UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

GUSTAVO FORESTO BRITO DE ALMEIDA

Estruturação de filmes de silício amorfo hidrogenado induzida por pulsos
laser de femtossegundos

São Carlos
2014

GUSTAVO FORESTO BRITO DE ALMEIDA

Estruturação de filmes de silício amorfo hidrogenado induzida por pulsos
laser de femtossegundos

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física de São Carlos
da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato
Mendonça

Versão Corrigida
(versão original na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Foresto Brito de Almeida, Gustavo
Estruturação de filmes de silício amorfo
hidrogenado induzida por pulsos laser de
femtosegundos / Gustavo Foresto Brito de Almeida;
orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -
- São Carlos, 2014.
82 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2014.

1. Laser de femtosegundos. 2. Microfabricação. 3.
Microestruturação. 4. Silício amorfo hidrogenado. I.
Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.

Aos meus pais,
por sempre me dar carinho amor e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, por quem tenho grande admiração e sigo como exemplo, pela orientação durante o desenvolvimento desse projeto, dentro e fora do laboratório. Sempre paciente, amigo, verdadeiro e preocupado em me fazer crescer como profissional e pessoa.

Ao Dr. Marcos Roberto Cardoso, por generosamente passar seus conhecimentos que me ajudaram muito desde o início, não se importando de fazer e refazer, montar e desmontar, alinhar e desalinhar mais de uma vez para que eu aprendesse. E, também, ao técnico André Romero, que me ensinou e deu muito suporte em diversos momentos em que precisei.

Agradeço aos professores Dr. Lino Misoguti, Dr. Carlos José Leopoldo Constantino, Dr. Carlos Alberto Rodrigues e seus alunos pela importante colaboração nesse trabalho.

Aos meus amigos próximos e distantes pelo incentivo e momentos de alegria da minha vida.

Agradeço aos meus amigos do Grupo de Fotônica, pelo apoio, sugestões e discussões sempre proveitosas que com as quais, com certeza, ganhei muito.

À Nathália Beretta Tomázio, por todo seu amor, carinho e compreensão. Obrigado por ser uma verdadeira companheira e me fazer feliz.

Aos meus pais amados, que nunca negaram esforços para que eu conseguisse estar onde estou hoje. É maravilhoso saber que eles sempre me colocaram em primeiro lugar na vida deles. Não teria como me sentir mais amado. Do fundo do coração: amo vocês!

Agradeço ao Instituto de Física de São Carlos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

*"We are what we repeatedly do.
Excellence, then, is not an act, but a habit."*
Aristotle

RESUMO

ALMEIDA, G. F. B. *Estruturação de filmes de silício amorfo hidrogenado induzida por pulsos laser de femtossegundos*. 2014. 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Neste trabalho investigamos as modificações na morfologia superficial e estrutura de filmes finos de silício amorfo hidrogenado, resultantes da irradiação com pulsos ultracurtos de femtossegundos (150 fs, 775 nm e 1 kHz). Os processos de microfabricação foram conduzidos varrendo, a velocidade constante, um feixe laser com diferentes fluências (1,8 a 6,2 MJ/m²) sobre a amostra. Os espectros de transmissão apresentaram queda para amostras irradiadas, cujas imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram estruturas superficiais condizentes com o fenômeno de LIPSS (*Laser Induced Periodic Surface Structures*). Uma análise estatística das imagens de microscopia de força atômica foi realizada com um programa que identifica e caracteriza os domínios (picos) produzidos pela microfabricação. O histograma de altura da amostra irradiada com uma fluência de 3,1 MJ/m² mostrou que a altura média dos picos produzidos é de 15 nm, menor que o centro da distribuição de alturas para uma amostra não irradiada. Porém, para fluências acima de 3,7 MJ/m² a morfologia é dominada pela formação de agregados. Medidas de espectroscopia Raman revelaram a formação de uma fração de silício cristalino, após a irradiação com pulsos de femtossegundos, de até 77% para 6,2 MJ/m². Determinamos ainda uma diminuição da dimensão dos nanocristais produzidos com o aumento da fluência do laser de excitação. Portanto, nossos resultados mostram que há um compromisso entre as propriedades obtidas pela microfabricação (transmissão, distribuição de picos, fração de cristalização e tamanho dos nanocristais produzidos) que deve ser levado em conta ao aplicar a técnica de microestruturação com laser de femtossegundos.

Palavras chave: Laser de femtossegundos. Microfabricação. Microestruturação. Silício amorfo hidrogenado.

ABSTRACT

ALMEIDA, G. F. B. Structuring hydrogenated amorphous silicon films by femtosecond laser pulses. 2014. 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

In this work we investigated surface morphology and structural modification on hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) thin films, resulting from femtosecond laser irradiation (150 fs, 775 nm and 1 kHz). Microfabrication processes were carried out scanning sample's surface, at constant speed, with distinct laser fluencies (from 1.8 to 6.2 MJ/m²). A decrease was observed in the transmission spectra of irradiated samples, whose scanning electron microscopy images revealed surface structures compatible with the Laser Induced Periodic Surface Structure (LIPSS) phenomenon. A statistical analyzes of Atomic Force Microscopy images was performed using a specially developed software, that identifies and characterizes the domains (spikes) produced by the laser irradiation. The height histogram for a sample irradiated with 3.1 MJ/m² reveals that the average height of the produced spikes is at 15 nm, which is smaller than the center of height distribution for non-irradiated sample. For fluencies higher than 3.7 MJ/m², however, aggregation of the produced spikes dominates the sample morphology. Raman spectroscopy revealed the formation of a crystalline fraction of 77% for laser fluence irradiation of 6.2 MJ/m², as well as a decrease in size of the produced crystals as a function of fluence. Therefore, our results indicate that there is a compromise of the sample transmission, spikes distribution, crystallization fraction and size of nanocrystals obtained by fs-laser irradiation, which has to be taken into consideration when using this material processing method.

Keywords: Femtosecond laser. Microfabrication. Microstructuring. Hydrogenated amorphous silicon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema representando a largura de banda do laser. Curva de ganho do meio ativo (a), modos permitidos da cavidade (b) e espectro de saída do laser (c).	32
Figura 2.2 - Intensidade de saída de um laser em função do tempo para 2 (a), 5 (b), 10 (c), 50 (d), e 100 (e) modos travados, e para o caso de 100 (f) modos com fases aleatórias.	34
Figura 2.3 - Perfil de intensidade do pulso durante o processo de chirped-pulse amplification (CPA).	35
Figura 2.4 - Representação da promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução por absorção linear (a) e absorção não linear multifotônica (b) e ionização por avalanche (c).	36
Figura 2.5 - Esquema mostrando os regimes de microfabricação repetitivo com um laser de baixa taxa de repetição (a) e acumulativo com laser de alta taxa de repetição (b) (18).	38
Figura 2.6 - Padrão periódico superficial induzido a laser em Germânio (Ge). Figura retirada da Ref. (24).	39
Figura 2.7 - Onda plana interagindo na superfície rugosa de um material e o espalhamento da onda superficial.	41
Figura 2.8 - Onda plana interagindo na superfície rugosa de um material e o espalhamento da onda superficial. Figura adaptada da Ref. (31).	42
Figura 2.9 - Ilustração da decomposição das componentes do campo elétrico de uma onda eletromagnética paralela, E_x (polarização-p), e perpendicular, E_y (polarização-s), ao plano de incidência no caso de incidência oblíqua.	43
Figura 2.10 - Exemplos de LIPSS produzidos com polarização (a) p e (b) s. Figuras retiradas das Refs. (40) e (36).	44
Figura 2.11 - Fluxograma ilustrando o modelo de crescimento do LIPSS.	44
Figura 2.12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície do "blacksilicon". Figura retirada da Ref. (41).	45
Figura 2.13 - Desenvolvimento de LIPSS na superfície de Ge sob incidência normal em função do número de pulsos. Primeiro o padrão (a) ondulatório linear e depois o (b) retangular. Figura adaptada da Ref. (42).	46
Figura 3.1 - Desenho esquemático do sistema experimental de deposição de filmes finos de a-Si:H. Figura retirada da Ref. (45).	49

Figura 3.2 - Visão geral do sistema experimental de deposição de filmes finos de a-Si:H. Figura retirada da Ref. (45).....	50
Figura 3.3 - Esquema ilustrativo da montagem experimental usada para a microfabricação a laser.....	51
Figura 3.4 - Ilustração de microestruturações possíveis a partir dos parâmetros (L e d) de entrada do programa de controle dos espelhos galvanométricos. (a) Linhas igualmente espaçadas e (b) uma área totalmente preenchida devido à dimensão do spot.	51
Figura 3.4 - Microscópio eletrônico de varredura modelo DSM 960 – ZEISS®.....	54
Figura 3.5 - Esquema de um microscópio de força atômica (MFA).....	55
Figura 3.6 - Espectrômetro Raman utilizado neste trabalho.....	57
Figura 4.1 - (a) Espectros de transmissão experimental (linha preta) e teórico (linha vermelha). (b) Constantes ópticas (n e κ) em função do comprimento de onda para um filme com espessura calculada de 460 nm.....	60
Figura 4.2 - Espectros de transmissão antes (linha vermelha) e depois (linha preta) da microfabricação a laser.	61
Figura 4.3 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do filme antes (a) e depois (b) da microestruturação. A marcação vermelha indica a região onde foi medida a periodicidade da estrutura produzida.	61
Figura 4.4 - Espectros de transmissão (a), experimental e teórico, e as constantes ópticas (n e κ) em função do comprimento de onda (b) para um filme com espessura calculada de 522 nm.....	62
Figura 4.5 - Espectros de transmissão antes (linha vermelha) e depois (linha preta) da microfabricação a laser realizada com as fluências de 2,0 (a), 2,9 (b), 4,0 (c) e 5,0 (d) MJ/m ²	63
Figura 4.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura após a microfabricação do filme de a-Si:H, realizadas com as fluências de 2,0 (a), 2,9 (b), 4,0 (c) e 5,0 (d) MJ/m ²	64
Figura 4.7 - Espectros Raman do filme de a-Si:H antes da irradiação (curva vermelha) e depois da microestruturação com laser de femtossegundos com fluências de 2,5 a 6,2 MJ/m ² . Para comparação o espectro Raman do c-Si também é exibido.....	65
Figura 4.8 - Modelo proposto na Ref. (51) que relaciona a posição do pico do espectro Raman com o diâmetro do nanocristal.	66
Figura 4.9 - Imagens de MFA do filme fino de a-Si:H antes e depois da irradiação com 2,5; 3,1; 3,7; 5,0 e 6,2 MJ/m ²	68

Figura 4.10 - Rugosidade superficial média referente a uma área de $100\ \mu\text{m}^2$ para amostras de a-Si:H microestruturados com diferentes fluências.	69
Figura 4.11 - Imagens de MFA das amostras de a-Si:H microestruturada com $3,1\ \text{MJ/m}^2$ (a) e sua segmentação correspondente através do método de diagrama de Voronoi (b).	70
Figura 4.12 - Histogramas de altura dos domínios na amostra antes da irradiação (a) e depois da irradiação com fluências $2,5\ \text{MJ/m}^2$ (b), $3,1\ \text{MJ/m}^2$ e $3,7\ \text{MJ/m}^2$ (d). As curvas pretas sólidas representam o ajuste obtido para funções Gaussianas com um (a e d) e dois (b e c) picos.	71
Figura 4.13 - Histogramas de raio dos domínios na amostra antes da irradiação (a) e depois da irradiação com fluências $2,5\ \text{MJ/m}^2$ (b), $3,1\ \text{MJ/m}^2$ e $3,7\ \text{MJ/m}^2$ (d). As curvas pretas sólidas representam o ajuste obtido para funções Gaussianas com um (a e d) e dois (b e c) picos.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Fração de volume cristalino X_c , posição do pico cristalino no espectro Raman e o diâmetro do nanocristal correspondente para o filme fino de a-Si:H irradiado com pulsos de femtossegundos com diferentes fluências.	67
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPA	Chirped pulse amplification
CVD	Chemical Vapor Deposition
LIPSS	Laser Induced Periodic Surface Structures
MFA	Microscopia de Força Atômica
PUMA	Pointwise Unconstrained Minimization Approach
MEV	Microscopia de Eletrônica de Varredura
<i>c</i> -Si	Silício cristalino
<i>a</i> -Si	Silício amorfo
<i>a</i> -Si:H	Silício amorfo hidrogenado

