

6

Efeito da deformação mecânica do óxido nativo em nanoindentações no InP

Foi observado que o óxido nativo tem um notável efeito na deformação do InP durante testes de nanoindentação. As indentações foram realizadas utilizando uma ponta conossférica de diamante e a impressão residual na superfície foi observada por microscopia de força atômica. Foi observado que, nos primeiros estágios de deformação mecânica, ocorre fluxo plástico de material da camada de óxido, enquanto o fosfeto de índio ainda apresenta deformação elástica. A deformação na camada de óxido nativo resulta em um acúmulo de material ao redor da ponta do indentador que causa um aumento na área de contato entre este e a superfície durante o processo de nanoindentação. Esse aumento na área projetada de contato que não aparece nas curvas de indentação contribui para a alta pressão aparentemente sustentada pelo cristal antes de ocorrer a deformação plástica deste. É mostrado que a tensão necessária para gerar as primeiras discordâncias no cristal é ~ 3 GPa maior do que a tensão necessária para ocorrer o escorregamento quando as discordâncias já estão presentes na estrutura cristalina.

6.1

Introdução

É agora evidente que alterações na superfície de uma estrutura cristalina podem ser utilizadas para crescimento de nanoestruturas semicondutoras localizadas. Pontas de AFM^{3,4} e de sistemas nanoindentadores⁷ foram recentemente usadas para produzir padrões na superfície com a finalidade de nucleação de pontos quânticos nesses sítios. Os padrões, que são pequenos buracos, foram criados por nanoindentações pouco profundas na superfície de semicondutores, resultando em deformação mecânica do semicondutor com introdução de discordâncias nos mesmos. Uma vez que as nanoindentações são realizadas tipicamente no ar, a camada de óxido nativo superficial presente nos semicondutores não pode ser desprezada.

Existe muito interesse em entender a natureza dos óxidos nativos em compostos semicondutores III-V e também em conhecer maneiras de controlar sua presença na superfície do InP. A natureza química das camadas de óxido no InP vem sendo estudada utilizando espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). A camada de óxido nativo consiste em fases amorfas não estequiométricas distribuídas não homoganeamente na superfície⁵⁹. Foi mostrado que InPO_3 está presente na interface com o InP enquanto InPO_3 e InPO_4 são observados no topo da camada de óxido. O óxido nativo e filmes de óxido crescem no InP em um processo de oxidação muito similar⁶⁰. A remoção da camada de óxido pode ser feita utilizando plasmas de hidrogênio⁶¹ resultando em uma superfície de InP

passivada com hidrogênio. Tratamentos químicos utilizando tanto HCl como H₂SO₄ seguidos por tratamento térmico podem remover a camada de óxido deixando uma superfície rica em fósforo, que é ligado a átomos de hidrogênio. Ácido fluorídrico (HF) foi usado como um segundo passo no tratamento químico, resultando em uma superfície rica em índio que é então passivado por átomos de flúor⁶². A passivação das superfícies resultante dos tratamentos químicos minimiza a ocorrência de reoxidação da superfície, embora isso sempre ocorra.

Neste capítulo será apresentado um estudo da influência do óxido nativo presente na superfície do InP (100) nas características de deformação mecânica deste. Os estágios iniciais de deformação da camada de óxido nativo no InP (100) foram estudados por nanoindentação. A impressão residual resultante do processo de nanoindentação foi observada com o AFM. Com o objetivo específico de controlar a natureza dos defeitos cristalinos que permitem o crescimento seletivo de nanoestruturas, é mostrada a importância da compreensão dos mecanismos de deformação envolvendo a combinação da camada de óxido nativo com o semicondutor.

6.2

Procedimentos experimentais

Testes de nanoindentação foram realizados no InP (100), onde uma camada epitaxial de 500 nm foi crescida sobre o cristal InP com o intuito de minimizar os defeitos superficiais resultantes do processo de preparação do substrato. Esta camada foi crescida de acordo com os procedimentos apresentados no capítulo 2.

Os testes de nanoindentação foram realizados em superfícies do material com diferentes tempos de exposição ao ar. Algumas amostras foram expostas ao ar após o crescimento por períodos de até 1 ano, outras foram quimicamente tratadas para remoção do óxido nativo e subsequentemente indentadas após vários estágios de exposição ao ar, sempre em temperatura e pressão ambiente e no escuro. Essas amostras com diferentes exposições ao ar apresentaram resultados morfológicos muito similares nos testes de nanoindentação, o que indica que o processo de oxidação acontece rapidamente e o óxido nativo alcança uma configuração estável em minutos de exposição ao ar.

A composição do óxido nativo presente nas amostras deste trabalho foi determinada utilizando o XPS existente no laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio.

Um dos efeitos resultantes da interação da radiação com a matéria é o efeito fotoelétrico. Ao irradiarmos um material com fótons, os elétrons do material podem absorver essa energia e, se a radiação incidente tiver energia maior do que a energia de ligação do elétron no material, este elétron pode então ser ejetado do material. Na técnica de XPS, as amostras são irradiadas com raios-X de energia conhecida e os elétrons ejetados são identificados pela sua

energia cinética. Com o conhecimento da energia cinética dos elétrons e da energia dos fótons incidentes na amostra é possível obter a energia de ligação dos elétrons.

Como cada elemento possui elétrons com energia de ligação característica e bem definida, é possível identificar claramente todos os elementos presentes na superfície de uma amostra. Além disso, a energia de ligação dos elétrons em um elemento é levemente modificada pelas ligações químicas as quais esse elemento está submetido. Através desta técnica de espectroscopia é possível observar essa alteração na energia de ligação dos elétrons de um elemento que se encontre na superfície de um material devido à ligação química a que ele está submetido. Portanto, além de identificar os elementos presentes na superfície da amostra, com essa técnica é possível também identificar cada ligação química a qual esses elementos estão submetidos.

