



## RELAÇÃO ENTRE A TRANSFORMAÇÃO DE FASE E A DEFORMAÇÃO PLÁSTICA EM SILÍCIO ESTUDADA ATRAVÉS DE MICROINDENTAÇÃO E ESPECTROSCOPIA RAMAN

### **R. G. Jasinevicius**

Sociedade Educacional de Santa Catarina – Instituto Superior de Tecnologia – Centro de Mecânica de Precisão de Joinville [rgvicius@sociesc.com.br](mailto:rgvicius@sociesc.com.br) –Joinville – SC – Brasil

### **J.G. Duduch, C. R. Pagotto**

Departamento de Engenharia Mecânica - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo – [jgduduch@sc.usp.br](mailto:jgduduch@sc.usp.br), [pagottor@sc.usp.br](mailto:pagottor@sc.usp.br) - São Carlos - S.P. – Brasil

### **P.S. Pizani**

Departamento de Física - Universidade Federal de São Carlos – [dpsp@power.ufscar.br](mailto:dpsp@power.ufscar.br) - São Carlos - SP - Brasil

**Resumo.** Amostras de Si com orientação (100) foram torneadas com ferramenta de diamante sob condições de corte pelas quais o regime dúctil é obtido. O objetivo deste estudo é demonstrar que as propriedades mecânicas do silício usinado em regime dúctil são alteradas devido a transformação de fase induzida por pressão/tensão. Ensaios de microindentação antes e após o torneamento em regime dúctil foram realizados. Os resultados mostram que a microdureza do silício cristalino, para cargas diferentes, diminuiu após o torneamento em regime dúctil. Através de Espectroscopia Micro-Raman detectou-se alterações estruturais nas superfícies usinadas assim como no interior das microindentações das amostras polidas (Si-I). No ponto mais central da indentação foi detectado apenas silício amorfo. Além disso, o estado de tensão residual na superfície usinada e no interior das marcas foram estimados através de espectroscopia micro-Raman.

**Palavras-chave:** Microdureza, Torneamento de Ultraprecisão, Espectroscopia Raman, Silício Monocristalino

## 1. INTRODUÇÃO

Estudos utilizando indentação como técnica para medição de propriedades mecânicas de materiais frágeis, há muito tempo são realizados. A impressão de um indentador duro em uma superfície de um sólido dúctil como, por exemplo, materiais metálicos, produzirá uma deformação (indentação) permanente. A pressão média sobre a indentação 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). Sabe-se, entretanto, que a

deformação plástica em cristais semicondutores 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, isto é, nenhuma atividade de discordância ocorre. Por isso, o escoamento plástico no silício é considerado limitado devido ao início da fratura quando solicitado à temperatura ambiente (**Koinkar & Bhushan, 1997**).

Recentemente, porém, descobriu-se através de técnicas microindentação, riscamento e processos de usinagem, que o silício apresenta uma plasticidade anômala à temperatura ambiente. Isto foi atribuído a 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 indentação 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 indentação do silício seria fortemente influenciada pela transformação de fase induzida por pressão a qual teria papel determinante nas medições de dureza. O regime dúctil observado durante a usinagem de cristais semicondutores, tais com silício e germânio, é interpretado como sendo resultante de uma transformação de fase induzida por pressão/tensão de silício cristalino (Si-I) para uma fase intermediária metálica (Si-II) durante o corte e “*retro-transformando*” para uma fase meta-estável amorfa de silício (Si-III) após o corte.

As pressões necessárias para disparar a transformação do estado semiconductor para metálico depende da natureza do estado de tensão. No silício, a transformação sob condições puramente hidrostáticas ocorrem em faixas que vão de 11.3 - 12.5 GPa (**Hu et al., 1986**). Sob essa pressão, a estrutura cúbica do monocristal de silício (Si-I) transforma-se para uma estrutura mais densa de  $\beta$ -estanho Si(II), 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. A transição de Si-II para Si-III ocorreria a 7.5 – 9.0 GPa.

