

# METALOGRAFIA DE MONOCRISTAIS PUROS <sup>(1)</sup>

Eng. GEORGES SOARES DE MORAES <sup>(2)</sup>

## RESUMO

*Descreve princípios e técnicas da metalografia dos monocristais. É feita distinção entre os reagentes de ataque, preferenciais e não-preferenciais, seus efeitos e suas aplicações. Ilustração com micros de germânio, silício, cobre e zinco. Revisão de trabalhos feitos com outros metais.*

## 1. INTRODUÇÃO

O progresso da metalurgia, o qual nos proporcionou os inúmeros materiais da moderna construção mecânica, não teria sido possível sem o estabelecimento de correlações entre propriedades mecânicas e o aspecto estrutural observado ao microscópio. A Metalografia, pedra fundamental do progresso na física dos metais, foi provavelmente iniciada com os trabalhos de Sorby, em 1849<sup>1</sup>. De então para cá essa ciência de muito se desenvolveu, assegurando relações entre características estruturais de metais e ligas com suas propriedades físicas e mecânicas. Desde seus primórdios, foi a Metalografia dirigida para os sistemas policristalinos complexos; *tamanho de grão* passou a ser dado normal em especificações de recepção. Na verdade, quase todos os metais usados até 6 anos atrás o eram sob a forma de policristais; os monocristais não passavam, então, de curiosidade inventada por Tamman<sup>2</sup> e outros.

Entre outros fatores, o advento da indústria eletrônica exigiu que os metalógrafos abandonassem o empirismo das correlações (que dominavam as pesquisas de então) e se pro-

---

(1) Contribuição Técnica nº 377; apresentada ao XIV Congresso Anual da ABM; Belo Horizonte, julho de 1959.

(2) Membro da ABM. Engenheiro Metalúrgico pelo "Carnegie Institute of Technology"; Chefe do Departamento de Materiais do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento; São José dos Campos, SP.

pussem o estudo da estrutura dos cristais na escala atômica. Propriedades aproximadas já não mais satisfazem; impõe-se uma ligação da teoria atômica com as propriedades físicas, as eletrônicas em particular. Foi assim por uma imposição do progresso que foram exumados os trabalhos de Tammann, Czochralski<sup>3</sup> e outros, e foram reconsiderados à luz das necessidades atuais. Muitos dos fenômenos hoje constatados já eram conhecidos há tempo; apenas tinham sido esquecidos. A metalografia dos cristais puros (que surgiu por volta de 1920) foi praticamente perdida pela ciência; retorna agora por imposição das necessidades do progresso.

## 2. PRINCÍPIOS DA MICROGRAFIA DOS MONOCRISTAIS PUROS

As técnicas micrográficas comuns, como descritas nos textos<sup>4</sup>, resumem-se geralmente no seguinte: Seleção e corte do espécime; Corte e montagem; Polimento em esmeril e polimento em lixas; Polimento final com abrasivo superfino em disco de feltro. Vem depois a fase do ataque com um reativo químico. Êste tem a virtude de atacar uma das fases metálicas mais rapidamente do que as demais, permitindo sua distinção à luz refletida do microscópio. Determina-se então o tamanho dos grãos; a porcentagem do constituinte A em relação ao B; se êste se precipita micro ou macrograficamente; se o faz inter ou intragranularmente; se em precipitado lamelar ou disperso; etc. Em função disso várias informações são tiradas, as quais têm sido de inestimável valor quanto às propriedades mecânicas dos metais.

Mas, quanto às propriedades físicas fundamentais e às eletrônicas, pouco ou quase nada podem dizer êsses processos clássicos. Mister se fez uma reconsideração dos princípios da micrografia, considerando especialmente os monocristais e, dêstes, os puros. Sòmente a simplificação ao máximo do problema permitiria uma investigação mais fundamental dos princípios envolvidos.

\*

Um monocristal consiste, primordialmente, de átomos dispostos em um reticulado cristalino único. Assim, um ataque com reativo na sua superfície deveria resultar em uma dissolução uniforme do material, a menos que haja uma heterogeneidade superficial no monocristal. Mesmo nesse caso, a

dissolução, após certo tempo, dever-se-ia processar uniformemente, a menos que houvesse uma heterogeneidade no interior do monocristal.

No primeiro caso, poder-se-ia atribuir qualquer heterogeneidade apresentada a impurezas superficiais, a tensões e defeitos causados pelo polimento, etc. No segundo caso, as heterogeneidades postas em relêvo poderiam sòmente ser atribuídas a impurezas intrínsecas ou a defeitos na rêde cristalina.

Se, mediante técnica adequada, nos assegurarmos de que a camada superficial deformada venha a ser completamente eliminada por um reativo especial, que chamaremos de *polidor químico*, a camada seguinte *responderá* a um segundo reativo, que chamaremos de *mordente químico*, se houver impurezas intrínsecas ou defeitos de rêde. Se reduzirmos ao mínimo as impurezas intrínsecas, estaremos então identificando, micrográficamente e com o auxílio de um reativo químico, a causa fundamental das discrepâncias entre teoria e experiência nos metais, ou seja, os defeitos da rêde cristalina.

O estudo dêstes defeitos e a maneira de os controlar é um dos mais altos objetivos da física e da metalurgia de nossos tempos. A metalografia dos monocristais puros é, portanto, uma ferramenta importante a ser utilizada.

### 3. TÉCNICAS DA MICROGRAFIA DOS MONOCRISTAIS

As técnicas, que iremos mostrar, são em grande parte derivadas de nossa experiência com os chamados metais eletrônicos, especialmente o germânio. Sòmente um esforço de última hora foi feito para a adaptação destas técnicas ao caso de outros metais mais comuns, tais como o cobre e o zinco.

*Micrografia do germânio* — O germânio, conforme se sabe, exige, para seu emprêgo em eletrônica, purezas da ordem de 10 ou mais ohm. cm, e perfeições cristalinas da ordem de 100 micro-segundos de tempo de vida média para portadores de minoria.

Pode parecer esquisito para um metalurgista a medição destas propriedades nas unidades acima. Mas, para os fins a que se destinam, são estas as unidades de interêsse. Em linguagem de metalurgia, diríamos uma pureza da ordem de  $1/10^8$ . Quanto à perfeição cristalina, sòmente agora está a metalografia fornecendo uma unidade, que é a densidade de "etch pits" (ou "cavidades de corrosão").

No estado atual dos conhecimentos, a micrografia de monocristais permite, principalmente, dois tipos de observações nos monocristais de alta pureza: a da orientação cristalina e a dos defeitos da rede cristalina.

*Polimento mecânico* — As técnicas desenvolvidas para este tipo de macrografia mostraram que era dispensável o polimento mecânico apurado, incluindo várias lixas e discos de feltro com abrasivo. No caso do germânio, o polimento é feito mecânica e quimicamente. A parte mecânica é simplesmente feita pela abrasão do espécime contra um vidro plano, no qual se deposita Carburundum 600, ou mais fino. A ação abrasiva terá a propriedade de, em média, descobrir mais os planos de clivagem. Tal propriedade já permite uma primeira observação *macroscópica* do monocristal, quanto à existência de maclas ou de geminação ("twins") pela diferença relativa do brilho apresentada pelas duas superfícies. Um exame microscópico mostra que os buracos provocados pelo abrasivo são da ordem de grandeza da área da secção das partículas de abrasivo.

