

WANDERLEY VEIGA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CRISTAIS LAMELARES
DETERMINADAS PELA TÉCNICA DE
NANOINDENTAÇÃO**

Tese apresentada como requisito à obtenção
do grau de Doutor em Física, Curso de Pós-
Graduação em Física, Setor de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Paraná,

Orientador: Prof. Dr. Carlos M. Lepienski

**CURITIBA
2001**


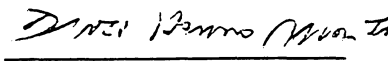
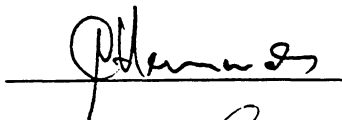
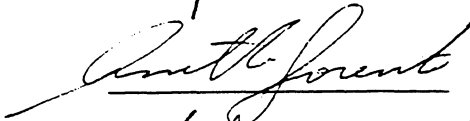
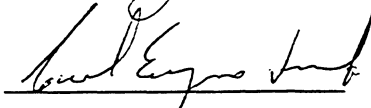
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

WANDERLEY VEIGA

TÍTULO : "PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CRISTAIS LAMELARES
DETERMINADAS PELA TÉCNICA DE NANOINDENTAÇÃO "

Em sessão pública, iniciada às quatorze horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto de sua tese sob o título acima, e posterior arguição por esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. CARLOS MAURICIO LEPIENSKI (Orientador/Presidente) (Dpto. Física UFPR)		<u>A</u>
Prof. DANTE HOMERO MOSCA JUNIOR (Dpto. Física UFPR)		<u>A</u>
Prof. ANTONIO CARLOS HERNANDES (IFSC-USP)		<u>A</u>
Prof ^a . ANNETTE GORENSTEIN (IFGW- UNICAMP)		<u>A</u>
PROF. CARLOS EUGÊNIO FOERSTER (UEPG)		<u>A</u>

Curitiba, 17 de julho de 2001

Para Val e Jô

AGRADECIMENTOS

Agradeço a colaboração, apoio e incentivo de todos os que contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi, meu orientador, pela sua incontestável dedicação, aos Profs. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgem, Dr. Francisco Carlos Serbena, Dra. Annette Gorestein, Dr. Carlos Antonio Hernandez, Dr. Wido Herwig Schreiner, Dr. Miguel Abbate, Dr. Ney Pereira Mattoso Filho, Dr. Dante Homero Mosca Junior, Dr. Carlos Eugênio Foerster e Dr. Fernando Wypych pelas importantes sugestões apresentadas e ao Dr. Maurício Cantão pelas micrografias realizadas em MEV.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
INTRODUÇÃO.....	01
1. O NANOINDENTADOR.....	04
2. CRISTAIS LAMELARES: ESTRUTURAS CRISTALINAS, PROPRIEDADES MECÂNICAS E APLICAÇÕES CIENTÍFICAS E TECNOLÓGICAS.....	06
3. MEDIDAS DE DUREZA, MÓDULO DE ELASTICIDADE E ENERGIA ELASTO-PLÁSTICA EM CRISTAIS LAMELARES POR NANOINDENTAÇÃO.....	14
4. EFEITO DO SUBSTRATO DE VIDRO NAS MEDIDAS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE E DUREZA EM MONOCRISTAIS FINOS DE IODETO DE CHUMBO.....	25
5. MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO ELASTO-PLÁSTICA EM CRISTAIS LAMELARES	34
6. EFEITO DE EMPILHAMENTO NAS INDENTAÇÕES DE CRISTAIS LAMELARES.....	49
7. ANISOTROPIA NAS MEDIDAS DE DUREZA EM CRISTAIS LAMELARES.....	62
8. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE CRISTAIS LAMELARES OBTIDOS POR INTERCALAÇÃO.....	75
9. EFEITO DE IRRADIAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS SUPERFICIAIS.....	84
CONCLUSÕES.....	89
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91

BIBLIOGRAFIA.....	92
APÊNDICE A: PROGRAMAÇÃO DO NANOINDENTER XP®	99
APÊNDICE B: MEDIDAS DE ESPESSURA COM O NANOINDENTER XP®	101
APÊNDICE C: ARTIGOS CIENTÍFICOS GERADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO.....	103

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas medidas originais de propriedades mecânicas superficiais em cristais lamelares de iodeto de chumbo, sulfeto de nióbio, grafita, mica, seleneto de gálio e seleneto de índio, obtidas pelo emprego da técnica de nanoindentação. Dureza e módulo de elasticidade foram calculados e uma análise dos mecanismos de deformação foi realizada. Influência do substrato, ocorrência de excursões abruptas do penetrador, aparecimento de empilhamento ao redor das indentações e anisotropia da dureza foram analisados e seus efeitos sobre as medidas foram considerados. Também foram realizados ensaios para verificação dos efeitos de intercalação em sulfeto de nióbio e irradiação ultravioleta em iodeto de chumbo.

ABSTRACT

In this work, are shown original results from measurements of mechanical properties of lead iodide, niobium sulfide, graphite, mica, gallium selenide and indium selenide layered crystals, obtained by nanoindentation techniques. Hardness and elastic modulus were calculated and an analysis of deformation mechanisms was made. Substrate effects, pop-in and pile-up occurrence and hardness anisotropy were analyzed and their influence in the measurements were considered. Experiments with intercalated niobium sulfide and ultra- violet irradiated lead iodide crystals were also reported.

INTRODUÇÃO

Entre as propriedades mecânicas dos materiais, duas grandezas são abordadas com destaque neste trabalho: a *dureza H* e o *módulo de elasticidade E*.

A dureza está relacionada com as propriedades plásticas, que determinam de que modo e o quanto um material sólido é deformado pelo efeito da aplicação de uma força perpendicular à superfície através de um penetrador feito de um material duro, como por exemplo, o diamante. Quanto menor a deformação permanente verificada, maior o valor da dureza H.

O módulo de elasticidade se relaciona com as propriedades responsáveis pela capacidade de recuperação da forma original do material. Uma superfície que tenha sido submetida a um penetrador apresenta uma determinada capacidade de recuperação durante o descarregamento. Quanto menor a recuperação, maior é a rigidez do material, e maior é o seu módulo de elasticidade E.

Nas últimas décadas, as técnicas utilizadas para medir essas grandezas em filmes finos e superfícies modificadas têm se desenvolvido muito. Anteriormente se fazia a simples observação da impressão deixada por um penetrador na superfície do material de prova, sendo que agora é feita a monitoração em escala nanométrica da profundidade de penetração à medida que a mesma está sendo realizada [1].

O refinamento das técnicas se deu em função da evolução tecnológica dos instrumentos de medida, motivada pela necessidade crescente de se caracterizar materiais para uso em modernos equipamentos que a tecnologia coloca a nosso dispor nos dias atuais [2,3].

Em todos os ramos da engenharia encontramos exemplos da importância do emprego de materiais com propriedades mecânicas superficiais otimizadas, inclusive novos materiais especialmente desenvolvidos para finalidades específicas, como os compósitos.

Hoje em dia encontramos catalogadas essas propriedades para uma grande variedade de materiais, e muitos pesquisadores trabalham para aumentar essa lista.

O desenvolvimento de instrumentos mais sofisticados, como o Nanoindenter XP® [4], entretanto, permite não só a determinação das propriedades já citadas, mas também propicia meios para uma investigação mais profunda dos mecanismos associados às deformações plásticas e elásticas de superfícies.

Através do controle da carga aplicada ao penetrador e da monitoração da profundidade de penetração na escala nanométrica, podemos detectar fenômenos peculiares como as excursões abruptas do penetrador no interior das amostras.

Fenômenos como o aparecimento de empilhamento ou afundamento do material ao redor da impressão deixada pelo penetrador, a excursão abrupta do penetrador durante a realização do ensaio, ou o comportamento anisotrópico da superfície, em relação às medidas de dureza e módulo de elasticidade, podem ser observados e analisados, gerando importantes informações acerca dos mecanismos associados à deformação [5].

Neste trabalho, estudaram-se as propriedades mecânicas de cristais lamelares, que são caracterizados pela existência de planos cristalinos de fácil deslizamento, por estarem ligados entre si por forças fracas tipo van der Waals.

Nos ensaios realizados, os planos atômicos, ou lamelas, estão posicionados horizontalmente uns sobre os outros e o penetrador, no formato de uma pirâmide de base triangular é aplicado perpendicularmente a eles; dados relativos à carga aplicada e à profundidade de penetração são então compilados e interpretados. Os resultados aqui apresentados constituem-se em novas contribuições para a compreensão dos mecanismos de deformação dessa classe particular de materiais.

Nos dois primeiros capítulos apresentamos um breve resumo da constituição e funcionamento do Nanoindenter XP[®], além de fazer uma breve apresentação das propriedades, estruturas cristalinas e aplicações dos cristais lamelares.

Nos capítulos seguintes, juntamente com uma revisão bibliográfica, apresentamos os resultados obtidos nos ensaios de indentação de seis cristais lamelares: iodeto de chumbo, sulfeto de nióbio, mica, grafita, seleneto de gálio e seleneto de índio.

Microcristais de iodeto de chumbo foram obtidos a partir da dissolução dessa substância, na forma de pó, em água a 100 °C. Durante o resfriamento da água, de forma natural, os microcristais aparecem em suspensão e são então depositados sobre substrato de vidro. Têm espessuras muito finas, da ordem de poucas centenas de nanômetros e assentam sobre o vidro com o eixo c posicionado perpendicularmente a sua superfície. Os demais cristais lamelares, mais espessos, foram todos colados diretamente sobre o suporte de alumínio do Nanoindenter XP[®] com os planos (0001) paralelos à superfície.

No capítulo 3 medições de dureza e módulo de elasticidade são comentadas, especialmente a alta dispersão observada. A busca de explicações para tal fato tornou-se o principal foco deste trabalho, pois exigiu a análise cuidadosa dos mecanismos envolvidos na deformação, evidenciados pelo aparecimento de efeitos de substrato sobre as medidas, empilhamento de material ao redor das indentações, excursões abruptas da ponta e anisotropia da dureza. No capítulo 4 atenção especial é dada aos efeitos do substrato sobre as medidas dessas propriedades, pois as medidas em cristais finos de iodeto de chumbo, de dimensões de algumas centenas de nanômetros sofrem a influência do substrato de vidro sobre os quais são depositados, assim como ocorre com filmes finos de uma maneira geral. Propõe-se um modelo empírico para a interpretação dos resultados obtidos, que pode ser usado para prever resultados em outras situações semelhantes.

Um fenômeno que mereceu especial atenção foi a ocorrência de excursões abruptas do penetrador durante o processo. Deslizamento de lamelas e a emissão de discordâncias por fontes de Frank-Read, são analisados no capítulo 5, visando explicar esse fenômeno.

O efeito de empilhamento ou afundamento do material na região da indentação, analisados no capítulo 6, mascara as medidas das propriedades mecânicas, induzindo a erros, visto que a determinação da área de contato é feita indiretamente pela medida da profundidade de penetração da ponta. A observação da morfologia da impressão causada pela indentação através de microscopia eletrônica ou de força atômica, permite a correção desses erros.

No capítulo 7 foi feita também a verificação da ocorrência de anisotropia nos valores de dureza dos materiais, pois a orientação do penetrador em relação aos planos cristalinos pode fazer com que a penetração seja facilitada ou dificultada, dependendo da estrutura atômica do material.

Em cristais de sulfeto de nióbio, além das medidas de dureza e módulo de elasticidade, com análise dos mecanismos de deformação, foram também analisados alguns compostos formados por intercalação com cátions metálicos hidratados.

Finalmente, foram realizadas medidas de dureza em cristais de iodeto de chumbo submetidos à irradiação ultravioleta.

Diversos resultados inéditos obtidos durante a realização deste trabalho foram apresentados no XXII ENFMC, sob o título:

“Propriedades Mecânicas Superficiais de Cristais Lamelares de Iodeto de Chumbo”.

Também foram escritos três artigos científicos, que se encontram reproduzidos no Apêndice C:

“Nanomechanical Properties of Lead Iodide (PbI₂) Layered Crystals”.

“Mechanical Properties of Niobium Disulfide Hydrated Sodium Cation and its Intercalation Compound” .

“Mechanical Properties of Layered InSe and GaSe Single Crystals” .

1 O NANOINDENTADOR

O Nanoindentador é um sistema utilizado para a realização de medidas de dureza, módulo de elasticidade e resistência ao risco em superfícies na escala nanométrica, pois permite medidas de penetração dessa ordem de grandeza, com a aplicação de cargas da ordem de $1\mu\text{N}$. A resolução nas medidas de profundidade de penetração é de, aproximadamente, 1 nm. O sistema consiste, basicamente, de três partes principais:

- 1) um penetrador,
- 2) um microscópio óptico e
- 3) uma plataforma móvel, que serve de suporte para a amostra.

O penetrador está fixado à placa central de um capacitor de placas planas e paralelas, que serve como sensor de posição, como se pode observar na figura 1.1. A amplitude máxima de movimento para a placa central é da ordem de 1,5 mm, sendo que na região central dispõe-se de alta resolução para as medidas.

A ponta de diamante utilizada neste trabalho foi do tipo Berkovich, que tem o formato de uma pirâmide de base triangular, com os lados formando um ângulo de $65,3^\circ$ com a normal à base. A impressão resultante de uma indentação tem a aparência de um triângulo equilátero.

A carga é aplicada através da passagem de uma corrente elétrica por um eletroímã acoplado ao eixo da ponta e seus valores podem variar desde $1\mu\text{N}$ até 400 mN, no modo padrão, com resolução de 75 nN.

A amostra é fixada em uma plataforma que pode se mover na horizontal, nas direções X e Y. O microscópio situa-se sobre a amostra, ao lado do penetrador. Uma câmera de vídeo é acoplada ao microscópio, permitindo o monitoramento da imagem da amostra. A ampliação combinada da lente objetiva do microscópio e do sistema de vídeo, produz aumento da ordem de 1.000 vezes no monitor de vídeo.

A força aplicada e a posição do penetrador são controladas através de computador. A resolução espacial no plano XY é da ordem de $3\mu\text{m}$. Uma área de até 50cm^2 pode ser examinada e indentada, em um mesmo conjunto de indentações.

O Apêndice A traz uma síntese do procedimento utilizado nas medidas.

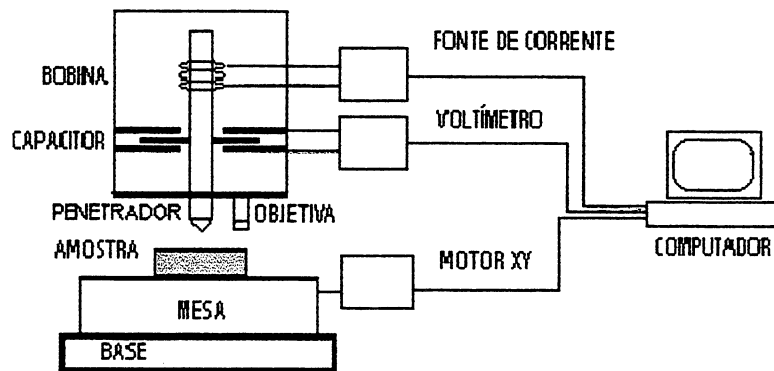


Fig. 1.1 Diagrama esquemático do NANOINDENTER XP®.

Todo o sistema indentador é isolado numa cabine termicamente estável, cuja temperatura é controlada, admitindo-se uma tolerância de $\pm 0,5$ °C, para evitar que variações térmicas possam afetar o sistema de medida.

O conjunto indentador repousa sobre um pedestal isolado das vibrações da vizinhança, que pode atenuar em até 90 % as vibrações em frequências iguais ou maiores que 7 Hz.

A curva carga versus penetração é mostrada em tempo real no monitor de vídeo, durante a realização do experimento, conforme a figura 1.2

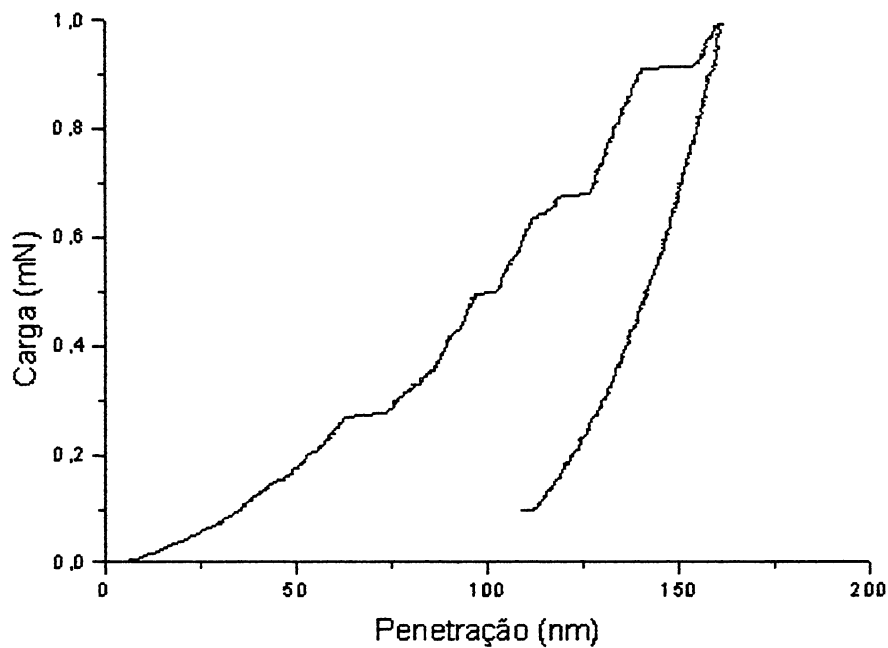


Fig. 1.2 Curva típica carga versus penetração num experimento de nanoindentação.

2 CRISTAIS LAMELARES: ESTRUTURAS CRISTALINAS, PROPRIEDADES MECÂNICAS E APLICAÇÕES CIENTÍFICAS E TECNOLÓGICAS.

2.1 Estruturas Cristalinas

Cristais lamelares formam uma classe de materiais caracterizada por uma estrutura de lâminas planas sobrepostas, de espessuras da ordem de grandeza de poucos diâmetros atômicos, e ligadas entre si por forças fracas do tipo van der Waals.

O exemplo mais conhecido de cristal lamelar é a grafita. Átomos de carbono dispostos em estrutura hexagonal plana, formam lâminas sobrepostas, separadas entre si por uma distância que é cerca de duas vezes e meia maior que a distância entre dois átomos adjacentes de uma mesma lâmina [6].

A ligação entre os átomos de carbono que formam uma mesma lâmina é do tipo covalente, quimicamente bem mais forte do que a existente entre lâminas adjacentes. As lâminas deslizam com muita facilidade umas sobre as outras. A figura 2.1 apresenta a estrutura cristalina da grafita, com o parâmetro de rede c indicado [7]. O plano de clivagem é perpendicular a c .

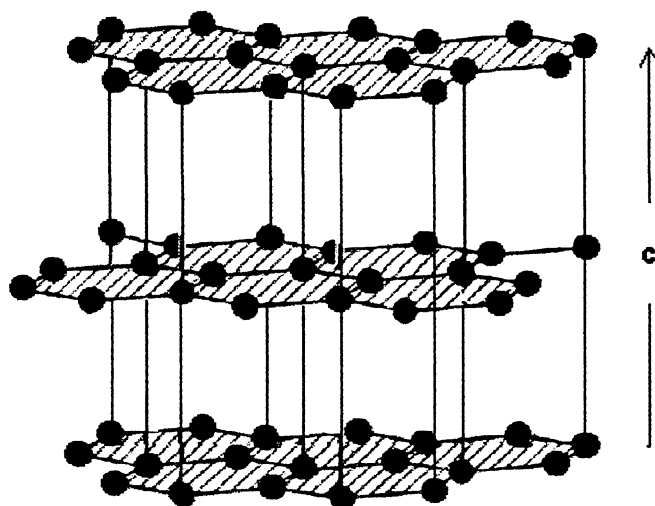


Fig. 2.1 Estrutura cristalina da grafita, formada por lamelas planas de átomos de carbono ($c = 7,08 \text{ \AA}$). Sistema Hexagonal $P6/mmm$.

Três dos quatro elétrons de valência em cada átomo de carbono são usados para produzir as ligações com os três vizinhos mais próximos, restando um elétron livre para se mover, compondo uma nuvem eletrônica que proporciona à grafita uma alta condutividade elétrica.

O coeficiente de expansão térmica da grafita é $1.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ao longo da lamela e $27.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ em direção transversal às lamelas, o que indica ser a natureza das ligações entre as lamelas do tipo van der Waals.

O nitreto de boro BN também é lamelar. Tem estrutura semelhante à da grafita, sendo cada lamela constituída por átomos de boro ou de nitrogênio e dispostas alternadamente.

Outra classe de materiais lamelares é aquela que apresenta a fórmula química básica AB, onde A é um elemento da coluna III da tabela periódica e B pertence à coluna VI. Esses elementos formam materiais semicondutores de estrutura lamelar. Como exemplo podemos citar o seleneto de índio InSe, o seleneto de gálio GaSe [8,9] e o sulfeto de gálio GaS; os dois primeiros tem suas estruturas apresentadas nas figuras 2.2 e 2.3.

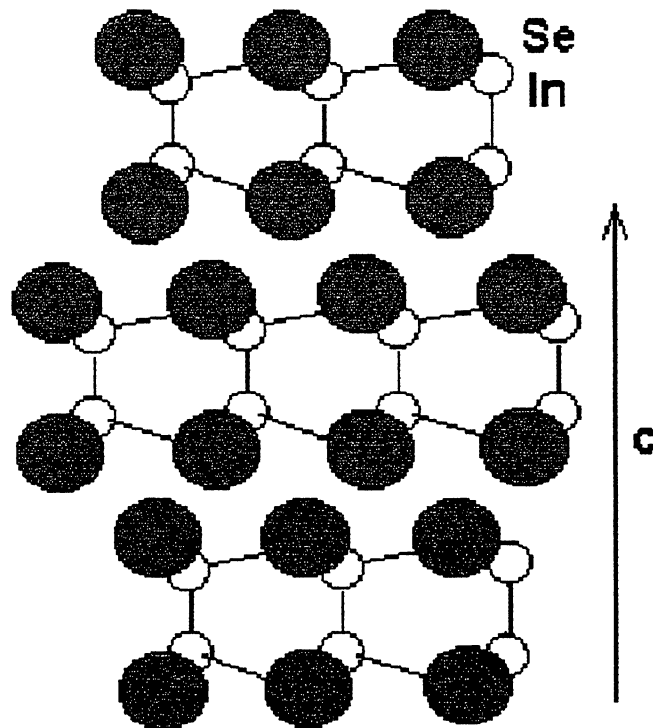


Fig. 2.2 Estrutura cristalina do seleneto de índio ($c = 16,60 \text{ \AA}$). Sistema trigonal $R\bar{3}m$.

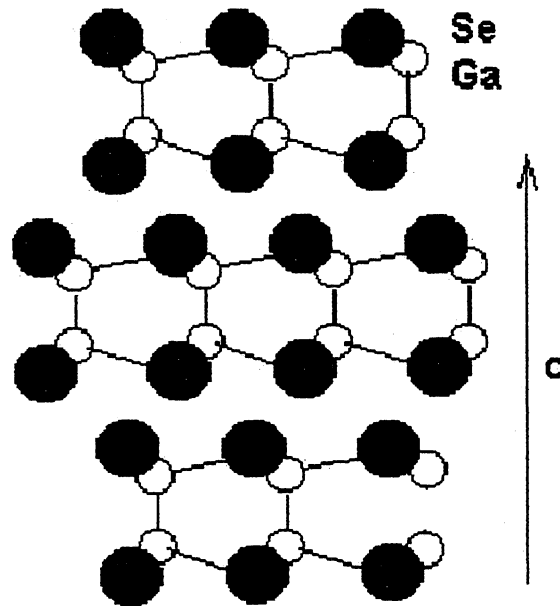


Fig. 2.3 Estrutura cristalina do seleneto de gálio ($c = 15,99 \text{ \AA}$). Sistema trigonal $R3m$.

Os materiais cuja fórmula química pode ser representada por MX_2 , onde M representa um metal e X representa um não metal ou semi-metal, também podem apresentar uma estrutura lamelar.

Um exemplo típico é o iodeto de chumbo, PbI_2 , composto de lâminas formadas por três camadas atômicas, sendo a interna de átomos de chumbo e as externas de átomos de iodo, ligados entre si por forças iônicas, já que os átomos de chumbo são duplamente ionizados, convertendo-se em Pb^{++} e os átomos de iodo adquirem a configuração I^- . Sua estrutura cristalina pode ser visualizada na figura 2.4 [10].

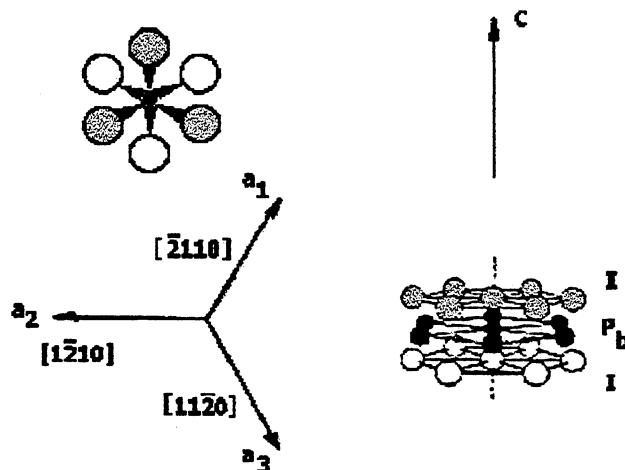


Fig. 2.4 Estrutura cristalina do iodeto de chumbo. A vista de topo mostra as direções cristalográficas a_1 , a_2 e a_3 ($c = 13,89 \text{ \AA}$). Sistema hexagonal $P3m$

Nessa família de cristais lamelares encontram-se, entre outros, compostos como sulfeto de molibdênio MoS_2 , sulfeto de titânio TiS_2 , seleneto de tântalo TaSe_2 , telureto de tântalo TaTe_2 , seleneto de nióbio NbSe_2 e sulfeto de nióbio NbS_2 , este último com a estrutura cristalina mostrada na figura 2.5.

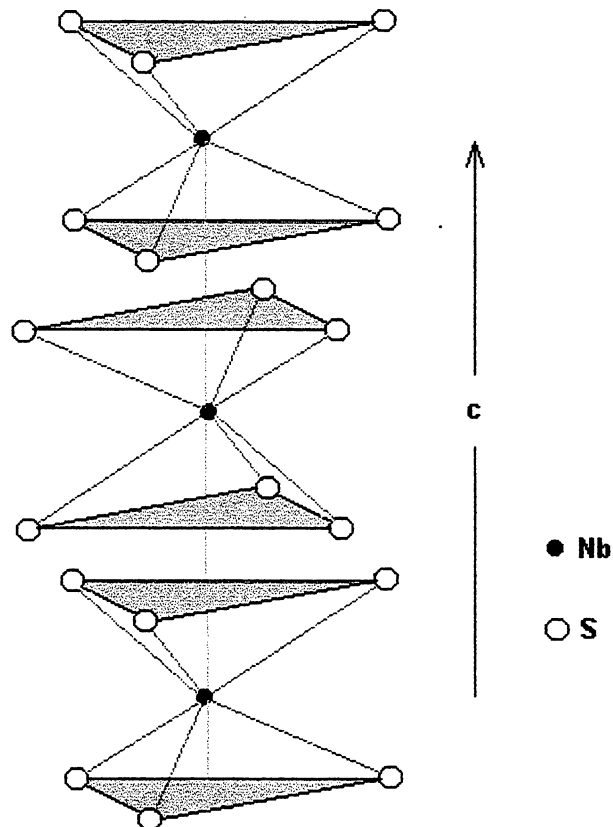


Fig. 2.5 Estrutura cristalina do sulfeto de nióbio, mostrando o parâmetro de rede ($c=11,88\text{\AA}$). Sistema trigonal prismático.

Materiais com estruturas mais complexas, também podem apresentar característica lamelar, como por exemplo os filosilicatos [11]. Nessas estruturas predominam lâminas extensas tendo como base o óxido de silício SiO_4 tetraédrico. Os principais filosilicatos lamelares se agrupam em duas classes: as micas e as argilas.

As micas são silicatos que têm estruturas lamelares com cátions metálicos intercalados entre as lamelas e, eventualmente, água. São caracterizados por uma perfeita clivagem no plano basal (0001). Entre elas se destacam a moscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, a flogopita $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, a biotita $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ a lepidolita $\text{K}(\text{Li,Al})_{2,3}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{O,OH,F})_2$ e a margarita $\text{CaAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.

As argilas são materiais compostos de minerais granulados. Elas são essencialmente silicatos lamelares contendo alumínio hidratado ou eventualmente magnésio ou ferro em substituição ao alumínio. Destacam-se a caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o talco

$Mg_3Si_4(OH)_2$, e a pirofilita $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, todos com um plano basal de perfeita clivagem.

A figura 2.6 apresenta a estrutura de um filossilicato típico pertencente à classe das micas.

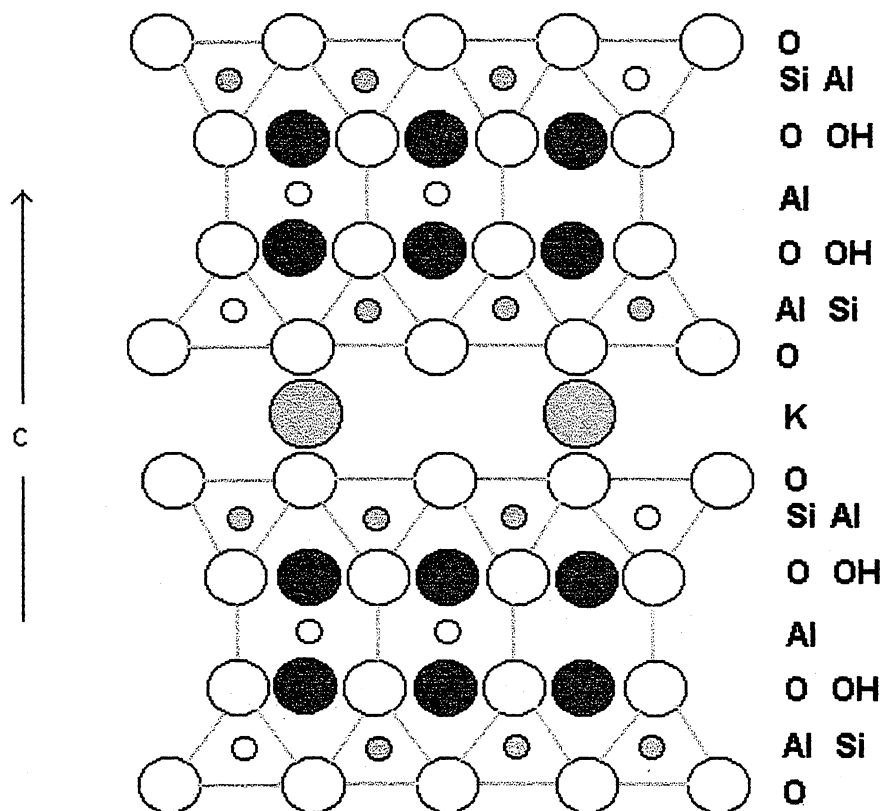


Fig. 2.6 Estrutura esquemática da mica moscovita ($c = 20,08 \text{ \AA}$). Sistema monoclinico $2/m$.

2.2 Propriedades mecânicas

Cristais lamelares apresentam durezas relativamente baixas, com um plano de clivagem bem característico, coincidente com o plano que compõe o principal sistema de deslizamento, que é o plano basal (0001).

Esse plano de deslizamento permite que as lamelas escorreguem umas sobre as outras com relativa facilidade, de tal forma que a fricção interna entre elas é bastante evidente [12,13].

A existência desse plano de fácil deslizamento, faz com que as durezas dos cristais lamelares sejam normalmente baixas, tal como encontramos na literatura de mineralogia para os filosilicatos e para a grafita, que são encontrados na natureza. Para esses materiais, as durezas são geralmente especificadas na escala Mohs, largamente empregada na mineralogia, na qual o talco tem dureza igual à unidade e o diamante tem dureza 10 [13].

A escala Mohs foi elaborada em função da capacidade de um material riscar o outro. Foram atribuídos valores de 1 a 10 para um conjunto de 10 materiais, (1-talco, 2-gesso, 3-calcita, 4-fluorita, 5-apatita, 6-feldspato, 7-quartzo, 8-topázio, 9-corundo, 10-diamante), que foram escolhidos como referência. Nessa escala, o material correspondente a um número maior pode riscar os que correspondem a números menores, mas o oposto não acontece. Através de comparações de medidas apresentadas em [11], pode-se inferir uma relação entre as durezas Mohs (H_M) e as obtidas por indentação (H), dada em GPa:

$$H = 10^{0,3H_M + 8} \quad (2.1)$$

A grafita, um dos mais simples cristais lamelares em relação à sua constituição apresenta dureza variando de 1 a 2 na escala Mohs.

Quanto aos filosilicatos, estes também apresentam durezas baixas.

As micas normalmente têm durezas variando de 1 a 3 na escala Mohs, raramente 4 ou 5. Como exemplo, a moscovita, flexível e elástica, tem valor de dureza variando entre 2 e 2,5; a flogopita e a biotita, também flexíveis e elásticas, apresentam valores de dureza entre 2,5 e 3. A lepidolita tem valores de dureza entre 2,5 e 4 e a margarita, também conhecida como mica frágil, apresenta os mais altos valores de dureza, entre 3,5 e 5.

As argilas tem durezas cujos valores variam de 1 a 2,5 na escala Mohs. A caolinita, flexível, tem dureza igual a 2; o talco, que é flexível porém não elástico, tem o menor valor de dureza na escala Mohs, ou seja, 1; a pirofilita, também flexível mas não elástica possui dureza entre 1 e 2.

Os dicalcogenetos metálicos como PbI_2 e NbS_2 e os semicondutores GaSe e InSe também apresentaram durezas baixas nos testes realizados no presente trabalho.

2.3 Aplicações Científicas e Tecnológicas

Materiais lamelares são frequentemente utilizados como *lubrificantes*:

A deformação plástica dos cristais lamelares está fortemente relacionada com a sua estrutura. Uma série de testes de compressão e medidas de microdureza Knoop em monocristais de iodeto de mercúrio [15] mostraram que eles se deformam basicamente pelo

deslizamento dos planos (0001), uns sobre os outros. As discordâncias se movem durante esses deslizamentos, com as linhas de discordâncias paralelas a esses planos.

Devido a essa característica peculiar apresentada pelos cristais lamelares, de possuírem uma família de planos de fácil deslizamento situada na interface das lâminas que os constituem, eles são utilizados como lubrificantes sólidos. Os cristais de grafita e óxido de magnésio são exemplos bastante clássicos. Misturada com óleo, a grafita proporciona um lubrificante líquido de excelente qualidade.

Cristais lamelares também são utilizados na *eletrotécnica*: A grafita por ser boa condutora de eletricidade é utilizada como eletrodo e escova de motores elétricos.

Já as micas, por serem altamente dielétricas e resistentes ao calor, são empregadas como isolantes elétricos em fornos e ferros de passar e também como materiais à prova de fogo.

A possibilidade de *intercalação* abre um campo de aplicação interessante na indústria: O fenômeno conhecido como intercalação ocorre em materiais lamelares, pela propriedade que têm de aceitar moléculas de outros materiais entre as suas lâminas. A intercalação pode produzir variações significativas nas propriedades intrínsecas do cristal hospedeiro, como constante de rede, supercondutividade, transporte iônico e molecular e propriedades ópticas e elétricas [13], bem como nas propriedades mecânicas.

Medidas de fricção interna já foram realizadas em materiais intercalados, por se constituírem importantes ferramentas na análise de transformações de fase provocadas por intercalação. Medidas de nanodureza foram realizadas, com o objetivo de se determinar variações nas propriedades mecânicas superficiais e também estudar os mecanismos envolvidos na deformação [16].

Recentes pesquisas realizadas na indústria automobilística levaram à preparação de nanocompósitos feitos de polímeros intercalados entre lâminas de argila [17,18]. Esse produto apresenta extraordinária resistência mecânica, bem maior do que a esperada da simples mistura desses dois materiais.

A intercalação também é aproveitada para o armazenamento de íons em modernas baterias que utilizam cristais lamelares de óxido de vanádio.

Cristais lamelares *semicondutores* começam a ser utilizados: Devido às propriedades dos materiais semicondutores do grupo III-VI, como GaS, GaSe e InSe, várias aplicações técnicas tem sido propostas na óptica não linear, construção de células solares e baterias de estado sólido [19].

As argilas, há séculos, são largamente empregadas na indústria da *cerâmica*: O principal valor da argila para produtos cerâmicos reside no fato de que, quando está úmida, pode ser moldada facilmente na forma desejada e, quando aquecida, parte da água intercalada entre as suas lamelas é eliminada produzindo uma substância de alta dureza.

A *microeletrônica* também se beneficia dos cristais lamelares: Como os cristais lamelares tendem a crescer quase bi-dimensionalmente, é fácil obter monocristais de espessuras muito pequenas. Testes de indentação tem sido utilizados na determinação de propriedades mecânicas de materiais lamelares homogêneos na forma de filmes finos sobre um substrato. Esse tipo de experimento estimulou a elaboração de modelos teóricos que requerem fundamental compreensão das questões relacionadas ao contato elástico entre filme e substrato constituídos de materiais diferentes[20,21].

Esses modelos são largamente empregados na microeletrônica, que tem se desenvolvido no sentido de se construir dispositivos de dimensões extremamente reduzidas, menores que 1 μm e, embora esses dispositivos tenham funcionamento essencialmente elétrico, as suas propriedades mecânicas tem importância significativa na sua construção e uso[22].

Na *detecção de radiações* os cristais lamelares também estão presentes: Os cristais de iodeto de chumbo e iodeto de mercúrio são atualmente alvo de investigações como detectores de radiação para raios γ [23], raios X à temperatura ambiente [24,25], partículas α [26] e também radiações na faixa do ultravioleta e visível [27,28].

3 MEDIDAS DE DUREZA, MÓDULO DE ELASTICIDADE E ENERGIA ELASTO-PLÁSTICA EM CRISTAIS LAMELARES POR NANOINDENTAÇÃO.

3.1 Aspectos Básicos da Técnica de Nanoindentação

Entre as técnicas utilizadas para a determinação das propriedades mecânicas superficiais dos materiais, destaca-se a nanoindentação, que consiste na penetração de uma ponta de diamante na superfície da amostra, sob a ação de uma carga conhecida, com a medida simultânea da profundidade de penetração. A vantagem desta técnica é a relativa facilidade na preparação da amostra e a rapidez com que os resultados das medidas são obtidos, porém, com o inconveniente da dificuldade na interpretação dos mesmos [29].

Medidas de dureza são realizadas desde o início do século XIX e consistiam na determinação da área da impressão deixada sobre a superfície da amostra submetida a um penetrador sob a ação de uma carga conhecida.

A rigor, a dureza é definida pela relação:

$$H = \frac{P}{A} \quad (3.1)$$

onde P é o valor da carga aplicada, A é a área de contato projetada sobre a superfície e H é a dureza.

Os testes de dureza se diferenciam pela forma geométrica do penetrador utilizado. O teste conhecido como Brinell utiliza um penetrador esférico; a dureza Vickers utiliza um penetrador piramidal de base quadrada onde o ângulo entre as faces da pirâmide é de 136°; a dureza Knoop utiliza um penetrador semelhante ao usado nas medidas de dureza Vickers, porém a pirâmide é irregular, de tal forma que a impressão se apresenta como um losango, em que a diagonal maior tem dimensão igual a sete vezes a diagonal menor, sendo os ângulos entre as faces opostas do penetrador 172°30' e 130°. A dureza Berkovich, utilizada neste trabalho, utiliza um penetrador piramidal de base triangular, cujos lados formam ângulos de 65°18' com a altura da pirâmide.

A determinação experimental da dureza através da técnica da nanoindentação consiste na medida da penetração efetiva do penetrador na amostra, para o cálculo da área de contato.

Considerando-se que a penetração efetiva h_c é menor que a penetração medida $h_{m\acute{a}x}$, porque a amostra sempre tende a se deformar elasticamente, como mostra a figura 3.1, fazemos uso da curva carga versus penetração para estimar o seu real valor. Obtemos a rigidez de contato S , que é a derivada da curva, dP/dh , no início do descarregamento, e em seguida calculamos a penetração devida a efeitos puramente elásticos h_s . Assim, a penetração efetiva h_c é dada por:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \quad (3.2)$$

onde $\varepsilon = 0,75$ é uma constante geométrica correspondente ao penetrador Berkovich [30].

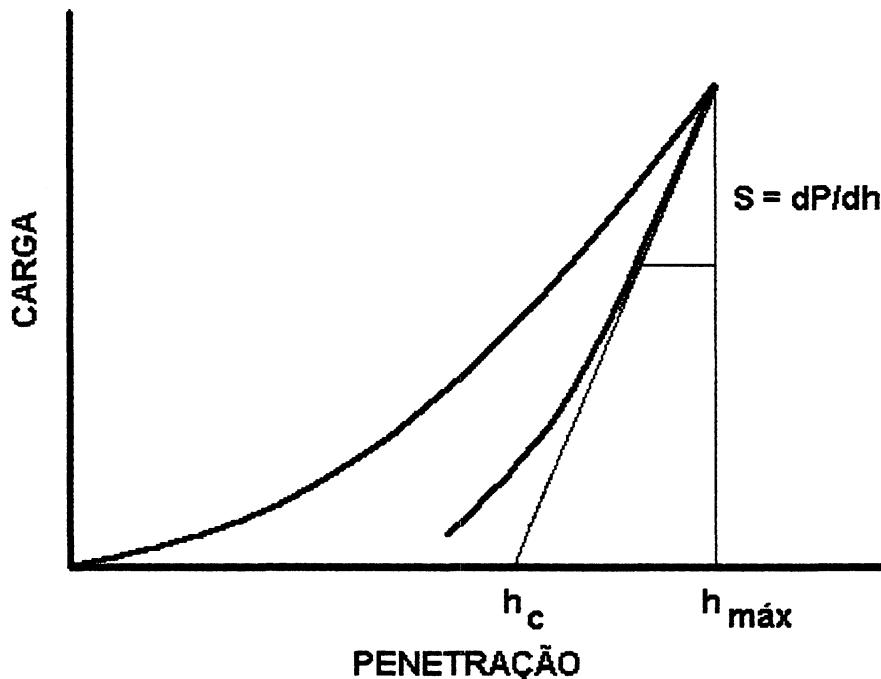


Fig. 3.1 Curva carga versus penetração típica de um experimento de indentação ($\varepsilon = 1$).

A área efetiva de contato projetada pode então ser calculada utilizando-se a relação geométrica:

$$A = 24,5 h_c^2 \quad (3.3)$$

Se o penetrador Berkovich for perfeito, a dureza pode ser determinada através de:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{24,5 \left(h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \right)^2} \quad (3.4)$$

O Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young E é definido pela relaao:

$$E = \frac{\sigma}{\delta} \quad (3.5)$$

onde σ corresponde à tensão aplicada sobre a amostra e δ a deformaao elástica correspondente.

No caso de testes de nanoindentaao, a tensão é a exercida sobre a superfície da amostra e a deformaao é medida segundo a direao de penetraao da ponta.

A medida da rigidez S permite determinar o módulo de elasticidade reduzido E_r [31,32]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \beta \sqrt{A}} S \quad (3.6)$$

onde $\beta = 1,034$ é uma constante geométrica utilizada para penetradores de base triangular, que é o caso do penetrador Berkovich.

Para o cálculo do módulo de elasticidade da amostra, utiliza-se a relaao:

$$E = \frac{(1 - \nu^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}} \quad (3.7)$$

onde E_i corresponde ao módulo de elasticidade do penetrador, e ν_i e ν , aos coeficientes de Poisson do penetrador e da amostra, respectivamente.

Da curva carga versus penetraao, também pode ser feita uma estimativa dos percentuais das energias envolvidas no processo de deformaao. Como no descarregamento o processo é eminentemente elástico, a área sob a curva nesse semi-ciclo, como mostra a figura 3.2^a, corresponde à energia elástica restituída pelo material.

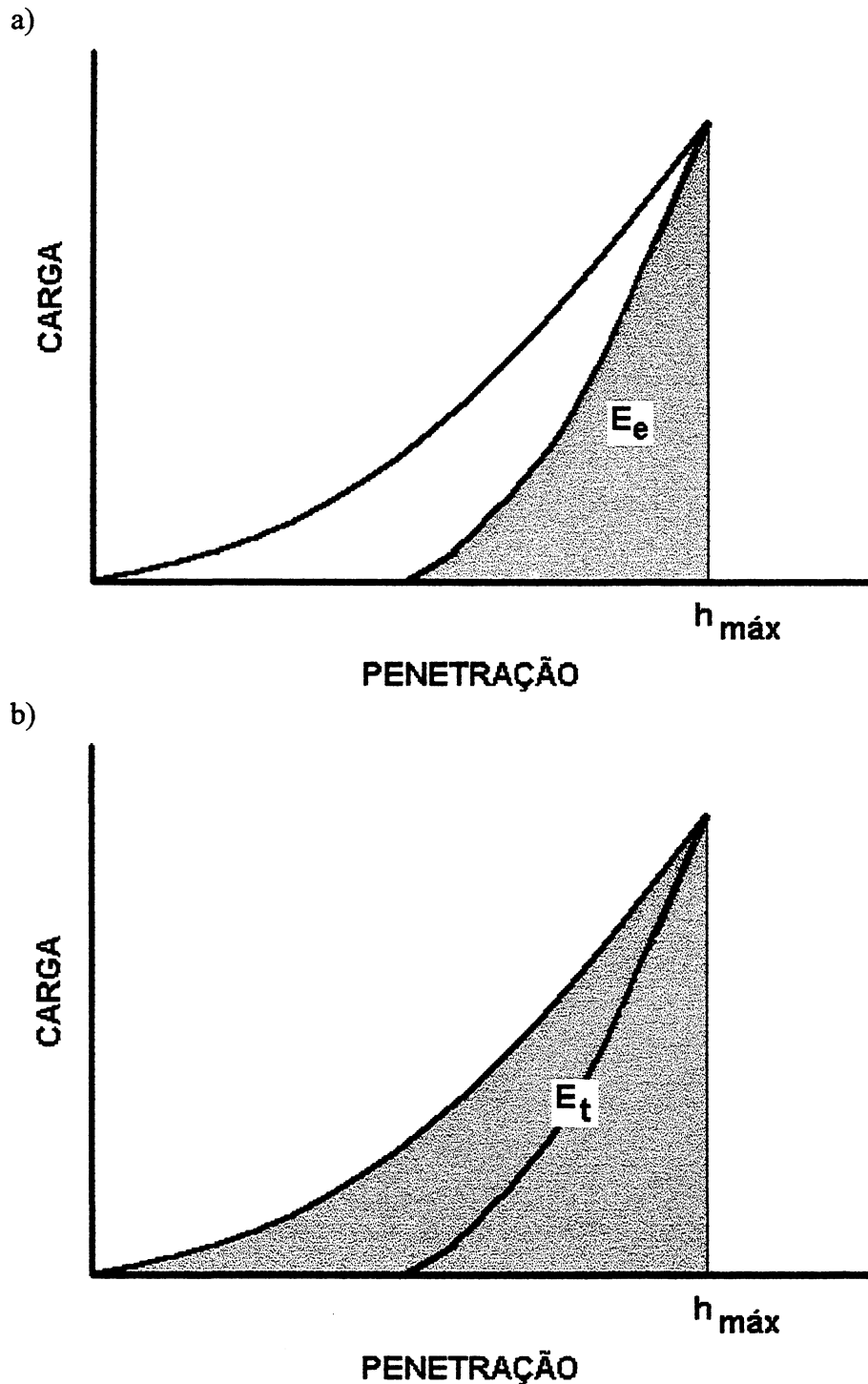


Fig. 3.2 Curvas carga versus penetração evidenciando a área correspondente à energia elástica acumulada durante o carregamento e restituída no descarregamento (a) e a área correspondente à energia total empregada (b), que podem ser calculadas por integração numérica.

Por um processo de integração numérica é possível estabelecer a relação entre a energia total despendida no processo de indentação e as energias elástica e plástica em

separado. Pode então ser definido um coeficiente de restituição de energia C_e para o processo:

$$C_e = \frac{E_e}{E_{tot}} \quad (3.8)$$

Cheng et al. [33] propõem uma relação entre dureza, módulo de elasticidade e as energias ou trabalhos presentes durante a indentação.

Medidas precisas de propriedades mecânicas superficiais devem ser interpretadas levando-se em conta a grande possibilidade da ocorrência de erros, para que se realizem posteriormente as correções necessárias.

As principais fontes de erros estão relacionadas com a profundidade inicial da penetração, o formato do penetrador, a rugosidade da superfície da amostra, a forma da impressão, a rigidez do sistema de medida, deriva térmica, erros nas medidas de profundidade de penetração e da carga aplicada, ruídos do sistema, constantes elásticas do penetrador, variações locais das propriedades mecânicas da amostra e falta de cuidado na fixação da amostra no suporte [34].

O início da penetração, que não é detectada pelo instrumento, devido às limitações impostas pela sua resolução, tem influência significativa especialmente quando se realizam testes com baixas cargas, como é o caso da nanoindentação. Os efeitos são maiores nas medidas de dureza de que nas de módulo de elasticidade.

