A INFLUÊNCIA DO VALOR DA PRESSÃO DE
TRANSIÇÃO DE FASE SOBRE A TRANSIÇÃO
FRÁGIL-DÚCTIL NA USINAGEM DE CRISTAIS
SEMICONDUCTORES

RENATO GOULART JASINEVICIUS

B

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

A INFLUÊNCIA DO VALOR DA PRESSÃO DE TRANSIÇÃO DE
FASE SOBRE A TRANSIÇÃO FRÁGIL-DÚCTIL NA USINAGEM DE
CRISTAIS SEMICONDUCTORES

RENATO GOULART JASINEVICIUS

Engenheiro de Produção, Mestre e Doutor em Engenharia Mecânica

Defesa: 18 e 19/11/2004.

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de LIVRE DOCÊNCIA em Engenharia Mecânica.

DEDALUS - Acervo - EESC

31100052287

São Carlos

2004

Class.	TSE-EESC
Cutt.	2833 v
Tombo	T222/05
Sysno	1461061

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

J39i Jasinevicius, Renato Goulart
A influência do valor da pressão de transição de fase sobre a transição frágil-dúctil na usinagem de cristais semicondutores / Renato Goulart Jasinevicius.
-- São Carlos, 2004.

Tese (Livre-Docência) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2004.
Área: Engenharia Mecânica.

1. Torneamento com diamante. 2. Transição de fase. 3. Regime dúctil. 4. Silício (100). 5. GaAs (100). 6. InSb (100). 7. Ferramenta de diamante. 8. Mecanismo de corte. I. Título.

Dedicatória

À minha esposa, Carla, pelo amor.

Aos meus filhos Gabriel e Isabela pela motivação de viver intensamente.

Aos meus queridos Pais, Hermes e Neusa, minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho. Em particular agradeço:

Ao Prof. Titular Arthur J. V. Porto por acreditar no meu trabalho e por todo incentivo dado ao meu desenvolvimento como pesquisador e pela amizade

Ao Prof. Associado Jaime G. Duduch pelo apoio e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani pela demonstração de amor a ciência.

Ao amigo Dr. Francesco Lanciotti Jr pela valiosa ajuda na obtenção dos resultados de espectroscopia RAMAN.

Ao amigo Prof. Dr. Pascal Puech (*Laboratoire de Physique des Solides, Université Paul Sabatier, Toulouse, France*) pelas análises de espectroscopia micro Raman de amostras de Si.

Ao amigo Dr. Francisco José dos Santos pela valiosa ajuda na obtenção dos resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Aos amigos Dr. Heraldo Gallo e Dr. Marcelo de Assumpção Pereira da Silva pela amizade e “belíssimas” imagens conseguidas através do MEV e AFM.

A toda minha família, a Carla, minha amada e amiga um agradecimento especial pela compreensão, confiança e amor sem os quais tudo teria sido mais difícil. Aos meus amados filhos, Gabriel e Isabela, pelo amor, compreensão e paciência com “papai Renato”. Aos meus pais pelo apoio e incentivo ao longo de toda minha vida.

Ao pessoal da Secretaria do SEM, Cristina, Margareth, Maragno, Beth e Wilma pela amizade, atenção, profissionalismo, e paciência com que sempre me trataram.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Mecânica pela amizade e companheirismo.

SUMÁRIO

Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xv
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
1. INTRODUÇÃO	01
1.1 Justificativa	04
1.2 Objetivos do trabalho	04
1.3 Estrutura da Tese	05
CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA	07
2.1 Comportamento dos substratos de monocristais semicondutores submetidos a altas pressões	07
2.2 Endentação: Fratura e Sistemas de Trincas	09
2.3 Relação entre a Transformação de Fase e a Deformação Plástica em Cristais Semicondutores Estudados através de Micro endentação	16
2.4 Riscamento de Amostras de Cristais Semicondutores e Transformação de Fase	25
2.5 Origem da Ductilidade de Semicondutores durante a Usinagem em Regime Dúctil	31
2.6 Relação entre a Resposta Dúctil e Transformação de Fase	39
2.7 Mecanismos Envolvidos na Formação de Cavaco em Escala Nanométrica	41
CAPÍTULO 3 METODOLOGIA PARA OS ENSAIOS	49
3.1 Planejamento dos Ensaios	49
3.2. Procedimento Experimental dos Ensaios de Corte	50
3.3 Ensaios de Micro Dureza <i>Vickers</i>	51
3.3.1 Características e Propriedades dos Cristais Semicondutores	51
3.4 Técnicas de Caracterização Aplicadas para Análise	55

3.4.1 Análise Qualitativa da Topografia e Morfologia dos Cavacos	55
3.4.2 Análise da Micro topografia e Micro rugosidade da Superfície	56
3.4.3 Integridade Superficial e Possíveis Transformações Ocorridas Após a Usinagem	56
3.4.3.1 Espectroscopia Raman	57
3.4.3.2 Breve Discussão da Teoria Semi-Clássica	57
3.4.3.3 Instrumentação Raman	58
3.4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (Padilha & Ambrosio, 1985)	60
3.4.3.5 Formação de Imagens: Sólidos Amorfos	61
3.4.3.6 Formação de Imagens: Sólidos Cristalinos	62
3.4.3.7 Difração de Elétrons em MET	62
3.4.3.8 Preparação de Amostras para MET	62
3.4.3.9 Procedimento para Preparação de Lâminas	64
3.4.3.10 Preparação das Amostras de Cavaco	66
 CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 Considerações Iniciais	67
4.2 Avaliação da Micro endentação de Cristais Semicondutores	68
4.2.1 Avaliação da Dureza e Estado de Tensão em Cristais Semicondutores Através de Micro endentação e Espectroscopia Micro Raman	69
4.2.1.1 Avaliação das Amostras de Silício (100)	70
4.2.1.2 Avaliação das Amostras de Insb (100)	84
4.2.1.3 Avaliação das Amostras de GaAs (100)	88
4.3 Influência do Valor da Transição de fase sobre a reposta dútil de cristais semicondutores	90
4.3.1 Correlação entre os Resultados de Micro endentação	91
4.3.2 Aplicação do Conceito à Usinagem de Cristais Semicondutores	95
4.4 Mecanismo de Formação do Cavaco em Escala Nanométrica	102
4.4.1 Análise da superfície e dos cavacos através de MEV	102
4.4.2 Análise dos cavacos através de Espectroscopia Micro Raman	104
4.4.3 Análise dos cavacos através de MET	105
4.4.4 Análise dos danos na superfície e subsuperfície através de MET	108
4.5 Tratamento Térmico de Recozimento da Superfície Usinada	112

4.5.1 Avaliação da Integridade Superficial após Tratamento Térmico de Recozimento	114
4.5.1.1 Monitoramento <i>in-situ</i> do Recozimento em Si (100)	114
4.5.1.2 Monitoramento <i>in-situ</i> do Recozimento em GaAs (100)	120
4.5.1.3 Monitoramento <i>in-situ</i> do Recozimento em InSb (100)	128
4.6 Danos Superficiais e Sub Superficiais	130
4.7 Aplicação de grandes avanços durante a usinagem	134
 CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	 137
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 141

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Distribuição de pressão do contato elástico para vários tipos de endentadores: (a) carga pontual, (b) “Sharp” (afiado), (c) punção plano e, (d) endentador esférico (ou cilíndrico); P caracteriza o carregamento aplicado na endentação e “ a ” a extensão do contato.	12
Figura 2.2 – Modelo para o problema de endentação elasto-plástica.	13
Figura 2.3. Sistemas de Trincas radiais-médias e laterais. a) Evolução durante o ciclo completo de carregamento (+) e descarregamento (-). Região escura denota a zona de deformação irreversível. b) Parâmetros geométricos do sistema radial (c é o tamanho da trinca e a é diagonal da marca permanente)	15
Figura 2.4. Micrografia feita através de MEV de endentação Knoop em superfície de quartzo (0001). Carga do endentador 2 N, largura do campo: 100 μm (Lawn & Wilshaw, 1979).	16
Figura 2.5. a) Endentação Vickers com carga de 100 gramas em amostra de Si (100); b) marca de micro endentação em Si (100) com carga de 200g.	16
Figura 2.6. Correlação da pressão de metalização quando calculado a partir da teoria de Herzfeld para os cristais do grupo II-V e o valor da dureza por endentação Vickers (Gilman, 1992).	18
Figura 2.7. Localização dos pontos onde foram feitos os espectros de Micro Raman da amostra de silício polida. a) centro da endentação, b) borda da marca.	20
Figura 2.8. Espectros de micro Raman obtidos na amostra polida e endentada; a) espectro no interior da marca de endentação e, b) fora da marca de endentação.	20
Figura 2.9. Imagem feita através de microscopia de força atômica (AFM) de uma endentação em GaAs (100) utilizando um endentador Berkovitch. A profundidade de penetração foi estimada em 7.210 nm	22
Figura 2.10. Diagrama de fase para o silício (Cannon, 1974).	23
Figura 2.11. Diagrama esquemático dos efeitos causados pela endentação	24

Vickers no silício.

Figura 2.12. Micrografias da endentação Vickers: (a) Imagem de MET da 24
secção transversal mostrando claramente a região amorfa em forma de V, (b)
padrão de difração de elétron na área selecionada no centro da endentação
(W2u et al. 1999).

Figura 2.13. Modelo esquemático referente ao efeito do riscamento de um 25
material frágil

Figura 2.14. Fotomicrografia feita através de MEV de risco feito em Si 26
(100) (Chao, 1992).

Figura 2.15. Desenho esquemático feito a partir de riscos na superfície 26
usados para estimar a transição frágil dúctil.

Figura 2.16. Fotomicrografias feitas através de MEV mostrando: a) o sulco 28
deixado pelo endentador Vickers em amostra de Si (100); b) ampliação deste
sulco (TANIKELLA et al, 1996).

Figura 2.17. Espectro de micro-Raman mostrando: a) pico referente ao 28
silício cristalino obtido fora do sulco; b) espectro Raman obtido dentro do
sulco deixado pelo endentador (TANIKELLA et al, 1996).

Figura 2.18. Resultados de espectro Raman ao longo do sulco deixado pelo 30
endentalador. Linha 1 a região dúctil sem cavaco, linha 2 região dúctil com
cavaco, linha 3 região de trincas e linha 4 de trincas e cavacos frágeis
(GOGOTSI et al, 2001).

Figura 2.19. Diagrama esquemático ilustrando a interação proposta da 37
ferramenta de corte com a amostra (MORRIS et al. 1995).

Figura 2.20. Fotomicrografias feitas através de MEV de cavacos; a) Si (100) 37
e; b) liga Al-Mg.

Figura 2.21. Ilustração esquemática do cavaco e orientação de micro cristais 44
durante o corte (proposto por Morris et alli 1995).

Figura 2.22. a) Diagrama esquemático da geometria de corte para 45
torneamento com ferramenta com geometria definida e ponta circular e
forma do cavaco formado durante a remoção em regime dúctil

Figura 2.23. a) desenho esquemático mostrando o mecanismo semelhante 46
ao processo de extrusão durante a micro endentação com cargas reduzidas
em cristais semicondutores.; b) fotomicrografia feita através de MEV

evidenciando a marca deixada por uma micro endentação Vickers (10g) feita em Si (100).

Figura 3.1. Vista geral do Gerador de Superfícies anesféricas ASG-2500. 52

Figura 3.2. Suporte de alumínio para montagem dos corpos de prova preso à placa de vácuo. 53

Figura 3.3. Formação de patamares na peça para medição da região de transição frágil dúctil, (a) frontal cortada, (b) vista superior. 54

Figura 3.4. Ombro não cortado de uma amostra de Si (100) usinado sob uma condição onde pode ser observado a transição frágil dúctil, $f = 2.5$ $\mu\text{m}/\text{rev}$ e $a_p 15 \mu\text{m}$. 54

Figura 3.5. Espalhamento Raman Stokes (a) e anti-Stokes(b). 58

Figura 3.6. Sistema de aquisição de espectros Raman. 60

Figura 3.7. Diagrama esquemático do Microscópio eletrônico de transmissão (MET) 61

Figura 3.8. Interação do feixe de elétrons incidentes com amostra sólida: a) amostra amorfa (espalhamento); b) amostra cristalina (difração). 61

Figura 3.9. Dedução da fórmula básica de difração em MET. 62

Figura 3.10. Tipos característicos de figuras de difração: a) região monocristalina; b) região policristalina; c) região amorfa. 63

Figura 3.11. Procedimento para preparação de amostra para observação da secção transversal 65

Figura 3.12. Furo feito através de usinagem com feixes de íons de amostra para análise da superfície plana. 66

Figura 4.1 Fotomicrografias feitas através de Microscopia Eletrônica de Varredura das marcas das microendentações Vickers nas amostras polidas com diferentes cargas; a) 10g; b) 25g e 50g; c) 100g respectivamente. 71

Figura 4.2 Gráfico mostrando os valores de microdureza das amostras polidas e usinadas de Si (100). 72

Figura 4.3. Localização dos pontos onde foram feitos os espectros de Micro Raman da amostra de silício usinada. a) centro da endentação, b) borda da marca. 73

Figura 4.4. Espectros de micro Raman obtidos na amostra polida e endentada; a) espectro no interior da marca de endentação e, b) fora da 73

marca de endentação.

Figura 4.5. Localização dos pontos onde foram feitos os espectros de Micro Raman da amostra de silício usinada. a) centro da endentação, b) borda da marca, c) 20 μm distante da borda, d) 40 μm distante da borda.

Figura 4.6. Espectros de micro Raman obtidos na amostra polida e endentada; a) espectro do centro da endentação, b) espectro da borda da marca, c) espectro à 20 μm distante da borda, d) espectro à 40 μm distante da borda

Figura 4.7. Fotomicrografias feitas através de Microscopia Eletrônica de Varredura das micro endentações Vickers feitas nas amostras usinadas; a) 25g; b) 100g; c) 200g, respectivamente. Passo da ferramenta 1.25 mm/rev.

Figura 4.8. Imagens feitas através de microscopia óptica da endentação Vickers feita com carga de 100 g por 15 segundos. a) Imagem da endentação antes do polimento químico abrasivo. b) Imagem da endentação após o polimento.

Figura 4.9. Efeito do recozimento parcial no centro da endentação. O produto tempo-potência foi mantido constante.

Figura. 4.10. Regras de seleção Raman em regiões altamente deformadas antes (A) e depois (B) polimento químico. Veja Figuras 4.8 e 4.9 para localização.

Figura 4.11. Imagem Raman (deslocamento do fônon óptico $\Delta\omega$ do silício) da endentação antes de realizar o polimento.

Figura 4.12. Produto Raio (r) - deslocamento de frequência ($\Delta\omega$) antes do polimento químico.

Figura 4.13. Imagem Raman (deslocamento do fônon óptico do silício $\Delta\omega$) da endentação após o polimento químico.

Figura 4.14. Produto Raio (r) - deslocamento da frequência após polimento químico.

Figura 4.15. Gráfico com os resultados de micro endentação da amostra de InSb (100) antes e depois da usinagem.

Figura 4.16. Fotomicrografias feitas através de Microscopia Eletrônica de Varredura das microendentações Vickers feitas nas amostras polidas; a) 10g; b) 25g; c) 50g; d) 100g; e) 200g, respectivamente.

Figura 4.17 a) Mapeamento da microendentação Vickers realizada em InSb 88 cristalino, polido antes da usinagem; b) Mapeamento realizado através de espectroscopia Micro Raman da endentação Vickers realizada em amostra de InSb usinado.

Figura 4.18. Gráfico com os resultados de micro endentação da amostra de 89 GaAs (100) antes e após a usinagem. Pode-se observar que a dureza da superfície usinada é maior do que para amostra cristalina para cargas a partir de 50 g.

Figura 4.19. Microdureza Vickers e tamanho da diagonal de endentaço em 92 funo da carga (gramas) para monocristais de InSb, GaAs e Si , todos com orientao (100).

Figura 4.20. Fotomicrografias feitas atravs de MEV das marcas de 94 endentao deixadas nas amostras

Figura 4.21. Fotomicrografia da amostra usinada de InSb, $f = 7.5 \mu\text{m/rev}$ e 96 $ap = 6 \mu\text{m}$. a) vista superior mostra o ombro no cortado e; b) vista inferior mostra superfcie usinada livre de danos por fratura, ou seja, o regime dcil foi predominante.

Figura 4.22. Fotomicrografia feita atravs de MEV do ombro no cortado 98 em monocristal de GaAs usinado

Figura 4.23. Fotomicrografia feita atravs de MEV do ombro no cortado 99 em monocristal de GaAs usinado; avano $f = 1.25 \mu\text{m/rev}$ e profundidade de usinagem de $6 \mu\text{m}$.

Figura 4.24. Fotomicrografia feita atravs de MEV dos cavacos removidos 99 de GaAs (100)

Figura 4.25. Fotomicrografia da amostra usinada de Si com as mesmas 100 condies mostradas na Figura 4.21 no InSb.

Figura 4.26. Fotomicrografias feitas atravs de MEV de amostras de Si 101 (100) usinada com diferentes avanos; a) $1.25 \mu\text{m/rev}$; e b) $2.5 \mu\text{m/rev}$

Figura 4.27 Fotomicrografia feita atravs de MEV de cavaco contnuo em 103 forma de fita encontrado na superfcie aps o corte.

Figura 4.28 – Imagem tridimensional feita atravs de microscopia de fora 103 atmica da superfcie usinada em regime dcil. O acabamento na apresenta danos tais como trincas.

- Figura 4.29.** Espectro Raman dos cavacos encontrados sobre a ferramenta após a usinagem. 104
- Figure 4.30.** Cavaco contínuo de Si(001) monocristalino. 105
- Figura 4.31.** Imagem de campo claro feita através de MET de um cavaco em forma de fita. 107
- Figure 4.32.** (a) Imagem de campo claro feita através de um parte de um cavaco dúctil; (b) área selecionada, representando a aresta mais delgada da área central com transparência eletrônica, marcada com um círculo em a) e; c) padrão de difração de elétrons que indica que a estrutura do cavaco é amorfa com material estruturado imerso. 107
- Figure 4.33** – Imagem de campo claro feita através de MET da seção transversal da amostra usinada; a) vista da seção transversal da superfície usinada. b) padrão de difração de elétrons mostrando halos para porção amorfa e pontos mostrando fase cristalina. 108
- Figure 4.34.** (a) Vista planar feita através de MET da região usinada da amostra de Si (001), b) área selecionada, representando a porção mais delgada da região central com transparência eletrônica, marcada com um círculo mostrado na Figura 5 a); e c) padrão de difração de elétron da área selecionada. 109
- Figura 4.35.** Desenho esquemático da geometria do corte para o torneamento com ferramenta de diamante com ponta circular 112
- Figura 4.36.** Monitoramento *in-situ* do processo de recozimento de Si(100) medidos a cada patamar de 100 °C até 600 °C que é a temperatura de recristalização do silício 115
- Figura 4.37.** Monitoramento do processo de recristalização do Si pelo período de 2 horas a temperatura de 600 ° C. Observa-se o aumento de intensidade do pico cristalino do Si após o resfriamento da amostra a temperatura ambiente. 116
- Figuras 4.38.** Espectros Raman das três amostras de silício que foram testadas. (a) espectro do silício polido (substrato), (b) superfície usinada sem tratamento (ST) e (c) silício usinado com tratamento térmico (TT), respectivamente. 117

- Figura 4.39.** Imagens da seção transversal das amostras de silício torneadas com ferramenta de diamante, (a) amostra usinada (ST) e, (b) amostra usinada (TT). 119
- Figura 4.40.** Espectros Raman obtidos com linha de 488.0 nm do GaAs: a) substrato cristalino com orientação (001), b) usinado em condição dúctil, e c) GaAs amorfo (Groenen et al. 1997). 120
- Figura 4.41.** Evolução do espectro Raman como função da temperatura de recozimento (“annealing”), para amostra de GaAs usinada. 123
- Figura 4.42.** Representação gráfica montada a partir dos espectros obtidos em cada fase do recozimento para amostra de GaAs usinado. 124
- Figura 4.43.** Espectros Raman excitado com linha 488.0 nm da amostra tratada termicamente: a) 600 °C/15 min, b) 600 °C/30 min, c) 700 °C/15 min, e d) do As cristalino. 125
- Figura 4.44.** Espectros Raman da amostra usinada com diferentes comprimentos de onda de luz do laser de argônio: a) 457.9, b) 488.0, e c) 514.5 nm. 126
- Figura 4.45.** Espectro Raman (*quasi-backscattering*) da amostra de InSb torneada em regime dúctil a) antes da usinagem, b) após usinagem em regime dúctil 129
- Figura 4.46** Monitoramento in-situ do recozimento da amostra de InSb. 130

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Similaridade entre a pressão de transição e a dureza através da endentação (Gerk & Tabor, 1978).	17
Tabela 2.2. Resultados relativos a faixas de danos encontradas em superfícies submetidas a processo de deformação.	34
Tabela 3.1: Parâmetros utilizados no torneamento de ultraprecisão do Si, InSb e GaAs.	51
Tabela 3.2. Propriedades Físicas dos Cristais Semicondutores.	52
Tabela 4.1. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de micro endentação da amostra polida e usinada.	71
Tabela 4. 2. Valores de tensão residual estimada nas Figuras 4.4 e 4.6 para silício (100) polido e usinado, respectivamente.	76
Tabela 4.3. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de micro endentação da amostra de InSb (100) polida e usinada.	85
Tabela 4.4. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de micro endentação da amostra de GaAs (100) polida e usinada	89
Tabela 4.5. Largura de corte dúctil medida no InSb (100).	95
Tabela 4.6. Largura de corte dúctil medida no GaAs (100).	96
Tabela 4.7. Largura de corte dúctil medida no Si (100).	100
Tabela 4.8. Análise qualitativa do mecanismo de remoção de material envolvido nos testes de usinagem descritos.	102
Tabela 4.9. Resultados de dureza Vickers obtidos através dos testes de micro endentação da amostra polida e usinada (TT).	118
Tabela 4.10. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de micro endentação da amostra de GaAs (100) polida e usinada.	126

Tabela 4.11. LO e TO do GaAs e frequências de fônon (ω) <i>Eg e Alg</i> , larguras de linha (deconvoluidas da largura total à metade do máximo, Γ) e razão de intensidade entre TO e LO $I_{TO/LO}$ obtida a través de ajuste das formas das linhas Lorentzianas	127
Tabela 4.12. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de micro endentação da amostra de InSb (100) polida e usinada.	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.

Å	-	Angstrom (10^{-10} m)
a_p	-	Profundidade de corte [μm].
Al	-	Alumínio.
Af	-	Área da fratura
AFM	-	Microscopia de Força Atômica
b	-	Largura do corte no modelo Ortogonal
CNC	-	Computer Numerical Control.
CdS	-	Sulfeto de Cádmio
Cu	-	Cobre.
°C	-	Temperatura em Graus Celsius
ECI	-	Ensaio de Corte Interrompido
E	-	Módulo de Young ou módulo de elasticidade (N/m^2)
E_f	-	Energia necessária para fratura
E_p	-	Energia necessária para deformar plasticamente
f	-	Avanço (μm / revolução).
F_s	-	Força de cisalhamento (N)
F_{ns}	-	Força Normal ao plano de cisalhamento (N)
G	-	Módulo de cisalhamento (MPa)
G	-	Parâmetro de propagação de trinca de Griffith
Ge	-	Germânio
GaAs	-	Arseneto de Gálio
Hv	-	Dureza Vickers (MPa)
InSb	-	Antimoneto de Índio
k	-	Constante de Boltzman, $k = 1,380 \times 10^{-16}$ erg/(grau)(mol)
K_I, K_{II}, K_{III}	-	fatores de intensidade de tensão
K	-	Temperatura em Graus Kelvin
K_{IC}	-	Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$).
KDP	-	Fosfato dihidrogênio Potássio
LAP	-	L-Agnina Fosfato
LiNbO_3	-	Niobato de Lítio
MOCIN	-	Microscopia Óptica com Contraste de Interferência Nomarski

MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
mm	-	milímetro (10^{-3} m).
N	-	Velocidade do eixo árvore [rpm].
nm	-	nanometro (10^{-9} m).
P-V	-	Pico-a-Vale (do inglês “Peak-to-Valley”)
Pt	-	Pressão de transição de fase (kbar)
R-X	-	Raios X
R_p	-	Raio de ponta da ferramenta [mm].
$R_{teorico}$	-	Rugosidade cinemática teórica [μm].
R_t	-	Rugosidade cinemática [μm].
R_a	-	Média aritmética das alturas [μm].
R_{rms}	-	Desvio médio quadrático de rugosidade [μm].
Si	-	Silício
SiO_2	-	Sílica fundida
SiC	-	Carbeto de silício
s^2	-	Variância
STM	-	Microscopia de Tunelamento e Varredura
t	-	Espessura do cavaco ou espessura de corte (modelo ortogonal bidimensional) (μm).
t_{ef}	-	Espessura efetiva do cavaco (μm).
t_c	-	Espessura Crítica do Cavaco (μm).
t_{max}	-	Espessura máxima do cavaco (μm).
T	-	Temperatura
UP	-	Ultra Precisão.
V_p	-	Volume específico do material.
V_c	-	Velocidade do cavaco
V_s	-	Velocidade do cisalhamento
V_c	-	Velocidade de corte [m / min].
V_a	-	Velocidade de avanço [mm/min].
W_t	-	Largura de corte total (μm).
W_d	-	Largura de corte dúctil (μm).
W_f	-	Largura de corte frágil (μm).

x	-	média
ZnS	-	Seleneto de Zinco
α	-	Ângulo de folga (graus).
α_1	-	Ângulo de folga primário (graus).
α_2	-	Ângulo de folga secundário (graus).
γ	-	Ângulo de saída (graus).
ϕ	-	ângulo do Plano de Cisalhamento
μm	-	micrometro (10^{-6} m).
ν	-	Coeficiente de Poisson
ρ	-	densidade (kg/m^3)
σ	-	Desvio padrão
σ_y	-	Tensão de escoamento (MPa)
σ_f	-	Resistência a fratura (MPa)
σ_{cl}	-	Tensão resultante de tração no plano de clivagem (MPa)
σ_c	-	Tensão crítica de Tração normal ao plano de clivagem (MPa)
τ_{ef}	-	Tensão efetiva (MPa)
τ_c	-	Tensão de cisalhamento crítica (MPa)
τ_s	-	Tensão de cisalhamento (MPa)
τ_{esc}	-	Tensão resultante de cisalhamento (MPa)
(hkl)	-	Índices de Miller - Plano cristalográfico. Representação de famílias de Planos
[uvw]	-	Índices de Miller - Direção cristalográfica. Conjunto de direções equivalentes, forma uma família de direções

Resumo

JASINEVICIUS, R.G. *A Influência do Valor da Pressão de Transição de Fase Sobre a Transição Frágil-Dúctil na Usinagem de Cristais Semicondutores*. São Carlos, 2004, 151 p. Tese de Livre Docência - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

A aplicação do processo de torneamento com ferramenta de ponta única de diamante para produção de grandes lentes com cristais semicondutores tem despertado grande interesse tanto de centros de pesquisa quanto da indústria óptica. Todavia, existem restrições significativas, para usinagem destes materiais, relacionadas a propriedades tais como dureza e fragilidade. Neste trabalho, será proposto que a resposta dúctil de monocristais semicondutores durante a usinagem pode ser previamente estimada através do valor da pressão de transição de fase. A principal hipótese aqui será: quanto maior o valor da pressão de transição de fase menor será a ductilidade do monocristal na usinagem. A relevância desse aspecto é demonstrar que a dureza desses materiais não pode ser utilizada como parâmetro para avaliar o grau de dificuldade em usinar esse material. Isto é demonstrado utilizando 3 cristais semicondutores diferentes. Os monocristais semicondutores utilizados foram Silício (Si), Antimoneto de Índio (InSb) e Arseneto de Gálio (GaAs), todos com orientação (100). Foi demonstrado que o valor da pressão de transição é o parâmetro que oferece maiores subsídios com relação à ductilidade apresentada por semicondutores durante a usinagem. Foi mostrado que a formação do cavaco com ferramenta de diamante ocorre com variação na pressão imposta pela ferramenta. Resultados de espectroscopia Micro-Raman mostram até 4 fases além da fase amorfa (a-Si) que ocorre próximo à região central da ponta da ferramenta.. Técnicas de caracterização como Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão, Difração de elétrons, Microscopia de Força Atômica, Espectroscopia (Macro e Micro) Raman foram empregadas para contemplar aspectos de acabamento superficial e integridade superficial e subsuperficial. Este estudo conseguiu demonstrar que a camada superficial usinada é constituída por microcristais com dimensões nanométricas imersos em uma matriz amorfa. Foi também demonstrado que quando a amostra usinada passa por um recozimento sua estrutura volta ao estado cristalino.

Palavras-Chave: Torneamento com diamante, Transição de fase, Regime dúctil, Silício (100), GaAs (100), InSb(100), Ferramenta de diamante, Mecanismo de corte.

ABSTRACT

JASINEVICIUS, R.G. “The Influence of the Transition Pressure Value upon the Brittle-to-Ductile Transition in the Machining of Semiconductors Crystals”. São Carlos, 2004, 151p. Tese de Livre Docência - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

In recent years, considerable progress has been made on the study of the machinability of fragile materials such as semiconductors crystals, optical glasses, ceramics, etc., because of the demand for faster fabrication processes of complex surface shapes for optoelectronic applications. It is proposed that semiconductors single crystal ductility is likely the end result of a pressure/stress induced phase transformation during cutting. In this work, the difference between ductile and brittle mode single-point diamond turning on the surface of machined semiconductors crystals were investigated using different characterization techniques. The main hypothesis here is: the higher the transition pressure value the lower will be the ductile response during machining of semiconductors crystals. The relevance of this is to demonstrate that the hardness of these materials can not be utilized as a parameter to evaluate the degree of difficulty in machining these materials. This is demonstrated by taking 3 different semiconductors crystals: Si, InSb and GaAs, all presenting the same crystallographic orientation (100). It is shown that the transition pressure value is the parameter that offers the best trade-off relating to the ductility of semiconductors crystals during machining. It is also shown that the chip formation is affected by different contact pressure along the cutting tool edge. Micro Raman spectroscopy results presents 4 different phases besides the amorphous phase (a-Si) which is thought to take place at the vicinity of the round nose tool center. Characterization techniques such as Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy, electron diffraction, Micro and Macro Raman spectroscopy were employed to analyses aspects related to surface and sub surface integrity. This study has demonstrated that the surface is composed by nanometer range crystallites immersed in an amorphous matrix. It is also shown that the machined surface crystallinity may be recovered by means of annealing heat treatment.

Key words: Diamond turning, Phase transition, Ductile regime, Si (100), GaAs (100), InSb(100), Single Point Diamond Tool, material removal mechanism.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O torneamento de ultraprecisão é o processo onde se utiliza uma ferramenta de diamante em uma máquina-ferramenta com elevada rigidez e com controle ultrapreciso de posicionamento. Estas máquinas são especialmente projetadas para produzir acabamentos em superfícies sob condições ambientais precisamente controladas (Duduch, 1993, Jasinevicius, 1994).

Os materiais que receberam grande atenção com pesquisas com torneamento de ultraprecisão nos últimos quinze anos foram os metais não ferrosos tais como o Al, Cu, Au, etc.. Estes materiais apresentam uma usinabilidade muito boa devido à facilidade do corte e acabamento superficial com qualidade óptica. Além disso, devido a baixa afinidade química que estes materiais apresentam com o diamante o desgaste da ferramenta é muito baixo o que implica longa vida útil e alta produtividade desse tipo de ferramenta (Ikawa et al., 1991).

No entanto, na década de 90, o grande interesse em aperfeiçoar esta tecnologia de manufatura para aplicação com materiais como cerâmica, vidros ópticos e monocristais semicondutores, surgiu da hipótese de que se este processo é capaz de produzir superfícies com formas complexas, baixas tolerâncias de forma e excelente acabamento superficial, em metais dúcteis então poderia ser considerado um processo com fortes vantagens para aplicação com materiais frágeis (Venkatesh et al, 1995).

Quando processos mecânicos de remoção de material são aplicados a materiais frágeis, danos superficiais e subsuperficiais podem ser gerados. Em função disso, dificuldades têm sido detectadas na obtenção de acabamento superficial com qualidade óptica e integridade superficial e subsuperficial de componentes ópticos manufaturados com materiais tipicamente frágeis (Marshall et al. 1983). Modelos baseados em Mecânica de Fratura e simulações computacionais através de Dinâmica Molecular têm sido propostos para explicar a transição dúctil - para - frágil na usinagem de materiais considerados tipicamente frágeis (Blake, 1988, Hiatt & Strenkowski, 1992, Shimada et al., 1995; Inamura et al. 1997, Komanduri et al., 1998 e 2001).

Sabe-se hoje, que o torneamento com ferramenta de ponta única de diamante de materiais frágeis, principalmente silício e germânio, é realizado através de dois mecanismos simultâneos: o escoamento plástico e a fratura frágil sendo que o cavaco pode ser removido plasticamente com profundidade e espessura de corte muito pequenas (Blackley & Scattergood, 1994). Isso quer dizer que o mecanismo de remoção de material pode mudar de fratura frágil para escoamento plástico com dimensões extremamente pequenas de remoção de material (Nakasuji et al. 1990).

Para se chegar a estas conclusões, no entanto, muitas pesquisas foram realizadas. Como se sabe, o silício, por exemplo, normalmente apresenta comportamento frágil a temperatura abaixo de 540 °C, com mobilidade de discordâncias muito limitada (Samuels & Roberts, 1989; Hirsh et al., 1989).

