

## 8

### Processo de deformação mecânica do InP em indentações utilizando uma ponta conosférica

Indentações utilizando uma ponta conosférica foram realizadas no InP com diferentes forças. Em todas as indentações a taxa de deformação foi mantida constante. Nas curvas de forças foi observada a presença de descontinuidades (*pop-ins*) associadas ao escorregamento dos planos {111}, resultante do processo de deformação plástica do cristal. Através do primeiro *pop-in* foi estimada a pressão necessária para o início do processo de deformação plástica no nosso sistema. Foi realizada a análise da deformação causada na superfície do material através de imagens de AFM. Foram observadas rachaduras e fissuras na superfície ao redor da indentação que são causadas pelo processo de deformação do cristal. Seções transversais de indentações foram realizadas com o auxílio do FIB e levadas para análise de TEM. O conjunto de planos escorregados foi relacionado com as descontinuidades presentes na curva de força. Uma alta densidade de discordâncias localizadas logo abaixo da ponta foram observadas. Discordâncias responsáveis pelo fluxo vertical de material ao redor das indentações, que é observado nas imagens de AFM, foram identificadas.

#### 8.1

##### Introdução

O processo de nucleação de nanoestruturas em defeitos produzidos por nanolitografia é guiado, segundo tal, pelo campo de tensão criado na superfície resultante dos mecanismos de deformação do cristal. Sendo assim, as características apresentadas na superfície ao redor da deformação plástica possuem papel importante no posterior processo de nucleação.

Como visto anteriormente os padrões criados nas superfícies são, majoritariamente, criados com o auxílio de um microscópio de força atômica ou nanoindentador, utilizando uma ponta de diamante. Na criação de defeitos pouco profundos, a ponta piramidal de diamante se comporta como uma ponta esférica. Visando a compreensão da natureza dos defeitos criados no InP quando este é submetido a processos de nanoindentação para posterior crescimento de nanoestruturas, indentações realizadas com uma ponta conosférica foram cuidadosamente analisadas.

Os processos de deformação mecânica induzido por uma ponta esférica foram estudados para o InP e o GaAs. Foram reportadas descontinuidades nas curvas de força, acúmulo de material ao redor da impressão residual da indentação e rachaduras abaixo da superfície<sup>35</sup>. Foi mostrado que o processo de deformação plástica no InP acontece através da ativação dos planos

{111} ao longo das direções <100>. Nenhuma evidência de escorregamento ou qualquer deformação plástica antes do evento de *pop-in* na curva de força foi observada sugerindo que, em indentações esféricas o *pop-in* marca o início do fluxo plástico de material e movimento das discordâncias<sup>36</sup>.

Neste capítulo, será apresentado um estudo da influência da força utilizada nas indentações, de uma perspectiva superficial e através da observação dos defeitos criados na região logo abaixo da indentação no InP (100). Uma detalhada correlação entre a curva de força da indentação, sua impressão residual na superfície, e a observação dos planos escorregados decorrentes da deformação plástica foi realizada.

## 8.2

### Procedimentos experimentais

#### A. Nanoindentações

Testes de nanoindentação foram realizados no InP (100) com uma camada epitaxial de 500 nm crescida sobre o InP com o intuito de minimizar os defeitos superficiais resultantes do processo de preparação do substrato, seguindo os procedimentos apresentados no capítulo 3.

Os testes de nanoindentação foram realizados utilizando o nanoindentador Triboscope também apresentado no capítulo 3, equipado com a ponta conosférica de raio 260 nm. Curvas de força de três segmentos (5/2/5s) foram utilizadas para as indentações. A taxa de deformação do material é dada por:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (8.1)$$

O tempo dos segmentos foi mantido constante para todas as medidas realizadas, com isso, a taxa de deformação do material foi mantida ‘constante’ em 0.2 s<sup>-1</sup>.

As superfícies deformadas pelo processo de indentação foram observadas com o AFM, utilizando o modo *tapping* com uma ponta de Si.

## B. Observação da seção transversal das indentações

Observações da seção transversal de indentações foram realizadas no Departamento de Física da Universidade do Arizona (ASU).

As amostras para microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas utilizando um sistema *dual-beam* NOVA 200 (FEI company)<sup>68</sup> que utiliza feixe de íons focalizado e feixe de elétrons. Uma foto do equipamento é mostrada na figura 8.1.

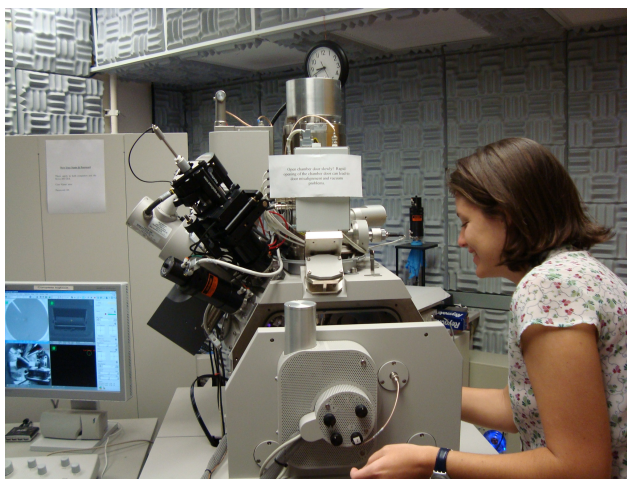


Figura 8.1. Foto do FIB utilizado nessa tese. (ASU, Arizona 10/2008)

Uma vez posicionada a amostra dentro da câmara do equipamento, uma camada de platina, foi depositada sobre a superfície a ser cortada, ou seja, sobre uma linha de indentações que foi localizada através de microscopia eletrônica de varredura. O depósito de platina foi realizado em duas etapas, que podem ser observadas na figura 8.2a e 8.2b: primeiro foi feito um depósito induzido por feixe de elétrons, para prevenir qualquer dano na superfície que poderia ser causado pelo feixe de íons; em seguida, uma segunda camada de platina foi depositada agora utilizando o feixe de íons. As camadas de platina depositadas utilizando diferentes feixes apresentam densidades diferentes que podem ser observadas nas imagens de TEM apresentadas neste capítulo.

Depois de protegida a superfície de interesse, cortes laterais foram realizados utilizando um feixe de íons de silício como mostrado na figura 8.2c e 8.2d abaixo. Vários passos foram realizados até chegarmos a uma espessura de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  para então fazermos o processo de retirada da fatia da amostra a ser analisada, em procedimento conhecido como *lift-out*.

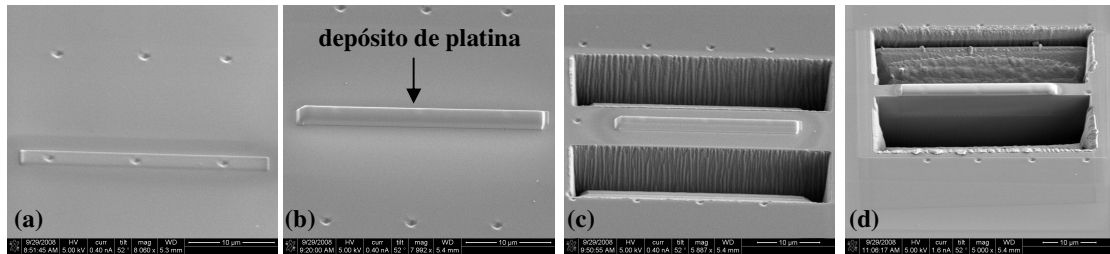


Figura 8.2. Processo utilizado para corte da seção transversal das indentações. Primeiramente uma camada de platina é depositada sobre a região de análises utilizando feixe de elétrons (a) e após, feixe de íons (b). Cortes começam ser feitos utilizando feixe de íons de silício (c) e (d).

A retirada da fatia selecionada da amostra é feita com o auxílio de uma agulha que é inserida na câmara e, sua extremidade, é ‘colada’ no pedaço da amostra realizando um depósito de platina em processo semelhante ao descrito anteriormente. Com a fatia fixada na agulha, é feito o corte final destacando esta da amostra. A seção transversal é então levada, com o auxílio da agulha, até uma grade de cobre que serve de suporte para a análise no TEM. A fatia é então ‘colada’ à grade com novo depósito de platina. Esse processo é apresentado na figura 8.3.

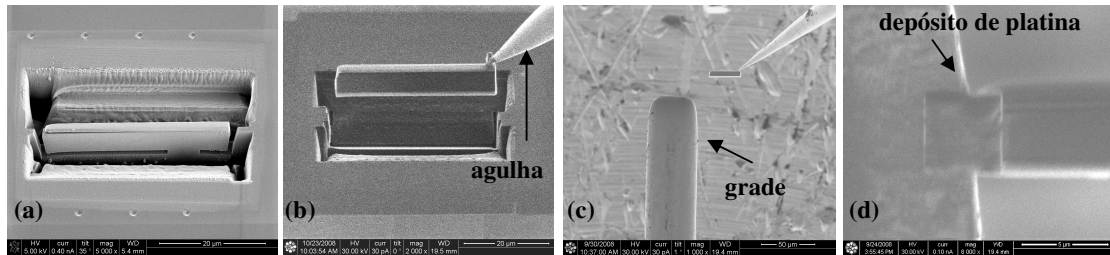


Figura 8.3. Processo de *lift-out* da seção transversal das indentações. A fatia já pronta para ser retirada da amostra (a), é ‘colada’ a uma agulha em sua extremidade utilizando um depósito de platina, e o pedaço é totalmente solto da amostra (b). Ele é então levado até um suporte para que seja analisado no TEM (c). Para fixar o pedaço no suporte é utilizado depósito de platina novamente, como se vê no detalhe (d).

