luz pode incidir no material e retornar com a mesma energia ( $w = w_i$ )[10], ou quando a luz ao interagir com a rede cristalina perde energia ( $w = w_i - w_f$ ) e por último a luz incidente absorve energia da rede cristalina [9] ( $w = w_i + w_f$ ).

### 2.1.2 Descrição da teoria microscópica do espalhamento Raman

No caso quântico a energia dos osciladores do material são quantizadas. Num cristal, um fóton de radiação incidente pode criar ou destruir um fônon, que define um quantum de energia que separa os níveis de energia vibracional da rede cristalina [11]. Assim, no espalhamento Raman Stokes, o sólido no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia  $hw_0$ , passa para um estado intermediário (virtual) e decai em seguida para um estado vibracional excitado, de energia  $E_w$ ; o fóton espalhado terá energia menor do que o incidente e igual a  $hw_0 - E_w$ . No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com o sólido este volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação

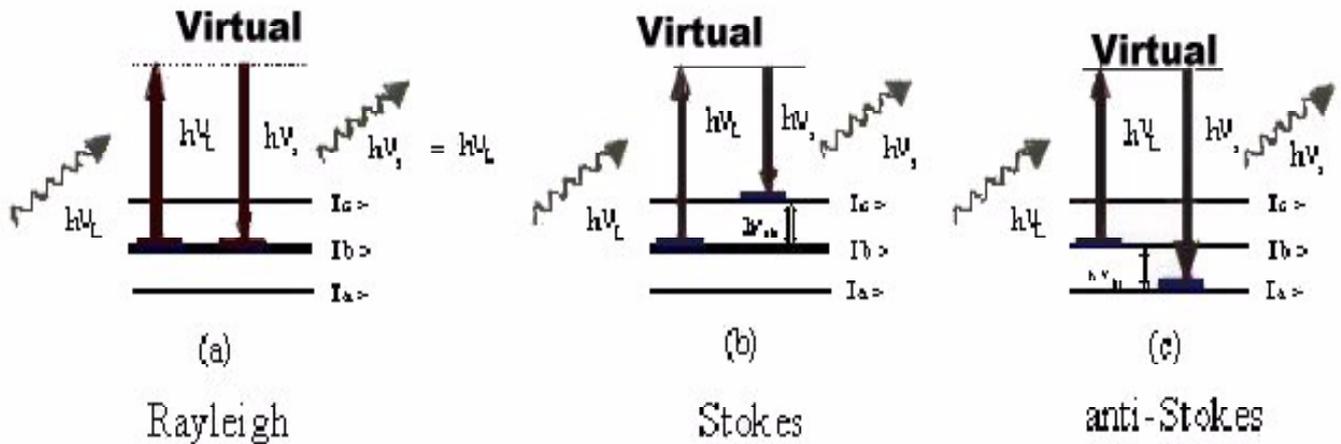


Figura 2.2: Esquema dos mecanismos de espalhamento[11]

de frequência. Para o espalhamento anti-Stokes, o fóton encontra o sólido já num estado excitado, e após a interação decai para o estado fundamental. Neste caso, o fóton espalhado terá energia maior do que o incidente  $h\nu_0 + E_w$ . Estes mecanismos de espalhamento podem ser representados pelo esquema (2.2).

O esquema é útil para visualizar o espalhamento Raman, mostrando que além do estado inicial e final também comparece o estado intermediário. Na realidade vê-se que após a interação elétron-fóton, o fóton é aniquilado e o sólido sofre uma perturbação em todos os seus estados de energia.

### 2.1.3 Leis de conservação

Na conservação da energia temos que  $\hbar\omega_e = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_f$ , onde  $\omega_f$  é a frequência do fônon na rede e  $\omega_i$  ( $\omega_e$ ) frequência do fóton incidente (espalhado). O sinal (-) corresponde ao espalhamento Stokes e (+) espalhamento anti-Stokes. A conservação do momento no processo de espalhamento tem condições similares,

$$\hbar\vec{k}_e = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{K}_f, \quad (2.6)$$

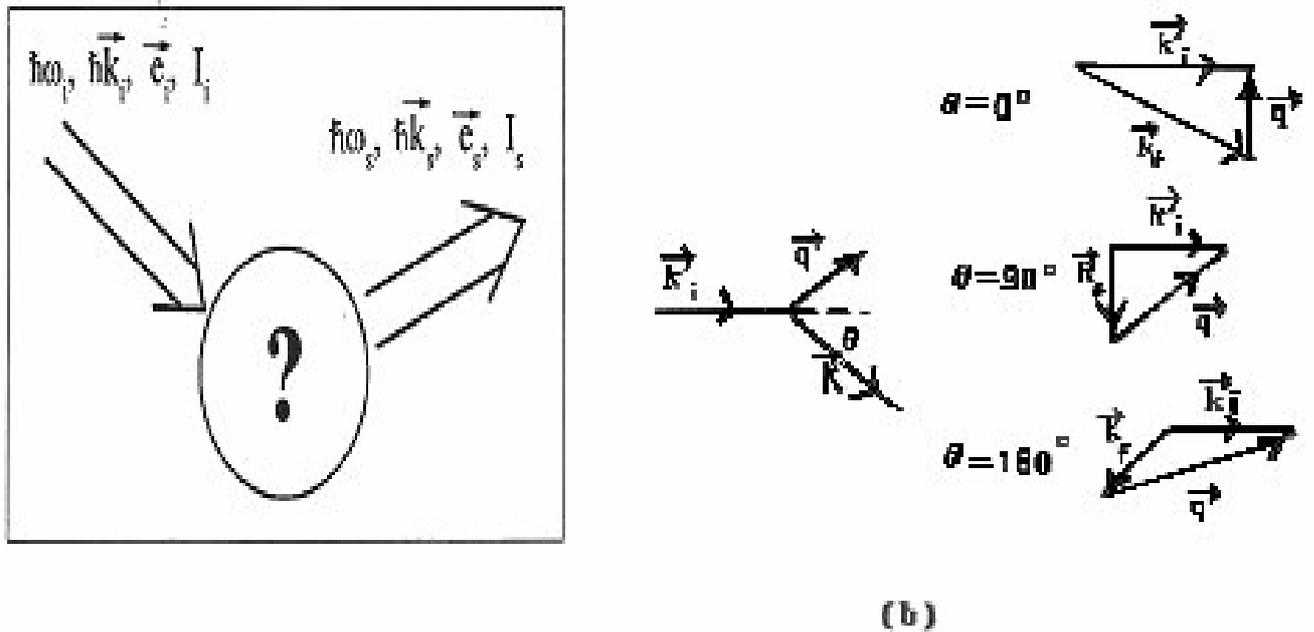


Figura 2.3: Representação das quantidades envolvidas no processo de espalhamento e cinemática do espalhamento inelástico da luz.

$\vec{k}_e$  é o momento de luz espalhada na eq. (2.6) e  $\vec{k}_i$  e  $\vec{K}_f$  vetores de onda do fóton incidente e do fônon na rede. A luz com um comprimento de onda  $\lambda$  propaga-se num material e a magnitude de seu vetor de onda  $\vec{k}_i$  é muito pequeno comparado com as dimensões da zona de Brillouin, assim, pode-se escrever:

$$|k_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.7)$$

No caso de retro-espalhamento,  $k_i \simeq -k_e$  (Stokes), então o vetor de onda do fônon espalhado é  $K_f \simeq 2k_i = \frac{4\pi}{\lambda}$ .

A magnitude do vetor de onda é determinada pela configuração experimental. Da figura (2.3,b) observa-se que o valor mínimo de  $\vec{K}_f$  é obtido no espalhamento direto  $\theta = 0^\circ$ , e o valor máximo obtido por retro-espalhamento  $\theta = 180^\circ$ . Como as magnitudes do vetor de onda de luz incidente e espalhada  $\vec{k}_i$  ( $\vec{k}_e$ ) são muito menores que a magnitude do vetor de onda máximo  $\vec{K}_f$ , então o espalhamento de luz em primeira ordem, permite estudar as

excitações próximas ao centro da zona de Brillouin, onde  $\vec{K}_f \approx 0$ .

### Seção de choque de espalhamento

No espalhamento Raman, as vibrações de um cristal são descritas em termos de fônons de energia  $\hbar w_e$  e quantidade de movimento  $\hbar \vec{q}_e$ . A transferência de energia e quantidade de movimento estão sujeitas às leis de conservação [1].

A seção de choque diferencial do espalhamento Raman é calculada a partir da energia irradiada pela parte modulada da polarização. A expressão correspondente ao espalhamento de ordem  $N$  é escrita como [1],[13]:

$$\frac{d^2 \sigma^{(N)}}{d\Omega dw} = A \sum_{\{p\}} C_{\{p\}} \left[ \prod_{p=1}^N \frac{n(\pm w_p, T) + 1}{\pm w_p} \right] \delta(\vec{k} - \sum_{p=1}^N \pm \vec{q}_p) \delta(w - \sum_{p=1}^N \pm w_p), \quad (2.8)$$

A somatória se aplica a todas as combinações possíveis de  $N$ - fônons,  $\{N\}$ , para os quais as freqüências e os vetores de onda obedecem às leis de conservação.

$$\hbar w_e = \hbar w_i - \hbar w_f = \sum_p \pm \hbar w_p \quad (2.9)$$

$$\hbar \vec{k}_e = \hbar \vec{k}_i - \hbar \vec{k}_f = \sum_p \pm \hbar \vec{q}_p \quad (2.10)$$

A somatória compreende todos os fônons participando do espalhamento. O sinal (+) representa a criação de um fônon e o sinal (-) sua aniquilação.

O parâmetro  $A$  na eq.(2.8) depende das propriedades ópticas do material e é dado por [1]

$$A = P_i V f \frac{w_s^3}{(4\pi c^2)} \frac{(1 - R_i)(1 - R_e)}{(\alpha_i + \alpha_e) \eta_i \eta_e} \quad (2.11)$$

onde  $R_i$  ( $R_e$ ),  $\eta_i$  ( $\eta_e$ ) e  $\alpha_i$  ( $\alpha_e$ ) são os coeficientes de reflexão, de refração e de absorção da radiação incidente (espalhada),  $f$  é a função resposta do espectrômetro,  $P_i(N\hbar w_i)$  é a potência da radiação incidente e  $c$  velocidade de propagação da luz no vácuo.

Na eq.(2.8) o fator  $C_{\{p\}}$  descreve a interação elétron-fônon, que representa a atividade Raman. Este fator depende do vetor de onda e da simetria dos fônons envolvidos. Para o processo de primeira ordem ele é dado por

$$C_p = \left| \hat{e}_e \cdot \left( \frac{\partial \overleftarrow{\alpha}}{\partial \overrightarrow{u}} \right)_0 \hat{u} \cdot \hat{e}_i \right|^2 \quad (2.12)$$

aqui tem-se os vetores de polarização da luz incidente e espalhada e o tensor Raman,  $\left( \frac{\partial \overleftarrow{\alpha}}{\partial \overrightarrow{u}} \right)_0 \hat{u}$ .

Na eq. (2.8)  $n$  é o fator de população de fônons definido com base na estatística de Bose-Einstein:

$$n(w, T) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar w}{k_B T}} - 1} \quad (2.13)$$

aqui  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura absoluta. Este fator obedece a seguinte relação:

$$\frac{n(w_s, T) + 1}{w_s} = \frac{n(w_{As}, T)}{w_{As}} \quad (2.14)$$

O índice  $S(A_S)$  refere-se ao espalhamento Stokes (anti-Stokes).

A seção de choque diferencial para o espalhamento de primeira ordem é obtido a partir da eq.(2.8) tomando  $n = 1$ , ficando:

$$\frac{d^2 \sigma^{(1)}}{d\Omega dw} = A \frac{n(w_s, T) + 1}{w_s} \sum_p C_p \delta(w - (\pm w_p)) \delta(\vec{k} - (\pm \vec{q}_p)) \quad (2.15)$$

De acordo com a equação de Bose-Einstein, um processo Stokes ( $w_p \rangle 0$ ) será proporcional à  $n + 1$  e um processo anti-Stokes ( $w_p \langle 0$ ) proporcional a  $n$ .

### 2.1.4 Regras de seleção

A atividade óptica no espalhamento Raman pode ser discutida considerando-se a variação da polarizabilidade,  $\overleftarrow{\alpha}$ , com a vibração. Ela permite prever se o espalhamento

Raman para um dado modo de vibração é observável. Seu cálculo consiste na procura das combinações de simetria e de geometria de realização do espalhamento de forma que a seção de choque seja não nula. Para que haja atividade Raman precisa-se que uma das representações do tensor Raman possua a mesma simetria que a coordenada normal associada a um dado modo de vibração.

A intensidade Raman da luz espalhada que, é proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido, é dada por:

$$I_s \propto \left| \hat{e}_i \cdot \overleftrightarrow{R} \cdot \hat{e}_s \right|^2, \quad (2.16)$$

onde  $\hat{e}_i$  ( $\hat{e}_s$ ) corresponde à polarização da luz incidente (espalhada) e  $\overleftrightarrow{R}$  é o tensor Raman (contém informação da atividade Raman), dado por

$$\overleftrightarrow{R} = \left( \frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}}{\partial \vec{u}} \right)_0 \hat{u} \quad (2.17)$$

onde  $\hat{u}$  é um vetor unitário paralelo ao deslocamento atômico.

No experimento real o que se mede é a modulação da susceptibilidade do material, que é uma média da variação da polarizabilidade de todas as moléculas em um determinado volume. Para a ativação Raman deve haver variação da polarizabilidade eletrônico durante a vibração.

## 2.2 Aparato Experimental

Nesta seção descreve-se em detalhes as montagens experimentais utilizadas na realização dos experimentos de Espectroscopia Raman. As configurações de realização desses experimentos, que incluem dados tais como comprimento de onda da fonte de excitação, sua potência, lente objetiva utilizada entre outras características, serão apresentadas em cada capítulo por tratarem-se de informações específicas a cada assunto abordado. Especificamente quanto à geometria de realização dos experimentos, todos os espectros foram obtidos

em retroespalhamento, ou seja, os feixes incidente e espalhado estão na mesma direção porém em sentidos opostos (feixes anti-paralelos) [1].

Em linhas gerais, o aparato experimental empregado em um experimento de espectroscopia divide-se em três partes principais: fonte de excitação monocromática, sistema dispersivo e detectores (diagrama da Figura 2.4). Como fonte de radiação empregou-se um laser de Argônio- kriptônio (innova 70C) que têm as linhas 457.9, 465.8, 488, 514.5, 568.2, 647.1nm como linhas principais. Este laser possui outras linhas intermediárias e como opcionais temos no infravermelho e ultravioleta, com potência em torno de 1W . Como sistema dispersivo utilizou-se um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 (descrito em detalhe na seção que segue). Os sinais Raman são tipicamente muito fracos (da ordem de  $10^{-9}$  da intensidade da radiação incidente), tornando-se assim imprescindível o emprego de detectores de alta sensibilidade acoplados a sistemas amplificadores de sinal. Existem dois tipos de detectores disponíveis para este fim: a célula fotomultiplicadora, que converte número de fótons em sinal elétrico, e o dispositivo de carga acoplada ou CCD, sistema formado por uma matriz de diodos fotosensíveis de Silício.

### 2.2.1 Espectrômetro Jobin-Yvon T64000

O conjunto T64000 é formado por um monocromador triplo equipado com redes de difração de 1800 linhas/mm, adequado para trabalhar na faixa de comprimentos de onda variando de 400 à 950 nm. A detecção é feita com um sistema CCD acoplado a um microcomputador, responsável pela aquisição e armazenamento de dados. Um diagrama do espectrômetro está representado esquematicamente na Figura 2.5. Basicamente, o módulo dispersivo é constituído por um duplo monocromador subtrativo, e um pré-monocromador. Este sistema pode operar em uma de duas configurações possíveis: aditiva ou subtrativa.

Na configuração aditiva, mostrada esquematicamente na Figura (2.6), cada monocromador é utilizado como dispersor. Neste caso, a radiação espalhada pela amostra entra no primeiro monocromador através da fenda de entrada F1, é dispersada pela rede R1 onde

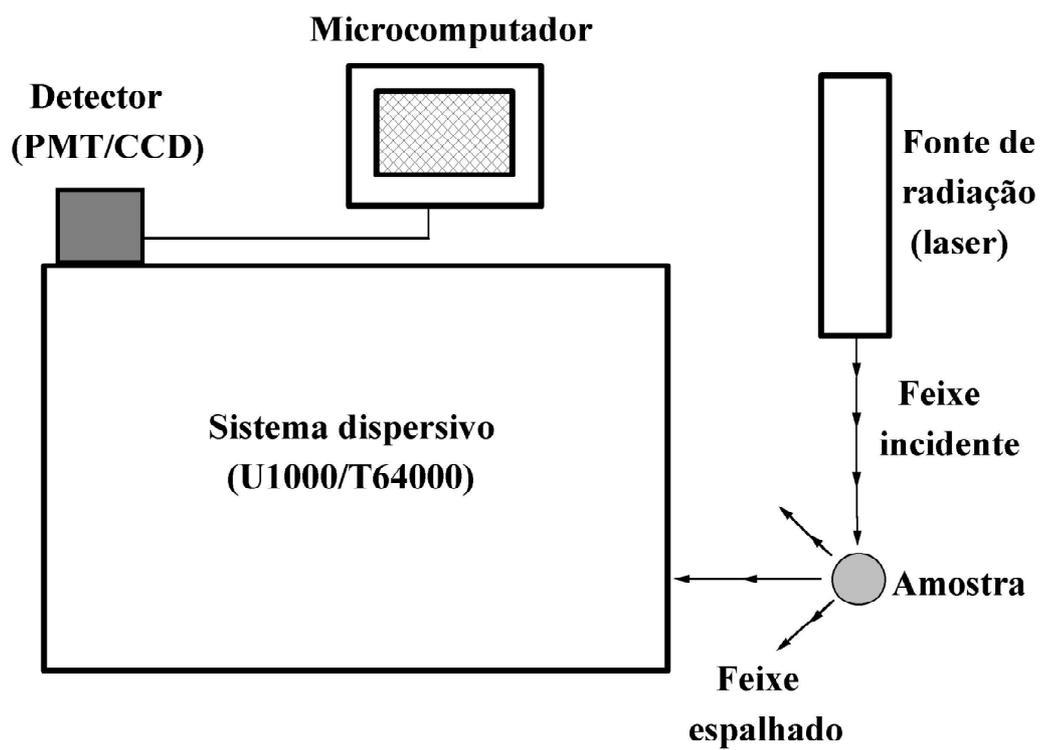


Figura 2.4: Representação do conjunto experimental empregado em Espectroscopia Raman.

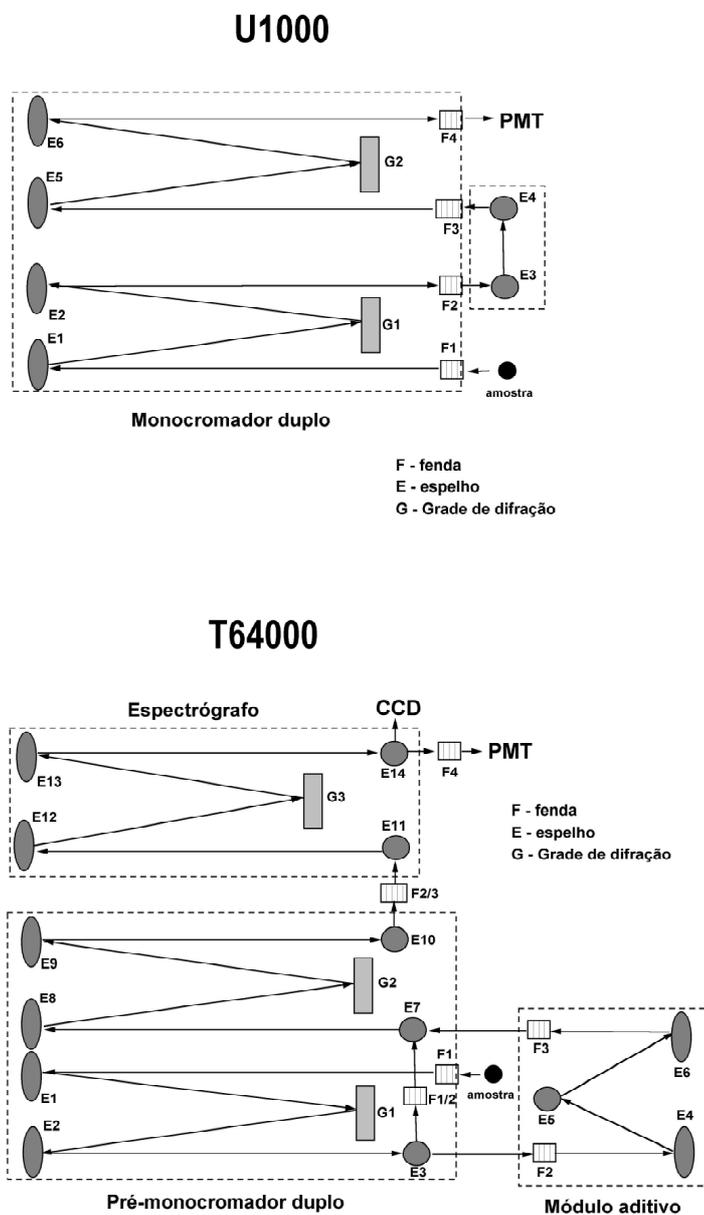


Figura 2.5: Diagrama mostrando o caminho percorrido pela luz dentro dos sistemas dispersivos dos conjuntos U1000 e T64000.[1]

define-se a banda passante, entre  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Após passar pela caixa aditiva, esta radiação entra no segundo monocromador pela fenda F3 e é novamente dispersada pela rede R2, entrando no terceiro monocromador pela fenda F2/3. No terceiro monocromador a radiação é difratada pela última vez e é detectada pela CCD.

Na configuração subtrativa, mostrada na Figura (2.6), o pré-monocromador atua como filtro da radiação, definindo a banda passante. A radiação espalhada pela amostra entra no primeiro monocromador através da fenda F1 e é difratada pela rede R1. A fenda de entrada do segundo monocromador, F1/2, seleciona a banda passante, entre  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . A rede R2 no segundo monocromador recombina toda a radiação difratada no primeiro monocromador. Esta radiação é direcionada à fenda de entrada do terceiro estágio, onde é então difratada pela rede R3 e recolhida pelo detector.

### **Microscópio**

A focalização da luz na amostra foi feita com o emprego de um microscópio convencional Olympus BX40. Foram utilizadas lentes objetivas com poder de magnificação de 100 e 50 vezes (100x e 50x). Esta última foi utilizada durante a realização do experimento com célula de pressão hidrostática cuja distância focal é de 5mm.

## **2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

É geralmente utilizada para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida e à grande profundidade de foco, dando como resultado imagens de aparência tridimensional. Informações topológicas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia (formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo), e para informações sobre o número atômico ou orientação utiliza-se elétrons de maior energia.

A MEV consiste basicamente de uma coluna óptico-eletrônica, câmara para amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens são formadas ponto a ponto.

