

Nanoindentación basada en espectroscopia de fuerzas con un microscopio de fuerza atómica

Nanoindentation based on force spectroscopy with an atomic force microscope

Mauricio Arroyave Franco¹

Recepción: 11-may-2008/Modificación: 21-jul-2008/Aceptación: 24-jul-2008
Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

Resumen

Se presenta la implementación de un método para indentar superficies rígidas a nanoescala utilizando un microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*–AFM). Ésta se basa en el modo de espectroscopia de fuerzas (*Force Spectroscopy*–FS) que usualmente se encuentra disponible en los AFM, la cual permite generar un movimiento vertical de la punta AFM sin desplazamiento lateral. Se hizo necesario caracterizar la fuerza aplicada por el AFM para producir la indentación a través de la determinación del factor de sensibilidad de la viga AFM. Se pudieron obtener curvas de fuerza versus desplazamiento, características de los sistemas para nanoindentación dinámica *Depth-Sensing Indentation* (DSI), sin embargo estas curvas no son aptas para diagnóstico de propiedades mecánicas por el método de Oliver & Pharr. Fueron generadas huellas de indentación del orden de 1 nm de profundidad sobre silicio policristalino y del orden de 50 nm de profundidad sobre aluminio aleado 6261. Estos resultados son prometedores en aplicaciones con materiales de la era de la nanotecnología que deben ser evaluados en dichas escalas.

Palabras claves: fuerza atómica, espectroscopia de fuerzas, nanoindentación.

¹ Magíster en ciencias físicas, marroya5@eafit.edu.co, profesor, departamento de Ciencias Básicas, Universidad EAFIT, Medellín–Colombia.

Abstract

An implementation of the method for surface indentation based on Atomic Force Microscopy (AFM), is presented. The implementation was done using the Force Spectroscopy (FS) usually enabled on this instruments which allow vertical movement of the AFM tip without lateral displacement. Determination of the sensitive factor of the AFM cantilever was necessary to know the applied forces in the indentation process. Force versus depth curves similar to Depth-Sensing Indentation (DSI) curves were obtained however these cannot be used for mechanical diagnostics with Oliver & Pharr method. Indentations about 1 nm and 50 nm of depth on polycrystalline Silicon and 6261 Aluminium alloy respectively were produced. These open important applications in materials nanotechnology.

Key words: atomic force, force spectroscopy, nanoindentation.

1 Introducción

La prueba de indentación es un método que consiste esencialmente en someter a deformación controlada un material cuyas propiedades mecánicas, como el modulo de elasticidad y la dureza, no se conocen; con ayuda de un indentador más duro hecho de un material del que sí se conocen tales propiedades. La nanoindentación es una prueba de indentación en la cual las escalas de deformación están en el orden de los nanómetros (10^{-9} m). La dureza de un material puede ser evaluada de manera directa a partir de las características de la huella de indentación, como la profundidad o la área; además, otras propiedades como el modulo elástico, la resistencia a la fractura y las propiedades viscoelásticas, también pueden ser obtenidas con pruebas de indentación.

En la actualidad, el campo de aplicación más prominente de la nanoindentación es la tecnología de capas, en la cual son desarrolladas estructuras de película o recubrimiento de pocos nanómetros de espesor, sobre una gama amplia de materiales base, con propiedades mecánicas muy variadas. El conocimiento preciso de las propiedades mecánicas del material de la capa puede obtenerse con el uso de técnicas de indentación, siempre que las profundidades de penetración no sobrepasen, por norma, una décima del espesor total de la película; es decir escasos nanómetros [1, 2]. Las dimensiones de una huella de nanoindentación son difíciles de medir por métodos de imagen como se hace convencionalmente, por esta razón se han desarrollado métodos que no