O formato da ponta do penetrador nem sempre é completamente pontiagudo, mas, devido ao desgaste natural e à impossibilidade prática de se obter um perfeito acabamento ao confeccioná-lo, ele tende a ser esférico, o que prejudica a interpretação dos resultados em experimentos realizados com baixas cargas [35].

A rugosidade da amostra faz com que a ponta inicialmente entre em contato apenas com determinados pontos mais salientes da superfície. Aumentando-se a carga, a superfície de contato torna-se mais plana e os efeitos da rugosidade desaparecem. Medidas realizadas em profundidades menores que 20 nm são pouco confiáveis.

O formato da impressão residual deve ser cuidadosamente analisado, inclusive tridimensionalmente, pois nas bordas da mesma pode ocorrer empilhamento ou afundamento do material, o que leva a resultados imprecisos para medidas de dureza e módulo de elasticidade.

A rigidez do instrumento de medida deve ser levada em conta, quando se empregam cargas elevadas, especialmente quando se testam materiais com baixos valores H/E [34].

Variações térmicas durante os testes podem provocar modificações nas propriedades da amostra e também nas dimensões do próprio instrumento de medida. Normalmente, os

equipamentos mais modernos empregam sistema de correção para neutralizar os efeitos relacionados com temperatura.

Vibrações mecânicas e térmicas, viscoelasticidade e relaxação da amostra, assim como o atrito do penetrador com a amostra, podem ter influência significativa nas medidas realizadas durante o semi-ciclo de descarregamento, acarretando erros na determinação da rigidez.

Erros associados à falta de homogeneidade das amostras podem ser significativos se os dados obtidos nos testes não tiverem o adequado tratamento estatístico.

Finalmente, é muito importante a adequada fixação da amostra no suporte, especialmente no uso da cola. Colas moles podem afetar os resultados se ficarem sob a amostra.

As medidas de dureza e módulo de elasticidade de cristais lamelares obtidas diretamente do nanoindentador devem passar por um processo estatístico antes de serem tomadas como resultados finais. Uma das principais razões para isso é a ocorrência de excursões abruptas do penetrador, que acontecem durante o rompimento das lamelas. Como esse processo é aleatório, não se pode prever com precisão a que profundidade ou sob que valor de carga ele vai ocorrer; a profundidade máxima de penetração, para uma determinada carga máxima, pode variar consideravelmente e, em consequência, os valores calculados para as propriedades mecânicas.

3.2 Resultados Obtidos neste Trabalho.

No presente trabalho, seis cristais lamelares foram utilizados: iodeto de chumbo (PbI_2), sulfeto de nióbio (NbS_2), grafita, seleneto de gálio (GaSe), seleneto de índio (InSe) e mica. A carga máxima utilizada nas medidas apresentadas na tabela 3.1 foi de 5 mN, com exceção do iodeto de chumbo ($100\mu\text{N}$). Neste último, utilizou-se carga menor devido à pouca espessura das amostras, para evitar a influência do substratos nos resultados das medidas.

O número de medidas realizadas para cada amostra foi de no mínimo 30 em cada experimento, para se obter uma boa amostragem para o tratamento dos dados, e as faixas de valores obtidos para dureza e módulo de elasticidade são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Faixa de valores obtidos para dureza e módulo de elasticidade em cristais lamelares, obtidos em vários testes de nanoindentação.

Material	Dureza (GPa)	Módulo (GPa)
PbI ₂	0,4 a 0,8	10 a 18
InSe	0,8 a 2,0	24 a 36
GaSe	0,9 a 2,7	28 a 38
Grafita	0,5 a 3,2	6 a 14
NbS ₂	3,0 a 5,0	60 a 100
Mica	1,8 a 8,4	42 a 70

Como se pode observar, valores de dureza e módulo de elasticidade obtidas por esta técnica em cristais lamelares apresentam elevada dispersão.

Por isso, uma análise mais detalhada dos mecanismos de deformação foi feita, para uma determinação confiável e precisa desses valores.

Na determinação dos valores de dureza e módulo de elasticidade, o cálculo da área como função de penetração, conforme é realizado pelo sistema Nanoindenter XP[®], não considera os efeitos de empilhamento de material ao redor das indentações, que ocorre em cristais lamelares [36]. Esse efeito aumenta o valor da área de contato em relação à calculada, o que leva a uma superestimação dos valores de dureza e módulo de elasticidade, como apresentados na tabela 3.1. As correções, que não foram consideradas na tabela, podem ser realizadas através da medida da área de contato efetiva, utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

Outra questão que deve ser considerada é o comportamento anisotrópico dos monocristais devido ao posicionamento angular das faces do penetrador em relação às direções de deslizamento das lamelas, que ocorre durante a deformação plástica. Esse efeito é um dos responsáveis pela dispersão dos resultados apresentados na tabela 3.1.

Os resultados obtidos para a grafita concordam com os apresentados no artigo de Richter et al. [37], inclusive a existência de uma região predominantemente elástica na curva carga versus penetração, no início do carregamento, para carga inferiores a 1 mN, antecedendo a ocorrência de excursões.

Os resultados para iodeto de chumbo se aproximam daqueles encontrados no artigo de Veiga et al. [36] em que foi empregado um modelo diferente de equipamento, o Nanoindenter IIs. E os resultados para sulfeto de nióbio concordam com os apresentados no artigo de Lepienski et al.[16] onde os experimentos também foram realizados com o Nanoindenter IIs.

Para as medidas do coeficiente de restituição de energia elástica, utilizou-se uma das curvas carga versus penetração, para cada tipo de material, que fosse mais representativa do comportamento médio em relação ao processo de indentação, considerando-se valores de dureza e módulo de elasticidade próximos ao valor médio.

Os resultados estão apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Coeficientes de restituição típicos para alguns cristais lamelares.

Material	Coeficiente C_e
PbI ₂	0,19
InSe	0,40
GaSe	0,36
Grafita	0,39
NbS ₂	0,38
Mica	0,38

A figura 3.2b mostra a área calculada por integração numérica, correspondente à energia total.

Os coeficientes de restituição são importantes para a caracterização de materiais, pois representam uma diferença a mais nas propriedades mecânicas superficiais, além da dureza e do módulo de elasticidade.

Para efeito de comparação, são a seguir listados os coeficientes de restituição para alguns materiais, calculados a partir das curvas carga versus penetração no trabalho de Oliver e Pharr [1]:

Tabela 3.3 Coeficientes de restituição típicos para alguns materiais [1].

Material	Coeficiente C_e
Alumínio	0,01
Tungstênio	0,10
Safira	0,49
Vidro (<i>soda lime</i>)	0,53
Quartzo cristalino	0,58
Sílica fundida	0,64

Também a diferença entre a energia total e a energia puramente elástica, que corresponde à energia utilizada na deformação plástica, é um dado importante para se efetuar o balanço de energia e verificar a possibilidade de ocorrência de fenômenos como quebra de ligações químicas, deslizamentos, formação de discordâncias e trincas e outros mecanismos típicos deste tipo de deformação.

É interessante notar que a região correspondente ao descarregamento na curva carga versus penetração, fenômeno eminentemente elástico, se assemelha à função teórica dada pela equação 3.9 [38,39]. Essa equação é válida para deformação puramente elástica produzida por penetrador Berkovich:

$$P = 1,9321 \cdot E \cdot h^2 \quad (3.9)$$

Na curva carga versus penetração para o sulfeto de nióbio, apresentada na figura 3.3 pode-se comparar essas duas situações.

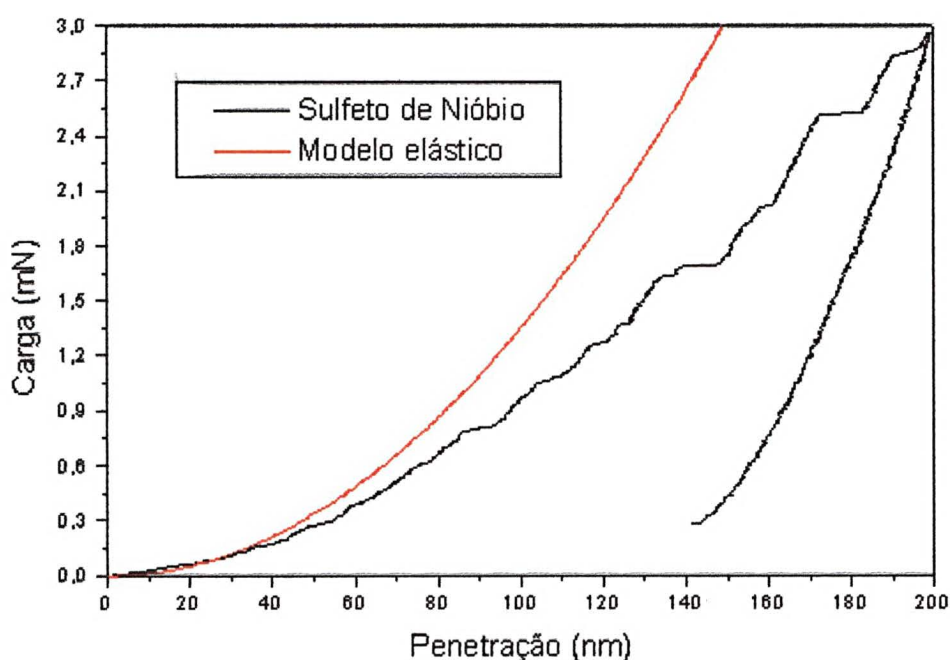


Fig. 3.3 Curva carga versus penetração para o sulfeto de nióbio obtida por nanoindentação comparada ao modelo de deformação puramente elástica.

Também para cargas baixas, com pequenas penetrações, como as que foram utilizadas para indentar iodeto de chumbo, a curva correspondente ao semi-ciclo de descarregamento também se assemelha à curva da função teórica para deformação elástica.

Na figura 3.4 pode-se comparar o semi-ciclo de descarregamento obtido nos testes de indentação em iodeto de chumbo, com a curva prevista pela equação 3.9. As figuras 3.5 e 3.6 apresentam as curvas típicas de nanoindentação para o InSe e GaSe, comparadas com os modelos elásticos correspondentes.

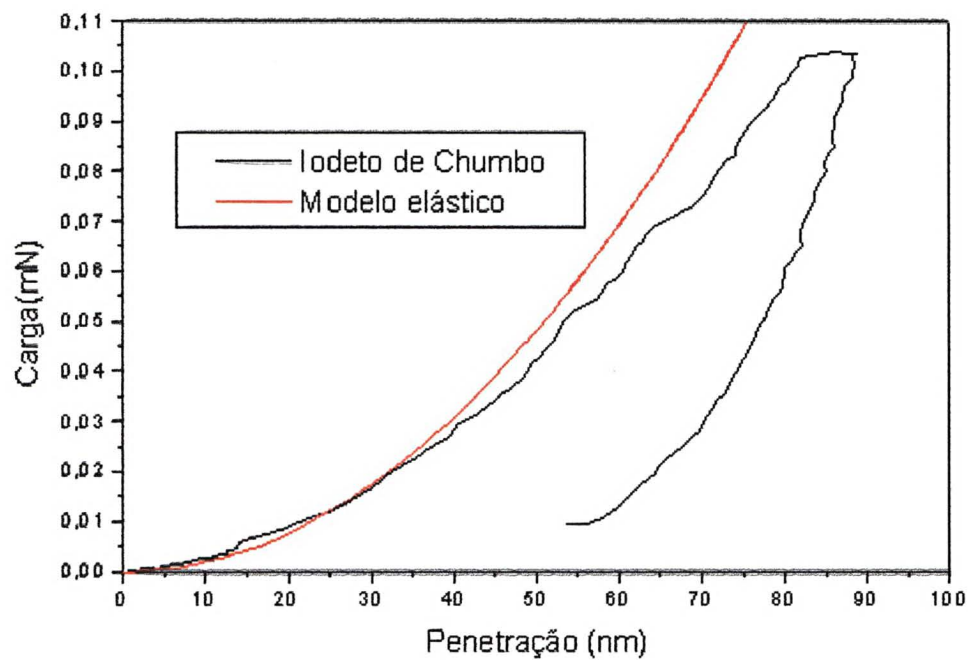


Fig. 3.4 Curva carga versus penetração para o iodeto de chumbo obtida por nanoindentação com baixos valores de cargas, comparada ao modelo de deformação puramente elástica.

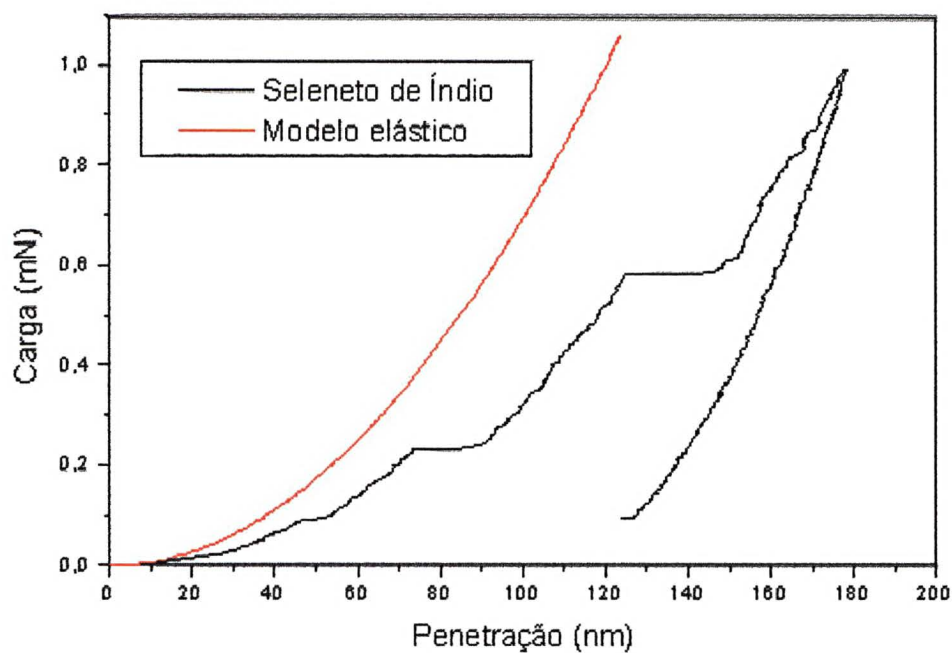


Fig. 3.5 Curva carga versus penetração para o seleneto de índio obtida por nanoindentação comparada ao modelo de deformação puramente elástica.

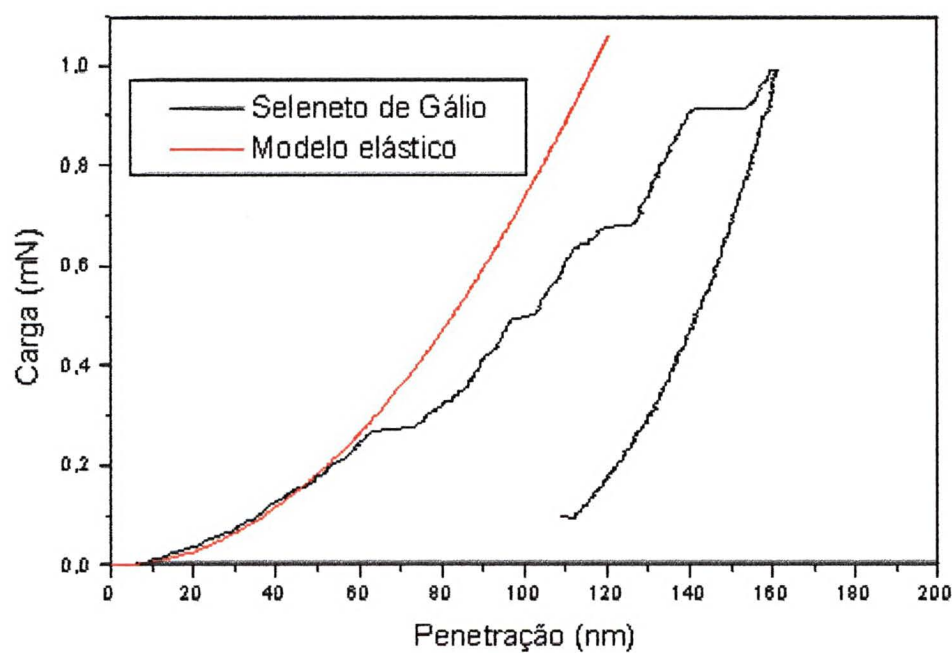


Fig. 3.6 Curva carga versus penetração para o seleneto de gálio obtida por nanoindentação, comparada ao modelo de deformação puramente elástica.

A eliminação proposital das regiões correspondentes às excursões presentes na figura 3.6 e posterior comparação com o modelo elástico mostra que entre duas excursões sucessivas o comportamento do material é eminentemente elástico durante o carregamento. Isso pode ser observado na figura 3.7.

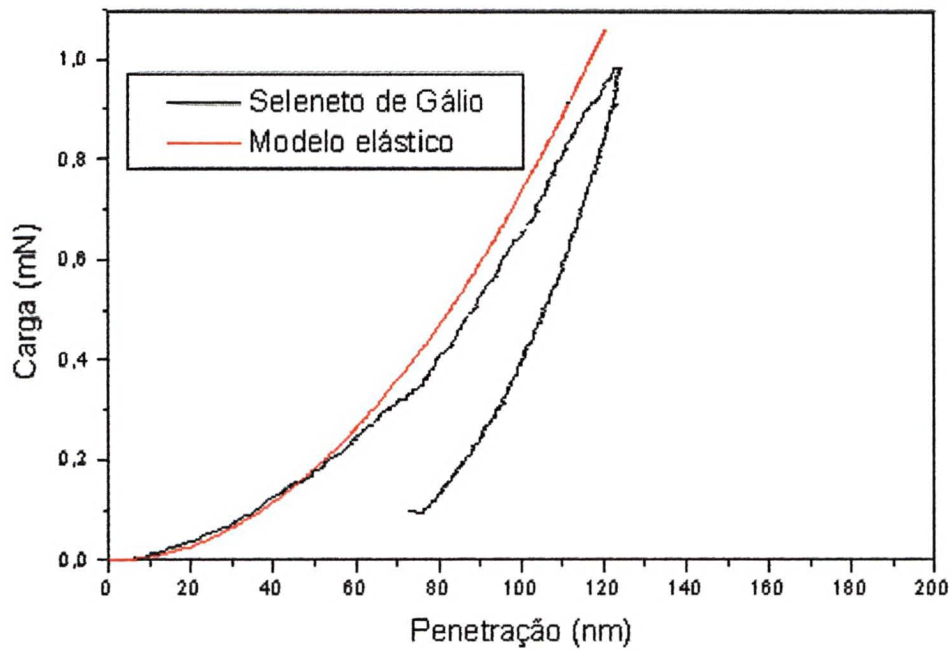


Fig. 3.7 Curva carga versus penetração para o seleneto de gálio obtido a partir da Fig. 3.6 pela eliminação das excursões.

4 EFEITO DO SUBSTRATO DE VIDRO NAS MEDIDAS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE E DUREZA EM MONOCRISTAIS FINOS DE IODETO DE CHUMBO

4.1 Modelos Existentes

A determinação das propriedades mecânicas de cristais ou filmes finos depositados sobre um substrato, através da técnica de nanoindentação, pode sofrer influência significativa deste último quando a profundidade de penetração da ponta ultrapassa a 10% da espessura da amostra [40].

Encontramos na literatura vários experimentos deste gênero, que mostram a variação das propriedades mecânicas da amostra em função da profundidade de penetração da ponta. É geralmente aceita a premissa de que para profundidades muito pequenas, comparadas à espessura da amostra, os valores de módulo de elasticidade e dureza se aproximam dos valores próprios da amostra, tendendo para os valores característicos do substrato quando a profundidade de penetração é muito maior que a espessura do material sob teste.

Vários modelos teóricos foram propostos para equacionar satisfatoriamente esses efeitos [20,22,41-46] e se observa que os mesmos têm validade restrita a uma determinada classe de pares de materiais que constituem a amostra e o substrato que a sustenta.

Dentre os modelos apresentados para demonstrar os efeitos do substrato nas medidas de módulo de elasticidade podemos destacar a equação empírica de Doerner e Nix, que atribui pesos que variam com a profundidade de penetração aos valores dos módulos de elasticidade da amostra e do substrato:

$$E_r = \left[(1 - \nu_f^2)/E_f (1 - e^{-\alpha/a}) + (1 - \nu_s^2)/E_s e^{-\alpha/a} + (1 - \nu_o^2)/E_o \right]^1 \quad (4.1)$$

Nessa equação, E_r representa o módulo de elasticidade do composto, E_f o do filme, E_s o do substrato e E_o o do penetrador; ν_f , ν_s e ν_o os coeficientes de Poisson do filme, do substrato e do penetrador, respectivamente; t a espessura do filme e a o raio da área de contato projetada entre o penetrador e o composto. [32]. O parâmetro α pode ser obtido das curvas apresentada por King [47] que foram obtidas através do emprego da técnica de elementos finitos, considerando diversas configurações geométricas de penetradores.

Esse modelo explica satisfatoriamente as medidas de módulo de elasticidade realizadas em filmes finos de Al depositados sobre Si e vice-versa.

Outro modelo que deve ser destacado é o apresentado por Gao et al. [20,48], que se baseia no princípio de conservação de energia durante o processo de indentação e considera

a presença do filme como um fator de perturbação na medida do módulo de elasticidade do substrato.

Nesse modelo, o módulo de elasticidade do composto pode ser obtido pela equação:

$$E_r = E_s + (E_f - E_s) \cdot I_o(h/a) \quad (4.2)$$

Nessa equação, I_o é uma função do tipo:

$$I_o = \frac{2}{\pi} \arctg \xi + \frac{1}{2\pi(1-\nu)} \left[(1-2\nu) \xi \ln \frac{1+\xi^2}{\xi^2} - \frac{\xi}{1+\xi^2} \right] \quad (4.3)$$

onde $\xi = h/a$, é a razão entre espessura do filme e raio de contato.

Esse modelo também é aplicado com precisão para explicar os valores obtidos nas medidas de módulo de elasticidade em filmes finos de Al sobre substrato de Si.

Um dos modelos propostos para a dureza é aquele apresentado por Bhattacharya et al. [44], elaborado empiricamente pela observação de ensaios realizados em Al e Si. Duas equações são apresentadas; uma para filmes moles sobre substrato duro e outra para filmes duros sobre substrato mole, respectivamente:

$$\frac{H}{H_s} = 1 + \left(\frac{H_f}{H_s} - 1 \right) \exp \left\{ - \frac{(\sigma_f / \sigma_s) \left[\frac{t}{t_f} \right]^2}{(E_f / E_s) \left[\frac{t}{t_f} \right]} \right\} \quad (4.4)$$

$$\frac{H}{H_s} = 1 + \left(\frac{H_f}{H_s} - 1 \right) \exp \left\{ - \frac{(H_f / H_s)}{(\sigma_f / \sigma_s) (E_f / E_s) \left[\frac{t}{t_f} \right]} \right\} \quad (4.5)$$

Nestas equações, H representa a dureza do composto, E_f , E_s , são os módulos de elasticidade, σ_f , σ_s , as tensões de escoamento, H_f , H_s , as durezas, t a penetração e t_f a espessura do filme.

O modelo funciona satisfatoriamente para o par de materiais considerado, tendo inclusive reforçada a sua validade pela comparação dos resultados obtidos pela técnica dos elementos finitos [44].

Outro modelo é aquele proposto por Jonsson e Hogmark [49], que considera as contribuições da amostra e do substrato para o valor da dureza do composto, como proporcionais às áreas projetadas de contato entre o penetrador e os respectivos materiais:

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad (4.6)$$

Nesta equação, A representa a área da indentação e A_f e A_s as parcelas das áreas do filme e substrato que suportam a carga.

4.2 Resultados Obtidos neste Trabalho.

Em se tratando de cristais lamelares, realizamos dezenas de experimentos de nanoindentação em monocristais de iodeto de chumbo depositados sobre vidro, de espessuras variando entre 62 e 2050 nm, e cargas de 0,1 a 320 mN.

Os recursos oferecidos pelo Nanoindenter XP[®], que mede o deslocamento da ponta de diamante, através da variação da tensão entre as placas de um capacitor que possui uma delas móvel e acoplada à ponta, permite a determinação da espessura dos cristais com uma resolução da ordem de nanômetros, suficiente para medir espessuras muito finas, como a dos cristais de iodeto de chumbo.

Para verificação dos efeitos do substrato deve-se primeiro medir a espessura dos monocristais e posteriormente determinar as suas propriedades mecânicas. Para uma explanação sobre medidas de espessuras, ver o Apêndice B.

Para a determinação das propriedades mecânicas, realizam-se sobre os monocristais várias séries de indentações, normalmente na forma de uma matriz, com a finalidade de se determinar módulo de elasticidade e/ou dureza do composto.

Nem todas as indentações produzem resultados aceitáveis, pois em muitas delas ocorrem erros de medida, principalmente motivados pela falsa determinação da real posição da superfície do monocristal. Esses resultados devem ser abandonados, antes de se proceder à análise estatística das medidas.

Medidas realizadas em diversos cristais de diferentes espessuras (62, 78, 118, 140, 175, 190, 200, 294, 325, 330, 505, 550, 585, 650, 800, 1120 e 2050 nm), levaram aos resultados apresentados nos gráficos das figuras 4.1 e 4.2 para módulo de elasticidade e dureza versus penetração/espessura (h/t). Dos gráficos, podemos inferir que, para valores de h/t menores que 0,2, o módulo de elasticidade pode ser considerado praticamente igual ao módulo de elasticidade intrínseco do cristal; para valores de h/t entre 0,2 e 0,8, essa grandeza cresce consideravelmente com h/t e para valores superiores a 0,8, tende assintoticamente para o valor do módulo de elasticidade do substrato de vidro.

Com relação à dureza, esta se mantém num valor aproximadamente constante e igual à dureza do cristal para valores de h/t menores que 1, crescendo a partir daí até atingir o valor correspondente à dureza do substrato de vidro.

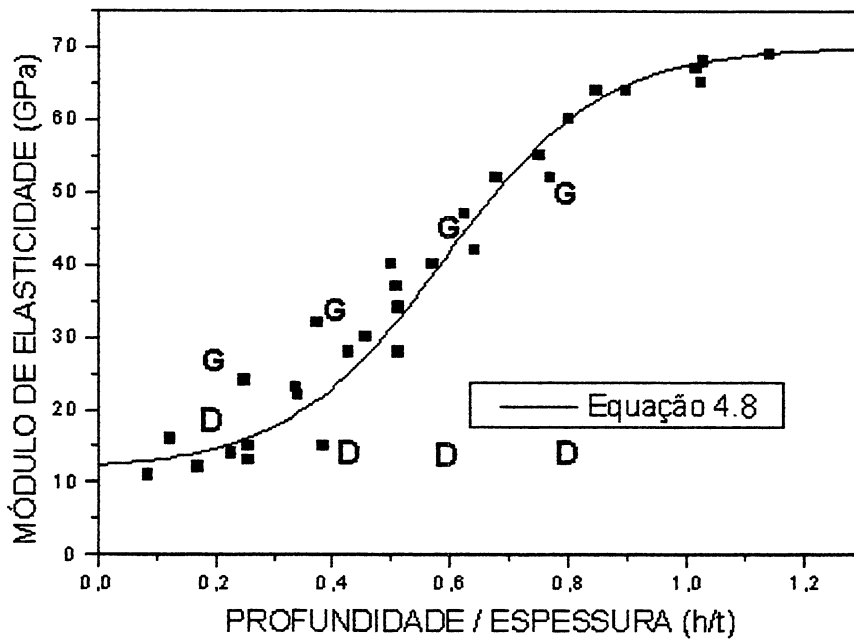


Fig. 4.1 Variação do módulo de elasticidade do iodeto de chumbo sobre substrato de vidro com a profundidade de penetração normalizada. G e D correspondem à aplicação dos modelos de Gao e Doerner.

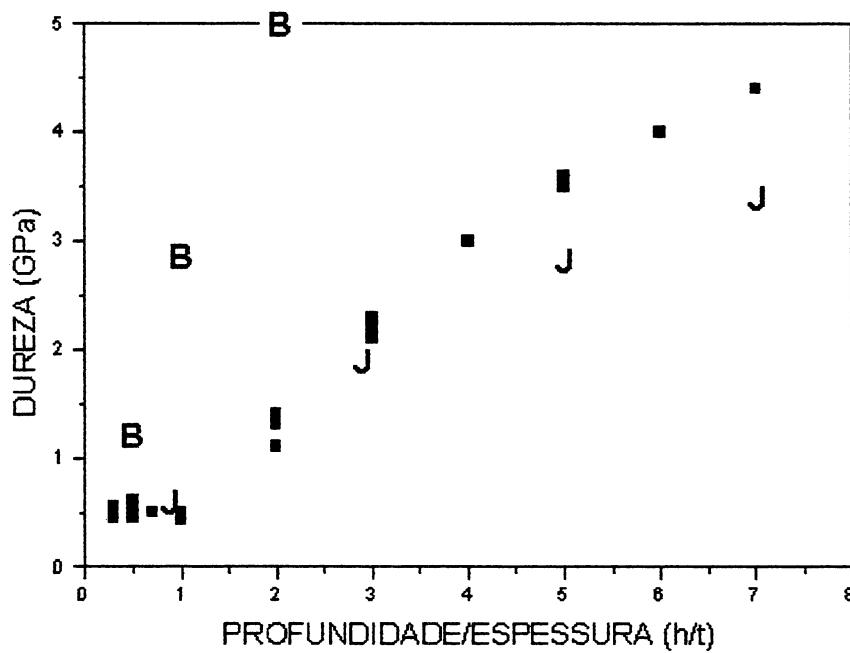


Fig. 4.2 Variação da dureza com a profundidade de penetração (h/t) em cristais de iodeto de chumbo sobre substrato de vidro. B e J correspondem à aplicação dos modelos de Bhattacharya e Jonsson.

Nas figuras anteriores, os pontos marcados com D, B, G e J correspondem às previsões dos modelos teóricos de Doerner, Bhattacharya, Gao e Jonsson, respectivamente. Nota-se que nenhum dos modelos considerados representa satisfatoriamente o comportamento mecânico do sistema iodeto de chumbo/vidro, embora funcionem com ótima precisão em sistemas mais conhecidos como alumínio/silício, por exemplo.

De fato, as características peculiares dos cristais lamelares de iodeto de chumbo, como a existência de um sistema de deslizamento existente na família de planos basais (0001), e a adesão interplanar decorrente de forças de van der Waals, opondo-se à repulsão eletrostática entre as camadas carregadas positivamente de átomos de iodo, dão a esse material propriedades mecânicas também peculiares.

4.3 Modelos Propostos neste Trabalho

Em relação ao módulo de elasticidade, uma análise do seu comportamento em relação à profundidade de penetração, leva à seguinte consideração para a elaboração de um modelo teórico para essa classe de materiais:

A configuração iodeto de chumbo sobre substrato de vidro pode ser comparada com uma associação de duas molas em série, uma com alto valor da constante k , correspondente ao substrato de vidro e outra de constante variável com a deformação, correspondente ao cristal de iodeto de chumbo.

Por analogia, podemos então estabelecer que o módulo de elasticidade do sistema pode ser dado por:

$$E = \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2} \quad (4.7)$$

onde E_2 corresponde ao módulo de elasticidade do substrato de vidro (~ 70 GPa) e E_1 ao módulo de elasticidade do iodeto de chumbo, que não é constante, mas varia com a profundidade de penetração da ponta no material, que comprime as lamelas umas de encontro às outras.

Admitindo-se um incremento no módulo de elasticidade, tal que:

$$dE = C E d(h/t) \quad (4.8)$$

então,

$$E_1 = E_{10} \exp (Ch/t) \quad (4.9)$$

onde E_{10} é o módulo de elasticidade do iodeto de chumbo desconsiderando-se o efeito do substrato (~ 16 GPa).

Desta forma, temos que :

$$E = \frac{E_2 \cdot E_{10} \exp(Ch/t)}{E_2 + E_{10} \exp(Ch/t)} \quad (4.10)$$

Esta equação concorda com os resultados experimentais apresentados na figura 4.1, para $C = 7,5$.

A inflexão na curva E versus h/t mostrada na figura 4.1, deve estar relacionada com a natureza das forças interlamelares, que determinam como varia o módulo de elasticidade E_1 com a aproximação entre as lamelas na direção c .

Na realidade, o potencial de interação inclui diversos termos [50]:

$$U = e^2/r^2 + b/r^n - c/r^6 \quad (4.11)$$

onde r representa a distância entre as lamelas e os termos se referem respectivamente à interação eletrostática, repulsão de origem essencialmente quântica devida à interpenetração de orbitais e a forças atrativas de van der Waals, consequência de momentos dipolares induzidos.

A aproximação das lamelas por efeito do carregamento, torna o segundo termo predominante e impõe um incremento ao módulo de elasticidade, de forma não linear.

Quanto à dureza, observa-se que o seu valor apresenta um comportamento também segmentado, que pode ser assim interpretado:

1. Para $h/t < 1$, enquanto o penetrador ainda não atingiu o substrato, a dureza medida é praticamente igual à dureza intrínseca do cristal, não sofrendo nenhuma influência apreciável do substrato. Isto se deve ao fato de que o cristal possui dureza muito menor que o substrato, e de que as deformações plásticas no cristal preferencialmente ocorrem em direções paralelas ao plano basal, devido ao sistema principal de deslizamento que governa o comportamento plástico desse material.

2. Para $h/t > 1$, inicia-se um contínuo crescimento nos valores medidos de dureza, pois agora o efeito do substrato resistir à ação do penetrador é predominante. O efeito do cristal resume-se apenas a um incremento no valor da penetração efetiva, correspondente à espessura do filme, t , para o cálculo da área projetada de contato quando da determinação da dureza:

$$H = \frac{P_{\max}}{24,5(t + h_s)^2} \quad (4.12)$$

Supondo-se que a dureza do substrato possa ser considerada como

$$H_s = (P - P_1) / 24,5 \cdot h_s^2 \quad (4.13)$$

onde,

$$P_1 = 24,5 \cdot H_f \cdot t^2 \quad (4.14)$$

chegamos à seguinte equação para o módulo do composto:

$$H = \frac{1}{\left(\frac{(1 - t/h)^2}{H_s \cdot (1 - t/h)^2 + H_f \cdot (t/h)^2} \right) \cdot \left(1 + \frac{t/h}{1 - t/h} \right)^2} \quad (4.15)$$

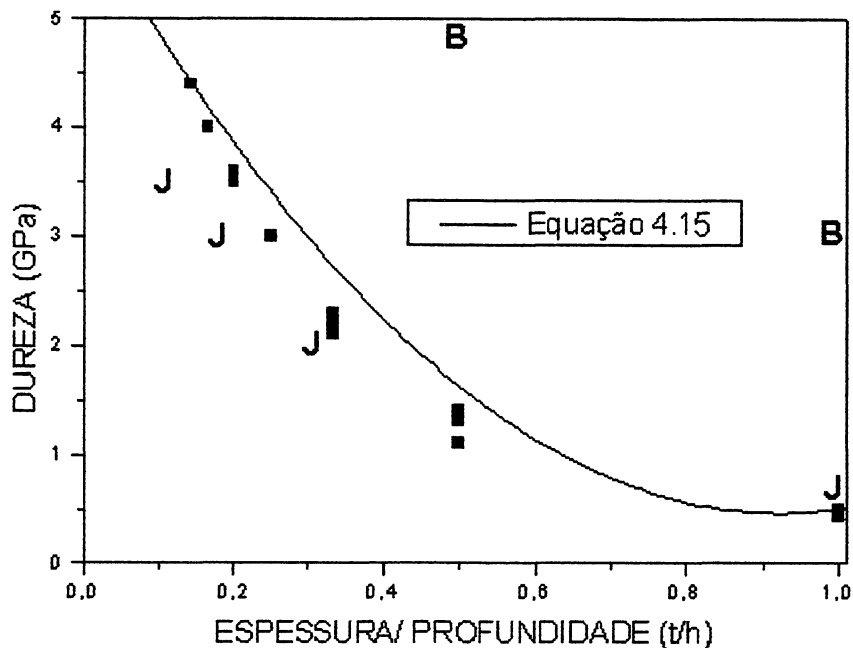


Fig. 4.3 Variação da dureza com a profundidade de penetração (t/h) em cristais de iodeto de chumbo sobre substrato de vidro.

Devemos considerar na análise dos dados experimentais, que os monocristais de iodeto de chumbo tem módulo de elasticidade e dureza bem menores que os correspondentes do substrato de vidro, o que restringe a aplicação dos modelos aqui apresentados.

Outros fatores também influem nas medidas, como a ocorrência de excursões abruptas do penetrador no interior dos cristais de iodeto de chumbo, fenômeno peculiar à classe de cristais lamelares.

Efeitos de empilhamento de material ao redor das indentações também alteram as medidas de módulo de elasticidade e dureza, no entanto, esse efeito se manifesta tanto para indentações com altas como com baixas cargas, não alterando os valores relativos dessas propriedades, o que não invalida a análise qualitativa de variação nos seus valores com a profundidade de penetração. A equalização dos valores pode ser feita aplicando-se o fator de correção ϕ para o iodeto de chumbo, conforme será visto no capítulo 6, obtido através da análise das imagens das indentações realizadas por microscopia eletrônica de varredura.

Efeito da anisotropia observada nos valores de dureza devida à posição angular do penetrador em relação ao sistema principal de deslizamento dos monocristais, também pode ser eliminado, ou pelo menos minimizado, posicionando-se os cristais sempre da mesma forma em relação às faces do penetrador, ou efetuando-se um grande número de medidas, girando-se a amostra, para se obter um valor médio confiável.

5 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO ELASTO-PLÁSTICA EM CRISTAIS LAMELARES

5.1 Excursões em Monocristais

A indentação de cristais lamelares apresenta um fenômeno peculiar a esta classe de materiais, que é o deslocamento abrupto do penetrador para o interior do cristal durante o carregamento, e que ocorre em intervalos aleatórios de tempo [51-55]. Essas excursões abruptas do penetrador, conhecidas como “*pop-ins*” são responsáveis pela deformação plástica e estão relacionadas com a quebra de lamelas e seus subsequentes deslizamentos na direção radial, para fora da área situada sob o penetrador. Na figura 5.1 apresentamos uma curva típica carga versus penetração para o seleneto de índio, mostrando a ocorrência de três excursões bem definidas.

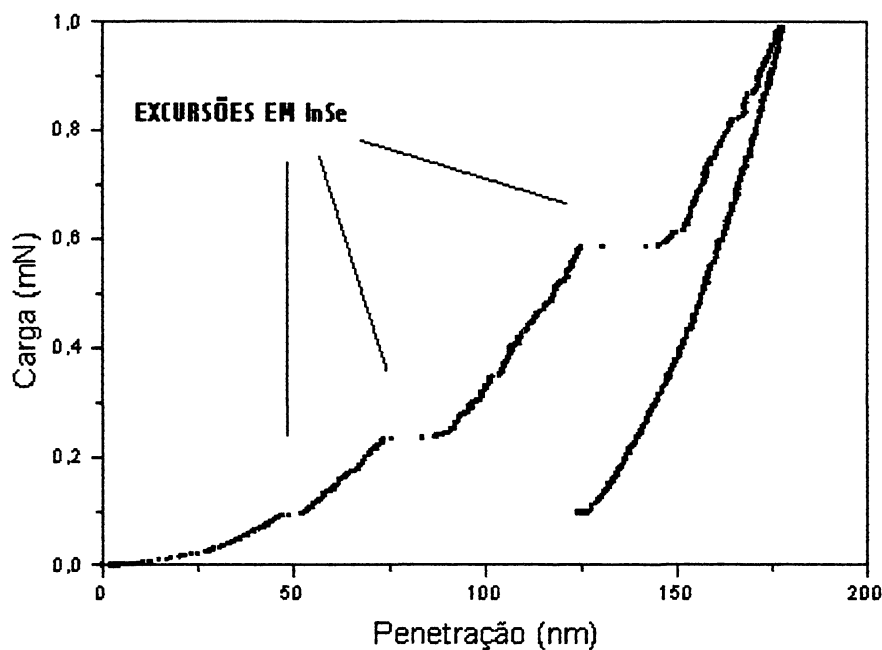


Fig. 5.1 Curva versus carga penetração típica de um cristal lamelar mostrando a ocorrência de excursões.

Outros materiais monocristalinos também apresentam deslocamentos semelhantes. Corcoran et al [51,52] observou que monocristais de ouro apresentam esses fenômenos de deformação plástica quando indentados nas superfícies (111), (110) e (100), e explicaram o fenômeno em termos de múltiplas nucleações de discordâncias que têm efeito em planos de deslizamento característicos. Interpretaram as excursões da ponta como o efeito da ativação de fontes de discordâncias do tipo Frank-Read, que atuam até que as tensões internas, intensificadas pela carga aplicada, entrem novamente em equilíbrio.

A equação 5.1 propõe uma relação entre a carga aplicada, na qual ocorre a excursão, e a extensão do deslocamento esperado do penetrador até a desativação da fonte de discordâncias.

$$P = \frac{3 \pi a}{2C(\alpha)} \left\{ \frac{\mu_s b}{2} \left[1 + \frac{N}{\pi(\alpha-1)} \right] \right\} \quad (5.1)$$

Nesta equação, N representa o número de discordâncias produzidas na excursão, b é o módulo do vetor de Burgers, a é o raio de contato entre o penetrador e a amostra, μ_s é o módulo de cisalhamento do material indentado, e C(α) é um termo geométrico igual a 0,119 para $\alpha = 4$, onde α é a posição da superdiscordância N.b tomada em unidades de a.

Tromas et al [56] observaram o fenômeno durante indentação em MgO relacionando-o com o primeiro estágio de deformação plástica durante a nanoindentação, através da formação e propagação de discordâncias em regiões próximas ao penetrador. Um modelo tridimensional foi desenvolvido a partir dessas considerações, obtendo-se um valor crítico de pressão para iniciar a excursão de 58 GPa, o qual é da ordem de grandeza dos resultados experimentais.

Bahr et al. [57] realizaram experimentos envolvendo indentação de tungstênio e uma liga de ferro (Fe-3%Si) observando que as extensões das excursões poderiam ser previstas como uma função da carga em que elas ocorrem, usando um modelo de superdiscordâncias.

Richter et al. [37] investigaram um material lamelar, a grafita pirolítica altamente orientada, observando que para pequenas cargas a deformação verificada era predominantemente elástica, mas, para cargas maiores, superiores a 1240 μN , a tensão induzida era suficiente para quebrar as lamelas e dar início à deformação plástica. Realizaram nanoindentações com diferentes cargas máximas, variando de 350 μN até 1500 μN e observaram que para cargas inferiores a 1240 μN , apenas deformação elástica ocorria, mas acima desse valor, excursões da ordem de 130 camadas atômicas foram identificadas. Atribuíram essa ocorrência à quebra das camadas atômicas, provocada pela carga aplicada de suficiente valor.

Suresh et al. [58] observaram a ocorrência de excursões em filmes finos de cobre e Mattoso et al. [59] em filmes de ferro, ambos sobre substrato de silício.

Muito embora os monocristais de estruturas tridimensionais apresentem excursões, estas acontecem apenas superficialmente, ao contrário dos cristais lamelares onde elas aparecem em qualquer profundidade de penetração da ponta. As estruturas tridimensionais, em comparação com as lamelares, geralmente apresentam maior estabilidade, como se verifica no caso clássico em que se comparam cristais de grafita e diamante, ambos

formados exclusivamente por átomos de carbono, porém com propriedades mecânicas contrastantes.

5.2 Resultados Obtidos neste Trabalho para Cristais Lamelares

Neste trabalho, cristais lamelares de iodeto de chumbo (PbI_2), sulfeto de nióbio (NbS_2), grafita, mica, seleneto de índio ($InSe$) e seleneto de gálio ($GaSe$) foram submetidos à técnica de nanoindentação, apresentando todos eles o fenômeno da excursão abrupta da ponta (*pop-in*) durante o semi-ciclo de carregamento. As figuras 5.2 a 5.7 reúnem os gráficos carga versus penetração típicos desses seis materiais, para efeito de comparação.

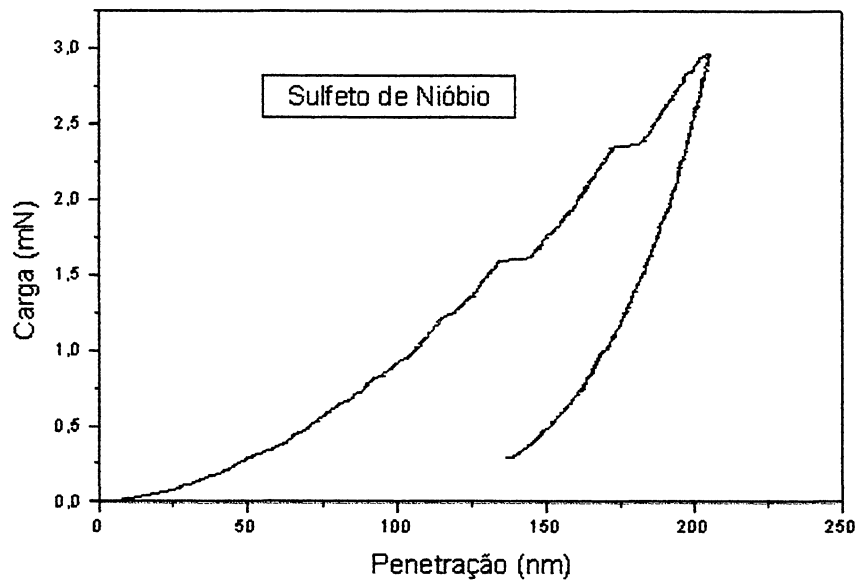


Fig. 5.2 Carga versus penetração para sulfeto de nióbio, mostrando a ocorrência de excursões.

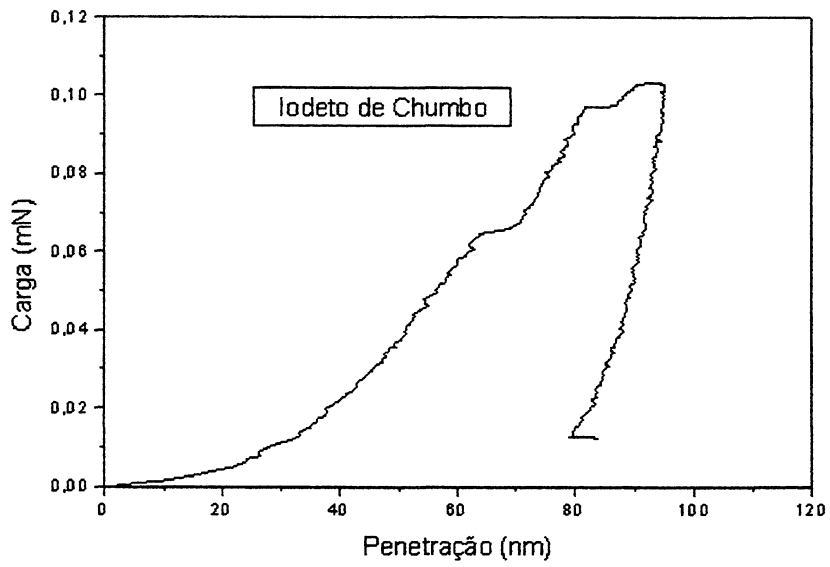


Fig. 5.3 Carga versus penetração para iodeto de chumbo, mostrando a ocorrência de excursões.

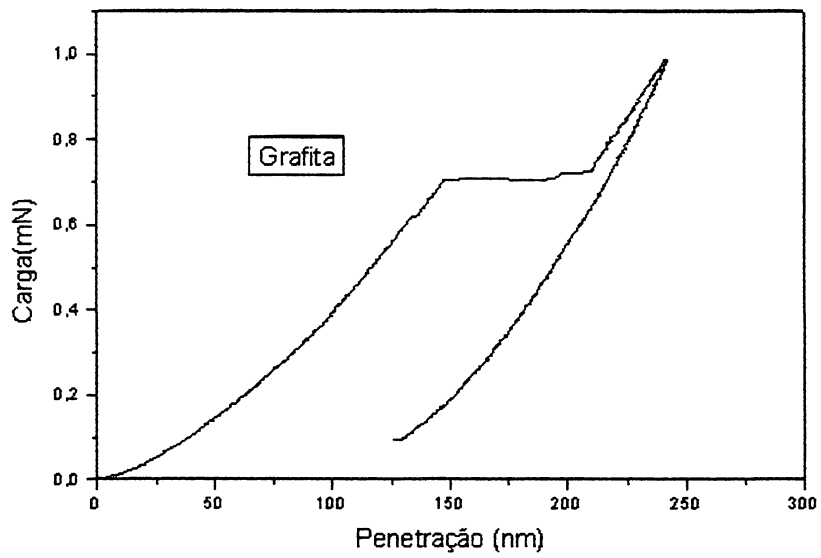


Fig. 5.4 Carga versus penetração para grafita, mostrando a ocorrência de excursões.

