

## 4

### Medidas de propriedades mecânicas

Conceitos básicos sobre as medidas das propriedades mecânicas dos materiais serão apresentados neste capítulo. Os modelos utilizados para mensurar as grandezas relacionadas às características mecânicas, assim como definições dessas grandezas serão apresentadas. Serão apresentadas também as metodologias utilizadas nesta tese.

#### 4.1

##### Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas compreendem as respostas dos materiais às influências mecânicas externas, definindo relações entre forças externas aplicadas sobre o material e sua capacidade mecânica de resposta a essas forças.

O comportamento mecânico dos materiais, quando submetidos a forças externas, resulta em dois tipos de deformação mecânica: a deformação elástica e a deformação plástica.

No processo de deformação elástica o material se deforma de uma maneira reversível, ou seja, ao se aplicar uma tensão externa o material é deformado de modo que, ao se retirar tal tensão, o material retoma suas dimensões iniciais. Este comportamento elástico segue a lei de Hook, que diz que a tensão aplicada ao material varia linearmente com a deformação deste, que é chamada deformação elástica. A razão entre a tensão aplicada e a deformação elástica do material define o **módulo de elasticidade** deste, também chamado de **módulo de Young**. Esse módulo pode ser considerado como sendo a resistência do material à deformação elástica<sup>13</sup>.

Em uma escala atômica a deformação elástica é manifestada como pequenas alterações na posição dos átomos e na distorção das ligações interatômicas. Como consequência, a magnitude do módulo de elasticidade é uma medida da resistência à separação dos átomos adjacentes no volume deformado.

O regime de deformação plástica se inicia a partir do ponto onde o material, quando submetido à força externa, ultrapassa o limite de deformação elástica criando assim uma deformação permanente e irreversível chamada de deformação plástica. Em escala atômica, o processo de deformação plástica vai depender do grau de ordenamento do material. No caso de materiais poliméricos amorfos a deformação plástica ocorre através da quebra das ligações atômicas e movimento das cadeias poliméricas. Já nos materiais cristalinos, a deformação permanente vai acontecer a partir do escorregamento de planos atômicos preferenciais, como visto no capítulo anterior para o InP.

Uma conhecida propriedade mecânica associada à deformação plástica de um material é a **dureza**, que é comumente definida como a resistência do material à deformação plástica

quando submetido a uma força externa. Contudo, a definição de dureza de um material tem sido interpretada de acordo com o tipo de teste que é utilizado para deformar o material. As primeiras medidas de dureza, desenvolvidas pelo mineralogista Friedrich Mohs em 1812, eram baseadas na habilidade de um material riscar o outro, gerando um sistema qualitativo de medidas dessa propriedade mecânica<sup>39</sup>. Uma escala de dez materiais que tinha, em um extremo o diamante que representava dureza igual a 10, e no outro o talco que tinha valor de dureza igual a 1 era utilizada.

Em 1900 Johan August Brinell propôs um método para medida de dureza que consistia em testes de indentação utilizando um penetrador esférico da ordem de 10 mm de diâmetro. Essa esfera era apertada contra a superfície, mantida com força constante durante alguns segundos e depois retirada. O diâmetro da impressão residual deixada na superfície era medido através da observação da superfície, e o valor de dureza Brinell (HB) era calculado como a força aplicada dividida pela área superficial deformada pelo indentador<sup>40</sup>.

Outro método de medida de dureza foi desenvolvido por Meyer. Ele propôs uma definição um pouco diferente daquela proposta por Brinell, sugerindo que a dureza fosse obtida através da razão entre a força e a área projetada da impressão residual, ao invés da área superficial desta.

A dureza Vickers apareceu na mesma época, como uma alternativa à esfera utilizada por Brinell, utilizando uma pirâmide de base quadrada de diamante que é comprimida, com uma força conhecida contra a superfície do material. A área da impressão residual projetada na superfície é quadrada e é calculada pela medição das suas diagonais.

Outros penetradores com diferentes geometrias como o Knoop e Berkovich foram desenvolvidos, porém o valor de dureza foi estabelecido como sendo a razão entre a força máxima aplicada ao material e a área projetada da impressão residual na superfície testada.

As medidas iniciais de dureza eram realizadas com grandes forças e grandes indentadores provocando deformações em escala milimétrica, entretanto com o passar do tempo, as escalas de medida foram se tornando cada vez menores. Os métodos para aplicar e medir forças foram se tornando cada vez mais sensíveis, permitindo aplicação de forças menores resultado em deformações no material em escala nanométrica, chamando os testes agora de nanoindentação.

Um dos avanços adquiridos com a modernização desses testes foi a construção das curvas de força, também chamadas de curvas de indentação. Nessas curvas, que são o resultado de uma indentação, a força aplicada é representada graficamente em função da profundidade da deformação causada no material a cada instante.

Como as deformações agora são realizadas em escalas nanométricas, a visualização da superfície deformada se torna difícil, por isso, métodos de se extrair a área projetada da impressão residual deixada na superfície a partir das curvas de indentação foram desenvolvidos

por Oliver e Pharr em 1992<sup>41</sup>. Além disso, o método desenvolvido por Oliver e Pharr permite uma estimativa da projeção da área deformada plasticamente quando o indentador atinge a força máxima do teste. Essa área difere da área observada da impressão residual deixada após o teste de indentação, uma vez que a segunda é menor devido à recuperação elástica do material. A dureza então é calculada como a razão entre a força aplicada e a área projetada da deformação plástica do material a essa força, sendo esta extraída através da curva de indentação. Esse método permite a determinação da razão força sobre área deformada tanto no regime de deformação elástico como no plástico. Essa razão quando calculada nas curvas de indentação no regime de deformação elástica será chamada de pressão média de contato; e no regime de deformação plástica será chamada de dureza.

No processo de deformação de um material, quando submetido a uma força externa, existe um limite entre a deformação elástica e a deformação plástica. Este limite, ou seja, à menor tensão necessária para produzir deformação plástica no material, se denomina **limite de escoamento** ou **'yield stress'**<sup>13</sup>.

## 4.2

### Determinação das propriedades mecânicas

A medida das propriedades mecânicas dos materiais neste trabalho foi realizada através de testes de nanoindentações. Nos testes de nanoindentação, uma pequena ponta é pressionada contra a superfície do material em questão com uma força controlada enquanto seu deslocamento sobre o material é medido. A partir desse teste é construída uma curva de força aplicada em função do deslocamento da ponta sobre o material. As propriedades mecânicas são calculadas utilizando essa curva de força.

A curva de força, resultado de uma nanoindentação, é caracterizada por uma parte de carga e outra de descarga. Na parte de carga a ponta entra em contato com a superfície e a força entre elas é aumentada gradualmente até o valor máximo de força utilizada no teste ( $P_{\max}$ ). Uma vez que a tensão entre a ponta e a superfície ultrapassa o limite de escoamento, a curva de carga resulta em uma combinação de deformação elástica e plástica do material. Depois de atingido o valor máximo da força utilizada a ponta começa e retroceder o movimento e o material acompanha a ponta até acontecer toda sua recuperação elástica, caracterizando a curva de descarga como sendo simplesmente a resposta de recuperação elástica do material<sup>40</sup>.

