UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

FLÁVIO PINTO DE ALMEIDA FILHO

Processamento com laser de femtossegundos em *diamond-like
carbon*

São Carlos
2019

FLÁVIO PINTO DE ALMEIDA FILHO

Processamento com laser de femtossegundos em *diamond-like
carbon*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de 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 disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2019

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.

Almeida Filho, Flavio Pinto de
Processamento com laser de femtossegundos em *diamond-like carbon* / Flavio Pinto de Almeida Filho; orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -- São Carlos, 2019.

75 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2019.

1. Diamond like carbon. 2. Microfabricação. 3. Incubação. I. Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.

Dedicado a Daniel Almeida da Silva (*in memoriam*)

“Daniel you’re a star in the face of the sky”

“Daniel” Por Elton John

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça por me receber com grande carinho. Atuando desde o início de minha formação acadêmica com sua orientação, paciência e dedicação. Despertando em mim a admiração pelo o exercício da docência.

Ao Prof. Dr. Gustavo Foresto Brito de Almeida, por todas as discussões e compartilhamento de conhecimentos durante todos esses anos.

Agradeço aos meus familiares, meus pais Helen e Flávio, por todo o amor, dedicação e confiança e à minha prima Juliana por todo o carinho.

À minha filha Luiza Aragão e minha eterna companheira e namorada Amanda Aragão, por todo o apoio, amor, carinho e paciência nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos Eduardo Ferronato, Gabriel Brognara e Lucas Sciuti que me acompanham desde o início, sendo o meu suporte em muitos momentos, sem os quais não seria possível estar aqui hoje.

Ao meu amigo James Andrade Moreno, por seu apoio e incentivo em toda minha caminhada.

Aos meus amigos do grupo de Fotônica, em especial Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida, pelo o apoio e discussões que possibilitou o desenvolvimento desse projeto.

A todos as pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão desse trabalho.

Agradeço ao Instituto de Física de São Carlos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“If you’re going through hell, keep going.”
Winston Churchill

RESUMO

ALMEIDA FILHO, F. P. **Processamento com laser de femtossegundos em diamond-like carbon**. 2019. 75p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Neste trabalho investigamos o processo de estruturação em filmes de *Diamond-like Carbon* (DLC) através do uso de pulsos laser de femtossegundos (100 fs, 800 nm, 1 KHz e 5 MHz). Determinamos a fluência de limiar para estruturação do DLC como sendo da ordem de 1 J/cm^2 para pulso único e de aproximadamente $0,1 \text{ J/cm}^2$ quando a amostra é submetida a um grande número de pulsos ($> 10^4$ pulsos). Por meio da espectroscopia Raman determinamos as intensidades de pico das bandas D e G, características do DLC, e a partir da sua razão foi possível estimar uma fração de hibridações sp^3 na amostra de 70 %. Identificamos ainda a ocorrência do processo de grafitização nas regiões onde houve a irradiação laser. Finalmente, foi possível também observar a formação de pequenas estruturas assimétricas, com diâmetro médio de $1,5 \mu\text{m}$ e espaçamento de $3 \mu\text{m}$, geradas por uma fluência de $0,13 \text{ J/cm}^2$. Por meio da espectroscopia de raio X por dispersão (EDS), concluímos que tais estruturas são geradas pelo processo de fusão do substrato facilitada pela interação da luz com o filme de DLC.

Palavras-chave: Diamond like carbon. Microfabricação. Incubação.

ABSTRACT

ALMEIDA FILHO, F. P. **Femtosecond laser processing of diamond-like carbon**. 2019. 75p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

In this work we investigate the structuring process in Diamond-like Carbon (DLC) films through the use of femtosecond laser pulses (100 fs, 800 nm, 1 KHz and 5 MHz). We determined the threshold fluence for structuring DLC to be in the order of 1 J/cm^2 for a single pulse and approximately 0.1 J/cm^2 when the sample is subjected to a large number of pulses ($> 10^4$ pulses). Raman spectroscopy determined the peak intensities of the D and G bands, characteristic of the DLC, and from its ratio it was possible to estimate a fraction of sp^3 hybridizations in the sample of 70%. We also identified the occurrence of the graphitization process in the regions where there was laser irradiation. Finally, it was also possible to observe the formation of small asymmetric structures, with an average diameter of $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ and spacing of $3 \text{ }\mu\text{m}$, generated by a fluency of 0.13 J / cm^2 . Through X-ray scattering spectroscopy (EDS), we conclude that such structures are generated by the substrate fusion process facilitated by the interaction of light with the DLC film.

Keywords: Diamond like carbon. Micromachine. Incubation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sequência de pulsos gerados por uma cavidade operando em modelocking.....	24
Figura 2 - Perfil de intensidade do pulso durante a técnica de <i>Chirped-pulse amplification</i>	25
Figura 3 - Representação da promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução por absorção linear (a), absorção não linear multifotônica (b) e ionização por avalanche (c).....	27
Figura 4 - Representação da Eq.3, para os parâmetros de F_{th1} igual a $0,98 \text{ J/cm}^2$ e valores de incubação S de 0.1, 0.5 e 0.9. Representados nos gráficos A, B e C respectivamente.....	29
Figura 5 - Representação da Eq.4, para os parâmetros de F_{th1} igual a $0,98 \text{ J/cm}^2$, $F_{th\infty}$ igual a $0,132 \text{ J/cm}^2$ e valores de incubação K de 1 e 0.01. Representados nos gráficos A e B respectivamente.....	31
Figura 6 - Estrutura eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental.....	34
Figura 7 - Estrutura eletrônica do átomo de carbono com hibridização sp^3	35
Figura 8. - Diagrama de classificação de fases sp^2 e sp^3	36
Figura 9 - Filmes de <i>Diamond Like Carbon</i> utilizados para o processo de determinação de fluência de limiar e caracterização. Com dimensões de $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ e uma espessura de 500 nm	38
Figura 10 - Representação ilustrativa da montagem experimental para microfabricação.....	39
Figura 11 - Perfil formado pela irradiação do laser de femtossegundos no método de D-scan.....	40
Figura 12 - Representação da superfície da amostra irradiada. $\pm w(z)$ representam o raio do feixe gaussiano; $\pm \rho(z)$, representam o raio de ação laser.....	41
Figura 13 - Representação de um feixe de perfil gaussiano com sua média centrada em 0 e desvio padrão igual a 1.....	46
Figura 14 - Mecanismo de espalhamento elástico Rayleigh e elástico e inelástico. Com radiação excitante ω_0 , radiação espalhada ω' e transação vibracional ω_v	47
Figura 15 - Ilustração do da ejeção do elétron do nível mais interno para o estado livre, por meio do efeito fotoelétrico de raio X.....	48
Figura 16 - Espectro Raman do filme de <i>Diamond Like Carbon</i> com com excitação em 514 nm (linha preta). As linhas verde e vermelha correspondes a Gaussianas deconvoluídas do espectro, com resultado da deconvolução dado pela linha azul.....	52

