UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"INVESTIGAÇÃO DE PROBLEMAS RELACIONADOS À MOBILIDADE TÉRMICA DE DISCORDÂNCIAS UTILIZANDO APLICAÇÃO DE CARGA CONCENTRADA".

Ivo Alexandre Hümmelgen

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do título de :
Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Vicente Roberto Dumke.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

São Carlos - 1987

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
Ivo Alexandre Hummelgen APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 10 DE Fevereiro DE 1987.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Vicente Roberto Dumke Orientador

Dr. Renê Ayres Carvalho

Dr. José Anchieta de Rodrigues

, nie schön gepriesen,
hübsch bis in den Tod,

Goethe

À meus pais e irmã

AGRADECIMENTOS

Ao professor Vicente Roberto Dumke por sua dedicação na orientação deste trabalho.

Aos colegas de grupo pela colaboração e prestatividade.

Aos funcionários do Departamento de Física e Ciência de Materiais pelo tratamento a mim dispensado.

A alguns professores que além de cumprir de maneira exemplar suas obrigações, foram ótimos colegas.

Aos órgãos financiadores; FINEP, FINEC e CNPq pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

Lista de ilustrações.....	I
Resumo e Abstract.....	III
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - Discordância.....	02
1.1 - Vetor de Burgers.....	04
1.3 - Discordâncias no silício.....	05
1.4 - Sistema de deslizamento do silício.....	07
CAPÍTULO II - ASPECTOS TEÓRICOS.....	09
2.1 - Interação entre discordâncias em cunha com vetores de Burgers paralelos.....	09
2.2 - Empilhamento de discordâncias.....	11
2.3 - Tratamento quantitativo de uma roseta produzida por indentação.....	12
2.4 - Ativação térmica.....	18
CAPÍTULO - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
3.1 - Aplicação de carga concentrada (indentação)....	20
3.2 - A estrutura de uma roseta.....	22
3.3 - Tratamento térmico.....	23
3.4 - Crescimento de camada superficial de SiO ₂	26
3.5 - Polimento químico.....	27
3.6 - Ataque químico seletivo.....	28
CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	31
4.1 - Influência da orientação das diagonais da ponta Vickers sobre o padrão de discordâncias gerado.....	33

4.2 - Tempo de aplicação de carga.....	35
4.3 - Estado da superfície antes do tratamento térmico.....	36
4.4 - Tratamento térmico prolongado.....	38
4.5 - Aplicação de carga concentrada em amostras com superfície oxidada.....	40
4.6 - Aplicação de carga concentrada à temperatura ambiente.....	43
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO.....	45
5.1 - Anisotropia na dureza.....	45
5.2 - Tratamento térmico prolongado.....	47
5.3 - Mobilidade de discordâncias sob superfície oxidada.....	47
5.4 - Aplicação de cargas a temperaturas mais elevadas.....	49
CAPÍTULO VI - CONCLUSÃO.....	51
CAPÍTULO VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
APÊNDICE I - DUREZA VICKERS.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

Figura 1: Representação de uma linha de discordância com seu caráter em cunha e em hélice representados.....	02
Figura 2: Exemplo de um circuito de Burgers em um cristal...	04
Figura 3: Estrutura do silício.....	06
Figura 4: Rede de átomos de silício vista de $[1\bar{1}0]$ um pouco deslocada.....	06
Figura 5: Representação de uma discordância em hélice no silício.....	07
Figura 6: Representação de uma discordância em 60° no silício.....	07
Figura 7: Possíveis planos de deslizamento no caso do silício.....	08
Figura 8: Duas discordâncias em cunha separadas por uma distância r.....	09
Figura 9: Empilhamento de discordâncias.....	11
Figura 10: Esquema do sistema utilizado para aplicação de carga concentrada.....	21
Figura 11: Estrutura de uma roseta em planos (100) do silício.....	23
Figura 12: Sistema utilizado para tratamento térmico.....	25
Figura 13: Espessura de camada de SiO_2 em função de tempo sob fluxo de oxigênio a 900°C	26
Figura 14: Falhas de empilhamento.....	30
Figura 15: "Pits" associados a discordâncias.....	30
Figura 16: Estrutura periódica de defeitos em plano (100) de silício.....	31

Figura 17: Dimensões das amostras.....	32
Figura 18: Orientações da ponta Vickers utilizadas.....	33
Figura 19: Roseta típica em silício (100).....	34
Figura 20: Comprimento da roseta em função da temperatura de tratamento térmico.....	34
Figura 21: Comprimento da roseta em função do tempo de aplica- ção de carga.....	36
Figura 22: Comprimento da roseta em função do tempo de trata- mento térmico a 900°C.....	37
Figura 23: Comprimento da roseta em função do tempo de trata- mento térmico a 900°C em atmosfera de argônio.....	38
Figura 24: ℓ em função do tempo de tratamento térmico a 550°C em atmosfera de argônio.....	39
Figura 25: Tratamento térmico efetuado em condições semelhan- tes às da figura anterior com amostra exposta ao ar.....	39
Figura 26: ℓ em função da espessura da camada de óxido.....	41
Figura 27: ℓ em função do tempo de tratamento térmico.....	42
Figura 28: ℓ em função da temperatura de tratamento térmico para aplicação de carga concentrada à temperatura ambiente.....	44
Figura 29: Roseta em plano (111) apresentando fratura.....	44
Figura 30: Padrão fotoelástico de impressões Vickers em silí- cio.....	46
Figura 31: Fraturas produzidas em indentação à alta temperatu- ra, com a ponta Vickers à temperatura ambiente....	50
Figura 32: Ponta Vickers.....	53

ABSTRACT

The thermal mobility of dislocations was investigated in intrinsic floating zone dislocation free silicon using indentation dislocation rosette (IDR) measurements.

The mobility of introduced dislocations in samples covered with a thermal oxide layer was compared with that with a bare surface. An increase on dislocation thermal mobility was found in covered samples.

Also informations about dislocation pattern structure modifications on IDR related to hardness anisotropy were obtained. This effect was found to be temperature dependent.

RESUMO

A mobilidade térmica de discordâncias foi investigada em silício puro, floating zone, livre de discordâncias, utilizando medidas de rosetas produzidas por indentação.

A mobilidade das discordâncias produzidas em amostras cobertas com camada de óxido crescida termicamente foi comparada com a de superfície não coberta. Um aumento da mobilidade térmica foi encontrado em amostras cobertas.

Também foram obtidas informações sobre modificações na estrutura de discordâncias em rosetas relacionadas à anisotropia na dureza. Este efeito foi encontrado como sendo dependente da temperatura.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A primeira investigação sistemática de deformação plástica foi efetuada em metais por Schmid e seus colaboradores no início deste século ^{1,2}. Estabeleceram que o mecanismo de fluência consistia do deslizamento de planos cristalinos densamente empacotados um sobre o outro, sempre na direção de empacotamento atômico mais denso. Estes resultados foram condensados na lei de Schmid ³, que contém duas previsões: primeiro, que o fluxo plástico se inicia quando a tensão de cisalhamento resultante sobre um possível sistema de deslizamento atinge um valor crítico constante, independente do sistema de deslizamento, denominada tensão crítica de cisalhamento resultante; e segundo que este valor não é influenciado por outra componente do tensor das tensões. Posteriormente verificou-se que esta lei possuía deficiências, mas seu valor histórico é inquestionável.

O processo então imaginado para cisalhamento em um cristal perfeito requeria o rompimento e reconstituição de todas as ligações atuantes através do plano de deslizamento simultaneamente. Existia o problema de que as tensões observadas experimentalmente eram algumas ordens de grandeza menor do que as calculadas pelo processo imaginado ⁴. Este problema não foi resolvido até que em 1934 Taylor ⁵, Orowan ⁶ e Polanyi ⁷ independentemente sugeriram que discordâncias, então já conhecidas em elasticidade do contínuo ⁸ e geofísica ⁹, deveriam ser os agentes responsáveis por deformações ^{1,10}. Peierls ¹¹ demonstrou en

tão teoricamente, que este modelo poderia levar a tensões críticas sensivelmente menores, mais próximas portanto da realidade.

1.1 - Discordância.