Os primeiros desenvolvimentos nessa direção foram conseguidos descobrindo-se que vidros, entre outros materiais frágeis, nem sempre manifestavam a fratura frágil como mecanismo predominante quando usinados com condições de corte menores que 1 µm de profundidade. Isto também foi observado em ensaios de microindentação com cargas da ordem de gramas e profundidades de penetração em torno de 1 µm. Posteriormente, quando os indentadores eram movidos com cargas constantes, observava-se que, ao invés de ocorrer fratura frágil, o material era “amontoadado” (do inglês “piled-up”) de ambos os lados no local por onde passava o indentador (Chao 1992). Tal fenômeno também foi observado no riscamento (Chao & Gee, 1992), no torneamento com ferramenta de diamante (Puttick et al., 1989, Chao 1992) e na retificação (Bifano et al., 1988). No final da década de 80 foram relatados os primeiros resultados de torneamento de ultraprecisão em regime dúctil do silício e germânio (Blake, 1988).

Estudos de endentação e riscamento com cargas reduzidas têm gerado muita discussão, pois cristais como o silício demonstram uma extrema plasticidade (Morris & Callahan, 1994), e este comportamento anômalo apresenta ramificações importantes com respeito à tribologia, desgaste e até mesmo ensaios de dureza. Alguns estudos mostram que o valor de dureza de cristais semicondutores apresenta correlação com a pressão necessária para ocorrer a transformação de fase de semicondutor para metal (Gerk & Tabor, 1978; Gilman, 1992). Evidências mostram que o valor de dureza pode estar diretamente relacionado e/ou até limitado a esta transformação quando cargas reduzidas são utilizadas para medidas de dureza (Bhushan & Koinkar, 1994., Suzuki & Ohmura, 1996).

Diversos estudos apontam para a observação de uma camada amorfa na superfície ($50 \text{ nm} < \text{camada} < 250 \text{ nm}$) de cristais semicondutores, detectadas em imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), após solicitações mecânicas com cargas muito pequenas e/ou processos de usinagem tais como polimento, retificação e torneamento com ferramenta de diamante (Johansson et al. 1989, Puttick et al. 1994, Shibata et al., 1994).

Acredita-se que esta “vitrificação”, em cristais semicondutores como o Silício e o Germânio, seja resultante da transformação de fase induzida por pressão cuja fase intermediária, entre a fase cristalina e amorfa, é metálica (β -estanho) (Hu et al. 1986; Clarke et al 1988), a qual seria responsável pelo escoamento plástico apresentado durante a usinagem (Morris et al., 1995). Esta transformação estaria relacionada a elevadas pressões hidrostáticas aliadas a tensões de cisalhamento impostas pela ferramenta durante o corte.

Além disso, sabe-se que tensões de cisalhamento podem ajudar na redução da pressão necessária para que a transformação ocorra (Gupta & Ruoff, 1980). Sabe-se, a usinagem conta ainda com uma componente dinâmica cuja contribuição da componente de cisalhamento é extremamente elevada. Baseando-se neste fato questões como se existe alguma relação de dependência entre a extensão atingida por essa camada superficial transformada e fatores como orientação cristalográfica, pressão necessária para que a transformação ocorra (pois dependendo do semicondutor este valor muda) ainda permanecem sem resposta.

A atenuação da resposta frágil durante o torneamento de ultraprecisão seria um aspecto desejável na usinagem de materiais frágeis, evitando-se a geração de defeitos superficiais e subsuperficiais deletérios. Sabe-se, por exemplo, que quando a usinagem é

realizada com profundidades de corte sub-micrométricas, a usinabilidade no regime dúctil aparentemente estaria relacionada à ativação de vários sistemas de escorregamento enquanto que, resultados com profundidades superiores a 1 μm sugerem que a remoção de material ocorre principalmente através da fratura frágil, a qual é causada pela geração e propagação de microtrincas (Shibata et al. 1996).

Por isso, determinar parâmetros de usinagem que respondam de forma eficiente a estes comportamentos torna-se primordial para que a usinagem ocorra predominantemente dentro do regime dúctil, porém com taxas e velocidades de remoção consideradas econômicas.

1.1 Objetivos Gerais

Este trabalho visa obter informações precisas, baseado no fato de que a ocorrência do regime dúctil durante a usinagem estaria relacionada a esta transformação de fase induzida por pressão/tensão, quanto à existência de alguma relação entre a extensão desta transformação de fase e os parâmetros que determinam o regime dúctil no processo. Além disso, coloca-se como hipótese fundamental que o comportamento plástico desses materiais está diretamente relacionado com a propriedade física denominada pressão de transição de fase. Outro aspecto seria se a ductilidade poderia ser restringida pela profundidade que esta transformação atinge na região comprimida entre a ponta/aresta de corte da ferramenta e o substrato cristalino. Acreditando-se com isso que o modo frágil, observado durante a usinagem, estaria relacionado ao fato de que quando esta camada fosse ultrapassada o regime frágil passaria a ocorrer. Porém, deve-se esclarecer que tanto a fratura frágil quanto o escoamento plástico podem ocorrer simultaneamente sem que a superfície apresente-se danificada. Compreender o efeito deste processo sobre o estado final da superfície torna-se preponderante para fins de viabilização deste processo para aplicações em áreas como a óptica e eletrônica.

1.2. Objetivos do Trabalho

Os objetivos deste trabalho são:

- a) Usar testes de micro endentação e de usinagem buscando prever e otimizar as condições de corte em regime dúctil.
- b) Mostrar que o mecanismo de formação de cavaco dúctil em cristais semicondutores é fortemente influenciado pelo estado de pressão/tensão

imposto pela ferramenta e, portanto pouco dependente de mecanismos regidos pela mecânica da Fratura.

- c) Mostrar que o valor da pressão de transição de fase, propriedade intrínseca de cristais semicondutores, pode ser utilizado como parâmetro para avaliação da ductilidade destes materiais; em outras palavras, a ductilidade de cristais semicondutores é inversamente proporcional ao valor de sua pressão de transição. Se este objetivo for bem sucedido, esta pesquisa poderá fornecer um elo de ligação entre a teoria e a prática da usinagem de cristais semicondutores e também mudar o conceito para seleção e otimização de condições de usinagem em regime dúctil evitando assim ensaios do tipo "tentativa-erro" e passando para ensaios do tipo "previsão-verificação". Isto pode proporcionar um método mais rápido e confiável de usinagem de ultraprecisão para materiais semicondutores, os quais poderão produzir melhor qualidade superficial e precisão dimensional.
- d) Mostrar que há possibilidade de se fabricar componentes com superfícies com o mínimo de danos. Para isso será demonstrado que a utilização deste parâmetro pode abrir novos horizontes para a usinagem de materiais frágeis.
- e) Demonstrar que as superfícies usinadas podem recuperar sua cristalinidade quando um recozimento é realizado sob condições controladas de temperatura e pressão.

1.3 Estrutura da Tese

O desenvolvimento deste trabalho conta com a distribuição dos capítulos da seguinte forma.

O **Estado da Arte** levantado para este trabalho no capítulo 2 será dividido em três partes. Primeiramente, novos conceitos aplicados às explicações da ductilidade de monocristais semicondutores observados no torneamento em regime dúctil. Em seguida, aspectos concernentes a cristais semicondutores, a saber: comportamento sob altas pressões, relação entre a transformação de fase e a deformação plástica estudada através de micro endentação, riscamento de amostras de cristais semicondutores e transformação de fase para que se possa traçar um paralelo com a origem da ductilidade de semicondutores durante a usinagem em regime dúctil. Por fim, a relação entre a resposta dúctil e transformação de fase será discutida. Finalmente, serão apresentadas as

teorias e fundamentos relacionados a mecanismos envolvidos na formação de cavaco em escala nanométrica..

A Metodologia e materiais serão discutidos no **Capítulo 3** onde serão apresentadas a descrição dos experimentos, máquinas, ferramentas e material utilizado para os ensaios assim como uma breve discussão sobre os métodos aplicados para análise e caracterização utilizados neste trabalho.

O **Capítulo 4** apresentará os resultados seguidos de discussões onde serão apresentados os tratamentos estatísticos assim como a apresentação, comparação e interpretação dos resultados obtidos em ensaios de micro endentação e de corte interrompido. A avaliação do efeito da variação das cargas aplicadas na micro endentação e o comportamento dúctil frágil será analisado para que se possa propor uma nova abordagem para o estudo da usinagem de cristais semicondutores. O efeito das condições de usinagem, sobre o estado da superfície e subsuperfície serão encontrados aqui e avaliados através de MET, AFM e espectroscopia Micro Raman. Mecanismos envolvidos na remoção de material serão discutidos a partir de observações feitas através de MEV/MET em cavacos removidos durante o corte. O tratamento térmico de recozimento para efeito de recuperação da cristalinidade da superfície será monitorado *in situ* através de espectroscopia Raman serão discutidos neste capítulo.

As conclusões e algumas propostas serão discutidas no **Capítulo 5**. As conclusões, a partir das análises realizadas, serão apresentadas assim como a discussão sobre a integração de técnicas de caracterização da integridade superficial deverão ser analisadas.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Comportamento dos Substratos de Monocristais Semicondutores Submetidos a Altas Pressões

Os cristais semicondutores, tais como o Si e Ge, apresentam estrutura cristalina cúbica do diamante. Estes cristais apresentam comportamento muito particular quando submetidos a altas pressões hidrostáticas. Segundo Minomura & Drickamer (1962), em ensaios em células de pressão, o substrato de Si exibiu uma mudança substancial na resistividade elétrica resultante da compressão com pressões de aproximadamente 20 GPa. Esta mudança na resistividade elétrica de 5 a 6 ordens de magnitude era atribuída a uma transição de fase do estado semicondutor para metálico. Os autores observaram que quando grandes tensões cisalhantes ou uniaxiais estavam presentes, a mudança ocorria a pressões menores na faixa de 13,5-15,0 GPa.

Bundy, (1964) observou que o silício sofria uma transição de fase para a estrutura α -Sn a pressões entre 12 e 20 GPa e a temperatura ambiente, o que justificava a queda na resistividade observada anteriormente.

Posteriormente, conseguiu-se demonstrar que a mudança na resistividade seria dependente da magnitude da força de cisalhamento. Forças de cisalhamento maiores reduziam a pressão necessária para causar a mudança na resistividade. Por fim, concluiu-se que a pressão induziria a transformação de fase de semicondutor-para-metal (i.e., Transição de Mott) que, por sua vez, causava a queda na resistividade. Similarmente a este estudo, Wentorf & Kasper (1963) descobriram que a mudança na resistividade seria irreversível e lenta assim como fortemente dependente do cisalhamento, do tempo de exposição a alta pressão e da temperatura.

Uma investigação estrutural *in situ* realizada por Jameison (1963) através de difração de raio X em Si e Ge a altas pressões mostrou que, tanto no Si como no Ge, a fase de alta pressão, responsável pelo aumento inicial na condutividade, era estruturalmente a fase branca tetragonal do β -Sn. A fase β -Sn aparecia no Ge a 12 GPa e no Si em torno de 16 GPa, respectivamente. Todas as linhas indexadas como β -Sn desapareciam quando a pressão era removida. Vários outros trabalhos caracterizaram esta transformação a alta pressão no Si através de diferentes técnicas de caracterização. Estas observações podem ser encontradas resumidas nos trabalhos de Gupta & Ruoff, (1980) e Hu et alli (1988).

Após a realização destes ensaios a altas pressões observava-se a formação de uma camada superficial amorfa a qual deveria ser resultante dessa transformação ocorrida. Assim, o caminho inverso também foi tentado. Descobriu-se que ocorreria uma transição de semicondutividade para condutividade metálica em Si e Ge amorfos quando submetidos a altas pressões, isso foi relatado por Shimomura et alli (1974). Esses autores observaram que da mesma forma que ocorre com Si e Ge cristalinos, a resistividade diminui por um fator de 10^6 vezes em pressões elevadas em Si e Ge amorfos. No entanto, as pressões, nas quais as transformações ocorreram, eram inferiores às observadas para Si e Ge cristalinos. A queda na resistividade estaria correlacionada a alta pressão de cristalização da estrutura do β -Sn (fase que apresenta maior densidade), que foi identificada através da difração de Raio-X. A transição de Si amorfo para a estrutura β -Sn e então novamente para a estrutura do Si, descobriu-se ser reversível para pressões até 15 GPa. Embora os resultados para o Germânio fossem

mais complicados do que para o Si, a transformação para a fase β -Sn ocorreu com valores maiores do que 10 GPa.

2.2 Endentação: Fratura e Sistemas de Trincas

Estudos utilizando endentação como técnica para observação do comportamento mecânico e medição de propriedades mecânicas de materiais frágeis há muito tempo são realizados.

A técnica de endentação é usada como meio de medir a dureza. A impressão de um endentador duro em uma superfície de um sólido dúctil como, por exemplo, o material metálico, produzirá uma deformação (endentação) permanente. A pressão média sobre a endentação é denominada como dureza do sólido. Em termos comparativos, a dureza é uma medida da resistência de um material à deformação local permanente ou ao escoamento plástico (Gerk & Tabor, 1978).

Materiais frágeis são, por definição, caracterizados por deformação elástica até o ponto de fratura. Em alguns casos, as tensões e deformações próximas à resistência teórica da estrutura molecular podem ser sustentadas sem sinais detectáveis de deformação permanente. Os materiais que estão dentro desta categoria são aqueles com grandes concentrações de ligações covalentes; este tipo de material tem uma grande resistência aos processos de deformação por cisalhamento (Zanotto & Migliore, 1991).

Segundo alguns pesquisadores, a maioria dos materiais frágeis pode, se sujeitos a compressões hidrostáticas suficientemente grandes para inibir o início da fratura, se deformar de maneira irreversível. Então, um alto valor de tensão hidrostática é um pré-requisito para ocorrer um fluxo plástico em materiais frágeis na temperatura ambiente. A endentação nos fornece meios de demonstrar este fenômeno (Bridgman, 1953; Lawn & Wiederhorn, 1983). Os testes de endentação também podem ser usados para determinar a resistência à fratura de materiais frágeis (Leung et al., 1998).

Todavia, existem diversos materiais considerados frágeis, a saber, os vidros, cristais e cerâmicas nos quais é possível formar endentações plásticas com cargas muito reduzidas. Isto ocorre porque o processo de endentação envolve componentes de tensão hidrostáticas muito grandes as quais são capazes de inibir a falha frágil: o material então se deforma por escoamento e a dureza é novamente uma medida da tensão de deformação (dúctil) do sólido (Marsh 1964).

Lawn et al. (1983) sugeriram que o processo de deformação de certos materiais poderia não estar uniformemente distribuído dentro da zona plástica, mas sim manifestado (ao menos em parte) como um acúmulo de eventos cisalhantes discretos. Estes eventos são similares aos processos de escorregamento que ocorrem em planos preferenciais.

As propriedades mecânicas de monocristais dependem da orientação cristalográfica. Ensaio de microdureza têm sido amplamente utilizados para avaliar a anisotropia da dureza e da tenacidade a fratura de monocristais [Ebrahimi & Kalwani, 1999]. A tenacidade a fratura e a transição frágil-dúctil de monocristais são dependentes da: (1) geração de discordâncias, (2) movimento de discordâncias e (3) acúmulo de discordâncias na ou próximo a ponta de trincas.

No silício, sendo este um material cristalino, a estrutura possui efeitos decisivos sobre seu comportamento elástico e plástico. Baseado na teoria de discordâncias (Hull, 1975), quando submetido a tensões de cisalhamento, cristais podem ser deformados através do movimento de discordâncias de dois tipos: em cunha e hélices. Uma discordância em hélice move-se através do escorregamento na direção perpendicular à direção da tensão aplicada, enquanto que a discordância em cunha escorregar na mesma direção da tensão aplicação.

Em geral, o escorregamento de discordâncias ocorre preferencialmente sobre os planos de alta densidade atômica (planos de escorregamento), e na direção que cause menor distorção nos parâmetros de rede (direção de escorregamento). A deformação plástica ocorre quando centenas de milhares de discordâncias são geradas e será a capacidade de nuclear e multiplicar discordâncias (fontes de discordâncias) o que governa a plasticidade dos cristais (Reed-Hill, 1973).

Materiais pertencentes à mesma classe de estrutura cristalina e tendo sistemas de escorregamento em comum normalmente apresentam anisotropia na dureza. O silício possui a estrutura cúbica do diamante. No diamante, cada átomo de carbono está cercado tetraedricamente por quatro átomos de carbono equivalentes e equidistantes. Por sua vez cada um dos quatro átomos de carbono localizados no vértices deste tetraedro age como centro de outro tetraedro no qual está cercado por quatro átomos de carbono equivalentes, e assim por diante, em todo cristal. Este arranjo produz a estrutura tridimensional característica do diamante.

As direções de escorregamento no cristal de silício estão na direção $[110]$, ocorrendo diagonalmente através das faces da célula unitária. O escorregamento no

silício é similar nos cristais cúbico de face centrada (CFC) e ocorrem sobre os planos de escorregamento (111) com vetor de Burgers dos tipos $a/2 [\bar{1} 1 0]$ e $a/6 [1 1 \bar{2}]$. Existem quatro planos de escorregamento (maior empacotamento) no retículo cristalino do silício, chamados de planos octaédricos, com índices (111), (111), (111) e (111). Cada plano contém três direções de escorregamento, de forma que o número total de sistemas de escorregamento octaédricos são 12 (6 direções [110]). Como o silício possui grande número de sistemas de escorregamento equivalentes, bem distribuídos na rede, seria quase impossível deforma-lo sem ter pelo menos um plano (111) em uma posição favorável ao escorregamento.

Os padrões de trincas de indentação há muito tempo têm sido observados. Porém somente a partir da década de 60 que se tentou usar as trincas como meio de medir a tenacidade a fratura dos materiais baseando-se em regras empíricas. Foi sugerido que o comprimento médio das trincas (radiais) que emanam do vértice da indentação poderia ser usado como uma medida de tenacidade a fratura [Ebrahimi & Kalwani, 1999].

Entretanto, a maioria dos materiais mostra uma maior tendência à deformação através de tensões hidrostáticas do que através de cisalhamento (Komanduri et al., 1998).

De acordo com Lawn & Wiederhorn (1983), para se entender a fratura ocorrida por endentação em materiais frágeis, há a necessidade de um conhecimento detalhado dos campos de tensão dentro de um sistema carregado. Para isso, é necessário se ter uma visão profunda da natureza da zona de contato. A forma do endentador é um fator de vital importância na determinação das condições de contorno para o campo. A Figura 2.1 nos dá as distribuições de pressão de contato elástico para vários formatos de endentadores. Espera-se um alto gradiente de tensões ao redor do contato elástico entre o endentador e a peça.

Figura 2.1. Distribuição de pressão do contato elástico para vários tipos de endentadores: (a) carga pontual, (b) “sharp” (afiado), (c) punção plano e, (d) endentador esférico (ou cilíndrico); P caracteriza o carregamento aplicado na endentação e “ a ” a extensão do contato.

É conveniente distinguir dois tipos extremos de campos de endentação: campo “blunt”, no qual a pressão de contato aumenta monotonamente com a carga de forma que a deformação anterior à fratura seja completamente elástica; e campo “sharp”, o qual a pressão de contato é maior do que o necessário para produzir deformação irreversível em todos os estágios do carregamento. A intensidade do campo de tensão no primeiro caso é controlada pelo módulo de elasticidade e no segundo caso pelo módulo de elasticidade e dureza.

Com a diminuição do raio do endentador, há um aumento na deformação inelástica; no limite de raio zero, como é o caso dos endentadores Vickers (tipo “sharp”) ou piramidal Knoop, tal deformação torna-se inevitável. O formato dos endentadores Vickers aproxima-se da forma da ferramenta na usinagem de materiais frágeis; por esta razão, o campo de endentação “sharp” e o princípio de fratura por endentação serão discutidos neste trabalho como uma explicação aceitável ao princípio de remoção de material na usinagem de materiais frágeis.

No contato “sharp”, uma carga finita não pode ser suportada pelo ponto de contato sem exceder o limite elástico. O campo de tensão abaixo do endentador é consideravelmente mais complexo comparado ao campo “blunt”; por isso, modelos elasto-plásticos simplistas têm que ser desenvolvidos para se analisarem os mecanismos de fratura.

O modelo mais adotado e simples neste caso é o da cavidade interna expandida, o qual nos diz que o volume esférico pressurizado (impressão do endentador) induz plasticidade num volume anular imediatamente após o contato (zona de deformação), como mostrado na Figura 2.2; à frente da região plástica permanece uma matriz elástica infinita. Portanto, dependendo da carga aplicada ao endentador, forma-se uma pequena região deformada plasticamente. Na Figura 2.2, a região mais escura mostra o núcleo hidrostático; a região mais clara mostra a zona plástica, formando a matriz elástica (Lawn & Wiederhorn, 1983; Komanduri et al, 1998).

Sabe-se, entretanto, que a deformação plástica em cristais ocorre através do cisalhamento gerado por mecanismos de geração e movimentação de discordâncias envolvendo um sistema complexo de escorregamento de planos cristalográficos em direções definidas. O silício exibe mobilidade limitada de discordâncias a temperaturas abaixo de 650°C. Assim, à temperatura ambiente o silício é inerentemente frágil, i.e., nenhuma atividade de discordância ocorre. Assim, o regime dúctil no silício é considerado limitado devido ao início da fratura quando solicitado à temperatura ambiente (Koinkar & Bhushan, 1997).

Figura 2.2 – Modelo para o problema de endentação elasto-plástica.

As trincas por endentação (padrões de fratura) em materiais frágeis podem ser categorizadas em três padrões principais; trinca em cone (ou anel), trincas radiais ou

médias, e trinca lateral. A trinca Hertziana em cone (ou anel) é normalmente produzida por endentador esférico enquanto que as trincas radiais são mais comumente vistas em endentações Vickers, e as cônicas com endentador Knoop. Maiores detalhes acerca dos mecanismos de formação de trincas, seqüência de iniciação de trincas (como e onde elas se formam) e propagação (qual caminho e a que extensão atingem o crescimento das trincas) para o ciclo completo de endentação (carregamento e descarregamento), alguns trabalhos podem ser sugeridos para consulta (Lawn & Swain 1975, Lawn & Wilshaw (1975), Lawn & Evans, (1977), Marshal & Lawn (1979)).

Para um endentador com ponta (Vickers ou Knoop), a seqüência de evento ocorre durante o carregamento e descarregamento como mostrado esquematicamente na Figura 2.3 (Lawn & Swain 1975) podendo ser descrita da seguinte forma:

[*durante o ciclo de carregamento*] (a) no início do carregamento, o escoamento plástico começa exatamente abaixo do ponto de contato da ponta do endentador e introduz uma zona de deformação irreversível; (b) quando uma carga crítica é atingida, uma trinca média desenvolve sob o endentador onde tensões de tração atingem seu valor máximo. Esta trinca média encontra-se no plano do eixo vertical. A trinca está restrita a um campo de tensão (σ_{22}) que se expande para os lados; (c) com o aumento da penetração, trincas médias sub-superficiais propagam-se estavelmente. Se a carga for alta o bastante a trinca média poderá desenvolver-se através do campo de tensão e emergir na superfície formando trincas médias radiais semi-circulares.

[*durante metade do ciclo de descarregamento*]. Em (d) a trinca média tenta entrar em primeiro plano durante o início do descarregamento porém poderá ser evitada pelos *debris* ou o campo de tensão residual; (e) no instante antes do endentador ser removido, o campo de tensão residual causado pelo desencontro no contorno da campo elasto-plástico do qual origina trincas laterais que nascem a partir da base da zona plástica e estende-se para os lados; (f) as trincas laterais continuam sua extensão após o completo descarregamento e podem intersectar a superfície resultando na formação de lascas.

Este modelo baseia-se em resultados práticos obtidos através da observação da seção transversal de endentações como mostra a Figura 2.4. Observa-se a zona de deformação imediatamente abaixo da impressão na superfície e o padrão de trinca associado. As trincas laterais apresentam interface residual de separação maior do que para trinca média. No caso de endentação Vickers duas trincas desenvolvem-se formando ângulos retos entre si como pode ser visto na Figura 2.5a. A carga utilizada

foi de 100 gramas e trincas radiais nuclearam. Observa-se que trincas radiais desenvolvem-se no vértice da marca de endentação formando ângulo reto entre si. De acordo com o modelo mostrado na Figura 1 f) as trincas laterais continuam sua extensão após o completo descarregamento e podem intersectar a superfície resultando na formação de lascas como pode ser observado na Figura 2.5 b).

Figura 2.3. Sistemas de Trincas radiais-médias e laterais. a) Evolução durante o ciclo completo de carregamento (+) e descarregamento (-). Região escura denota a zona de deformação irreversível. b) Parâmetros geométricos do sistema radial (c é o tamanho da trinca e a é diagonal da marca permanente)

Figura 2.4. Micrografia feita através de MEV de endentação Knoop em superfície de quartzo (0001). Carga do endentador 2 N, largura do campo: 100 μm (Lawn & Wilshaw, 1979).

a) magnificação 3000 x

b) magnificação 2000 x

Figura 2.5. a) Endentação Vickers com carga de 100 gramas em amostra de Si (100); b) marca de micro endentação em Si (100) com carga de 200g.

2.3 Relação entre a Transformação de Fase e a Deformação Plástica em Cristais Semicondutores Estudados Através de Micro Endentação

Recentemente, porém, descobriu-se através de técnicas como endentação, riscamento e processos de usinagem, que a plasticidade anômala do silício à

temperatura ambiente pode ser decorrente de uma transformação de fase induzida por pressão/tensão.

Uma vez que este material sofre alteração estrutural a qual pode ser detectada na sua superfície, a técnica de endentação poderia ser aplicada como alternativa para observar se houve mudança nas propriedades mecânicas do material. Isto se coloca uma vez que a dureza pode ser diretamente correlacionada com a pressão de transição de fase (Gilman, 1992).

Dessa forma, tem se tornado cada vez mais evidente que a endentação do silício seria fortemente influenciada pela transformação de fase induzida por pressão a qual teria papel determinante nas medições de dureza.

Gridneva et alli (1972) foram os primeiros a perceber um efeito incomum durante a micro endentação do Si. Segundo este estudo, durante a endentação do Si com endentador Vickers, a resistividade era reduzida para níveis metálicos na área da marca da endentação sugerindo-se que uma camada delgada de material sob o endentador tivesse sofrido uma transição de semicondutor-para-metal. Este trabalho foi o primeiro a mostrar que grandes pressões, produzidas durante os ensaios de endentação, eram suficientes para causar a transformação de fase no Si. Isto só havia sido observado antes em estudos sob altas pressões.

Gerk & Tabor (1978) observaram que o Si e o Ge eram um dos poucos materiais que durante a endentação sofriam uma transformação de fase. Estes autores, percebendo a similaridade entre os valores relatados de dureza do Si e Ge e as pressões para as respectivas transformações de fase destes materiais (Tabela 2.1), propuseram que sob as condições de medição de dureza, o material ao redor do endentador tornava-se suficientemente dúctil para sofrer escoamento plástico. Dessa forma o material sob o endentador transformava-se da estrutura cúbica do diamante para a fase metálica mais densa do β -Sn, a qual é naturalmente dúctil.

Tabela 2.1. Similaridade entre a pressão de transição e a dureza através da endentação (Gerk & Tabor, 1978).

Sólido	Pressão de Transição (kbar)	Dureza (indentação) (kbar)
Si	190 (155)*	120
Ge	120	80

*pressão de transição para Si policristalino.

Estes autores sugeriram que o mecanismo de deformação nestes materiais, sob certas condições de endentação, poderiam ser governados pela transformação de fase ao invés dos mecanismos convencionais de escoamento plástico. Estudos teóricos recentes (Gilman, 1992) dão suporte à correlação entre o valor de dureza obtida por endentação e a pressão de transformação em alguns semicondutores, como pode ser observado através da Figura 2.6.

Figura 2.6. Correlação da pressão de metalização quando calculado a partir da teoria de Herzfeld para os cristais do grupo II-V e o valor da dureza por endentação Vickers (Gilman, 1992).

Quando um material é comprimido, a densidade volumétrica dos átomos aumentará, e simultaneamente a densidade eletrônica. Portanto, a constante dielétrica aumenta. De acordo com o autor, essa transformação do silício cristal para a fase metálica poderia teoricamente ser relacionada a teoria de Herzfeld a qual determina que, a uma quantidade crítica de compressão, a constante dielétrica diverge de acordo com a relação de Clausius-Mossotti. Esta razão crítica de compressão, r , seria:

$$V/V_0 = (K-1)/(K+2) = r$$

onde V_0 é o volume atômico inicial, V é o volume comprimido e K é a constante dielétrica.

Esta transformação de fase sofrida por cristais como o silício seguiria a seguinte seqüência:

onde Si (I) é o monocristal de silício, durante a aplicação da a carga de endentação, quando pressões da ordem de 11-13 GPa, a estrutura cúbica do monocristal de silício (Si-I) transforma-se para uma estrutura mais densa de β -estanho Si(II) transformando-se em uma estrutura mais densa β -Sn (resultando em redução no volume de 22% em relação a Si(I)). Após o descarregamento, fase metálica de Si(II) sofre uma outra mudança de fase para estrutura cubica de corpo centrado conhecida como Si-III (com densidade intermediária entre o Si-I e Si-II (esta fase seria aproximadamente 8% mais densa do que a fase Si-I)).

Jasinevicius R.G. et al. (2001) utilizaram a espectroscopia micro-Raman para detectar alterações estruturais em amostras polidas (como recebidas) e endentadas de silício (100). A Figura 2.7 mostra uma representação esquemática das posições referentes aos pontos onde foram colhidos espectros de Micro-Raman na amostra polida e endentada. A Figura 2.8 apresenta os espectros Raman das duas posições mostradas na Figura 2.7. O espectro na Figura 2.8 a) equivale a posição central da endentação onde não foi possível detectar nenhum traço de material cristalino, somente amorfo. Isso está representado no espectro pelo ponto mais alto centrado em 470 cm^{-1} que é o pico característico de silício amorfo. Por outro lado, a Figura 2.8 b) mostra o espectro obtido a $6 \mu\text{m}$ de distância do ponto central da endentação.

Dessa forma, durante a transformação da fase metálica para amorfa o material apresenta uma expansão volumétrica. As evidências obtidas por Minowa & Sumino (1992) apóiam essa afirmação uma vez que a observação da secção transversal da superfície riscada apresentava-se plana e sem depressão. Uma consequência importante da transformação de fase é que a dureza do Si pode, na verdade, ser determinada pela ou limitada à pressão na qual essa transformação ocorre. De acordo com diversos estudos esse efeito ocorre da seguinte forma: a deformação plástica inicial durante a endentação seria acompanhada por uma densificação através da transformação de fase de

semicondutor-para-metal dúctil. Porém durante o descarregamento ocorreria um aumento no volume causado pela redução de densidade da fase metálica para fase amorfa. Disso advém a extrusão plástica do material observada na borda da marca de endentação que também tem sido utilizada para dar sustentação a este efeito (Callaham & Morris; 1992).

Figura 2.7. Localização dos pontos onde foram feitos os espectros de Micro Raman da amostra de silício polida. a) centro da endentação, b) borda da marca.

Figura 2.8. Espectros de micro Raman obtidos na amostra polida e endentada; a) espectro no interior da marca de endentação e, b) fora da marca de endentação.

Callaham & Morris (1992) realizaram estudos através de MET sobre endentações em Si mas utilizando pequenas endentações com endentador Berkovitch. As extrusões e o interior da endentação eram amorfos, e a extensão da transformação de

fase era exatamente aquela da área de contato. Callaham & Morris(1992) observaram também que no interior da marca deixada pelo endentador havia grãos muito pequenos que correspondiam a silício policristalino com estrutura cúbica do diamante. Estes cristalitos observados sobre as bordas da endentação apresentavam-se aleatoriamente orientados e envoltos em uma matriz totalmente amorfa.

Por comparação, a dureza do Si, medida por outros pesquisadores a partir do tamanho das impressões do endentador, é de aproximadamente 8.5 GPa para cargas grandes (> 10 N), elevando-se para 16,0 GPa para cargas pequenas (0,1 – 1,0 N) (Clarke et al. 1988). A dureza medida por Pharr et alli (1989) com picos de carga de 120 mN foi de 11.4 GPa. Valores ainda maiores foram obtidos por Bhushan & Koinkar (1994). Esses autores mostraram que a dureza à profundidade de endentação de 2,5 nm é de 16,6 GPa e decresce para 11.5 GPa quando a profundidade da endentação atinge 12 nm com carga normal de 130 μ N. Page et al. (1992) relataram um valor de 14,2 GPa para profundidade de endentação de 20 nm e redução monotônica na dureza para 7,5 GPa a profundidade de endentação de 500 nm.

A Figura 2.9 mostra uma imagem feita através de microscopia de força atômica de uma endentação em GaAs utilizando um endentador Berkovitch. Observa-se que há uma plasticidade significativa que resultou em extrusões dúcteis proeminentes representadas pelo “pile-up” ao redor da nano endentação. O valor estimado para essa nano endentação é da ordem de 9,0 GPa.

Clarke et al. (1988) sugeriram duas explicações possíveis para a formação da fase amorfa do silício (e Ge) observada após a endentação. A primeira, usava o argumento da frustração cinética estrutural e a segunda a amorfização induzida por pressão direta (“*direct pressure induced equilibrium amorphization*”). Os autores, baseando-se nas taxas relativamente elevadas de descarregamento empregadas na endentação (≈ 30 milisegundos) e a restrição não-hidrostática imposta sobre a região transformada, propuseram que, em condições de alta pressão, a forma cristalina não poderia sofrer uma retro-transformação rápida o bastante e sem complicações, de maneira que a fase amorfa se formaria de maneira meta - estável.