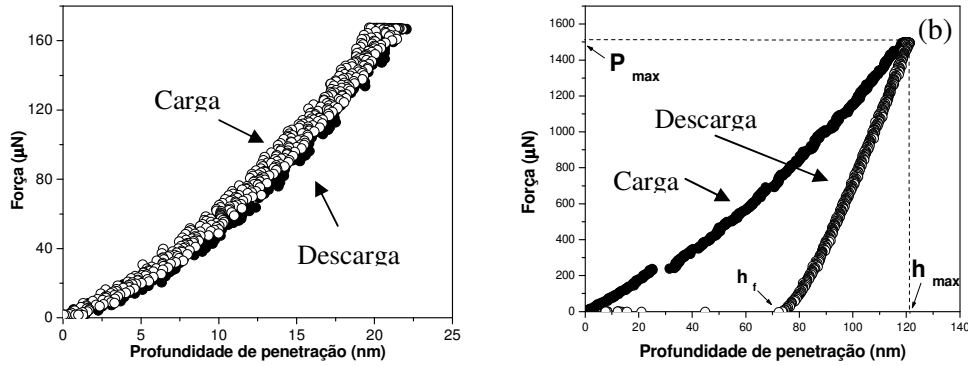


Figura 4.1. Curvas típicas de força versus profundidade de penetração em indentações caracterizando os regimes elástico (a) e plástico (b).

Nas curvas acima pode-se notar dois comportamentos distintos. Na figura 4.1a observa-se uma curva com comportamento puramente elástico, ou seja, a curva de carga e a de descarga são superpostas. Nenhuma impressão residual é deixada sobre a superfície. Na figura 4.1b, a curva de carga é diferente da curva de descarga caracterizando deformação plástica da superfície. A diferença de profundidade entre o início do carregamento e o final do descarregamento é chamada de profundidade final ( $h_f$ ), que é a profundidade da impressão residual deixada na superfície. A profundidade máxima ( $h_{max}$ ) é atingida quando alcançada a força máxima do teste.

Para a medida das propriedades mecânicas a partir da curva de força, Oliver e Pharr<sup>41</sup> desenvolveram um método que pode ser utilizado para extrair a dureza e a elasticidade de um material, até quando a deformação causada é pequena. Esse método leva em consideração a curva de descarga que vai depender da geometria da ponta do indentador utilizado. A curva de descarga é então modelada obedecendo a dependência:

$$P = A \times h^m \quad (4.1)$$

onde  $A$  depende das propriedades mecânicas do material e  $m$  depende exclusivamente da geometria da ponta utilizada. Valores de  $m$  para algumas pontas comumente utilizadas são:  $m = 1$  para cilindros planos,  $m = 2$  para cones e  $m = 1.5$  para esferas no limite de pequenas profundidades e parabolóides de revolução. Em testes reais o valor de  $m$  é ajustado conforme a geometria real da ponta durante o teste de nanoindentação, variando sempre entre 1 e 2.

A razão entre a força máxima aplicada e a projeção da área de contato entre a ponta e a superfície é calculada a partir da curva de nanoindentação por:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_p(h_c)} \quad (4.2)$$

Para o cálculo da área de contato projetada na superfície ( $A_p$ ) primeiramente é necessário encontrar a profundidade real de contato, ou seja, a profundidade atingida pela ponta enquanto esta está diretamente em contato com o material deformado, rejeitando a deformação da superfície no perímetro do contato. Esse valor é obtido na curva de força a partir da interseção da tangente da parte inicial da curva de descarga com o eixo da profundidade de penetração da ponta (*eixo x*), como ilustrado na figura 4.2:

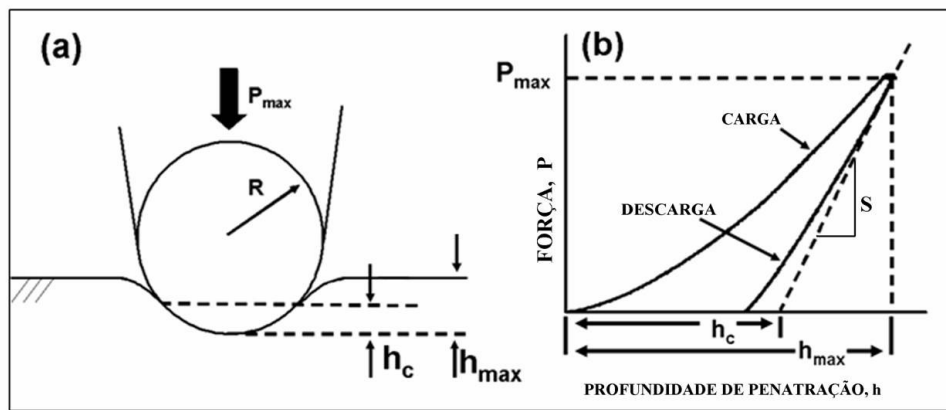


Figura 4.2. (a) Seção transversal de indentação com ponta esférica de raio  $R$  mostrando a força máxima  $P_{\max}$ , a profundidade de penetração atingida com essa força  $h_{\max}$ , e a profundidade de contato  $h_c$ . (b) Representação de uma curva de indentação identificando as constantes descritas em (a), e como é feito o cálculo da rigidez  $S$ .

Para o cálculo do módulo de elasticidade a partir das curvas de força utilizamos somente a curva de descarga, que representa a recuperação elástica do material depois de retirada a força externa atuante.

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{A_p(h_c)} \quad \text{e} \quad S = \frac{dP}{dh}(P_{\max}) \quad (4.3)$$

onde  $S$  é a rigidez do material, também conhecida como *stiffness*, que é calculada como a derivada da curva de descarga no início desta, como mostrado na figura 4.2.

### 4.3

Técnicas experimentais e metodologias utilizadas para as medidas das propriedades mecânicas

#### 4.3.1

##### Nanoindentador Triboscope

O nanoindentador Triboscope (Hysitron, Inc.) é um equipamento padrão de testes de indentação que consiste em uma base que suporta um estágio de movimentação X-Y-Z controlado por software, uma cerâmica piezelétrica para posicionamento preciso da ponta sobre a amostra, um transdutor para controle de força e deslocamento durante a indentação, e um sistema de isolamento de ruído externo.

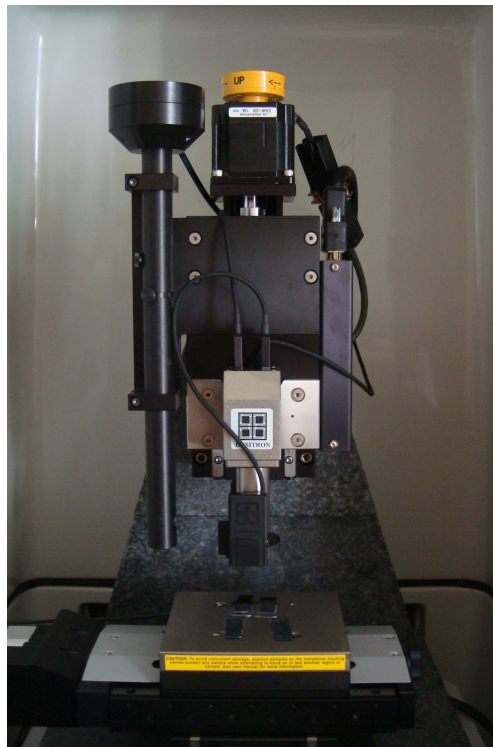


Figura 4.3. Foto do indentador Triboscope utilizado.