Geometricamente, a situação de discordância ocorre, quando por exemplo a parte superior de um cristal é progressivamente deslocada em relação à inferior. Devido à periodicidade do cristal, a estrutura interna volta a ser restaurada a partir do momento em que o deslocamento atinge determinados valores. A linha que divide a região deslocada daquela que não sofreu deslocamento é chamada de linha de discordância. Na figura abaixo se encontra representada uma linha de discordância.

Figura 1: Representação de uma linha de discordância com seu caráter em cunha e em hélice indicados.

1.2 - Vetor de Burgers.

Uma grandeza de importância básica na descrição de uma discordância é o vetor de Burgers a ela associado, de forma que

a maneira mais útil de descrevê-la é em termos de seu vetor de Burgers ¹³. O circuito de Burgers é uma trajetória efetuada percorrendo-se determinado número de átomos em determinada direção, à direita por exemplo. Em seguida percorre-se novamente determinado número de átomos sobre outro plano atômico a partir do ponto final do primeiro percurso, passando-se então a percorrer o mesmo número de átomos do primeiro percurso na mesma direção, porém em sentido contrário deste, fazendo-se o mesmo em relação à segunda etapa. Caso o percurso não termine sobre a própria origem existe uma discordância interna ao circuito cujo vetor de Burgers é igual ao vetor necessário para ligar o ponto final ao ponto inicial do circuito. Desta forma pode-se classificar uma discordância como tendo caráter em cunha ou em hélice. No caso de caráter em hélice, o vetor de Burgers é paralelo à linha de discordância à qual está associado. Quando a discordância apresenta caráter em cunha, o vetor de Burgers é perpendicular à lingha de discordância.

Em um caso mais geral, o vetor de Burgers faz um ângulo arbitrário com a linha de discordância, de forma que esta possui um caráter misto, em hélice e em cunha. Há que se ressaltar ainda que o vetor de Burgers de determinada linha de discordância é o mesmo ao longo de toda a linha, sendo que o que varia é o caráter da discordância ao longo de sua linha, devido ao fato de que esta linha pode ser curva, modificando-se então o ângulo compreendido entre a linha de discordância e o vetor de Burgers.

Cabe ressaltar que o vetor de Burgers tem papel central na descrição das grandezas físicas pela teoria elástica

Figura 2: Exemplo de um circuito de Burgers em um cristal. O circuito é completado seguindo-se de A para B, de B para C, de C para D e de D para E. Note-se que o número de intervalos percorridos entre A e B, e C e D é igual, sendo que somente o sentido do percurso varia. O mesmo acontece com relação aos intervalos B-C e D-E. Quando o circuito for completado, e o ponto final do circuito não coincidir como ponto inicial, isto indica a existência de uma discordância internamente ao circuito. O vetor de Burgers associado à discordância é por definição o vetor necessário para ligar o ponto terminal do circuito ao ponto inicial, fechando-o. O vetor de Burgers aparece indicado na figura.

de discordâncias , sendo a energia elástica, a força de interação entre duas discordâncias, apenas para citar exemplos, função dos vetores de Burgers associados a essas discordâncias.

1.3 - Discordâncias no silício.

Discordâncias em silício têm sido estudadas principalmente devido aos efeitos danosos provocados por estas sobre o desempenho de circuitos integrados ^{14,15}. De forma geral, discordâncias são introduzidas ou criadas em dispositivos devido às tensões mecânicas induzidas termicamente durante algum processo de difusão ou deposição de filme ¹⁶.

Um dos exemplos tecnologicamente mais importantes é o dos transístor pipes ^{17,18}, que se deve ao aumento da difusão de dopantes ao longo das discordâncias que interligam bases de transístores.

Além do interesse tecnológico, o fato de o silício poder ser crescido na forma de cristais livres de discordâncias torna-o aproveitável com vantagens para o estudo discreto de discordâncias introduzidas ¹⁹⁻²⁶, sem que se tenha o background normal, que no caso de metais é superior a 10^5 discordâncias por cm^2 .

O silício sob condições normais possui estrutura de diamante ²⁷. Esta estrutura consiste de duas redes de Bravais cúbicas de face centrada interpenetradas. A figura tres apresenta tal estrutura.

A figura 4 mostra uma rede perfeita de átomos de silício vista da direção $[1\bar{1}0]$ um pouco deslocada ²⁹.

Figura 3: Estrutura do silício.

Figura 4: Rede de átomos de silício vista de $[1\bar{1}0]$ um pouco deslocada.

Vistas desta mesma direção aparecem nas figuras 5 e 6 redes atômicas de silício contendo discordâncias^{30,31}. A figura 5 mostra uma discordância em hélice enquanto que a figura 6 apresenta uma discordância em 60° (60° dislocation), assim denominada devido ao fato de que o vetor de Burgers associado a esta discordância faz um ângulo de 60° com a linha de discordância³².

Figura 5: Representação de uma discordância em hélice em silício. $\vec{b}$ é o vetor de Burgers da discordância.

Figura 6: Representação de uma discordância em 60° em silício. $\vec{b}$ representa o vetor de Burgers.

1.4 - Sistema de deslizamento do silício.

Durante o processo de deslizamento, uma discordância se move sobre planos da família $\{111\}$ seguindo direções da família $\langle 110 \rangle$, razão pela qual se designa o plano de deslizamento do silício como sendo $\{111\} \langle 110 \rangle$.

A figura 7 mostra um esquema de rede de átomos de silício visto de $[1\bar{1}0]$, com as retas tracejadas indicando as duas possibilidades de deslizamento ^{33,34}.

Figura 7: Possíveis planos de deslizamento no caso do silício.

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS

O presente capítulo tem como objetivo proporcionar uma visão geral das grandezas envolvidas no processo de interação entre discordâncias a fim de facilitar o entendimento dos resultados experimentais bem como visualizar possíveis implicações destes mesmos resultados.

2.1 - Interação entre discordâncias em cunha com vetores de Burgers paralelos.

Figura 8: Duas discordâncias em cunha separadas por uma distância r , sendo r e θ as coordenadas polares de uma em relação à outra localizada na origem. Esta forma de representação indica que as linhas de discordância são paralelas a $\hat{x}_3$ e que o plano extra se encontra na parte superior.

Estando uma discordância em cunha localizada na origem com vetor de Burgers $\vec{b}_1 = b\hat{x}_1$ e outra discordância em cunha com vetor de Burgers $\vec{b}_2 = b\hat{x}_1$, localizada no ponto de coordenadas polares r e θ , e considerando ainda ambas as linhas de discordância como retas paralelas ao eixo x_3 , teremos que a discordância na origem exerce sobre a discordância localizada em r e θ (figura 8) uma força por unidade de comprimento cujas componentes serão então ^{35,36}:

$$F_r = \frac{G b_1 b_2}{2(1-\nu)r} \quad (1)$$

$$F_\theta = \frac{G b_1 b_2}{2(1-\nu)r} \sin 2\theta \quad (2)$$

Onde: G = módulo de cisalhamento.

ν = razão de Poisson.

Por outro lado, se considerarmos que as discordâncias podem mover-se somente sobre seu plano de deslizamento (plano perpendicular a $\hat{x}_2$ - figura 8), torna-se interessante calcular a componente da força sobre a discordância em r e θ na direção de $\hat{x}_1$ (força projetada sobre o plano de deslizamento. Tal força será:

$$F = F_r \cos \theta - F_\theta \sin \theta$$

Ou substituindo (1) e (2):

$$F = \frac{G b_1 b_2}{2(1-\nu)r} \cos \theta \sin 2\theta \quad (3)$$

Esta situação corresponde ao caso em que o plano de deslizamento para ambas as discordâncias é o mesmo, ou seja; ambos os vetores de Burgers pertencem ao mesmo plano, ao qual também pertencem ambas as linhas de discordância.

A força de interação entre discordâncias se deve ao campo elástico produzido por uma discordância, visto ser esta uma distorção da rede cristalina.

2.2 - Empilhamento de discordâncias.

Figura 9: Representação de um empilhamento de discordâncias em cunha.

Existindo um empilhamento (figura 9), conjunto de n discordâncias em cunha com suas linhas de discordância retas e paralelas, todas pertencentes ao mesmo plano de deslizamento, que contém os seus vetores de Burgers, todos da forma $b\hat{x}_1$, escrever-se-á a força que atua sobre a i -ésima discordância como sendo:

$$F_i(x_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{G b^2}{2(1-\nu)} \frac{1}{(x_i - x_j)} \quad (5)$$

Onde: n = número de discordâncias do empilhamento.

x_i = posição da i -ésima discordância.

x_j = posição da j -ésima discordância.

