

4

A física da nanolitografia em semicondutores cúbicos

O mecanismo de deformação em cristais de InP após riscarmos a superfície, com o uso do AFM, usando diferentes forças é estudado nesse capítulo. A microestrutura dos defeitos gerados após a nanolitografia foi estudada com o uso do MET. Riscos ao longo das direções cristalográficas $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ foram realizados em cristais de InP com superfície (100) com o uso de uma ponta de diamante do AFM com força normal variando de 7 a $120\mu\text{N}$.

4.1. Introdução

Nanoestruturas de InP têm sido intensivamente estudadas para aplicações em dispositivos opto eletrônicos devido à suas promissoras propriedades físicas e ópticas. Existem vários métodos de fabricação de nanoestruturas semicondutoras, sendo o mais popular o crescimento auto-organizado. Uma alternativa é realizar o crescimento auto-organizado em substratos litografados, de forma a se controlar a posição de crescimento das nanoestruturas. Os defeitos mecânicos introduzidos pelo processo de nanolitografia podem ser utilizados para esse fim como já foi demonstrado por nosso grupo²⁹. Por essa razão é de grande interesse o estudo dos defeitos induzidos na superfície devido a uma força externa aplicada.

Nesse capítulo reportamos o estudo da microestrutura da deformação após realizarmos riscos nanométricos numa superfície (100) do InP ao longo de diferentes direções cristalográficas e usando diferentes forças normais.

4.2. Procedimentos experimentais

Um AFM foi utilizado para riscar a superfície do cristal com o uso da ponta de diamante com características apresentadas anteriormente. Como mostramos

na figura 4.1, dois conjuntos de amostras foram riscados periodicamente com o uso de forças de 7 μN , 15 μN , 30 μN , 60 μN e 120 μN ao longo das direções cristalográficas: $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$.

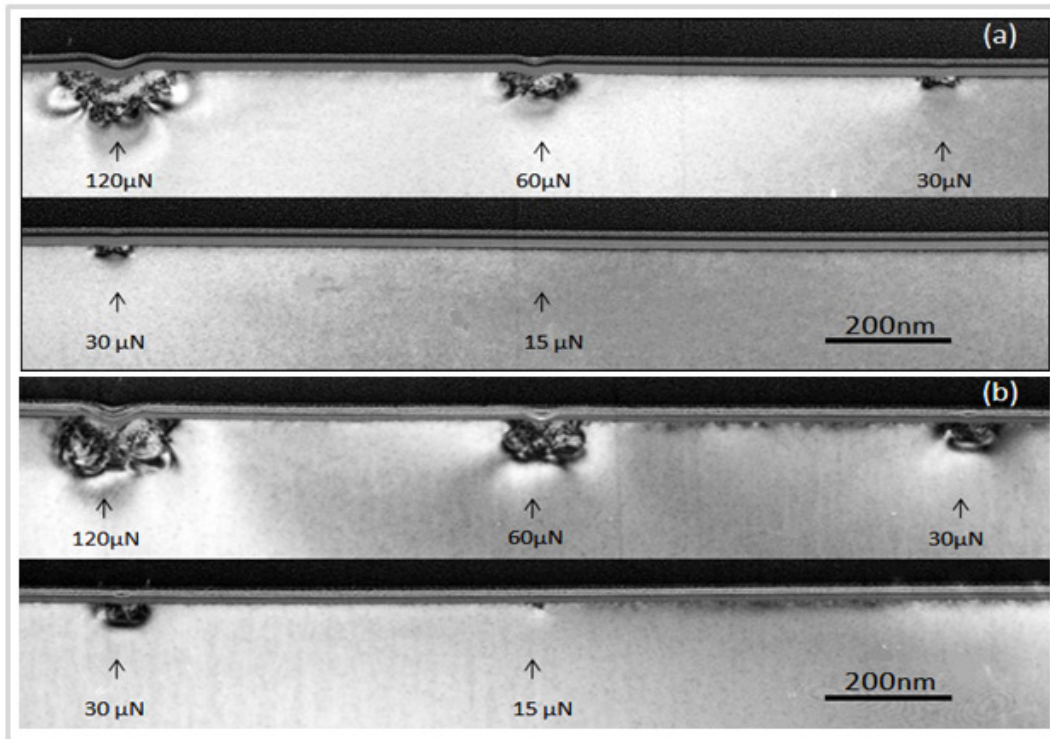


Figura 4.1 - Imagens de TEM mostrando a estrutura dos defeitos gerados por riscos feitos ao longo da direção (a) $\langle 100 \rangle$ e (b) $\langle 110 \rangle$. As imagens foram feitas com um vetor de difração $g = (002)$.