Para chegarmos à espessura final de ~200 nm, que é necessária para as análises com o TEM, um afinamento final da fatia é realizado utilizando feixe de íons de silício, estando a amostra fixada na própria grade suporte do microscópio eletrônico. O diâmetro do perfil da indentação era medido constantemente de modo que, ao final do processo de afinamento, apresentasse o mesmo valor em ambos os lados da seção transversal. Esse processo final apresentado na figura 8.4 foi cuidadosamente realizado a fim de que, o corte da seção transversal seja feito o mais próximo possível da região central da indentação.

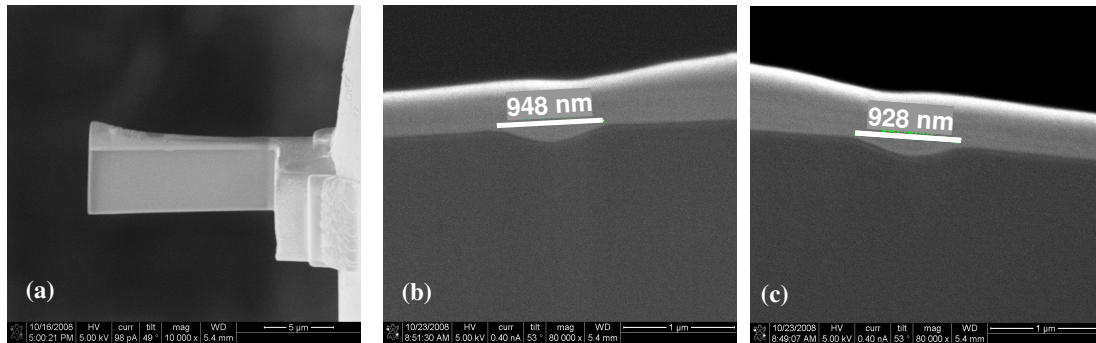


Figura 8.4. Imagem de SEM mostrando a fatia da seção transversal da indentação já pronta para microscopia eletrônica de transmissão. Em (b), um detalhe do perfil da indentação de um lado da fatia, e (c) do outro lado da mesma. O diâmetro do perfil da indentação era medido constantemente de modo que, ao final do processo de afinamento, apresentasse o mesmo valor em ambos os lados da seção transversal.

As seções transversais das indentações escolhidas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão utilizando um microscópio Philips CM200 FEG (FEI company)<sup>68</sup>, operado a 200 KeV. O equipamento é mostrado na foto da figura 8.5.



Figura 8.5. Foto do TEM utilizado nessa tese. (ASU, Arizona 10/2008)

Nas observações com o TEM, primeiramente a amostra é girada com a intenção de posicionar a seção transversal da amostra perpendicular ao feixe de elétrons, ou seja, com o padrão de difração referente ao plano  $\{110\}$ , que é o plano da superfície da seção transversal, como apresentado na figura 8.6a. O passo seguinte consiste em girar levemente a amostra para a condição de dois feixes conhecida como *two-beam condition*, onde a condição de Bragg<sup>69</sup> é

satisfeita somente para um ponto da rede recíproca, ou seja, para um vetor de difração  $\mathbf{g}$ , como observado na figura 8.6b.

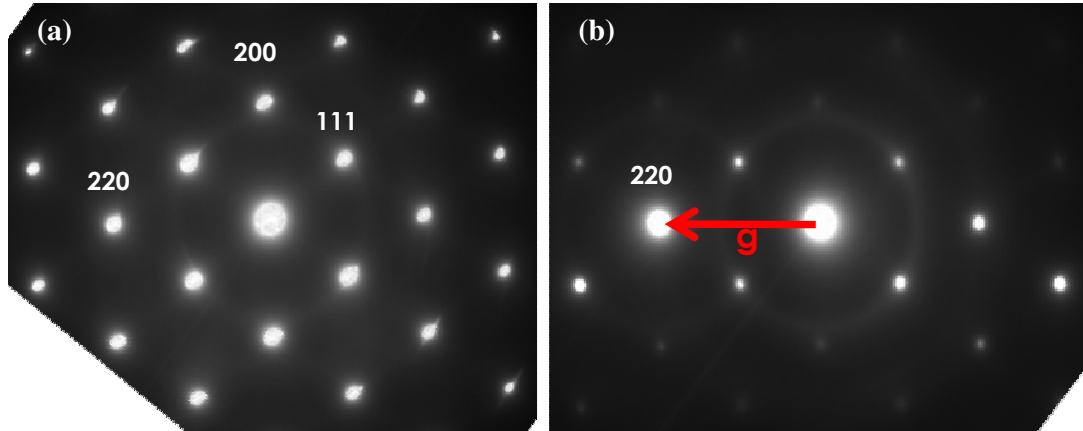


Figura 8.6. Padrão de difração referente ao plano {110}. Na figura (a) estão destacados os planos correspondentes aos feixes difratados. Em (b), está apresentada a condição de dois feixes com vetor  $\mathbf{g} = 220$ .

Nas micrografias apresentadas sempre será mostrado o vetor  $\mathbf{g}$  utilizado para aquela medida. A condição de dois feixes é necessária para bom contraste e também análise dos defeitos. Utilizando a condição de dois feixes, as discordâncias que apresentarem seu vetor de Burgers ( $\mathbf{b}$ ) paralelo com o vetor  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \neq 0$ , serão realçadas. Caso  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ , ou seja,  $\mathbf{g}$  perpendicular a  $\mathbf{b}$ , a discordância não deve aparecer na imagem.

Para as micrografias de campo claro, foi utilizada uma abertura que selecionava apenas o feixe central. Para as de campo escuro, essa abertura era posicionada no feixe difratado, formando a imagem a partir deste.

### 8.3

#### Resultados

##### A. Curvas de indentação

Uma seqüência de curvas de força variando a força máxima aplicada nas indentações é mostrada na figura 8.7

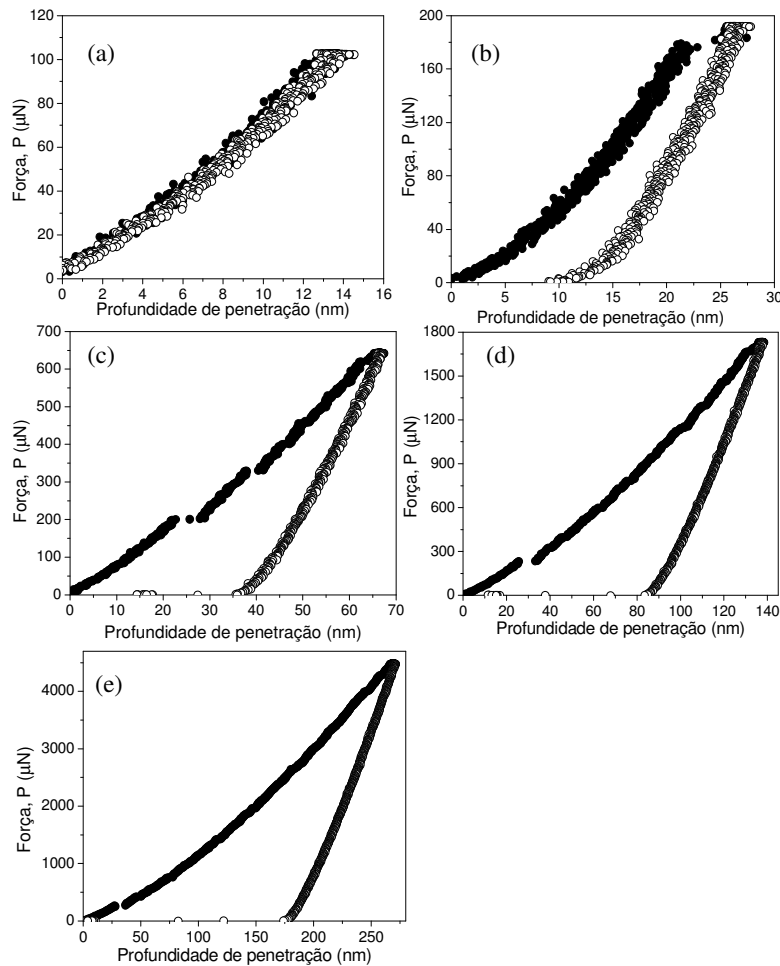


Figura 8.7. Curvas de força resultantes de indentações com ponta conosférica com força máxima atingida de (a) 100 $\mu\text{N}$ , (b) 195  $\mu\text{N}$ , (d) 640  $\mu\text{N}$ , (e) 1730  $\mu\text{N}$  e (e) 4460  $\mu\text{N}$ . Todas as indentações foram realizadas utilizando o tempo de carga e descarga de 5 segundos cada.