*Polimento químico* — O reativo químico para polimento é, geralmente, um agente químico capaz de remover *rapidamente* o material. O ataque rápido tem a propriedade de ser pouco diferencial, isto é, ser tão grande a energia livre da reação, que as pequenas diferenças em energia livre entre planos cristalinos ou locais de defeitos (onde é armazenada energia) pouca diferença farão na velocidade da reação. A remoção de camadas se processa, então, uniformemente; o reativo é chamado *polidor químico*.

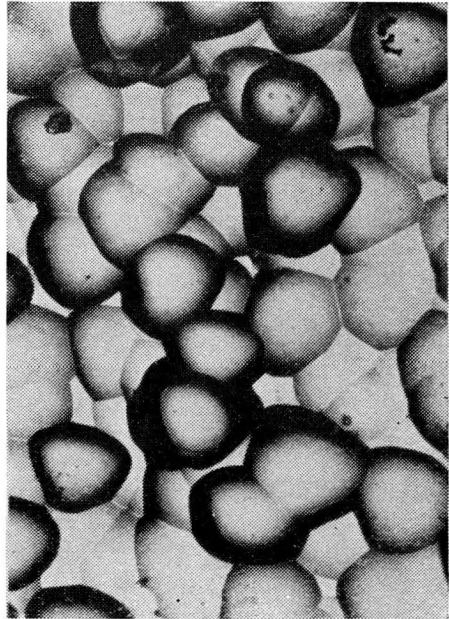
No primeiro estágio da ação de um polidor químico sobre uma camada já tratada com abrasivo, serão ampliadas as áreas já expostas, dando origem às chamadas *figuras de corrosão* ("etch figures"). Tais figuras permitem, pela sua aparência, a distinção da orientação cristalina da superfície que está sendo observada. A fig. 1 nos mostra o aspecto do espécime após o segundo minuto no polidor químico, no caso o CP-4 (\*). Este reativo, sendo não-preferencial, somente dá ênfase, neste estado do ataque, aos efeitos do abrasivo. As formas triangulares das saliências parecem indicar planos (1, 0, 0) nas rampas, e planos (1, 1, 1) nas superfícies expostas.

---

(\*) Reativo CP-4: 50 cc HNO<sub>3</sub>; 30 cc CH<sub>3</sub>OOH; 30 cc HF; 0,6 cc Br<sub>2</sub>.



Fig. 1 — Superfície do monocristal após 2 minutos no polidor químico CP-4 (112×).



A fig. 2, tirada proposadamente de uma macla, mostra simultâneamente a ação de polimento e o ataque preferencial, no caso, sendo executado por um reativo mais lento (rea-

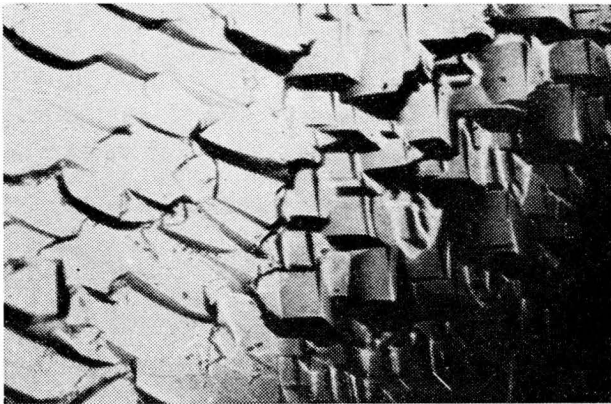


Fig. 2 — Superfície de monocristal após 3 minutos no polidor químico nº 2. Notar a ação preferencial na geminação (320×).

tivo n.º 2: 10cc HF; 10cc H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 40cc H<sub>2</sub>O). De um lado da geminação, apresenta-se o plano (1, 1, 1), o da superfície; do outro, um outro plano não exatamente identificado, resultante da maclação. Segundo Camp<sup>5</sup>, êste reativo ataca mais rapidamente a superfície (1, 1, 0), depois a (1, 1, 1) e, mais lentamente a (1, 0, 0), que será a face exposta. No caso, vemos à direita uma superfície quase no plano (1, 0, 0) cujos traços são quadrados em outra superfície (1, 0, 0). A parte da esquerda parece ser uma superfície quase no plano (1, 1, 1) e os lados do triângulo são traços do plano (1, 0, 0) no (1, 1, 1), e são direções [1, 1, 0]. Portanto, no caso, teríamos uma macla resultante de como se fôra um giro, que faz eixo na direção [1, 1, 0], até quase atingir uma superfície (1, 0, 0). Já aí se poderia estimar o ângulo de rotação em cerca de 45°, o que se verificou ser verdadeiro, por meio de difração dos raios X. O resultado exato por raios X foi de 42° de diferença de orientação. O prosseguimento da ação de polimento químico se processa pelo aumento da área das figuras, que apresenta na fig. 3. Estas figuras são as mesmas da



Fig. 3 — Mesma superfície da figura 2, após 30 minutos no polidor químico nº 2 (230×).

fig. 2, conforme se apresenta após a ação do polidor químico (ainda o n.º 2) por 30 minutos. Após cerca de uma hora com êste reativo, ou somente 3 a 4 minutos para o reativo CP-4, a superfície estará completamente plana; pode-se assegurar que a camada de material deformada pelo abrasivo,

que é da ordem de 2 a 10 microns<sup>5</sup>, já foi completamente retirada pelo polidor químico. A fig. 4 nos mostra esta situação.



Fig. 4 — Superfície do monocristal após terminado o polimento químico; 60 minutos no nº 2 (230×).

USO DE REATIVOS DE ATAQUE — Tal como no caso do polimento químico, existem no caso dois tipos de reativos de ataque (“Etching Reagents”), isto é, os reativos preferenciais e os não preferenciais.

a) *Reativos não preferenciais* — A ação destes é destacar somente alguns pontos na superfície do germânio (ou brancos, se fôr usado o campo escuro). Tais pontos, conhecidos por “cavidades de corrosão” ou “etch pits”, passaram a ter grande importância desde que Vogel e outros<sup>6</sup>, em carta ao editor de *Physical Review*, em 1953, apresentaram a evidência experimental de que, no caso dos contornos de grão com pequeno ângulo (“low angle grain boundary”), as cavidades de corrosão ocorrem exatamente nos locais de interferência das linhas de discordância de orientação (“edge dislocation”), com o plano de observação.

A partir dessa data, quaisquer cavidades de corrosão têm sido genêricamente atribuídas a interferência das discordâncias de orientação com a superfície em observação. Assim, fala-se hoje em “densidade de cavidades de corrosão” como

indicativo da perfeição cristalina, conforme é observada microscopicamente. É preciso ter em mente que a densidade efetiva de defeitos será sempre de algumas ordens de grandeza maior que a densidade de cavidades de corrosão, uma vez que estas só apresentam as discordâncias com eixos normais (ou quase normais) à superfície observada, e não o total de discordâncias e nem de longe o total de defeitos do sólido. Não obstante, as densidades de cavidades de corrosão observadas têm encontrado boa correlação com os *ângulos de dispersão* ("rocking angles"), conforme medidos pela difração dos raios X. Os ângulos de dispersão, ao que sabemos, representam a mais precisa maneira de se avaliar experimentalmente a perfeição cristalina <sup>7 e 8</sup>.

Quanto ao mecanismo de geração das cavidades de corrosão pelos reativos não-preferenciais, presumimos que seja o do fenômeno conhecido como *corrosão acelerada por tensões* ("stress corrosion"). Uma linha de discordância de orientação gera, em torno de si, um local de concentração de tensões, o que por certo acelerará a ação de um reativo naquela pequena região, produzindo uma cavidade.