LISTA DE SÍMBOLOS

α	coeficiente de absorção
σ	razão da seção de choque de espalhamento
X_c	fração de volume cristalizado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA MICROESTRUTURAÇÃO COM LASER DE FEMTOSSEGUNDOS	31
2.1	Introdução.....	31
2.2	Geração de pulsos ultracurtos.....	31
2.3	Interação da matéria com pulsos ultracurtos	35
2.4	<i>Laser Induced Periodic Surface Structure (LIPSS)</i>	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Introdução.....	47
3.2	Filmes finos de silício amorfo hidrogenado (<i>a</i> -Si:H)	47
3.3	Sistemas de microfabricação com pulsos de femtossegundos	51
3.4	Caracterização das amostras.....	52
3.4.1	Espectrometria de transmissão e programa PUMA.....	53
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
3.4.3	Microscopia de força atômica (MFA) e análise das imagens	55
3.4.4	Espectroscopia Raman.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Introdução.....	59
4.2	Filmes finos de <i>a</i> -Si:H microestruturados com laser de femtossegundos	59
5	CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICE A: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	81
A.1	Artigo aceito pra publicação em periódico internacional	81
A.2	Trabalhos em conferências internacionais	81
A.3	Trabalhos em conferências nacionais.....	81

1 INTRODUÇÃO

Assim que o primeiro laser foi desenvolvido em 1960 por Theodore H. Maiman (1), suas aplicações no meio científico e tecnológico começaram a surgir e não muitos anos depois já era ferramenta fundamental para o avanço do conhecimento e criação de novas áreas de pesquisas. Dentre as diversas áreas que o laser teve sucesso, uma que merece ser destacada é o processamento de materiais. Além de ser uma área bastante ativa, responsável pela publicação de diversos artigos, patentes e dispositivos, é também muito abrangente, pois apresenta aplicações em diferentes frentes do conhecimento como engenharia, física e medicina.

A interação da radiação com a matéria tem papel importantíssimo no contexto da modificação de materiais com laser. O entendimento de aspectos desta interação se torna essencial devido à variedade de lasers existentes, capazes de produzir radiação com diferentes características, e os distintos objetivos de cada tipo de processamento ou mesmo de sua aplicação. As propriedades das estruturas ou modificações induzidas por lasers contínuos ou de pulsos longos (de milissegundos a centenas de nanossegundos), como excimer, CO₂ e Nd:YAG, são dominadas pelo intenso efeito térmico. Devido à difusão do calor produzido pela deposição de energia do laser no material, a região afetada é significativamente maior do que a irradiada. Com sistemas laser capazes de produzir pulsos ultracurtos, menores que picossegundos, a dinâmica de interação com o material é completamente diferente, visto que toda a ação dos pulsos acontece antes que o calor comece a se difundir (da ordem de picossegundos) (2). Diferentemente do caso de pulsos longos, quando o pulso ultracurto deixa o material irradiado os elétrons estão “quentes” (excitados) e os íons ainda estão “frios” (relaxados). Outra consideração que deve ser feita é a de que a intensidade de pico de pulso é drasticamente aumentada pelo encurtamento da sua duração temporal. Por exemplo, um pulso com duração temporal de 100 fs e energia de 0,01 J tem intensidade de pico de 10^{15} W/cm² quando focalizado numa área de 20 µm de diâmetro. Um pulso de um nanossegundo (ns) teria que ter uma energia de 100 J para ter a mesma intensidade de pico. Desta forma, na região focal, pulsos ultracurtos atingem facilmente as intensidades necessárias para produzir processos ópticos não lineares, o que acaba confinando o dano causado na

matéria num volume mais restrito. Com a possibilidade única de induzir estruturação no interior do material sem danificar sua superfície, abre-se uma área de estruturação tridimensional por laser de pulsos ultracurtos. Estes fatores representam as vantagens do uso de pulsos de femtossegundos para a remoção e/ou modificação de materiais na escala micrométrica, seja no volume ou na superfície, chamada microfabricação ou microestruturação.

Inúmeras aplicações de microfabricação utilizando laser de femtossegundos em diversos materiais já foram realizadas, abrangendo um enorme número de finalidades. Em polímeros pode-se, por exemplo, produzir estruturas superficiais micro e nanométricas capazes de torná-las superhidrofóbicas (3), visando aplicações como superfícies autolimpantes. Também em polímeros, resinas dopadas com compostos de interesse são utilizadas para microfabricar estruturas tridimensionais via fotopolimerização por dois fótons, as quais tem sido utilizadas, por exemplo, para o controle de crescimento de bactérias (4) e em dispositivos de memória óptica (5). A confecção de microcanais em PDMS e vidros, com geometrias complexas, é uma alternativa frente à litografia convencional para aplicações biológicas (6-7). Em materiais vítreos tem sido observada a formação de nanopartículas metálicas, induzidas via irradiação com pulsos de femtossegundos, para intensificar processos ópticos não lineares devido à ressonância de plásmon, possibilitando o desenvolvimento de chaves ópticas não lineares (8). Guias de ondas produzidas no volume desses vidros são promissoras para o desenvolvimento de circuitos ópticos integrados (9-10). Em metais, a microfabricação faz uso da sua alta resolução espacial para efetuar, por exemplo, reparos de máscaras litográficas que apresentam algum tipo de defeito (11). Os semicondutores também tem sido objeto de estudo em microfabricação com pulsos de femtossegundos. Devido à sua importância tecnológica, esforços não são medidos para melhorar suas propriedades a fim de se obter dispositivos opto-eletrônicos com características aprimoradas.

O silício (Si) tem papel de destaque no cenário da microfabricação em semicondutores por uma série de razões: é um dos materiais mais usados em microeletrônica e fotônica, é de baixo custo por ser abundante, já é bastante difundido tecnologicamente e por possuir baixa energia de *gap* de 1,07 eV (12). Na maioria das vezes em que o silício é empregado em dispositivos, ele está na sua forma cristalina. Porém, há outras formas em que ele pode ser utilizado, especificamente nas formas porosa e amorfa. Essa última vem ganhando espaço

tecnológico e já é usada em situações em que, até alguns anos atrás, só se encontrava silício cristalino (c-Si). Tanto o silício amorfo (a-Si) quanto a sua forma mais convencional apresentam vantagens e desvantagens, sejam elas relacionadas a custo de produção ou a propriedades elétricas e ópticas.

Um dos trabalhos de maior relevância envolvendo microfabricação em c-Si foi desenvolvido pelo grupo do grupo Prof. Eric Mazur da Universidade Harvard, onde c-Si foi irradiado com pulsos de femtossegundos imerso numa atmosfera de hexafluoreto de enxofre (SF₆) (13). Como resultado, eles obtiveram uma superfície exibindo estruturas cônicas com alta resolução espacial, que apresentava um aspecto preto opaco. Além da inesperada morfologia superficial induzida, foi observado ainda um aumento significativo na absorção óptica, inclusive para comprimentos de ondas em que a amostra era inicialmente transparente (14). Com isso, o c-Si cristalino microfabricado com laser de femtossegundos passou a ser chamado de "*black silicon*".

Mais recentemente, alguns trabalhos foram realizados explorando a microestruturação de a-Si com pulsos de femtossegundos. Estes resultados mostraram a formação de um padrão superficial, semelhante ao produzido no c-Si, bem como mudanças estruturais na amostra de a-Si (15-17). Considerando os interesses científicos e tecnológicos que envolvem o processamento de materiais a laser e o sucesso prévio da microfabricação do silício cristalino, este trabalho tem como objetivo explorar a utilização de laser de femtossegundos no processo de microfabricação de filmes finos de silício amorfo hidrogenados (a-Si:H), e analisar as modificações induzidas pela irradiação. Sendo assim, esta dissertação está organizada da seguinte maneira: o Capítulo 2 aborda os aspectos fundamentais da microestruturação com laser de femtossegundos, como pulsos ultracurtos são gerados e a interação deles com a matéria. O Capítulo 3 apresenta as amostras utilizadas e seu modo de preparo, explica a montagem experimental e o processo de microfabricação e, também, introduz os métodos aplicados para caracterização das amostras. No Capítulo 4 são mostrados os resultados da irradiação laser nas amostras de a-Si:H, bem como a interpretação destes a partir das análises realizadas com as técnicas apresentadas no capítulo anterior. Por fim, o Capítulo 5 é composto pela conclusão e perspectivas para trabalhos futuros.

2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA MICROESTRUTURAÇÃO COM LASER DE FEMTOSSEGUNDOS

2.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentados aspectos fundamentais do processamento de materiais com laser de femtossegundos, necessários para melhor compreensão dos resultados exibidos posteriormente. A geração de pulsos ultracurtos e como se dá a interação de materiais com pulsos de femtossegundos é abordada de forma geral. Por fim, introduziremos o fenômeno de formação de estruturas periódicas superficiais induzidas a laser (do inglês *Laser Induced Periodic Surface Structures - LIPSS*).

2.2 Geração de pulsos ultracurtos

Um pulso laser ultracurto é um pulso eletromagnético que possui duração temporal da ordem de femtossegundos ($10^{-12} - 10^{-15}$ fs), larga banda espectral e alta potência de pico. A sua geração se dá num sistema laser que, além de fazer uso das componentes usuais, como cavidade ressonante, fonte de excitação e meio ativo, possibilite o fenômeno de travamento de modos (*mode locking*).

A largura de banda de um laser de femtossegundo é um dos seus grandes diferenciais e deve ser enfatizada antes da discussão qualitativa sobre o travamento de modos. A cavidade desempenha um papel importantíssimo na largura de banda, pois, são as suas características que determinam os modos permitidos. A interferência que ocorre quando a luz faz uma volta completa no seu interior leva a formação de ondas estacionárias com frequências ressonantes e a destruição de ondas com frequências dissonantes. Tais modos permitidos dependem do comprimento L da cavidade ressonante e suas frequências são dadas por:

$$v_m = m \frac{c}{2L} \quad (2.1)$$

onde c representa a velocidade da luz e m um número inteiro. Dessa forma, o espectro dos modos longitudinais de uma cavidade forma um pente de frequências, que em um caso simples de dois espelhos paralelos separados (cavidade de Fabry-Perot) por 30 cm, estão separadas por 0,5 GHz. O meio ativo é responsável pelo número de modos ocupados da cavidade e, portanto, sua curva de ganho deve ser o mais larga possível. Tomando como exemplo um dos sistemas de laser ultracurtos mais populares, que tem como meio ativo um cristal de Ti:Safira ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$), o qual faz uso da sua larga banda de emissão de aproximadamente 300 nm, centrada em 800 nm, para excitar aproximadamente 3×10^5 modos na cavidade (já que uma separação entre as frequências de 0,5 GHz). Uma ilustração esquemática sobre o número de modos presentes numa cavidade laser, para uma dada largura de banda do meio ativo é mostrada na Fig. 2.1. Na parte (a) da Fig. 2.1 é mostrada a largura de ganho produzido pelo meio ativo, em (b) representamos, para um caso arbitrário, o espectro dos modos permitidos pelas características da construção da cavidade, e, por fim em (c) o resultado da composição de ambos que resulta nos modos que de fato vão oscilar nesta cavidade.