**Callaham & Morris(1992)** realizaram estudos através de MET sobre indentações em Si utilizando pequenas indentações com indentador Berkovitch. Extrusões dúcteis proeminentes nas bordas das indentações foram detectadas. Para a faixa de cargas aplicadas (1 g – 2g), a vista plana feita através de microscopia eletrônica de transmissão não apresentou nenhum sinal de discordâncias. As extrusões e o interior da indentação eram amorfos. **Callaham & Morris (1992)** observaram, também, que no interior da marca deixada pelo indentador havia grãos muito pequenos que correspondiam a silício policristalino com estrutura cúbica do diamante. Estes pequenos cristais, observados sobre as bordas da indentação apresentavam-se aleatoriamente orientados e envoltos em uma matriz totalmente amorfa. Estudos com Espectroscopia Micro-Raman têm demonstrado que essa técnica pode ser aplicada com sucesso para o estudo do estado estrutural do material após a microindentação (**Puech et al. 2000**). Nesse estudo, o campo de tensão ao redor da microindentação com ponta piramidal Vickers foi mapeado.

O objetivo deste estudo é demonstrar que as propriedades mecânicas do silício usinado em regime dúctil são alteradas devido a transformação de fase induzida por pressão/tensão. Amostras de silício monocristalino foram usinadas sob condições que permitiram obter o regime dúctil e formar superfícies livres de defeitos. Ensaios de microindentação antes e após o torneamento em regime dúctil foram realizados.

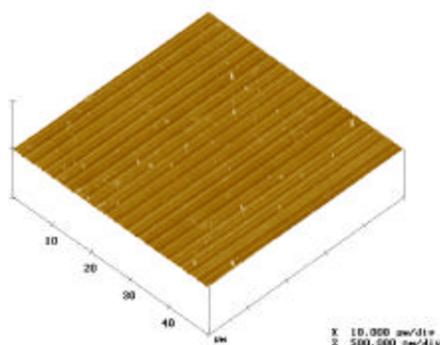
Espectroscopia Micro-Raman foi utilizada para detectar alterações estruturais nas amostras indentadas e usinadas.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

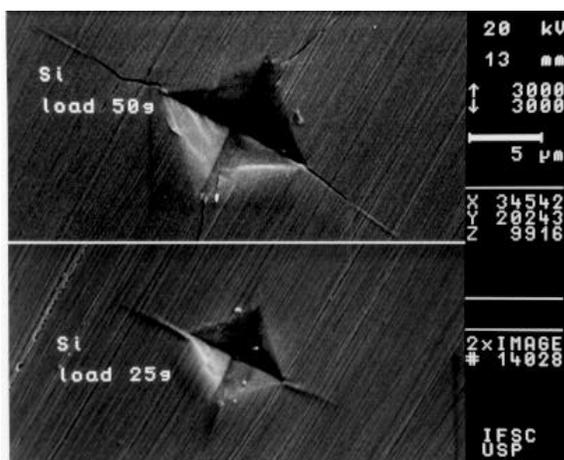
Lâminas de silício monocristalino (100) polido com grau óptico (dopado tipo p) clivados na forma quadrada, com dimensões de 12 mm x 12 mm, foram utilizadas para os testes de microindentação. Os testes foram realizados tanto na amostras usinada em regime dúctil como no substrato polido. Foi utilizado um micrindentador marca BUEHLER MMT-3 com ponta Vickers (piramidal). A ferramenta utilizada para usinagem e as condições de corte utilizadas estão descritas na Tabela 1. A Figura 1 mostra uma imagem tridimensional da superfície usinada feita através de um microscópio de força atômica marca DIGITAL (Nanoscope IIIa). O equipamento para realização de Espectroscopia Micro Raman foi um DILLOR XY, utilizando linha 488.0 nm, de Laser de Argônio, como luz excitadora. As indentações utilizadas para análise foram as com carga de 50g devido à facilidade de observação e maior área para análise. A Figura 2 mostra imagens feita através de microscopia eletrônica de varredura das marcas deixadas pelo indentador em amostras polidas com cargas de 25 g e 50 g.

**Tabela 1.** Condições de corte usadas para amostra torneada em regime dúctil.

Condições de Usinagem	Dimensões
Raio de Ponta (mm)	0.7
ângulo de Saída (°)	-25
Ângulo de Folga (°)	12
Rotação do eixo árvore (rpm)	1000
Velocidade de avanço (mm/min)	2.5
Profundidade de corte ( $\mu\text{m}$ )	10



**Figura 1.** Imagem tridimensional da amostra de silício (100) tipo p usinada em regime dúctil; obtida através de Microscopia de Força Atômica (AFM).



