

## 5

### Contribuição da torção do *cantilever* nas medidas de propriedades nanomecânicas utilizando microscopia de força atômica

As propriedades nanomecânicas do polimetilmetacrilato (PMMA) e do InP foram medidas utilizando um AFM e, com a finalidade de comparação, um sistema de nanoindentação. Medidas do módulo de elasticidade de ambos os materiais medidos com o AFM mostraram bom acordo com valores obtidos com o nanoindentador. A medida da dureza é afetada pelo raio de curvatura da ponta utilizada no AFM. Os movimentos vertical e lateral do *cantilever* durante a indentação foram independentemente analisados; a torção do *cantilever* durante a indentação é atribuída a transição entre os regimes de deformação elástica para plástica nos materiais. Uma análise cuidadosa do movimento lateral do *cantilever* durante a indentação foi utilizada para determinar o limite de escoamento do material.

#### 5.1

##### Introdução

A compreensão dos mecanismos de deformação dos materiais sob pressão é essencial para o desenvolvimento dos dispositivos atuais, uma vez que os defeitos introduzidos durante a deformação são na maior parte das vezes prejudiciais ao funcionamento dos componentes. Dado que o tamanho dos dispositivos alcançou a escala nanométrica é necessária uma técnica de caracterização das propriedades mecânicas em tal escala. Nanoindentadores têm sido utilizados com grande sucesso na caracterização dos materiais utilizando forças que vão desde  $\mu\text{N}$  até dezenas de  $\text{mN}$ . Nesse intervalo, muita informação dos mecanismos de deformação dos materiais quando submetidos a uma força pôde ser obtida. Entretanto para entender os estágios iniciais do processo de deformação, forças menores são necessárias. A habilidade de medir e aplicar forças da ordem de  $\text{nN}$ , transforma o AFM em uma ferramenta interessante para as medidas das propriedades mecânicas dos materiais.

A medida das propriedades mecânicas dos materiais com o AFM tornou-se possível graças ao controle preciso do movimento da ponta do AFM bem como da força normal aplicada entre a ponta e a superfície do material, como mostrado em trabalhos anteriores de Bhushan e Koinkar<sup>49</sup>. Novos modos de operação dos AFM têm sido desenvolvidos nos últimos anos para a obtenção de características mecânicas das superfícies. Imagens de fase utilizando o modo de *tapping* fornecem informações sobre a adesão e elasticidade dos materiais<sup>50</sup>; a técnica de modulação de força permite a visualização de defeitos subsuperficiais através de um mapeamento da elasticidade do material na superfície<sup>51,52</sup>. A nanoindentação realizada com a

ponta do AFM permitiu a medida quantitativa de dureza e elasticidade dos materiais<sup>53</sup>. As imagens de fase utilizando o modo tapping e a técnica de modulação de força são muito sensíveis à frequência de ressonância e rigidez do *cantilever* do AFM, e medidas quantitativas do módulo de elasticidade se tornam difíceis de serem obtidas. Por outro lado, medidas de nanoindentação com o AFM são também sensíveis à rigidez do *cantilever*, assim como ao movimento normal e lateral deste. Através de uma análise cuidadosa dos movimentos vertical e lateral do *cantilever* durante o processo de indentação é possível a determinação da dureza e do módulo de elasticidade do material.

Nessa parte do trabalho as propriedades mecânicas do PMMA e do InP foram medidas através de nanoindentação utilizando o microscópio de força atômica. Uma análise cuidadosa do movimento do *cantilever* durante a nanoindentação foi realizada, adquirindo-se independentemente seu movimento vertical e lateral. A medida quantitativa da dureza e elasticidade do material foi realizada através do movimento vertical do *cantilever*, enquanto o movimento lateral permitiu a obtenção de informação sobre o limite de escoamento do material. Mostrou-se que essa análise do movimento do *cantilever* do AFM durante o processo de nanoindentação nos dá informação sobre os estágios iniciais da deformação plástica dos materiais sob pressão.

## 5.2

### Medidas experimentais

A caracterização mecânica do PMMA e do InP foi realizada através de indentações utilizando o AFM.