Esse indentador pode realizar os testes de nanoindentação de duas formas diferentes: utilizando o controle da força aplicada pela ponta sobre a amostra ou o controle do deslocamento da ponta durante o processo de indentação. Todas as medidas deste trabalho foram realizadas utilizando o modo de controle de força.

## A. Transdutor

O modo de controle de força funciona, como o nome já diz, controlando a força aplicada pela ponta na superfície enquanto seu deslocamento é medido pelo transdutor. O transdutor utilizado no Triboscope consiste em um transdutor de força e deslocamento capacitivo de três placas paralelas desenvolvido pela Hysitron como mostra a figura 4.4.

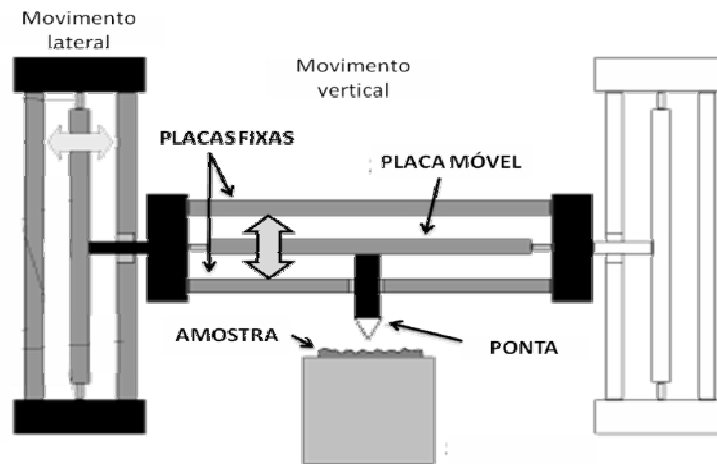


Figura 4.4. Esquema mostrando o transdutor força/deslocamento capacitivo de três placas paralelas utilizado no nanoindentador Triboscope da Hysitron.

Esse sensor é formado por duas placas paralelas fixas onde é aplicada uma tensão alternada e defasada de  $180^\circ$  entre elas. Uma vez que o sinal aplicado às placas é igual em magnitude, mas oposto em polaridade, o módulo do potencial elétrico é maximizado nas placas e minimizado (zero) no centro entre as placas. No centro dessas duas placas fixas é localizada uma placa móvel que vai assumir o mesmo potencial presente entre as placas fixas. Isso resulta em um sinal bipolar igual em magnitude nas duas placas fixas, zero na placa central e que varia linearmente do centro para as bordas, ou seja, da placa móvel para a placa fixa. O deslocamento da ponta que está presa à placa móvel do transdutor é medido utilizando esse sinal de tensão alternada.

A força é aplicada ao transdutor eletrostaticamente. Para aplicar uma força, uma alta tensão contínua é aplicada à placa fixa inferior do capacitor. Com isso cria-se uma atração eletrostática entre a placa móvel e a placa fixa inferior que vai deslocar a placa móvel, e também a ponta, para baixo. A magnitude da força é calculada através da voltagem aplicada.

## B. Função de força

Para a realização das indentações, a força foi controlada em função do tempo enquanto o deslocamento da ponta sobre o material foi medido. Neste trabalho foram utilizados dois modos diferentes para o controle da força em função do tempo chamados de função de força. Nos testes de indentação foi utilizada uma função de força apresentada na figura 4.5, que consiste de três segmentos: uma vez a ponta em contato com a superfície, a força é linearmente aumentada até atingir um valor máximo ( $P_{\max}$ ), a ponta se mantém sob ação dessa força por alguns segundos e finalmente ela é diminuída linearmente até zero.

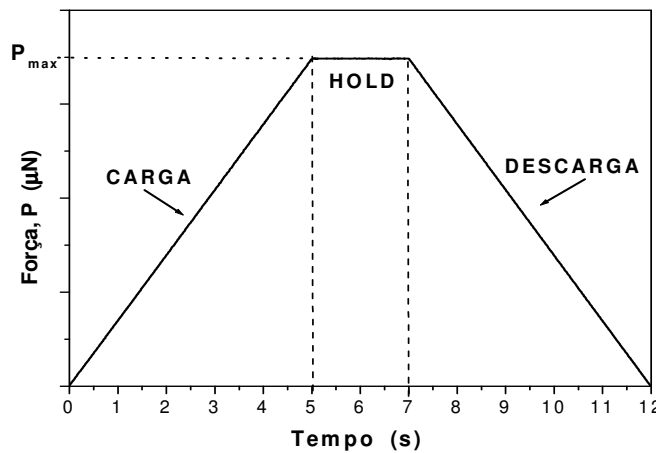


Figura 4.5. Função de força de três segmentos 5/2/5 utilizada para as indentações. O primeiro segmento que dura 5 segundos é de carga até atingir a força máxima  $P_{\max}$ . Esta força é mantida constante por 2 segundos no segundo segmento e finalmente no terceiro segmento a força é decrescida durante 5 segundos.

Já em indentações para medida de propriedades mecânicas em função da profundidade, foi utilizada uma função de força de carga-descarga parcial. Essa função consiste em múltiplos segmentos que são aplicados da seguinte forma: a força é aumentada linearmente até atingir um valor  $P$  seguida por um descarregamento até o valor de  $P/2$ , então a força é novamente aumentada de  $P/2$  até atingir um valor  $P + \Delta P$  e daí por diante. Essa função de força é mostrada na figura 4.6. A taxa de carga e descarga no tempo ( $\Delta P / \Delta t$ ) foi mantida constante durante todos os segmentos dessa função de força.

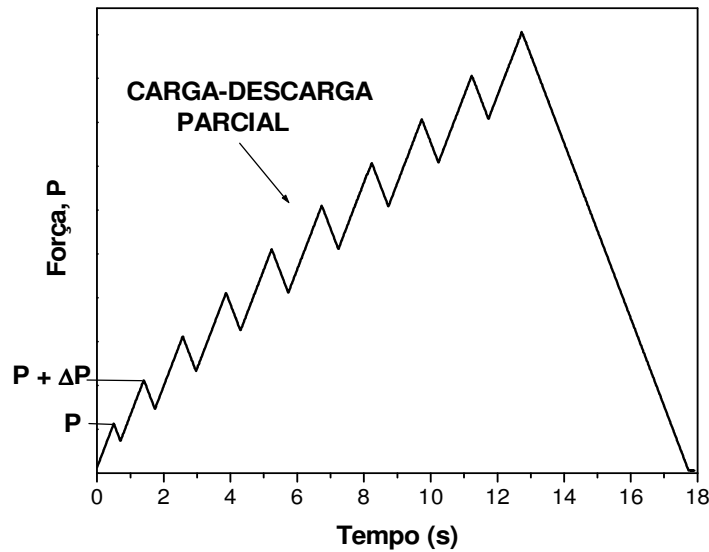


Figura 4.6. Função de força de carga-descarga parcial. Múltiplos segmentos de carga e descarga são aplicados a fim de se obter um perfil das propriedades mecânicas em função da profundidade.

Logo depois de realizada a indentação, a curva de força versus profundidade de penetração resultante do processo de nanoindentação é apresentada.