Como será visto no decorrer do presente trabalho, esta condição corresponde à obtida quando se aplica carga concentrada em determinados materiais. Surge aí um conjunto de discordâncias de mesmo vetor de Burgers, alinhadas de forma a formar um empilhamento. Embora cada linha de discordância nesse caso não seja uma reta, mas sim composta de um conjunto de segmentos de reta, todas as linhas têm aproximadamente a mesma forma, de maneira que (5) continua sendo uma boa aproximação ³⁷.

Em se tratando de silício especificamente, há que se ressaltar o fato de que as discordâncias presentes no empilhamento decorrente da aplicação de carga concentrada não têm caráter em cunha puro, mas são discordâncias em 60°, de forma que a expressão da força não será dada simplesmente por (4), mas sim por ³²:

$$F = \frac{G b^2 \{ [\cos^2 \alpha (1-\nu) + \sin^2 \alpha] \}}{2(1-\nu)r} \quad (6)$$

E a força que atua sobre a i-ésima discordância será então:

$$F_i(x_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{G b^2 \{ [\cos^2 \alpha (1-\nu) + \sin^2 \alpha] \}}{2(1-\nu) (x_i - x_j)} \quad (7)$$

Onde: α = ângulo entre a linha de discordância e o vetor de Burgers, 60° no caso considerado.

2.3 - Tratamento quantitativo de uma roseta produzida por indentação ³².

$$\Delta \tau = \frac{G b \left\{ \left[\cos^2 \alpha (1-\nu) + \sin^2 \alpha \right] \right\}}{2 \pi (1-\nu)} \sum_{i=2}^n \frac{1}{(r-r_j)} \quad (10)$$

Onde: G = módulo de cisalhamento.

b = vetor de Burgers.

α = ângulo entre a linha de discordância e o vetor de Burgers.

n = número de discordâncias do empilhamento.

$(r-r_i)$ = distância em relação às demais discordâncias do empilhamento.

Pode ser demonstrado ^{40,42} que o movimento de uma discordância na extremidade de um empilhamento pode ser tratado como o movimento de uma única discordância sob um campo de tensão efetivo τ , cuja magnitude é proporcional à tensão aplicada no plano de deslizamento τ_a .

$\Delta \tau$ é independente da sensibilidade da velocidade da discordância com respeito à tensão e foi encontrado como sendo ⁴²:

$$\Delta \tau = \frac{3}{4} \left(\cos \alpha + \frac{\sin \alpha}{1-\nu} \right) (\tau_a - \tau_b) \quad (11)$$

Onde: τ_b = tensão de ativação da fonte.

No caso de aplicação de carga concentrada, a tensão ao longo do plano de deslizamento é variável e dada por (8), de forma que τ_a , numa primeira aproximação deve ser substituído pelo valor médio τ_{av} da tensão ao longo do plano de deslizamento, a qual é estimada como sendo:

A aplicação de carga concentrada em um material cristalino dúctil produz um padrão de discordâncias conhecido como roseta de discordâncias produzida por indentação. Cada braço desta roseta é formado por um empilhamento de discordâncias. A discordância pertencente a este conjunto e que se encontra mais distante do centro de aplicação de carga, é chamada de discordância líder e está sujeita a uma tensão que é dada por:

$$\tau = \tau_i + \Delta\tau \quad (8)$$

Onde: τ_i = tensão provocada diretamente pela carga aplicada.

$\Delta\tau$ = tensão provocada pelas demais discordâncias do empilhamento.

Quando o empilhamento é composto de discordâncias alinhadas a partir do centro da impressão decorrente da indentação e em se tratando de discordâncias situadas não muito distantes da superfície, τ_i será dado por ³⁸⁻⁴¹:

$$\tau_i = \frac{A P}{r^2} \quad (9)$$

Onde P = carga aplicada.

r = distância entre o centro de aplicação de carga e a i-ésima discordância.

$$A = \frac{(1-2\nu)}{\pi \sqrt{6}}$$

Além disso temos que ³²:

$$\tau_{av} = \frac{\int_{l_1}^l \tau_i dr}{l - l_1}$$

Onde: l = distância percorrida pela discordância.

l_1 = valor efetivo de l , a partir do qual as discordâncias afetam a discordância líder. Substituindo então τ_i e integrando obtemos:

$$\tau_{av} = \frac{l}{l_1} \tau_i = \beta \tau_i \quad \beta > 1$$

De forma que τ pode ser escrito:

$$\tau = \frac{A N P}{r^2} \quad (12)$$

Onde: $N = 1 + \frac{3}{4} \beta (\cos \alpha + \frac{\sin \alpha}{1 - \nu})$

Caso o movimento da discordância seja controlado por um processo de ativação térmica com barreira de potencial simétrica, a velocidade v na presença de tensão τ é dada aproximadamente pela relação ⁴³:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sinh \frac{v\tau}{kT} \quad (13)$$

Onde: v_0 = fator de frequência.

U = energia de ativação.

V = volume de ativação.

k = constante de Boltzmann.

T = temperatura absoluta.

Em muitos casos a velocidade de uma discordância pode ser convenientemente representada por ³²:

$$v = B \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^m \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (14)$$

Onde: $\tau_0 = 10^7 \text{ N/m}^2$.

B, m = parâmetros do material.

Comparando (13) e (14) pode-se notar que m dependerá da temperatura; m crescerá a medida que houver decréscimo da temperatura. No caso de cristais covalentes, é conhecido o fato de que m difere pouco da unidade ⁴⁴.

Eliminando em (14) o valor de τ dado por (12) teremos:

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{N(AN)^m P^m}{\tau_0 m r^{2m}} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (15)$$

Que pode ser integrado:

$$\int_0^l r^{2m} dr = \int_0^t B(AN)^m \left(\frac{p}{\tau_0} \right)^m \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dt \quad (16)$$

Onde na integração foi desprezado o intervalo de tempo durante o qual a carga está sendo aplicada (antes da acomodação) e o intervalo de tempo durante o qual a carga está sendo retirada. Também as dimensões da impressão estão sendo consideradas desprezíveis em relação a l .

Assim sendo, obtemos de (15):

$$l = C P^{m/(2m+1)} t^{1/(2m+1)} \exp\left[-\frac{U}{kT(2m+1)}\right] \quad (17)$$

Onde:

$$C = (1m+1)B^{1/2m+1} \left(\frac{A N}{\tau_0} \right)^{m/(2m+1)}$$

No caso em que a carga for aplicada a determinada temperatura e posteriormente retirada, efetuando-se então tratamento térmico na amostra, a integral em (17) terá que ser calculada em duas etapas. A primeira em que se considera o tempo t_1 de aplicação de carga a uma dada temperatura T_1 e carga P_1 , e a segunda em que se considera um tempo de tratamento térmico t_2 à temperatura T_2 e um valor efetivo de carga P_2 responsável pelo campo elástico residual da aplicação de carga, sob ação do qual se moverão as discordâncias.

Os valores da energia de ativação para discordâncias em silício encontrados na literatura estão na sua maioria compreendidos entre 1,5 e 2,5 eV, dependendo da dopagem ^{21,45-47}.

A introdução de impurezas eletricamente ativas que formam solução sólida com átomos de silício reduz substancialmente a energia de ativação para o movimento de discordâncias. A redução no valor de U com o aumento da concentração de impurezas eletricamente ativas depende somente do sinal da carga e não das dimensões do átomo impureza ⁴⁶.

A 900°C, o módulo de cisalhamento no silício tem o valor de $0,75 \times 10^{11}$ N/m², enquanto que a razão de Poisson é igual a 0,262 para este material ³⁷.

2.4 - Ativação térmica.

O movimento de uma discordância através de uma rede cristalina é numa larga gama de condições experimentais, controlado por ativação térmica ⁴⁸. A determinada temperatura a discordância pode com auxílio de flutuações térmicas, ultrapassar obstáculos em sua trajetória que não seriam ultrapassados com o mesmo nível de tensão à temperatura de zero absoluto. Estes obstáculos podem estar dispersos na rede cristalina, tais como discordâncias, átomos em solução ou regiões de rede com defeitos estruturais, ou podem ainda ter sua origem na própria discordância como no caso de modificações na estrutura do núcleo da discordância, deslizamento cruzado ou "jogs" ⁴⁹.