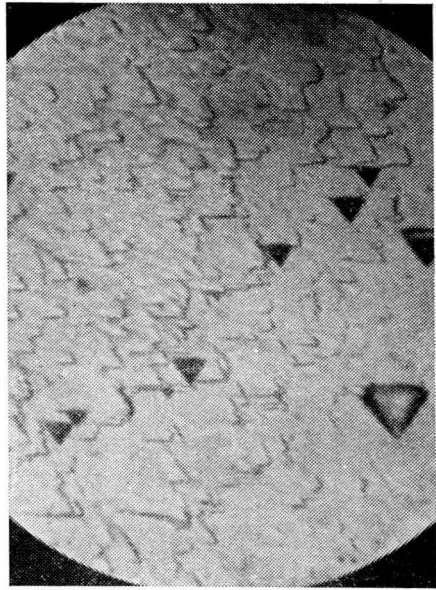
Tal fenômeno tem sido usado por vários pesquisadores para estudar a trajetória, os movimentos e as recombinações, etc., das discordâncias no interior de um cristal. A técnica usada é a do sucessivo ataque com reativo *não preferencial* e observação no microscópio do movimento relativo das cavidades <sup>9</sup>. Os mais conhecidos reativos não preferenciais do germânio são o CP-4 para as superfícies (1, 1, 1); e o n.º 1 (reativo n.º 1: 2cc HNO<sub>3</sub>; 4cc HF; 4cc H<sub>2</sub>O; 200 mg Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) para as superfícies (1, 0, 0) <sup>10</sup>.

b) *Reativos preferenciais* — Os reativos de ataque preferencial geralmente são de ação lenta e originam seu ataque preferencial em uma irregularidade qualquer da superfície, prosseguindo pelo consumo preferencial de alguns planos em relação a outros. Disto resulta uma figura característica chamada *figura de corrosão ou de ataque* ("etch figure").

Dêstes reativos, o que mais apreciamos, pela evidente clareza de seus efeitos, é o chamado reativo de prata ou "Silver Etch" ou "W.Ag" (40cc HF; 20cc HNO<sub>3</sub>; 40cc H<sub>2</sub>O; 2 g AgNO<sub>3</sub>) <sup>11</sup>. Tal reativo (cujo efeito se pode ver na fig. 5) destaca figuras triangulares quando age sobre uma superfície (1, 1, 1).

Este aspecto se deve à preferência do reativo para consumir os planos (1, 1, 0), destacando seus traços na superfi-

Fig. 5 — Superfície do monocristal atacada com mordente de prata, mostrando ataque preferencial ( $90\times$ ).



cie  $(1, 1, 1)$ . Estes traços naturalmente mudam, conforme o plano cristalino em observação. Se o plano da superfície fôsse o  $(1, 0, 0)$ , as figuras deveriam ser quadradas ao invés de triangulares. Como exemplo da aplicação dêste tipo de figura ao estudo dos monocristais, mostramos, na fig. 6, uma

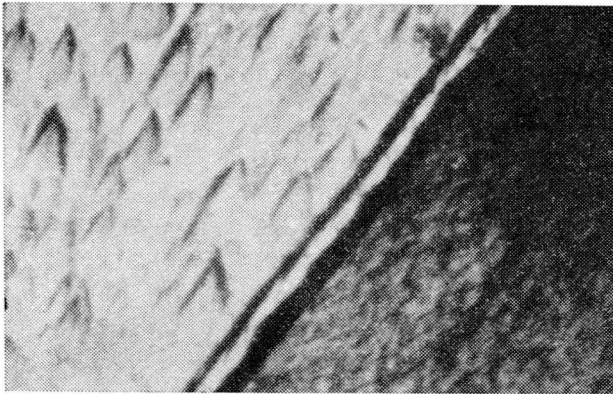


Fig. 6 — Macla atacada com reativo preferencial; vista na superfície  $(1, 1, 1)$  ( $90\times$ ).

macla vista de cima, isto é, do lado esquerdo, uma superfície aproximadamente orientada no plano  $(1, 1, 1)$ , mostrando que a macla se processou (como se fôra) por rotação em torno da direção  $[1, 1, 0]$ .

Cortando-se uma secção no cristal, no plano  $(1, 1, 0)$ , observa-se pelo ataque com reativo preferencial a fig. 7, onde se pode observar o plano de maclação e onde estão evidenciados os ângulos de maclação.



Fig. 7 — Mesma macla da figura 6 vista na direção  $(1, 1, 0)$  ( $230\times$ ).

Um estudo mais minucioso desta figura deverá concluir que o plano de maclação é o  $(1, 1, 0)$  e que, numa direção normal a êste plano, houve rearranjo total de cêrca de  $42^\circ$ , que foi o que nos mostrou a difração por raios X. Nunca, anteriormente, havíamos observado uma evidência óptica do que se passa na maclação como esta que nos proporciona o reativo preferencial. Um fato interessante, observado em nossos laboratórios, foi o de que, numa macla semelhante a esta, se formou com o tratamento térmico acima de  $600^\circ\text{C}$  uma junção p-n, tendo os centros de recombinação de um tipo provávelmente migrado para um dos lados da macla, dando origem a uma junção retificadora (diodo). Êste efeito está sendo submetido a maiores estudos.

Outro reativo preferencial de certa importância é o n.º 2, especialmente quando diluído. A fig. 8 nos mostra os cha-



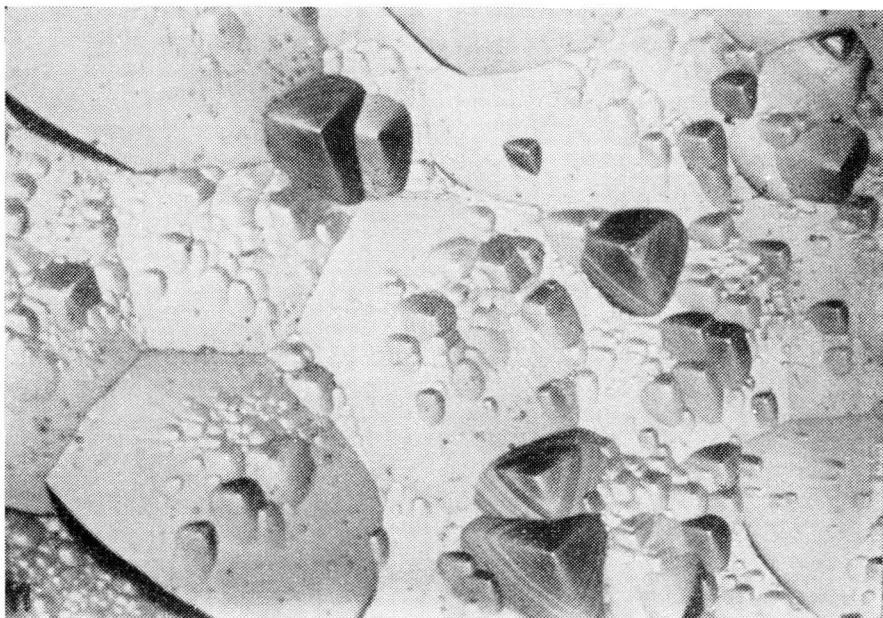


Fig. 8 — Monocristal atacado 4 minutos com CP-4 e 60 minutos com reativo nº 2 diluído (410×).

mados “terraços” gerados por êste reativo. Naturalmente que os *terraços* podem ser quadrados ou triangulares, conforme a superfície sob observação. A razão de ser dêstes terraços, segundo Ellis<sup>12</sup> seriam as alterações da velocidade de ataque do reativo, ao encontrar “Kinks” ou “Jogs”. Parece-nos, entretanto, que se trata exclusivamente de um simples fenômeno de troca de equilíbrio da reação, ora preferindo o plano (1, 1, 1), ora o (1, 0, 0). Também ainda não reunimos evidência para justificar este ponto de vista. Em nossa experiência verificamos que resultados do mesmo tipo podem ser obtidos muito mais rapidamente se, ao invés do reativo n.º 2 ou do n.º 7, descritos por Ellis, usarmos uma mistura do reativo de prata (W. Ag) com 50% de ácido nítrico aplicado por 4 minutos em superfície já polida com CP-4.