O AFM utilizado nesse trabalho, nos dá a possibilidade de escrever um script que nos permite controlar a posição relativa entre ponta e amostra, além de controlar a força que a ponta faz na amostra, sendo possível assim, escrever um script que litografasse na superfície o padrão desejado. O script foi feito de modo que o padrão litografado era formado por 4 conjuntos de 5 riscos, cada risco feito com uma força normal : 7 μN , 15 μN , 30 μN , 60 μN e 120 μN , e separados de aproximadamente 700nm. Um esquema de como os riscos foram feitos na superfície é mostrado na figura 4.2.(a). Na figura 4.2.(b) temos uma imagem do AFM mostrando o padrão riscado na superfície.

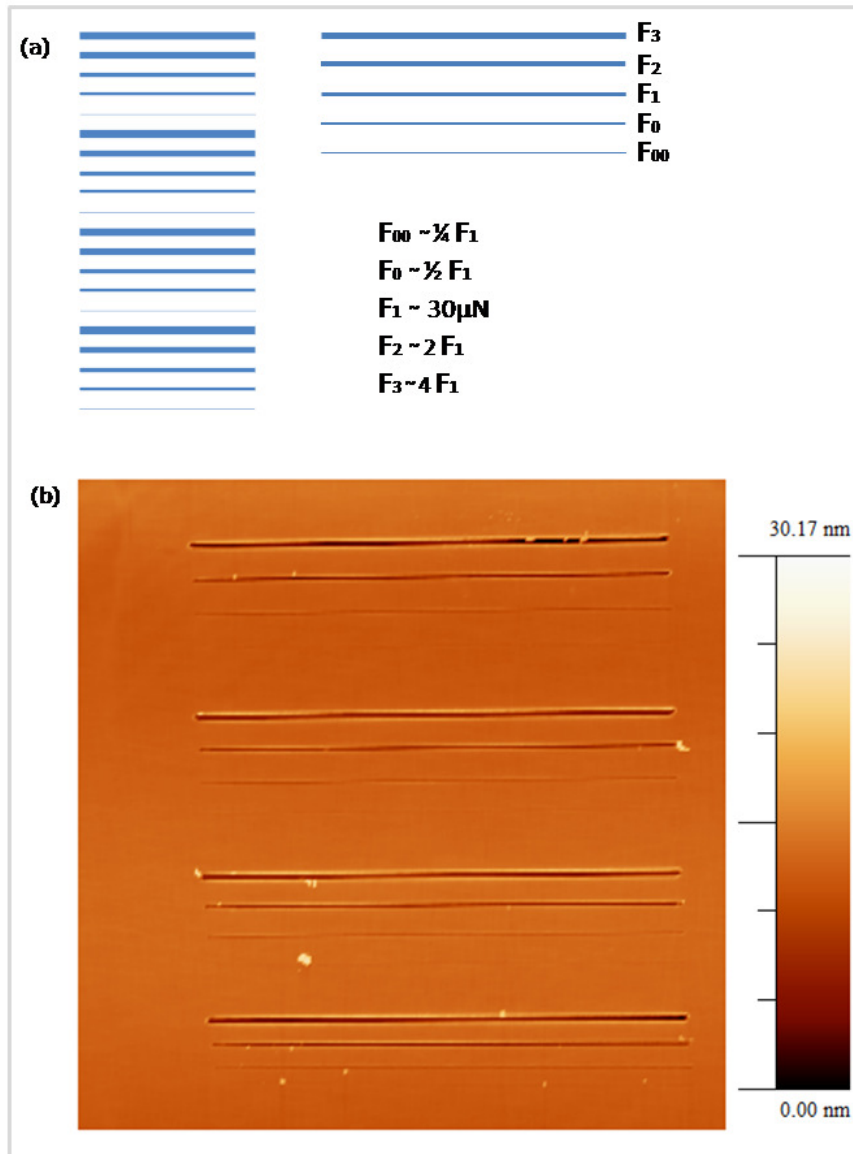


Figura 4.2—(a) Esquema mostrando o padrão de riscos feitos no substrato de InP. (b) Imagem de AFM do padrão de riscos.

A microestrutura da deformação plástica da superfície foi observada com o uso do MET.

4.3. Resultados

A figura 4.1 mostra uma série de imagens de MET de seção transversal tiradas seqüencialmente. A figura 4.1.(a) representa o cristal de InP riscado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, e a figura 4.1.(b) representa o cristal de InP riscado ao

longo da direção $\langle 110 \rangle$. Quando o cristal de InP é riscado ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, deformação plástica começa a aparecer quando a força normal alcança $30 \mu\text{N}$; enquanto deformação plástica começa para força em torno de $15 \mu\text{N}$ para riscos feitos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. Esse fenômeno confirma que para forças suficientemente baixas, um risco pode causar somente deformação elástica e perdas de energia por fricção, não deixando nenhuma marca na superfície do cristal. Na medida em que a força vai aumentando, deformação plástica ocorre devido à geração e movimento de discordâncias ao longo dos planos de escorregamento. Para forças ainda maiores, a ponta penetra no material, causando significativa deformação plástica, endurecimento e fratura do material como descrito no esquema da figura 4.3.