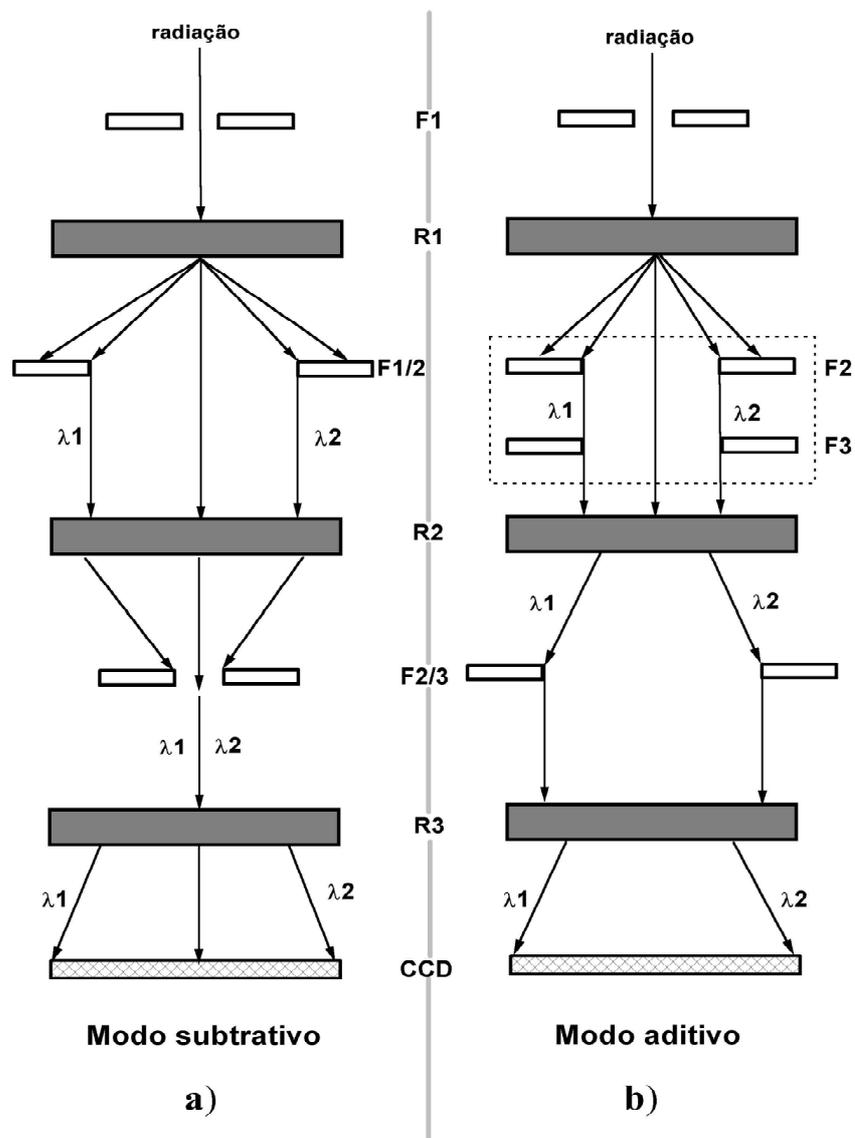


Figura 2.6: Configurações dos modos de operação aditivo e subtrativo do espectrômetro T64000.[1]

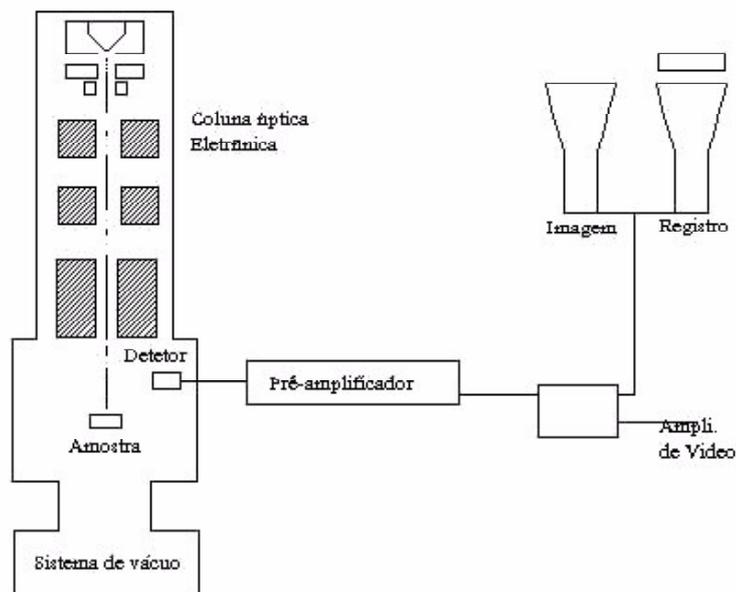


Figura 2.7: Esquema do funcionamento do MEV.

Uma descrição geral de seu funcionamento consiste em que, um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento, esses elétrons são coletados para fornecer um sinal elétrico para construir a imagem completa. O feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no tubo de raios catódicos é varrido sobre um rastro geométrico similar. O aumento é simplesmente a relação entre o comprimento da linha de varredura na amostra e o comprimento de linha de varredura no tubo de raios catódicos. Na figura 2.7, observa-se um esquema da MEV. A resolução e profundidade dependem do diâmetro do feixe, do brilho da fonte, potencial de aceleração e a coleta do espalhamento dos elétrons[16].

## 2.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Também chamada, espectroscopia de raios  $X$  por dispersão de energia ( $EDS$ ), cujo, funcionamento geral consiste na detecção da radiação  $X$  que emite o material excitado por um feixe de elétrons focalizado em uma área muito pequena. Estes elétrons com energia da



Figura ~2.8: Montagem experimental do EDS

ordem das dezenas de  $KeV$ , produzem transições energéticas nos átomos compreendidos no volume ( $\mu m$ ). Estas transições, que envolvem os níveis atômicos mais internos, produzem fótons no espectro de raios  $X$  que são característicos de cada átomo.

Fótons com energia correspondente ao espectro de raios- $x$  atingem o detector do EDS quase que simultaneamente, o processo de medida deve ser rápido, possibilitando analisar a todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. Os pulsos de tensão são transferidos a um analisador multicanal, que possui da ordem de 1000 canais, cada um correspondendo a uma faixa de tensão. Quando um pulso de tensão atinge o detector (o detector consiste de um cristal de silício dopado com lítio), é direcionado ao canal apropriado ao seu valor que armazena todo o espectro, e que pode ser obtido em segundos.

O princípio de operação da técnica usa os raios  $X$  que são emitidos da amostra durante o bombardeio pelo feixe de elétrons para caracterizar a composição elementar do volume analisado. O detector EDS mede o número de raios  $X$  emitido em função de sua energia. A energia do raio  $X$  é característica do elemento no material de onde o raio foi emitido. Um espectro da energia em função da contagem relativa dos raios  $X$  detectados é obtido e avaliado para determinações qualitativa e quantitativa dos elementos no volume em prova.

O EDS permite a detecção rápida de composições numa área na escala dos microns assim como sua penetração. O resultado da composição é uma média da camada superior da amostra. As superfícies ásperas são mais difíceis de serem analisadas por EDS.

## Capítulo 3

# Semicondutores III-V e processos mecânicos

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade com a qual os átomos e íons se arrajam em relação uns aos outros. Nos materiais cristalinos os átomos repetem-se num arranjo periódico por grandes distâncias atômicas. Os materiais que não possuem ordenação atômica de longa distância são chamados amorfos. Assim, uma fase cristalina pode ser definida como um arranjo estrutural homogêneo de átomos e cada fase de um material possui seu próprio arranjo atômico[17].

Os compostos formados por elementos dos grupos *III* e *V* da tabela periódica cristalizam-se na estrutura Blenda de Zinco. Esta estrutura é formada por duas redes cúbicas de faces centradas (cfc) deslocadas uma da outra por um quarto do comprimento da diagonal principal. As ligações químicas entre os átomos em compostos III-V é do tipo covalente, onde o átomo do grupo *III* (*In*) faz o papel do cátion e o do grupo *V* (*Sb*) como ânion. Assim, cada átomo possui quatro íons do outro tipo como primeiros vizinhos. Esta rede tem quatro átomos por célula unitária; por seu arranjo atômico o cristal pertence ao grupo de simetria pontual  $T_d$  [18].

A forma mais conveniente de analisar os movimentos atômicos é através da primeira Zona de Brillouin (ZB). Podendo-se representar um sólido como um conjunto de ZB idênticas, onde a relação de dispersão observada numa delas repete-se. Desta maneira, os movimentos dos átomos no sólido podem ser observados pela análise somente da primeira ZB, como a figura

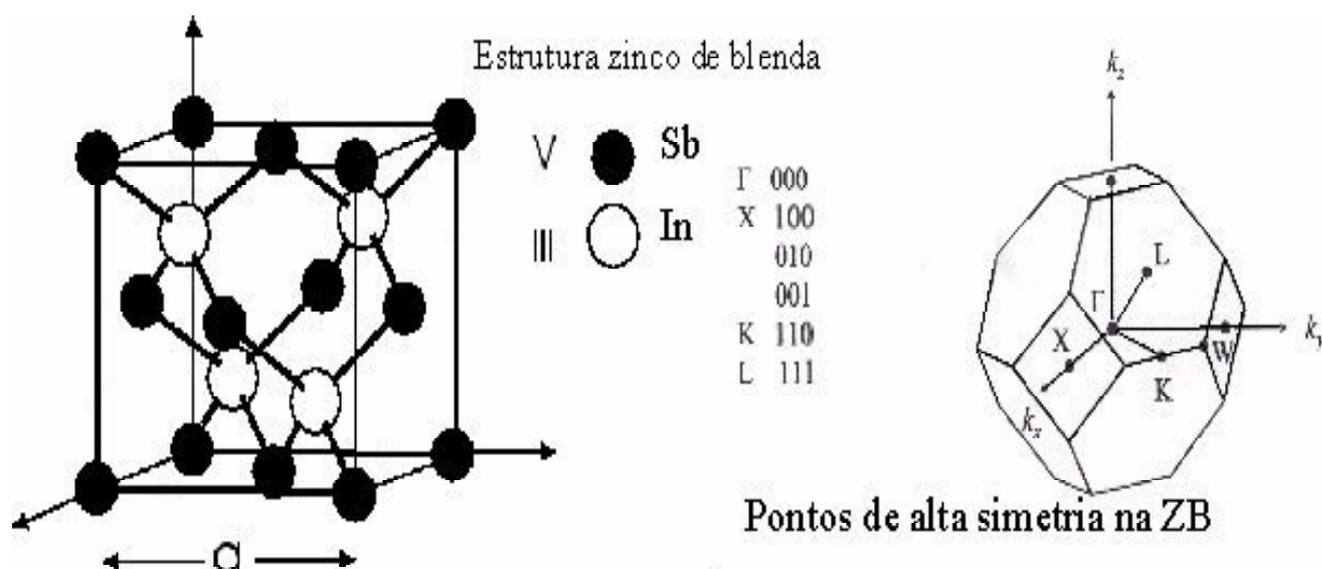


Figura 3.1: a) Estrutura blenda de zinco. b) Primeira Zona de Brillouin com diferentes pontos de alta simetria ( $\Gamma$ ,  $K$ ,  $X$ ..).

(3.1).

### 3.0.1 Modos vibracionais

Várias técnicas permitem obter informação sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas, mas aqui nos limitaremos aos espectros vibracionais, através da espectroscopia Raman descrita no capítulo anterior. Para fazer análise vibracional envolvendo somente os valores de frequência Raman é suficiente ter noção das propriedades de simetria cristalina e da teoria de grupo. A aplicação desta teoria permitiu que as atribuições de frequência tivessem base matemática. A rigor, as vibrações cristalinas devem ser tratadas quanticamente, entretanto, utilizando-se a teoria de grupo pode-se fazer a previsão dos espectros Raman com modos ativos ou inativos [11].

Devido ao arranjo periódico, os movimentos dos modos vibracionais corresponderão a ondas de deslocamentos que caminham através do cristal, constituindo as vibrações da rede. As vibrações dos átomos, com uma determinada frequência, darão origem a uma onda que se propaga na rede e cujo comprimento de onda dependerá da diferença de fase. Se o deslocamento dos átomos for paralelo à direção de propagação da onda, teremos as denominadas

ondas longitudinais; se for perpendicular à direção de propagação teremos as ondas transversais. Neste trabalho estudaremos as vibrações em  $k = 0$  ( $k$  vetor de onda), no centro da primeira zona de Brillouin. A dependência da frequência com o vetor de onda  $k$  chama-se curva de dispersão que, para o InSb está apresentada na figura 2.10.

### 3.0.2 Relação de Dispersão

Na relação de dispersão de compostos binários do tipo  $III - V$  observa-se seis modos vibracionais. Três acústicos e três ópticos. Os modos ópticos são gerados quando os átomos vibram na direção perpendicular e longitudinal à propagação da onda no cristal tridimensional e se dividem em um longitudinal ( $LO$ ) e dois transversais ( $TO$ ). [15]. Da figura 2.10 pode-se ver que no centro da ZB os modos acústicos possuem frequência nula.

Também pode-se pensar um sólido tridimensional como um conjunto de osciladores acoplados. Neste caso, tem-se mais dificuldade para resolver a equação secular numericamente. Com o objetivo de colocar essa equação numa forma mais simples, faz-se uso das propriedades de simetria dos cristais empregando teoria de grupos. Também faz-se uso de simulações computacionais, mas o uso da teoria de grupo é ainda um dos métodos mais importantes para prever os espectros vibracionais do material. No caso particular do material em estudo, sabendo a simetria de ponto do cristal, pode-se prever o número de modos ópticos que são Raman ativos [19, 15]. Desta forma, o espalhamento Raman pode ser usado para determinar tanto a frequência como a simetria dos fônons do centro da ZB [14].

Em semicondutores com estrutura do tipo blenda de zinco a teoria de grupo prediz que: os fônons ópticos do centro da ZB possuem simetria  $\Gamma_4(\Gamma_{15})$  [15]. Esta representação é triplamente degenerada e suas três componentes podem ser denotados por  $X, Y, Z$ . Aqui as componentes não nulas do tensor Raman são dependentes do deslocamento atômico causado pelo fônon. As regras de seleção apresentadas no capítulo anterior mostram que, no caso de um fônon óptico polarizado ao longo de  $\hat{x}$ , seu tensor  $\overleftrightarrow{R}(x)$  terá apenas duas componentes não nulas,  $\overleftrightarrow{R}_{yz}(x) = \overleftrightarrow{R}_{zy}(x) = d$ . Para um fônon óptico polarizado ao longo de  $\hat{y}$ , seu tensor  $\overleftrightarrow{R}(y)$  fica  $\overleftrightarrow{R}_{xz}(y) = \overleftrightarrow{R}_{zx}(y) = d$  e para fônon óptico polarizado ao longo de  $\hat{z}$ , seu

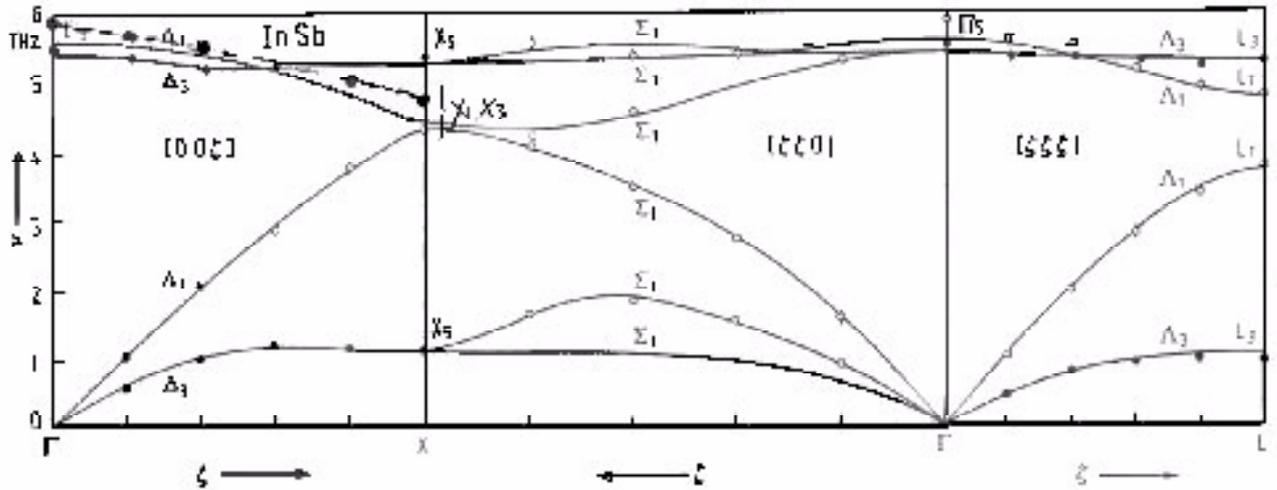


Figura 3.2: Curva de dispersão dos fônons à temperatura ambiente para o InSb.

Geometria de retroespalhamento	regras de seleção	
$z(x, y)\bar{z}$	Modo TO	Modo LO
	0	$x$

Tabela 3.1: Polarização para os modos ativos LO e TO

tensor  $\overleftrightarrow{R}(z)$  é  $\overleftrightarrow{R}_{xy}(Z) = \overleftrightarrow{R}_{yx}(Z) = d$ . (estes tensores são representados por matrizes 3 x 3 e “d” é uma componente do tensor linearmente independente).

Normalmente emprega-se a notação de Porto para descrever a geometria do espalhamento[19]. Ela é determinada por quatro vetores na seguinte forma:  $\vec{k}_i (\hat{e}_i, \hat{e}_e) \vec{k}_e$  onde  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_e$  indicam as direções dos fótons incidente e espalhado;  $\hat{e}_i$  e  $\hat{e}_e$  as polarizações dos fótons incidente e espalhado. Por exemplo, a notação  $x(z, x)y$  indica que excitação da luz incidente sobre a amostra está na direção  $x$  e possui polarização ao longo de  $z$ . Logo, luz espalhada foi detectada ao longo do eixo  $y$  e polarizada em  $x$ . Com essa notação na geometria do espalhamento, obtém-se as regras de seleção (modos Raman ativos).

Para os modos Raman ativos do InSb cristalino (simetria pontual  $(T_d)$ ) primeiro, tomou-se valores tabelados da simetria de grupo [19] e encontrou-se um modo Raman ativo. Logo, usando as regras de seleção da equação (2.16) e pela notação de Porto encontrou-se a geometria dos modos Raman ativos, apresentados na tabela (3.1).

Na primeira linha da tabela 3.1, indica-se que a luz entra na direção  $z$  e é retro-espalhada ( $\bar{z}$ ). A polarização da luz incidente  $\hat{e}_i$  está em  $x$  e a da luz retro-espalhada  $\hat{e}_e$  está em  $y$ . A explicação é semelhante para outras polarizações que não permitem a detecção da atividade Raman. Assim, para o material cristalino de antimoneto de índio crescido na direção [100] espera-se somente a ativação do modo óptico longitudinal  $LO$ .

Nos parágrafos a seguir encontra-se a definição e um exemplo de processos mecânicos no InSb, mas de fato este não é o interesse principal no estudo do material. O interesse do trabalho será analisado em detalhe no capítulo quatro em microindentações mecânicas e a laser e aplicações de altas pressões hidrostáticas e por impacto.

### 3.1 Microusinagem e microindentações no regime dúctil do InSb.

Neste seção se faz um estudo das amostras do InSb submetidas a usinagem em regime dúctil em diferentes condições. O regime dúctil de usinagem é definido como o ponto a partir do qual ocorre remoção com fluxo plástico de material. Esta condição depende do ajuste adequado dos parâmetros envolvidos no processo, tais como profundidade de penetração da ferramenta, velocidade de avanço, ângulo e forma da ferramenta. O regime dúctil durante a microusinagem de semicondutores está relacionado a uma transformação de fase induzida por pressão. Quando estas condições são ultrapassadas o regime frágil passará a ocorrer [2]. Apresenta-se espectros de micro-Raman com diferentes comprimentos de onda. Os espectros Raman revelam variações significativas na energia dos fônons ópticos, ativação do modo óptico transversal e a banda amorfa em alguns condições.

#### 3.1.1 Descrição das amostras e montagem experimental

Aqui foram utilizadas pastilhas de InSb crescidas na direção [100], adquiridas comercialmente. O processo de usinagem foi feito na Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos (Departamento de Engenharia Mecânica), em um torno de ultra-precisão com micro-ferramenta com ponta única de diamante, em geometria para obtenção

Geometria da ferramenta	Cristal (InSb)	$f$ ( $\mu m/rev$ )	$R_p(\mu m)$	$a_p(\mu m)$
$\alpha = 12^\circ$ $\gamma = -25^\circ$	[100]	1	770	1
$\alpha = 12^\circ$ $\gamma = -25^\circ$	[100]	2	770	1
$\alpha = 12^\circ$ $\gamma = -25^\circ$	[100]	4	770	1
$\alpha = 12^\circ$ $\gamma = -25^\circ$	[100]	8	770	1
$\alpha = 12^\circ$ $\gamma = -25^\circ$	[100]	1	770	5
$\alpha = 12^\circ$ $\gamma = -25^\circ$	[100]	2	770	5
$\alpha = 12^\circ$ $\gamma = -25^\circ$	[100]	4	770	5
$\alpha = 12^\circ$ $\gamma = -25^\circ$	[100]	8	770	5

Tabela 3.2: Condições de usinagem do InSb para o regime dúctil

do regime dúctil. As condições estão na tabela (3.2) onde:

$\alpha$  = ângulo de folga

$\gamma$  = ângulo de saída

$f$  = avanço de ferramenta

$R_p$  =raio de ponta da ferramenta

$a_p$  = profundidade nominal de corte

Como se vê na tabela 3.2, os ângulos, direção do cristal, raio de ponta da ferramenta permaneceram constantes, as variações foram na profundidade nominal de corte e avanço da ferramenta.

Outra condição para o regime dúctil foi: avanço ( $f$ )=  $1.25\mu m/rev$ , profundidade de corte( $a_p$ ) =  $5\mu m$  , rotação 1000 rpm, raio de ponta da ferramenta  $R_p = 658\mu m$ , ângulo de saída ( $\gamma$ )= $-25^\circ$  e ângulo de folga ( $\alpha$ ) =  $12^\circ$ .

### 3.1.2 Equipamento utilizado

Nesses testes normalmente utiliza-se ferramenta de ponta única de diamante devido a sua reconhecida dureza. Muitos testes foram realizados para que as condições do regime dúctil fossem as mais adequadas. As micrografias foram feitas na Universidade de São Paulo- Escola de Engenharia de São Carlos DEM, pelo professor Renato G. Jasinevicius.

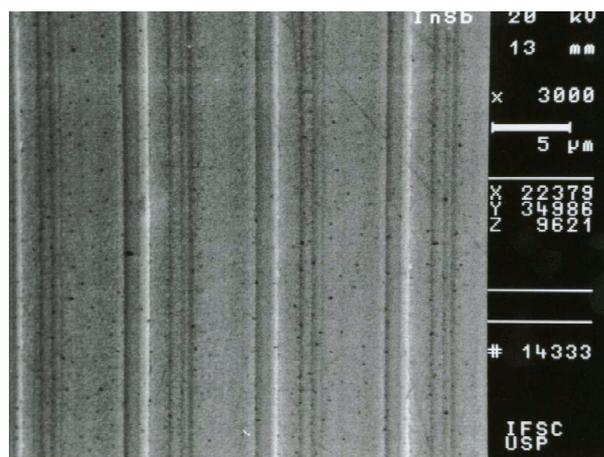


Figura 3.3: Micrografia da usinagem no InSb (regime dúctil).

As medidas de micro-Raman foram feitas com diferentes comprimentos de onda da luz de excitação:  $\lambda = 465.8nm$ ,  $\lambda = 488nm$ ,  $\lambda = 514.5nm$ ,  $\lambda = 568.2nm$  e  $\lambda = 647nm$ , no DF-UFSscar.

### 3.1.3 Medida complementar- observações gerais

No material usinado fez-se micrografias de microscopia eletrônica de varredura, como se vê na figura 3.3. Esta figura mostra uma região não danificada do InSb, ou seja, no regime dúctil do material. Pode-se observar que a região provavelmente sofreu deformação plástica ou cisalhamento sem trincas que caracterizariam regime frágil. Pela uniformidade da figura 3.3 é garantido que o material foi usinado em regime dúctil. Para a obtenção deste regime é importante fazer a variação correta dos parâmetros na geometria da ferramenta durante o processo, como aquelas apresentadas na tabela (3.2).