A amostra localizada sobre a cerâmica piezelétrica foi pressionada contra a ponta do AFM enquanto o movimento do *cantilever* foi detectado. A curva de força foi construída adquirindo-se, através de um módulo de acesso, os sinais da deflexão do *cantilever* ( $\Delta S$ ) e do movimento da cerâmica piezelétrica ( $\Delta Z$ ). A diferença entre  $\Delta Z$  e  $\Delta S$  é a profundidade de penetração da ponta sobre o material. O processo detalhado da construção da curva de força é encontrado no capítulo 4. A parte de descarga da curva de indentação foi utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade e dureza.

Para adquirir simultaneamente o movimento vertical e lateral do *cantilever* durante a indentação foi programada uma rotina no LabView. O acesso aos sinais que vêm do fotodetector, relativos ao movimento do *cantilever*, foi realizado através do módulo de acesso onde todos os sinais entre o sistema de controle e o AFM podem ser monitorados.

A escolha do *cantilever* mais adequado para as nanoindentações foi baseada na sensibilidade medida nas curvas do deslocamento da cerâmica em função da deflexão do

*cantilever* medida pelo fotodetector, obtidas com o programa do AFM para diferentes materiais. A medida das propriedades mecânicas do material depende de quanto o *cantilever* se deflete quando está em contato com a superfície. A sensibilidade deste é medida como a razão entre a deflexão vertical do *cantilever* e o deslocamento da cerâmica piezelétrica. Pontas de contato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de *tapping* de Si e de diamante foram testadas em diferentes materiais: PMMA, MICA, quartzo, cobre, ferro e safira. Os resultados mostrados na figura 5.1 foram normalizados utilizando como referência o valor da sensibilidade obtida com a ponta de diamante quando indentada na amostra de safira.

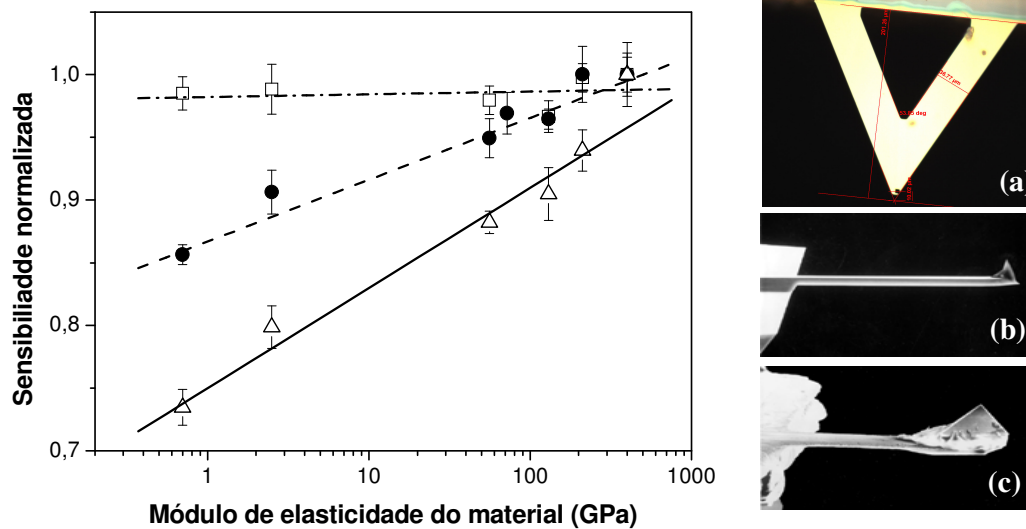


Figura 5.1. Sensibilidade normalizada do cantilever versus o módulo de elasticidade para diferentes *cantilevers* (□) *cantilever* triangular da ponta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mostrado em (a); (●) *cantilever* de Si utilizado para medidas no modo de *tapping* (b) e; (Δ) *cantilever* de aço inoxidável com ponta de diamante (c))

O *cantilever* de aço inoxidável equipado com a ponta de diamante apresenta a maior variação de sensibilidade na faixa de módulo de elasticidade dos materiais testados, por isso este foi o *cantilever* escolhido para ser utilizado nos testes deste trabalho. Após escolhido o *cantilever* a ser utilizado, foi realizada uma calibração cuidadosa da ponta de diamante seguindo os procedimentos descritos no capítulo 4. O raio da ponta foi medido em 80 nm, e a constante de mola normal do *cantilever* foi calculada de  $313 \pm 9$  N/m.

