

## 5

### O endurecimento provocado pela deformação plástica

A influência da distância entre os riscos na resistência à deformação plástica em cristais de InP (100), submetidos a uma pequena força normal, foi estudada com o uso do AFM e do MET. Fluxo de material gerado pela deformação plástica foi observado nos riscos feitos ao longo das direções cristalográficas  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ . O endurecimento provocado pela deformação plástica foi determinado a partir das medidas de largura e profundidade dos riscos em função da distância entre riscos paralelos com o uso do AFM.

#### 5.1. Introdução

Com o objetivo de se obter uma alta densidade de nanoestruturas crescidas sobre riscos feitos ao longo de direções cristalográficas específicas, a interação entre riscos paralelos deve ser entendida. Nesse capítulo são reportados os resultados de um estudo sobre os efeitos da proximidade entre os riscos de acordo com as características da deformação plástica dos cristais de InP (100). Com o uso da ponta de diamante do AFM, riscos foram produzidos ao longo de direções cristalográficas específicas:  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ . A largura e profundidade dos riscos foram medidas em função da separação entre os riscos. A resistência ao risco foi calculada em função da separação entre os riscos e em função da direção cristalográfica ao longo da qual o risco foi feito. Foi observado um endurecimento plástico para distâncias entre os riscos menores de 80 nm, devido à interação das discordâncias introduzidas pelos riscos. Esse resultado deve influenciar no uso da nanolitografia para gerar discordâncias ordenadas linearmente, que podem ser usadas como pontos de nucleação para o crescimento de nanoestruturas, como mostra a figura 5.1.

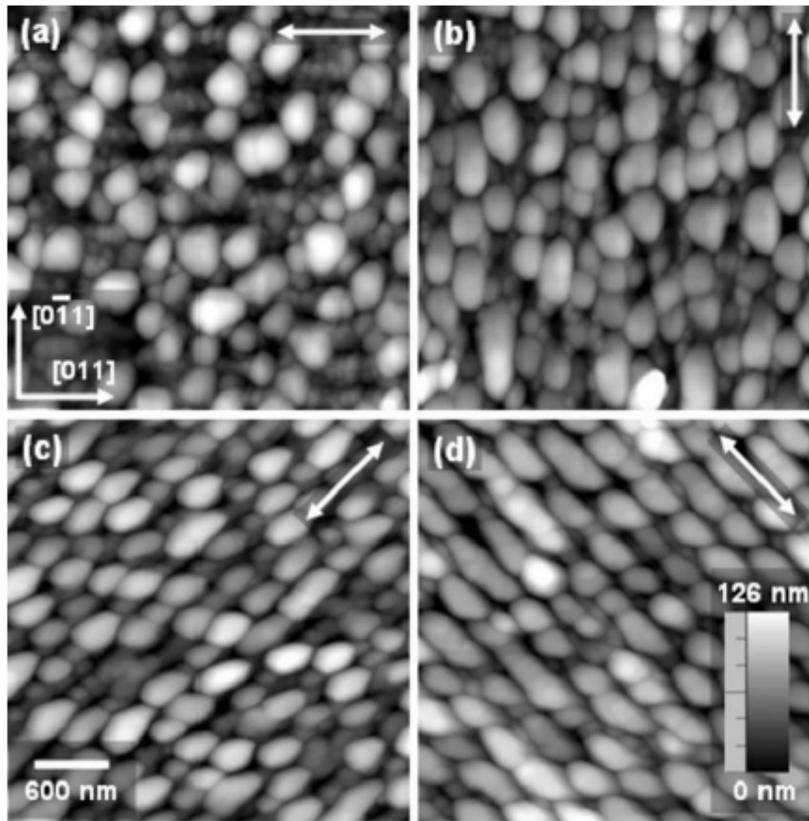


Figura 5.1 - Nanoestruturas crescidas ao longo da direção (a)(b)  $\langle 110 \rangle$  e da direção (c)(d)  $\langle 100 \rangle$ .<sup>18</sup>