Figura 2.9. Imagem feita através de microscopia de força atômica (AFM) de uma endentação em GaAs (100) utilizando um endentador Berkovitch. A profundidade de penetração foi estimada em 7,210 nm.

A segunda explicação possível seria que, durante a aplicação da carga a pressão localizada excederia a extensão meta-estável da curva *liquidus* sobre o diagrama de fase T-P (Figura 2.10) (Cannon, 1974). Além disso, a fase amorfa seria formada diretamente durante o carregamento e persistiria durante o descarregamento por causa da energia térmica insuficiente para permitir o rearranjo para retornar a estrutura cúbica do diamante. Isto seria mais plausível uma vez que a forma líquida do Si e Ge é mais densa do que a forma cristalina cúbica do diamante, de maneira que na equação de Clapeyron a derivada $\partial T_m(P)/\partial P$ seria negativa. Esta inclinação (Cannon, 1974) teria um valor a baixas pressões em torno de - 58 K/GPa, que extrapolada linearmente para temperatura ambiente, sugere que seria necessária uma pressão de aproximadamente 24 GPa para provocar tal conversão direta. Embora esta pressão seja, consideravelmente, maior do que a dureza aceita para o silício (8,5 GPa), ela seria 30% maior do que as durezas que foram relatadas para o silício medidas com técnicas de micro endentação (17 GPa) em dimensões de 50-500 nm, e aquela extrapolada a baixas cargas de endentação (18,5 GPa a 1,7 μm).

A pressão necessária para disparar a transformação do estado semiconductor para metálico depende da natureza do estado de tensão. No silício, a transformação sob condições puramente hidrostáticas ocorre em faixas que vão de 11,3 – 12,5 GPa (Hu et

al., 1986), porém isto pode ser reduzido para valores mais baixos como 8,0 GPa quando tensões de cisalhamento estão presentes. Isso quer dizer que a pressão de transição no silício é altamente dependente da tensão de cisalhamento. Quanto maior a tensão de cisalhamento, menor será a pressão de transição.

Figura 2.10. Diagrama de fase para o silício (Cannon, 1974).

Outro fato importante é que a transição no silício (100) ocorre a 12 GPa, enquanto que para a orientação (111) este valor diminui para 8 GPa. Estas pressões de transformação tomam significados especiais quando comparados à dureza obtida por endentação do silício a qual normalmente encontra-se na faixa de 10-12 GPa. O significado disso é que a dureza, que representa a pressão média desenvolvida sob o endentador, é pelo menos igual a ou maior do que a pressão mínima necessária para induzir a transformação para o estado metálico de β -estanho.

Tendo em vista o que foi exposto até o momento, e baseado em informações colhidas na literatura a seguir será mostrado o diagrama da secção transversal de uma amostra de silício endentada. A Figura 2.11 mostra um esquema dos efeitos causados pela endentação Vickers no silício. A confirmação desse modelo esquemático foi demonstrada recentemente por Wu et al. (1999). As Figuras 2.12 (a) e (b), mostram micrografias da endentação Vickers feitas através de MEV e MET.

Figura 2.11. Diagrama esquemático dos efeitos causados pela endentação Vickers no silício. Existe uma região onde há material que sofreu transformação de fase próxima a região de interface de contato. Fora da região transformada existe uma calota hemisférica plasticamente deformada. Diversos tipos de trincas podem iniciar a partir da endentação, incluindo as trincas radiais e médias durante o ciclo de carregamento. Durante o descarregamento trincas laterais serão produzidas (Kailer et alli, 1997).

Figura 2.12. Micrografias da endentação Vickers: (a) Imagem de MET da secção transversal mostrando claramente a região amorfa em forma de V, (b) padrão de difração de elétron na área selecionada no centro da endentação (Wu et al. 1999).

2.4 Riscamento de Amostras de Cristais Semicondutores e Transformação de Fase

A endentação não é capaz de fornecer uma boa aproximação do processo de usinagem por se tratar de um processo quasi-estático e a usinagem dinâmico. Porém quando a endentação é analisada juntamente com resultados de riscamento, informações interessantes foram obtidas, as quais puderam ser correlacionadas com mecanismos de remoção de material durante a usinagem de materiais frágeis.

A transição do modo frágil para dúctil durante a usinagem de materiais frágeis é descrita em termos de um balanço de energia entra energia de deformação e energia superficial (Bifano, Dow e Scattergood, 1991). Fraturas localizadas produzidas durante a aplicação de uma carga são de interesse na usinagem de materiais frágeis. Testes de esclerometria (ensaio onde uma ponta afiada é usada para riscar a superfície sob condições de carga controlada) realizados em materiais frágeis forneceram informações importantes quanto aos mecanismos envolvidos no contato dinâmico da ferramenta com o material. A Figura 2.13 mostra um modelo esquemático da interação de uma ferramenta de ponta seca com um material e o efeito na geração de defeitos.

Figura 2.13. Modelo esquemático referente ao efeito do riscamento de um material frágil (Duduch, 1993).

A Figura 2. 14 mostra uma imagem feita através de MEV de um risco em uma amostra de Si (Chao 1992) onde se pode observar as trincas radiais ao longo do risco.

Figura 2.14. Fotomicrografia feita através de MEV de risco feito em Si (100) (Chao, 1992).

A partir destes testes de riscamento obtiveram-se informações mais precisas sobre a profundidade crítica de corte, isto é, a profundidade na qual a transição frágil dútil era estimada. As análises se baseavam em medidas feitas em diferentes pontos do risco até o ponto onde ocorriam danos por fratura, como pode ser observada na Figura 2.15.

Figura 2.15. Desenho esquemático feito a partir de riscos na superfície usados para estimar a transição frágil dútil.

Em estudo recente, Pagotto (2004) fez uso desse recurso para medir a transição frágil dútil em Vidros ópticos. Para isso, foi usado um microscópio de força atômico para medir essas zonas de transição dútil- frágil. Segundo o autor, o vidro (soda-cal-silicato) B270 apresenta um valor de transição frágil dútil de apenas 132 nanômetros.

No entanto, os estudos de riscamento realizados em materiais frágeis, especificamente cristais semicondutores, procuraram explicar a deformação plástica anômala observada nesses materiais. Morris & Callahan (1994), investigaram a

microestrutura de amostras de Si sujeitas a ensaios de riscamento. Notaram que considerável deformação plástica ocorre antes do início de fratura. Uma resposta completamente dúctil ao riscamento foi observada em cargas menores que 1g, para endentador formato Vickers, correspondendo a profundidades de penetração de 200nm ou menores. Esta plasticidade anormal deriva principalmente da transição de fase de semicondutor para metal induzida por pressão. Além disso, os autores afirmam que vários níveis de atividades subsuperficiais de discordância e microtrincas também contribuem para deformação.

Segundo Morris & Callahan (1994), um endentador suficientemente afiado induz tensões muito elevadas, as quais permanecem aproximadamente constantes apesar da profundidade. Então, uma ferramenta também suficientemente afiada poderia ser capaz de induzir uma metalização a profundidades de penetração menores do que a profundidade crítica para fratura frágil.

Assim, a usinagem dúctil de monocristais semicondutores ocorre com a remoção de material dentro de uma fina camada de fase metálica. Se a ferramenta estiver desgastada, por exemplo, uma profundidade de penetração muito maior será necessária para gerar tensões suficientes para acionar a transformação. Provavelmente, profundidades maiores de penetração causariam a formação de trincas, antes que pudesse vir a ocasionar transformação para fase metálica e permitir, deste modo, a remoção dúctil.

Tanikella et al (1996) também investigaram o comportamento do Si durante operação de riscamento. Na Figura 2.16 pode ser observado uma fotomicrografia feita através de MEV do riscamento realizado numa amostra de Si (100), com carga de 0,04N (abaixo do limite de trincas no ensaio dos autores). Não há evidências de fratura na remoção. Além disso, há a presença de marcas periódicas similares a lamelas obtidas no corte dúctil de metais. Na Figura 2.17 são mostrados os espectros de micro-Raman do substrato cristalino e outro focado dentro do sulco deixado pelo endentador. Segundo os autores, o pico em torno de 520cm^{-1} é atribuído ao silício cristalino, enquanto o pico "achatado" centrado em torno de 470cm^{-1} é atribuído a presença substancial de silício amorfo dentro do sulco. Esses espectros assemelham-se aos que foram apresentados para o caso do silício endentado mostrados na Figura 2.8.

Investigação da ocorrência da transformação de fase em Si em vários processos de manufatura, como lapidação, polimento, jateamento com quartzo, retificação e mesmo superfícies de Si "serradas" de lingotes foi investigada por Gogotsi, Baek &

Kirscht (1999). Segundo os autores, vários pesquisadores conseguiram identificar outras fases no silício processado, principalmente a fase amorfa. Entretanto, a grande maioria foi através de métodos indiretos, como MET. A carência de uma evidência direta e suficiente deste fenômeno de metalização levou a aplicação da espectroscopia Raman, que é empregada para se investigar as tensões e transformações de fase em semicondutores de forma direta. Os autores mostram o potencial que a espectroscopia Raman exibe para uma grande variedade de aplicações na caracterização de superfícies de semicondutores, inclusive na caracterização após processos de usinagem destes.

Figura 2.16. Fotomicrografias feitas através de MEV mostrando: a) o sulco deixado pelo endentador Vickers em amostra de Si (100); b) ampliação deste sulco (Tanikella et al, 1996).

Figura 2.17. Espectro de micro-Raman mostrando: a) pico referente ao silício cristalino obtido fora do sulco; b) espectro Raman obtido dentro do sulco deixado pelo endentador (Tanikella et al, 1996).

Teoricamente, o Si pode ser transformado em muito mais fases além da fase amorfa. Doze delas são conhecidas, a maioria advinda de regimes de alta pressão/tensão. As de maior interesse (relacionadas à processos de usinagem) são as fase amorfa, Si-I (estrutura cúbica de diamante), Si-II (estrutura metálica β -Sn), Si-III (estrutura cúbica de corpo centrado, bc8), Si-IV (estrutura de diamante hexagonal) e Si-XII (r8) (Gogotsi, Baek & Kirscht, 1999). Nos ensaios com os vários processos de manufatura citados no parágrafo anterior, estes autores observaram todas estas fases. Segundo eles, as fases Si-III e Si-XII só podem ser formadas através da fase metálica em Si-II (estrutura β -Sn). Logo, a presença delas indica a formação de uma fase metálica sob a ferramenta nos processos em estudo. Ou seja, a transformação do silício cristalino (puro) nas fases Si-III e Si-XII é possível apenas se primeiro o Si cristalino transformar-se numa fase metálica β -Sn. Portanto, os autores concluem que a presença das fases Si-III e Si-XII confirma que, durante operações de usinagem, o Si existe momentaneamente em uma fase metálica a frente da zona de compressão da ferramenta. Além disso, afirma que o mecanismo de remoção de material durante operações de usinagem envolve a remoção dúctil desta fase metálica, bem como mecanismos de microfratura e/ou deformação plástica (por ex., discordâncias). Portanto, segundo Gogotsi, Baek & Kirscht (1999), "metalização", deformação plástica e fratura frágil podem ocorrer simultaneamente, e as condições de usinagem irão determinar qual destes processos irá dominar o processo de remoção de material.

A espectroscopia Raman também pode ser usada para se avaliar o estado de tensões residuais da amostra processada. Evidências de tensões residuais são apresentadas na forma de deslocamento do pico Raman. Deslocamento positivo é causado por compressão, enquanto que deslocamento negativo é causado por tração (alívio de tensões).

Em outro trabalho, Gogotsi et al (2001) investigaram, além da questão da transformação de fase, o comportamento da tensão durante o riscamento de Si (111). A análise de tensões foi realizada através dos espectros Raman obtidos no sulco deixado pelo endentador com profundidade de penetração variável. De acordo com os autores, a tensão residual aumenta com a profundidade de corte. A Figura 2.18 mostra os resultados dos autores na análise de tensões.

Figura 2.18. Resultados de espectro Raman ao longo do sulco deixado pelo endentador. Linha 1 a região dúctil sem cavaco, linha 2 região dúctil com cavaco, linha 3 região de trincas e linha 4 de trincas e cavacos frágeis (Gogotsi et al, 2001).

Conforme os autores, quando a área de contato entre ferramenta e amostra de material aumenta, a pressão sob a ferramenta torna-se insuficiente para realizar a transformação de fase. Neste momento, tem início o processo de fratura do material e as trincas geradas causam a redução da tensão local. Na Figura 2.18, reproduzida do trabalho desses autores, mostra a distribuição das tensões ao longo do riscamento feito com uma ferramenta de formato piramidal em quatro condições de remoção encontradas. A linha 1 e a 2 referem-se à remoção dúctil, sendo que na primeira não há formação de cavaco e a profundidade de penetração é mínima. Na segunda há a formação de cavaco. Nas linhas 3 e 4 há a formação de trincas, com a diferença que na última há ainda a formação de cavacos frágeis. A variação da tensão nas linhas 1 e 2 não são tão intensas quanto a existente nas linhas 3 e 4, onde há a presença de fratura. Segundo os autores, uma vez que a trinca é formada, a tensão local a sua volta é relaxada, levando a uma grande variação de tensão nos casos mais severos do

riscamento, onde houve a geração e propagação de trincas. Portanto, a formação de trincas está ligada à variação do estado de tensão local da peça processada.

Experimentos com semicondutores sob condições de alta pressão vêm sendo realizados desde a década de 60, segundo Costa, Pizani & Rino (2002). De acordo com os autores, muitos dos semicondutores do grupo III-V sofrem uma transição de semicondutor para metal sob alta pressão. Entre eles está o InSb.

Logo, as análises possíveis através de espectroscopia Raman e os fenômenos de transformação de fase e tensões residuais também podem ser aplicadas em antimoneto de índio (InSb). Shimomura et al (1976) já afirmavam que cristais como Si e Ge e alguns compostos do grupo de semicondutores III-V (dentre eles InSb) apresentam transição para comportamento metálico induzida por pressão. Em seu estudo, observou que o InSb sob alta pressão apresentava estruturas β -Sn, arranjos ortorrômbicos e hexagonais.

A presença da fase metálica β -Sn, dentre outras, também foi observado por outros pesquisadores (Aoki, Anastassakis & Cardona, 1984; Guo et al, 1993). A pressão de transição de fase encontrada na literatura é de 2,3GPa (Jasinevicius, Pizani & Duduch, 2000b) e também $3,1 \pm 0,10$ GPa (Aoki, Anastassakis & Cardona, 1984). De qualquer forma, a pressão de transição de fase do InSb é bem menor do que a do Si. Com isso, a usinabilidade do InSb é muito maior se comparada com a referente ao Si.

Os ensaios em endentação e riscamento mostraram que, sob certas condições controladas de penetração e geometria de ferramenta, materiais frágeis podem sofrer remoção dúctil de uma fina camada metálica advinda da transformação de fase de semicondutor para metal. Estes resultados em endentação e riscamento ajudaram a compreender melhor a fenomenologia envolvida nos modos de remoção possíveis de material frágil, oferecendo subsídios à aplicação no torneamento com ferramenta de diamante destes materiais.

2.5 Origem da Ductilidade de Semicondutores durante a Usinagem em Regime Dúctil

Como explicar a elevada ductilidade apresentada por cristais como Ge e Si durante o torneamento com ferramenta de diamante, cuja principal característica é de ser um material normalmente frágil quando submetido a altas deformações?

Novas teorias têm surgido procurando explicar o fenômeno da ductilidade durante a usinagem de cristais semicondutores. Acredita-se atualmente que a origem da ductilidade destes materiais frágeis pode estar relacionada a uma transformação de fase induzida por pressão.

A primeira tentativa de correlacionar este conceito de transição de fase à ductilidade durante a usinagem foi apresentada por Morris et alli (1995). As explicações basearam-se em resultados obtidos através de Microscopia Eletrônica de Transmissão e difração de R-X a partir de amostras de cavaco e da superfície de componentes de cristais de Germânio. Segundo os autores, tanto a superfície quanto os cavacos examinados não apresentavam uma estrutura organizada e sim um estado amorfo. Estes fatos levaram os autores a crer que esta “vitrificação” seria resultante de uma transformação de fase induzida por pressão/tensões impostas pela ferramenta de corte.

Além disso, os autores atentaram para o fato de que não havia qualquer evidência de atividade de discordâncias nos cavacos acreditando-se, portanto, que deformações plásticas convencionais neste processo poderiam ser descartadas. Em função disso, para compreender o mecanismo de plasticidade, a microestrutura dos cavacos passou a ser o ponto chave. Segundo os autores, os cavacos de germânio apresentavam uma fase amorfa que não era resultante de oxidação mas, aparentemente resultante de uma transformação de fase induzida por pressão. Isso também deveria demonstrar que a temperatura no processo não chega a ser suficientemente alta para gerar movimentações de discordâncias.

Shibata et alli (1994,1996) observaram em amostras de silício usinadas com ferramenta de diamante que a camada superficial danificada sofria uma alteração estrutural passando da estrutura cúbica do diamante para um estado amorfo. A camada subsuperficial apresentava muitas discordâncias cuja extensão para o interior do substrato variava de 2 μm a 3 μm , quando a profundidade de corte variava de 100 nm para 500 nm, respectivamente. Em outras palavras, o torneamento no regime dúctil pode ser interpretado através da transformação de fase para um estado amorfo nas imediações da superfície e também a deformação plástica nas camadas subsuperficiais, relacionada com a ativação de sistema de escorregamento (111)[110].

A Tabela 2.2 apresenta, resumidamente, alguns resultados relativos a extensão e tipos de danos encontrados na superfície e sub-superfície através da avaliação das secções transversais de amostras de Si submetidas a processos de deformação. Estes resultados corroboram com o que foi afirmado, ou seja, sempre existe uma camada

amorfa a qual deve ser responsável pela resposta dúctil observada durante a deformação/remoção de material e uma sub-camada que apresenta defeitos decorrentes da geração de discordâncias. Esta pode ser considerada a evidência de que existiria dois mecanismos de deformação plástica envolvidos, um à profundidades submicrométricas relacionado a transformação de fase induzida por pressão/tensão e o outro, a profundidades micrométricas, relacionado à ativação de sistemas de escorregamento.

Fortes evidências indiretas, ou seja, disponíveis a partir dos estudos de endentação e experimentos com altas pressões é que fundamentaram esta proposição sobre os mecanismos envolvidos com a deformação plástica de cristais semicondutores durante a usinagem.

Deve-se ter o cuidado, no entanto, para fazer comparações entre a ação dinâmica da usinagem e o procedimento estático da endentação, por isso, seria mais seguro e coerente fazer considerações através de observações resultantes do riscamento do silício (Morris & Callahan, 1994), onde também foi detectada a ocorrência de transformação de fase a alta pressão. Unindo os conceitos do procedimento estático da endentação com a natureza dinâmica do riscamento com endentador de diamante poder-se-ia, de forma mais segura, obter uma conjugação de conceitos mais próxima do processo de usinagem. Isto foi proposto, baseando-se nas teorias de mecânica de fratura, por Chao (1992).

O fato de que cristais semicondutores submetidos a altas pressões apresentam uma transição de fase não é novo. Além disso, cálculos indicam que as condições sob a ferramenta (aresta de corte de 50 a 300 nm) resultam em pressões consistentes com aquelas sob endentadores e nas células pressurizadas. Estas pressões, > 10 GPa, observadas por Lucca & Seo, 1993 no corte de uma liga de CuTe são de magnitude suficientes para iniciar uma transformação de fase a alta pressão.

Segundo Morris et alli (1995) a alta pressão sob a aresta de corte pode causar a transformação de fase da estrutura cúbica do diamante do semicondutor para a fase metálica (aparentemente, a fase β -estanho). Por sua vez, a ductilidade dessa fase metálica proporcionaria a plasticidade necessária para a existência do regime dúctil no corte de materiais semicondutores.

Tabela 2.2. Resultados relativos a faixas de danos encontradas em superfícies submetidas a processo de deformação.

Processo	Cristal (orientação)	Espessura da camada amorfa	Profundidade da camada de defeitos	Autores/ano
Endentação	Si	50 nm em torno da marca do endentador Vickers sobre a superfície (2N)		Gridneva et al. (1972)
Riscamento	Si (100)	150 nm (2g)	0,15 - 0,8 μm	Minowa & Sumino, (1992)
Riscamento	Si (111)	150 nm (1g) 250 nm (2g)	<1 μm dislocações, trincas médias, "loops",	Morris & Calaham, (1994)
Polimento	Si (111)	250nm (6 μm) 100nm (3 μm)	Sistemas de escorregamento dislocações do tipo $\frac{1}{2}$ (110)[111]	Johansson & Schweitz (1988,1989)
Retificação	Si (111)	100 -200 nm	100-400nm, arranjos dislocações e microtrincas	Puttick et al. (1994, 1995)
Torneamento com ponta única ("roof edge")	Si (111)	200 nm	idem	Puttick et al. (1995)
Torneamento, $R_p = 0,8 \text{ mm}$, $f = 10 \text{ mm/rev}$, $g = -40^\circ$, $a = 10^\circ$	Si (001) [110]	150 nm (ap = 100 e 500 nm)	2 μm (ap = 100 nm); 3 μm (ap = 500 nm), dislocações cunha, helicoidal e "mixed"	Shibata et al., (1994)
Torneamento Ferramenta ponta circular	Si (001)	150 nm (ap = 100 nm e 1 μm)	à prof. de corte de 1 μm a remoção de material ocorre por fratura frágil.	Shibata et al. (1996)
Torneamento ferramenta "roof edge"	Si (001)	110 nm	$\approx 260 \text{ nm}$ deformada por "loops" de discordâncias do cisalhamento	Jeynes et al. (1996)

Torneamento	Si (100)	150 nm	425 nm arranjos de dislocações	Inamura et al. (1997)
-------------	----------	--------	--------------------------------	-----------------------

Esta fase metálica dúctil pode, conseqüentemente, ser tanto cortada como extrudada pelo movimento da ferramenta. Quando a pressão é liberada (após a passagem da ferramenta), a fase amorfa seria metaestavelmente formada; e assim, os cavacos seriam constituídos de fase amorfa.

O comportamento dúctil de materiais frágeis, sob tensões elevadas, é um fenômeno já conhecido. Porém, a *metalização* proposta não é a condição necessária para que muitos destes materiais apresentem escoamento plástico. Contudo, a presença de fase amorfa (“remanescente”) observada em Si e Ge, pode ser considerada como a evidência mais forte para se acreditar no fato de que a ductilidade nos cristais semicondutores ocorra devido a transição de fase (Morris et alli. 1995).

Simulações computacionais também indicam, aparentemente, a transição de fase cristalina para amorfa. Simulações através de Dinâmica Molecular realizadas por Boercker et alli. 1990 e Inamura et al. 1997, indicam que tanto o cavaco quanto as imediações da superfície usinada seriam amorfos.

Embora estas simulações apresentem concordância com resultados experimentais, é possível que os resultados das simulações sejam artifícios da falha das funções de energia cinética, usadas para estabilizar de maneira precisa as estruturas cristalinas durante a usinagem.

Os campos de força utilizados por Patten et alli., 1993 (Apud Morris et al., 1995) são aplicáveis a semicondutores amorfos assim como monocristais, mas não se aplicam a fases metálicas.

O fato de que os cristais simulados não sejam estáveis sob estas condições sugere que a transição de fase seja possível. Embora a forma final da estrutura do material não possa ser precisamente representada por estes campos de força, a existência de um limite de transformação (aqui considerado como sendo induzido por pressão) pode ser representada de maneira razoável nestes modelos computacionais.

Na usinagem de material frágil, a profundidade de penetração ou de corte é considerada o fator principal para a determinação do modo de corte (regime dúctil vs. frágil). O critério de Griffith para a fratura frágil pode ser aplicado como uma primeira aproximação nesse caso. Se a profundidade de penetração da ferramenta de corte é

tomada como o tamanho do defeito ("*flaw size*"), a fratura ocorre a uma profundidade crítica.

No entanto, se as tensões forem elevadas o bastante, a transformação de fase poderia ocorrer antes da propagação de trincas (Morris & Callahan, 1994), assim, a transição frágil-dúctil poderia ocorrer a profundidades de corte maiores por causa do "*plastic blunting*" do contato.

Esta mudança na transição resulta no aumento da usinabilidade do material frágil, sobrepondo-se àquela esperada a partir das propriedades de dureza e tenacidade da forma cristalina cúbica do diamante.

Sob o contato, um endentador agudo (afiado) induz tensões muito elevadas, as quais permanecem aproximadamente constantes apesar da profundidade. Um endentador com ponta arredondada induz tensões mais baixas no contato inicial, porém aumentam com o aumento da penetração.

Fazendo um paralelo entre este aspecto da geometria do endentador com a afiação de ferramentas de diamante poderíamos obter, teoricamente, considerações muito interessantes.

No caso da usinagem do Si e Ge, uma ferramenta suficientemente afiada poderia ser capaz de induzir a *metalização* a profundidades de penetração menores do que a profundidade crítica para fratura frágil. Sendo assim, a usinagem dúctil de materiais frágeis ocorre com a remoção de material no interior de uma fina camada da fase metálica.

Uma hipótese que poderia ser levantada seria que a usinagem de materiais como o silício teria sua fase dúctil restrita a uma faixa de determinados valores tanto em termos de espessura de corte como profundidade de corte.

Por outro lado, se a ferramenta estiver desgastada, p.e., com a aresta arredondada, será necessária uma profundidade de penetração maior para gerar tensões suficientes para acionar a transformação. Nesse caso, profundidades de penetração maiores causaria, provavelmente, trincas nesses monocristais semicondutores antes que pudesse vir a ocasionar transformação para fase metálica e alcançar o regime dúctil.

Além disso, determinados planos em monocristais possuem menores tensões de clivagem do que outros. Usinar um monocristal próximo do limite de fratura pode resultar em algumas áreas que tenham resposta dúctil e alguns que tenha uma componente de resposta frágil. Isso pode ser observado nos tipos de cavacos removidos. Partes são íntegras e apresentam-se na forma de longas fitas com forma ondulada, a

outra parte apresenta-se como pequenas agulhas que provavelmente deveriam fazer parte de uma fita mas que não conseguiram manter sua integridade e foram esfacelados.

A interação proposta Morris et alli. (1995) da ferramenta com a amostra está ilustrada na Figura 2.19. Este diagrama seria um esquema básico tanto das zonas de transformação quanto da retro-transformação. Embora o silício usinado ainda não tenha sido estudado, seria razoável considerar que este reagiria, *estruturalmente*, à usinagem de forma similar baseando-se em suas propriedades a pressões elevadas. O aspecto mais difícil relativo ao argumento da *metalização* a ser aceito seria a existência de uma fase β -Sn a alta pressão nestes experimentos. Embora não exista evidências estruturais ou elétricas direta da existência desta fase no processo de usinagem, existem evidências substanciais indiretas apenas.

Portanto, a influência da *metalização* sobre características da usinagem ou tribológicas do silício e do germânio são questões em aberto.

Figura 2.19. Diagrama esquemático ilustrando a interação proposta da ferramenta de corte com a amostra (Morris et al. 1995).

Jasinevicius et al (1998) observou, no torneamento de silício monocristalino, cavacos com estrutura lamelar como pode ser evidenciado através da Figura 2.20. A Figura 2.20 a) mostra uma fotomicrografia feita através de MEV de um cavaco de Si (100) e a Figura 2. 20 b) apresenta um cavaco de uma liga de Al-Mg. Pode-se observar que os cavacos de silício removidos sob condição dúctil apresenta grande semelhança com a estrutura lamelar dos cavaco de ligas metálicas dúcteis.

Figura 2.20. Fotomicrografias feitas através de MEV de cavacos; a) Si (100) e; b) liga Al-Mg.

Lamelas são pequenos blocos formados sobre um plano de cisalhamento no escoamento plástico do material. Isto mostra que o cisalhamento ocorre com blocos individuais de material que escoam plasticamente para formar estas lamelas deixando uma espécie de rastro da sua formação. A morfologia desta parte do cavaco sugere que uma pequena porção de material da lamela ficou aparente mostrando a extrusão plástica do material. Tal extrusão pertence a uma camada muito fina de material plástico a qual ficou prensada como sanduíche entre a aresta de diamante e o substrato de silício logo abaixo. Isto também sugere, segundo Jasinevicius (1998), que esta camada muito fina ao redor da aresta da ferramenta possui propriedades típicas de metais e a presença destas extrusões plásticas em uma das faces do cavaco seria a evidência indireta da transformação de fase induzida pela ponta/aresta da ferramenta para o estado metálico.

Pizani et al (1999), em ensaios com amostras de Si torneadas de modo dúctil e de modo frágil conseguiram, através da espectroscopia Raman, provar tal relação. Segundo os autores, o modo de remoção dúctil leva a amorfização da superfície do Si. Contrariamente, no modo de remoção frágil, esta camada amorfa não existe. Este processo de amorfização foi atribuído a transformação de fase gerada pela pressão hidrostática entre grandes componentes de deformação por cisalhamento impostos pela ferramenta durante a usinagem. Segundo os autores, este fato é indicativo de que a ductilidade de um material frágil, como Si, pode ser correlacionada com a transição de fase.

As mesmas tendências foram observadas na usinagem de amostras de arseneto de gálio (GaAs), apresentadas em Pizani et al (2000), onde tensões compressivas residuais de cerca de 1,5GPa foram observadas e atribuídas a histerese da transição de fase durante a liberação da compressão aplicada pela ferramenta durante a usinagem. Segundo os autores, isto é indicativo, assim como no caso do Si, que a ductilidade do arseneto de gálio é resultado da transformação de fase induzida por pressão.

2.6 Relação entre a Resposta Dúctil e Transformação de Fase

A lapidação e o polimento são reconhecidos como os processos mais comuns de remoção de material aplicados a materiais frágeis. Apesar destes processos de usinagem apresentarem características como acabamento superficial fino e baixo nível de danos superficiais e subsuperficiais, eles, por outro lado, também apresentam baixas taxas de remoção de material e dificuldade para controlar a fabricação de formas complexas ou de microestruturas em materiais frágeis. A usinagem com ponta única de diamante (UPUD) tem sido considerada como uma possibilidade alternativa para competir com esses processos convencionais.

A aplicação de UPUD busca, no entanto, ampliar a lista de materiais que podem ser usinados. Para isso, o alvo dos trabalhos baseia-se na compreensão dos fenômenos envolvidos na transição frágil-dúctil. Por exemplo, sabe-se hoje que materiais frágeis podem ser torneados com ferramenta de diamante no regime dúctil desde que as condições de corte (avanço e profundidade de usinagem) sejam mantidas abaixo de um determinado valor crítico, o qual é considerado função das propriedades do material.

O estudo da usinabilidade de materiais frágeis, além dos já conhecidos silício e germânio, tem dado atenção aos semicondutores compostos devido ao interesse de diversos campos de aplicação tais como optrônica, células solares, dispositivos micro mecânicos assim como eletrônica de alto desempenho. A possibilidade de usar cristais semicondutores compostos tais como GaAs parece ser um desafio por causa de sua extrema fragilidade (Goss et alli, 1998). Além disso, de acordo com a literatura (Venkatesh et alli, 1995), esses materiais são considerados “moles” (do inglês *soft*) e isso acarreta em problemas com o processo de fabricação como é o caso do polimento quimo-mecânico. Nesse caso, o processo pode ser realizado somente se o abrasivo usado for mais mole que o material da peça, sendo que poucos atendem a exigência de não serem tóxicos.

O principal obstáculo encontrado na microusinagem de GaAs está relacionada ao grau de danos superficiais gerados pelo processo de corte. Danos superficiais pode ser um contraponto para qualquer uma das suas aplicações; movimentações de discordâncias assim como alterações estruturais na superfície promovem efeitos deletérios sobre propriedades ópticas como eletrônicas. Evidências de estruturas altamente desordenadas nas imediações da superfície foram detectadas através de espalhamento Raman em amostras de GaAs usinadas com ferramenta de diamante (Pizani et al. 2000).

Com o intuito de aumentar a lista de materiais tipicamente frágeis que poderiam ser torneados com ferramenta de diamante, novas teorias têm sido usadas para dar sustentação a explicação das dificuldades em manter a comportamento plástico durante a usinagem. O estado amorfo, detectado dentro das impressões de endentações (Gridneva et al., 1972; Gerk & Tabor, 1978; Gilman, 1992; Clarke et al. 1988, Pharr et al., 1991, Callahan & Morris, 1992), assim como em ranhuras deixadas pelo riscamento (Minowa & Sumino, 1992; Morris & Callahan, 1994), permitiu a proposição de um novo conceito para análise da plasticidade na usinagem com ferramenta com ponta definida. Assim a plasticidade anômala apresentada por cristais semicondutores foi atribuída a uma transformação estrutural em um estado metálico induzido por pressão hidrostática e deformações cisalhantes (Minomura & Drickamer, 1962; Jaimeson, 1963, Gupta & Ruoff, 1980, e Morris et al., 1995).

Evidências indiretas dessa transformação de fase durante a usinagem de monocristais semicondutores elementais tais como Ge (Morris et al., 1995), Si (Jasinevicius, 1998) assim como de semicondutores compostos do grupo III-V como InSb (Jasinevicius et al., 2000) e GaAs (Pizani et al., 2000) foram recentemente relatados.