Testes de nanoindentação utilizando o nanoindentador também foram realizados nas amostras de PMMA e InP para comparação dos resultados obtidos com o AFM. Na indentação foi utilizada a ponta conossférica de raio de curvatura igual a 260 nm. Em cada teste foi utilizada uma função de força constituída por 3 segmentos (5s/2s/5s) como descrito anteriormente. O *drift* térmico foi medido e compensado para cada teste de indentação, como descrito no capítulo 4.

A amostra de PMMA utilizada foi obtida juntamente com o equipamento Triboscope sem nenhuma preparação adicional. Foi utilizado um cristal de InP (100) semi-isolante com uma camada adicional de 500 nm do mesmo material crescida sobre ele, como descrito no capítulo 3. Esta camada tem a finalidade de minimizar os defeitos superficiais.

### 5.3

#### Resultados

As curvas de nanoindentação obtidas com o nanoindentador para o PMMA e para o InP são mostradas a seguir:

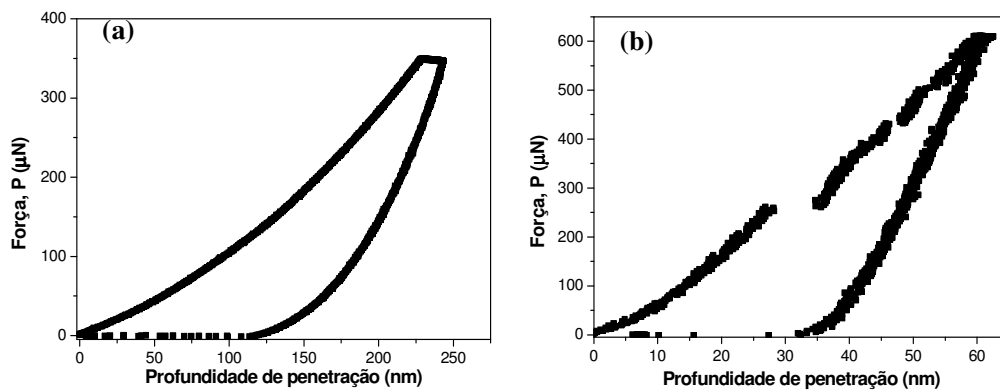


Figura 5.2. Curvas de nanoindentação com o sistema Triboscope para o PMMA (a) e para o InP (b) realizadas com a ponta conossférica.

Uma profundidade de penetração total de 243 nm é obtida para uma força máxima de 346  $\mu\text{N}$  para o teste no PMMA. *Creep* é observado na curva de força devido aos 2 segundos em que a força máxima é mantida constante na função de força aplicada nos testes. Os valores encontrados para o PMMA de módulo de elasticidade e dureza foram de  $4.9 \pm 0.4$  GPa e  $402 \pm 62$  MPa respectivamente.

Na curva do InP uma força máxima de 609  $\mu\text{N}$  foi utilizada, chegando a uma profundidade máxima de 62 nm. Uma descontinuidade (*pop-in*) pode ser observada na curva de carga a 262  $\mu\text{N}$ . *Pop-ins* menores podem ser notados para forças maiores do que 262  $\mu\text{N}$ . Seu módulo de elasticidade e dureza foram medidos de  $89.0 \pm 3.3$  GPa e  $8.3 \pm 1.2$  GPa respectivamente.

Na figura 5.3 são apresentadas as curvas de indentação obtidas com o AFM nas duas amostras.

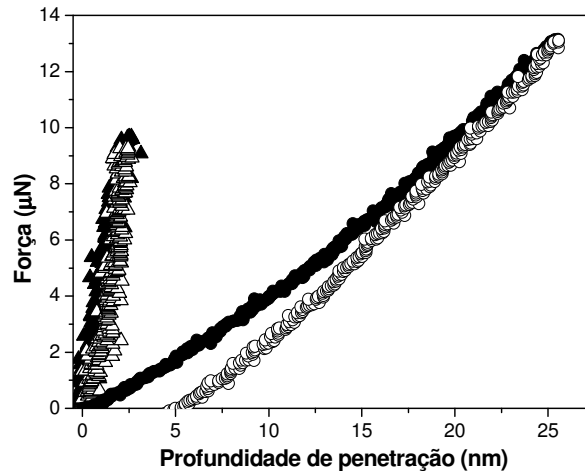


Figura 5.3. Curvas de nanoindentação com AFM para o PMMA (círculos) e para o InP (triângulos) medidas com a ponta de diamante. As curvas de carga são representadas pelos símbolos sólidos e as de descarga pelos abertos.