Na curva 8.7a, pode-se observar um comportamento típico de indentação dentro do regime de deformação elástica, conforme a resolução do equipamento de medida; apresentando a curva de carga superposta com a curva de descarga. Aplicando uma força máxima de 100  $\mu\text{N}$

atingiu-se uma profundidade de 14 nm que foi, segundo a resolução do equipamento, completamente recuperada após a descarga.

As curvas com forças maiores já evidenciam um regime de deformação plástica apresentando algumas descontinuidades características do processo de deformação do InP. Na curva 8.7b, uma força máxima de 195  $\mu\text{N}$  atingiu uma profundidade de  $\sim 27$  nm. A primeira descontinuidade foi observada no fim do carregamento, a uma força de 180  $\mu\text{N}$ , com extensão de  $\sim 5$  nm. A profundidade da impressão residual devido à deformação plástica ocorrida foi de 14 nm. Na curva 8.7c, uma profundidade máxima de  $\sim 67$  nm foi atingida para uma força máxima de 640  $\mu\text{N}$ . Observa-se uma descontinuidade mais extensa em 215  $\mu\text{N}$  com extensão de  $\sim 6$  nm, seguida de pelo menos 5 outros eventos menores. Nas curvas seguintes 8.7d e 8.7e forças de 1730  $\mu\text{N}$  e 4460  $\mu\text{N}$  resultaram em profundidades máximas de  $\sim 138$  e  $\sim 269$  nm respectivamente. As profundidades das impressões residuais deixadas na superfície foram de  $\sim 88$  e  $\sim 179$  nm respectivamente. Novamente, a primeira descontinuidade é mais extensa, seguida por outras bem menos extensas que são difíceis de serem observadas nas curvas.

Nenhuma descontinuidade foi observada nas curvas de descarga deste material, durante nossos testes de indentação.

Na tabela abaixo, os valores relevantes obtidos nas curvas de força acima são sumariados.

| Indentação da figura 8.7 | Força máxima atingida $P_{\text{max}}$ ( $\mu\text{N}$ ) | Profundidade máxima atingida $h_{\text{ax}}$ (nm) | Profundidade final resultante $h_f$ (nm) |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|
| (a)                      | 100                                                      | 14                                                | *                                        |
| (b)                      | 195                                                      | 27                                                | 14                                       |
| (c)                      | 640                                                      | 67                                                | 38                                       |
| (d)                      | 1730                                                     | 138                                               | 88                                       |
| (e)                      | 4460                                                     | 269                                               | 179                                      |

\*Conforme visto no capítulo 6, a camada de óxido sempre presente na superfície do InP é deformada na indentação, porém não é detectada pelo nanoindentador.

Tabela 8.1. Valores das constantes das curvas de indentação apresentadas na figura 8.7.

A extensão média do primeiro *pop-in* foi medida em  $9.1 \pm 1.5$  nm. Ele acontece em uma força média de  $240 \pm 21$   $\mu\text{N}$ . Dividindo essa força pela projeção, na superfície, da área de contato entre a ponta e o material, obtemos a pressão sofrida pelo material no exato momento onde acontece o primeiro *pop-in* que foi de  $6,0 \pm 0,5$  GPa.

## B. Morfologia da superfície

Imagens de AFM das impressões residuais provocadas pelas indentações são mostradas na figura 8.8. As imagens da primeira linha são imagens do sensor do AFM, correspondentes às imagens de topografia apresentadas na segunda linha.

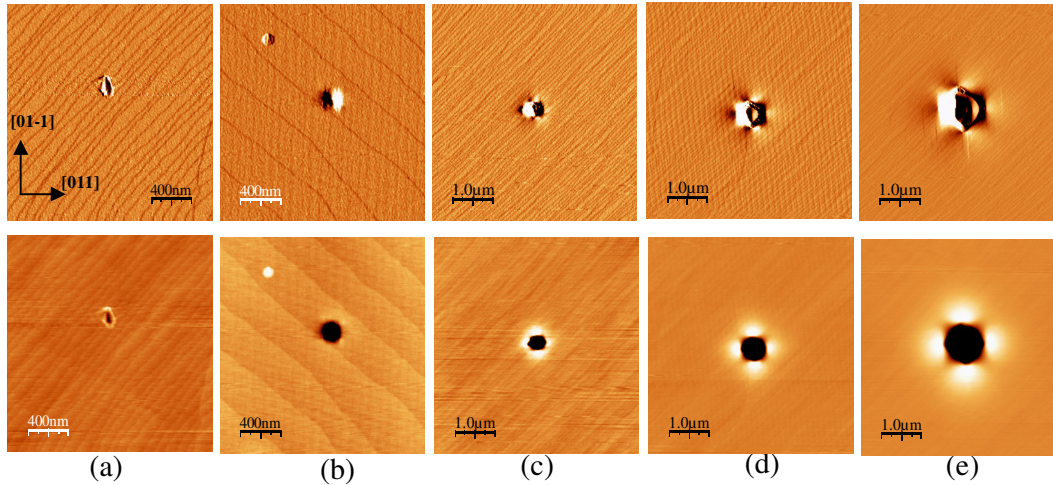


Figura 8.8. Impressão residual de indentações utilizando forças de (a) 100  $\mu\text{N}$ , (b) 195  $\mu\text{N}$ , (c) 640  $\mu\text{N}$ , (d) 1730  $\mu\text{N}$  e (e) 4460  $\mu\text{N}$ . A linha superior apresenta imagens do sensor e a inferior, da topografia correspondente, tendo a escala em z de (a), (b) e (c) vai de 0 à 4.9 nm; de 0 à 14.3 nm e de 0 à 29.5 nm nas imagens (d) e (e) respectivamente. A figura (a) apresenta deformação plástica na camada de óxido nativo e elástica no InP; enquanto as outras apresentaram toda deformação plástica no InP.

Pode-se notar que até a força de 195  $\mu\text{N}$ , figura 8.8a e 8.8b, a indentação apresenta uma impressão residual esférica, entretanto nas indentações seguintes (8.8c-8.8e) a impressão residual perde o caráter esférico e passa a apresentar uma forma facetada.

É observado também acúmulo de material ao redor da impressão residual, que chamamos de *pile-up*. A indentação com força de 100  $\mu\text{N}$  (figura 8.8a), aquela que apresenta um comportamento elástico na curva de nanoindentação, possui um *pile-up* uniformemente distribuído ao redor da mesma. A deformação com força de 195  $\mu\text{N}$  não apresenta *pile-up* significativo. Já as impressões plásticas seguintes apresentam uma formação de *pile-up* que tem um caráter assimétrico, alinhado com os planos {110} do InP. Na figura 8.9 abaixo são apresentadas imagens 3-d para observação do *pile-up* das indentações realizadas com forças de 100, 1730 e 4460  $\mu\text{N}$ .

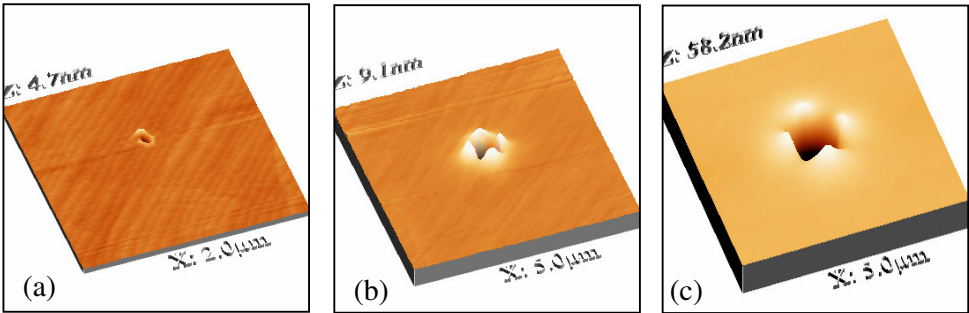


Figura 8.9. Imagens em 3-d das indentações realizadas utilizando forças de (a) 100  $\mu\text{N}$ , (b) 1730  $\mu\text{N}$  e (c) 4460  $\mu\text{N}$ .

As dimensões das deformações causadas na superfície, como profundidade e diâmetro da indentação e altura do *pile-up* são mostradas na tabela abaixo.

| Força máxima utilizada na indentação ( $\mu\text{N}$ ) | Diâmetro da deformação (nm) | Profundidade da deformação (nm) | Altura do <i>pile-up</i> (nm) |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 100                                                    | $129 \pm 67$                | $1.6 \pm 0.2$                   | $1.4 \pm 0.6$                 |
| 195                                                    | $187 \pm 10$                | $14 \pm 2.0$                    | -                             |
| 640                                                    | $353 \pm 71$                | $37.1 \pm 2.2$                  | $3.3 \pm 1.0$                 |
| 1730                                                   | $555 \pm 47$                | $61.9 \pm 6.4$                  | $8.9 \pm 1.5$                 |
| 4460                                                   | $945 \pm 48$                | $148.5 \pm 1.4$                 | $18.1 \pm 1.4$                |

Tabela 8.2. Valores medidos através das imagens de AFM de diâmetro e profundidade das indentações, altura do *pile-up* ao redor delas.