## 5.2. Procedimentos experimentais

As características dos substratos de InP utilizados nesse estudo já foram apresentadas no capítulo 2. O AFM foi utilizado para riscar a superfície do cristal com o uso da ponta de diamante descrita na seção 3.2.2. A ponta de diamante foi pressionada contra o substrato de InP com uma força normal de  $30 \mu\text{N}$ . Um padrão de riscos foi obtido a partir do movimento de ida e volta da ponta com uma velocidade relativa entre ponta e amostra de  $120 \mu\text{m/s}$ ; um padrão de linhas em ziguezague foi gerado na superfície enquanto o sistema de feedback do AFM mantinha a força normal constante. Com essa força normal, a deflexão do cantilever pode ser ignorada durante o processo de risco, de modo que a área de contato entre a ponta e a superfície foi considerada a mesma para os riscos produzidos a partir do movimento de ida e de volta da ponta, resultando assim em resultados independentes do sentido ao longo do qual o risco foi produzido.

Um total de 512 linhas foram produzidas em uma área de  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ , sendo o ângulo entre as linhas zigzagueadas de  $\sim 0.2^\circ$  e a distância entre elas variando continuamente de 0 até  $\sim 120 \text{ nm}$ . O padrão de linhas zigzagueadas foi feito ao longo de duas direções cristalográficas:  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ ; e a figura 5.2 mostra uma vista de cima da geometria do padrão de riscos.

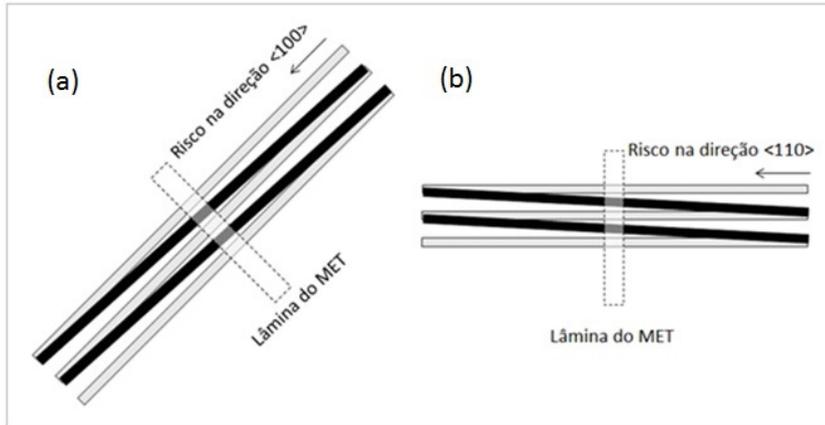


Figura 5.2 - Vista de cima da geometria dos riscos. A ponta do AFM foi movimentada para frente e para trás formando um padrão de linhas em zigzague, com um ângulo de  $0.2^\circ$  entre as linhas. Os riscos foram feitos ao longo das direções (a)  $\langle 100 \rangle$  e (b)  $\langle 110 \rangle$ . As lâminas do MET foram seccionadas perpendicularmente à direção dos riscos como indicado.

A deformação plástica micro estrutural foi determinada com o uso do MET. As amostras foram preparadas para o MET utilizando o FIB, como já mostrado anteriormente na seção 3.3.2. e as lâminas foram seccionadas perpendicularmente à direção dos riscos como indicado na figura 5.2.

Após a fabricação dos padrões de linhas nas duas direções cristalográficas já citadas e com o uso do AFM, imagens dos padrões foram feitas e a profundidade final  $h_f$  e a largura final dos riscos  $w_f$  foram medidas.

### 5.3. Resultados

A figura 5.3 mostra imagens de AFM do padrão de linhas feito ao longo das duas direções cristalográficas:  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . A área de  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$  com 512 linhas zigzagueadas ao longo das duas direções pode ser visto nas figuras 5.3.(a) e 5.3.(b). A figura 5.3 mostra também imagens de AFM feitas em diferentes regiões do padrão litografado, mostrando a variação da distância entre dois riscos consecutivos ao longo do padrão.