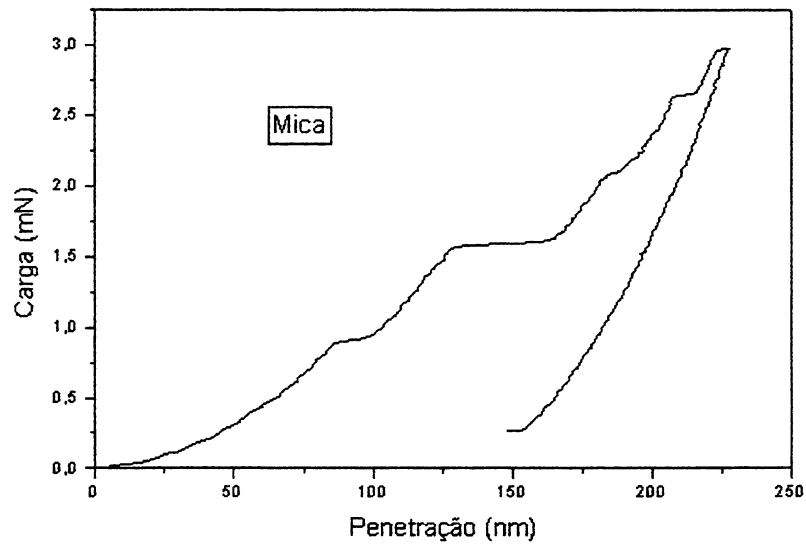


Fig. 5.5 Carga versus penetração para mica, mostrando a ocorrência de excursões.

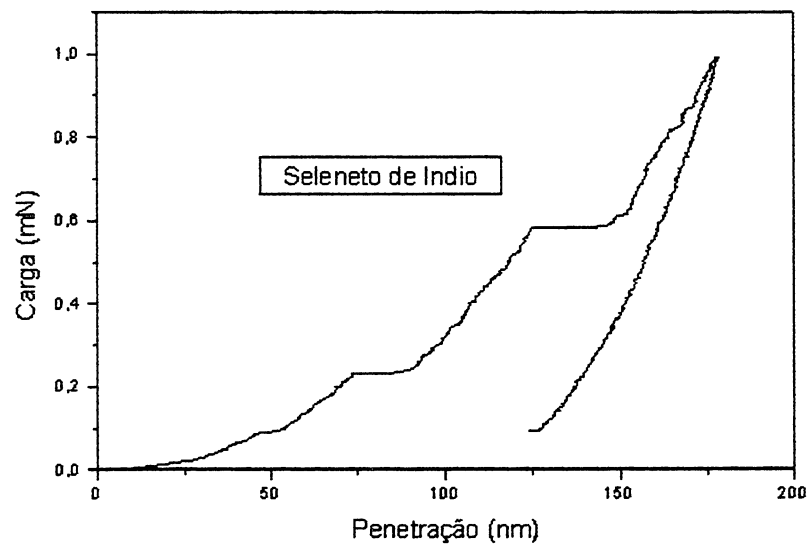


Fig. 5.6 Carga versus penetração para seleneto de índio, mostrando a ocorrência de excursões.

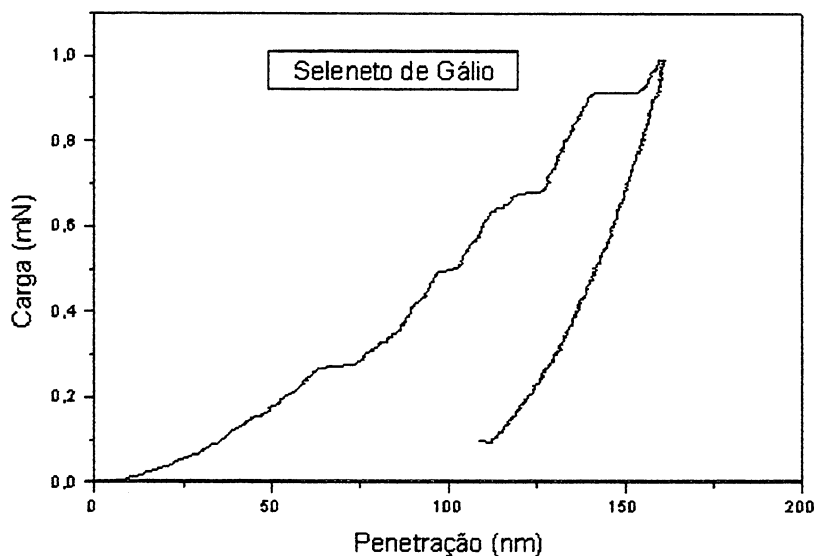


Fig. 5.7 Carga versus penetração para seleneto de gálio, mostrando a ocorrência de excursões.

Apesar das propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade apresentarem diferentes valores para cada material, as excursões sempre estão presentes e se constituem no mais significativo mecanismo de deformação plástica. Devido à característica lamelar desses materiais, em que as camadas atômicas unitárias estão ligadas por forças fracas do tipo van der Waals, espera-se que durante a indentação, que se faz perpendicularmente a essas camadas, ocorra a quebra das mesmas sempre que a tensão induzida pelo penetrador atinja um determinado valor, suficiente para superar a tensão crítica de cisalhamento. Ocorre então a quebra das ligações químicas existentes entre os átomos de uma mesma camada e seções da lamela se desprendem e deslizam para fora da região sob o penetrador, havendo intercalação das partes seccionadas entre os demais planos cristalinos.

Entre duas excursões sucessivas, predomina o caráter elástico de deformação, em que a energia se acumula pela aproximação das lamelas adjacentes, na mesma direção da penetração. Essa energia elástica acumulada na eventual deformação é que induz a ocorrência da excursão, sendo uma parte da energia acumulada sob a forma de deformação plástica e a restante restituída ao material.

Evidentemente, durante uma excursão, a quebra de ligações e deslizamentos de lamelas não devem ser os únicos responsáveis pela deformação plástica, mas a nucleação de discordâncias e sua multiplicação, também devem ocorrer durante o carregamento [60].

A excursão, propriamente dita, se caracteriza por um deslocamento do penetrador, no mínimo igual à distância interlamelar, medido na direção *c* do cristal, perpendicular ao plano da lamela ou plano basal.

Em resumo, devido à característica altamente anisotrópica dos cristais lamelares, a deformação elástica ocorre preferencialmente na direção *c*, pela aproximação das lamelas e a deformação plástica pela quebra de ligações químicas e deslizamentos de seções desprendidas de lamelas por entre os planos basais, na direção perpendicular a *c*.

Importância fundamental tem a primeira excursão detectada durante o semi-ciclo de carregamento. Supõe-se que antes dessa ocorrência, a deformação seja preferencialmente elástica, sendo a primeira excursão aquela que determina o início da deformação plástica, evidenciando que foi atingido o valor crítico da tensão de cisalhamento das lamelas. Um tratamento estatístico é dado a este primeiro evento para dois dos materiais lamelares analisados.

Neste trabalho, de um total de trinta indentações realizadas em cristal de sulfeto de nióbio, observou-se que a primeira excursão ocorre com maior frequência para cargas entre 500 e 590 μN e profundidades de penetração entre 80 e 89 nm. Os gráficos apresentados na figura 5.8 apresentam as distribuições correspondentes.

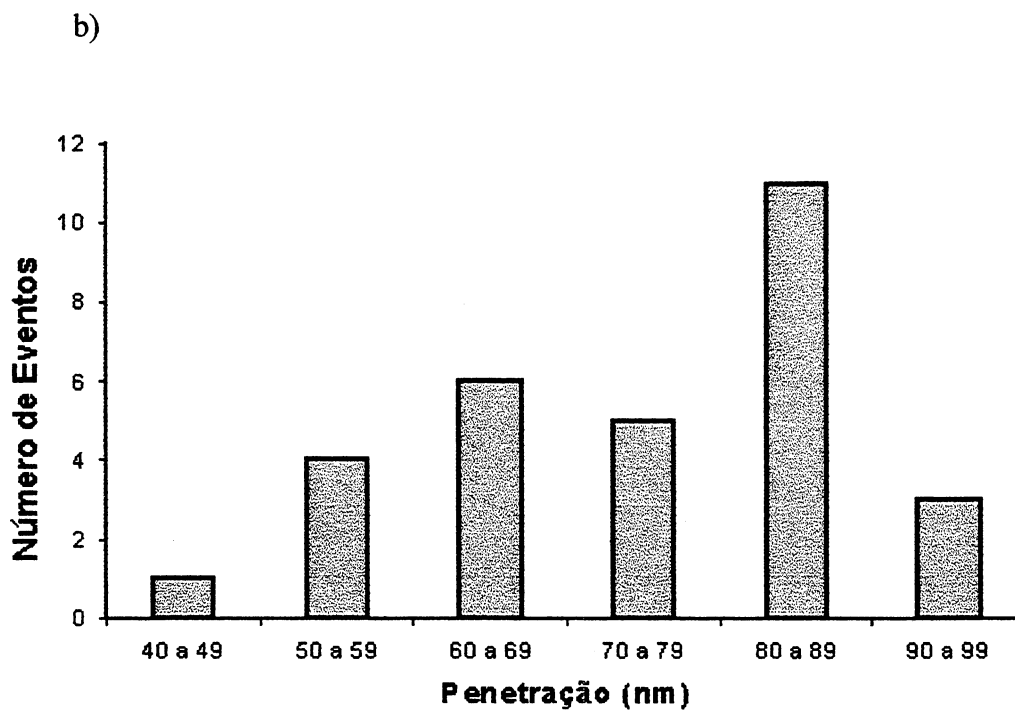
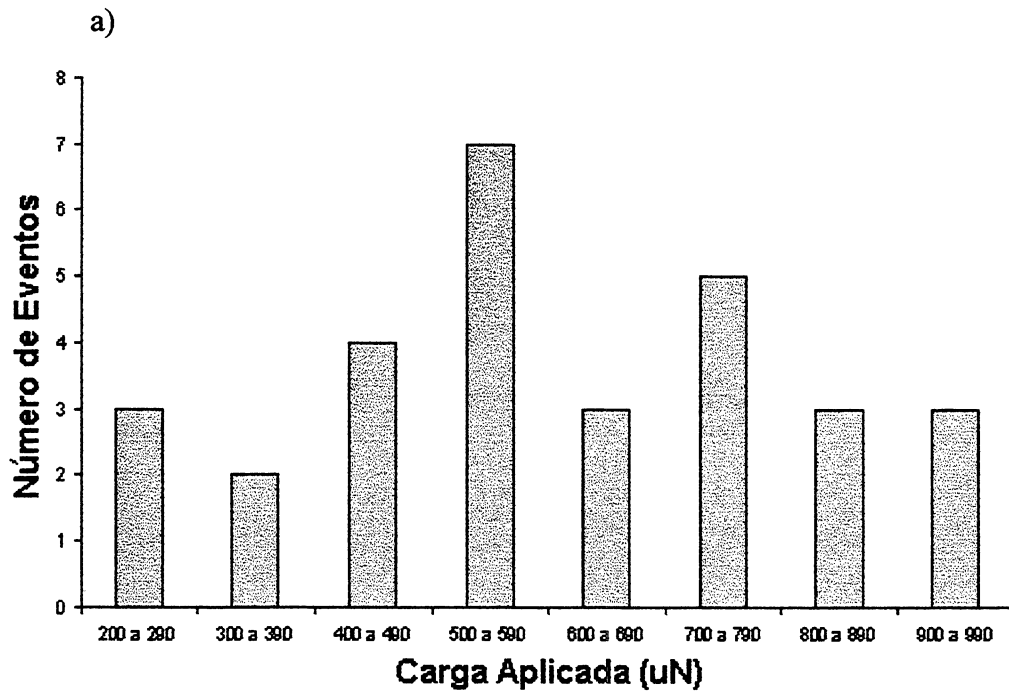


Fig. 5.8 Gráfico de distribuição da primeira excursão em sulfeto de nióbio em função da carga aplicada (a) e penetração (b).

A profundidade média de penetração da ponta durante a excursão, tomada em relação a esta série de testes, foi de 4,12 nm, com desvio padrão de 1,6 nm,

correspondendo à ruptura de 4 a 8 camadas atômicas, quando se leva em consideração que para este material a distância interlamelar é igual a 0,6 nm.

A figura 5.9 mostra a ocorrência de uma excursão através da função penetração da ponta versus tempo, para um carregamento linear. Antes da ocorrência deste primeiro evento, a deformação elástica é predominante.

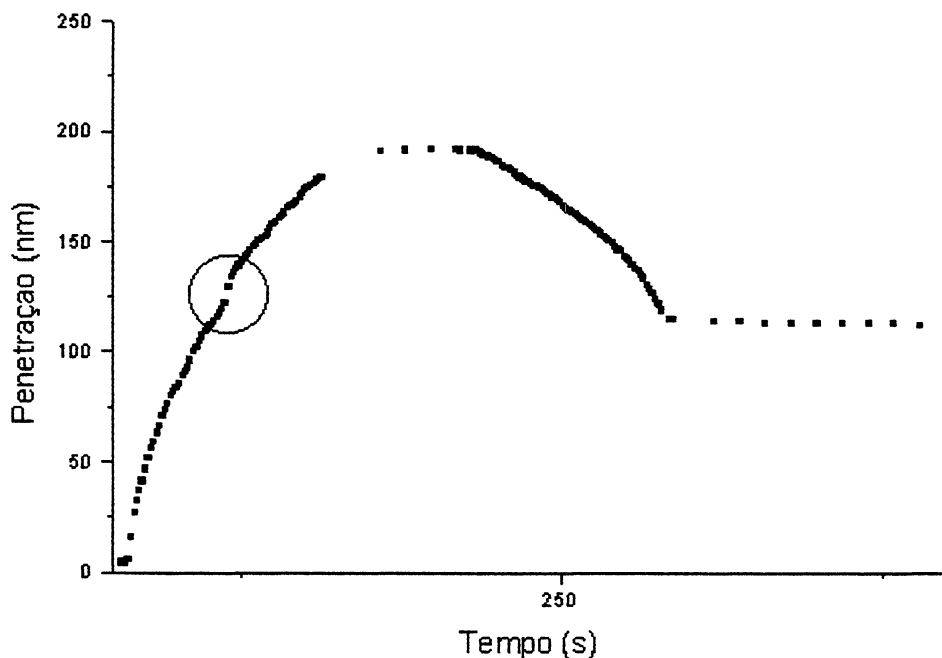


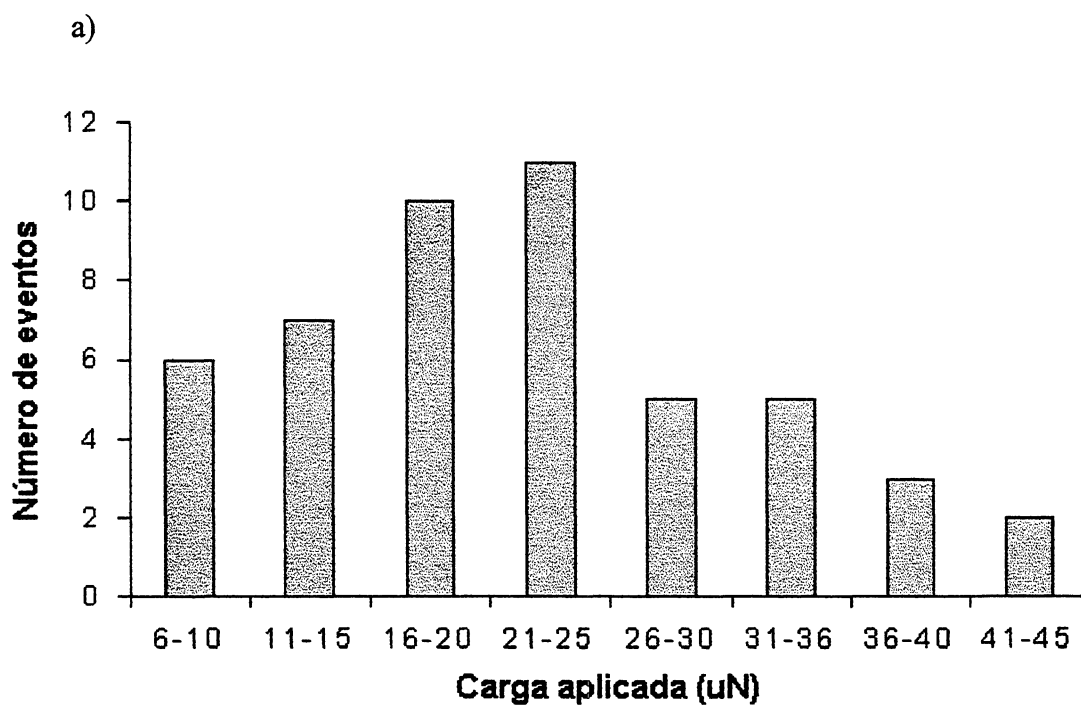
Fig. 5.9 Penetração versus tempo em sulfeto de nióbio

Verificou-se que, mesmo sob pequenas cargas, o retorno do material indentado à sua forma original não é total, o que indica que pequena deformação plástica já tem efeito, provavelmente pela acomodação de discordâncias já presentes no material ou então geradas durante a indentação ou até mesmo durante o choque entre o penetrador e o material, já que o mesmo se realiza com transferência de energia cinética da ponta para a superfície indentada.

Experimentos realizados com arseneto de gálio e tungstênio [54] revelam que velocidades de aproximação do penetrador da ordem de 10 nm/s, o que equivale a uma energia cinética de impacto de 2,3 eV, produzem pequenas excursões durante o semi-ciclo de carga, enquanto que velocidades menores que 4 nm/s, correspondentes a energias menores que 0,4 eV, produzem apenas uma única, bem determinada e reproduzível excursão durante o carregamento. A explicação estaria no fato de que durante o impacto da ponta com maiores energias, discordâncias seriam geradas logo abaixo da região de colisão, proporcionando meios de deformação plástica diferentes daqueles obtidos pela ruptura de camadas, que caracterizam as excursões.

Para analisar esse efeito foi realizada neste trabalho uma série de indentações em cristais de iodeto de chumbo, onde se estabeleceu a velocidade de aproximação para o penetrador em 1 nm/s, 5 nm/s e 10 nm/s, porém não foi encontrado nenhum efeito significativo sobre a ocorrência de excursões. Desta forma, utilizou-se velocidade de aproximação de 10 nm/s em todas as medidas subsequentes.

Dos 60 experimentos realizados em iodeto de chumbo, com carga máxima aplicada de 50 μN e profundidade de penetração máxima da ordem de 50 nm, 52 apresentaram excursões bem definidas, com um valor médio de 2,68 nm de extensão, com desvio padrão de 0,76 nm, o que corresponde de 3 a 5 camadas atômicas rompidas. Os dados estatísticos referentes à distribuição desta primeira excursão estão apresentados nos gráficos da figura 5.10



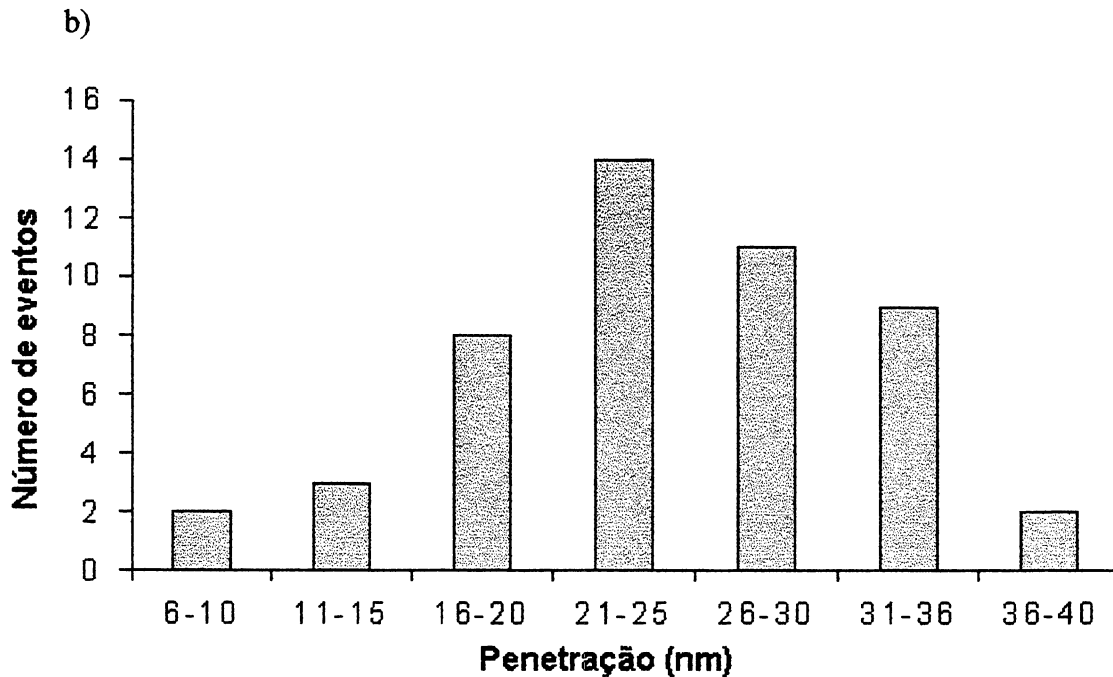


Fig. 5.10 Gráficos de distribuição da primeira excursão em iodeto de chumbo em função da carga aplicada (a) e penetração (b).

5.3 Modelo da Superdiscordância

O modelo da superdiscordância apresentado por Corcoran et al [52] para justificar a ocorrência das excursões em monocristais de ouro, baseando-se na hipótese da nucleação de discordâncias pela ativação de fontes de Frank-Read, apresenta alguns aspectos interessantes, muito embora não possa ser aplicado na sua totalidade para cristais lamelares.

Aplicando-se a equação 5.1 para cristais de sulfeto de nióbio, e tomando $N \cdot b$ como a soma das excursões ocorridas abaixo da carga P , $\mu_s = E / 2(1 + \nu)$, com $E = 70$ GPa, $\alpha = 4$ e $C(\alpha) = 0,119$, obtemos para a carga P normalizada pelo raio de contato $a = h/0,226$, onde h é a profundidade de penetração da ponta onde ocorre a excursão,

$$\frac{P}{a} = 358 + 3,26 \cdot 10^{10} Nb \quad (5.2)$$

Por sua vez, a regressão linear aplicada sobre os dados experimentais obtidos de uma série de trinta indentações com carga máxima de 3 mN, leva a:

$$\frac{P}{a} = 1.800 + 5,6 \cdot 10^{10} Nb \quad (5.3)$$

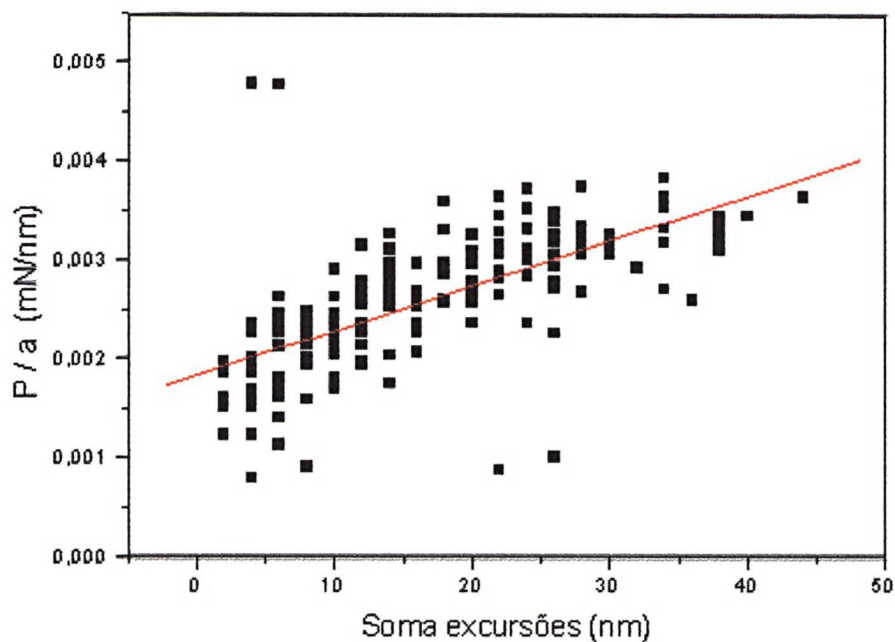


Fig. 5.11 Carga versus soma dos deslocamentos ocorridos nas excursões antecedentes.

O coeficiente linear da equação, que está diretamente relacionado com a tensão necessária para a ativação das fontes de Frank-Read, obtido experimentalmente é cerca de 5 vezes maior do que o previsto em 5.1.

O coeficiente angular, por sua vez, se aproxima bastante do valor teórico.

A relação entre o módulo de cisalhamento μ_s e o módulo de elasticidade E , utilizado para a obtenção da equação 5.2 é válida para materiais isotrópicos [61] o que não é o caso de cristais lamelares, onde são significativas as deformações através de deslizamento de lamelas sobre o plano basal, por serem fracamente ligados por forças de van der Waals.

Não seriam apenas as fontes de Frank-Read as responsáveis pela deformação plástica em cristais lamelares, mas um outro mecanismo deve ocorrer. Esse mecanismo considera a quebra de lamelas do cristal e o seu deslizamento entre outras lamelas num processo de intercalação. Podemos considerar um novo tipo de movimento de discordâncias onde as lamelas se movem perpendicularmente ao eixo c , requerendo para isso, pouca energia. [36].

Os dois mecanismos, multiplicação de discordâncias por ativação de fontes de Frank-Read e a quebra e deslizamento de lamelas no plano basal, seriam então fenômenos concorrentes na deformação de cristais lamelares, em relação à energia absorvida.

Análise da Energia a Partir de Resultados Obtidos neste Trabalho.

Durante a ocorrência da excursão, a energia utilizada pode ser determinada aproximadamente pela área FABE da curva carga versus penetração mostrada na figura 5.12, onde se comparam as curvas de um experimento em que não ocorre a excursão (OAD) com outro em que a excursão aparece no final do semi-ciclo de carregamento (OABC).

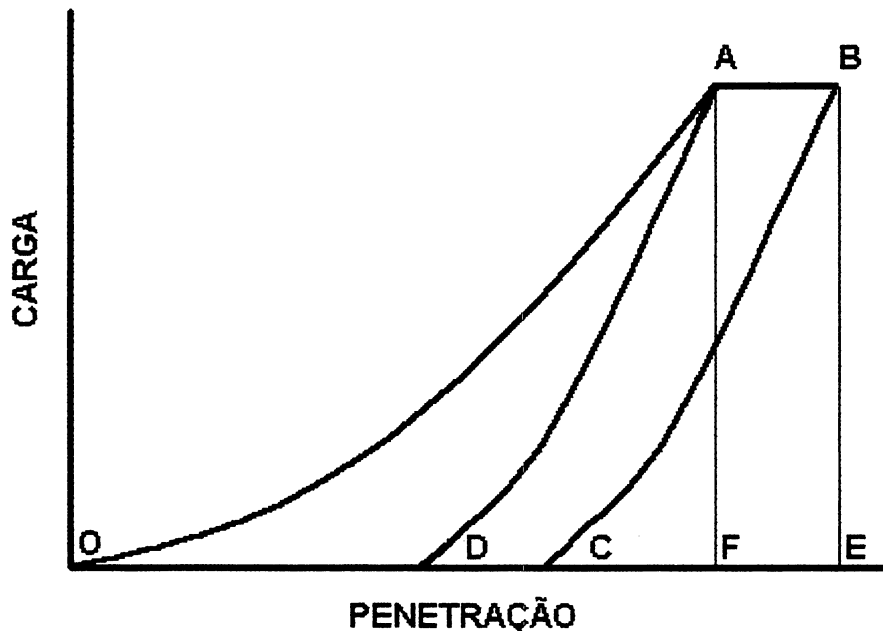


Fig. 5.12 Energia da excursão

Na figura podemos relacionar as áreas sob a curva com as energias responsáveis pelas deformações elástica e plástica, incluindo nesta última a energia utilizada para a excursão:

OABE	energia total incluindo a excursão
CBE	energia elástica recuperada
OABC = OABE - CBE	energia plástica incluindo a excursão
OAF	energia total desconsiderando a excursão
DAF	energia elástica recuperada
OAD = OAF - DAF	energia plástica desconsiderando a excursão
DABC ~ FABE = OABC - OAD	energia utilizada durante a excursão.

Desta forma, podemos relacionar a energia utilizada na excursão com a área sob o patamar da curva carga versus penetração, ou seja:

$$E_{exc} = P \cdot \delta_{exc} \quad (5.4)$$

Esta energia deve ser suficiente para ativar e manter os mecanismos de deformação plástica, mais propriamente, a quebra das ligações químicas (E_Q), a energia elástica acumulada nas discordâncias (E_A) e a energia gasta em fricção interna, formação de trincas e outros processos de deformação (E_F).

Tomando como exemplo a excursão selecionada na figura 5.13, em cristal de iodeto de chumbo, calculamos a energia utilizada na excursão, obtendo 0,422 pJ. A energia requerida para a quebra das ligações químicas em uma lamela com a forma circular de raio 282 nm, que corresponde ao perímetro de contato para profundidade de penetração de 64 nm, e dividida em três partes iguais, conforme a simetria da ponta Berkovich, é de aproximadamente 0,021 pJ. Nesta estimativa, consideramos que a energia para quebrar uma única ligação é de aproximadamente 7 eV [50] e que a área da porção da lamela deslocada coincide com a área sob pressão abaixo do penetrador [62]. Como a extensão da excursão é igual à espessura de aproximadamente 11 lamelas, podemos supor que a energia necessária nesse processo é de 0,231 pJ.

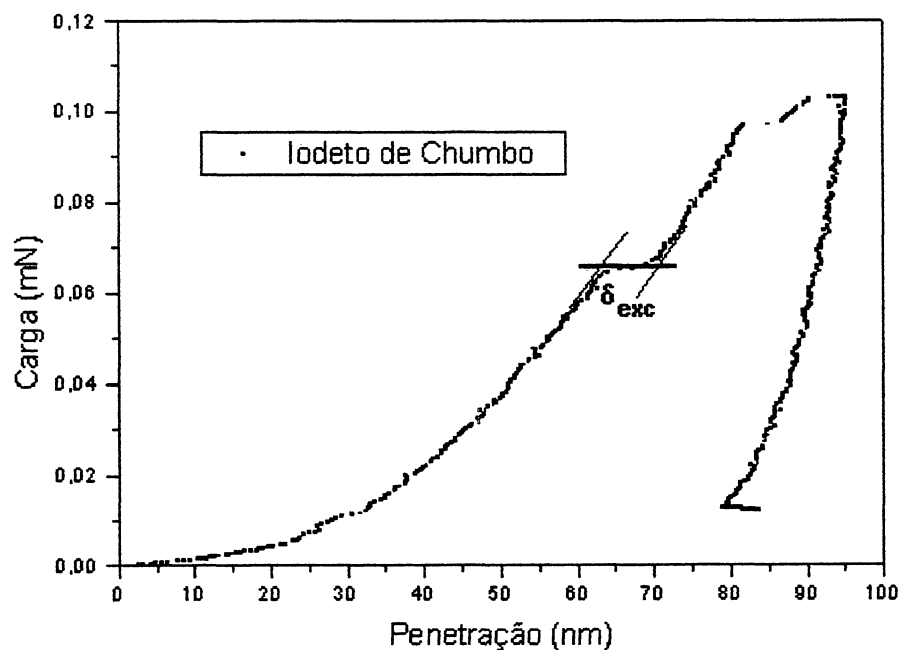


Fig. 5.13 Curva carga versus penetração mostrando a existência de uma excursão em iodeto de chumbo.

Além da quebra das ligações, as porções de lamelas assim criadas, deslizam através das outras lamelas do cristal e se acomodam criando discordâncias que acumulam energia na forma elástica, porém permanentemente. Essa energia também pode ser estimada através da equação [50]:

$$E_a = L \mu_s \alpha b^2 \quad (5.5)$$

Nesta equação, consideramos L como o comprimento do contorno circular da porção da lamela desprendida, α igual a 1, b o módulo do vetor de Burgers, como igual à distância interlamelar, representada na figura 5.14. Efetuando cálculos para a excursão em foco, obtemos o valor de 0,181 pJ.

Como se observa, a soma dessas energias (0,231 pJ + 0,181 pJ) ainda é menor do que a energia utilizada na excursão (0,422 pJ), o que, pelo menos, não contraria a tese formulada da deformação plástica, considerando-se este diferente mecanismo.

Devemos ainda considerar a energia utilizada para mover as porções de lamelas durante as intercalações, num processo de fricção interna. Entretanto, apenas forças fracas de van der Waals estão envolvidas, o que significa que baixas energias estão aí presentes.

No capítulo seguinte, que trata do efeito de empilhamento ao redor das indentações, pode-se observar, na figura 6.1 e outras micrografias apresentadas, evidências do movimento de lamelas no plano basal (0001).

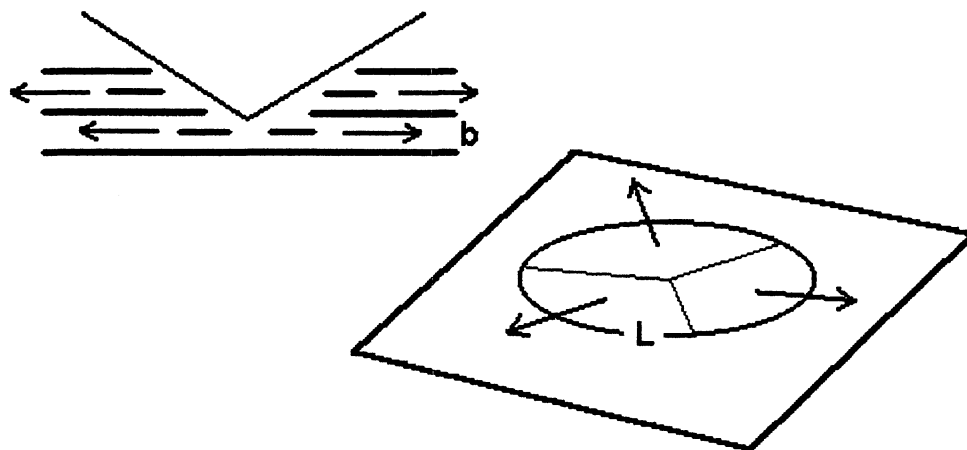


Fig. 5.14 Representações das seções de lamelas desprendidas sob o penetrador.

Convém notar que as excursões em cristais lamelares ocorrem para qualquer valor de carga aplicada, mesmo para altos valores de penetração, como ilustra a figura 6.12.

6 EFEITO DE EMPILHAMENTO NAS INDENTAÇÕES DE CRISTAIS LAMELARES.

6.1 *A Importância do Empilhamento.*

Nas medidas de dureza e módulo de elasticidade através da técnica de nanoindentação, nem sempre a área de contato entre o penetrador e a superfície da amostra, calculada através da medida da penetração, retrata com precisão a realidade. Além do fato de que o penetrador não tem a forma idealizada de uma pirâmide de base triangular, mas possui a ponta arredondada, pode ocorrer efeito de empilhamento ou afundamento de material ao redor da indentação, o que causa diferenças entre o valor medido e o valor real das grandezas.

Bolshakov et al. [5,63] estudaram a influência do empilhamento nas medidas de propriedades mecânicas através de técnica de nanoindentação, realizando também simulações com emprego do método de elementos finitos. O parâmetro observado foi a área de contato entre o penetrador e a superfície, a qual foi medida diretamente através da determinação da profundidade de penetração e através da simulação, onde foram encontradas diferenças de até 60%. A medida da área obtida experimentalmente pela profundidade através da curva carga versus penetração, subestima o seu real valor, superestimando portanto os valores da dureza e do módulo de elasticidade.

Bec et al.[64] descrevem um método que utiliza um equipamento desenvolvido em seu laboratório que acopla experimentos de nanoindentação com obtenção de imagens topográficas da região indentada. O ponto importante desse método é o fato de se poder obter imagens tridimensionais da amostra sem movê-la, após realizada a indentação. Com isso foi possível a determinação precisa da real área de contato. O método é ilustrado com os resultados obtidos na nanoindentação de lâminas de ouro.

Um novo método para calibração da forma do penetrador foi desenvolvido por McElhaney et al.[65], onde se considera, além da geometria da ponta, os efeitos de empilhamento (ou afundamento) de material ao redor das indentações. Esse método alia medidas de rigidez com a observação das imagens das indentações através de microscopia eletrônica de varredura. As aplicações experimentais foram realizadas em cobre e definido um parâmetro $\alpha = A_c/A_i$, relacionando as áreas real de contato (A_c) e a da seção reta do penetrador ($A_i = 24,5 h_c^2$), para determinações precisas de dureza e módulo de elasticidade.

Randall et al. [66], combinaram microscopia de força atômica e nanoindentação para caracterização de vários materiais, buscando uma determinação mais precisa da área de contato, além da obtenção de informações adicionais concernentes à resposta dos materiais numa escala nonométrica, tais como deformação elasto-plástica, trincas, transformação de fase, empilhamento ou afundamento, etc.

6.2 Resultados Obtidos neste Trabalho

No presente trabalho apresentamos, para os diversos materiais lamelares analisados, fotos obtidas das indentações através de microscopia eletrônica de varredura, e para o sulfeto de nióbio, resultados obtidos em microscopia de força atômica, como ferramenta complementar. Na maioria dos casos, verificou-se o aparecimento de empilhamento, e foram calculados os parâmetros de correção $\phi = (A_c / A_i)^{1/2}$, para os diversos tipos de materiais.

O valor da dureza deve ser corrigido dividindo-se o valor obtido por ϕ^2 e o valor do módulo de elasticidade, por ϕ .

As micrografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura para os seis materiais indentados. Iodeto de chumbo e mica exigiram metalização de superfície; os demais, por serem condutores ou semicondutores, dispensaram esse procedimento. As figuras 6.1 a 6.6 mostram as impressões deixadas pelo penetrador nos diversos materiais, evidenciando o aparecimento de empilhamento ao seu redor.

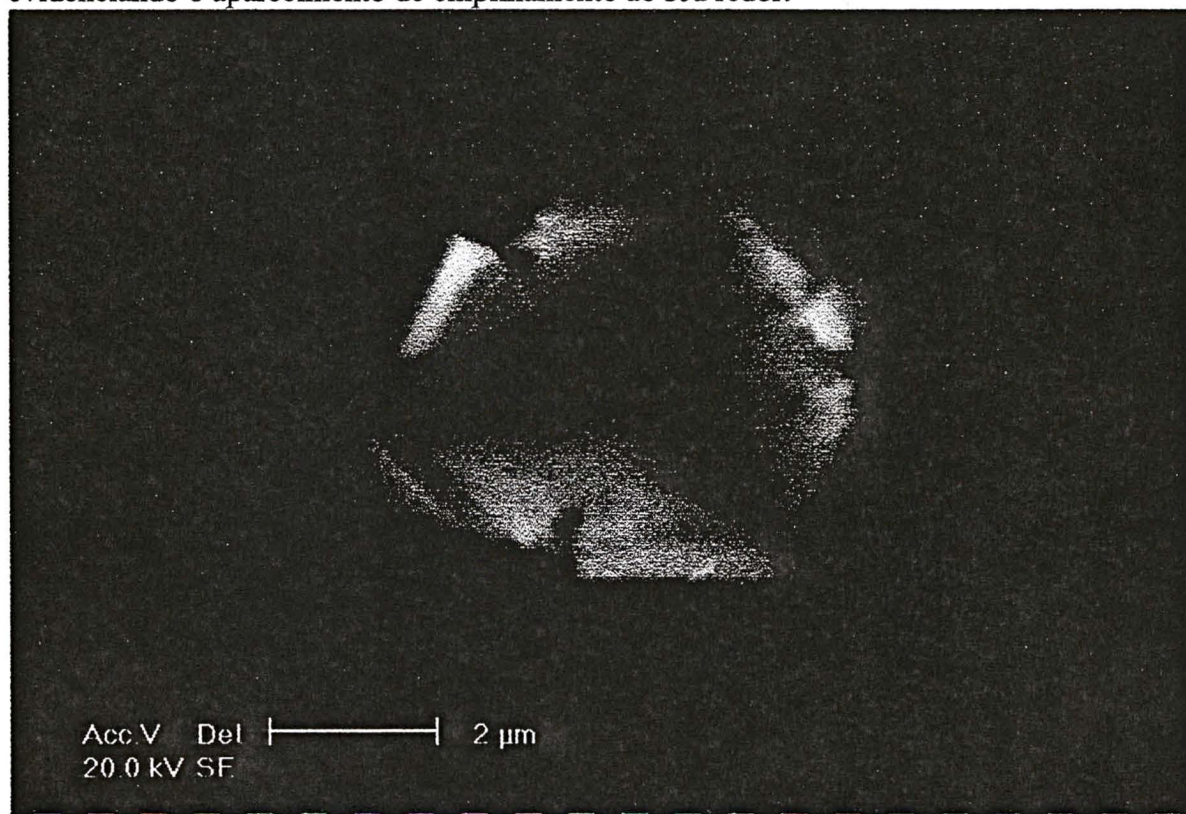


Fig. 6.1 Micrografia mostrando indentação em sulfeto de nióbio.

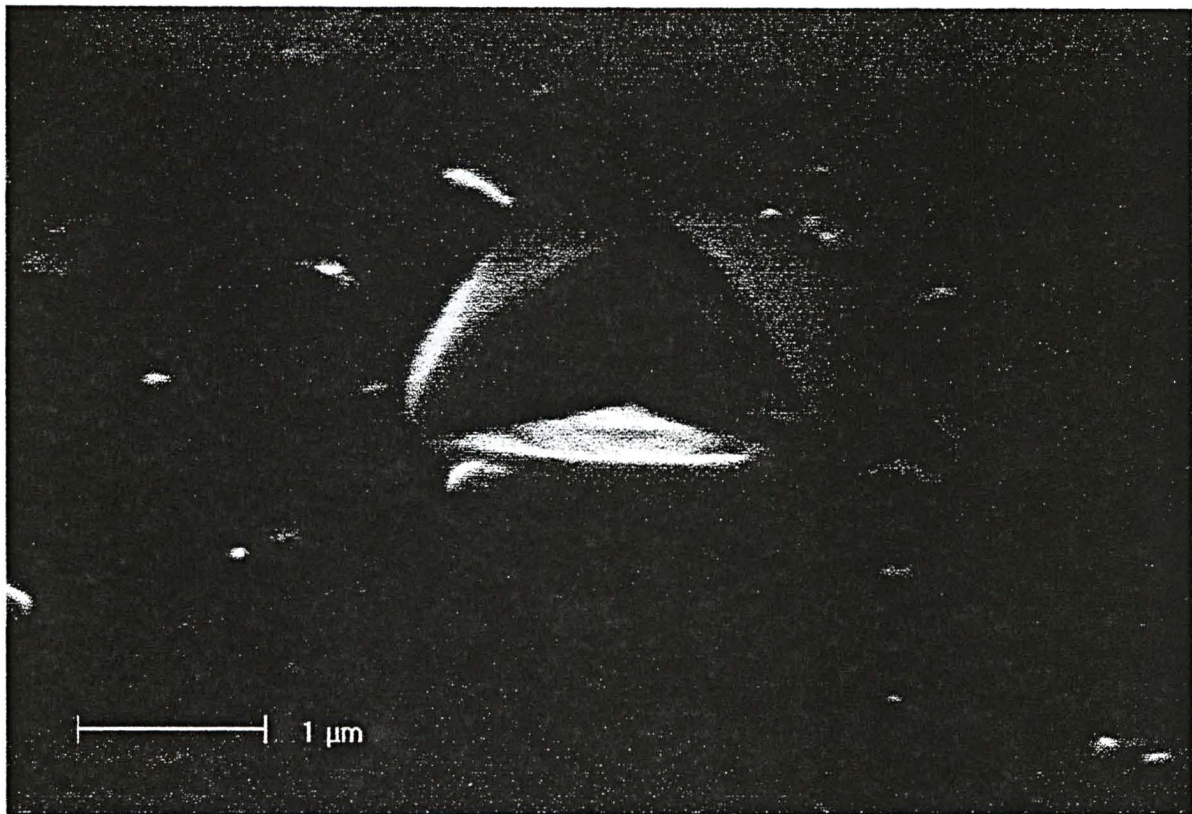


Fig. 6.2 Micrografia mostrando indentação em iodeto de chumbo

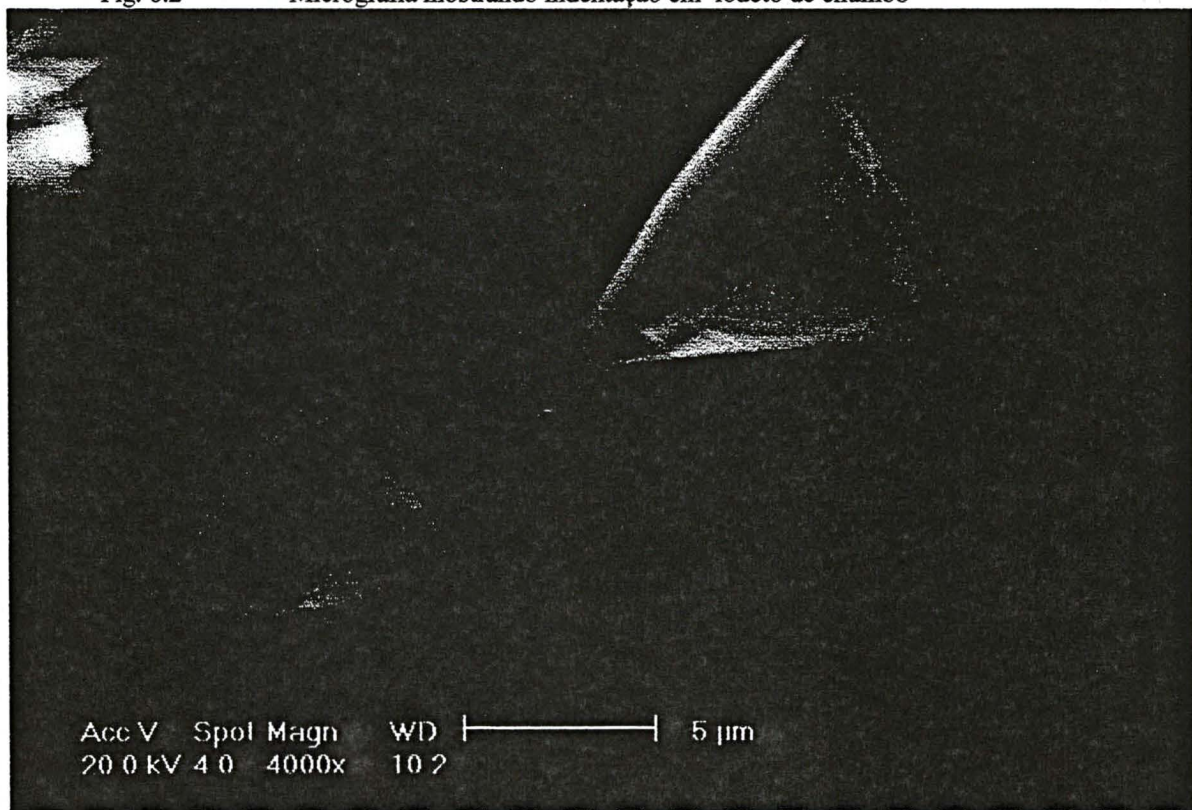


Fig. 6.3 Micrografia mostrando indentação em grafita.

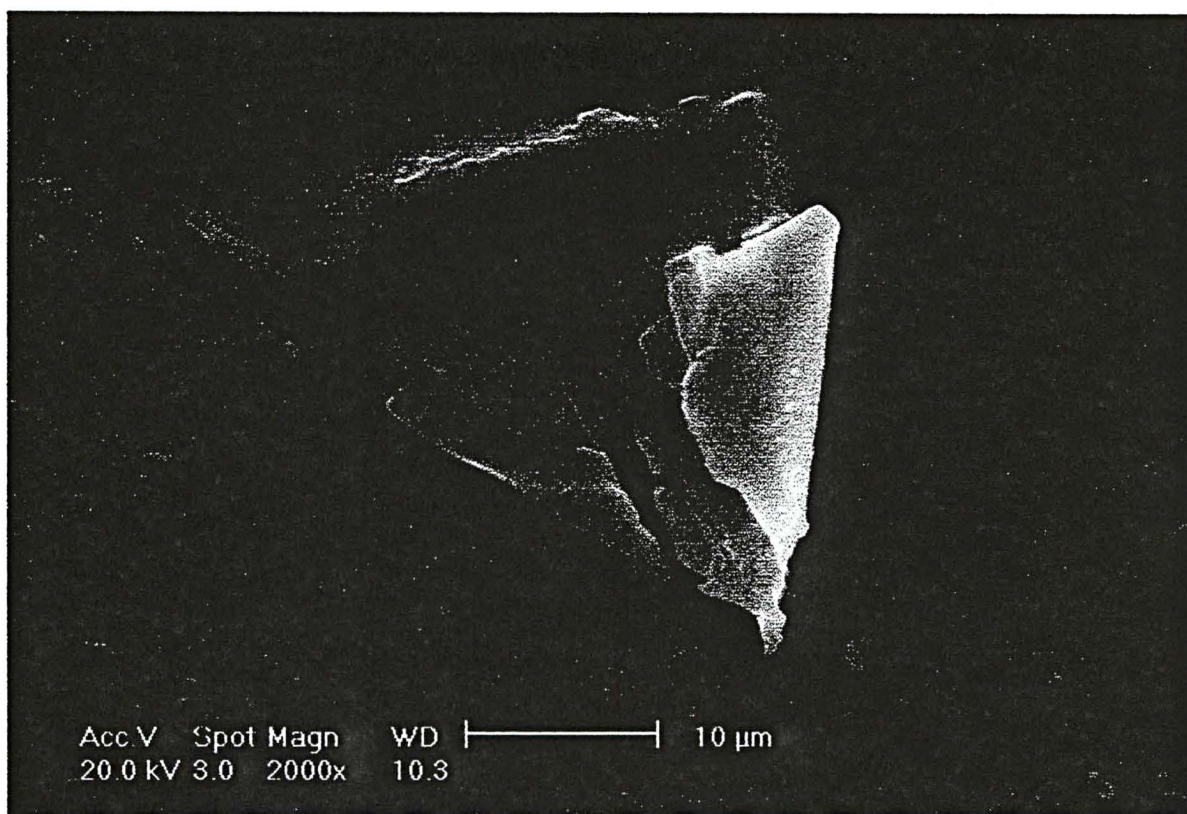


Fig. 6.4 Micrografia mostrando indentação em mica.