Um caso de ação preferencial *sui generis* dos reativos são as chamadas “*espirais*”. Com o reativo n.º 7 e outros, figuras dêste tipo têm sido relatadas, não só por Ellis<sup>12</sup> como outros<sup>13 e 14</sup>. Schell, em seu excelente trabalho<sup>15</sup>, declara que,



em sua pesquisa com mais de 50 superfícies diferentes, não conseguiu observar sequer uma espiral. Informa que M. Omar, N. S. Pandya e S. Tolansky relatam idênticos resultados em suas experiências com diamante, o que constatamos. Também não conseguimos obter figuras em espiral. Entretanto, para fins de documentação, iremos reproduzir as obtidas por Vogel<sup>13</sup> em monocristais de silício (fig. 9).

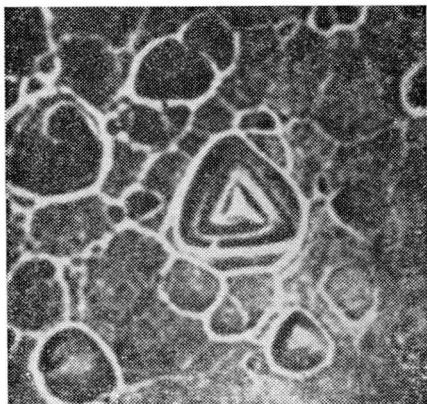


Fig. 9 — Figura de corrosão do tipo espiral obtida por Vogel<sup>13</sup>, em silício (2.000×).

Acreditam Vogel e outros que êste efeito seja gerado por uma discordância helicoidal, cujo eixo seja perpendicular à superfície e o passo bastante grande para ser resolvido ópticamente.

OUTROS MÉTODOS DE OBSERVAÇÃO ESTRUTURAL — No caso de materiais semicondutores, tais como o silício e o germânio, podem-se obter efeitos muito interessantes, macro e micrográficamente, tirando partido de suas propriedades eletrônicas. Assim, por exemplo, as cavidades de corrosão poderão ficar muito mais nitidamente visíveis, se um germânio tipo *n* fôr tornado anodo em uma célula eletrolítica com KOH e decapado lentamente.

Outro efeito interessante, preconizado por Pankove<sup>16</sup> para investigar heterogeneidades, consiste em tornar o espécime de germânio anodo de uma célula e mover o catodo em volta dêste anodo. Quando passar por um local de maior condutibilidade, portanto de mais impurezas, a corrente aumenta; nesta secção a corrosão é acelerada, formando cavidade mais profunda.

Um método preconizado por Camp<sup>17</sup> está sendo empregado, no momento, para o aperfeiçoamento da técnica de Teal-Czochalsky, para puxar cristais. Na fig. 10 um cristal foi seccionado e tornado catodo de uma célula eletrolítica, onde o anodo era de cobre.

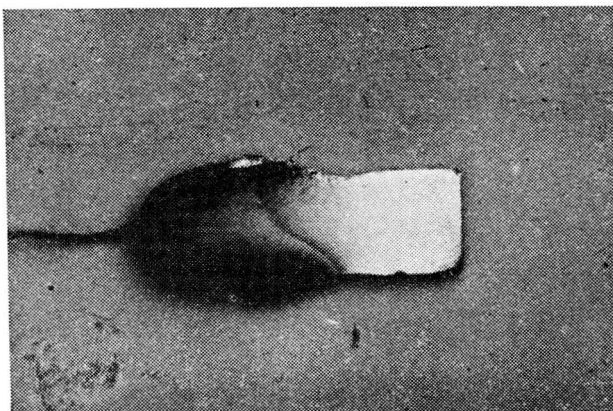


Fig. 10 — Monocristal de germânio conforme puxado, seccionado cobreado, mostrando segregação de impurezas.

A deposição preferencial mostra a variação de resistividade no cristal; permite a análise da segregação das impurezas e da zona líquida-sólida (\*).

*Macroestrutura* — Finalmente, os monocristais podem ser sujeitos a observações semelhantes às das impressões de Baumann no caso de inclusões em aço. Uma secção de um monocristal, quando ligeiramente polida com abrasivo e atacada com CP-4 ou  $K_3Fe(CN)_6$ , apresenta o aspecto de triângulo ou de estrela conforme a quantidade maior ou menor de escorregamentos que ocorreram na superfície observada. Este efeito pode ser visto na fig. 11.

(\*) Este efeito foi imaginado pelo Sr. Ferenc Fabian, técnico especializado do PMR. Só mais tarde verificámos já ter sido preconizado por Camp.

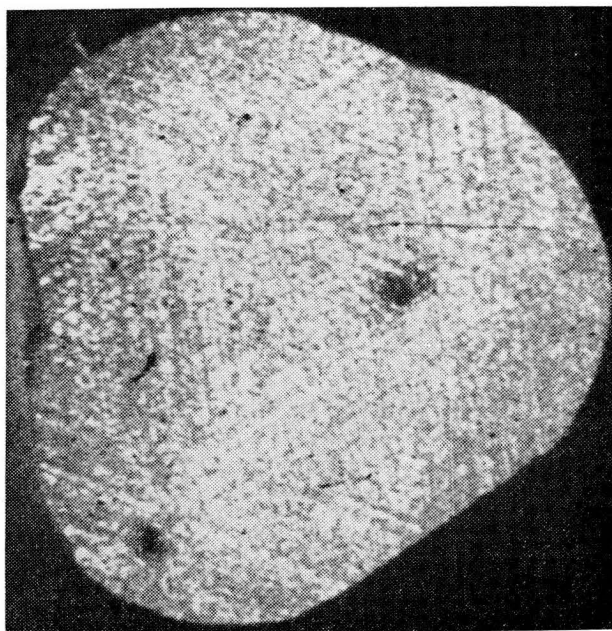


Fig. 11 — Seção de monocristal de germânio conforme puxado. Atacado com CP-4, mostrando planos de escorregamento.

#### 4. MICROGRAFIA DE MONOCRISTAIS DE OUTROS MATERIAIS PUROS

*Silício* — Quase que concomitantemente com o germânio (e para atender às necessidades da indústria eletrônica) foram desenvolvidas técnicas metalográficas para o silício, que são em tudo similares às do germânio, exceto quanto aos reativos. Um reativo não-preferencial foi estudado por Faust “apud” Vogel Jr.<sup>13</sup>. Trata-se de um CP-4 modificado, que contém uma pequena quantidade de nitrato de mercúrio, a fim de aumentar a definição das cavidades de ataque. Rossi<sup>18</sup> obteve melhores resultados com um CP-4 que contém  $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ , e um ataque mais longo, cerca de 20 horas. Já Petel<sup>19</sup> obteve melhores resultados com um reativo que contém 1 parte de HF, 3 partes de  $\text{HNO}_3$  e 10 partes de ácido acético glacial. Oberly<sup>20</sup> usou os mesmos reativos de *Ge* no *Si*, com resultados satisfatórios.