necesitan hacer imagen de la huella para realizar los cálculos mecánicos [1]; estas técnicas son conocidas como DSI e *Instrumented Indentation Testing* (IIT). No obstante, es posible utilizar las características instrumentales de un sistema de microscopía de fuerza atómica AFM, para producir de manera indirecta nanodeformación en materiales medianamente rígidos, a través de una subtécnica de AFM denominada espectroscopia de fuerzas. La espectroscopia de fuerzas (FS) consiste en adquirir una curva de fuerza en función de la distancia $F(z)$ entre la punta AFM y la superficie bajo análisis en un único punto de la muestra por vez, es decir, no se ejecuta el escaneo o barrido, por esta razón el resultado es una curva y no una imagen. La ventaja asociada radica en que inmediatamente después de la adquisición de la curva, se puede volver al modo de imagen por barrido y obtener una imagen de alta resolución en el punto exacto en donde fue tomada.

En este trabajo se presenta la implementación de un método para producir indentaciones a nanoescala de materiales rígidos, como el aluminio y el silicio, utilizando un microscopio AFM comercial que puede operar en el modo FS.

2 Fundamentos

Para desarrollar las relaciones entre las medidas de indentación y las propiedades mecánicas se han usado diferentes modelos, los cuales describen el contacto entre dos materiales elásticos. Uno de ellos es el modelo Hertziano, en donde dos esferas elásticas de radios R_1 y R_2 hacen contacto en un punto; si se hace tender R_1 hacia infinito y a R_2 se le da un valor, entonces se obtiene una geometría de contacto de una esfera de radio R indentando una superficie plana. Si se aplica carga, la superficie se deforma y el radio de contacto, r , se incrementa con la profundidad de penetración, z , de acuerdo con la relación Hertziana $r = (R \cdot z)^{\frac{1}{2}}$; liberando la carga, la área de contacto disminuye hacia el punto inicial de contacto. Este modelo fue mejorado posteriormente con la teoría JKR (Johnson, Kendal, Roberts) [3], la cual tuvo en cuenta las fuerzas atractivas de corto alcance cercanas a la región de contacto que pueden aumentar la área de indentación; y con la teoría DMT (Derjabin, Muller, Toporov) [4], que tuvo en cuenta las fuerzas atractivas de largo alcance que actúan fuera de la región de contacto; en general estos dos tipos de atracción pueden ocurrir y ambos pueden incluirse en un modelo semi

empírico. También existe una aproximación termodinámica, desarrollada por Maugis y Barquins [5], la cual tiene en cuenta la deformación viscoelástica del material indentado; estas teorías funcionan muy bien para bajas cargas de contacto, pero para altas cargas se retoma de nuevo el modelo Hertziano, el cual aproxima el comportamiento del contacto cuando la fuerza de contacto es relativamente más grande que las fuerzas superficiales. Entonces, para los estudios de nanoindentación con muestras e indentadores rígidos, las fuerzas locales pueden ser despreciadas y la respuesta mecánica del material en el régimen elástico puede ser modelada por la mecánica Hertziana [6, 7].

No obstante, el modelo Hertziano no tiene en cuenta otros efectos debidos a la geometría y a la deformación inelástica que pueden ser importantes para los procesos de nanoindentación; de hecho para la mayoría de análisis, la teoría de Hertz es reemplazada por un análisis de la indentación de medio elástico, tal como fue desarrollado por Sneddon [8], el cual encontró relaciones entre la profundidad de penetración, z , y la carga, P , para diferentes geometrías de indentador, obtenidas con

$$P = \frac{\xi E}{(1 - \nu^2)} z^m,$$

donde ξ es una constante que depende de la geometría de contacto, E es el módulo de Young del material indentado, ν es la relación de Poisson del material indentado, y m es un exponente de ley de potencias determinado del ajuste de la curva de P en función de z . Para el comportamiento característico de un cilindro plano, $m = 1$, para un paraboloides de revolución $m = 1,5$, y para un cono $m = 2$. Las pruebas de nanoindentación se hacen generalmente con elementos de geometría esférica o piramidal de tres o cuatro caras. Sin embargo, es más común el uso de indentadores piramidales de tres caras (tipo Berkovich) ya que permiten un control más preciso del proceso de carga que los piramidales de cuatro caras (tipo Vickers). En un indentador Berkovich la presión media de contacto se determina de una medida de profundidad plástica de penetración, h_p . Así, la área proyectada de contacto está dada por

$$A = 3\sqrt{3}h_p^2 \tan^2 \theta. \quad (1)$$

El ángulo θ se ha estandarizado para los indentadores Berkovich en un valor de $65,27^\circ$, entonces la presión media de contacto o dureza se determina

por

$$H = \frac{P}{24,56 h_p^2}, \quad (2)$$

con P , la carga aplicada en Newtons y H el índice de dureza Berkovich [9].

