

7

O processo de deformação mecânica do InP em nanoindentações utilizando uma ponta Berkovich

Nanoindentações com forças variadas foram realizadas no cristal de InP (100) utilizando uma ponta tipo Berkovich. As curvas de nanoindentação e as propriedades mecânicas do cristal foram medidas e analisadas em função da geometria do indentador, orientação do cristal, força aplicada e profundidade de penetração. A geometria do indentador influencia no processo de deformação mecânica do InP. Enquanto descontinuidades, conhecidas como *pop-in*, são observadas nas curvas de indentação com a ponta conossférica, nas indentações utilizando a ponta Berkovich é observado um processo de deformação aparentemente contínuo. A deformação plástica residual produzida pela indentação na superfície do semiconductor foi observada por microscopia de força atômica. Os danos superficiais introduzidos pela indentação como acúmulo de material e fissuras ao redor da deformação plástica se mostraram independentes da geometria do indentador e de sua orientação em relação ao cristal de InP.

7.1

Introdução

Recentemente, nanoindentações utilizadas para introduzir deformações mecânicas na superfície dos semicondutores têm sido usadas para o crescimento de nanoestruturas em locais específicos da superfície. Padrões na superfície produzidos por pontas de microscopia de força atômica e nanoindentação têm sido usados para controlar a nucleação seletiva de pontos quânticos e de nanoestruturas. Os padrões criados por nanoindentações na superfície de semicondutores resultam em deformação mecânica destes com a introdução de discordâncias.

As propriedades mecânicas do InP foram estudadas utilizando uma ponta Knoop a fim de testar a anisotropia na dureza do InP. Resultados indicam que a dureza é dependente do plano cristalino²⁴. Além disso, os valores de dureza se mostraram dependentes da orientação da ponta em relação às direções cristalinas do InP em um mesmo plano. Posteriormente foi confirmado que a direção $\langle 100 \rangle$ do plano (100) apresenta o maior número de dureza Knoop²⁵.

Indentações com a ponta Berkovich foram realizadas no GaAs (100) com uma das faces da ponta alinhada com a direção $\langle 100 \rangle$, a 15° e 30° desta⁶⁶. Não foi observada dependência entre os valores medidos de dureza e módulo de elasticidade com as orientações testadas da ponta Berkovich.

As propriedades mecânicas do InP foram investigadas através de nanoindentações com a ponta Berkovich em substratos e em camadas epitaxiais de InP crescidas por MBE⁶⁷. Nenhum acúmulo de material ao redor da área deformada foi observado nesses experimentos. Um valor médio de módulo de elasticidade e dureza de 106.5 GPa e 6.5 GPa respectivamente foi medido para todas as amostras estudadas.

Com o objetivo de dominar o processo de deformação plástica do InP para que este possa ser utilizado como guia para nucleação de nanoestruturas, nesse capítulo será estudada a influência da geometria triangular da ponta Berkovich e dos parâmetros de indentação no InP. No processo de litografia com o AFM, ao ultrapassarmos o limite esférico da ponta de diamante, devemos considerar a geometria piramidal triangular da ponta. A ponta Berkovich foi escolhida devido ao fato de que as pontas de AFM utilizadas para criar padrões nas superfícies são pontas de diamante, que são formadas por pirâmides triangulares, tendo, portanto uma geometria similar à geometria da ponta Berkovich.

Indentações utilizando uma ponta Berkovich foram realizadas orientando a ponta em duas direções diferentes do InP e utilizando diferentes forças. As curvas de nanoindentação e as propriedades mecânicas do InP foram medidas e analisadas em função da orientação do indentador em relação ao cristal, força aplicada e profundidade de penetração atingida. As impressões plásticas residuais produzidas pelas indentações na superfície do semiconductor foram estudadas por microscopia de força atômica. Os resultados são comparados com aqueles obtidos em capítulos anteriores utilizando uma ponta conossférica.

7.2

Procedimentos experimentais

Testes de nanoindentação, com o nanoindentador Triboscope, 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 2. As indentações foram realizadas utilizando as curvas de força de três segmentos (5/2/5s) descritas no capítulo 4. A análise das curvas de força foi realizada utilizando o método de Oliver e Pharr⁴¹.