Quanto aos reativos preferenciais, também os mesmos do germânio parecem satisfazer o silício, com pequenas al-

terações. A fig. 10, já apresentada, mostra uma cavidade de corrosão do tipo espiral, resultante da ação lenta do reativo preferencial sôbre o silício. Vários autores recomendam o uso a quente de uma solução de 5% de NaOH, como reativo preferencial para o silício, com resultados satisfatórios.

Nossos trabalhos com silício agora é que estão se iniciando; quase nada podemos acrescentar ao que já se encontra na literatura.

*Cobre* — Segundo Coleman<sup>21</sup>, algum trabalho sôbre a observação de cavidades de corrosão já foi realizado por Young e Cabrera<sup>20</sup>. Estes autores não conseguiram bons efeitos com reativos químicos; tiveram que derivar uma técnica eletrolítica, mesmo assim limitada ao cobre puro isento de oxigênio (OFHC). Os cobres de mais alta pureza 99,999% não conseguiram apresentar cavidades de ataque, nem mesmo com ataque eletrolítico.

Em conseqüência, decidimos fazer uma pequena investigação sôbre reativos preferenciais para o cobre. Utilizámos, para isto, um monocristal de cobre eletrolítico puxado no vácuo, com a mesma técnica desenvolvida para o germânio. Em virtude da falta de semente, obtivemos, de fato, um policristal de grãos muito grandes. Para a pesquisa de reativos preferenciais, isto era, de fato, mais interessante que um monocristal. A nossa experiência se resume, no momento, no que contém as figs. 12, 13 e 14.



Fig. 12 — Monocristal de cobre atacado com reativo de prata. Ataque preferencial indica a orientação cristalina (160×).

Na fig. 12, o corpo de prova foi polido mecânicamente, limpo com um reativo contendo 10 g  $\text{FeCl}_3$ ; 50 ml  $\text{HCl}$  e 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ; após isso foi atacado com reativo de prata (W. Ag), por cerca de 1 minuto. Apareceram, então, os triângulos característicos, no germânio, dos traços do plano (1, 0, 0), na superfície (1, 1, 1); como o Cu é cubo de face centrada, estrutura muito semelhante à do germânio, que é diamante cúbico de face centrada, estimamos que a preferenciabilidade do reativo seja semelhante e que os traços tenham a mesma significação que a apresentada anteriormente.

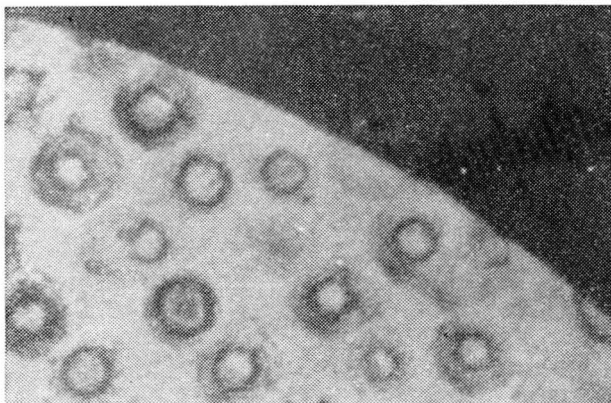


Fig. 13 — Duplo cristal de cobre atacado com reativo preferencial, destacando cavidades de um lado e obscurecendo o outro (90 $\times$ ).

Na fig. 13, o mesmo espécime foi novamente tratado (após a limpeza química) com um reativo que contém 2 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ; 8 g  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; 4 ml sol.  $\text{NaCl}$ ; 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . A fim de provocar um ataque lento e preferencial, resolvemos diluir este reativo em 20 vezes o seu volume de  $\text{H}_2\text{O}$ , e deixar o espécime por algum tempo. Ao fim de 9 horas, observamos a estrutura acima. Tal estrutura parece mostrar que este reativo é preferencial para o plano (1, 1, 1), pois que os triângulos desapareceram e a ação foi de polimento. Entretanto, no plano mais claro (que ainda não foi identificado por raios X) apareceram grandes cavidades de ataque, cujo significado ainda precisa ser investigado.

A fim de nos certificarmos de que a superfície (1, 1, 1) era a que tinha sido atacada não-preferencialmente, resolvemos submeter o espécime a 5 segundos no reativo de prata (W. Ag); o resultado é o da fig. 14 mostrando novamente as figuras de corrosão características da superfície (1, 1, 1). Com um pouco mais de tempo, iremos aumentar os nossos conhecimentos neste campo e estabelecer os reativos e as técnicas ótimas para a obtenção de resultados.

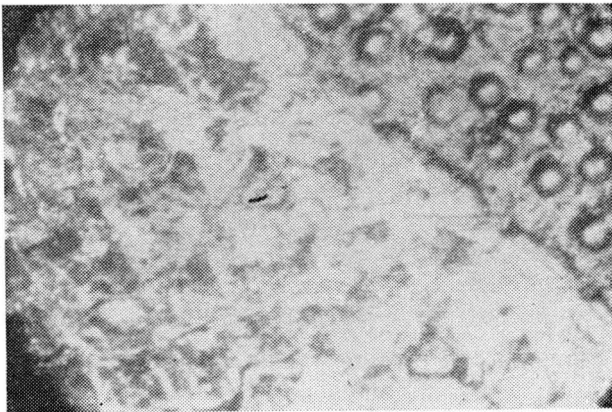


Fig. 14 — Mesma superfície da figura 13, após 5 segundos com reativo de prata para identificar o plano obscurecido (45 $\times$ ).

*Zinco* — Um estudo do efeito de reativos não-preferenciais em monocristais de zinco foi publicado por Gilman<sup>21</sup>, em excelente trabalho sobre as relações entre cavidades de corrosão e discordâncias. Embora não tenha conseguido observar cavidades em zinco puro, obteve sucesso quando a êle adicionou cerca de 0,1 átomos por cento de Cd e submeteu os espécimes a um tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, durante uma semana, à temperatura ambiente. Sômente então provocou as deformações necessárias à formação dos contornos de grão com pequeno ângulo, e das resultantes cavidades de corrosão. Os critais eram então limpos com 50% HCl e mergulhados na solução de polimento químico (160 g CrO<sub>3</sub> + 20 cm Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 500 ml H<sub>2</sub>O) por cerca de 20 segundos. Esta operação era repetida tantas vezes quanto necessário, para se obter o polimento desejado. O reativo de ataque usado foi da mesma composição, sômente

que o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi aumentado para 50 g. Após obtido o ataque desejado, a película de cromato era retirada da superfície do cristal por imersão em uma solução de 10 g de  $\text{CrO}_3$  em 500 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Os excelentes resultados obtidos podem ser vistos no trabalho de J. J. Gilman<sup>23</sup>.

Se bem que um estudo sistemático possa ser feito para a identificação ou composição dos reativos preferenciais, como o fez Camp para o germânio<sup>2</sup>, resolvemos, empiricamente, experimentar o efeito do reativo rápido quando diluído, a fim de diminuir consideravelmente sua velocidade de ação. Resolvemos, ainda mais, auxiliar sua ação com um reativo definitivamente preferencial como o (W. Ag).