Figura 17 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) do filme de <i>Diamond Like Carbon</i> (linha preta). As linhas vermelha e azul correspondem, respectivamente, as bandas obtidas via deconvolução para a hibridação sp^2 e sp^3 , respectivamente.....	54
Figura 18 - Perfil obtido através do método D-scan para energia de 1,53 μJ e velocidade de translação de 0,1 mm/s.....	55
Figura 19 - Perfil obtido através do método D-scan para energia de 3,2 μJ e uma velocidade de translação de 0,5 mm/s.....	55
Figura 20 - Linhas microestruturadas com velocidade de 0,3 mm/s e 0,01 mm/s. Essas linhas foram produzidas utilizando pulsos com energia entre 2 e 16 nJ, conforme a indicação.....	57
Figura 21 - Largura da região estruturada ao quadrado em função da energia por pulso incidente na amostra, para as velocidades de 0,3mm/s e 0,01 mm/s.....	58
Figura 22 - Espectro Raman de uma região (A) microestruturada do filme de DLC (linha preta). As linhas verde e vermelha correspondem a decomposição Gaussiana do espectro, sendo a linha azul o resultado total da deconvolução.....	60
Figura 23 - Espectro Raman de uma região (B) microestruturada do filme de DLC (linha preta). As linhas verde e vermelha correspondem a decomposição Gaussiana do espectro, sendo a linha azul o resultado total da deconvolução.....	61
Figura 24 - Fluência liminar em função do número de pulsos laser utilizados para estruturação (mono-log). A linha vermelha corresponde ao modelamento do processo de incubação utilizando a Eq. 4	63
Figura 25 - Fluência liminar em função do número de pulsos laser utilizados para estruturação (logo-log). A linha vermelha corresponde ao modelamento do processo de incubação utilizando a Eq. 3.....	64
Figura 26 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura das estruturas formadas durante o processo de microfabricação do DLC.....	66
Figura 27 - Imagem microscopia eletrônica de varredura identificando os pontos onde foram realizadas as análises de EDS; <i>EDS Spot 1</i> : região não irradiada do filme DLC. <i>EDS Spot 2</i> : região onde houve a formação de estrutura via irradiação laser.....	67
Figura 28 - Espectro de raios X por dispersão em energia (EDS) para região não microestruturada.....	67
Figura 29 - Espectro de raios X por dispersão em energia (EDS) para região microestruturada.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e dureza de alguns alótropos do carbono.....	37
Tabela 2 - Resultados da determinação da fluência por número de pulsos.....	56
Tabela 3 - Fluência limiar de estruturação em função do número de pulsos, obtida pelo método de dano zero para taxa de repetição de 5 MHz.....	59
Tabela 4 - Fator de incubação S para diversos compostos metálicos.....	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	ASPECTOS FUNDAMENTAIS	23
2.1	INTRODUÇÃO	23
2.2	GERAÇÃO DE PULSOS ULTRACURTOS	23
2.3	INTERAÇÃO DA MATÉRIA COM PULSOS ULTRACURTOS	25
2.3.1	FOTOIONIZAÇÃO	26
2.3.2	IONIZAÇÃO MULTIFOTÔNICA	26
2.3.3	IONIZAÇÃO POR AVALANCHE	26
2.3.4	PROCESSO DE INCUBAÇÃO	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	INTRODUÇÃO	33
3.1.1	CARBONO	33
3.1.2	HIBRIDAÇÃO DO CARBONO	34
3.2	DIAMOND LIKE CARBON (DLC)	35
3.2.1	PRODUÇÃO DE DLC	37
3.2.2	AMOSTRAS DE DLC	38
3.3	MICROFABRICAÇÃO COM PULSOS DE FEMTOSSEGUNDOS	38
3.3.1	D-SCAN	40
3.3.2	MÉTODO DO DANO ZERO	44
3.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	46
3.4.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN	46
3.4.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)	47
3.4.3	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO (EDS)	49
3.4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	49
4	RESULTADOS	51
4.1	INTRODUÇÃO	51
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE DLC	51
4.3	MICROFABRICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ENERGIA DE LIMiar	54
4.4	MUDANÇAS ESTRUTURAIS	60
4.5	PROCESSO DE INCUBAÇÃO	62
4.6	MICROFABRICAÇÃO DA SILICA POR DLC	64

5	CONCLUSÃO.....	69
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

Devido ao desenvolvimento e a incorporação de novas tecnologias, a miniaturização de dispositivos torna-se de crucial importância para a redução de custos e energia, contribuindo para o desenvolvimento de aparelhos portáteis e com maior eficiência energética. Neste sentido, há um grande interesse em pesquisas que possam proporcionar à indústria métodos que sejam capazes de viabilizar estruturas com dimensões reduzidas. A partir do desenvolvimento do laser de Ti: Safira e da técnica de *Chirped Pulse Amplification*, na década de 1980,¹ pulsos ultracurtos com energias da ordem de microjoules (μJ) e milijoules (mJ), e intensidades da ordem de gigawatts por centímetro quadrado passaram a ser alcançadas de maneira usual. Desta forma, a partir de 1990 houve um grande interesse na utilização de pulsos ultracurtos para o processamento de materiais, pois suas características conferem alta resolução e tridimensionalidade ao processamento, permitindo o desenvolvimento de diversas aplicações tecnológicas. Com um método de processamento refinado foi possível desenvolver diversos tipos de micro-dispositivos, tais como sistemas microeletro-mecânicos,²⁻⁴ circuitos microfluídicos⁵⁻⁷ e guias de ondas.⁸⁻¹³

O processo de microfabricação é alcançado dada a alta intensidade luminosa na posição focal. Entretanto, outro fator relevante no processamento à laser é a possibilidade de controle da zona térmica afetada, onde possíveis efeitos indesejáveis podem surgir. Efeitos térmicos estão atrelados ao processamento, sendo impossível anulá-los por completo. Porém, a minimização deste efeito pode ser alcançada através do controle da transferência de energia do pulso laser para o material, parâmetro que pode ser configurado pela duração temporal do laser. Para lasers que operam na ordem de picossegundos (10^{-12} s) (ps), a duração temporal apresenta um tempo superior ao tempo de espalhamento elétron-fônon dos elétrons excitados, de tal forma que parte da energia absorvida é transferida para a rede na forma de calor, podendo causar fusão ou ebulição do material, estendendo o dano para fora dos limites da região de focalização. No caso de pulsos de femtossegundos (10^{-15} s) (fs), a escala de tempo na qual os elétrons são excitados é inferior ao tempo de espalhamento elétron-fônon. Assim, a curta duração temporal minimiza a transferência de energia para o material e gera intensidades muito elevadas que promovem a interação não linear com a amostra, resultando em uma

estruturação precisa e não térmica, preservando as propriedades do material circundante. Portanto, pulsos ultracurtos, de forma geral, causam estruturação/ablação em diversos tipos de materiais, como: metais, dielétricos e biológicos, não importando a dureza e outras características mecânicas.

No processo de microestruturação, podemos identificar a energia mínima (energia de limiar) necessária para iniciar o processo de modificação estrutural, com objetivo de produzir estruturas com alto nível de detalhe. Por outro lado, o processo de microfabricação não depende exclusivamente de parâmetros do laser (duração temporal, energia, taxa de repetição, focalização e comprimento de onda), mas também da presença de defeitos na estrutura da rede do material.¹⁴ A pré irradiação por um pulso laser, mesmo encontrando-se abaixo da energia de limiar, cria defeitos que interferem na interação dos pulsos seguintes com o material, facilitando o processo de estruturação. Esse fenômeno é conhecido como “efeito de incubação”. Tanto o conhecimento da energia de limiar quanto do processo de incubação do material alvo são parâmetros de extrema importância para o processo de microfabricação, pois garantem a estruturação e o processamento controlado do material. Neste sentido, nos últimos anos o processamento de diversos tipos de materiais com pulsos laser ultracurtos vem recebendo grande atenção, devido ao interesse no desenvolvimento de diversas aplicações tecnológicas.¹⁻¹⁰ Além de processos que tornaram a miniaturização de dispositivos possível, o desenvolvimento de novos materiais atraiu a atenção das indústrias.

O *diamond-like carbon* (DLC) é um material constituído de carbono amorfo e metaestável, no qual os átomos de carbono estão coordenados numa distribuição sp^3 e sp^2 , as quais são encontradas em diamante e grafite, respectivamente. As propriedades exibidas pelo material dependem da organização geométrica e do tipo da hibridação entre os átomos. Filmes de DLC com alta fração de ligações do tipo sp^3 apresentam algumas características semelhantes ao diamante, cunhando o nome de *diamond-like carbon*. Suas principais propriedades são alta dureza, baixo coeficiente de atrito, resistência à corrosão e a eletricidade, tendo um grande potencial para revestimento de superfícies.¹⁵ Sua vantagem em relação aos filmes de diamante é a facilidade em ser depositado com uniformidade e baixa rugosidade em diversas superfícies, fácil obtenção e economicamente mais viável, obtendo uma maior aplicabilidade do que filmes de diamante.¹⁵ A produção de DLC teve início na década de 60 e, desde então, tem despertado um grande interesse devido a

inúmeras aplicações como, por exemplo, nos revestimentos de janelas ópticas, peças de motores, implantes e próteses médicas.¹⁶

Neste trabalho investigamos o processamento do DLC com pulsos laser de femtossegundos (150 - 50 fs @ 800 nm), com o objetivo de determinar a condições de irradiação que permitam a microestruturação. Determinamos ainda a energia limiar de estruturação como função do número de pulsos e processo de incubação neste material. Finalmente, investigamos as modificações estruturais causadas durante o processo de interação com os pulsos de femtossegundos. Para a determinação da energia limiar foram utilizadas duas metodologias; a técnica de D-scan¹⁷ e o método de dano mínimo.¹⁸ As mudanças estruturais foram investigadas através de espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. No Capítulo 2 apresentamos alguns aspectos fundamentais do processo de fabricação com pulsos de femtossegundos, bem como a geração de pulsos ultracurtos, interação com a matéria e descrição do processo de incubação. No Capítulo 3 abordaremos os métodos e materiais utilizados, como a descrição do filme de DLC, métodos utilizados para a determinação da fluência de limiar e a caracterização estrutural. O Capítulo 4 apresenta os resultados do processo de microfabricação e os efeitos na estrutura do filme de DLC. Por fim, no Capítulo 5, apresentaremos a conclusão de nosso trabalho.

2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS

2.1 Introdução

Neste capítulo, abordaremos os aspectos fundamentais da microfabricação em materiais com lasers de femtossegundos. Apresentamos também a descrição da geração de pulsos ultracurtos e sua interação com os materiais.