Fig. 6.5 Micrografia mostrando indentação em seleneto de gálio

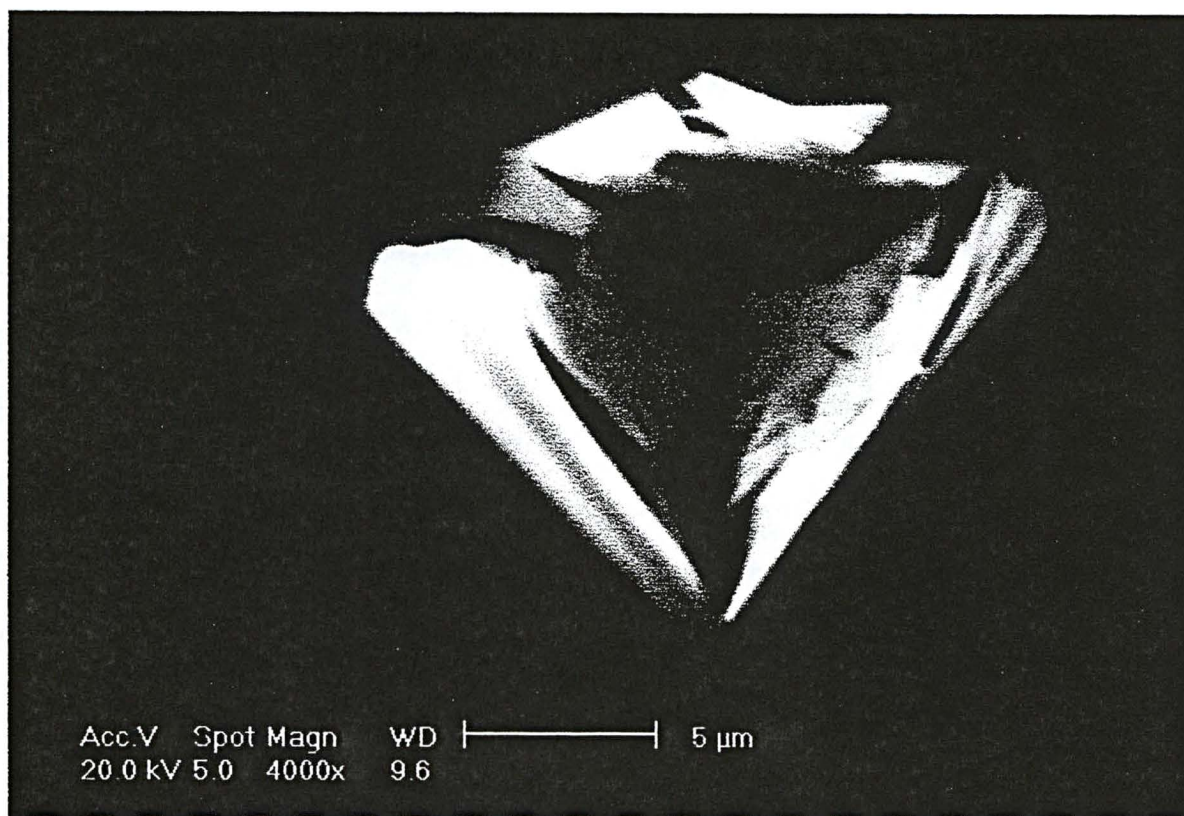


Fig.6.6 Micrografia mostrando indentação em seleneto de índio.

Para uma perfeita compreensão das informações contidas nas micrografias, é importante observar que o processo de microscopia eletrônica gera imagens como se fossem observadas do ponto de vista da fonte de elétrons, e iluminadas por uma fonte de luz localizada na posição do detetor de elétrons secundários, como mostra a figura 6.7.

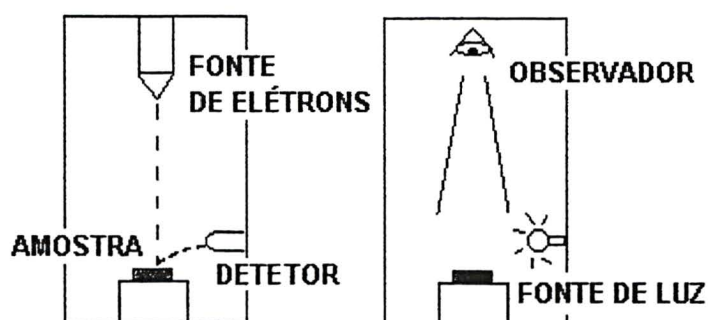


Fig. 6.7 Correspondência entre as localizações da fonte e do detetor de elétrons no microscópio eletrônico de varredura e posições equivalentes do observador e fonte de luz.

A comparação entre as curvas carga versus penetração e as micrografias das indentações correspondentes permitem obter dados significativos sobre o processo de deformação.

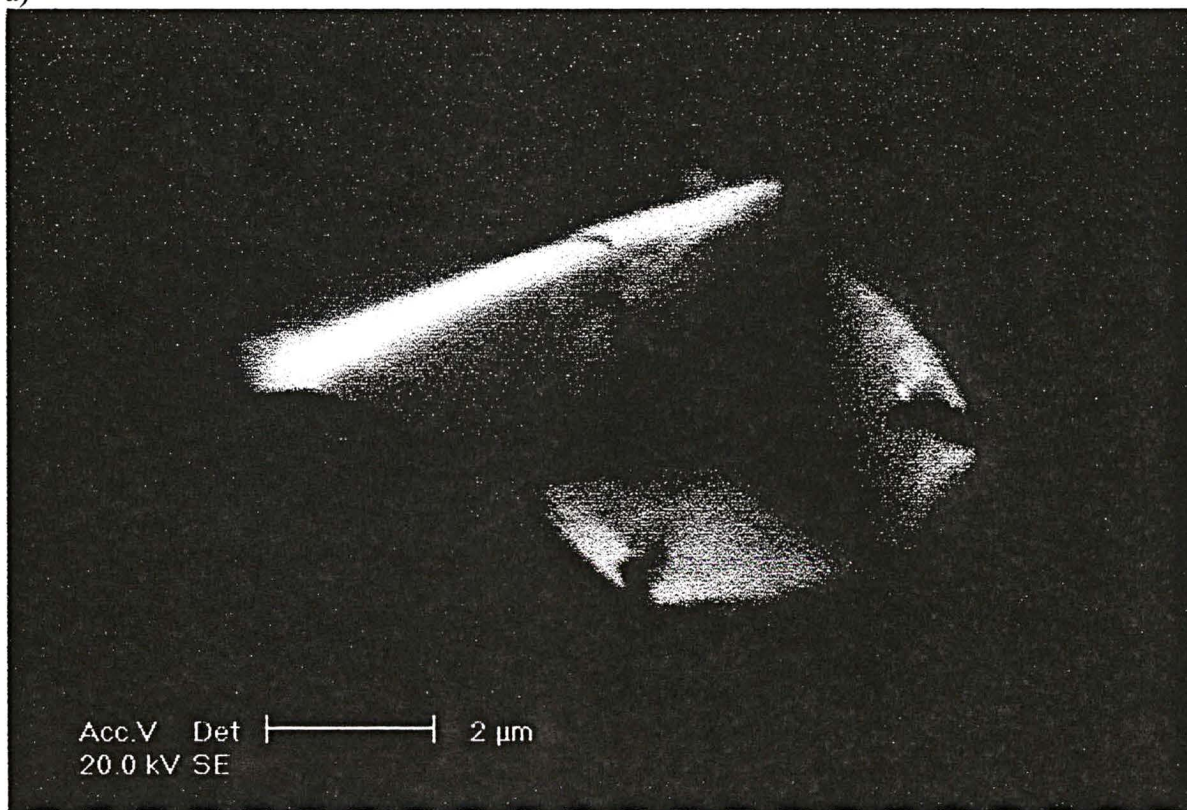
6.3 Sulfeto de Nióbio

A figura 6.8 mostra duas indentações realizadas sob as mesmas condições na superfície de sulfeto de nióbio; as curvas carga versus penetração correspondentes, mostradas na figura 6.9 indicam a utilização de carga máxima de 20 mN e máxima penetração de aproximadamente 750 nm, para ambos os casos.

Na figura 6.8a, no entanto, observa-se um empilhamento estendido sobre a superfície, evidenciando um efeito de relativamente longo alcance na deformação plástica. Tal efeito pode estar relacionado com a excursão extensa mostrada na figura 6.9a, ocorrida em torno dos 600 nm de profundidade. Nesse ponto, o sistema absorveu energia da ordem de 2.130 pJ, ou seja, muito maior que o valor típico para energias relacionadas a excursões em sulfeto de nióbio.

Observando-se atentamente as curvas carga versus penetração, nota-se que, para a carga de pouco menos que 14 mN, a indentação 6.9b atingia a penetração de 555 nm, enquanto que 6.9a, aproximadamente 530nm. Isso significa que, sendo a deformação plástica de 6.9a menor que a de 6.9b, a tensão acumulada nela era maior, logo, esse processo reunia maiores condições para a ocorrência de um fenômeno mais drástico de deformação plástica, evidenciado pela excursão extensa e a formação do empilhamento de forma mais alongada.

a)



b)

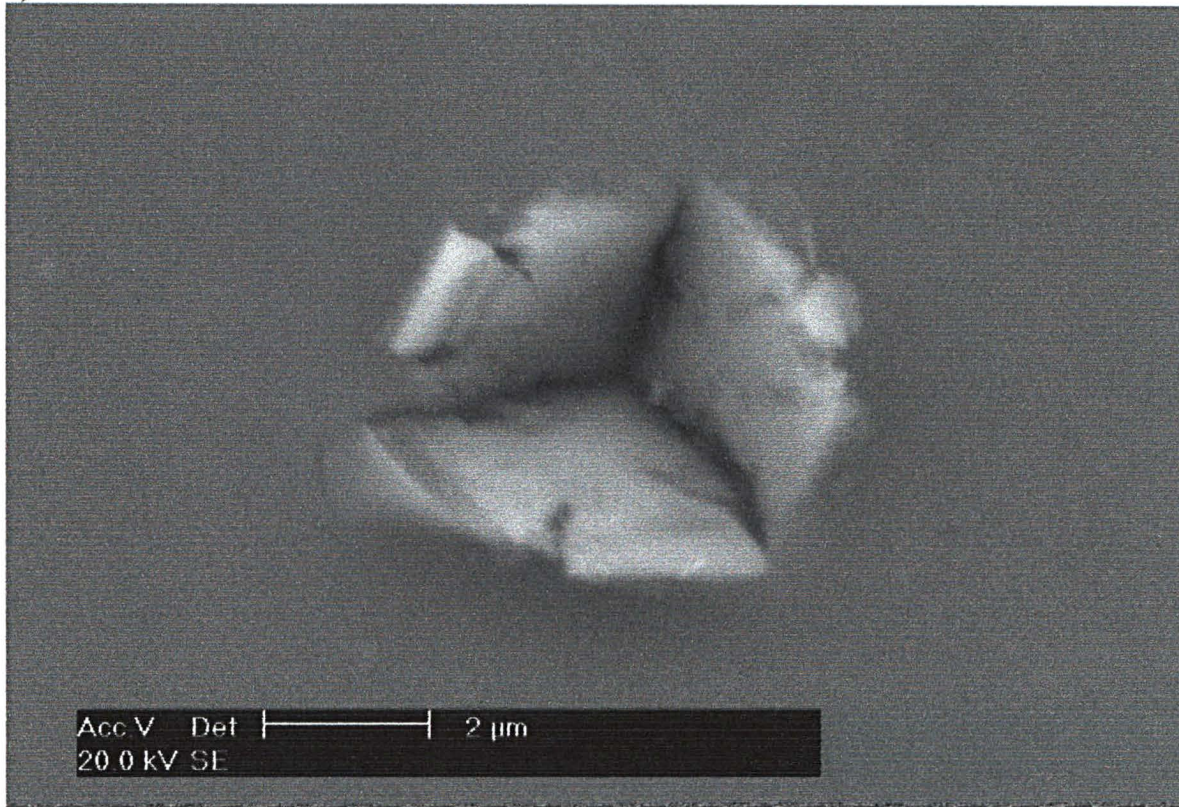


Fig. 6.8 Micrografias de indentações em sulfeto de nióbio, correspondentes às curvas da figura 6.9.

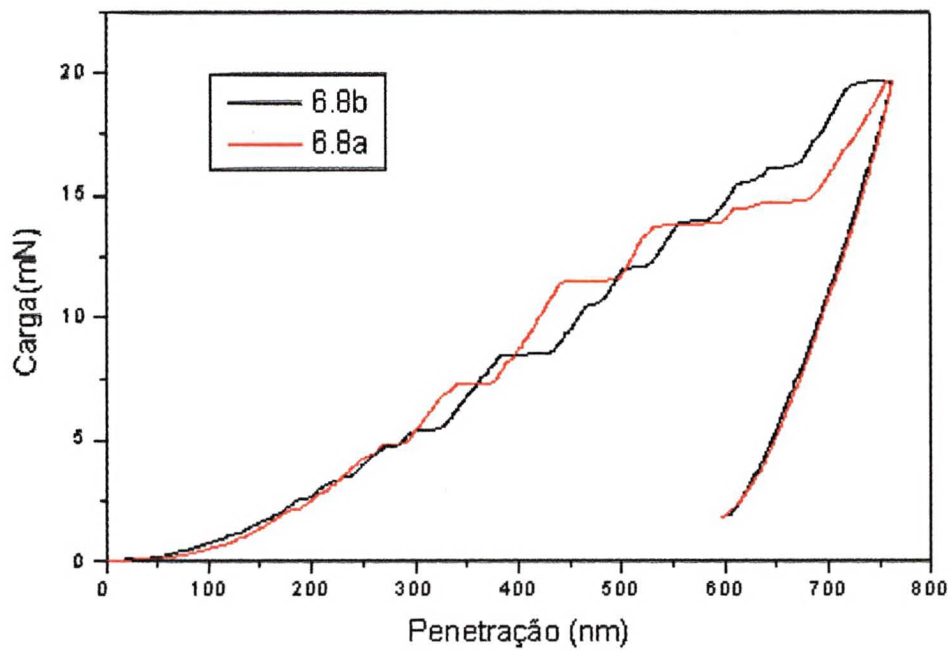


Fig. 6.9 Curvas carga versus penetração para o sulfeto de nióbio correspondentes às indentações micrografadas da figura 6.8.

Utilizando-se técnicas de microscopia de força atômica, realizada em sulfeto de nióbio indentedo com carga máxima de 20 mN, pode-se obter mais informações sobre o fenômeno de empilhamento ao redor da indentação.

A figura 6.10 mostra uma vista geral da indentação e a figura 6.11 o traçado do perfil na direção indicada. Fica bem evidente nesta última figura, as dimensões relativas à profundidade de penetração e altura do empilhamento. Tomando-se com referência o nível da superfície do cristal, nota-se que as áreas acima e abaixo desse referencial são praticamente iguais; na verdade a diferença percentual estimada é de apenas 6 %.

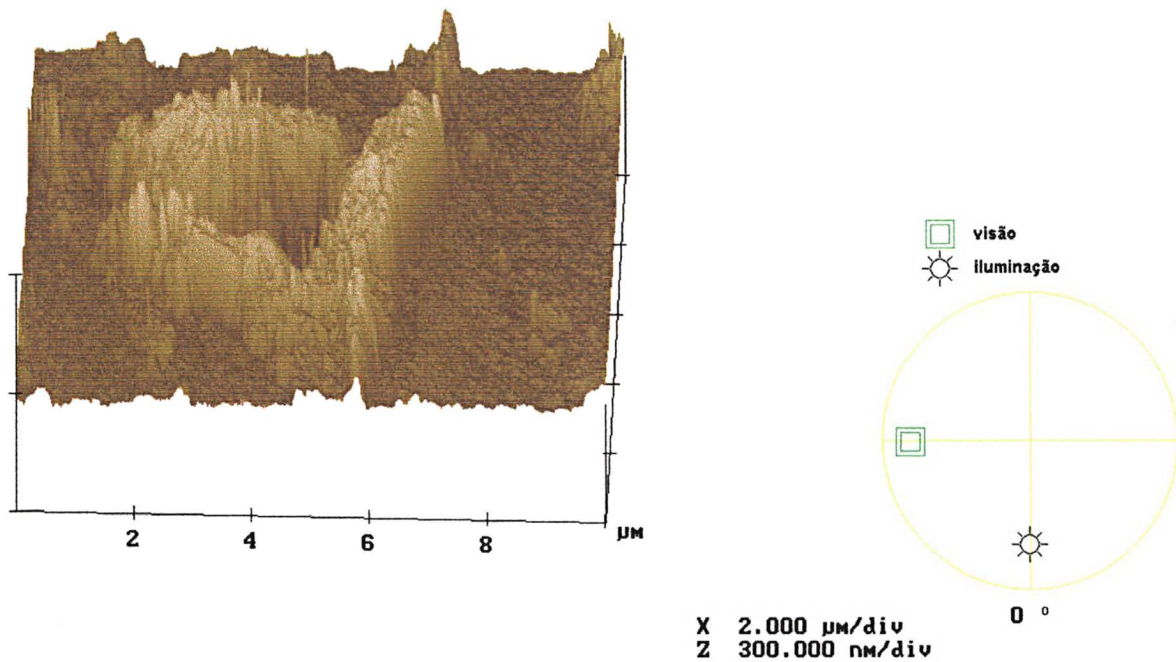


Fig. 6.10 Microscopia de força atômica de uma indentação em sulfeto de nióbio .

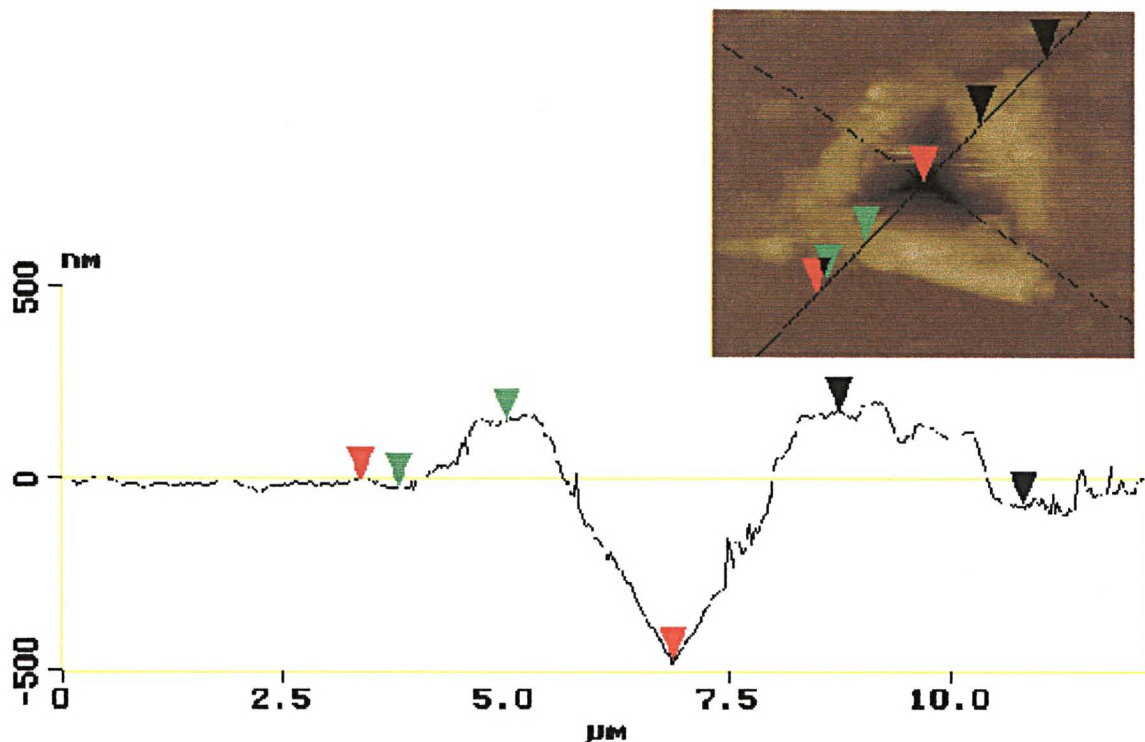


Fig. 6.11 Traçado do perfil de uma indentação em sulfeto de nióbio, obtido através de microscopia de força atômica.

Relacionando-se diretamente essas áreas com o volume de material deslocado para fora da região sob o penetrador, nota-se que a deformação plástica é um fenômeno local e altamente direcionado, isto é, o deslocamento de material se processa para os lados e para cima, o que sugere intercalação e conseqüente empilhamento de lamelas nas regiões próximas à indentação.

Para efeitos de comparação entre as medidas de profundidade de penetração, realizadas pela técnica de nanoindentação, com a utilização do método de Oliver e Pharr e através de microscopia de força atômica, a figura 6.12 apresenta a curva carga versus penetração da indentação referida, com a indicação da profundidade real de penetração na amostra. A diferença observa nas medidas, que resultou em 520nm para a técnica de Oliver e Pharr e em 480nm para força atômica, foi de 40nm ou, aproximadamente, 8 %.

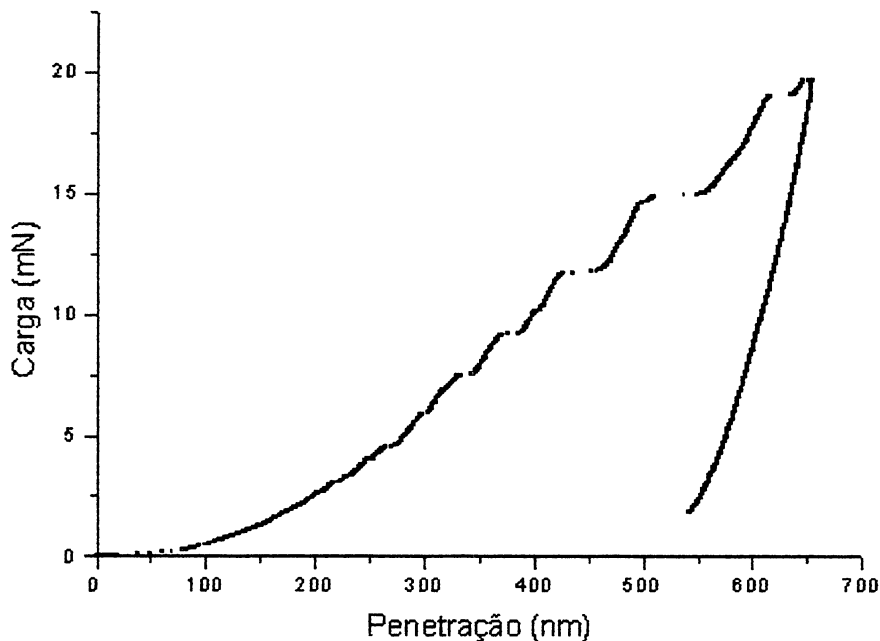


Fig. 6.12 Curva carga versus penetração em sulfeto de nióbio correspondente ao perfil obtido por microscopia de força atômica.

Em materiais em que o empilhamento não é significativo, ou mesmo não existe, como ocorre por exemplo em certos metais, o material deslocado pelo penetrador deve se acomodar inteiramente sob a superfície e o fenômeno certamente ultrapassa os limites espaciais correspondentes aos empilhamentos observados em cristais lamelares, gerando discordâncias em número necessário para acomodar a deformação plástica ocorrida.

A existência, nos cristais lamelares, de um sistema de deslizamento localizado no plano basal, facilita o empilhamento por intercalação, já que as lamelas estão ligadas por forças fracas de van der Waals e facilmente se separam umas das outras.

Sem dúvida, a intercalação não é o único mecanismo de deformação plástica, porém, as observações levam a crer que as lamelas ou grupos de lamelas deslizam umas sobre as outras, como cartas de jogar ao serem embaralhadas, devido às componentes horizontais das forças aplicadas pelo penetrador.

O parâmetro de correção ϕ para o sulfeto de nióbio, apresentou um valor próximo a 1,25.

6.4 Iodeto de Chumbo

Observando-se a micrografia da nanoindentação em iodeto de chumbo, vista de topo, torna-se evidente o contorno da área projetada de contato entre o penetrador e a superfície, utilizada para o cálculo de dureza e módulo de elasticidade. Comparando-se a

área real com aquela calculada em função da penetração, que corresponde ao triângulo da figura 6.13, podemos determinar o parâmetro ϕ , para correção dos valores das propriedades mecânicas. Neste caso, o valor obtido para ϕ foi de 1,24, que pode ser utilizado sempre que se realizem medidas em cristais de iodeto de chumbo.

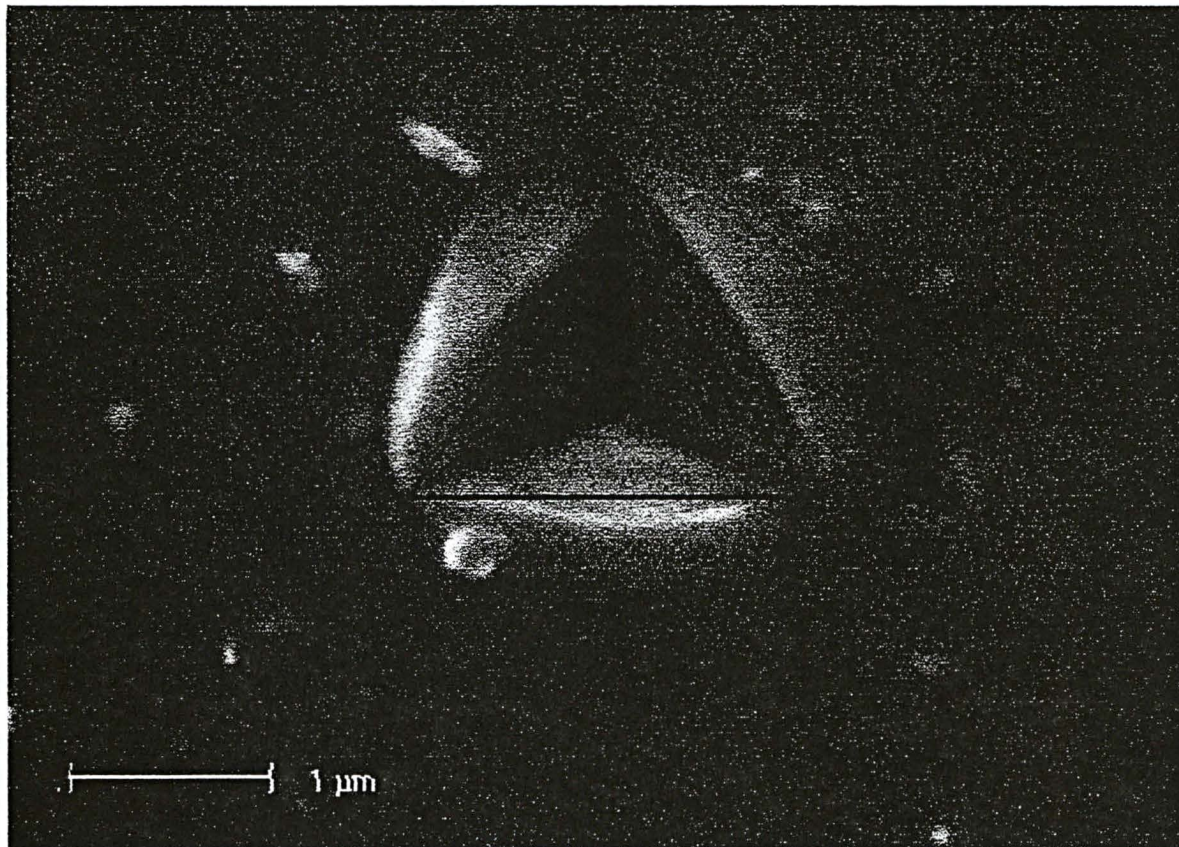


Fig. 6.13 Vista de topo de uma indentação em iodeto de chumbo, utilizada no cálculo do fator de correção por efeito de empilhamento.

No canto inferior direito da impressão maior na figura 6.13, observa-se uma impressão de menores dimensões, deixada por uma carga igual a $10 \mu\text{N}$. Embora a carga aqui utilizada tenha sido bem menor que a que causou a impressão principal da foto, o arredondamento das bordas da impressão sugere um coeficiente de correção ϕ de valor semelhante, o que implica dizer que esse coeficiente é característico do material, independentemente da profundidade de penetração.

6.5 Grafita

No monocristal de grafita, o efeito do empilhamento é menos pronunciado porém se observa que em dois lados correspondentes a duas faces do penetrador, ele aparece de forma bem definida, evidenciado pelas curvaturas no contorno da indentação e também da região visivelmente proeminente nas suas vizinhanças.

O parâmetro de correção ϕ obtido para a grafita, igual a 1,05, é bastante pequeno se comparado com os dos outros cristais lamelares.

As medidas que levaram ao cálculo desse fator de correção utilizaram a indentação da figura 6.3, que foi realizada com uma carga máxima de 10 mN, atingindo uma profundidade de 600 nm.

Cargas menores que 1 mN trariam dificuldades para a obtenção do valor desse parâmetro, pois a grafita apresenta uma elasticidade bastante pronunciada para cargas até esse valor, observando-se, em geral, que as excursões, responsáveis em grande parte pela deformação plástica aparecem quando a carga aplicada ultrapassa esse limiar. A figura 6.14 mostra uma curva carga versus penetração correspondente a uma deformação predominantemente elástica.

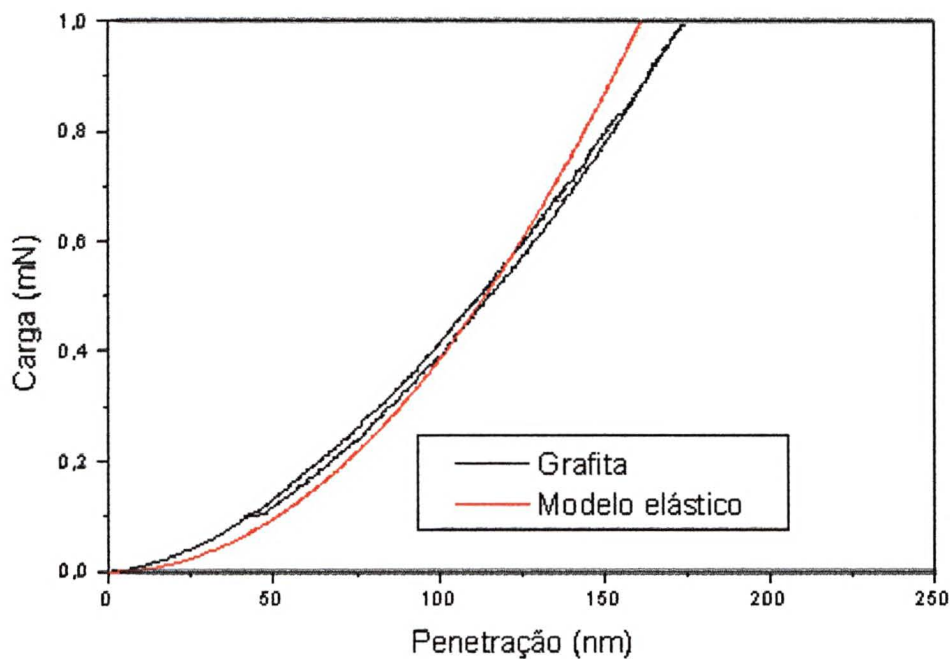


Fig. 6.14 Carga versus penetração em grafita, mostrando comportamento predominantemente elástico.

6.6 Mica

As observações realizadas em mica, apresentam certa dificuldade para o cálculo preciso do fator de correção ϕ , pela forte presença de delaminação no processo de deformação. Mesmo assim, pode-se inferir um valor próximo a 1,11 para esse fator, que não pode ser desprezado nas medidas de dureza.

A delaminação, bastante evidente na foto, comprova a tese de que o mecanismo de deformação por deslizamento de lamelas é significativo em materiais lamelares, envolvendo porções relativamente extensas de material, como se pode observar no lado direito da indentação mostrada na figura 6.4.

6.7 *Seleneto de Gálio*

A imagem da indentação realizada em seleneto de gálio revela o aparecimento de empilhamento o redor da indentação, o que leva a um fator de correção próximo de 1,11.

O que fica bastante evidente é a delaminação superficial, que ocorre do lado de fora das bordas da indentação, e que, neste caso apresentado na figura 6.5, é bem definida no lado direito, onde a região mais clara denota uma deformação plástica produzida pelo deslizamento de lamelas dentro de uma região de relativamente curto alcance.

Nessa região, o deslizamento aconteceu por uma distância de aproximadamente 300 nm a partir da borda da indentação, ou seja, pouco mais do que a profundidade de penetração da ponta.

Esse pequeno alcance da deformação plástica, visível na micrografia, significa que ela é um fenômeno quase local, e que o campo de tensões presente durante a aplicação da carga tem as suas dimensões reduzidas pela formação de trincas, ou seja, quebra de ligações atômicas ao longo de linhas paralelas às faces do penetrador, facilitando o deslizamento das lamelas.

6.8 *Seleneto de Índio*

Neste material o fator de correção por efeito de empilhamento é próximo de 1,09, quase como no seleneto de gálio, material pertencente à mesma classe.

Na micrografia da figura 6.6, é bem evidente a delaminação, especialmente na parte superior da indentação, onde parte do material foi quase que totalmente separado da superfície do cristal.

Em suma, a análise das micrografias das indentações realizadas nos cristais lamelares, mostram que ocorre empilhamento pronunciado nos cristais de iodeto de chumbo e sulfeto de nióbio e que a delaminação ocorre na mica, e nos cristais de seleneto de gálio e seleneto de índio.

A importância das observações das indentações através de microscopia eletrônica é relevante para se obter informações acerca da resposta de um material ao carregamento.

7 ANISOTROPIA NAS MEDIDAS DE DUREZA EM CRISTAIS LAMELARES

7.1 O Modelo Resolvido da Tensão Efetiva de Cisalhamento (ERSS)

Os resultados obtidos nas medidas de dureza em cristais lamelares dependem da orientação angular do penetrador em relação aos eixos cristalinos, pois as energias de ativação dos sistemas de deslizamento e de macla são diferentes e bem característicos para as diversas estruturas cristalinas existentes. Tais sistemas são definidos como os conjuntos formados pelos planos de deslizamento, ou macla, e as direções preferenciais em que eles ocorrem.

Diversos trabalhos foram realizados para se determinar os efeitos anisotrópicos nas medidas de dureza de materiais cristalinos, tais como: iodeto de mercúrio [14], monocristais de enxofre [67], nitrato de sódio [68], sulfato de cádmio dopado com zinco [69], óxido de magnésio, fluoreto de lítio, fluoreto de cálcio e óxido de alumínio [70]. Este último recebeu atenção especial em alguns trabalhos, onde cristais de Al_2O_3 foram submetidos à indentação através de penetrador Berkovich [30,71]. O módulo de elasticidade também apresenta o efeito de anisotropia em alguns materiais [72].

Nowak et al. [30] propuseram um modelo teórico para descrever os efeitos da anisotropia da dureza, denominado Modelo Resolvido da Tensão Efetiva de Cisalhamento, ou ERSS (*Effective Resolved Shear Stress*), onde se estabelece que a dureza $H(\mu)$, função do ângulo μ que define a orientação do penetrador em relação aos eixos cristalinos, é inversamente proporcional à soma das probabilidades de ativação $T_i(\mu)$ dos diversos sistemas de deslizamento e macla próprios do cristal:

$$H(\mu) \propto \frac{1}{\sum \text{máx}[T_i(\mu)]} \quad (7.1)$$

Por sua vez, o parâmetro $T_i(\mu)$ pode ser obtido pela expressão:

$$T_i(\mu) = \frac{\cos \lambda \cos \phi_i \cos \varpi_i \cos \delta_i}{\sigma_{cri} / \min \sigma_{cri}} \quad (7.2)$$

onde os símbolos, apresentados na Tabela 1, podem ser visualizados na construção geométrica da figura 7.1.

Tabela 7.1. Símbolos usados no Modelo Resolvido da Tensão Efetiva de Cisalhamento [30].

Símbolo-Descrição

μ	Ângulo que determina a orientação do penetrador no plano da superfície do cristal
$T_i(\mu)$	Probabilidade de ativação do <i>i-ésimo</i> sistema de deslizamento para o ângulo μ
τ_{CRi}	Tensão crítica de cisalhamento para o <i>i-ésimo</i> sistema de deslizamento
F	Força produzida pelo penetrador perpendicular à sua face
n_i	Vetor unitário normal ao <i>i-ésimo</i> sistema de deslizamento
g_i	Vetor unitário que determina a direção de deslizamento do <i>i-ésimo</i> sistema
λ_i	Ângulo entre os vetores F e n_i
Φ_i	Ângulo entre os vetores F e g_i
G	Vetor unitário ao longo da projeção do eixo de simetria da pirâmide sobre a face do penetrador
ω_i	Ângulo entre a interseção do plano determinado pelos vetores n_i, g_i com o plano da face do penetrador e o vetor $-G$
δ_i	Ângulo determinado pelos vetores $-G$ e g_i
H	Valor da dureza calculada

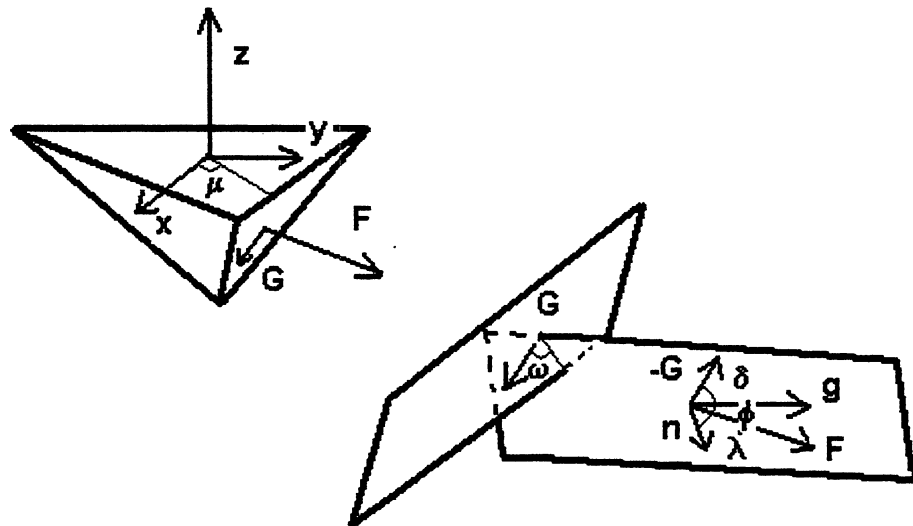


Fig. 7.1 Construção geométrica mostrando as relações geométricas entre as faces do penetrador Berkovich e um plano de deslizamento.

Para um cristal lamelar de estrutura hexagonal, como é o caso do iodeto de chumbo, grafite, sulfeto de nióbio, seleneto de gálio e seleneto de índio, o sistema de deslizamento mais importante é formado pelo conjunto $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$, ou seja, o plano basal, na direção de um dos três eixos situados nesse mesmo plano (a_1, a_2, a_3), como ilustra a figura 7.2.

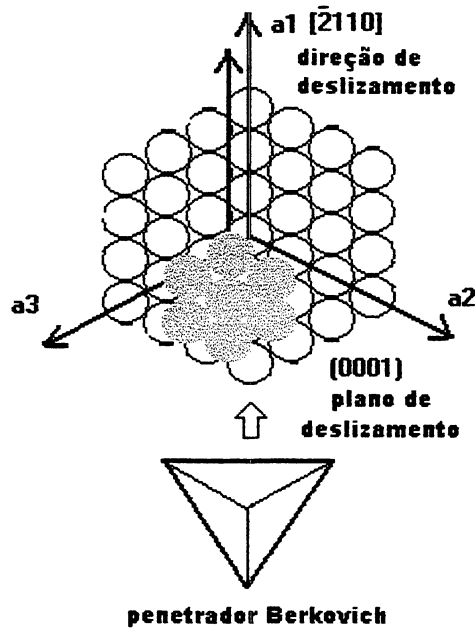


Fig. 7.2 Sistema de deslizamento formado pelo plano basal (0001) e direções de deslizamento $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Nas indentações realizadas com penetrador Berkovich, que tem a forma de uma pirâmide de base triangular, é de se esperar uma periodicidade nos valores da dureza, com um total de seis ciclos para um giro completo do penetrador em relação ao cristal, quando a direção de penetração coincide com o eixo c.

No penetrador Berkovich, o ângulo formado por uma das faces com o eixo de indentação   de $65,3^\circ$, que levado   equa o 7.2 resulta na seguinte expressão para a probabilidade de ativa o do sistema basal de deslizamento:

$$T_i(\mu) = 0,379 \cos \varpi_i \cos \delta_i \quad (7.3)$$

pois os ângulos λ e ϕ não variam para as condi oes de máxima e mínima dureza:

$$\lambda = 24,7^\circ \quad \phi = 65,3^\circ \quad (7.4)$$

A dureza, nestas condi oes, deve obedecer a uma rela o do tipo:

$$H(\mu) \propto \frac{1}{\cos \varpi_i \cos \delta_i} \quad (7.5)$$

A relação periódica da dureza em função do ângulo μ apresenta máximos e mínimos, que podem ser obtidos através de algumas considerações geométricas onde se leve em conta as características do cristal e do penetrador.

A condição de máxima dureza é mostrada na figura 7.3a de onde se conclui que o valor esperado para a probabilidade de ativação é:

$$T_i(\mu_M) = 0,254 \quad (7.6)$$

Já a mínima dureza ocorre segundo as condições da figura 7.3b, com a probabilidade de ativação do sistema de deslizamento dada por:

$$T_i(\mu_m) = 0,344 \quad (7.7)$$

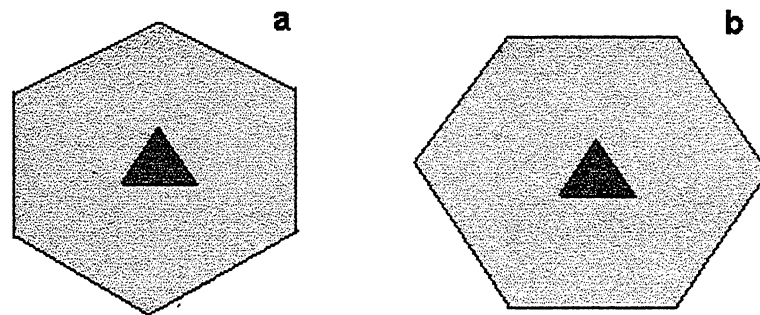


Fig. 7.3 Condições para máxima e mínima durezas em cristais de iodeto de chumbo

Com isso, pode-se estabelecer uma relação entre os valores máximo e mínimo de dureza para cristais lamelares de estrutura hexagonal:

$$\frac{H_M - H_m}{H_{med}} = 0,30 \quad (7.8)$$

7.2 Resultados para Cristais Lamelares Obtidos neste Trabalho

Ensaio realizados em cristais de iodeto de chumbo, mostraram periodicidade nas medidas de dureza quando se girou o penetrador, de 10 em 10 graus, cobrindo 1/6 do giro completo, ou seja 60° . Em cada posição, realizou-se uma série de indentações, da qual se determinou o valor médio da dureza para o correspondente ângulo.

Os ensaios foram realizados em um cristal com contornos perfeitamente hexagonais, o que garantia a monocristalinidade da amostra. A anisotropia da dureza somente pode ser verificada em monocristais, já que depende de uma perfeita orientação das direções preferenciais de deslizamento dos planos cristalinos. A figura 7.4 apresenta uma foto do cristal logo após a realização da primeira série de indentações.

A figura 7.5 mostra o padrão de difração de elétrons obtido através de microscopia eletrônica de transmissão e a figura 7.6 mostra as medidas de difração resultantes da análise por raios X.

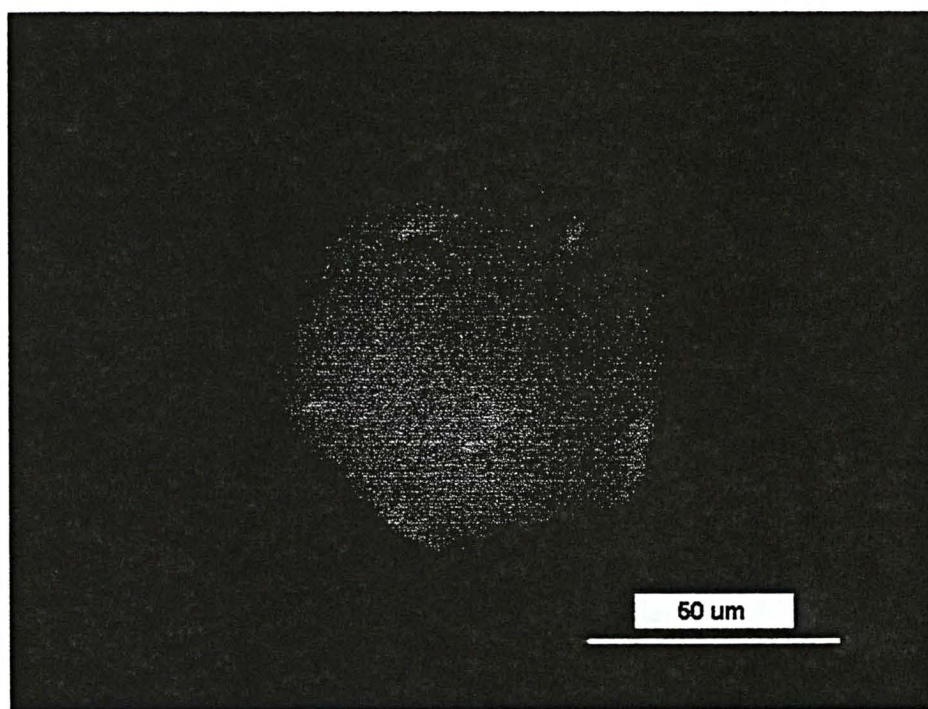


Fig. 7.4 Cristal de iodeto de chumbo utilizado para as medidas de dureza e verificação de anisotropia.

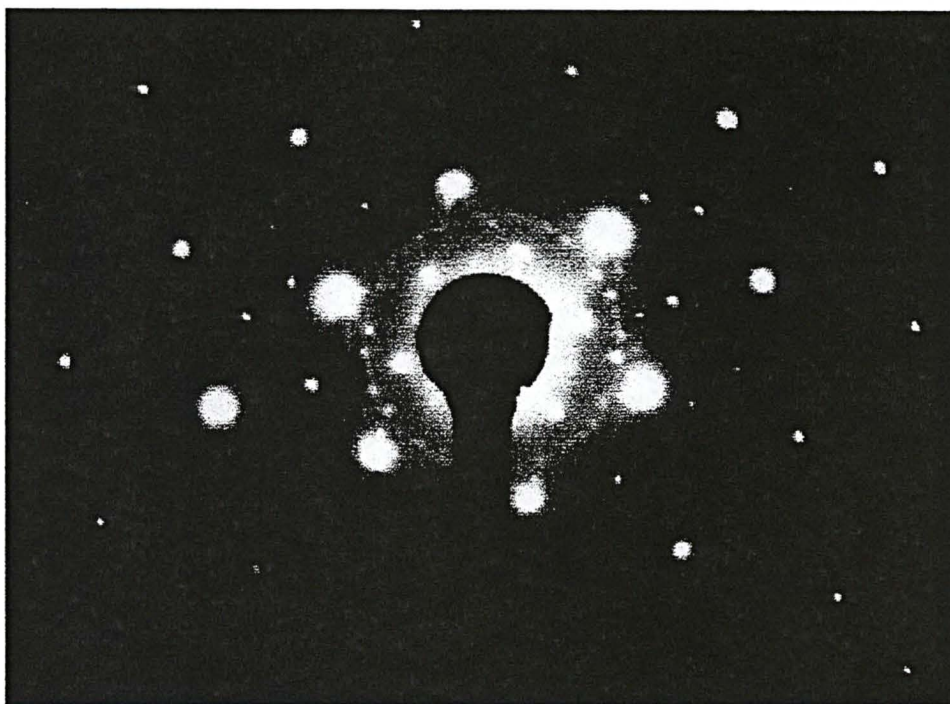


Fig. 7.5 Padrão de difração de elétrons do iodeto de chumbo.