A curva de força para o PMMA mostra que a ponta do AFM foi indentada na sua superfície atingindo uma profundidade de 25 nm a 13 µN de força. Um processo contínuo de deformação plástica é observado. A parte de descarga da curva de força foi analisada e foi calculado um módulo de elasticidade de  $4.1 \pm 1.2$  GPa, e dureza de  $2.4 \pm 0.7$  GPa.

A curva de nanoindentação da figura 5.3 para o InP apresenta uma superposição das curvas de carga e descarga caracterizando o regime elástico. Com uma força máxima de 10 µN atingiu-se a profundidade de 2.5 nm. Seu módulo de elasticidade e pressão máxima do contato foram medidos através da análise da curva de descarga como  $96.2 \pm 12.7$  GPa e  $11.8 \pm 2.6$  GPa respectivamente.

As curvas de indentação por AFM no InP com forças superiores a 10 µN apresentam um desvio do comportamento esperado. Por isso, com o intuito de analisar corretamente as curvas de força, uma descrição completa do movimento tanto vertical como lateral do *cantilever* se fez necessária.

Na figura 5.4 uma curva de indentação do PMMA e o respectivo movimento do *cantilever* durante o processo é apresentado.

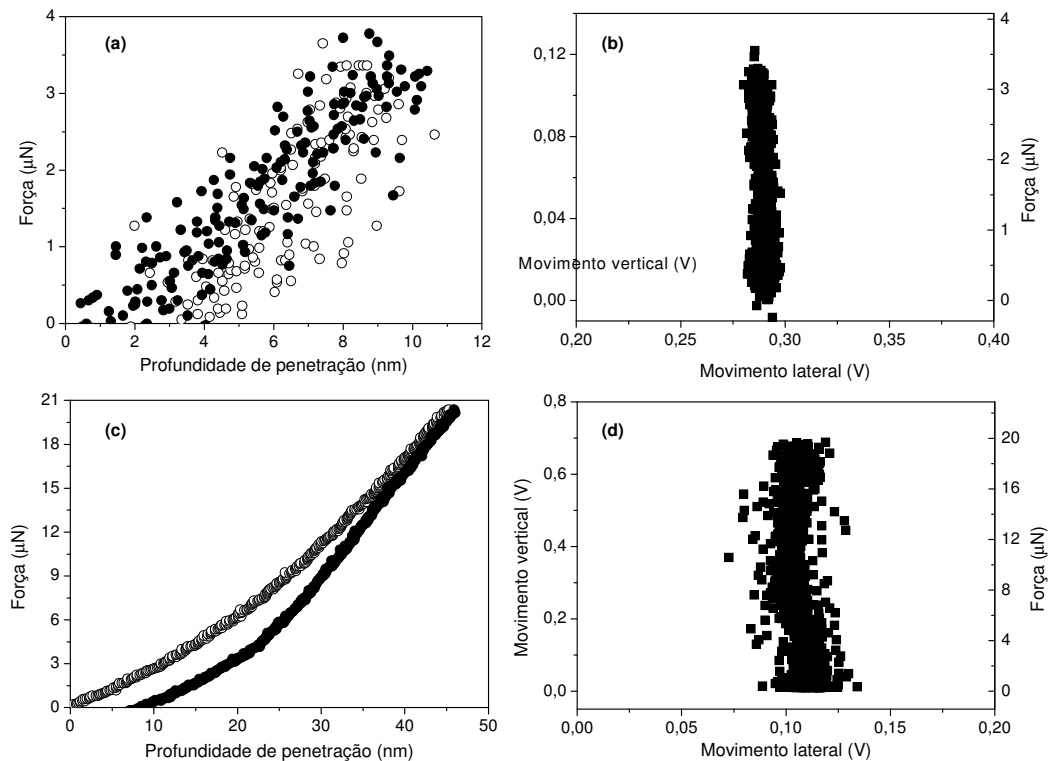


Figura 5.4. Curvas de nanoindentação com AFM do PMMA. (a) Curva de força no regime de deformação elástica. (b) Movimento vertical versus lateral do feixe de laser no detector adquirido durante a indentação mostrada em (a). (c) O regime de deformação plástica é alcançado na curva de nanoindentação no PMMA, assim como o respectivo movimento do laser é apresentado em (d). O movimento do laser é diretamente relacionado à deflexão do *cantilever*.