Un análisis detallado de la forma en que es obtenida una curva F versus D , permite establecer una analogía entre un sistema de nanoindentación por DSI y el microscopio AFM en modo de espectroscopia de fuerzas, es decir, en la obtención de tales curvas se puede diferenciar una etapa de acercamiento (carga) y una etapa de alejamiento (descarga) entre la punta y la muestra. En tal proceso entonces, se puede obtener una curva de carga (figura 1), en la cual se manifiesta el régimen atractivo seguido del régimen repulsivo, y una curva de descarga (figura 2), en la que se manifiesta el régimen repulsivo, seguido del régimen atractivo. La distancia máxima de movimiento vertical para la obtención de las dos curvas depende del tipo de escáner (sistema de piezobarrido) utilizado [2].

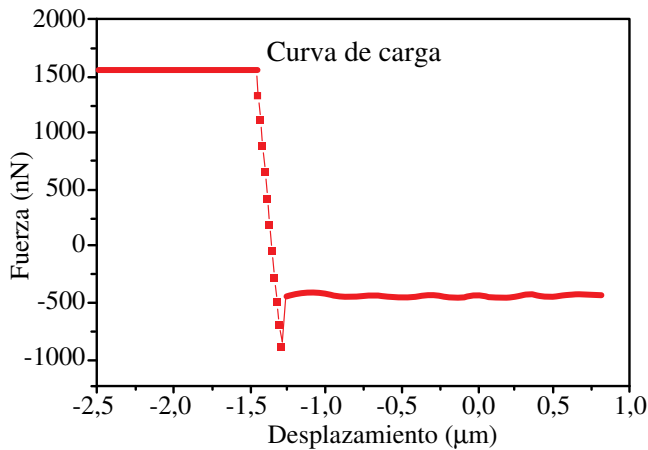


Figura 1: curva F versus D (carga)

La rigidez de la viga de la sonda AFM define el rango de fuerzas que es posible aplicar en la obtención de una curva F versus D , obsérvese (3). Si la rigidez del contacto entre la superficie y la punta es mayor que la rigidez de la

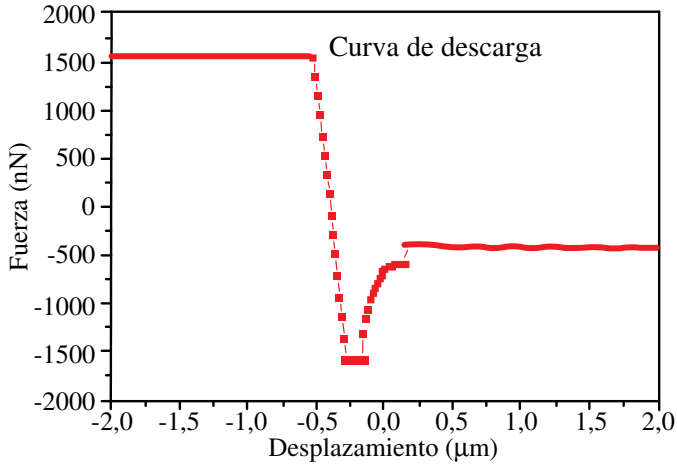


Figura 2: curva F versus D (descarga)

punta, entonces la viga será deformada hasta que se alcance el valor máximo de desplazamiento vertical del escáner; la curva F versus D tendrá de esta forma el valor máximo de pendiente, cuyo valor se conoce como factor de sensibilidad del cantilever, Σ [2],

$$F = K_c * \Delta z_t, \quad (3)$$

siendo Δz_t la deflexión del cantilever y K_c la rigidez o constante de resorte de la viga de la sonda AFM.