**Figura 2.** Micrografia feita através de Microscópio eletrônico de Varredura mostrando as marcas das indentações feitas com cargas 50 g (imagem superior) e 25 g (imagem inferior).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados de testes de microindentação realizados tanto em amostras polidas como torneadas (usinadas). Os resultados de Dureza Vickers, para diferentes cargas aplicadas na superfície polida de silício (como recebida) e torneada (avanço de 2.5  $\mu\text{m}/\text{rev}$  e 10  $\mu\text{m}$  profundidade de corte), são diferentes. No caso da superfície torneada os valores de dureza apresentam-se sempre inferiores aos valores de dureza da superfície polida. A dureza da superfície usinada são menores, comparativamente à amostra 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  $\beta$ -Sn (Si-II). Os valores obtidos para amostra usinada encontram-se dentro da faixa determinada para silício amorfo. Isto pode ser considerado um fato muito interessante, uma vez 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.

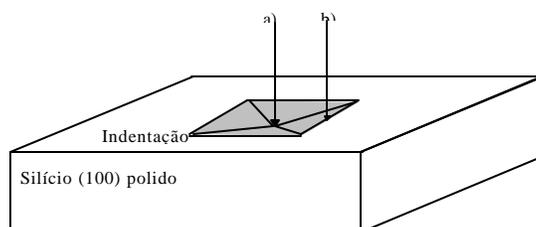
**Tabela 2.** Resultados de dureza Vickers obtidos através dos testes de microindentação da amostra polida e da amostra usinada.

Carga (g)	Hv	Hv
	( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) <b>Polida</b>	( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) <b>Usinada</b>
10	1243.4	912.6
25	1112.0	913.1
50	1004.4	975.3
100	1033.9	946.4

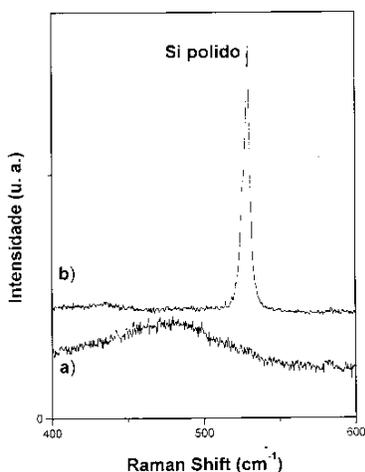
A Figura 4 mostra uma representação esquemática das posições referentes aos pontos onde foram colhidos espectros de Micro-Raman na amostra polida e indentada. A Figura 5 apresenta os

espectros Raman da duas posições mostradas na Figura 4. O espectro na Figura 5a) equivale a posição central da indentação onde não foi possível detectar nenhum traço de material cristalino, somente amorfo. Isso está representado no espectro pelo ponto mais alto centrado em  $470\text{ cm}^{-1}$  que é o pico característico de silício amorfo. Por outro lado, a Figura 5b) mostra o espectro obtido a  $6\text{ }\mu\text{m}$  de distância do ponto central da indentação.

Da mesma forma, a Figura 6 mostra uma representação esquemática de uma amostra de silício usinada e indentada. As posições a), b), c) e d) referem-se aos pontos onde foram colhidos espectros de micro-Raman. A Figura 7 apresenta os espectros Raman das quatro posições mostradas na Figura 6. O espectro da Figura 7 a) representa a posição central da indentação onde não foi possível detectar traços de material cristalino, somente amorfo. Isso está representado no espectro pelo ponto mais alto centrado em  $470\text{ cm}^{-1}$  que é o pico característico de silício amorfo. Por outro lado a Figura 7 b) mostra o espectro obtido na borda da indentação. Nesse ponto o material ainda apresenta um espectro centrado em  $470\text{ cm}^{-1}$ , porém existe um pico centrado em torno de  $521.6\text{ cm}^{-1}$  que se refere a silício cristalino. Observa-se através do espectro da Figura 7 c), que a  $20\text{ }\mu\text{m}$  de distância do ponto da indentação 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 7 d), obtido a  $40\text{ }\mu\text{m}$  de distância do ponto da indentação, mostra que a superfície usinada encontra-se amorfizada.



**Figura 4.** Localização dos pontos onde foram feitos os espectros de Micro Raman da amostra de silício polida. a) centro da indentação, b) borda da marca.