Na figura 3.4 pode-se ver que a dureza do material apresenta diferença de comportamento, dependendo das condições a que foi submetido o cristal. Este conceito físico de dureza não têm mesmo significado para todas as pessoas que tratam com essa propriedade ???. Existem divergências quanto a conceituação. Aqui toma-se o conceito como a resistência do material no regime dúctil à pressão Vickers aplicada via indentação do material. Esta diminui com a pressão da carga aplicada: quanto menor a carga, maior a dureza Vickers e vice-versa. O

material polido (cristalino) tem dureza maior. Material usinado apresenta dureza Vickers menor. Isto pode estar relacionado com a ductibilidade do material usinado. Apesar de estar no regime dúctil ele já sofreu força uniaxial em seus planos cristalinos e possivelmente teve escoamento de seus planos ou amorfização na superfície, o que provoca a redução da dureza.

Quando aumenta-se a carga na indentação também aumenta a diagonal da indentação no material. Este aumento é praticamente o mesmo tanto no material cristalino como no usinado, mas deve-se lembrar que essa aplicação da carga tem como limite o fato do material não poder trincar. No InSb usinado e indentado verificou-se a ocorrência de trincas nos cantos da indentação com cargas de 100 e 200 gramas. Resultados da indentação no material cristalino serão discutidos no próximo capítulo.

### 3.1.4 Resultados micro-Raman

Na usinagem tem-se o aquecimento devido ao atrito entre a ferramenta e a superfície do material. Este aquecimento poderia ser responsável pela amorfização do material, mas nas referências [1] e [2] verificou-se que a aplicação de líquidos refrigerantes durante o processo de usinagem evita o aquecimento excessivo e a amorfização do material pode ser tomada como efeito da pressão aplicada.

No gráfico 3.5, de baixo para cima pode-se ver os diferentes espectros com diferentes condições de usinagem, como aparece na figura cujos números significam avanço ( $\mu m/revol$ )  $X$  profundidade de corte ( $\mu m$ ). Aqui usou-se como linha de excitação  $\lambda = 465.8nm$ . O primeiro espectro de  $1x1$  apresenta uma banda larga característica de material amorfo, isso indica que devido à pressão aplicada o material sofreu uma transição de fase que o levou a amorfizar na superfície. Devido à pouca penetração deste comprimento de onda no material, no espectro não é possível definir claramente os fônons do material cristalino. Na condição seguinte ( $2x1$ ) o material teve uma amorfização maior, como pode-se ver no espectro apresentado, aqui aparece uma banda larga entorno de  $150\text{ cm}^{-1}$  o que indica que o material esteve submetido a alta pressão. Os espectros das condições  $4x1$  e  $8x1$  são muito

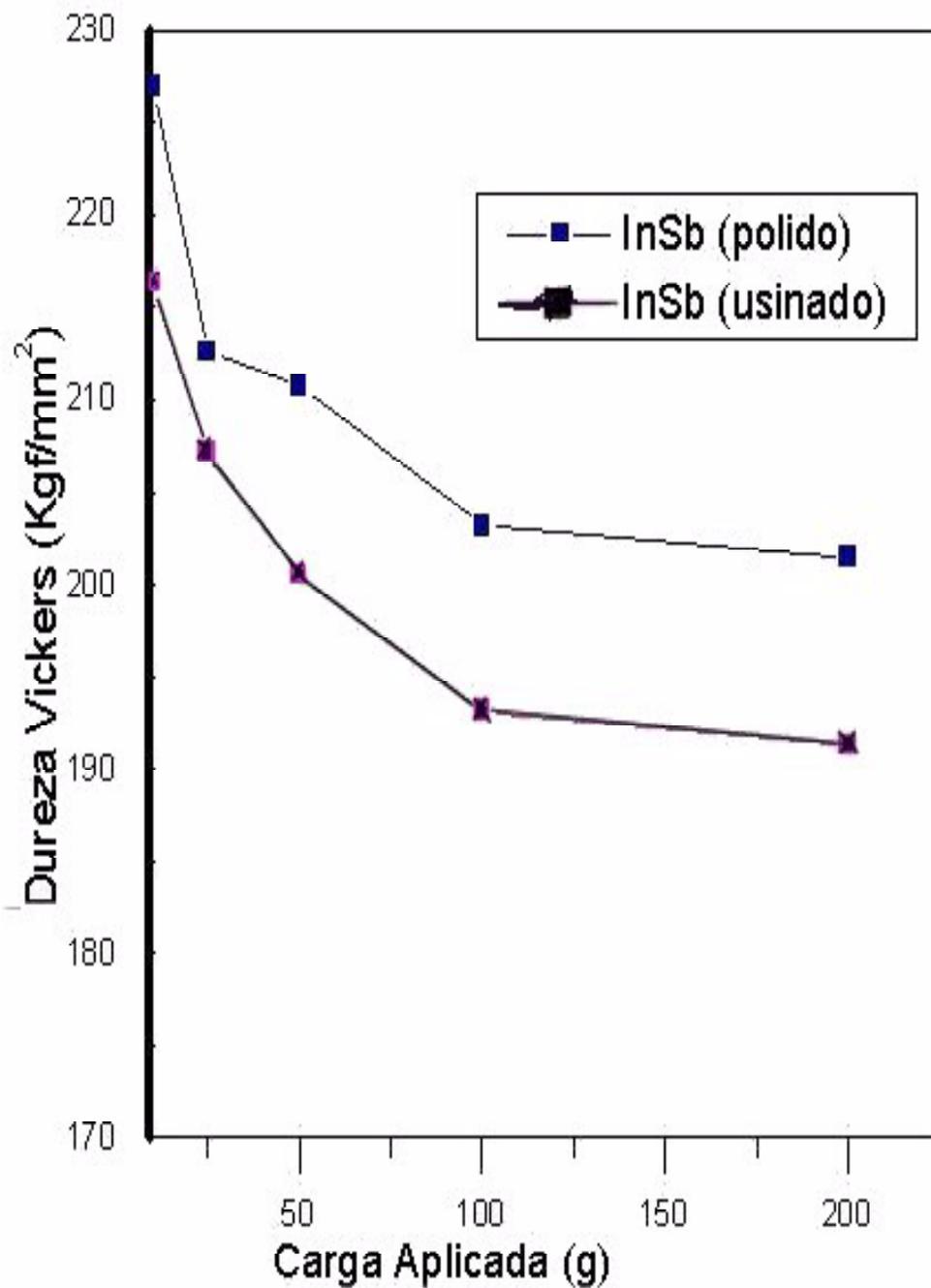


Figura 3.4: Comparação dos resultados de Dureza Vickers para InSb [100] antes e depois da Usinagem

parecidos e apresentam desordem estrutural caracterizada pela ativação do modo óptico  $TO$ , mas a amorfização apresentada nos espectros Raman é um pouco menor.

O quinto espectro, contando de abaixo para cima, pertence à condição  $1x5$  e apresenta uma quebra das regras de seleção e uma pequena amorfização do material. No sexto espectro, que pertence à condição  $2X5$ , a amorfização do material foi quase total. Isto significa que a geometria da ferramenta com estes parâmetros não é a mais adequada para a obtenção do regime dúctil. Esse espectro mostra um pico em aproximadamente  $170\text{cm}^{-1}$ , o que indica desordem do material cristalino. Nas condições  $4x5$  e  $8x5$  os espectros são semelhantes aos obtidos nas condições  $4x1$  e  $8x1$ , o que indica que para trabalhar no regime dúctil essas duas condições fazem pouca diferença na estrutura do material na superfície.

Outras medidas foram realizadas para esse estudo com as diferentes linhas de excitação. Nos gráficos 3.6 e 3.7 encontram-se espectros para as linhas  $\lambda = 568.2\text{nm}$  e  $\lambda = 647\text{nm}$ , respectivamente, nas mesmas condições de usinagem antes mencionadas. Para a linha 568 a maior banda amorfa aparece nos espectros das condições  $1x1$  e  $1x5$ , diferente do que ocorre para a linha mais superficial. As condições de usinagem  $2x1$  e  $2x5$  apresentam semelhança com as condições restantes, ou seja, uma pequena camada amorfa e a desordem estrutural com o pico do modo  $TO$  relativamente mais intensos que o modo óptico  $LO$ . Como se vê nos gráficos, os danos são maiores na superfície. Com a linha  $\lambda = 465.8\text{nm}$  que tem uma profundidade de penetração mais superficial, quatro configurações da ferramenta amorfizaram bem o material, já com a linha 568.2 investigação mais profunda só duas condições mostraram amorfização. Para a linha  $\lambda = 647\text{nm}$ , a intensidade relativa do modo óptico longitudinal é maior, refletindo o fato de que esta linha permite investigar camadas mais profundas, com melhor qualidade estrutural.

Como se vê nas figuras, os oito patamares com diferentes condições de corte durante a usinagem, apresentam mudanças na qualidade cristalina do InSb. A deformação plástica ocorre através do cisalhamento gerado por mecanismos de escorregamento de planos cristalográficos em direções uniaxiais. Sob pressão, o InSb pode mudar de frágil para dúctil durante a usinagem. A ductilidade pode estar relacionada à transformação para a fase metálica do material[50].

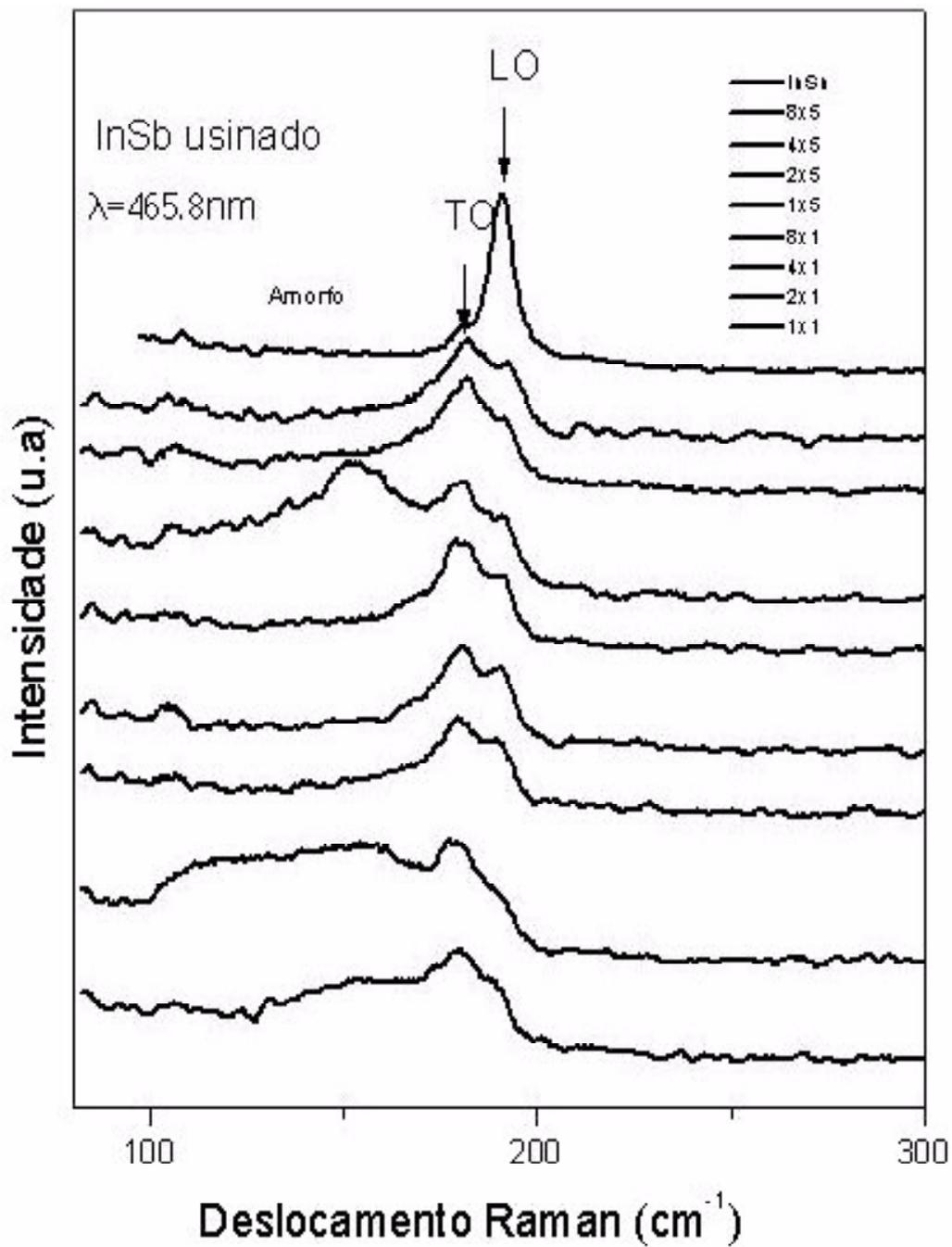


Figura 3.5: Espectros de micro-Ramano material, nas diferentes condições de usinagem com a linha. ( $\lambda = 465.8\text{nm}$ ).

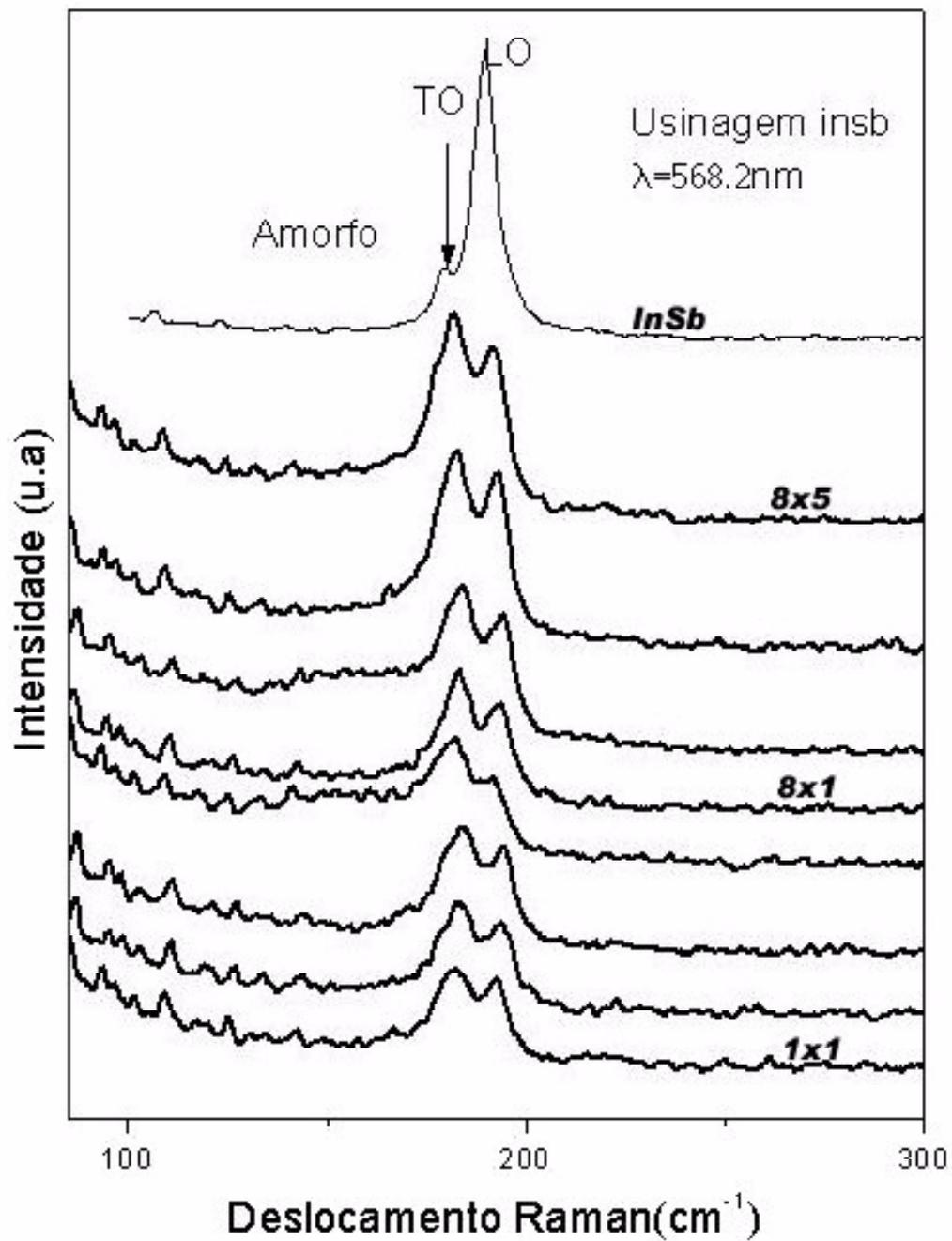


Figura 3.6: Espectros micro-Raman no material, em diferentes condições de usinagem com a linha ( $\lambda = 568,2nm.$ )

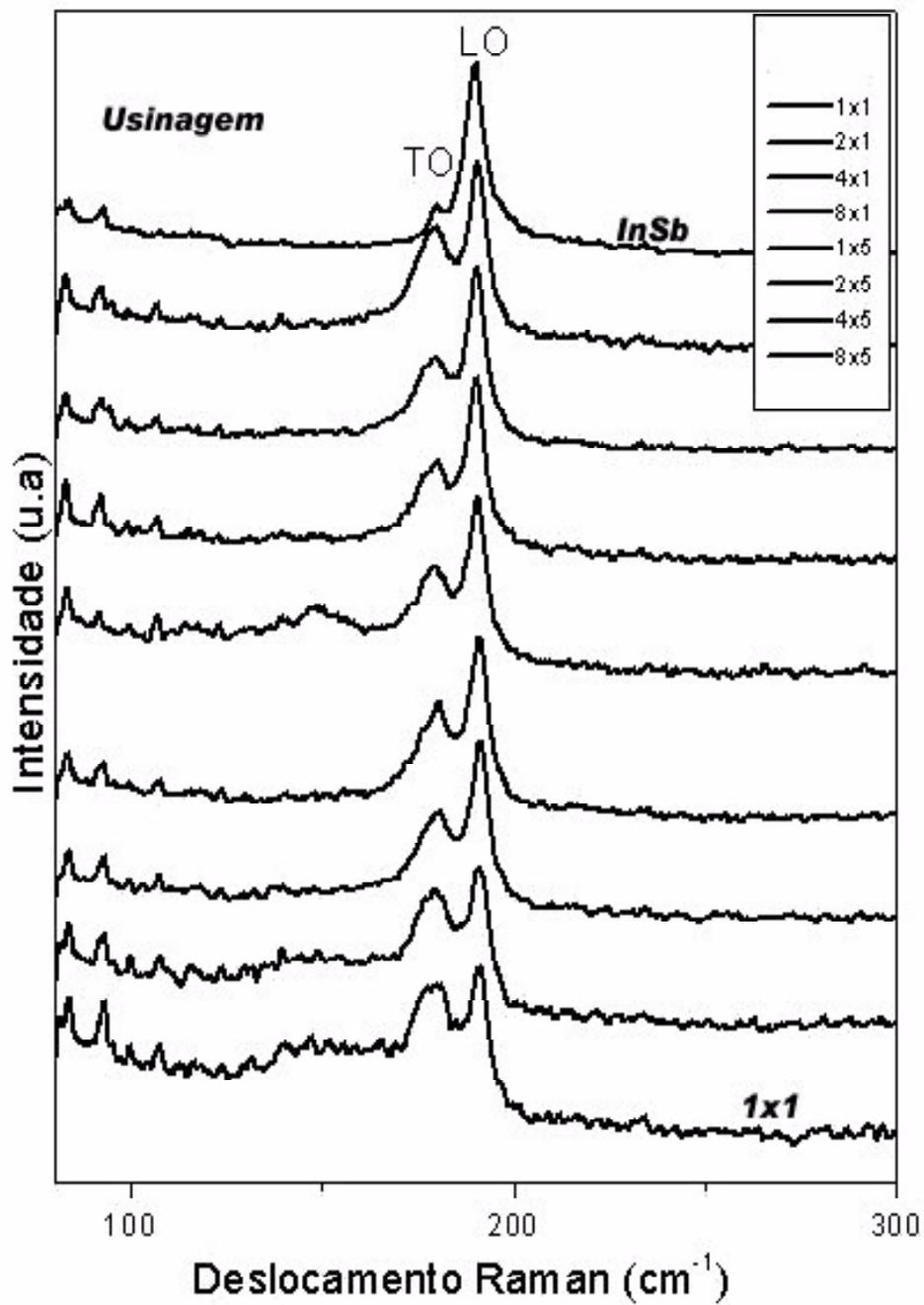


Figura 3.7: Espectros micro-Raman no material usinado em diferentes condições com a linha ( $\lambda = 647\text{nm}$ ).

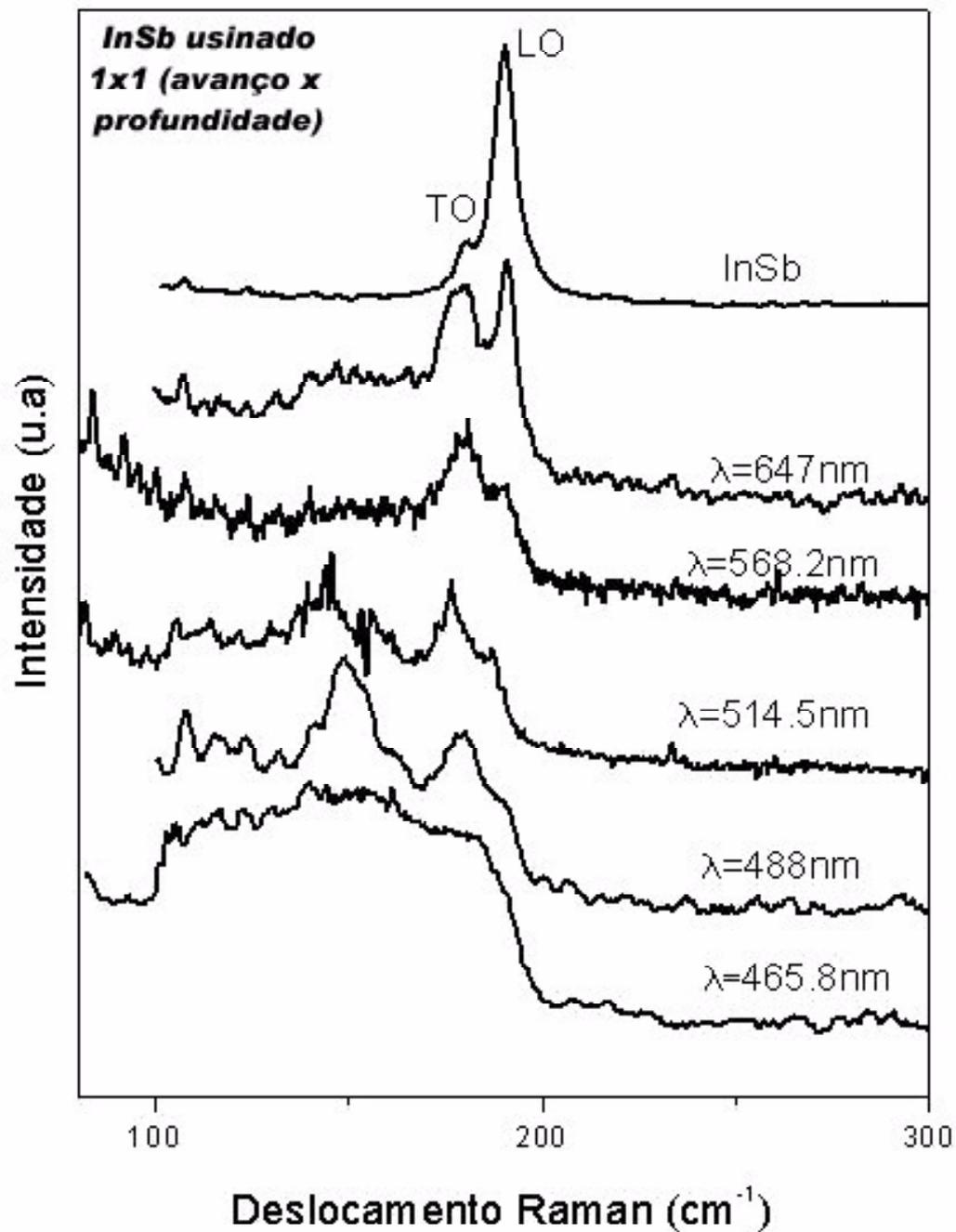


Figura 3.8: Patamar na condição 1X1 ( avanço  $\mu\text{m}/\text{rev}$  X  $\mu\text{m}$  profundidade de corte ) da região usinada com diferentes linhas de excitação. Onde os diferentes valores de  $X$  correspondem à penetração da luz no material.