Si por el contrario la rigidez del contacto es menor que la rigidez de la punta, se producirá una indentación en la muestra cuya profundidad puede ser hallada con

$$\Delta Z_i = \Delta Z_p - \Delta Z_t \cos \alpha, \quad (4)$$

siendo Δz_i , la profundidad de la huella de indentación; Δz_p , el desplazamiento vertical del escáner tomado en cualquier punto de la curva de carga; y α , el ángulo de inclinación que tiene la viga en el soporte que la une al instrumento AFM. En el instrumento utilizado en este trabajo, α es igual a $14,5^\circ$.

3 Detalle experimental

El sistema AFM utilizado para realizar las medidas es un instrumento *multitarea Auto Probe CP* fabricado por *Park Scientific Instrument*, constituido por dos escáner piezoeléctricos de PZT, uno con una área de barrido máximo de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$, el cual permite un desplazamiento vertical máximo de $\pm 0,75\ \mu\text{m}$ ($1,5\ \mu\text{m}$ distancia neta), y el otro con una área de barrido máximo de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, con un desplazamiento vertical máximo de $\pm 3,9\ \mu\text{m}$ ($7,8\ \mu\text{m}$ distancia neta), el sistema de detección de posición de la punta es asistido por láser rojo (632 nm) y fotodetectores de dos y cuatro campos.

Para la obtención de las curvas de fuerza se utilizaron tres tipos distintos de cantilever, uno de baja rigidez ($1\ \text{N/m}$), otro de media rigidez ($14,14\ \text{N/m}$) y otro de alta rigidez ($208,65\ \text{N/m}$), en este último, la constante fue determinada a través de técnicas dinámicas por el fabricante y certificadas por el mismo con incertidumbres menores al 10%. El más rígido es una viga de acero, en cuyo extremo libre se encuentra un indentador piramidal de tres caras, de diamante, con ángulo apical de 60° y radio de curvatura menor a $10\ \text{nm}$.

Los materiales evaluados fueron piezas de $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ obtenidas de obleas de silicio policristalino pulido, y piezas del mismo tamaño de aluminio aleado 6261, pulidas mecánicamente con pasta de diamante de $0,25\ \mu\text{m}$.

3.1 Procedimiento de calibración de carga

Se utilizó una pieza de diamante ornamental pulida, ésta fue ubicada en el portamuestra del equipo AFM con sujeción mecánica para reducir los posibles movimientos laterales de la muestra durante el proceso de indentación. Se realizaron 21 medidas sobre la superficie de diamante, en las cuales se variaron básicamente los rangos de carga aplicada y el tiempo de aplicación de la carga, este último parámetro para analizar la estabilidad en el tiempo de las medidas de desplazamiento vertical del escáner, ya que para el tipo de material piezoeléctrico del que está construido el escáner, se ha reportado presencia de “*Creep*” con una dependencia temporal en la aplicación de la carga [10].

En la figura 3 se observa una curva típica V_t versus Z_p (V_t es el voltaje en el fotodetector debido a cierto ángulo de inclinación de la viga AFM, y Z_p

es la distancia entre la punta AFM y la superficie) tomada sobre diamante, de las diferentes obtenidas para calcular Σ ; el detalle de la curva muestra la componente adhesiva que se establece en la interacción diamante–diamante, no obstante en términos cuantitativos es casi despreciable. El calculo de Σ , se ha hecho solamente con la porción de la curva V_t versus Z_p que corresponde a régimen repulsivo o de contacto (expansión).