Na figura 5.4a, uma penetração máxima de 10 nm foi atingida com uma força máxima normal de 3.5 μN. As curvas de carga e descarga estão superpostas caracterizando, dentro do limite de ruído apresentado nas medidas, um regime de deformação elástica. A figura 5.4b mostra o movimento do feixe de laser refletido na parte posterior do *cantilever* no fotodetector. Os movimentos vertical e lateral do feixe de laser no fotodetector estão diretamente relacionados com a deflexão vertical e torção do *cantilever* respectivamente. O movimento vertical do feixe de laser de 0.12 V no fotodetector corresponde à deflexão vertical do *cantilever* de 10 nm. Nenhum movimento lateral do laser é observado na figura 5.4b.

Na figura 5.4c é observado um processo contínuo de deformação plástica do PMMA atingindo uma força máxima de 20 μN e profundidade máxima de 45 nm. Na figura 5.4d, 0.70 V de movimento vertical do laser no fotodetector corresponde ao movimento vertical do *cantilever* de 45 nm na amostra. Um movimento puramente vertical do laser no detector é

observado até atingir a força de 4  $\mu\text{N}$ , após este ponto, enquanto a força entre a ponta e a superfície aumenta, ambos os movimentos vertical e lateral são observados no fotodetector.

Curvas de indentação com o AFM e o movimento do *cantilever* durante o processo no InP são mostrados na figura 5.5.

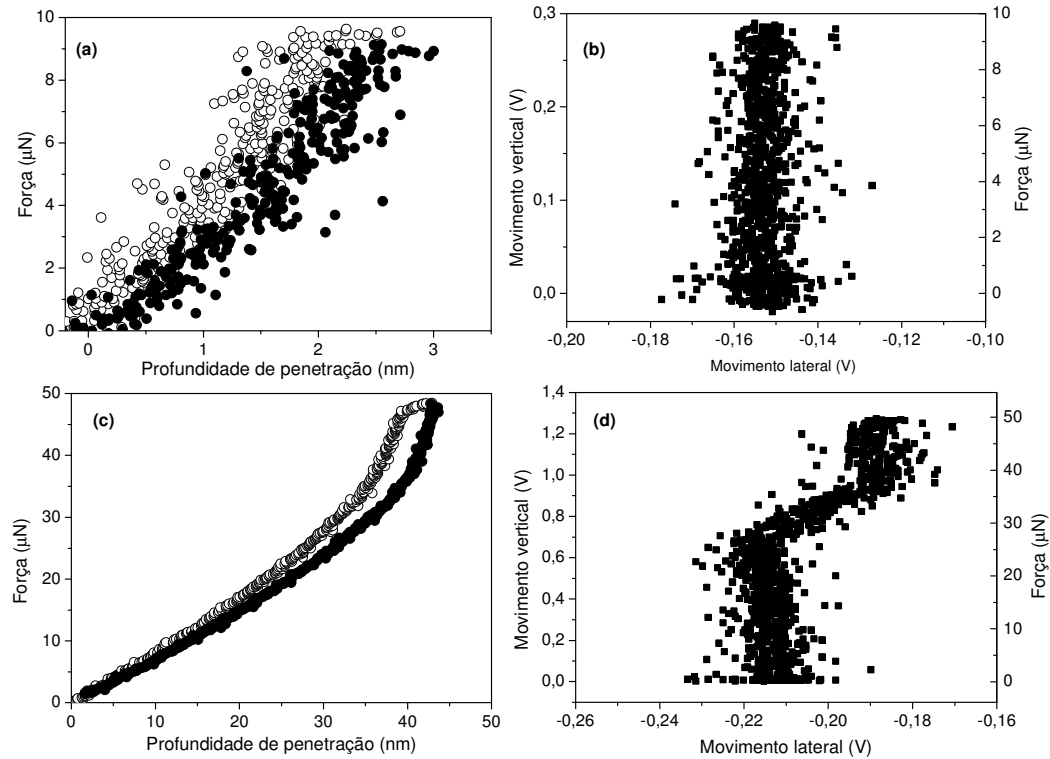


Figura 5.5. Curvas de nanoindentação com AFM do InP. (a) Curva de força no regime de deformação elástica. (b) Movimento vertical versus lateral do feixe de laser no detector adquirido durante a indentação mostrada em (a). (c) O regime de deformação plástica é alcançado na curva de nanoindentação no InP, assim como o respectivo movimento do laser é apresentado em (d). O movimento do laser é diretamente relacionado à deflexão do *cantilever*.