No gráfico 3.8 pode-se observar a diferença das linhas de excitação em um dos patamares cuja condição de usinagem foi 1X1 ( $\mu m/rev \times \mu m$ ). A diferença de penetração da luz de excitação no material, pode-se ver pelo comportamento dos espectros. O espectro com a linha  $\lambda = 465.8$  nm que tem uma penetração superficial apresenta uma banda larga o que indica que nesta profundidade o material apresenta maior desordem estrutural. Com a linha  $\lambda = 647$  nm o material apresenta camadas pouco desordenadas indicada pelo espectro com banda mais definida para os modos ópticos LO e TO e uma banda amorfa menor. Estes espectros são um indicativo da mudança na estrutura do material à medida que aumenta a profundidade

### Conclusão da seção

O InSb usinado nas diferentes condições apresenta amorfização superficial, especialmente nas condições de 1X1 e 1X5  $f(\mu m/rev) \times a_p(\mu m)$ , Destaca-se que o menor avanço gera maior amorfização do material. A usinagem também resulta em estresse residual, que pode ser visto pelo deslocamento dos picos Raman. Por esta razão é importante procurar as condições ótimas de usinagem nos materiais para obtenção de regime dúctil. A espectroscopia micro Raman, que é um método de caracterização de curto alcance para estudar materiais, se mostrou muito eficiente neste tipo de estudo pois permite fazer a análise do material por meio do comportamento do espectro vibracional, muito sensível à variação das propriedades envolvidas em processamentos mecânicos.

# Capítulo 4

## Resultados

Neste capítulo estudaram-se alguns efeitos causados no InSb durante a realização de testes de microindentação mecânica e a laser pulsado de femtosegundos. São apresentados também alguns testes de alta pressão por impacto e com o auxílio de uma célula de diamante (pressão hidrostática). O antimoneto de índio foi submetido a diferentes condições com o intuito de poder estudar o comportamento estrutural do material e poder fazer algumas comparações. No decorrer do capítulo encontra-se a descrição detalhada das amostras e análise dos resultados.

### 4.1 Introdução

Quando um material sofre um esforço dentro de sua zona de deformação elástica, este esforço provoca o deslocamento dos átomos de modo que, ao cessar esse esforço, os átomos voltam às suas posições originais, sem deixar deformação. Com o aumento do esforço chega-se a um ponto em que os átomos se distanciam de tal forma que não conseguem mais voltar e daí, entra-se na zona de deformação plástica. Os defeitos podem ser de dois tipos: pontuais e lineares. Os lineares, denominados discordâncias, são aqueles que promovem deformação por escorregamento de planos atômicos sob esforços relativamente pequenos. As discordâncias são linhas de descontinuidade na rede cristalina, possuindo por isso um campo de tensões internas[22]. Entende-se por defeitos pontuais as vacâncias ocupações intersticiais e outros.

Ao estudar transições de fase e propriedades estruturais nas várias fases por técnicas

experimentais no InSb, emprega-se principalmente pressão hidrostática. Apenas trabalhos com pressões da ordem de 8GPa [24] têm sido mais confiáveis, pois o diagrama de fases de alta pressão do InSb ainda não é bem compreendido. Assim, apesar dos estudos que podem ser encontrados na literatura, tanto em simulações como com algumas técnicas experimentais, são muitas as questões que precisam ser esclarecidas sobre os efeitos de indentações na estrutura cristalina do InSb [25]. Por este motivo o interesse nas transições de fase, desordem química sofrida pelo material nas indentações e na aplicação de pressão por impacto e hidrostática.

O estudo foi feito com espectroscopia micro-Raman, uma técnica não destrutiva e que permite mapeamento tanto em superfície como em profundidade de regiões com dimensões de microns. Da mesma forma, usou-se microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia para enriquecer os resultados de Raman.

## 4.2 Estrutura cristalina

Uma fase cristalina pode ser definida como um arranjo estrutural homogêneo de átomos. A classificação das fases cristalinas é feita via teoria de grupos que classifica os materiais em um de 32 grupos pontuais e 230 espaciais. Existem muitos estudos para o antimoneto de índio, mas existem ainda dúvidas quanto às estruturas cristalinas a altas pressões.

O histórico completo das transições de fase do InSb é complicado [24],[26],[27],[28]. A primeira indicação de uma transição de fase foi divulgada por Gebie em (1960). Jayaraman(1961) localiza esta transição e uma diminuição do volume em  $\sim 20\%$  para uma pressão de  $\sim 2$ GPa. Darnell e Libby (1963) aplicaram pressões de  $\sim 2.5$ GPa a baixa temperatura e encontraram a fase com estrutura  $\beta$ -estanho, que acreditava-se ser igual à InSb-II. Assim, muitos trabalhos experimentais sobre o diagrama de fase foram propostos entre eles Banus e Levine (1967,1969). Yu (1978) confirmou a simetria ortorrômbica do InSb-IV, com grupo espacial  $Pmm2$  e também sugeriu a estrutura ortorrômbica para InSb-III. Outro trabalho, por Vanderborgh (1989), reporta a nova transição para a fase V, a 6 GPa. Ele descreve uma distorção ortorrômbica da fase II e também observou uma nova estrutura reportada como

InSb sequência das transições de fase[24]	
$zb \Rightarrow [\beta - Sn + Im\ mm] \Rightarrow s - Cmmm(IV) \Rightarrow [Im\ ma] \Rightarrow Im\ mm(III) \Rightarrow [n.d] \Rightarrow bcc? \langle 66 \text{ GPa}$	
$\sim 2.1 \text{ GPa} \Rightarrow zb \Rightarrow [\beta - Sn + Im\ mm]$	$\sim 3 \text{ GPa} \Rightarrow zb \Rightarrow s - Cmcm$
$\sim 4 \text{ GPa} \Rightarrow s - Cmcm \Rightarrow Im\ mm^\dagger$	
Observação. Na transição de $zb \Rightarrow s - Cmcm$ também pode acontecer $[\beta - Sn + Im\ mm]$ .	

Tabela 4.1: Sequência das transições de fase InSb

Abreviação	Nome	Grupo espa.	Posição atômica
$zb$	Blenda de Zinco	$F\bar{4}3m (T_d^2)$	4(a)(0,0,0),4(c)(1/4,1/4,1/4)
$\beta - sn$	$\beta - tin$	$I4_1/amd (D_{4h}^{19})$	4(a)(0,3/4,1/8)
$Im\ mm$	$Immm$	$Immm (D_{2h}^{25})$	2(a)(0,0,0),2(b)(0,1/2,1/2)
$s - Cmmm$	super- $Cmcm$	$Cmcm (D_{2h}^{17})$	4(c)(0,y <sub>1</sub> ,1/4),4(c)(0,y <sub>2</sub> ,1/4),8(f)(0,y' <sub>2</sub> ,Z' <sub>2</sub> )
$Imma$	$Imma$	$Imma (D_{2h}^{28})$	4(e)(0,1/4,v/2)
$h.d$	Hexagonal Diam.	$P6_3/mmc (D_{6h}^4)$	4(f)(1/3,2/3,Z) $Z \sim 1/6$
$bcc$	cúbica de c.c.	$Im\bar{3}m (O_h^9)$	2(a)(0,0,0)

Tabela 4.2: Estrutura adotada para o InSb

$bcc$  com pressões de  $\sim 27.5$  GPa. Nelmes e colaboradores, por volta de 1998, fizeram um avanço significativo para esclarecer as fases cristalinas a altas pressões de vários materiais entre eles o InSb. De acordo com este estudo, à temperatura ambiente, o diagrama de fase do InSb fica como apresentado nas tabelas 4.1 e 4.2.

As quatro primeiras fases do InSb, que aparecem na tabela 4.1, excentuando-se a blenda de zinco não apresentam picos Raman ativos ( $\beta - tin$ ,  $Im\ mm$ ,  $S - Cmmm$  e  $Im\ ma$ )[29].

Em outro trabalho Wang [5] diz que o InSb passa da estrutura blenda de zinco ( $ZB$ ) para a wurzita ( $WZ$ ) com 1.82 GPa. Gogotsi [4] em estudos de indentação no InSb, por espectroscopia Raman, obtém um espectro diferente ao convencional, propondo a possibilidade de estar observando a fase wurzita. Esta é uma fase para a qual existem ainda dúvidas, assim como as condições de pressão para sua existência no InSb.

## 4.3 Descrição das amostras e montagem experimental

### 4.3.1 Amostras

Na realização deste trabalho foram utilizadas pastilhas de antimoneto de Índio (InSb) crescidas na direção [100] adquiridas comercialmente. O processo de indentação mecânica foi implementado na Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Mecânica (USP). As identações foram feitas com uma ponta de diamante do tipo pirâmide de base quadrada (Vickers), com um ângulo de  $136^\circ$  entre as faces oposta [22]. As impressões de microindentação foram feitas com cargas de 5, 15, 25, 50, 100 e 200 g. Estas são cargas comuns em testes de microindentação. Cargas maiores que 200 g já definem indentação convencional. A indentação a laser pulsado de fentossegundo foi feita no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (IPEN). Pressões hidrostáticas e por impacto foram realizadas no laboratório de espectroscopia Raman (DF-UFSCar).

### 4.3.2 Equipamento utilizado

\*MEV e EDS

As medidas de microscopia eletrônica de varredura nas amostras indentadas mecanicamente foram realizadas na USP- São Carlos, e as amostras indentadas a laser, no laboratório interdisciplinar (LIEC) da UFSCar, onde também foram feitas as medidas de EDS.

\*indentação mecânica (Vickers)

Quando é aplicada a carga  $Q$  na superfície do material, este é deformado plasticamente e ao ser retirada a carga há sempre uma recuperação elástica, de modo que o diâmetro da indentação muda. Na figura 4.1 pode-se observar uma indentação mecânica com uma pirâmide de diamante de base quadrada. O tempo para a realização de indentações mecânicas é da ordem de quinze segundos.

\*Indentação a laser

Pastilhas de InSb com as mesmas propriedades utilizadas para o processo mecânico foram usadas na indentação a laser. Neste processo a amostra é colocada após o foco de um laser

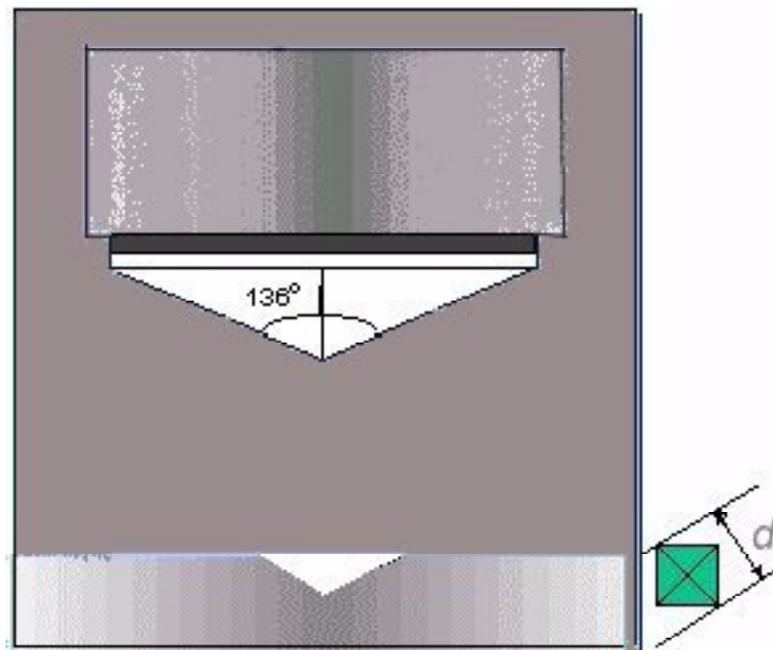


Figura 4.1: Indentação mecânica no InSb

pulsado em uma posição  $(x_0, y_0)$ , ela é então deslocada simultaneamente em  $x$  e  $y$ . No ponto  $(x_0, y_0)$  o feixe está muito desfocalizado e não provoca nenhum dano à superfície. Ao se aproximar do foco, existe um ponto em que a amostra começa a sofrer danos. Quanto mais próximo estiver deste foco, mais severo será o dano. Como o feixe possui um perfil de intensidade Gaussiano, o centro do feixe danifica mais a amostra que as bordas. Como resultado tem-se uma figura alargada, onde o centro corresponde ao foco. Na realidade a imagem se assemelha a duas asas de borboleta incompletas que corresponde a uma posição após o foco, onde o perfil de intensidade do feixe não é bem definido. Isto acontece porque a intensidade no ponto focal é suficiente para criar um plasma no ar. Este plasma espalha o feixe para a região mais distante da lente. A asa mais completa está relacionada ao dano do material, é um parâmetro que se obtém no processo. Um esquema do método pode ser visto na figura 4.2.

\*Célula de diamante

Para os estudos a altas pressões hidrostáticas usou-se uma célula de diamante de alta pressão como pode

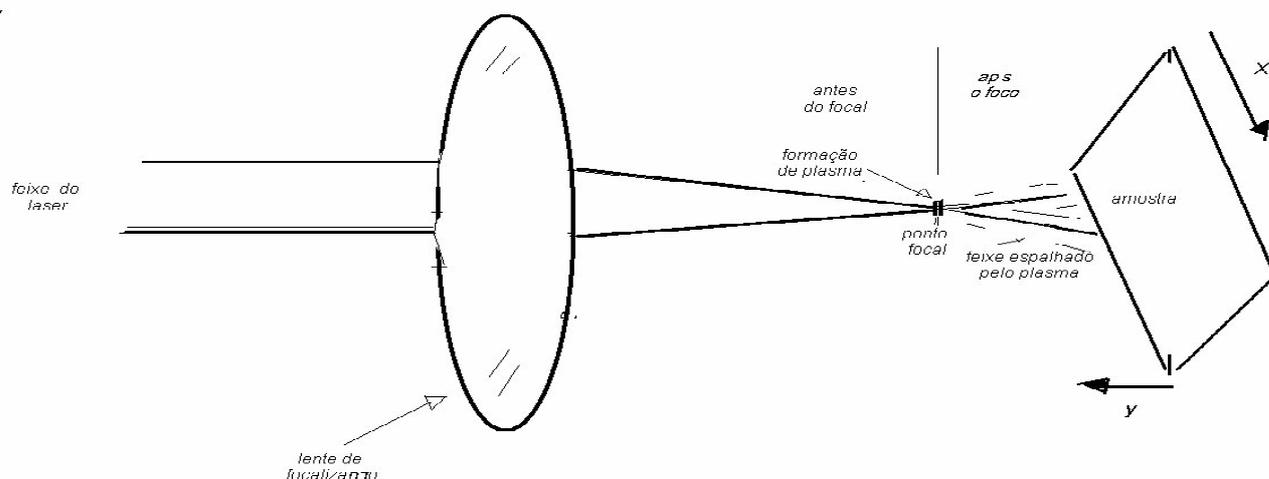


Figura 4.2: Esquema da indentação a laser

ser observado na figura 4.3.

A célula consta de um cilindro de  $50\text{ mm}$  de altura por  $25\text{ mm}$  de diâmetro. As dimensões das amostras são da ordem de microns, tanto em área como em espessura. A amostra encontra-se confinada entre as faces de dois diamantes separados por uma gaxeta e é submetida a um meio transmissor de pressão [30]. A gaxeta é uma lâmina de forma circular com um furo da ordem de  $80\text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro. O meio transmissor de pressão é uma mistura de metanol e etanol na proporção de 4 para 1. A calibração da pressão provém da observação da emissão luminescente de um pequeno cristal de rubi, colocado também no furo juntamente com a amostra e o líquido. Seguindo-se a variação da posição da luminescência do rubi pode-se saber o valor da pressão aplicada à amostra.

#### \*Espectroscopia Raman

As medidas de microscopia Raman foram feitas por retro-espalhamento usando uma lente objetiva de  $100\times/0.90$  para melhor focalização de cada uma das regiões a serem analisadas. Como fonte de radiação utilizou-se um laser com diferentes comprimentos de onda (cinco), que correspondem a diferentes profundidades de penetração no InSb. As medidas em célula de pressão foram feitas usando uma lente de  $50\times$  com longa distância de trabalho.

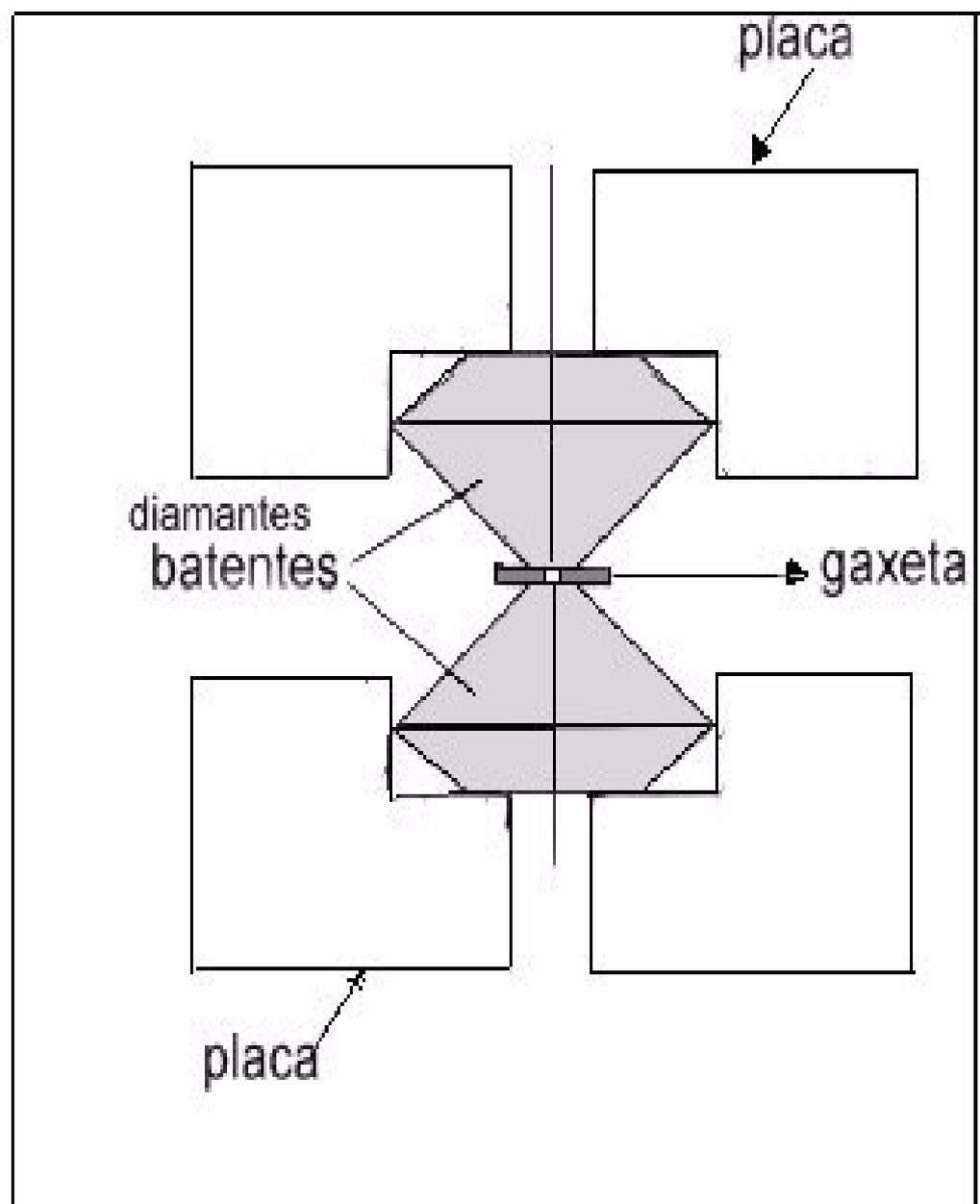


Figura 4.3: Célula de diamante de alta pressão

comprimento de onda $\lambda(nm)$	$E(eV)$	$\alpha(10^3 cm^{-1})$	$x = 1/\alpha(A^0)$	$x = 1/2\alpha(A^0)(espalhada)$
465,8	2.66	570.01	175	87
488	2.54	562.77	177.8	89
514.5	2.41	556.3	179.8	90
568	2.18	412.62	242.6	121
647	1.91	360.65	277	138.5

Tabela 4.3: Penetração relativa no InSb da luz incidente

A profundidade de penetração é estimada a partir da eq.(4.1) onde  $I(I_0)$  é a intensidade da luz espalhada (incidente),  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $x$  a profundidade de penetração da luz no material. Os coeficientes  $\alpha$  tabelados [21] foram aproximados aos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) disponíveis.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.1)$$

Expandindo a equação 4.1 tem-se que  $x = \frac{1}{\alpha}$  (em realidade  $x$  é um  $d_R$ , o profundidade Raman). Para cada uma das linhas fez-se detalhadas varreduras dentro e no entorno das indentações mecânica e a laser. Para a pressão hidrostática usou-se o comprimento de onda  $\lambda = 568.2nm$ , também empregado para a amostra submetida a impacto. A série de medidas de espectroscopia Raman foi feita sempre a partir do centro da indentação, varrendo-se pequenas distâncias (da ordem de microns), até uma distância externa considerável da borda da indentação para que se observe a total relaxação do estresse residual, estado cristalino do material.

### 4.3.3 Medidas complementares- observações gerais

\*MEV de indentação mecânica

As indentações são usadas na caracterização estrutural e propriedades mecânicas dos materiais. Propriedades mecânicas como a dureza e o módulo de elasticidade podem ser estimados a partir desse tipo de teste. As técnicas de indentação são usadas para estudar processos de deformação plástica. Determinar a natureza da deformação plástica é mais

complexo e o uso de métodos de simulação tais como dinâmica molecular dão alguns resultados interessantes [31].

Nas micrografias da figura 4.4, feitas através de MEV das amostras do InSb, pode-se fazer uma comparação qualitativa entre as diferentes indentações mecânicas. Observou-se superficialmente que algumas indentações apresentavam pequenas trincas nos cantos da indentação e outros resíduos do material dentro da indentação. É possível notar que os danos estão formados nas regiões que provavelmente sofrem transição de fase da deformação plástica dúctil para a frágil.

Ao entrar em contato com o material o indentador dá origem a uma distribuição local de pressões caracterizada por regiões de altas pressões compressivas. Em outras regiões ainda a pressão residual dá origem a trincas no material (o tempo de indentação é de 15 segundos). Uma relação completa da natureza entre pressão induzida, metalização e amorfização na indentação ainda não pode ser descrita em sua totalidade e continua em debate no campo de estudos das indentações, tanto em simulação como experimentalmente.