Figura 2.1 - Esquema representando a largura de banda do laser. Curva de ganho do meio ativo (a), modos permitidos da cavidade (b) e espectro de saída do laser (c). Fonte: elaborado pelo autor.

No cenário de uma cavidade altamente excitada, a saída do laser é dada pela soma de todos os campos existentes em cada uma das N frequências permitidas, logo:

$$E(t) = \sum_{m=1}^N E_m(t) \exp[i(2\pi\nu_m t + \phi_m(t))] \quad (2.2)$$

Se nenhum cuidado especial é tomado, o resultado é uma saída instável devido à interferência entre as componentes do campo, já que suas amplitudes $E_m(t)$ são alteradas por fatores externos e as fases $\phi_m(t)$ podem variar aleatoriamente. O processo de travamento de modos (*mode locking*) ocorre quando as fases relativas dos campos são mantidas constantes, sendo de extrema importância para a geração de pulsos ultracurtos. Para mostrar isso, consideremos o caso em que as fases de todos os N modos $\phi_m(t)$ sejam constantes e identicamente nulas, juntamente com as suas amplitudes $E_m(t)$ constantes e iguais a E_0 . A Fig. 2.2 mostra a intensidade, $I(t) \propto |E(t)|^2$, de saída do laser quando há 2 (a), 5 (b), 10 (c), 50 (d) e 100 (e) modos travados na cavidade e, também, quando há 100 modos com as fases relativas aleatórias (f). A partir desta figura pode-se concluir que para que haja a geração de pulsos curtos é necessário que, além de estarem travados, esses modos devem estar em grande número, fator determinado pela largura de banda do meio laser. A potência de pico gerada pelo laser também é influenciada pelo número de modos, uma vez que quanto maior o número de modos menor será a duração do pulso e, conseqüentemente, maiores potências de pico podem ser atingidas, mesmo com baixas energias por pulso.

Figura 2.2 - Intensidade de saída de um laser em função do tempo para 2 (a), 5 (b), 10 (c), 50 (d), e 100 (e) modos travados, e para o caso de 100 (f) modos com fases aleatórias. Fonte: elaborado pelo autor.

Alguns sistemas laser fazem uso de amplificadores para aumentar a energia do pulso em algumas ordens de grandeza. Esses sistemas laser amplificados tem como base uma técnica chamada de *chirped-pulse amplification* (CPA). O processo se dá a partir de um pulso semente, gerado por um oscilador laser, que é alargado temporalmente por um par de grades de difração, tornando o pulso longo o bastante para que ao passar pelo meio de ganho do amplificador sua intensidade de pico não seja suficiente para causar danos ou distorções devido a efeitos não lineares. Após a amplificação o pulso é comprimido, resultando em um pulso curto altamente amplificado. A Fig. 2.3 ilustra o perfil de intensidade temporal do pulso ultracurto durante o CPA.

Figura 2.3 - Perfil de intensidade do pulso durante o processo de chirped-pulse amplification (CPA). Fonte: elaborado pelo autor.

Há várias configurações usadas em sistemas amplificadores de alta potência, as quais apresentam compromissos entre a energia, duração, qualidade do modo espacial, taxa de repetição e comprimento de onda do pulso. Porém, de modo geral, todas funcionam, basicamente, da maneira descrita anteriormente.

2.3 Interação da matéria com pulsos ultracurtos

A interação de pulsos ultracurtos com a matéria é responsável pelo processo de microfabricação, onde estruturas micrométricas são induzidas na superfície ou no volume de materiais devido à ruptura óptica (do inglês *optical breakdown*). A energia depositada pelo laser no material causa a excitação de um grande número de elétrons e átomos ionizados, resultando em modificações estruturais permanentes e/ou remoção de material.

Os muitos estudos já realizados sobre esse tipo de interação mostram que parâmetros do laser e propriedades do material têm efeitos significativos e levam a resultados finais distintos. Energia do pulso, duração temporal, taxa de repetição e comprimento de onda são características que junto com a estrutura eletrônica, propriedades térmicas e estruturais dos materiais influenciam diretamente na qualidade das estruturas induzidas. Entender os processos pelo qual a energia do laser é absorvida pelo material e como o mesmo responde são a chave para compreender a microfabricação.

Devido às altas potências de pico, pulsos ultracurtos são capazes de induzir processos não lineares, que tem um papel fundamental para a modificação e ablação de materiais. A geração de portadores de carga livre, aqui chamada de ionização, pode acontecer por dois mecanismos de excitação que atuam na absorção: fotoionização e ionização por avalanche. Na fotoionização linear, um único fóton é capaz de promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Na fotoionização não linear, dois ou mais fótons são absorvidos simultaneamente excitando elétrons para a banda de condução, satisfazendo a condição:

$$nh\nu \geq E_g \quad (2.3)$$

A ionização por avalanche envolve a absorção de fótons por um portador de carga livre (elétron semente já na banda de condução do material) seguida por uma ionização por colisão. Basicamente, um elétron na banda de condução absorve subsequentes fótons até que a sua energia exceda o mínimo da banda de condução por um valor maior que o *band gap* e, por colisão, ionize outro elétron, resultando em dois elétrons no mínimo da banda de condução. Esse processo se repete durante a duração do pulso, fazendo com que a densidade de portadores de carga livre aumente exponencialmente, daí o nome ionização por avalanche. Um esquema dos processos descritos anteriormente é ilustrado na Fig. 2.4.

Figura 2.4 - Representação da promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução por absorção linear (a) e absorção não linear multifotônica (b) e ionização por avalanche (c). Fonte: elaborado pelo autor.

Com a alta densidade de elétrons na banda de condução, ocorre a geração de plasma que torna o material completamente opaco para a frequência do laser e, logo, há uma significativa absorção que causa danos estruturais irreversíveis. Com os elétrons livres a temperaturas da ordem de milhares de graus Kelvin e a interação deles com os fônons da rede, a difusão do calor pelo material alastra os danos para fora do volume focal do pulso. Até que a dissipação térmica termine e o material retorne a temperatura ambiente, é necessário um tempo que é tipicamente de microssegundos (μs). Dependendo da temperatura alcançada durante essa termalização, o material pode ser fundido, passando para o estado líquido, ou vaporizado, ocorrendo perda de matéria. Nesse caso, em que o dano é governado pela difusão do calor, o processo é dito estar no regime térmico.

Quando a modificação e a ablação ocorrem sem que haja transferência de calor dos portadores de carga para a rede, dizemos trata-se do regime não térmico. Um dos mecanismos de ablação que acontecem nesse regime é a repulsão Coulombiana, gerada pelo grande acúmulo de carga positiva após a chegada do pulso. A alta excitação eletrônica produzida pelo laser promove uma separação espacial de cargas negativas (portadores de carga livres para se mover) e positivas (íons da rede fixos). Conforme aumenta o acúmulo de carga no material, maior a energia de repulsão entre eles. Quando esta energia atinge um valor maior que a energia de ligação dos átomos na rede, há deformação da estrutura da matéria ou ejeção do material, ao qual leva o nome de explosão Coulombiana.

O tempo de transferência de parte da energia absorvida pelos elétrons para a rede é da ordem de picossegundos, então, podemos dizer que é essa a escala de tempo que delimita se o processo é térmico ou não térmico. No caso de pulsos ultracurtos, a absorção da luz é desacoplada dos processos térmicos, o que implica que o regime não térmico será dominante. Durante a deposição de energia pelo laser, juntamente com a excitação de elétrons, mecanismos como a explosão Coulombiana estão presentes e pouco calor é distribuído para a rede e difundido para fora do volume focal. Essa separação de regimes não ocorre em pulsos longos, onde a absorção continua até uma escala de tempo em que os íons começam a ser aquecidos, no caso de pulsos de ps, e até a ablação, no caso de ns. Isso causa uma geração muito maior de calor e, pela difusão, um volume significativamente maior tem sua temperatura elevada podendo sofrer danos.

Outra característica importante para a microfabricação é a taxa de repetição do laser. A separação temporal entre um pulso e o próximo em osciladores laser de femtossegundos (sistemas de alta taxa de repetição) é da ordem de dezenas de ns, ou seja, menor do que o tempo de difusão térmica do material (da ordem de microssegundos). Dessa forma, não há tempo suficiente para que a energia depositada possa difundir para fora do volume focal antes que o próximo pulso chegue. Com o tempo, a energia vai se acumulando dentro e em torno do foco, produzindo uma fonte pontual de calor que eventualmente causará danos. Esse regime é denominado acumulativo. Os pulsos num sistema amplificado são separados temporalmente por milissegundos (taxa de repetição de kHz), o que é ordens de grandeza maior que o tempo necessário para que o material retorne ao equilíbrio térmico. O calor se difunde do volume focal e antes que o próximo pulso chegue o material já está na temperatura ambiente (regime repetitivo). Consequentemente, a modificação estrutural no volume só se dá no foco do feixe laser. Uma representação dos regimes repetitivos e acumulativos é exibida na Fig. 2.5.

Figura 2.5 - Esquema mostrando os regimes de microfabricação repetitivo com um laser de baixa taxa de repetição (a) e acumulativo com laser de alta taxa de repetição (b). Fonte: figura adaptada de GATTAS et al. (18).

2.4 Laser Induced Periodic Surface Structure (LIPSS)

Conforme sistemas laser de altas potências foram sendo desenvolvidos, se tornou possível modificar as propriedades e produzir estruturas em materiais através de sua irradiação. Essas transformações se dão pelos processos vistos na seção anterior, onde o material é fortemente excitado pela interação com o laser, alcançando estados fora do equilíbrio como, por exemplo, ebulição, fusão e a criação de uma grande densidade de portadores de carga livres.

Em geral, após a incidência de um feixe laser na superfície de materiais é observado o surgimento de um padrão periódico estável do tipo grade. O dano superficial permanente tem a forma de uma onda plana estacionária de frequência espacial discreta, a qual está diretamente relacionada com o comprimento de onda da radiação incidente (Fig. 2.6). Esse tipo de processo produzido em materiais é conhecido atualmente como estruturas superficiais periódicas induzidas por laser (do inglês, *laser induced periodic surface structures* ou, simplesmente, LIPSS) (15, 19-23). No passado, esse processo já foi denominado de diversos nomes, como dano superficial, grades de superfície, grades irreversíveis, ondulações (*ripples*, em inglês) e franjas periódicas.

Figura 2.6 - Padrão periódico superficial induzido a laser em Germânio (Ge). Fonte: figura adaptada de YOUNG et al. (24).

Nos muitos trabalhos já realizados sobre esse fenômeno, diversos materiais foram utilizados, abrangendo metais, semicondutores e dielétricos. Lasers de

distintos comprimentos de onda foram usados, varrendo o espectro eletromagnético do infravermelho até o ultravioleta, e com duração temporal variando de nanossegundos até femtossegundos(20, 25), passando também por lasers operando em modo contínuo. Nestas décadas de estudo sobre esse assunto, foram analisadas as dependências dos padrões superficiais com a polarização, ângulo de incidência e intensidade do feixe, bem como diversos modelos foram propostos para explicar como os padrões eram formados.