O regime elástico de indentação é apresentado na figura 5.5a com penetração máxima de 3 nm atingida para uma força de 10  $\mu\text{N}$ . O movimento do *cantilever* durante essa indentação é apresentado na figura 5.5b, onde o movimento vertical do laser no detector de 0.29 V corresponde a 3 nm de movimento vertical do *cantilever*. Uma curva de nanoindentação no InP com força máxima de 50  $\mu\text{N}$  atingindo uma profundidade de 45 nm é mostrada na figura 5.5c e o respectivo movimento do *cantilever* apresentado na figura 5.5d. O movimento vertical do *cantilever* de 45 nm corresponde a 1.30 V no movimento vertical do laser no fotodetector. Somente um movimento vertical é observado até a força de 25  $\mu\text{N}$  ser atingida, com o aumento da força, um movimento combinado tanto vertical como lateral do laser é observado.

## 5.4

### Discussão dos resultados

O mecanismo de deformação no PMMA é associado com um movimento complexo das cadeias poliméricas. A deformação elástica de um polímero submetido a uma força envolve a torção de suas cadeias poliméricas que saem de suas conformações de equilíbrio através da ativação do movimento de seus segmentos, envolvendo rotação ao redor das ligações químicas das moléculas. Deformação permanente é associada ao movimento de escorregamento de suas cadeias moleculares passando uma pela outra<sup>54</sup>. O processo de deformação no PMMA sob ação de uma força é um processo contínuo. Nas medidas realizadas, nenhuma descontinuidade foi observada nem nos dados do indentador nem do AFM.

O módulo de elasticidade do PMMA medido através das curvas de nanoindentação tanto pelo nanoindentador Triboscope como pelo AFM estão de acordo, entretanto o valor da dureza medida com o AFM é maior do que aquele medido com sistema Triboscope. As nanoindentações em ambos os casos foram realizadas com uma ponta esférica, porém com diferentes raios de curvatura, sendo o do nanoindentador três vezes maior do que o da ponta do AFM. Nenhuma influência do raio da ponta foi observada nas medidas de módulo de elasticidade devido ao fato de que a deformação elástica acontece em um grande volume de material sob a ponta, que armazena a energia mecânica do sistema. A partir do momento em que a deformação plástica ocorre, essa energia armazenada é dissipada no escorregamento irreversível das cadeias moleculares do PMMA que estão em contato com a ponta, ou seja, estão sob efeito de maior tensão. Como consequência, a dureza do material é influenciada pelo raio da ponta enquanto sua elasticidade não. Conforme o raio da ponta utilizada na nanoindentação diminui o valor da dureza aumenta. Isso é conhecido como efeito de tamanho na indentação ou *indentation size effect* (ISE)<sup>55</sup>. O aumento observado no valor da dureza do PMMA medida com o AFM pode ter sido causado pelo ISE, visto que o número de cadeias moleculares que podem ser empurradas pela ponta diminui, fazendo com que o material não seja tão facilmente deformado plasticamente resultando em um aumento na medida de dureza do material. Por outro lado, é conhecido que a superfície de materiais poliméricos pode sofrer alterações quando exposta a irradiações, tanto por íons<sup>56</sup> como por luz<sup>57</sup>, modificando assim suas propriedades mecânicas na superfície. Visto que as profundidades atingidas com a ponta do AFM são menores do que 25% daquelas atingidas pelo nanoindentador, a diferença entre os valores de dureza encontrados pode ser efeito de endurecimento da superfície causado por exposição à luz. Provavelmente, o aumento observado na dureza é devido ao efeito combinado do ISE e de endurecimento da superfície provocado por irradiação.

O movimento do laser no fotodetector revela o movimento do *cantilever* durante o processo de nanoindentação. No PMMA, como visto na figura 5.4d, a torção do *cantilever* se



inicia quando se atinge uma força de  $\sim 4 \mu\text{N}$ . Uma estimativa simples da área de contato ( $A$ ) entre a ponta e a superfície, no limite esférico da ponta pode ser realizada como mostrado na figura 5.6.