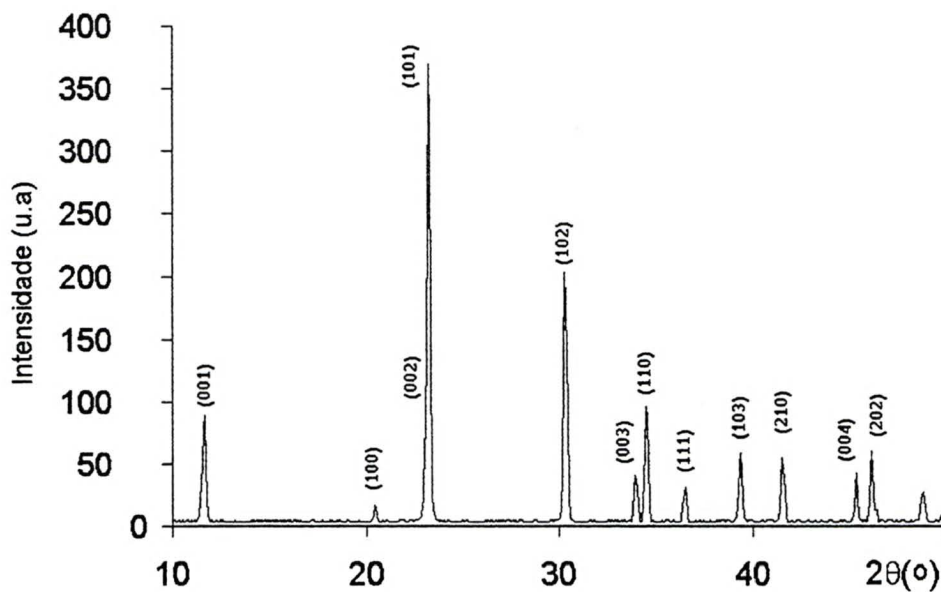


Fig. 7.6 Difração de raios X em iodeto de chumbo.

Antes de se determinar a dureza, fez-se uma medida da espessura do cristal, realizando-se uma série de 18 indentações em linha reta, iniciando no substrato de vidro, passando pelo cristal e terminando no substrato de vidro novamente, com separação de 10 μm entre elas, e medindo-se a posição do penetrador no momento em que ele encontra a superfície da amostra ou do substrato; a diferença entre esses dois valores possibilitou a determinação da espessura.

O gráfico apresentado na figura 7.7 e as curvas carga versus penetração para o substrato e para o cristal permitiram avaliar a espessura em 220 nm.

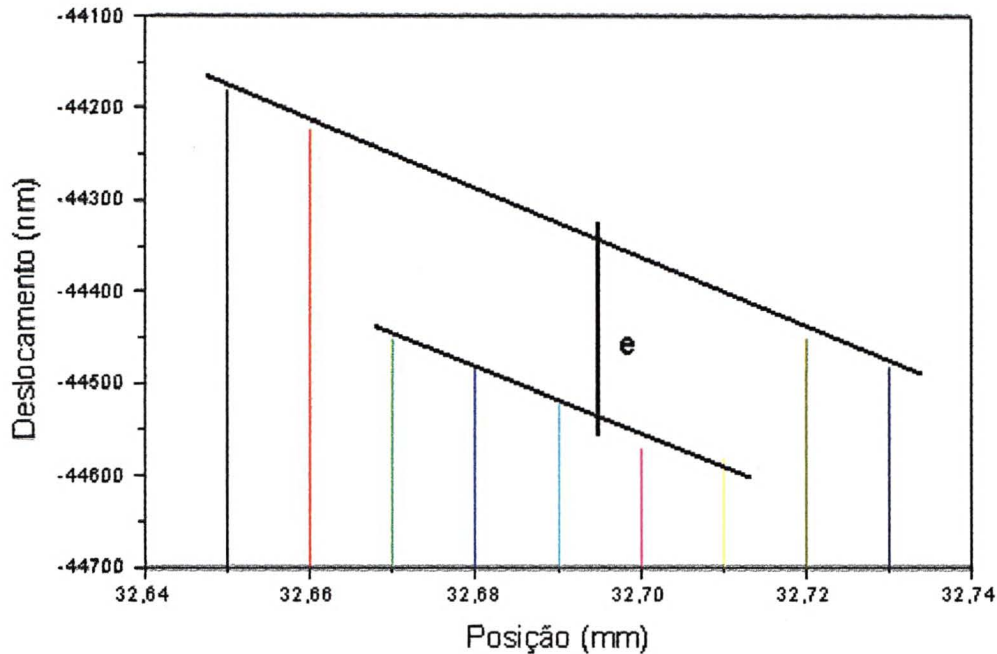


Fig. 7.7 Determinação da espessura do cristal de iodeto de chumbo através do nanoindentador

Depois de feita a avaliação da espessura do cristal, pode-se programar as séries de indentações para medidas de dureza, sem que os efeitos do substratos influenciassem os resultados.

A carga utilizada na determinação da espessura foi de $100 \mu\text{N}$, a mesma para os experimentos de medidas de dureza, pois nessas condições, a penetração máxima no iodeto de chumbo não ultrapassa os 100 nm, logo, a influência do substrato pode ser negligenciada.

A cada série de nove indentações para a determinação da dureza, o suporte cilíndrico do Nanoindenter XP[®], ao qual foi colado o substrato de vidro sobre o qual o cristal estava aderido, era retirado e girado de 10° para se fazer a programação seguinte.

Das nove indentações realizadas em cada série, desprezou-se as que apresentaram erros grosseiros de medida, e as demais foram consideradas na obtenção de um valor médio para a dureza.

A figura 7.8 mostra a relação experimentalmente obtida entre a dureza e a orientação do penetrador.

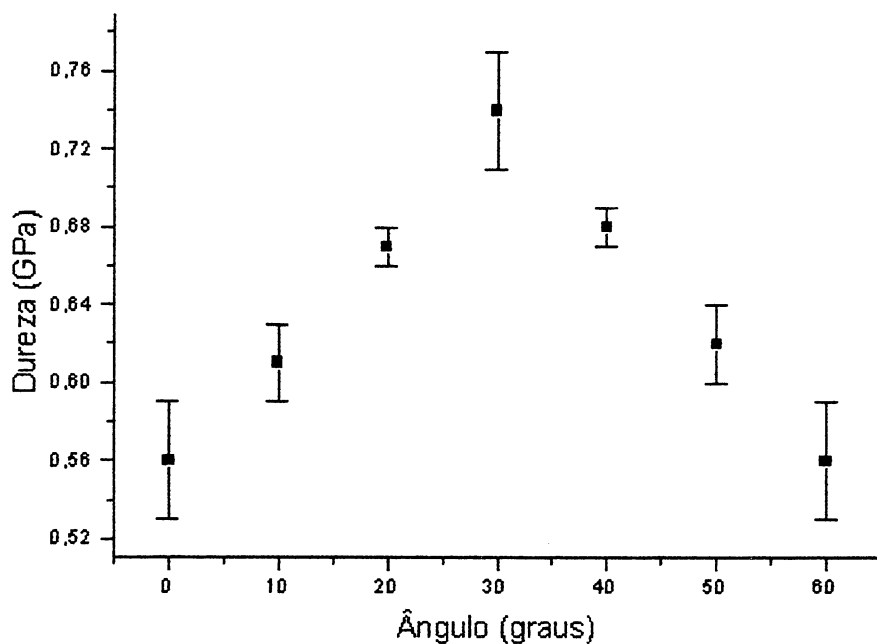


Fig. 7.8 Anisotropia da dureza em cristal de iodeto de chumbo em função da orientação do penetrador.

Nesse experimento, constatou-se que, para a relação 7.8 obteve-se o valor 0,27 que concorda com a valor teórico previsto para a estrutura cristalina do iodeto de chumbo, com o seu sistema de deslizamento característico.

Deve-se salientar que o arredondamento da ponta do penetrador diminui os efeitos da anisotropia, que depende, para ser detectado, da perfeita regularidade das faces piramidais do penetrador Berkovich. No presente experimento, a profundidade de penetração no cristal é suficiente para que os efeitos do arredondamento da ponta sejam minimizados, e ao mesmo tempo, não é tão grande em relação à espessura do cristal, que venha a permitir o efeito do substrato nas medidas.

Os resultados anteriormente obtidos no teste de anisotropia, embora evidencie a sua existência e concorde o bastante com os valores esperados da aplicação do modelo ERSS, são estatisticamente pobre, pois o número de indentações aproveitadas em cada série foi pequeno.

Para mostrar mais claramente os efeitos anisotrópicos do iodeto de chumbo em relação a medidas de dureza, programou-se um segundo experimento, desta vez com 72 indentações, divididas em duas séries de 36, nas condições de mínima e máxima durezas.

Escolheu-se um cristal de contorno perfeitamente hexagonal, o que garante a monocristalinidade e, sobre essa amostra, realizou-se a primeira série de indentações com carga máxima de 100 μN , na posição indicada na figura 7.7. Posteriormente, a amostra foi

girada de 30° e uma nova série de indentações foi realizada, conforme a figura 7.10. O pequeno triângulo mostra a orientação do penetrador.

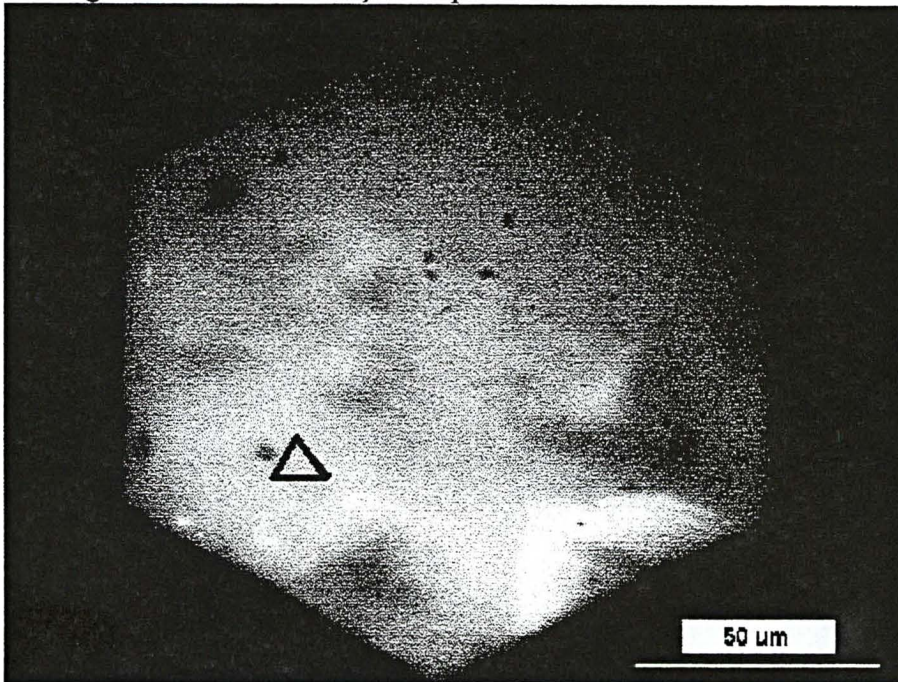


Fig. 7.9 Cristal de iodeto de chumbo utilizado na medida de dureza, na posição de máximo

valor.

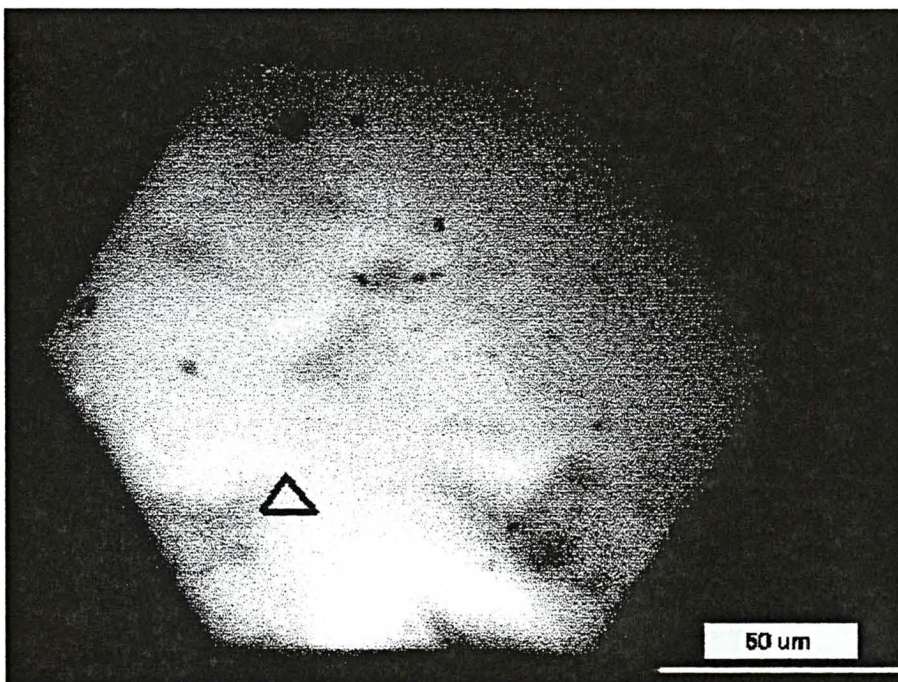


Fig. 7.10 Cristal de iodeto de chumbo utilizado na medida de dureza na posição de mínimo

valor.

Em ambas as séries, foram selecionadas exatamente 30 indentações e eliminadas 6, cujas curvas carga versus penetração apresentavam grandes disparidades em relação ao comportamento normal, evidenciando algum tipo de erro grosseiro nas medidas, tal como mostrado na figura 7.11.

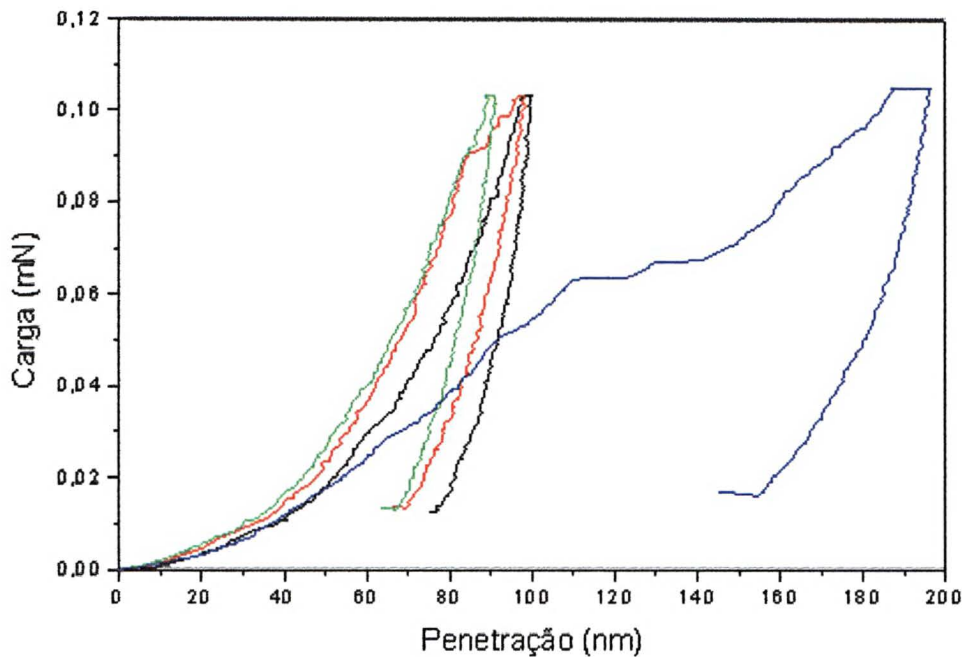


Fig. 7.11 A curva carga versus penetração da direita é desconsiderada para o cálculo das propriedades mecânicas .

Das 30 indentações selecionadas em cada experimento, procedeu-se o cálculo da dureza com o emprego do método de Oliver e Pharr, encontrando-se então os dados apresentados nos gráficos das figuras 7.12 e 7.13, para as condições de mínima e máxima dureza.

Para máxima dureza encontrou-se o valor médio H_M de 0,637 GPa, com desvio padrão igual a 0,120 GPa e para a mínima dureza H_m , o valor de 0,492 GPa, com desvio padrão de 0,110 GPa.

Considerando valores médios, obtemos:

$$\frac{H_M - H_m}{H_{med}} = 0,25 \quad (7.9)$$

Esse valor se aproxima do esperado com a utilização do modelo ERSS, que é 0,30 para cristais lamelares hexagonais com sistema de deslizamento (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

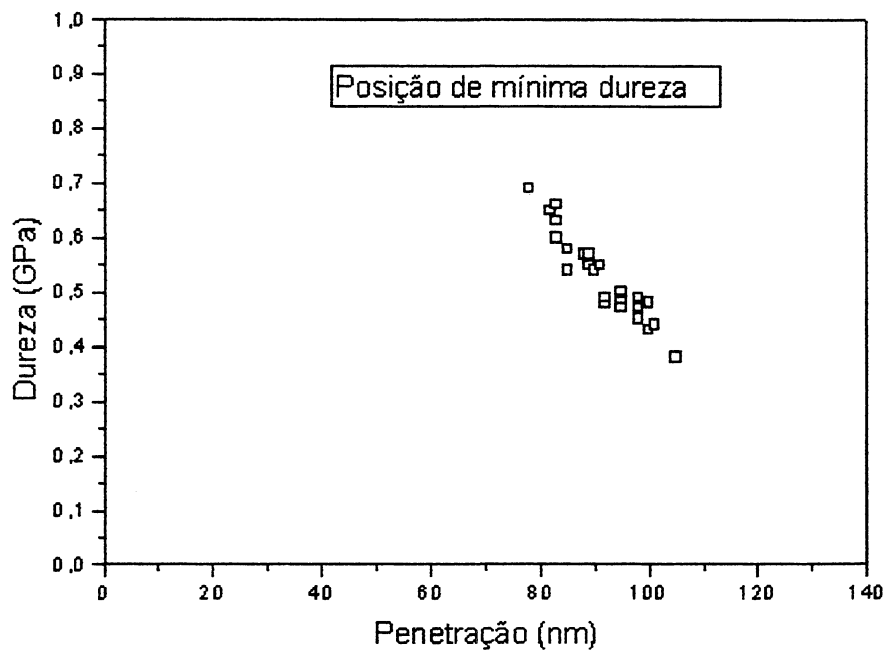


Fig. 7.12 Dureza em iodeto de chumbo em posição de mínimo valor.

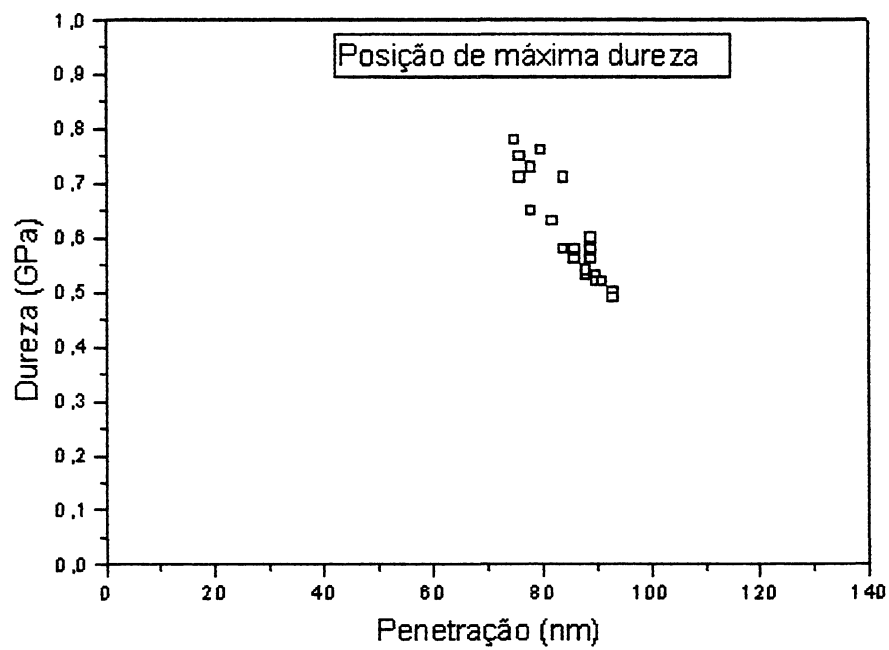


Fig. 7.13 Dureza em iodeto de chumbo em posição de máximo valor.

Certamente, o deslizamento de lamelas com direção preferencial bem definida não é o único mecanismo de deformação plástica em monocristais de iodeto de chumbo, porém, não resta dúvidas que a existência da anisotropia em relação à dureza mostra que esse mecanismo é o mais significativo na deformação.

Testes de anisotropia em monocristal de seleneto de índio também foram realizados, obtendo-se os resultados apresentados na figura 7.14. Devido a sua estrutura hexagonal, as indentações feitas na direção do eixo c revelaram um comportamento semelhante ao verificado em cristais de iodeto de chumbo, com variação percentual da dureza em torno de 25%, que concorda com a modelo ERSS.

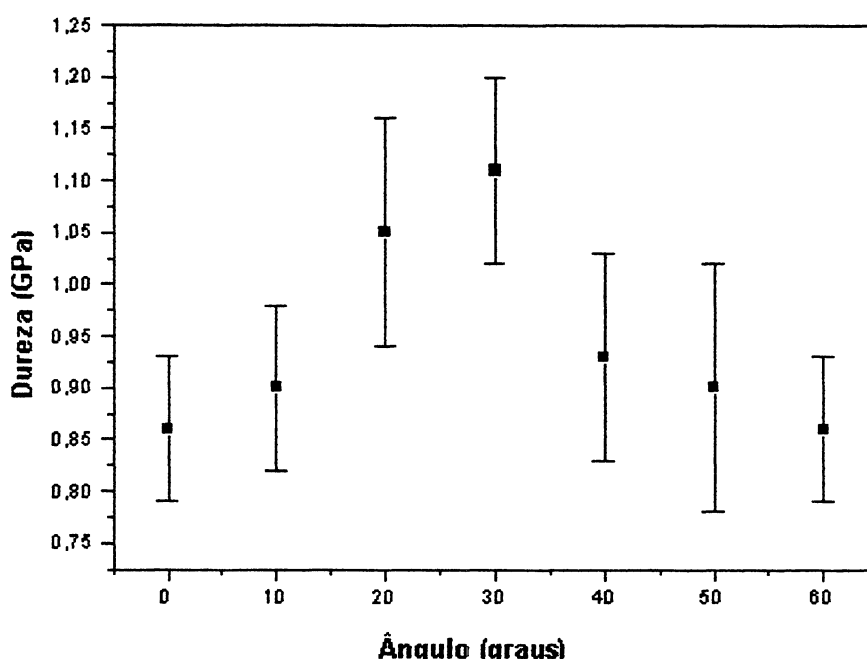


Fig. 7.14 Anisotropia da dureza em cristal de seleneto de índio

A caracterização do monocristal através do uso de raios X, posteriormente realizada em um equipamento de difração mostrou que a máxima dureza ocorreu para uma orientação do penetrador em que as projeções de suas faces posicionaram-se perpendicularmente aos eixos *a* da estrutura hexagonal.

O monocristal de seleneto de gálio apresentou comportamento semelhante, com variação percentual da dureza próximo de 26 %.

A figura 7.15 mostra os valores de dureza em função do ângulo entre as orientações do penetrador e as direções cristalográficas.

A caracterização desta amostra revelou a existência de polimorfismo, embora em pequena escala. Essa talvez seja a explicação para os resultados aparentemente incoerentes correspondentes aos ângulos de 0° e 60°.

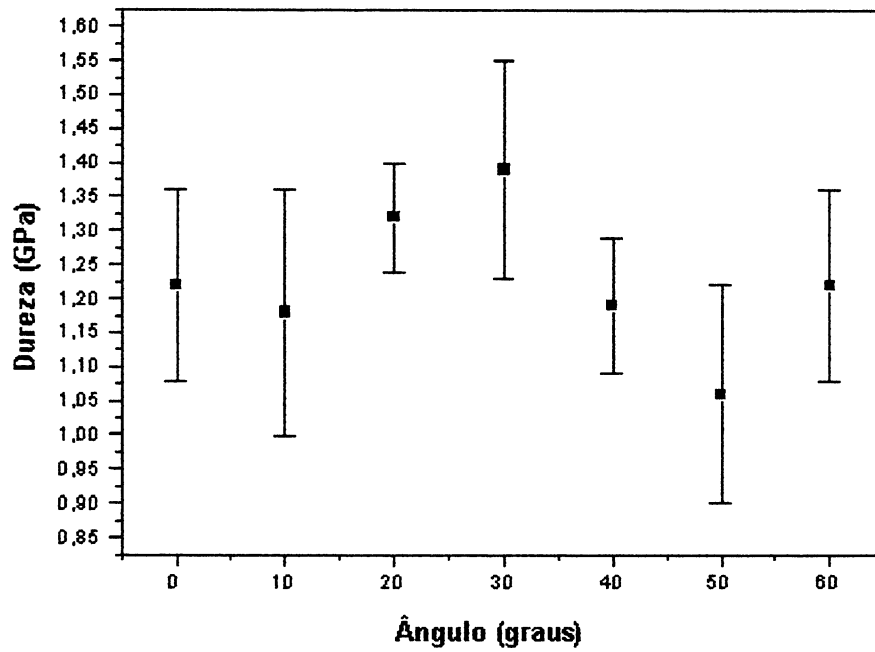


Fig. 7.15 Anisotropia da dureza em cristal de seleneto de gálio.

Na estrutura hexagonal, o sistema de deslizamento é aquele formado pelo plano basal (0001) e a direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, conforme se observa na figura 7.16, enquanto que as direções $\langle \bar{1}010 \rangle$ apresentam maiores dificuldades para o deslizamento das lamelas sobre o mesmo plano.

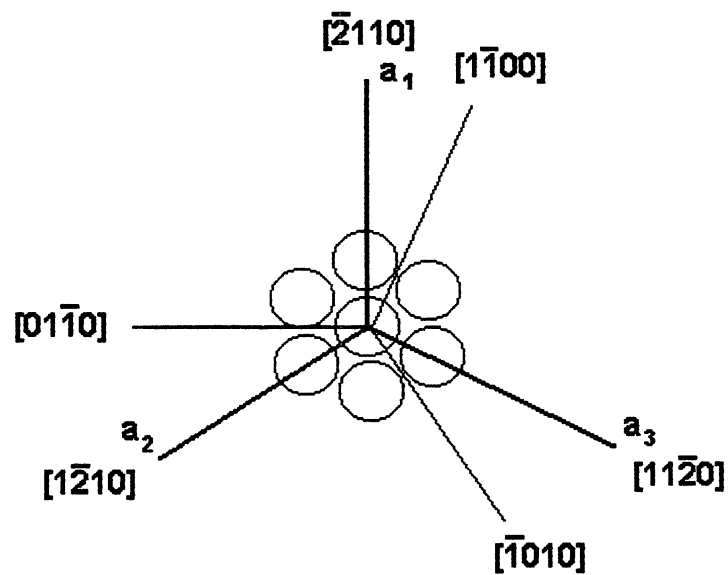


Fig. 7.16 Direções cristalográficas em estrutura hexagonal.

Testes realizados na grafita com baixa carga, não apresentaram anisotropia , apenas valores altos de dureza, justificados pela ausência de excursões nas curvas carga versus penetração, o que indica que para esses valores de cargas aplicadas, o material foi indentado dentro de seu limite de elasticidade, na maior parte do tempo.

O sulfeto de nióbio não apresentou evidências de anisotropia, fato este justificado pela presença de diversos politipos na estrutura lamelar deste cristal, o que inviabiliza a determinação correta da direção do sistema de deslizamento preferencial.

Finalmente, a mica , por ser de uma estrutura mais complexa e também por não se dispor da composição química e nem da orientação cristalográfica da amostra, não foi submetida a testes para verificação de anisotropia.

8. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE CRISTAIS LAMELARES OBTIDOS POR INTERCALAÇÃO

8.1 *Considerações Iniciais sobre Intercalação*

Compósitos são amplamente usados em diversas áreas de aplicação, como transporte, eletrônica e construção civil. Apresentam vantagens sobre os materiais convencionais, pois permitem combinações interessantes entre as suas propriedades mecânicas, como dureza, módulo de elasticidade e tenacidade, entre outras [15,73-76].

Os nanocompósitos são uma classe nova de materiais, cujas dimensões das fases constituintes são da ordem de nanômetros e apresentam propriedades intermediárias em relação às dos seus constituintes.

Uma classe amplamente estudada de nanocompósitos é aquela que trata da intercalação de outras substâncias entre as lamelas de materiais lamelares.

A intercalação de moléculas poliméricas entre as camadas atômicas de cristais lamelares, gerando nanocompósitos, modifica as suas propriedades mecânicas, extremamente anisotrópicas. Importantes modificações dos coeficientes de cisalhamento, para esforços paralelos às lamelas, são verificados após a intercalação, com substancial modificação nas forças de fricção interlamelares. As propriedades elásticas, perpendiculares às lamelas, experimentam alterações em relação ao cristal hospedeiro, dependendo do componente intercalado.

Como exemplo, pode ser citado o compósito obtido pela intercalação de polianilina (PANI) em cristais lamelares de sulfeto de molibdênio. Reagindo $Li_x MoS_2$ com água, obtém-se lamelas individuais de MoS_2 , que precipitam em meio aquoso e, em presença de moléculas de PANI, produzem o nanocompósito, formado por lâminas alternadas de MoS_2 e PANI [73]. Esses materiais podem oferecer vantagens quando utilizados como cátodos em baterias de lítio.

Nanocompósitos obtidos pela intercalação de monômeros ou polímeros em silicatos lamelares [77,78] apresentam propriedades dramaticamente diferentes daquelas de seus constituintes, com maior rigidez e resistência mecânica, embora sendo menos densos e termicamente mais estáveis, o que os tornam atrativos para a indústria automobilística.

As modificações das propriedades mecânicas estariam relacionadas com a alteração nos mecanismos de deformação elasto-plástica característicos dos materiais lamelares, ou seja, com a nucleação e multiplicação de discordâncias na rede cristalina e, principalmente, com os deslizamentos interlamelares, que dependem de interações fracas do tipo van der Waals nos cristais puros e que sofrem modificações significativas com a intercalação de um material estranho entre as lamelas.

Medidas de fricção interna de TaS₂ intercalado com distintas aminas foram realizadas por Brandner et al. [13], observando-se diferenças significativas em relação ao TaS₂ puro. Observou-se que, em altas temperaturas, a existência de determinados platôs nos valores da fricção interna poderiam se explicados pelo movimento de discordâncias nos planos basais.

8.2 Resultados Obtidos neste Trabalho

8.2.1 Intercalação de Sulfeto de Nióbio com Sódio Hidratado

A estrutura cristalina do sulfeto de nióbio está representada na figura 8.1, onde aparecem os átomos de nióbio ao centro, fortemente ligados aos átomos de enxofre, formando a estrutura básica das lamelas, que, por sua vez, se ligam entre si por forças fracas de van der Waals.

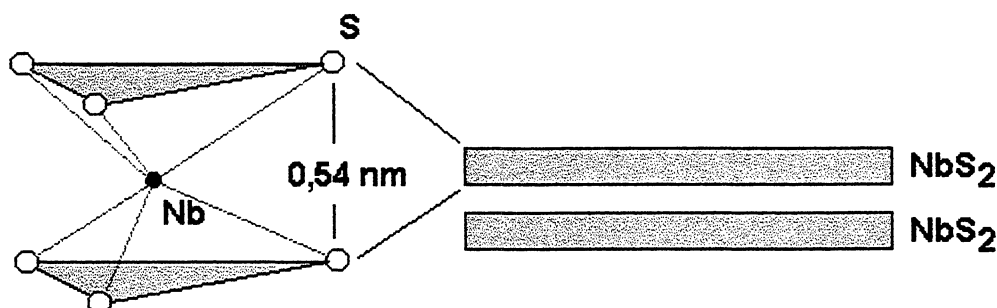


Fig. 8.1 Estrutura cristalina do sulfeto de nióbio e representação esquemática.

A intercalação se processa através de cátions metálicos hidratados, que penetram no cristal hospedeiro a partir de suas bordas, acomodando-se nas regiões interlamelares. Quanto maior o tempo da reação química, maior o alcance da intercalação no interior do cristal.

O compósito foi obtido deixando-se um pequeno cristal de sulfeto de nióbio mergulhado em solução aquosa supersaturada de ditionito de sódio (Na₂S₂O₄) por aproximadamente 24 horas. O ditionito de sódio libera íons Na⁺ que se hidratam e penetram entre as lamelas do cristal hospedeiro formando o composto derivado Na_x(H₂O)_yNbS₂.

A figura 8.2 mostra esquematicamente o produto resultante, onde a distância interlamelar do sulfeto de nióbio, que é igual 5,94 Å no seu estado original, passa para aproximadamente 12 Å no compósito derivado.

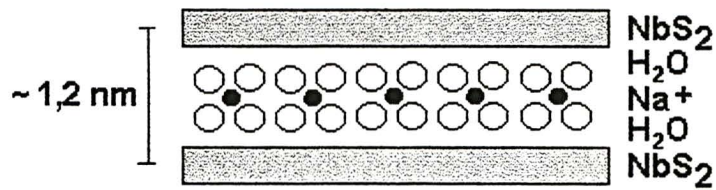


Fig. 8.2 Representação esquemática do sulfeto de nióbio intercalado com sódio hidratado.

O cristal intercalado é lavado pelo menos cinco vezes com água destilada, seco e posteriormente colado num suporte de alumínio, para ser então indentado.

Testes de nanoindentação foram realizados no composto $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{NbS}_2$, cuja distância interlamelar é de aproximadamente 12 Å, com aplicação de carga máxima de 1 mN, e tempo de carregamento igual a 15 s.

O cristal foi orientado de tal forma que a borda, bem definida, ficou paralela a uma das faces do penetrador. Esse cuidado foi tomado para se evitar qualquer efeito de anisotropia, para que se pudesse comparar os resultados obtidos.

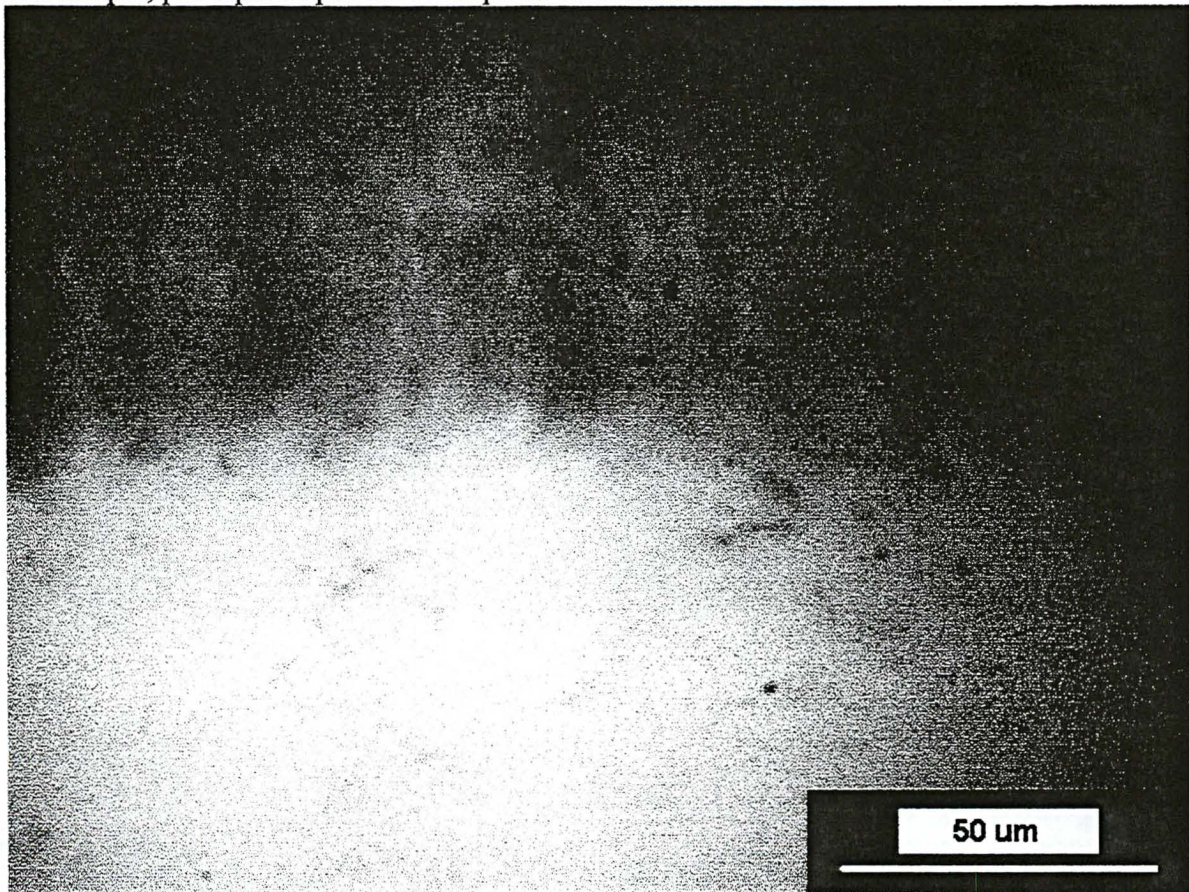


Fig. 8.3 Cristal de sulfeto de nióbio parcialmente intercalado na região superior da foto.

Na foto anterior, a metade superior, mais próxima à borda do cristal, que se apresenta com um pouco de rugosidade, corresponde ao cristal intercalado, pois os íons Na^+

penetram no cristal justamente pela borda e estabelecem uma frente de intercalação que avança para o interior.

A metade inferior da foto corresponde ao cristal não intercalado, que guarda suas propriedades originais. A interface entre as duas metades é a frente de intercalação.

Para se obterem resultados comparativos entre as propriedades das duas regiões, foram realizadas duas séries de indentações. A primeira, na região do cristal não intercalado, consistiu de 10 indentações dispostas em linha e paralela à frente de intercalação. A segunda, agora no cristal intercalado, também consistiu de 10 indentações em linha, dispostas paralelamente à primeira série.

As curvas carga versus penetração, apresentadas na figura 8.4, permitem concluir a respeito das modificações nas propriedades mecânicas e nos mecanismos de deformação que ocorrem nas distintas regiões.

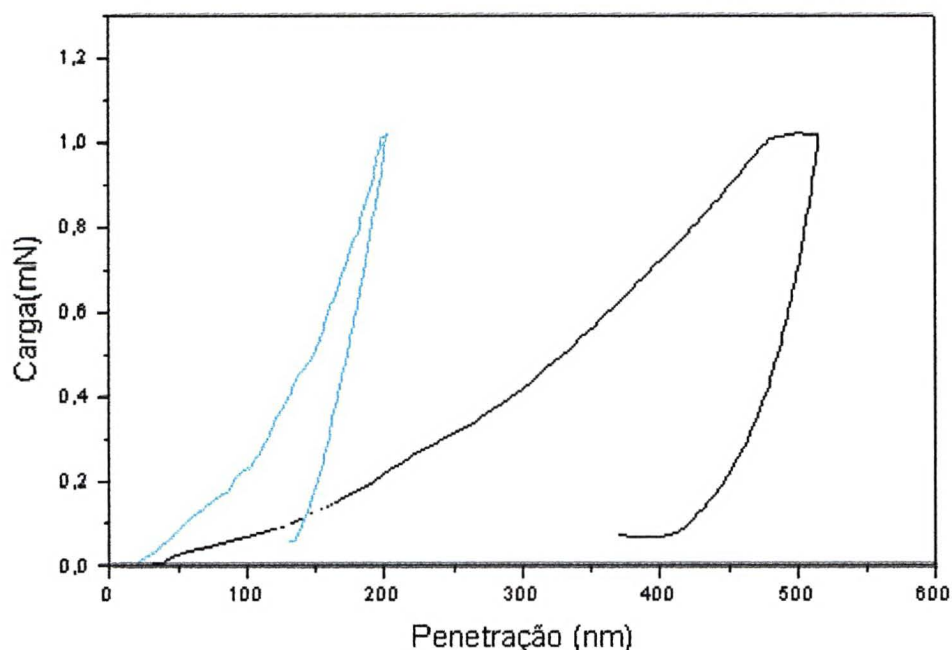


Fig. 8.4 Curvas carga versus penetração para o sulfeto de nióbio intercalado com Na hidratado, nas duas regiões distintas (superior e inferior), apresentadas na figura 8.3.

Para a mesma carga aplicada, de 1 mN, nota-se que no material intercalado a penetração é cerca de duas vezes e meia a obtida no cristal não intercalado, 500nm e 200 nm, respectivamente. A dureza medida pelo método de Oliver e Pharr leva a um resultado igual a aproximadamente 0,2 GPa, e o módulo de elasticidade assume valor próximo a 7 GPa. Comparando-se com os respectivos valores do cristal não intercalado, verifica-se que esses valores correspondem a cerca de um décimo dos primeiros.

Quanto aos mecanismos de deformação, verifica-se que a intercalação elimina a ocorrência de excursões abruptas do penetrador, que no sulfeto de nióbio puro aparecem à profundidades a partir de 40 nm e se repetem com frequência, numa indicação clara que o processo induziu uma configuração de menor coesão interna.

O fenômeno da excursão é geralmente associado com a nucleação e multiplicação de discordâncias através da ativação de fontes de Frank-Read pelas tensões desenvolvidas pelo penetrador [22], de forma tal a acomodar a deformação plástica do material. Alguns pesquisadores até sugerem que o número de discordâncias deve ser o necessário, geometricamente, para acomodar a deformação gerada [51]. Outros autores, associam o aparecimento das excursões com a pré-existência de defeitos no cristal [79].

Entretanto, os modelos propostos não são adequados para explicar satisfatoriamente esse fenômeno para o sulfeto de nióbio puro.

Como já foi mostrado, propõe-se neste trabalho que as excursões ocorrem pela quebra de ligações químicas entre os átomos constituintes de uma ou mais lamelas e o deslizamento das lâminas desprendidas por entre as lamelas do cristal. Esse fato, é baseado na existência de planos basais de fácil deslizamento em cristais lamelares não intercalados.

Nos compósitos lamelares formados por intercalação, o mecanismo de deslizamento é modificado pelo material intercalado; a coesão entre as lamelas é diminuída, resultando em valores menores de dureza e, com certeza, as tensões de cisalhamento também sofrem alterações por efeito da intercalação, que aumenta a elasticidade do sistema, absorvendo energia e diminuindo a possibilidade de quebra de ligações de forma abrupta, que implicaria no aparecimento das excursões.

Nos cristais intercalados, ocorre um outro mecanismo de deformação, que não aparece de forma pronunciada no cristal puro; a viscoelasticidade. A intercalação de sódio hidratado é responsável por esse fenômeno que ocorre para a carga máxima de 1 mN, à taxa de aproximadamente 5 nm /s.

Os resultados obtidos concordam com aqueles determinados no artigo de Lepienski et al. [16].

8.2.2 Sulfeto de Nióbio Intercalado com Potássio e Alumínio.

A partir do sulfeto de nióbio intercalado com sódio hidratado, pode-se gerar um segundo material compósito, quando ele é submetido a uma nova reação, desta vez com um sal de potássio, no caso, iodeto de potássio (KI) diluído em solução aquosa supersaturada. Mergulhado nessa solução, por aproximadamente 12 horas, o material é submetido a uma reação de substituição onde os íons de sódio hidratados dão lugar a íons de potássio também hidratados, produzindo então o compósito cuja estrutura é esquematizada na figura 8.5. A distância interlamelar é, neste caso, de aproximadamente 9 Å.

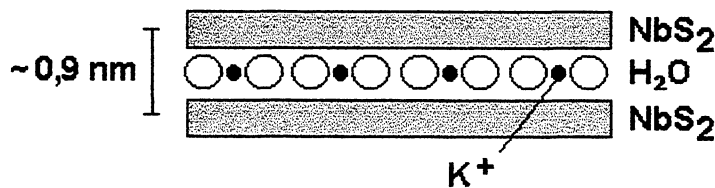


Fig. 8.5 Representação esquemática do sulfeto de nióbio intercalado com potássio hidratado.

Um terceiro produto pode ser obtido pela substituição dos íons de sódio hidratados por íons hidratados de alumínio, gerando diferente composto.

Uma solução supersaturada de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) é utilizada neste caso, para que ocorra reação de substituição dos íons de sódio por íons de alumínio, que carregam moléculas de água, originando a estrutura apresenta da figura 8.6.

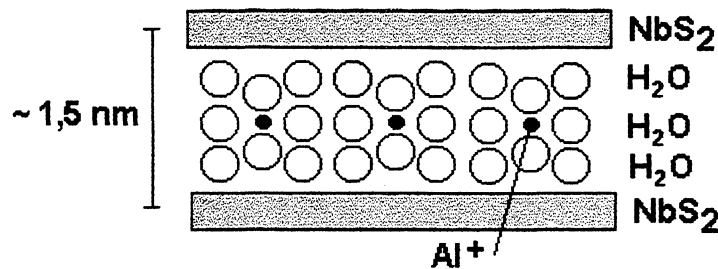


Fig. 8.6 Representação esquemática do sulfeto de nióbio intercalado com alumínio hidratado.

Após aproximadamente 24 horas de reação, obtemos um cristal intercalado cuja distância interlamelar é da ordem de 15 Å.

As medidas realizadas nos cristais intercalados com potássio hidratado e alumínio hidratado, também apresentam o efeito de uma significativa redução nos valores de dureza e módulo de elasticidade.

Para esses cristais, adotou-se um procedimento diferente para a realização das medidas. Uma série de 25 indentações com carga máxima de 1 mN e tempo de carregamento de 15 s foi realizada em cada cristal intercalado, de tal forma a formar uma matriz 5 x 5 com espaçamento de 50 µm entre cada linha, sendo a primeira paralela à borda do cristal e também distante desta dos mesmos 50 µm. A última linha localizou-se na região central do cristal, em superfície livre de rugosidades, aparentemente onde a frente de intercalação não havia chegado.

Os resultados obtidos para as curvas carga versus penetração dos dois cristais são apresentados nas figuras 8.7 e 8.8, para as máximas profundidades alcançadas em cada linha de indentações.

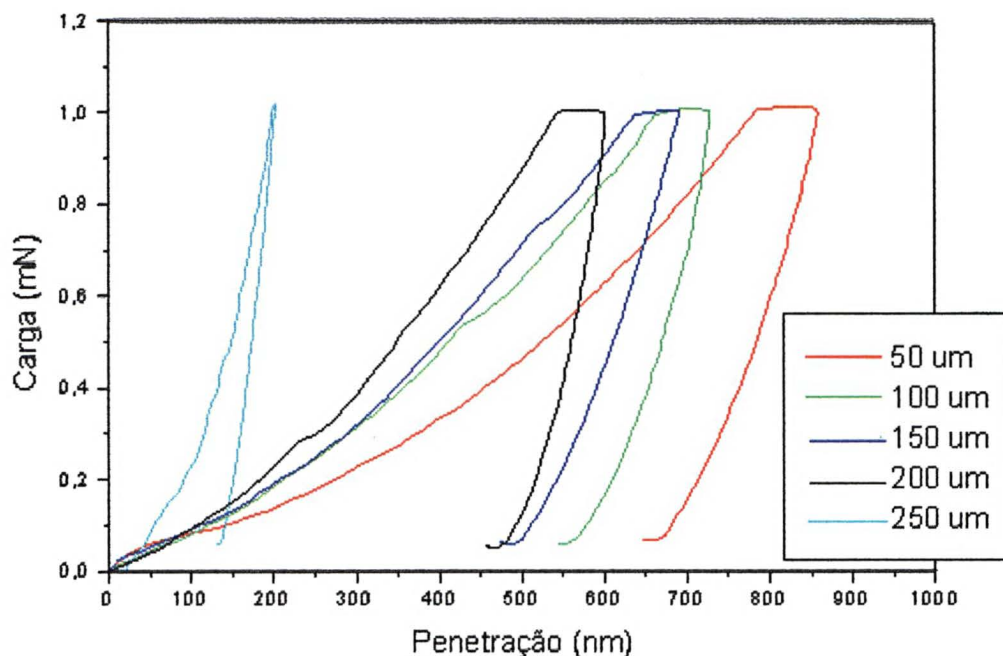


Fig. 8.7 Curvas carga versus penetração em sulfeto de nióbio intercalado com alumínio.

O cristal intercalado com potássio, cuja distância interlamelar é a metade daquela do cristal intercalado com alumínio, apresenta durezas e módulos de elasticidade diferentes em posições distintas, como pode ser observado nas figuras, porém essa comparação de resultados não pode ser conclusivo, já que cristais diferentes poderiam apresentar pequenas diferenças originais em suas propriedades mecânicas, antes da intercalação.

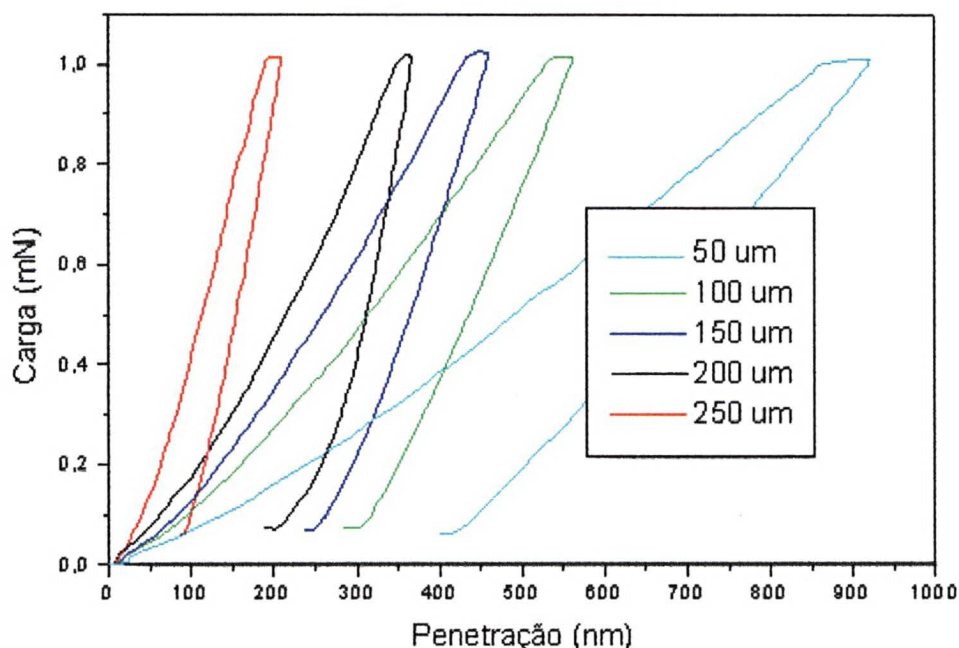


Fig. 8.8 Curvas carga versus penetração em sulfeto de nióbio intercalado com potássio

A conclusão que se tira desses experimentos é que, irrefutavelmente, a intercalação diminui os valores de módulo de elasticidade e de dureza, sendo esse efeito mais pronunciado em locais mais próximos à borda do cristal, por onde a intercalação se inicia, e tornando-se muito próximos aos valores para o cristal puro nas regiões centrais, onde a frente de intercalação não chegou no tempo de reação de 24 horas .