Nesse capítulo as indentações foram realizadas utilizando uma ponta tipo Berkovich. Em todas as medidas apresentadas, uma das quinas da ponta foi cuidadosamente orientada nas direções cristalográficas do InP [100] ou [01-1], como mostrado na figura 7.1.

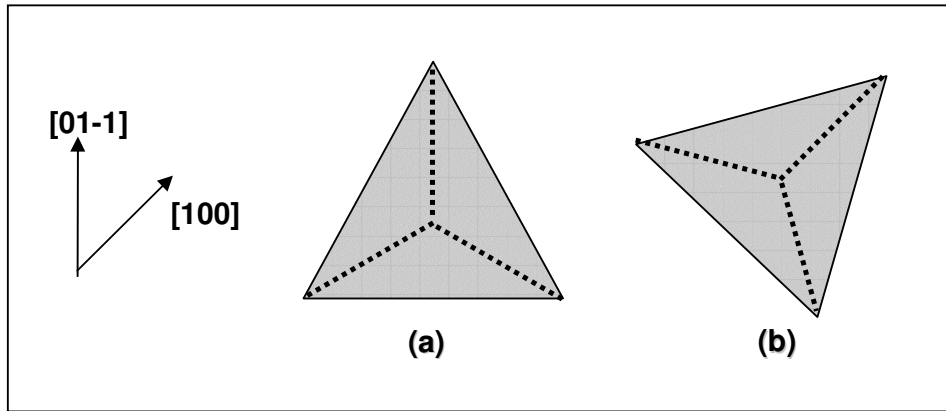


Figura 7.1. Direções de alinhamento da ponta Berkovich nas medidas realizadas. Em (a) uma das quinas da ponta está alinhada com a direção $[01-1]$ do InP e em (b) a ponta está alinhada com a direção $[100]$.

Uma ponta conossférica com raio de curvatura estimado de 260 nm também foi utilizada a título de comparação. As superfícies deformadas foram observadas com o AFM, utilizando o modo *tapping* com uma ponta de *Si*.

7.3 Resultados

A. Curvas de nanoindentação

Indentações foram realizadas no InP com a ponta Berkovich alinhada nas duas direções apresentadas: ao longo de uma das direções da família $\langle 100 \rangle$ e da família $\langle 110 \rangle$. Os resultados são apresentados na figura 7.2.

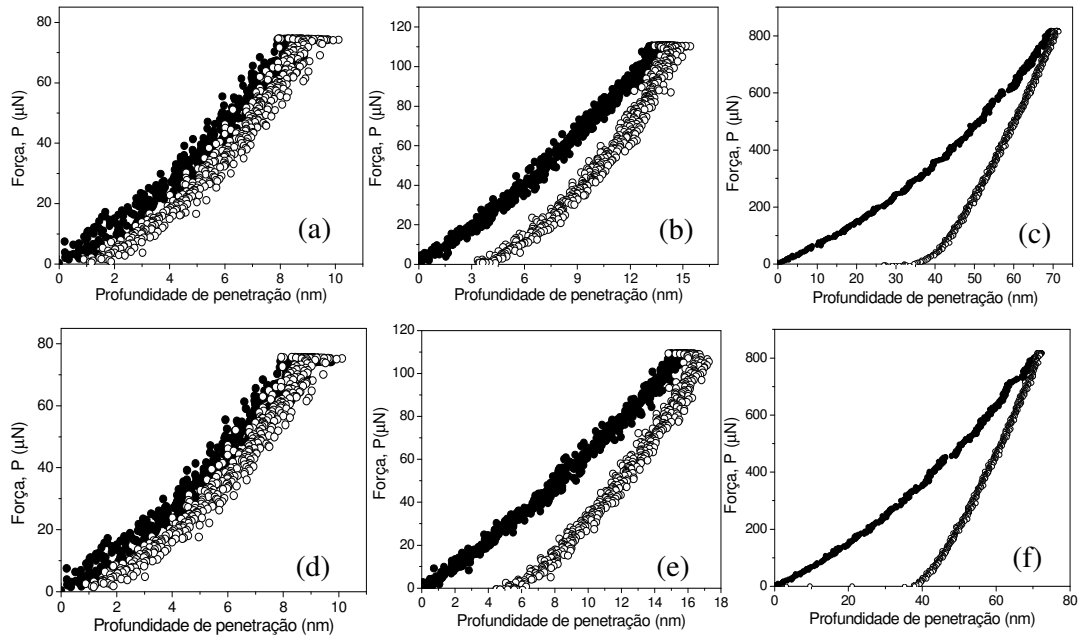


Figura 7.2. Curvas de força resultantes de indentações com ponta Berkovich, com força máxima atingida de (a) e (d) 80 μ N, (b) e (e) 120 μ N, (c) e (f) 800 μ N. As curvas (a), (b) e (c) foram realizadas com a ponta alinhada na direção [100] e as curvas (d), (e) e (f) com a ponta alinhada na direção [01-1] do cristal de InP.