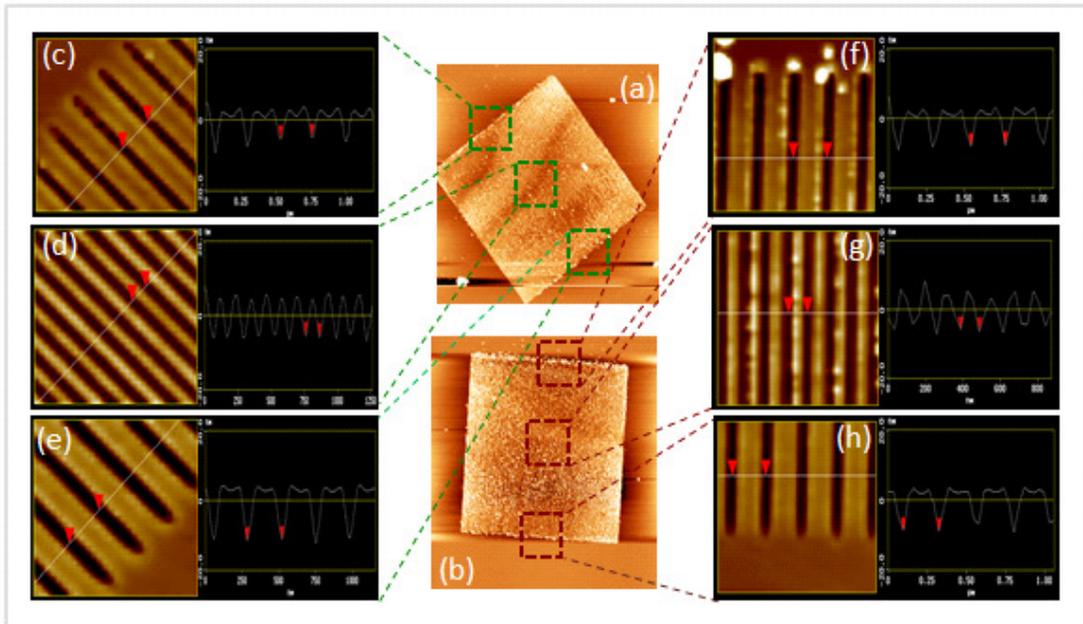


Figura 5.3 – Imagens de AFM do padrão de linhas feito ao longo das duas direções cristalográficas: (a)  $\langle 100 \rangle$  e (b)  $\langle 110 \rangle$ . Imagens foram feitas da quina superior (c) e (f), da quina inferior (e) e (h) e do meio dos padrões (d) e (g).

A figura 5.4 mostra duas imagens em três dimensões de riscos de dois padrões feitos ao longo das direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$  do InP.

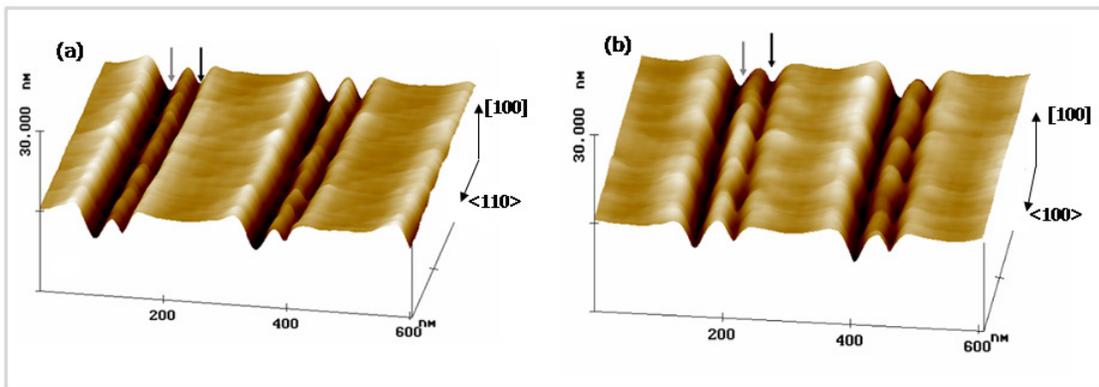


Figura 5.4 - Morfologia de uma superfície de InP após um processo de risco ao longo da direção (a)  $\langle 110 \rangle$  e (b)  $\langle 100 \rangle$ . Imagens de AFM de dois conjuntos de riscos em cada padrão: o primeiro (seta cinza) mais profundo do que o segundo (seta preta).