\*MEV e EDS em indentação a laser

A incidência de um feixe de laser de alta potência sobre um ponto da peça é capaz de fundir e vaporizar o material em estudo na área onde se pretende a indentação. O feixe é muito concentrado (colimado) e o corte ocorre a velocidades muito altas, tão rápido que acredita-se que o material não chegue a esquentar. Porém, pode-se apreciar nas micrografias que o material em torno do furo foi aquecido pelo plasma que se formou no ar. O furo tem um diâmetro de aproximadamente  $40 \mu\text{m}$ .

As micrografias são um indicativo de que a amostra sofreu uma transição estrutural. O material apresenta trincas superficialmente e deformações, o que indica que o material aqueceu durante a indentação mesmo para intervalos de tempo de fentosegundos. A observação das micrografias sugere que o material em torno do furo sofreu amorfização. Detalhes do comportamento estrutural do material serão discutidos com as medidas de espalhamento Raman.

No gráfico 4.6, pode-se ver que o mapeamento da região cristalina (spectrum1) apresenta

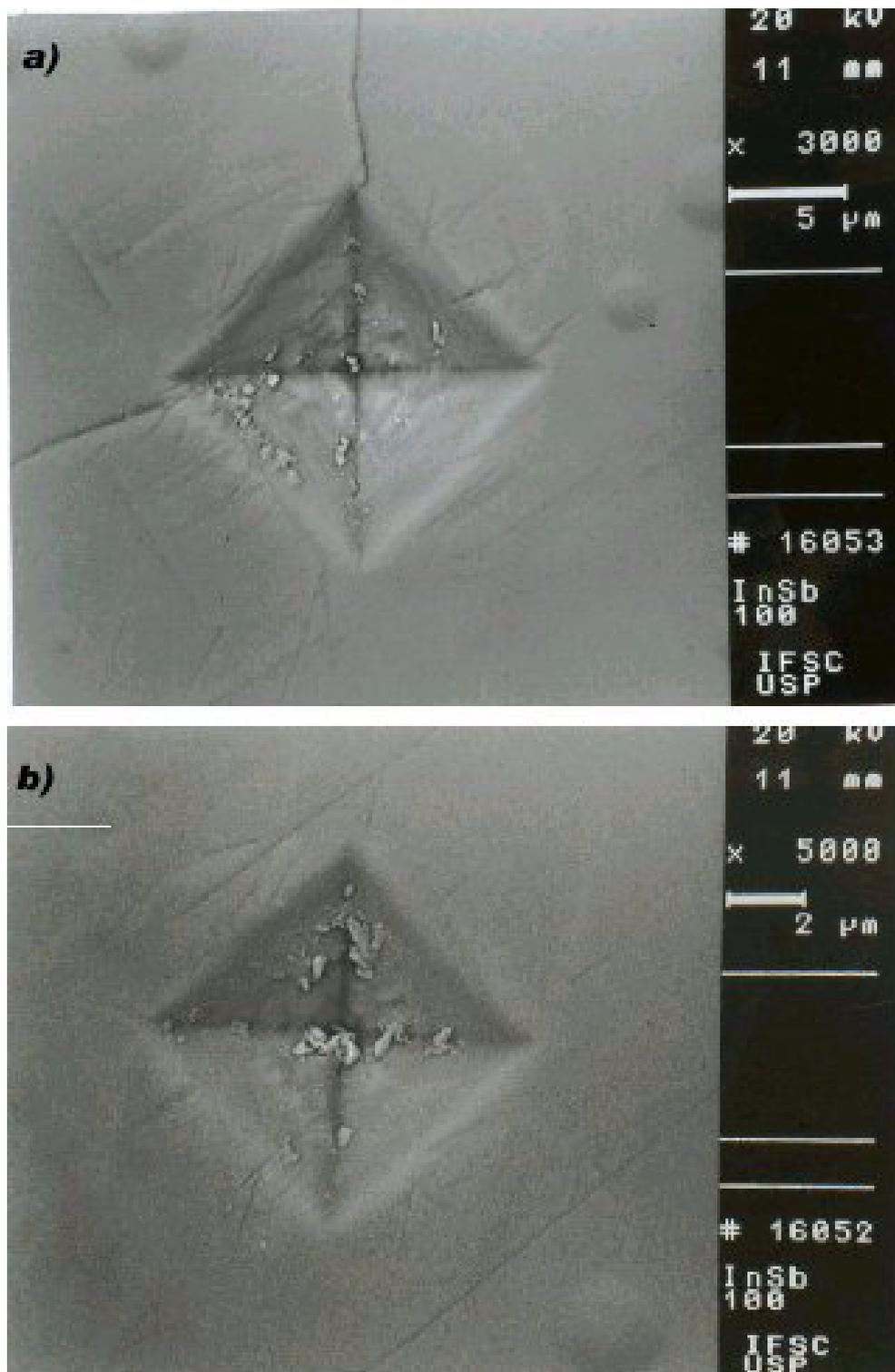


Figura 4.4: Comparação de uma indentação a) com trinca (50gr) e b) livre de trinca (25gr)

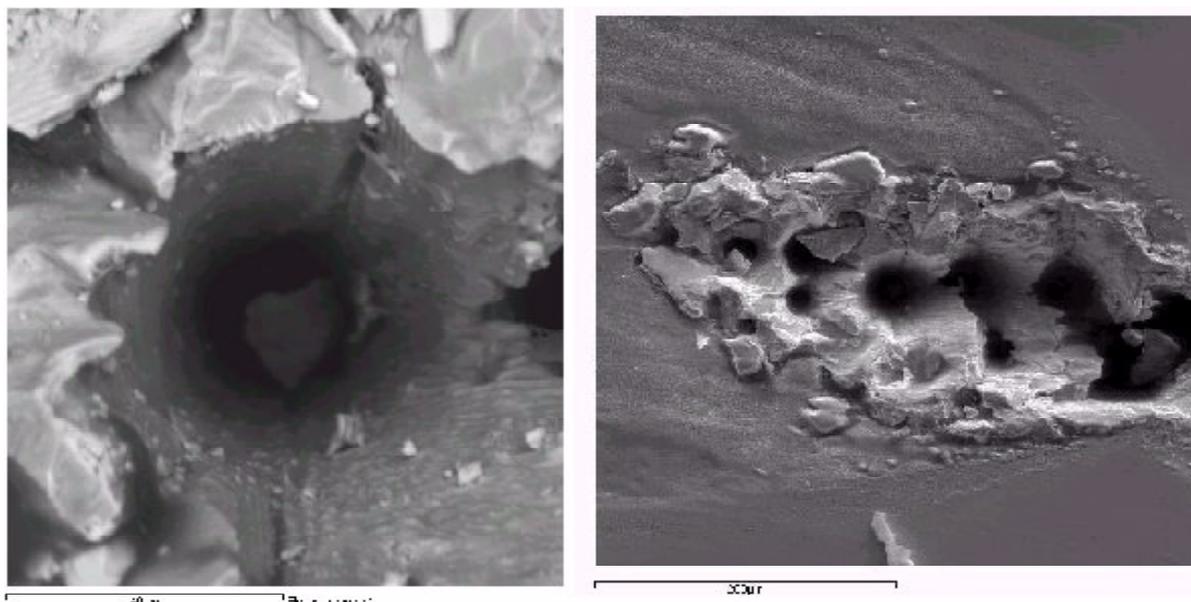


Figura 4.5: Indentação a laser, a) micrografia da indentação b) micrografia de toda a indentação.

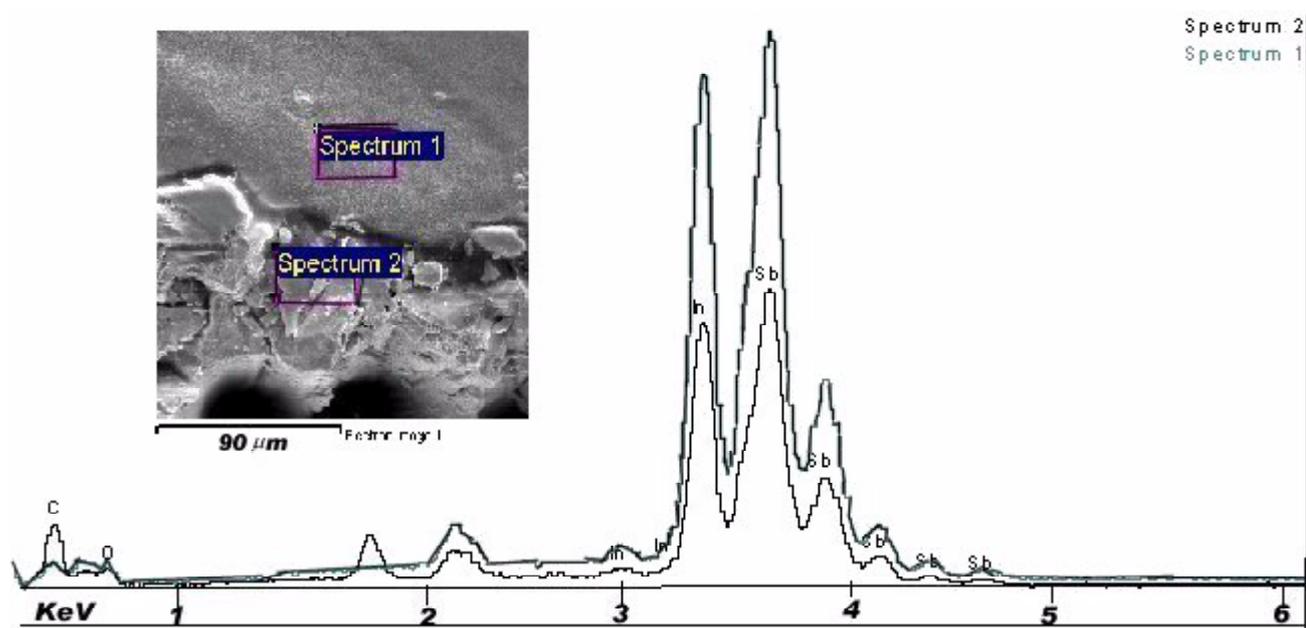


Figura 4.6: Amostra indentada a laser. EDS do material na região cristalina e dentro da indentação.

uma distribuição relativamente uniforme dos dois materiais In e Sb, como era esperado. A região indentada do material (spectrum 2) apresenta menor quantidade dos dois elementos e mais carbono (C). Fazendo uma análise qualitativa verifica-se menor quantidade de índio do que de antimônio. O pico que não aparece referenciado no gráfico é o pico do material utilizado no recobrimento da amostra (neste caso ouro). Desde já, estes resultados nos levam a pensar que o material possivelmente não amorfizou na superfície, como se imaginava inicialmente, observando as primeiras micrografias da figura 4.5.

Nos próximos parágrafos faz-se um análise detalhada dos resultados obtidos nas indentações mecânicas e a laser por espectroscopia micro Raman. A análise da amostra submetida a pressão hidrostática será feita ao final do capítulo, já que os resultados das medidas obtidos por microscopia Raman nas indentações é que nos levaram à utilização de alta pressão hidrostática e por impacto.

## 4.4 Resultados micro-Raman

### 4.4.1 Microindentações mecânicas

O estudo topográfico e tomográfico das microindentações por espectroscopia micro-Raman foram feitos com diferentes comprimento de onda como já foi mencionado, mas por simplicidade apresenta-se apenas os resultados com as linhas que oferecem diferença considerável de penetração. As linhas  $\lambda = 465.8$ ,  $\lambda = 488$  e  $\lambda = 514.5nm$  têm penetração de aproximadamente  $90 \text{ \AA}$  no InSb como pode se verificar na tabela 4.3. Por conseguinte, seus resultados apresentam semelhanças, tornando-se repetitivos. Realizando testes com todas as linhas nas microindentações feitas com diferentes cargas encontrou-se um comportamento semelhante dos espectros. Assim, elegeu-se apenas uma indentação para fazer o mapeamento detalhado, seguindo relativamente o mesmo caminho com cada linha, e na mesma direção da amostra.

Na figura 4.7 apresenta-se alguns espectros do mapeamento com a linha  $\lambda = 488nm$  para que se possa enxergar melhor as mudanças. O primeiro espectro (1) pertence ao centro da indentação, o quinto espectro (5) foi feito no centro da parede da indentação (espectro

totalmente diferente aos outros), o espectro (7) foi obtido na borda da indentação e o último espectro (8) é do material cristalino.

O InSb crescido na direção [100] apresenta mudanças na sua estrutura cristalina e possíveis transições de fase quando submetido a pressão. Quando aplica-se uma indentação no material este é submetido a altas pressões pelo indentador. Estas pressões levam o material a sofrer deformação plástica, mas a remoção do indentador é quase imediata (15 segundos), o que faz com que o material sofra uma taxa de descompressão relativamente rápida. Em outras palavras, o material sofre um esforço dentro da zona elástica, isso significa que a pressão provoca um deslocamento dos átomos (ou íons) de suas posições iniciais, de modo que ao fazer a descompressão os átomos voltam às suas posições iniciais sem deixar deformação permanente. Com o aumento da pressão, chega-se a um ponto que os átomos se distanciam de tal forma que não conseguem mais voltar a sua posição inicial, aí entra-se na zona plástica. Essa descompressão tão acelerada provoca mudanças bruscas na estrutura do material, o que pode dar origem a estresse residual, amorfização e observações de fases estruturais que a princípio não seriam observadas em pressão atmosférica.

No gráfico 4.7 pode-se observar uma quebra das regras de seleção Raman pela ativação de novos modos. No centro da indentação (primeiro espectro de baixo para cima) não se pode definir bem a posição dos picos  $LO$  e  $TO$ , as quais seriam a temperatura ambiente,  $190.8$  e  $179.8 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Também observa-se a ativação de outros picos (2), em torno de  $145 \text{ cm}^{-1}$  e  $150 \text{ cm}^{-1}$ . Estes picos são atribuídos a uma possível mudança de fase da blenda de zinco para a wurtzita, como descrito por Gogotsi [4]. A banda larga, que caracteriza a presença de material amorfo nos espectros, não está bem definida no gráfico 4.7, pois percebe-se a presença do pé do laser. Esta banda é observada para outra série III-V submetida a experimentos semelhantes [35] [34], o que não significa que ela também esteja presente para o InSb. A linha  $488 \text{ nm}$  penetra pouco no InSb, permitindo portanto a análise da região mais superficial, onde se espera maior efeito de amorfização. Os outros espectros apresentam um comportamento parecido até o centro da parede (5) da indentação, onde os modos  $LO$  e  $TO$  desaparecem totalmente e surge um espectro totalmente diferente. Este espectro pode estar relacionado com alguma possível nova estrutura (wurtzita). O sexto

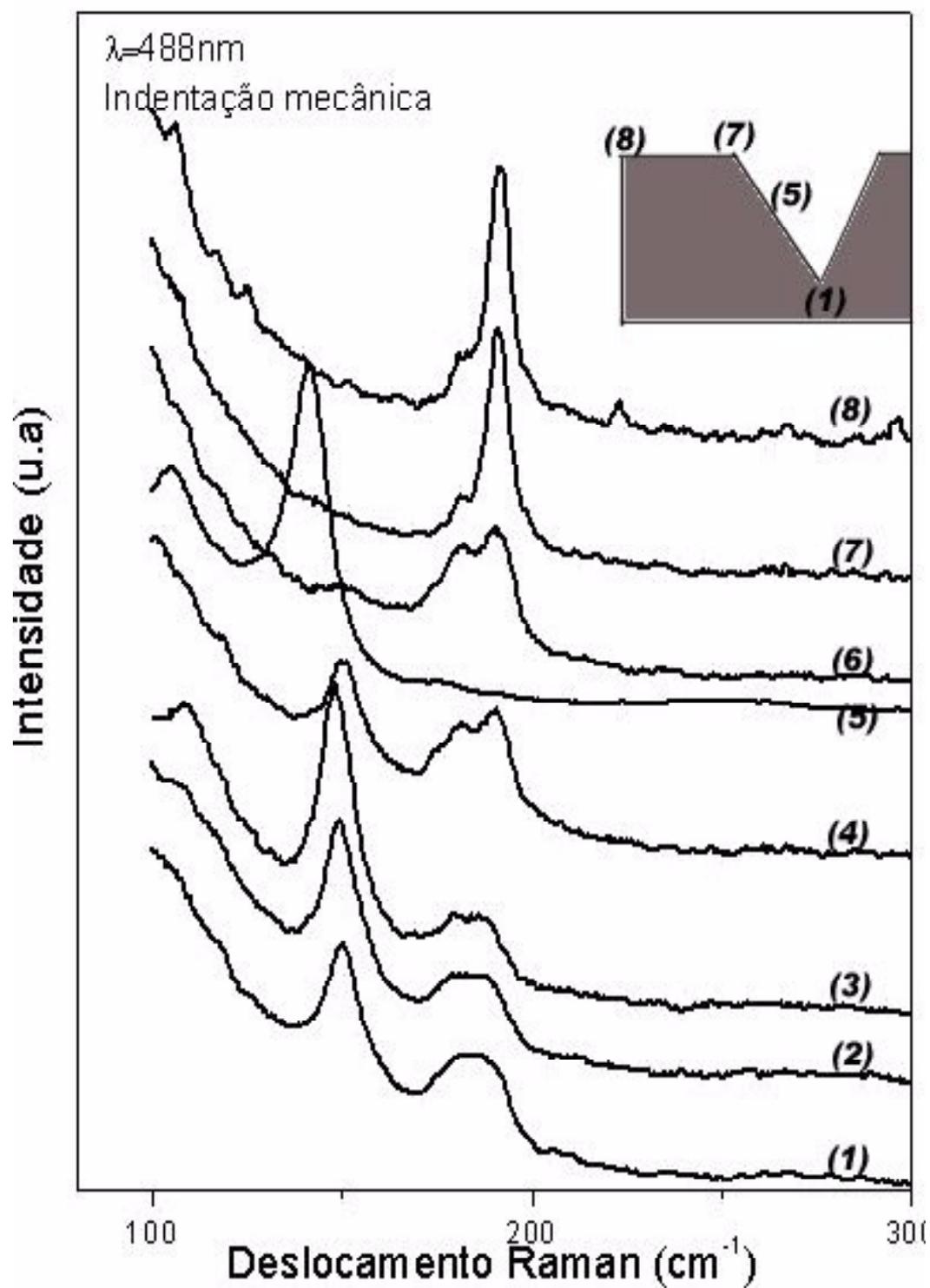


Figura 4.7: Microindentação mecânica, alguns espectros de todo o mapeamento com a linha  $\lambda = 488\text{nm}$ .

espectro (6) apresenta a ativação do modo TO, o que indica uma desordem estrutural nesta região da amostra.

O deslocamento dos picos mencionados tem uma relação clara com a tensão residual na amostra, como se vê no gráfico 4.8. Nesta figura apresenta-se a posição do pico *LO* em função da posição na amostra. As medidas começaram a uma distância de aproximadamente 40  $\mu m$  da borda da indentação, ainda no material cristalino, para poder fazer um estudo do comportamento da tensão residual. Foram feitas medidas ponto a ponto até chegar ao centro da indentação, como já foi mencionado anteriormente. No gráfico a) tem-se uma representação do comportamento do deslocamento Raman com a posição no material até o centro da indentação em b) está a representação da variação do deslocamento Raman ( $\Delta w$   $cm^{-1}$ ) na indentação.

Comparando estes gráficos com a figura 4.7 pode-se notar que o deslocamento da frequência para regiões distantes da indentação é praticamente constante. À medida que a análise se aproxima da borda a frequência aumenta, o que indica que há um estresse residual compressivo, sendo máximo na borda da indentação. Ao entrar na indentação a tensão residual é menor, pois o deslocamento Raman tende a frequências menores. No centro da parede da indentação há uma mudança no deslocamento da frequência, mudança totalmente diferente, que indica que a tensão residual alcançou uma possível transição de fase da estrutura blenda de zinco para wurtzita. No centro da indentação a tensão residual volta a aumentar. Esse comportamento é parecido ao estudo realizado por Pascal e outros [35] no material GaAs. Este é um indício de que todos os compostos do grupo III-V apresentam esse comportamento quando submetidos a indentações mecânicas.

No gráfico da figura 4.9 com a linha  $\lambda = 568.2$   $nm$ , que tem uma penetração maior que a linha 488nm, as medidas foram feitas da mesma forma porém o comportamento do material a esta profundidade é um pouco diferente. O primeiro espectro (1) apresenta quebra das regras de seleção, caracterizada pela ativação do pico TO. Além disso, pode-se também indentificar uma banda sobreposta pelos picos LO e TO, caracterizando a amorfização do material. O espectro seguinte (2), já apresenta a ativação de quatro modos, sendo dois os modos ópticos do InSb (LO e TO) em sua fase ZB. A intensidade relativa dos novos picos

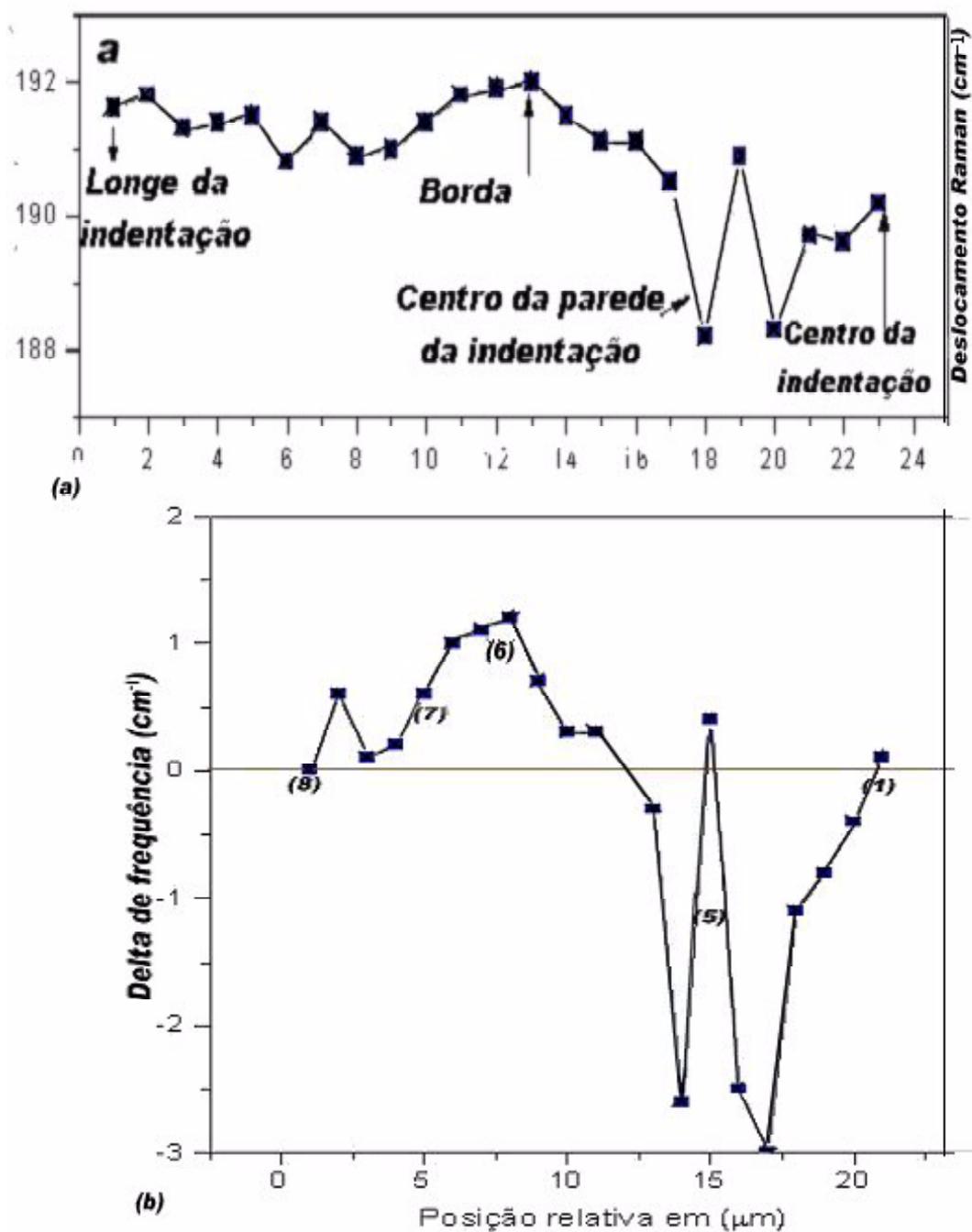


Figura 4.8: Mapeamento da indentação mecânica com a linha  $\lambda = 488 \text{ nm}$ . modo LO a) Gráfico de um ponto longe da indentação até o centro e b)  $\Delta\omega$  em função da posição relativa  $\mu\text{m}$