Nos cristais em que ocorreu a substituição dos íons de sódio por potássio ou alumínio, a distância percorrida pela frente de intercalação permaneceu constante, mesmo com as 24 horas a mais de reação.

Os efeitos de excursão não foram verificados nas regiões intercaladas, o que significa que a hidratação modifica consideravelmente o mecanismo de deformação, facilitando o deslizamento entre as lamelas, através da diminuição da fricção interna, impedindo o acúmulo de energia elástica para a produção das excursões.

Nos cristais intercalados com potássio e alumínio hidratados também se verifica o aparecimento de viscoelasticidade quando a carga atinge valor máximo e é mantida constante por 10 s. Esse efeito é tanto mais pronunciado quanto mais eficiente tenha sido a intercalação; nas regiões próximas às bordas, verificam-se valores para a taxa de deformação de até 10 nm/s.

9 EFEITO DE IRRADIAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS SUPERFICIAIS

9.1 *Decomposição do Iodeto de Chumbo*

Cristais lamelares de iodeto de chumbo, quando submetidos à irradiação por ultravioleta, apresentam alterações visíveis ao microscópio ótico, como mostram as fotos apresentadas na figura 9.1[10].

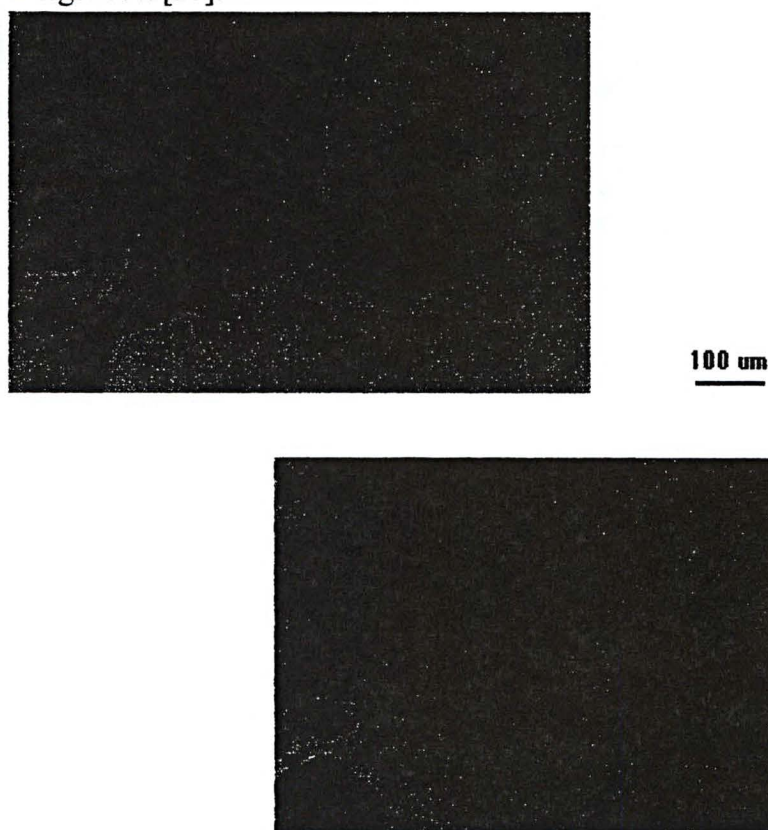


Fig. 9.1 Modificações estruturais em iodeto de chumbo submetido à irradiação ultravioleta

Provavelmente, também poderiam ocorrer mudanças nas propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade, pois se processam fenômenos internos que poderiam provocar alterações estruturais significativas.

Os cristais apresentados na figura 9.1 foram submetidos a radiação ultravioleta proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, por um período de 2 horas. As amostras foram colocadas a 10 cm do bulbo da lâmpada, no qual foi feito um orifício, a fim de se eliminar o efeito fluorescente, permitindo assim a passagem de raios ultravioletas para o exterior. Considerando-se o rendimento desse tipo de lâmpada, a intensidade luminosa total no cristal era de 300 W/m^2 .

Durante a exposição, poderia ocorrer fotodecomposição parcial do material, provocada pela quebra de ligações iônicas existentes entre os átomos de iodo e chumbo, produzindo nanocristais de chumbo metálico e gás de iodo, que se desprende da superfície. Isso poderia provocar mudanças nas propriedades mecânicas superficiais, que seriam detectadas pela técnica da nanoindentação.

Em observações anteriormente realizadas durante a decomposição de cristais de iodeto de chumbo sob a ação de um feixe eletrônico [10], em que se utilizou de um microscópio eletrônico de transmissão, dois fenômenos chamaram a atenção, pela importância que têm no processo. O primeiro foi o aparecimento de cavidades móveis no interior do cristal, num estágio inicial de decomposição. O segundo foi a nucleação do chumbo, estágio final do processo.

Os nanocristais de chumbo no interior do cristal de iodeto de chumbo, produzidos por irradiação de feixe eletrônico, que aparecem na figura 9.2 e o aparecimento de cavidades devido à evaporação do iodo, que podem ser observadas na micrografia obtida com microscopia eletrônica de transmissão na figura 9.3, poderiam alterar suas propriedades mecânicas superficiais.

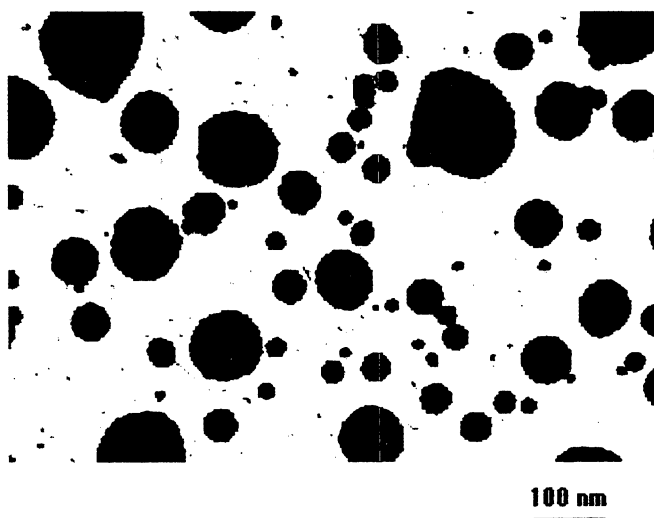


Fig. 9.2
de elétrons.

Nanocristais de chumbo no interior do iodeto de chumbo após irradiação com feixe

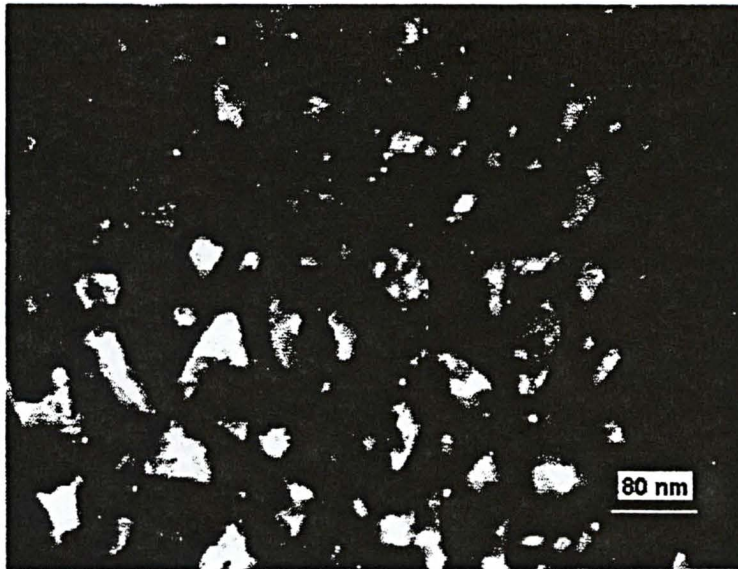


Fig. 9.3 Cavidades no interior do iodeto de chumbo depois de submetido à irradiação com feixe eletrônico (regiões claras).

9.2 Resultados Obtidos neste Trabalho

Com o objetivo de se detectar as alterações dessas propriedades realizamos neste trabalho vários ensaios de nanoindentação em monocristais de iodeto de chumbo, comparando os resultados obtidos antes de ser o cristal irradiado e depois de submetido à irradiação por luz ultravioleta.

Um cristal de 1080 nm de espessura foi indentado e as suas propriedades mecânicas determinadas. Posteriormente foi exposto a um nível de irradiação de 300 W/m^2 por uma hora e indentado em seguida. Novas medidas foram realizadas e após mais uma hora de irradiação, nas mesmas condições anteriormente estabelecidas, repetiu-se o processo de determinação das suas propriedades mecânicas.

Os resultados obtidos nas medidas de dureza do iodeto de chumbo submetido à irradiação com luz ultravioleta deve ser comparado com aquelas realizadas no mesmo cristal não irradiado para se avaliar os efeitos da radiação sobre essa propriedade.

O cristal não irradiado apresentou dureza igual a $0,80 \pm 0,09 \text{ GPa}$, com uma profundidade máxima de penetração, $h_{\text{máx}}$, de 110 nm, em média.

Após 1 hora de irradiação com luz ultravioleta gerada por uma lâmpada de vapor de mercúrio, os resultados apresentaram significativas variações em uma segunda série de medidas. A dureza passou para $0,89 \pm 0,08 \text{ GPa}$, apresentando um aumento de pouco mais de 10 %. A profundidade de penetração diminuiu, em média para 88 nm.

A mesma amostra, submetida por mais 1 hora à radiação ultravioleta apresentou valores maiores ainda para a dureza em uma terceira série de indentações. Desta vez, a dureza se elevou a $1,06 \pm 0,09$ GPa com uma profundidade máxima de penetração de 58 nm, considerando-se a média da série.

Embora a amostra submetida a 1 hora de ultravioleta tenham ainda apresentado algumas excursões durante o carregamento, não se observou esse fenômeno depois de 2 horas de irradiação, nas indentações com carga máxima de 100 μ N.

A figura 9.4 apresenta os gráficos carga versus penetração típicos para a primeira amostra antes e depois das irradiações.

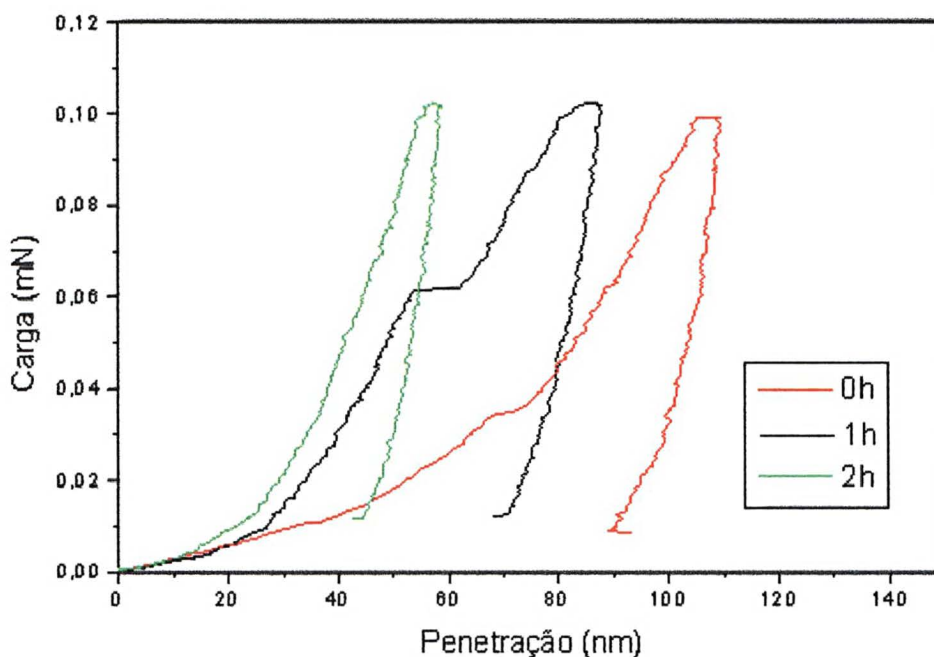


Fig. 9.4 Curvas carga versus penetração para o iodeto de chumbo antes e depois de irradiações com ultra violeta por 1 e 2 horas.

Quanto ao módulo de elasticidade, as medidas mostraram que essa grandeza também aumenta com o tempo de irradiação com ultravioleta. Na mesma amostra utilizada para medidas de dureza, o módulo de elasticidade aumentou de $20,5 \pm 4,6$ GPa, um pouco acima do valor típico para o iodeto de chumbo, para $31,4 \pm 7,4$ GPa, após 2 horas de irradiação.

Um segundo cristal de 145 nm de espessura que foi submetido à irradiação com luz ultravioleta por 2 horas e a testes de nanoindentação, apresentou um aumento de aproximadamente 17 % no valor da dureza. Poucas excursões apareceram nas curvas carga versus penetração durante esses experimentos, que apresentaram também alta dispersão nos resultados.

Na tentativa de se determinar as possíveis transformações estruturais responsáveis pelo incremento da dureza, utilizou-se espectroscopia de fotoelétrons para se detectar cristalitos de chumbo no interior do iodeto de chumbo irradiado, porém os resultados foram negativos.

Assim, embora constatado o aumento da dureza, as causas desse fenômeno carecem de maior investigação

CONCLUSÕES

Após os ensaios realizados para a determinação de propriedades mecânicas de diversos cristais lamelares, chegou-se à série de conclusões aqui apresentadas:

- a) Cuidados devem ser tomados nas medidas das propriedades mecânicas quanto aos efeitos relacionados com a influência do substrato na análise de cristais muito finos, a ocorrência de excursões abruptas do penetrador durante o carregamento, o empilhamento de material ao redor das indentações e a anisotropia devida à orientação do penetrador em relação ao sistema de deslizamento do cristal.
- b) Em relação aos efeitos do substrato nas medidas das propriedades de cristais finos de iodeto de chumbo, verificou-se que os modelos existentes não se adaptam convenientemente, pois a maioria desses modelos foram desenvolvidos para materiais isotrópicos como sílica e alumínio, que contrastam com a estrutura dos cristais lamelares, altamente anisotrópica.
- c) As medidas do módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração normalizada (h/t), para a faixa $h/t < 1$, apresentam um crescimento exponencial, partindo de valores próximos do módulo de elasticidade do cristal e tendendo a um valor pouco menor que o do módulo de elasticidade do substrato. Para valores $h/t > 1$, o comportamento é assintótico, tendendo ao valor do módulo de elasticidade do substrato.
- d) Os resultados obtidos para as medidas de dureza em função da profundidade de penetração normalizada demonstram que essa grandeza varia muito pouco para $h/t < 1$, podendo ser considerada igual à dureza intrínseca do cristal. Para valores $h/t > 1$, a dureza aumenta progressivamente até atingir a dureza do substrato.
- e) Todos os cristais estudados apresentaram excursões abruptas do penetrador, após a penetração atingir poucos nanômetros de profundidade. Essas excursões refletem a deformação plástica do material, enquanto que entre duas excursões sucessivas, a deformação é predominantemente elástica.
- f) As medidas das propriedades mecânicas devem ser tomadas estatisticamente, pois as excursões ocorrem em intervalos de tempo aleatórios e isso influencia significativamente os resultados. O número de indentações em uma mesma amostra deve ser de, no mínimo, trinta, para que se consiga um bom valor médio com um desvio padrão aceitável.
- g) O fenômeno da excursão está relacionado com uma deformação plástica em que pode ocorrer quebra de ligações químicas, liberando porções de lamelas sob o penetrador, que deslizam por entre outras lamelas, intercalando-se como cartas de jogar ao serem embaralhadas. Balanços de energias envolvidas no processo mostram ser esta hipótese perfeitamente viável.

- h) O empilhamento ao redor das indentações é bastante comum em cristais lamelares, e pode induzir a erros nas medidas das propriedades mecânicas se não for adotado um fator de correção, obtido pela observação das indentações com microscopia eletrônica de varredura ou microscopia de força atômica.
- i) A anisotropia observada nas medidas de dureza é um fenômeno verificável em monocristais lamelares de estrutura hexagonal quando se gira o penetrador ao redor do eixo cristalográfico c , posicionando as faces do mesmo diferentemente em relação ao sistema de deslizamento preferencial.
- j) Os valores obtidos nos testes de anisotropia da dureza, realizados com cristais de iodeto de chumbo, seleneto de gálio e seleneto de índio, concordaram com o Modelo Resolvido da Tensão Efetiva de Cisalhamento, quando se considera o sistema de deslizamento preferencial $(0001) \langle 11\bar{2}0 \rangle$.
- k) A intercalação de cristais de sulfeto de nióbio por cátions metálicos hidratados produz uma diminuição significativa nos valores de dureza e de módulo de elasticidade, sendo esta diminuição mais perceptível nas bordas dos cristais, onde a intercalação é mais pronunciada.
- l) Cristais de iodeto de chumbo irradiados com luz ultravioleta por até duas horas apresentaram pequeno aumento na dureza, mas as possíveis causas sob investigação não puderam ser determinadas.
- m) Considerando-se todos os efeitos acima descritos com as devidas correções e tomando-se a média dos valores obtidos nos ensaios de anisotropia, pode-se então listar as durezas e módulos de elasticidade dos cristais lamelares da seguinte forma:

Material	Dureza (GPa)	Módulo (GPa)	Carga (mN)
Iodeto de chumbo	$0,42 \pm 0,07$	$16,58 \pm 3,75$	0,1
Sulfeto de nióbio	$2,54 \pm 0,32$	$57,32 \pm 3,80$	3,0
Mica	$2,54 \pm 0,21$	$48,26 \pm 5,15$	3,0
Grafita	$0,63 \pm 0,17$	$6,00 \pm 0,55$	5,0
Seleneto de gálio	$0,99 \pm 0,11$	$29,84 \pm 3,09$	5,0
Seleneto de índio	$0,80 \pm 0,06$	$26,06 \pm 2,94$	5,0

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como o objetivo de continuar os estudos iniciados no presente trabalho, apresentamos as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- a) A facilidade permitida pelo Nanoindenter XP[®] para a realização de medidas de espessuras de filmes depositados, com boa resolução, pode ser explorada na verificação dos efeitos de substrato nas medidas de dureza e módulo de elasticidade. Sugerimos a utilização de outros tipos de cristais lamelares, além do iodeto de chumbo, na forma de filmes depositados sobre substrato duro, para comprovação dos modelos matemáticos propostos neste trabalho.
- b) O mecanismo de deformação evidenciado pelo aparecimento de excursões deve ser melhor estudado, com o emprego de técnicas de observação da morfologia da impressão deixada pelo penetrador, durante o decorrer do processo, relacionando essas observações com os aspectos apresentados nas curvas carga versus penetração correspondentes. Também a microscopia de tunelamento poderia ser empregada para se determinar o perfil interno de uma indentação, buscando-se evidências de deslizamento de lamelas.
- c) A microscopia de força atômica pode ser empregada de forma mais intensiva na determinação dos perfis das indentações, para o cálculo da real área de contato entre o penetrador e a superfície da amostra. A partir daí, cálculos mais precisos dos fatores de correção ϕ poderão ser realizados. Seria interessante verificar a estrutura do material na área do empilhamento através de técnicas de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.
- d) O comportamento anisotrópico dos cristais lamelares em resposta aos testes de medidas de propriedades mecânicas por nanoindentação pode ser melhor compreendido utilizando-se penetrador Knoop ou *canto de cubo* para evidenciar os efeitos observados. Monocristais com diferentes sistemas de deslizamento podem ser indentados para verificação da abrangência da validade do Modelo Resolvido da Tensão Efetiva de Cisalhamento.
- e) Quanto à intercalação em cristais de sulfeto de nióbio, podem ser realizados testes de nanoindentação em um mesmo cristal intercalado com os diversos cátions empregados neste trabalho, para efeito de comparação. Um modelo próprio para o mecanismo de deformação elasto-plástica desses compósitos poderia ser então desenvolvido.
- f) Medidas em cristais lamelares de iodeto de chumbo irradiados com raios X teriam interesse especial pelo fato de que esse material está sendo empregado na detecção desta espécie de radiação à temperatura ambiente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] OLIVER, W.C., PHARR, G.M., *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiment*. J. Mater. Res., **7** N° 6 1564 (1992).
- [2] BHUSHAN, B., KULKARNI, A V., BONIN, W., WYROBEK, J.T., *Nanoindentation and Picoindentation Measurements Using a Capacitive Transducer System in Atomic Force Microscopy* Philosophical Magazine A **74** N° 5 1117 (1996).
- [3] SHIMAMOTO, A , TANAKA, K., *Development of a Depth Controlling Nanoindentation Tester with Subnanometer Depth and Submicro-newton Load Resolution*. Rev. Sci. Instrum. **68** (9) 3494 (1997).
- [4] *Nanoindenter[®] IIs Operating Instructions Version 2.0*, (1994).
- [5] BOLSHAKOV. A., OLIVER, W.C., PHARR, G.M., *An Explanation for the Shape of Nanoindentation Unloading Curves Based on Finite Element Simulation*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **356** 675 (1995).
- [6] CRACKNELL, A.P., *Crystals and their Structures*, Pergmon Press Ltd. (1969).
- [7] BUCANAN, R. C., PARK, T., *Materials Crystal Chemistry*, Marcel Dekker Inc. (1997).
- [8] KUHN, A , CHEVALIER, R. RIMSKY, A, *Atomic Structure of a 4H GaSe Polytype Named δ -Type*. Acta Cryst. **B31** 2841 (1975).
- [9] BENAZETH, S., DUNG, N., GUITTARD, M., LARUELLE, P., *Affinement sur Monocristal de la Structure du Polytype 2H du Sélénure de Gallium GaSe Forme β* . Acta Cryst. **C44** 234 (1988).
- [10] VEIGA, W., *Decomposição de Iodeto de Chumbo Sob a Ação de um Feixe Eletrônico*, Dissertação de Mestrado UFPR 80 (1995).
- [11] KLEIN, C., HURLBUT, C. S.Jr., *Manual of Mineralogy*, 21ª Edição, John Wiley & Sons (1993).
- [12] BRANDNER, E.D., MUNIER, A., ZHU, J., AVERILL, B.A., SHIVARAM, B.S., *Damping Capacity of Layered Materials*, J. Appl. Phys. **76** (12) 7784 (1994).

[13] BRANDNER, E.D., MUNIER, A., ZHU, J.M., AVERRIL, B.A, SHIVARAM, B.S., *Internal Friction of Amine-intercalated TaS₂* , Journal of Materials Science **33** 1949 (1998).

[14] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc. (1988).

[15] MARSCHALL, J., MILSTEIN, F., *Measurement and Theory of the Orientation Dependence of Knoop Microhardness in Single-crystal Mercuric Iodide*, Journal of Materials Science **29** 3295 (1994).

[16] LEPIENSKI, C. M., MERUVIA, M. S., VEIGA, W., WYPYCH, F., *Mechanical Properties of Niobium Disulfide and its Hydrated Sodium Cation Intercalation Compound*, J. Mater. Res, **15** N° 10 (2000).

[17] BISSESSUR, R., KANATZIDIS, M. G., SCHINDLER, J.L., KANNEWURF, C.R., *Encapsulation of Polymers into MoS₂ and Metal to Insulator Transition in Metaestable MoS₂*, J. Chem. Soc. 1582 (1993).

[18] KUROKAWA, Y., YASUDA, H., KASHIWAGI, M., OYO, A, *Structure and Properties of a Montmorillonite/Polypropylene Nanocomposite* Journal of Materials Science Letters **16** 1670 (1997).

[19] PELLICER-PORRES, J., SEGURA, A., MUÑOZ, V., SAN MIGUEL, A, *High-pressure X-ray Absorption Study of InSe*, Physical Review B, **60** (1999).

[20] GAO, H., CHIU, C., LEE, J., *Elastic Contact Versus Indentation Modeling of Multi-Layered Materials*, Int. J. Solids Structures, **29** N° 20 2471 (1992).

[21] KNAPP, J.A, FOLLSTAEDT, D.M., MYERS, S.M., BARBOUR, J.C., FRIEDMANN, T.A, AGER III, J.W., MONTEIRO, O R., BROWN, I.G., *Finite-element Modeling of Nanoindentation for Evaluating Mechanical Properties of MEMS Materials*. Surface and Coatings Technology **103** 104 268 (1998).

[22] NIX, W. D., *Elastic and Plastic Properties of Thin Films on Substrates: Nanoindentation Techniques*, Materials Science and Engineering A **234** 37 (1997).

[23] SHOJI, T., OHBA, K., SUEHIRO, T., HIRATATE, Y., *Fabrication of Radiation Detector Using PbI₂ Crystal*, IEEE Transactions on Nuclear Science, **42** N° 4 659 (1995).

[24] DEICH, V., ROTH, M., *Improved Performance Lead Iodide Nuclear Radiation Detectors*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A, **380** 169 (1996).

[25] SHAH, K.S., LUND, J. C., OLSCHNER, F., BENNETT, P., ZHANG, J., MOY, L.P., SQUILLANTE, M.R., *Electronic Noise in Lead Iodide X-ray Detectors*, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A, **353** 85 (1994).

[26] SHOJI, T., OHBA, K., SUEHIRO, T., HIRATATE, Y., *Characterization of PbI₂ Radiation Detector Using the Response of α -rays*, IEEE Transactions on Nuclear Science, **41** N° 4 694 (1994).

[27] SILVA, A.F., VEISSID, N., AN, C.Y., PEPE, I., OLIVEIRA, N.B., SILVA, A.V.B., *Optical Determination of the Direct Bandgap Energy of Lead Iodide Crystals*, Appl. Phys. Lett., **69** (13) 1930 (1996).

[28] VEISSID, N., NA, C.Y., SILVA, A.F., SOUZA, J.I.P., *Gap Energy Studied by Optical Transmittance in Lead Iodide Monocrystals Grown by Bridgman's Method*. Materials Research **2** N° 4 279 (1999).

[29] BROTZEN, F. R., *Mechanical Testing of Thin Films*, International Materials Reviews, **39** N° 1 24 (1994).

[30] NOWAK, R., SAKAI, M., *The Anisotropy on Surface Deformation of Sapphire: Continuous Indentation of Triangular Indenter*, Acta Metallic Materials, **42** 2879 (1994).

[31] SNEDDON, I. N., *The Relation Between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile*, Int. J. Engng. Sci. **3** 47 (1965).

[32] DOERNER, M. F., NIX, W. D., *A Method for Interpreting the Data from Depth-sensing Indentation Instruments*, J. Mater. Res. **1** (4) 601 (1986).

[33] CHENG, Y., CHENG, C., *Relationships Between Hardness, Elastic Modulus, and the Work of Indentation*. Applied Physics Letters **73** N° 5 614 (1998).

[34] MENCİK, J., SWAIN, M. V., *Errors Associated with Depth-sensing Microindentation Tests*, J. Mater. Res., **10** N° 6 1491 (1995).

[35] CHENG, Y., CHENG, C., *Further Analysis of Indentation Loading Curves: Effects of Tip Rounding on Mechanical Property Measurements*. J. Mater. Res. **13** N° 4 (1998).

[36] VEIGA, W., LEPIENSKI, C.M., *Nanomechanical Properties of Lead Iodide (PbI₂) Layered Crystals*, Materials Science and Engineering A (accepted) (2001).

[37] RICHTER, A., RIES, R., SMITH, R., HENKEL, M., WOLF, B., *Nanoindentation of Diamond, Graphite and Fullerene Films*. Diamond and Related Materials **9** (2000).

[38] BRISCOE, B.J., SEBASTIAN, K.S., ADAMS, M.J., *The Effect of Indenter Geometry on the Elastic Response to Indentation*. J. Appl. Phys. **27** 1156 (1994).

[39] BRISCOE, B. J., SEBASTIAN, K. S., SINHA, S. K., *Application of the Compliance Method to Microhardness Measurements of Organic Polymers*. Philosophical Magazine A, **74** N° 5 1159 (1996).

[40] TSUI, T.Y., PHARR, G. M., *Substrate Effects on Nanoindentation Mechanical Property Measurement of Soft Films on Hard Substrates*, J. Mater. Res **14** (1), 292 (1999).

[41] SCHWARZER, N., SCHIMMEL, J., RICHTER, F., *The Elastic Indentation of Coating-Substrate Systems with Large Difference in the Young Moduli*, Phys. Stat. Sol., **145** 379 (1994).

[42] WITTLING, M., BENDAVID, A., MARTIN, P. J., SWAIN, M. V., *Influence of Thickness and Substrate on the Hardness and Deformation of TiN Films*, Thin Solid Films, **270** 283 (1995).

[43] NĚMEC, P., NAVRÁTIL, V., *A Model for Hardness Response of Coated Materials*, Journal of Materials Science Letters, **13** 1179 (1994).

[44] BHATTACHARYA, A. K., NIX, W. D., *Analysis of Elastic and Plastic Deformation Associated with Indentation Testing Films on Substrate*, Int. J. Solids Structures, **24** N° 12 1287 (1988).

[45] LICHINCHI, M., LENARDI, C., HAUPT, J., VITALI, R., *Simulation of Berkovich Nanoindentation Experiments on Thin Films Using Finite Element Method*. Thin Solid Films **333** 278 (1998).

[46] CHECHENIN, N.G., BØTTIGER, J., KROG, J.P., *Nanoindentation of Amorphous Aluminum Oxide Films III. The Influence of the Substrate on the Elastic Properties*. Thin Solid Films **304** 70 (1997).

[47] KING, R.B., *Elastic Analysis of Some Punch Problems for a Layered Medium*, Int. J. Solids Structures **23** 1657 (1987).

[48] GAO, H., WU, T, *A Note on the Elastic Contact Stiffness of a Layered Medium*. J. Mater. Res. **8** N° 12 3229 (1993).

[49] KORSUNSKY, A. M., MCGURK, M.R., BULL, S.J., PAGE, T.F., *On the Hardness of Coated Systems*. Surface and Coatings Technology **99** 171 (1998).

[50] BROWN, F.C., *Física de los Sólidos*, Editorial Reverté, S.A Barcelona (1970).

[51] CORCORAN, S. G., COLTON, R. J., LILLEODDEN, E. T., GERBERICH, W. W., *Anomalous Plastic Deformation at Surfaces: Nanoindentation of Gold Single Crystals*, Physical Review B, **55** N° 24 16057 (1997).

[52] CORCORAN, S. G., COLTON, R. J., LILLEODDEN, E. T., GERBERICH, W. W., *Nanoindentation Studies of Yield Point Phenomena on Gold Single Crystals*, Mat. Res. Symp. Proc., **436** 159 (1997).

[53] BHUSHAN, B., KULKARNI, V., *Nanoindentation and Picoindentation Measurements Using a Capacitive Transducer System in Atomic Force Microscopy*, Philosophical Magazine A, **74** N° 5 1117 (1996).

[54] MANN, A, B, PETHICA, J. B., *Dislocation Nucleation and Multiplication During Nanoindentation Testing*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **436** 153 (1997).

[55] LJUNGCRANTZ, H., ODÉN, M., HULTMAN, L., SUNDGREN, J. E., GREENE, J. E., *Nanoindentation Studies of Single Crystal (001)-, (011)- and (111)-oriented TiN Layers on MgO*, J. Appl. Phys., **80** (12) 6725 (1996).

[56] TROMAS, C., COLIN, J., COUPEAU, C., GIRARD, J.C., WOIRGARD, J., GRILHÉ, J. *Pop-in Phenomenon During Nanoindentation in MgO*, Eur. Phys. J. **8** 123 (1999).

[57] BAHR, D.F., KRAMER, D.E., GERBERICH, W.W., *Non-linear Deformation Mechanisms During Nanoindentation*. Acta Mater. **46** N° 10 3605 (1998).

[58] SURESH, S., NIEH, T.G., CHOI, B.W., *Nano-indentation of Copper Thin Films on Silicon Substrates* Scripta Materialia **41** N° 9 951 (1999).

[59] MATTOSO, N., MOSCA, D.H., SCHREINER, W.H., LEPIENSKI, C.M., MAZZARO, I., TEIXEIRA, S.R. *Nanomechanic Properties of Epitaxial α -Fe Films Grown on CaF₂(111)/Si(111)* Thin Solid Films **323** 178 (1998).

[60] GERBERICH, W.W., KRAMER, D.E., TYMIAK, N.I., VOLINSKY, A.A., BAHR, D.F., KRIESES, M.D., *Nanoindentation-induced Defect-interface Interactions: Phenomena, Methods and Limitations* Acta Mater. **47** N° 15 4115 (1999).

[61] GREEN, D.J., *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*, Cambridge University Press. (1998).

[62] YU, W., BLANCHARD, P. *An Elastic-plastic Indentation Model and its Solutions*. J. Mater. Res. **11** N° 9 2358 (1996).

[63] BOLSHAKOV, A, PHARR, G.M., *Influences of Pileup on the Measurement of Mechanical Properties by Load and Depth Sensing Indentation Techniques*. J. Mater. Res. **13** N° 4 1049 (1998).

[64] BEC, S., TONCK, J., GEORGES, M., GEORGES, E., LOUBET, L., *Improvements in the Indentation Method with a Surface Force Apparatus*, Philosophical Magazine A, **74** N° 5 1061 (1996).

[65] McELHANEY, K.W., VLASSAK, J.J., NIX, W.D., *Determination of Indenter Tip Geometry and Indentation Contact Area for Depth-sensing Indentation Experiments*. J. Mater. Res., **13** (5) 1300 (1998).

[66] RANDALL, N.X., JULIA-SCHMUTZ, C., SORD, J.M., *Combining Scanning Force Microscopy with Nanoindentation for More Complete Characterization of Bulk and Coated Materials*, Surface and Coating Technology **108-109** 489 (1998).

[67] LI, H., HAN, Y.H., BRADT, R.C., *Knoop Microhardness of Single Crystal Sulphur*, Journal of Materials Science, **29** 5641 (1994).

[68] SHAH, M.D., JOSHI, D.R., SHAH, A.J., *Hardness Anisotropy on Rhombohedral Crystals of Sodium Nitrate: Variation of Hardness with Orientation*, Indian Journal of Pure and Applied Physics, **34** 942 (1996).

[69] BALAKRISHNAN, K., KUMAR, J., RAMASAMY, P., *Microhardness Studies on Zinc Doped Cadmium Sulphide Single Crystals*. Journal of Materials Science Letters, **14** 720 (1995).

[70] BROOKES, C.A., O'NEILL, J.B., REDFERN, B.A.W., *Anisotropy in the Hardness of Single Crystals*, Proc. Royal Society of London, **A.322** 73 (1971).

[71] NOWAK, R., SEKINO, T., NIISHARA, K., *Surface Deformation of Sapphire Crystal*, Philosophical Magazine A, **74** N° 1 171 (1996).

[72] AMITAY-SADOVSKY, E., COHEN, S. R., WAGNER, D., *Anisotropic Nanoindentation of Transcrystalline Polypropylene by Scanning Force Microscope Using Blade-like Tips*. Applied Physics Letters **74** N° 20 2966 (1999).

[73] KANATZIDIS, M.G., BISSESSUR, R., DeGROOT, D.C., SCHINDLER, J.L., KANNEWURF, C.R., *New Intercalation Compounds of Conjugated Polymers. Encapsulation of Polyaniline in MoS₂*, Chem. Mater. **5** 595 (1993).

[74] LEMMON, J.P. and LERNER, M.M., *Preparation and Characterization of Nanocomposites of Polyethers and Molybdenum Dissulfide*, Chem. Mater. **6** 207 (1994).

[75] BISSESSUR, R., SCHINDLER, J.L., KANNEWURF, C.R., KANATZIDIS, M., *Nanoscale Composites Formed by Encapsulation of Polymers in MoS₂. From Conjugated Polymers to Plastics. Detection of Metal to Insulator Transition*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **245** 249 (1994).

[76] TSAI, H., SCHINDLER, J.L., KANNEWURF, C.R., KANATZIDIS, M.G., *Plastic Superconducting Polymer - NbSe₂ Nanocomposites*, Chem. Mater. **9** 875 (1997).

[77] GIANNELIS, E.P., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. Adv. Mater. **8** N° 29 (1996).

[78] TUNNEY, J. J., DETELLIER, C., *Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(ethylene glycol) – Kaolinite Intercalates*. Chem. Mater. **8** 927 (1996).

[79] MA, X., UNERTL, W.N., ERDERMIR, A., *The Boron Oxide-boric Acid System: Nanoescale Mechanical and Wear Properties*. Journal of Materials Research **14** (8) 3455 (1999).

[80] MOSCA, D.H., LEPIENSKI, C. M., VEIGA, W., MAZZARO, I., ETGENS, V.H., EDDRIEF, M., *Mechanical Properties of Layered InSe and GaSe Single Crystals*. Journal Applied Physics (submitted) (2001).

APÊNDICE A: PROGRAMAÇÃO DO NANOINDENTER XP®

Para a realização das medidas de dureza e módulo de elasticidade empregando o Nanoindenter XP®, o procedimento se inicia com a preparação da amostra e a colocação da mesma no suporte que é fixado sobre a plataforma móvel.

Após a colocação da amostra sobre a plataforma móvel, e escolhidas as regiões onde se desejam as indentações, programa-se no computador o tipo de experimento que se deseja.

Uma série de indentações é programada no computador, nas suas quatro etapas, conforme a figura A.1:

- 1) Seleção da posição inicial das indentações, através do microscópio.
- 2) Primeira aproximação do penetrador sobre a amostra, numa posição 50µm da posição inicial demarcada para a primeira indentação da série.
- 3) Segunda aproximação, a 25 µm da posição inicial.
- 4) Início da série de indentações.

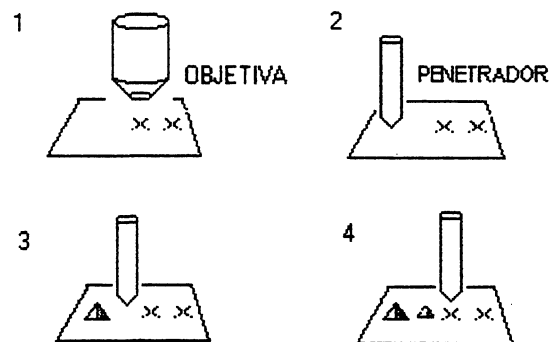


Fig. A.1 As quatro etapas da série de indentações. As etapas 2 e 3 servem para que o sistema perceba a superfície da amostra, determinando assim o referencial zero para as medidas de profundidade.

Inicia-se cada indentação pela aproximação do penetrador à superfície da amostra, o que é feito com uma velocidade de alguns nanômetros por segundo. Em seguida ocorre o ciclo de carregamento, definindo-se previamente o valor máximo da carga aplicada e os tempos de carregamento, retenção e descarregamento. Em um único experimento, podem ser programados vários ciclos de carregamento-descarregamento. Vários experimentos podem ser programados para serem realizados sequencialmente.

Os experimentos são então realizados automaticamente pelo Nanoindenter XP[®], que gera um arquivo de dados por experimento, com a lista de valores correspondentes à carga aplicada e ao deslocamento do penetrador em função do tempo. Dureza, módulo de elasticidade e outras informações complementares são calculadas e também fornecidas.

APÊNDICE B: MEDIDAS DE ESPESSURA COM O NANOINDENTER XP®

Para se determinar a espessura de cristais finos de iodeto de chumbo sobre substrato de vidro, são realizadas de 10 a 30 indentações em linha reta, separadas por 10 ou 20 μm , de tal forma que iniciem sobre o substrato de vidro, passem sobre toda a extensão do monocristal e terminem novamente sobre o substrato de vidro. Essa série é realizada com carga máxima de 0,1 mN e a medida da espessura é obtida através do gráfico deslocamento do penetrador versus posição sobre a amostra, como se pode observar na figura B.1.

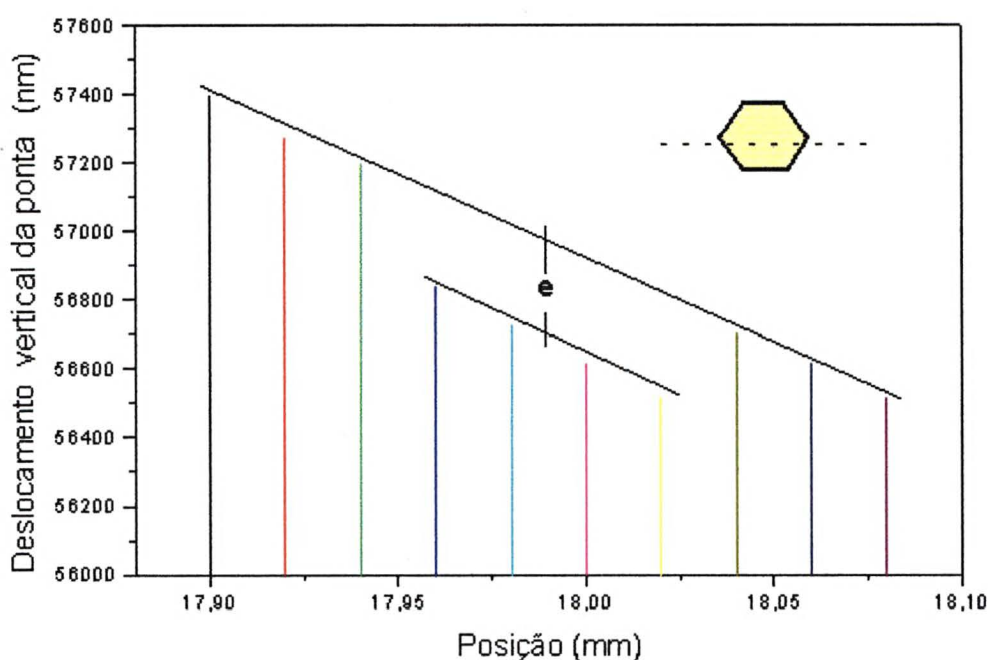


Fig. B.1 Deslocamento vertical do penetrador após cada teste versus posição horizontal sobre a amostra para determinação da espessura do cristal de iodeto de chumbo.

Neste gráfico, se observa uma inclinação nos valores de deslocamento do penetrador, em função da posição, que pode ser atribuída à inclinação da amostra em relação à horizontal. Os efeitos da inclinação devem ser eliminados para se determinar a espessura do cristal e , além disso, deve-se considerar as diferentes penetrações sobre o monocristal e sobre o substrato, considerando-se neste caso a carga aplicada de 0,1 mN, conforme figura B.2.

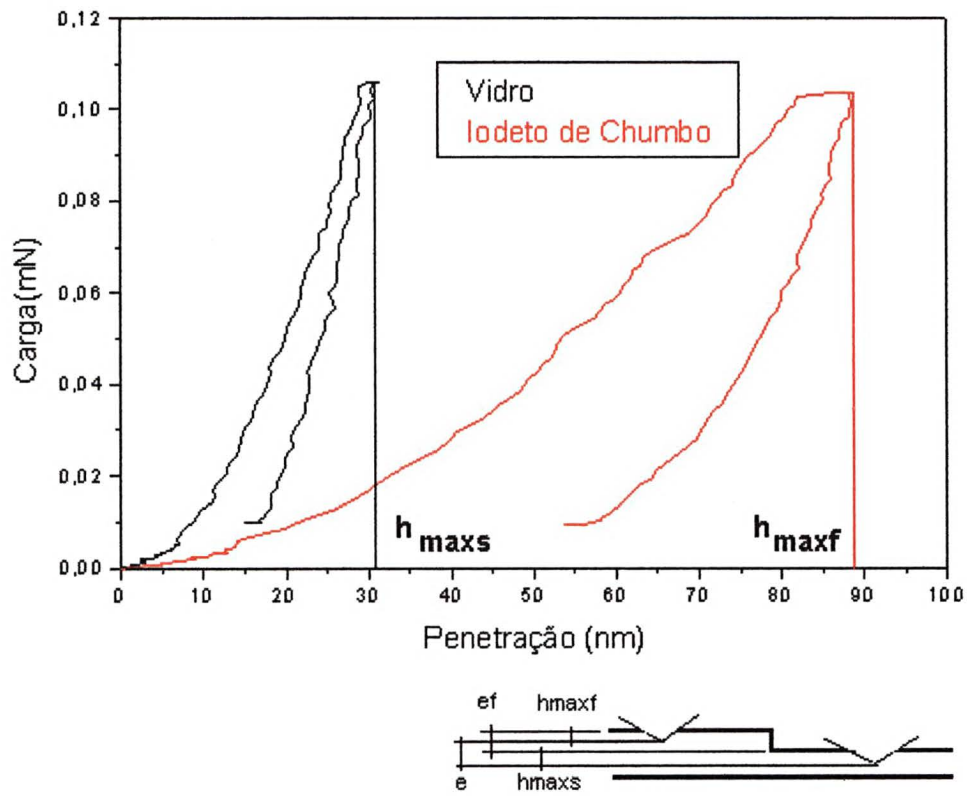


Fig. B.2 Diferentes penetrações no cristal de iodeto de chumbo e no substrato de vidro que devem ser levadas em conta na determinação da espessura do cristal.

A espessura e_f pode então ser finalmente determinada:

$$e_f = e + h_{maxf} - h_{maxs}$$

APÊNDICE C: ARTIGOS CIENTÍFICOS GERADOS DURANTE A REALIZAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO

Muitos resultados inéditos obtidos durante a realização deste trabalho foram transcritos em três artigos científicos, apresentados a seguir:

“Nanomechanical Properties of Lead Iodide (PbI₂) Layered Crystals”. [36]

Este artigo foi aceito para publicação no Materials Science and Engineering A.

Medidas realizadas em cristais lamelares de sulfeto de nióbio também foram realizadas juntamente com observações relativas aos mecanismos de deformação e publicadas no Journal Material Research, volume 15 N° 10 em outubro de 2000, sob o título:

“Mechanical Properties of Niobium Disulfide Hydrated Sodium Cation and its Intercalation Compound” [16].

Medidas realizadas em cristais de seleneto de índio e seleneto de gálio são apresentadas no artigo intitulado:

“Mechanical Properties of Layered InSe and GaSe Single Crystals” [80].

Este artigo foi submetido à apreciação do Journal of Applied Physics.

Nanomechanical Properties of Lead Iodide (PbI₂) Layered Crystals

WANDERLEY VEIGA and CARLOS MAURÍCIO LEPIENSKI ¹

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná

Caixa Postal 19081, 81531-990

Curitiba - PR

BRAZIL

¹ lepiensm@fisica.ufpr.br

ABSTRACT

Lead iodide is a layered crystal whose layers are binding by van der Waals weak forces. Layered crystals have slip systems at the basal or layer plane. The slip system of lead iodide is composed by the (0001) plane and $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ direction. Single crystals of lead iodide, produced by ionic exchange reaction, were deposited on glass substrate. The mechanical properties were analyzed by nanoindentation technique. The indentations were made in same direction of the c axis of the crystal, with a Berkovich indenter. Pop-in excursions of the indenter in the loading curve were observed. The origin of these excursions is discussed considering the breakage of layers and their intercalation into the existing ones. The pile-up around indentation impression was observed through scanning electron microscopy. Hardness anisotropy was found and the hardness variation with tip orientation can be explained by the effective resolved shear stress model (ERSS).

1. INTRODUCTION

Layered crystals have a crystalline structure of stacked atomic layers bound together by van der Waals weak forces. Graphite is the most common layered crystal, representing a large class of materials including metallic halogens as lead iodide. These materials show a common characteristic that is a well-

determined single slip system at the basal plane. The knowledge of slip system is very important to understanding the mechanisms of plastic deformation in crystalline materials.

Nanoindentation is an experimental method to determine hardness and elastic modulus and to analyze the physical mechanisms of deformation phenomena [1,2]. This technique uses a computer controlled indentation system with resolutions for displacement and load data in the nanometer and micronewton scale respectively. The measured values for hardness and elastic modulus must be complemented with additional analysis of loading curves to obtain more information about the surface mechanical behavior of materials, since several correlated processes should be considered. In lead iodide the occurrence of a sudden penetration of the tip, named pop-in was observed during loading in the indentation process. Pile-up around indentations and hardness anisotropy were also observed when single crystals was indented.

All these effects, mentioned above, must be considered together with hardness and elastic modulus data to understand the deformation mechanisms in this material. Nanoindentation techniques associated with SEM can be used to analyze the correlation of mechanical properties and deformation pattern at surface observed after indentation.

Pop-ins are very rapid tip excursions observed in the loading segment of load versus displacement curves during indentation. These excursions are observed in single crystals at very low loads, and their origin is discussed in terms of initial deformation mechanisms. Corcoran et al [3,4] studied the occurrence of pop-ins in gold single crystals. They found a relation between applied load and the extension of the excursion and related it to phenomenon of Frank-Read dislocation sources. Bahr et al [5] observed yield phenomenon in experiments involving indentation in single crystals of tungsten and in iron alloy. Mattoso et al [6] observed an increase in the occurrence of pop-in in polycrystalline iron thin films after annealing, which is correlated to an increase on crystal grain size. Lepienski et al. [7] observed pop-ins in the load versus displacement curve of 2H-NbS₂ layered crystals.