Outra característica observada nas imagens de AFM das indentações é o aparecimento de fissuras e/ou rachaduras na superfície ao redor da área de contato da ponta. A diferença entre elas está explicitada na figura 8.10.

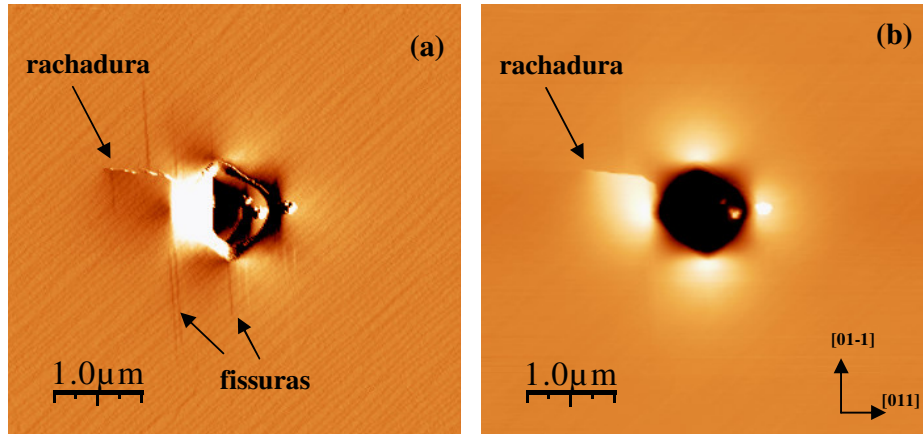


Figura 8.10. Rachadura e fissuras observadas na indentação com força máxima de 5000  $\mu\text{N}$ , na imagem do sensor (a) e de topografia (b).

As fissuras aparecem sempre alinhadas na direção  $[01-1]$  ou  $[0-11]$  do cristal. Uma análise do número de fissuras observadas em função a força máxima atingida nas indentações é mostrado no gráfico 8.11.

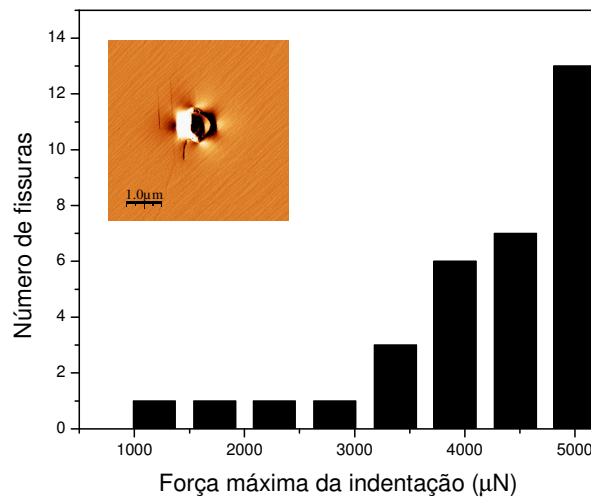


Figura 8.11. Gráfico do número de fissuras observadas em função da força máxima atingida no teste de indentação. A imagem no gráfico mostra um exemplo de uma das indentações com suas fissuras e rachadura.

Em indentações realizadas com forças menores que 1000  $\mu\text{N}$  observou-se deformação plástica porém não foram observadas fissuras ao redor destas. Já as rachaduras só foram observadas em indentações com forças maiores que 3500  $\mu\text{N}$ .

### C. Seções transversais das indentações

As seções transversais das indentações foram observadas através de microscopia eletrônica de transmissão.

Na figura 8.12 é mostrada a seção transversal para a indentação de menor força analisada.

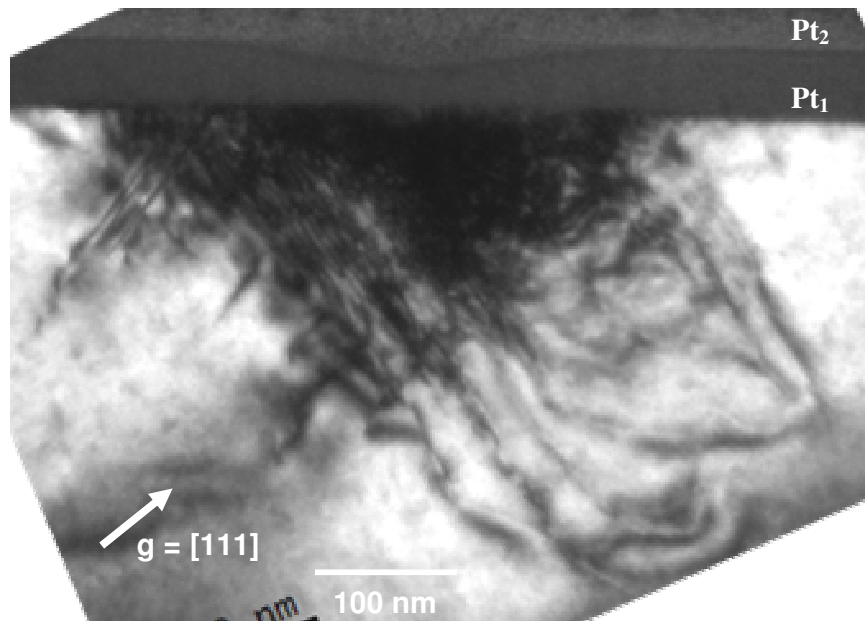


Figura 8.12. Micrografia de campo claro de TEM da seção transversal de uma indentação realizada com força máxima de 640  $\mu$ N. Foi utilizada uma condição de dois feixes ( $g = [111]$ ) para realçar o contraste das discordâncias ao longo dos planos  $\{111\}$ . Pode-se observar na superfície da indentação as duas camadas de platina depositadas utilizando feixe de elétrons Pt<sub>1</sub> e de íons Pt<sub>2</sub>.

É possível notarmos as duas camadas de platina depositadas sobre a superfície do material, indicadas na figura como Pt<sub>1</sub> e Pt<sub>2</sub>.

Podemos observar linhas de discordâncias escorregadas fazendo um ângulo de 54,6° com o plano da superfície (100) do cristal. O diâmetro observado da indentação nessa micrografia foi de ~250 nm; a profundidade da impressão residual foi de ~25 nm; e a profundidade total deformada devido a indentação foi de ~200 nm. A extensão lateral deformada foi de ~ 400 nm.

A micrografia da seção transversal da indentação de força 4460  $\mu$ N é mostrada na figura abaixo 8.13.

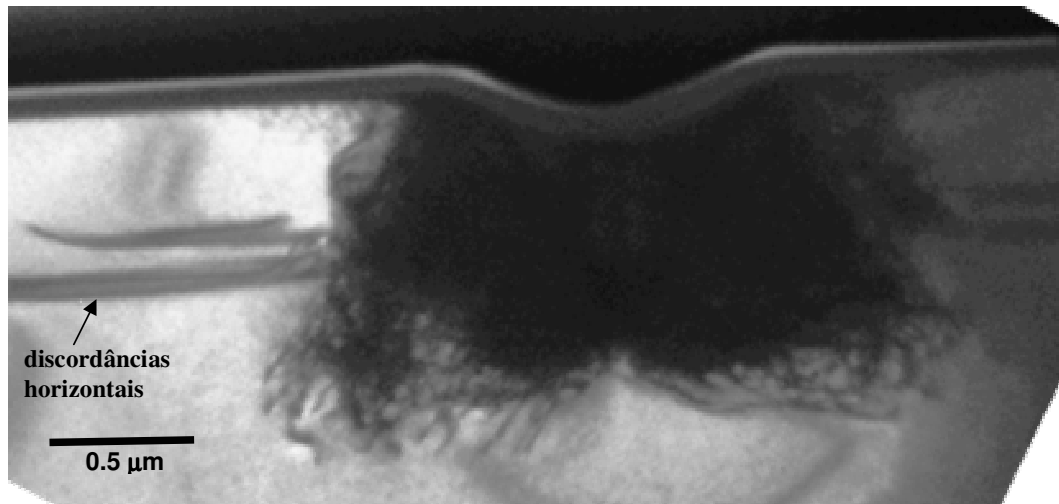


Figura 8.13. Micrografia de campo claro de TEM da seção transversal da indentação realizada com força máxima de 4460  $\mu\text{N}$ . As discordâncias horizontais que aparecem na imagem estão indicadas pela seta.

Nessa figura pode-se observar claramente o perfil da impressão residual com diâmetro de  $\sim 1.2 \mu\text{m}$ , profundidade da impressão residual de  $\sim 200 \text{ nm}$ ; e a profundidade total deformada de  $\sim 1.2 \mu\text{m}$ . A extensão lateral que apresenta deformação é de  $\sim 1.8 \mu\text{m}$ .

Uma alta densidade de discordâncias aparece logo abaixo da região indentada. Linhas de discordâncias são também observadas abaixo dessa região de alta densidade. Novamente, essas linhas correspondem aos planos  $\{111\}$  escorregados, fazendo um ângulo de  $54.6^\circ$  com a normal do plano  $(100)$  da superfície.