2.2 Geração de pulsos de femtossegundos

Pulsos ultracurtos são caracterizados por uma duração temporal na faixa de $10^{-12} - 10^{-15}$ segundos, alta potência de pico e uma larga banda espectral. A largura de banda desempenha um fator crucial na geração de pulsos ultracurtos, proporcionando a interferência construtiva dos modos da cavidade que leva a formação dos pulsos, num processo conhecido como *modelocking*. Os modos permitidos em uma cavidade são dados por

$$v_m = m \frac{c}{2L} \quad (1)$$

onde c representa a velocidade da luz, m é um número inteiro e L o comprimento da cavidade. O pulso resultante pode ser descrito como uma soma do campo elétrico $E(t)$ sobre as frequências permitidas:

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

O processo *modelocking* ocorre quando as fases relativas entre os modos são mantidas constantes. Considerando que todos os modos tenham fase ϕ_m igual a zero e amplitudes $E_m(t)$ iguais a E_0 , estes modos travados formam uma sequência de pulsos separado por $2L/c$, na forma de um pente, como ilustra a Fig. 1.

Figura 1 - Sequência de pulsos gerados por uma cavidade operando em *modelocking*.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para que seja possível a geração de pulsos ultracurtos é indispensável um meio ativo que apresente curva uma larga curva de ganho, proporcionando, portanto, um grande número de modos na cavidade. Este é o caso, por exemplo, do Ti:Safira ($Ti:Al_2O_3$), que possibilita 3×10^5 modos na cavidade, devido a um espectro de emissão de 300 nm de largura, centrado em 800 nm. A potência de pico também é influenciada pelo número de modos travados, sendo que quanto maior o número de modos, menor será a duração temporal do pulso e maiores potências de pico serão atingidas. Na década de 80 foi desenvolvida a técnica de amplificação de pulsos com varredura de frequência (*Chirped Pulse Amplification- CPA*),¹⁹ que permite à amplificação da energia do pulso em algumas ordens de grandeza. Neste processo, pulsos de baixa energia gerados por um oscilador laser, denominados de pulsos sementes (*seed pulses*), são alargados temporalmente por uma grade de difração. Em seguida, estes pulsos passam pelo meio de ganho onde serão amplificados, sem que sua intensidade de pico cause distorções devido a efeitos não lineares. Posteriormente, o pulso é comprimido, resultando em pulso ultracurto amplificados de alta energia. Este processo é ilustrado na Fig. 2.

Figura 2 - Perfil de intensidade do pulso durante a técnica de *Chirped-pulse amplification*.
Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3 Interação da matéria com pulsos ultracurtos

A energia proveniente do pulso pode causar a excitação de uma grande quantidade de elétrons, levando a modificação permanente de materiais ou mesmo a sua remoção. Pelo fato de a largura temporal de pulsos ultracurtos ser igual ou menor que o tempo de relaxação elétron-fônon, embora haja transferência de parte de sua energia para os portadores de carga, não há tempo para a transferência de energia térmica para as zonas fora da ação laser. Após o tempo de relaxação ser alcançando, o material é ejetado pois sua taxa de relaxação elétron-fônon contribui para o aquecimento abrupto do material, atingindo milhares de graus Kelvin²⁰ antes que haja a transformação do estado sólido para o estado líquido. Como consequência, o processo de ablação se inicia, removendo grandes quantidades de material de forma brusca e precisa.

Tratando-se dos efeitos da ablação sobre o material, muitos parâmetros apresentam influencia no processo, como a energia de pulso, duração temporal, comprimento de onda e taxa de repetição, levando a diferentes resultados na qualidade das estruturas fabricadas. No que se refere ao processo de absorção,

podemos citar três principais mecanismos de ionização: fotoionização linear, ionização multifotônica e ionização por avalanche.²¹

2.3.1 Fotoionização linear

Quando o material é irradiado com fótons de uma energia maior que o *bandgap*, ocorre a absorção luminosa pelo material promovendo o elétron da banda de valência para a banda de condução, ocasionando o processo de ablação.²²

2.3.2 Ionização multifotônica

Devido à irradiação laser de grande intensidade de pico dos pulsos ultracurtos, é possível ocorrer absorção não linear. Esse processo pode também causar modificação e remoção do material. A interação multifotônica torna-se viável quando temos uma alta densidade de fótons em um mesmo sítio de interação espacial e temporal simultaneamente. Para que haja a absorção de dois fótons é necessária uma alta intensidade luminosa incidindo no material, condição essa proporcionando por lasers de femtossegundos. O processo de absorção multifotônica, permite uma microestruturação com altíssima resolução

2.3.3 Ionização por avalanche

Por último, temos o processo de absorção por efeito de avalanche. O elétron que já se encontra na banda de condução absorve n fótons do feixe laser de maneira sequencial, respeitando a condição

$$n\omega\hbar \geq E_g \quad (3)$$

sendo n o menor número que satisfaz a Eq. (3), na qual E_g é a energia de *gap*. Com isso, os elétrons são excitados para níveis mais altos na banda de condução. Tendo sua energia excedente em relação ao nível mais baixo na banda de condução atingido um valor maior que E_g , esta pode ser transferida por colisão para um elétron na banda de valência, gerando um novo elétron na banda de condução.¹³ Esse processo se repete enquanto existe a interação com o pulso laser. Para um

processo de absorção eficiente, há a necessidade da existência de elétrons semente na banda de condução, que podem ser gerados por defeitos na rede, absorção multifônica, excitação térmica e ionização por tunelamento.¹⁴ Com a alta densidade de elétrons na banda de condução, temos a geração de um plasma que torna o material opaco para frequências incidentes, ocasionando uma alta absorção que leva a danos na estrutura do material.

Quando a ablação ocorre sem que haja transferência de energia dos elétrons para a rede, o processo é enquadrado no regime não térmico. Podendo citar, como exemplo, o mecanismo de repulsão Coulombiana, proporcionada pelo grande acúmulo de portadores de carga positiva gerados pela interação do pulso incidente com o material alvo. Neste caso, cria-se uma separação espacial de cargas negativas e positivas que aumenta em função do tempo e proporciona repulsão eletrostática crescente, ocasionando uma deformação da estrutura da matéria e/ou a ejeção de material, no fenômeno denominado de explosão Coulombiana.

Na Fig. 3 ilustramos os três processos de ionização, absorção linear, absorção multifotônica e por avalanche

Figura 3 - Representação da promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução por absorção linear (a), absorção não linear multifotônica (b) e ionização por avalanche (c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3.4 Processo de incubação

Quando temos a incidência de um único pulso com energia inferior ao limiar de dano, não é possível observar nenhum efeito visível no material. Porém, os pulsos seguintes encontram uma região previamente modificada pelos pulsos anteriores, que geram elétrons livres, porém insuficiente para uma mudança apreciável. Neste processo, defeitos vão sendo produzidos na rede de maneira exponencial até atingir uma saturação. A absorção por estes defeitos ocorre em níveis interbandas, por absorção linear ou multifotônica. Desta forma, há um efeito acumulativo para os pulsos subsequentes, facilitando o processo de absorção pelo material, diminuindo assim a energia limiar de dano com o número de pulsos incidentes na amostra. Este processo é denominado de incubação. Assim, podemos determinar diferentes limiares de ablação em função dos números de pulsos incidentes.

*Nolte et al.*²³ determinaram empiricamente uma relação da fluência de limiar (energia por unidade de área) em função do número de N de pulsos (efeito de incubação) dada por

$$F_{th} = F_{th1} N^{S-1} \quad (4)$$

onde, F_{th1} é o limiar de ablação para um único pulso e S um parâmetro de incubação, tal que $0 < S < 1$. Na Fig. 4, exemplificamos o comportamento da Eq (4), onde ilustramos a fluência de limiar (J/cm^2) em função dos números de pulsos laser (N), para distintos valores de fator de incubação S . Atribuímos para a função o valor de F_{th1} igual a $0,98 J/cm^2$ e os valores de 0.1, 0.5 e 0.9 para o fator de incubação S .