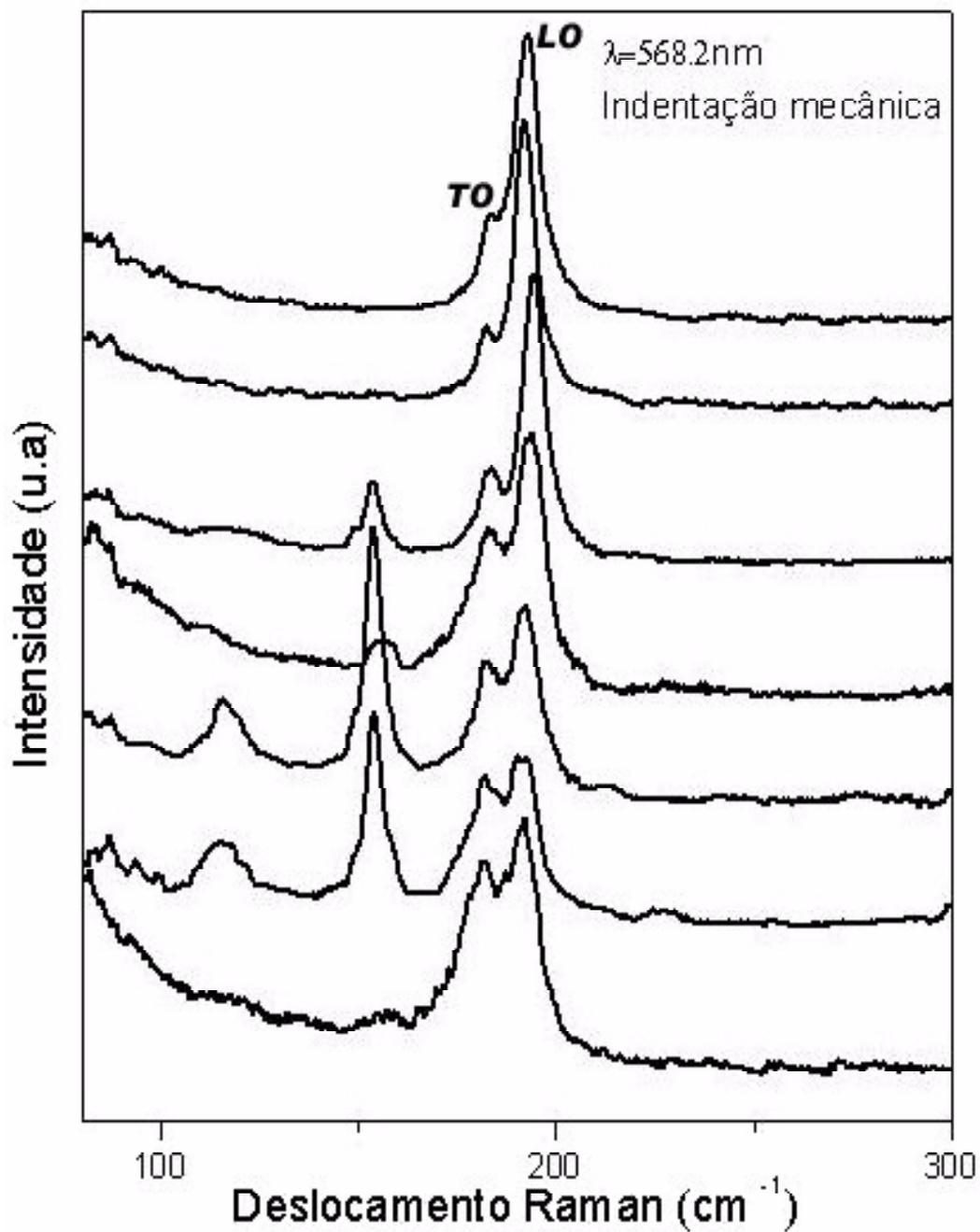


Figura 4.9: Espectros Raman com a linha  $\lambda = 568.2 \text{ nm}$  em indentações mecânicas.

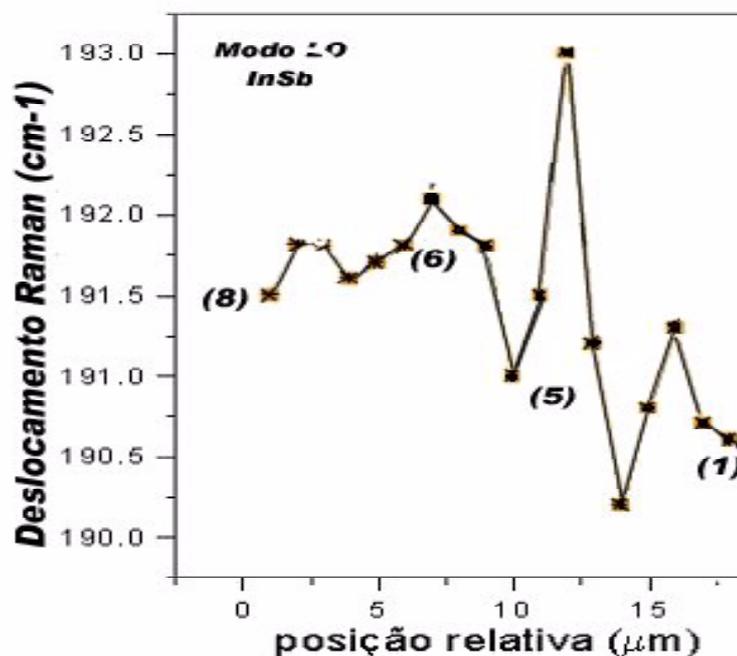


Figura 4.10: Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) na indentaç~ao com a linha  $\lambda = 568,2\text{nm}$  em funç~ao da posiç~ao relativa na amostra. Modo LO

é maior que para os modos LO e TO e indicam uma possível nova fase. As condições na realizaç~ao das indentaç~oes são complexas [36] e envolvem muitos parâmetros como a forma do indentador, carga máxima, taxa de descarga. Assim a confirmaç~ao da nova fase deve ser feita através de buscas bibliográficas e/ou realizaç~ao de experimentos controlados como o emprego de uma célula de diamante. Estes pontos serão tratados mais adiante, na seqüência deste trabalho. A ativaç~ao dos novos modos estende-se, praticamente até a borda (6) da indentaç~ao. Em geral os espectros da figura 4.9 estão visualmente melhores do que aqueles da figura 4.7 ( a relaç~ao sinal-ruído está melhor e pouco se observa a influênci da linha do laser). A linha 568 penetra mais na amostra propiciando a investigaç~ao de regiões menos danificadas apresentando espectros mais bem resolvidos.

O deslocamento da freqüência dos fônons ópticos transversal e longitudinal foi analisada com o intuito de se verificar possíveis tensões residuais distensivas e compressivas em torno da indentaç~ao e dentro da área. Seu comportamento está no gráfico 4.10. Neste gráfico pode-se ver que o comportamento do deslocamento do pico é parecido ao comportamento

do gráfico 4.8. Na borda da indentação (6) o estresse residual aumenta com o deslocamento das frequências para valores maiores. Logo em seguida esse estresse residual apresenta uma diminuição levando a frequências menores. No centro da parede (5) da indentação tem-se como variação total do estresse um aumento seguido de uma diminuição brusca do deslocamento Raman, o que nos leva a pensar que nesta parte está presente uma nova fase estrutural do material. Após esta região o estresse aumenta novamente e passa a decair até o centro (1) da indentação. Este decaimento é diferente do que se observou para a linha 488, onde a evolução é caracterizada por aumento da frequência na região atual da indentação. Isto significa que o estresse residual é menor que na superfície.

A informação sobre a deformação plástica é usada para estudar as micro-indentações experimentais [37]. Em simulações de indentações por dinâmica molecular, a amorfização induzida por pressão é observada em muitos sólidos e muitos trabalhos de simulação das indentações têm sido realizados incluindo principalmente em silício. A relação completa entre pressão induzida, metalização e amorfização no material em testes de indentação ainda está em debate [31] e não é fácil comparar o resultado de simulações com dados experimentais [38]. As transformações de fase foram observadas tanto em nano como em micro-indentações em alguns materiais, experimentalmente e por simulação [33].

Os espectros de micro Raman podem servir de evidência de que a transformação de fase ocorre durante a descarga no material; e que o material apresenta um estresse residual diferente em cada região da indentação, tanto na superfície como em profundidade. O comportamento da posição dos picos é uma prova desta diferença e pode ser visto no gráfico 4.10. A posição dos picos nos espectros está em torno de  $110\text{cm}^{-1}$ ,  $150\text{cm}^{-1}$ ,  $180\text{cm}^{-1}$  e  $190\text{cm}^{-1}$ . Aparentemente pode-se atribuir os dois primeiros picos aos picos Raman do antimônio cristalino. Esta observação poderia ser um indicativo de que houve migração deste elemento para as regiões mais superficiais, dando origem a aglomerados porém, para que isso ocorresse seria necessário aquecimento do material e tempo para que tal efeito ocorresse. A hipótese da migração é descartada com base nestas observações já que o procedimento de indentação é rápido e não envolve temperaturas elevadas.

Na figura 4.11 são apresentados espectros da indentação obtidos agora com a linha 647

nm. O centro (1) da indentação apresenta amorfização do material, caracterizada pela banda em torno de  $150\text{cm}^{-1}$ , além de desordem estrutural com a ativação do fônon *TO*. Fora do centro da indentação (2) os espectros já começam apresentar ativação do novo modo (situado em  $145\text{cm}^{-1}$ ), tendo intensidade relativa maior no centro da parede (5) da indentação. Neste ponto os fônons LO e TO são pouco intensos em comparação aos novos picos.

No momento da indentação o material está sujeito a um alto estresse localizado. Esse estresse não somente causa trincas e deformações plásticas, o material sofre uma verdadeira mudança em sua estrutura cristalina, como a formação da fase amorfa e a transformação de fase. Aqui sugere-se que a transformação de fase depende das condições da indentação e em particular da taxa de descompressão [4]. Como se vê no gráfico 4.12 o comportamento da tensão e o deslocamento Raman dão uma idéia do comportamento estrutural do material.

Os novos picos são atribuídos à fase wurtzita, fase que foi identificada por Yasuda [39] em estruturas de dimensões nanométricas, em aglomerados de InSb formados por soluções espontâneas. Partículas semicondutoras de dimensões nanométricas têm recebido muita atenção por suas propriedades físicas e químicas significativamente diferentes dos materiais “bulk”. No trabalho de Yasuda átomos de antimônio são depositados a vapor em aglomerados de índio de tamanho nanométrico. A rápida dissolução dos átomos de antimônio dentro dos aglomerados dão como resultado a formação de aglomerados de antimoneto de índio. A solução ocorre a temperatura ambiente e os aglomerados formados de InSb apresentam-se na estrutura wurtzita. Os aglomerados de InSb, foram estudados com microscopia eletrônica de transmissão. Yoshiro [40] também reporta a estrutura wurtzita, ou estrutura hcp, no InSb estudado por difração de raio-X de pequenas partículas preparado por evaporação. A densidade do cristal wurtzita é quase igual ao cristal blenda de zinco. Em 1997 Yasuda [41] fez estudos com espectroscopia de absorção dos aglomerados de antimoneto de índio depositados a vapor à temperatura ambiente. Mujica [42] apresentou resultados baseados em estudos de teoria do funcional da densidade para a estabilidade dos compostos binários III-V e II-VI. A nova fase ortorrômbica estabelecida para muitos compostos foi classificada como uma distorção da estrutura NaCl (rocksalt), grupo espacial Cmc<sub>2</sub>m.

Wang [5], estudando propriedades mecânicas e eletrônicas de semicondutores III-V sob

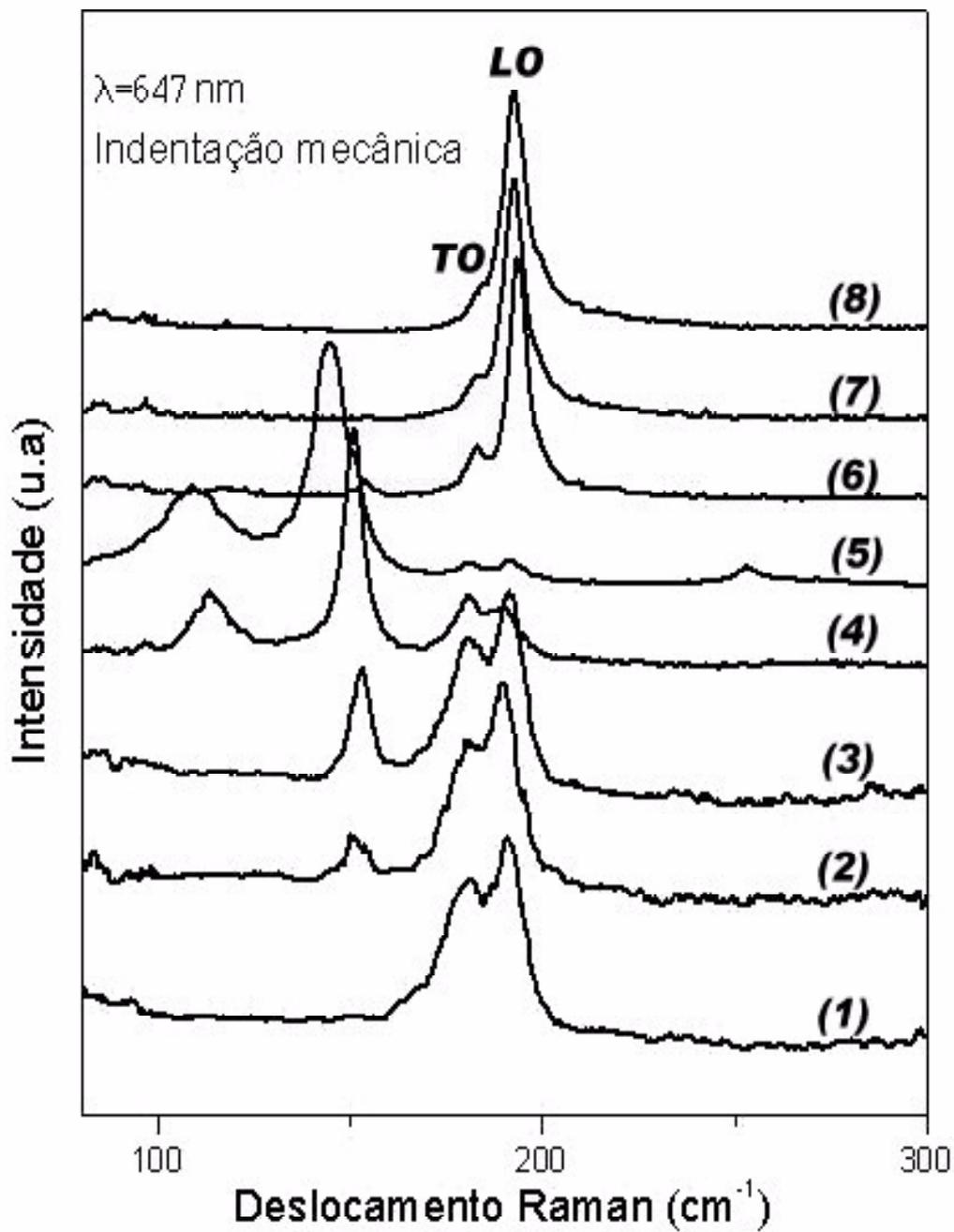


Figura 4.11: Espectros da indentação mecânica com a linha  $\lambda = 647\text{ nm}$ . Do centro da indentação para fora (de baixo para cima).

pressão encontrou as fases blenda de zinco e wurtzita. Em geral, à temperatura ambiente, os semicondutores III-V se cristalizam na estrutura blenda de zinco. O GaN, AlN e InN, por sua vez, se cristalizam na estrutura wurtzita. Segundo Wang, a curva que mostra a dependência de  $E_g$  (energia do “gap”) com a pressão aplicada nos semicondutores III-V apresenta um comportamento linear. Particularmente para o GaAs, InP e InSb esta curva apresenta uma mudança de inclinação. Neste ponto sugere-se a mudança para a fase wurtzita, e especificamente para o InSb ela ocorreria em 1.82 GPa. A observação da fase wurtzita para esses materiais é interessante mas precisa de verificação experimental. Já que a unificação no estudo do efeito da pressão, tem interesse nas aplicações microeletrônicas onde, a configuração geométrica dos compostos tem papel muito importante nas propriedades (eletrônicas) dos sólidos.

Gogotsi [4] propõe que o contato do indentador leva a uma transformação de fase, comportamento observado em muitos materiais incluindo os semicondutores Si, Ge, GaAs e InSb. A transformação inicial, para uma fase metálica, a altas pressões na colocação do indentador, leva subsequentemente a formação de fases cristalinas e uma não cristalina (amorfa) dependendo das condições da indentação e em particular da taxa de descompressão. Fazendo estudos de espectroscopia Raman Gogotsi encontrou que a pressão residual no material induz a transformação de fase, assim como uma pequena mudança no volume. A transformação de fase do InSb foi observada em função das condições de carga e descarga na indentação. Uma baixa taxa de descarga mostra somente os picos da fase blenda de zinco. Em contraste, com uma descarga rápida aparece uma banda complementar com um pico em torno de  $145 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda provavelmente indica a presença da fase wurtzita.

Considerando a análise apresentada acima, pode-se pensar na hipótese de que os novos picos Raman que aparecem com as três linhas já mencionadas estejam ligados à ocorrência da estrutura wurtzita, gerada com a rápida taxa de descompressão na indentação do InSb.

Observa-se agora o comportamento do deslocamento do modo LO para a linha  $\lambda = 647 \text{ nm}$ , apresentado na figura 4.12. Novamente, em maiores profundidades o material está menos sujeito aos efeitos de desordem. Como para as outras linhas, na borda da indentação verifica-se estresse compressivo e da metade da parede até o centro as tensões oscilam

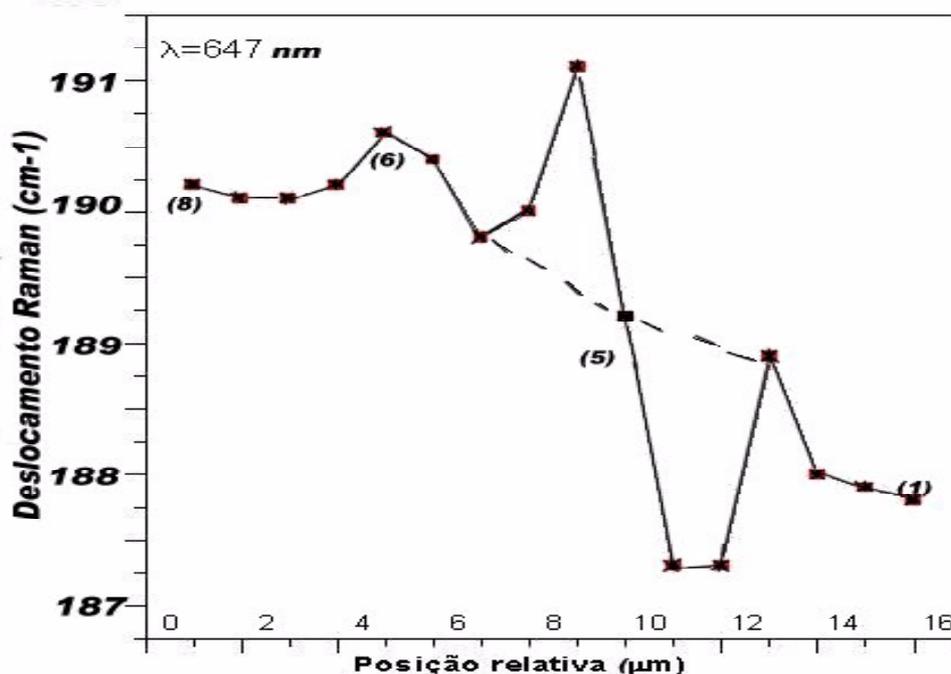


Figura 4.12: Comportamento do deslocamento do modo LO, na indentação mecânica com a linha  $\lambda = 647\text{nm}$ .

entre compressivas e distensivas com o efeito da soma de diversos processos (escoamento, cisalhamento, transforma o de fase, etc) porém,   interessante destacar que o perfil da distribui o das tensões residuais   bastante semelhante para as diferentes linhas e diferentes indenta es.

No gráfico 4.12 a linha pontilhada mostra o que ocorreria caso a tensão levasse os picos Raman a deslocarem gradualmente para frequências menores a partir da borda da indenta o até o centro. No caso da tensão ter o comportamento da linha pontilhada a explica o poderia ser a seguinte: o material na borda da indenta o está sob tensão compressiva (6) e vai para tensões distensivas (1). Significaria que onde a pressão foi máxima (1) no momento da indenta o o material apresentaria tensão residual distensiva e na pressão mínima com o indentador (6) a tensão seria compressiva. Este comportamento teria uma rela o, a menor área da indenta o as frequências Raman deslocam para menor e a maior área indentada as frequências v o para valores maiores. Comportamento que não foi observado como se v e no gráfico 4.13

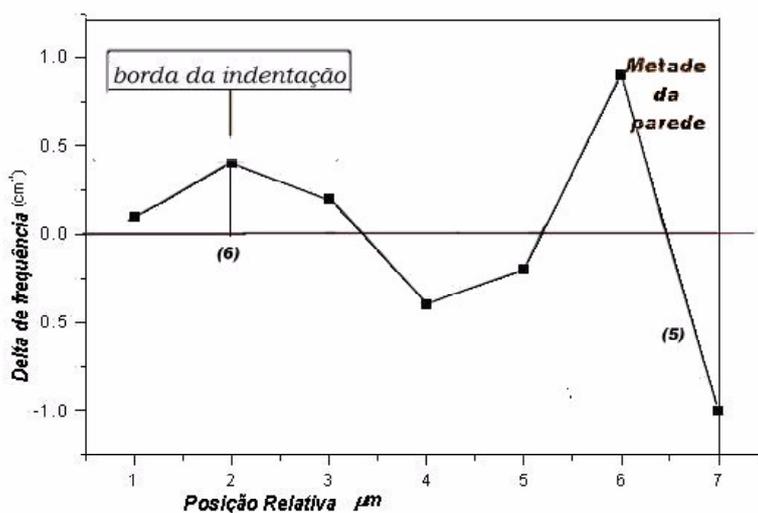


Figura 4.13: Variação do deslocamento Raman, da borda, da indentação até o centro da parede da indentação. Linha  $\lambda = 647nm$

No gráfico 4.13 apresenta-se somente o comportamento da variação da frequência dos fônons da borda da (6) indentação até a metade da parede (5) da indentação. Logo na borda da indentação percebe-se uma tensão compressiva, o que leva a uma variação positiva. Essa tensão decai para frequências negativas indicando uma tensão residual distensiva. Em seguida, a tensão novamente vai para compressiva e no centro da parede (5) da indentação as tensões distensiva e compressiva ocorrem quase simultaneamente, ou seja, para posições muito próximas. Neste ponto muitas coisas podem estar acontecendo na estrutura do material, entre elas uma possível mudança de fase da blenda de zinco para wurtzita. Os resultados apresentados sugerem que tal transformação ocorre com mais eficiência no centro da parede (5) da indentação.