Podemos observar também, pelo menos, duas linhas horizontais de discordâncias que aparecem indicadas pela seta na figura 8.13. Essas discordâncias estão a uma profundidade de aproximadamente  $500 \text{ nm}$  da superfície.

Uma análise mais detalhada da borda da indentação, onde ocorre a formação de *pile-up* é apresentada na figura 8.14.

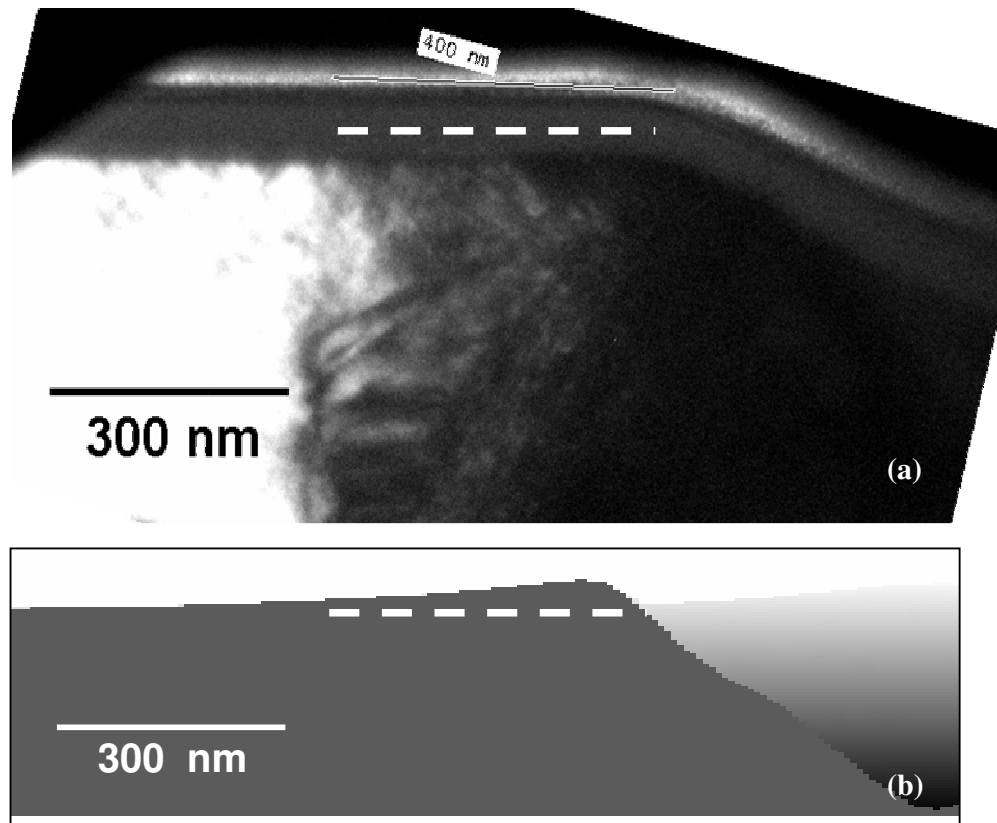


Figura 8.14. Detalhe da região deformada na borda da impressão residual na micrografia de TEM (a), e no perfil da imagem de AFM destacando a extensão lateral do pile-up (b).

A linha tracejada apresentada na figura 8.14a, mostra a extensão dos defeitos a partir da borda da indentação. Esta extensão é de  $\sim 400$  nm, em ambos os lados da indentação. Na figura 8.14b, a mesma linha tracejada mostra a extensão do *pile-up* em um perfil topográfico da imagem de AFM. Ambas as imagens estão com a mesma escala no eixo horizontal, facilitando a observação de que a extensão de discordâncias que vai além da indentação propriamente dita, é aproximadamente a extensão do *pile-up* ao redor da indentação.

## 8.4

### Discussão dos resultados

#### A. Regime de deformação elástica do InP

A curva de indentação apresentada na figura 8.7a é uma curva típica de indentações no regime de deformação elástica. Toda a deformação provocada no InP pela ponta é revertida quando retirada a carga aplicada. Entretanto, deformação plástica na superfície do InP é observada nas imagens de AFM (figura 8.8a). Conforme apresentado no capítulo 6 essa deformação plástica é associada a camada de óxido nativo presente na superfície do InP

O modelo de deformação elástica utilizando uma ponta esférica desenvolvido por Hertz<sup>61</sup>, apresenta um comportamento da força em função da profundidade de penetração dado por:

$$P = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R} h^{\frac{3}{2}} \quad (8.2)$$

Na curva apresentada na figura 8.7a, foi ajustada uma função de  $P = A.h^m$ , onde a constante A e o expoente m foram ajustados na curva, como mostrados na figura abaixo:

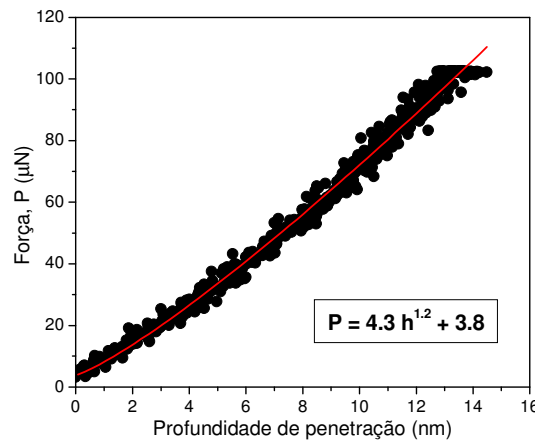


Figura 8.15. Ajuste de uma função  $P = A.h^m$  na curva de força no regime de deformação elástica do InP.

Esperamos que uma curva de força no regime de deformação elástica causada por um indentador esférico, obedeça à expressão de Hertz. Entretanto vemos que, o melhor ajuste da nossa curva de indentação elástica é conseguido utilizando um expoente  $m = 1.2$ . Segundo Oliver e Pharr, o valor de m pode variar entre 1 e 2, sendo que  $m = 1$  é resultado de uma

indentação utilizando um cilindro plano. O indentador utilizado nessas medidas é um indentador conosférico, entretanto, para profundidades  $h \ll R$ , o indentador se comporta mais como um indentador plano do que como uma esfera, como mostra o ajuste da curva elástica. Uma constante  $C$  foi somada ao ajuste  $P = Ah^m + C$ , devido ao valor do *setpoint* utilizado para esta medida.

Essa análise pode ser estendida à curva de carga apresentada na figura 8.7b, antes do acontecimento do *pop-in*, como mostrado na figura 8.16.

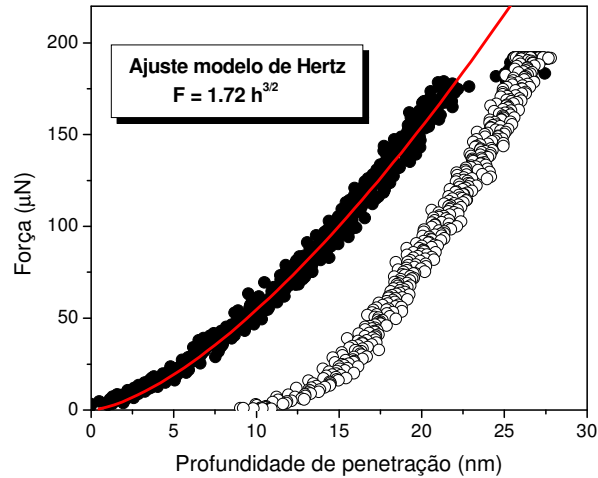


Figura 8.16. Ajuste do modelo de Hertz para a curva de força antes do acontecimento do *pop-in*.

O modelo de Hertz descreve bem a curva de carga antes do evento de *pop-in*, sugerindo a ausência de deformação mecânica no InP antes deste. Para profundidades maiores do 13 nm, que é a profundidade atingida na curva elástica da figura 8.15, o modelo utilizando  $m = 1.5$  é satisfatório. Como visto, em profundidades abaixo de 13 nm a geometria do indentador se aproxima de um indentador plano. Do ajuste da curva 8.16, foi calculado um módulo de elasticidade reduzido de 80 GPa a partir da equação 8.1, utilizando o raio de 260 nm.

Houve a tentativa de observação no TEM de qualquer possível distorção da rede cristalina do InP quando indentado com forças abrangendo o regime de deformação elástica. Entretanto, não foi observado nenhum sinal de deformação na rede cristalina abaixo da superfície elasticamente indentada. Esses resultados estão em acordo com resultados já observados na literatura<sup>35</sup> e sugerem que o início da deformação plástica em cristais de InP livres de discordâncias, acontece de maneira súbita gerando descontinuidade na curva de força, o *pop-in*.