Entretanto, é de domínio comum que quanto menor a dureza de um material maior será a sua resposta dúctil. Uma vez que a compreensão do fenômeno de resposta plástica de cristais semicondutores pode ser considerada um dos aspectos mais relevantes no estudo da sua usinabilidade, propriedades mecânicas são os primeiros parâmetros usados para prever o comportamento plástico do material, correlacionando assim com a experiência da teoria do corte dos metais. Porém, se o senso comum for aplicado a cristais semicondutores, a resposta do material não corresponderá inicialmente a esta expectativa. Por exemplo, a microdureza do GaAs é menor do que a

do silício porém seu comportamento plástico durante a usinagem não segue esta regra como para o caso dos metais.

Uma diferença importante nas propriedades dos semicondutores é encontrada justamente no valor da pressão de transição (P_t). Baseado nesse conhecimento, recentemente foi proposto que a transição frágil-dúctil depende do valor da transição de fase, para a resposta dúctil destes materiais no torneamento com ferramenta de diamante (Jasinevicius et al., 2000). Contudo, os autores não foram além da proposição inferida de que a ductilidade apresentada por diferentes monocristais semicondutores seria inversamente relacionada ao valor da pressão de transição.

2.7 Mecanismos Envolvidos na Formação de Cavaco em Escala Nanométrica

Embora a usinagem dos materiais possa parecer um processo mecânico simples de separação de material, ela envolve fenômenos complexos relacionados a física sob alta pressão, transições de fase, propriedades elásticas da matéria e afinidade química entre os materiais de corte e da ferramenta. Além disso, o mecanismo envolvido na usinagem de cristais semicondutores com ferramenta de diamante com geometria definida pode ser considerado um dos processos mais importantes para geração de transformação de fase a qual estaria relacionada com a alteração estrutural da matéria.

O comportamento elástico do silício durante o torneamento com ferramenta de diamante tem sido atribuído a uma transformação estrutural de fase induzida por pressão onde a estrutura típica cúbica do diamante transforma-se em uma fase metálica característica (Morris et al. 1995). Esta proposição baseou-se em evidências anteriores encontradas em estudos com elevadas pressões hidrostáticas (Jameison em 1963, Minomura & Drickamer 1962), microendentação (Gridneva et al. 1972, Clarke et al. 1988) e esclerometria ou riscamento (Minowa and Sumino, 1992) nos quais ficou comprovado que o silício com estrutura cúbica do diamante transformava-se em uma estrutura mais densa de β -estanho metálico a temperatura ambiente. No silício, a pressão crítica necessária para causar a transformação para uma fase metálica de β -estanho encontrava-se na faixa de 11,3-12,5 GPa e a pressão para causar a transformação para uma fase semicondutora amorfa, durante a liberação da pressão seria em torno de 7,5-9,0 GPa (Hu et al., 1986). Mais recentemente, descobriu-se que a presença de componentes de deformações cisalhante reduz o valor da pressão de

transição de fase (Gilman em 1992, Gupta and Ruoff em 1980, Minowa & Sumino em 1992). De acordo com Gilman (1993) uma combinação de deformações compressivas isotrópicas e de cisalhamento (compressão uniaxial) induz a transição para o estado metálico sob tensões muito mais baixas do que aquelas demandadas pela compressão isotrópica. Isso pode ser considerado um fato muito pertinente para tornar o processo de usinagem muito mais eficiente para promoção de transformação de fase. Gupta & Ruoff (1980) relataram uma diferença de 40 % na pressão para transformar o silício em uma fase metálica quando carregado na direção [111] ou seja, aproximadamente 8,5 GPa, em comparação com a direção [100] que seria de 12GPa.

Trabalhos experimentais apresentam evidências indiretas do efeito da pressão hidrostática (induzindo transformação de fase) sobre a remoção de material após a usinagem de cristais semicondutores já foram ressaltadas na literatura (Morris et alli em 1995, Puttick et al. em 1994, Shibata et alli em 1994). Os resultados obtidos por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) ofereceram além de informações relativas a integridade superficial/subsuperficial de cristais semicondutores torneados com ferramentas de diamante, resultados que davam sustentação a proposição dos mecanismos envolvidos na remoção de material. A espessura da camada amorfa estimada chegou a um acordo: 100-400 nm após a retificação Si (111) encontrado por Puttick et al. (1994) enquanto que Shibata et alli (1994) estimaram 100 nm e 500 nm para profundidades de usinagem de 2 micrômetros e 3 micrômetros, respectivamente, no torneamento com ferramenta de diamante de Si (100). Além disso, demonstrou-se que esta camada superficial da amostra usinada apresentava resquícios de fase cristalina imersa em uma fase amorfa tanto no caso de germânio (Morris et alli 1995) como de silício (Jasinevicius et al. 2000a).

No entanto, deve-se considerar que a fase cristalina/amorfa, detectada em uma escala de difração de elétrons, seja provavelmente considerada um policristal formada por nanocristais (Suzuki and Ohmura 1996). Este resultado corrobora muito bem com os resultados de espectroscopia Raman relatados anteriormente por Jasinevicius (1998) e por Pizani et al. (1999) nos quais os encurtamentos do comprimento de correlação de fônon estariam indicando que a camada mais superficial da amostra usinada seria composta de cristais diminutos de silício imersos em uma matriz amorfa.

Todavia, os trabalhos relatados na literatura não conseguiram alcançar um consenso sobre o mecanismo primário de remoção de material na usinagem de cristais semicondutores. Enquanto Shibata e seus colaboradores (1996) assim como Jasinevicius

et al. (2000 a) descobriram somente estrutura amorfa nos cavacos de silício removidos, Morris et al.(1995) encontraram evidências de fase cristalina e amorfa nos cavacos de germânio. Estas conclusões trouxeram novas questões a tona: como pode a superfície ser composta de cristalitos de silício imersos em um meio amorfo e o cavaco? A importância de se chegar a um acordo neste assunto poderia ajudar na compressão e domínio dos mecanismos responsáveis pela introdução de danos deletérios na superfície usinada e nas camadas subsuperficiais. Além disso, pode-se supor que a não observância de outras fases além da amorfa nos cavacos pode ser decorrente da análise de uma porção mais próxima da região central da ferramenta, que por serem mais delgadas são preferidas para observação em MET.

Puttick et al. (1994) propuseram que o mecanismo de remoção de material no silício fosse baseado em uma extrusão do material plasticamente deformado à frente da ferramenta. Este resultado foi confirmado por Komanduri et al. (2001) que basearam suas análises em simulação por dinâmica molecular. Komanduri et al. (2001) propuseram que existem quatro mecanismos envolvidos na remoção de material, denominados: i) compressão do material à frente da ferramenta na região primária de deformação; ii) formação do cavaco através de um mecanismo similar ao processo de extrusão; iii) deformação subsuperficial do material sob a ferramenta nas camadas subsuperficiais; e iv) escoamento lateral.

Por outro lado, seria interessante informar que o processo de formação do cavaco é assim caracterizado por causa de diversos fatores (Shaw, 1984): i) deformações excepcionalmente elevadas (200-300%); ii) taxas de deformação extremamente altas (10^4 - 1×10^6 segundo⁻¹); iii) atrito ou até adesão de material da superfície recém formada do cavaco a qual é limpa e quimicamente ativa com superfície de saída da ferramenta; iv) contato atritivo também entre a superfície recém formada e uma porção da superfície de folga desgastada, devido a recuperação elástica da superfície.

Deve-se mencionar aqui que as análises apresentadas por Komandury foram feitas estritamente em escala nanométrica. Apesar de estar de acordo sobre o mecanismo similar a extrusão demonstrada através de simulação por dinâmica molecular, outros estudos usando MET não chegaram às mesmas evidências. Morris et al (1995) observaram dois tipos de cavacos dúcteis removidos de um monocristal de germânio, denominados cavaco Tipo A o qual é amorfo, determinado pela difração de elétrons e imagem de campo escuro difuso e cavaco Tipo B o qual difere

morfologicamente do tipo A em dois aspectos. Diversos furos são visíveis através do cavaco, e várias manchas escuras aparecem também. A difração de elétron feita do cavaco Tipo B indicou que existe uma textura policristalina (110). De acordo com os autores a origem destes cristalitos seria originária de microfraturas em áreas do *wafer* tendo tensões de tração resolvidas mais elevadas sobre os planos de clivagem. Eles afirmam que a zona de corte, da qual determinados cavacos foram originados, poderia ser identificada. Segundo eles então os passos subseqüentes na usinagem levantariam estes fragmentos acima ou dentro da zona plástica, aparentemente mantendo sua orientação inicial com relação à superfície como mostrado na Figura 2.21.

Todavia, para aceitar esta consideração o corte deveria estar confinado a uma faixa submicrométrica de profundidade de usinagem, o que não seria o caso (de acordo com os autores a profundidade de usinagem foi de 10 μm).

Figura 2.21. Ilustração esquemática do cavaco e orientação de micro cristais durante o corte (proposto por Morris et alli 1995).

A Figura 2.22 a) fornece um diagrama esquemático da geometria de corte com ferramenta com ponta circular. Assim, os cristalitos formados nas imediações da superfície seriam removidos pela porção mais espessa do cavaco a qual é formada na posição mais alta do cavaco no ombro, esquematicamente mostrado na Figura 2.22 b. Ora, esta porção do cavaco seria muito espessa para ser examinada no MET. Por outro lado, Morris et al. (1995) concordam que a presença de fragmentos cristalinos poderia ser relacionada com aqueles detectados ao redor de extrusões plásticas em micro

endentações com cargas muito reduzidas no silício (Callahan & Morris, 1992). Isto seria uma forte evidência da possibilidade de que a origem dos cristalinos nos cavacos poderia ser resultante de um processo similar a extrusão.

Figura 2.22 a) Diagrama esquemático da geometria de corte para torneamento com ferramenta com geometria definida e ponta circular e forma do cavaco formado durante a remoção em regime dúctil; b) No diagrama f é a taxa de avanço ($\mu\text{m}/\text{rev}$), t_c é o ponto de transição frágil dúctil, y_c é profundidade dos danos por fratura. A formação de cavaco dúctil ocorre dentro da região Z_{ef} .

Seria interessante ressaltar que tal correlação com indentação com cargas reduzidas (< 10 g) implicaria em tais porções de material extrudado teriam sua origem de posição mais altas na marca da indentação, ou seja, próximas às bordas da indentação como mostra na Figura 2.23 a).

Figura 2.23. a) desenho esquemático mostrando o mecanismo semelhante ao processo de extrusão durante a micro indentação com cargas reduzidas em cristais semicondutores.; b) fotomicrografia feita através de MEV evidenciando a marca deixada por uma micro indentação Vickers (15g) feita em Si (100).

Uma impressão de microindentação Vickers para carga de 15 g é mostrada na Figura 2.23 b. Observa-se que existem pequenas quantidades de material plasticamente extrudado ao redor da impressão. Si-II metálico possui baixa tensão de escoamento em

comparação com a estrutura original cúbica de diamante que seria mais facilmente expulsa por compressão para as imediações da endentação de acordo com Kailer et al. (1997). Além disso, deve-se ter em mente que na posição mais central da marca de endentação encontra-se apenas fase amorfa (Clarke et al. 1988, Suzuki & Ohmura 1996, Wu & Xu em 1998) semelhante ao que se observou no cavaco denominado do Tipo A. Com o distanciamento da posição mais central, a área da endentação torna-se maior e a pressão deverá decrescer e o contorno mostrado com a extrusão plástica apresenta fase cristalina imersa em fase amorfa (semelhante ao que se denominou cavaco do Tipo B) (Callahan & Morris em 1992, Page et al. 1992).

De acordo com resultados de espectroscopia micro-Raman da posição mais alta das marcas de indentação (nas imediações da região de “pile up”) no silício, as tensões residuais detectadas são menores do que na posição central [Lucazeau & Abello, 1997, Jasinevicius et. al 2001]. De acordo com estes trabalhos, a densificação na região de empilhamento poderia se formar quando as áreas concêntricas deformadas elasticamente tendem a retornar ao seu estado inicial. Esta explicação poderia justificar porque o material extrudado apresenta fase amorfa juntamente com material cristalino remanescente. A compressão não seria alta o suficiente para induzir uma metalização completamente e extrudar apenas material totalmente amorfo.

Kailer et al. (1997) descobriram um polimorfismo na microindentação do silício assim como fases diferentes do silício. Si-III (*bc8*, do inglês *body center* estrutura cúbica de corpo centrado) e Si-XII (R8, distorção romboédrica do *bc8*) formada a partir do Si-II (fase metálica β -estanho) foram detectadas após a remoção da carga. Foi demonstrado que Si-III + Si-XII estaria imerso por Si-IV (*hd*, estrutura hexagonal do diamante) por causa das tensões não serem altas o suficiente para causar a transição para a fase metálica. Nesta situação, por causa da deformação por cisalhamento, uma transformação direta para Si-IV teria ocorrido. Em adição, com a remoção rápida da carga Si-II (β -Sn) transforma para uma fase amorfa diretamente. O caso anterior poderia ser correlacionado com a fase cristalina encontrada nos cavacos. Sabe-se que o silício, teoricamente, pode ser transformado em diversas outras fases além da fase amorfa (Wentorf e Kasper em 1963, Clarke et al. em 1988, Pharr et al. 1992).

A despeito da correlação entre transição de fase e micro indentação, seria interessante mencionar que a micro indentação é um processo quasi-estático que está longe de se parecer com a usinagem. Gogotsi et al. (1999) analisando *debris* gerados através de esclerometria em silício com diferentes geometrias de endentador também

detectou poli cristalinidade. Além da fase amorfa do silício, eles encontraram Si-III, Si-XII e Si-IV. Em ambos os casos, endentação e esclerometria, silício amorfo foi detectado por Gogotsi e colaboradores nas menores profundidades de corte enquanto que Si-III, Si-XII e Si-IV formavam-se com profundidades de corte maiores. Em profundidades pequenas a pressão de contato é maior e somente fase amorfa era evidenciada enquanto que com o aumento da profundidade, a largura de contato também aumentava, diminuindo assim a pressão de contato e favorecendo a formação de Si-III, Si – IV e Si XII.

Esta pequena revisão procura mostrar que apesar de todos os esforços na busca pela compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de remoção de material e formação de cavaco durante a microusinagem de cristais semicondutores, ainda existem algumas questões a esclarecer, tais como: a diferença de fases encontradas nos cavacos é realmente formada de regiões do *wafer* que possuem as mais altas tensões *resolvidas* de tração sobre o plano de clivagem, ou elas poderiam ser resultantes da variação de pressão de contato entre face de saída da ferramenta e o material ao longo da largura de corte? A fratura nas posições mais elevadas do ombro não cortado no modelo de corte proposto por Blake (1988) é resultante de insuficiência de pressão de contato ou apenas um caso para ser analisado e resolvido através de análise por mecânica de fratura? As análises do cavaco removido em faixas de profundidade de corte submicrométricas podem ajudar a elucidar os fenômenos que ocorrem nas mesmas dimensões onde a superfície está sendo gerada.

Capítulo 3

METODOLOGIA PARA OS ENSAIOS

3.1 Planejamento dos Ensaio

Materiais frágeis podem ser usinados em regime dúctil. Porém, acredita-se atualmente que o comportamento plástico apresentado por cristais semicondutores, tais como Si e Ge, seja resultado de uma transformação de fase induzida por pressão/tensões impostas pela ponta e aresta cortante da ferramenta. Por outro lado, o regime frágil seria decorrente da redução da resistência causada pela geração de defeitos e microtrincas em decorrência da interação ferramenta/material durante a usinagem. Esta transformação de fase sofrida por cristais como o silício seguiria a seguinte seqüência:

onde Si (I) é o monocristal de silício, Si(II) exibiria uma estrutura β -Sn (redução no volume de 22% em relação a Si(I)), e silício amorfo Si(III) (com redução de 8% no volume relação a Si (I)). A passagem do estágio I para II necessita de uma pressão de 11,3 -12,5 GPa, e a transição de II para III ocorreria a 7,5 - 9 GPa.

O material que será utilizado como referência neste trabalho é o silício monocristalino com orientação (100). Sabe-se que o silício pode sofrer essa transformação quando submetido a altas tensões hidrostáticas (normal).

Os parâmetros que serão avaliados no torneamento de ultraprecisão do monocristais semicondutores serão:

- avanço por revolução

- profundidade de corte

As medidas para determinação da influência destes fatores serão:

- Análise qualitativa da micro e nano topografia das superfícies através de Microscopia de Força Atômica (MFA) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)
- Análise quantitativa do acabamento superficial
- Análise quantitativa da região dúctil e frágil
- Análise dos danos estruturais causados pelo processo de usinagem através de Espectroscopia micro- Raman e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
- Discutir a topografia e a morfologia dos cavacos observados através de Microscopia eletrônica de Varredura MEV/MET e discutir possível mecanismo envolvido na sua formação.

3.2. Procedimento Experimental dos Ensaios de Corte

Utilizou-se antimoneto de índio (InSb), arseneto de Gálio (GaAs) e Silício (Si) todos monocristalinos com orientação (100) e com grau óptico (dopado tipo p) cortados em pequenos wafers com dimensões de 10 mm x 10 mm. Estas amostras foram usinadas a partir do estado polido.

Os parâmetros de corte utilizados foram escolhidos baseados em resultados tanto do próprio Laboratório de Engenharia de Precisão (EESC/USP) como de alguns trabalhos publicados na área (Jasinevicius, 1998; Jasinevicius et al, 1998; Jasinevicius et al., 2000a; Jasinevicius, Pizani & Duduch, 2000b; Jasinevicius et al., 2001; Pizani et al, 1999). As condições de corte para os semicondutores e geometria da ferramenta estão listadas na TABELA 3.1. Tais condições de corte foram escolhidas, no caso dos materiais frágeis, de forma a resultar em remoção frágil, dúctil/frágil e dúctil e, assim, poder-se comparar a influência do modo de remoção atuante e variação do avanço e da profundidade de corte sobre a transição frágil dúctil.

Os ensaios foram realizados em operações de faceamento, com a realização de ensaios de “recuo rápido”, que consiste no recuo rápido da placa de fixação (eixo-árvore), imprimindo o perfil da ferramenta na peça, criando uma região denominada ombro não-cortado (“*uncut shoulder*”) (mais detalhes ver em Jasinevicius 1998). Pelo menos três repetições foram feitas sob cada condição de usinagem para que se pudesse obter valores médios e desvios-padrão.

TABELA 3.1: Parâmetros utilizados no torneamento de ultraprecisão do Si, InSb e GaAs

Condições de corte e geometria da ferramenta	Valor
Profundidade de corte a_p (μm)	1, 2, 3 e 6
Valores calculados de largura de corte - b (μm) ($[2a_p R_p]^{1/2}$)	39,26; 55,53; 68,00; 96,18
Avanço ($\mu\text{m}/\text{rev}$)	1,25; 1,85; 2,5; 3,75; 7,5
Raio de ponta da ferramenta R_p (mm)	0,7708
Ângulo de saída (γ)	0°
Ângulo de folga (α)	12°
Velocidade do eixo árvore	1000 rpm

3.3 Ensaios de Micro Dureza *Vickers*

Os ensaios de microendentação foram realizados em um MMT-3 Marca Buehler junto ao departamento de Engenharia de Materiais, automobilística e aeronáutica (EESC-USP).

3.3.1 Características e Propriedades dos Cristais Semicondutores

A seguir são apresentadas as características e propriedades do silício:

Aplicação: dispositivos sólidos (p.e., diodo, transistor, CI, células solares)

Estrutura: o silício possui estrutura cúbica do diamante a qual pertence ao grupo da estrutura cúbica de face centrada (CFC) das redes de Bravais.

As propriedades mecânicas do monocristal são constantes a temperatura ambiente, seu ponto de fusão (Chao, 1992), e condutividade térmica (Chao, 1992) estão listadas na Tabela 3.2.

A máquina ferramenta utilizada para realização dos ensaios de usinagem foi o Gerador de Superfícies Anesféricas ASG 2500 (figura 3.1) fabricado pela Rank-Pneumo (E.U.A). Os pequenos “wafers” foram colados com esmalte sintético sobre cilindros de alumínio previamente faceados e com acabamento superficial espelhado. Os corpos de prova eram, então, montados em suporte previamente construído para esta aplicação e é mostrado na foto mostrada na Figura 3.2. Estes suportes eram presos à placa da

Máquina Ferramenta através de vácuo (Figura 3.4) (70 mBar). As peças eram então usinadas.

Tabela 3.2. Propriedades Físicas dos Cristais Semicondutores.

Propriedade	Si	GaAs	InSb
Densidade (ρ):kg/m ³	2,328	5,775	5,789
Condutividade térmica: W/m°K (300 K)	148	560	1240
Compressibilidade de Volume 10 ⁻¹⁰ m ² /N	0,306	0,771	0,442
Ponto de Fusão: °C	1420	1510	525
Dureza Vickers Hv: GPa	11,3-12,5	6,8-7,5	2,2-2,3
Pressão de Transição: GPa	11,3- 12,5	17,2-18,9	2,3

Figura 3.1. Vista geral do Gerador de Superfícies anesféricas ASG-2500.

Figura 3.2. Suporte de alumínio para montagem dos corpos de prova preso à placa de vácuo.

A temperatura do local foi mantida em $20^{\circ} \pm 0,05^{\circ} \text{ C}$. O fluido refrigerante utilizado foi ALKALISOL 9000, direcionado para a região do corte através de uma névoa pressurizada. Os *wafers* não receberam passos de desbaste devido ao acabamento polido.

O teste padrão permitiu 4 a 6 condições de ensaio sobre cada pedaço de “wafer”. Este teste consistia em cortar as peças fixando-se um parâmetro de usinagem ou de geometria da ferramenta e variando os demais. Por exemplo, fixava-se o avanço e variava a profundidade de corte. Esta condição gerava superfícies com patamares, denominados ombros não cortados (Figura 2.8), como mostra a figura 3.3 (a) e (b). Estes patamares eram formados com o recuo rápido da ferramenta, quando esta atingia faixas de 0,5 mm (500 μm) a contar do centro.

Figura 3.3. Formação de patamares na peça para medição da região de transição frágil dúctil, (a) frontal cortada, (b) vista superior.

A Figura 3.4 mostra o ombro não cortado de uma amostra de Si (100) usinado sob uma condição onde pode ser observada a transição frágil dúctil.

Figura 3.4. Ombro não cortado de uma amostra de Si (100) usinado sob uma condição onde pode ser observado a transição frágil dúctil, $f = 2,5 \mu\text{m/rev}$ e $a_p = 15 \mu\text{m}$.

A) Micro-Durômetro BUEHLER Micromet 2100®

Este equipamento será utilizado para se fazer testes de microendentação Vickers para se determinar microdureza das amostras antes e após a usinagem, bem como para se estudar a extensão da deformação plástica que precede o desenvolvimento da fratura frágil, através de trincas.

Ensaio de micro endentação em amostras polidas (como recebida) e usinadas em regime dúctil de Silício (100), InSb (100) e GaAs (100) foram realizados. Os resultados aqui coletados foram a microdureza Vickers do material e a medida da diagonal de indentação. As cargas aplicadas foram 10, 25, 50, 100 e 200gf (para o Si, GaAs e InSb). Foi utilizado um microendentador marca BUEHLER MMT-3 com ponta Vickers (piramidal). Espectroscopia micro-Raman foi utilizada para detectar alterações estruturais nas no interior e ao redor das marcas de endentação.

3.4 Técnicas de Caracterização Aplicadas para Análise

Diversas técnicas de caracterização serão aqui introduzidas. Devido ao elevado custo dos instrumentos de medição (tal como MET, MEV, Espectroscopia Micro e Macro-Raman, AFM, perfilometria mecânica, microscopia óptica com contraste de interferência de fase Nomarski) necessários, os acessos a esses instrumentos tiveram que ser feito através de colaborações. As medidas obtidas apresentam elevada precisão e portanto oferecem elevado grau de certeza quanto a grandeza a ser medida. Locais e instrumentos utilizados foram Microscópio de Força Atômica DIGITAL III (IFSC-USP), Microscopia Eletrônica de Varredura Zeiss modelo DSM 960 (IFSC-USP), As Medidas por Espectroscopia Micro-Raman foram realizadas com duplo monocromador U1000 Jobin-Yvon, acoplado com fotomultiplicador de GaAs refrigerado e um sistema convencional de contagem de fóton. (DF - UFSCar). As principais técnicas utilizadas neste trabalho são descritas a seguir.

3.4.1 Análise Qualitativa da Topografia e Morfologia dos Cavacos

A avaliação da topografia e morfologia dos cavacos deve ser realizada através de Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): esta microscopia será utilizada com o intuito de se observar as dimensões e morfologia dos cavacos removidos. As amostras para observação foram preparadas com os cavacos que ficaram aderidos à superfície usinada. O microscópio operava com 20 kV e com distância de trabalho de 13mm. Não era necessário fazer a metalização nas amostras.

3.4.2 Análise da Microtopografia e Microrugosidades da Superfície

Danos na superfície - trincas e pits - foram observados através de microscopia óptica e Eletrônica de Varredura. A avaliação da topografia da superfície foi realizada através de microscopia óptica, eletrônica e através de perfilometria mecânica e sem contato, utilizando-se das seguintes técnicas:

Microscopia de Força Atômica: observar o relevo e a microtopografia das superfícies em função da geometria da ferramenta e da condição de usinagem. O objetivo é medir quantitativamente a rugosidade superficial das faixas cortadas. Estas informações serão de grande utilidade para a avaliação do comportamento da interação ferramenta/peça. Como principal vantagem pode-se citar que o AFM pode obter imagens com aumento de várias dezenas de milhões de vezes, com a vantagem de ter a mesma resolução nas três dimensões (HERRMANN et al. 1997). O equipamento era operado com um “estilete” padrão cônico de nitreto de silício com ângulo de 50-60° e com raio de ponta de 15-20 nm. A constante de mola do “cantilever” é de $\sim 0,06$ N/m. O modo de contato convencional foi empregado onde o “estilete” varre a superfície em contato, sendo que a força de contato é normalmente de 10-100 nN.

3.4.3 Integridade Superficial e Possíveis Transformações Ocorridas Após a Usinagem.

As técnicas que serão apresentadas a seguir preocupam-se com o estado estrutural da superfície e subsuperfície. A espectroscopia Raman e a microscopia Eletrônica de Varredura serão utilizadas para detectar e medir alterações induzidas pelo processo de usinagem nas amostras de silício. Deve-se ressaltar que a avaliação realizada por essas técnicas permite apenas a obtenção de evidências indiretas acerca da transformação sofrida durante o processo.

3.4.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tornou-se uma ferramenta importante para o estudo de propriedades eletrônicas e vibracionais dos materiais. O efeito Raman foi descoberto em 1928 pelos físicos indianos C.V. Raman e K.S. Krishnan quando examinavam o espalhamento da luz do sol através de diversos líquidos. O desenvolvimento do laser conduziu ao ressurgimento do interesse no efeito Raman e diversas aplicações têm sido relatadas. A espectroscopia Raman provou ser uma técnica útil para medir uma ampla faixa de parâmetros do material tais como estruturas interfaciais, composição química e tensões tanto em materiais cristalinos quanto em amorfos (Brinksmeier, 1989).

A espectroscopia Raman fornece informação em escala atômica e baseia-se no espalhamento inelástico de fótons de uma superfície sendo irradiada pela luz. A espectroscopia Raman envolve assim dois fótons, um incidente o qual excita o efeito e um fóton espalhado o qual é coletado e analisado.

A espectroscopia Raman permite determinar as frequências das vibrações da rede de comprimento de onda grande, chamada de fônons.

Como o efeito Raman é intrinsecamente fraco, da ordem de 10^{-8} da radiação incidente, e a estabilidade e intensidade da fonte eram muito difíceis de conseguir, a espectroscopia Raman era desvantajosa em relação à infravermelha. Somente a partir dos anos 60 é que lasers comerciais permitiram o desenvolvimento da moderna espectroscopia Raman. Um feixe de luz monocromático, coerente e de alta intensidade, permite a obtenção de espectros em amostras muito pequenas, coloridas, sólidas, líquidas, gasosas, a altas temperaturas, no vácuo e em uma infinidade de outras condições não-usuais. Atualmente, a utilização da eletrônica em contadores de fótons, aquisição digital e processamento computadorizado dos dados, desenvolvimento de detectores multi-canais, que possibilitam a aquisição simultânea de todo espectro (ou parte dele), e o uso de microscopia óptica acoplada ao espectrômetro, que permite investigar-se não-homogeneidades, fazem da espectroscopia Raman uma técnica que muitos consideram mais versátil que a espectroscopia infravermelha (Brinksmeier, 1989).

3.4.3.2 Breve Discussão da Teoria Semi Clássica

A espectroscopia Raman tem uma teoria bastante extensa e detalhada. Basicamente, o efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria.

Quando um fóton de luz visível, com energia insuficiente para excitar uma transição, interage com uma molécula ou cristal, ele pode ser espalhado de três maneiras:

- i) Elasticamente, mantendo sua energia inicial;
- ii) Inelasticamente, perdendo parte de sua energia inicial, no espalhamento Stokes;
- iii) Inelasticamente, recebendo energia do cristal, no espalhamento anti-Stokes.

Se o cristal ganha esta energia vibracional (Fônon), e se tem energia vibracional em excesso perde esta energia no processo anti-Stokes. A Figura 3.5 mostra como ocorrem os espalhamentos Stokes (a) e anti-Stokes (b). Onde ω_e e k_e são a frequência e vetor de onda do fônon espalhado, ω_i e k_i são a frequência e comprimento de onda do fóton incidente e ω e k são a frequência e o comprimento de onda do fônon emitido ou absorvido.

Figura 3.5. Espalhamento Raman Stokes (a) e anti-Stokes(b).

A aproximação clássica para a descrição do efeito Raman considera o espalhamento como um conjunto de átomos sofrendo vibrações harmônicas simples e não leva em consideração a quantização da energia vibracional.

3.4.3.3 Instrumentação Raman

Embora seja possível obter espectros Raman de outras fontes de luz, o laser, por emitir um feixe de luz monocromática e de alta intensidade, é virtualmente a única fonte de excitação em espectroscopia Raman.

Para a aquisição do espectro Raman utiliza-se o espectrômetro, que compreende o sistema de filtros, as grades, o monocromador e o detetor (geralmente uma fotomultiplicadora).

Associada a qualquer uma das linhas do laser está uma série de outras saídas, as linhas de plasma. Elas são muito mais fracas do que as do laser, mas são comparáveis, ou até um pouco mais fortes que as bandas Raman típicas, logo podem confundir ou até obscurecer o sinal Raman em alguns casos. Elas aparecem como bandas finas no espectro Raman e, por conveniência, é removido antes de o laser entrar em contato com a amostra a ser analisada, geralmente por meio de filtros.

A grade (ou grades) de um espectrômetro dispersa a luz que entra no monocromador e a faz passar por uma ou mais fendas estreitas, de modo que a luz que passa para o detector a qualquer tempo tem uma banda muito estreita e pode ser considerada como sendo essencialmente monocromática. O espectro é produzido pela rotação das grades de modo que uma mudança contínua no comprimento de onda é apresentada ao detector. O gráfico assim produzido é guardado na memória do sistema de aquisição de dados (geralmente um computador). As grades determinarão em grande parte a resolução do espectrômetro. Quanto mais ranhuras por mm, melhor resolução, embora no caso dos detectores signifique que uma região mais limitada do espectro será monitorada a um dado tempo.

O tubo foto-multiplicador (foto-multiplicadora) é o detector preferido para a maioria das aplicações em praticamente toda a região do visível e uma parte do ultravioleta. Para espalhamentos fracos onde um grande número de varreduras deve ser feito para que se obtenha um espectro de qualidade, o processo pode levar muito tempo. Por esta razão o tubo foto-multiplicador é mais adequado ao estudo de sistemas estáticos onde não há mudanças ocorrendo com o tempo, e é de particular valor em estudos estruturais. A Figura 3.6 mostra um esquema do sistema de aquisição de espectros Raman descrito.

As Medidas Raman foram realizadas com duplo monocromador U1000 Jobin-Yvon, acoplado com fotomultiplicador de GaAs refrigerado e um sistema convencional de contagem de fóton. As linhas 457.9 nm, 487.9 nm e 514.5 nm de um laser de íon de argônio foram usados como fonte de luz excitadora, sempre na geometria de retro espalhamento. Para estas linhas, as profundidades de penetração da luz estão em torno de 140nm, 270nm e 340 nm e em torno de 3, 6 e 7 nm para Si cristalino e amorfo, respectivamente (Aspnes & Studna, 1983; Carlson & Wronski, 1979).

A potência de saída do laser foi mantida dentro de 100-200 mW e lentes cilíndricas foram usadas para evitar sobre aquecimento das amostras mantendo as medidas a

temperatura ambiente. Todos os valores de frequência e largura de linha foram obtidos usando um software específico (LANDA).

Figura 3.6. Sistema de aquisição de espectros Raman.

3.4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (Padilha & Ambrosio, 1985)

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas encerrados em uma coluna evacuada com pressão de 10^{-5} mm Hg. A Figura 3.7 apresenta um aparelho da marca Philips modelo CM 200, que utiliza 200 kV como voltagem máxima de aceleração do feixe que foi utilizado para análise dos cavacos e superfícies.

Versões mais recentes destes microscópios apresentam cinco a seis lentes magnéticas além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, três se destacam pela importância que representam com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo com intensidade incidente suficiente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas

para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica.

Figura 3.7. Diagrama esquemático do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

3.4.3.5 Formação de Imagens: Sólidos Amorfos

Durante a passagem de elétrons através de uma lâmina fina de sólido amorfo ocorre espalhamento dos elétrons em praticamente todas as direções, como esta ilustrado na Figura 3.8.

Figura 3.8. Interação do feixe de elétrons incidentes com amostra sólida: a) amostra amorfa (espalhamento); b) amostra cristalina (difração).