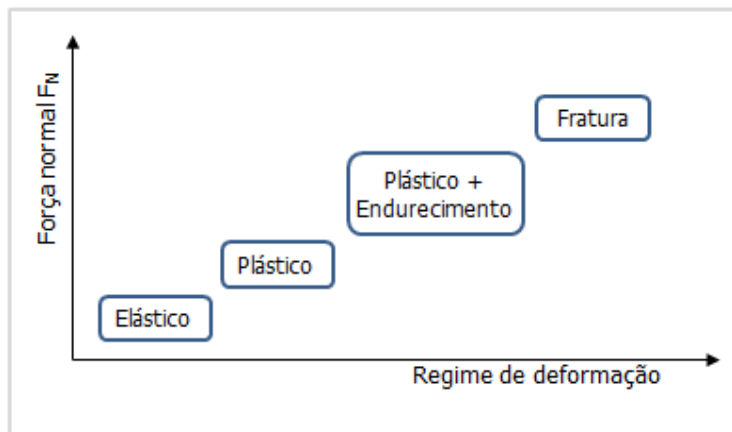


Figura 4.3 – Esquema mostrando as mudanças no regime de deformação ao aumentarmos a força normal aplicada durante o processo de risco.

Acontece que para riscos feitos ao longo de diferentes direções cristalográficas, o ponto crítico entre deformação elástica e deformação plástica é diferente, de acordo com a figura 4.1, sendo abaixo de $15 \mu\text{N}$ para riscos feitos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ e abaixo de $30 \mu\text{N}$ para riscos feitos ao longo da direção $\langle 100 \rangle$. A figura 4.4 mostra uma série de imagens para comparação da estrutura dos defeitos produzidos ao longo das duas direções cristalográficas.

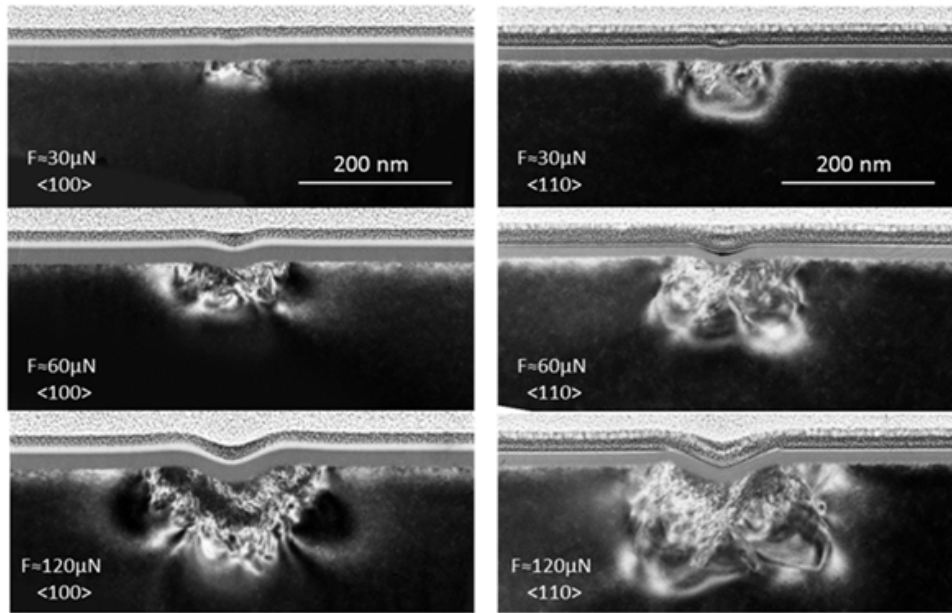


Figura 4.4 - Imagens de MET mostrando a comparação entre a estrutura dos defeitos para riscos feitos ao longo das duas direções, usando diferentes forças.

Primeiramente, a partir dessas imagens, podemos observar uma estrutura de defeitos simétrica no formato que lembra uma borboleta com diferentes tamanhos para diferentes forças aplicadas. A partir dessas imagens, também é observado que a profundidade de propagação dos defeitos é menor para a amostra riscada ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ do que para a amostra riscada ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. Enquanto nas amostras riscadas ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ essa profundidade é de aproximadamente 40 nm, 80 nm e 145 nm para forças de 30 μN , 60 μN e 120 μN respectivamente, nas amostras riscadas ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ as profundidades de propagação dos defeitos é de aproximadamente 70 nm, 130 nm e 170 nm para as forças de 30 μN , 60 μN e 120 μN respectivamente. Isso mostra que ao riscar a superfície do cristal ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, é mais fácil produzir deformação plástica do que ao riscar na direção $\langle 100 \rangle$. Essa diferença na profundidade de propagação dos defeitos é comparativamente maior para forças mais baixas. Quando a força aumenta para 120 μN , a diferença na profundidade de propagação dos defeitos para riscos feitos ao longo de diferentes direções é comparativamente menor.