### C. Pontas

Para o cálculo das propriedades mecânicas desejadas é preciso conhecer a geometria das pontas. As pontas utilizadas nas medidas de indentação com Triboscope foram de dois tipos distintos: a ponta Berkovich e a ponta conosférica.

A ponta Berkovich é uma ponta padrão para testes de nanoindentação. É formada por um cristal de diamante cortado em forma de uma pirâmide de três faces com o ângulo total, ou seja, de uma aresta até sua face oposta, de  $142.35^\circ$ . O ângulo formado entre a perpendicular e uma das faces é de  $65.35^\circ$ . A razão altura/largura da ponta é 1:8. A ponta Berkovich é similar a ponta de diamante do AFM, formada por três planos  $\{100\}$  tendo sua ponta na direção  $\{111\}$  do cristal de diamante.

A figura 4.7 apresenta uma imagem de microscopia ótica assim como um modelo da ponta Berkovich utilizada.

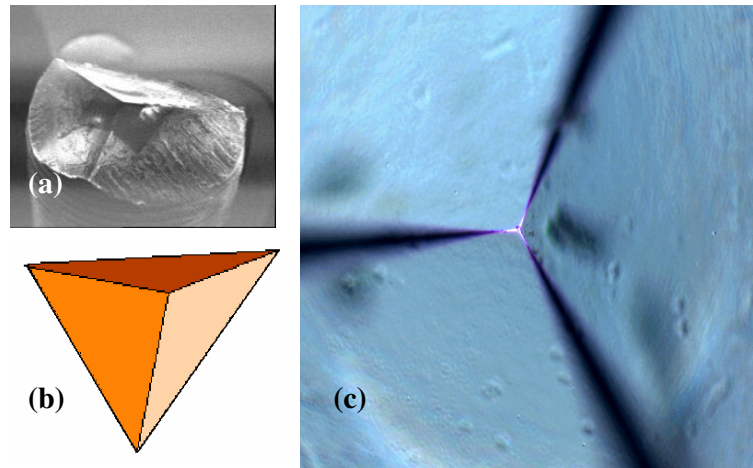


Figura 4.7. (a) Imagem da ponta Berkovich padrão (Hysitron). (b) Modelo do cristal de diamante em forma de uma pirâmide com 3 faces. (c) A ponta utilizada vista através de microscopia ótica.

A ponta conosférica é uma ponta piramidal de diamante com quatro faces, com sua extremidade desbastada com o propósito de se obter um caráter esférico. Segundo a literatura esse tipo de ponta se comporta como uma ponta esférica para indentações com profundidades menores do que  $1/3$  do raio da esfera<sup>42</sup>. Uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da ponta conosférica é mostrada e seu modelo é apresentado na figura 4.8.

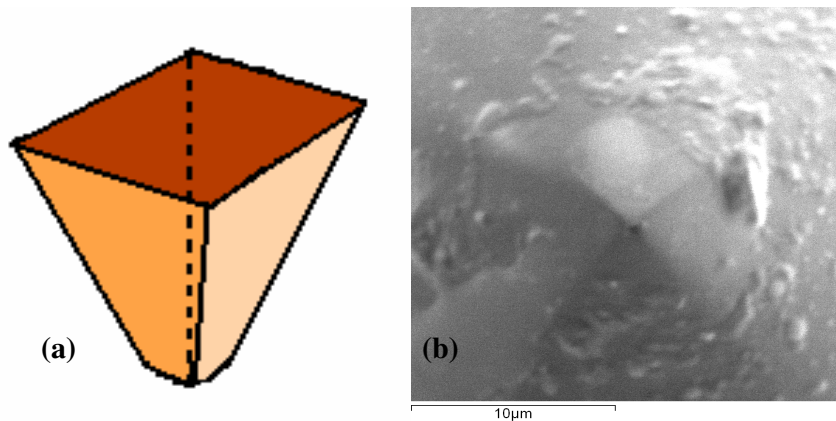


Figura 4.8. (a) Modelo do cristal de diamante em forma de uma pirâmide com 4 faces, com sua extremidade desbastada afim de adquirir um caráter esférico. (b) A ponta conosférica utilizada vista com MEV.

A princípio para o cálculo da área de contato projetada sobre a superfície bastaria saber a geometria da ponta utilizada nos testes, entretanto, a geometria real da ponta apresenta desvios do modelo. Para o cálculo da projeção da área de contato entre a ponta e a superfície é realizada uma medida de calibração que chamamos de função de área da ponta utilizada. Um material padrão com as propriedades mecânicas bem conhecidas é utilizado para calibração. Nesta

calibração, uma série de aproximadamente 100 indentações é realizada no quartzo fundido com diferentes profundidades máximas. A área projetada de contato é representada graficamente em função da profundidade de contato, como apresentado na figura 4.9.

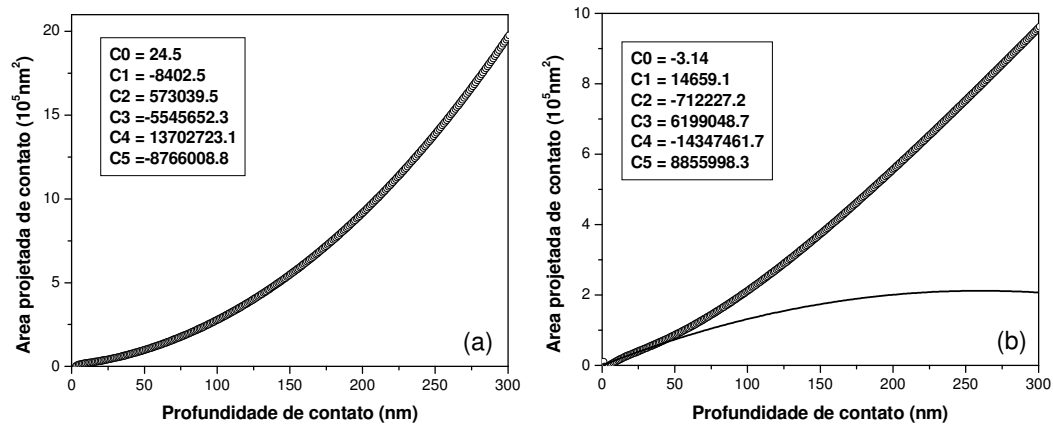


Figura 4.9. Função de área das pontas Berkovich (a) e conosférica (b). Os dados obtidos na calibração são ajustados pela função:  $A(h_c) = C0 \cdot h_c^2 + C1 \cdot h_c + C2 \cdot h_c^{1/2} + C3 \cdot h_c^{1/4} + C4 \cdot h_c^{1/8} + C5 \cdot h_c^{1/16}$  com os coeficientes indicados nos gráficos. No gráfico de função de área da ponta conosférica, a linha contínua mostra a função de área teórica para uma ponta esférica.

Uma função é ajustada à cada curva da figura 4.9 para a calibração da geometria das pontas. Uma vez conhecida a função de área de cada ponta, o cálculo da razão  $P/A_p$  e módulo de elasticidade pode ser realizado.

Um fator importante para o trabalho realizado foi a medida do raio de curvatura da ponta conosférica. Uma estimativa deste foi realizada através da função de área da ponta. Considerando uma ponta perfeitamente esférica, sua área projetada na superfície do material variaria com a profundidade de contato ( $h_c$ ) obedecendo a seguinte relação:

$$A_p^{esf.} = -\pi \cdot h_c^2 + 2 \cdot R \cdot h_c \quad (4.4)$$

onde  $R$  é o raio de curvatura da ponta.