Este espalhamento é causado pela interação do elétron incidente com o núcleo dos átomos da amostra. Ele é tanto mais intenso quanto mais denso for o material, mais espessa a amostra e maior o número atômico do material da amostra.

3.4.3.6 Formação de Imagens: Sólidos Cristalinos

Enquanto que para sólidos amorfos é razoável supor uma distribuição uniforme de elétrons espalhados, para sólidos cristalinos a transparência depende das condições de difração que diferem bastante conforme a direção. Quando um feixe de elétrons passa por uma lâmina fina de material cristalino, somente aqueles planos paralelos ao feixe incidente contribuem para a figura de difração. Por exemplo, um feixe acelerado com 100 kV tem comprimento de onda de 0,04 Å e pela lei de Bragg irá difratar para o ângulo de 0,01°, isto é, planos praticamente paralelos ao feixe incidente.

Conforme utilizemos os elétrons difratados ou os elétrons transmitidos para se fazer a imagem, obteremos os chamados campo escuro e campo claro, respectivamente.

3.4.3.7 Difração de Elétrons em MET

Em 1924, De Broglie afirmava que partículas podem atuar como ondas; em 1927, Davisson e Germer realizavam experimentalmente a difração de elétrons confirmando as previsões de De Broglie. O advento da MET possibilitou o estudo de micro-regiões da ordem de 1 µm por difração de elétrons. Combinando-se as relações geométricas obtidas da Figura 3.9 ($\sin\theta \approx \theta = R/2L$) com a lei de Bragg obtém-se:

$$R = \lambda \cdot L / d \text{ ou seja } R = \text{constante} / d$$

Figura 3.9 Dedução da fórmula básica de difração em MET.

Todo *spot* de difração em MET representa um ponto do espaço recíproco que por sua vez, corresponde a um plano (h k l) no espaço real. O diagrama de difração corresponde aproximadamente a uma seção plana através do espaço recíproco,

perpendicular ao feixe incidente. A Figura 3.10 ilustra as figuras de difração que podem ser obtidas para os diferentes materiais: monocristais, policristais e materiais amorfos.

Figura 3.10. Tipos característicos de figuras de difração: a) região monocristalina; b) região policristalina; c) região amorfa.

3.4.3.8 Preparação de Amostras para MET

As amostras utilizadas em MET normalmente apresentam espessuras muito delgadas (depende do material e da tensão de aceleração utilizada). Em função disso as amostras devem ser afinadas até a espessura desejada através de técnicas convencionais de desgaste: lapidação e polimento. O afinamento final é normalmente realizado em afinador iônico (“ion milling”).

Nesse trabalho as amostras serão de três tipos: lâminas do material após a usinagem para fazer imagens plana da superfície; lâminas para mostrar a secção transversal da amostra (“sanduiche”) e, por fim, amostras de cavacos removidos da superfície com condições controladas de avanço e profundidade de corte. Os dois primeiros tipos de amostra visam obter informações que possam responder a duas questões cruciais concernentes a hipótese fundamental deste estudo:

- a) se a superfície é composta por uma camada totalmente amorfa ou ela é uma matriz amorfa contendo microcristais de silício;
- b) se a espessura da camada amorfa cresce com a variação nas condições de usinagem.

Estas duas questões serão não só respondidas através dessas análises mas também poderão ser importantes juntamente com os resultados obtidos através de espectroscopia Raman.

3.4.3.9 Procedimento para Preparação de Lâminas

O procedimento para preparação de amostra para observação através de Microscopia Eletrônica de Transmissão segue a seguinte ordem (Figura 3.11):

- (a) Uma amostra de silício polida de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ e 0.5 mm de espessura é torneada e então fatia de pequenos pedaços com 2 mm de largura por 10 mm de comprimento.
- (b) As amostras torneadas são coladas face contra face com adesivo a base de epoxi para formar um “sanduiche”. Mais dois pedaços de silício sem usinar são cortados com a mesma dimensão e colados em cada uma das faces opostas do “sanduiche” para servir de proteção para a superfície de interesse e também para estabilizar o a configuração de “sanduiche” durante as operações de corte, polimento e manipulação.
- (c) O “sanduiche” colado é então serrado em pedaços menores com aproximadamente 0,2-0,3 mm de espessura com uma serra de diamante.
- (d) Um dos pedaços é então colado em um cilindro de latão com 15 mm de altura por 30 mm de diâmetro, a amostra é colada com uma cera apropriada chamada de “mounting wax”.
- (e) O sanduiche é então afinado através de lapidação e polimento. A lapidação é feita com lixa de SiC com # 30 μm e polida com lixas de 5 μm , 1 μm também de SiC e 0,3 μm (Al_2O_3) até a amostra atingir a uma espessura de 50 μm .
- (f) Finalmente a amostra é afinada em um afinador iônico (“Argon Ion Milling”) de ambos os lados até que fique fina suficiente para poder ser analisada por transmissão. A Figura 3.12 destaca uma fotomicrografia de uma amostra de silício furada para fazer a sua vista plana.

Figura 3.11. Procedimento para preparação de amostra para observação da secção transversal.

Figura 3.12. Furo feito através de usinagem com feixes de íons de amostra de silício para análise da superfície plana.

3.4.3.10 Preparação das Amostras de Cavaco

A preparação das amostras de cavaco são um pouco mais simples. Todavia, deve-se ressaltar que para se obter imagens de microscopia de transmissão dos cavacos apenas porções muito delgadas dos cavacos foram analisadas. A parte mais grossa do cavaco não apresenta transparência eletrônica e, portanto não pode ser analisada. Além disso, essa porção do cavaco é formada na região mais alta no modelo do ombro não cortado, que não terá nenhuma relação com o estado da superfície. Esses pedaços maiores foram analisados através de Microscopia Eletrônica de Varredura e os resultados serão oportunamente apresentados.

As amostras de cavaco de silício são obtidas pingando-se algumas gotas de álcool isopropílico sobre a superfície usinada onde restos de cavacos são deixados de propósito sobre a superfície após a usinagem. Esse álcool é então depositado sobre uma pequena grade de cobre revestida com um material a base de carbono (FORMVAR®). Essa pequena grade é colocada no microscópio e os cavacos são analisados.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Considerações Iniciais

A demanda por processos de fabricação adequados à conformação de produtos a partir de materiais tipicamente frágeis (i.e., cristais semicondutores, vidros ópticos, etc.) com mínima introdução de defeitos, aponta para a necessidade de ampliação do conhecimento dos mecanismos envolvidos na interação mecânica ferramenta/material.

Os processos de usinagem de ultraprecisão aplicados à fabricação de componentes com qualidade óptica podem gerar danos nas camadas mais externas podendo alterar seu estado físico-químico. Estas alterações, embora muitas vezes confinadas a uma camada superficial muito delgada, podem limitar a qualidade do componente e, em alguns casos, reduzir o desempenho da superfície.

Exigências relacionadas com qualidade superficial (por exemplo, rugosidade superficial, tensões residuais, ordenamento do retículo cristalino) variam com a aplicação individual da superfície. Assim, a natureza e extensão dessas alterações são fortemente dependentes não somente do processo usado, mas também do *material da peça*.

A compreensão dos mecanismos básicos que causam essas alterações superficiais, decorrentes da interação ferramenta/peça, torna-se essencial para que se possa atingir uma melhoria no produto. Para essa finalidade, torna-se essencial não só caracterizar o estado dessas camadas superficiais, mas também quantificar a extensão desses danos.

Na usinagem de cristais semicondutores observou-se que a remoção de material pode ser resultante de mais de um mecanismo: *transformação de fase e fratura frágil*.

Isto se coloca pois esses mecanismos são explicados por teorias diferentes. O primeiro, que nos interessa nesse estudo, também é o responsável pelas alterações estruturais geradas. O segundo mecanismo afeta diretamente o acabamento superficial dos componentes usinados, principalmente por microtrincas e defeitos na superfície e subsuperfície gerando estados de tensão desfavoráveis aos componentes usinados.

Como a maioria das aplicações destas superfícies encontra-se na área de óptica, isso determina que tanto a ordem do retículo cristalino como a estequiometria nas camadas superficiais, seja mantida. Tolerâncias para mudanças nas imediações da superfície (estrutura cristalina e estequiometria) devem ser mínimas.

Este capítulo irá apresentar a integração de métodos de caracterização diferentes com a finalidade de compreender, com precisão, os fenômenos envolvidos durante a usinagem com ferramenta de ponta única de diamante. Será demonstrado que o valor da pressão de transição de fase é o parâmetro mais importante para determinação da ductilidade de cristais semicondutores. Para isso, o enfoque será dado tanto para análise da integridade da superfície gerada através da remoção de material quanto para o material removido. Técnicas como Microscopia Eletrônica de Transmissão/difração de elétrons aliadas a espectroscopia Micro-Raman demonstraram ser um método com elevado potencial para avaliação tanto da superfície quanto da subsuperfície. A microscopia de Força atômica demonstrou ser uma técnica de grande importância para avaliação de parâmetros de acabamento superficial, oferecendo como vantagens a análise espectral da superfície.

4.2 Avaliação da Microendentação de Cristais Semicondutores

Estudos utilizando microendentação como técnica para determinar propriedades mecânicas de materiais frágeis, há muito tempo são realizados. A impressão de um endentador duro em uma superfície de um sólido dúctil como, por exemplo, material metálico, produzirá uma deformação (endentação) permanente. A pressão média sobre a endentação é denominada como dureza do sólido. Em termos comparativos, a dureza é uma medida da resistência de um material à deformação local permanente ou ao escoamento plástico (Gerk & Tabor, 1978).

Tendo-se em vista que a usinagem impõe um nível elevado de tensão na superfície, torna-se interessante buscar um meio para determinar o estado de tensão da superfície quando esta sofre uma transformação de fase.

É possível obter informações sobre a tensão presente em cristais semicondutores através do deslocamento das bandas Raman. Para o Silício, estudos significativos foram realizados para determinação do deslocamento a partir do padrão $520,8 \text{ cm}^{-1}$. O deslocamento para cima na frequência no espectro Raman (cm^{-1}) é causado por tensões de compressão e o deslocamento descendente representa tensões de tração.

Um fator de conversão teórico de $1,6 \text{ cm}^{-1}(\text{do valor teórico})/\text{GPa}$ é dado por tensões uniaxiais paralelas a superfícies, $3,2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ para tensões biaxiais paralelas à superfície e $4,7 \text{ cm}^{-1}/\text{porcentagem de deformação}$ para deformação uniaxial perpendicular à superfície (Anastassakis et al., 1987).

Dessa forma, a espectroscopia Raman apresenta-se como uma técnica com elevado potencial para ser aplicada nessa área de pesquisa. Como vantagens da espectroscopia Raman podem citar: não há necessidade de preparação da amostra e é uma técnica não destrutiva.

4.2.1 Avaliação da Dureza e Estado de Tensão em Cristais Semicondutores Através de Micro endentação e Espectroscopia Micro Raman

O objetivo deste item é explorar as mudanças nas propriedades mecânicas e alterações estruturais em cristais semicondutores causados pela microindentação. Além disso, mostrar que o estado de tensão gerado por micro indentações pode ser estimado, de maneira confiável, através de microespectroscopia Raman.

Amostras de InSb, GaAs e silício monocristalino com orientação (100) foram usinadas sob condições que permitiram obter o regime dúctil e formar superfícies livres de defeitos. Por fim, será demonstrado que o parâmetro mais importante para avaliação da ductilidade de cristais semicondutores é o valor da pressão de transição de fase e não a dureza.

Deve-se ressaltar que, devido ao fato do silício ser tomado com material referência, maior ênfase será dada a sua investigação experimental.

4.2.1.1 Avaliação das Amostras de Silício (100)

As microendentações utilizadas para análise foram as obtidas com carga de 50g devido à facilidade de observação e maior área para análise. O equipamento para realização de espectroscopia Micro Raman foi um DILLOR XY, usando linha 488.0 nm de laser de Argônio como luz excitadora

A Figura 4.1 mostra imagens feitas através de microscópio eletrônico de varredura das marcas deixadas pelo endentador em amostras polidas com diferentes cargas. Para cargas de 10g (Fig. 4.1 a) pode-se observar o escoamento lateral de material. Essa extrusão lateral ao redor da marca confirma a transição para o estado metálico durante a endentação. A fase metálica do silício (Si-II) possui uma tensão de escoamento inferior ao valor estabelecido para a fase cristalina (estrutura cúbica do diamante) e assim ela é empurrada para fora ao redor da marca do endentador. A quantidade de material plasticamente extrudado depende da geração de trincas durante a fase de descarregamento da endentação. As figuras 4 b) e c) mostram que as trincas são maiores com o aumento da carga. Quanto maior a quantidade de trincas ao redor da endentação menor será a quantidade de material extrudado. Isso significa que a ocorrência de trincas tem efeito direto sobre a distribuição de tensão, de forma que as tensões no material com trinca serão menores. Uma vez que a tenacidade à fratura de cristais depende da orientação do caminho da trinca em relação à direção cristalográfica; a extensão da trinca depende da orientação do endentador Vickers em relação à amostra do monocristal. Assim, as trincas que surgem ao redor das microendentações podem variar em forma, direção e comprimento.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de microdureza Vickers para diferentes cargas aplicadas na superfície de silício polida (como recebida) e torneada (avanço de 2,5 $\mu\text{m}/\text{rev}$ e 10 μm profundidade de corte) são diferentes. No caso da superfície usinada os valores de dureza apresentam-se sempre inferiores aos valores de dureza da superfície polida. Esta diferença pode ser justificada através do fato de que a fase amorfa (Si-III) normalmente apresenta valores inferiores de pressão de transição para a fase metálica de $\beta\text{-Sn}$ (Si-II). Os valores obtidos para amostra usinada encontram-se dentro da faixa determinada para silício amorfo.

Figura 4.1 Fotomicrografias feitas através de Microscopia Eletrônica de Varredura das marcas das microendentações Vickers nas amostras polidas com diferentes cargas; a) 10g; b) 25g e 50g; c) 100g respectivamente.

Isto pode ser considerado um fato muito interessante, uma vez que nos valemos do fato de que existe uma correlação entre os valores de dureza e da pressão de transição. É interessante notar que com o aumento da carga, a amostra cristalina apresenta um decréscimo no valor da dureza enquanto que a amostra torneada mantém valores similares com pouca variação.

Tabela 4.1. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de micro endentação da amostra polida e usinada.

Carga (g)	H _v (kgf/mm ²) Si polido	H _v (kgf/mm ²) Si usinado
10	1243,4 ± 87,75	972,6 ± 52,24
25	1112,0 ± 66,35	973,34 ± 90,25
50	1004,4 ± 44,32	987,83 ± 60,43
100	1033,9 ± 37,02	993,63 ± 37,51
200	1116,4 ± 145,6	985,41 ± 19,4

A Figura 4.2 mostra a representação gráfica dos valores de microdureza obtidos para as amostras polidas e usinadas. Pode-se observar mais facilmente a diferença de microdureza nas duas amostras. Tendo-se em vista que a microdureza pode ser correlacionada com o valor da pressão de transição observa-se que a diferença entre as microdurezas corrobora com os valores propostos para a diferença em termos de pressão de transição de fase para fase cristalina e fase amorfa de silício.

A Figura 4.3 mostra uma representação esquemática das posições referentes aos pontos onde foram colhidos espectros de micro-Raman na amostra polida e endentada. A Figura 4.4 apresenta os espectros Raman da três posições mostradas na Figura 4.3. O espectro na Figura 4.4 a) equivale a posição central da endentação onde não foi possível detectar nenhum traço de material cristalino, somente amorfo. Isso está representado no espectro pelo ponto mais alto centrado em 470 cm^{-1} que é o pico característico de silício amorfo. Por outro lado a Figura 4.4 b) mostra o espectro na borda da microendentação (525 cm^{-1}) e a Fig. 4.4.c) o espectro obtido $6\text{ }\mu\text{m}$ de distância do ponto central da

endentação.

Figura 4.2 Gráfico mostrando os valores de microdureza das amostras polidas e usinadas de Si(100).

Figura 4.3. Localização dos pontos onde foram feitos os espectros de Micro Raman da amostra de silício polida. a) centro da endentação, b) borda da marca. s) superfície.

Figura 4.4. Espectros de micro Raman obtidos na amostra polida e endentada; a) espectro no interior da marca de endentação, b) na borda da marca c) fora da marca de endentação.

Da mesma forma, a Figura 4.5 mostra uma representação esquemática da amostra de silício usinada e endentada. As posições a), b), c) e d) referem-se aos pontos onde foram colhidos espectros de micro-Raman. A Figura 4.6 apresenta os espectros Raman das quatro posições mostradas na Figura 4.5. O espectro da Figura 4.6 a) representa a posição central da endentação onde não foi possível detectar nenhum traço de material cristalino, somente amorfo. Isso está representado no espectro pelo ponto mais alto centrado em 470 cm^{-1} que é o pico característico de silício amorfo. Por outro

lado, a Figura 4.6 b) mostra o espectro obtido na borda da endentação, nesse ponto o material ainda apresenta um espectro centrado em 470 cm^{-1} , porém existe um pico centrado próximo a 521.6 cm^{-1} que se refere a silício cristalino. O espectro seguinte, Figura 4.6 c), obtido a $20\text{ }\mu\text{m}$ de distância do ponto da endentação ainda apresenta-se fortemente amorfo porém com ligeiro aumento no pico centrado em torno de $521,6\text{ cm}^{-1}$. Da mesma forma, o espectro mostrado na Figura 4.6 d) obtido a $40\text{ }\mu\text{m}$ de distância do ponto da endentação ainda apresenta-se fortemente amorfo.

A Figura 4.7 mostra imagens feitas através de MEV das marcas de micro endentação deixadas em superfícies usinadas. A amostra foi usinada com avanço $f = 2.5\text{ }\mu\text{m/revolução}$ e profundidade de corte $a_p = 5\text{ }\mu\text{m}$. É interessante observar que o interior da marca deixada com 25 g apresenta sinais de extrusão plástica. Nesse caso a endentação foi realizada no material usinado cuja superfície apresentava-se usinada e amorfa.

Figura 4.5. Imagem ilustrando (sem escala) a localização dos pontos onde foram feitos os espectros de Micro Raman da amostra de silício usinado. a) centro da endentação, b) borda da marca, c) $20\text{ }\mu\text{m}$ distante da borda, d) $40\text{ }\mu\text{m}$ distante da borda.

Figura 4.6. Espectros de micro Raman obtidos na amostra polida e endentada; a) espectro do centro da endentação, b) espectro da borda da marca, c) espectro à 20 μm distante da borda, d) espectro à 40 μm distante da borda.

Os espectros obtidos carregam informações interessantes sobre o estado de tensão nas superfícies, causados ora pela endentação, ora pela conjugação da usinagem mais a endentação. O que se pode inferir a partir destes espectros é que conforme o espectro se afasta do ponto central da endentação, onde apenas uma fase amorfa é detectada, é possível detectar um “stress” residual detectado no espectro através do deslocamento para direita do pico característico de silício cristalino (que é de $521,6 \text{ cm}^{-1}$). Este valor pode ser calculado através da expressão proposta por Weinstein & Piermarini 1975:

$$\varpi = \varpi_0 + 0,52 P \text{ (kbar)} \quad (1)$$

onde ϖ é a posição do pico característico, ϖ_0 é o pico característico do silício cristalino ($521,6 \text{ cm}^{-1}$) e P é a tensão na superfície dada em kbar. A Tabela 4.2 mostra os valores de deformação residuais obtidos através das Figuras 4.4 e 4.6.

Tabela4. 2. Valores de tensão residual estimada nas Figuras 4.5 e 4.6 para silício (100) polido e usinado, respectivamente.

Posição	Tensão residual Si polido (GPa)	Tensão residual Si usinado (GPa)
(b)	+ 1,60	+ 1,30
(c)	_____	+ 0,44
(d)	_____	+ 0,15

O que se pode inferir a partir destes espectros é que a diferença entre os valores de tensão residual obtidos para a posição (b), para ambos os casos, é de pouco mais de 20%. É interessante notar que essa mesma diferença também é observada para o valor da dureza no silício cristalino e amorfo. Para amostra usinada, quando o espectro é obtido distanciando-se da borda da endentação em 20 e 40 μm de distância é possível detectar um decréscimo na tensão residual na superfície. Esse valor é máximo na borda da endentação com 1,3 GPa e diminui para 0,15 GPa a 40 μm de distância. Esses resultados corroboram com o que Lucazeou & Abello (1997) observaram em micro endentações em amostras polidas de silício, porém o nível de tensão residual medido atingem valores mais altos, na faixa de 5 - 10 GPa.

A espectroscopia Micro-Raman é uma técnica de caracterização não-destrutiva que pode ser amplamente utilizada para avaliação da integridade superficial. O feixe de laser utilizado para fazer varredura em aproximadamente 1- 10 segundos, obtém dados que são usados para gerar uma quantidade significativa de pontos para análises estatísticas.

A utilização da espectroscopia micro-Raman demonstrou ser bastante preciso para a detecção de alterações estruturais e campos de tensão gerados em superfície endentada. O micro endentação causa tensões elevadas (ambas hidrostáticas e deviatóricas). Dessa forma, promover mapeamentos de regiões que sofreram algum tipo de dano decorrente da interação mecânica endentador/material é uma possibilidade vislumbrada através dos resultados obtidos no item anterior. Observou-se que, não somente o material no interior, mas, ao redor da marca da endentação apresentam efeitos da deformação causada pelo endentador

Figura 4.7 Fotomicrografias feitas através de Microscopia Eletrônica de Varredura das micro endentações Vickers feitas nas amostras usinadas; a) 25g (magnificação 8500x); b) 50 g (magnificação 3000x) c) 100g (magnificação 3000x); d) 200g (magnificação: 2000x), respectivamente. Passo da ferramenta 1.25 mm/rev.

Os resultados a seguir foram obtidos através de colaboração com o Professor Dr Pascal Puech do Laboratório de Física dos Sólidos da Universidade Paul Sabatier (França) e do Professor Paulo S. Pizani da do Depto de Física da UFSCar. Porém, necessário se faz incluir aqui um pequeno anexo teórico para o melhor entendimento do resultados a serem apresentados.

Teoria

Na Ausência de deformação, o espectro Raman da estrutura cúbica do diamante apresentada pelo silício exibe um único pico correspondente aos fônons ópticos triplamente degenerados $\Gamma_{15k} = 0$. Na presença de deformação, a simetria é minimizada

e a diagonalização da modulação da matriz dinâmica favorece o deslocamento de frequência e a polarização dos fônons (Anastassakis,1999). Assumindo que o tensor tensão tem uma forma diagonal (Anastassakis,1999) na base *XYZ para amostra com orientação (100)* (*X*, *Y*, e *Z* são escolhidos respectivamente ao longo das direções $[11\bar{0}]$, $[110]$, e $[001]$);

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\perp} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Onde $\sigma_{\perp}$ é a componente de tensão ao longo da direção $[001]$ $\sigma_{\parallel}$ é a componente de tensão na superfície plana. Usando a teoria de potencial de deformação do fônons, o deslocamento de frequência induzido em cm^{-1} são dados pelas equações (Cerdeira et al. 1972; De Wolf, 1996):

$$\begin{aligned} \Delta\omega_S &= -3,7 \sigma_{\parallel} - 0,44 \sigma_{\perp} \\ \Delta\omega_D &= -2,3 \sigma_{\parallel} - 1,84 \sigma_{\perp} \end{aligned} \quad (2)$$

onde S designaria o singleto (movimentação de átomos ao longo da direção *Z* e D para dubleto (movimentação de átomos no plano *XY*). Os elementos de tensor deformação estão relacionados aos elementos de tensor tensão através do tensor de conformidade descrito a seguir:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\parallel} \\ \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} + S_{12} & S_{12} \\ 2S_{12} & S_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{\parallel} \\ \sigma_{\perp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5,54 \times 10^{-3} & -2,14 \times 10^{-3} \\ -4,28 \times 10^{-3} & 7,68 \times 10^{-3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{\parallel} \\ \sigma_{\perp} \end{pmatrix} \quad (3)$$

A intensidade Raman é dada pela relação:

$$I = \sum_{\delta} \left\{ \left| \sum_{\alpha\beta} e_{i\alpha} e_{s\beta} \Gamma_{15\alpha\beta}(\delta) \right|^2 L(\omega\delta) \right\} \quad (4)$$

Onde e_i e e_s são polarizações do fônons incidente e espalhado, $L(\omega)$ é a resposta Lorentziana do fônons, na base *XYZ*, nos temos os tensores:

$$\Gamma_{15}(X) = d \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_{15}(Y) = d \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

5

$$\Gamma_{15}(Z) = d \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

cuja simetria determina as regras de seleção Raman. Se e_i e e_s são *colineares*, por exemplo ao longo de X, selecionamos o elemento tensor $\Gamma_{15}XX(Z)$ o qual corresponde aos movimentos do átomos ao longo de Z. Na configuração transversal, nenhuma intensidade Raman. No entanto, no trabalho de Puech et al. (1995) foi demonstrado que na configuração transversal e geometria de retroespalhamento ao longo da direção [001], todos os tensores contribuem para a pequena intensidade observada quando ocorre desorientações. A seguir iniciaremos a apresentação dos resultados

Amostras de Silício (100) foram micro endentadas com carga de 100 g (0,1 N) por 15 segundos a temperatura ambiente. Medidas através de espectroscopia micro-Raman foram realizadas, a temperatura ambiente com configuração de retroespalhamento com polarização, usando um espectrometro XY Dilor.

As imagens da endentação, antes e depois do polimento químico, são mostradas nas Figuras 4.8 a) e b). Deve-se ressaltar que o laser poderia causar problemas de aquecimento e consequentemente mudar o estado estrutural na endentação. Assim, os efeitos do aquecimento foram inicialmente testados: a Figura 4.9 mostra o espectro obtido com diversas potências do laser no centro da endentação após o polimento.

Figura 4.8. Imagens feitas através de microscopia óptica da endentação Vickers feita com carga de 100 g por 15 segundos. a) Imagem da endentação antes do polimento químico abrasivo. b) Imagem da endentação após o polimento.

Figura 4.9. Efeito do recozimento parcial no centro da endentação. O produto tempo-potência foi mantido constante.

A Figura 4.10 apresenta os espectros Raman nas configurações paralelas e cruzadas em uma região altamente deformada, correspondendo aos pontos A e B indicados na Figura 4.8 a) e b), respectivamente. Antes do polimento da superfície, na configuração paralela, o espectro revela um pico deslocado de $4,7 \text{ cm}^{-1}$ em relação à referência, correspondendo a componente singlete. Na configuração cruzada, onde nenhuma atividade Raman é permitida em um cristal perfeito, pode-se observar dois picos (singlete e dubleto) localizados em $4,7$ e $1,2 \text{ cm}^{-1}$ da referência. Destes

deslocamentos, usando equações (4) e (5), obtemos $\sigma_{\parallel} = -1,4$ e $\sigma_{\perp} = +1,1$ GPa levando a $\varepsilon_{\parallel} = -10 \times 10^{-3}$ e $\varepsilon_{\perp} = +14 \times 10^{-3}$. Após o polimento (ponto B), os deslocamentos dos picos são de 6,45 e 3 cm^{-1} conduzindo a $\sigma_{\parallel} = -1,8$ e $\sigma_{\perp} = 0,6$ GPa e para $\varepsilon_{\parallel} = -12 \times 10^{-3}$ e $\varepsilon_{\perp} = +13 \times 10^{-3}$. Nestes casos, o fator de conversão entre o deslocamento da frequência e a tensão é próximo a 3,2 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ para $\sigma_{\parallel}$ como proposto por Anastassakis e Liarokapis (1987). Se associarmos o deslocamento de frequência à deformação, teríamos aproximadamente $\varepsilon \cong -\varepsilon_{\perp}$ e $\Delta\omega_s \cong -500 \varepsilon_{\parallel}$.

Antes de remover a camada superior, um mapa bi-dimensional do deslocamento do fônon do silício foi obtido e apresentado na Figura 4.11. Para a linha orientada em 45° das trincas, observou-se um deslocamento de 2 cm^{-1} a 15 μm do centro da endentação, 1 cm^{-1} a 20 μm , 0,5 cm^{-1} a 25 μm , $\cong 0 \text{ cm}^{-1}$ a 30 μm , e até 8.5 cm^{-1} a 5 μm corroborando com o que foi previamente publicado (Lucazeau e Abello, 1997). No centro da endentação, a cor branca indica que não foi detectada qualquer fase cristalina. Ao longo da trinca, um grande relaxamento ocorreu.

Figura. 4.10. Regras de seleção Raman em regiões altamente deformadas antes (A) e depois (B) polimento químico. Veja Figuras 4.8 e 4.9 para localização.

Descobriu-se que o produto $r \cdot \Delta\omega$ apresenta um amplo domínio com valor constante (com r na faixa de 5 – 25 μm), tipicamente igual a 30 $\mu\text{m cm}^{-1}$ como mostrado na Figura 4.12.

Figura 4.11. Imagem Raman (deslocamento do fonon óptico $\Delta\omega$ do silício) da endentação antes de realizar o polimento.

Figura 4.12. Produto Raio (r) - deslocamento de frequência ($\Delta\omega$) antes do polimento químico.

Isto sugere uma equipartição da energia elástica em algumas zonas encruadas. Se considerarmos a energia elástica em um volume elementar com deformação isotrópica, teremos $dU(r) \propto \varepsilon^2(r) r^2 dr d\Omega$ onde $d\Omega$ é um ângulo sólido. Se $U(r)$ é constante, a quantidade $\varepsilon(r) \cdot r$ é proporcional a $\Delta\omega \cdot r$ é constante também. No descarregamento há o alívio da deformação e assim modifica-se o valor de cada elemento. Uma zona de deformação elástica acomoda a deformação fazendo com que não haja deslocamento em torno de 30 μm de distância do centro. A zona plástica perturbada está localizada em

uma zona tendo um raio variando de 5 a 25 μm . O relaxamento ocorre entre 25 a 30 μm . Fora desta zona, o cristal estará indeformado.

Na figura 4.13 é mostrado o deslocamento da frequência óptica após a remoção de uma camada aproximadamente 2 μm de espessura. O deslocamento tende a tornar-se invariante pela rotação ao longo do eixo Z. Seja qual for a zona explorada ao redor da endentação, observa-se resquício de fase cristalina de silício. O deslocamento varia de 1 cm^{-1} a 20 μm até 10 cm^{-1} no centro da endentação. Observa-se novamente aqui que o produto $r \cdot \Delta\omega$ tende a um valor constante se r variar de 0 a 20 μm como mostrado na Figura 4.14. Este valor constante iguala-se a 25 $\mu\text{m cm}^{-1}$. Através do uso de $\Delta\omega = -500 \epsilon_{\parallel}$, pode-se determinar o valor da deformação versus r . Após o descarregamento, a deformação segue aproximadamente: $\epsilon_{\parallel} = -0,055/r$ (μm) no volume da endentação.

Figura 4.13. Imagem Raman (deslocamento do fônon óptico do silício $\Delta\omega$) da endentação após o polimento químico de 2 μm .

Figura 4.14. Produto Raio (r) - deslocamento da frequência após polimento químico.

Pode-se inferir a partir dos resultados mostrados até aqui que a espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para obtenção de campos de deformação em três dimensões. Usando as regras de seleção Raman, analisou-se o tensor de deformação local e descobriu-se que a deformação é altamente anisotrópica. Estes resultados sugerem que na zona plástica, arranjos locais ocorreram levando a um deslocamento da frequência com uma dependência inversamente proporcional a distância ($1/r$) em uma área ampla. Demonstrou-se que o polimento químico preserva a deformação na zona plástica e consequentemente pode ser usado para obter informação em profundidade. A imagem Raman é uma ferramenta eficiente para o estudo da endentação em materiais frágeis.

4.2.1.2 Avaliação das Amostras de InSb (100)

O mesmo procedimento foi aplicado à avaliação das endentações em amostra polida e usinada de InSb com orientação (100). Os resultados da endentação em amostras cristalinas e usinadas estão apresentadas na Tabela 4.3. após a usinagem. Pode-se observar que a dureza da superfície usinada é menor do que para amostra cristalina.

A Figura 4.15 mostra o gráfico dos resultados de microdureza apresentado pelo InSb antes e após a usinagem. Os resultados apontam para uma diferença de aproximadamente 5 % maior para o valor medido da amostra polida em relação à usinada.

A Figura 4.16 apresenta as fotomicrografias feitas através de microscopia eletrônica de varredura das marcas das microendentações Vickers feitas nas amostras polidas. As imagens mostram que, a despeito das trincas apresentadas nas superfícies endentadas, estas não apresentam um caráter tão deletério como no caso do silício, principalmente com altas cargas de endentação. Os resultados da microendentação mostram que a dureza nominal da amostra usinada tornou-se aproximadamente, 5% menor após a usinagem. Essa diferença também foi observada na amostra de silício após a usinagem.

Tabela 4.3. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de micro endentação da amostra de InSb (100) polida e usinada.

Carga (g)	H _{Vickers} (kgf/mm ²) InSb polido	H _{Vickers} (kgf/mm ²) InSb usinado
10	227,02 ± 7,15	216,34 ± 5,28
25	212,61 ± 6,89	207,21 ± 2,71
50	210,78 ± 4,88	200,50 ± 2,51
100	203,19 ± 3,19	193,11 ± 3,34
200	201,51 ± 7,58	191,31 ± 3,54

Figura 4.15. Gráfico com os resultados de micro endentação da amostra de InSb (100) antes e depois da usinagem.

A Figura 4.17a mostra os espectros Raman obtidos em diferentes regiões em torno e dentro da marca da microendentação de 25 Kgf/mm² da amostra polida O

espectro realizado a uma distância de aproximadamente 30 μm da endentação mostra somente a ativação do modo longitudinal óptico (LO) ($\sim 197\text{ cm}^{-1}$), indicando a boa qualidade cristalina da amostra.