Em 1965, Birnbaum (26) foi o primeiro a apontar esse tipo de estruturação periódica após irradiar germânio com um laser de rubi, efeito esse atribuído a deposição não homogênea da energia do laser na superfície. Dez anos depois, Emmony *et al.* (27) foram os primeiros a sugerir que um centro espalhador na superfície participaria na evolução dos LIPSS, e a dizer que a luz incidente interfere com as ondas espalhadas pelas irregularidades superficiais, produzindo franjas de intensidade com espaçamento igual ao comprimento de onda do laser, para incidência normal. Em 1978, Leamy *et al.* (28) expandiu essa ideia, sugerindo que, como consequência das franjas de intensidade, o limiar de fusão era periodicamente excedido e culminava em regiões alternadas de diferentes danos. Na década de 1980, trabalhos que faziam uso de teoria e resultados experimentais propuseram modelos para explicar os LIPSS com sucesso (22, 24, 29-32). Neles, o fenômeno do aparecimento de LIPSS era dividido em duas questões fundamentais: (i) qual a razão para a deposição de energia não uniforme na superfície, e (ii) como é o mecanismo de crescimento das estruturas observadas.

A primeira questão começa a ser respondida ao dizermos que a deposição espacial não homogênea da energia está relacionada a maneira como a onda eletromagnética incidente é espalhada pela rugosidade microscópica do material e sua interferência com a onda original. As características dos materiais usados não são tão críticas para o resultado final das microestruturas quanto os parâmetros do feixe, como polarização, comprimento de onda e energia, que apresentam grande influência. A interação de uma onda plana eletromagnética com uma interface é descrita na Fig. 2.7. Se o ângulo de incidência é θ_i e a componente do vetor de onda paralela à superfície é $\vec{k}_{\parallel}$, então, para uma superfície ideal (livre de imperfeições) haverá uma onda refletida que também possui $\vec{k}_{\parallel}$ como componente paralela do seu vetor de onda. No caso da interface ser rugosa, luz será espalhada, no geral, em

todas as direções. No caso da superfície possuir uma grade de difração de baixa amplitude com vetor de grade $\vec{q}$, os campos espalhados terão componentes paralelas dos seus vetores de onda dados por

$$\vec{k}_{\parallel} \pm \vec{q} \quad (2.4)$$

onde consideramos apenas a primeira ordem. Contudo, para grades de maiores amplitudes ordens mais altas podem existir com $\vec{k}_{\parallel} \pm n\vec{q}$, sendo $n = 1, 2, 3, \dots$

Figura 2.7 - Onda plana interagindo na superfície rugosa de um material e o espalhamento da onda superficial. Fonte: figura adaptada de VAN DRIEL et al. (31).

Uma superfície aleatoriamente rugosa pode ser considerada como sendo composta por um espectro de grades de componentes de Fourier $\vec{q}$, portanto, existindo um espectro espacial de campos espalhados. Para a onda eletromagnética espalhada ao longo da interface, a magnitude do vetor de onda é equivalente à magnitude do vetor incidente, logo,

$$|\vec{k}_{\parallel} \pm \vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.5)$$

com λ sendo o comprimento de onda no vácuo.

Se olharmos para a Eq. (2.5) como uma conservação de momento, e sabendo que $\vec{k}_{\parallel} = \vec{k} \sin \theta_i$, podemos construir o diagrama da Fig. 2.8 que mostra nos círculos os pontos onde a condição de conservação é satisfeita. Cada círculo é referente a um sinal da Eq. (2.5), e os valores das grades superficiais destacadas representam

casos particulares que têm sido amplamente reportados na literatura nas últimas décadas (24, 26-27, 29-31, 33-39), embora possam ser encontradas estruturas diferenciadas. No caso de incidência normal, os dois círculos colapsam para um único.

Figura 2.8 - Onda plana interagindo na superfície rugosa de um material e o espalhamento da onda superficial. Fonte: figura adaptada de VAN DRIEL (31).

Há uma diferenciação das estruturas mais comumente encontradas dependendo da polarização da onda incidente, definida pela orientação do seu campo elétrico em relação ao plano de incidência. A Fig. 2.9 ilustra a incidência de uma onda numa interface cuja normal faz um ângulo θ com seu vetor de onda, bem como a decomposição do campo elétrico nas polarizações p e s.

Figura 2.9 - Ilustração da decomposição das componentes do campo elétrico de uma onda eletromagnética paralela, $\vec{E}_x$ (polarização-p), e perpendicular, $\vec{E}_y$ (polarização-s), ao plano de incidência no caso de incidência oblíqua. Fonte: elaborado pelo autor.

Feita essa definição das polarizações e lembrando da relação entre vetor de onda e comprimento de onda

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.6)$$

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.7)$$

podemos dizer que no caso de polarização-p as características das estruturas mais comumente encontradas são LIPSS de periodicidade $\Lambda_{\pm} = \lambda / (1 \pm \sin \theta_i)$ e ondulações perpendiculares ao plano de incidência. Enquanto que para polarização-s, estruturas do tipo grade com periodicidade $\Lambda = \lambda / \cos \theta_i$ e paralelas à componente $\vec{k}_{\parallel}$. A Fig. 2.10 traz imagens de microestruturas produzidas com ambas as polarizações. A Fig. 2.10a é um exemplo fortuito em que as duas periodicidades para polarização-p foram evidenciadas após irradiação de quartzo por um laser de CO_2 ($10,6 \mu\text{m}$), com ângulo de incidência de 30° (40). Na Fig. 2.10b é apresentada uma amostra de silício cristalino irradiado com um laser de Ti:Safira (755 nm) com polarização-s a 45° (36).

Figura 2.10 - Exemplos de LIPSS produzidos com polarização (a) p e (b) s. Fontes: figuras adaptadas de KEILAMANN et al. (40) e TAN et al. (36).

Ainda resta abordar a segunda questão apontada anteriormente, ou seja, o mecanismo pelo qual o padrão de interferência gerado na superfície leva ao crescimento do LIPSS. Para isso, usaremos o fluxograma mostrado na Fig. 2.11, que contém a ideia básica do processo de realimentação pelo qual as diversas perturbações com periodicidade Λ_i passam. No caso, somente as componentes de grade ressonantes com o padrão de franjas de intensidade induzido, de período Λ , serão realimentadas positivamente, assim, sendo reforçadas. Enquanto que as componentes dissonantes não apresentarão crescimento(30).

Figura 2.11 - Fluxograma ilustrando o modelo de crescimento do LIPSS. Fonte: figura adaptada de GOUSHENG et al. (30).

O caso mencionado no Capítulo 1 sobre estruturas cônicas periódicas induzidas a laser na superfície de silício cristalino (13) está diretamente relacionado com a formação dos *ripples* descrita anteriormente. Na Fig. 2.12 apresentamos estruturas superficiais típicas, obtidas em c-Si em atmosfera de SF₆, após ser irradiado com 600 pulsos de femtossegundos (41).

Figura 2.12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície do “Black silicon”. Fonte: figura adaptada de TULL et al. (41).

Para entender melhor a formação de estruturas periódicas mais complexas, é preciso entender trabalhos anteriores que estudaram o padrão de LIPSS em função das condições de irradiação. P. M. Fauchet e A. E. Siegman atribuíram à ocorrência de padrões de LIPSS tanto a intensidade do feixe laser incidente quanto ao número de pulsos; o aumento da intensidade ($< 200 \text{ mJ/cm}^2$) é responsável pelo aparecimento de ordens maiores de difração, enquanto o elevado número de pulsos causa o surgimento de novos padrões que acabam coexistindo na mesma superfície. Esses dois fatores associados podem levar à formação de estruturas de alta complexidade. O caso mais simples de superposição de LIPSS é ilustrado na Fig. 2.13, onde um padrão quadriculado foi obtido apenas aumentando o número de pulsos (42).

Figura 2.13 - Desenvolvimento de LIPSS na superfície de Ge sob incidência normal em função do número de pulsos. Primeiro o padrão (a) ondulatório linear e depois o (b) retangular. Fonte: figura adaptada de FAUCHET et al.(42).

As estruturas cônicas superficiais que vem sendo obtidas, similares a da Fig. 2.12, que se assemelham a uma matriz de picos de tamanho micrométrico é construída a partir desse processo de superposição de padrões periódicos induzidos durante a irradiação. Atualmente, esses micropicos vêm sendo obtidos com diversos tipos de laser, sendo alvo de um grande volume de pesquisas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Neste capítulo, primeiramente discorreremos sobre as amostras utilizadas e o modo de preparo. Em seguida, apresentamos a montagem experimental e o método referente ao processo empregado para a realização das microestruturas. Por fim, é feita uma descrição das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras antes e depois da microfabricação com pulsos laser de femtossegundos.

3.2 Filmes finos de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$)

O silício (Si) é um átomo tetravalente que faz ligações covalentes com outros quatro átomos vizinhos de Si, formando um tetraedro. Se essa estrutura tetraédrica é repetida continuamente por largas distâncias constrói-se uma rede cristalina bem ordenada. Este cenário com alto nível de organização retrata a estrutura do silício cristalino (c-Si), que é intensamente estudada e suas propriedades optoeletrônicas são bem conhecidas. Em contra partida, esse ordenamento por longas distâncias não está presente no silício amorfo ($a\text{-Si}$), onde os átomos formam uma rede aleatória. As ligações químicas presentes na estrutura amorfa não apresentam alteração se comparado com as que formam o c-Si, exceto pela variação desordenada dos ângulos entre elas. A eliminação do caráter cristalino faz com que alguns átomos vizinhos da rede não tenham proximidade suficiente para interagir, resultando em ligações pendentes. Fisicamente, tais pendências são interpretadas como defeitos ao longo da rede que levam a um comportamento eletrônico anômalo. Tendo em vista diminuir a densidade de ligações pendentes, descobriu-se que silício amorfo depositado via plasma continha uma porcentagem significativa de átomos de hidrogênio (H) ligados, que ocupam as vacâncias presentes e reduzem a densidade de defeitos em ordens de magnitude (43, 44). Esse material passou a ser denominado de silício amorfo hidrogenado ($a\text{-Si:H}$).

O a -Si:H apresenta vantagens e desvantagens com relação ao c -Si. Seus pontos positivos são referentes à sua deposição, sendo a técnica envolvida relativamente simples e barata se comparada com o crescimento do cristal. Quando feita por deposição química assistida por plasma (*CVD, Chemical Vapor Deposition*) é realizada a baixas temperaturas de aproximadamente 75°C. Por ser depositado na forma de filmes finos e consumir menor quantidade de material, pode ser usado para recobrir grandes áreas e diversos tipos de substratos. Já os seus pontos negativos estão ligados à presença de defeitos na rede, que apesar da inserção do H diminuir a densidade de ligações pendentes, o resultado é uma energia de *band gap* de ~1,7 eV (frente a 1,07 eV do c -Si). Essa menor mobilidade eletrônica se reflete em uma pior eficiência, por exemplo, para células solares.

Os filmes finos de silício amorfo hidrogenado foram produzidos através da técnica de descarga luminescente (*Glow Discharge Deposition*), que é largamente utilizada na produção comercial de a -Si:H. Ela se baseia na decomposição das ligações do silano (SiH_4) em radicais livres induzidas por um campo elétrico, e consequente formação de um plasma do gás de baixa pressão. Os elétrons são acelerados pelo campo elétrico e após sucessivas colisões elásticas com as moléculas do gás adquirem energias suficientemente altas para quebrar as ligações das moléculas do gás numa colisão inelástica. Em um plasma de silano, esses processos de quebra produzem espécies neutras do tipo SiH , SiH_2 , SiH_3 , Si_2H_6 , H , e H_2 , e também ionizadas, como SiH^+ , SiH_2^+ , SiH_3^+ e outras (45).

A formação dos filmes de a -Si:H pode ser descrita em quatro estágios. O primeiro deles diz respeito à reação entre os elétrons e o silano, levando a uma mistura de íons e radicais reativos. O segundo se resume no transporte dessas espécies para a superfície do substrato, acompanhado de múltiplas reações secundárias (íons-molécula, fóton-molécula, etc.). No terceiro estágio ocorre a reação entre íons e radicais livres ou sua absorção no substrato. Por fim, as espécies produzidas ou produtos de suas reações se fundem para crescer o filme, ou retornam da superfície do substrato para a fase gasosa. Apesar de o processo ser altamente complexo e ter a otimização dos parâmetros envolvidos de forma empírica, é capaz de produzir filmes de qualidade com incorporação suficiente de hidrogênio durante a deposição (45).