Preparamos um monocristal de zinco (\*) pela técnica de Teal-Czochralski em atmosfera de argônio. Por falta de semente e por excesso de potência de nosso gerador de R.F., o cristal teve que ser formado em condições críticas. Assim, o melhor que obtivemos foi um policristal de cristais grandes, alguns orientados. Neste caso, o polimento mecânico foi dispensado e adaptado o polimento com abrasivo, seguido pelo polimento químico, proposto por Gilman<sup>23</sup>.

A seguir, após diferentes tentativas com combinações de diferentes reativos, obtivemos um resultado inesperado com o ataque, durante 2 horas, em um reativo constituído de 1 parte reativo de Zn ( $160 \text{ g CrO}_3 + 50 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 + 500 \text{ ml H}_2\text{O}$ ), mais 1 parte reativo de prata ( $40\text{cc HF}; 20\text{cc HNO}_3; 40\text{cc H}_2\text{O}$  e  $2 \text{ g AgNO}_3$ ), mais 200 partes de  $\text{H}_2\text{O}$ .

O resultado destas experiências são as figs. 15, 16 e 17, nas quais não só aparecem direcionalmente, mas um agrupado de observações microscópicas interessantes, algumas ainda não descritas na literatura.

A fig. 15 mostra os limites de três grãos. Infelizmente, não tínhamos um filtro para luz natural, mas, na realidade, a parte inferior coloriu-se de rosa; a da direita de azul cobalto e a da esquerda, de verde. Ainda é muito cedo para se estabelecer, definitivamente, o ocorrido, mas pouca dúvida deve restar de que a diferença de cores se deve a diferente orientação dos grãos. No grão da direita, observa-se uma estrutura tipo Widmanstätten, mas que poderá também ser

---

(\*) O zinco usado foi extraído eletroliticamente da calamina de Vasantes (MG); refinado eletroliticamente e destilado a vácuo, por cerca de 2 a 3 minutos antes do puxamento.



uma estrutura de poligonização de discordâncias, conforme Nutting e Thomas *apud* Cahn<sup>24</sup>. No grão da esquerda, nota-se estrutura da mesma natureza, mas com orientação *ligeiramente* diferente, correspondente a uma coloração *ligeiramente diferente*. Já na parte inferior, as figuras são bem diferentes e a coloração do cristal é côr de rosa.

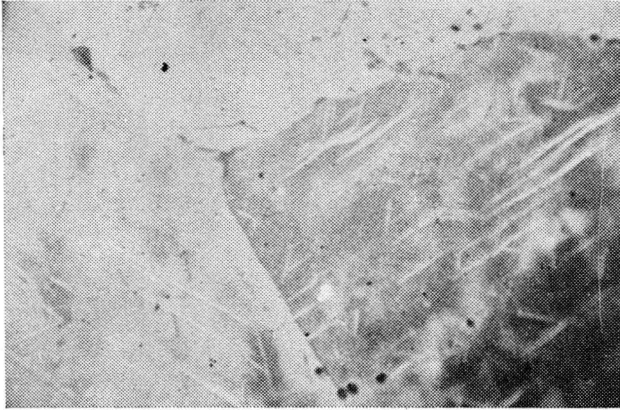


Fig. 15 — Cristal de zinco atacado com reativo preferencial, mostrando diferente orientação dos grãos (230×).



Fig. 16 — Cristal de zinco atacado com reativo preferencial, mostrando bandas de deformação e diferentes orientações cristalinas (230×).

A fig. 16 mostra outra coloração diferencial. Na parte inferior um cristal cujos planos de escorregamento estão certamente normais à superfície, uma vez que as bandas de deformações estão bem representadas. O cristal acima, de coloração mais arroxeada, apresenta, novamente, figuras do tipo Widmanstätten, com poucas bandas de deformação.

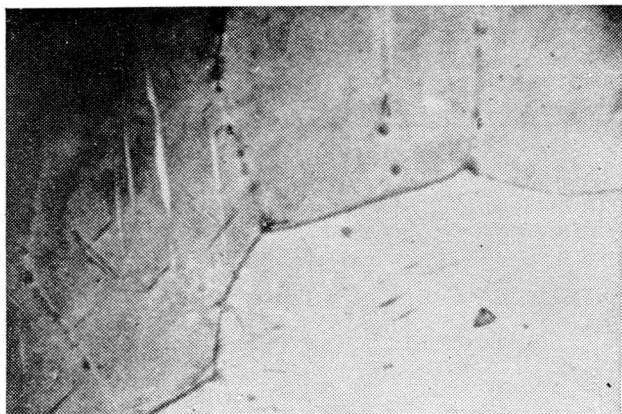


Fig. 17 — Cristal de zinco mostrando possibilidades do reativo preferencial. Notar os subgrãos (230 $\times$ ).

A fig. 17 dá mostra de novas possibilidades d'êste tipo de reativo. Ao mesmo tempo em que a confusão de côres pode significar (ou indicar) subgrãos, nota-se a estrutura chamada de veios ("veinings") descrita por Cahn<sup>24</sup>.

Embora o acima conjeturado ainda necessite de estudos cristalográficos paralelos, para estabelecer a sua verdadeira significação, demonstra, não obstante, os largos horizontes e a quantidade de conhecimentos que podem ser adquiridos na metalografia de monocristais puros.

*Outros materiais* — Segundo Coleman<sup>21</sup>, notáveis trabalhos foram também feitos por Dunn e Hibbard<sup>25</sup> em ferro silício, por Hendrickson e Machlin<sup>26</sup> em prata; outros autores fizeram trabalhos para observação de discordâncias em fluoreto de lítio e sal gema.

Os trabalhos de Coleman, bem recentes (outubro de 1958), referem-se a observações de cavidades de corrosão nos cristais mais puros e perfeitos que se podem obter do

ferro, ou sejam cristais filamentosos de ferro ("whiskers"). O único reativo experimentado era do tipo não-preferencial; destinava-se somente à observação de discordâncias, ou seja, cavidade de corrosão. Felizmente, os convencionais nítril e picral, tão nossos conhecidos, destacaram perfeitamente as discordâncias ao fim de 10 a 20 minutos.

Não há notícias do efeito de reativos preferenciais sobre monocristais puros de ferro.

## 5. CONCLUSÃO

Procurou-se mostrar a utilidade da metalografia dos monocristais puros, tão necessária no momento para o estudo dos metais úteis à indústria eletrônica e conforme já se está fazendo precisa para o estudo de supermetais para a indústria mecânica. Uma revisão dos conhecimentos atuais e uma demonstração da facilidade com que novos conhecimentos podem ser obtidos neste campo, quase virgem, parecem convidar os metalurgistas a novas investigações.

### *Agradecimentos*

Quero agradecer ao Sr. Terenc Fabian, técnico especializado do PMR por ter-me ajudado em quase todas as fases da parte experimental e por ter, pessoalmente, obtido alguns dos efeitos citados na literatura.

### BIBLIOGRAFIA

1. MEHL, R. F. — *A Brief History of the Science of Metals*; pg. 11, A.I.M.E.; N.Y., 1948.
2. TAMMAN, G. — *Lehrbuch der Metallkunde*; Leipzig, 1923.
3. CZOCHRALSKI, J. — *Zeitschrift Physik Chemische*; 1918, 92, 219.
4. KEHL, G. L. — *The Principles of Metallographic Laboratory Practice*; McGraw-Hill Book Co.; New York, 1943.
5. CAMP, P. R. — "A Stud of the Etching Rate of Single-Crystals of Germaium"; *Journal Electrochemical Society*; vol. 102, pg. 582-593, October, 1955.
6. VOGEL, F. L., W. G. PFANN, H. E. COREY and E. E. THOMAS — Observations of Dislocations in Lineage Boundaries in Germaium; *Physical Review*, 1953, 90, 489.
7. KURTS, A. D., KULIN, S. A. and AVERBACH, B. L. — Effects of Growth Rate on Crystal Perfection and Lifetime in Germaium; *Journal of Applied Physics*; vol. 27, n.º 11, November 1956, pg. 1287-1290.