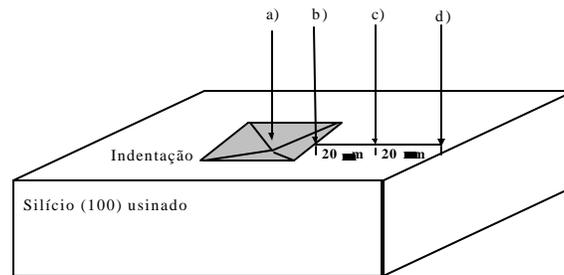


**Figura 5.** Espectros de micro Raman obtidos na amostra polida e indentada; a) espectro no interior da marca de indentação e, b) fora da marca de indentação.

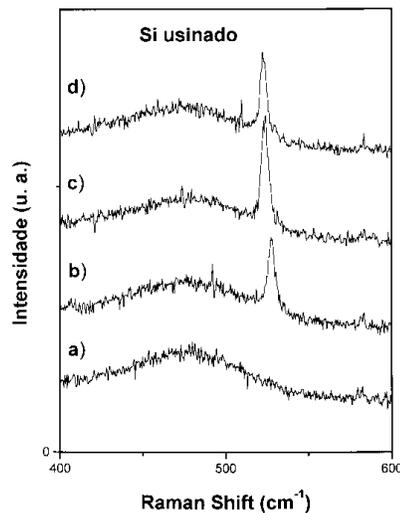
Os espectros obtidos carregam informações interessantes sobre o estado de tensão nas superfícies causados ora pela indentação, ora pela conjugação da usinagem mais a indentação. O que pode-se concluir a partir destes espectros é que conforme o espectro se afasta do ponto central da indentação, onde apenas uma fase amorfa é detectada, é possível detectar um tensão residual compressiva detectado no espectro através do deslocamento para direita do pico característico de silício ( que é de  $521.6 \text{ cm}^{-1}$ ). Este valor pode ser calculado através da expressão proposta por **Weinstein & Piermarini (1975)**, dada por :

$$\bar{\omega} = \bar{\omega}_0 + 0.52 P \text{ (kbar)} \quad (1)$$

onde  $\bar{\omega}$  é a posição do pico característico ,  $\bar{\omega}_0$  é o pico característico do silício ( $521.6 \text{ cm}^{-1}$ ) e P é a tensão na superfície dada em kbar. (Para transformar para GPa deve-se dividir por 10 o valor encontrado). A tabela 3 mostra os valores de deformação residual obtidos através das Figuras 5 e 7.



**Figura 6.** Localização dos pontos onde foram feitos os espectros de Micro Raman da amostra de silício usinada. a) centro da indentação, b) borda da marca, c) 20 μm distante da borda, d) 40 μm distante da borda.



**Figura 7.** Espectros de micro Raman obtidos na amostra usinada e indentada; a) espectro do centro da indentação, b) espectro da borda da marca, c) espectro à 20  $\mu\text{m}$  distante da borda, d) espectro à 40  $\mu\text{m}$  distante da borda.

Tabela 3. Valores de tensão residual estimada, utilizando as Figuras 5 e 7, para silício (100) polido e usinado, respectivamente.

Posição	Tensão residual Si polido (GPa)	Tensão residual Si usinado (GPa)
(b)	1.6	1.3
(c)	-----	0.44
(d)	-----	0.15

O que se pode concluir 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 indentação em 20 e 40  $\mu\text{m}$  de distância, é possível detectar um decréscimo no “stress” residual na superfície. Esse valor é máximo na borda da indentação com 1.3 GPa e diminui para 0.15 GPa a 40  $\mu\text{m}$  de distância. Então, de acordo com o estudo realizado por **Lucazeou & Abello (1997)** observaram em microindentações em amostras polidas de silício, porém o nível de tensão residual medido atingem valores mais altos, na faixa de 5 - 10 GPa.

#### 4. CONCLUSÕES

Ensaio de microindentação em amostras de silício polida (*como recebida*) e amostras torneadas com ferramenta de diamante foram realizados.