Para a produção dos filmes foi utilizado um sistema de descarga luminescente do tipo triodo, usando como fonte de excitação do plasma uma fonte de alta tensão

de 60 Hz, formado essencialmente de uma câmara de deposição de aço inoxidável, um porta-substrato e sistemas de vácuo, alimentação de gases para a deposição e produção de plasma. A Fig. 3.1 mostra o desenho esquemático e a Fig. 3.2 traz a visão geral do sistema. Todo o sistema foi desenvolvido pelo Prof. Lino Misoguti e todas as amostras usadas nesse trabalho foram fornecidas por ele.

Figura 3.1 - Desenho esquemático do sistema experimental de deposição de filmes finos de a-Si:H. Fonte: figura adaptada de MISOGUTI et al.(45).

Os gases do sistema de alimentação são mantidos em cilindros, e passam pela câmara de mistura antes de seguirem para a câmara de deposição. O porta-substrato, feito em aço inoxidável que pode ser aquecido até 400°C por uma resistência elétrica blindada a vácuo, é disposto na forma invertida com relação à força da gravidade para que sujeira não decante e se acumule no processo de deposição.

Figura 3.2 - Visão geral do sistema experimental de deposição de filmes finos de a-Si:H. Fonte: figura extraída de MISOGUTI et al.(45).

Na produção do plasma, uma tensão típica de 400 V, gerada por uma fonte de alta tensão AC-60 Hz (0 – 3000V), é aplicada em dois eletrodos circulares de 22 cm de diâmetro separados por 2 cm, que lembram um capacitor de placas paralelas, recebendo, portanto, o nome de plasma capacitivo.

Com as partes do sistema descritas, seguimos para o processo de produção de filmes. Após os gases passarem pela câmara de mistura e sofrerem a descarga elétrica na câmara de deposição, uma parte se decompõe formando radicais. Parte deles se solidifica na superfície do substrato e parte se mantém como gás. A bomba mecânica entra em ação, extraindo a parte que permaneceu gasosa para ser diluída com nitrogênio e expelida para a atmosfera. Através de uma caracterização do sistema foram determinados parâmetros ótimos de pressão e temperatura do substrato como sendo 0,5 torr e 170 °C (46).

3.3 Sistemas de microfabricação com pulsos de femtossegundos

Para realizar a microfabricação nas amostras de *a*-Si:H, utilizamos uma montagem experimental que tem como fonte de excitação o sistema amplificado Clark-MXR, um sistema laser de Ti:Safira que emite pulsos em 775 nm com 150 fs de duração temporal e taxa de repetição de 1 kHz. A movimentação do feixe incidente normal a amostra é ditada por um par de espelhos galvanométricos, que têm suas posições controladas por um programa de computador desenvolvido na plataforma de programação LabView®, o qual foi implementado durante a execução deste trabalho. Aplicando as tensões adequadas podemos fazer a varredura dos filmes finos de *a*-Si:H em diversas velocidades desejadas. Na montagem, o feixe é focalizado por uma lente convergente de distância focal $f = 20\text{ cm}$, resultando em um spot focal de aproximadamente $20\text{ }\mu\text{m}$. Um esquema ilustrativo do aparato de microfabricação é mostrado na Fig. 3.3.

Figura 3.3 - Esquema ilustrativo da montagem experimental usada para a microfabricação a laser. Fonte: elaborado pelo autor.

As microestruturações foram produzidas varrendo-se o feixe laser de forma a preencher completamente uma região quadrada da amostra. Um esquema explicando como as varreduras foram produzidas é ilustrado na Fig. 3.4. Os parâmetros L e d são entradas do programa que controla a movimentação do feixe. Vê-se na Fig. 3.4 que a escolha desses parâmetros permite tanto a produção de linhas com comprimento definido quanto de uma área completa microestruturada. Dado o diâmetro do feixe na amostra que estamos utilizando ($20\ \mu\text{m}$), optamos por utilizar um valor para do parâmetro d de $10\ \mu\text{m}$, de tal forma que seremos capazes de fabricar uma área microestruturada quadrada.

Figura 3.4 – Ilustração de microestruturações possíveis a partir dos parâmetros (L e d) de entrada do programa de controle dos espelhos galvanométricos. (a) Linhas igualmente espaçadas e (b) uma área totalmente preenchida devido à dimensão do spot. Fonte: elaborado pelo autor.

3.4 Caracterização das amostras

Diversas técnicas experimentais foram utilizadas para caracterizar as amostras de $a\text{-Si:H}$ antes e após o processo de microfabricação. A seguir, apresentamos uma descrição sucinta de cada delas.

3.4.1 Espectrometria de transmissão e programa PUMA

A espectrometria de transmissão na região do visível e infravermelho próximo foi uma das técnicas utilizadas para caracterizar as amostras, e para isso usamos o espectrofotômetro Cary 17. Por se tratar de filmes finos com alto índice de refração, os espectros obtidos são completamente dominados pelo padrão de interferência gerado no filme. O efeito observado é semelhante ao clássico experimento de Fabry-Perot. As constantes ópticas (índice de refração n e coeficiente de extinção κ) e espessura d das amostras foram determinadas com a aplicação de um método não destrutivo, utilizando apenas o espectro de transmissão da amostra como entrada de dados no programa livre PUMA (acrônimo do inglês *Pointwise Unconstrained Minimization Approach*) (47-48). Para um dado comprimento de onda λ , índice de refração do substrato s e valores desconhecidos da espessura do filme d , seu índice de refração $n(\lambda)$ e seu coeficiente de extinção $\kappa(\lambda)$ (que está diretamente relacionado com o coeficiente de absorção dada pela expressão $\alpha(\lambda) = 4\pi\kappa(\lambda)/\lambda$), a teoria de interferência de filmes finos possibilita encontrar a transmitância teórica $T_t(\lambda)$. A partir da transmitância medida $T_m(\lambda)$ para cada λ , o programa tem como objetivo, por meio de processos de minimização, encontrar o menor valor para

$$\sum_{\lambda} [T_t(\lambda) - T_m(\lambda)]^2 \quad (3.1)$$

A primeira vista, esse problema é altamente indeterminado, uma vez que para cada λ são muitas as soluções possíveis para os parâmetros desconhecidos. No entanto, restrições com argumentos físicos tornam o problema solúvel, ao reduzirem drasticamente o número de possibilidades para d , $n(\lambda)$ e $\kappa(\lambda)$. São exemplos de restrições físicas impostas: (i) índice de refração: $n(\lambda) \geq 1$ e é uma função convexa; (ii) coeficiente de extinção: $\kappa(\lambda) \geq 0$; (iii) primeira derivada de ambos deve ser negativa; (iv) espessura d deve ser fixa (47-48).

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

É de grande interesse para este trabalho poder analisar a morfologia superficial das amostras utilizadas. O microscópio eletrônico de varredura é uma ferramenta que se faz muito útil nesse contexto, por ser capaz de produzir imagens com alta ampliação e resolução de superfícies. O princípio de funcionamento de um MEV consiste na detecção de elétrons retroespalhados e secundários, resultado da interação do feixe de elétrons acelerados por uma diferença de potencial de até dezenas de kV com a amostra. Imagens topográficas (contraste em função do relevo) são compostas da variação dos sinais detectados conforme a amostra é varrida pelo feixe incidente, onde a alta resolução é atribuída aos elétrons secundários.

O modelo do microscópio utilizado neste trabalho foi o *Digital Scanning Microscope*, DSM 960 fabricado pela ZEISS®. Uma imagem do equipamento empregado é mostrada na Fig. 3.5.

Figura 3.5 - Microscópio eletrônico de varredura modelo DSM 960 – ZEISS®. Fonte: figura adaptada de <http://www.microscopy.ou.edu>.

3.4.3 Microscopia de força atômica (MFA) e análise das imagens

O microscópio de força atômica faz uso das interações entre uma ponta de contato e a superfície da amostra para formar imagens e possibilitar análises morfológicas da superfície de amostras. Essas interações são ditadas pelas forças de Van der Waals, forças eletrostáticas, magnéticas e de atrito, dependendo das propriedades do material a ser analisado e da distância entre este e a ponta. A partir da técnica de MFA, muitas informações são obtidas, como por exemplo, a topografia da superfície, ordenamento molecular e rugosidade, por meio de uma medição direta de alturas e profundidades.

De modo geral, esse tipo de microscópio é constituído por uma alavanca e agulha, sistema de varredura piezoelétrico, sistema de detecção a laser do deslocamento da alavanca e um sistema de controle e realimentação, conforme esquematizado na Fig. 3.6.

Figura 3.6 - Esquema de um microscópio de força atômica (MFA). Fonte: figura adaptada de <http://education.mrsec.wisc.edu>.

A alavanca e agulha são de grande importância no processo de interação com a amostra; enquanto a agulha mapeia a superfície a alavanca mede a força de interação entre elas. O conjunto de piezoelétricos é responsável pela varredura tridimensional do material, uma vez que por aplicação de tensão são capazes de promover deslocamentos micro e nanométricos nas três dimensões. A variação da posição do feixe laser refletido pela alavanca espelhada acusa a mudança na sua

posição. O sinal captado pelo fotodetector é enviado para o sistema de controle e realimentação, que tem como objetivo manter a distância entre a amostra e a agulha constante pelo reposicionamento do conjunto de peizoelétricos.

Neste trabalho, os resultados de MFA foram obtidos em colaboração com o Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino da UNESP, campus de Presidente Prudente (SP). O modelo de MFA utilizado foi o Nanoscope IV configurado para trabalhar no modo de contado intermitente (*tapping mode*) e coletar imagens de alta resolução (512 linhas/varredura) a uma taxa de varredura de 0,5 Hz.

A fim de obtermos informações mais quantitativas das imagens fornecidas pela microscopia de força atômica, dois *softwares* foram utilizados. O primeiro deles foi o *software* livre Gwyddion[®], o qual foi usado para determinar a rugosidade superficial das amostras. O segundo *software* empregado para analisar as imagens de MFA foi desenvolvido pelo Prof. Carlos Alberto Rodrigues da Universidade Federal de Feira de Santana (Bahia). Este programa foi especialmente desenvolvido para estudar aspectos quantitativos referentes à topologia de imagens de MFA, e neste trabalho foi utilizado para analisar as imagens das amostras de a-Si:H microestruturadas ou não. Com a aplicação de um método denominado de diagrama de Voronoi (49), a imagem é particionada em uma série de domínios, cujas características, como diâmetro e altura, podem, por exemplo, ser determinados. Ao monitorar os valores de altura da superfície, picos são detectados e designados como sementes de Voronoi, e a partir deles uma divisão da imagem é obtida (49-50). Cada região segmentada possui a característica que qualquer ponto no seu interior é mais próximo da sua respectiva semente associada do que de qualquer outro. Esse método garante definição dos contornos, sem descontinuidades e possibilita que a maioria dos objetos sejam segmentados (50). Em nosso trabalho especificamente, o diagrama de Voronoi foi usado para identificar os domínios (glóbulos) presentes na superfície da amostras (antes e após a microfabricação a laser) e determinar suas alturas e raios. As estatísticas coletadas foram utilizadas para caracterizar as distribuições de domínios na amostra.