Nas imagens da figura 5.4 são observados dois conjuntos de riscos, formando o padrão em ziguezague já descrito. Cada conjunto é formado por riscos paralelos separados de  $\sim 240$  nm. Um dos conjuntos de riscos foi feito ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  (ou  $\langle 100 \rangle$  no caso da figura 5.4.(b)) e está indicado com a seta cinza clara, enquanto o outro conjunto de riscos foi feito ao longo de uma direção a  $0.2^\circ$  da direção  $\langle 110 \rangle$  (ou  $\langle 100 \rangle$  no caso da figura 5.4.(b)) e está

indicado pela seta preta. A morfologia dos riscos depende fortemente da distância relativa entre riscos subseqüentes, como mostra a figura 5.4. Um acúmulo de material pode ser observado nas laterais dos riscos e foi observado que a quantidade de material acumulado e a largura final dos riscos variam com a distância entre os riscos.

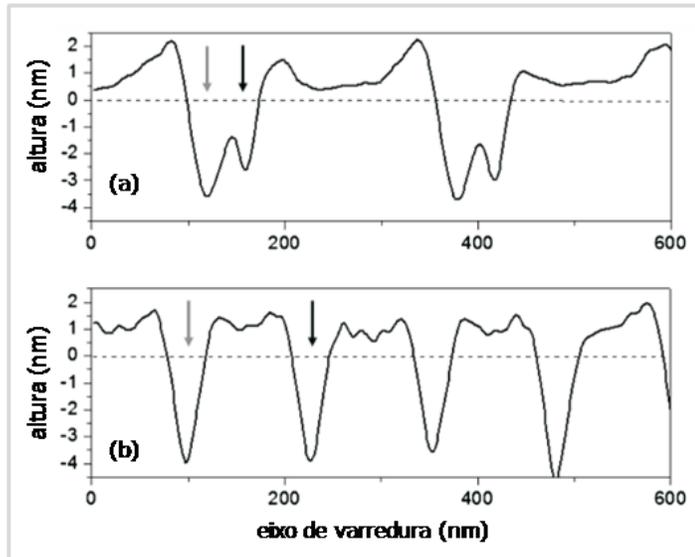


Figura 5.5 - Perfis de altura obtidos com o uso do AFM de regiões do padrão de riscos feitos ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  com distâncias entre dois riscos consecutivos de (a) 40 nm e (b) 120 nm, mostrando as profundidades relativas dos dois conjuntos de riscos.

Um perfil de altura obtido a partir de uma imagem de AFM feita em uma região próxima a uma das quinas do padrão, onde dois riscos consecutivos estão separados de 40 nm, pode ser visto na figura 5.5.(a). Acúmulos de material foram observados com alturas de 1,5 nm à esquerda e de 1,0 nm a direita dos pares de riscos. As profundidades do primeiro e do segundo riscos são respectivamente 5 nm e 4 nm. Já a figura 5.5.(b) corresponde a uma região no meio do padrão ziguezague, onde os riscos estão separados por 120 nm. Nesse caso o acúmulo de material, de 0,7 nm de altura, e a profundidade do risco, de 5 nm, é igual para todos os riscos. Nas figuras 5.5.(a) e 5.5.(b) as linhas pontilhadas indicam a altura média das imagens de AFM a partir das quais os perfis foram feitos. Essa altura média é a mesma altura da superfície do cristal sem riscos, o que sugere que o volume de material deslocado pela ponta foi projetado para as laterais dos riscos. Não foram observados nas imagens de AFM sinais de fratura do material, indicando que, nas condições utilizadas, o processo de risco gerou uma deformação predominantemente plástica. Padrões

de riscos ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  mostraram um fluxo de material gerado pela deformação plástica similar, com acúmulo de material nas laterais dos riscos.

Imagens de MET dos defeitos resultantes do processo de risco ao longo das duas direções:  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$  podem ser vistas na figura 5.6. Uma alta densidade de discordâncias é observada nos dois casos se estendendo até 110 nm da superfície. Na figura 5.6.(a), estruturas tipo borboleta são observadas para riscos ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$ , essas discordâncias são geradas devido à rotação local da rede cristalina seguindo a direção do risco, de uma maneira similar à observada para riscos feitos com uma maior força aplicada<sup>13</sup>. A figura 5.6.(b) é uma imagem de uma secção transversal feita ao longo da projeção paralela aos riscos feitos ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$ . Nessa região, dois riscos paralelos estão separados de 60 nm e discordâncias são observadas se originando no ponto de contato entre ponta e superfície.