Espectros de alta resolução das regiões correspondentes às energias de ligação dos elétrons do P 2p e In 3d_{5/2} são mostrados na figura 6.1.

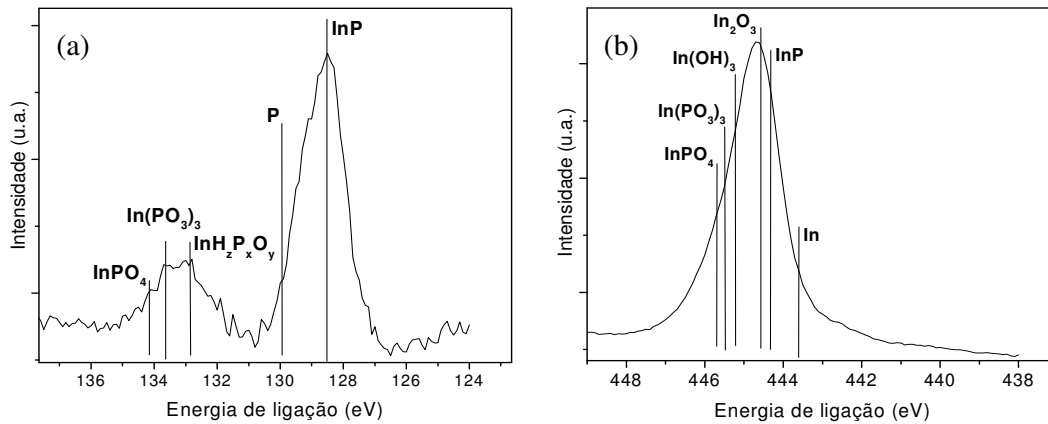


Figura 6.1. Espectros de XPS de alta resolução na região das energias de ligação dos átomos de **P** (a) e **In** (b).

Os compostos de óxido de fósforos são distinguidos da ligação do InP na região de energia de ligação do P 2p devido a sua significativa diferença de energia (de 3 a 6 eV). Por outro lado, a diferença entre o InP e os compostos de óxido de índio na região da energia de ligação do In 3d_{5/2} se restringe a uma região de ~1.5 eV⁶¹. Por isso, a natureza do óxido no InP é melhor descrita através do pico de XPS do fósforo. A energia dos picos encontrados e sua associação com os compostos óxidos presentes na superfície do InP são apresentados na tabela 6.1. Os valores encontrados estão de acordo com valores publicados na literatura^{60,61}.

Região de energia	Composto óxido	Energia de ligação do elétron (eV)
P 2p	InPO ₄	134.1
	In(PO ₃) ₃	133.6
	InH _z P _x O _y	132.9
	P	130.0
	InP	128.5
In 3d _{5/2}	InPO ₄	445.7
	In(PO ₃) ₃	445.4
	In(OH) ₃	445.2
	In ₂ O ₃	444.5
	InP	444.3
	In	443.6

Tabela 6.1. Os compostos óxidos do InP identificados nos espectros de XPS e suas respectivas energias de ligação na região de energia do fósforo e do índio.

Os testes de nanoindentação foram realizados utilizando o nanoindentador Triboscope descrito no capítulo 4, equipado com a ponta conossférica de raio 260 nm. As curvas de força de três segmentos (5s/2s/5s) foram utilizadas para as indentações. As curvas de força foram analisadas utilizando o método de Oliver e Pharr⁴¹.

A pressão média de contato foi determinada em função da profundidade de penetração para o InP utilizando as curvas de carga e descarga parciais conforme descrito no capítulo 4. Resumidamente, esse método consiste em múltiplos segmentos de carga e descarga que são realizados sobre a amostra. A descarga acontece até a metade do valor da carga aplicada, seguida então por outro carregamento e assim sucessivamente. Um conjunto de três medidas de curvas parciais foi utilizado neste trabalho. A primeira curva, com força máxima de 300 μN e profundidade máxima de 20 nm, foi adquirida em 11 segundos. Uma segunda curva, com força máxima de 500 μN e profundidade de penetração menor do que 40 nm, foi adquirida em 18 segundos. E a terceira, alcançando profundidades maiores que 40 nm, com 2000 μN de força, foi adquirida em 10 segundos. Dessa forma, os dados obtidos com as duas primeiras curvas abrangem o regime de deformação elástica e os estágios iniciais do regime de deformação plástica, enquanto a terceira curva abrange profundidades onde ocorreu a deformação plástica do InP. Todas as medidas foram realizadas em pressão e temperatura ambientes. Os deslocamentos causados pela variação de temperatura (*drift*) foram calculados e corrigidos em todas as medidas realizadas. As indentações foram mapeadas com o AFM.

6.3

Resultados

A. Curvas de nanoindentação e morfologia da superfície

Curvas de nanoindentação e as imagens das respectivas impressões residuais provocadas na superfície do InP são apresentadas na figura 6.2.