Figura 4 - Representação da Eq.4, para os parâmetros de F_{th1} igual a $0,98 J/cm^2$ e valores de incubação S de 0.1, 0.5 e 0.9. Representados nos gráficos A, B e C respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a Eq (4), para valores de S próximos de zero há uma necessidade de um menor número de pulsos para modificar o material; neste caso, a amostra apresenta uma grande sensibilidade a pulsos individuais (baixa incubação). Por outro lado, fatores de S próximos a 1 indicam a necessidade de um grande número de pulsos para alcançar a saturação de defeitos (alta incubação). A relação dada pela Eq. (4) vem sendo utilizada para a descrição de efeitos de incubação em materiais metálicos, provavelmente por ter disso primeiramente proposta para este tipo de material

Por outro lado, Sun *et al.*²⁴ propuseram um modelo, também empírico, o qual vem sendo utilizado para materiais dielétricos e transparentes, dado por

$$F_{th} = F_{th\infty} + [F_{th1} - F_{th\infty}]e^{-k(n-1)} \quad (5)$$

no qual $F_{th\infty}$ corresponde a fluência limiar de dano para uma grande quantidade de pulsos incidentes, F_{th1} é o limiar para um único pulso e k o fator de incubação. Na Fig. 5, definimos os parâmetros para a Eq. (5) arbitrariamente com $F_{th\infty}$ igual a $0,132 \text{ J/cm}^2$, F_{th1} igual a $0,98 \text{ J/cm}^2$ e valores de k de 1 e 0,01, ilustrando comportamentos extremos do modelo

Figura 5 - Representação da Eq.5, para os parâmetros de F_{th1} igual a $0,98 J/cm^2$, $F_{th\infty}$ igual a $0,132 J/cm^2$ e valores de incubação K de 1 e 0.01. Representados nos gráficos A e B respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao contrário do modelo anterior, o fator k de incubação elevado, mostra uma rápida saturação para menores quantidades de pulsos, mostrando uma maior sensibilidade para pulsos únicos. Para pequenos valores de k , temos um decréscimo suave da fluência de limiar para um aumento da quantidade pulsos. Esse comportamento pode ser interpretado como uma resistência a criação de defeitos no material. É importante ressaltar que não há uma relação entre o fator de

incubação S e K , portanto não podemos fazer uma análise comparativa entre modelos distintos, servindo apenas para uma comparação particular.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Neste capítulo, descreveremos as principais características dos filmes de *Diamond Like Carbon* (DLC), utilizado para o processamento com laser de femtossegundos, seguindo com uma breve introdução aos métodos experimentais utilizados para a identificação de mudanças estruturais.

3.2 Carbono

Na tabela periódica, precisamente no Grupo IVA, temos o carbono. Elemento químico com 6 prótons, 6 nêutrons e massa atômica 12u, apresentando-se em estado sólido a temperatura ambiente. O carbono é um elemento químico notável por sua variedade de alótropos que apresentam características físicas distintas, dentro os quais podemos citar o grafite, o carbono amorfo, o diamante, fulerenos e nanotubos de carbono. Mesmo tratando-se de um elemento com características de não-metal, algumas formas alotrópicas, como o grafite, apresentam alta condutividade elétrica, conferindo um caráter de metal. Por outro lado, há o diamante, um dos materiais mais rígidos, e o grafeno que apresentam as maiores condutividades térmicas dentre todos os materiais conhecidos. Essa variedade de características físicas é gerada pela forma com que os átomos de carbono estão ligados na estrutura do alótropos. A dureza do diamante vem de sua estrutura compacta e tridimensional; cada carbono usa os 4 elétrons da camada de valência para formar o estado de hibridação sp^3 . Nessa forma de ligação, todos os elétrons estão firmemente ligados através da ligação σ , atribuindo a característica de um material dielétrico. Por outro lado, o grafite é um sólido hexagonal, tendo seus elétrons da camada de valência fracamente ligados; sua estrutura é como folhas sobrepostas ao plano, formando uma rede de carbono com seus elétrons ligados a 3 átomos de carbono mais próximos, tendo uma hibridação sp^2 (trigonal plana) e dois híbridos σ .²⁵ Os quatro elétrons de valência estão em um orbital p sendo o eixo perpendicular à camada de átomos. Tendo seus orbitais p sobrepostos lado a lado, forma-se um orbital π deslocalizado, gerando uma imensa nuvem paralelamente à camada de carbono. Cada carbono da estrutura fornece um elétron para a nuvem π

deslocalizada, ocasionando uma alta condutividade para direções paralelas ao plano. A ligação entre as camadas de grafite é extremamente fraca, ocasionando um deslizamento quando posta em tensão de cisalhamento, sendo aproveitado pelo setor industrial como bom lubrificante.²⁶

3.2.1 Hibridação do Carbono

A configuração do átomo de C em seu estado fundamental é descrita pelo diagrama de Pauling como $1s^2 2s^2 2p^2$, conforme mostra a Fig. 3, sendo os elétrons da última camada responsáveis por ligações químicas. De acordo com este modelo o carbono poderia realizar apenas duas ligações. Dentre as moléculas que contém o átomo de carbono na natureza, pode-se verificar que estes realizam 4 ligações covalentemente, como por exemplo o metano (CH_4).

1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑ ↓	↑ ↓	↓	↓	

Figura 6 - Estrutura eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Se um elétron do orbital 2s for promovido ao orbital 2p desocupado (ver Fig. 7), o carbono poderá realizar 4 ligações σ . Assim, há a sobreposição de seus orbitais 2s e 2p para a formação de um único orbital do tipo sp, formando uma ligação com seu carbono central e seus átomos vizinhos na forma de um tetraedro, conferindo uma menor energia e uma maior estabilidade.

Figura 7 - Estrutura eletrônica do átomo de carbono com hibridização sp^3 .

Fonte: Elaborada pelo autor

Este processo, denominado hibridação sp^3 , possibilita ao carbono realizar 4 ligações, colocando os átomos em uma estrutura de um tetraedro regular, conferindo um caráter de extrema dureza, observado em diamante.²⁵

Há também a hibridação sp^2 , na qual as camadas de átomos de carbono estão organizadas como estruturas hexagonais ligados a três átomos coplanares através de uma forte ligação covalente, sendo que o quarto elétron liga-se fracamente a outros átomos por ligações do tipo de Van der Waals. Ao contrário da sp^3 , esta hibridação ocorre apenas entre dois orbitais do tipo p em um tipo s. Esta hibridação proporciona alta condutividade e pouca resistência a tensões, características exibidas pelo grafite, por exemplo.

3.3 *Diamond Like Carbon*

Dentre os alótropos do carbono há o *Diamond Like Carbon* (DLC), o qual apresenta propriedades semelhantes ao diamante cristalino, como alta dureza, baixo coeficiente de atrito, quimicamente inerte, transparência óptica na região do infravermelho e resistência a corrosão.²⁷⁻²⁹ Além disso, trata-se de um material amorfo, sendo um ótimo candidato substituo ao diamante, por preservar algumas de suas principais características e de fácil obtenção.

As propriedades do *Diamond Like Carbon* (DLC) estão relacionadas a quantidade de ligações sp^3 e sp^2 presentes na estrutura, bem como da quantidade de átomos de hidrogênio presente em suas ligações. Desta forma, pode-se ter estruturas com características que se assemelham ao diamante ou ao carbono, podendo ser classificado através de um diagrama ternário, mostrado na Fig. 8.

Figura 8 - Diagrama de classificação de fases sp^2 e sp^3 .
 Fonte: Adaptada de ALI; DONNET.³⁰

O diagrama atua como uma guia para a variedade de filmes de DLC, de acordo com a proporção de hibridação sp^3 , sp^2 e hidrogênio. Na parte superior, o material assemelha-se ao diamante, com uma constituição de 100% de hibridação sp^3 . Já para a parte inferior esquerda, temos o grafite, com 100% da constituição de ligações sp^2 . Para as posições intermediárias do diagrama, como a-C, apresentam uma característica amorfa, preservando a característica do diamante, bem como o baixo índice de hidrogênio em suas ligações, podendo ser observado na forma de pequenos *clusters* de diamante cristalino. Na outra extremidade temos o DLC hidrogenado, representado pelas categorias a-C:H, possuindo ainda a característica amorfa e a presença de carbono hibridizados sp^3 e sp^2 . Por outro lado, a existência de hidrogênio diminui as características de rigidez, mesmo a amostra tendo elevada quantidade de ligações sp^3 .³¹ A quantidade elevada de hidrogênio proporciona características de cadeias poliméricas, perdendo sua organização. A Tabela 1 relaciona a fração da hibridização sp^3 e hidrogênio com a dureza do material.

Tabela 1 - Composição e dureza de alguns alótropos do carbono.

Material	% sp ³	% H	Dureza (Gpa)
Diamante	100	0	100
Grafite	0	0	-
a-c:H Hard	40	30 – 40	10-30
a-c:H Soft	60	40 – 50	<10
ta-c	80 – 88	0	80
ta-c:H	70	30	50

Fonte: Adaptada de ROBERTSON.¹⁵

3.3.1 Produção de filmes de DLC

Filmes de DLC podem ser fabricados por meio da técnica de deposição química à vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD), na qual um ou mais elementos químicos no estado gasoso reagem sobre a superfície de um sólido, tendo como resultado a deposição química e a formação de filmes finos.³¹⁻³² Trata-se de um processo versátil na produção de inúmeros filmes, havendo a possibilidade de deposição de elementos metálicos, não metálicos, poliméricos e compósitos. Os processos de deposição de DLC apresentam a vantagem sobre os processos de deposição de diamante, pois sua ativação depende das fases química e física. A ativação da fase física ocorre pela colisão de íons acelerados por descargas de alta frequência, não requerendo alta temperatura permitindo, com isso, a deposição em uma variedade de substratos. Dentro das várias técnicas de CVD, o método de *sputtering* é o mais comumente utilizado. Neste método, um plasma de argônio colide com um eletrodo de grafite, gerando íons de carbono que são pulverizados no substrato. Esse processo favorece a formação de hibridações sp³, produzindo um filme de DLC com baixa quantidade de contaminantes e átomos de hidrogênio.³¹

3.3.2 Amostras de DLC

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizamos três amostras de filme finos de DLC fabricadas pela empresa CVD VALE. Os filmes foram fabricados pela técnica de *Chemical Vapor Deposition* (Seção 3.3.1). As amostras tem dimensões de $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ e espessura de 500 nm . Na Fig. 6, mostramos os filmes utilizados para a determinação da fluência de limiar e caracterização.