Nanoindentation experiments conducted by Suresh [8] on polycrystalline thin films of copper on silicon substrate exhibit pop-ins, which was attributed to nucleation of dislocations.

A model based on activation of dislocation multiplication sources was suggested by several workers to explain pop-in events. Pop-in occurs when the accumulated elastic energy under the indenter reaches a value big enough to activate mechanisms of plastic deformation. So, the penetration of the indenter submitted to a linear loading rate has a suddenly increase in their velocity after a period of brief slowly movement.

Pile-up or sink-in are phenomena observed after indentation impression and they correspond to an increase or a decrease in contact area during indentation if were calculated from the displacement and the known tip shape. These effects mask the measured values of hardness and elastic modulus obtained from depth sensing instruments, as the true contact area between the indenter and the material surface under test is not obtained using a single relation between depth and projected contact area. Bec et al [9] studied this effect and proposed a correction factor ϕ , which is different for each material. The correction factor is determined by comparing the true projected contact area obtained by SEM investigations of the indentation impression and the calculated area using depth penetration. Pile-ups can occur at indentations in materials where the mechanisms of deformation are strongly plastic, especially in directions perpendicular to indentation direction. This phenomenon occurs in layered crystals where the c axis is parallel to indentation direction. The consequence of pile-up is an underestimation of contact area of indenter and the sample that give us false value for hardness and elastic modulus. In order to correct these values, we need to determine a correction factor ϕ defined by the square of the ratio A_t/A_c where A_t is the true projected area considering pile-up and A_c is the projected area calculated by indenter dislocation and stiffness data. The true contact area can be estimated by indentation observation by SEM [6]. Hardness, that depends of A^{-1} can be correct dividing the original value by ϕ^2 , while the elastic modulus, which depends of $A^{-1/2}$, must be divided by ϕ .

Anisotropy was also observed in single crystal hardness measurements. This effect is normally studied using a Knoop indenter. The anisotropy is observed in indentations changing the angular

position of the indenter relative to direction of the crystal slip system. Hardness measurements in single crystals can give different results, depending on the orientation of the indenter facets relatively to slip directions. Crystals may present many slip or twinning systems, responsible for plastic deformation, but only a few of them are really significant and, sometimes, only one is considered. All slip systems have a critical activation stress to start slip and it has influence in the activation probability for this particular system. This activation probability also depends on the indenter position relatively to slip directions, since it is the parallel component of the applied force which effectively acts to cause deformation. The Effective Resolved Shear Stress model, modified by Nowak [10] and Brookes [11] is used to calculate activation probability of slip process, and is described by the equation:

$$T_i(\mu) \propto \frac{\cos \lambda_i \cos \phi_i}{\tau_{CRi} / \min_i \tau_{CRi}} \cos \omega_i \cos \delta_i \quad (1)$$

In this equation, T_i is the activation probability for the i -th slip system, τ_{CRi} is the critical shear stress for the i -th slip system and λ_i , ϕ_i , ω_i and δ_i depend on the angle μ , that orients the facet of the indenter presented in Fig. 1. Hardness is considered to be inversely proportional to the summation of all significant slip system activation probability, so it is possible to calculate hardness relative values for different angles between indenter faces and slip directions.

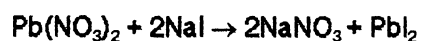
$$H(\mu) \propto \frac{1}{\sum \max[T_i(\mu)]} \quad (2)$$

Considering Berkovich tip indenting hexagonal single-crystals, normal to the basal plane, stresses on the slip directions are observed. The magnitude of this stresses are dependent on the angular position of the tip relatively to the slip direction. In this case the periodicity on maximum activation probability is 60 degrees.

It is important to say that the comparison between the several values of hardness, measured with different orientations of the tip respected to the crystal slip systems, is valid for deep orientations. If the indentation is very superficial (<20 nm) the activation probabilities are the same for any angle because the Berkovich tip is operating at the spherical regime.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Lead iodide samples was prepared by a chemical ionic reaction of lead nitrate and sodium iodide in water solution:



These reagents were blended in water at room temperature in the quantities: 250 ml of H₂O, 20.7 g of Pb(NO₃)₂ and 18.7 g of 2NaI.

One of the products obtained from this reaction, a yellow powder precipitate, is separated from the rest of the solution by a filtering process. After filtering, the precipitate is washing in distilled water to eliminate impurities. Lead iodide, the precipitate, is less soluble in water at room temperature (0.063 g/cm³ solubility at 20°C). Lead iodide crystal growth is made by dissolution of the yellow powder in water at boiling point (0.410 g/cm³ solubility at 100°C). During the cooling process, small single crystals appear as a suspension in water. The crystals were deposited on glass substrate and they became ready to nanoindentation after water evaporation. A typical hexagonal crystal can be observed at Fig. 2. The crystal adhesion to the glass substrate is high enough to perform indentations without crystal movement. These planar hexagonal crystals are all oriented with *c* axis perpendicular to glass plane. X-rays and electron diffraction patterns, showed at Fig. 3, were used to characterize lead iodide attesting they are single crystals.

The mechanical properties measured in this work, hardness and elastic modulus, were obtained through load-displacement data from indentation with a Berkovich indenter. All the experiments in this work were made by using a Nanoindenter®. Hardness and elastic modulus were calculated using the Oliver and Pharr [2] methodology.

Sixty indentations in one single crystal were realized to study pop-in events with maximum load of 50 μN . Four indentations were observed by SEM to investigate pile-up effects. Hardness anisotropy was verified by a new set of sixty indentations, in six series of ten, in which the sample was rotated by ten degrees before each subsequent series. Finally, elastic modulus was determined using thirty indentations with three different maximum loads, to evaluate the substrate effects.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

A typical load versus displacement curve for nanoindentation test in lead iodide crystal is showed in Fig. 4. The load was applied at a constant rate for 100s until the load reaches maximum values of 100 μN . At the maximum value the load was kept constant for 10s and the unloading rate was identical to that for the loading process. Considering the typical result showed in Fig. 4, suddenly pop-in excursions of the tip into the sample are present at penetrations of 12 nm and 27 nm. This low loading rate was used to separate clearly the pop-ins from tip oscillations during the penetration.

Analyzing sixty loading curves, at maximum load of 50 μN and corresponding maximum penetrations of about 50 nm, it was observed that 29 indentations presented only one excursion, 20 showed two excursions and 3 curves showed three excursions, while the other 8 curves didn't show well defined excursions. In Table 1 are summarized the mean values of initial depth, load and tip displacement into the sample for the excursions observed, considering the sixty load versus displacement curves. The load and depth distributions, for the first excursion which occurred in each load versus displacement curves, are showed in Fig. 5.

A displacement versus time curve for a pop-in event can be observed in Fig. 6. During penetration into the sample the indenter velocity was typically 1.6 nm/s at the initial stage of penetration. It falls to 0.8 nm/s immediately before the occurrence of an excursion and the velocity rises to more than 7 nm/s during the excursion. This high velocity is underestimated since it is limited by the acquisition data rate. The tip displacement during an excursion, which varies from 1.8 to 3.6 nm, corresponds to 3 to 5 times the c lattice parameter of lead iodide crystal, which is 0.69 nm. Then it is possible to infer that during the excursion the accumulated energy before the event is sufficient for tip to penetrate 3 to 5 lattice layers at each excursion.

Some authors [3,4] attribute the pop-in excursion to dislocations creation and multiplication by Frank-Read sources. However, in layered crystals, which present very different bonding energies at perpendicular directions, the dislocation multiplication by this kind of source does not appear to be the major mechanism to accommodate the plastic deformation during pop-in events. Alternatively, we propose another mechanism which considers the disruption (breaking) of crystal layers and their slip into the existing ones in a layer intercalation process. This can be considered a kind of dislocation motion process where the layers need less energy to be moved perpendicularly the c axis. A considerable amount of energy is necessary to break the layers in the direction parallel to the c axis of the crystal.

An initial analysis of pop-in occurrence can be made by using an energy balance approach. During a typical pop-in event, the tip excursion is around 2.7 nm at a constant load of 20 μ N approximately. The energy released during a single excursion, calculated from load versus displacement curves, corresponds to approximately 300 keV. Then, at each excursion, this amount of energy is used for plastic deformation. We can consider this energy was used to accommodate new layers created during the pop-in event between the original layers. It is supposed that the new layers, which end as intercalated extra planes, are created by the indentation process, since it is very reproducible.

The energy necessary to break chemical bonds in a layer under the indenter is approximately 40 keV. This energy corresponds to the breaking of a circular pie of radius $R = 87$ nm into three pieces following Berkovich indenter symmetry. This radius corresponds to the tip contact area when pop-in occurs. In this estimation, we consider that the energy to break an unique ionic bond in lead iodide is approximately 7 eV [12]. By analysis of these values the energy released is enough to break chemical bonds to create three to seven new layers with the necessary radius.

Some energy is also stored in the material as edge dislocations, which in an isotropic material can be given by [13]:

$$U = L \alpha G b^2 \quad (3)$$

In this equation, L is the dislocation line length, α is a geometric coefficient, usually considered to be in the range 0.5 to 1.0, G is the shear modulus and b represents the Burgers vector.

Calculating this value for a circular dislocation loop of radius $R = 87$ nm, in lead iodide, we get 10 keV for each dislocation loop created. If we consider only the elastic energy stored for this kind of dislocation it would be necessary a dozen of these loops to accommodate the plastic energy of a single pop-in event.

We must also consider that some energy is released to move one layer between the others in an internal friction process. However, as van der Waals forces are involved, this energy is assumed to be lower than the necessary to break ionic chemical bonds. It is very interesting to consider that this kind of layer movement (not conservative) is almost perpendicular to the Burgers vector.

Considering this motion, the buckled layers go to the region around indentation, making a region with the appearance of a plastically-deformed pile-up shape.

The pop-in excursion stops when new energy equilibrium is found. If the created dislocation layers can't dissipate the energy under the indenter at increasing loads a new pop-in can occur, as the accumulated energy reaches a critical value.

Indentation pictures from SEM showed the presence of pile-up around the impression as can be observed in Fig. 8. It can be observed that two indentations appear, one at a very low load. It is observed that the pile-up is anisotropic. The true projected contact area during the indentation A_t was measured considering the top view of the indentation. From the nanoindentation load versus displacement curves the contact area A_c , obtained from the procedure presented by Oliver and Pharr gives lower values than that obtained by microscopy images. The parameter $\varphi = (A_t / A_c)^{-1/2}$ described in the work of Bec et al [6], is 1.14, for a typical nanoindentation in a lead iodide crystal. This value gives an approximated idea about the corrections that needs to be done to obtain calibrated values for hardness and elastic modulus for lead iodide crystals.

Hardness measurements in a series of 60 indentations, with 100 μN of maximum load, were performed in one single crystal at 6 different tip orientations with respect to the crystal directions, varying at intervals of 10° . The first one was made with the faces of the tip oriented that the activation probability was minimum as shown in Fig. 9. The hardness variation with the tip orientation is showed in Fig. 10.

During plastic deformation of lead iodide, the platelets slip easily along the $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ slip system directions which can be verified by hardness anisotropy measurements. For Berkovich indentations in which the indenter axis is along the c axis, the values of parameters described in Fig. 1 for the ERRS Model are $\lambda = 24.7^\circ$ and $\phi = 65.3^\circ$. For maximum hardness, the calculated angles ω and δ are 30° and 39.23° respectively. For minimum hardness $\omega = 0^\circ$ and $\delta = 24.7^\circ$. All the angles were obtained by geometric considerations.

Lead iodide crystals can be considered as having only one slip system, with the basal plane (0001) as the slip plane and the direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ as the slip direction. By using a Berkovich indenter in a lead iodide single crystal an equivalent configuration is obtained by a rotation of 60° .

According to the ERSS model, and using equations (1) and (2), we obtain for the hardness, that is symmetrically proportional to the activation probability of the slip system, the following relation:

$$\frac{H_M - H_m}{H_{av}} = 0,30 \quad (4)$$

In this equation, H_M and H_m represent the maximum and minimum hardness, respectively, and H_{av} is the average value, which is approximately 0.82 GPa according to the results showed in Fig. 9. It can be noted that in hexagonal layered crystals, the (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ slip system is the most significant during deformation. Considering the maximum and minimum obtained values in equation 4, there is a variation of 29%, which is in a good agreement with ERRS model prediction. It is interesting to observe that even at penetrations shallower than 100nm the anisotropy can be observed.

4. CONCLUSIONS

Lead iodide, a layered single crystal, deposited on glass substrate and indented by a Berkovich diamond tip along c axis show hardness around 0.82 GPa and approximately 17 GPa for the elastic modulus.

During indentation the first tip excursion occurs at loads around 20 μ N and at 20 nm depth. Pile-up around indentation and hardness anisotropy are observed.

An energy balance study in the region under the indenter suggests that the deformation process can be due to the creation and movement out from tip region of three to seven extra planes in the basal direction in a typical pop-in event.

Anisotropy of hardness in lead iodide can be explained by the ERSS model, considering only the (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ slip system.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Dr. Maurício Cantão for access to the SEM for indentation images, Dr. Ireno Denicoló for lead iodide X-rays diffraction, and CNPq (Brazil) for financial support.

REFERENCES

- [1] BROTZEN, F. R., 1994, *International Materials Reviews*, 39 , 24 .
- [2] OLIVER, W.C., PHARR, G.M., 1992, *J. Mater. Res.*, 7 ,1564 .
- [3] CORCORAN, S. G., COLTON, R .J., LILLEODDEN, E. T., GERBERICH, W. W., 1997, *Physical Review B*, 55, 16057.
- [4] CORCORAN, S. G., COLTON, R .J., LILLEODDEN, E. T., GERBERICH, W. W., *Mat. Res. Symp. Proc.*, 436 159 (1997).
- [5] BAHR, D. F., KRAMER, D. E., GERBERICH, W. W, *Acta mater.*, 1997, 46 3605.
- [6] MATTOSO, N., MOSCA, D. H., SCHREINER, W. H., LEPIENSKI, C. M., MAZZARO, I., TEIXEIRA, S. R., 1998, *Thin Solid Films*, 323 178.
- [7] LEPIENSKI, C. M., MERUVIA, M.S., VEIGA, W., WYPYCH, F., 2000, *J. Mater. Research*, 15, 2069
- [8] SURESH, S., NIEH, T. G., CHOI, B. W., 1999, *Scripta Materialia*, 41, 951
- [9] BEC, S., TONCK, J., GEORGES, M., GEORGES, E., LOUBET, L., 1996, *Philosophical Magazine A*, 74 , 1061.
- [10] NOWAK, R., SAKAI, M., 1994, *Acta Metal. Materialia*, 42, 2879.
- [11] BROOKES, C.A., O'NEILL, J.B., REDFERN, B.A.W, 1971, *Proc. Royal Society of London*, A.322 73.
- [12] BROWN, F. C. , *The Physics of Solids*, W. A.. Benjamin, Inc., 1967, 99.
- [13] GREEN, D.J., *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*, Cambridge Solid State Science Series, 1998, 168.

Table 1: Mean values of initial depth, load and tip displacement into the sample for excursions in lead iodide.

	Depth (nm)	Load (μN)	Displ. (nm)
Only one excursion	29 ± 5	27 ± 8	2.7 ± 0.9
First of two excursions	21 ± 6	16 ± 6	2.5 ± 0.5
Second of two excursions	33 ± 6	31 ± 5	2.7 ± 0.9

Figure Captions

Fig. 1 Geometrical relations existing between indenter facet and crystal slip system.

x,y,z Cartesian coordinates

μ Angle determining the orientation of the indenter facet on the surface of the crystal.

F Vector of the force acting under the indenter perpendicular to the indenter facet

G Unit vector along the projection of the pyramidal axis of symmetry onto the indenter facet

n Unit vector normal to the principal slip plane

g Unit vector determining the slip direction of the principal slip plane

λ Angle between the vectors F and n

ϕ Angle between the vectors F and g

ω Angle between the intersection of the plane determined by the vectors n, g with the plane of indenter facet and vector G

δ Angle determined by the vectors G and $-g$

Fig. 2 Single crystal of lead iodide on glass substrate.

Fig. 3 X-ray (a) and electron (b) diffraction of lead iodide crystals.

Fig. 4 Typical load versus displacement curve for lead iodide, showing two excursions.

Fig. 5 The distribution of loads and displacements in which occurred the first excursion.

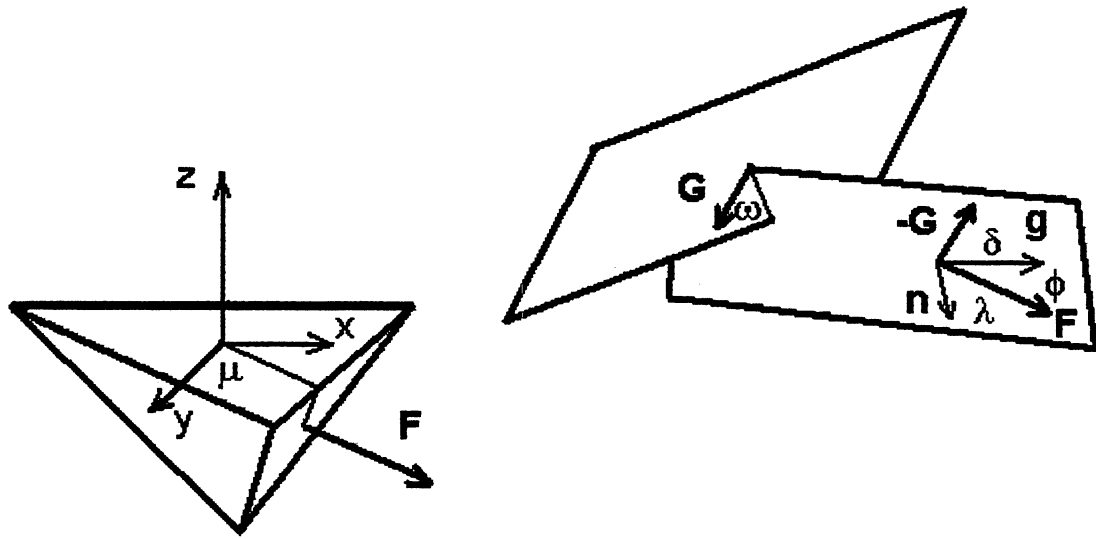
Fig. 6 Penetration of the tip in lead iodide, corresponding to a linear time dependent loading and unloading applied. One excursion occurs at 12 nm penetration depth and another at 27 nm.

Fig. 7 Elastic modulus of a thin lead iodide crystal of approximately 200 nm thick on soda lime glass substrate. The horizontal line represents the elastic modulus of the substrate.

Fig. 8 Typical indentation impression in lead iodide crystal. Pile-up around the impression is observed by appearance of shadows around indentation.

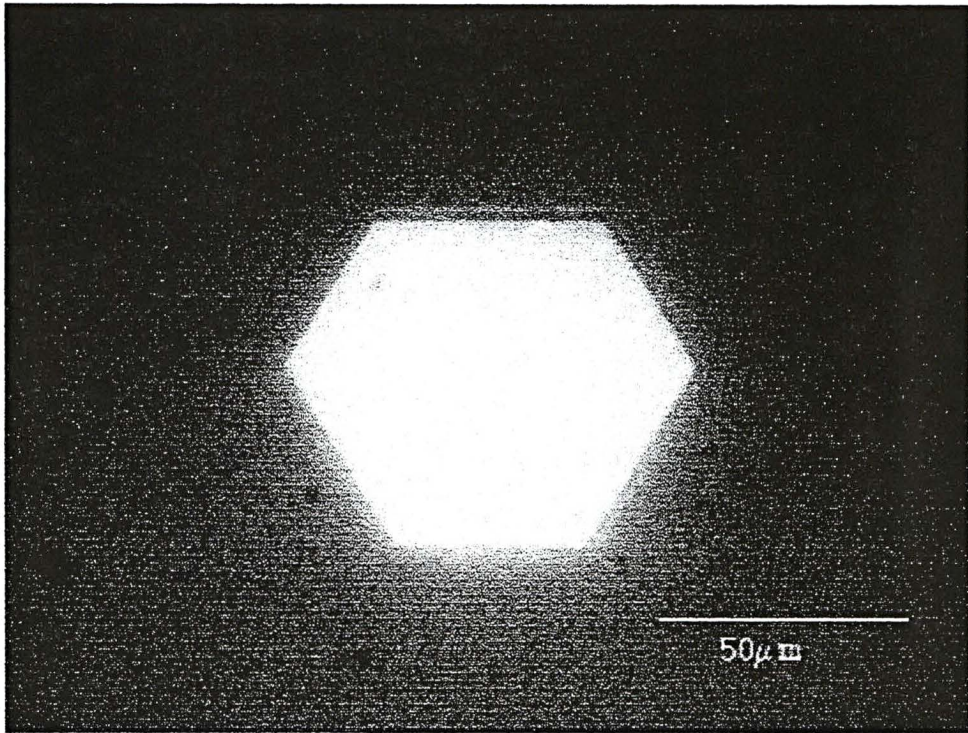
Fig. 9 Top view of Berkovich tip orientation respected to the slip system of a hexagonal crystal.

Fig. 10 Hardness anisotropy in lead iodide crystal, obtained by twisting indenter relative to crystal surface, by a total angle of 60 degrees, in steps of 10 degrees.



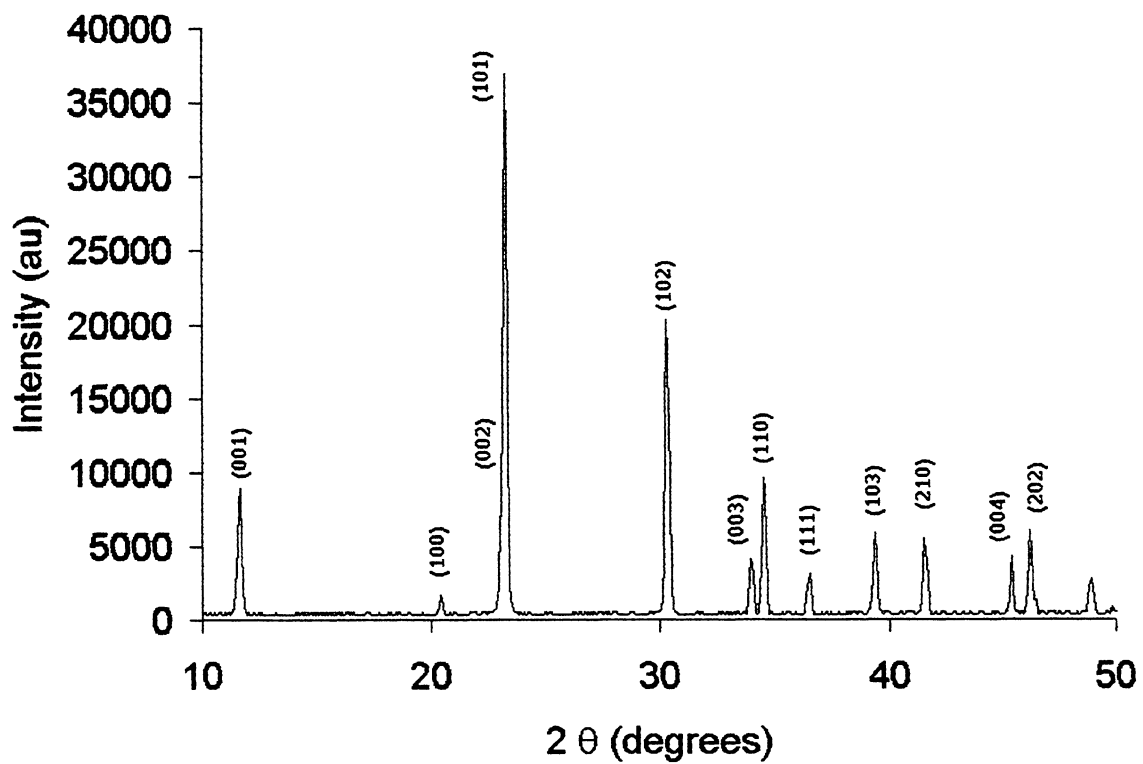
W. Veiga and C. M. Lepienski

Figure 1



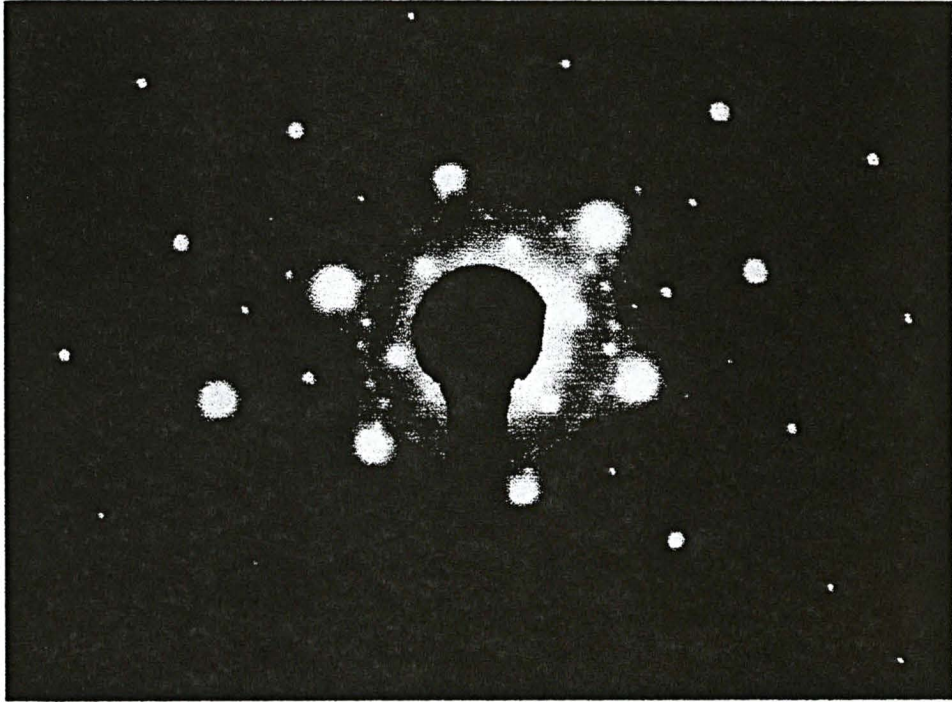
W. Veiga and C. M. Lepienski

Figure 2



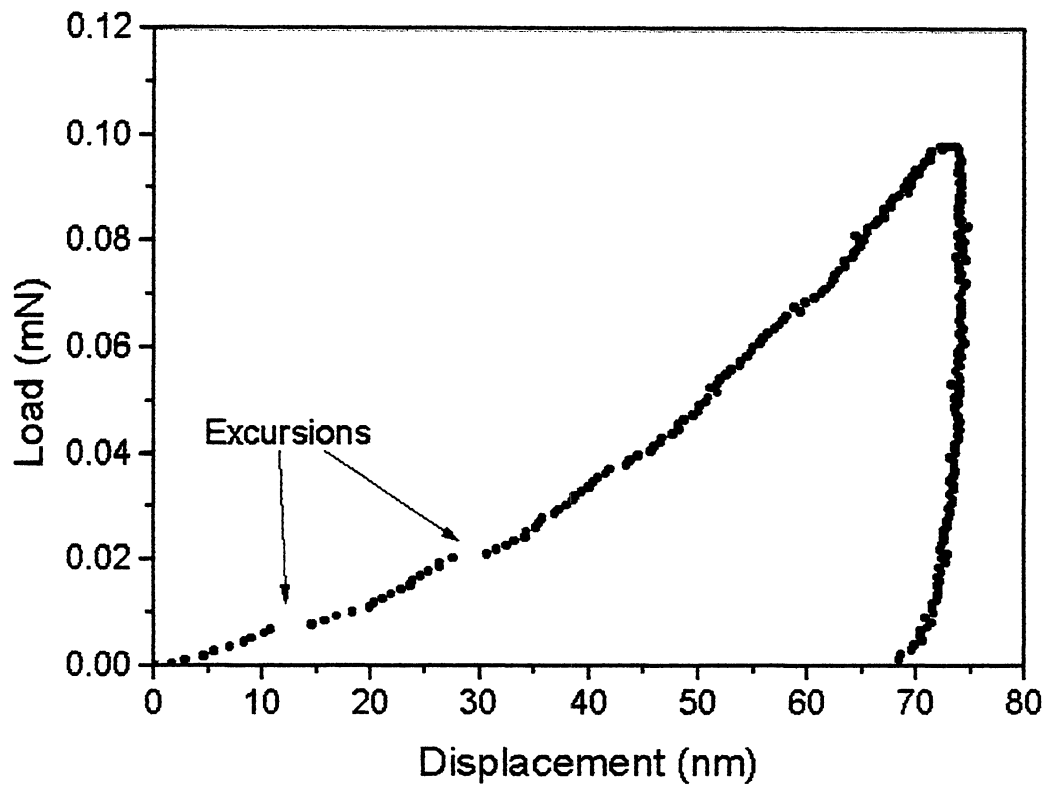
W. Veiga and C. M. Lepienski

Figure 3a



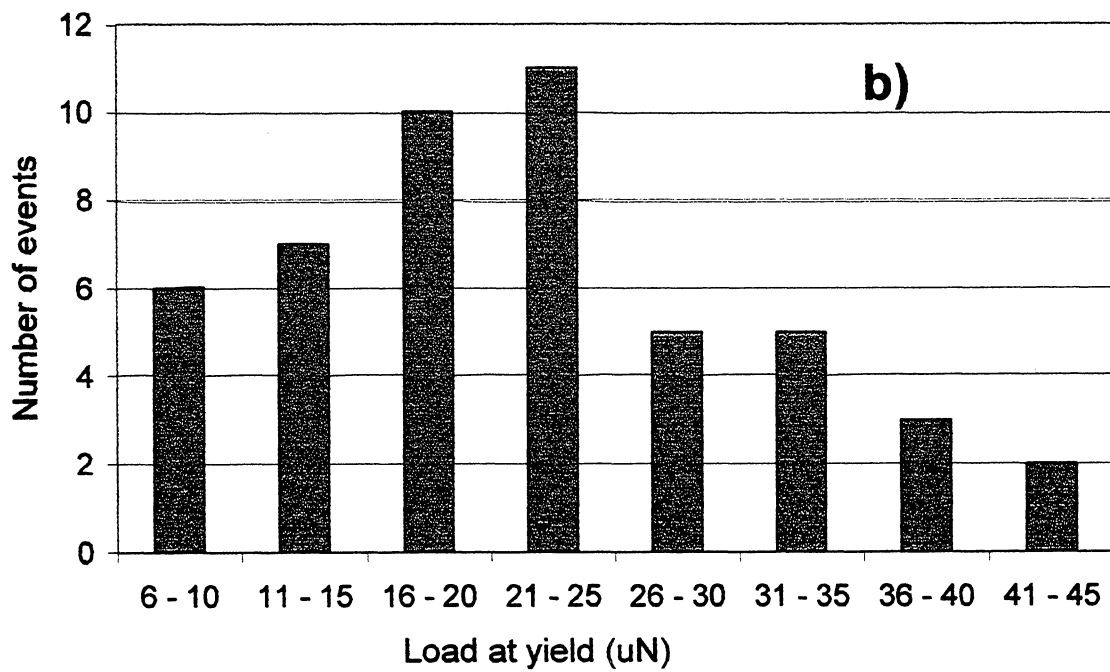
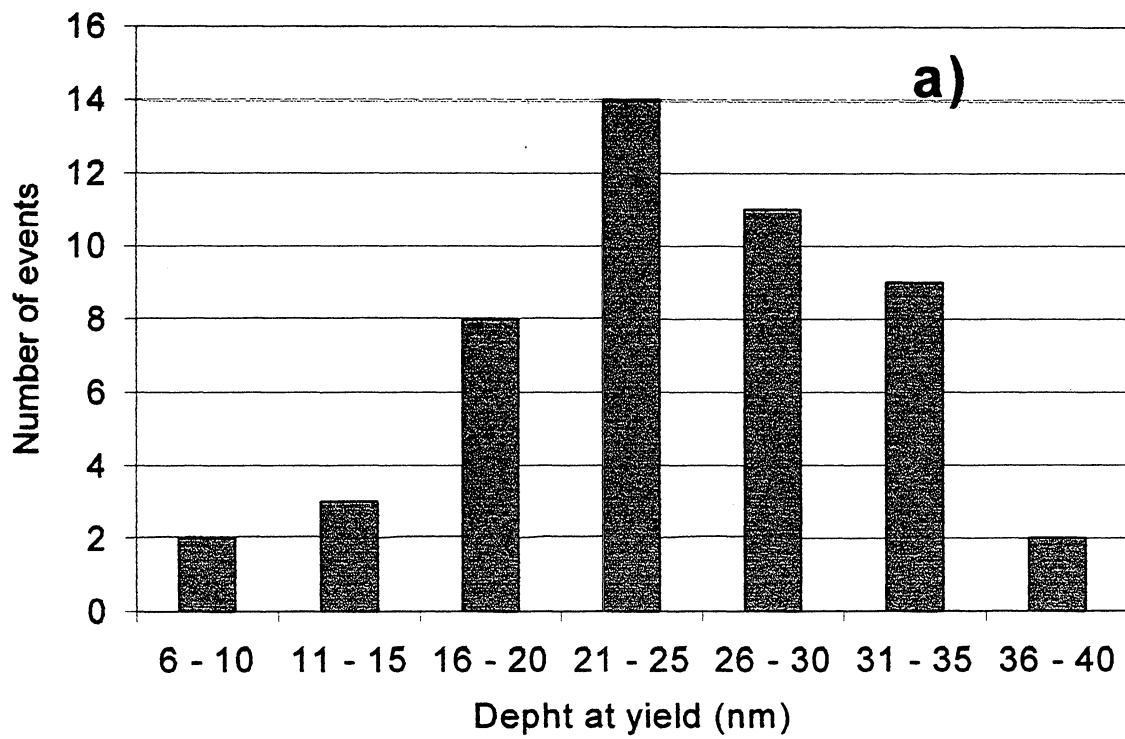
W. Veiga and . M. Lepiński

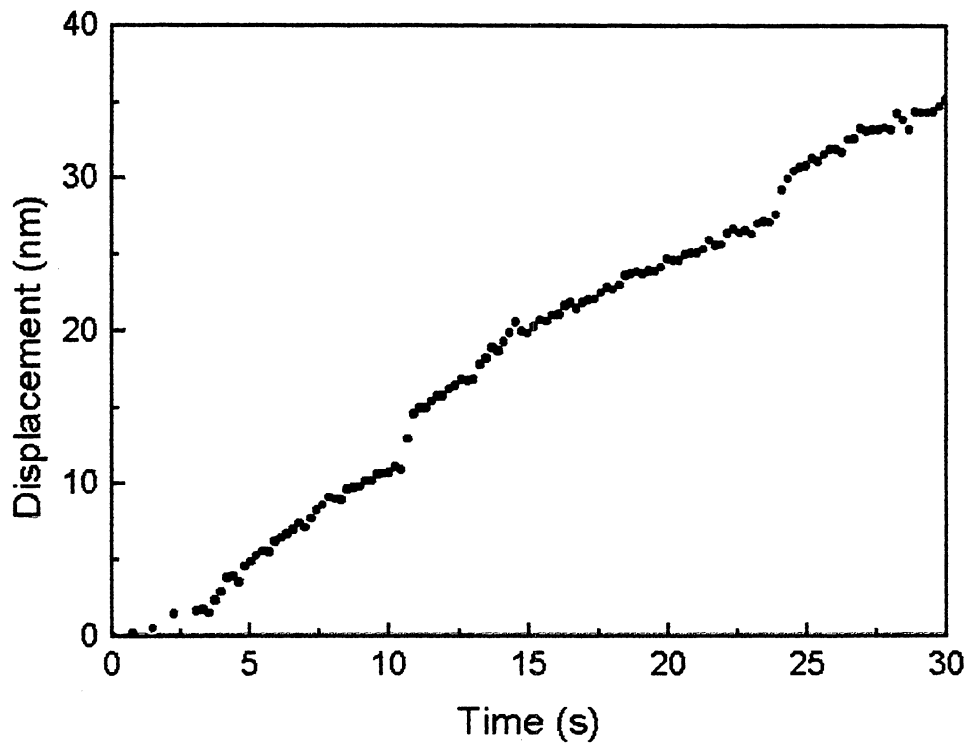
Figure 3b



W. Veiga and C. M. Lepienski

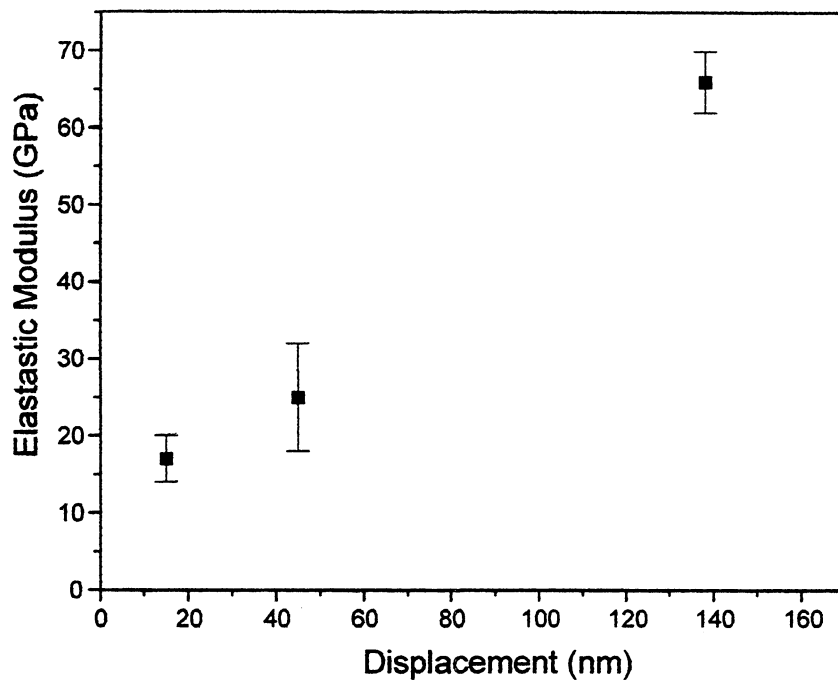
Figure 4





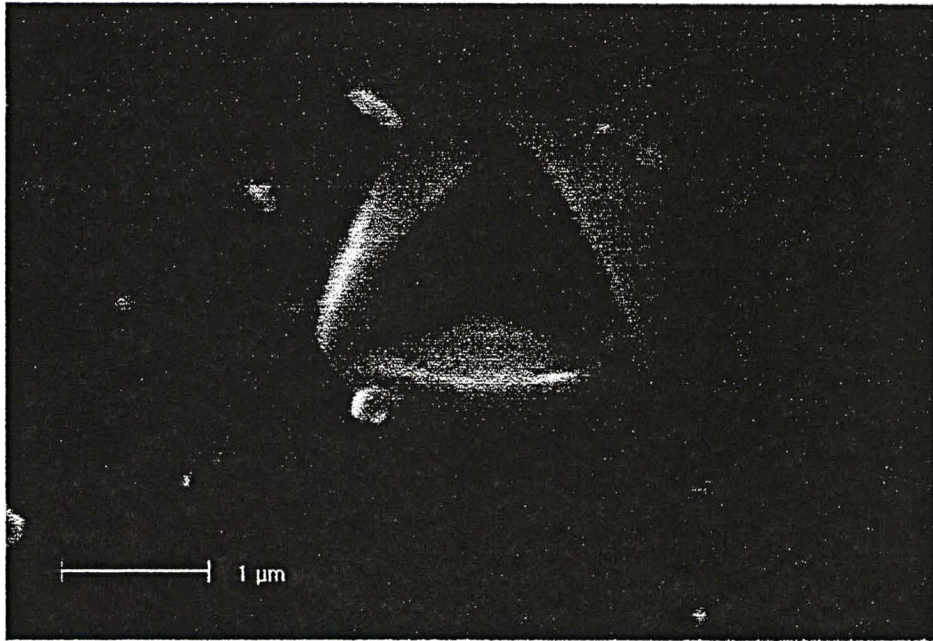
W. Veiga and C. M. Lepienski

Figure 6



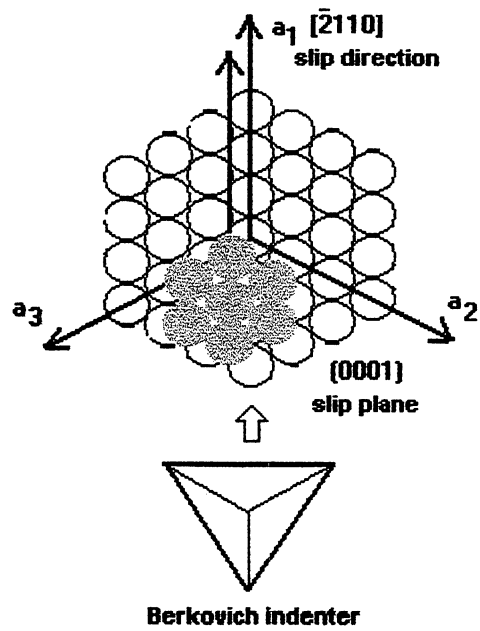
W. Veiga and C. M. Lepienski

Figure 7



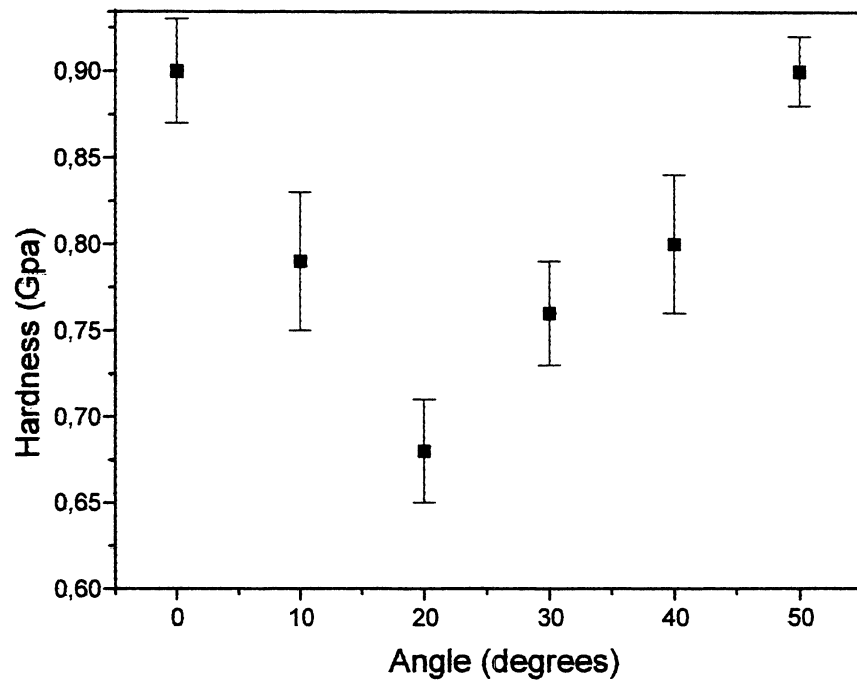
W. Veiga and C. M. Lepienski

Figure 8



W. Veiga and C. M. Lepienski

Figure 9



W. Veiga and C. M. Lepienski

Figure 10

Mechanical properties of niobium disulfide and its hydrated sodium cation intercalation compound

C.M. Lepienski,^{a)} M.S. Meruvia, and W. Veiga
*Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná,
Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba-PR, Brazil*

F. Wypych
*Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná,
Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba-PR, Brazil*

(Received 20 January 2000; accepted 12 July 2000)

Mechanical properties of 2H-NbS_2 and its intercalation derivative $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{NbS}_2$ were measured by using nanoindentation techniques. The intercalation chemical process was conducted in solution and the cation-hydrated derivative produced was $[\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{NbS}_2]$. It was observed that the intercalation process occurs through the crystal edges producing a wave intercalation's front that moved as the reaction proceeded. The hardness and elastic modulus presented very low values in the intercalated region. The load \times displacement curves from nanoindentation tests suggested that intercalation of hydrated sodium ions through the edges caused layer separation even in the nonintercalated region at the center of the crystal. It is important to emphasize that no similar studies were found in the literature about this theme. Intercalation process is very important in several areas, like solid-state batteries, and mechanical properties of these kinds of materials are not completely understood. This study is a new approach to understanding the mechanical behavior of layered materials submitted to an intercalation process.

Layered transition-metal dichalcogenides, MX_2 (M = transition metal, X = S, Se, or Te) are part of a distinct class of materials with interesting anisotropic properties. These quasi-bidimensional properties are mainly related to the strong intralayer covalent bonding and weak interlayer Van der Waals interactions.

The weak interlayer interactions and the transition-metal reduction possibility allows intercalation of organic and inorganic cations, producing intercalation compounds such as $\text{A}_{x/m}\text{MX}_2$ (A = intercalated ion with the charge " m ").^{1,2} If the intercalation process is conducted in solution on other polar solvent the cation-hydrated derivatives produced are $\text{A}_{x/m}(\text{solvent})_y\text{MX}_2$. The main processes to intercalate organic or inorganic cations between the layers are the chemical and electrochemical methods. These methods involve the reduction of the transition metals in the lattice, which then incorporate the solvated cations into the Van der Waals gaps in order to balance the charge.

Using the electrochemical methods, intermediary reactions products can be detected and isolated until the

stage associated with the reduction potential.^{3,4} Sodium ditionite has been found to be the most convenient reagent to perform reduction of layered materials in aqueous media.

Niobium disulfide (2H-NbS_2) is a member of the described family in which niobium atoms are linked covalently to six sulfur atoms in a trigonal prismatic coordination.^{1,2} These prisms are linked to each other by their corners, building slabs that are stacked along the c -axis direction. In this paper we describe the preparation, characterization, and first results about mechanical properties of 2H-NbS_2 crystals grown by chemical transport reaction and of its sodium intercalation derivative obtained through the reaction with saturated aqueous ditionite solution.

Niobium disulfide, 2H-NbS_2 , was synthesized by sealing stoichiometric amounts of plates of metallic niobium (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, 99.9%) with 6 mg/cm^3 of excess sulfur (Ecibra, 99.5%) into quartz ampoules ($\sim 200 \times 20 \times 2\text{ mm}$) 10^{-5} mm Hg . The mixture was heated to $450\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{C/min}$) and left at this temperature for 2 days. After that the mixture was heated to $950\text{ }^\circ\text{C}$ ($50\text{ }^\circ\text{C/day}$) and left at this temperature for 2 days. The ampoule was cooled at low rates to room temperature and then vigorously shaken to break the

^{a)}Address all correspondence to this author.
e-mail: lepiensm@fisica.ufpr.br

crystals. The crystals were grown at 950 °C for 10 days and the ampoule quenched in water. The excess sulfur was removed by washing the mixture with carbon disulfide.

The intercalation of 2H-NbS₂ crystals was performed as follows: One crystal (with approximately 0.5 mm² of surface area and 200 μm thick) was selected, peeled off with adhesive tape, glued into the sample holder, and submitted to the nanoindentation tests.

The pristine crystals, after the first nanoindentation test, were put in contact with a saturated solution of Na₂S₂O₄ (PA-Reagen) for 1 h, followed by rinsing several times with distilled water. Before the experiments they were also peeled off with adhesive tape. After the intercalation the peeling process is very easy, showing that the crystal break in several layer fragments that are easily separated from each other. Powder of pristine 2H-NbS₂ and the intercalation derivative Na_x(H₂O)_yNbS₂ were analyzed by x-ray diffraction (XRD) in neutral glass sample holders.

In the XRD measurements the freshly prepared 2H-NbS₂ and that intercalated after washing were put in a glass sample holder and scanned from 4° to 45° (2θ) at a sweep rate of 1°/min. The diffractometer used was a Rigaku (20 mA and 40 kV) (Rigaku Denki Co., Ltd., Tokyo, Japan) with Co K_α = 0.17902 nm radiation with a homemade graphite monochromator (LORXI, Departamento de Física, UFPR) set between the sample and the detector, to cut off unwanted radiation. The pristine crystal was indexed in the 2H polytype [Fig. 1(a)].¹

After the intercalation procedure, the x-ray diffractograms showed that the crystal is intercalated with sodium with a double layer of water [Fig. 1(b)].⁴

The mechanical tests were performed by using a Nanoindenter IIs (MTS-Nano Instruments, Inc., Oakridge, TN) at the Departamento de Física-UFPR. With this equipment it is possible to perform depth-sensing indentations by controlling the applied load with resolution better than 1 μN and the indenter displacement into the surface with resolution better than 1 nm.

The test method consists of applying a time-controlled load to determine the penetration of a diamond-tip indenter into the sample surface. From the load displacement curves it is possible to determine the hardness and the elastic properties of the material at that point of the surface.⁵

A Berkovich diamond tip, with an inverse triangular pyramidal shape, was used in the tests. It applied maximum loads from 100 μN to 16 mN to the indenter. The results on pristine crystals without intercalation were compared with the results on the same crystal after the intercalation. In the intercalated sample, tests were performed in four different regions, showing how the mechanical properties vary according to the severity of modifications generated by the intercalation of hydrated sodium with a double layer of water between the individual layers.