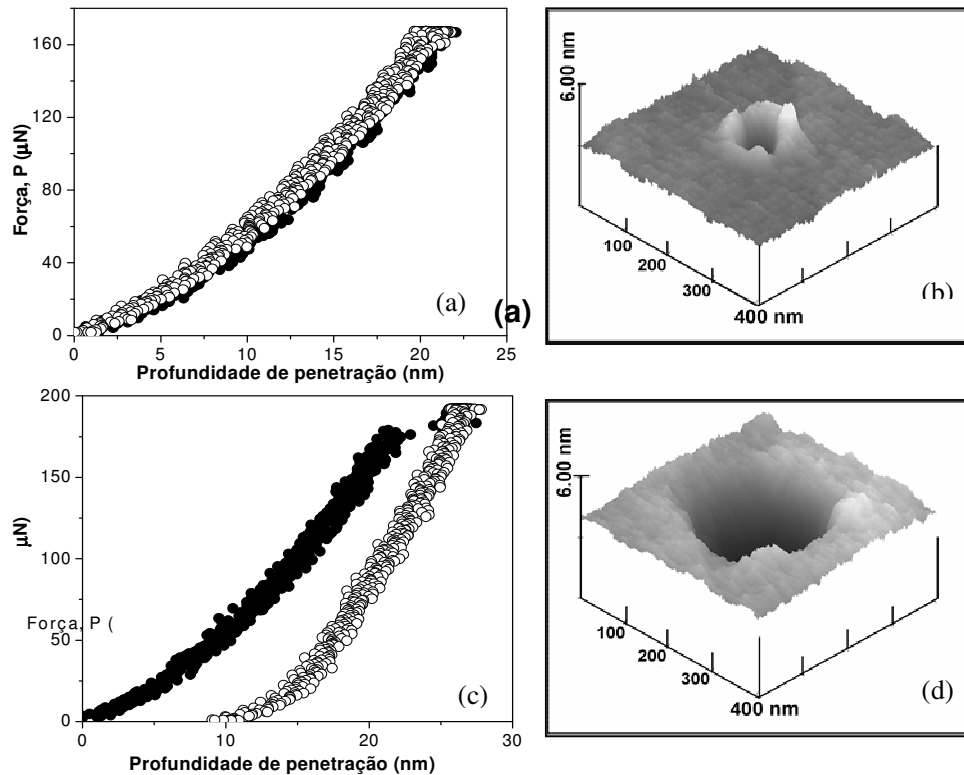


Figura 6.2. Curva de força resultado de nanoindentações na superfície do InP (100) no regime elástico (a), e a imagem de AFM da impressão residual correspondente (b). A curva no regime plástico e a imagem de AFM de sua impressão residual em (c) e (d) respectivamente. Círculos fechados representam a parte de carga da curva enquanto a descarga é representada pelos círculos abertos.

Uma indentação com força máxima de 170 μN , que apresenta um regime de deformação elástica do InP, apresenta uma profundidade de penetração total de 22 nm como mostra a figura 6.2a. Essa curva pode ser ajustada por uma lei de potência onde a força é proporcional a $h^{3/2}$, seguindo o modelo de Hertz para indentações no regime elástico com ponta esférica^{58,63}. A imagem de AFM correspondente, mostrado na figura 6.2b apresenta uma inesperada impressão residual esférica com profundidade de ~ 2.5 nm e raio de ~ 50 nm. Aumentando a força máxima da indentação para 195 μN , uma profundidade de penetração de 28 nm é atingida (figura 6.2c). Pode-se notar uma descontinuidade de ~ 5 nm de profundidade de penetração a uma força de

~175 μN . Esse artefato conhecido como *pop-in* é característico de deformação plástica do InP, como visto no capítulo 2. A impressão resultante na superfície (fig 6.2d) mostra um significativo aumento no tamanho da deformação plástica que atinge um raio de ~120 nm e uma profundidade de 13 nm, consistente com as dimensões da profundidade final detectada pela curva de força da figura 6.2c.

B. Indentações no regime elástico do InP

Uma seqüência de imagens de AFM das impressões residuais correspondentes a testes de nanoindentação utilizando forças no intervalo de 100 a 155 μN é mostrada na figura 6.3. Todas essas indentações foram realizadas dentro do regime de deformação elástica, ou seja, nenhum evento de *pop-in* foi observado nas curvas de força. A indentação utilizando força de 100 μN mostrada na figura 6.3a, apresenta uma deformação de 0.5 nm de profundidade com uma formação de *pile-up* alcançando ~1 nm de altura. Na figura 6.3b, uma força máxima de 110 μN resulta em uma deformação de 1 nm de profundidade com *pile-up* de 1 nm de altura. Com o aumento a força máxima de indentação para 120 μN , criou-se uma impressão residual com 2 nm de profundidade e um *pile-up* de altura igual a 1.5 nm mostrado na figura 6.3c. Na figura 6.3d, a profundidade de indentação alcançou 2.5 nm com formação de *pile-up* de 1 nm de altura para força de 155 μN .