3.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste em estudar o espalhamento inelástico de luz pela matéria quando irradiada por luz monocromática, o que permite analisar os modos de vibração e rotação dos compostos moleculares. Como tais modos são específicos dos grupos presentes nas moléculas, é possível determinar a composição da amostra. Quando irradiada por luz monocromática de frequência ν_0 , além do espalhamento da radiação com a frequência original (espalhamento Rayleigh), há também radiação espalhada com frequências diferentes $\nu_0 \pm \nu_m$ (radiação inelástica ou Raman), sendo ν_m a frequência dos modos característicos da amostra em estudo. Neste trabalho os espectros Raman foram obtidos usando um sistema micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, acoplado com uma objetiva de microscópio Leica de 50x (N.A. 0,5), mostrado na Fig. 3.7. O sistema é equipado com grades de 1800 e 1200 linhas/mm, CCD e estágio de translação tridimensional controlado via computador para mapear a superfície da amostra com resolução de $1\mu m$. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e usando como fonte de excitação um laser de HeNe operando em 632,8 nm. Esses resultados foram obtidos em colaboração com o grupo do Prof. Carlos José Leopoldo Constantino da UNESP, campus de Presidente Prudente (SP).

Figura 3.7 - Espectrômetro Raman utilizado neste trabalho. Fonte: figura adaptada de <http://www.fi.tartu.ee>.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução

Neste capítulo, os resultados obtidos pelo processo de microfabricação nas amostras de α -Si:H são apresentados e discutidos. A discussão é baseada nas informações obtidas por meio dos métodos de caracterização empregados.

4.2 Filmes finos de α -Si:H microestruturados com laser de femtossegundos

Para estudarmos os efeitos causados pela microfabricação nas amostras de α -Si:H, primeiramente avaliamos o comportamento do espectro de transmissão. Antes da irradiação, devido ao processo de interferência que ocorre no filme de α -Si:H, o espectro transmitido apresenta oscilações e não condiz com a transmitância real da amostra. Sendo assim, utilizamos o *software* PUMA para determinar a espessura d , o índice de refração n e o coeficiente de extinção κ dos filmes finos. Na Fig. 4.1a, são mostrados os espectros de transmissão experimental (linha preta) e teórica (linha vermelha) para uma amostra com espessura calculada de 460 nm (também determinada pelo programa PUMA). A Fig. 4.1b apresenta os valores de n e κ que melhor se ajustam a transmissão medida. A boa concordância entre os espectros apresentados na Fig. 4.1a indicam a precisão nas constantes ópticas (n e κ) determinadas.

Figura 4.1 - (a) Espectros de transmissão experimental (linha preta) e teórico (linha vermelha). (b) Constantes ópticas (n e κ) em função do comprimento de onda para um filme com espessura calculada de 460 nm. Fonte: elaborado pelo autor.

Após a microfabricação, onde foi usada uma fluência de $1,8 \text{ MJ/m}^2$ e velocidade de varredura $0,1 \text{ mm/s}$, a transmissão observada já não apresentava mais o padrão oscilatório característico de filmes finos, conforme mostra a Fig. 4.2. Este resultado indica que a superfície da amostra foi modificada, tendo deixado de ser plana. Para verificar as alterações superficiais causadas pelo laser na amostra, estas foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura, conforme ilustrado na Fig. 4.3.

Figura 4.2 - Espectros de transmissão antes (linha vermelha) e depois (linha preta) da microfabricação a laser. Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme mostra a Fig. 4.3a, a superfície de $a\text{-Si:H}$ antes do processo de microfabricação se apresentava lisa e plana. Contudo, após a irradiação com o laser de femtossegundos (fluência de $1,8 \text{ MJ/m}^2$ e velocidade de varredura $0,1 \text{ mm/s}$), a amostra passou a apresentar um padrão de microestruturação comum aos experimentos de LIPSS (Fig. 4.3b), ou seja, a topografia com a forma de uma onda estacionária de período próximo ao comprimento de onda da luz incidente (775 nm). Com o auxílio da marcação vermelha mostrada na Fig. 4.3b, que abrange 4 períodos da estrutura microfabricada, determinamos que o comprimento de onda do padrão superficial induzido é de aproximadamente 750 nm .

Figura 4.3 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do filme antes (a) e depois (b) da microestruturação. A marcação vermelha indica a região onde foi medida a periodicidade da estrutura produzida. Fonte: elaborado pelo autor.

Em seguida, estudamos a microestruturação em função da fluência (2,0; 2,9; 4,0 e 5,0 MJ/m²) do laser utilizado no processo, o que nos permite acompanhar as modificações induzidas no material. Para estes experimentos utilizamos um filme fino com espessura de 522 nm, cuja curva de transmissão é mostrada na Fig. 4.4a, para o qual, tanto as constantes ópticas quanto a espessura foram determinadas pelo programa PUMA e estão indicadas na Fig. 4.4b.

Figura 4.4 - Espectros de transmissão (a), experimental e teórico, e as constantes ópticas (n e κ) em função do comprimento de onda (b) para um filme com espessura calculada de 522 nm. Fonte: elaborado pelo autor.

Após testes com diferentes velocidades de varredura e fluências, optamos por utilizar 5 mm/s, pela praticidade e rapidez nos processos de microestruturações, e variar a fluência entre 1,8 MJ/m² e 6,2 MJ/m², intervalo que abrange desde uma mínima modificação superficial até modificações intensas, sem que haja remoção

completa do filme. As microestruturações foram produzidas com fluências de 2,0; 2,9; 4,0 e 5,0 MJ/m², as quais foram analisadas pelo espectro de transmissão e imagens de MEV. Como mostrado na Fig. 4.5, os espectros de transmissão apresentam queda acentuada e perda gradual do caráter de filme fino à medida que aumentamos a fluência do feixe. Na Fig. 4.5a, vemos que houve uma leve diminuição da luz transmitida, mas o comportamento oscilatório ainda perdura. Já nas Fig. 4.5b, 4.5c e 4.5d, o sinal transmitido não mais apresenta ondulações e tem queda significativa.

Figura 4.5 - Espectros de transmissão antes (linha vermelha) e depois (linha preta) da microfabricação a laser realizada com as fluências de 2,0 (a), 2,9 (b), 4,0 (c) e 5,0 (d) MJ/m². Fonte: elaborado pelo autor.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras apresentadas na Fig. 4.5 são exibidas na Fig. 4.6. Estas imagens revelam as modificações superficiais induzidas, corroborando a hipótese de que quanto maior a fluência, mais intensas são as modificações, conforme observado nas curvas de transmissão (Fig. 4.5). A diminuição na transmitância é atribuída às múltiplas reflexões e refrações sofridas pela luz ao atravessar a superfície da amostra, que

agora apresenta uma morfologia repleta de vales e cristas de alto índice de refração (13, 16, 25). Apesar da área irradiada apresentar um aspecto mais opaco que a não irradiada, não podemos afirmar que isso se deva a um aumento da absorção do material, uma vez que para isso seria necessária a determinação da refletividade do material usando uma esfera integradora.

Figura 4.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura após a microfabricação do filme de $a\text{-Si:H}$, realizadas com as fluências de 2,0 (a), 2,9 (b), 4,0 (c) e 5,0 (d) MJ/m^2 . Fonte: elaborado pelo autor.

Interessados em investigar as modificações estruturais produzidas pelo processo de microfabricação e obter informações quantitativas das morfologias superficiais, promovemos a irradiação de um filme fino de $a\text{-Si:H}$ (522 nm de espessura) com velocidade de 5 mm/s e com fluências de 2,5; 3,1; 3,7; 5,0 e 6,2 MJ/m^2 . Os espectros Raman das amostras microestruturadas, bem como o de antes da irradiação, são apresentados na Fig. 4.7, incluindo o espectro de uma amostra de silício cristalino (51-52) que possui um pico Raman em $520,6 \text{ cm}^{-1}$. O silício amorfo

hidrogenado antes do processo de microestruturação exibe uma banda larga, comum para esse tipo de amostra (16-17, 53), centrada em 479 cm^{-1} .

Figura 4.7 - Espectros Raman do filme de $a\text{-Si:H}$ antes da irradiação (curva vermelha) e depois da microestruturação com laser de femtossegundos com fluências de 2,5 a $6,2\text{ MJ/m}^2$. Para comparação o espectro Raman do $c\text{-Si}$ também é exibido. Para melhor visualização as curvas foram deslocadas no eixo vertical. Fonte: elaborado pelo autor.

Como podemos observar pela Fig. 4.7, onde as curvas obtidas pelas medidas de micro-Raman foram deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização, o espectro referente à região microestruturada com $2,5\text{ MJ/m}^2$ não apresenta significativas modificações com relação ao espectro obtido para o filme antes do processo de estruturação a laser. No entanto, quando usada a fluência de $3,1\text{ MJ/m}^2$ um pequeno pico em 519 cm^{-1} começa a ser observado, e à medida que aumentamos a fluência esse pico se tornou mais intenso frente a banda larga da estrutura amorfa. Esse pico é atribuído ao modo transversal do fônon, e indica que a irradiação com pulsos de femtossegundos modifica a estrutura inicial do filme, cristalizando o $a\text{-Si:H}$ (54). Sendo a intensidade desse pico proporcional a quantidade relativa da fase cristalina, podemos estimar a fração de volume cristalizado X_c pela relação (55)

$$X_c = \frac{I_{fc}}{(I_{fc} + \sigma I_{fa})} \quad (4.1)$$

onde I_{fc} e I_{fa} correspondem a intensidade do pico cristalino e do centro da banda amorfa, respectivamente, e σ é a razão da seção de choque de espalhamento da fase amorfa para cristalina, valendo 0,8. Na Tabela 1 são apresentados os valores de X_c calculados para as diferentes fluências utilizadas na microfabricação. Para 3.1 MJ/m², quando o pico da fase cristalina começa a surgir, a fração do volume cristalizado da amostra é de 49% e atinge 77% quando irradiada com 6,2 MJ/m².

Ainda na Fig. 4.7, observamos que o pico cristalino tem sua posição deslocada para menores energias conforme a fluência aumenta. De acordo com a literatura (17, 51, 56, 57), a posição desse pico no espectro Raman depende do tamanho do nanocristal. Usando o modelo apresentado na Ref. (51), mostrado na Fig. 4.8, que relaciona a diferença de posição dos picos no espectro Raman referentes ao c-Si e aos cristais formados no a-Si:H ($\Delta\nu$) com a dimensão do cristal (d) através da relação $\Delta\nu = 5,17[1 - \exp(-d/2)]$, determinamos as dimensões dos nanocristais produzidos por diferentes fluências.

Figura 4.8—Modelo proposto na Ref. (51) que relaciona a posição do pico do espectro Raman com o diâmetro do nanocristal. Fonte: figura adaptada de ANTONOVA et al. (51).

A partir desta metodologia, obtivemos os resultados apresentados na Tabela 4.1, que mostram que quanto maior a fluência menor o tamanho dos cristais gerados.

Tabela 4.1 - Fração de volume cristalino X_c , posição do pico cristalino no espectro Raman e o diâmetro do nanocristal correspondente para o filme fino de a-Si:H irradiado com pulsos de femtossegundos com diferentes fluências.

Fluência (MJ/m ²)	X_c (%)	Posição do pico (cm ⁻¹)	Diâmetro do nanocristal (nm)
2,5	0	-	-
3,1	44	519	9
3,7	54	518	6
5,0	67	517	5
6,2	77	516	4

Fonte: elaborado pelo autor.

Medidas de microscopia de força atômica das amostras foram realizadas para estudarmos características da morfologia da superfície para diferentes fluências usadas na microfabricação. As imagens de MFA da amostra de a-Si:H antes (Fig. 4.9a) e após a microfabricação são mostradas na Fig. 4.9. Para as fluências de 2,5 MJ/m² e 3,1 MJ/m², Fig. 4.9b e 4.9c, observamos a produção de picos espaçados por centenas de nanômetros. No caso de energias maiores, os picos induzidos na superfície do material mostram uma tendência de aglomeração. De fato, o início desse processo pode ser observado na irradiação com 3,7 MJ/m², Fig. 4.9 d, sendo que seu estágio mais avançado é observado para fluências de 5,0 MJ/m² e 6,2 MJ/m², Fig. 4.9e e 4.9f.