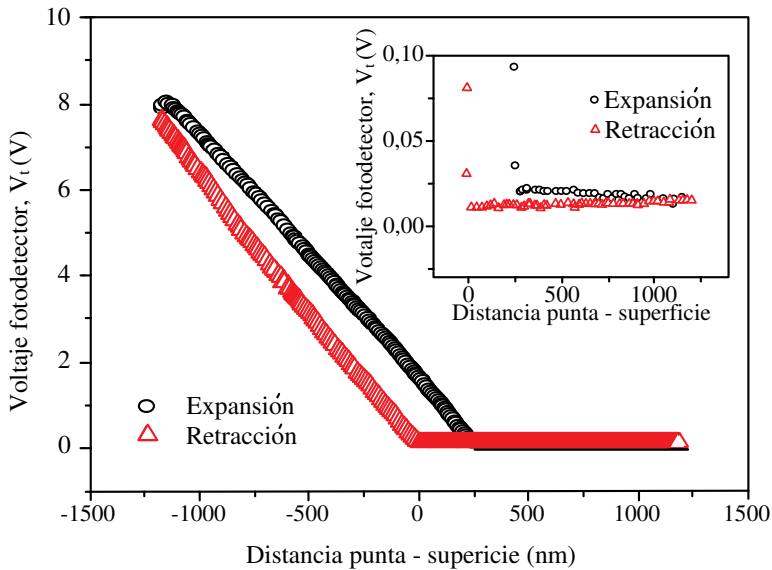


Figura 3: curva V_t versus Z_p adquirida sobre diamante

Durante las medidas también se han adquirido algunas imágenes AFM, antes y después de la obtención de la curva de fuerza, con el fin de verificar que no se presente deformación plástica en la superficie de diamante. El valor promedio obtenido para Σ en las diferentes curvas fue de 0,00687 voltios/nanómetro \pm 0,00009 V/nm. Con este valor de Σ puede ser obtenida la fuerza de interacción o fuerza aplicada por la viga AFM a la superficie durante la obtención de una curva F versus D , a través de (5).

$$F = K_c \frac{V_p}{\Sigma}. \tag{5}$$

4 Resultados y análisis

Se obtuvieron curvas F versus D a diferentes valores de carga para aluminio y silicio, el rango de cargas varió entre el 20 % y el 70 % de la capacidad máxima de carga aplicada, la cual está en función del desplazamiento máximo en Z del sistema de piezobarrido. Debido a que el intervalo de desplazamiento del escáner se define por conveniencia práctica entre un valor máximo negativo y un valor máximo positivo, con el fin de delimitar las zonas de repulsión y atracción en la interacción entre la punta del indentador y la superficie de la muestra. Es importante mencionar que los datos que se han tenido en cuenta corresponden únicamente al régimen repulsivo.

A partir de los datos F versus D generados por el AFM, y aplicando las ecuaciones (4) y (5) a estos, puede ser graficada la curva P versus δ (carga versus desplazamiento) (figura 4), que usualmente se obtiene en los sistemas DSI, no obstante, debe ser tenido en cuenta el efecto de la histéresis del escáner, para poder hacer coincidir el punto final de la carga, con el punto inicial de la descarga.

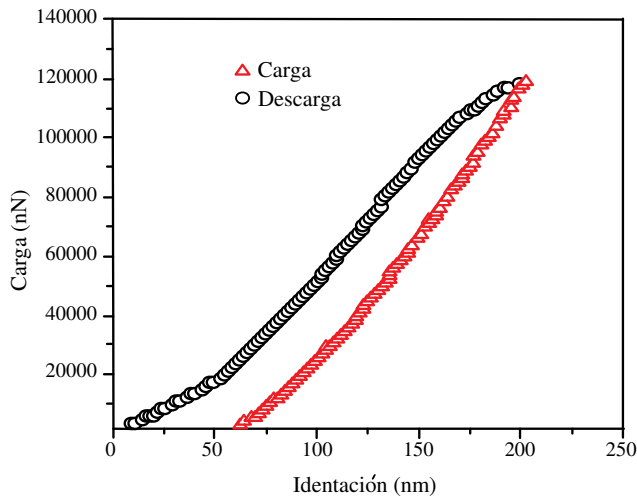


Figura 4: curva P versus δ obtenida sobre aluminio

La primera inflexión observada, tanto en la curva de carga como en la de descarga, obedece a la relación no lineal que se manifiesta entre la carga