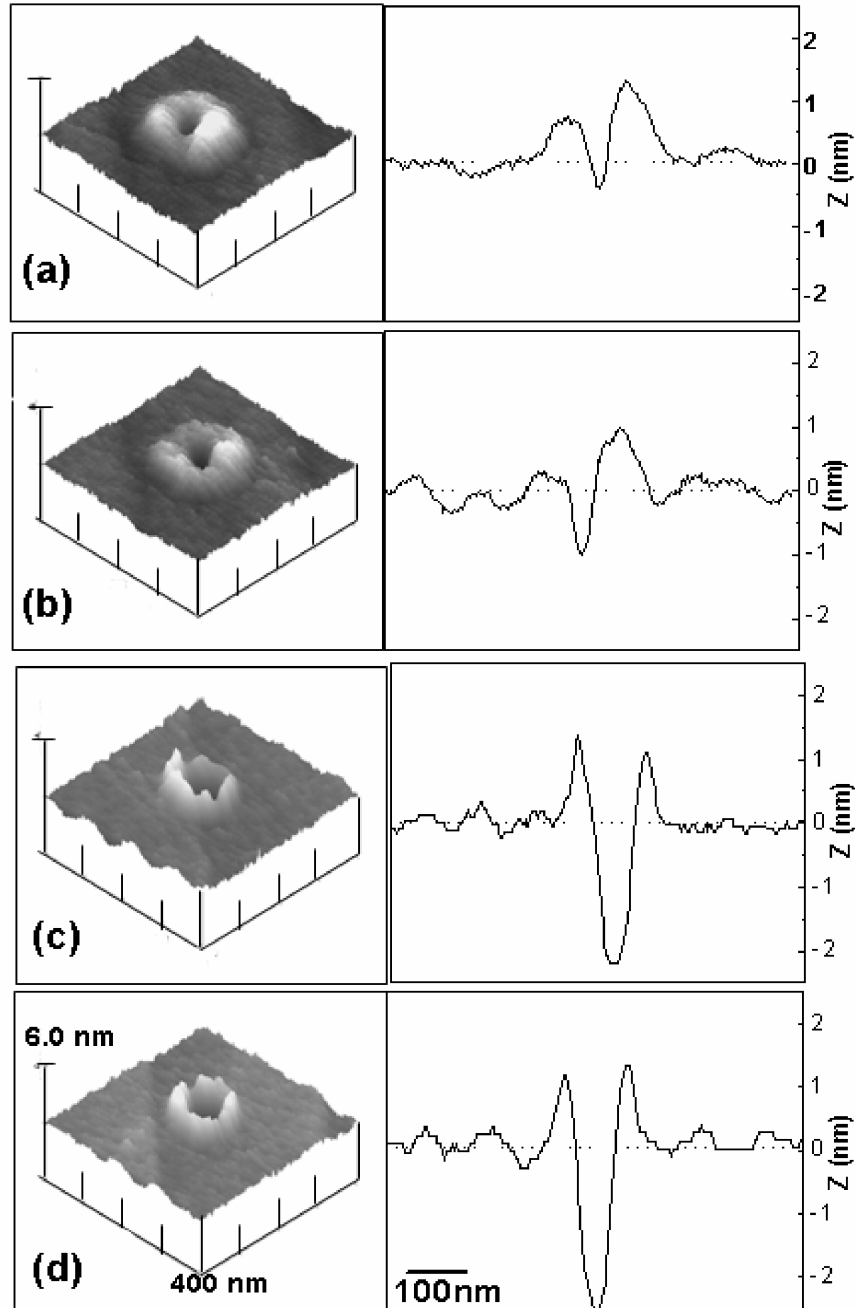


Figura 6.3. Imagens de AFM de indentações que apresentaram um regime elástico do InP, sob diferentes forças e seus respectivos perfis topográficos: (a) 100, (b) 110, (c) 120 e (d) 155 μN . Todas as imagens e perfis estão com a mesma escala mostrada na figura inferior.

Após realização de vários testes, uma pequena diminuição no diâmetro da zona de deformação é observada conforme o aumento da força máxima aplicada na indentação. Na

figura 6.3(a)-6.3(d), o diâmetro da zona de deformação superficial diminuiu de 210 ± 15 nm para 160 ± 5 nm enquanto a força máxima de indentação é aumentada de $100 \mu\text{N}$ para $120 \mu\text{N}$. Para forças de $120 \mu\text{N}$ em diante o diâmetro da zona de deformação na superfície permanece constante. Com o aumento da força aplicada foi observado que a profundidade de indentação aumentou de 1 nm para aproximadamente 2.5 nm, enquanto a altura do *pile-up* permaneceu perto de 1 nm.

C. Medidas da pressão média de contato

A figura 6.4 mostra o comportamento da pressão média de contato (MCP) em função da profundidade de penetração. A MCP atinge um valor máximo de 14 GPa antes do primeiro evento de *pop-in* estabilizando-se em 9.0 ± 0.5 GPa após este. Essa descontinuidade na curva de força, o *pop-in*, marca o início da deformação plástica resultado do escorregamento dos planos $\{111\}$. Após o *pop-in* a MCP diminui significativamente indicando que discordâncias estão disponíveis para os eventos de escorregamento plásticos.

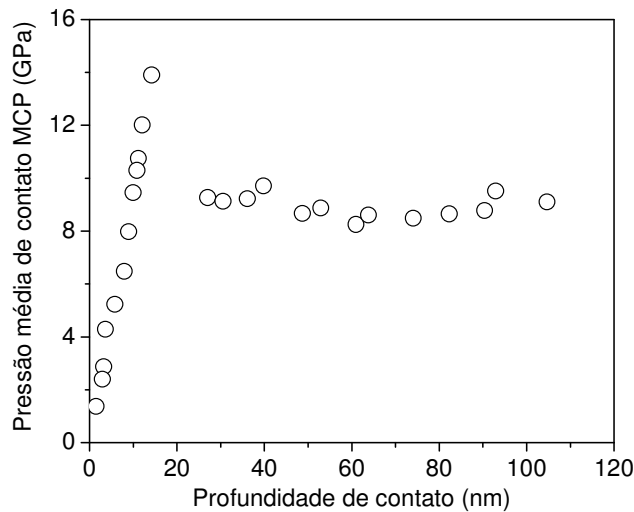


Figura 6.4. Valores da pressão média de contato versus a profundidade de contato para o InP medida através do método de carga-descarga parcial. Cada valor foi calculado tomando a razão entre a força e a área projetada de contato.

A figura seguinte 6.5, mostra com mais detalhe a parte inicial da figura anterior 6.4. Os círculos abertos correspondem aos valores obtidos para a pressão média de contato calculada utilizando os valores calibrados para o nanoindentador. É observado que o material suporta uma pressão alta antes do primeiro evento de escorregamento do cristal e após este, a pressão média de contato cai rapidamente de $\Delta \sim 5$ GPa. Os círculos fechados representam os valores de MCP obtidos após correção no valor de profundidade de penetração levando em consideração a

impressão residual observada na figura 6.3. A impressão residual resultante na superfície devido à deformação do óxido nativo aumenta a área de contato diminuindo assim a MCP. Após uma correção de 3 nm na profundidade de penetração da ponta em contato com a superfície um valor de $\Delta \sim 3$ GPa é encontrado. Após essa correção o valor da MCP antes do primeiro evento de escorregamento cai de 14 GPa para 12 GPa.