Geralmente o movimento de uma discordância ocorre intermitentemente. Ela se demora em frente a um obstáculo, com auxílio de flutuações térmicas ultrapassa-o seguindo até o obstáculo seguinte. Normalmente o tempo de percurso entre um obstáculo e outro é pequeno em comparação com o tempo em que a discordância permanece em frente a um obstáculo tentando ultrapassá-lo. Desta forma, a velocidade média de uma discordância é determinada essencialmente pela taxa de flutuações que possibilitam a transposição deste obstáculo.

Utilizando argumentos gerais, podemos obter a taxa de ocorrência de flutuações de energia Q a uma temperatura T .

$$\Gamma = \lambda \exp(-Q/kT)$$

Podemos interpretar λ como sendo a frequência de ten-

tativas de ultrapassar o obstáculo, e $\exp (-Q/kT)$ como sendo a probabilidade da chamada energia de ativação Q ocorrer localmente.

A medida que a temperatura aumenta, flutuações térmicas passam a ocorrer a uma taxa maior, aumentando a velocidade das discordâncias. Quando a temperatura é mantida fixa, o aumento da velocidade ocorre à medida que a tensão à qual a discordância está sujeita aumenta, devido ao fato de que a energia de ativação térmica Q' que deverá ser suprida localmente decresce em decorrência da tensão aplicada.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Aplicação de carga concentrada.

Uma técnica que pode ser utilizada para o estudo de discordâncias em materiais é a aplicação de carga concentrada com posterior revelação do padrão de discordâncias gerado a partir da impressão produzida. Padrão esse que recebe o nome de roseta de discordâncias produzida por indentação.

Esta técnica consiste da aplicação de um peso (carga) sobre o material através de uma ponta (geralmente de diamante) que promove deformação plástica no material. Discordâncias são emitidas a partir da região central, deslocando-se pelo cristal nas direções próprias ao sistema de deslizamento, devido ao campo elástico produzido pela aplicação de carga.

A figura 1 apresenta o esquema do sistema utilizado no presente trabalho. Contruiu-se o sistema a partir de uma balança. Em um dos braços fixou-se uma ponta Vickers sobre a qual foram colocadas as cargas correspondentes às cargas desejadas. No outro braço foi fixado um núcleo de ferro envolto em óleo, formando assim um sistema de amortecimento. Externamente ao recipiente que continha o óleo foi instalada uma bobina na qual circulava uma corrente contínua, a fim de se conseguir erguer e abaixar a ponta Vickers variando a corrente que passava pela bobina. Sob a ponta colocou-se uma base sobre a qual era colocada a amostra. Esta base era aquecida por um forno pelo qual estava envolvida. O controle da temperatura da base era feito por um termopar colocado em um orifício feito na própria base e bastante próximo da superfície, de forma que a variação da temperatura entre a região na qual era medida fosse desprezível.

Figura 10: Esquema do sistema utilizado para aplicação carga concentrada.

- 1 - Fonte de tensão para alimentação do forno.
- 2 - Isolante térmico.
- 3 - Resistência para aquecimento.
- 4 - Dedo quente.
- 5 - Ponta Vickers.
- 6 - Amostra.
- 7 - Suporte.
- 8 - Cutelo de quartzo.
- 9 - Sistema de amortecimento com óleo.
- 10 - Bobina para produção do campo magnético que ergue a ponta Vickers.
- 11 - Fonte de corrente contínua.
- 12 - Carga.

No silício, tal método tem sido utilizado para estudar-se o efeito da dopagem sobre as propriedades mecânicas ⁵⁰, efeito de ancoramento de discordâncias causado por oxigênio ⁵¹, influência de filmes superficiais na mobilidade de discordâncias ⁵², dependência da tensão crítica de cisalhamento com a temperatura ⁵³, fraturas ⁵⁴, mobilidade térmica de discordâncias ⁵⁵, entre outras.

Esta técnica tem como vantagem o fato de gerar um padrão de discordâncias conhecido. Além disso é pouco dispendiosa e possibilita fácil visualização de resultados qualitativos.

Como principal problema, pode ser citado o fato de o tratamento teórico realista ser extremamente difícil, impossibilitando praticamente a obtenção de resultados quantitativos, com algumas excessões ^{37,50,53,55}.

3.2 - A estrutura de uma roseta.

A estrutura de uma roseta em planos $\{111\}$ em silício foi determinada por Eremenko e Nikitenko ⁵⁶ utilizando topografia de raios x e microscopia eletrônica. Posteriormente Hu ⁵⁷ resolveu tal estrutura em planos $\{100\}$, a qual é apresentada na figura 11. A região central sobre a qual foi apoiada a ponta Vickers consiste de um sistema complexo de deslizamento e deslizamento cruzado com o efeito de encruamento ^{57,58}. Esta região mantém um campo residual de tensões mesmo depois de retirada a carga.

Quando se efetua um tratamento térmico na amostra após a aplicação de carga, discordâncias se propagam a partir da re-

gião central, deslocando-se por ativação térmica e devido ao campo elástico residual sobre os planos de deslizamento e nas direções próprias ao sistema de deslizamento. No caso de silício, as discordâncias consistem de pequenos "loops" prismáticos como mostra a figura 11.

Figura 11: Estrutura de uma roseta em planos $\{100\}$ de silício.

A estrutura de tal roseta pode variar tremendamente dependendo do plano cristalino sobre o qual a carga é aplicada. Além disso, a forma das discordâncias que compoem a roseta também varia de material para material. Um exemplo de estrutura totalmente diferente é a das discordâncias produzidas por aplicação de carga concentrada em CdTe⁵⁹.

3.3 - Tratamento térmico.

O tratamento térmico consiste basicamente da exposição

da amostra a uma temperatura elevada por determinado tempo.

No caso do silício, a aplicação de carga foi feita à temperatura de 500°C, temperatura esta um pouco superior à de transição frágil-dúctil deste material, a fim de evitar que haja produção de fraturas. Nesta temperatura porém, a mobilidade térmica das discordâncias neste material é muito pequena. Desta forma, após a aplicação de carga faz-se um tratamento térmico; deixa-se a amostra em um ambiente com temperatura superior à citada durante um intervalo de tempo desejado para que as discordâncias movendo-se por ativação térmica, se desloquem até suas posições de equilíbrio àquela temperatura.

Neste trabalho o sistema utilizado para o tratamento térmico das amostras, que aparece na figura 12, consistia de um tubo de quartzo envolto por um forno, de tal forma que a temperatura no interior do tubo pudesse chegar a 1000°C. Se necessário, o tubo podia ser fechado em ambas as extremidades, deixando-se entretanto orifícios para circulação de gás, obtendo-se assim atmosfera controlada. O gás desejado, oxigênio ou argônio ultra puro, antes de entrar no tubo passava por um sistema construído para retirar a umidade, que consistia de um vasilhame contendo sílica-gel. O gás era injetado por uma extremidade do tubo, saindo pela extremidade oposta, de forma que o fluxo necessariamente passava pela amostra que era colocada no interior do tubo. Quando saía, o gás passava por um sistema que objetivava evitar a entrada de umidade e gases estranhos. Este sistema consistia simplesmente de um tubo colocado dentro de um vasilhame contendo óleo. O tubo era colocado com sua saída um pouco abaixo do nível do óleo, somente o necessário para haver o borbulhamento, mantendo

Figura 12: Sistema utilizado para tratamento térmico. 1-desumidificador de gases, 2-tubo de argônio, 3-tubo de oxigênio, 4-tubo de quartzo, 5-forno, 6-recipiente para evitar refluxo, 7-borbulhador.

do assim a pressão interna ao tubo de quartzo bastante próxima de uma atmosfera. Entre o borbulhador e o tubo de quartzo foi colocado um vasilhame para armazenar óleo, caso houvesse refluxo deste para o sistema, devido à queda de pressão no interior do tubo de quartzo.

3.4 - Crescimento de camada superficial de SiO_2 .

Em alguns casos, aplicação de carga concentrada foi efetuada em amostras contendo uma camada superficial de SiO_2 .