Na curva da figura 7.2a e 7.2d pode-se notar um comportamento de regime de indentação elástico, ou seja, as curvas de carga e descarga são superpostas. Na indentação elástica com a ponta alinhada a direção [100] da figura 7.2a, uma força máxima de 80 μ N foi aplicada atingindo uma profundidade máxima de \sim 9nm; e com a ponta alinhada na direção [01-1], a mesma força máxima de 80 μ N atingiu a profundidade de \sim 8 nm. Nas figuras 7.2b e 7.2e é observado um comportamento tipicamente plástico de indentações com força máxima de 110 μ N que atingiram profundidades de \sim 15 nm e \sim 17 nm respectivamente. As profundidades finais da impressão residual medidas pelas curvas de nanoindentação foram de \sim 4 nm na figura 7.2b e \sim 6 nm na figura 7.2e. Indentações com forças de 800 μ N são mostradas nas figuras 7.2c e 7.2f, apresentando profundidades máximas (h_{max}) de \sim 70 nm e profundidades finais das impressões residuais de \sim 38 nm para ambas as curvas resultantes de indentações com a ponta alinhada nas duas direções apresentadas.

Nenhuma descontinuidade foi observada nas curvas de indentação no regime de deformação plástica das figuras 7.2b e 7.2e. Já nas curvas com forças maiores (7.2c e 7.2f) pequenas oscilações na curva de carga sugerem a presença de descontinuidades ao longo. Podem ser destacadas pelo menos duas descontinuidades em cada curva em \sim 390 μ N e \sim 600 μ N para a curva 7.2c, e em \sim 470 μ N e \sim 730 μ N na curva da figura 7.2f.

B. Transição do regime elástico para o regime plástico do InP

A transição de deformação elástica para plástica do InP utilizando a ponta Berkovich alinhada em ambas as direções do cristal foi observada. Na figura 7.3 são apresentadas curvas de deformação elástica e plástica com imagens de AFM das impressões residuais provocadas pelas indentações com uma das quinas da ponta alinhada na direção [100].