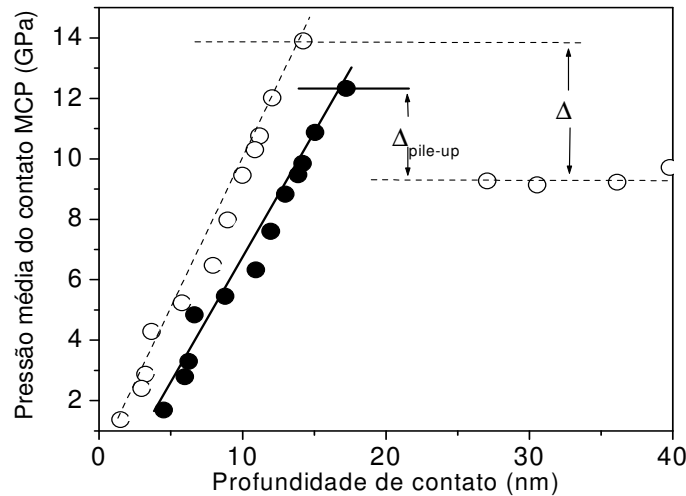


Figura 6.5. Detalhe do início da curva de MCP versus profundidade de contato. Os círculos abertos são os valores calculados a partir da curva de nanoindentação, e os círculos fechados são os valores encontrados para MCP incluindo uma correção de 3 nm na profundidade de contato.

6.4

Discussão dos resultados

A. Deformação elástica e plástica no InP

Exemplos típicos de curvas de indentação no regime elástico e plástico são mostrados na figura 6.2a e 6.2b, respectivamente. Como apresentado no capítulo 2, o InP se deforma mecanicamente através da geração e propagação de discordâncias ao longo do cristal. Esse material é elasticamente deformado a partir da compressão de sua rede cristalina sob a área indentada. A deformação plástica ocorre através do escorregamento dos planos $\{111\}$ causando um repentino evento que é revelado nas curvas de nanoindentação como um *pop-in*.

As imagens de AFM das impressões residuais resultantes de indentações que apresentam curvas no regime elástico apresentam uma deformação permanente na superfície. A impressão observada na figura 6.2b não deve ser atribuída ao InP, uma vez que nenhum sinal de *pop-in* foi observado na curva de força da figura 6.2a. Essa impressão plástica observada deve

ser atribuída a deformação mecânica da camada de óxido nativo presente na superfície do InP. A profundidade dessa impressão residual está além do limite de resolução do equipamento de nanoindentação utilizado. Não obstante, essas impressões residuais podem ser claramente observadas nas imagens de AFM.

B. Ataque químico e o óxido nativo

De acordo com a hipótese de que o óxido nativo pode ser mecanicamente deformado a baixas forças, um tratamento químico foi realizado para remover o óxido nativo⁶⁴. A superfície indentada do InP foi tratada com uma solução de HF a 1% por 20 segundos. A imagem de AFM da deformação da superfície causada pela indentação no regime de deformação plástica do InP é claramente observada na figura 6.6, antes e depois do tratamento químico.

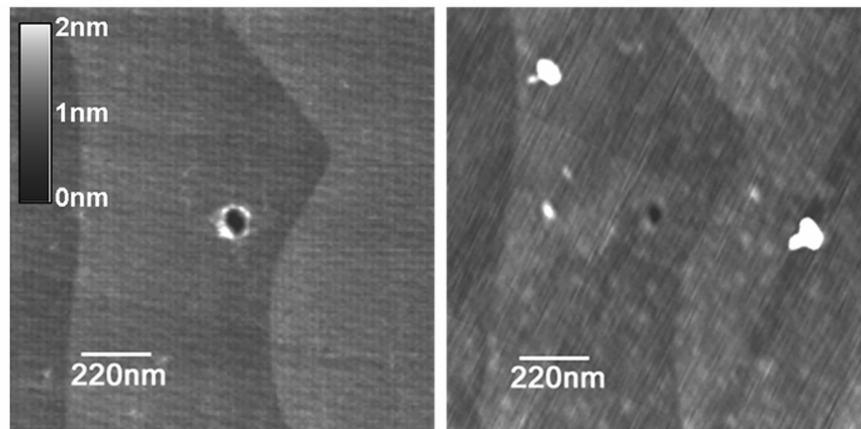


Figura 6.6. Imagens de AFM da impressão residual de uma indentação com força máxima de 125 μN , no regime de deformação elástica, segundo a resolução do equipamento. (a) A deformação logo depois da indentação e (b) a mesma área após ataque químico para remoção da camada de óxido nativo do InP. Ambas imagens tem a mesma escala em z de 0 a 2 nm.

Pode-se observar que o óxido nativo é homoganeamente distribuído e se conforma perfeitamente com a superfície do InP seguindo seus degraus característicos. O *pile-up* observado foi quase completamente removido durante o ataque químico. A diferença entre a profundidade da indentação antes e depois do tratamento é aproximadamente 0.5 nm, mostrando que o óxido que possui de 2 a 3 nm de espessura não foi completamente removido. Durante o tratamento químico a posição dos degraus presentes na superfície do InP não foi alterada, mostrando que nenhuma corrosão aconteceu no InP, ou seja, o tratamento só removeu parte da camada de óxido. A partir dessas observações, podemos atribuir a deformação plástica observada na figura 6.2b à deformação da camada de óxido nativo presente na superfície do cristal de fosfeto de índio.