Esta camada foi crescida utilizando o mesmo sistema que foi utilizado para o tratamento térmico das amostras. A amostra era colocada no forno, estando este a uma temperatura de 900°C . Fazia-se então passar pelo tubo um fluxo de oxigênio. A amostra era mantida no forno por um período tal que se obtivesse a camada superficial de óxido com a espessura desejada.

Figura 13: Espessura da camada de SiO_2 em função do tempo sob fluxo de oxigênio a 900°C .

A relação entre o tempo durante o qual a amostra permanecia exposta ao fluxo de oxigênio à temperatura de 900°C e a espessura da camada de óxido foi retirada da literatura⁵⁷. A figura 13 apresenta um gráfico desta relação para camadas crescidas sobre plano (100).

3.5 - Polimento químico.

O polimento químico das amostras de silício tem como finalidade retirar a camada próxima da superfície que se encontra danificada pelo corte. Esta camada possui microfraturas que podem introduzir defeitos no material quando a amostra for submetida a tratamento térmico. Além disso, o polimento químico visa dar à superfície qualidade suficiente para posterior localização de defeitos por meio de microscopia ótica. Uma solução utilizada para polimento químico de silício consiste de 5% HF - 95% HNO₃. Variando-se a concentração de HF controla-se a velocidade do polimento (aumentando-se a concentração de HF aumenta-se a velocidade do polimento). Apesar de nesse caso ser possível o controle da velocidade, a utilização desta solução tem como inconveniente o fato de que normalmente aparece, quando a superfície é vista ao microscópio, grande quantidade de "pits", prejudicando a visualização dos defeitos nos quais se está interessado.

Outra opção consiste de uma solução de 5 partes de HNO₃ para 3 partes de HF e 3 partes de ácido acético glacial. Neste caso a superfície polida apresenta menor quantidade de "pits", além de existir uma sensível redução de "orange peel". O fato desta solução possuir em sua composição o ácido acético, ao

quanto em amostras que foram submetidas a processo de oxidação.

As combinações das soluções são as seguintes:

Secco: 2 partes de HF concentrado.

1 parte de $K_2Cr_2O_7$ 0,15 M .

Jenkins : 60 ml de HF concentrado.

30 ml de HNO_3 concentrado.

60 ml de ácido acético glacial.

30 ml de CrO_3 5M.

2 g de $Cu(NO_3)_2$.

60 ml de H_2O .

No caso da solução de Jenkins, melhores resultados são obtidos quando durante o processo de preparação da solução o $Cu(NO_3)_2$ é primeiramente misturado à água, adicionando-se os outros componentes somente após a sua total dissolução ⁶¹. Apesar de citação em contrário ⁶¹, a solução de Jenkins nem sempre apresenta bons resultados quando utilizada imediatamente após a preparação.

Em alguns casos torna-se necessário retirar a camada de óxido que cobre a superfície do silício. Isto pode ser feito mergulhando-se a amostra em HF. Caso se deseje revelar defeitos em silício co superfície oxidada, basta utilizar o procedimento normal de ataque usando a combinação das duas soluções, sem qualquer prejuízo para a visualização dos defeitos.

Figura 14: Falhas de empilhamento reveladas por ataque químico seletivo em silício (100).

Figura 15: "Etch pits" associados a discordâncias, revelados por ataque químico seletivo. Silício (111).

Figura 16: Estrutura periódica de defeitos em silício (100) provocada por problemas durante processo de fabricação de dispositivo. Defeitos revelados por ataque químico seletivo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo descreve os resultados experimentais obtidos com o objetivo de verificar a influência de camada superficial de óxido sobre a mobilidade térmica de discordâncias além de resultados visando relacionar a anisotropia na dureza com modificações no padrão de discordâncias gerado por indentação entre outros.

Na obtenção dos resultados apresentados a seguir foram utilizadas amostras de silício livre de discordâncias. As amostras salvo citação em contrário, foram todas cortadas com iguais dimensões, como mostra a figura 17. Antes de serem utilizadas, todas as amostras foram polidas quimicamente, conforme procedimento anteriormente descrito.

Figura 17: Dimensões (em mm) das amostras utilizadas. Também são indicados os planos cristalinos correspondentes às faces das amostras.

4.1 -Influência da orientação das diagonais da ponta Vickers sobre o padrão de discordâncias gerado.

Aplicações de carga foram efetuadas sobre amostras de silício (sobre a face (100)) à temperatura de 500°C. A carga utilizada foi de 50 g, sendo de 30 s o tempo que a carga permanecia sobre a amostra em cada aplicação. Cinco indentações foram feitas em cada amostra, com ambas as situações presentes na figura 18.

Figura 18: Orientações da ponta Vickers utilizadas. l representa o comprimento da roseta.

As amostras foram então mergulhadas em HF e posteriormente levadas ao forno para sofrerem tratamento térmico por uma hora à temperatura de 550, 600, 700, 800 e 900°C respectivamente. A atmosfera utilizada no tratamento térmico foi de argônio. Uma amostra foi utilizada para cada orientação da ponta Vickers (figura 18) a cada temperatura de tratamento térmico.

Feito o tratamento térmico, efetuou-se ataque químico seletivo para revelação das rosetas, cujos comprimentos foram medidos com auxílio de um microscópio ótico (modelo Zeiss-Neophot 21). A figura 19 mostra uma roseta típica em silício (100) após sofrer ataque químico seletivo.

Figura 19: Roseta típica em silício (100) revelada por ataque químico seletivo.

Figura 20: Comprimento da roseta em função da temperatura de tratamento térmico para ambas as situações vistas na figura 18. Os quadrados estão associados a A.

Na figura 20 pode-se ver um gráfico do comprimento da roseta em função da temperatura de tratamento térmico para ambas as situações mostradas na figura 18.

4.2 - Tempo de aplicação de carga.

Para verificar o comportamento das rosetas em função do tempo de aplicação de carga, foram efetuadas indentações com carga de 50g em uma amostra à temperatura de 500°C. Cada aplicação foi feita de forma que a carga permanecesse por intervalos de tempo diferentes sobre a amostra. Utilizou-se tempos de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 segundos. Após a aplicação, a amostra sofreu um tratamento térmico de 1 hora de duração à temperatura de 700°C em atmosfera de argônio.

Foi tomado o cuidado de orientar-se a ponta Vickers sempre da mesma maneira em relação às direções de deslizamento do cristal. Adotou-se a orientação representada pela letra A na figura 18.

Para revelação das rosetas utilizou-se novamente o procedimento normal de ataque químico seletivo.

Na figura 21 podemos ver representada a dependência de ℓ com o tempo de aplicação de carga para as condições descritas.

Apesar de uma roseta somente vir a ter seu comprimento independente do tempo de aplicação de carga para tempos longos, em torno de 2 minuto sou mais, pode-se ver que mesmo para tempo de aplicação de carga em torno de 30 segundos, caso se cometa um erro na permanência da carga de 1 segundo (valor esse

possível pelas condições experimentais), estar-se-á incorrendo em um erro de menos de 3% no valor de l . Desta forma justifica-se a adoção do tempo de aplicação de carga igual a 30 segundos, evitando-se desta forma que, quando se produz várias rosetas em uma mesma amostra, esta fique por muito tempo sujeita à temperatura de 500°C, fazendo com que as primeiras impressões já sofram aí um tratamento térmico prolongado, em condições diferentes das últimas efetuadas.

Figura 21: l em função do tempo de aplicação de carga.

$P=50\text{g}$, temperatura de aplicação de 500°C com tratamento térmico por 1 hora em atmosfera de argônio a 700°C.

4.3 - Estado da superfície antes do tratamento térmico.

Após o polimento químico e durante o processo de aplicação de carga a superfície do silício sofre oxidação. Embora esta camada seja fina, foi verificado se a mesma poderia influenciar nos valores obtidos para o comprimento das rosetas. Para tanto foram feitas indentações de 50g durante 30s à temperatura de 500°C em amostras de silício. Posteriormente metade das amos

tras permaneceu mergulhada por 15 minutos em HF a fim de se retirar a camada superficial oxidada. As amostras passaram então por um tratamento térmico a 900°C por tempos de 1, 2 ou 3 horas dependendo da amostra. Não foi notada diferença entre os comprimentos das rosetas dos dois lotes que pudesse ser considerada significativa.