Figura 9 - Filmes de *Diamond Like Carbon* utilizados para o processo de determinação de fluência de limiar e caracterização. Com dimensões de $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ e uma espessura de 500 nm .

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4 Microfabricação com pulsos de femtossegundos

Os experimentos de microfabricação utilizaram dois sistemas laser diferentes, com distintas taxas de repetição, com a finalidade de cobrir um maior intervalo de número de pulsos. Primeiramente, utilizamos como fonte de excitação um sistema amplificado de Ti:Safira (Clark – MXR) que emite pulsos com duração temporal de 150 fs com energia máxima de 0.6 mJ em uma taxa de repetição de 1 kHz . A movimentação da amostra é feitas através de três motores controlados por um *software* desenvolvido na plataforma LabView, com o qual podemos controlar as velocidades nos três eixos, respectivamente v_x , v_y e v_z . O feixe tem sua potência

controlada por um polarizador e uma lâmina de meia onda, sendo focalizado na amostra por meio de uma objetiva de 40x (NA= 0,65). Como segunda fonte de excitação utilizamos um laser de Ti:Safira com cavidade estendida, que emite pulsos de 50 fs centrados em 800 nm com uma taxa de repetição de 5 MHz, sendo a energia máxima por pulso da ordem de 100 nJ. O sistema experimental básico para a microfabricação é representado na Fig. 10.

Figura 10 - Representação ilustrativa da montagem experimental para microfabricação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

No processo de microfabricação com laser, a fluência limiar é definida como a menor fluência capaz de promover a ablação/estruturação dos materiais, sendo este um parâmetro de suma importância para o processamento de materiais. Para a determinação da fluência de limiar, neste trabalho utilizamos duas técnicas experimentais: o método de D-scan proposto por *Samad et al.*¹⁷ e o método de dano zero (MDZ) introduzido por *Liu et al.*¹⁸ A seguir, descrevemos cada um desses métodos com maiores detalhes.

3.4.1 D-Scan

Proposto por *Samad et al.*¹⁷ o D-scan é um método prático e ágil para a determinação do limiar de ablação/estruturação causado por pulsos ultracurtos. Esses métodos baseiam-se na translação diagonal da amostra sobre o feixe laser, produzindo um perfil característico causado diferentes condições de fluência em sua extensão, conforme ilustra a Fig.11.

Figura 11 - Perfil formado pela irradiação do laser de femtossegundos no método de D-scan. Fonte: SAMAD et al.¹⁷

Para a determinação do limiar de ablação/estruturação a partir do perfil obtido pelo D-scan, consideramos o feixe com o perfil transversal gaussiano, cuja intensidade (densidade de potência) é dada por

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi\omega(z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}\right) \quad (6)$$

onde P_0 é a potência do pulso incidente e

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{z}{Z_r} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (7)$$

que representa o raio do feixe (cintura do feixe) para cada posição z com Z_r sendo o parâmetro confocal do feixe dado por

$$Z_r = \frac{\pi w_0}{\lambda} \quad (8)$$

Onde w_0 é a cintura do feixe no foco e λ é o comprimento de onda da luz.

Considerando que para um dado raio ρ atingimos a intensidade de limiar I_{th} , temos

$$I_{th} = \frac{2P_0}{\pi w(z)^2} \exp\left(-\frac{2\rho^2}{w(z)^2}\right) \quad (9)$$

Desta forma, para $r \leq \rho$, a intensidade será maior que o limiar e o material sofrerá ablação/estruturação. Caso $r > \rho$, a amostra não sofre modificações. Assim, isolando $\rho(z)$ temos:

$$\rho(z) = \sqrt{\frac{w(z)^2}{2} \ln \left[\frac{2P_0}{\pi w(z)^2 I_{th}} \right]} \quad (10)$$

A Eq. (10) está representada graficamente na Fig. 12.

Figura 12 - Representação da superfície da amostra irradiada. $\pm w(z)$ representam o raio do feixe gaussiano; $\pm \rho(z)$, representam o raio de ação laser.

Fonte: SAMAD et al.¹⁷

A partir da Eq. 10 podemos determinar a posição onde o perfil do D-scan terá valor máximo (ρ_{max}), sendo dada por

$$\chi = Z_0 \sqrt{2 \frac{P_0}{e\pi w_0^2 I_{th}} - 1} \quad (11)$$

Assim, substituindo a Eq. (11) na Eq. (10) encontramos

$$\rho_{max}(\pm\chi) = \sqrt{\frac{P_0}{e\pi I_{th}}} \cong 0,342 \sqrt{\frac{P_0}{I_{th}}} \quad (12)$$

de onde podemos determinar que

$$I_{th} \cong 0,117 \frac{P_0}{e\pi \rho_{max}^2} \quad (13)$$

Com isso, multiplicando o valor da intensidade de limiar por sua respectiva duração temporal do pulso, determinamos fluência de limiar

$$F_{th} \cong 0,117 \frac{E_0}{e\pi \rho_{max}^2} \quad (14)$$

Portando, o método consiste em realizar uma varredura longitudinal da amostra (D-scan), de tal forma que está experimente diferentes fluências do pulso laser. Esse processo resulta na formação de um perfil, como mostrado na Fig. 12, a partir do qual pode-se obter o valor de ρ_{max} , com o qual determina-se o limiar de ablação usando as Eqs. (13) ou (14), sem a necessidade de conhecer outros parâmetros geométricos do laser.

Por outro lado, a posição de dano mínimo, ρ_{min} , é dada por

$$\rho_{min}(0) = w_0 \sqrt{\frac{1}{2} \ln \left(2 \frac{P_0}{\pi w_0^2 I_{th}} \right)} \quad (15)$$

Portanto, a condição em que $\rho_{min} = \rho_{max}$ corresponde a situação na qual não há a formação de um perfil como mostrado na Fig. 12, o que inviabilizar a utilização

do método de D-scan. Esta situação onde não há a formação do perfil ocorre para potências inferiores a uma potência crítica dada por

$$P_{crit} = \frac{1}{2} e \pi w_0^2 I_{th} \quad (16)$$

Logo, a utilização do método está limitada a utilização de potências superiores a este valor.

Como já mencionado, o processo de ablação não depende exclusivamente das características do feixe incidente e do material, mas também das irradiações antecedentes dos pulsos, denominado efeito de incubação (Seção. 2.3.4). A determinação da fluência do limiar de ablação para N pulsos sobrepostos é dada pela soma das intensidades incidentes no mesmo ponto. Podemos obter esse valor por meio da função teta de Jacobi de terceira ordem.³³

$$N = \vartheta_3(0, e^{-\left(\frac{v_y}{f \rho_{max}}\right)^2}) \quad (17)$$

onde o segundo argumento da função está relacionado a velocidade de translação no eixo y , v_y , e a taxa de repetição do laser f . Para altas taxas de repetição ou pequenas velocidades, podemos usar a seguinte aproximação para a função teta de Jacobi³³

$$\vartheta_3(0, x) \cong \sqrt{\frac{\pi}{1-x}} \quad (18)$$

de tal forma que podemos usar a seguinte simplificação para N

$$N \cong \sqrt{\pi} \frac{f \rho_{max}}{v_y} \cong 1,8 \frac{f \rho_{max}}{v_y} \quad (19)$$

Por outro lado, para uma alta velocidade de translação e baixa taxa de repetição, $v_y/f \rho_{max}$ tende ao infinito e a Eq. 17 não é mais válida. Neste caso, inferimos o valor de 1, como esperado para sobreposição de poucos pulsos.

3.4.2 Método de dano zero

O método de dano zero (MDZ),¹⁸ trata-se de um método clássico para a determinação da energia de limiar, sendo conhecido também como técnica de regressão do diâmetro. Essa metodologia admite que a absorção da radiação incidente depende apenas do material e, portanto, da sobreposição dos pulsos. Supondo que o perfil feixe seja gaussiano, os danos induzidos seguem a distribuição de fluência do pulso Gaussiano, dada por

$$F(r) = F_0 e^{\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2}\right)} \quad (20)$$

A Fig. 13 representa o perfil Gaussiano da fluência de um feixe laser descrito pela Eq. (20).