C. Os mecanismos de deformação do óxido nativo

O mecanismo de deformação da camada de óxido no InP começa quando a ponta esférica é colocada em contato com a superfície e empurrada para baixo, pressionando a superfície do óxido. Com o aumento da força aplicada, parte do óxido deformado flui para fora da região deformada formando o *pile-up* observado na série de indentações da figura 6.3, com forças variando de 100 a 155 μN . É observado que, para indentações com forças maiores do que 120 μN , a altura do *pile-up* e a profundidade da indentação aumentam de 0.6 a 1.2 nm e 0.5 a 2.0 nm, respectivamente. Para forças aplicadas acima de 130 μN , a altura do *pile-up* e a profundidade da impressão plástica residual atingem um valor aproximadamente constante de 1.2 ± 0.5 nm e de 2.0 ± 0.4 nm, respectivamente, como mostrado na figura 6.7 a seguir:

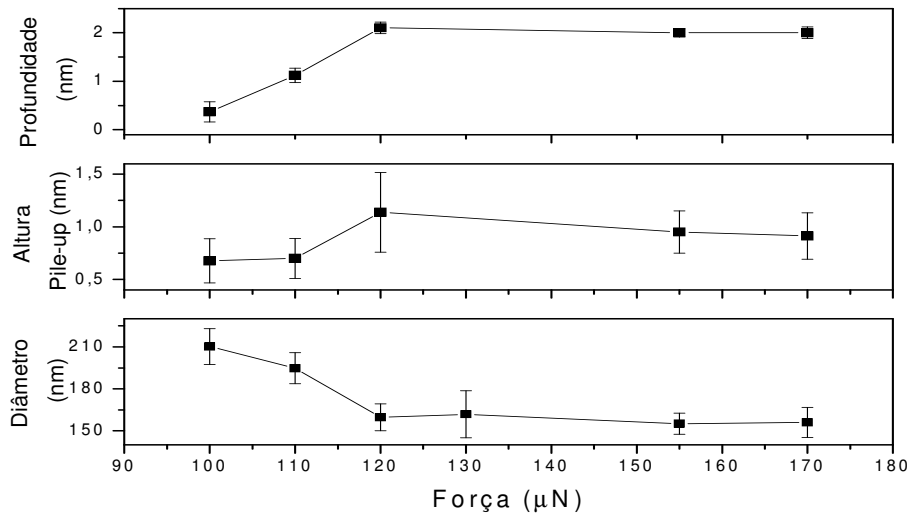


Figura 6.7. Gráficos da profundidade da indentação, altura do *pile-up* e diâmetro total da impressão residual em função da força utilizada na indentação. As medidas foram feitas através das imagens de AFM.

Nesses testes, o tempo dos segmentos da função de força foi mantido constante e como consequência, a velocidade de indentação variou. Testes variando a taxa de variação da força no tempo de 5 até 50 $\mu\text{N/s}$ foram realizados utilizando força de 120 μN . Na figura 6.8 pode-se observar os resultados.

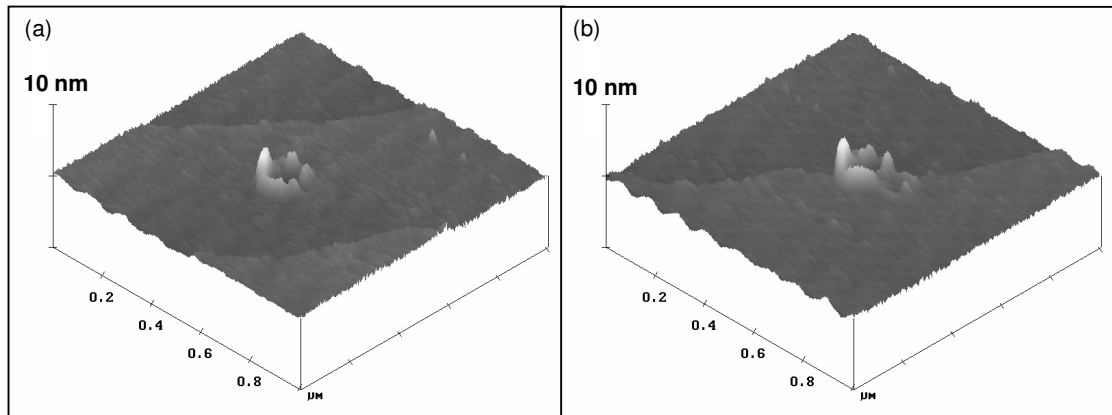


Figura 6.8. Imagens de AFM de indentações realizadas com força máxima de 120 μN e velocidade de indentação de (a) 5 $\mu\text{N/s}$ e (b) 50 $\mu\text{N/s}$.

Na figura 6.8 são mostradas imagens de AFM das indentações realizadas com força de 120 μN e taxa de 5 e 50 $\mu\text{N/s}$. O diâmetro e a morfologia da deformação na camada de óxido nativo do InP se mostrou independente da velocidade de indentação.

A dependência do diâmetro da deformação com a força aplicada na figura 6.3 pode ser atribuída a uma interação entre a ponta e o óxido. Nossas observações sugerem que durante a indentação com forças menores do que 120 μN , o óxido flui plasticamente ao redor da ponta resultando em uma formação de *pile-up* sem rugosidade, como observado nas figuras 6.3a e 6.3b. Forças um pouco maiores podem quebrar algumas ligações químicas do óxido, este que fica adsorvido quimicamente à superfície da ponta. Com a aderência de óxido na ponta do indentador, quando esta é puxada de volta no processo de descarga resulta em uma diminuição do diâmetro de deformação e na formação do rugoso *pile-up* observado na figura 6.3c e 6.4d.

D. O cenário da deformação plástica do InP

A pressão média do contato foi mostrada na figura 6.4. No estágio inicial do mecanismo de deformação do sistema óxido/InP é observada deformação plástica na camada de óxido enquanto somente deformação elástica acontece no InP. Até esse ponto o InP se comporta como um cristal livre de discordâncias e a MCP parece crescer linearmente com a profundidade de contato. A pressão aplicada pela ponta na superfície cresce atingindo o valor máximo de 14 GPa, e se torna grande o suficiente para gerar discordâncias na superfície causando a deformação plástica do InP. O primeiro conjunto de discordâncias geradas pelo escorregamento dos planos {111} nas direções cristalográficas $\langle 110 \rangle$ causa o evento de *pop-in* na curva de força. Como consequência uma redução repentina no valor da MCP é observada. Uma vez que as discordâncias já existem no cristal se torna fácil para este acomodar futuros aumentos da

força aplicada através da geração e escorregamento de subseqüentes discordâncias. Isso explica o fato observado de que após o primeiro evento de *pop-in*, a pressão média no contato se torna constante.