## B. Regime de deformação plástica do InP

Como apresentado em capítulos anteriores, o mecanismo de deformação plástica do InP se dá pelo escorregamento dos planos {111} criando discordâncias. A criação do primeiro conjunto de discordâncias e sua movimentação no material se apresenta como um evento catastrófico acompanhado de um repentino movimento vertical de material para baixo. Esse movimento repentino aparece, como visto anteriormente, como uma descontinuidade na curva de carga das indentações, chamada de *pop-in*. Uma vez criadas as primeiras discordâncias, elas se movem no cristal, até que algumas discordâncias se encontram e ocorre um travamento, ou seja, elas não podem mais se mover. A força aplicada continua aumentando, até atingir uma pressão suficiente para a criação de novos conjuntos de discordâncias, estas que podem se movimentar no cristal. Nesse ponto, outro *pop-in* aparece na curva de força. Esse novo conjunto de discordâncias se move livremente até que as discordâncias se travam novamente, e assim sucessivamente, resultando em um processo discreto de deformação plástica.

Na curva da figura 8.7b, um único *pop-in* é observado, logo em seguida a carga foi retirada, resultando na impressão residual observada na figura 8.8b. A profundidade da impressão residual é aproximadamente igual à extensão do *pop-in* observado na curva de indentação de aproximadamente 10 nm, ou seja, toda a deformação plástica do material aconteceu nesse único evento catastrófico.

Já nas outras curvas (figura 8.7c-e) nota-se um primeiro *pop-in* mais extenso, seguido de outros de menor extensão. Trabalhos apresentados na literatura<sup>36</sup> apresentam um só evento de *pop-in* em todas as curvas. Nesses trabalhos, é utilizada uma ponta com 4.2  $\mu\text{m}$  de raio de curvatura, e forças variando de 28 mN até 45 mN. É provável que a força necessária para acontecer o segundo *pop-in* não tenha sido atingida. A diferença entre os raios da ponta desta tese com o dos trabalhos da literatura é considerável. Sua ponta é ~16 vezes maior do que a nossa. Quanto maior a ponta, maior é o número de planos {111} que estão em contato com esta, ou seja, maior é o número de planos que podem ser escorregados no primeiro evento de *pop-in*.

Considerando que o material, a princípio, é livre de defeitos, o início do processo de deformação requer a criação de discordâncias. Ao pressionar a superfície causando deformação elástica na rede cristalina, uma quantidade de energia é armazenada no material, até atingir um valor limite, capaz de causar o escorregamento de inúmeros planos {111} ao mesmo tempo. A força onde acontece o primeiro *pop-in* é aproximadamente constante; dividindo essa força pela área projetada de contato entre a ponta e a superfície, esta que é estimada pela função de área da ponta apresentada no capítulo 4, obtivemos uma pressão nesse ponto de  $6.0 \pm 0.5$  GPa. Essa pressão é a tensão necessária para o escorregamento do primeiro conjunto de discordâncias em um material submetido à aplicação de força com a ponta conosférica de 260 nm de raio de curvatura

### C. As impressões residuais das indentações

A geometria das impressões residuais das superfícies indentadas varia conforme a força aplicada. Na deformação do óxido nativo, podemos notar uma geometria esférica com um *pile-up* distribuído homogeneamente ao redor da esfera. Isso porque, o óxido presente na superfície é amorfo, se deformando de maneira contínua e sem nenhuma direção preferencial.

Segundo a literatura<sup>42</sup> das pontas conossféricas e similares, para se realizar indentações com a parte esférica da ponta conossférica, deve-se atingir profundidades de até 1/3 do raio de curvatura da ponta, caso contrário começamos a tocar a superfície com a parte piramidal da ponta. Como nosso raio de curvatura medido é de ~260 nm, deveríamos observar impressões residuais esféricas na superfície até profundidades de ~90 nm.

Na indentação com força máxima de 195  $\mu\text{N}$ , apresentada na figura 8.8b, é observada uma impressão residual perfeitamente esférica com diâmetro de ~ 187 nm, ou seja raio de ~ 93 nm, e profundidade de penetração de ~14 nm.

Na figura 8.8c, a profundidade atingida foi de ~37 nm. Segundo a geometria da ponta, a impressão residual provocada na superfície deveria ser esférica, porem se observa um caráter facetado na indentação. As faces da deformação parecem alinhadas com os planos {110} do InP, sugerindo que essa forma esta diretamente relacionada com o mecanismo de deformação do cristal. Olhando de cima a superfície (100) do cristal zincblende, podemos notar que os planos (111), (1-1-1), (11-1) e (1-11) interceptam a superfície alinhados com as direções  $\langle 110 \rangle$ , formando um quadrado. Portanto, o quadrado com as faces alinhadas com as direções  $\langle 110 \rangle$  do cristal é criado devido a deformação do InP, com o escorregamento dos planos {111}.

Nas indentações seguintes, figuras 8.8d-e, podemos notar claramente as faces de um quadrado alinhado com as direções  $\langle 110 \rangle$  do cristal, porém, além disso, podemos notar um segundo quadrado, agora com as faces alinhadas as direções  $\langle 100 \rangle$  que fazem  $45^\circ$  com as direções  $\langle 110 \rangle$  do InP. Esse segundo quadrado observado, diferentemente do primeiro, não esta relacionado com o processo de deformação do InP, mas sim com a geometria facetada da ponta do nanoindentador. Para comprovar essa hipótese, foi realizado um teste indentando o PMMA, que é um polímero amorfo, com profundidade além do limite de 1/3R. A direção da ponta e da imagem foi mantida constante.

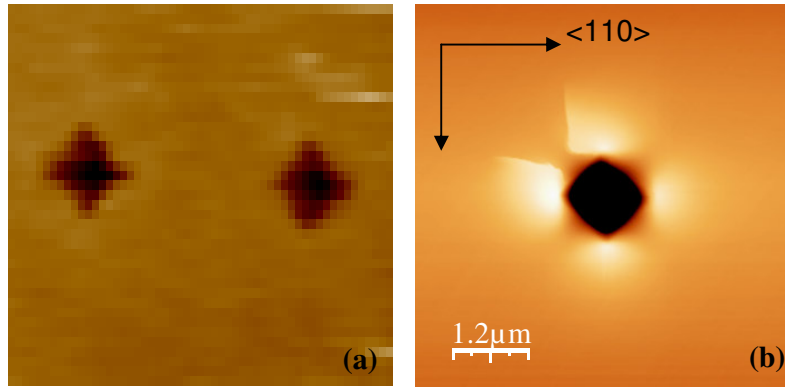


Figura 8.17. Indentação no PMMA (a) e no InP (b). As direções da ponta e da imagem foram mantidas constantes, mostrando o caráter facetado da ponta conoesférica em indentação com profundidade maiores do que  $R/3$ .

A partir da figura 8.17 podemos notar que o quadrado observado no PMMA é causado somente devido à geometria da ponta utilizada, confirmando a hipótese de que a geometria da ponta é a responsável pelo quadrado alinhado com as direções  $\langle 100 \rangle$  do InP.

#### D. Fissuras e rachaduras

Como observado na figura 8.10, ao redor das indentações aparecem fissuras e algumas rachaduras no InP. Como visto no capítulo 7, essas fissuras são também conhecidas como bandas de deslizamento.

A figura 8.11 mostra o comportamento do número de fissuras observadas em função da força aplicada. Para as indentações com forças menores do que  $1000 \mu\text{N}$  não foi notada nenhuma fissura ao redor das impressões residuais resultantes. Até  $3000 \mu\text{N}$ , apenas uma fissura pôde ser observada. Ao aumentarmos a força máxima da indentação, o número de fissuras aparentes aumenta também.

As fissuras aparecem sobre a região onde ocorreu o *pile-up*, e sempre orientadas na direção  $[01-1]$  do InP. Como observado nas indentações realizadas com a ponta Berkovich no capítulo 7, as fissuras são dificilmente observadas nas imagens de topografia, sendo mais bem visualizadas nas imagens do sensor. Na figura 8.18 foi estimada a altura de uma fissura da indentação realizada com força máxima de  $5000 \mu\text{N}$ .

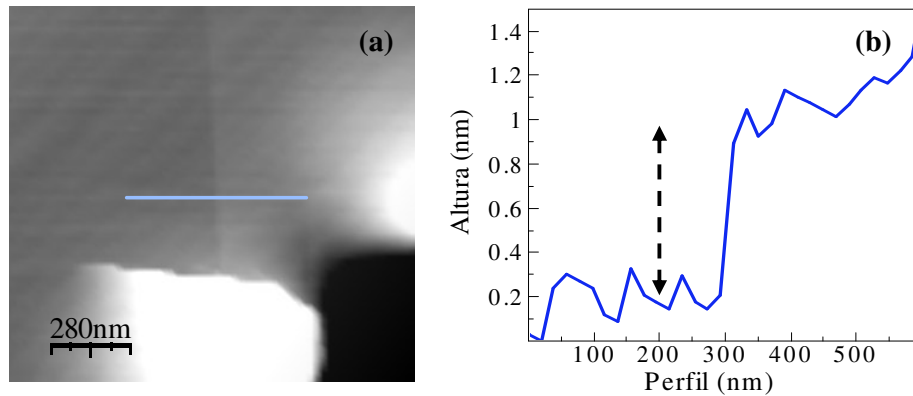


Figura 8.18. (a) Detalhe de uma indentação realizada com força de 5000 µN, destacando uma fissura. Em (b) é mostrado o perfil da fissura.