Figura 4.9 - Imagens de MFA do filme fino de a-Si:H antes e depois da irradiação com 2,5; 3,1; 3,7; 5,0 e 6,2 MJ/m². Fonte: elaborado pelo autor.

Ainda a partir das micrografias obtidas através da MFA, determinamos a rugosidade média das superfícies das amostras irradiadas com diferentes fluências, como ilustrado na Fig. 4.10. Neste trabalho, a rugosidade média (R_a), que é a média aritmética das alturas, foi calculada tomando como padrão para todas as amostras uma área de 100 μm². A medida de fluência zero corresponde à rugosidade do filme antes da microfabricação. Observamos um aumento da rugosidade de um valor de aproximadamente 5nm, determinado para a amostra não irradiada, até 90 nm para a amostra microestruturada com 6,2 MJ/m².

Figura 4.10 - Rugosidade superficial média referente a uma área de $100 \mu\text{m}^2$ para amostras de $a\text{-Si:H}$ microestruturadas com diferentes fluências. Fonte: elaborado pelo autor.

Para realizar uma análise estatística das imagens obtidas via MFA, utilizamos um *software* dedicado capaz de segregar, contar e medir propriedades como altura e raio dos picos presentes na superfície. Como mencionado na seção 3.4.3, o método usado para segmentar as imagens foi o diagrama de Voronoi. Para ilustrar essa abordagem, apresentamos na Fig. 4.11 as imagens de MFA de uma amostra (a) e sua respectiva imagem com os domínios determinados pelo método empregado (b), para uma amostra irradiada com $3,1 \text{ MJ/m}^2$. Como pode ser visto na Fig. 4.11b, há uma boa segmentação dos domínios, individualizando grande parte dos picos produzidos através da irradiação laser.

Figura 4.9 - Imagens de MFA das amostras de a-Si:H microestruturada com $3,1 \text{ MJ/m}^2$ (a) e sua segmentação correspondente através do método de diagrama de Voronoi (b). Fonte: elaborado pelo autor.

Com o auxílio do *software*, determinamos a altura e raio dos picos, e assim pudemos construir histogramas para visualizar as informações quantitativas dos padrões induzidos com o laser de femtossegundos. Na Fig. 4.12 são mostrados histogramas de altura das amostras antes e depois da irradiação com fluências de 2,5; 3,1; 3,7 e $5,0 \text{ MJ/m}^2$. A Fig. 4.12a, referente ao filme sem o processo de microfabricação, mostra que a distribuição de alturas é descrita por uma Gaussiana (curva preta) centrada aproximadamente em 22 nm, como esperado para uma superfície aleatoriamente rugosa. No entanto, para as superfícies irradiadas com 2,5 MJ/m^2 e 3,1 MJ/m^2 , Fig. 4.12b e 4.12c, os histogramas de altura exibem uma distribuição adicional centrada em 15 nm, indicando que a microestruturação a laser está promovendo a formação de picos com alturas médias menores que a altura média inerente da amostra. A linha azul nas Figs. 4.12b e 4.12c representam as duas distribuições Gaussianas utilizadas para interpretar os dados, sendo a linha preta a soma destas. No caso de fluências maiores, em que os picos começam a se aglomerar, a altura é determinada pela altura do agregado. Dessa forma, espera-se que o histograma esteja centrado numa altura maior, como visto na Fig. 4.12d. O fato de que o histograma é descrito por uma única Gaussiana (curva preta) indica uma distribuição aleatória de agregados na amostra. Também vemos que o alargamento da curva que ajusta esses dados revela uma maior variação de alturas, confirmada pela rugosidade média (Fig. 4.10).

Figura 4.10 - Histogramas de altura dos domínios na amostra antes da irradiação (a) e depois da irradiação com fluências $2,5 \text{ MJ/m}^2$ (b), $3,1 \text{ MJ/m}^2$ e $3,7 \text{ MJ/m}^2$ (d). As curvas pretas sólidas representam o ajuste obtido para funções Gaussianas com um (a e d) e dois (b e c) picos. Fonte: elaborado pelo autor.

Analogamente aos resultados da Fig. 4.12, estudamos os histogramas de raio dos picos e agregados, apresentados na Fig. 4.13. O raio médio dos picos para uma amostra não irradiada (a) é de aproximadamente 40 nm e sua distribuição é descrita por uma Gaussiana. Nas Fig. 4.13b e 4.13c, vemos que o raio médio presente nas amostras microestruturadas (45 nm) não apresenta diferença significativa com relação à anterior. Este resultado indica que a formação das estruturas (picos) se inicia a partir do padrão de rugosidade já presente na amostra, modificando predominantemente as alturas.

Figura 4.11 - Histogramas de raio dos domínios na amostra antes da irradiação (a) e depois da irradiação com fluências $2,5 \text{ MJ/m}^2$ (b), $3,1 \text{ MJ/m}^2$ e $3,7 \text{ MJ/m}^2$ (d). As curvas pretas sólidas representam o ajuste obtido para funções Gaussianas com um (a e d) e dois (b e c) picos. Fonte: elaborado pelo autor.

Porém, para fluências em que há aglomeração dos picos, a distribuição de raios sofre um alargamento de aproximadamente 30%, que pode ser visualizado comparando as Fig. 4.13b e 4.13c com 4.13d. Para amostras irradiadas com fluência acima de $3,7 \text{ MJ/m}^2$, maior é a formação de aglomerados e, por consequência, maior o alargamento dos histogramas de raio.

É possível observar dos resultados obtidos que há um compromisso entre a transmissão, morfologia superficial induzida (distribuições de altura e raio dos micropicos), fração de cristalização e dimensão dos nanocristais produzidos pela irradiação de filmes finos de $a\text{-Si:H}$ com pulsos laser de femtossegundos. Uma vez que amostras microestruturadas com diferentes fluências apresentam diferentes características, essas informações devem ser levadas em consideração na produção de dispositivos.

5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Nesta dissertação, estudamos a morfologia superficial, resultado da irradiação de pulsos de femtossegundos, de filmes finos de *a*-Si:H através da análise de resultados obtidos por diversas técnicas de caracterização. As medidas de espectrometria de transmissão mostraram que a queda na transmitância das amostras microestruturadas e a perda do caráter de filme fino acompanham a fluência usada no processo a laser. Observando as imagens de microscopia eletrônica de varredura, evidenciamos modificações mais intensas para fluências maiores, indicando que a diminuição do sinal transmitido pela amostra está diretamente ligado às múltiplas reflexões nas estruturas superficiais induzidas, conforme estabelecido na literatura (51). Imagens obtidas por meio de microscopia de força atômica foram tratadas por um *software* especialmente desenvolvido, onde os domínios dos padrões induzidos pela microfabricação foram identificados e suas dimensões quantificadas. Vimos que para fluências da ordem de 3,1 MJ/m² há promoção da formação de picos com altura média de 15 nm, valor menor que a altura média do *a*-Si:H não microfabricado. Já no caso de fluências maiores (> 3,7 MJ/m²), a superfície da amostra é dominada por agregados de picos produzidos e, por isso, seus histogramas de altura e raio são mais largos e são centrados em valores maiores se comparados com amostras sem aglomeração. Além disso, espectroscopia Raman indica que microestruturações a laser de femtossegundos com altas fluências (> 3,7 MJ/m²) exibem grandes frações de volume cristalizado (atingindo 77%) frente às fluências mais baixas (49%). Também, com base nesses resultados, pudemos estimar o tamanho dos cristais formados e observar que suas dimensões diminuem com o aumento da fluência. Portanto, nossos resultados mostram que para se atingir uma distribuição homogênea de picos na superfície de filmes finos de *a*-Si:H com pulsos de femtossegundos, uma fluência adequada deve ser utilizada, entre 2,5 e 3,1 MJ/m², para que não ocorra aglomeração das estruturas geradas. Sobretudo, nossos resultados mostram a importância de considerar o compromisso entre a distribuição de picos e a fração de volume cristalizado, bem como, o diâmetro dos nanocristais produzidos.

Para trabalhos futuros, temos como proposta estender os estudos de microfabricação com pulsos de femtossegundos para materiais orgânicos. Os

materiais orgânicos são de alto interesse por apresentaram grande aplicabilidade em diversas áreas, e sua facilidade de processamento os torna atrativos no contexto de micro/nanoestruturação. O nosso plano de pesquisa é investigar o fenômeno de LIPSS em função dos parâmetros experimentais como, por exemplo, fluência, velocidade de varredura, taxa de repetição do pulso e abertura numérica da objetiva empregada. Além de usar materiais orgânicos na sua forma amorfa, também visamos fabricar guias de ondas em cristais orgânicos de aminoácidos, aproveitando a sua característica de apresentarem boa eficiência de geração de segundo harmônico.

REFERÊNCIAS

- 1 MAIMAN, T.H. Stimulated optical emission in ruby. *Journal of the Optical Society of America*, v. 50, n. 11, p. 1134-1134, 1960.
- 2 VON DER LINDE, D.; SOKOLOWSKI-TINTEN, K. The physical mechanisms of short-pulse laser ablation. *Applied Surface Science*, v. 154-155, p. 1-10, 2000.
- 3 CARDOSO, M.R. et al. Laser microstructuring for fabricating superhydrophobic polymeric surfaces. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 8, p. 3281-3284, 2011.
- 4 OTUKA, A.J. G. et al. Direct laser writing by two-photon polymerization as a tool for developing microenvironments for evaluation of bacterial growth. *Materials Science and Engineering C*, v. 35, p. 185-189, 2014. doi: 10.1016/j.msec.2013.11.005.
- 5 TRIBUZI, V. et al. Birefringent microstructures fabricated by two-photon polymerization containing an azopolymer. *Optical Materials Express*, v. 3, n. 1, p. 21-26, 2013.
- 6 DEEPAK, K.L.N.; RAO, S. V.; RAO D. N. Femtosecond laser-fabricated microstructures in bulk poly(methylmethacrylate) and poly(dimethylsiloxane) at 800 nm towards lab-on-a-chip applications. *Pramana*, v. 75, n. 6, p. 1221-1232, 2010.
- 7 Eaton, S. M. et al. Femtosecond laser microstructuring for polymeric lab-on-chips. *Journal of Biophotonics*, v. 5, n. 8-9, p. 687-702, 2012.
- 8 ALMEIDA, J.M.P. et al. Generation of copper nanoparticles induced by fs-laser irradiation in borosilicate glass. *Optics Express*, v. 20, n. 14, p. 15106-15113, 2012.
- 9 LEE, E.-H. et al. Design, Fabrication and Integration of micro/nano-scale optical waveguides and devices for optical printed circuit board application. In: INTEGRATED PHOTONICS RESEARCH AND APPLICATIONS, 2006. Uncasville. *Proceedings ...* Uncasville: Optical Society, 2006.
- 10 TONG, L. et al. Optical loss measurements in femtosecond laser written waveguides in glass. *Optics Communications*, v. 259, n. 2, p. 626-630, 2006.

11 HAIGHT, R. et al. High resolution material ablation and deposition with femtosecond lasers and applications to photomask repair. *Journal of Modern Optics*, v. 51, n. 16-18, p. 2781-2796, 2004.

12 GREEN, M.A.; KEEVERS, M.J. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progress in Photovoltaics: research and applications*, v. 3, n. 3, p. 189-192, 1995.