Nas curvas de nanoindentação que apresentam regime elástico a profundidade de contato é obtida levando em consideração a deformação elástica da superfície que está em contato com a ponta. Neste trabalho, para forças menores do que 200 μN , a deformação plástica observada na camada de óxido nativo não foi detectada pelas curvas de nanoindentação. Isto resulta em uma subestimação da área de contato obtida através da curva de indentação, conseqüentemente a pressão média do contato sustentada pelo InP antes do *pop-in* é superestimada.

E. O efeito do óxido nativo na medida das propriedades mecânicas

A figura 6.5 mostra os valores de MCP corrigidos pelo aumento de 3 nm na profundidade de contato, que corresponde a soma média da altura do *pile-up* com a profundidade de deformação da camada de óxido. Sem nenhuma correção a MCP chega ao valor de 14 GPa antes do *pop-in* seguida de uma queda de $\Delta \sim 5$ GPa nesse valor após este. Após a correção, a real pressão média do contato sustentada pelo material é de ~ 12 GPa seguida então de uma queda de $\Delta \sim 3$ GPa. A queda no valor máximo atingido pela MCP é conseqüência de um aumento na área de contato entre a ponta e a superfície causada pela camada de óxido nativo deformada. Conseqüentemente, a tensão necessária para gerar as primeiras discordâncias a partir da superfície do cristal é $\Delta_{\text{pile-up}} \sim 3$ GPa maior do que a tensão necessária para continuar o processo de deformação plástica num material que já apresenta discordâncias em sua estrutura cristalina.

F. O mecanismo de deformação do GaAs

O modelo proposto para a deformação da camada de óxido nativo do InP deve ser válido para os óxidos nativos presentes em outros compostos III-V. Nanoindentações foram realizadas no arseneto de gálio (GaAs) e o mesmo efeito foi observado. A amostra de GaAs foi adquirida da empresa AXT⁶⁵ sem nenhuma modificação adicional.

Curvas de nanoindentação apresentando regime de deformação elástica provocaram deformações plásticas na camada de óxido nativo que foram observadas em imagens de AFM. Na figura 6.9 pode-se observar uma indentação no regime de deformação elástica do GaAs e plástica do óxido nativo, e outra no regime de deformação plástica no GaAs.

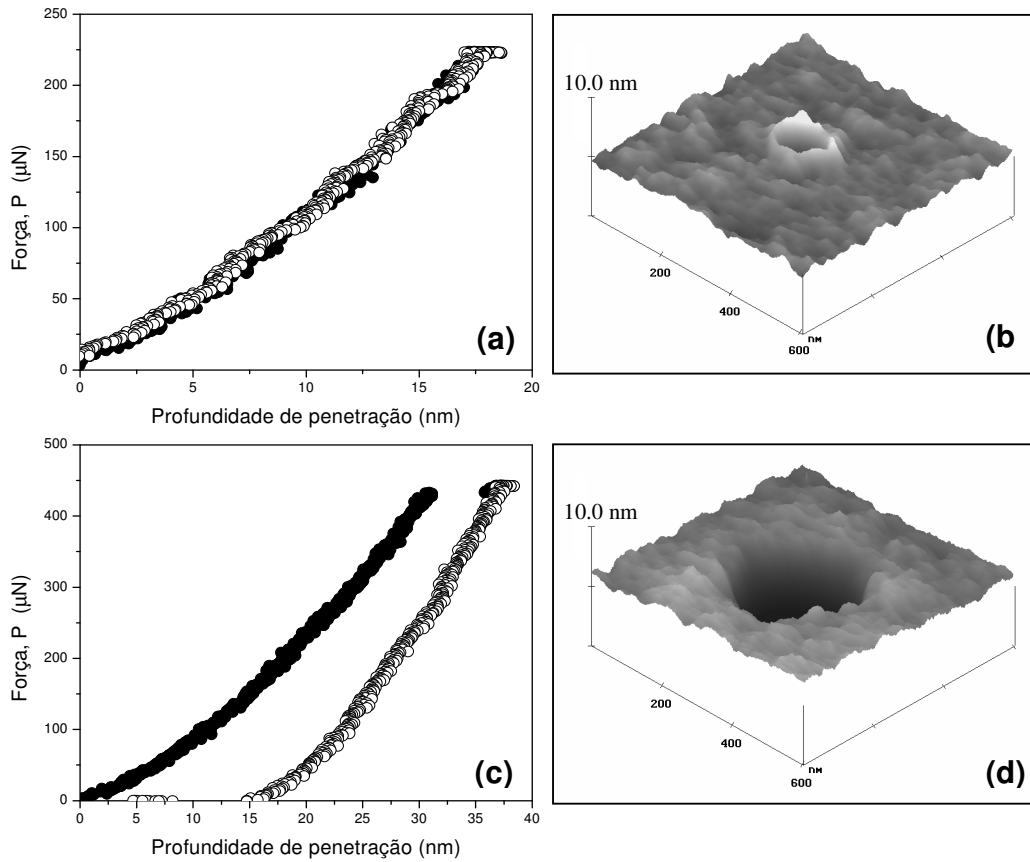


Figura 6.9. Curva de força resultado de nanoindentações na superfície do GaAs (100) no regime elástico (a), e a imagem de AFM da impressão residual correspondente (b). A curva no regime plástico e a imagem de AFM de sua impressão residual em (c) e (d) respectivamente. Círculos fechados representam a parte de carga da curva enquanto a descarga é representada pelos círculos abertos.