A figura 4.5 mostra uma série de perfis obtidos de imagens de AFM. A partir dessa figura podemos ver que a profundidade dos riscos é similar para riscos feitos ao longo das duas direções quando a força é pequena como 30 μN . Quando a força é aumentada, a profundidade dos riscos feitos ao longo da

direção $\langle 110 \rangle$ é menor do que a profundidade dos riscos feitos ao longo da direção $\langle 100 \rangle$.

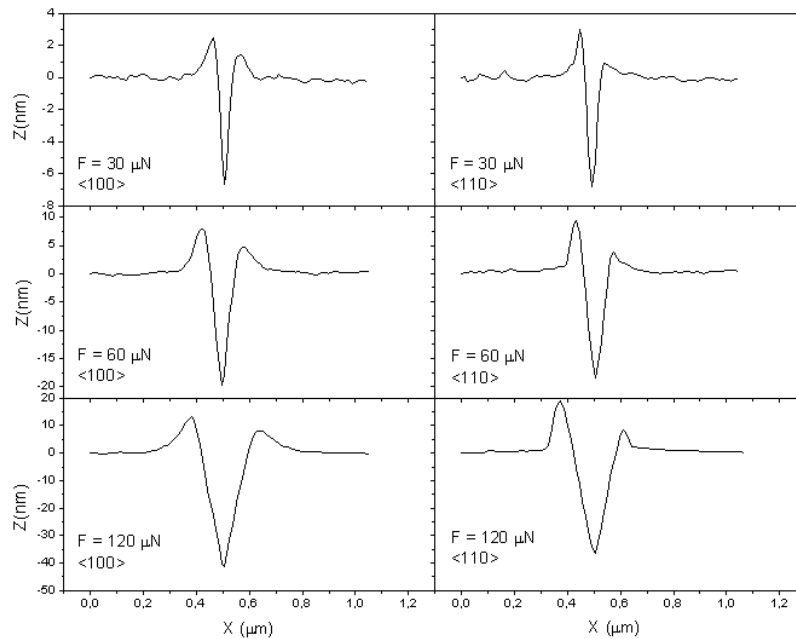


Figura 4.5 – Perfis obtidos de imagens de AFM de riscos feitos com diferentes forças e ao longo de diferentes direções.

Essa diferença nas profundidades dos riscos feitos ao longo de diferentes direções e usando diferentes forças também pode ser visto na figura 4.6, que mostra um gráfico da profundidade dos riscos em função da força normal aplicada.

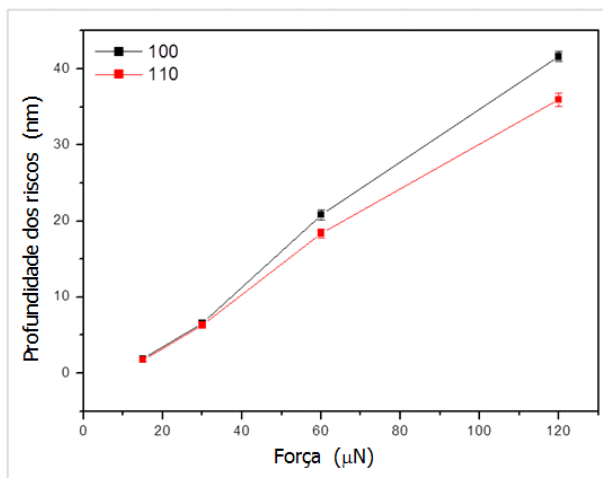


Figura 4.6 - Gráfico da profundidade dos riscos em função da força normal aplicada.

A figura 4.7 apresenta uma série de imagens de AFM mostrando a diferença na morfologia dos riscos para riscos feitos com diferentes forças e ao longo de diferentes direções.