y la deformación, tal como se esboza en los modelos teóricos presentados inicialmente. Sin embargo, la segunda inflexión, observada sólo en la curva de carga, es anómala y no se presenta en los experimentos DSI. Aparentemente se debe a efectos no lineales del escáner AFM en el punto de máxima elongación, estos efectos del material piezoeléctrico (PZT) del escáner, generan muchas complicaciones para obtener con regularidad las curvas P versus δ , esenciales en el método de Oliver & Pharr, razón por la cual no se recomienda éste, basado en las pruebas de indentación con AFM, para evaluar parámetros mecánicos como la dureza y el módulo de Young. Se sugiere, como alternativa, que se utilicen las profundidades de huella y los valores de carga máxima para hacer cálculos aproximados, vía la formulación presentada en el inicio de este trabajo en (1) y (2).

En la figura 5a), se observa una nanohuella de indentación en la superficie de aluminio, las medidas de profundidad de la huella obtenidas en el perfil topográfico dan como resultado 64,3 nm; claramente se observa una cantidad importante de apilamiento.

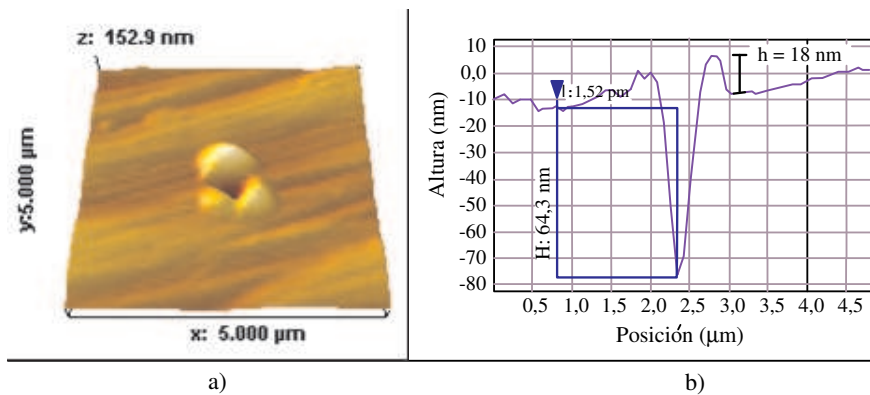


Figura 5: nanoindentación sobre aluminio a) imagen AFM de la nanohuella b) perfil topográfico de la huella ($h = 64,3$ nm, $Carga_{m\acute{a}x} = 86 \mu N$)

Debido al bajo orden dimensional de la profundidad de indentación, fue necesario aplicar una rutina de filtrado a las imágenes AFM tomadas después del proceso de nanoindentación, para tener una mejor apreciación visual de la huella (figura 6).

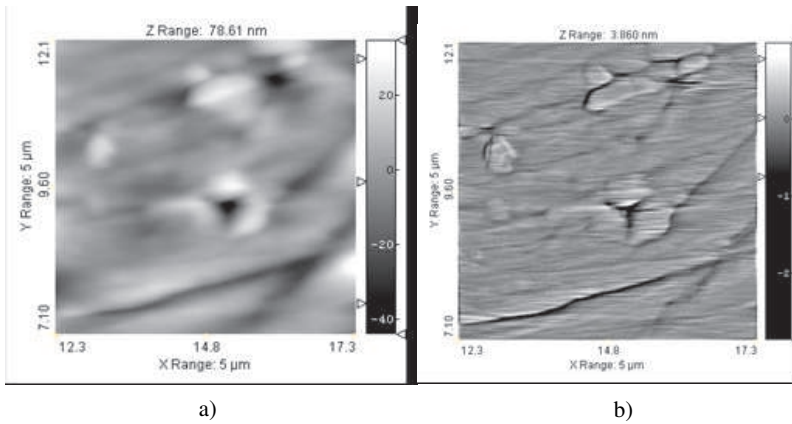


Figura 6: a) imagen AFM de nanohuella de indentación (aluminio, $h = 40$ nm). b) imagen filtrada

Las pruebas realizadas, sobre las muestras de silicio orientado, han mostrado la gran recuperación elástica del material, lo cual ha provocado que las impresiones plásticas sean de baja profundidad en comparación con el aluminio. En la figura 7 se muestra la imagen AFM de una huella de nanoindentación sobre silicio, así como un perfil topográfico donde se indica la profundidad de la misma.