A indentação no regime de deformação elástica do GaAs apresentado na figura 6.9a, uma força máxima de 226 μN que atingiu a profundidade máxima de 18 nm resultou em uma impressão residual no óxido nativo da superfície de 2.6 nm de profundidade, com formação de *pile-up* de 1.5 ± 0.5 nm de altura (figura 6.9b). Ao aumentar a força máxima da indentação, deformação plástica foi causada no GaAs. Esse material apresenta a mesma estrutura cristalina zinblende do InP e se deforma plasticamente através da geração e propagação de discordâncias nos planos {111}. Esse mecanismo discreto de deformação resulta em *pop-ins* que são observados na curva de indentação, como visto anteriormente para o InP. Na curva da figura 6.9c é observado um evento de *pop-in* com ~5 nm de extensão que aconteceu à uma força de ~435 μN. A força máxima atingida foi de 447 μN com profundidade máxima ~37 nm e a

profundidade final medida pela curva de força foi de ~ 17.5 nm. Na imagem da impressão residual resultante da figura 6.9d pode-se observar uma deformação plástica com ~ 270 nm de diâmetro e profundidade de ~ 18 nm, que está de acordo com os valores obtidos na curva de força.

Assim como no InP, o óxido nativo presente na superfície do GaAs é plasticamente deformado nos estágios iniciais de deformação elástica do GaAs, apresentando as mesmas características de formação de *pile-up* ao redor da região indentada. Pode-se notar a rugosidade do anel de *pile-up* indicando aderência de material do óxido na ponta do indentador, como observado no comportamento do óxido nativo do InP.

Esse acúmulo de óxido ao redor da ponta durante o processo de indentação no regime de deformação elástica do GaAs resulta em um aumento da área de contato entre a ponta e a superfície que não é detectada nas curvas de força. Com o aumento da área de contato, o valor da pressão média de contato é superestimado. Na figura 6.10 são apresentados os valores da pressão média de contato do GaAs calculada a partir dos valores obtidos nas curvas de indentação e os valores recalculados considerando a formação de *pile-up* ao redor da indentação no regime de deformação elástica do GaAs.

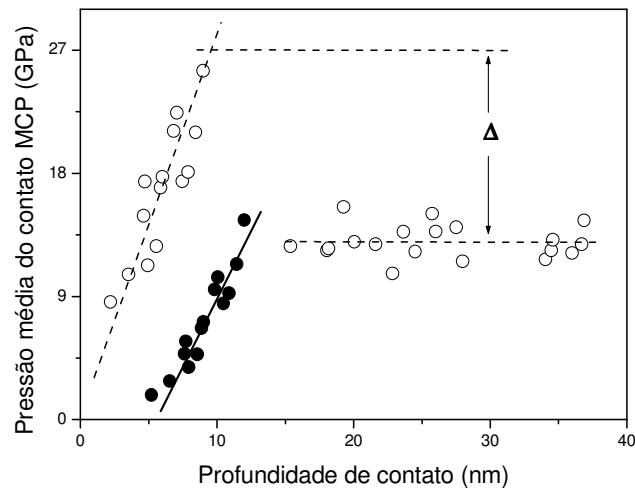


Figura 6.10. Curva de MCP versus profundidade de contato para o GaAs. Os círculos abertos são os valores calculados a partir da curva de nanoindentação, e os círculos fechados são os valores encontrados para MCP incluindo uma correção de 3 nm na profundidade de contato.

Segundo os valores encontrados através das curvas de força, o GaAs suporta uma pressão de ~ 25 GPa antes da geração do primeiro conjunto de discordâncias responsável pelo

processo de deformação plástica deste. Uma diferença de $\Delta \sim 12$ GPa é observada entre a pressão máxima sustentada pelo GaAs antes do evento de *pop-in* e a pressão média de contato após o início da deformação plástica. Após a correção de 3 nm na profundidade de contato devido à formação de *pile-up* observada nas imagens de AFM os valores da pressão média de contato sustentada pelo material antes de sua deformação plástica diminuiriam drasticamente. Após a correção devido a deformação do óxido, a pressão média de contato sustentada pelo GaAs antes da sua deformação plástica é equivalente à pressão média de contato medida após a deformação plástica.

A diferença entre as amostras utilizadas de InP e GaAs é o fato de que sobre a amostra de InP foi crescida uma camada adicional de material a fim de reduzir a densidade de defeitos presentes no cristal resultante de seu processo de fabricação. Já na amostra de GaAs nenhuma camada adicional de material foi crescida sobre o substrato, ou seja, o material, a priori, já apresenta uma densidade de defeitos em sua estrutura inerentes ao seu processo de preparação. Visto isso, sugere-se que o processo de deformação plástica no GaAs acontece através do movimento das discordâncias já presentes no material, e não da criação de discordâncias como foi observado no InP.

6.5

Conclusões

Nesse capítulo foi apresentada uma análise da deformação mecânica da camada de óxido nativo presente na superfície do InP(100). Impressões plásticas residuais foram observadas na superfície para indentações que apresentaram curva de indentação no regime de deformação elástica para o InP. Essa deformação plástica é atribuída à camada de óxido nativo. O *pile-up* observado é formado pelo óxido que flui da região deformada durante a nanoindentação. Devido à ligações químicas rompidas na camada de óxido, parte deste adere à ponta de diamante resultando na formação da rugosidade observada no *pile-up*, e no comportamento do diâmetro de material deformado ao redor da indentação. Essa inesperada e não detectada deformação plástica da camada de óxido nativo causa um aumento na área real de contato entre a ponta e a superfície sob pressão, como consequência o valor máximo da MCP é superestimado na região elástica para o InP. Na prática, a MCP suportada pelo InP antes da sua deformação plástica é superestimada se a profundidade de contato não é corrigida pela contribuição da camada de óxido nativo. O mesmo comportamento foi observado nas indentações no regime de deformação elástica para o GaAs. Neste capítulo mostramos que as medidas da pressão média de contato suportada pelos semicondutores III-V antes do início de

sua deformação plástica devem levar em consideração a deformação plástica da camada de óxido nativo presente em suas superfícies.