Figura 13 - Representação de um feixe de perfil gaussiano com sua média centrada em 0 e desvio padrão igual a 1.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Se D for diâmetro da região estruturada, apenas valores de fluência maiores que os determinados por esse diâmetro serão capazes de produzir estruturação no material, definindo-se assim uma condição de limiar dada por

$$F\left(\frac{D}{2}\right) = F_0 e^{\left(\frac{-D^2}{2\omega_0^2}\right)} = F_{th} \quad (21)$$

de onde pode-se encontrar

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F_0}{F_{th}}\right) \quad (22)$$

A energia por pulso pode ser obtida pela integração espacial da fluência, tal que

$$E_{pulso} = 2\pi \int_0^\infty rF(r)dr = \frac{\pi\omega_0^2 F_0}{2} \quad (23)$$

Uma vez que D^2 se relaciona com a fluência do laser, como mostrado na Eq. (22), os diâmetros dos danos produzidos são medidos em função da fluência utilizada e, através de um ajuste dos dados com a Eq. (22), pode-se encontrar a fluência/energia de limiar. Ao contrário do D-scan, o MDZ necessita a realização de várias medidas para determinar a fluência de limiar. *Machado et al.*³³ compararam o resultado das duas técnicas e concluiu que há a equivalência entre elas, tendo sua hipótese testada para diferentes materiais. De maneira semelhante ao método de D-scan, podemos encontrar o número de pulsos para o MDZ usando

$$N = \vartheta_3\left(0, e^{-2\left(\frac{v}{f\omega_0}\right)^2}\right) \quad (24)$$

onde v é a velocidade de translação da amostra e ω_0 a cintura do feixe. Da mesma forma, podemos utilizar uma forma aproximada para quando o $v/f\omega_0 \cong 0$, resultando em

$$N \cong 1,25 \frac{f\omega_0}{v} \quad (25)$$

3.5 Caracterização estrutural

3.5.1 Espectroscopia Raman

Uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização estrutural de materiais a base de carbono é a espectroscopia Raman, oferecendo informações sobre o grau de desordem da estrutura e os níveis de energia vibracionais.³⁴ A radiação eletromagnética ao interagir com a matéria espalha-se de modo elástico ou inelástico. Um feixe de luz monocromática de frequência ω_0 é utilizado para excitar o material. Sua energia, $h\omega_0$, promove o sistema molécula-fóton para um estado virtual, levando a emissão de um outro fóton com energia $h(\omega_0 - \omega')$, denominada de transição vibracional ω_v . Sendo ω' a radiação espalhada. Podemos classificar o espalhamento em duas classes: espalhamento Rayleigh e Raman. Para o espalhamento Rayleigh, os fótons espalhados apresentam a mesma frequência do incidente. Já para o espalhamento Raman, os fótons são espalhados inelasticamente,³⁵ podendo ter sua energia maior ou menor que a dos fótons incidentes. Para o primeiro caso, temos o espalhamento anti-Stokes, já para o segundo temos o espalhamento Stokes. Na Fig.14, exemplificamos os mecanismos de espalhamento.

Figura 14 - Mecanismo de espalhamento elástico Rayleigh e inelástico, com radiação excitante ω_0 , radiação espalhada ω' e transição vibracional ω_v .
Fonte: Elaborada pelo autor.

Neste trabalho, os espectros Raman foram obtidos em um sistema de micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, acoplado com uma objetiva de microscópio de 20x e excitado com um laser operando em 514 nm. Esse espectrômetro é equipado com uma grade de difração de 1800 e 1200 linhas/mm, estágio de translação e CCD. O modelo do equipamento é Alpha 300s A/R, fabricado pela *Witec Focus innovations*.

3.5.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise de superfície possibilita o estudo de diversos tipos de materiais, desde metais até sistemas biológicos, bem como efeitos que são predominantemente superficiais como, por exemplo, corrosão, catálise, desgaste e processos ópticos.³⁶ Neste sentido, uma das técnicas bastante utilizadas para este tipo de análise é a Espectroscopia de foto-elétrons excitados por raios-x (XPS do inglês *X-Ray photo-electron spectroscopy*). Nesta técnica, a interação do material

com feixes de raio-X de baixa energia promove a ejeção de elétrons dos níveis mais internos dos átomos superficiais, via efeito foto-elétrico, com a energia cinética dada por:

$$E_{cin} = h\nu - W \quad (26)$$

sendo $h\nu$ a energia do fóton, W a função trabalho, considerada como a diferença de energia entre os estados de fotoemissão, conforme representado na Fig.15.

Fig.15 - Ilustração da ejeção do elétron do nível mais interno para o estado livre, por meio do efeito fotoelétrico de raio X.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A energia dos elétrons ejetados está relacionada com o átomo emissor e a forma de ligação com os átomos vizinhos. A técnica torna-se útil devido ao fato de que cada elemento possui um único conjunto de energias de ligação, além de permitir observar pequenos deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, trazendo a informação sobre o ambiente químico em que o átomo emissor se encontra. A energia dos picos de XPS e seus deslocamentos são comumente comparados com valores padrões da literatura, que permitem uma descrição estrutural do material. Esta análise foi realizada pelo grupo de nanomateriais e cerâmicas avançadas do instituto de Física de São Carlos. Os espectros de XPS foram adquiridos utilizando um espectrômetro Scienta Omicron ESCA+, equipado com uma fonte de raios X monocromática (Al K α , $h\nu = 1486.6$ eV) e um analisador de

elétrons do tipo hemisférico, com alta resolução e 125 canais individuais de detecção. Durante as medidas a pressão da câmara de análise foi de 2×10^{-9} mbar e os espectros de inspeção e alta resolução foram registrados com um passo em energia de 0.5 e 0.05 eV, respectivamente. Durante as medidas, foi utilizado um neutralizador de carga para evitar o carregamento das amostras. A calibração em energia foi realizada utilizando a posição em energia do espectro XPS do carbono (284.8 eV) e os dados foram analisados utilizando o programa CasaXPS.

3.5.3 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia é uma técnica não destrutiva de micro-análise qualitativa e quantitativa, que pode fornecer informações sobre a constituição química da amostra, sendo capaz de identificar elementos do carbono ao urânio, com limite de precisão de 0,5% em massa. Um feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra que ao interagir com os átomos, resulta na emissão de raios X fluorescentes, possuindo um comprimento de onda e uma energia específica, que permitem classificar cada elemento. A análise qualitativa pode ser feita monitorando o comprimento de onda da radiação emitida. Por outro lado, a análise quantitativa é feita pela intensidade dos raios X fluorescentes.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é utilizado para estudar a morfologia superficial de amostras, sendo capaz de produzir imagens com grande resolução. Seu funcionamento consiste na interação de um feixe de elétrons acelerados, mediante a uma diferença de potencial de dezenas de KV, com a superfície da amostra. Os elétrons retroespalhados são coletados por um detector, à medida em que o feixe de elétrons é varrido na amostra, possibilitando a geração de uma imagem topográfica. Neste trabalho foi utilizado o microscópio de varredura ZEISS, modelo SIGMA, equipado com um canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG).

4 Resultados e discussões

4.1 Introdução

Neste capítulo abordaremos os resultados da caracterização do processo de micro-estruturação no DLC, bem como da determinação da fluência de limiar para estruturação por meio das técnicas de *D-Scan* e método de dano zero. Em seguida, apresentamos um estudo do processo de incubação e analisamos as mudanças estruturais causadas no material pela irradiação laser. Finalmente, apresentamos resultados acerca da utilização do DLC para auxiliar o processo de microfabricação em vidro.

4.2 Caracterização dos Filmes de DLC

Por ser uma técnica não destrutiva, espectroscopia Raman é largamente utilizada para o estudo e caracterização da qualidade estrutural de filmes DLC, diamante, grafite e nanotubos de carbono.³⁷⁻³⁹ Ao analisar o espectro Raman do diamante, observa-se um pico em torno de 1332 cm^{-1} já para o grafite há um pico intenso em 1580 cm^{-1} ⁴⁰ os quais são denominados picos D e G, respectivamente. Na Fig. 16, apresentamos o espectro Raman dos filmes de DLC, onde se observa a presença de duas bandas, cuja deconvolução gaussiana é representada pelas linhas verde (1360 cm^{-1}) e vermelha (1560 cm^{-1}). A linha azul representa o resultado do total da deconvolução. A partir de suas respectivas intensidades e posições torna-se possível quantificar a fração de hibridizações do carbono, sp^2 e sp^3 .