Com a aproximação da borda da endentação, o espectro mostra o deslocamento do pico LO para a região de altas frequências (até aproximadamente 199 cm^{-1}), indicando que, nessa região, o InSb encontra-se sob o efeito de tensões compressivas. A partir da borda, em direção ao centro da endentação, os espectros passam a mostrar a diminuição da intensidade do pico LO e a ativação de uma nova banda, centrada em aproximadamente 184 cm^{-1} .

Essa banda pode ser relacionada à banda óptica da densidade de estados vibracionais e sua ativação é uma consequência do alto grau de desordem (ou amorfização) em que o sistema se encontra em virtude da aplicação de pressões pelo endentador. A mesma análise pode ser feita para o caso da endentação no InSb usinado (Figura 4.10b). Para podermos definir se a banda óptica (ou o modo TO) está presente mesmo fora da endentação, no caso do InSb usinado (o que é esperado), estamos realizando o refinamento dos resultados.

a) 10g

b) 25 g

d) 50 g

e) 100 g

e) 200g

Figura 4.16 Fotomicrografias feitas através de Microscopia Eletrônica de Varredura das microendentações Vickers feitas nas amostras polidas; a) 10g; b) 25g; c) 50g; d) 100g; e) 200g, respectivamente.

Figura 4.17 a) Mapeamento da micro indentação Vickers realizada em InSb cristalino, polido antes da usinagem.

Figura 4.17 b) Mapeamento realizado através de espectroscopia Micro Raman da indentação Vickers realizada em amostra de InSb usinado.

4.2.1.3 Avaliação das Amostras de GaAs (100)

Os testes de micro indentação realizados em GaAs apresentaram resultado diferente do que foi observado para os outros semicondutores. Os valores de microdureza das amostras polidas e usinadas são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de micro endentação da amostra de GaAs (100) polida e usinada.

Carga (g)	H _{Vickers} (kgf/mm ²)	H _{Vickers} (kgf/mm ²)
	GaAs polido	GaAs usinado
10	713,22 ± 19,8	682,18 ± 39,28
25	654,02 ± 13,06	649,30 ± 8,45
50	609,4 ± 19,90	636,98 ± 16,17
100	584,16 ± 16,03	626,31 ± 12,70
200	577,30 ± 25,18	593,84 ± 22,71

A Figura 4.18 apresenta graficamente os valores de microdureza do GaAs apresentados na Tabela 4.4. É interessante notar que os valores de microdureza são mais elevados (para cargas superiores a 50g) na amostra usinada. Esta inversão nos valores não encontra precedentes na literatura. O GaAs não foi muito estudado até o momento do ponto de vista da usinagem. Com relação à microdureza do GaAs polido, os valores obtidos estão de acordo com o que é apresentado pela literatura. As amostras endentadas apresentavam presença de fratura para valores de carga muito pequenos.

Figura 4.18. Gráfico com os resultados de micro endentação da amostra de GaAs (100) antes e após a usinagem. Pode-se observar que a dureza da superfície usinada é maior do que para amostra cristalina para cargas a partir de 50 g.

Um aspecto que difere o GaAs monocristalino é que este apresenta valor de dureza intermediário entre o InSb (220-230 kgf/mm²) e o Silício (1130 – 1250 kgf/mm²), i.e., em torno de 600-700 kgf/mm², porém o valor da pressão de transição para esse monocristal é o maior entre os três semicondutores. O cristal semiconductor que apresenta o menor valor de pressão de transição é o InSb (antimoniato de índio) cujo valor é de 2,3 GPa. O GaAs (arseneto de gálio) possui um valor de 17,2-18,8 GPa. Assim, está-se diante de dois valores extremos, em relação ao silício que é de 11,3-12,5 GPa (Chelikowski, 1987).

A questão da dimensão das diagonais apontou para um fato bastante interessante. O volume deformado deve ser maior nos cristais com menor dureza. As diagonais crescem com o decréscimo da dureza do material. Se tomarmos esta consideração e aplicarmos diretamente na usinagem de cristais semicondutores estaremos levantando a seguinte hipótese: quanto menor a dureza, maior o volume deformado sob uma determinada carga e portanto maior a ductilidade apresentada pelo cristal semiconductor durante a usinagem.

Apesar de não termos muitos subsídios para explicar a variação de dureza no GaAs um fato interessante surgiu a partir destas constatações. Recentemente, foi proposto por Jasinevicius et al. (2000) que a ductilidade de cristais semicondutores seria inversamente relacionada ao valor da pressão de transição de fase de cada semiconductor. Neste trabalho ficou demonstrado que quanto menor a pressão de transição maior a ductilidade durante a usinagem. Porém, neste trabalho não foi possível para os autores demonstrarem que haveria uma relação de proporcionalidade entre a ductilidade e a pressão de transição.

No próximo item, essa relação de proporcionalidade será proposta com vistas a explicar a diferença de ductilidade entre os cristais semicondutores.

4.3 Influência do Valor da Transição de Fase sobre a Reposta Dúctil de Cristais Semicondutores

A seguir serão apresentados resultados que buscam mostrar que a ductilidade de cristais semicondutores apresenta uma forte dependência do valor da pressão de transição e não de sua dureza. A dependência quantitativa da transição frágil dúctil em relação ao valor da pressão de transição de fase no torneamento com ferramenta de diamante será aqui estimada. Ensaios de microendentação e de corte de três diferentes

monocristais semicondutores, todos com orientação (001) serão conduzidas para InSb, Si e GaAs.

A escolha destes três semicondutores foi premeditada e baseia-se em duas propriedades: microdureza e pressão de transição. A microdureza do Antimoneto de Índio (2,3 GPa) é menor que a do arseneto de gálio (~6.8 GPa) a qual é menor do que a do silício (11,3-12,5 GPa). No entanto, o valor da pressão de transição do InSb (2,3 GPa) é menor que a do GaAs (~18 GPa) a qual é maior do que a do silício (11,3-12,5 GPa). Essa inversão de valores será usada para demonstrar que a transição frágil dúctil em cristais semicondutores é quantitativamente dependente do valor da pressão de transição, e não da microdureza. As implicações desse fato sobre atenuação e domínio sobre a falha frágil desses materiais durante a usinagem será também discutida aqui.

4.3.1 Correlação entre os Resultados de Micro endentação

Com o intuito de observar a relação entre a carga e o início da fratura frágil/comportamento da resposta frágil, representado pelo tamanho da impressão da endentação deixada pelo endentador, ensaios de micro endentação foram realizados. A Figura 4.19 apresenta a relação entre os valores de microdureza e a dimensão da diagonal da endentação, a qual mostra que a microdureza decresce com o aumento da carga. Para o silício, mesmo com cargas muito pequenas (5g e 10g) a microdureza Vickers praticamente não varia (12,46 e 12,34 GPa, respectivamente). Quando a carga é aumentada, a microdureza diminui dentro da faixa de valor mínimo para este material, i.e., em torno de 11 GPa. A mesma tendência é observada para o GaAs e InSb. A principal diferença observada na microendentalção destes semicondutores está relacionada ao início do aparecimento de trincas frágeis nas marcas de endentação. Seria esperado que os danos por fratura frágil tomassem lugar primeiro para os materiais mais duros, porém esta regra não se confirmou.

Figura 4.19. Microdureza Vickers e tamanho da diagonal de endentação em função da carga (gramas) para monocristais de InSb, GaAs e Si, todos com orientação (100).

A Figura 4.20 apresenta as fotomicrografias feitas através de MEV das microendentações no InSb, GaAs e Si. Figura 20 a) e b) mostram as marcas deixadas no InSb com cargas de 10g e 100 g, respectivamente. As marcas de micro endentação apresentam grande quantidade de deformação plástica se comparada com os outros materiais testados, i.e., GaAs e Si. Isto, no entanto, seria um resultado esperado, pois o InSb apresenta a menor dureza. Todavia, a presença de microtrincas nos vértices da endentação para cargas de 10 gramas 100 gramas são evidentes para o GaAs (Figuras 4.20c e 4.20d), respectivamente.

Apesar de o GaAs apresentar um valor de microdureza intermediário entre o InSb e o Si, a resposta frágil, detectada na marca de endentação do GaAs é mais evidentemente manifestada mesmo para menores cargas usadas, e é mais intensa com cargas maiores independente do fato da diagonal da impressão deixada na superfície de GaAs ser maior do que a do Si, como mostrado na Figura 4.20 e) e 4.20f). A Figura 4.20e) mostra a micro endentação para o Si com carga de 10 g. A borda da endentação mostra o escoamento lateral do material resultante de um mecanismo similar a extrusão plástica que ocorreria na interface endentador/material.

Por outro lado, os danos por microtrincas ao redor da endentação, causada por cargas maiores (50 g), aparentam ser mais tênue no silício quando comparado ao GaAs. Isto pode ser atribuído ao fato de que o Si apresenta menor valor de pressão de transição de fase em relação a este último. De acordo com o trabalho reportado por Lucazeau & Abello (1997) sobre espalhamento Raman nas posições mais altas da marca de micro endentação no silício as tensões residuais estimadas são menores do que na posição mais central da endentação. Isso mostra que a compressão não é alta o bastante para induzir a transformação para a fase metálica e assim promover o escoamento plástico do material impedindo a formação de trincas. Esta tendência à predominância de formação de microtrincas ao redor da endentação com o aumento na carga seriais esperado pois, sabe-se que o comportamento plástico de cristais semicondutores está relacionado a transformação de fase induzido por pressão/tensão. Consequentemente, o aumento da carga também aumenta a área de endentação e a pressão, imposta em função do distanciamento do centro da endentação, diminui, promovendo a resposta frágil ao invés do escoamento plástico.

Através desta demonstração torna-se mais evidente que o comportamento frágil não poderia estar relacionado à microdureza destes materiais. Consequentemente, seria mais conveniente atribuir esta diferença na resposta frágil, sob o microindentador, à diferença no valor da transição de fase, e não à microdureza, pois o GaAs eminentemente apresentou mais trincas ao redor da endentação do que o InSb assim como em relação ao silício, sob as mesmas cargas.

Quando comparado ao silício, o GaAs pode ser considerado *mole* e frágil enquanto o silício, pelo contrário, seria *duro* porém menor frágil. O InSb, quando comparado ao GaAs, deveria então ser considerado mole e dúctil, pois a diferença no valor da pressão de transição de fase é aproximadamente 9 vezes maior para o GaAs. Por fim, o comportamento plástico de cristais semicondutores poderia ser inversamente ao seu valor de pressão de transição.

Figura 4.20. Fotomicrografias feitas através de MEV das marcas de endentação deixadas nas amostras; a) InSb carga 10 g (*magnificação 10.000x*); b) InSb carga 100 g (*magnificação 3.000x*); c) GaAs carga 10 g (*magnificação 10.000x*) ; d) GaAs carga 100 g (*magnificação 3.000x*), e) Si carga 10 g (*magnificação 10.000x*); f) Si carga 100g (*magnificação 3.000x*).

4.3.2 Aplicação do Conceito à Usinagem de Cristais Semicondutores

A ductilidade será definida aqui como máxima espessura de corte no regime dúctil. Quando uma ferramenta com ponta circular é usada a espessura do cavaco varia de zero no centro da ponta até um valor máximo no ápice do ombro não cortado, de acordo com a Figura 2.22. Em função disso, quando o avanço aumenta, a transição frágil dúctil é deslocada descendentemente para próximo do centro do raio de ponta. Quando o avanço é diminuído a transição irá se deslocar no sentido ascendente do ombro não cortado. Se os danos por microfratura não se propagarem abaixo do plano da superfície usinada (linha tracejada na Figura 2.22), a usinagem irá ocorrer no regime dúctil juntamente com fratura frágil, porém, o acabamento superficial livre de trincas será obtido.

Baseado nos resultados obtidos com micro endentação, ensaios de usinagem foram realizados para investigar esta relação em um processo dinâmico. A Tabela 4.5 apresenta os valores de largura dúctil de corte medidos em InSb após a usinagem. Os resultados mostram que o mecanismo de remoção de material envolvido durante a usinagem de InSb é sempre dúctil independente da condição de corte usada.

Tabela 4.5. Largura de corte dúctil medida no InSb (100) medido através do MEV.

Profundida de de usinagem (μm)	Largura de corte teórica b (μm)	b_d $f = 1,25$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 1,85$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 2,5$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 3,75$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 7,5$ $\mu\text{m/rev}$
1	39,26	39,26	39,26	39,26	39,26	39,26
2	55,53	55,53	55,53	55,53	55,53	55,53
3	68,00	68,00	68,00	68,00	68,00	68,00
6	96,175	96,175	96,175	96,175	96,175	96,75

A Figura 4.21 mostra uma fotomicrografia feita através de MEV da amostra de InSb onde pode-se observar que há predominância do regime dúctil ao longo do ombro não cortado (vista superior da foto) e como resultado, a superfície (vista inferior) não apresenta qualquer sinal de fratura frágil.

A partir da Figura 4.21, calcula-se a máxima espessura de corte através da formula proposta por Blake (1988), $t_{\max} = f(2 \cdot a_p/R)^{1/2}$, ($t_{\max}$ é a máxima espessura de corte, f é o avanço e a_p é a profundidade de usinagem, e R é o raio de ponta da ferramenta) para o InSb, resultou em $t_{\max} = 0,936 \mu\text{m}$, que é muito maior do que foi alcançado usinando-se GaAs e Silício, como pode ser observado na Tabela 4.6 e 4.7, respectivamente. A Tabela 4.6 apresenta os valores de largura dúctil de corte ($W_{\text{dúctil}}$) medido através de MEV do ombro não cortado (vide Fig. 2.22, capítulo 2) formado com a variação do avanço e profundidade de usinagem no GaAs.

Figura 4.21. Fotomicrografia da amostra usinada de InSb, $f = 7.5 \mu\text{m/rev}$ e $a_p = 6 \mu\text{m}$. a) vista superior mostra o ombro não cortado e; b) vista inferior mostra superfície usinada livre de danos por fratura, ou seja, o regime dúctil foi predominante.

Tabela 4.6. Largura de corte dúctil medida no GaAs (100) medido através do MEV.

Profundida de de usinagem (μm)	Largura de corte b teórica (μm)	b_d $f = 1,25$ $\mu\text{m/ver}$	b_d $f = 1,85$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 2,5$ $\mu\text{m/ver}$	b_d $f = 3,75$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 7,5$ $\mu\text{m/rev}$
1	39,26	$39,26 \pm 0$	$9,56 \pm 2,46$	$7,86 \pm 0,24$	$5,86 \pm 0,32$	0
2	55,53	$55,53 \pm 1,63$	$9,27 \pm 1,22$	$6,56 \pm 0,49$	$3,47 \pm 0,73$	0
3	68,00	$25,47 \pm 3,2$	$7,65 \pm 1,76$	$6,45 \pm 0,71$	$3,7 \pm 0,68$	0
6	96,175	$11,64 \pm 4,3$	$5,07 \pm 0,98$	$3,4 \pm 0,12$	$0,67 \pm 0$	0

A Figura 4.22 a) mostra que o ombro das amostra de GaAs cortadas com avanço e profundidade de usinagem de $1,25 \mu\text{m/rev}$ e $1 \mu\text{m}$, respectivamente. A Figura 4.22 b) mostra a fotomicrografia feita através de MEV do cavaco removido sob estas condições

da Figura 4.22a). É interessante evidenciar que trincas muito pequenas são observadas ao longo do ombro para esta condição de corte, porém não poderia ser afirmado que não existe uma tendência desses danos aumentarem na direção ascendente ao longo da largura de contato com a aresta de corte. A Figura 4.22 c) mostra uma imagem tridimensional feita através de MFA do interior da ranhura gerada sob a condição de corte descrita.

Por outro lado, quando a profundidade aumenta para 6 μm (Figura 4.23) os danos causados pelas microtrincas aumentam de intensidade na direção ascendente do ombro tornando-se claramente maiores. Apesar do ombro não cortado apresentar uma pequena porção de resposta plástica observada na sua base, as microtrincas propagaram-se para dentro da superfície. Seria interessante mencionar que, sob uma profundidade de usinagem maior que 3 μm , mesmo com os menores avanços a superfície apresentou danos causados por pequenas fraturas. Isto chama a atenção para o fato de que os danos por microtrincas aumentam simultaneamente com o aumento da largura de corte e a redução da pressão de contato da ferramenta na interface de contato com o material, antecipando assim o surgimento da resposta frágil.

A Figura 4.24 mostra fotomicrografia feitas através de MEV dos cavacos observados sobre a superfície da amostra cortada com a menor taxa de avanço (1,25 $\mu\text{m}/\text{rev}$) e profundidade de usinagem de 2 μm . Este valor de profundidade de usinagem foi estimado através da largura dos cavacos em forma de fita, e $b_{\text{cavaco}} \cong 55,53 \mu\text{m}$.

Os pequenos pedaços ou “farelos” (Fig. 4.24) são parte dos cavacos deixados na superfície os quais se originam da fratura dos cavacos removidos devido a sua extrema fragilidade. Quando a taxa de avanço cresce e os danos por fratura propagam-se abaixo do plano da superfície usinada, trincas danificam a superfície e caracterizam a predominância do regime frágil. Alguma variação pode ser esperada para os valores da largura dúctil de corte $W_{\text{dúctil}}$, pois a direção de corte não poderia ser mantida fixa durante a usinagem e isto pode ser observado através do estreitamento ao longo da largura do cavaco em ambos os casos. Espera-se também que baseado nestes valores de espessura crítica de corte, t_c , também apresentam alguma variação com a direção do corte (Blackley e Scattergood, 1990; Yan et alli, 2002).

Figura 4.22. Fotomicrografia feita através de MEV do ombro não cortado em monocristal de GaAs usinado; a) avanço $f = 1,25 \mu\text{m/rev}$ e profundidade de usinagem (a_p) de $1 \mu\text{m}$, b) cavaco removido sob as condições descritas anteriormente (largura do cavaco $b_{\text{cavaco}} \cong 39,26 \mu\text{m}$), c) imagem feita através de Microscopia de Força Atômica (MFA) do interior da ranhura.

Figura 4.23. Fotomicrografia feita através de MEV do ombro não cortado em monocristal de GaAs usinado; avanço $f = 1,25 \mu\text{m/rev}$ e profundidade de usinagem de $6 \mu\text{m}$.

Figura 4.24. Fotomicrografia feita através de MEV dos cavacos removidos de GaAs (100); avanço $f = 1,25 \mu\text{m/rev}$ e profundidade de usinagem (ap) de $2 \mu\text{m}$ (largura do cavaco $W_{\text{cavaco}} \cong 55.53 \mu\text{m}$).

A Tabela 4.7 sumariza os resultados obtidos com silício, sob as mesmas condições de corte para InSb e GaAs. Para avanços de $1,25$ e $1,85 \mu\text{m/rev}$ e todas as profundidades de usinagem testadas o ombro não apresenta danos. Quando comparado ao Si os resultados apresentados para o GaAs, sob as mesmas condições de corte, torna-se evidente que o primeiro apresentou uma resposta dúctil maior. Porém, comparando-se ao InSb, a situação se inverte a favor do InSb.

Tabela 4.7. Largura de corte dúctil medida no Si (100) medida através de MEV.

Profundida de de usinagem (μm)	Largura de Corte b (μm)	b_d $f = 1,25$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 1,85$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 2,5$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 3,75$ $\mu\text{m/rev}$	b_d $f = 7,5$ $\mu\text{m/rev}$
1	39,26	39,26	39,26	$18,4 \pm 0,264$	$8,70 \pm 3,926$	0
2	55,53	55,53	55,53	$22,14 \pm 1,187$	$4,72 \pm 0,746$	0
3	68,00	68,00	68,00	$26,58 \pm 2,332$	$1,27 \pm 0,083$	0
6	96,175	96,175	96,175	$42,52 \pm 0,459$	$11,95 \pm 0,364$	0

A Figura 4.25 mostra uma Fotomicrografia de uma amostra de Si cortada sob a mesma condição que o InSb na Figura 4.21. A imagem superior mostra o ombro não cortado onde a transição frágil dúctil não pode ser observada. Os danos por microfratura replicaram abaixo da linha do plano da superfície, formando uma superfície com aparência opaca. Neste caso danos deletérios, característicos do regime frágil predominaram.

Figura 4.25. Fotomicrografia da amostra usinada de Si com as mesmas condições mostradas na Figura 4.21 no InSb. a) vista superior mostra o ombro não cortado e; b) vista inferior mostra os danos por fratura resultantes do modo frágil predominar durante o corte.

As Figuras 4.26 (a) e 4.26 (b) mostram imagens representativas feitas através de MEV das superfícies geradas com taxas de avanço de 1,25 e 2,5 $\mu\text{m/rev}$, respectivamente. Em ambos os casos, a superfície não apresenta danos. Embora sob avanço de 2,5 $\mu\text{m/rev}$ o ombro não cortado mostra resposta frágil as microtrincas não se propagaram abaixo da linha de corte da superfície usinada.

Os cavacos gerados na forma de fitas contínuas são similares aos que se observam no corte de metais dúcteis. As condições de corte sob as quais estes cavacos foram removidos são de avanço e profundidade de usinagem de $1,85 \mu\text{m/rev}$ e $2 \mu\text{m}$, respectivamente. Isto significa que a espessura crítica de corte (t_c) seria igual à máxima espessura de corte (t_{max}), i.e., $0,133 \mu\text{m}$, usando a expressão (3). Jasinevicius (1998) examinou a usinabilidade de monocristais de Si e observou que a espessura crítica de corte de $0,142 \mu\text{m}$ para uma amostra usinada com a mesma geometria da ferramenta com avanço e profundidade de usinagem de $2,5 \mu\text{m/rev}$ e $15 \mu\text{m}$, respectivamente.

Figura 4.26. Fotomicrografias feitas através de MEV de amostras de Si (100) usinada com diferentes avanços; a) $1,25 \mu\text{m/rev}$; e b) $2,5 \mu\text{m/rev}$.

Os resultados experimentais demonstraram que usando as mesmas condições de usinagem e geometria de ferramenta, foi possível obter o regime dúctil no torneamento com ferramenta de diamante do InSb e Si enquanto que para o GaAs somente o regime frágil foi manifestado.

A Tabela 4.8 sumariza o modo de remoção de material observado nos testes de usinagem. Isto dá sustentação ao conceito de que a transição frágil dúctil é inversamente proporcional à pressão de transição de cristais semicondutores.

Além disso, lembrando que o InSb apresentou ductilidade plena para todos os valores de avanço e profundidade testados para GaAs e Si, assim como para avanço de $7,5 \mu\text{m/rev}$ ele ainda apresentou resposta totalmente dúctil. Portanto, mais uma vez observa-se que a ductilidade destes cristais não poderia ser função da dureza e sim da pressão de transição. Resta-nos afirmar que a proposição de que a maior ductilidade para cristais semicondutores durante a usinagem baseia-se no fato de ser inversamente proporcional ao valor da pressão de transição.

Tabela 4.8. Análise qualitativa do mecanismo de remoção de material envolvido nos testes de usinagem descritos; ap constante = 6 μm (D- dúctil e F- frágil e D-F -dúctil-frágil).

Material	H _{Vickers} (GPa)	Pt (GPa)	f=1,25 $\mu\text{m/rev}$	f=1,85 $\mu\text{m/rev}$	f= 2,5 $\mu\text{m/rev}$	f=3,75 $\mu\text{m/rev}$	f= 7.5 $\mu\text{m/rev}$
InSb	2,3	2,3	D	D	D	D	D
Silicon	11,3-12.5	11,3-12,5	D	D	D-F	F	F
GaAs	6,8	~18	D-F	F	F	F	F

4.4 Mecanismo de Formação do Cavaco em Escala Nanométrica

4.4.1 Análise da superfície e dos cavacos através de MEV

A imagem feita através de MEV de pequenos segmentos de cavacos contínuos e da superfície após a usinagem é mostrada na Figura 4.27. A formação de cavaco contínuo pode ser considerada uma evidência da resposta dúctil durante a usinagem. Estes cavacos são muito finos e provavelmente formados nas imediações do centro da ponta da ferramenta e, uma trinca propagando-se longitudinalmente ao longo da superfície do cavaco pode ser observada na Figura. Esta porção do cavaco é normalmente delgada o bastante para apresentar transparência eletrônica. Espectroscopia de dispersão de energia (EDS) dos cavacos foi realizada no MEV de forma, a saber, se o cavaco apresentava oxidação. Os resultados mostram que o pico da curva cps correspondente a oxigênio é tão pequena, que dificilmente seria possível afirmar que o cavaco tenha oxidado. Uma imagem tridimensional da superfície usinada no modo dúctil é mostrada na Figura 4.28. Neste caso o torneamento com ferramenta de diamante desempenhou uma remoção de cavaco em regime plenamente dúctil e não há sinal de danos superficiais na amostra. O avanço da ferramenta foi de 2,5 $\mu\text{m rev}^{-1}$. As ranhuras podem ser observadas, regularmente espaçadas e alinhadas paralelamente com a direção do corte. O que confirma a ausência de vibração por trepidação. A rugosidade da superfície foi estimada em 2,2 nm Ra.

Esta imagem enfatiza a regularidade das ranhuras deixadas pela ferramenta com uma frequência de 2,5 μm . Como um princípio básico do corte, sabe-se que o cavaco e a

superfície cortada deveriam ser formados simultaneamente sob as mesmas condições. Então não seria razoável dizer que o cavaco poderia estar oxidado e a superfície não, mesmo sendo os cavacos muito finos, possuindo uma alta superfície e estarem soltos, não há oxigênio suficiente numa atmosfera de ultra alto vácuo ($\sim 10^{-7}$ Torr).

Figura 4.27 Fotomicrografia feita através de MEV de cavaco contínuo de Si em forma de fita encontrado na superfície após o corte.

Figura 4.28 – Imagem tridimensional feita através de microscopia de força atômica da superfície de Si usinada em regime dúctil. O acabamento não apresenta danos tais como trincas.

4.4.2 Análise dos cavacos através de Espectroscopia Micro Raman

O resultado de espectroscopia Micro-Raman dos cavacos mostra um polimorfismo nos cavacos removidos através da usinagem. A Figura 4.29 mostra os espectros Raman dos cavacos amostrados na superfície de saída da ferramenta. Além dos picos típicos encontrados em 521 cm^{-1} devido a estrutura cúbica do diamante do silício monocristalino (Si-I), existem diversos picos adicionais em: 1) 519 cm^{-1} devido ao Si deformado Si-I; 2) 470 e 150 cm^{-1} , característicos de Si amorfo Si; 3) 436 , 417 e 387 cm^{-1} devido ao Si-III, estrutura cúbica de corpo centrado; 4) 505 cm^{-1} do Si-IV, com uma estrutura hexagonal do diamante; 5) 353 e 167 cm^{-1} do Si-XII, uma distorção da estrutura romboédrica do Si-III e em 307 cm^{-1} devido a fônons acústicos transversais de segunda ordem ativados pela desordem nas imediações da zona Brillouin. Espectros similares com todas estas fases não são fáceis de serem observados em células de pressão ou endentação, uma vez que algumas fases são instáveis e são formadas com tempos diferentes de descompressão de acordo com Gogotsi et al. (1997).

Estes resultados corroboram com os resultados de Gogotsi et al. (2001) que mostra através de riscamento que os *debris* removidos da superfície de silício apresentavam esse mesmo tipo de polimorfismo. Isso demonstra que durante a usinagem, a porção sob a aresta de corte deverá sofrer pressões diferentes (gradiente) de pressão fazendo com que a porção mais próxima do centro da ponta da ferramenta atinja valores mais altos de pressão e assim sofra a transformação de fase.

Figura 4.29. Espectro Raman dos cavacos encontrados sobre a ferramenta após a usinagem.

Amostras de cavaco analisadas sobre ferramenta apresentam uma boa concordância com os resultados obtidos através de MET-difração de elétrons.

4.4.3 Análise dos cavacos através de MET

O exame dos cavacos através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode então contribuir com informações importantes sobre o mecanismo de remoção de material em escala tão reduzida. A morfologia e estrutura dos cavacos foram avaliadas através de MET. A Figura 4.30 destaca uma imagem de MET de uma pequena parte de um cavaco em forma de fita. A Figura 4.30 b) é uma imagem da área selecionada marcada com um círculo mostrado na Fig. 4.30 a). O padrão lamelar pode ser visto na superfície livre do cavaco similar ao que se observa em cavacos de metais dúcteis.

Figure 4.30. Cavaco contínuo de Si(001) monocristalino. (a) Imagem de MET de campo claro de uma parte do cavaco; (b) detalhe mostrado em (a) e; c) padrão de difração de elétrons o qual indica que o cavaco é amorfo; não há sinais de discordâncias ou cristalinidade nessa porção do cavaco. Pode-se observar uma estrutura lamelar muito fina que é resultante de mecanismo de deformação por cisalhamento durante a formação do cavaco.

As lamelas são formadas de plaquetas muito finas e pequenas. Isto é um indicativo de que o mecanismo de deformação por cisalhamento estava envolvido durante a formação do cavaco. Neste caso, uma zona extremamente delgada, denominada frente de cisalhamento, é difícil de ser estimada assim como as dimensões dessas lamelas. Nessa região particular do cavaco, não há indícios de material extrudado

nem discordâncias ou cristalitos são observados além das estrias finas e perpendiculares à direção do corte.

O padrão de difração de elétrons desta região específica do cavaco (Fig 4.30 c) mostra claramente um halo difuso indicando que o cavaco apresenta apenas fase amorfa. Como não foi detectado fragmentos cristalinos nesta porção do cavaco, aparentemente este resultado não corrobora com resultados que relatam a presença de fase cristalina imersa em um meio amorfo (Jasinevicius et alli, 2000). Isto não quer dizer que os resultados anteriores não estejam corretos mas possivelmente faltando uma avaliação mais abrangente de outras amostras de cavaco.

A imagem de campo claro feita no MET de um outro cavaco (largura de aproximadamente 5 μm) é apresentada na Figura 4.31. Dois padrões de difração de elétrons foram realizados. As posições 1 e 2, marcadas na fotomicrografia, corresponde à difração de elétrons mostrada nas Figuras 4.31. O padrão de difração do ponto 1 mostra um anel difuso indicando estrutura amorfa. Por outro lado, os padrões de difração de elétrons da área do ponto 2, contem ambos, anéis de halo e “spots” de difração, como mostrado na Figura 4.31. A difração de elétrons traz consigo duas informações: fase amorfa do primeiro e presença de fase cristalina remanescente do segundo. A Figura 4.32 (a) apresenta uma imagem de campo claro com baixa ampliação de um cavaco em forma de fita mostrando uma vista geral do cavaco. Esta porção pode ser considerada pertencente ao corpo de um cavaco maior, o qual poderia ter se destacado por meio de uma trinca propagando longitudinalmente sobre a superfície do cavaco formando duas partes como mostrado na Figura 4.31. A Figura 4.32 b é uma imagem da área marcada com o círculo mostrado na Figura 4.32 a. Esta área pode ser considerada a aresta mais fina da área central transparente ao elétron. O padrão de difração desta área contém ambos os anéis de halo como “spots” de difração, sugerindo a presença de matéria cristalina remanescente, como mostrado na Figura 4.32 c. A porção oposta do mesmo cavaco apresenta manchas pretas as quais não mostraram transparência eletrônica e assim não puderam ser analisadas com MET. Isto pode ser considerado uma porção mais espessa do cavaco formado em uma posição mais elevada no ombro.

Figura 4.31. Imagem de campo claro feita através de MET de um cavaco em forma de fita. Pode-se observar que a difração de elétron a esquerda apresenta padrão amorfo (1) e a da direita apresenta uma combinação de material cristalino misturado com amorfo (2).

Figure 4.32. (a) Imagem de campo claro feita através de um parte de um cavaco dúctil; (b) área selecionada, representando a aresta mais delgada da área central com transparência eletrônica, marcada com um círculo em a) e; c) padrão de difração de elétrons que indica que a estrutura do cavaco é amorfa com material estruturado imerso.

4.4.4 Análise dos danos na superfície e subsuperfície através de MET

A Figura 4.33 mostra a morfologia da seção transversal da superfície usinada. A Figura 4.33 (a) apresenta uma camada de cola aderida próxima a superfície usinada demonstrando que a camada amorfizada não foi danificada durante a usinagem por feixe de íons da fase de preparação da amostra. A região tendo um contraste cinza escuro é observada como sendo pertencente a porção mais externa da superfície onde o corte ocorreu. A espessura dessa camada amorfa foi estimada em torno de 20-30 nm. Arranjos de discordâncias são observados abaixo dessa camada amorfa. A profundidade de penetração dessas discordâncias está na faixa de 100-200 nm sob a camada amorfa além da presença de trincas subsuperficiais. A Figura 4.33 b apresenta o padrão de difração de elétrons da camada amorfa, pode-se observar a presença de halos relacionados à fase amorfa, e pequenos “spots” relacionados a fase cristalina, possivelmente da presença de microcristais imersos na matriz amorfa.

Figure 4.33 – Imagem de campo claro feita através de MET da seção transversal da amostra usinada; a) vista da seção transversal da superfície usinada. b) padrão de difração de elétrons mostrando halos para porção amorfa e pontos mostrando fase cristalina.

As discordâncias observadas são evidências da ocorrência de deformação plástica resultante da zona de deformação primária gerada à frente da ferramenta de corte e também da zona de deformação do contato entre a face de folga e a superfície recém formada.