A variação da frequência em indentações já foi estudada em outro material semiconductor por Pascal [35]. Ele trabalhou com o GaAs, que em comparação com o antimoneto de índio, este material precisa de uma pressão maior na mudança de fase. Apesar da diferença de pressão necessária a cada material, eles apresentam alguma similaridade na parede da inden-

tação e é possível que os semicondutores III-V tenham esse comportamento em indentações. Para as linhas  $\lambda = 488nm$  e  $\lambda = 568.2nm$  (e outras que não foram apresentadas aqui) o comportamento da variação da frequência é semelhante, assim como para o modo óptico transversal (TO).

Processos severos podem ocorrer após a indentação. O surgimento de trincas, por exemplo, está associado a uma forte tensão. Estresse local biaxial envolve tensões compressivas e distensivas complexas tanto dentro como fora da área analisada. Dar um só argumento para explicar o que está acontecendo na estrutura do cristal é difícil. Em outras palavras, o estudo de indentações será um tema de debate ainda por muito tempo, pois não se chegou até o momento a um consenso de seu comportamento tanto teoricamente, quanto via experimentos ou simulações. Compreender o que ocorre à estrutura do material na descompressão também está em aberto.

#### 4.4.2 Microindentações a laser

Seguindo o mesmo procedimento como o empregado para a análise das indentações mecânicas, nesta seção são apresentados resultados para o InSb indentado a laser pulsado de alta potência.

A indentação a laser é um processo muito rápido, onde o material se funde quase instantaneamente. O que realmente afeta o material na borda da indentação é o plasma que forma-se no ar no momento do processo. Acredita-se que o material que fica em torno do furo provocado pelo laser tenha se fundido na superfície no momento da indentação e que logo se amorfiza. Nas micrografias (fig. 4.5) feitas por MEV pode-se ver que o material em torno do furo de aproximadamente  $40\mu m$  está muito desordenado, apresentando aparentemente uma grande quantidade de trincas, sugerindo que o material não tenha se recristalizado. A seguir encontra-se uma análise Raman explicando o que possivelmente pode haver acontecido no material após da indentação.

No gráfico 4.14, o primeiro espectro de cima para baixo é o espectro Raman do antimônio cristalino (Sb) onde pode-se ver os picos Raman dos modos  $E_g$  e  $A_{1g}$ , em  $117.5cm^{-1}$  e

$156.1\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [43]. A seguir mostra-se o espectro do antimoneto de índio (InSb) com o pico LO na posição  $190.8\text{cm}^{-1}$ . Estes picos servem como referência para a interpretação do que está acontecendo na estrutura do material na indentação a laser. As medidas foram feitas via mapeamento de todo o material atingido pelo plasma até alcançar o furo do laser.

Como pode-se ver, o material não amorfizou como era esperado. Com esta linha, que penetra pouco na amostra, pode-se ver que o material recobrou sua estrutura cristalina. Esta afirmação se verifica pela observação dos picos LO e TO. Na figura estes picos se mostram pouco intensos quando comparados às outras duas bandas, em  $117.5\text{cm}^{-1}$  e  $156.1\text{cm}^{-1}$ . Através da comparação com o espectro do Sb cristalino sugere-se que estes picos estejam ligados à formação desta nova fase. Isto aconteceu pois é sabido que o índio é um material muito volátil e ante o aquecimento pelo plasma do laser, o mais provável é que ele evapore deixando os átomos de antimônio que se rearranjam formando a nova estrutura cristalina.

Nos espectros do gráfico 4.15, cujo comprimento de onda tem um pouco mais de penetração no material, observou-se algumas mudanças nos espectros. Como antes, dois espectros de cima pertencem aos materiais cristalinos Sb e InSb. Pode-se ver que para tal profundidade de análise do material, parte do índio evaporou mas ainda estão presentes os fônons do InSb. A quebra das regras de seleção é observada pela ativação do modo TO. Em alguns casos desaparece o pico LO. Apesar da quebra das regras de seleção, os picos LO e TO praticamente não apresentam deslocamento em frequência, diferente do que se observou para as indentações mecânicas.

No gráfico 4.15, os efeitos de desordem causados pelo aquecimento provocam mudanças nas propriedades vibracionais dos cristais. Essas mudanças são observadas nos espectros Raman obtidos ao longo da região em estudo, que mostram linhas características dos fônons  $E_g$  e  $A_{1g}$  do antimônio cristalino. Esta ativação refere-se a um efeito típico de desordem química, caracterizada pela evaporação de In com conseqüente migração do Sb à superfície da amostra.

Os espectros da figura 4.16, cujo comprimento de onda foi  $\lambda = 647\text{nm}$ , têm como referên-

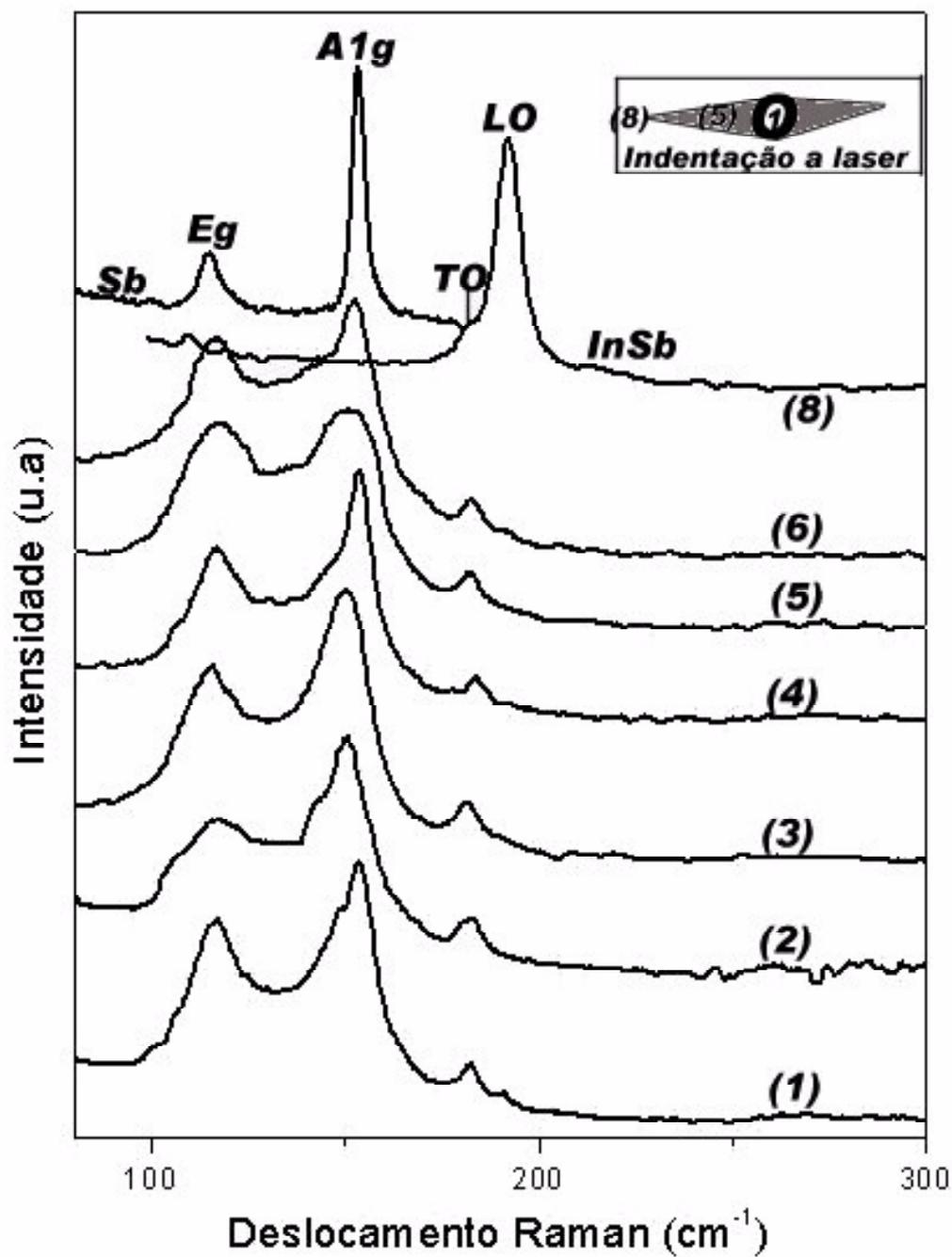


Figura 4.14: Espectros Raman na microindentação a laser no InSb com a linha  $\lambda = 465,8\text{nm}$ .

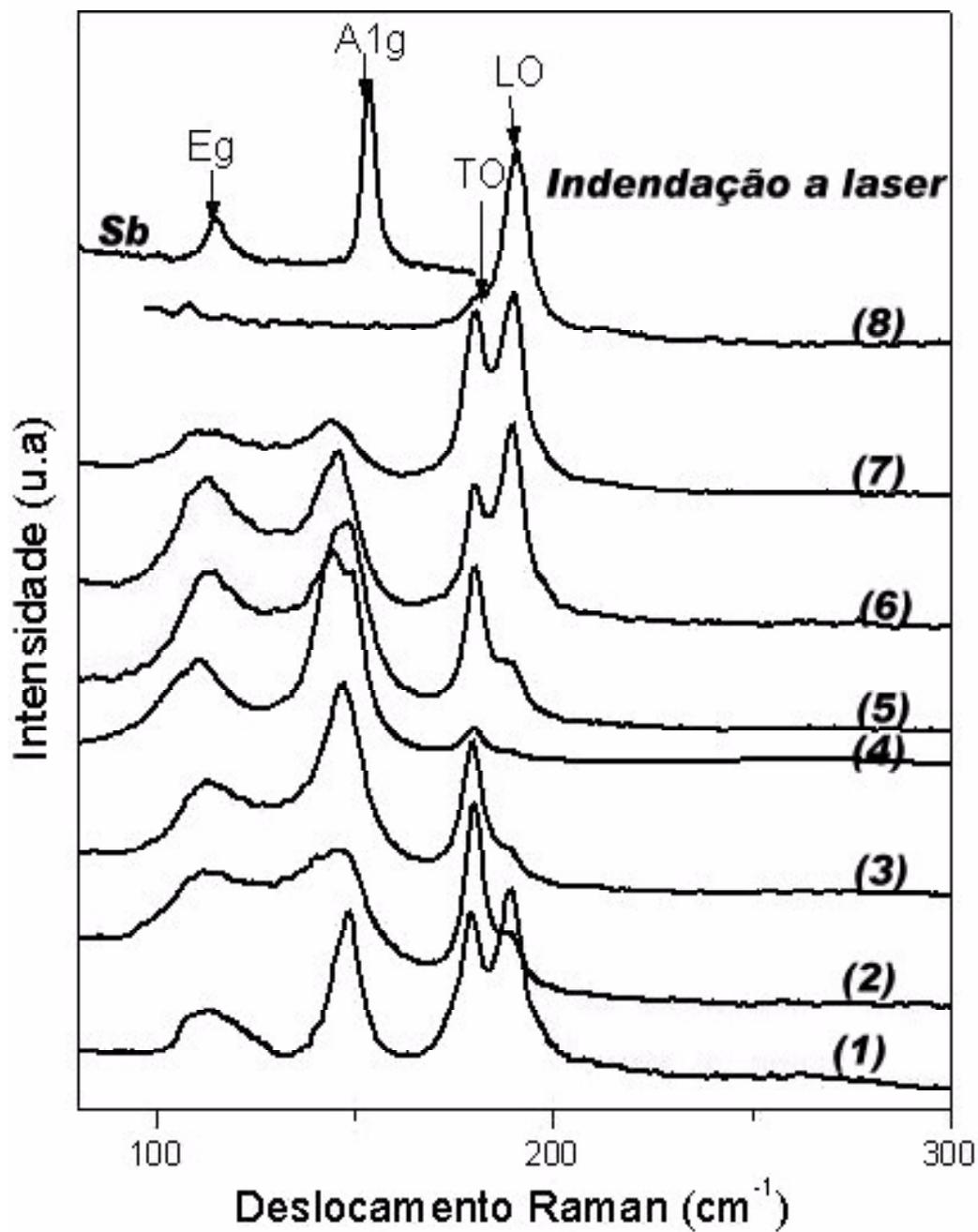


Figura 4.15: Espectros Raman da indentação a laser com a linha  $\lambda = 568,2nm$

cia também os materiais cristalinos Sb e InSb. Vê-se que os picos Raman do antimônio ainda continuam, mas percebe-se que a intensidade relativa está bastante reduzida em relação a dos fônons LO e TO. Neste ponto destaca-se a sensibilidade da espectroscopia Raman para estudos tomográficos. A mudança do comprimento de onda da fonte de excitação possibilitou acompanhar a evolução da desordem química em função da profundidade no material. Da comparação entre as figuras 4.14, 4.15, e 4.16 percebe-se claramente que, com o aumento da penetração, a quantidade do InSb vai aumentando, e a cristalização do antimônio vai desaparecendo.

Na borda da indentação aparece cristalização do composto e uma banda larga amorfa. Isto se verificou apenas nessa pequena região. Como último ponto destaca-se que com a linha  $\lambda = 568.2nm$  o modo LO, tem intensidade relativa aproximadamente igual a do TO, indicando que desordens química e estrutural ainda afetam o material.

No gráfico 4.17 temos uma comparação dos espectros com as diferentes linhas de excitação para o mesmo ponto na amostra. Percebe-se claramente como a desordem química está presente no material e depende fortemente da profundidade de penetração da linha de excitação. Neste gráfico pode-se ter uma idéia do mapeamento topográfico e tomográfico feito no material. Os dois primeiros espectros de cima para baixo são referências. De baixo para cima podemos ver como os modos ópticos do composto InSb só aparecem com a linha  $\lambda = 488nm$  que mostra desordem química e também uma desordem estrutural com a ativação do modo TO, cuja intensidade relativa é um pouco maior que o modo LO. Para a linha 465.8 nm, mais superficial, apenas os picos do Sb cristalinos podem ser indentificados, demonstrando o grau de desordem química do sistema. Por sua vez, para a linha 647 nm, que tem uma maior penetração, os modos do compostos InSb já aparecem com maior intensidade.

Os espectros da indentação a laser servem para entender a desordem química a qual o material está sujeito, pela evaporação do índio por aquecimento durante o processo de indentação.

Na etapa em que se investigou as indentações mecânicas dúvidas surgiram quanto ao surgimento de dois picos nos espectros . Buscas bibliográficas levaram à hipótese de rela-

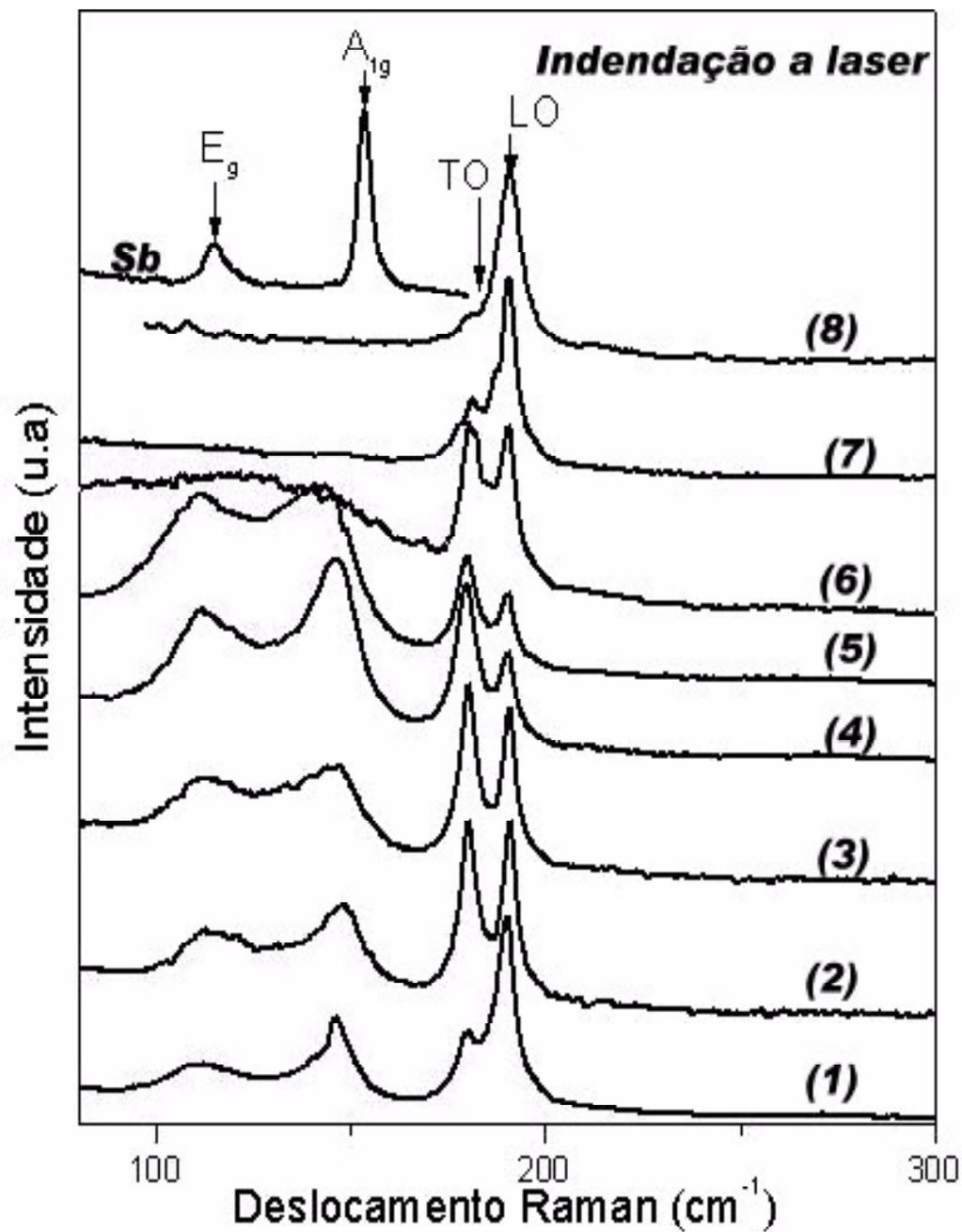


Figura 4.16: Espectros da indenaçãoção a laser com comprimento de onda  $\lambda = 647\text{nm}$ .

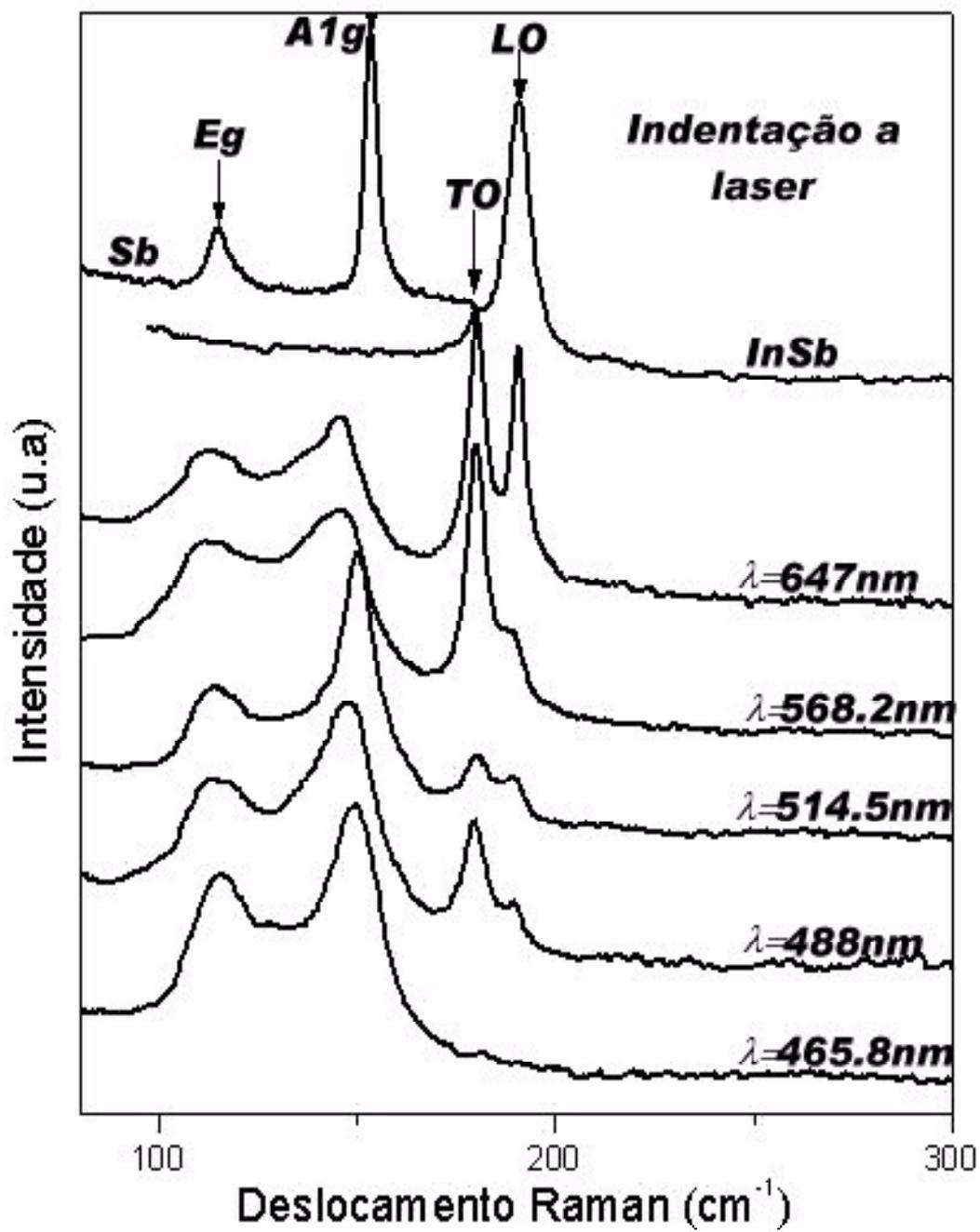


Figura 4.17: Comparação da indentação a laser com diferentes linhas:  $\lambda = 465,8\text{nm}$ ,  $488\text{nm}$ ,  $514,5\text{nm}$ ,  $568,2\text{nm}$  e  $647\text{nm}$

cionar estes picos à ocorrência de uma nova fase, de alta pressão, para o InSb, a wurtzita. Para tirar as dúvidas quanto a isso alguns experimentos foram realizados. Assim, nos próximos parágrafos apresenta-se testes realizados com uma célula de alta pressão para poder comparar os resultados de com indentação mecânica, procurando identificar a possível nova fase, wurtzita. Deve-se lembrar que as condições de pressão no material são totalmente diferentes nos dois experimentos. No primeiro caso ela é quase uniaxial, no segundo caso a pressão no material é hidrostática.

### 4.4.3 Alta pressão hidrostática

O princípio básico de uma célula de diamante é que a força aplicada sobre uma pequena área tem como resultado um alto estresse no material. Esse estresse na amostra é feito hidrostaticamente, já que a amostra encontra-se envolvida pelo meio fluido confinado entre os diamantes. A pressão limite é controlada pela eficiência dos diamantes, gaxeta e placas do revestimento protetor do diamante [30].