No caso das amostras mergulhadas em HF, quando estas eram retiradas do ácido, mesmo antes de sofrerem tratamento térmico, houve recobrimento por uma camada de SiO_2 . Esta camada cresce assim que a amostra entra em contato com o ar, mas é bastante fina em condições normais (da ordem de alguns angstroms 66).

Figura 22: l em função do tempo de tratamento térmico a 900°C . Amostras mergulhadas em HF por 15 minutos antes do tratamento térmico estão apresentadas em A. As amostras representadas em B não foram mergulhadas em HF. O tratamento térmico foi efetuado com forno aberto.

A verificação descrita neste item foi considerada necessária pelo fato de não se conhecer a espessura da camada oxidada produzida durante o tempo de aplicação das cargas na amostra e sua influência nas medidas.

4.4 - Tratamento térmico prolongado.

Objetivando verificar-se a evolução do padrão de discordâncias gerado quando da aplicação da carga em função do tempo de tratamento térmico, efetuaram-se aplicações de 50g com a amostra a 500°C. Cada aplicação durou 30s, sendo feitas 4 por amostra. Duas séries de amostras foram utilizadas.

As amostras foram então levadas a tratamento térmico em atmosfera de argônio. Uma das séries sofreu tratamento à temperatura de 550°C, enquanto que a outra passou pelo mesmo processo à 900°C. Cada amostra permaneceu por tempo diferente submetida ao processo de tratamento térmico. Os tempos de tratamento variaram entre 0,5 e 12 h.

As figuras 23 e 24 mostram os resultados obtidos para ℓ em função do tempo de tratamento térmico.

Figura 23: ℓ em função do tempo de tratamento térmico

Em seguida, para efeito de comparação tomou-se procedimento idêntico ao descrito para o levantamento do gráfico da figura 23. Foi realizado, estando desta vez a amostra exposta ao ar durante o tratamento térmico, permitindo oxidação. Não foi encontrada diferença significativa com relação àquelas que sofreram tratamento térmico em argônio.

Figura 24: l em função do tempo de tratamento térmico a 550°C em atmosfera de argônio.

Figura 25: Tratamento térmico efetuado em condições semelhantes as da figura 23, com amostra exposta ao ar.

4.5 - Aplicação de carga concentrada em amostras com superfície oxidada.

Carga de 50 g foi aplicada sobre amostras de silício com superfície oxidada. A temperatura de indentação foi de 500°C, com o tempo de permanência da carga sobre a amostra sendo igual a 30 segundos. As amostras possuíam camadas superficiais de óxido, crescidas segundo procedimento já descrito, com espessuras de até 0,1µm. após as indentações, cinco por amostra, estas foram levadas a tratamento térmico por duas horas em ar a 900°C. Posteriormente as rosetas foram reveladas por ataque químico seletivo e medidas com auxílio de microscópio ótico.

A figura 26 apresenta os resultados da dependência de ρ em função da espessura da camada de óxido quando da aplicação de carga para as condições descritas.

Também foram efetuados tratamentos térmicos mais prolongados em ar, para amostras com camada de óxido de espessura igual a 0,1µm e carga aplicada nas mesmas condições do caso anterior. Desta vez a temperatura de tratamento térmico também foi de 900°C. Na figura 27 aparecem os dados assim obtidos, juntamente com os da figura 25, para efeito de comparação.

Para eliminar a possibilidade de que a diferença em ρ se devesse ao tratamento térmico sofrido durante o processo de oxidação, duas amostras passaram por tratamento térmico em atmosfera de argônio, a uma temperatura e intervalo de tempo iguais aos utilizados para crescimento de camada de óxido de 0,1µm de espessura. Posteriormente foi aplicada uma carga, também em condições iguais às das outras amostras, efetuando-se tratamentos

Figura 26: l em função da espessura de camada de óxido. O primeiro ponto é relativo a amostra sem camada de óxido crescida.

térmicos de 2 e 5 horas respectivamente. Dos resultados obtidos conclui-se que o processo de tratamento térmico para produção de camada de óxido não alterou as propriedades do material de forma a poder vir a modificar os resultados, pois o silício que sofreu tratamento térmico não apresentava rosetas com l diferente das de amostras que não passaram por este processo (aquelas nas quais não havia sido crescida a camada de óxido). Desta forma pode-se afirmar que o efeito observado não é devido ao tratamento térmico necessário à produção de camada superficial de SiO_2 .

Quando as amostras eram investigadas após a aplicação de carga, microfraturas eram observadas ao redor da impressão Vi

Figura 27: l em função do tempo de tratamento térmico.

Pontos: camada de óxido ausente. Circunferências: camada de óxido de $0,1\mu m$ de espessura.

ckers. Estas microfraturas puderam ser observadas mesmo em amostras inicialmente oxidadas, nas quais a camada de óxido foi removida após a indentação, indicando que estas microfraturas não se restringem à camada superficial de SiO_2 no caso em que esta esteja presente.

Amostras nas quais a aplicação de carga de 50g foi efetuada durante 30s à temperatura de $645^{\circ}C$, sofrendo posteriormente tratamento térmico durante duas horas a $900^{\circ}C$ em atmosfera de argônio, a diferença entre os comprimentos das rosetas para amo-

tras que sofreram processo de oxidação (espessura de $0,1\mu\text{m}$) e amostras que não passaram por este processo também existe. O comprimento da roseta foi de $183\mu\text{m}$ para amostra não oxidada e de $206\mu\text{m}$ para amostra coberta com camada de óxido. Neste caso, microfaturas foram observadas somente em amostra não oxidada.

4.6 - Aplicação de carga concentrada à temperatura ambiente.

Na fase inicial do presente trabalho foram efetuadas aplicações de carga concentrada em silício sobre face (111) à temperatura ambiente. Surgiu o problema de que indentação nesta temperatura, abaixo da transição frágil-dúctil, produzia fraturas que impediam uma boa reprodutibilidade das medidas de Q após tratamento térmico.

Na figura 28 são apresentadas algumas medidas de Q em função da temperatura de tratamento térmico por 30 minutos em atmosfera de argônio. A carga aplicada foi de 50g, sendo de 30s o tempo de aplicação de carga. O ataque químico utilizado foi o mesmo usado para revelar defeitos sobre face (100)

Nestas condições, quando se aumenta o tempo de tratamento térmico, diminui muito a reprodutibilidade das medidas de Q , variando consideravelmente a morfologia das rosetas numa mesma amostra. Torna-se então difícil estabelecer critérios para a medida sistemática de Q , visto poder uma mesma roseta neste caso ter braços totalmente diferentes, dependendo da extensão das fraturas.

As observações feitas parecem indicar que a extensão das fraturas depende do tempo de aplicação de carga.

Figura 28: l em função da temperatura de tratamento térmico para indentação à temperatura ambiente sobre plano (111).

Figura 29: Roseta em plano (111) em silício, com indentação à temperatura ambiente, implicando na formação de fraturas.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

5.1 - Anisotropia na dureza.

O fato de cristais metálicos apresentarem impressões Vickers de diferente tamanho, dependendo da orientação das diagonais com relação às direções de deslizamento do cristal já havia sido relatado na literatura para o caso de cristais metálicos⁶⁶⁻⁶⁸. Os resultados obtidos no presente trabalho demonstram que o processo físico relacionado à dureza ocorre de forma distinta para ambos os casos da figura 18, no que se refere à disposição das discordâncias responsáveis pelo processo de deformação.

Com auxílio da figura 30, que apresenta o padrão fotoelástico associado a impressões Vickers A e B da figura 18, pode-se ver claramente a diferença existente entre as duas condições. No caso A as tensões são mais concentradas, enquanto que no caso B as tensões produzidas pela impressão parecem ter maior alcance. Isto se deve à diferente área efetivamente deformada para ambos os casos. Embora a figura 30 apresenta resultados obtidos com KCl, pelo fato deste cristal apresentar transparência na região visível do espectro, e deste cristal possuir sistema de deslizamento $\{110\} \langle 110 \rangle$, diferente portanto do sistema de deslizamento do silício, $\{111\} \langle 110 \rangle$, considerações de caráter qualitativo podem ser obtidas. O fato de impressões segundo a orientação A da figura levarem a rosetas maiores a baixa temperatura se deve ao fato de que as tensões são mais elevadas nas proximidades da impressão para este caso, fazendo com que a tensão crítica, aquela abaixo da qual uma discordância não se move seja atingida somente a uma distância maior do centro da impressão.