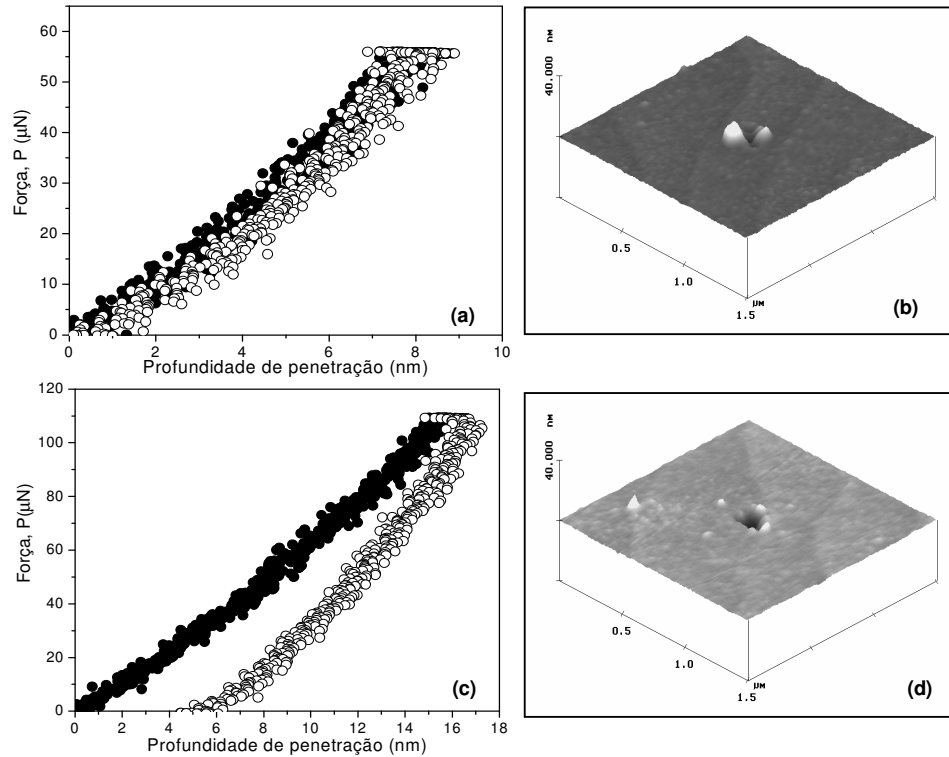


Figura 7.3. Curvas de indentação na superfície do InP (100) no regime elástico (a), e a imagem de AFM da impressão residual correspondente (b). A curva no regime plástico e a imagem de AFM de sua impressão residual em (c) e (d) respectivamente. Círculos fechados (●) representam a parte de carga da curva enquanto a descarga é representada pelos círculos abertos (○).

Uma indentação com força máxima de 55 μN apresentando regime de deformação elástica do InP atingiu uma profundidade de penetração total de ~ 8.5 nm (figura 7.3a). A imagem de AFM da impressão residual provocada na superfície, como resultado do teste de indentação da figura 7.3a é apresentada na figura 7.3b. Essa imagem apresenta impressão residual ~ 3.0 nm de profundidade com acúmulo de material ao redor desta com altura de até ~ 4.0 nm. Aumentando a força máxima da indentação para 110 μN uma profundidade de penetração máxima de ~ 17 nm é atingida (figura 7.3c), e profundidade final de ~ 7.0 nm. A impressão residual resultante na superfície (fig 7.3d) apresenta uma deformação de ~ 7.5 nm de

profundidade e pequeno acúmulo de material ao redor da região indentada, *pile-up*, de até ~1.0 nm de altura ao redor da indentação.

C. Medidas das propriedades mecânicas do InP

As propriedades mecânicas do InP foram medidas através das curvas de força com a ponta Berkovich nas duas direções testadas. Os resultados de módulo de elasticidade e dureza são apresentados em função da profundidade de deformação das indentações na figura 7.4.

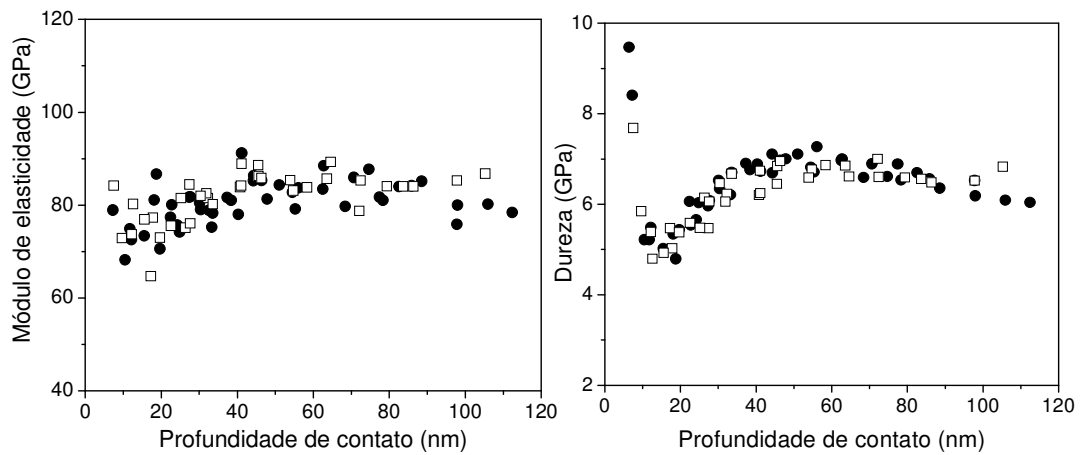


Figura 7.4. Gráfico do (a) módulo de elasticidade e (b) dureza medidos do InP utilizando a ponta Berkovich alinhada em diferentes direções. Círculos fechados (●) apresentam os valores medidos para a ponta alinhada com a direção <110> do cristal, e quadrados vazados (□) valores calculados para a ponta alinhada com a direção <100>.