A Figura 4.34 apresenta uma vista plana de uma superfície usinada com diamante. A Figura 4.34 a apresenta uma fotomicrografia de campo claro feita pelo MET mostra uma vista geral da superfície usinada com ranhuras igualmente espaçadas geradas no silício. A fotomicrografia não revela qualquer sinal de discordâncias e microtrincas desenvolvidas no interior das ranhuras. O detalhe destacado em (a) é apresentado na Figura 4.34 b). A Figura 4.34 c) apresenta o padrão de difração de elétrons da camada amorfa, pode-se observar a presença de halos relacionados à fase amorfa, e pequenos “spots” relacionados a fase cristalina, possivelmente da presença de microcristais imersos na matriz amorfa

Figure 4.34. (a) Vista planar feita através de MET da região usinada da amostra de Si (001), b) área selecionada, representando a porção mais delgada da região central com transparência eletrônica, marcada com um círculo mostrado na Figura 5 a); e c) padrão de difração de elétron da área selecionada.

Portanto, as análises feitas através de MEV e MET dos cavacos indicam que a remoção de material ocorre em regime dúctil. Os resultados das análises por MET dos cavacos (Figuras 4.30, 4.31 e 4.32) podem ser considerados de importância significativa pois é possível afirmar que estes devem se originar nas imediações do centro da ponta

da ferramenta (zona transformada) onde a superfície está sendo formada, como indicado na Figura 2.22.

Esta afirmação corrobora com três evidências importantes. Primeiro, quando comparado com resultados de endentação e riscamento (esclerometria), a região mais central das marcas em ambas são totalmente amorfa. Segundo, seria um fato pertinente que ocorrendo morfologia lamelar, componentes de deformação por cisalhamento estejam provavelmente presentes e assim reduzindo a demanda de pressão para que a transição ocorresse plenamente refletindo-se assim na fase amorfa. Finalmente, a largura do cavaco é um pouco maior que $2\text{ }\mu\text{m}$ o que equivale aproximadamente ao valor do avanço ($2.5\text{ }\mu\text{m/rev}$). Esta última poderia ser relacionada a origem física do cavaco se pudesse encaixar sobre a região referente ao ombro deixado pela ferramenta.

Durante a usinagem, devido ao formato circular da ponta, existe uma distribuição das taxas de compressão/descompressão, levando a uma formação simultânea de fases do silício. Esse processo está ilustrado esquematicamente na Figura 4.35. Um aumento no raio da aresta de corte resulta em um ângulo de saída efetivo menor. Ângulos de saída mais negativos devem ser responsáveis por maiores tensões hidrostáticas dentro da zona transformada próximo ao centro da ferramenta. Consequentemente, a tendência de fratura ocorrer será reduzida pois um aumento na tensão hidrostática deve gerar tensões de cisalhamento e diminuir o valor da pressão de transição. Tensões hidrostáticas também inibem a propagação de trincas (Castaing et al. 1981). Deve-se lembrar que ângulos de saída mais negativos implica em aumento na espessura do cavaco na transição frágil dúctil. (A seção transversal do cavaco, na Figura 4.35 b, está esquematicamente representada com as dimensões calculadas baseado nas formulas encontradas em Blake & Scattergood 1990).

De acordo com Jasinevicius et al. (2000b) a ductilidade de cristais semicondutores é inversamente relacionada ao valor da pressão de transição. Uma vez que a área de contato do cavaco ao longo da aresta de corte está aumentando ao longo da largura de corte, mais difícil se torna a remoção de cavaco dúctil nas posições mais altas do ombro.

Todavia, a presença de material estruturado remanescente em um meio amorfo, detectado nos cavacos de silício pode ser considerada uma consequência do aumento na área de contato ao longo da interface aresta de corte/ombro. Assim, a formação de múltiplas fases em função da descompressão durante a usinagem corrobora com os resultados de riscamento apresentados por Gogotsi et alli (2001). De acordo com os

autores o aumento na área de contato entre a ferramenta e o material gera pressão insuficiente sob a ferramenta para acionar a transformação de fase e o comportamento plástico não pode mais ser obtido.

O modo de remoção frágil é iniciado e a geração de trincas faz com que as tensões a frente da ferramenta sejam reduzidas. Uma evidência indireta disso são as microtrincas observadas na subsuperfície mostradas na Figura 4.33.

Baseado no que foi exposto é possível que um mecanismo similar a extrusão ocorra abaixo do ponto de transição frágil dúctil sobre o ombro, resultante de forças de compressão agindo sobre uma “massa de cavaco” entre superfície de saída efetiva e a peça, como mostra a Figura 2.22. A fase cristalina “sandwiched” provavelmente não está completamente transformada no interior do meio amorfo, por causa da redução nas tensões, e é, portanto extrudada pela interface aresta de corte/material.

Esta proposição está parcialmente de acordo com os resultados relatados por Komanduri et al. (2001). Baseado na distribuição de distâncias interatômicas e números de coordenação, aparentemente o material altamente densificado no cavaco, à frente e abaixo da ferramenta parece ser principalmente estrutura cúbica de corpo centrado transformada. A análise da superfície detectou a presença de material altamente densificado não muito estruturado. Os autores não puderam precisar se isto era uma estrutura tetragonal de corpo centrado ou uma fase amorfa.

Esta camada está de acordo com o que foi referido na literatura como uma camada composta de cristalitos de silício imersos em um meio amorfo (Jasinevicius, 1998, Jasinevicius et al. 2000b). Uma vez que a transformação da fase β -estanho para fase amorfa envolve um aumento no volume, o material próximo às imediações da superfície não sofre a mesma quantidade de compressão e assim outras fases de silício seriam formadas. Por outro lado, o material próximo ao centro da ponta da ferramenta é submetido a maior parte da energia compressiva e é completamente amorfizado como observado na Figura 4.30.

Figura 4.35. Desenho esquemático da geometria do corte para o torneamento com ferramenta de diamante com ponta circular. a) zona transformada, b) seção transversal do cavaco (indeformado); direção do corte de faceamento.

4.5 Tratamento Térmico de Recozimento da Superfície Usinada

A observação dessa camada superficial amorfa torna-se um fator de alta relevância a ser considerada na fabricação de componentes ópticos a partir de cristais semicondutores, normalmente aplicados no espectro do infravermelho.

Essa camada amorfa pode ser considerada uma barreira com índice de refração diferente do substrato. Além disso, observou-se também que, em termos de propriedades mecânicas, o valor da microdureza da amostra usinada diminuiu em relação ao substrato polido. Temos assim duas alterações, i.e., estrutural e física. Portanto, tendo em vista que esse estudo visa obter o entendimento do processo de usinagem de cristais semicondutores objetivando entre outros aspectos a aplicação do processo para fabricação de componentes ópticos, decidiu-se proceder ao tratamento

térmico de recozimento na superfície. Esse procedimento visa descobrir se o tratamento térmico é capaz de recuperar o estado inicial do cristal.

Este item será subdividido em dois sub-itens. O primeiro irá apresentar a avaliação da superfície usinada em termos da recuperação da estrutura cristalina e da dureza superficial. O segundo item irá tratar do aspecto relacionado com alterações da microtopografia da superfície usinada. Isto é feito, pois se acredita que a recristalização poderá mudar a rugosidade superficial obtida através do torneamento, pois como a superfície está sob compressão, a recristalização pode fazer com que o alívio de tensão gere mudança na altura dos picos gerados na superfície.

A amostra usinada havia sido dividida em quatro partes para que apenas uma recebesse o tratamento térmico e tivéssemos outros pedaços para podermos realizar os mesmos passos de caracterização para posterior comparação.

A linhas de laser de argônio usadas como luz para excitação das amostras foram 514,5, 488,0, e 457,9 nm, sempre na geometria de retro-espalhamento. Para estas linhas, a profundidade de penetração da luz no GaAs cristalino foi 50, 40, e 25 nm, respectivamente. Porém, para o GaAs amorfo, esta penetração pode diminuir de um ordem de magnitude, dependendo do grau de desordem estrutural. A potência de saída do laser foi mantida na faixa de 100–200 mW e uma lente cilíndrica foi usada para evitar o sobre-aquecimento das amostras. A medida foi realizada a temperatura ambiente. Todos os valores de frequências e largura de linhas apresentados aqui foram obtidos através do ajuste usando um software especial na UFSCar. O recozimento foi realizado com a seguinte seqüência de temperatura /tempo: 600 °C/15 min, 600 °C/ 30 min, and 700 °C/15 min em um micro forno com fluxo contínuo de nitrogênio seco para evitar oxidação.

Para o estudo *in situ* do recozimento foi feitas em um forno Linkan TS1500 com atmosfera controlada de argônio com controle de temperatura montado sob o microscópio até a temperatura de 600 °C durante 60 minutos. Após esse tratamento duas medidas foram realizadas, a saber:

- a) Espectroscopia Raman com o objetivo de saber se a amostra voltou ao seu estado cristalino.
- b) Ensaio de microdureza foram feitos com a finalidade de determinar se as propriedades mecânicas foram restituídas e por fim;

Esse é um estudo original sobre recristalização do Si e GaAs uma vez que todo o processo foi acompanhado através da obtenção dos espectros, obtendo-se resultados de

cada fase da recristalização. Normalmente, encontra-se na literatura resultados de espectroscopia Raman de superfície à temperatura ambiente e dificilmente com fases quentes. Todos os resultados obtidos foram comparados com um pedaço da amostra que permaneceu intacto.

4.5.1 Avaliação da Integridade Superficial após Tratamento Térmico de Recozimento

4.5.1.1 Monitoramento *in-situ* do Recozimento em Si (100)

A Figura 4.36 apresenta os espectros obtidos através do monitoramento *in-situ* em amostras de silício. Esse foi um trabalho em colaboração com o departamento de Física da UFSCar na pessoa do Prof. Paulo Sérgio Pizani e Dr. Francesco Lanciotti Jr. Os espectros mostram que inicialmente houve um alargamento do pico cristalino em função do aumento da temperatura. Além disso, os espectros apresentam um deslocamento esperado dos picos Raman para frequências mais baixas devido ao “amolecimento” do material causado pelo aumento na temperatura. Após o recozimento a fase cristalina é recuperada e está caracterizada pelo reposicionamento do pico do Si ($521,6\text{ cm}^{-1}$) assim como pelo aumento na intensidade desse pico se comparado a amostra padrão como mostra a Figura 4.37.

Figura 4.36. Monitoramento *in-situ* do processo de recozimento de Si(100) medidos a cada patamar de 100°C até 600°C que é a temperatura de recristalização do silício.

Figura 4.37. Monitoramento do processo de recristalização do Si pelo período de 2 horas a temperatura de 600°C . Observa-se o aumento de intensidade do pico cristalino do Si após o resfriamento da amostra a temperatura ambiente.

As Figuras 4.38 (a), 4.38(b) e 4.38(c) apresentam os espectros das três amostras utilizadas para comparação, espectro do silício polido (substrato), superfície usinada sem tratamento (ST) e silício usinado com tratamento térmico (TT), respectivamente. Pode-se observar que os espectros (a) e (c) são similares por representar silício monocristalino onde um pico característico em $521,6 \text{ cm}^{-1}$ está presente. Por outro lado o espectro mostrado na Figura 4.38 (b) referente amostra usinada sem tratamento apresenta-se amorfo com o pico característico em 470 cm^{-1} . Apesar de a Figura 4.38 (b) mostrar que existe algo cristalino na amostra usinada, isso deve ser considerado como

resquícios, como havíamos exposto anteriormente, uma vez que o espectro teve que ser multiplicado por 60 para que a ampliação mostrasse esse pico de silício cristalino. Assim demonstramos que um tratamento térmico posterior à usinagem pode eliminar essa camada amorfa na superfície.

Figuras 4.38. Espectros Raman das três amostras de silício que foram testadas. (a) espectro do silício polido (substrato), (b) superfície usinada sem tratamento (ST) e (c) silício usinado com tratamento térmico (TT), respectivamente.

Em seguida a isso, ensaios de microdureza foram realizados com o objetivo de determinar se houve a recuperação das propriedades mecânicas da amostra tratada termicamente em relação ao substrato. A Tabela 4.9 mostra os resultados das medidas de microdureza feito nos dois tipos de amostra. Os valores da amostra recozida apresentam-se abaixo dos valores da amostra polida.

A discrepância entre os resultados obtidos para a amostra com TT ainda não foi explicada. Acredita-se que esta diferença pode estar relacionada a atmosfera do forno utilizado, utilização de recipientes que mantenham-se hermeticamente fechados durante

o tratamento ou se o tempo/temperatura de recozimento não foram totalmente adequados.

Outro aspecto importante refere-se ao fato de que, baseado na teoria envolvida no riscamento e em resultados de MET, essa variação na dureza poderia estar relacionada a trincas subsuperficiais que são geradas no interior da ranhura deixada pela ferramenta durante a usinagem.

Tabela 4.9. Resultados de dureza Vickers obtidos através dos testes de microindentação da amostra polida e usinada (TT).

Carga (g)	Hv (kgf/mm ²) Si polido	Hv (kgf/mm ²) Si usinado (TT)
10	1243,4 ± 87,75	828,2 ± 74,67
25	1112,0 ± 66,35	849,8 ± 73,65
50	1004,4 ± 44,32	854,3 ± 87,70
100	1033,9 ± 37,02	1018,5 ± 41,78

A Figura 4.39 (a) e (b) mostra a análise do acabamento superficial da secção transversal das amostras usinada (ST) e usinada (TT). É interessante notar que a superfície usinada (TT) apresenta uma microtopografia diferente da usinada (ST), ou seja, é como se a amostra recozida apresentasse pequenos ressaltos na superfície. Esse efeito deve ser atribuído ao tratamento térmico realizado na amostra. A rugosidade pico-a-vale diminuiu após o tratamento térmico. Isso é um resultado interessante pois foi questionado a influência da transformação de fase sobre o valor da rugosidade superficial pico-a-vale. O valor passou de 17,6 nm Rmax para amostra ST para 7,3 para amostra TT. Isso mostra que houve uma “contração” na microtopografia da amostra. Esse é um fato totalmente inusitado uma vez que se esperava que houvesse uma expansão. Todavia, essa redução na rugosidade superficial pode ser considerada uma novidade em termos de obtenção de superfícies com acabamento superficial espelhado.

Figura 4.39. Imagens da seção transversal das amostras de silício torneadas com ferramenta de diamante, (a) amostra usinada (ST) e, (b) amostra usinada (TT).

4.5.1.2 Monitoramento *in-situ* do Recozimento em GaAs (100)

Efeito da Usinagem

O espectro na Figura 4.40 a mostra um pico Raman característico LO de GaAs cristalino centrado em $291,6 \text{ cm}^{-1}$ com uma largura de linha (deconvolvida com largura total à metade da máxima FWHM de $1,3 \text{ cm}^{-1}$). A Figura 4.40b apresenta o espectro Raman da superfície usinada na condição descrita como dúctil no item 4.3. Ambas as linhas características $269,2 \text{ cm}^{-1}$ e $296,6 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos modos de vibração óptico DATO e LO do GaAs, respectivamente. Da Figura 4.40 a) e b) pode-se observar que o modo TO do Fônon é ativado, o pico LO do fônon é alargado e o deslocamento positivo da frequência do modo LO em torno de $5,0 \text{ cm}^{-1}$ são observados. Comparando as Figuras 4.40 a), b) e c), os espectros mostram que a superfície usinada de GaAs não é nem completamente amorfa nem completamente cristalina. O alargamento dos picos e a ativação do modo TO pode ser atribuído a desordem estrutural do retículo cristalino do GaAs. Embora apresente um elevado grau de desordem estrutural, a matriz preserva ordem de curto alcance característico do retículo do GaAs.

Figura 4.40. Espectros Raman obtidos com linha de 488,0 nm do GaAs: a) substrato cristalino com orientação (001), b) usinado em condição dúctil, e c) GaAs amorfo (Groenen et al. 1997).

A ausência de qualquer pico característico em torno de 250 cm^{-1} indica a ausência de fase amorfa. Além disso, o deslocamento positivo da frequência do modo LO é característico da presença de tensões residuais compressivas. Na figura do *Modelo de Correlação Espacial* (SCM) apresentada por Richter, Wang, e Ley (1981) e Tjong et al. (1984) a ativação dos modos TO proibidos com alargamento simultâneo dos picos Raman LO conduz à redução do deslocamento da frequência do modo LO, pois a relação de dispersão deste modo apresenta decréscimo nas frequências com aumento dos vetores de onda do fônon.

Os deslocamentos positivos em torno de $5,0\text{ cm}^{-1}$ para o modo LO pode ser resultante de dois efeitos: um abaixamento em torno de 1 cm^{-1} devido a quebra da regra de seleção Raman $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, correspondente a medida da largura de linha em torno de 4 cm^{-1} (vide Figura 4.40), e adicionado a deslocamento positivo em torno de $6,0\text{ cm}^{-1}$ devido a tensões residuais compressivas. Este deslocamento, corresponde a uma pressão hidrostática equivalente a 1,5 GPa.

Isto pode ser explicado se considerarmos que durante a usinagem a ponta da ferramenta impõe elevadas pressões e deformações por cisalhamento na região primária de corte que pode resultar na redução no valor da pressão de transição quando a componente de cisalhamento esteja presente (Gupta e Ruoff, 1980). Sabe-se que o GaAs apresenta a primeira transição de fase sob pressão hidrostática de 20 GPa da fase a para b, onde o comprimento das ligações químicas dos átomos de Ga-As mudam de 0,234 a 0,253 nm (Besson et al. 1991, Venkateswaran et al., 1992). Após a remoção da compressão, ocorre uma histerese em torno de 8 GPa. Isto pode justificar as tensões residuais compressivas encontradas na superfície usinada, uma vez que se pode considerar que, após a usinagem, o retículo do GaAs nas imediações da superfície pode ser considerado como uma mistura de fases cristalina e amorfa devido a componente de cisalhamento. Por fim, nesse caso, embora a compressão local imposta pela ferramenta possa alcançar valores elevados, nenhum aspecto característico relacionado a um estado metaestável reportado por Venkateswaran et al. (1991) foi detectado.

Com o objetivo de restaurar a desordem estrutural no retículo do GaAs nas imediações da superfície, um tratamento térmico de recozimento foi realizado sob as condições descritas no início desse tópico. O espectro Raman, foi realizado com linha 488.0 nm, como mostrado na Figura 4.41.

Essa mudança de fase detectada na superfície das amostras usinadas deve ser atenuada e posteriormente removida devido às aplicações que esses materiais tem em

campos como óptica eletrônica. Em função disso, amostras usinadas de silício e GaAs receberam tratamento térmico de recozimento com objetivo de recrystalizar a superfície “vitrificada”. Esse procedimento foi monitorado *in situ* utilizando espectroscopia micro-Raman acompanhando desde as fases de aquecimento e recrystalização das amostras a partir da fase amorfa (usinado) e posterior resfriamento. Esse procedimento é realizado utilizando um estágio aquecido acoplado ao microscópio que capta os resultados de espectroscopia Raman através de uma câmera CCD da superfície sendo recozida. A atmosfera do forno é inerte e saturada com Nitrogênio (N_2) e os espectros são obtidos a cada patamar de 100 K, iniciando 297 K ($T_{amb.}$) até 873 K para silício e até 923 K para GaAs.

A Figura 4.41 mostra a evolução do espectro Raman como função da temperatura de recozimento (“annealing”), para uma amostra de GaAs usinada. O espectro para a amostra usinada e sem tratamento térmico mostra a ativação dos modos longitudinal (LO) e transversal (TO) ópticos, nas frequências de 295 e 266 cm^{-1} , respectivamente, e de uma banda larga centrada em aproximadamente 250 cm^{-1} , relacionada à fase amorfa do GaAs. A ativação do modo TO e da banda larga indicam que o GaAs encontra-se num estado altamente desordenado, inclusive com a ocorrência de uma fase amorfa. O deslocamento da frequência do modo LO do valor padrão para substrato (“bulk”) que corresponde a 291 cm^{-1} para 295 cm^{-1} indica ainda que a superfície encontra-se sob o efeito de tensões compressivas. Com o aumento da temperatura, os picos LO e TO sofrem um alargamento e deslocam-se para a região de baixas frequências, alcançando valores da ordem de 280 e 256 cm^{-1} , respectivamente. Tanto o alargamento quanto o deslocamento podem ser atribuídos ao aquecimento da amostra que provoca o “amolecimento” (do inglês “softening”) dos modos vibracionais. Após o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, o espectro Raman continua mostrando a ativação do modo TO, indicando que a superfície do GaAs ainda apresenta desorientação na matriz. Além disso, pode-se observar que a amostra resfriada apresenta o espectro com picos mais estreitos e deslocada para suas posições “bulk” em relação ao estado inicial (usinado), indicando que houve o relaxamento das tensões introduzidas pela usinagem.

Outra forma de acompanhar a evolução desses espectros seria colocando em um gráfico com as informações de intensidade *versus* temperatura. A Figura 4.20 mostra um gráfico montado a partir dos espectros obtidos em cada fase do recozimento para amostras de GaAs. Na Figura 4.42 é possível acompanhar todo deslocamento dos picos

dos espectros Raman iniciando à temperatura ambiente (~ 300 K). Inicialmente, o pico encontra-se em torno de 295 cm^{-1} e com o aquecimento o pico vai se deslocando para posições inferiores, atingindo valores inferiores a 280 cm^{-1} à temperatura de 923 K . Após esse ponto a amostra é resfriada durante 60 minutos até chegar à temperatura ambiente e o espectro mostrando um pico centrado em 291 cm^{-1} .

Annealing em GaAs usado

Figura 4.41. Evolução do espectro Raman como função da temperatura de recozimento (“annealing”), para amostra de GaAs usada.

Figura 4.42. Representação gráfica montada a partir dos espectros obtidos em cada fase do recozimento para amostra de GaAs usinado.

O Detalhamento do recozimento a temperatura de 600° C (573 K) pode ser acompanhado através da Figura 4.43. Nesta figura pode-se observar a emersão de novas linhas em 200 e 258 cm^{-1} , característicos dos fônons *Eg* e *A1g* de As cristalino (para efeito de comparação, a o espectro d da Figura 4.43 mostra também o espectro Raman do arsênio cristalino). Na mesma Figura, a atenuação da razão de intensidade tanto de TO como de LO e a largura de linha Raman LO do GaAs, após o recozimento estão

apresentadas. Estes resultados revelam que o recozimento produz (i) a migração de As para as imediações da superfície, onde se cristaliza dentro da matriz do GaAs (Pizani e Campos 1998), (uma processo bem conhecido nos semicondutores III–V que pode ser evitado se o recozimento for realizado sob sobre-pressão de As), e (ii) uma recristalização parcial da matriz do GaAs, com uma redução no grau de desordem porém ainda mostrando um determinado grau de desorientação. Portanto, embora o tratamento térmico, a temperatura de 600 °C, pode parcialmente restaurar a desordem estrutural da matriz de GaAs, ele produz uma desordem química na qual arsênio cristalino é formado nas imediações da superfície.

Figura 4.43. Espectros Raman excitado com linha 488.0 nm da amostra tratada termicamente: a) 600 °C/15 min, b) 600 °C/30 min, c) 700 °C/15 min, e d) do As cristalino.

Ensaio de microdureza foram realizados com o objetivo de determinar se houve a recuperação das propriedades mecânicas da amostra tratada termicamente em relação ao substrato. A Tabela 4.10 mostra os resultados das medidas de microdureza feito nos dois tipos de amostra. Os valores de microdureza para amostra usinada (TT) são bastante similares à amostra polida.

Tabela 4.10. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de microendentação da amostra de GaAs (100) polida e tratada termicamente (TT).

Carga (g)	H _{Vickers} (kgf/mm ²) GaAs polido	H _{Vickers} (kgf/mm ²) GaAs TT
10	713,22 ± 19,8	694,18 ± 28,39
25	654,02 ± 13,06	669,30 ± 18,36
50	609,24 ± 19,90	676,98 ± 26,65
100	584,16 ± 16,03	646,31 ± 18,12

Perfil da Profundidade Afetada

Com o objetivo de se estimar o perfil da profundidade da desordem estrutural, medidas Raman foram realizadas com três diferentes comprimentos de onda do laser de argônio. Os resultados, apresentados na Figura 4.44, mostram que a razão de intensidade dos Picos Raman LO e TO e a largura total até metade da máxima intensidade aumenta com o diminuição na profundidade de penetração da luz (Tabela 4.11).

Figura 4.44. Espectros Raman da amostra usinada com diferentes comprimentos de onda de luz do laser de argônio: a) 457,9, b) 488,0, e c) 514,5 nm.

Tabela 4.11. LO e TO do GaAs e frequências de fônon (ω) E_g e A_{1g} , larguras de linha (deconvoluídas da largura total à metade do máximo, Γ) e razão de intensidade entre TO e LO $I_{TO/LO}$ obtida a través de ajuste das formas das linhas Lorentzianas. Na linha 1 e 2 estão mostrados os parâmetros do substrato puro do GaAs e As cristalinos. Nas linhas 3–5 são apresentados os valores de frequências para amostra usinada como função dos valores do comprimento de onda da fonte de excitação (em nm) e linhas 6-8 são aquelas mostradas como resultantes do recozimento realizado a temperatura/tempo 600 °C/15 min, 600 °C/30 min, e 700 °C/15 min.

No.		ω_{LO} (cm^{-1})	Γ_{LO} (cm^{-1})	ω_{TO} (cm^{-1})	$I_{(TO/LO)}$	$\omega_{A_{1g}}$ (cm^{-1})	ω_{E_g} (cm^{-1})
1	c-GaAs	291,6	1,3	268,6	0,0		
2	c-As					255,5	199,5
3	524.5	296,6	3,7	269,2	0,4		
4	488.0	296,6	4,0	269,2	0,6		
5	457.9	295,0	5.1	269,0	0,6		
6	600/15	292,1	1,7	268,8	0,3	258,3	200,4
7	600/30	292,0	1,4	268,2	0,4	258,5	199,9
8	700/15	291,6	1,9	268,2	0,4	258,5	199,7

Estes resultados indicam que a desordem estrutural dentro do retículo cristalino do GaAs ocorre principalmente nas imediações da superfície, dentro de uma faixa de 25–40 nm para dentro da superfície (deve-se mencionar que a o coeficiente de absorção óptica da luz pode aumentar em torno de um ordem de magnitude de materiais cristalinos para amorfo Além disso, os picos Raman mostram deslocamentos positivos de aproximadamente 5,0 cm^{-1} para as linhas 514,5 e 488,0 nm, e 3,4 cm^{-1} para 457,9 nm relativamente para o substrato de GaAs. Isto indica que as tensões residuais compressivas aumentam de aproximadamente 1,2 GPa na superfície até 1,5 GPa a 50 nm de profundidade. O aumento da largura de linha e decréscimo no deslocamento positivo da frequência na superfície indica que há relaxamento de deformação residual compressiva ocorrendo através da geração de defeitos. Usando o modelo de correlação espacial, o comprimento da correlação do fônon pode ser estimado mudar de 10 nm nas imediações da superfície para até 15 nm numa profundidade de 40–50 nm na superfície.

4.5.1.3 Monitoramento *in-situ* do Recozimento em InSb (100)

A Figura 4.45 a) mostra um espectro Raman (*quasi-backscattering*) para amostra de InSb antes da usinagem, onde pode ser observado um pico intenso do fônon óptico longitudinal (LO) em $190,0 \text{ cm}^{-1}$, característico da estrutura blenda de Zinco com orientação (001). A presença de um pico menos intenso do fônon óptico transversal (TO) em $180,0 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído a desvio da geometria verdadeira do restroespalhamento (*backscattering*) no interior da amostra. A Figura 4.45 b) mostra o espectro Raman após a usinagem em regime dúctil. A dramática redução na intensidade, alargamento dos picos e deslocamento negativo da frequência do modo LO são indicativos da presença de uma elevada desordem estrutural de curto alcance nas imediações da superfície, decorrente de uma transformação de fase.

A Figura 4.46 mostra o recozimento da amostra de InSb usinada. Os espectros mostram que houve uma redução na intensidade do pico Raman em função do aumento de temperatura e o deslocamento para esquerda. É possível acompanhar todo deslocamento dos picos dos espectros Raman iniciando à temperatura $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Inicialmente, o pico encontra-se em torno de 180 cm^{-1} e com o aquecimento o pico vai se deslocando para posições inferiores, atingindo valores inferiores a 170 cm^{-1} à temperatura de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Após esse ponto a amostra é resfriada durante 60 minutos até chegar à temperatura ambiente e o espectro mostrando um pico centrado em 190 cm^{-1} .

Figura 4.45. Espectro Raman (*quasi-backscattering*) da amostra de InSb torneada em regime dúctil a) antes da usinagem, b) após usinagem em regime dúctil.

A Tabela 4.11 mostra os resultados das medidas de microdureza feito nos dois tipos de amostra. Os valores de micro dureza para amostra usinada (TT) são bastante similares as amostras polidas. Isso mostra que a recuperação cristalina da superfície após TT foi bastante eficaz.

Tabela 4.12. Resultados de microdureza Vickers obtidos através dos testes de microendentação da amostra de InSb (100) polida e TT.

Carga	HV	HV
(g)	(kgf/mm ²)	(kgf/mm ²)
	InSb polido	InSb TT
10	227,02 ± 7,15	197.34 ± 5,28
25	212,61 ± 6,89	203.21 ± 1,71
50	210,78 ± 4,88	209.50 ± 2,15
100	203,19 ± 3,19	213.11 ± 2,34

Figura 4.46 Monitoramento in-situ do recozimento da amostra de InSb.

4.6 Danos Superficiais e Subsuperficiais

Como já foi ressaltado, materiais frágeis podem ser torneados no modo dúctil desde que as condições de corte (profundidade e avanço) sejam mantidas abaixo de um valor crítico. Isso significa que a camada estruturalmente danificada pode variar em função da pressão de transição do cristal. No entanto, observou-se recentemente que as tensões residuais em amostras de silício usinadas em regime dúctil diminuem com o aumento da profundidade de usinagem (Silva, 2003). A razão para isso está relacionada com a formação de trincas sub-superficiais que liberam energia introduzida pela ferramenta. Nesse mesmo estudo também foi estimado que tensões compressivas negativas são geradas no corte do InSb enquanto que no Si essas tensões são positivas. Esta diferença nas tensões residuais foram atribuídas ao fato de que o InSb possui maior capacidade de armazenar deformação plástica do que o silício.

O uso dessa informação motivou a descoberta de um novo método para detecção de danos subsuperficiais gerados durante o corte. A Figura 4.47 mostra imagens feitas através de microscopia óptica de uma amostra de silício usinada com duas profundidades de corte diferentes. A Figura 4.47a mostra o ombro não cortado da amostra usinada com profundidade de corte de 5 μm e avanço de 2,5 $\mu\text{m}/\text{rev}$. Pode-se observar a transição frágil dúctil sobre o ombro e a superfície livre de danos. Porém, no passo subsequente essa amostra foi usinada com o mesmo avanço e com profundidade de usinagem de 0,5 μm , como mostra a Figura 4.47b. Observa-se que o ombro não cortado não apresenta qualquer sinal de microfratura. No entanto, no canto direito da imagem é possível observar pequenos danos ocasionados por micro fraturas, isso está melhor representado na figura 4.47c.

A Figura 4.48 mostra imagens feitas através de microscopia eletrônica. Pode-se observar na Figura 4.48a que a parte superior mostra superfície usinada com profundidade de 5 μm e na parte inferior o detalhe da superfície com danos regularmente alinhados no interior da ranhura, onde a profundidade de usinagem foi de 0,5 μm . Esses danos, alinhados no interior da ranhura lembra as microtrincas medias formadas no interior da ranhura como visto no modelo de riscamento proposto por Lawn (Figura 2.13) A profundidade de 0,5 foi escolhida baseando-se na análise da imagem feita através de MET da amostra usinada com profundidade de 5 μm como mostra a figura 4.48 b. Pode-se observar que as micro trincas estão alinhadas perpendicularmente a direção do corte, a uma profundidade em torno de 500 nm.

Figura 4.47. Imagem feita através de microscopia óptica de amostra de silício usinada com duas profundidades diferentes; a) $f = 2,5\ \mu\text{m / rev}$ e $a_p = 5\ \mu\text{m}$; b) $f = 2,5\ \mu\text{m / rev}$ $a_p = 0,5\ \mu\text{m}$ e; c) detalhe dos danos gerados na sub-superfície.

Figura 4.48. Imagens feitas através de microscopia eletrônica. a) imagem feita através de MEV mostrando na parte superior usinagem com $ap = 5 \mu\text{m}$ e inferior com $ap = 0,5 \mu\text{m}$; b) imagem feita através de MET mostrando o alinhamento das trincas sub-superficiais na amostra com $ap = 5 \mu\text{m}$.

Esses resultados corroboram com o que foi mostrado anteriormente por Silva (2003) de que as tensões se relaxam com aumento da profundidade a despeito de que a amostra apresenta superfície livre de danos. Minowa e Sumino (1992) realizaram estudo semelhante em amostra riscada com endentador de diamante e mostram que após o tratamento térmico de recozimento as discordâncias desaparecem, porém as trincas sub-superficiais devem permanecer. Isso mostra que apesar do corte ter aparentemente sido

feito em regime dúctil, as camadas sub-superficiais podem apresentar danos por fratura frágil.