8. KURTZ, A. D., KULIN, S. A. and AVERBACH, B. L. — Effect of Dislocations on the Minority Carrier Lifetime in Semiconductors; *Physical Review*; vol. 101, n.º 4, February 15, 1956, pg. 1285-1291.
  9. DORENDORF, H. — “Neue Beobachtungen an Versetzungen in Germanium”; *Entwicklungs-Berichte der Siemens and Halske A/G*, 1958, Mai., pg. 80-86.
  10. ELLIS, S. G. — Microscopic Examination of Germanium Crystals and Transistors; *RCA Laboratories*, Princeton, N.J., 1956, pg. 97-111.
  11. WYNNE, R. H. and GOLDBERG, C. — Preferential Etch for Use in Optical Determination of Germanium Crystal Orientation; *Trans. AIME*, 197 (1953) 436.
  12. ELLIS, S. G. — Dislocations in Germanium; *Journal of Applied Physics*, vol. 26, n.º 9, September 1955, pg. 1140-1146.
  13. VOGEL Jr., F. L. and L. CLAVICE LOVELL — Dislocations Etch Pits on Silicon Crystals; *Journal of Applied Physics*, vol. 27, n.º 12, December 1956.
  14. KIKUCHI, M. and DENDA, S. — Spiral Etch Pits on Germanium Surface; *Journal of the Physical Society of Japan*, 12, 1957, pg. 105.
  15. SCHELL, H. A. — Atzversuche on Germanium-Einkristallen; *Zeitschrift für Metalkund*, 47 (1956) 9.
  16. PANKOVE, J. I. — Methods of Revealing P-N Junctions and Inhomogeneities in Germanium Crystals; *RCA Review*, vol. XVI, September 1955, pp. 398-402.
  17. CAMP, P. R. — Resistivity Striations in Germanium Crystals; *Journal of Applied Physics*, vol. 25, n.º 4, April 1954, pg. 459-463.
  18. ROSSI, F. D. — Etch Pits and Slip Bands in Silicon; *Journal of Metals*, January 1957, pg. 76-77.
  19. PATEL, J. R. — Arrangements of Dislocations in Plastically Bent Silicon Crystals; *Journal of Applied Physics*, vol. 29, n.º 2, February 1958.
  20. OBERLY, J. J. — Etch Pits and Dislocations in Germanium and Silicon; *Transactions AIME*, 1954, vol. 200, p. 10-25.
  21. COLEMAN, R. V. — Observations of Dislocations in Iron Wiskers; *Journal of Applied Physics*, vol. 29, n.º 19, October 1958, pg. 1487-1492.
  22. YOUNG Jr., R. W. and CABRERA, N. — Practical Poligonizations in Impure Copper Crystals; *Journal of Applied Physics*, 28, 787, 1957.
  23. GILMAN, J. J. — Etch Pits and Dislocations in Zinc Monocrystals; *Journal of Metals*, August 1956, pg. 998-1004.
  24. CAHN, R. W. — Grain Boundaries, Substructures and Impurities; *Impurities and Imperfections*; ASM, Cleveland, Ohio, 1955, pg. 41.
  25. DUNN, C. G. and HIBBARD Jr., W. R.; *Acta Metallurgica*, 3, 409 (1955).
  26. HENDRICKSON, A. and MACHLIN, E.; *Acta Metallurgica*, 3, 64 (1955).
-

## DISCUSSÃO

## METALOGRAFIA DE MONO-CRISTAIS PUROS (1).

GEORGE SOARES DE MORAES (2)

**Tharcísio D. Sousa Santos** (3) — Felicito preliminarmente o Autor pelo seu brilhante trabalho. Faria apenas um reparo quanto à terminologia: se bem que ainda pouco definida entre nós, como País jovem, contudo há termos e locuções já consagrados em decênios, que convém respeitar, para que não se agrave a confusão. Do trabalho, por exemplo, citaria «covas de mordente» para a qual nossas publicações consignam a expressão “figuras de ataque”, aceita e adotada desde há muito. Pediria ao Autor que, para publicação, o trabalho fôsse revisto nesse sentido.

Outra observação: a primeira microfotografia apresentada teria sido obtida de um cristal apenas polido mecânicamente com carborundum 600. O interessante é que não revela riscos.

**G. Soares de Moraes** — É verdade; não revela riscos. A ação é homogênea em tôdas as direções. A explicação que se dá para isso foi apresentada por G. L. Kehl, em artigo citado na bibliografia. O que se passa no monocristal, especialmente nos materiais friáveis, é que a encoação provocada pelo abrasivo se processa no sentido de expor os planos de clivagem. Há uma tendência para, na ação de polimento com abrasivo homogêneo, descobrir preferencialmente os planos de lascas.

**T. D. Sousa Santos** — Qual é a explicação da formação de uma macla em um cristal único como essa? Qual o mecanismo que pode explicar uma macla num cristal que nenhuma transformação mecânica sofreu?

**G. Soares de Moraes** — Tem sido notada a ocorrência de maclas em monocristais de germânio durante o crescimento. Não conhecemos explicação alguma que satisfaça inteiramente; existe um estudo publicado no «Canadian Journal of Physics» (\*) sôbre ocorrência de maclas em monocristais de germânio. O mecanismo de deformação do germânio, em certas circunstâncias, é, preferencialmente, por maclas. Ademais o germânio tem direções preferenciais de crescimento; quando não bem orientado êle, se necessário, se reorienta, ou seja, forma maclas para crescer nestas direções preferenciais. Talvez esta seja a melhor explicação.

---

(1) Contribuição Técnica nº 377; apresentada na Comissão “K” do XIV Congresso Anual da ABM; Belo Horizonte, julho 1959.

(2) Membro da AMB; Engenheiro do IPD do Centro Técnico de Aeronáutica de São José dos Campos; São Paulo.

(3) Membro da ABM e Presidente da Mesa; Professor Catedrático da EPUSP; do Instituto de Pesquisas Tecnológicas; São Paulo, SP.

(\*) “Growth Twins in Germanium”; Bolling Tiller and Rutter; “Canadian Journal of Physics”; volume 34, nº 3, pág. 234.

Recentemente, se não me engano, a Srta. Otilia obteve cristal no qual existia grande número de maclas. Nós resolvemos colher uma amostra desse cristal, porque servia muito apropriadamente para essa demonstração de figuras de mordente. Não nos preocupou ainda fazer um estudo mais apurado sobre as causas que redundaram no aparecimento destes defeitos neste cristal.

**T. D. Sousa Santos** — Tenho a impressão de que o defeito apresentado é mais devido a choque mecânico. Houve casos de choque?

**G. Soares de Moraes** — Creio que, provavelmente neste caso, a macla seja conseqüência de tensões internas no cristal, resultantes de choques térmicos durante um resfriamento brusco.

**T. D. Sousa Santos** — Como última observação, relativamente ao monocristal de zinco aqui apresentado, creio que não se trata de um cristal único.