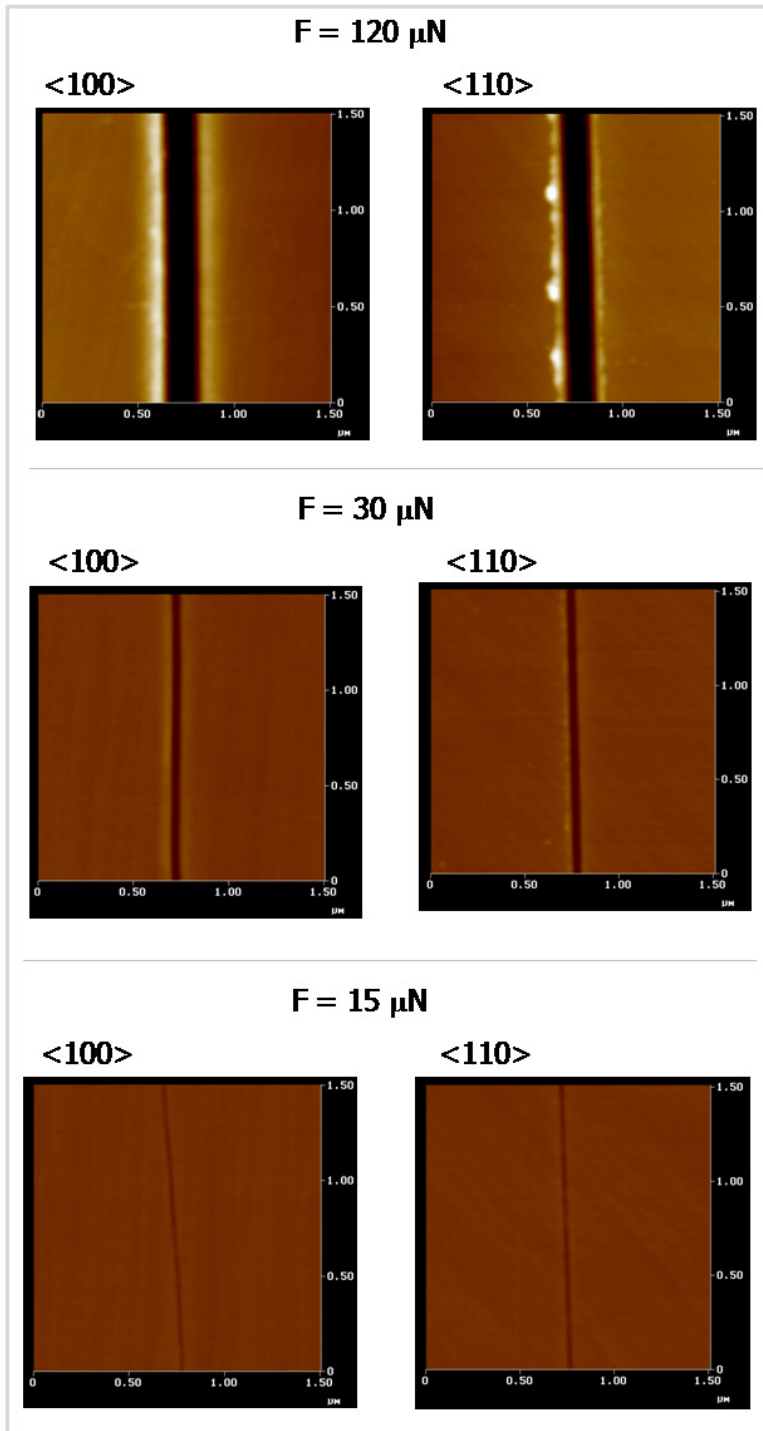


Figura 4.7 – Imagens de AFM de riscos feitos com diferentes forças e ao longo de diferentes direções.

A partir dessas imagens de AFM podemos observar um maior acúmulo de material do lado esquerdo dos riscos, o que também pode ser observado nos perfis da figura 4.5. É possível observar também que a morfologia dos riscos parece diferente para riscos feitos ao longo das diferentes direções. Nos riscos feitos ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ podemos observar nas laterais do risco, linhas regulares de escorregamento fazendo 45° com a direção riscada, enquanto para riscos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ observamos rachaduras irregulares nas laterais. O uso da força de $7 \mu\text{N}$ não foi capaz de riscar a superfície em nenhuma das direções, enquanto para forças maiores foi possível observar um risco na superfície, como visto nas imagens de AFM. Esse fato parece contrastar com o que foi concluído anteriormente das imagens do MET, já que foi visto que com o uso da força de $15 \mu\text{N}$, deformação plástica só ocorreu para riscos feitos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. Entendemos que no caso do risco feito ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, a força de $15 \mu\text{N}$ foi suficiente para riscar somente a camada de óxido resultante da exposição do substrato ao ambiente, não gerando deformação plástica no substrato. É interessante observar também na figura 4.6 os degraus na superfície do InP decorrentes do desvio de 0.2° na orientação da superfície (100) do substrato utilizado.

4.4. Análise dos resultados

Quanto ao porque da deformação plástica ter sido observada para forças mais baixas em riscos feitos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ do que em riscos feitos ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, nossa interpretação se baseia na diferença da geometria dos planos de escorregamento do InP ao riscarmos ao longo das duas direções. Como já dito no capítulo 2 dessa dissertação, ao aplicarmos uma tensão externa a um material cristalino, uma tensão cisalhante resolvida é sentida em cada um dos planos do cristal. Se um indentador é usado para produzir tensão nos planos do InP, os quatro planos de escorregamento $\{111\}$ vão experimentar a mesma tensão resolvida. No caso do nosso experimento, uma ponta de diamante de AFM foi usada para riscar a superfície, e dependendo da direção ao longo do qual o risco é feito, a tensão experimentada é diferente para cada um dos quatro planos. Ao aplicarmos uma força normal no plano (100) do InP, os planos e vetores de burgers possíveis de serem ativados são os

mostrados na figura 4.8.(a), fazendo com que os quatro planos $\{111\}$ possam escorregar nas direções indicadas pelas setas em azul.