Estudos com altas pressões tem revelado a existência de novas e interessantes transições de fase e comportamento elástico para baixas pressões [48]. Tem-se muitas comparações entre dados experimentais e teóricos para transições de fase dos materiais semicondutores III-V, culminando em resultados bastante razoáveis. Ao aplicar altas pressões nos materiais não somente muda-se a dureza do material como também pode-se mudar a condutividade de um material, ou seja suas características eletrônicas. Esta transição de fase na célula de alta pressão, também está acompanhada por uma variação de volume do material em estudo [46],[49]. A transição de fase do InSb após da estrutura blenda de zinco tem sido difícil de decifrar pois envolve a mistura das fases  $\beta$ - estanho e Immm [27].

Estudos de altas pressões por espectroscopia Raman da transição de fase do InSb não aparecem na literatura, pois as fases de mais alta (mencionadas acima) pressão não apresentam modos Raman ativos. A fase wurtzita é Raman ativa, mas é uma fase difícil de se observar via célula de pressão pois as taxas de compressão o descompressão típicas neste experimento são muito lentas para que ela ocorra, quer dizer  $\frac{dp}{dt}$  é pequeno em comparação a taxa da indentação mecânica.

Um dos fenômenos interessantes que ocorrem na aplicação de altas pressões é a mudança no arranjo atômico (transição estrutural de fase). Uma transição de fase muda, de forma contínua ou descontínua o arranjo atômico, mas essa mudança tem que conseguir mudar a simetria do cristal.

Trabalhos de simulação computacional tem ajudado muito no entendimento das transições de fase por pressão. O InSb é um dos materiais mais extensamente estudados entre dos semicondutores III-V quanto a suas transições de fase, mas a interpretação tem apresentado muita dificuldade[44],[45], [46],[47], [32].

Pode-se ver, no gráfico 4.18, a evolução do deslocamento dos picos Raman com aplicação da pressão hidrostática no InSb. Como se vê nos espectros, o deslocamento a até 0.7 GPa tem evolução gradual, com variações de pressão relativamente baixas. Para valores maiores, a aplicação da força na célula leva este valor a 2.1 GPa. Foi difícil controlar a variação de pressão nesta faixa, tanto na compressão como na descompressão da célula, o que nos impediu a investigação de valores próximos ao teórico de 1.82 GPa, valor em torno do qual esperávamos observar a transição de fase da blenda de zinco para a wurtzita no InSb. Apesar de não aparecer no gráfico 4.18 com 3.4 GPa o InSb passou à fase  $\beta$ -estanho, uma fase Raman inativa. Nos espectros pode-se ver também que o material está sob efeito de estresse compressivo, o que leva os fônons do material a deslocar para frequências maiores. Ao graficar deslocamento Raman em função da pressão aplicada o gráfico verifica-se um comportamento lineal crescente. Dessa forma o estudo por pressão hidrostática no InSb com o intuito de ver a transição de fase wurtzita é um trabalho que continuará em nosso laboratório já que resultados conclusivos ainda não foram alcançados.

#### 4.4.4 Alta pressão por impacto

Nesta etapa implementou-se uma nova forma para tentar buscar a fase wurtzita. O que se fez foi colocar uma amostra do InSb [100] em um recipiente que permitiu a aplicação de pressão por alto impacto. Assim, aplica-se uma pressão o mais rápido possível com o uso de uma massa maior que as típicas em microindentações. Na pressão por impacto as etapas de compressão e descompressão são quase imediatas, a taxa de descompressão é ainda maior

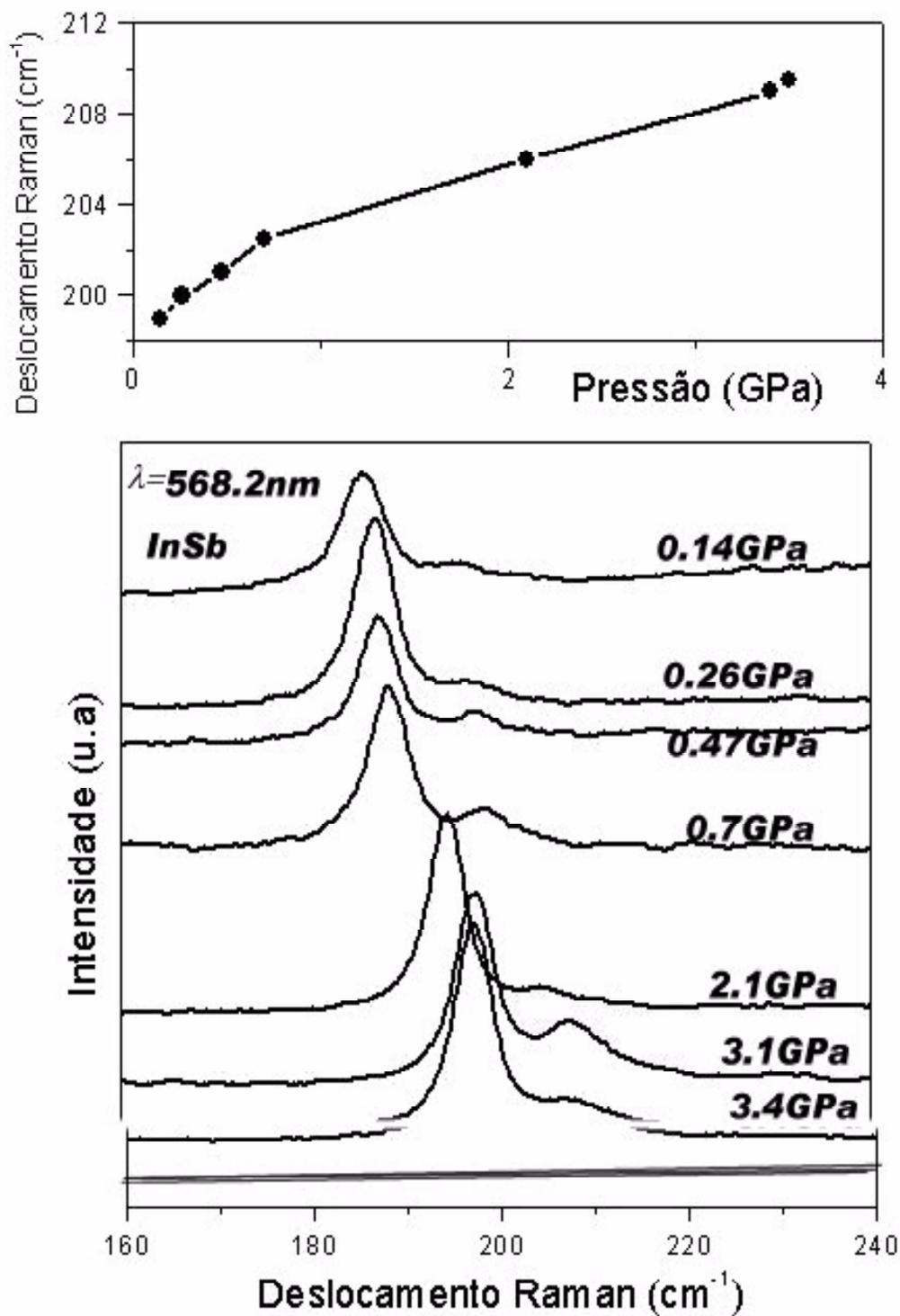


Figura 4.18: Espectros micro-Raman do InSb a alta pressão hidrostática (célula de diamante) com a linha  $\lambda = 568,2 \text{ nm}$

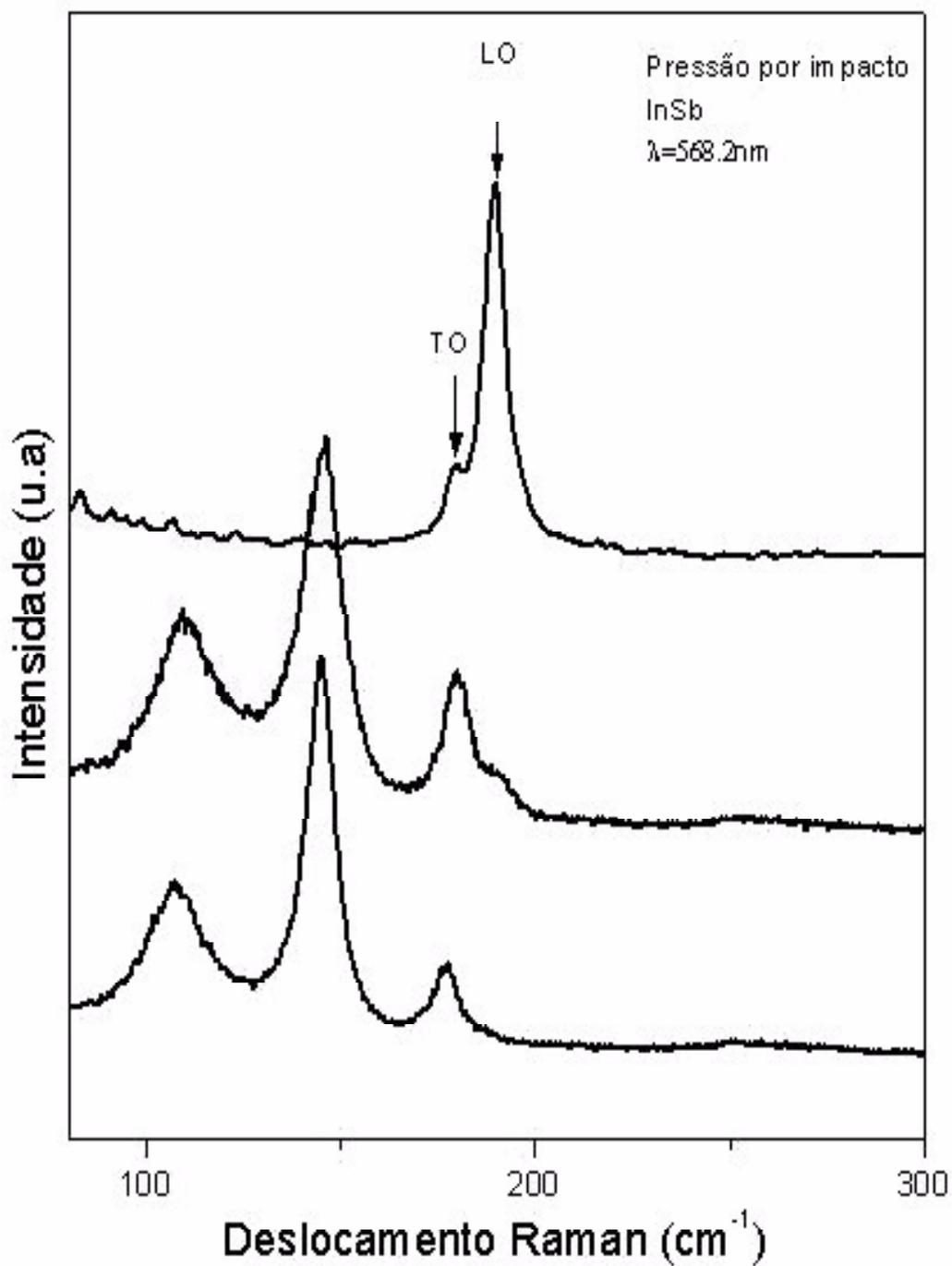


Figura 4.19: Espectros da transição de fase ZB para wurtzita no InSb, em pressão por impacto. ( $\lambda = 568,2\text{nm}$ )

que na indentação mecânica ( $\frac{dP}{dt}$  é muito grande). No momento da aplicação de pressão ao material ocorre escoamento e cisalhamento de planos no cristal. Com a aplicação de uma força muito grande é possível que o material amorfize. Desta forma parece ser mais fácil obter transição de fase por pressão uniaxial, onde os átomos tem espaço de movimentarem-se. Na aplicação de pressão hidrostática as ligações químicas tem que contraírem-se cada vez mais, sem que ocorra escorregamento de planos. A diferença entre as duas técnicas tanto em relação aos tempos envolvidos quanto ao principio, propiciam formas eficientes e completas para o estudo de transições de fase estrutural.

O método apresentado nesta seção nos levou a confirmar que nas microindentações mecânicas a mudança do espectros verificada na metade das paredes da indentação com a ativação de novos picos Raman, pertencem a estrutura wurtzita do material, estrutura Raman ativa e que foi citada duvidosamente por Gogotsi em seu estudo das transições de fase em alguns materiais III-V por indentação. Ele observou a ativação de dois picos no InSb com pressões relativamente baixas na indentação em condições diferentes à de nosso estudo.

Na figura 4.19, o primeiro espectro de cima para baixo corresponde ao material cristalino InSb, os outros espectros são parte do mapeamento que se fez na amostra submetida a pressão por impacto. Como se vê, o segundo espectro após ao cristalino apresenta os fônons da simetria blenda de zinco, mas com uma intensidade relativamente menor aos picos da nova estrutura. Já nos outros espectros observa-se somente os picos da wurtzita em aproximadamente  $177cm^{-1}$ ,  $145cm^{-1}$  e  $110cm^{-1}$ . Como se vê, estes espectros são totalmente diferentes aos da estrutura blenda de zinco. Esse resultado indica que realmente é possível obter-se a fase wurtzite do InSb, mas dependente do processo de aplicação de pressão utilizado.

## 4.5 Conclusão do capítulo

Os dados obtidos por meio de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia foram ajuda importantes para a interpretação dos resultados obtidos

por espalhamento micro-Raman do InSb sob pressão por indentação mecânica, impacto e hidrostática, assim como também indentação a laser. Na indentação a laser, apesar de ser este um processo que envolve tempos da ordem de fentosegundos, aparecem nos espectros Raman quatro picos, sendo dois pertencentes ao antimônio em sua forma cristalina, o que indica que durante o processo houve aquecimento com evaporação de índio. A migração do Sb é maior na superfície que em profundidade, mas a formação de Sb cristalino é um indicativo da desordem química no material; os outros dois picos são do InSb e indicam desordem estrutural no material, já que pela simetria do cristal e geometria do experimento somente esperava-se um modo Raman ativo (o modo LO). Nos espectros da indentação mecânica, no centro da indentação, verificou-se amorfização do material e desordem estrutural. Na borda da indentação tem-se estresse compressivo residual, que leva ao deslocamento dos picos Raman para frequências maiores para o caso do centro da parede da indentação, além da desordem estrutural há ainda transição de fase da estrutura blenda de zinco para wurtzita, transição que não foi citada na literatura sobre o diagrama de fases do InSb e que somente foi vista experimentalmente por um método para a obtenção de aglomerados via evaporação e prevista por Wang teoricamente. A fase wurtzita aparece com taxas muito rápidas de descompressão, motivo que nos levou a estudar o material via aplicação de pressão por impacto. Nos espectros de pressão por impacto aparecem picos semelhantes aos obtidos no centro da parede da indentação, confirmando a fase wurtzita. Numa etapa seguinte pretende-se confirmar tal afirmação através da realização de estudos por difração de raios-X e simulação computacional por dinâmica molecular.

## Capítulo 5

# Conclusões Gerais e Sugestões para Trabalhos Futuros

O método de espectroscopia Raman como técnica de caracterização de curto alcance foi usado neste trabalho para estudar o material antimoneto de índio submetido a diferentes testes de pressão e a indentações mecânicas e a laser de alta potência. As pressões aplicadas ao material foram então por microindentação, microusinagem, hidrostática e por impacto.

A análise por meio de MEV, EDS e espalhamento Raman das amostras indentadas mecanicamente e a laser permitiram observações detalhadas de mudanças química e estrutural, e de prever uma possível transição de fase cristalina no material. No análise dos espectros no material usinado mostram que, este sofre desordem estrutural relacionada com o avanço da ferramenta. Menor avanço implica maior amorfização do material na usinagem no regime dúctil.

Na interpretação dos espectros Raman da indentação a laser, conclui-se que o material sofreu desordem química pela ativação dos dois modos  $E_g$  e  $A_{1g}$  do antimônio cristalino, além de desordem estrutural, com a ativação do modo  $TO$  do InSb. A desordem química pode ser devida à evaporação do índio durante o processo, seguida por migração e formação de aglomerados de Sb.

Nos espectros das microindentações mecânicas no material cristalino, analisa-se que o material amorfiza no centro da indentação, apresenta um estresse compressivo na borda da indentação pelo deslocamento dos picos para frequências maiores, desordem estrutural pela

---

ativação do pico TO e, no centro da parede da indentação uma possível transição de fase cristalina, da faseblenda de zinco para a wurtzita devido ao surgimento de novos picos no espectro Raman. Esta estrutura não é citada na literatura sobre o diagrama de fase do InSb, mas mencionada com certa dúvida em trabalhos realizados por Gogotsi e Wang.

Os resultados anteriores levaram a realização de estudos por outras formas de aplicação de pressão ao material com o intuito de reproduzir a nova fase cristalina. Assim, fez-se medidas micro-Raman em InSb submetido a pressão hidrostática em célula de diamante de alta pressão. Por este meio mas, não foi possível obter tal estrutura, já que houve certa dificuldade de controle na compressão e descompressão do material.

Usando o método de pressão por impacto, onde a taxa de compressão/descompressão é muito alta, conseguiu-se reproduzir os espectros da nova fase a wurtzita, resultados que fazem pensar que a transição de fase cristalina na indentação esta relacionada à rápida taxa de descompressão no processo.

Com os resultados obtidos neste trabalho algumas sugestões para estudos futuros são estabelecidas.

1. Estudar o comportamento da variação de frequência nos semicondutores III-V indentados, para ver se todos os compostos deste grupo apresentam o mesmo comportamento, com aumento e diminuições de frequência em função da posição dentro da indentação.
2. Estudar os mesmos em pressão por impacto e com diferentes taxas de descompressão sob pressão hidrostática.
3. Estudar cuidadosamente o InSb a baixas pressões na célula de diamante, se possível empregando técnicas como difração de raios-X.
4. Acompanhar os resultados de pressão no InSb com simulações computacionais.

## Bibliografia

- [1] F. Lanciotti Jr., Tese de doutorado, DF-UFSCar, São Carlos, S. P. Brasil (2002).
- [2] R. G. Jasinevicius, Tese de doutorado, USP. Escola de Engenharia, São carlos, S. P. Brasil (1998).
- [3] J. M. Besson, J. P. Itie, A. Polian, G. Weill, J.L. Mansor e J. Gonzalez, Phys. Rev. B, 44, 4214 (1991)
- [4] A. Kailer, K. G. Nickel and Y. G. Gogotsi, J. Raman Spectrosc.,30, 939(1999)
- [5] S. Q. Wang and H. Q. Ye, J. Phys.:Condens. Matter, 14, 9579(2002)
- [6] D. A. Long, *Raman Spectroscopy* , McGraw-Hill, Grean Britain, (1977)
- [7] M. S. Dresselhaus, *Solid state Physics parte II “optical properties of solids”* .[htt://web.mit.edu/afs/athena/course](http://web.mit.edu/afs/athena/course)
- [8] W. Hayes, R. Loudon: *Scattering of Light by Cristals*, Wiley, New York 1987.
- [9] A. Mooradian: *in Light Scattering Spetra of solids*, G. B. Berlin, 1964
- [10] N. H. March e M.P. Tosi *Physics of Low-Dimensional Semicondutor Strutures*, Paul Butcher, New York (1993)
- [11] O. Sala, *Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, UNESP, São Paulo (1996)
- [12] J. G. Contreras, *Espectroscopia Raman y Estrutura Molecular*, Universidad de Chile, UNESCO, (1987)

- 
- [13] A. Zwick and R. Carles, Phys. Rev. B, 48,6024 (1993)
- [14] S. P.S. Porto, J.A. Giordmaine and T.C. Damen, Phys. Rev. 147 (1966)
- [15] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and materials Properties*, New York (1996)
- [16] H. J. Kestenbach e W. J. Botta, *Microscopia Eletrônica Transmissão e Varredura*, ABM, São Paulo Brasil (1989)
- [17] C. Kittel, *Introdução à Física do estado Sólido.*, Ganabara (1978)
- [18] T. M. Boschi, *Disertação de mestrado*, UFSCar, São Carlos, S.P.,Brasil,(1998)
- [19] D. L. Rousseau, R. P. Bauman e S. P. S. Porto. J. Raman Spectrosc. 30, 939 (1999)
- [20] Harald Ibach and Hans, *Solid-State Physics: An Introduction to principles of Materials Science*, 2ed. Springer, (1995), apendice cap.4.
- [21] S. E. Aspens, A.A. Studna, Phys. Rev. B 27, 885(1982)
- [22] S. A. Souza, *Ensaaios mecânicos de materiais metálicos*, USP, Edgard Blucher Ltda, Brasil (1974)
- [23] I. Kovács, L. Zsoldos C., *Dislocations and plastic deformation*, pergamon press, New York (1973)
- [24] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz and R.J. Needs, Rev. Mod. Phys. 75, 863 (2003)
- [25] K. C. Hawang, H. Jiang, Y. Huang, H. Gao and N.Hu, J. Mech. Phys. Solids, 50, 81 (2002)
- [26] R. J. Nelmes, M. I. McMahon, P. D. Hatton, J. Crain and R. O. Piltz, Phys. Rev. B., 47, 35(1993)
- [27] A. A. Kelsey and G. J. Ackand, J. Phys. Condens. Matter, 12, 7161 (2000)
- [28] S. C. Costa, P. S. Pizani and J. P. Rino, Phys. Rev. B., 66(2002)

- 
- [29] D. L. Rousseau, R. P. Bauman and S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.*, 10, 253(1981)
- [30] D. J. Dunstan and I.L. Spain, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 22, 913(1989)
- [31] P. Walsh, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta and S. Saini, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 4332(2000)
- [32] G. J. Ackland, *Rep. Prog. Phys.*, 64, 483(2001)
- [33] T. Vodenitcharova and L.C. Zhang, *International J. of Solids and Estrutures*, 40, 2989 (2003)
- [34] T. Juliano, Y. Gogotsi, V. Domnich, *J.Mater.Res.*, 18, (2003)
- [35] P. Puech, F. Demangeot, P.S. Pizani, S. Wey and C. Fontaine, *J.Mater. Res.*, 18, 1474(2003)
- [36] Y. G. Gogotsi, V. Dominich, S.N. Dub, A. Kailer and K. G. Nickel, *J. Mater. Res.*, 15,871 (2000)
- [37] K. C.Hwang, H. Jiang, Y.Huang, H.Gao and N. Hu, *J.Mech. Phys. Solids.*, 50,81 (2002)
- [38] S. C. Costa, P.S.Pizani and J.P.Rino, *Phys.Rev.B.*, 68, 073204 (2003)
- [39] Y. Yasuda, H. Mori, T. Muraki, T. Sakata, *Z., Phys. D.*, 31, 209 (1994)
- [40] Y. Sasaki, M. Kawashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L437 (1994)
- [41] H. Yasuda and H.Mori, *Z. Phys. D*, 40,144 (1997)
- [42] A. Mujica, R. J. Needs and A. Muñoz, *Phys. Stat. Sol.*, 198, 461 (1996)
- [43] C. E. M. Campos, *Disertação de mestrado, DF-UFSCar, São Carlos, S.P. Brasil* (2001)
- [44] R. J. Nelmes and M.I. McMahon, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 663 (1996)
- [45] R .J.Nelmes and McMahon, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 106 (1995)

- [46] M. Mezouar, J. M. Besson, G. Syfosse, J.P. Itié, D. Hauserrann and M. Hanfland, Phys. Sta. Sol. 198, 403 (1996)
- [47] R .J. Nelmes, M.I. McMahon, P.D. Hatton, J. Crain and R. O. Piltz, Phys. Rev. B, 47, 35 (1992)
- [48] R. K. Singh and S. Singh, Phys. Rev. B, 39, 671 (1989)
- [49] A. Zunger, K. Kim and V. Ozolins, Phys. Stat. Sol. b.,223, 369 (2000)
- [50] J. J. Gilman, Philosophical Magazine B, 67, 207 (1992)