A temperaturas elevadas ocorre o contrário. As rosetas associadas a B têm então maior comprimento.

Figura 30: Padrão fotoelástico de impressão Vickers em KCl.

É de se supor que isso se deva ao fato de o processo de ativação térmica tomar papel preponderante neste caso, aliado ao fato de a tensão crítica ter seu valor reduzido ⁵³. Com isso as discordâncias chegam a regiões mais distanciadas do centro da impressão, onde as tensões são menores. Considerando o campo relacionado a B como tendo maior alcance, as discordâncias relacionadas a B percorrem maiores distâncias.

A explicação completa destas diferenças pode entretanto envolver fenômenos mais complexos como diferentes volumes de recristalização para ambos os casos. A própria definição da tensão efetiva de cisalhamento produzida por uma ponta Vickers tem que levar em conta o fator orientação ⁷⁰.

Um melhor conhecimento do problema poderá ser obtido caso sejam possíveis medidas mais cuidadosas da densidade de discordâncias na roseta, inclusive em regiões mais próximas à impressão. Torna-se portanto necessário levar em conta a orienta-

ção da ponta Vickers em relação às direções de deslizamento do material em experiências que envolvam medidas de comprimento de rosetas produzidas por indentação.

5.2 - Tratamento térmico prolongado.

Quando submetidas a tratamento térmico prolongado, as rosetas atingem um comprimento limite para aquela temperatura. Isto se deve ao fato de que as discordâncias se movem somente enquanto a tensão sobre elas devido ao campo elástico da impressão for maior que a tensão crítica de cisalhamento. Assim sendo, tempos de tratamento térmico acima de determinado limite não levam a modificações no comprimento da roseta.

O comprimento da roseta é dependente da temperatura, o mesmo ocorrendo com o tempo necessário para atingir o seu comprimento limite, como consequência da modificação da tensão crítica de cisalhamento com a temperatura e da preponderância do processo de ativação termica a temperaturas elevadas, devido ao aumento da taxa de flutuações térmicas.

5.3 - Mobilidade de discordâncias sob superfície oxidada.

Pela análise dos resultados presentes nas figuras 26 e 27 pode-se concluir que a camada de óxido altera significativamente a distância que as discordâncias percorrem quando da aplicação de carga concentrada.

A observação de fraturas associadas às impressões Vickers faz com que não possa ser totalmente descartada a hipótese

de que a existência da camada de SiO_2 modifique a morfologia e as dimensões destas fraturas. Estas microfraturas não puderam se evitadas, provavelmente se devendo ao fato de que a ponta Vickers não era aquecida durante o processo de aplicação de carga, por não ser própria para trabalhos a altas temperaturas. De qualquer forma há que se levar em consideração o fato de que a camada de óxido era muito fina (menor do que $0,1\mu\text{m}$), fazendo com que a hipótese de que o fenômeno observado se deva somente a fraturas seja pouco provável, reforçado pelo fato de que estas microfraturas foram encontradas igualmente em amostras oxidadas.

A presença de camada superficial sobre silício e sua influência sobre a mobilidade de discordâncias foi investigada para o caso de filmes superficiais de nitreto ⁵². Amostras de silício cobertas com filme de nitreto exibiam redução na mobilidade para discordâncias introduzidas por aplicação de carga concentrada.

A existência de filme de nitreto produz tensão compressiva sobre o substrato de silício ⁵², enquanto que no caso de filme de óxido de silício a tensão sobre o substrato é trativa ⁷¹. Desta forma, é de se supor que o efeito observado, aumento da mobilidade quando da existência de camada de SiO_2 , se deva a problemas elásticos na interface, que implicam numa diminuição local da energia de ativação envolvida no processo de ativação térmica, levando a um conseqüente aumento da mobilidade térmica.

Há que se ressaltar o fato de que discordâncias apresentarem maior mobilidade térmica quando se movem sob camada oxidada em silício tem importância tecnológica, por ser o crescimento de camada de óxido procedimento normal na confecção de dis

positivos que utilizam silício como substrato, e ainda porque discordâncias podem produzir danos em dispositivos sob determinadas condições.

O fato de que amostras nas quais a aplicação de carga concentrada é efetuada na ausência de camada de SiO_2 e o tratamento térmico efetuado com amostra exposta ao ar, implicando portanto na formação de camada superficial de óxido nesta fase, não apresentarem comprimento de roseta diferente das amostras que sofreram tratamento térmico em atmosfera de argônio, pode ser devido ao fato de que o crescimento de camada de SiO_2 , no caso de tratamento térmico exposto ao ar, se dá juntamente com o processo de expansão da roseta. Como a roseta alcança sua maturidade em pouco tempo, quando a camada de óxido ainda é pouco espessa, esta não influencia significativamente no comprimento da roseta. Com o passar do tempo, as discordâncias, então praticamente estacionadas passam a atrair ao seu redor uma atmosfera de defeitos pontuais, inclusive átomos de oxigênio dispersos na rede cristalina pelo próprio processo de oxidação. que produziriam então um efeito de ancoramento sobre as discordâncias, impedindo seu movimento quando a camada oxidada já apresenta maior espessura. O efeito de ancoramento de discordâncias por átomos de oxigênio já é conhecido ⁷², tornando a hipótese razoável.

5.4 - Aplicação de carga concentrada a temperaturas mais elevadas.

A aplicação de carga a temperaturas superiores às utilizadas não foi possível pelo fato da ponta Vickers usada não

ser própria para este fim.

Quando se efetuavam aplicações de carga a temperaturas mais elevadas, estando a ponta a temperatura mais baixa que a da amostra por razão já citada, surgiam fraturas extensas ao redor da impressão, tornando inútil a medida, como mostra a figura 31. Nesta amostra o ataque químico foi feito após a aplicação de carga, sem ter a amostra sofrido tratamento térmico posterior.

Figura 31: Fraturas produzidas quando da aplicação de carga estando a amostra a temperatura de 700°C e a ponta Vickers a temperatura pouco superior a ambiente.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos devem ser ressaltados, o fato de que o processo de anisotropia na dureza Vickers ocorre modificando a distribuição das discordâncias ao redor da impressão, implicando inclusive na obtenção de diferentes comprimentos de roseta em cada caso, exigindo que testes que envolvam medidas de comprimento de roseta levem em consideração a orientação das diagonais da ponta em relação às direções de deslizamento do material; e o fato de que a existência da camada superficial de óxido de silício crescida termicamente aumenta a mobilidade térmica das discordâncias introduzidas próximas à superfície, como no caso de aplicação de carga concentrada sobre superfície oxidada.

CAPÍTULO VII

SUJESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seria interessante investigar o resultado da existência de outros filmes superficiais, principalmente aqueles utilizados industrialmente, sobre a mobilidade térmica de discordâncias.

Melhores resultados também poderiam ser obtidos caso houvesse a possibilidade de trabalhar com equipamento de aplicação de carga concentrada que pudesse operar a altas temperaturas, quando o tratamento térmico poderia ser efetuado na própria câmara de aplicação, permitindo por exemplo séries de aplicações em uma mesma amostra com tempos de tratamento diferentes. Caso houvesse disponibilidade de tal equipamento, poderiam ser evitados problemas relacionados a fraturas que surgiram neste trabalho.

Medidas fotoelásticas com auxílio de microscopia infravermelho poderiam permitir a direta observação dos campos elásticos associados às impressões Vickers, e levando-se em consideração que cristais de silício podem ser crescidos com excelente qualidade, informações mais precisas a respeito da distribuição do campo elástico seriam assim obtidas, livres do background que normalmente ocorre em cristais iônicos como o LiF.

Quando amostras de silício passam por tratamento térmico prolongado em atmosfera de argônio contendo umidade, surgem falhas de empilhamento. Distribuições interessantes destes defeitos aparecem nas regiões deformadas pela impressão nas quais se localizam as discordâncias sugerindo algum mecanismo de interação. Este mecanismo mereceria ser investigado.

APÊNDICE I

DUREZA VICKERS

O sistema Vickers de dureza consiste de uma pirâmide, a qual é forçada sobre a superfície do material. O valor da carga por unidade de área da impressão é tomado como medida da dureza. Sistemas semelhantes são : Brinell, Rockwell, Knopp e Monotron.