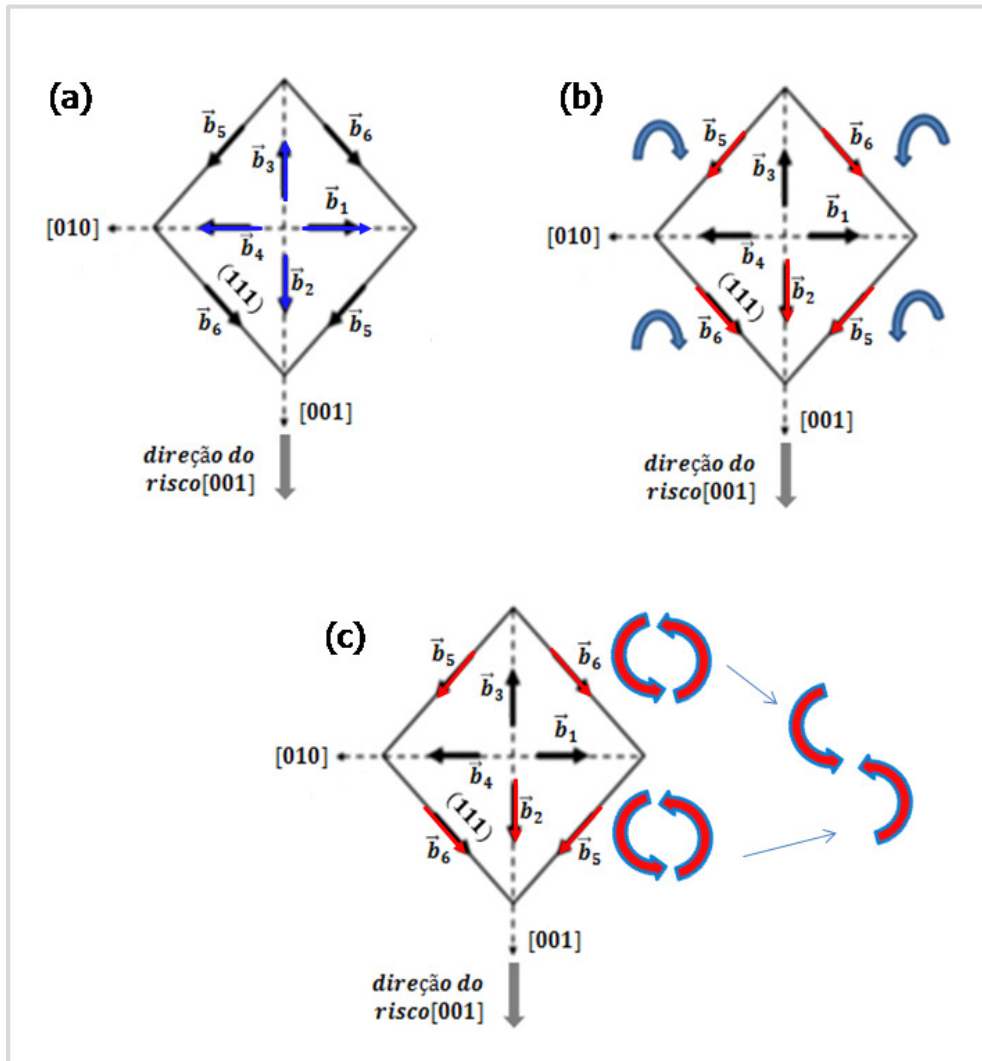


Figura 4.8 - Esquema mostrando a geometria dos planos de escorregamento do InP ao riscar ao longo da direção $\langle 100 \rangle$.

Ao aplicarmos a força lateral na direção $\langle 100 \rangle$, as direções de escorregamento indicadas pelas setas vermelhas na figura 4.8.(b) podem ser ativadas. O que acreditamos que pode estar acontecendo, é que o escorregamento dos planos ativados pela força lateral seja responsável pela rotação de planos nas laterais dos riscos em direção ao centro do risco, indicada pelas setas azuis na figura 4.8.(b). (rotação esta que seria a responsável pela estrutura dos defeitos num formato que lembra uma borboleta observada nas imagens de MET). Ao analisarmos a rotação de dois planos na mesma lateral do risco, como por exemplo, a lateral direita (figura 4.8.(c)), veremos que o fato dos

dois planos rodarem no mesmo sentido faz com que possa ocorrer um travamento entre os planos, travamento esse que impede subseqüentes rotações e a propagação das discordâncias, dificultando a deformação plástica.

Ao olharmos o que acontece ao riscarmos na direção 110, a componente da força normal pode ativar os quatro planos {111} nas direções indicadas com as setas azuis na figura 4.9.(a), enquanto a força lateral pode ativar o escorregamento dos planos nas direções indicadas pelas setas vermelhas na figura 4.9.(b).