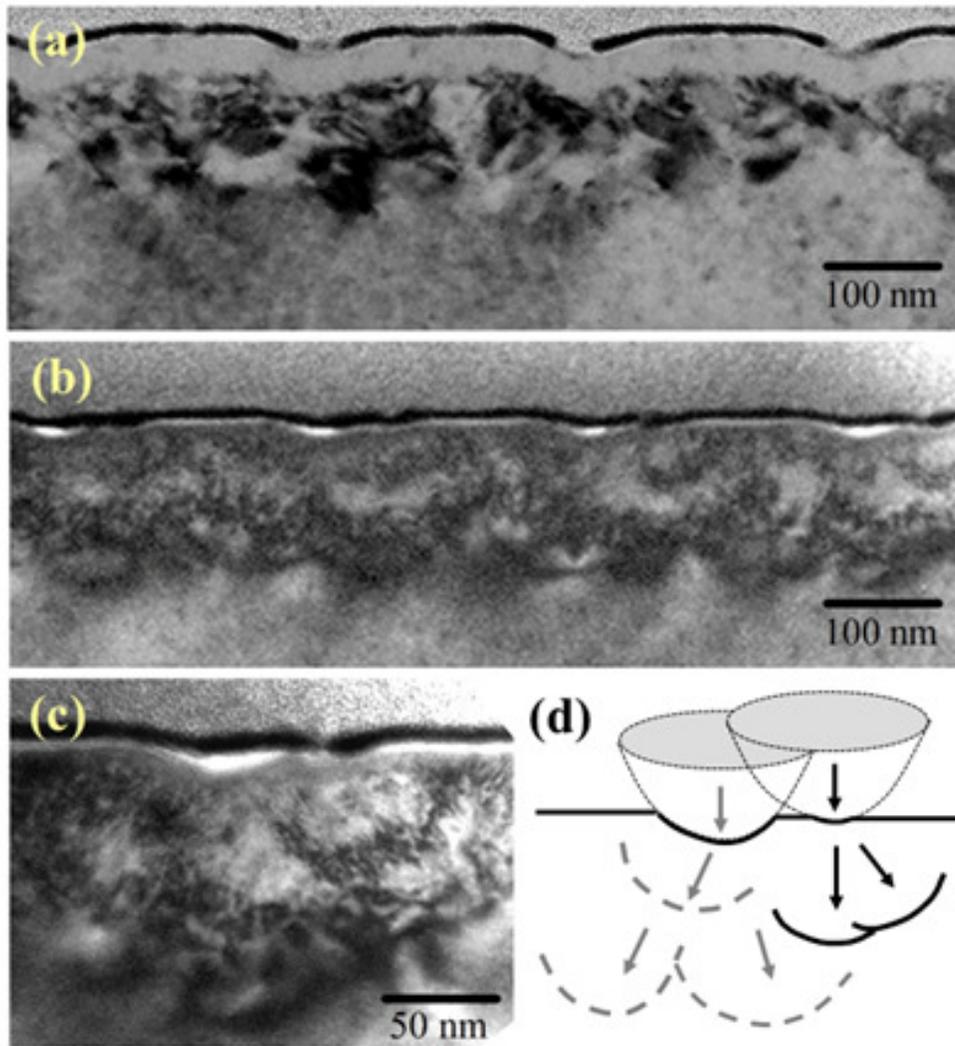


Figura 5.6 - (a) Imagem de MET de riscos feitos ao longo da direção  $\langle 110 \rangle$  mostrando uma configuração tipo borboleta, que ocorre quando a rede é rotacionada na direção do avanço do risco. Uma camada protetora de platina/ouro foi depositada na preparação das amostras para o TEM e melhora a morfologia dos riscos nessa imagem. (b) Imagem de MET de riscos ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  mostrando loops de discordâncias que podem ser mais bem visualizados na imagem magnificada (c). Um diagrama esquemático mostrando a posição dos riscos e a distribuição das discordâncias é visto em (d). As imagens foram feitas usando a condição de difração  $\vec{g} = (2\bar{2}0)$  que aumenta o contraste das discordâncias.