A altura da fissura  $h_{fiss}$  é estimada em  $\sim 0.8$  nm. Como visto no capítulo 7, as fissuras são discordâncias que encontram a superfície (bandas de deslizamento). O vetor de Burgers de uma discordância nas estruturas zincblende tem magnitude  $\sim 1/2$  do parâmetro de rede do cristal. No InP, a magnitude de um vetor de Burgers é da ordem de  $\sim 0.25$  nm. Portanto, essa fissura observada corresponde a um escorregamento de um plano  $\{111\}$  do InP de  $\sim 3$  vetores de Burgers, ou seja, uma discordância perfeita, resultado de uma translação da rede cristalina de 1.5 parâmetro de rede. As fissuras aparecem sempre alinhadas com a direção  $[0-11]$  do InP, sugerindo que sejam do tipo  $\alpha$ .

Já as rachaduras apresentam um comportamento diferente. Não são todas as indentações que apresentam rachaduras. Naquelas que apresentam, elas aparecem em menor número, uma ou duas somente, sempre em indentações com força maior do que 3000 µN. Podemos notar, nas imagens de topografia, que essas rachaduras se iniciam nas quinas do quadrado formado pela geometria da ponta, àquele alinhado com as direções  $\langle 100 \rangle$  do cristal de InP.

Rachaduras já foram observadas na literatura em testes de indentação no InP. Entretanto, esse fenômeno foi observado, não na superfície indentada, mas sim na região abaixo da alta densidade de discordâncias criadas na indentação. Sua existência foi associada ao travamento das discordâncias, que aparecem na forma de um triângulo abaixo da região deformada plasticamente. Com o travamento das discordâncias e o subsequente aumento da força aplicada, cria-se uma região de alta tensão, que é relaxada pela criação de uma rachadura interna do material<sup>35</sup>.

As rachaduras observadas nessa tese se iniciam nas quinas da pirâmide que forma a ponta do indentador, ou seja, na região de maior concentração de tensão na superfície. Por ter uma concentração alta de tensão nesses pontos, deve existir um grande número de discordâncias concentradas. Partindo do fato de que as rachaduras são criadas devido ao travamento de

discordâncias, podemos sugerir que, nas nossas experiências, a alta densidade de discordâncias existentes nas quinas da ponta, tem seu movimento travado, relaxando sua tensão através da criação de uma rachadura superficial.

Uma vez iniciada a rachadura, em todas as indentações que as apresentaram, estas parecem contornar o *pile-up*. Ao se deslocar material para cima da superfície, cria-se uma região de tensão na superfície entre a área deformada verticalmente para cima, e a superfície não deformada. A rachadura já criada encontra essa região tencionada e ajuda a relaxar essa tensão, fazendo a superfície se quebrar, deixando a região onde ocorreu o *pile-up* ‘destacada’ da superfície.

#### F. As discordâncias observadas com TEM

Nas figuras 8.12 e 8.13 podemos observar as discordâncias causadas no processo de deformação plástica no fosfeto de índio. Em ambas as figuras podemos observar as discordâncias alinhadas com os planos  $\{111\}$  do cristal. Como previsto na literatura, esses são os planos preferenciais de escorregamento nas estruturas zincblende.

Ao observarmos a indentação com força máxima de  $640 \mu\text{N}$  da figura 8.12, podemos notar uma geometria triangular com as faces sendo os planos  $\{111\}$  escorregados, logo abaixo da região da impressão residual, como mostrado na figura 8.20 a seguir.

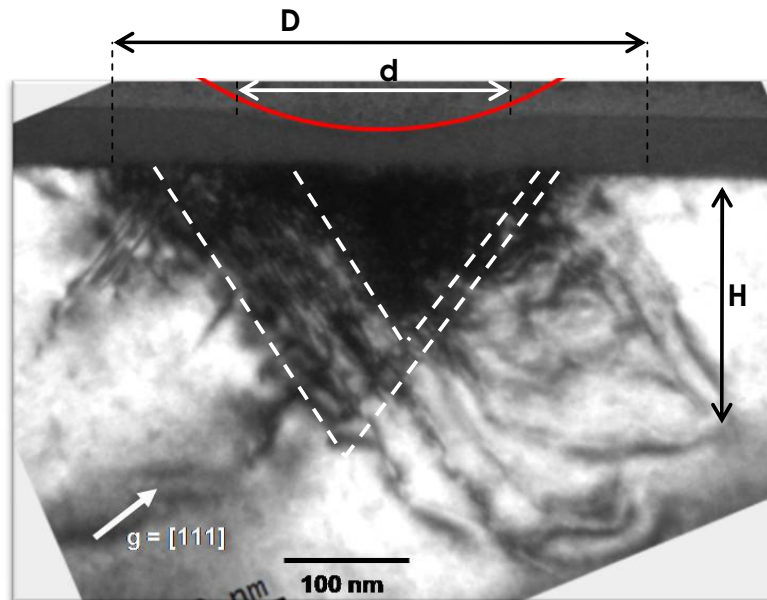


Figura 8.19. Imagem de TEM da indentação realizada com força de  $640 \mu\text{N}$  destacando as formas e dimensões observadas na análise.

Podemos notar claramente a presença de dois ‘triângulos’, ou seja, duas regiões formadas pelos planos  $\{111\}$  escorregados, com diferentes densidades de discordâncias. Além disso, os dois triângulos parecem estar desalinhados com a impressão residual da indentação na superfície. Sugerimos que esse não alinhamento com a área deformada da superfície pode ter sido ocasionado devido a qualquer desvio da ponta quando esta estava aplicando força na superfície. Qualquer desvio que deixe a ponta não perpendicular à superfície pode privilegiar o escorregamento de certos planos  $\{111\}$  em detrimento dos outros.

O triângulo menor e mais denso é associado ao escorregamento do primeiro conjunto de planos  $\{111\}$ , aqueles que ocasionaram o primeiro evento de *pop-in*. Uma vez que esses conjuntos de planos se encontrem e se travem, a força continua aumentando até que um novo conjunto de planos cede, criando os *pop-ins* seguintes e, conseqüentemente, o segundo triângulo observado na imagem.

A impressão residual na superfície parece se ajustar bem com a geometria esférica da ponta, que esta desenhada em vermelho na figura 8.20. O diâmetro desta ( $d$ ) medido através dessa imagem da seção transversal é de  $\sim 250$  nm. Comparando com o diâmetro da imagem da superfície deformada observada por AFM, que foi de  $\sim 350$  nm, podemos observar que temos uma pequena diferença entre eles. Isso se deve à dificuldade em cortar, utilizando o FIB, a seção transversal da indentação exatamente no centro desta, apesar de todo cuidado.

Nessa imagem também podemos estimar a profundidade total (destacada na figura 8.20 como  $H$ ) onde se observa discordâncias no cristal decorrentes do processo de indentação de  $\sim 200$  nm. Essa profundidade, quando comparada à profundidade da impressão residual observada pelo AFM ( $\sim 37$  nm) é  $\sim 5.4$  vezes maior, mostrando que o processo de nanoindentação gera defeitos muito abaixo da superfície.

Na micrografia da seção transversal da indentação com força de  $4460 \mu\text{N}$  (fig. 8.13) podemos observar uma densidade muito maior de discordâncias do que na seção transversal com menor força. Existe um triângulo de densidade mais alta de discordâncias formado pelos planos  $\{111\}$  escorregados, agora bem alinhado com a deformação plástica da superfície. Não foi observada nenhuma rachadura no interior do cristal, na região deformada abaixo da superfície.

As discordâncias horizontais, alinhadas com os planos  $\{110\}$  do cristal, foram investigadas, como mostrado na figura 8.21. Imagens da seção transversal dessa indentação foram tomadas utilizando diferentes vetores  $\mathbf{g}$ . O vetor  $\mathbf{g}$  da condição de dois feixes em TEM pode ser utilizado para a classificação do tipo de discordância observada, como apresentado anteriormente.

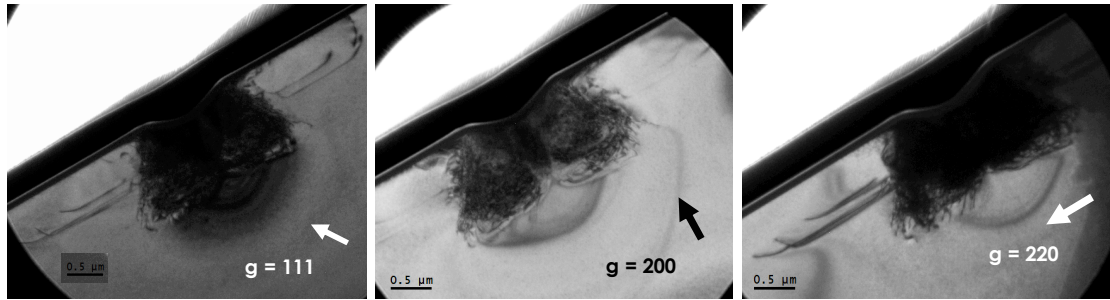


Figura 8.20. Imagens de TEM da indentação apresentada na figura 8.13 com diferentes vetores  $g$ .