13 HER, T. H. et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters*, v. 73, n. 12, p. 1673-1675, 1998.

14 WU, C. et al. Near-unity below-band-gap absorption by microstructured silicon. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 13, p. 1850-1852, 2001.

15 LEE, G.J. et al. Femtosecond-laser surface structuring of amorphous and crystalline silicon. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 48, n. 6, p. 1268-1272, 2006.

16 NAYAK, B.K.; GUPTA, M.C. Femtosecond-laser-induced-crystallization and simultaneous formation of light trapping microstructures in thin a-Si : H films. *Applied Physics A: materials science & processing*, v. 89, n. 3, p. 663-666, 2007.

17 VOLODIN, V. A.; KACHKO, A. S. Crystallization of hydrogenated amorphous silicon films by exposure to femtosecond pulsed laser radiation. *Semiconductors*, v. 45, n. 2, p. 265-270, 2011.

18 GATTASS, R.; MAZUR, E. 'Wiring' light with femtosecond laser pulses. *Photonics Spectra*, v. 38, n. 12, p. 58, 2004.

19 BONSE, J.; KRÜGER J. Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 3, p. 394-401, 2010.

20 CLARK, S.E. et al. Ultraviolet-laser-induced periodic surface structures. *Physical Review B*, v. 40, n. 4, p. 2031-2041, 1989.

21 HÖHM, S. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 1, p. 014901, 2012.

- 22 SIPE, J.E. et al. Laser-induced periodic surface structure. I. theory.*Physical Review B*, v. 27, n. 2, p. 1141-1154, 1983.
- 23 VOROBYEV, A.Y. Femtosecond laser-induced periodic surface structure formation on tungsten.*Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 6, p. 063523, 2008.
- 24 YOUNG, J.F. et al. Laser-induced periodic surface structure. II. experiments on Ge, Si, Al, and brass.*Physical Review B*, v. 27, n. 2, p. 1155-1172, 1983.
- 25 CROUCH, C.H. et al. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon.*Applied Physics Letters*, v. 84, n. 11, p. 1850-1852, 2004.
- 26 BIRNBAUM, M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers.*Journal of Applied Physics*, v. 36, n. 11, p. 3688-3692, 1965.
- 27 EMMONY, D.C. et al. Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm .*Applied Physics Letters*, v. 23, n. 11, p. 598-600, 1973.
- 28 LEAMY, H.J. et al. Periodic regrowth phenomena produced by laser annealing of ion-implanted silicon.*Applied Physics Letters*, v. 32, n. 9, p. 535-537, 1978.
- 29 AKHMANOV, S.A. et al. Interaction of powerful laser radiation with the surfaces of semiconductors and metals: nonlinear optical effects and nonlinear optical diagnostics.*Soviet Physics Uspekhi*, v. 28, n. 12, p. 1084, 1985.
- 30 GUOSHENG, Z.; FAUCHET, P.M.; SIEGMAN, A.E. Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination.*Physical Review B*, v. 26, n. 10, p. 5366-5381, 1982.
- 31 VAN DRIEL, H.M. et al. Laser-induced coherent modulation of solid and liquid surfaces.*Journal of Luminescence*, v. 30, n. 1-4, p. 446-471, 1985.
- 32 YOUNG, J.F. et al. Laser-induced periodic surface structure. III. fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium.*Physical Review B*, v. 30, n. 4, p. 2001-2015, 1984.
- 33 EMMONY, D.C. et al. Topography of laser-irradiated germanium.*Journal of Physics D-applied physics*, v. 8, n. 13, p. 1472-1479, 1975.

- 34 ISEÑOR, N.R. CO₂ laser-produced ripple patterns on Ni_xP_{1-x} surfaces. *Applied Physics Letters*, v. 31, n. 3, p. 148-150, 1977.
- 35 ORON, M. et al. New experimental evidence of the periodic surface structure in laser annealing. *Applied Physics Letters*, v. 35, n. 10, p. 782-784, 1979.
- 36 TAN, B. et al. A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 16, n. 5, p. 1080, 2006.
- 37 TEMPLE, P.A.; SOILEAU, M.J. Polarization charge model for laser-induced ripple patterns in dielectric materials. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 17, n. 10, p. 2067-2072, 1981.
- 38 VANDRIEL, H.M. et al. Laser-induced periodic surface-structure on solids - a universal phenomenon. *Physical Review Letters*, v. 49, n. 26, p. 1955-1958, 1982.
- 39 WILLIS, L.J.; EMMONY, D.C. Laser damage in germanium. *Optics & Laser Technology*, v. 7, n. 5, p. 222-228, 1975.
- 40 KEILMANN, F. et al. Periodic surface structures frozen into CO₂ laser-melted quartz. *Applied Physics A*, v. 29, n. 1, p. 9-18, 1982.
- 41 TULL, B.R. et al. Silicon surface morphologies after femtosecond laser irradiation. *MRS Bulletin*, v. 31, n. 8, p. 626-633, 2006.
- 42 FAUCHET, P.M. et al. Observations of higher-order laser-induced surface ripples on <111> Germanium. *Applied Physics A*, v. 32, n. 3, p. 135-140, 1983.
- 43 MADAN, A. et al. Electrical and optical properties of amorphous Si:F:H alloys. *Philosophical Magazine B*, v. 40, n. 4, p. 259-277, 1979.
- 44 PANKOVE, J.I. Photo-luminescence recovery in re-hydrogenated amorphous silicon. *Applied Physics Letters*, v. 32, n. 12, p. 812-813, 1978.

45 MISOGUTI, L. Técnica de grade de fotoportadores em estado estacionário. 1994. 115 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

46 FRAGALLI, J.F. et al. Hydrogenated amorphous silicon films by 60 Hz glow-discharge deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 74, n. 1, p. 668-671, 1993.

47 BIRGIN, E.G. et al. Estimation of the optical constants and the thickness of thin films using unconstrained optimization. *Journal of Computational Physics*, v. 151, n. 2, p. 862-880, 1999.

48 MULATO, M. et al. Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 14, p. 2133-2135, 2000.

49 COSTA, L. da F.; CESAR JUNIOR, R.M. *Shape analysis and classification: theory and practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2001.

50 COSTA, L. da F. et al. Statistical characterization of morphological features of layer-by-layer polymer films by image analysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 3, n. 3, p. 257-261, 2003.

51 ANTONOVA, I.V. et al. Electrical properties and photoluminescence of SiO_x layers with Si nanocrystals in relation to the SiO_x composition. *Semiconductors*, v. 40, n. 10, p. 1198-1203, 2006.

52 LU, Z.Q. et al. Polarization-dependent Raman spectra of thin crystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 3, p. 033512, 2005.

53 VOLODIN, V.A. et al. Femtosecond pulse crystallization of thin amorphous hydrogenated films on glass substrates using near ultraviolet laser radiation. *JETP Letters*, v. 93, n. 10, p. 603-606, 2011.

54 KORCHAGINA, T.T. et al. Crystallization of amorphous Si nanoclusters in SiO(x) films using femtosecond laser pulse annealings. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 12, n. 11, p. 8694-8699, 2012.

55 KIM, S.O. et al. Hydrogenated amorphous/nanocrystalline silicon thin films on porous anodic alumina substrate. *Surface Review and Letters*, v. 17, n. 3, p. 283-288, 2010.

56 KACHURIN, G.A. et al. Silicon nanocrystal formation upon annealing of SiO₂ layers implanted with Si ions. *Semiconductors*, v. 36, n. 6, p. 647-651, 2002.

57 PAILLARD, V. et al. Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, v. 86, n. 4, p. 1921-1924, 1999.

APÊNDICE A: PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

A.1 Artigo aceito para publicação em periódico internacional

ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; AOKI, P. H. B.; LIMA Jr, J. J. D., COSTA, L. da F.; RODRIGUES, C. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; MENDONÇA, C. R. Surface morphology and structural modification induced by femtosecond pulses in hydrogenated amorphous silicon films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. (in press)

A.2 Trabalhos em conferências internacionais

1 ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; MEDONÇA, C. R. Microstructuring amorphous silicon thin films using fs-pulses. In: INTERNATIONAL LASER PHYSICS WORKSHOP, 19., 2010, Foz do Iguaçu. *Resumos...* Foz do Iguaçu: International Laser Physics Workshop, 2010.

2 ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R. ; CONSTANTINO, C. J. L. ; AOKI, P. H. B.; RODRIGUES, C. A. ; LIMA JUNIOR, J. J. D. ; COSTA, L. F. ; MENDONÇA, C. R. Femtosecond laser induced periodic surface structures on hydrogenated amorphous silicon thin films. In: FRONTIERS IN OPTICS, 2013, Orlando. *Resumos...* Orlando: OSA, 2013.

A.3 Trabalhos em conferências nacionais

1 ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; MEDONÇA, C. R. Microestruturação de materiais utilizando laser de femtossegundos. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 19., 2011, São Carlos. *Resumos...* São Paulo: USP/Pró-Reitoria de Pesquisa, 2011. p. 107-124.v. 3.

2 ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; MEDONÇA, C. R.; CORRÊA, D. S. Utilização de laser pulsado na modificação de substratos recobertos com ouro para confecção de eletrodos interdigitados. In: JORNADA CIENTÍFICA, 3., 2011, São Carlos. *Resumos...* São Carlos: EMBRAPA, 2011.

3 ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; MEDONÇA, C. R. Femtosecond laser micromachining on amorphous silicon thin film. In: ENCONTRO FÍSICA, 2011, Foz do Iguaçu. *Resumos...* Foz do Iguaçu: Sociedade Brasileira de Física, 2011.

4 ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; CONSTANTINO, C. J. L.; AOKI, P. H. B.; RODRIGUES, C. A.; LIMA JUNIOR, J. J. D.; COSTA, L. F.; MENDONÇA, C. R. Using femtosecond laser in hydrogenated amorphous silicon micromachining. In: SEMANA INTEGRADA DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, 2., 2012, São Carlos. *Resumos...* São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2012.

5 ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; MEDONÇA, C. R.; CORRÊA, D. S. Emprego de laser na microfabricação de substratos recobertos com ouro para fabricação de eletrodos interdigitados. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 6., 2012, Fortaleza. *Resumos...* São Carlos: EMBRAPA, 2012.

6 ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; CONSTANTINO, C. J. L.; AOKI, P. H. B.; COSTA, L. da F.; LIMA JUNIOR, J. J. D.; RODRIGUES, C. A.; MENDONÇA, C. R. Femtosecond laser micromachining of amorphous silicon surface. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 35., 2012. Águas de Lindóia. *Resumos...* Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Física, 2012.

7 CARDOSO, M. R.; ALMEIDA, G. F. B.; MENDONÇA, C. R.; BERNARDES, L. L.; HERCULANO, R. D. Femtosecond laser microdrilling to produce porous in natural rubber latex membranes for drug delivery. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA PESQUISA EM MATERIAIS, 12., 2013. Campos do Jordão. *Resumos...* Campos do Jordão: Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2013.

8 ALVES, R. E.; FERREIRA, P. H. D.; SOUZA, W. S.; ALMEIDA, G. F. B.; BALOGH, D. T.; MENDONÇA, C. R. Production of femtosecond laser micromachining devices using MEH-PPV films. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., 2013. Florianópolis. *Resumos...* Florianópolis: Associação Brasileira de Polímeros 2013.

9 ALMEIDA, G. F. B.; CARDOSO, M. R.; MEDONÇA, C. R. Indirect fabrication of microenvironments for cellular growth. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 36., 2013, Águas de Lindóia. *Resumos...* Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Física, 2013.

10 SIQUEIRA, J. P.; ALMEIDA, G. F. B.; MENDONÇA, C. R. Laser induced periodic surface structures produced by fs-laser irradiation at different wavelengths. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 36., 2013, Águas de Lindóia. *Resumos...* Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Física, 2013.