Figura 16 - Espectro Raman do filme de *Diamond Like Carbon* com com excitação em 514 nm (linha preta). As linhas verde e vermelha correspondes a Gaussinas deconvoluídas do espectro, com resultado da deconvolução dado pela linha azul.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A banda G, localizado na Fig.16 em 1560 cm^{-1} , está associada ao monocristal de grafite, enquanto a banda D, localizada em 1360 cm^{-1} , está associada a desordem angular nas ligações sp^2 , induzida indiretamente por átomos com hibridização sp^3 , indicando um filme amorfo.⁴¹ A razão das intensidades das bandas (ID/IG) pode ser utilizada para quantificar a fração de hibridizações sp^2/sp^3 .⁴⁰ De acordo com a Fig.16, obtemos uma razão entre as intensidades de pico igual a 0,42, evidenciando uma parcela considerável de ligações do tipo sp^3 . Outro fator que pode influenciar as propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos filmes e DLC é a quantidade de hidrogênio. Um valor elevado de hidrogênio faz com que a banda G se desloque, para frequências menores ou maiores, aumentando ainda sua intensidade.⁴²⁻⁴³ Um percentual de hidrogênio superior a 40% ocasiona um aumento no sinal de fotoluminescência. A avaliação da quantidade de hidrogênio em amostras de DLC pode ser quantificada através de uma metodologia proposta por Casiraghi et al.,⁴⁴ através da relação

$$[H\%] = 21,7 + 16,6 \log \left[\frac{m}{I(G)} [\mu m] \right] \quad (27)$$

onde o coeficiente angular (m) entre o espectro Raman e sua linha de base, e o valor da intensidade do pico G, $I(G)$, são utilizados para a determinação da porcentagem de hidrogênio.

De acordo com os resultados do espectro Raman apresentado na Fig. 16, não há inclinação entre o pico G e a linha de base ($m = 0$), indicando, portanto, que se trata de uma amostra com baixas quantidades de Hidrogênio. Dessa forma, a partir do espectro Raman podemos obter uma caracterização completa da amostra de DLC, bem como conhecer as mudanças causadas pelo processo de microfabricação.

Mérel *et al.*⁴⁵ propuseram a técnica de XPS para a quantificação de hibridações sp^3 em filmes de DLC não hydrogenados, baseados na análise do pico C 1s. O espectro XPS para a amostra DLC utilizada neste trabalho é apresentada na Fig. 17 (linha preta). Os picos das hibridações são encontrados pela deconvolução do espectro XPS do C 1s em duas bandas, localizadas nas energias de ligação 284,4 eV (linha vermelha na Fig. 17) e 285,2 eV (linha azul na Fig. 17) que correspondem, respectivamente, as hibridações sp^2 e sp^3 . A fração da ligação do tipo sp^3 é determinada por meio da razão entre a área da banda C 1s pela a área da banda sp^3 , obtida pela deconvolução. Utilizando esta metodologia, determinamos que a amostra de DLC utilizada neste trabalho é constituída por 30% de ligações do tipo sp^2 e 70% de ligações do tipo sp^3 . De acordo com a Tabela 1, nossa amostra encontra-se na classificação de ta-c, ou seja, um material com as características mais próximas ao do diamante.

Figura 17 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) do filme de *Diamond Like Carbon* (linha preta). As linhas vermelha e azul correspondem, respectivamente, as bandas obtidas via deconvolução para a hibridação sp^2 e sp^3 , respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Microfabricação e determinação da energia de limiar

Para a determinação da fluência de limiar (F_{th}) de microfabricação, num primeiro estágio foi utilizado o laser Clark – MXR, que opera com taxa de repetição de 1 KHz (baixa taxa de repetição). Com esse sistema, dadas as velocidades de translação de amostra que temos disponíveis, podemos estudar o processo de estruturação com uma menor sobreposição de pulsos por unidade de área. Estes estudos foram feitos utilizando o método de D-scan, utilizando energias por pulso variando no intervalo $1,5 - 3,2\mu J$, com velocidades de translação entre $0,05 - 0,1$ mm/s. Como descrito no Capítulo 3.4.1, a partir dos perfis gerados no método de D-scan medimos os valores de ρ_{max} e determinamos F_{th} através da Eq.14. O número de pulsos (N) ao qual a amostra foi submetido é determinado utilizando a Eq.17.

Nas Fig.18 e 19, a título de ilustração, apresentamos perfis obtidos pelo método de D-scan para diferentes valores de energia por pulso e velocidade de translação da amostra.

Figura 18 - Perfil obtido através do método D-scan para energia de $1,53 \mu\text{J}$ e velocidade de translação de $0,1 \text{ mm/s}$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 - Perfil obtido através do método D-scan para energia de $3,2 \mu\text{J}$ e uma velocidade de translação de $0,5 \text{ mm/s}$.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como observa-se nas Fig.18 e 19, os perfis obtidos pelo método D-scan não são simétricos, como esperado teoricamente. De fato, o lado esquerdo do perfil corresponde a situação na qual, durante a varredura, o foco do feixe laser encontra-se fora da amostra, produzindo um plasma no ar que afeta o próprio feixe, distorcendo, portanto, o padrão esperado para o D-scan. Já para o lado direito da figura, tendo em vista que o foco do laser já se encontra dentro do material, ou após ele, não há o efeito de distorção devido ao plasma. Sendo assim, para a determinação da fluência de limiar utilizamos apenas o lado direito dos perfis obtidos pelo D-scan. A partir de perfis semelhantes aos apresentados na Figs. 18 e 19, obtidos para diferentes energias e número de pulsos, podemos determinar o valor de fluência limiar em cada situação. Na Tabela 2 apresentamos os resultados obtidos para F_{th} pelo método de D-scan para os diferentes N.

Tabela 2 - Resultados da determinação da fluência por número de pulsos.

Número de Pulsos (N)	Fluência limiar J/cm^2
24	0,83
37	0,99
93	0,63
146	0,55
194	0,58

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o estudo do processo de incubação, é necessário a determinação da fluência limiar para um número de pulsos maior do que o apresentado na Tabela 2. Para isso, utilizamos o sistema de laser de cavidade estendida (Femtosome), controlando sua taxa de repetição (5 MHz), conforme descrito no capítulo 3.4. Este sistema permite operação com maiores taxas de repetição e, conseqüentemente, maiores valores de N. Contudo, este sistema laser não permite atingir potência acima da potência crítica (Eq.16), a partir da qual o método de D-scan é aplicável, ou seja, a potência mínima para qual o perfil de estruturação da amostra passa a apresentar dois lóbulos.

Portanto, nesta situação foi preciso utilizar o método tradicional (MDZ) para a determinação da fluência limiar. Para tanto, foi utilizado um intervalo de energia por pulso de 2 – 16 nJ e velocidades de 0,01 e 0,3 mm/s. A Fig. 20 mostram os resultados da ablação para velocidades fixa de 0,01 e 0,3 mm/s (taxa de repetição de 5 MHz), no intervalo de energia por pulso especificado.

Figura 20 - Linhas microestruturadas com velocidade de 0,3 mm/s e 0,01 mm/s. Essas linhas foram produzidas utilizando pulsos com energia entre 2 e 16 nJ, conforme a indicação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados apresentados na Fig. 20, podemos determinar a largura da região microestruturadas pelo laser (D). Na Fig. 21 apresentamos um gráfico da largura ao quadrado em função da energia por pulso incidente na amostra, em escala mono-log, para as duas velocidades utilizadas nos

experimentos. Como pode ser observado, os resultados apresentam um comportamento linear (escala mono-log), como esperado de acordo com o MDZ.

Figura 21 - Largura da região estruturada ao quadrado em função da energia por pulso incidente na amostra, para as velocidades de 0,3mm/s e 0,01 mm/s.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Através do ajuste dos dados da Fig. 21 (linhas em vermelho) com a Eq. 22 podemos determinar a fluência limiar, que de fato está associada a energia para a qual o diâmetro da região estruturada vai a zero, de onde deriva o nome do método; método do diâmetro zero (MDZ). Assim, determinamos a fluência limiar de estruturação para os dois diferentes números de pulsos, os quais foram obtidos através da Eq. 25. Na Tabela 3 apresentamos os resultados da Fluência limiar para os dois distintos números de pulsos testados.

Tabela 3 - Fluência limiar de estruturação em função do número de pulsos, obtida pelo método de dano zero para taxa de repetição de 5 MHz

Número de Pulsos (N)	Fluência Limiar J/cm^2
35×10^3	0,10
87×10^4	0,16

Fonte: Elaborada pelo autor.

Dong *et al.*⁴⁶ determinaram uma fluência limiar de $2,43 J/cm^2$ para filmes de DLC com pulsos únicos ($N=1$), estruturados com lasers de Ti: Safira com duração temporal de 120 fs e taxa de repetição de 1 KHz, centrado em 800 nm. Em nosso trabalho, determinamos um valor de limiar de $0,83 J/cm^2$ para $N=24$ (menor número de pulsos que utilizamos). Essa diferença de resultados para a fluência limiar pode ser explicada em parte pela diferença no número de pulsos, uma vez que se espera uma menor fluência limiar para um maior número de pulsos devido ao efeito de incubação, como será discutido mais adiante neste trabalho. Por outro lado, este tipo de diferença pode também estar relacionada às características de superficiais das amostras, representada pela qualidade de polimento, a qual interfere na determinação do valor do limiar de ablação, como demonstrado por Sanner *et al.*⁴⁷ ao estudarem a estruturação em amostras de sílica. No mesmo sentido, Uteza *et al.*⁴⁸ confirmaram essa hipótese ao tentar reproduzir os experimentos. Bloembergen *et al.*⁴⁹ afirmam que a diferença na energia de limiar para diferentes posições em uma mesma amostra é causada pela topografia da superfície, ou seja, riscos, ondulações e poros, que causam um aumento de carga eletrostática e, conseqüentemente, campos mais intensos que interferem na estruturação. Sanner *et al.*⁴⁷ também reportam que quando lasers com duração temporal da ordem de fs são utilizados na estruturação de materiais há dificuldades de reprodutibilidade, não havendo um consenso na determinação precisa do limiar. Portanto, ao trabalhar com filmes finos com objetivo de microestruturação à laser, podemos minimizar esses efeitos e obter uma maior confiabilidade dos resultados, controlando os parâmetros externos, como posicionamento, características do feixe e o critério visual de dano.