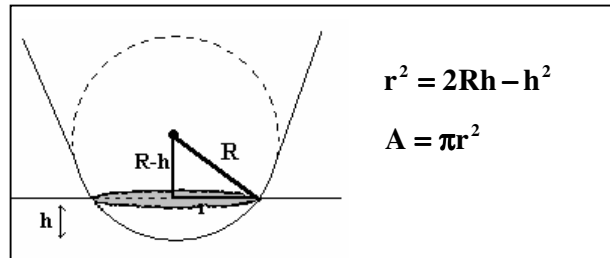


Figura 5.6. Estimativa da área projetada de contato ( $A$ ) para uma ponta esférica durante a indentação, e as equações do raio ( $r$ ) da área projetada de contato em função do raio de curvatura da ponta ( $R$ ) e da profundidade de penetração ( $h$ ), e da área destacada  $A$ .

Para a força de  $4 \mu\text{N}$ , a profundidade de contato ( $h$ ) é  $\sim 10 \text{ nm}$  e a área projetada de contato calculada para essa profundidade foi de  $4703 \text{ nm}^2$ . A razão entre a força e a área projetada de contato, ou seja, a pressão aplicada pela ponta do AFM sobre a superfície é da ordem de  $0.8 \text{ GPa}$ .

A resposta de um material sob ação de uma força externa para indentações esféricas foi descrita por Field e Swain<sup>58</sup>. A partir de modelos fenomenológicos eles mostram que o fluxo de material em indentações esféricas pode ser dividido em três estágios distintos identificados pela razão  $P_m/Y$ , onde  $P_m$  é pressão média no círculo de contato e  $Y$  é o limite de escoamento do material. Enquanto  $P_m/Y$  é menor do que 1.1, a tensão é insuficiente para inicializar o fluxo plástico de material possibilitando a total recuperação elástica deste quando retirada a força aplicada. Para valores de  $P_m/Y$  entre 1.1 até 3, um pequeno fluxo plástico pode ser inicializado na região abaixo do centro de contato entre a ponta e a superfície, entretanto esse fluxo é restrito a essa região que continua elasticamente deformada. O raio do círculo de contato nessa etapa é determinado pela deformação elástica do material. Quando  $P_m/Y$  atinge o valor de 3, um total fluxo plástico de material acontece permitindo que o raio do círculo de contato cresça a uma taxa suficiente para manter a razão  $P_m/Y$  constante.

Segundo a literatura existente sobre o mecanismo de deformação mecânica nos compostos III-V, o início da deformação plástica nesses materiais acontece com a criação de um conjunto de discordâncias, gerando uma descontinuidade na curva de indentação. Nenhuma deformação plástica foi observada antes desse evento. Sendo assim, será utilizada a definição de Field e Swain como a razão  $P_m/Y = 3$  para o início do fluxo plástico do material.

O limite de escoamento do PMMA, calculado como  $Y = P_m/3$ , utilizando o valor encontrado para a pressão média de contato nas medidas realizadas com o AFM é de  $0.8 \pm 0.2$  GPa. Com isso, sugere-se que o movimento lateral do feixe de laser no fotodetector, ou seja, a torção do *cantilever* ocorre quando o limite de escoamento é atingido, marcando a transição do regime elástico para o plástico do material.

Na nanoindentação com o AFM, o vértice da ponta do AFM não toca a superfície de maneira perfeitamente perpendicular, como consequência existe uma distribuição assimétrica da força normal aplicada no material sob a ponta. Assim que o limite de escoamento é alcançado, o fluxo plástico das cadeias moleculares do PMMA é mais favorável de ocorrer de um lado da ponta do AFM, gerando assim uma torção do *cantilever* como observado nestes experimentos.

O módulo de elasticidade do InP medido pela nanoindentação com o AFM e com o sistema Triboscope, estão de acordo também, entretanto, a pressão máxima de contato obtida pelas curvas do AFM é novamente maior que o valor de dureza obtido através de indentações com o sistema Triboscope.

O InP é um semicondutor com uma estrutura cristalina do tipo zinblende que se deforma mecanicamente pela geração e propagação de discordâncias. Esse material pode se deformar elasticamente através da compressão de sua rede abaixo da área indentada. A deformação plástica é formada pelo escorregamento de planos preferenciais da família {111} causando o evento catastrófico que aparece nas curvas de nanoindentação como um *pop-in*, como visto no capítulo 3.