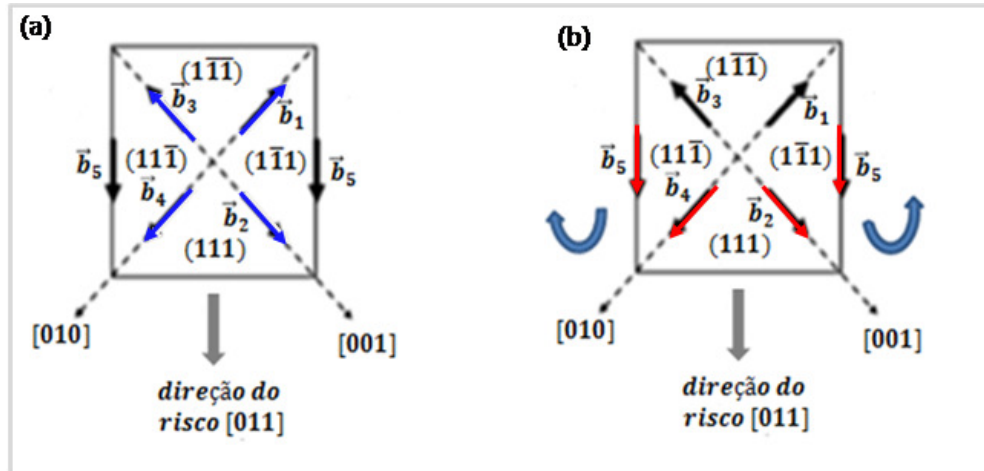


Figura 4.9 - Esquema mostrando a geometria dos planos de escorregamento do InP ao riscar ao longo da direção $\langle 110 \rangle$.

Da mesma forma que no caso do risco feito ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, acreditamos que uma rotação dos planos nas laterais do risco esteja ocorrendo em direção ao centro do risco devido à força lateral aplicada, mas dessa vez não ocorre o travamento de planos, justificando então o porquê de ter sido observado que é mais fácil produzir deformação plástica ao riscar ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ do que na direção $\langle 100 \rangle$.

Essa facilidade em se produzir deformação plástica ao riscar ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ em comparação a riscar ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, justifica também o fato de termos observado na figura 4.4 que a profundidade de propagação dos defeitos é maior quando riscamos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. Quanto ao porque da diferença na profundidade de propagação dos defeitos ser menor quando a força é aumentada para $120 \mu\text{N}$, o que achamos que acontece, é que devido à uma maior deformação plástica ao riscarmos na direção 110, para forças mais altas uma maior recuperação elástica ocorre devido à maior tensão elástica acumulada ao redor do volume da região de defeitos. Essa maior recuperação elástica faria com que uma quantidade do material seja empurrada

em direção à superfície devido à energia armazenada elasticamente num grande volume, produzindo o surgimento de planos escorregados na superfície. Essa hipótese foi reforçada ao observarmos essa quantidade de material que foi empurrada em direção à superfície como um volume na forma de um triângulo invertido bem abaixo da área de contato entre ponta e superfície, que pode ser visto em maiores detalhes nas figuras 4.10.(a) 4.10.(c). Esse fenômeno não foi observado para riscos ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, mesmo para as forças mais altas, como pode ser visto na figura 4.10.(b).

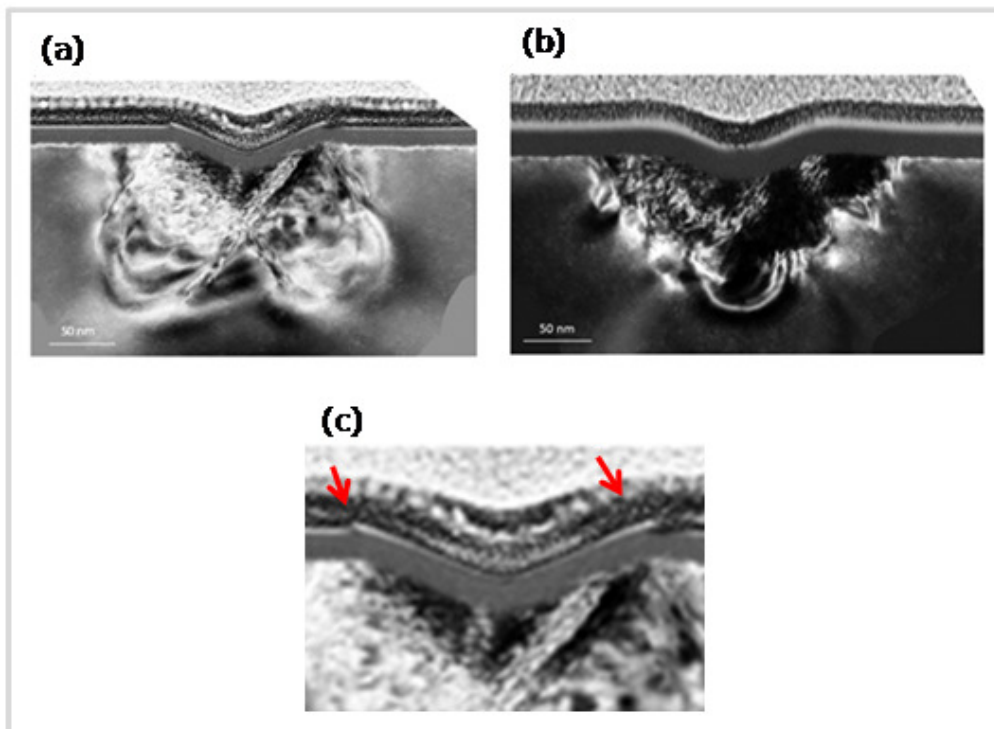


Figura 4.10 - Imagens dos defeitos gerados por riscos feitos com uma força normal de 120 μN ao longo das direções (a) $\langle 110 \rangle$ e (b) $\langle 100 \rangle$. (c) Imagem magnificada mostrando uma quantidade de material empurrada em direção à superfície.