A amostra usinada apresenta dureza menor. A diferença na dureza equivale a mesma diferença observada para o valor da pressão de transição do estado amorfo. Isso pode ser considerado uma evidência indireta de que o material sofreu uma transformação durante a usinagem. Portanto, a técnica de microindentação pode ser utilizada para medir as variações ocorridas em função da alteração estrutural causada pela transformação de fase,

Resultados Espectroscopia Micro Raman mostraram que há resquícios de cristalinidade no interior das indentações. Esse fato corrobora com o que é relatado na literatura (**Pizani et al., 1999; Jasinevicius et al. 2000**). Porém, o ponto mais central da indentação apresenta apenas silício amorfo.

Através da espectroscopia (micro) Raman foi possível medir o estado de tensão residual na superfície. As tensões altamente compressivas foram observadas no interior da amostra indentada. Além disso, a amostra usinada apresenta tensões residuais na superfície após a usinagem. As diferenças entre a tensão residual obtida no interior da marca de indentação na amostra usinada e na amostra polida apresenta diferença similar a diferença na dureza, ou seja, 20 %.

## *Agradecimentos*

R.G. Jasinevicius, J.G. Duduch gostariam de agradecer o suporte financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo FAPESP (Brasil). Os outros autores agradecem à CAPES e CNPq.

## **REFERÊNCIAS**

- Callaham, D.L., Morris, J.C., 1992, "Extent of phase transformations in Silicon hardness indentations", *J. Mater. Res.*, vol.7, n.7, pp.1614-1617.
- Gerk, A. P., Tabor, D., 1978, "Indentation hardness and semiconductor-metal transition of germanium and silicon", *NATURE*, vol.271, pp.732-733.
- Gilman, J.J., 1992, "Insulator-metal transitions at microindentations", *J. Mater. Res.* vol. 7, n.3, pp.535-538.
- Hu, J.Z., Markle, L.D., Menoni, C.S., Spain, I. L., 1986, "Crystal data for high-pressure phases of silicon", *Phys. Rev. B.*, vol. 34, n. 7, pp. 4679-4684.
- Jasinevicius, R.G., Santos, F. J., Pizani, P. S., Duduch, J.G. and Porto, A J.V., 2000, "Surface Amorphization in Diamond Turning of Silicon Crystal Investigated By Transmission Electron Microscopy", *J. of Non-Crystal. Solids.*, vol. 272, n.1-2, pp.174-179.
- Koinkar, V.N., Bhushan, B., 1997, "Scanning and transmission electron microscopies of single crystal silicon microworn/machined using atomic force microscopy", *J. Mater. Res.*, vol. 12, n. 12; 3219-3224.
- Lucazeau, G., Abello, L., 1997, "Micro-Raman analysis of residual stresses and phase transformations in crystalline silicon under microindentation", *J. Mater. Res.*, vol. 12, n.9, pp.2262-2273.
- Pizani, P. S., Jasinevicius, R.G., Duduch, J.G. and Porto, A J.V., 1999, "Ductile and Brittle damage in single point diamond turned silicon probed by Raman scattering", *J. of Mat. Sci. Lett.*, vol. 18, pp.1185-1187.
- Puech, P. Pinnel, S., Jasinevicius, R.G., Pizani, P.S., 2000, "Mapping the three-dimensional strain field around a microindentation on silicon using polishing and Raman Spectroscopy", *J. of Appl. Phys.*, vol. 88, n.8, pp.4582-4595.
- Suzuki, T., Ohmura, T, 1996, "Ultramicroindentation of silicon at elevated temperatures", *Phil. Mag. A*, vol. 74, n. 5, pp.1073-1084.
- Weinstein, B.A., Piermarini, G.J., 1975, "Raman scattering and phonon in Si and GaP at very high pressure" *Phys. Rev. B*, vol. 12, n. 4, pp.1171-1186.

***Abstract.** The objective of this work is to study structural alteration induced by machining in single crystal silicon. The technique used to probe structural alteration was Raman spectroscopy. The machined and unmachined samples were tested by means of microindentations. The indentation mark was probed by Raman scattering and is totally amorphous. The microhardness of the machined surface is smaller than the bulk silicon. The machined surface presented an amorphous phase with sign of crystalline silicon. However, the*

*difference in microhardness corroborates well with the transition pressure value for both crystal and amorphous state.*

**Keywords:** *Microhardness, Ultraprecision Machining, Raman Spectroscopy, Monocrystalline Silicon*