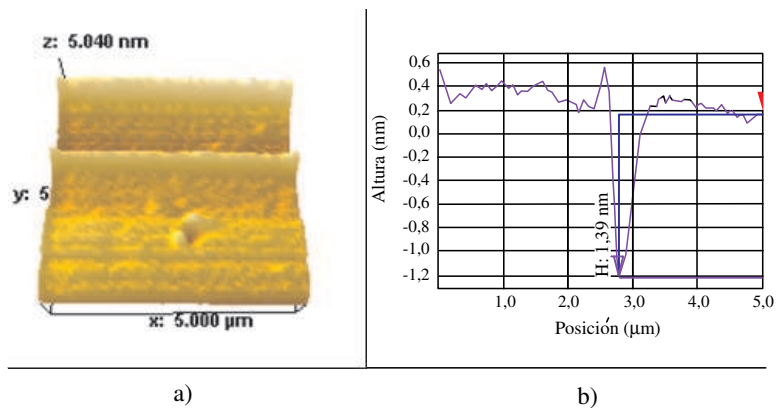


Figura 7: nanoindentación sobre silicio a) imagen AFM de la nanohuella b) perfil topográfico de la huella ($h = 1,39$ nm, $Carga_{m\acute{a}x} = 115 \mu\text{N}$)

Una prueba adicional que se realizó tuvo que ver con la capacidad del instrumento de repositionar la muestra después de un proceso de indentación, en distancias muy pequeñas. En la figura 8 se muestra la producción de cuatro nano huellas en cuatro pasos distintos de indentación, cambiando la posición de la punta AFM en la misma cantidad de veces y cambiando solamente dos veces la carga máxima aplicada.