Não foi observada nenhuma diferença significativa entre os valores das propriedades mecânicas medidas e o alinhamento da ponta nas diferentes direções do cristal. Os valores médios de módulo de elasticidade e dureza medidos são apresentados na tabela 7.1.

Direção de alinhamento da ponta	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
<100>	6.4 ± 0.8	81.5 ± 3.4
<110>	6.2 ± 0.7	81.6 ± 5.4

Tabela 7.1. Valores medidos de módulo de elasticidade e dureza do InP com a ponta Berkovich alinhada em diferentes direções.

D. Morfologia da superfície

Na figura 7.5 são apresentadas imagens de AFM de impressões residuais deixadas na superfície do InP quando indentedo com força de 3000 μN .

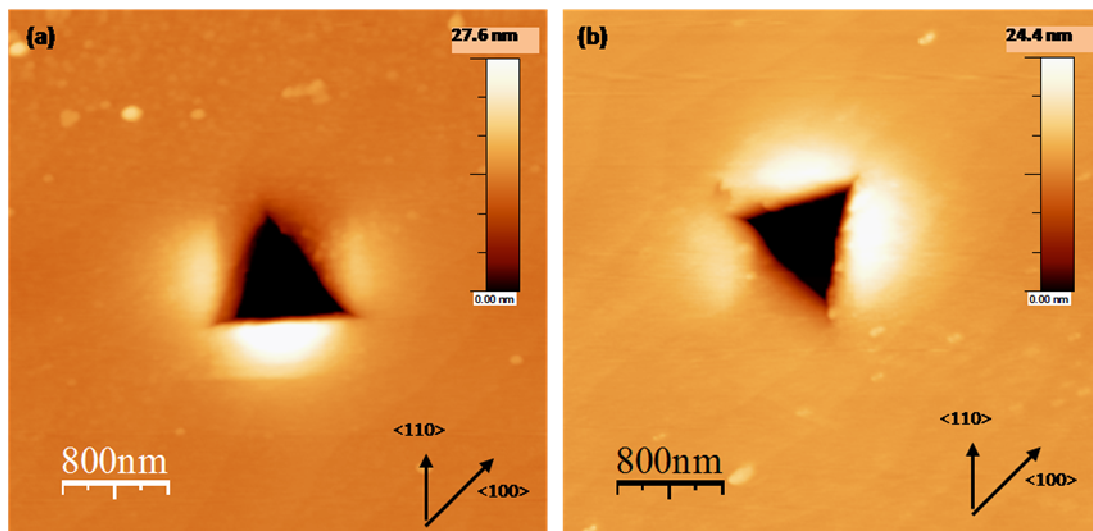


Figura 7.5. Imagem de AFM de deformações causadas no InP quando indentedo com força de 3000 μN . Em (a) a ponta Berkovich foi alinhada com a direção <110> e em (b) ela foi alinhada com a direção <100> do cristal.

Na figura 7.5, a forma triangular da impressão residual causada pela ponta Berkovich é evidente. Em ambas as indentações é medida uma profundidade deformada de ~ 55 nm. É observado um acúmulo de material ao redor da impressão residual, chamado de *pile-up*. A indentação da figura 7.5a apresenta um *pile-up* que chega a ~ 11 nm de altura, enquanto na figura 7.5b esse acúmulo de material alcança ~ 20 nm de altura. A formação de *pile-up* observada possui um caráter assimétrico e não uniforme, apresentando alinhamento de acordo com a orientação cristalina <110> do InP.

Uma característica apresentada nas imagens das áreas deformadas plasticamente é o aparecimento de fissuras ao redor das indentações. A figura 7.6 apresenta as imagens do sensor das mesmas indentações apresentadas na figura 7.5. A imagem do sensor realça as bordas das impressões residuais observadas revelando a presença de fissuras.