A natureza da distribuição das discordâncias é claramente observada na figura 5.6.(c), e pode ser entendida ao se considerar, além da estrutura tipo borboleta devido à rotação da rede, loops de discordâncias com vetor de Burgers  $\vec{b} = 1/2 \langle 110 \rangle$  que se propagam ao longo dos quatro planos de escorregamento  $\{111\}$ , que são oblíquos a essa projeção. A proximidade entre os riscos resulta em uma estrutura assimétrica que depende da seqüência de riscos, como

mostrado esquematicamente na figura 5.6.(d). Note que as discordâncias produzidas pelo segundo risco (direita), não se propagaram tanto quanto as geradas pelo primeiro risco (esquerda), refletindo o endurecimento local provocado pelo primeiro risco.

As alturas ( $h_f$ ) e larguras ( $w_f$ ) finais dos riscos foram medidas em função das distâncias entre dois riscos subseqüentes para os dois casos, riscos ao longo das direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ . A partir dos valores de  $w_f$  fomos capazes de calcular a resistência ao risco:

$$H_s = 8F_N / (\pi w_f^2) \quad (5.1)$$

Devido à geometria do cantilever de nanoindentação e a direção dos riscos, não temos a possibilidade de medir a força lateral ( $F_L$ ), e por isso ela não foi considerada em nossas estimativas da resistência ao risco<sup>24</sup>. Nós consideramos que o contato entre ponta e superfície sendo riscada ocorre na parte da frente da ponta, e ignoramos qualquer recuperação elástica. Assim como os valores de  $w_f$ , os valores calculados de  $H_s$  foram dependentes da distância entre dois riscos subseqüentes, como mostra a figura 5.7.

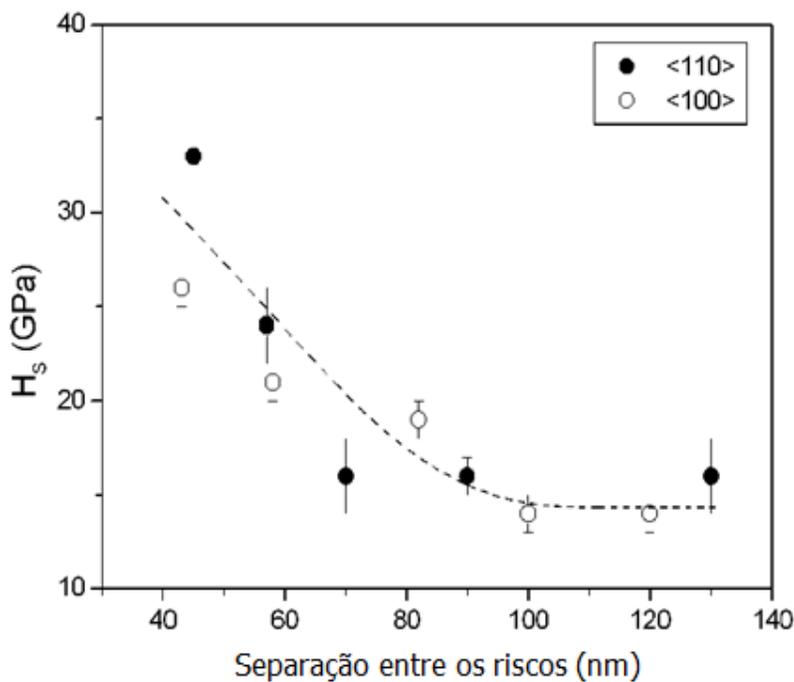


Figura 5.7 - Resistência ao risco  $H_s$  do InP (100) em função da distância entre riscos subseqüentes, para riscos feitos ao longo das direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$  com uma força normal de  $30\mu\text{N}$ .

Quanto mais se aumenta a separação entre os riscos, maiores são os valores de  $h_f$  e  $w_f$ . Conseqüentemente é observado que  $H_S$  diminui com o aumento da distância entre os riscos. Para separações entre os riscos maiores que 80 nm, a largura e profundidade final ficam constantes a valores de 70 nm e 4 nm respectivamente, com um valor constante de  $H_S = 15$  GPa. É interessante notar que para essa força normal, a resistência ao risco se mostrou similar para riscos ao longo das duas direções cristalográficas:  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ .

#### 5.4. Discussão dos Resultados

A deformação plástica durante um processo de risco no InP (100) com uma força maior, de 77  $\mu$ N, envolve fratura assim como deformação plástica, e foi discutido em detalhes na Ref. 13. O uso de forças menores (30  $\mu$ N), utilizadas nesse estudo, resultou em uma deformação puramente plástica. A diferença entre os defeitos produzidos por riscos feitos ao longo das duas direções cristalográficas baseada na geometria dos planos do InP já foi abordada no capítulo anterior.

Durante a produção do padrão em zigzag, ora a ponta risca a superfície com a face plana da ponta piramidal, ora com a face afiada. Na figura 5.5(b) é possível observar que riscos subseqüentes, produzidos com faces diferentes da ponta, possuem a mesma profundidade final, indicando que com o uso da força normal de 30  $\mu$ N não há diferença em se riscar com a face plana ou afiada da ponta.

A resistência ao risco foi observada na figura 5.7 como sendo dependente da proximidade entre os riscos. À medida que a distância entre os riscos é aumentada de 40 nm para 80 nm,  $H_S$  diminui de 30 GPa para 15 GPa e permanece nesse valor para distâncias maiores que 80 nm para riscos ao longo das duas direções cristalográficas. O endurecimento de materiais cristalinos submetidos a uma tensão é conhecido por ser devido à interação de diferentes discordâncias introduzidas pela deformação plástica. A figura 5.6 nos mostra que para riscos nas direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ , apesar de produzir discordâncias por diferentes mecanismos físicos, discordâncias interagem para distâncias entre dois riscos consecutivos de até 80 nm. Para distâncias menores que 80 nm, discordâncias em diferentes planos de escorregamento possuem diferentes vetores de Burgers, e sua impossibilidade em passar um pelo outro, leva a um aumento de resistência ao risco.

A força normal entre ponta e superfície é um parâmetro crítico para se determinar o regime de deformação produzido pelo risco. Para forças suficientemente pequenas, um regime puramente elástico é observado e nenhuma marca de risco é deixada na superfície. À maneira que a força aplicada é aumentada, a tensão de cisalhamento crítica é alcançada e uma deformação puramente plástica é observada, com a conseqüente geração e movimento de discordâncias. Para riscos independentes, discordâncias são introduzidas e não necessariamente se sobrepõem ou interagem com outras discordâncias. Para riscos em proximidade pequena, discordâncias introduzidas pelo primeiro risco desencorajam a propagação de discordâncias introduzidas por riscos subsequentes, como mostrado nesse capítulo. As discordâncias geradas no primeiro risco são propagadas em um plano de escorregamento diferente do que as geradas por um risco subsequente, como mostra a figura 4.5.

Na figura 4.5 é possível observar que discordâncias geradas pelo primeiro risco, que se propagam para a direita em um dado plano de escorregamento, vão interagir com discordâncias geradas pelo segundo risco, que se propagam para a esquerda em um plano de escorregamento diferente. É conhecido que a interação entre discordâncias de planos de escorregamento diferentes pode gerar, por exemplo, uma trava de Lomer-Cottrell que impede a propagação das discordâncias resultando em um endurecimento do material. Nas figuras 5.4.(c) e 5.4.(d) é possível observar dois grupos de discordâncias, um localizado a aproximadamente 40 nm da superfície e outro que se estende até 110 nm. Nossa interpretação é que o primeiro grupo corresponde às discordâncias que se travaram evitando a propagação de discordâncias subsequentes e que o segundo grupo é formado por discordâncias que estavam livres para se propagar sob ação da força aplicada.

## 5.5. Conclusões

O efeito da proximidade entre riscos subsequentes no endurecimento por deformação plástica gerada por força pequena em cristais de InP (100) foi estudado com o uso do AFM e do MET. Riscos foram feitos com uso de uma ponta com raio de 80 nm, com uma força de 30  $\mu\text{N}$  e com uma velocidade de 120  $\mu\text{m/s}$ , ao longo das direções cristalográficas  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . Um significativo endurecimento por deformação plástica foi observado para distâncias entre

riscos subseqüentes menores que 80 nm. O endurecimento se mostrou independente da direção cristalográfica ao longo da qual o risco foi feito. Análises por MET da microestrutura do material indicaram que o começo do endurecimento corresponde à distância de propagação das discordâncias geradas por um risco individual, e que o endurecimento observado é devido ao travamento de discordâncias com diferentes vetores de Burgers gerados em riscos subseqüentes.