A partir das imagens de MET, é possível observar que o formato da região com defeitos para riscos ao longo de direções diferentes parece ser diferente, principalmente para forças maiores. Esse resultado também pode ser explicado pela geometria dos planos de escorregamento do InP. Quando riscamos ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, os planos de ambos os lados do risco tendem além de escorregar, formando loops de discordâncias, a rotacionar em direção ao centro do risco formando uma estrutura de defeitos simétrica com o formato de borboleta. Quando riscamos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ a situação é diferente, já que os dois planos $\{111\}$, cada um de um lado do risco, experimentam tensões de cisalhamento diferentes do que os outros dois planos posicionados ao longo

do risco. Ao riscarmos nessa direção, os dois planos ao longo do risco tendem a escorregar enquanto os outros dois planos nas laterais dos riscos tendem, além de escorregar, a rotacionar em direção ao centro do risco, gerando uma rotação da rede na direção do avanço do risco. O escorregamento dos quatro planos produz uma região de defeitos num formato triangular bem abaixo do risco, enquanto a rotação dos planos nas laterais do risco é responsável pela estrutura de defeitos simétrica no formato de borboleta. Na medida em que a força normal é aumentada, a tensão elástica acumulada ao redor da área com defeitos chega a um valor limite, fazendo com que uma quantidade do material, em formato triangular, seja empurrada em direção à superfície assim como o mostrado na figura 4.10.(c).

Sobre a diferença na profundidade dos riscos feitos ao longo das diferentes direções, acreditamos que essa seja devido à maior recuperação elástica associada à maior deformação plástica vista em riscos feitos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$. E devido a essa maior recuperação elástica, para forças altas, a profundidade final do risco medida é menor para a direção $\langle 110 \rangle$ do que para a direção $\langle 100 \rangle$. É interessante observar que, apesar de nas imagens de MET termos observado que a profundidade de propagação dos defeitos para riscos feitos com a força de 30, ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, é bem maior do que para riscos feitos com a mesma força ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, a profundidade final dos riscos feitos ao longo das duas direções é similar (figura 4.5). O que acreditamos que pode estar acontecendo, é que ao riscarmos ao longo da direção $\langle 100 \rangle$, devido ao travamento de planos que ocorre ao riscarmos nessa direção, podemos estar ativando outros mecanismos de deformação como endurecimento e fratura que podem ser os responsáveis por arrancar uma quantidade de material do risco, fazendo com que a profundidade final dos riscos fosse similar nas duas direções. Quanto ao porquê de termos observado nos perfis dos riscos e nas imagens de AFM, um maior acúmulo de material do lado esquerdo do risco, acreditamos que pode ter sido provocado pelo fato da ponta do AFM não estar perfeitamente alinhada com a normal à superfície.

4.5. Conclusões

Nesse capítulo foi estudada a deformação mecânica ao riscarmos o InP (100) com o uso do AFM utilizando forças normais variando de 7 μN a 120 μN e em duas direções cristalográficas diferentes: $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$. Foi visto que para

riscos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, deformação plástica começou a acontecer para uma força normal de $15 \mu\text{N}$, enquanto para riscos ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ deformação plástica aconteceu para forças a partir de $30 \mu\text{N}$. A partir das imagens do MET concluímos que é mais fácil produzir deformação plástica quando riscamos na direção $\langle 110 \rangle$ do que na direção $\langle 100 \rangle$, o que associamos às diferenças na geometria dos planos de escorregamento para riscos feitos ao longo das diferentes direções. Uma quantidade de material empurrada em direção à superfície foi observada para força normal de $120 \mu\text{N}$ apenas em riscos na direção $\langle 110 \rangle$, o que entendemos ser devido à tensão elástica acumulada ao redor da área com defeitos, devido à maior deformação plástica. Uma quantidade de material empurrada em direção à superfície foi observada para força normal de $120 \mu\text{N}$ apenas em riscos feitos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$, o que associamos à tensão elástica acumulada ao redor da área com defeitos, devido à maior deformação plástica. Com o uso do AFM foi visto que riscos na direção $\langle 110 \rangle$ são menos profundos do que riscos na direção $\langle 100 \rangle$, o que entendemos ser devido à maior recuperação elástica associada à maior deformação plástica para riscos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$.