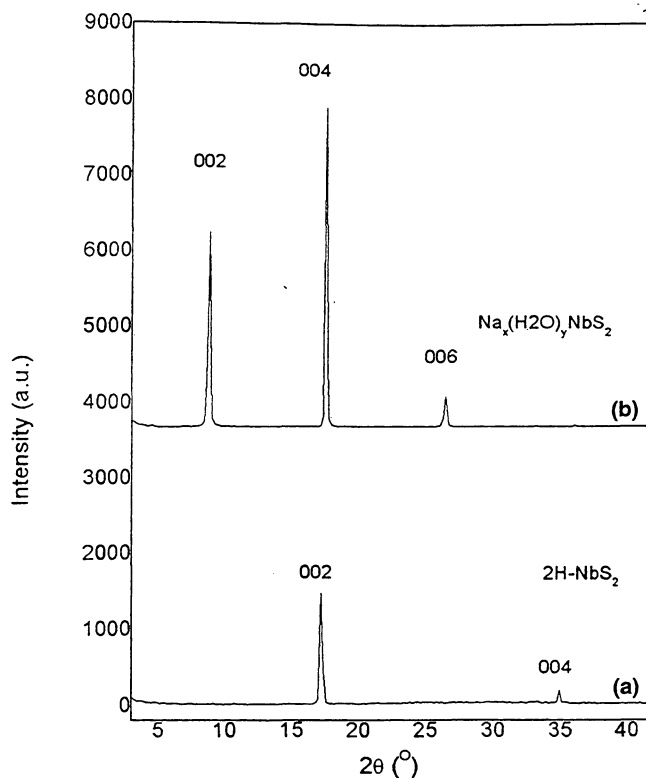


FIG. 1. (a) X-ray diffractogram of pristine 2H-NbS₂ and (b) after reaction with Na₂S₂O₄ (saturated aqueous solution).

The intercalation process occurs from the lateral surface through the center of the 2H-NbS₂ crystals, and if it is stopped after a short time interval a nonuniform surface modification can be observed. Near the lateral surface a more intensive process occurs whereas at center practically nothing different occurs if observed by optical microscopy.

The interlayer distances of 0.594 nm for the 2H-NbS₂ and 1.186 nm for the Na_x(H₂O)_yNbS₂ were obtained from the powder XRD, shown in Fig. 1(a) and Fig. 1(b) respectively. The observed data are consistent with the values reported in the literature.^{1,2} The peak indexation, for the two phases, is indicated in Fig. 1.

The mechanical properties were measured using depth-sensing nanoindentation equipment, by forcing a diamond indenter of known geometry into a planar surface of the sample. During penetration, the time, the load, and the indenter displacement were continuously recorded. With this kind of experiment is possible to determine the hardness and elastic modulus of surface regions of solid materials. Nanoindentation is employed to analyze the mechanical properties of thin films.⁵ The sensitivity of the measurements is high enough to control the depth penetration and loads to obtain the properties of the film and detect the substrate influence on the measured values.

A typical load \times displacement curve for pristine 2H-NbS₂ crystals is shown in Fig. 2(a). The hardness and the elastic modulus for the pristine crystals were obtained based on the unloading segments of these curves. The mean values for all loads, considering five indents for each load, were $H = 3.0$ GPa to the hardness and $E = 70$ GPa to the elastic modulus. The hardness obtained for lower loads was somewhat higher and it is not completely understood. Bobji and Biswas⁶ suggest that this high value can be the effect of roughness at surface. However, for this kind of single crystal the roughness is very low. Pharr *et al.*⁷ show that high hardness at shallow indents can be due to a series of experimental artifacts as not sharp tips.

Some pop-ins can also be observed in the load \times displacement curve in Fig. 2(a). The presence of pop-ins indicates that the deformation processes under the indenter are not continuous. Apparently, for these layered crystals, the plastic deformation occurs suddenly after some amount of elastic energy is accumulated in the sample under the indenter. According to Nix,⁸ the pop-ins during penetration in electrolytic polish metallic single crystals are due to dislocations multiplication from

Frank-Read sources activation under the indenter tip. Some of the proposed models take into account the dislocation number geometrically necessary to accommodate the plastic deformation under the indenter.⁹ In another work the plastic yielding at these pop-ins is correlated with the tip momentum during initial contact during nanoindentation test.¹⁰ Ma *et al.*¹¹ observed the presence of pop-ins in nanoindentation of precipitated H₃BO₃ crystals at loads which exceed 25 μ N under the same conditions as observed here. They attributed the pop-ins to yield of pre-existing defects in the crystals. However, the proposed model is not able to explain adequately the presence of pop-ins in the loading curves for the NbS₂ pristine layered crystal.

Different regions are formed in the crystal when the intercalation process is interrupted before the crystal is completely intercalated, and a wave front for this process can be observed, as can be seen in Fig. 3(a). The nanoindentation experiments were made on these four selected regions, as indicated in Fig. 3(b), to obtain a more complete understanding of the mechanical properties of the crystal as well as its variations due to this nonuniform intercalation process, which is dependent on the quantity of intercalated ions at each region. Figure 3(c) presents a schematic drawing showing the lateral profile of the regions where the indentations were performed.

In Fig. 3(b) five indentations can be observed on each region, indicated by the letters (a)–(d) in the figure, which are correlated with the same index as in Fig. 3(c). It can be also observed that the sample surface is not flat, but becomes thicker as it gets closer to the crystal edge.

The nanoindentation load \times displacement curves for the maximum load of 16 mN, in the four regions of the sample with different intercalation degrees, are shown in Fig. 2(b). A great difference can be observed when comparing these curves and that shown in Fig. 2(a). At maximum load the tip penetration was only about 500–600 nm in the pristine crystal. After intercalation the maximum penetration rises to 3000–5000 nm depending on what region is considered. Even in the nonintercalated region marked as region (a) in the legend in Fig. 2(b), the load \times displacement curve shows a very deep penetration during the loading. However, after unloading, the permanent impression has the same depth of the nonintercalated crystal, about 400–500 nm. This indicates that the intercalated sample presents approximately the same hardness at that place but a very different elastic behavior. In regions (c) and (d) the hardness is low because the final depth after unloading rises to 2500 nm in this region.

Creep was observed only in intercalated samples during hold period of 10 s between loading and unloading. The load curve in Fig. 2(a) in the constant load segment may suggest the presence of creep in the pristine crystal also. However, that excursion is a pop-in event because in several other indentations, displacement at maximum

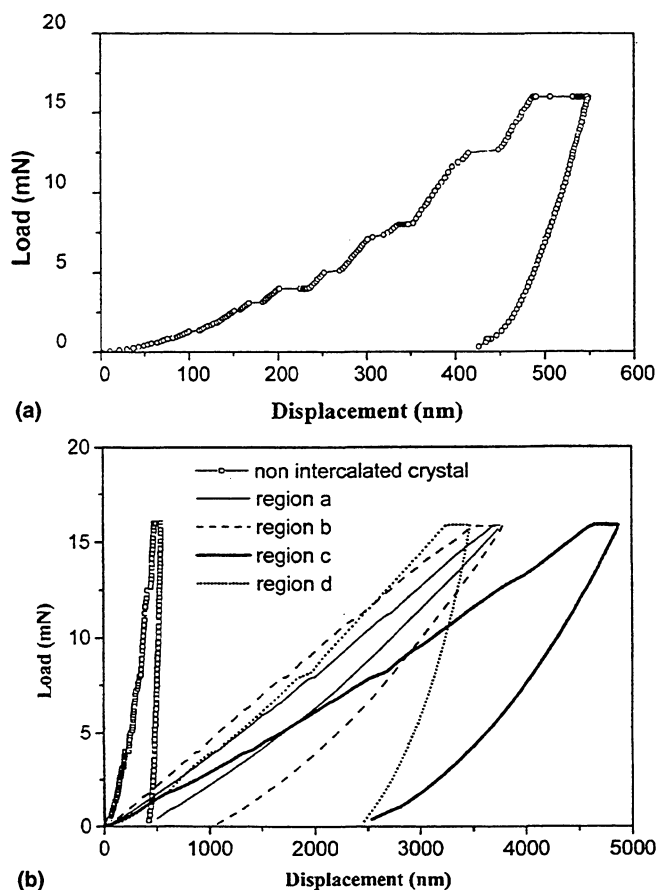


FIG. 2. (a) Load \times displacement curves for pristine 2H-NbS₂ crystal with different loads. (b) Load \times displacement for the different regions (a)–(d) in the intercalated crystals shown in Fig. 3(b).

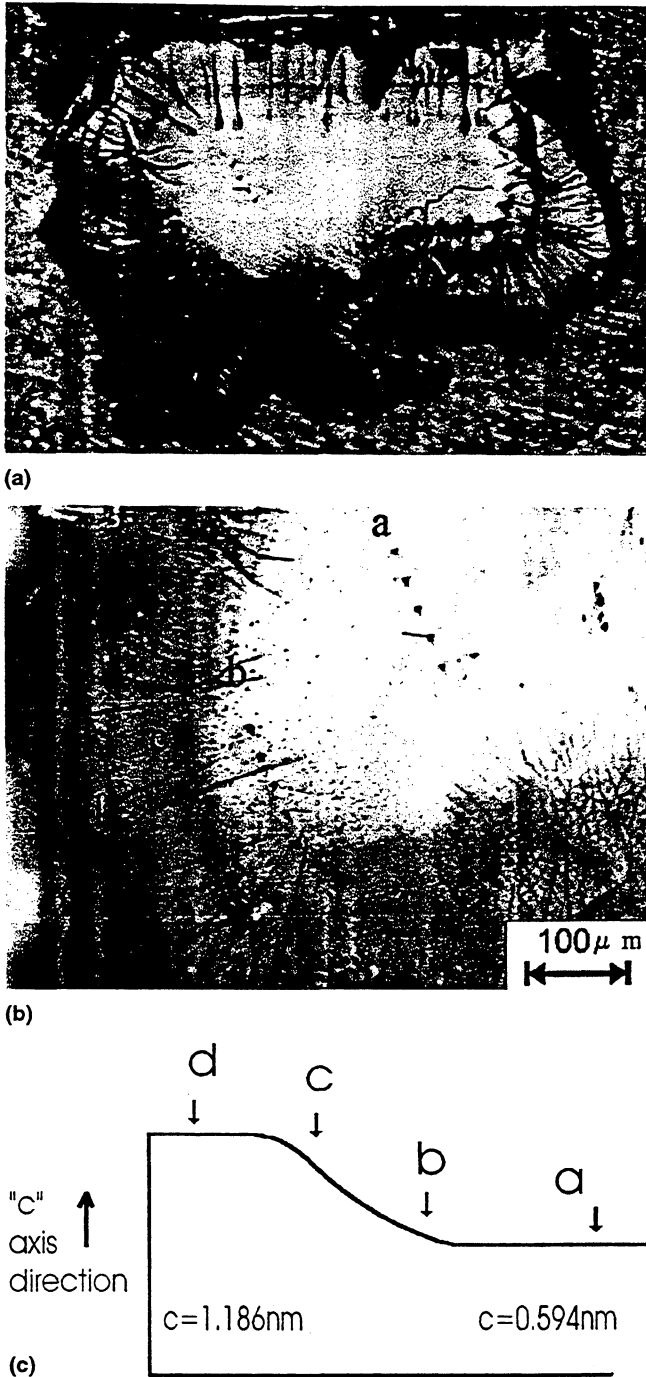


FIG. 3. (a) Aspect of the 2H-NbS₂ crystal after an incomplete intercalation process. A wave front of the intercalation process can be observed. (b) Micrographs showing the surface aspect of the sample indicating the four different regions of the sample and the residual impression after indentation. (c) Schematic representation of the sample profile in an incomplete intercalation.

load was practically constant and creep was not observed. Creep in the intercalated samples can be associated to movement of intercalated material during maximum load hold period. Because the intercalated molecules are somewhat free to move between the layers,

the indenter shows an increase in the displacement during the period of 10 s when the maximum load is maintained constant.

From the curves shown in Fig. 2(b) it can be stated that the hardness decreases in the intercalated regions. At the center of the sample, where the intercalation front did not arrive, the hardness is almost the same as that observed in the pristine sample. The elastic behavior, however, is totally modified. In these crystals cleavage at the basal plane is very easy. The observed elastic behavior suggests that in the central part of the sample the 2H-NbS₂ crystal layers are cleaved, and separated thin layers are formed internally to the crystal, leaving free space between the layers. Then the elastic behavior can be compared with that of a large plate fixed at the ends but free to move at the center. This separation of crystal layers, after intercalation, is visible to the naked eye when the intercalation reaction proceeds for several hours.

The mechanical properties of NbS₂ under indentation show a hardness of 3.0 GPa and an elastic modulus of 70 GPa. The load × displacement in nanoindentation tests shows several pop-ins. The energy is accumulated to generate the necessary plastic deformation to accommodate the tip penetration. The specific mechanism associated with this behavior is not understood. After the intercalation process the crystal has low hardness at the intercalated region, which depends on the degree of the intercalation in the considered region. The plastic and the elastic behavior of the crystal at the nonintercalated region suggests that thin layers of NbS₂ become separated as an influence of intercalation also in the central part of the sample leaving free space between layers. This region presents very different elastic properties but almost the same plastic behavior at low tip penetrations.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported financially by CNPq and Capes.

REFERENCES

1. G.V. Subba Rao and M.V. Shafer, in *Intercalated Layered Materials*, edited by F. Levy (D. Riedel Publishing, Dordrecht, 1979), Vol. 6, p. 99.
2. W. Müller-Warmuth and R. Schöllhorn, in *Progress in Intercalation Research* (Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, 1994), p. 1.
3. F. Wypych, M.A.B. Gomes, I. Denicoló, and L.B. Adad, *J. Elect. Soc.* **143**, 2522 (1996).
4. A. Lerf and R. Schöllhorn, *Inorg. Chem.* **16**, 2950 (1977).
5. W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
6. M.S. Bobji and S.K. Biswas, *J. Mater. Res.* **14**, 2259 (1999).
7. G.M. Pharr, W.C. Oliver, and F. Brotzen, *J. Mater. Res.* **7**, 613 (1992).
8. W.D. Nix, *Mater. Sci. Eng. A* **234-236**, 37 (1997).
9. S.G. Corcoran, R.J. Colton, E.T. Lilleodden, and W.W. Gerberich, *Phys. Rev. B* **55**, R16057 (1997).
10. A.B. Mann and J.B. Pethica, *Philos. Mag. A* **79**, 577 (1999).
11. X. Ma, W.N. Unertl, and A. Erdermir, *J. Mater. Res.* **14**, 3455 (1999).

Mechanical properties of layered InSe and GaSe single crystals

D. H. Mosca, N. Mattoso

Laboratório de Nanoestruturas e Sensores, Departamento de Física – UFPR

Centro Politécnico C. P. 19091, 81531-990 Curitiba PR, Brazil

C. M. Lepienski, W. Veiga

Laboratório de Propriedades Nanomecânicas, Departamento de Física – UFPR

Centro Politécnico C. P. 19091, 81531-990 Curitiba PR, Brazil

I. Mazzaro

Laboratório de Ótica de Raios-X e Instrumentação, Departamento de Física – UFPR

Centro Politécnico C. P. 19091, 81531-990 Curitiba PR, Brazil

V. H. Etgens, M. Eddrief

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de Paris – CNRS-IPG

Université Paris VI et VII, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, France

PACS numbers: 62.20.-x ; 62.25.+g ; 6161.82.Fk

Abstract

The mechanical properties of InSe and GaSe single crystals have been studied by nanoindentation tests. Both bulk crystals are well-ordered and present a predominant γ -type interlayer stacking sequence according to x-ray diffraction and transmission electron microscopy measurements. The course of plastic deformation induced in the crystals by application of a definite shear stress through the penetration of a Berkovich tip indicates that the deformation occurs predominantly by pop in events along easy slip directions having a fairly elastic character in between displacements. Hardness anisotropy along crystal axes are clearly seen and the measured elastic modulus present a discrepancy smaller than 5 % in comparison to the theoretical calculations performed using previous experimental values of the elastic constants.

I. Introduction

Layered III-VI semiconductor compounds have been studied for a long time due to the fundamental interest in the description of electronic interactions in their very different nature and also due to their potential application in nonlinear optics [1,2], solar cells [3], and solid state batteries [4]. The recent observation of the van der Waals – like epitaxy between two-dimensional (2D) lamellar semiconductors [5,6] led to hope that conventional three-dimensional (3D) semiconductors, could achieve heteroepitaxy by means of the insertion of a few 2D layers in between the semiconductors [7-11]. The capacity of layered structure to accommodate the strong lattice mismatches could help to achieve a good epitaxy.

InSe and GaSe are lamellar compounds which can be described by a stacking sequence of sheets along [001] direction while each sheet consists of four (0001) atomic planes Se-X-X-Se ($X = \text{In, Ga}$). The atoms inside a sheet are bounded through ionic-covalent forces, whereas the sheets are held together via weak van der Waals-like forces. All bonds are confined within the sheets (no dangling bonds are available) with its surfaces being terminated by Se atoms and arranged in a sixfold triangular lattice with a common parameter a equal to 4.00 Å and 3.74 Å for InSe and GaSe, respectively. The value of the c parameter depends on the stacking sequence of the sheets, which is correlated to the presence of polytypes. The main four phases β , ϵ , γ , and δ have been observed, involve, respectively 2, 2, 3, and 4 sheets in the unit cell. At room temperature and ambient pressure, single crystals seem to follow predominantly the γ polytype (space group $R\bar{3}m$) with an interlayer stacking sequence namely ABCABC ... [12]. Secondary δ , β and ϵ varieties, which are difficult to be distinguished by X-ray diffraction due to the presence of stacking faults, have also been described in the literature for GaSe single crystals [13].

Despite the several properties of InSe and GaSe that have been extensively studied there is still a lack of information concerning the surface mechanical behavior of these layered compounds [14-16]. The aim of this work is therefore to report on the hardness and elastic modulus of the InSe and GaSe single crystals by using nanoindentation tests. The set of elastic constant values previously reported for both single crystals were used to calculate the elastic modulus in order to compare with measurements.

II. Experimental Procedures

Preparations of the high-quality bulk InSe and GaSe crystals were made by the Bridgman technique in the form of platelets [17]. Sample were cleaved from the ingots with razor blade and cut into parallelepipeds with typical dimensions of $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$

Phase identification and crystallographic orientation have been accomplished with Selected Area Electron Diffraction (SAED) in Transmission Electron Microscopy (TEM), Co K_α X-Ray Diffraction (XRD) in the θ - 2θ geometry, and Laue diffraction with Mo radiation. For the TEM examination, fine powder of the samples were dispersed on commercial copper grating. SAED patterns were obtained using a Jeol 1200EX electron microscope operating at 120 kV.

The mechanical tests have been performed using a Nanoindenter XP (MTS NanoInstruments). This equipment performs tests of nanoindentation by controlling the applied load with resolution better than 75 nN and measuring the displacement of the indenter tip into the surface with resolution better than 1 nm. The determinations of hardness and elastic modulus of the samples use the Oliver and Pharr methodology [18], which calculates these properties from the load-displacement data. A Berkovich diamond tip with an inverse triangular pyramidal shape (faces have 65.3° with vertical axis) was used in the tests.

Maximum loads of 1 mN have been applied along the c axis of the InSe and GaSe single crystals. A set of 30 indentations was made in each sample with loading times of 100 s.

The hardness anisotropy has been detected by varying the applied tip orientation relative to the crystal surface, i.e. rotating it around the c axis, at intervals of 10° . In this case, each set of indentations consisted of nine complete load-unload cycles, with 5 mN of maximum load and loading times of 15 s. The orientation of the crystal axes was obtained by using Laue diffraction method which also reveals a perfect and unique sixfold symmetry for InSe and GaSe bulk crystals (not shown).

III. Structural characterization

In figure 1 (a) and (b) are shown the SAED patterns of the InSe and GaSe crystals. The unit cells are hexagonal with a lattice constant of 4.02 Å for InSe and 3.75 Å for GaSe. The two dimensional structure of the unit sheet formed by two hexagonal atomic planes (Se-X with $X = \text{In}$ or Ga) with metallic and selenium atoms at alternate corners of the hexagons is clearly observed.

In figure 2 are shown the XRD patterns obtained for InSe and GaSe, respectively. All the $(00n)$ peaks for $n = 3, 6, 9, \dots, 24$ of the γ polytype structured InSe are observed with the value of the distance between sheets along the c axis, being the c ($= C/n$ with $C = 24.9$ Å) parameter of 8.3 Å. For GaSe, we observe all the $(00n)$ peaks for $n = 3, 6, 9, \dots, 24$ associated with a predominant γ polytype with a c lattice parameter of 7.9 Å. A secondary polytype is observed associated with the $(00m)$ peaks for $m = 2, 4, 6, \dots, 32$ with a c lattice parameter of 15.99 Å. Due to the similarity of the c parameter for type δ, β and ϵ stacking sequence it becomes difficult to precisely identify this extra component which is given by α -GaSe in the figure 2. The superposition of the x-ray diffracted intensities of the $(003n)$ peaks

of γ and extra polytype(s) are given by γ^* -GaSe in figure 2. The presence of polytype(s), is apparently an aging-product of the γ -GaSe single crystals. An estimation of the integrated diffracted X-ray intensity corresponding to the extra polytype(s) gives a fraction of about 2 %.

IV. Nanoindentation tests

A typical load versus displacement curves for maximum loads of 1 mN taken along the c axis of InSe and GaSe are shown in figure 3. Pop-in processes are easily observable in the course of the plastic deformation. The hardness and elastic modulus values obtained by these experiments were: $H_{\text{InSe}} = 1.6 \pm 0.2$ GPa and $E_{\text{InSe}} = 28 \pm 3$ GPa for InSe, and $H_{\text{GaSe}} = 2.0 \pm 0.4$ GPa and $E_{\text{GaSe}} = 33 \pm 3$ GPa for GaSe.

For maximum loads of 5 mN, pop in events occur with maximum displacement as large as 450 nm for GaSe and 600 nm for InSe. Also, the results show smaller values for hardness than those measured with 1 mN of maximum load and an evident dependence with the angle between the indenter faces and crystalline orientations. Optical microscopic images obtained after indentations reveal that impressions are not well defined due to spalling effects.

The values for hardness measured with 5 mN of maximum load are shown in figure 4 as a function of the angle between the basal projection of the indenter faces and the crystal axis orientations. The $[11\bar{2}0]$ and $[\bar{1}2\bar{1}0]$ crystalline directions correspond to a minimum of hardness of about 12.5 % and 14.0 % smaller than average hardness values for InSe and GaSe, respectively, within a resolution of 5° . On the opposite, hardness values have maxima in the $[01\bar{1}0]$ direction for both InSe and GaSe

V. Discussion

The bulk InSe and GaSe single-crystals used in this work have very high structural quality with a predominant, if not pure, γ interlayer stacking scheme.

According to the load versus displacement measurements with InSe and GaSe, a progressive plastic deformation occurs above 100 μN of load, which correspond to an effective pressure of about 160 GPa (as estimated by the tip geometry). This value is far above the pressure value of 10 GPa where a nonreversible change in the Se coordination has been reported for InSe crystal [10]. The In-In bond presumably weakens under pressure and subsequently its broken, a fraction of In atoms of each layer jump to the interlayer space and the Se-In-In-Se plane sequence changes to a Se-In-Se-In sequence in a transition towards a NaCl type structure. It seems plausible that such mechanism could also occurs during the indentation tests. Altogether, the penetration of diamond tip in the surface needs to break Se-In covalent bond inside sheets. In the course of plastic flow a progressive activation of the slip, twinning and bending mechanisms could also occurs. Such mechanism can be straightforward extended to GaSe due to their similar structure and physical properties.

It should be noted that, for a slip occurring under the effect of shear stress, the atomic planes that are displaced must retain cohesion when being sheared relative to one another. Otherwise, fracture by spalling or peeling off must to be assumed instead of plastic deformation. The type of interatomic bond determines the probability of slip development. For instance, crystals with a strictly oriented covalent bonding are destroyed (brittle) without any plastic deformation. In contrast, the metallic bond is only slightly distorted even when an appreciable angular deformation is applied to the atomic bounding in a crystal. The ionic bond occupies an intermediate position: it is not that much flexible as the metallic bond but, on the other hand, not so strictly oriented as the covalent bond. In this sense, InSe and GaSe, both

of them are more complex exhibiting an ionic-covalent bond intralayer and a van der Waals – like bond between sheets.

Scanning electron microscopy analyses of the indentation zone reveal (not shown) that some pile-up and spalling effects occur for InSe and GaSe without evidence of sink-in and fracture. One interesting feature observed in figure 3 is a sequence of pop-in events, which are suggesting that preferential slips occur after nucleation of dislocations up to critical strain. Another interesting feature that can be seen in figure 3 is the segment of the loading curves in between pop in events asymptotically follows the unloading (elastoplastic) curve. Briscoe et al. [19] have derived a load-displacement relationship for a fully elastic response to indentation with Berkovich tip given by $P(h) = g E h^2$, where P is reaction force, h is the imposed displacement, $g = 1.932$ is a geometry factor, and E is the elastic modulus. The solid (dashed) line in figure 3 is a plot of the fully-elastic loading curve by using the above-mentioned relationship by taking into account the experimental values of the elastic modulus of InSe (GaSe) crystal. By removing pop in excursions of the recorded loading curve we obtain an asymptotic convergence of the data to the plotted quadratic behavior for InSe and GaSe. This means that deformation in between pop in events have a predominantly elastic character in these crystals. In other words, the slip process is the predominant mechanism of deformation in these crystals.

Similarly, pop in events were observed during indentations in NbS₂ [20] and PbI₂ [21] layered crystals. This indicates that in layered crystals a “new” kind of plasticity dominated by sudden pop in displacements is present in the indentation tests. This plastic deformation process is complex and further studies will be necessary to understand what is happen with the layers when an indenter tip penetrates into the surface. For example, pop in events are observed in metals only in well-annealed single crystals and at low loads associated with the dislocation nucleation and multiplication under the indenter [22].

Angular dependence of hardness is clearly observed for InSe and GaSe. The plastic deformation induced in a crystal after application of a definite shear stress can be effected either by slip or by twinning. Both processes take place not simultaneously over all crystallographic planes and orientations, but involve successively the planes and directions which are oriented most favorably relative to the direction of the stress field and in which the shear stress increases to the critical value necessary to active the slip and twinning. Slip and twinning processes are anisotropic, i.e. the displacement of atomic layers takes place only along particular crystallographic planes and directions. The combination of a slip (twinning) plane and a slip (twinning) direction is called the slip (twinning) system and deformation occurs successively in definite systems. Unlike the slip direction, the twinning direction is polar, i.e. twinning shear can occur in one direction only. In a hexagonal lattice, the basal plane (0001) is the closest-packed atomic plane and is the plane of easy slip (basal slip) with the $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ direction being a slip direction. At the same time the main twinning system is formed by the plane (10 $\bar{1}2$) and either $\langle \bar{1}011 \rangle$ or $\langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$ direction. Twinning processes themselves generally contribute to the increment of defects in the surroundings of the indentation.

Thus, the angular dependence of the measured hardness showing minimal values coinciding with the preferential $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ and $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ slip directions could be reasonably understood in terms of the slip process between lamellar sheets. The similarity between the geometry of the Berkovich tip and threefold coordination for Se and X (= In or Ga) atoms favors a symmetrical rupture of the bonds in the Se-X and X-Se sublayers. Due to the hexagonal atomic planes of Se, the easy slip between lamellar sheets is expected occurs along the same easy slip directions of the hexagonal crystals.

The amplitude of the angular variation of the hardness of our samples is around 12.5 and 14 % of the average hardness values for InSe and GaSe, respectively. It is worthy of note

that a comparison between hardness anisotropy of InSe and GaSe in figure 4 reveal a small angular displacement of the hardness minimum for GaSe. We interpret this displacement as a consequence of the coexistence of the polytype(s) in the GaSe crystal, according to X-ray diffraction patterns shown in the figure 2. These amplitude values of the angular variation of the hardness compare fairly well with those of pure hexagonal crystals according to the ERSS (Effective Resolved Shear Stress) model [23]. According to ERSS model, the effective probability of activation of slip in a crystal with hexagonal structure gives a minimum in the hardness along $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ direction and maximum along $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ and $\langle \bar{1}010 \rangle$ directions with an amplitude of the anisotropy of the hardness of 15 % of the average hardness value. After that, our results are in reasonable accordance with the theoretical calculations for hardness anisotropy in the hexagonal crystals.

The measured hardness decrease with increasing loads in both materials. It is probably related to the fact of the plastic deformation is dominated by pop in events. At high loads and penetrations the tip displacement during a single pop in event tends to be higher than at low loads.

In figure 5 is shown a schematic side view of the layered crystal with an illustration of the penetration of the Berkovich diamond tip which promote deformation in the crystal purely by slip processes between lamellar sheets. Perspective top view of the basal plane (0001) of the layered crystal with high symmetry directions and easy slip directions are also shown. This simple description corroborates with the experimental evidence of the capability of the layered structure to accommodate the strong lattice mismatches.

As a final step of our discussion, we have used the experimental values of the elastic constants to calculate the elastic modulus of InSe and GaSe. By assuming the hexagonal structure for our crystals the elastic modulus (Young modulus) can be written as [24]:

$$E = c / (c_{11} + c_{12})$$

with

$$c = c_{33} (c_{11} + c_{12}) - 2 c_{13}^2$$

where c_{11} , c_{12} , and c_{33} are the elastic compliance constants taking into account that our measurements have been carried out along the z axis parallel to [0001] direction.

The more recent experimental values of the elastic constants of InSe and GaSe were reported by Panella et al. [15,16]. According to these authors the elastic constants of GaSe [15] and InSe [16] films are similar to those previously reported for bulk single crystals [25-27]. According to Ref. 15, the complete set of elastic constants given in the for bulk GaSe is: $c_{11} = 105$ GPa, $c_{33} = 35.7$ GPa, $c_{13} = 12.2$ GPa and $c_{12} = c_{11} - 2 c_{66} = 27.4$ GPa. For bulk InSe, the complete set of elastic constants given in the Ref. 16 is: $c_{11} = 118$ GPa, $c_{33} = 38.2$ GPa, $c_{13} = 32$ GPa and $c_{12} = c_{11} - 2 c_{66} = 35.3$ GPa. By adopting these values for the elastic constants, the calculation of the elastic modulus for InSe and GaSe gives $E = 27.0$ GPa and $E = 33.5$ GPa, respectively. These calculated values are in very good agreement with elastic modulus values obtained in the experiments; i.e., $E_{\text{InSe}} = 28 \pm 3$ GPa for InSe and $E_{\text{GaSe}} = 33 \pm 3$ GPa for GaSe. The small discrepancy ($< 5\%$) obtained between calculated and measured values of the elastic modulus corroborate with our simple assumptions for plastic deformation mechanism.

VI. Conclusion

In conclusion, our measurements show that layered III-VI semiconductor single crystals present a predominant slip mechanism in course of plastic deformation with purely elastic behavior between pop in events. Measurements of the anisotropic hardness indicate that the slip process between lamellar sheets is the predominant mechanism of deformation in these

crystals. Direct calculations of the elastic modulus with previous experimental values of the elastic constants are in well agreement with measured elastic modulus. Our results indicate that nanoindentation experiments can be used to check some theoretical assumptions relative mechanical behavior. By considering the excellent structural quality of these crystals and the simplified model proposed to describe their mechanical properties, this kind of experiments and interpretation can be used as a reference to analyze other lamellar materials.

Acknowledgments

Financial support from CNPq and technical support from Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR are acknowledged.

References

- [1] W. C. Eckhoff, R. S. Putnam, S. Wang, R. F. Curl, F. K. Tittel, *Appl. Phys. B: Lasers Opt. B* **63**, 437 (1966).
- [2] Y. Iwamura, M. Moriyama and W. Watanabe, in *22nd International Conference on Solid States Devices and Materials* (Sendai 1990), p.197; C. Hirlimann and J.F. Morhange, in *International Congress on Optical Science Engineering* (The Hague, The Netherlands 1990); J. Amzallag, H. Benisty, S. Debrus, M. May and M. Eddrief, A. Bourdon, A. Chevy and N. Picciolli, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 982 (1995).
- [3] O. Lang, R. Rudolph, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, J. Sanchez, A. Segura, A. Chevy, in *E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference* (Reidel, Dordrecht, 1996), p. 2023.
- [4] P. Gomes da costa, M. Balkanski, R. F. Wallis, *Phys. Rev. B* **43**, 7066 (1991).
- [5] F.S. Oshusi, T. Shimada, B.A. Parkinson, K. Ueno and A. Koma, *J. Cryst. Growth* **111**, 1033 (1991).
- [6] J.-Y. Emery, L. Brahim-Ostmane and C. Hirlimann, A. Chevy, *J. Appl. Phys.* **71**, 3256 (1992); D. Fargues, L. Brahim-Ostmane, M. Eddrief, C. Sébenne, M. Balkanski, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 661 (1993).
- [7] K. Ueno, H. Abe, K. Saiki and A. Koma, *Japan. J. Appl. Phys.* **30**, L352 (1991).
- [8] Le Thanh Vinh, M. Eddrief, C. Sébenne, A. Sacuto and M. Balkanski, *J. Cryst. Growth* **135**, 1 (1994); Le Thanh Vinh, M. Eddrief, John E. Mahan, André Vantomme, J. H. Song, Marc-A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* **81**, 7289 (1997).
- [9] A. Köebel, Y. Zheng, J. F. Pétrouff, J. C. Boulliard, B. Capelle, M. Eddrief, *Phys. Rev. B* **56**, 12 296 (1997).
- [10] N. Jedrecy, R. Pinchaux, M. Eddrief, *Phys. Rev. B* **56**, 9583 (1997).
- [11] J. Palmer, T. Saitoh, T. Yodo and M. Tamura, *J. Cryst. Growth* **147**, 283 (1995).

- [12] J. Rigoult, A. Rimsky, A. Khun, *Acta Cryst. B* **36**, 916 (1980); A. Likforman, D. Carré, J. Etienne, B. Bachet, *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. B* **35**, 2848 (1979); and F. Jellinek and H. Hahn, *Z. F. Naturforsch* **16**, 713 (1961).
- [13] S. Benazeth, Nguyen_Huy Dung, M. Guittard, and P. Laruelle, *Acta Cryst. C* **44**, 234 (1988); S. Benazeth, N. H. Dung, M. Guittard et al., *Acta Cryst. C* **44** (Part 2), 234 (1988). A. Khun, R. Chevalier, A. Rimsky, *Acta Cryst. B* **31**, 2841 (1975); and J. C. J. M. Terhell and R. M. A. Lieth, *Phys. Stat. Sol. (a)* **5**, 719 (1971).
- [14] J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Muñoz, and A. San Miguel, *Phys. Rev. B* **60**, 3757 (1999).
- [15] V. Panella, G. Carlotti, G. Socino, L. Giovannini, M. Eddrief, and C. Sébenne, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6661 (1999).
- [16] V. Panella, G. Carlotti, G. Socino, L. Giovannini, M. Eddrief, K. Amimer, C. Sebenne, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 5575 (1997).
- [17] High quality InSe and GaSe bulk crystals were prepared by the Bridgman method from a stoichiometric GaSe melt and nonstoichiometric melt of $\text{In}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$. See : E. Lendway, A. Kuhn, A. Chevy, and T. Ceva, *J. Mater. Sci.* **6**, 305 (1971); A. Chevy, Thesis of Université Paris VI (1981).
- [18] W. C. Oliver, and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **10**, 1564 (1992).
- [19] B. J. Briscoe, K. S. Sebastian, and M. J. Adams, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1156 (1994).
- [20] C. M. Lepienski, M. S. Meruvia, W. Veiga and F. Wypych, *J. Mat. Res.* **15**, 2069 (2000).
- [21] W. Veiga and C.M. Lepienski, submitted to *Materials Science and Engineering A* (2001).
- [22] A. Gouldstone, H. J. Koh, K. Y. Zeng, A. E. Giannakopoulos, S. Suresh , *Acta Materialia*, **48**, 2277 (2000).

- [23] R. Nowak, T. Sekino, K. Niishara, *Philosophical Magazine A* **74**, 171 (1996). The ERSS model applied to an hexagonal structure with a Berkovich indenter gives an amplitude of the anisotropy of the hardness of 30 % of the average hardness value, see W. Veiga et al. submitted to *Materials Science and Engineering A* (2001).
- [24] D. J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics* (Cambridge University Press, 1998). p. 326.
- [25] V. Ya. Altshul, V. K. Bashenov, D. L. Marvakov, and A. G. Petukhov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **98**, 715 (1980).
- [26] M. Gatulle, M. Fisher, and A. Chevy, *Phys. Stat. Sol. (b)* **119**, 327 (1983).
- [27] L. N. Alieva, G. L. Belen'kil, I. I. Reshina, E. Yu. Salaev, and Shteinskraiber, *Sov. Phys. Solid State* **21**, 90 (1979).

Figure Captions

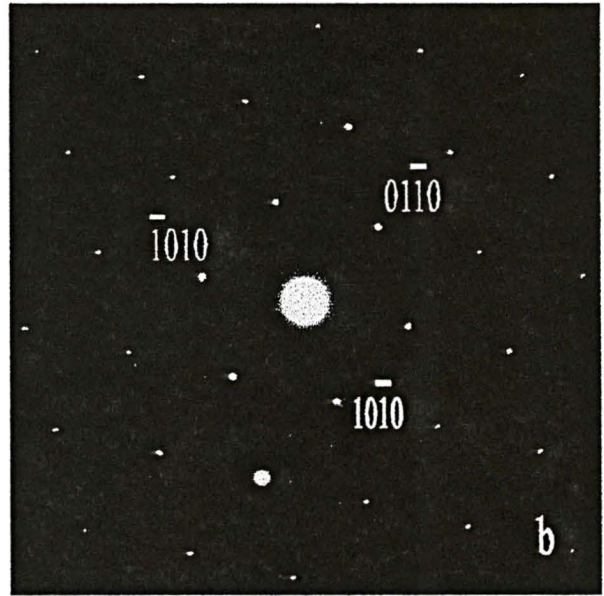
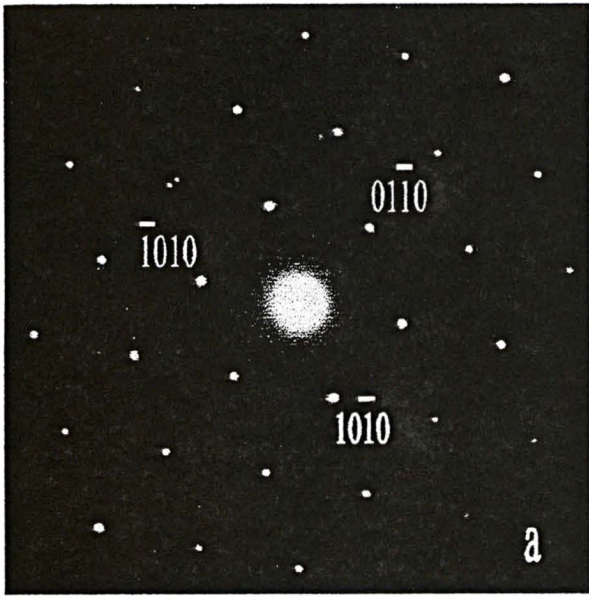
Figure 1 – Selected-area electron diffraction patterns of the InSe and GaSe crystals.

Figure 2 – X-ray diffraction profiles obtained for InSe and GaSe.

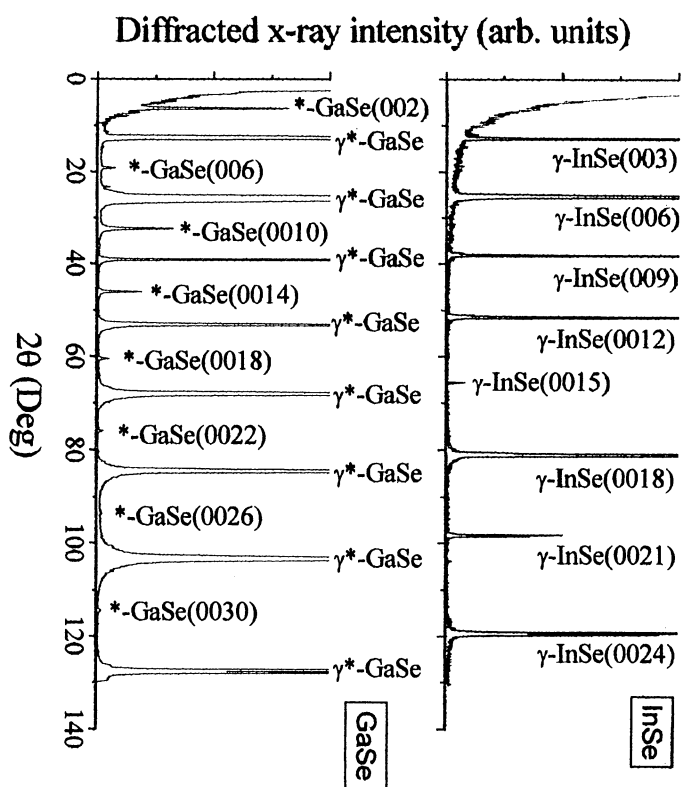
Figure 3 - Typical load versus displacement curve for maximum loads of 1 mN along the c axis of InSe and GaSe single crystals. The solid and dashed lines are quadratic plots of the loading curves for InSe and GaSe according to Ref. [19], respectively.

Figure 4 - Hardness anisotropy measured with 5 mN of maximum load as a function of the angle between the basal projection of the indenter faces and crystal axis orientations. Error bars are root-mean-square values of the measurements. Solid lines are polynomial fitting only to guide the eyes.

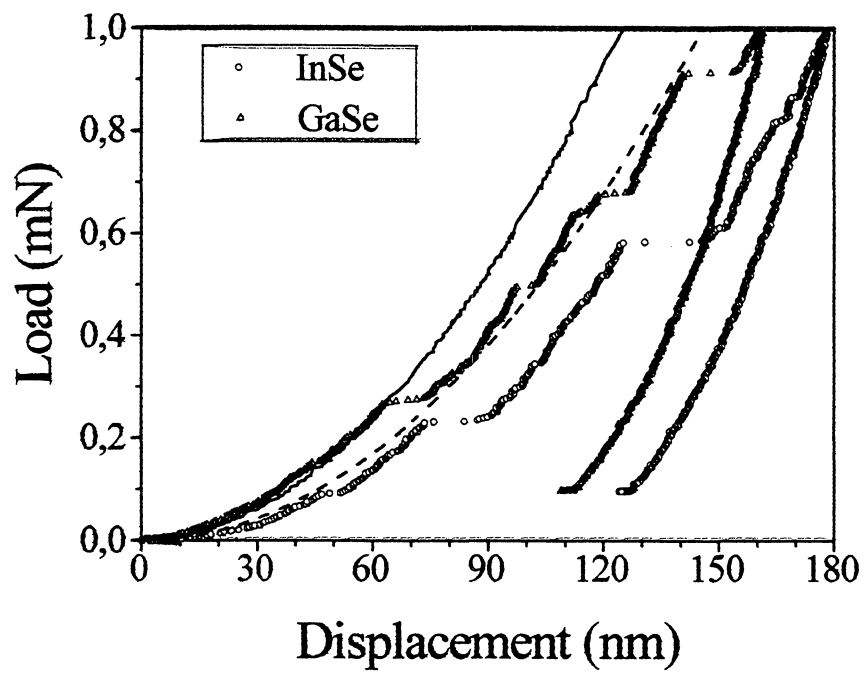
Figure 5 – (a) Side view of the layered crystal. Four complete sheets are depicted to illustrate the penetration of the Berkovich diamond tip. (b) Perspective top view of the basal plane (0001) of the layered crystal. The high symmetry directions and easy slip directions of the basal plane are displayed.



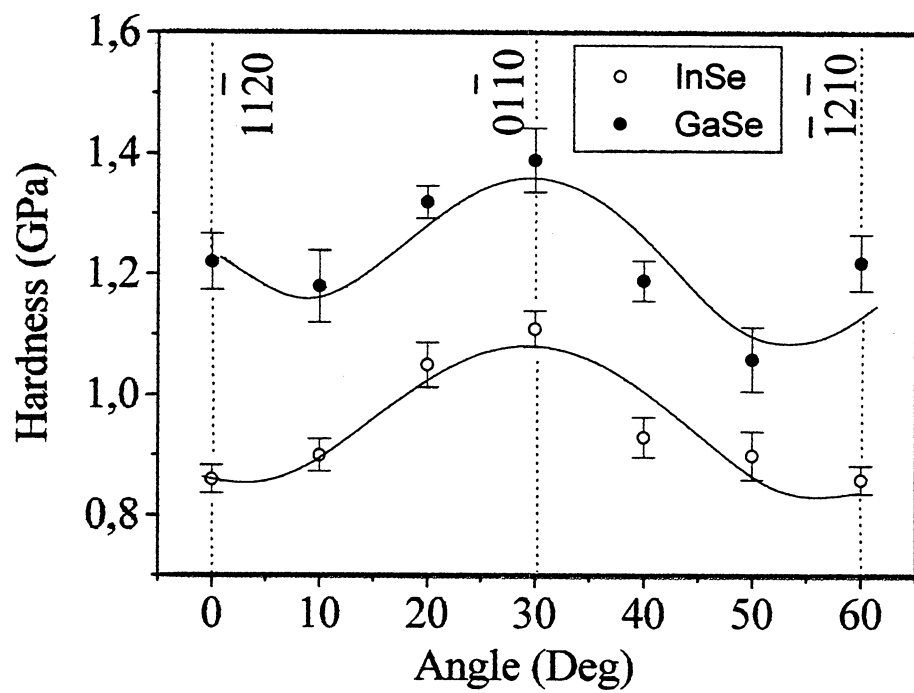
D. H. Mosca et al, Fig. 1



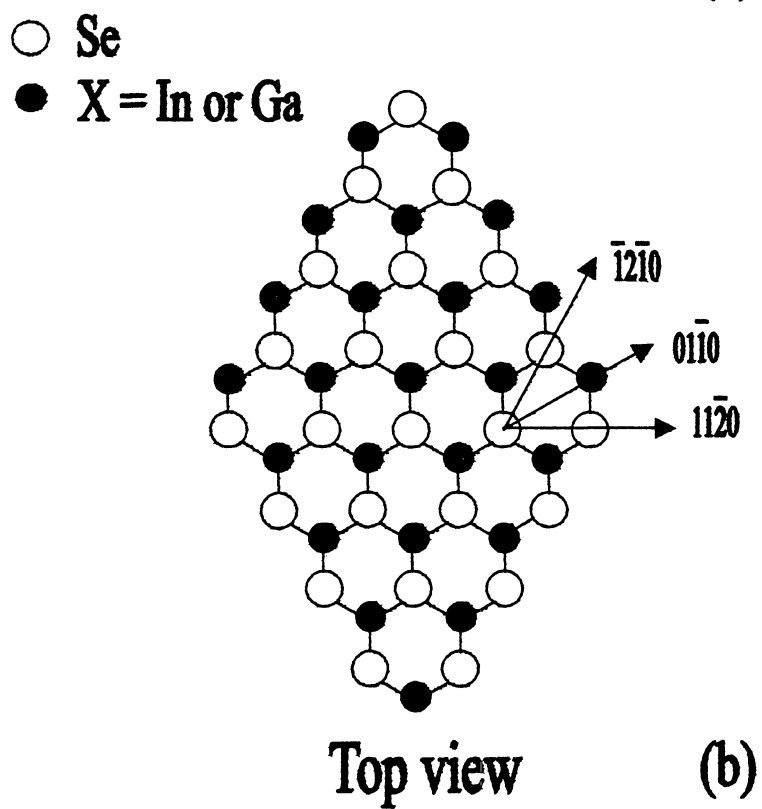
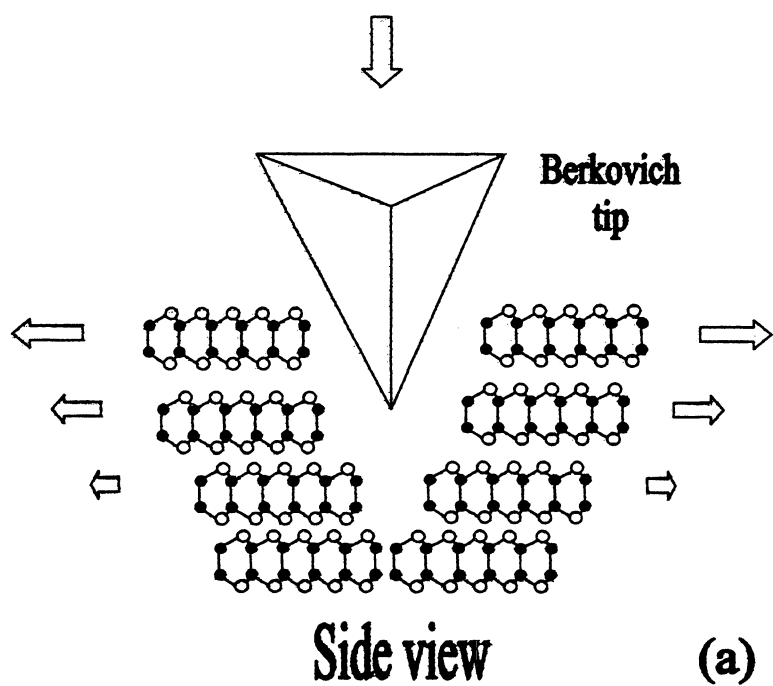
D. H. Mosca et al, Fig. 2



D. H. Mosca et al, Fig. 3



D. H. Mosca et al., Fig. 4



D. H. Mosca et al., Fig. 5