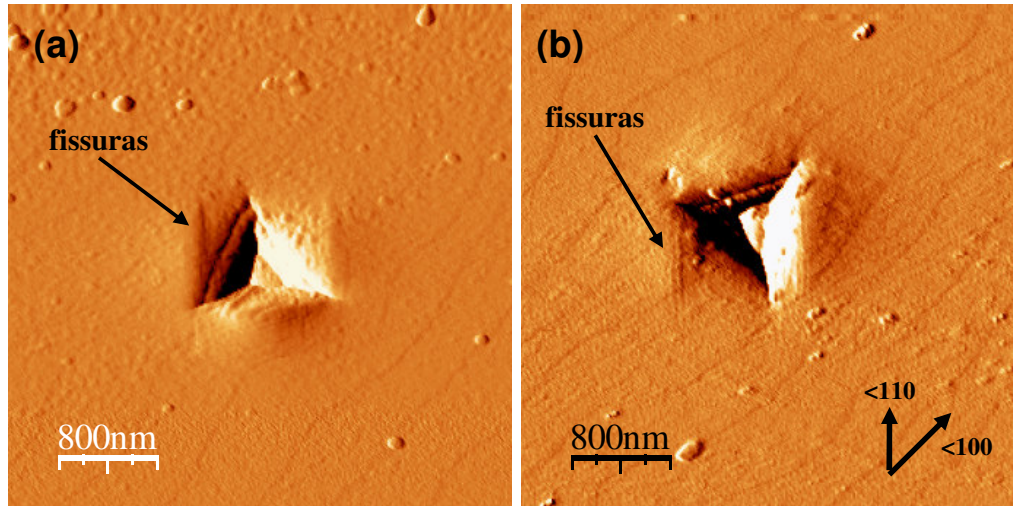


Figura 7.6. Imagens do sensor do AFM das indentações apresentadas na figura 7.5.

Pode-se observar o aparecimento de fissuras que estão sempre alinhadas nas direções $\langle 110 \rangle$ do cristal de InP para ambas as orientações da ponta Berkovich. Essas fissuras apresentam aproximadamente 850 nm de extensão.

7.4 Discussão dos resultados

A. Deformação elástica do InP: deformação plástica na camada do óxido nativo

Foi observado nos testes de indentação com a ponta Berkovich que, para forças menores do que $100 \mu\text{N}$, as curvas de força apresentam um comportamento elástico com superposição das curvas de carga e descarga, independentemente da direção de orientação da ponta, como observado na figura 7.2a e 7.2d.

Como visto no capítulo 6 em indentações com a ponta conosférica, enquanto as curvas de força apresentam um regime de deformação elástica do InP, deformação plástica acontece na camada de óxido nativo presente na superfície. Pode-se observar na figura 7.3 que o mesmo

comportamento de deformação do óxido nativo, no início do processo de deformação do InP, acontece quando este é indentado com a ponta Berkovich.

Uma diferença observada na deformação do óxido utilizando a ponta Berkovich é que o acúmulo de material ao redor da indentação não é homogêneo, ou seja, não foi observado uma distribuição homogênea de *pile-up* ao redor da indentação, como acontece nas indentações do óxido com a ponta conosférica. O *pile-up* observado segue a geometria da ponta Berkovich e uma maior acúmulo de material é observado nas faces do indentador. Este efeito é independente da direção de orientação da ponta em relação ao cristal.

B. Deformação plástica do InP

Na figura 7.2 é mostrada uma série de três indentações utilizando diferentes forças com a ponta orientada nas direções [100] e [01-1] do InP. A partir de $\sim 100 \mu\text{N}$ de força máxima, as curvas começam a apresentar um comportamento plástico.

Diferentemente das indentações com a ponta conosférica, o início da deformação plástica utilizando a ponta triangular não se caracteriza com o aparecimento de *pop-ins* nas curvas de carga. Na figura 7.3 pode-se observar a imagem da impressão residual resultante na superfície do InP quando aplicada uma força de $110 \mu\text{N}$. A profundidade medida através da imagem de AFM da deformação é de $\sim 7.0 \text{ nm}$, comprovando que essa deformação aconteceu no InP, visto que a camada de óxido nativo não ultrapassa 4 nm de espessura. Pode-se observar ainda algum *pile-up* que é atribuído à deformação do óxido, porém este é menor quando comparado com as indentações no regime de deformação elástica do InP.