4.7 Aplicação de grandes avanços durante a usinagem

O fato de que a condição de corte deve ser mantida abaixo de um valor crítico não significa que o avanço não possa ser aumentado até valores mais altos do que os valores convencionais usadas para o silício, por exemplo em torno de $2,5 \mu\text{m}/\text{rev}$. Por exemplo, após a usinagem do Si forma-se uma camada amorfa em torno de 20 até 250 nm (como visto no capítulo 2) e a espessura crítica de corte da mesma ordem de grandeza; então por que não tentar cortar o material numa condição de corte dentro desta faixa, i.e., combinando um alto avanço e uma profundidade? O valor proposto aqui foi de $20 \mu\text{m}/\text{rev}$ e $a_p = 0,05 \mu\text{m}$. A Figura 4.49 a) mostra uma imagem de MFA 3D do ombro não cortado. A superfície é dúctil e seu perfil apresenta marcas periódicas de pico a vale correspondendo ao avanço. A rugosidade superficial é da ordem $4,633 \text{ nm } R_a$ e $53,608 R_{\text{max}}$, a qual se aproxima dos valores teóricos. A imagem feita através de MEV da mesma superfície usinada esta mostrada na Figura 4.49 b).

Baseado nesse conceito de que a resposta dúctil durante a usinagem é inversamente proporcional ao valor da pressão de transição, uma amostra de InSb foi usinada com avanços muito mais altos. As Figuras 4.50 a) e 4.50b) mostram uma imagem feita através de microscopia óptica Nomarski das ranhuras geradas pela ferramenta. O passo é muito maior se comparado às condições mostradas para o InSb, porém a profundidade nesse caso foi de $0,100 \mu\text{m}$.

Por fim, usando-se esse conceito poder-se-ia propor o uso desse processo para geração de micro estruturas feitas através de litografia mecânica em cristais semicondutores, antes só possíveis através de processos químicos (“etching”).

Figura 4.49. Imagens feitas através de microscopia; a) análise da seção de amostra usinada com ombro não cortado com “step” de 0,049 μm ; b) imagem de MEV da Superfície com $f=20 \mu\text{m}/\text{rev}$.

Figura 4.50. Imagem feita através de microscopia óptica de amostra de InSb cortada com altos avanços.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho demonstrou que cristais semicondutores podem ser usinados em regime dúctil, a temperatura ambiente, quando condições de corte apropriadas são usadas.

Os resultados mostraram que a dificuldade relacionada à usinagem de cristais semicondutores pode ser atribuída a diferenças no valor da transição de fase. Os resultados demonstraram que usando as mesmas condições de corte e geometria de ferramenta, foi possível obter o regime dúctil com antimoneto de índio e silício enquanto que para arseneto de gálio somente o regime frágil era obtido. Este fato dá sustentação para o conceito de que a transição frágil dúctil durante a usinagem é inversamente proporcional ao valor da pressão de transição de fase.

Porém para se obter esse comportamento plástico, atípico para materiais frágeis, foi proposta uma quebra de paradigma relacionado a uma propriedade física do material, i.e., valor da pressão de transição de fase de cristais semicondutores deve ser tomado como parâmetro mais essencial para prever a ductilidade do cristal semicondutor. Assim, este trabalho conseguiu demonstrar que o valor da pressão de transição de fase em cristais semicondutores pode ser considerado uma informação útil para prever a prevalência de regime dúctil ou frágil no torneamento com ferramenta de diamante.

Esta correlação pode proporcionar a oportunidade para se conseguir sucesso na aplicação de condições de corte para o torneamento em regime dúctil destes materiais. O “*trade-off*” baseia-se na necessidade de suprimir os danos por microfratura e aumentar a resposta dúctil durante a usinagem, levando a uma escolha mais precisa das condições de corte e geometria da ferramenta.

A afiação da aresta de corte deve ser levada em consideração como uma restrição importante quando o valor da pressão de transição do cristal semiconductor a ser usinado for elevado. Assim, ferramenta mais afiada resulta em maior capacidade de induzir a metalização e aumentar a espessura crítica de corte. Em outras palavras, sob a mesma condição de corte poder-se-ia esperar, por exemplo, que o GaAs apresente resposta frágil antes do início da remoção no modo dúctil se comparado ao Si ou o InSb. Isso é afirmado uma vez que a pressão exigida para acionar a transformação de fase será maior no GaAs do que no Si. Portanto quanto mais afiada maior a resposta dúctil poderia ser esperada em termos de taxa de remoção de material.

Observou-se que, mesmo para cargas muito pequenas, durante a micro endentação (≤ 10 g), o GaAs apresentou microfratura no vértice da marca de endentação, o que não ocorreu para o caso do InSb e Si. O silício apresentou trincas insignificantes sob 10 g de carga e no caso do InSb apenas após 15 g. Estes danos, porém, tornam-se mais proeminentes com o aumento da carga imposta pelo endentador.

Da mesma forma, este comportamento diferenciado na ductilidade foi observado durante a usinagem. O InSb apresentou elevada plasticidade sob condições de usinagem consideradas extremas para os outros cristais semicondutores, i.e., Si e GaAs. Sob as mesmas condições de corte e geometria de ferramenta, o silício e o GaAs apresentaram somente regime frágil durante o corte. Este comportamento frágil poderia ser atribuído ao fato de que o valor da pressão de transição do Si e GaAs são mais elevados do que do InSb. Além disso, sob certas condições de corte onde o silício apresentava transição frágil dúctil e a superfície não apresentava microtrincas, enquanto que o GaAs continuava a apresentar microtrincas no acabamento superficial. Deve-se ressaltar que a dureza do GaAs é quase a metade do Si e pouco mais que três vezes maior que do InSb.

Os efeitos estruturais e de deformação na usinagem dúctil do GaAs, torneado com ferramentas de diamante, foram investigados através de espectroscopia Raman. Os resultados indicam que a região em torno de 50 nm das imediações da superfície apresenta o retículo cristalino danificado o bastante para promover a ativação do DATO (regra proibida de seleção Raman) e o alargamento dos modos LO. Usando o modelo

de correlação espacial, o comprimento da correlação de fônon foi estimada em torno de 10 nm nos primeiros 25 nm até 15 nm em 40–50 nm para dentro da superfície

O deslocamento das frequências positivas indicam a presença de elevada tensão residual compressiva em torno de 1.5 GPa. Esta deformação residual foi atribuída a histerese da transição de fase durante a liberação da compressão aplicada pela ferramenta durante a usinagem. Isto pode ser indicativo de que, como no silício e InSb, a ductilidade do GaAs seja resultante de uma transformação de fase induzida por pressão.

Quando a profundidade de corte é aumentada, a região de micro trincas ao longo do ombro não cortado é rapidamente aumentada. Isso corrobora muito bem com a aproximação do critério de Griffith para fratura frágil. É possível afirmar que se a profundidade de penetração for tomada como tamanho do defeito, a fratura ocorre a uma profundidade crítica. Portanto, se as tensões forem altas o bastante, a transformação de fase ocorrerá antes do aparecimento de trincas, e a transição frágil dúctil será deslocada para profundidades de corte maiores devido a maior zona de contato plástico.

Análise estrutural e morfológica, feitas através de MET, dos cavacos e da superfície produzidas em regime dúctil para silício mostrou que o comportamento dúctil desse material não está diretamente relacionado ao movimento de linhas de discordâncias. Observou-se que o regime dúctil decorre de uma transformação de fase induzida por pressão/tensão impostas pelo contato da aresta de corte da ferramenta de diamante com o material. A camada amorfa no Si foi estimada como sendo da ordem de 20-50 nm, semelhante ao GaAs analisado através de espectroscopia Raman.

A remoção dúctil de material na usinagem do silício pode envolver dois diferentes, porém simultâneos, processos: formação de lamelas decorrentes de cisalhamento na região primária de cisalhamento e um processo similar a extrusão.

A formação de estrutura lamelar por cisalhamento deve ocorrer nas imediações do centro da ferramenta por causa da estrutura amorfa do cavaco. As lamelas são consideradas indicativas de cisalhamento localizado sob elevada deformação e taxas de deformação. (Black 1972, Morris et al. 1995).

O mecanismo relacionado ao processo de extrusão é atribuído ao cavaco apresentando dois aspectos diferentes, halo difuso do padrão de difração de elétrons (referente a fase amorfa) e pontos de difração, que estão relacionados a presença de material cristalino remanescente.

O mecanismo de extrusão é atribuído a uma transformação incompleta da fase cristalina comprimida em um meio amorfo, decorrente da redução nas tensões, ocorrendo na interface aresta de corte/material.

Os danos subsuperficiais induzidos pela usinagem são destrutivos porém passíveis de serem recuperados através de tratamento térmico de recozimento.

Embora o recozimento, a temperaturas em torno 600 °C, pode parcialmente restaurar a desordem estrutural da matriz de GaAs, ela produz um desordem química na qual arsênio cristalino forma-se nas imediações das superfície.

Uma implicação importante destes resultados é que o uso de ferramentas de diamante para gerar microranuras mais profundas em cristais semicondutores, tipicamente exigidas para MEMS e ou dispositivos microfluidicos poderia ser tentado com maior probabilidade de sucesso. Para isso, deve-se considerar pelo lado do cristal semicondutor o valor da pressão de transição e pelo lado da usinagem, ferramentas mais afiadas e geometria negativa do ângulo de saída para cristais com elevada pressão de transição. Com relação às condições de usinagem, devem-se lembrar que quanto maior a pressão de transição menor deve ser a espessura de corte do cavaco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASPINES, D.E., STUDNA, A.A., Phys. Rev. B 27, 985 (1983).
- ANASTASSAKIS E. AND LIAROKAPIS, E. J. Appl. Phys. **62**, 3346; 1987.
- ANASTASSAKIS, E. J. Appl. Phys. **86**, 249; 1997.
- ANASTASSAKIS, E., J. Appl. Phys. **86**, p.249, 1999.
- ALEXANDER, H., HAASEN, P., "Dislocations and plastic flow in the diamond structure", Solid State Physics, Vol. 22, p.27-156, 1968. 1999.
- BHUSHAN, B., KOINKAR, V.N., "Nanoindentation measurement using atomic force microscope", Appl. Phys. Lett., Vol. 64(13):1653-1655, March 1994.
- BHUSHAN, B., LI, X., "Micromechanical and tribological characterization of doped single crystal silicon and polysilicon films for microelectromechanical systems devices", J. of Mater. Res., Vol.12(1): 54-63, Jan. 1997.
- BIFANO, T., DOW, T.A, SCATTERGOOD, R.O, "Ductile Regime Grinding: A new Technology for Machining Brittle Materials", Trans. ASME, J. of Engg. for Ind., Vol.113, pp. 184-189, 1991.
- BISMAYER, U., BRINKSMEIER, E., GÜTTLER, B., SEIBT, H., MENZ, C., "Measurement of sub surface damage in silicon wafers", Prec. Engg., Vol. 16(2):139-144, April 1994.
- BLACK, J.T. 1972, *J. of Engg. for Ind., Trans. ASME, Series B*, 94, 307.
- BLACK, J.T. "Flow stress model in metal cutting", Trans. ASME, J. of Engg. for Industry, Vol. 101, pp. 403-415, Nov. 1979.
- BLAKE, P.N., "Ductile-regime turning of Ge and Si", PhD. Thesis, North Carolina State, Raleigh, N.C., 1988.
- BLAKE, P.N., "Ductile-regime machining of Ge and Si", J. Am. Ceram. Soc., Vol.73(4):949-957, 1990.
- BLACKLEY, W.S., SCATTERGOOD, R.O., " Crystal orientation dependence of machining damage - Stress model" J. Am. Ceram. Soc., Vol.73 (10):3113-3115, 1990.

BLACKLEY, W.S., SCATTERGOOD, R.O., "Ductile-regime machining model for diamond turning of brittle materials", *Precision Engg.*, Vol. 13(2):95-103, April 1991.

BLACKLEY, W.S., SCATTERGOOD, R.O., "Chip topography for ductile regime machining of Ge", *J. of Engg. for Industry*, Vol.116(2):263-266, May 1994.

BOERCKER, D.B., BELAK, J., STOWERS, I.F., DONALDSON, R.R., SIEKHAUS, W.J., "Simulation of diamond turning of silicon surfaces", *Seventh ASPE Annual Meeting*, pp.45-48, 1992.

BOWDEN M. AND GARDINER, D. J., *Appl. Spectrosc.* **51**, 1405; 1997.

BRINKSMEIER, E., "State-of-the-Art of Non-Destructive Measurement of Sub-Surface material Properties and Damages".*Precision Engineering*, Vol. 11(4):211-224, Oct. 1989.

BRINKSMEIER, E., RIEMER, O., "Measurement of optical surface generated by diamond turning". *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, Vol. 38(5-6):699-705, 1998.

BUNDY, F. P. *J. Chem. Phys.*, Vol. 41, p.3809, 1964.

CAHN, R. W., "Metallic solid silicon", *Nature*, Vol. 357, pp.645-646, 1992

CALLISTER, W.D., "Materials Science and Engineering - an Introduction", 3rd edition, John Wiley & Sons, 811p. 1994.

CALLAHAM, D.L., MORRIS, J.C., "Extent of phase transformations in Si hardness indentations", *J. Mater. Res.*, Vol.7(7):1614-1617, July 1992.

CANNON, J.F., "Behavior of the Elements at High Pressure", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 3(3):pp. 781-818, 1974.

CARLSON D.E., WRONSKI, C.R., "Topics in Applied Physics", vol. 36, pp. 287 - Edited by M.H.Brodsky, Springer-Verlag, New York (1979).

CASTAING, J., VEYSSIÈRE, P., KUBIN, L.P., RABIER, J., "The plastic deformation of silicon between 300°C and 600°C", *Phil. Mag. A.*, Vol. 44(4):1407-1413, 1981.

CERDEIRA, F. BUCHENAUER, C. J. POLLAK, F. H. AND CARDONA, M.; *Phys. Rev. B*; **5**, 580, 1972.

CHAO, C-L., "Investigation on the machining of glasses and other normally brittle

materials in the ductile regime" PhD thesis, Cranfield Institute of Technology, School of Industrial and Manufacturing Science, 203p., 1992.

CHIANG, S.S., MARSHALL, D.B., EVANS, A.G., "The response of solids to elastic/plastic indentation- I Stresses and Residual Stresses", J. Appl. Phys. Vol.53 (1):298-311, Jan. 1982.

CHIANG, S.S., MARSHALL, D.B., EVANS, A.G., "The response of solids to elastic/plastic indentation- II Fracture initiation", J. Appl. Phys. Vol.53 (1):312-317, Jan. 1982.

CLARKE, D.R., KROLL, M.C., KIRCHNER, COOK, R.F., HOCKEY, J. "Amorphization and conductivity of Si and Ge during indentation", Phys. Rev. Lett., 60(21): 2156-2159, May 1988.

CLARYSSE, T., De Wolf, P., Bender, H., Vandervorst, W., "Recent insights into physical modeling of the spreading resistance point contact" J. Vac. Sci Technol., Vol.B14(1), pp.358368, 1996.

CLERC, D.G., "Mechanical Hardness: atomic-level calculations for diamond like materials", J. Mater. Sci. Lett., 17, pp.1461-1462, 1998.

DE WOLF, Semicond. Sci. Technol. 2, 139, 1996.

DE CHIFFRE, L., HANSEN, H.N., BRONSTEIN, A., Investigation on the surface topography in polishing using atomic force microscope, Annals of the CIRP, vol.45, n. 1, 1996, pp.523-528.

DUDUCH, J.G., "Some critical aspects of machine design and performance for the machining of brittle materials". PhD thesis, Cranfield Institute of Technology, School of Industrial and Manufacturing Science, 168p., 1993.

EBRAHIMI, F., KALWANI, L., "Fracture anisotropy in silicon single crystal " Mat. Sci. And Engg. A, 268, PP.116-126, 1999.

FANG, F.Z., "Nano-turning of single crystal silicon" J. Mat. Proce. Technol., 82, pp.95-101, 1998.

GERK, A. P., TABOR, D., "Indentation hardness and semiconductor-metal transition of germanium and silicon", NATURE, Vol.271, p.732-733, Feb. 1978.

- GILMAN, J.J., "Escape of Dislocation from Bound States by Tunneling", J. of Appl. Phys., Vol. 39 (13): 6086-6090, Dec. 1968.
- GILMAN, J.J., "Insulator-metal transitions at microindentations", J. Mater. Res. Vol. 7 (3):535-538, Mar 1992.
- GILMAN, J.J. , 1993, *Phil. Mag. B*, **67**, 207.
- GIOVANOLA, J.H., FINNIE, I., "On the machining of glass" J. Mater. Sci., Vol.15, pp.2508-2514, 1980.
- GLARDON, R.E., FINNIE, I., "Some observations on the wear of single point diamond tools used for machining glass", J. of Mater. Science, Vol. 16, pp. 1776-1784, 1981.
- GOGOTSI, Y, BAEK, C.,KIRSCHT, F., 1999, *Semicond. Sci. and Technol.*, **14**, 936.
- GOGOTSI, Y, ZHOU, G., KU, S. S., CETINKUNT; S., 2001, *Semicond. Sci. and Technol.*, **16**, 345.
- GRIDNEVA, I.V., MILMAN, Y.V., TREFILOV, M., "Phase transformation in diamond-structure crystals during hardness measurements", *Phys. Status Solidi A*, **14**, p. 177, 1972.
- GUPTA, M.C. , RUOFF, A.L., "Static Compression of Silicon in the [100] and in the [111] directions" *J.Appl.Phys.*, Vol. 51 (2): 1072 -1075, Feb. 1980.
- HIATT, G.D., STRENKOWSKI, J.S., "Fracture mechanics applied to the ductile machining of brittle materials" Sixth ASPE Annual Meeting, pp.29-32, 1991.
- Hirsh, P.B, Roberts, S.G.,Samuels, J., "The brittle-ductile transitions in silicon- II Interpretation", *Proc. Royal Soc. London A* 421, pp. 25-53, 1989.
- HU, J.Z., MARKLE, L.D., MENONI, C.S., SAPAIN, I.L., "Crystal data for high-pressure phases of silicon", *Phys. Rev. B.*, Vol. 34(7): 4679-4684, Oct. 1986.
- HULL, D. "Introduction to dislocations", 2nd ed., Pergamon Press, 271p. 1975
- INAMURA, T., SHIMADA, S., TAKEZAWA, N., NAKAHARA, N., "Brittle/ductile transition phenomena observed in computer simulation of machining defect free monocrystalline silicon", *Annals of the CIRP* Vo. 46(1):31-34, 1997.

ICHIDA, Y., KISHI, K., SATO, H., Nanotopography of ultraprecise ground surface of fine ceramics using atomic force microscope, *Annals of the CIRP*, vol.42, No. 1, 1993, pp.647-650.

JAMEISON, J.C., "Crystal sutructures at high pressures of metallic modifications of Si and Ge", *Science*, Vol.139, 762-764, Feb. 1963.

JASINEVICIUS, R.G., SANTOS, F.J., PIZANI, P.S., DUDUCH, J.G., PORTO, A J.V., 2000a, *J. Non Crystal. Solids*, 272, 174.

JASINEVICIUS, R.G., PIZANI, P.S., DUDUCH, J.G., 2000b, *J. Mater. Res.*, **15**, 1688.

JAYARAMAN, A. KLEMENT, W., KENNEDY, G.C., "Melting and polymorphism at high pressures in some group IV elements an III-V compounds with the diamond/zincblend structure" *Phys. Rev.*, 130(2):540-547, 1963.

JEYNES, C. PUTTICK, K. E., WHITMORE, L.C. , GÄRTNER, K., GEE, A . E. , MILLEN, D.K., WEBB, R.P., PEEL, R.M.A AND SEALY, B.J., "Laterally resolved crystalline damage in single point diamond turned silicon", *Nuclear Instruments & Methods In Phys. Research: Section B - Beam Interactions with Material and Atoms* , Vol. 118(1-4) 431-436, Sept. 1996.

JOHANSSON, S., SHWEITZ, J-A., "Contact damage in single crystal silicon investigated by cross sectional transmission electron microscopy", *J Am. Ceram. Soc.*, 71(8):617-623, 1988.

JOHANSSON, S., SHWEITZ, J-A., LAGERLÖF, K.P.D., "Surface defects in polished silicon studied by cross sectional transmission electron microscopy", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(7):1136-1139, 1989.

JOHNSON, K.L., "The correlation of indentation experiments", *J. Mech Phys. Solids*, Vol. 18, pp.115-126, 1970.

JOHNSON, O.W., "Damage produced in Ge at room temperature by indentation", *J. Appl. Phys.*, Vol. 37(7): 2521-2526, June 1966.

KALLMAN, J. S. HOOVER, W. G. HOOVER, C. G. DE GROOT, A. J. LEE, S. M.; F. WOOTEN, *Phys. Rev. B* **47**, 7705; 1993

KAILER, A., GOGOTSI, Y. G., NICKEL, K.G., "Phase transformations of silicon caused by contact loading" *J.Appl.Phys.*, Vol. 81 (7): 3057 -3063, April 1997.

KENDALL, K., "Complexities of compression failure", *Proc. of Royal Soc. London A*.361, pp.245-263, 1978.

KOINKAR, V.N., BHUSHAN, B., "Scanning and transmission electron microscopies of single crystal silicon microworn/machined using atomic force microscopy", *J. Mater. Res.*, Vol. 12(12): 3219-3224, Dec. 1997.

KOMANDURI, R., L:UCCA, D.A, TANI, Y., "Technological Advances in Fine Abrasive Processes" *Annals of the CIRP*, Vol. 46(2):545-596, 1997.

KOMANDURI, R., CHANDRASEKARAN, N., RAFF, L.M., "Effect of tool geometry in nanometric cutting: a molecular dynamics simulation approach" *Wear*, 219, pp.84-97, 1998.

KOMANDURI, R., CHANDRASEKARAN, N., RAFF, L.M., *Phil. Mag. B*, **81**, 1989; 2001.

KUNZ, R.R., CLARK, H.R., NITISHIN, P.M., ROTHCHILD, M., AHERN, B.S., "High Resolution Studies of Crystalline Damage Induced by Lapping and Single-Point Diamond Machining of Si(100)", *J. of Mater. Res.*, Vol. 11(5): 1228-1237, May 1996.

LANDA, G. Software developed by G.Landa, from Laboratoire de Physique des Solides, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France 1993.

LAWN, B.R., WILSHAW, R., "Review - Indentaion fracture: principles and applications", *J. of Materials Science*, Vol. 10, pp.1049-1080, 1975.

LAWN, B.R., EVANS, A.G., "A model for crack initiation in elastic/plastic indentaion fields", *J. of Materials Science*, Vol. 12, pp.2195-2199, 1977.

LOUDON, R., *Adv. Phys.*, **13**, 423 (1964).

LUCAZEAU, G., ABELLO, L., "Micro-Raman analysis of resifual stresses and phase transformations in crystalline silicon under microindentation", *J. Mater. Res.*, Vol. 12(9): 2262-2273, 1997.

MARSH,D.M., *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, Vol.279, p.420, 1964.

MARSHALL, D.B., EVANS, A.G., YAKUBI, K.B.T., TIEN, J.W., KINO, G.S., "The nature of machining damage in brittle materials", Proc. Royal Soc. London A 385, pp. 461-475, 1983.

MARSHALL, D.B., LAWN, B.R., "Residual stress effects in sharp contact cracking" J. Mater. Science, 14, pp.2001-2012, 1979.

MINOWA, K., SUMINO, K., "Stress-Induced amorphization of a silicon crystal by mechanical scratching", Phys.Rev. Letters, Vol. 69(2): 320-322, July 1992.

MINOMURA, S., DRICKAMER, H.G., "Pressure-induced phase transformations in Si, Ge, and some III-V compounds", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 23, pp.451-456, 1962.

MORITA, N., YOSHIDA, Y., "Brittle-Ductile Transition and its Control in Machining of Monocrystal Silicon", J. of the Ceram. Soc. of Japan, Int. Edition Vol. 102, pp.1139-1143, Dec. 1994.

MORRIS, J.C., CALLAHAM, D.L., "Origins of the ductile regime in low load scratching in Si", J. Mater. Res., Vol.9(11):2907-2913, Nov.1994.

MORRIS, J.C., CALLAHAM, D.L., KULIK, J., PATTEN, J.A., SCATTERGOOD, R.O. "Origins of the ductile regime in single point diamond turning of semiconductors", J. Am. Ceram. Soc., 78(8):2015-2020, 1995.

OLIVER, W.C. PHARR, G.M., "An improved technique for determining hardness and plastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", J.Mater. Res., Vol.7(6): 1564-1583, June 1992.

PAGE, T.F., OLIVER, W.C., MCHARGUE, C.J., "The deformation behavior of ceramic crystals subjected to very low load (nano) indentation", J. Mater. Res. Vol.7(2): 450-471, Feb. 1992.

PETHICA, J.B., HUTCHINGS, R., OLIVER, W.C., "Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm", Phil. Mag. A, Vol. 48(4):593-606, 1983.

PHARR, G.M., OLIVER, W.C., CLARKE, D.R., 1989, "Hysteresis and discontinuity in the indentation load displacement behavior of silicon" Scripta Metall., Vol.23 (11):1949-1952, 1989.

- PHARR, G. M., OLIVER, W.C., HARDING, D.S., "New evidence for pressure induced phase transformation owing indentation of silicon", *J. Mater. Res.*, Vol. 6, pp.1129-1130, 1991.
- PHARR, G.M., OLIVER, W.C., COOK., R.F., KIRCHNER, P.D., KROLL, M.C., DINGER, T.R., CLARKE, D.R., "Electrical resistance of metallic contacts on silicon and germanium during indentation", *J.Mater. Res.*, 7(4): 961-972, 1992.
- PINEL, S. TASSELLI J., BAILBE, J. P. MARTY, A. PUECH, P. AND ESTEVE, D.; *J. Micromech. Microeng.* 8, 338; 1998.
- PIZANI, P.S., JASINEVICIUS, R.G., DUDUCH, J.G., PORTO, A J.V. "Ductile and Brittle damage in single point diamond turned silicon probed by Raman scattering", *Journal of Materials Science Letters*, 18, 1185-1187, 1999.
- PUECH, P. DARAN, E. LANDA, G. CARLES, R. PIZANI, P. S., D FONTAINE, C.; *J. Appl. Phys.* 77, 1126, 1995.
- PUTTICK, K.E., SHAHID, M.A., HOSSEINI, M.M., "Size effects in abrasion of brittle materials", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 12, pp. 195-202, 1979.
- PUTTICK, K.E., SHAHID, M.A, "Room temperature slip in silicon foils", *Phys. Status Solidi A*, Vol. 59, pp.K5-K8, 1980a.
- PUTTICK, K.E., HOSSEINI, M.M., "Fracture by a pointed indenter on near (111) silicon", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 13, 875-880, 1980b.
- PUTTICK, K.E., "The correlation of fracture transitions" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 13, 2249-2262, 1980c.
- PUTTICK, K.E., RUDMAN, M.R., SMITH, K.J., FRANKS, A., LINDSEY, K., "Single-point diamond machining of glasses", *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, Vol.426, p.19-30, 1989.
- PUTTICK, K.E., FRANKS, A., "The physics of ductile-brittle machining transitions: single point theory and experiment" *Jap. Soc. Prec. Engg.*, Vol. 56 (5):12-16, 1990.
- PUTTICK, K.E., JEYNES, C., RUDMAN, M., GEE, A.E., CHAO, C.L., "Surface damage in nanomachined silicon" , *Semicond. Sci. Technol.*, Vol.7, p.255-259, 1992.

PUTTICK, K.E., WHITMORE, L. C., GEE, A.E., CHAO, C.L., "Transmission electron microscopy of nanomachined of silicon crystals". *Phil. Mag. A*, , Vol.6991-103, 1994.

PUTTICK, K.E., WHITMORE, L. C., GEE, A.E., CHAO, C.L., "Energy Scaling transitions in machining of silicon by diamond". *Tribology International*, Vol. 28(6):349-355, Sept.1995.

RICHTER, H., WANG, Z.P., LEY, L., *Solid State Commun.*, **39**, 625 (1981).

ROBERTS, S.G., PIROUZ, P., HIRSH, P.B., "Dopping effects on indentation plasticity and fracture in geramnium", *J. Mater. Sci.* , Vol. 20, pp. 1739-1747, 1985.

SAMITSU, Y., "A study of silicon-wafer surface evaluation using atomic force microscopy" *Nanotechnology*, 4, pp.236-241, 1993.

SAMUELS, J., ROBERTS, S.G., "The brittle-ductile transitions in silicon- I Experiments Interpretaion", *Proc. Royal Soc. London A* 421, pp. 1-23, 1989.

SHAW, M.C., *Metal Cutting Principles*, Clarendon Press, Oxford, 1984, Reprinted 1986, 593p.

SHEN H., POLLAK, F.H., *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 692 (1984).

SHEN, T.D., KOCH, C.C., MCCORMICK, T.L., NEMANICH, R.J., HUANG, J.Y, HUANG, J.G., "The Structure and Property characteristics of amorphous/nanocrystalline silicon produced by ball milling", *J. Materials Research*, Vol. 10(1):139-148, Jan. 1995.

SHIBATA, T., ONO, A. KURIHARA, K., MAKINO, E., IKEDA, M., "Cross-section transmission electron microscope observations of diamond turned single crystal Si surfaces", *Appl. Phys. Lett.* Vol.65 (20): 2553-2555, Nov. 1994.

SHIBATA, T., FUJII, S., MAKINO, E., IKEDA, M., "Ductile-regime turning mechanism of single crystal Si", *Prec. Engg.*, Vol.18 (2/3):129-137, April/May 1996.

SHIMADA, S., IKAWA, N., INAMURA, T., TAKEZAWA, N., OHMORI, H., SATA, T. "Brittle-ductile transition phenomena in microindentation and micromachining" *Annals of the CIRP*, Vol. 44(1):523-526, 1995.

- SHINOMURA, O., MINOMURA, S., SAKAI, S., ASAUMI, K., TAMURA, K., FUKUSHIMA, J., ENDO, H., "Pressure-induced semiconductors-metal transitions in amorphous Si and Ge" *Philos.Mag.A*, 29(3): 547-558, 1974.
- STUDMAN, C.J., MOORE, M.A., JONES, S.E., "On the correlation of indentation experiments", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 10, p.949-962, 1977.
- SUZUKI, T., OHMURA, T., "Ultramicroindentation of silicon at elevated temperatures", *Phil. Mag. A*, Vol. 74(5):1073-1084, 1996.
- TANIKELLA, B.V., SOMASEKHAR, A .H., SOWERS, A . T., R. J.NEMANICH, SCATTERGOOD, R.O., "Phase transformations during microcutting tests on silicon", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.69(19):2870-2872, 1996.
- TIDWELL, M., SCATTERGOOD, R.O., "Analysis and modeling of diamond turning of brittle materials", *Proc. of the 6th ASPE, Annual Conference*, Santa Fe, NM, USA, pp.112-115, 1991.
- UEDA, K., SUGITA, T., HIRAGA, H., "A J-Integral approach to material removal mechanism in microcutting of ceramics", *Annals of the CIRP*, Vol. 40 (1):61-64, 1991.
- UEDA, K., MANABE, K., "Chip formation mechanism in microcutting of an Amorphous Metal", *Annals of the CIRP*, Vol. 41 (1):129-132, 1992.
- VENKATESH, V.C., INASAKI, I., TOENSHOF, H.K., NAKAGAWA, T., MARINESCU, I.D., "Observation on polishing and ultraprecision machining of semiconductors substrate materials", *Annals of the CIRP*, Vol. 44(2):611-618, 1995.
- VENKATESH, V.C., FANG, F, CHEE, W.K. "On Mirror Surfaces Obtained with and Without Polishing", *Annals of the CIRP*, Vol. 46(1):505-508, 1997.
- WALLS, M.G., CHAUDHRI, M.M., TANG, T.B., "STM profilometry of low load Vickers indentations in a silicon crystal" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25, pp.500-507, 1992.
- WEINTORF, R.H, KASPER, J.S., "Two new forms of Si", *Science*, Vol. 139, p.338-339, 1963.
- WECK, M., FISHER, S., VOS, M., "Fabrication of microcomponents using ultraprecision machine tools", *Nanotechnology*, Vol.8, pp.145-148, 1997.

WHITE, G.S., FREIMAN, S.W., FULLER, E.R., BAKER, T.L. "Effects of crystal bonding on brittle fracture" J. Mater. Res., Vol.3(3):491-497, May/Jun. 1988.

WICKBOLDT, P., ANASTASSAKIS, E., SAUER R., CARDONA, M., Phys. Rev. B **35**, 1362 (1987).

WILKS, E.M., WILKS, J., "The resistance of diamond to abrasion". J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 5, 1902-1919, 1972.

WORTMAN, J.J., EVANS, R.A., "Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio in Si and Ge", J. of Appl. Phys., Vol. 36(1):153-156, 1965.

WU, Y. Q., SHI, G.Y., XU, Y.B. 1999, J. Mater. Res. **78**, 2399.

YOSHIOKA, M., "Plastically deformed region around indentations on silicon single-crystal" J. of Appl. Phys., Vol. 76(12): 7790-7796, 1994.

YU, J., HOU, L., MA, W.S., CAO, J.L., YU, J.Y., YAO, J.E., Nanometer characterization of single point diamond-turned mirrors on the micrometer and submicrometer scale", J. of Vacuum Sci. & Technol. B, Vol. 12(3) 1835-1838, May-June 1994

ZHANG, L., MAHDI, M., "The plastic behaviour of silicon subjected to micro-indentation", J. Materials Sci., Vol. 31, pp.5671-5676, 1996.

ZHANG, L., TANAKA, H., "Atomic scale deformation in silicon monocrystalline induced by two-body and three-body contact sliding", Tribol. Int., Vol. 31 (8):425-433, 1998.

ZHAO, X., BHUSHAN, B., "Material removal mechanisms of single crystal silicon on nanoscale and at ultralow loads" Wear, 223, pp.66-78, 1998.

ZWICK A., CARLES, R., Phys. Rev., **48**, 6024 (1993).