Na curva de nanoindentação obtida com o Triboscope mostrada na figura 5.2b essas discontinuidades são claramente observadas. Entretanto, na curva de nanoindentação por AFM, devido ao movimento de torção do *cantilever* ao redor de seu eixo o evento de *pop-in* introduz uma distorção na curva de força. Uma distribuição assimétrica da força normal aplicada no material sobre a ponta ocorre, resultando em um escorregamento dos planos {111} preferencialmente em uma das laterais da ponta gerando a torção observada.

Uma análise do movimento do feixe de laser no fotodetector do AFM, como mostrado na figura 5.5d, revela que uma torção abrupta ocorreu a uma força de  $\sim 25 \mu\text{N}$  durante o processo de indentação. Neste ponto uma profundidade de penetração de 30 nm é atingida. Uma estimativa, considerando o caráter esférico da ponta, do raio de contato entre a ponta e a superfície de 61 nm mostra que a pressão aplicada pela ponta do AFM no momento em que ocorre a torção é de  $2.1 \pm 0.5$  GPa.

O limite de escoamento foi calculado em  $3.9 \pm 0.9$  GPa seguindo a definição de Field e Swain, utilizando a pressão de contato obtida pela curva elástica apresentada nas medidas de nanoindentação por AFM (fig 5.5a). O limite de escoamento do InP determinado a partir da análise do movimento de torção do *cantilever* ( $\sim 2.1$  GPa) é menor do que o valor calculado

pela curva elástica de força do AFM ( ~ 3.9 GPa). O limite de escoamento obtido através da curva de força do Triboscope é de  $2.8 \pm 0.4$  GPa.

É conhecido que o fluxo plástico de material nos semicondutores III-V, como o InP, acontece a partir de um repentino movimento da estrutura cristalina formando discordâncias no semicondutor. Tal material pode sustentar uma pressão média de contato que pode chegar a duas vezes mais que seu valor de dureza antes da geração das discordâncias<sup>35</sup>. Esse efeito não pode ser explicado por qualquer erro na estimativa da área de contato utilizada nos cálculos. Com isso, o limite de escoamento determinado diretamente a partir da curva elástica obtida com o AFM é superestimado. Após a geração das discordâncias, a pressão média na área de contato se torna constante e, conforme apresentado no capítulo 4, é definida como dureza. A torção abrupta observada na figura 5.5d é associada à geração repentina de um conjunto de discordâncias no cristal. Com isso, o limite de escoamento obtido através da análise da torção do *cantilever* na nanoindentação por AFM apresenta uma melhor estimativa do valor do limite de escoamento do material.

## 5.5

### Conclusões

Neste capítulo foi realizada uma análise do movimento da ponta utilizada no microscópio de força atômica durante o processo de nanoindentação.

Foi mostrado que as propriedades mecânicas dos materiais que sofrem um processo contínuo de deformação quando submetidos a uma força, como o PMMA, podem ser medidas diretamente através das curvas de nanoindentação com o AFM. Os valores obtidos são comparáveis com aqueles obtidos utilizando um sistema de nanoindentação como o Triboscope utilizado nesses testes. A dureza pode ser afetada pelo raio da ponta esférica utilizada nos experimentos de nanoindentação, por outro lado o módulo de elasticidade dos materiais não apresenta essa dependência. O início do movimento lateral do feixe de laser, i.e., a torção do *cantilever* acontece no ponto onde é alcançado o limite de escoamento do material.

Nanoindentações com o AFM em materiais cristalinos que são sujeitos a um processo descontínuo de deformação sob ação de uma força, como o InP, devem ser cuidadosamente analisadas. Curvas de nanoindentações realizadas no AFM com pequenas forças, no limite de deformação elástica do material, podem ser utilizadas para medidas de módulo de elasticidade. Os valores de módulo de elasticidade obtidos nessas curvas são comparáveis com aqueles obtidos utilizando o sistema Triboscope. O efeito dos materiais cristalinos sustentarem uma pressão maior do que seu valor de dureza antes do evento do *pop-in* foi observado nas medidas

com o AFM. Esse efeito será discutido em detalhes no próximo capítulo. Uma análise do movimento lateral do feixe de laser, que é associado à torção do *cantilever*, foi utilizada para a determinação do limite de escoamento do InP.