**G. Soares de Moraes** — Nem o de zinco, nem o de cobre. Conforme expliquei, não são monocristais. São policristais. Nós crescemos esses cristais com a mesma técnica que crescemos os monocristais de germânio. Naturalmente que adotamos condições que nos permitissem obter cristais maiores possíveis.

Não nos preocupou que eles fossem monocristais, embora os obtenhamos normalmente, porque a nós serviria mais, para esse tipo de demonstração, um aglomerado de cristais, onde se pudesse mostrar exatamente o efeito do ataque do mordente em superfícies diferentemente orientadas.

**O. Weinbaum** (4) — Lamento que, por circunstâncias naturalmente alheias à sua vontade, não tenha podido o Cel. Moraes assistir segunda-feira, pela manhã, à exposição de um trabalho do Prof. M. Doi, feita pelo Eng. Amaral Cintra. Ele explicou muito bem a maneira de formação dessas discordâncias e também entrou em detalhes sobre o aspecto dessa ativação (\*). Hoje em dia existe na literatura uma grande lista de reagentes que atacam por covas, esses «etch pits». Queria mencionar que recente número do «Metal Progress» indica longa lista de reagentes usados em diferentes metais e explica a maneira de aplicá-los.

Não posso concordar também completamente com a observação de que somente grandes aumentos podem revelar a existência dessas discordâncias. Isso depende dos metais. Às vezes um aumento de 250 vezes permite a observação desses «etch pits». O Prof. M. Doi poderia mostrar, por microfotografias, essas discordâncias em forma de hélice.

**G. Soares de Moraes** — Li o artigo do «Metal Progress» de junho próximo passado, se não me engano; verifiquei o seguinte: o trabalho de Vogel se preocupa, exclusivamente, com covas de mordente «etch pits». Mostra ainda quatro ou cinco reagentes, mas nem de longe é esse o número de reagentes já conhecidos na literatura. Só para o germânio, dêles conheço mais de vinte.

(4) Membro da ABM; Professor do Instituto Tecnológico da Aeronáutica; São José dos Campos.

(\*) M. Doi e J. Amaral Cintra; «Observações microscópicas de discordâncias»; publicado neste «ABM-Boletim».

Vogel em seu trabalho se concentra em «mordentes» ou reativos que indiquem «dislocations» ou seja discordâncias em vários metais por meio de covas ou «etch pits». No nosso trabalho preocupamo-nos mais com «mordentes» ou reativos que indiquem desorientação da rede em vários metais, por meio de figuras ou «etch figures».

Quanto a magnificações para mostrar discordâncias em degrau, creio que houve erro de entendimento. Neste trabalho mostramos uma microfotografia na qual temos as covas de mordente, características de discordâncias, com um aumento de apenas 250 vezes, incluída a ampliação da fotografia  $7 \times 9$ . O que eu mencionei a respeito de grandes aumentos é sómente para os casos de discordâncias em «parafusos». Neste último caso é necessário que o passo dessa discordância seja resolvido pelo microscópio; e o que usamos não dá tais resoluções. Tenho visto fotografias de discordâncias em parafusos um aumento de cerca de duas mil vezes. Em minha experiência ainda não consegui destacar uma discordância em parafuso. Necessita-se de um ataque muito lento, de grandes magnificações e muita procura ao microscópio, pois sua densidade é muito pequena em relação às discordâncias em degrau. Vários cientistas têm manifestado descrença de que estas discordâncias se revelem por figuras de mordente.

Não assisti à exposição do trabalho do Prof. M. Doi. Quero acreditar que as microfotografias que ele apresentou foram obtidas por um japonês, M. Kikuchi; conheço o trabalho de Kikuchi, do qual obtive uma separata. As espirais de M. Kikuchi são extraordinárias. Infelizmente, ele não anotou as magnificações nem tampouco a composição exata dos reativos. Não consegui reproduzir os efeitos obtidos por Kikuchi, embora tenha tentado.

Com a devida vênia, prefiro ficar ainda em dúvida quanto à questão de representarem, de fato, essas figuras em espirais uma discordância em parafuso. Não existe ainda uma prova de que tais figuras representem discordâncias em parafuso, tal como a que existe no que concerne aos «etch pits» representarem discordâncias em degrau.

Quanto à nomenclatura, devo dizer que adoto qualquer delas, desde que oficial e uniforme. Sei que a fixação de uma nomenclatura é um problema difícil. Há diferenças sutis entre uma coisa e outra. Por exemplo: uma «cova de mordente» ou «etch pits», conforme se mostra em nosso trabalho, não é a mesma coisa que uma «figura de mordente» ou «etch figure». São duas coisas diferentes, indicando coisas diferentes, sem bem que talvez originárias da mesma causa.

**T. D. Sousa Santos** — De qualquer forma, acho que seria interessante, para qualquer setor da ciência, se criassem termos quase parecidos para indicar pequenas diferenças, diferenças para as quais cabe até um ponto de interrogação, isto é, se são realmente diferenças. É claro que há aspectos diferentes de uma mesma coisa. É uma tendência da vida, principalmente em certos setores da ciência, o uso de uma terminologia por demais restrita, que não conduz à clareza. Posso citar a absoluta impropriedade do termo inglês «dislocations»; aqui dizemos «discordâncias», muito mais expressivo do que se houvésemos traduzido para «deslocação» ou «deslocamento».

**G. Soares de Moraes** — De acôrdo. Seria interessante que, para os casos novos, se fizesse uma reunião para debatê-los. Para meus trabalhos, sou obrigado a citar nomes alienígenas entre aspas, ou procurar um termo em português: dêles tenho uma lista. Por exemplo: «monocristal», «geminção» ou «maclas» já me parecem geralmente aceitos.



**Henrique Anawate** <sup>(5)</sup> — Com relação a este assunto de uniformização da terminologia, o problema não é somente no Brasil. Encontramos essas mesmas dificuldades em toda a América do Sul. Nós as sentimos quando da realização do Congresso ABM-CEPAL, em 1956. As diversas Repúblicas sul-americanas tinham terminologia diferente para os mesmos produtos siderúrgicos. A própria ABM iniciou um glosário que a CEPAL completou e distribuiu, em cópias mimeografadas. No Brasil, tenho a impressão de que iremos conseguir mais rapidamente essa uniformidade, porque somos o único país de língua portuguesa da América do Sul. Tem surgido tentativas de glosários de termos técnicos, como fez a CSN na montagem de Volta Redonda. Talvez possa ser organizada uma Comissão da ABM para fazer uma coleção de termos novos e verificar a sua aceitação; seriam propostos e ficariam dentro da própria ABM em fase de experimentação, aguardando termos melhores. Desde que se verificasse a sua aceitação entrariam em definitivo para a nossa literatura técnica.

**T. D. Sousa Santos** — A sugestão do Prof. Anawate é muito interessante e oportuna. Posteriormente iremos cogitar da maneira pela qual poderemos encaminhar o assunto. Nenhuma terminologia é definitiva: é uma convenção mutável e eminentemente viva, ante a velocidade do progresso da ciência.

**Raul Cohen** <sup>(6)</sup> — Gostaria de manifestar ao Autor do trabalho os meus cumprimentos, por se tratar de contribuição pioneira, a primeira apresentada sobre metalografia de monocristais puros. É de alto interesse científico e didático.

---

(5) Membro da ABM; Professor da Escola de Engenharia da URGs; Pôrto Alegre, RS.

(6) Membro da ABM; Professor da Escola de Engenharia da Universidade do Rio Grande do Sul; Pôrto Alegre, RS.