Figura 32: Ponta Vickers.

A dureza Vickers (H_v) é obtida dividindo-se a carga (W) pela área de contacto (A_c) ⁷³:

$$H_v = \frac{W}{A_c} = \frac{2 W \operatorname{sen}(136/2)}{d^2}$$

onde d é a medida média da diagonal da impressão na superfície.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DUESBERY, M.S., Contemp. Phys. 27,145(1986).
2. SCHMID, E. & BROAS, W., Kristallplastizität, Springer, 1928.
3. SCHMID, E., Proceedings of the International Congress on Applied Mechanics, Delft, 1924, p. 342.
4. BASINSKI, Z.S., DUESBERY, M.S. & TAYLOR; R., Proceedings of the Second International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Asilomar ASM Press, 1970, p. 118.
5. TAYLOR, G. I., Proc. Roy. Soc. Lond. A145,362(1934).
6. OROWAN, E., Z. Phys. 89,605(1934).
7. POLANYI, M., Z. Phys. 89,660(1934).
8. VOLTERRA, V., Annls. Scient. Ec. Sup., Paris, 24,401(1907).
9. LOVE, A.E., A treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, Cambridge University Press, 1920.
10. HIRTH, J.P., Metall. Trans. A16,2085(1985).
11. PEIERLS, R., Proc. Phys. Soc. 52,34(1940).
12. GILMAN, J.J., Micromechanics of Flow in Solids, McGraw-Hill, 1969, p. 87.
13. HULL, D., Introduction to Dislocations, Pergamon Press, 1965, p. 18.
14. SCHWUTTKE, G.H., Microel. and Reliab., 9397(1970).
15. HU, S.M., KEPLER, S.P. & SETO, D.K., J. Appl. Phys. 47,4098 (1979).
16. HU, S.M., J. Vac. Scienc. Technol. 14,17(1977).
17. BARSON, F., HESS, M.S. & Ooy, M.M., J. Electrochem. Soc. 116, 304(1969).
18. PLANTINGA, G.A., IEEE Trans. Electron. Devices, ED16,394 (1969).
19. DASCH, W.C., J. Appl. Phys., 27,1193(1956).
20. HAASEN, P., phys. stat. sol. (a), 28,145(1975).

21. GEORGE, A., CHAMIER, G., phys. stat. sol. (a), 53,529(1979).
22. SUMINO, K., J. Physique Coll., 40,C6-147(1979).
23. GOTTSCHALK, H., J. Physique Coll., 40,C6-127(1979).
24. ARISTOV, V.V., ZELOTKHIN, M.N., KVEDER, V.V., OSIPYAN, Yu.A.,
SNIGHIREVA, I.I. & KHODOR, I.I., phys. stat. sol. (a), 76,
485(1979).
25. MÖLLER, H.J., Acta Metall., 27,1355(1979).
26. NISHINO, Y. & IMURA, T.T., phys. stat. sol. (a), 78,655,
(1983).
27. TAN, T.Y., FOLL, H. & HU, S.M., Phil. Mag. A, 44,127(1981).
28. ASCHKROFT, N.W. & MERMIN, N.D., Solid State Physics, Holt,
Rinehart and Winston, 1976, p. 76.
29. AMELINCKX, S., Dislocations in Solids, vol. 2, North Hol-
land, 1979, p. 289.
30. Referência 29, p. 291.
31. HORNSTRA, J., J. Phys. Chem. Solids. 5,129(1958).
32. GRIDNEVA, I.V., MILMAN, Yu. V., TREFILOV, V.I. & CHUGUNOVA,
S.I., phys. stat. sol. (a), 54,195(1979).
33. SCHOKLEY, W., Phys. Rev., 91,228(1953).
34. HIRTH, J.P. & LOTHE, L., Theory of Dislocations, McGraw-Hill,
1968, p. 353.
35. FRIEDEL, J., Dislocations, pergamon Press, 1964, p.39.
36. COTRELL, A.H., HUNTER, S.C. & NABARRO, F.R.N., Phil. Mag.,
44,1064(1963).
37. HU, S.M., Appl. Phys. Lett., 31,139(1977).
38. DATSENKO, L.I., GRIDNEVA, I.V., MILMAN, Yu.V., PETROV, Yu.N.,
TREFILOV, V.I. & CHUGUNOVA, S.I., Ukr. fiz. Zh. 15,4(1970).
39. RÖSNER, b., Acta Phys. Acad: Sci. Hungar., 20,289(1966).
40. SMITH, E., Phil. Mag., 16,1285(1967).
41. FILONENKO-BORODICH, M.M., Teoriya uprugosti, Izd. fiz.-mat.
Lit., Moskva, 1959.

42. ROSENFELD, A.R. & HAHN, G.T., Dislocation Dynamics, Mc-Graw-Hill, New York, 1968, p.255.
43. MILMAN, V. Yu. & TREFILOV, V.I., Sb Metallofizika, Mekhanizm raznusheniya metallov, Izd. Naukova Dumka, Kiev, 1964, p. 59.
44. ALEXANDER, H., HAASEN, P., Solid Stat. Phys., 30,129(1959).
45. GEORGE, A., ESCARAVAGE, C., CHAMPIER, G. & SCHROTER, W., phys. stat. sol. (b), 53,483(1972).
46. EROFEEV, V.N., NIKITENKO, V.I., Sov. Phys.-Sol. Stat., 13, 116(1971).
47. GEORGE, A., J. Physique Coll. 40,C6-133(1979).
48. SCHÖCK, G., Dislocations in Solids, vol. 3, North-Holland, 1980, p.77.
49. NABARRO, F.R.N., Theory of Crystal Dislocations, Oxford University Press, 1967, p.252.
50. ROBERTS, S.G., PIROUZ, P. & HIRSCH, P.B., J. Physique Coll., 44,C4-75(1983).
51. HARADA, H. & SUMINO, K., J. Appl. Phys., 53,4838(1982).
52. HU, S.M., J. Appl. Phys. 46,1465(1975).
53. HU, S.M., J. Appl. Phys. 49,5678(1978).
54. SULLIVAN, J.D. & LANZON, P.H., J. Mat: Scienc. Lett. 5,247 (1986).
55. TU, P. & YIZHEN, H., phys. stat. sol. (a), 59,195(1980).
56. EREMENKO, V.G., NIKITENKO, V.I., phys. stat. sol. (a), 14, 317(1982).
57. HU, S.M., J. Appl. Phys. 46,1470(1975).
58. BASINSKI, S.J. & BASINSKI, Z.S., Dislocations in Solids, vol. 4, North-Holland, 1979, p.261.
59. BRAUN, C., HELBERG, H.W. & GEORGE, A., Phil.Mag. A, 53,277 (1986).
60. DOERING, E., Landolt Börnstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - vol. 17, subvol.

-c, Springer, 1984, p.530.

61. JENKINS, M.W., J. Electrochem. Soc., 124,757(1977).
62. JOHNSTON, W.G. & GILMAN, J.J., J. Appl. Phys., 30,129(1959).
63. JOHNSTON, W.G. & GILMAN, J.J., J. Appl. Phys., 31,632(1960).
64. SIRTIL, E., ADLER, M., Z. Metallkd., 52,529(1961)
65. SECCO d'ARAGONA, F., J. Electrochem. Soc., 119,948(1972).
66. BROOKES, C.A., O'NEILL, J.B. & REDFERN, B.A.W., Proc. Roy. Soc. Lond., A322,73(1971).
67. PARTRIDGE, P.G. & ROBERTS, E., J. Inst: Metals, 92,50(1963).
68. PETTY, E.R., J. Inst. Metals, 91,54(1962).
69. MANY, A., GOLDSTEIN, Y. & GROVER, N.B., Semiconductor surfaces, North-Holland, 1965, p.118.
70. LEE, D., The Science of Hardness Testing and Its Research Applications, American Society for Metals, 1973, p.147.
71. BARLA, K., HERINO, R. & BOMCHIL, G., J. Appl. Phys. 59,439 (1986).
72. SUMINO, K., Defects in Semiconductors II, Elsevier Science, 1983, p.307.
73. SHAW, M.C., referência 70, p.1.