Ajustando o início da curva da função de área medida à função de área de uma esfera perfeita, como mostrado na figura 4.9b, foi estimado o raio de curvatura da ponta real. O valor medido para o raio de curvatura da ponta conosférica utilizada foi de  $260 \pm 50 \text{ nm}$ .

#### D. Ruído / Resolução

Outro parâmetro importante para as medidas foi o ruído existente que limita a resolução, tanto em força, como em deslocamento do sistema. O primeiro passo foi calcular essas resoluções do nosso equipamento. Para a resolução em força, utilizamos a curva de força realizada para uma indentação na nossa amostra padrão, o quartzo fundido. O limite de resolução em força foi medido durante o segundo segmento da função de força, aquele onde a força aplicada é constante. O limite de resolução em força encontrado foi de  $0.3 \mu\text{N}$  como observado na figura 4.10.

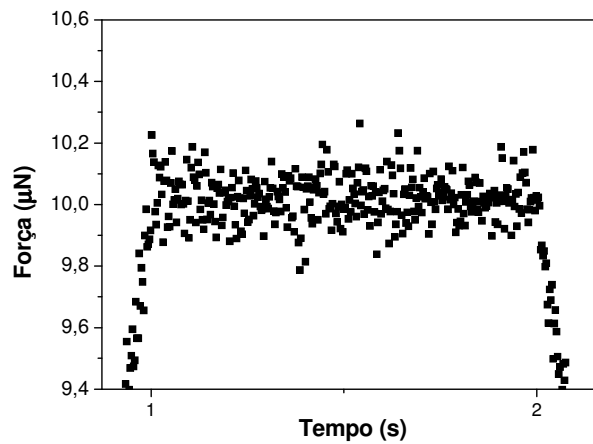


Figura 4.10. Segundo segmento da função de força utilizado para estimar a resolução em força do nosso equipamento devido ao ruído ambiente.

Já o limite de resolução em deslocamento foi obtido através da análise do deslocamento medido pelo sensor em função do tempo, com o mostrado na figura 4.11. O limite de resolução em deslocamento nas condições de operação do nosso equipamento é de  $1.6 \text{ nm}$ .

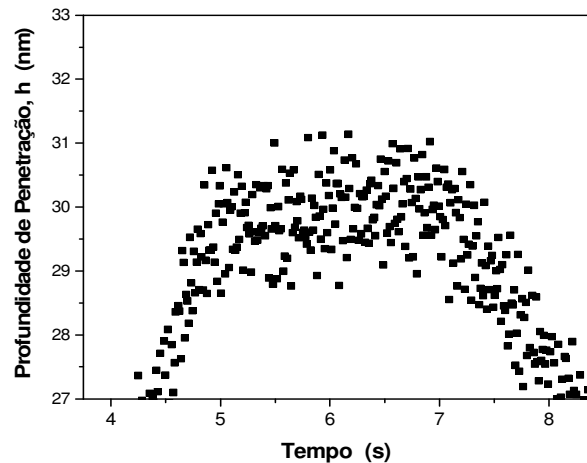


Figura 4.11. Gráfico da profundidade de penetração versus o tempo, no segundo segmento da indentação, utilizado para estimar a resolução em deslocamento do nosso equipamento devido ao ruído ambiente.

Em todas as medidas realizadas, a posição da ponta foi corrigida considerando as flutuações desta decorrente de variações de temperatura no ambiente, chamado de *drift*. O *drift* foi calculado e compensado em cada medida realizada. Antes de cada teste o sistema posiciona a ponta sobre a superfície aplicando uma força pequena o suficiente para não deformar a superfície e mede o deslocamento da ponta durante 40 segundos. Os últimos 20 segundos dessa medida são usados para calcular a taxa de *drift*, ou seja, o quanto a ponta se moveu por segundo; que é então usada para correção da medida de deslocamento. Nas medidas de carga-descarga parcial que duram mais tempo do que as indentações normais, tomou-se cuidado para que a taxa de *drift* fosse a menor possível. O valor médio da taxa de *drift* medida em nosso sistema foi de 0.05 nm/s.

#### 4.3.2

##### Nanoindentação com AFM

O microscópio de força atômica funciona utilizando a interação entre os átomos da superfície a ser analisada e os átomos de uma ponta de prova. A ponta do AFM responsável por interagir com a superfície é montada sobre uma haste, chamada de *cantilever*, a qual se movimenta a partir das forças de atração ou repulsão sentidas por essa ponta quando esta interage com o material.

### A. Funcionamento do AFM

Existem diferentes forças de interação entre os átomos dependendo da distância de separação entre estes. A força resultante sofrida pelos átomos em função da separação dos mesmos pode ser modelada pelo potencial de Lennard-Jones<sup>43</sup> que é apresentado na figura 4.12.

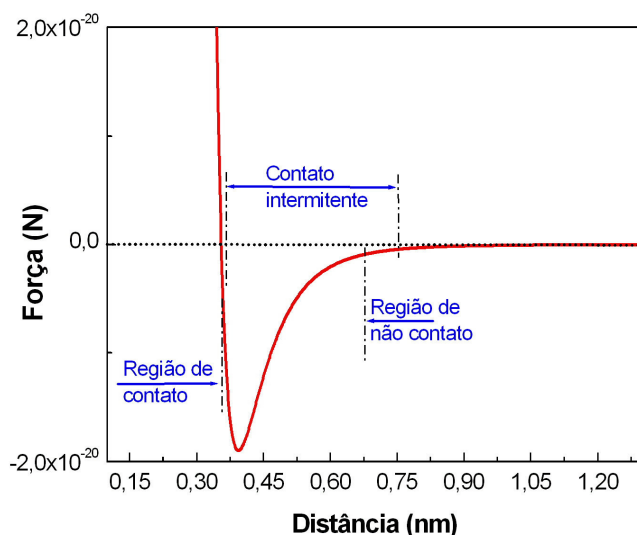


Figura 4.12. Gráfico da força resultante decorrente da interação entre dois átomos em função da distância entre eles.

A grandes distâncias, a interação entre a ponta e a superfície é predominantemente atrativa e de longo alcance do tipo Van der Waals. Conforme a ponta se aproxima da superfície as respectivas nuvens eletrônicas começam a se repelir, até que o gradiente da força muda de sinal e a interação repulsiva começa a ser sentida.

O AFM pode funcionar em três modos distintos de operação: modo de não contato, contato intermitente e modo de contato. No modo de não contato a ponta oscila com uma frequência e amplitude determinada, porém mantendo-se na região de forças atrativas como destacado no gráfico acima. No modo de contato intermitente, também conhecido como *tapping*, a ponta é vibrada, chegando um pouco mais perto da superfície de modo que a ponta sinta a mudança de gradiente da força. Este modo é frequentemente utilizado para obter imagens topográficas com boa resolução espacial. No modo de contato a força sentida entre a ponta e a superfície é predominantemente repulsiva. Neste modo de operação a ponta não oscila, ela varre a superfície sempre no regime de forças repulsivas<sup>44</sup>.

O funcionamento do AFM é ilustrado na figura 4.13.