Sendo  $g \cdot b = 0$ , a discordância não deve aparecer na imagem. Como podemos observar da figura acima, para  $g = 200$ , não observamos a discordância, sugerindo que o vetor de Burgers desta está alinhado com a direção  $\langle 110 \rangle$  do cristal. As discordâncias que apresentam  $b$  paralelo com a linha de discordância são aquelas tipo aresta.

Todavia, essa discordância tipo aresta alinhada com a direção  $\langle 110 \rangle$  do cristal de InP, não é característica do processo de deformação mecânica das estruturas zincblende, que, como visto, acontece com o escorregamento dos planos  $\{111\}$  e não dos planos  $\{110\}$ . Podemos observar que essa discordância aparece a  $\sim 500$  nm de profundidade, em relação a superfície do cristal. Como visto no capítulo 2, as amostras de InP utilizadas neste trabalho tiveram uma camada de aproximadamente 500 nm que foi crescida sobre a superfície do substrato adquirido comercialmente, a fim de minimizar os defeitos gerados no processo de corte e polimento do cristal. Sugerimos que a discordância horizontal observada nesta seção transversal de indentação, é atribuída a interface entre o substrato e a camada adicional de InP crescida sobre este.

Através dessa análise da indentação utilizando diferentes vetores  $g$ , também podemos observar que grande parte as discordâncias nos planos  $\{111\}$  não desapareceram em nenhuma condição de  $g \cdot b$ ; sendo assim sugestivo que essas discordâncias, em sua maioria, são discordâncias tipo espiral, formando loops no cristal.

#### G. Análise do acúmulo de material ao redor da região deformada

O *pile-up* é resultado de fluxo vertical de material, ou seja, de discordâncias com vetor de Burgers não paralelo à superfície do cristal. A figura 8.14a mostra uma imagem de TEM da borda da indentação com força de 4460  $\mu$ N, enquanto a figura 8.14b mostra o perfil da impressão residual desta indentação obtido nas imagens de AFM da superfície.

Podemos observar, a partir da imagem de TEM, que existem discordâncias que vão além dos limites da impressão residual resultante da indentação na superfície. Essas

discordâncias parecem formadas pelo mesmo escorregamento dos planos  $\{111\}$  responsáveis pelo processo de deformação do InP. Elas aparecem a uma distancia de  $\sim 400$  nm além da borda da indentação.

Ao observarmos a extensão do *pile-up* formado ao redor da indentação na direção dos planos  $\{110\}$  no perfil de AFM, notamos que estes apresentam aproximadamente a mesma extensão, ou seja, distância da borda da indentação, que as discordâncias observadas por TEM.

Sugerimos que as discordâncias observadas na área além da borda da região plasticamente deformada na superfície são aquelas responsáveis pelo fluxo vertical de material na superfície, o *pile-up*.

#### H. Influência da velocidade de indentação da deformação plástica

A influência da velocidade da indentação também foi analisada. Seções transversais de indentações com força máxima de  $8000 \mu\text{N}$  e velocidade de indentação de  $40 \text{ nm/s}$  e  $2350 \text{ nm/s}$  foram observadas com TEM. O resultado é apresentado na figura 8.21 abaixo.

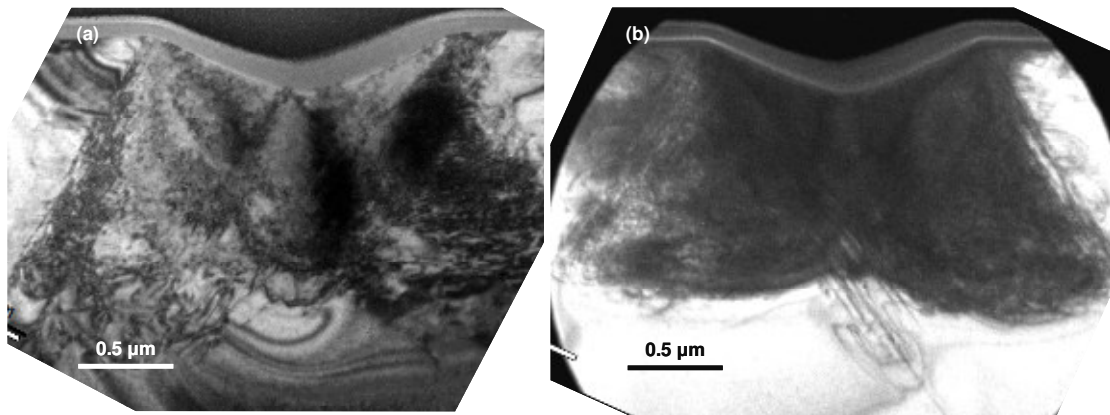


Figura 8.21. Micrografias de TEM de indentações realizadas com força máxima de  $8000 \mu\text{N}$  e velocidade de indentação de (a)  $40 \text{ nm/s}$  e (b)  $2350 \text{ nm/s}$ .

As indentações apresentam aproximadamente os mesmos diâmetros de  $\sim 1.4 \text{ mm}$  e profundidades de indentação de  $\sim 400 \text{ nm}$ . A profundidade total deformada nas duas indentações foi de  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ . A profundidade da indentação é  $\sim 1.5$  vezes o raio de curvatura da ponta utilizada, prevalecendo então o caráter facetado da ponta conosférica.

Nenhuma diferença significativa é observada entre as indentações, sugerindo que as velocidades utilizadas para a indentação nesses casos, ainda são grandes quando comparadas com as velocidades das discordâncias geradas.

As velocidades das discordâncias no InP foram medidas por Yonenaga e colaboradores<sup>26</sup>, que mediram as velocidades das discordâncias  $\alpha$ ,  $\beta$  e espiral para uma faixa de valores de pressão aplicada de 1 a 50 MPa em temperaturas de 300° a 500°C. Extrapolando seus dados para uma pressão de 30 GPa e temperatura ambiente, obtivemos valores estimados para as velocidades das três diferentes discordâncias menores do que 1 Å/s. Conclui-se que, a temperatura ambiente e alta pressão, as velocidades das discordâncias são muito pequenas, ou seja, muito menores do que as velocidades utilizadas no processo de nanoindentação, não sendo observado então nenhuma dependência entre as regiões deformadas e a velocidade utilizada para criá-las.

Para confirmar nossas previsões, foi realizado um ataque químico com solução de HF 1% por 20 segundos em uma superfície indentada com força máxima de 500  $\mu$ N e velocidade de 1. nm/s a fim de ‘revelar’ as discordâncias resultantes do processo de indentação. A imagem de AFM da região indentada após o ataque químico é apresentada na figura 8.23.

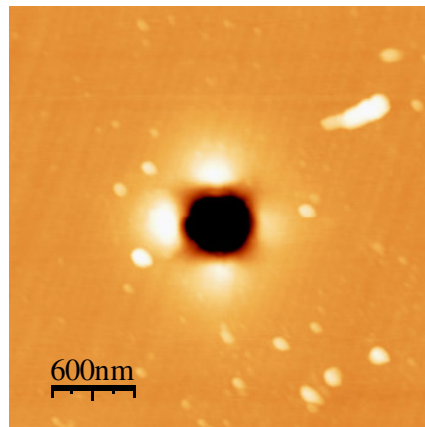


Figura 8.22. Imagem de AFM de uma indentação atacada quimicamente. A escala em z da imagem varia de 0 à 24.5 nm.

A região indentada, após ataque químico, não demonstra nenhuma discordância se estendendo para fora da área deformada. Isto indica, que as discordâncias geradas pelo processo de indentação não se propagam para fora da região deformada plasticamente devido a sua baixa velocidade de propagação.

## 8.5

### Conclusões

Neste capítulo apresentamos um estudo da deformação mecânica do InP causada a partir de nanoindentações utilizando uma ponta conosférica com raio de curvatura de 260 nm. As indentações foram realizadas a diferentes forças máximas, mantendo a taxa de deformação constante em todas as curvas. A deformação plástica do InP ocorre com o escorregamento dos planos {111} do cristal, e é iniciada com um evento catastrófico mostrado nas curvas de indentação como uma descontinuidade, o *pop-in*. A tensão na qual ocorre o início da deformação plástica utilizando essa ponta foi medida em ~6.0 GPa. Nas impressões residuais das indentações observadas com AFM, pudemos observar a geometria facetada destas, decorrente do processo de deformação do InP; além de observarmos também a geometria do indentador utilizado, quando ultrapassamos o limite esférico deste.

A presença de fissuras ao redor da indentação sugere a observação de discordâncias que encontram a superfície do cristal. Rachaduras também são observadas e atribuídas a quebra do material devido ao travamento de discordâncias próximas da superfície, que acontece na região da superfície que está em contato com as quinas do indentador.

As micrografias das seções transversais das indentações com força de 640 e 4460  $\mu\text{N}$  mostram alta densidade de discordâncias formadas pelos planos {111} escorregados. Foram observadas discordâncias ao redor da indentação, responsáveis pelo fluxo de material vertical ao nessa região, conhecido como *pile-up*.