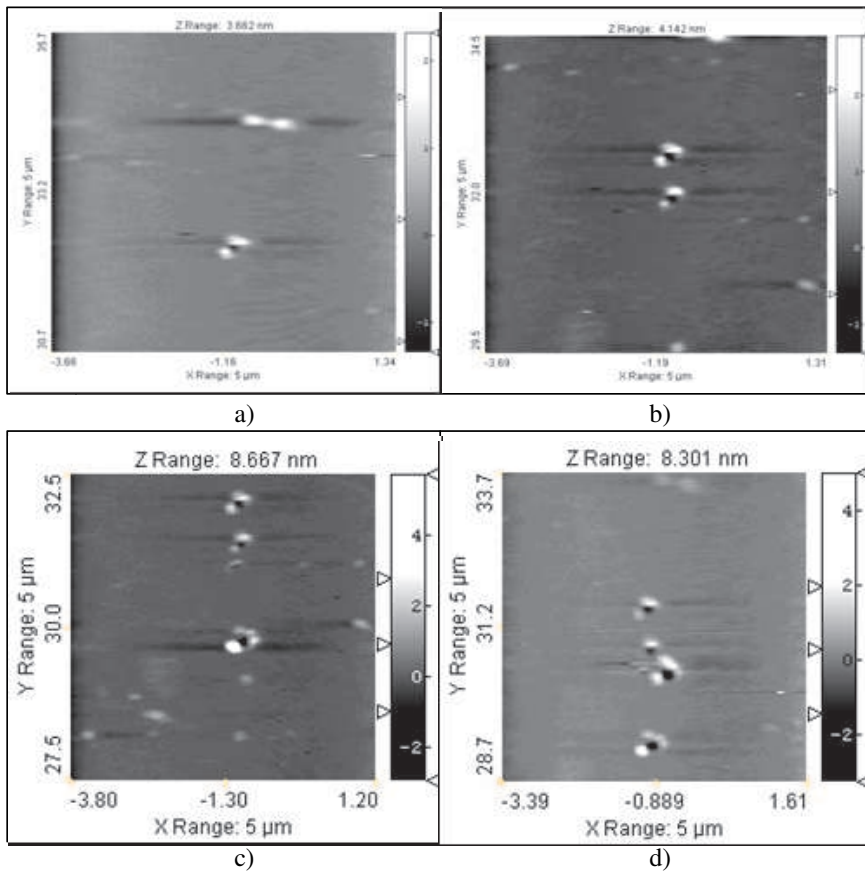


Figura 8: varias etapas de indentación a) primera etapa b) segunda etapa c) tercera etapa d) cuarta etapa

5 Conclusiones

Se ha implementado una metodología para provocar nanoindentaciones de materiales rígidos como aluminio y silicio, a través de microscopia AFM. Se lograron huellas de alrededor de 1 nm de profundidad en silicio, lo cual habilita dicha metodología para la evaluación de propiedades mecánicas de capas ultradelgadas, manteniendo la posibilidad de rastrear la huella después de la aplicación de carga, para obtener los valores de profundidad de ésta. La obtención de curvas de carga versus desplazamiento por este método debe ser revisada, ya que algunos efectos en la medida, como por ejemplo la histéresis del escáner AFM, impiden la generación confiable de las mismas.

Referencias

- [1] Anthony C. Fischer Cripps. *Nanoindentation (Mechanical engineering series)*, ISBN 0-387-22045-3. Springer, New York, 2004. Referenciado en 86, 87
- [2] Mauricio Arroyave. *Nanocaracterización estructural y mecánica de recubrimientos de TiN y ZrN producidos por descarga de arco pulsado*. Tesis de maestría en ciencias físicas. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, 2004. Referenciado en 86, 89, 90
- [3] K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Roberts. *Surface Energy and the Contact of Elastic Solids*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, ISSN 1364-5021, **324**(1558), 301-313 (1971). Referenciado en 87
- [4] B. V. Derjaguin, V. M. Muller and Yu. P. Toporov. *Effect of contact deformations on the adhesion of particles*. Journal of colloid and interface science, ISSN 0021-9797, **53**(2), 314-326 (1975). Referenciado en 87
- [5] M. Barquins and D. Maugis. *Fracture mechanics and the adherence of viscoelastic bodies*. Journal of Physics D: Applied Physics, ISSN 0022-3727, **11**(14), 1989-2023 (1978). Referenciado en 88
- [6] M. R. VanLandingham, S. H. McKnight, G. R. Palmese, J. R. Elings, X. Huang, T. A. Bogetti, R. F. Eduljee and J. W. Gillespie, Jr. *Nanoscale Indentation of Polymer Systems Using the Atomic Force Microscope*. The journal of Adhesion, ISSN 0021-8464, **64**(1-4), 31-59 (1997). Referenciado en 88
- [7] N. A. Burnham and R. J. Colton. Nanomechanics. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*, Second edition, ISBN 0-471-24824-X. Wiley-VCH, USA, 2000. Referenciado en 88

- [8] I. N. Sneddon. *The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussines problem for a punch of arbitrary profile*. International Journal of Engineering Science, ISSN 0020-7225, **3**(1), 47-57 (1965). Referenciado en 88
- [9] E. Martínez and J. Esteve. *Nanoindentation hardness measurements using real-shape indenters: application to extremely hard and elastic materials*. Applied physics. A, Materials science & processing, ISSN 0947-8396, **72**(3), 319-324 (2000). Referenciado en 89
- [10] S. A. Syed, R. J. Colton and K. J. Wahl. *Nanoscale surface mechanical property measurements: Force modulation techniques applied to nanoindentation*. Interfacial properties on the submicron scale, ISBN 9780841236912, J. Frommer and R. Overney editors. ACS Books, 2000. Referenciado en 91