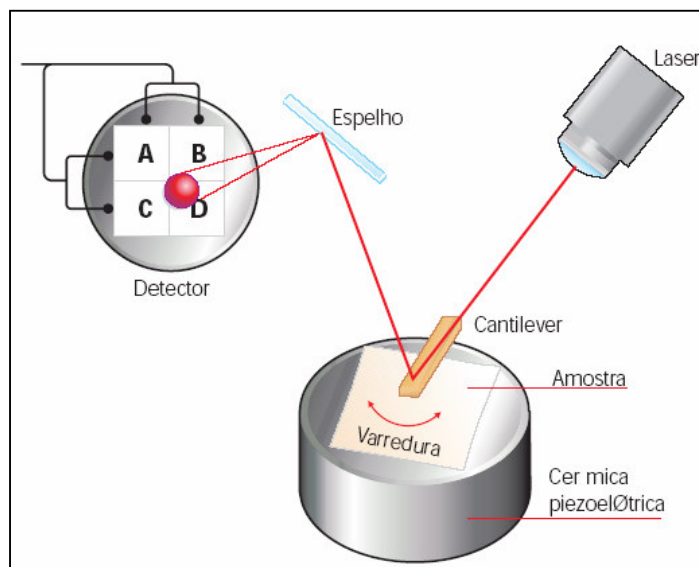


Figura 4.13. Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.

A amostra fica presa a uma cerâmica piezoelétrica que é responsável pelo movimento de varredura da amostra. Um sistema de controle monitora a deflexão do cantilever provocada pelas mudanças na topografia da superfície. Esse sistema de controle atua corrigindo a posição vertical da amostra mantendo sempre a deflexão do cantilever constante durante a varredura, desta forma, no modo de contato, a força entre a ponta e a superfície é controlada e mantida constante durante a medida. Já nos modos de não contato e de contato intermitente, o sistema de controle atua para manter a amplitude de vibração constante durante a varredura.

As forças de interação são medidas através do movimento do *cantilever* onde está localizada a ponta. O movimento vertical do *cantilever* é similar ao movimento de uma mola quando sujeita a uma força externa e segue a lei de Hook:

$$F = K_N \cdot \Delta S \quad (4.5)$$

onde  $K_N$  é definido como a constante de mola normal do cantilever,  $F$  é a força de interação entre a ponta e a superfície do material em questão e  $\Delta S$  é a deflexão vertical do *cantilever* ao sofrer a força  $F$ .

Pequenos deslocamentos do cantilever devido a sua interação com a superfície são detectados em um fotodetector com quatro quadrantes, com o auxílio de um feixe de laser que é refletido na superfície superior do cantilever.

O AFM utilizado neste trabalho é o modelo Multimode da Veeco controlado pela eletrônica Nanoscope IIIa e operado em condições de temperatura e umidade ambientes. O

equipamento está instalado no laboratório Van de Graaff, no departamento de física da PUC-Rio e é apresentado na figura 4.14.



Figura 4.14. Microscópio de força atômica Veeco.

#### B. Pontas

Os tipos de pontas utilizadas neste trabalho foram: para imagens adquiridas no modo de *tapping* foram utilizadas pontas de silício com *cantilever* retangular do mesmo material; para as nanoindentações utilizou-se um *cantilever* retangular de aço inoxidável com uma ponta de diamante.

Para um funcionamento controlado do AFM é preciso caracterizar as pontas e *cantilevers* utilizados.

A constante de mola para deflexão normal do cantilever retangular pode ser calculada, uma vez medida suas dimensões e sua frequência de ressonância<sup>44</sup>:

$$K_N = \frac{E \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot l^3} \quad (4.6)$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade,  $w$ ,  $t$  e  $l$  são a largura, espessura e comprimento da haste respectivamente. A espessura do cantilever é determinada de acordo com sua frequência de ressonância dada por:

$$t = \frac{6\pi}{\sqrt{5}} \cdot \frac{f \cdot l^2 \cdot \sqrt{\rho}}{\sqrt{E}} \quad (4.7)$$

sendo  $\rho$  a densidade de massa e  $f$  a frequência de ressonância do *cantilever*.

As dimensões das hastes foram medidas através de imagens de microscopia ótica realizadas em um microscópio ótico modelo Zeiss AxioPlan 2ie do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio. Na figura 4.15 é mostrado, como exemplo, imagens da haste de Si e da ponta de diamante utilizada neste trabalho:

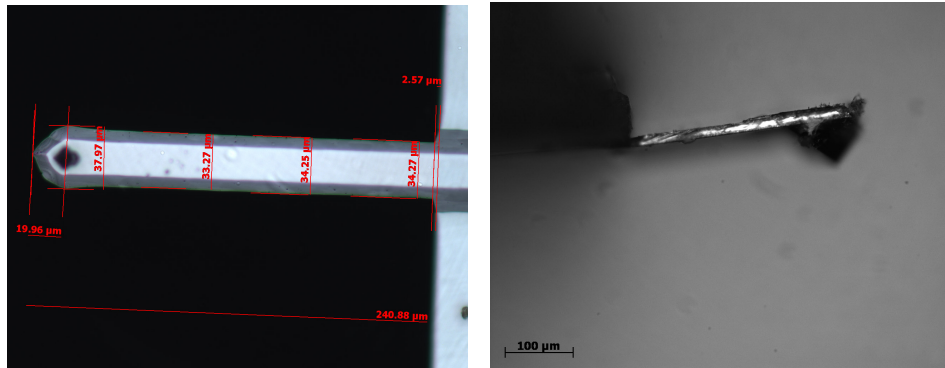


Figura 4.15. Imagens em microscopia ótica de duas pontas, uma de silício (a) mostrando a medida das dimensões do *cantilever*, em (b) imagem um perfil da ponta de diamante.

Sua frequência de ressonância foi determinada com o sistema do próprio AFM, ou utilizando uma rotina desenvolvida em LabView que mede a vibração térmica do cantilever, determinando assim sua frequência de ressonância.

Na tabela abaixo são mostrados os valores da constante de mola calculada para as pontas utilizadas neste trabalho.

| Ponta                          | Cantilever                     | Frequência de ressonância (KHz) | Constante de mola normal (N/m) |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 57                              | 0.40 ± 0.01                    |
| Si                             | Si                             | 205                             | 35.7 ± 1.6                     |
| Diamante                       | Aço inoxidável                 | 60                              | 313 ± 9                        |

Tabela 4.1. Valores calculados das frequências de ressonância e constante de mola das pontas utilizadas nesta tese.

A ponta utilizada para as nanoindentações foi a ponta de diamante montada sobre o cantilever de aço inoxidável. No fim do cantilever é montado um cristal de diamante com três faces formada pelos planos da família {100}. A extremidade do cristal de diamante aponta na direção <111> do cristal, como pode-se observar na figura 4.16.