O fato de não ser observado nenhum *pop-in* nas curvas de carga marcando o início da deformação plástica do InP, como nas indentações com a ponta conosférica, não é atribuído a nenhuma diferença de mecanismo de deformação do InP, e sim à diferença de geometria dessas pontas. A extremidade da ponta Berkovich é muito pequena, ou seja, a área da ponta que está em contato com a superfície é muito pequena no início do processo de indentação, causando uma alta concentração de pressão na superfície. Já na ponta conosférica, mesmo a pequenas profundidades de penetração, a área da ponta que está em contato com a superfície do material é bem maior quando comparada com a área obtida pela ponta Berkovich, fazendo com que a pressão seja menor na superfície. Uma estimativa da razão entre as áreas de contato das pontas Berkovich e conosférica mostra que a 10 nm de profundidade de penetração a área da ponta Berkovich é aproximadamente 15% da área de contato da ponta conosférica.

A alta pressão aplicada ao InP no início da deformação plástica deste com a ponta Berkovich faz com que os planos de escorregamento $\{111\}$ sejam ativados em forças menores, gerando um processo de deformação que, na resolução de medida do sistema Triboscope, parece contínuo.

Ao se realizar testes atingindo forças maiores, como nas figuras 7.2c e 7.2f, é possível observar oscilações nas curvas de carga sugerindo o aparecimento de pequenos *pop-ins* ao longo destas. Uma vez criadas as primeiras discordâncias, elas se movem no cristal até que algumas delas 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 que podem se movimentar no cristal. Nesse ponto aparece um *pop-in* 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.

C. As propriedades mecânicas medidas com a ponta orientada em diferentes direções

O módulo de elasticidade e dureza do material foram calculados para uma série de indentações variando-se a profundidade de penetração atingida. Como podemos observar na figura 7.4 essas propriedades mecânicas são independentes da orientação da ponta em relação às direções cristalográficas do InP.

Segundo a literatura, indentações realizadas com uma ponta tipo Knoop mostraram que existe uma anisotropia nas propriedades mecânicas do InP que depende da orientação do indentador em relação ao cristal indentado. Entretanto, essa anisotropia não foi detectada nas indentações realizadas neste trabalho com a ponta Berkovich. Isto porque, por mais que um dos vértices da ponta esteja cuidadosamente alinhado com uma direção cristalográfica do InP, no caso $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$, os outros dois vértices desta contribuem para distribuir a pressão em todas as direções do cristal.

Os valores encontrados para módulo de elasticidade e dureza estão de acordo com valores medidos utilizando a ponta conossférica.

D. Acúmulo de material ao redor da região indentada

Nos experimentos realizados nessa tese podemos identificar dois tipos distintos de *pile-up*. Aquele que é formado nos estágios iniciais de deformação elástica do InP, que é atribuído a deformação plástica da camada de óxido nativo presente na superfície; e o *pile-up* observado em indentações no regime de deformação plástica do InP, que é o resultado de fluxo vertical de material, ou seja, de discordâncias decorrentes do processo de deformação plástica com vetor de Burgers não paralelo à superfície do cristal³⁰.

Na figura 7.5 indentações realizadas com força de 3000 μN geram deformação plástica no InP com formação de *pile-up* ao redor desta. É possível observarmos que o *pile-up* não se distribui homogeneamente ao redor da impressão residual, independentemente da orientação da ponta. O *pile-up* aparece sempre alinhado com as direções $\langle 110 \rangle$ do cristal de InP.

O processo de deformação mecânica do InP, como visto no capítulo 2, acontece através do escorregamento dos planos $\{111\}$ nas direções $\langle 110 \rangle$. Uma vez que a direção de escorregamento das discordâncias é a direção $\langle 110 \rangle$, é esperado que o *pile-up* ocorra alinhado com essas direções do cristal, como foi observado nas imagens de AFM apresentadas na figura 7.5.

Independentemente da geometria da ponta, o *pile-up* segue as direções $\langle 110 \rangle$ do cristal de InP devido ao seu processo de deformação plástica.

E. Fissuras (bandas de deslizamento)

Na figura 7.6 pode-se notar o aparecimento de pequenas fissuras iniciadas na região deformada plasticamente do InP. As fissuras aparecem sempre alinhadas com a direção $[01-1]$ do cristal de InP. Sua altura é muito pequena, tornando difícil medi-la através das imagens de AFM. Elas são dificilmente observadas nas imagens de topografia, sendo mais bem visualizadas nas imagens do sensor. Na figura 7.7 abaixo é possível estimar a altura de uma fissura a partir da imagem de topografia da indentação observada na figura 7.6b.