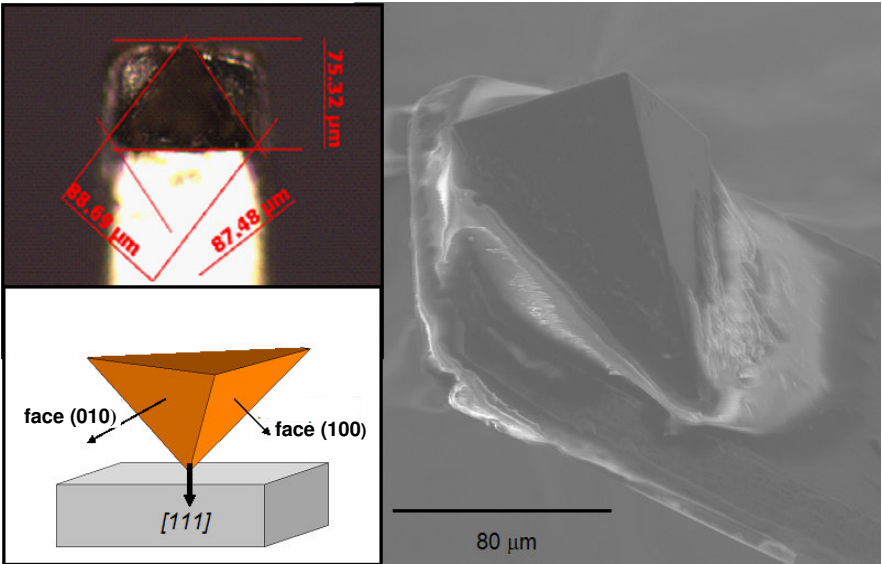


Figura 4.16. (a) Dimensões da ponta de diamante utilizada nas medidas de nanoindentação com AFM, montada sobre *cantilever* de aço inoxidável. (b) Esquema do cristal de diamante em forma piramidal com suas três faces nos planos {100}. (c) A ponta vista através de MEV.

Outro parâmetro importante que deve ser calibrado é o raio das pontas utilizadas. Para esse cálculo deve-se ter em mente que as imagens de AFM, na verdade, são resultado da interação de uma ponta com a superfície, ou seja, a imagem é uma convolução da geometria da ponta com a topografia da superfície estudada. Utilizando esse preceito Villarubia<sup>45</sup> desenvolveu um método que estima a geometria da ponta através da deconvolução de uma imagem feita em uma amostra padrão. Imagens foram realizadas em uma amostra de CrN

fornecida pela empresa CSEM<sup>46</sup> composta de cristais bem pequenos organizados de tal forma a compor uma superfície com inúmeras ‘pontas’, como mostrado na figura 4.17.

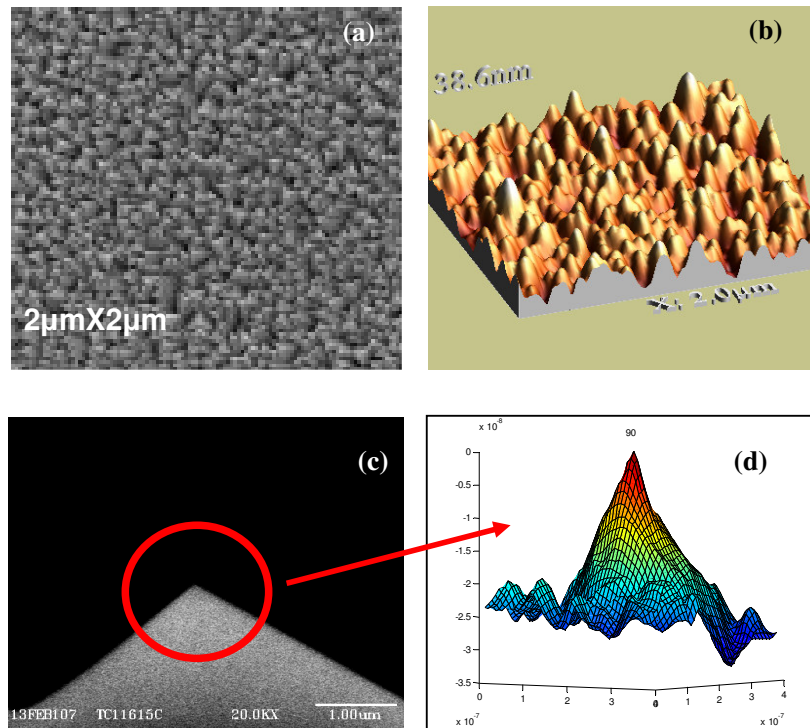


Figura 4.17. Nessa figura podemos observar uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra de CrN (a) e do cristal de diamante (c) que compõe a ponta utilizada. Uma imagem de AFM da superfície do CrN que foi utilizada para a deconvolução da geometria da ponta (b), assim como um gráfico 3-D da geometria da ponta construída a partir da imagem de AFM, seguindo o modelo de Villarubia (d).

Tendo a geometria da ponta calculada, foi desenvolvido um programa no MatLab<sup>47</sup> para a determinação do raio médio da ponta. O raio encontrado para a ponta de diamante utilizada nesta tese foi de  $80 \pm 10 \text{ nm}$ .

## C. Construção da curva de força

O AFM não constrói automaticamente uma curva de força resultante de uma indentação, para isso foi montada uma rotina em LabView<sup>48</sup>. Através de um módulo de acesso de sinais, os sinais do movimento da cerâmica piezelétrica e da deflexão do cantilever medida pelo fotodetector foram adquiridos com o LabView.

A deflexão vertical do *cantilever* medida pelo fotodetector em Volts ( $\Delta V$ ) em função do deslocamento da cerâmica piezelétrica ( $\Delta Z$ ) é representada graficamente pelo AFM como apresentado na figura 4.18.

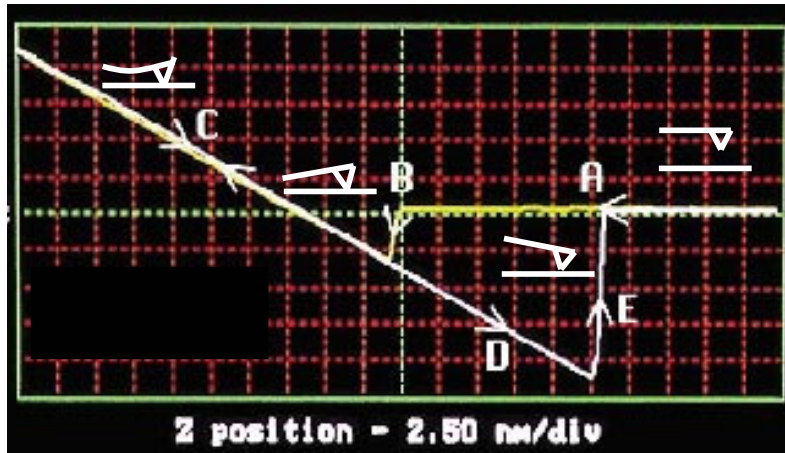


Figura 4.18. Curva gerada pelo AFM do deslocamento da cerâmica piezelétrica ( $\Delta Z$ ) em função da deflexão vertical do *cantilever* medida pelo fotodetector em Volts ( $\Delta V$ ). Os estágios de deflexão do cantilever em cada parte da curva estão desenhados na figura.

Para converter a deflexão vertical do *cantilever* de Volts para deslocamento do cantilever em nanômetros ( $\Delta S$ ), é utilizada uma amostra definida como ‘infinitamente dura’ onde todo o movimento da cerâmica é transmitido ao cantilever. É então determinado o que chamamos de sensibilidade de referência (Sens. Ref.) que é a razão  $\Delta V/\Delta S$  medida na amostra ‘infinitamente dura’. Nas medidas apresentadas foi utilizada uma amostra de safira para essa calibração.

A força aplicada pela ponta sobre a superfície é calculada utilizando a constante de mola do cantilever, segundo a equação 4.5.

Durante o processo de indentação em materiais que não são considerados ‘infinitamente duros’ a diferença entre o deslocamento da cerâmica e o deslocamento do cantilever é a profundidade de deformação da superfície durante o processo:

$$h = \Delta Z - \Delta S \quad (4.8)$$

Tendo a força utilizada na nanoindentação e a profundidade de deformação durante todo o processo constrói-se a curva de força.

Na figura 4.19 as curvas de carga para diferentes amostras utilizadas na calibração do sistema de nanoindentação com AFM são apresentadas.

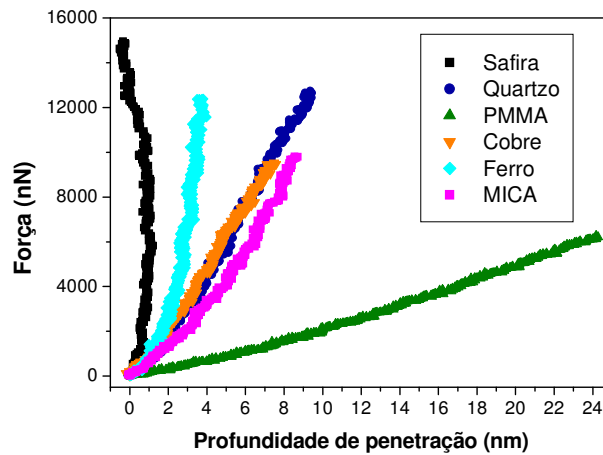


Figura 4.19. Curvas de carga resultantes de indentações com AFM utilizadas para calibração do sistema. Pode-se notar a curva da safira, que apresenta comportamento praticamente vertical esperado para um material 'infinitamente duro'.

Todo esse processo para a construção da curva de força foi automatizado utilizando uma rotina programada no programa LabView. Na figura 4.20 é mostrada a interface da rotina do LabView desenvolvida.

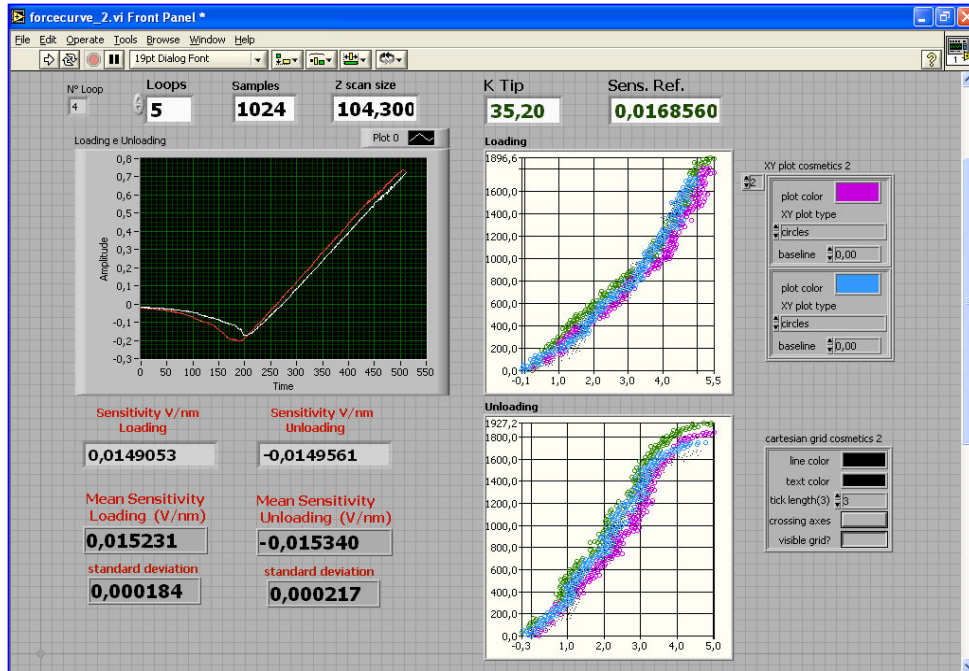


Figura 4.20. Rotina do LabView para aquisição em tempo real do sinal do AFM durante uma indentação e posterior montagem da curva de força desta.

A rotina desenvolvida em MatLab importa as curvas, faz uma ajuste utilizando a função de Oliver e Pharr (equação 4.1), calcula o valor da rigidez e da profundidade de contato da indentação e em seguida calcula os valores de pressão e elasticidade definidos pelas equações 4.2 e 4.3 respectivamente.

Na figura 4.21 a curva de força resultante de uma nanoindentação com AFM realizada pelo sistema descrito é apresentada.

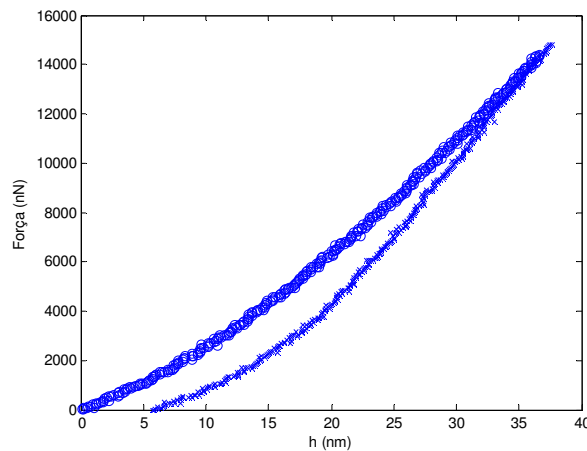


Figura 4.21. Curva de força resultante de uma nanoindentação com o AFM em um polímero.

## 4.4

## Diferenças entre as duas técnicas utilizadas para indentações

A principal diferença entre as indentações utilizando o nanoindentador Triboscope e as com o microscópio de força atômica é a escala das medidas. Nanoindentadores são utilizados com sucesso na caracterização dos materiais utilizando forças que vão desde  $\mu\text{N}$  até dezenas de  $\text{mN}$ . Entretanto para estudar os estágios iniciais do processo de deformação forças menores são necessárias. O controle do AFM possibilita medir e aplicar forças da ordem de  $\text{nN}$ . Além disso, o tamanho das pontas utilizadas em ambos os equipamentos é bastante diferente. Enquanto o AFM é capaz de realizar nanoindentações com uma ponta esférica de  $\sim 80 \text{ nm}$  de raio, a ponta que foi utilizada nas medidas com Triboscope tem um raio de  $260 \text{ nm}$ , ou seja, mais de três vezes o tamanho da ponta do AFM. Essa é uma diferença relevante quando se trata de medida das propriedades mecânicas dos materiais.

Nos capítulos seguintes dessa tese serão apresentados resultados da utilização dessas duas técnicas para medidas e observação dos mecanismos de deformação do InP, e sempre que necessário, a diferença entre as escalas de medidas serão ressaltadas e discutidas.

Outra importante diferença entre as duas técnicas é a liberdade de torção que o *cantilever* do AFM apresenta. A ponta do AFM sempre toca a superfície com certo ângulo diferente de  $90^\circ$ , causando um movimento lateral indesejável durante o processo de indentação. No nanoindentador não existe essa liberdade de movimento lateral da ponta, fazendo com que se tenha maior controle e reprodutibilidade nas indentações.