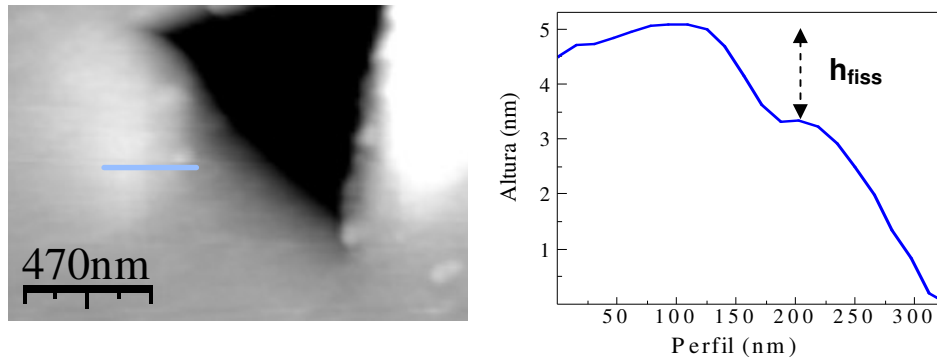


Figura 7.7. (a) Detalhe da imagem de AFM mostrando uma indentação com fissuras aparentes ao redor desta. (b) perfil de altura utilizado para estimar a altura de uma fissura.

A altura da fissura h_{fiss} pode ser estimada em ~ 1.6 nm. Nossos resultados indicam que essas fissuras são, na verdade, discordâncias que acabam na superfície do cristal, conhecidas como bandas de deslizamento.

Como visto no capítulo 2, existem dois tipos possíveis de discordâncias que aparecem nas estruturas zinblende: aquelas onde a linha da discordância é formada por átomos de In, chamada de α , e a formada por átomos de fósforo, chamada de β . Por serem formadas por diferentes átomos, elas possuem velocidades distintas de propagação, que dependem da temperatura, dopante do material e tensão aplicada.

Olhando para a superfície do InP (100), vemos os planos (111) e (1-1-1) que são formados por átomos de índio; e os planos (11-1) e (1-1-1) que são formados por átomos de fósforo.

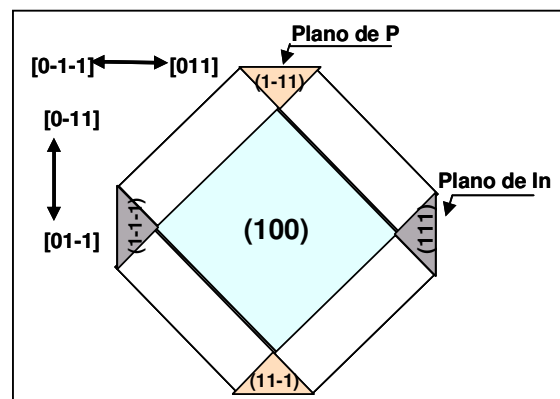


Figura 7.8. Esquema mostrando o substrato de InP ressaltando seus planos e direções cristalinas.

Podemos concluir que as fissuras são resultado de discordâncias tipo α que encontraram a superfície do InP.

7.5 Conclusões

Neste capítulo foi apresentado um estudo da deformação mecânica do InP causada a partir de nanoindentações utilizando uma ponta Berkovich. As indentações foram realizadas com a ponta orientada em diferentes direções do InP, utilizando diferentes forças máximas de indentação. Uma análise da dependência do processo de deformação com a geometria do indentedor, orientação do cristal, força aplicada e profundidade de penetração foi realizada. Não foi observada nenhuma dependência das medidas das propriedades mecânicas do InP com a orientação da ponta Berkovich nas indentações. A deformação plástica da camada de óxido nativo, enquanto o InP se deforma elasticamente, é observada para indentações com a ponta Berkovich de forma similar às medidas realizadas com a ponta conosférica apresentadas no capítulo 6. O processo de deformação mecânica do InP com a ponta Berkovich, embora pareça contínuo, apresenta descontinuidades para indentações realizadas com altas forças, que são associadas a sucessivos escorregamentos de planos $\{111\}$ seguidos de travamento das discordâncias. A presença de *pile-up* e fissuras ao redor da indentação orientados nas direções $\langle 110 \rangle$ do InP sugere a observação de fluxo vertical de material decorrente do processo de deformação e de discordâncias que encontram a superfície do cristal.