4.4 Mudanças Estruturais

Para o estudo das modificações causadas pelo o processo de microfabricação com pulsos de femtossegundos, realizamos a espectroscopia Raman nas regiões microestruturadas da amostra de DLC. Nas Figs. 22 e 23, apresentamos os espectros obtidos em duas regiões distintas, sendo a Fig. 22 referente a uma região microestruturada, e a Fig. 23 a uma região não microestruturada. Novamente aparecem as bandas D e G, as quais foram deconvoluídas através de duas Gaussianas (linhas verdes e vermelhas), as quais permitem a determinação das intensidades de cada banda, ID e IG, separadamente.

Figura 22 - Espectro Raman de uma região microestruturadas do filme de DLC (linha preta). As linhas verde e vermelha correspondem a decomposição Gaussiana do espectro, sendo a linha azul o resultado total da deconvolução.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 23 - Espectro Raman de uma região microestruturada do filme de DLC (linha preta). As linhas verde e vermelha correspondem a decomposição Gaussiana do espectro, sendo a linha azul o resultado total da deconvolução.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir do resultado da Fig. 22, determinamos que a razão entre as intensidades das bandas D e G, $ID/IG = 1,01$. Observa-se ainda um deslocamento da banda G, antes localizada em 1548 cm^{-1} , para 1580 cm^{-1} . Já para a Fig.23, determinamos a razão entre as intensidades de $ID/IG = 0,89$. Observando um deslocamento da banda G para 1574 cm^{-1} . Segundo *Ferrari et al.*,⁴⁰ o conteúdo de hibridizações sp^3 aumentam com a redução da razão de ID/IG . Estes resultados indicam o processo de grafitação do DLC mediante interação com o laser de femtossegundos, que leva a diminuição da proporção de hibridizações sp^3 . Portanto o material deixa de apresentar características mais próximas ao de diamante, como resistência, passando a exibir características que se aproximam mais as propriedades de grafite. Esse processo tem sido reportado na literatura,⁵⁰ estando presente inclusive em matriz de diamante. V.N.Strekalov *et al.*⁵¹⁻⁵² mostrou a possibilidade de pulsos laser de femtossegundos induzirem o processo de grafitação em matrizes de diamante. O mesmo autor sugere que esse processo está relacionado a dois efeitos distintos o (i) caso a intensidade do laser exceda um certo limite, a interação não linear leva a um rápido aquecimento do material até a temperatura de grafitação (T_g) e (ii) no regime de baixas intensidades a grafitação

do diamante requer um certo número de pulsos laser, que produzem um escurecimento do material (incubação), aumentando sua absorção e consequentemente um aumento da temperatura que leva a grafitização. Desta forma, o processo se inicia quando a luz é absorvida; os elétrons são promovidos para bandas de condução, com isso os elétrons excitados deixam os orbitais de ligação e são transferidos para estados não ligados. Se o átomo com o elétron desemparelhado está localizado em uma rede perfeita, os elétrons excitados relaxam e restauram sua ligação C–C. Por outro lado, se esses elétrons se encontram em uma rede rígida e retorcida há uma sobrecarga por forças de Coulomb, havendo o rompimento permanente de sua ligação simples. Em outras palavras, o átomo ionizado é capaz de mudar sua hibridação de sp^3 para sp^2 . No caso do DLC, por tratar-se de um material metaestável e absorvedor, há um grande aumento de temperatura na região irradiada que, juntamente com o fato de sua rede ter frações de hibridações sp^2 , propicia o rompimento das ligações sp^3 e, consequentemente, o processo de grafitização se inicia.

4.5 Processo de incubação

Como mencionado no capítulo 2.3.4, pode-se modelar, empiricamente, o processo de incubação pela análise da curva da fluência de limiar com o número de pulsos incidentes na amostra. Assim, para investigar o processo de incubação no DLC, utilizamos os valores de fluência liminar, obtidos tanto pela técnica de D-scan quanto pelo MDZ, apresentados nas Tabelas 2 e 3. Tendo em vista que o filme de DLC apresenta uma grande fração de hibridação sp^3 , como mencionado anteriormente, ele exibe um caráter dielétrico. Portanto, podemos modelar o comportamento da incubação por meio da Eq. 5, comumente usada para descrever o comportamento de incubação que ocorre no processamento de materiais dielétricos, embora transparentes, quando sujeitos a irradiação com pulsos laser. Na Fig.24 apresentamos a fluência de limiar em função do número de pulsos (dados das Tabelas 2 e 3). A linha vermelha na Fig. 24 corresponde ao ajuste obtido pela Eq. 5.

Figura 24 - Fluência liminar em função do número de pulsos laser utilizados para estruturação (mono-log). A linha vermelha corresponde ao modelamento do processo de incubação utilizando a Eq. 5.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através do ajuste dos dados da Fig. 24 com a Eq.5, determinamos um valor para o parâmetro de incubação $k = 0,004 \pm 0,001$. Este é um parâmetro adimensional e que vem sendo utilizado para comparar a dinâmica da incubação entre materiais. Quando comparado com materiais comumente estudados, como o vidro óptico BK7 e a safira monocristalina, que apresentam valores para k de 0,03 e 0,02, respectivamente,⁵³⁻⁵⁴ podemos concluir que, de acordo com este modelo, o DLC requer um maior número de pulsos para que um dano óptico seja atingido em comparação a estes materiais. Desta forma, o DLC tem uma dinâmica de incubação mais lenta, ou seja, necessita de uma maior incubação. Vale mencionar que de acordo com a Eq. 5, quanto maior o valor de k menor a incubação, ou seja, menos pulsos são necessários para produzir um dano no material. É interessante observar que mesmo não sendo um material transparente como o BK7 e a safira, ainda assim o DLC requer maior incubação que estes materiais, o que deve estar associado à suas propriedades térmicas e mecânicas; embora o DLC tenha dureza próxima ao do diamante superior aos vidros borosilicatos e da mesma ordem que a safira. Portanto, a estruturação do DLC deve estar relacionada a mecanismos mais sofisticados como, por exemplo, a explosão Coulombiana.

Outro modelo usualmente utilizado para analisar o processo de incubação, principalmente em metais, é descrito pela Eq. 4. Na Fig.25 apresentamos novamente a fluência limiar em função do número de pulsos, porém em um gráfico tipo log-log, que facilita a análise neste caso.

Figura 25 - Fluência limiar em função do número de pulsos laser utilizados para estruturação (logo-log). A linha vermelha corresponde ao modelamento do processo de incubação utilizando a Eq. 4.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir do ajuste dos dados experimentais com a Eq. (4), representado pela linha vermelha na Fig. 25, determinamos o parâmetro de incubação $S = 0,75 \pm 0,05$. Este valor é bastante próximo ao reportado por Dong *et al.*⁴⁶ para DLC com pulsos de femtossegundos ($S = 0,84$). Tendo em vista que este modelo é utilizado predominantemente para estudar a incubação em materiais metálicos, é interessante comparar o valor de S obtido para o DLC com valores reportados para metais. De acordo com dados da literatura, materiais metálicos apresentam S variado entre 0,70 e 0,88 (ver Tabela 4), ou seja, da mesma ordem do observado neste trabalho para o DLC. Tais resultados indicam que, do ponto de vista de incubação, o processo de estruturação com pulsos de femtossegundos do DLC é mais semelhante ao de materiais metálicos.

Tabela 4 - Fator de incubação S para diversos compostos metálicos.

Material	Fator de incubação S
Aço AISI 1045	0,86
Aço VI 138	0,87
Cobre	0,81
Molibdênio	0,88
Titânio	0,83
Tungstênio	0,84
Prata	0,87
Níquel C263	0,72
Ouro	0,87
Oxido de Alumínio	0,70
Nióbio	0,88
Diamante	0,70

Fonte: Valores retirados da literatura.⁵⁶⁻⁶³

A partir do resultado apresentado na Fig. 25, podemos determinar a fluência limiar de pulso único ($F_{th,1} \sim 1 \text{ J/cm}^2$) e a fluência limiar para um número muito grande de pulsos ($F_{th,\infty} \sim 0,1 \text{ J/cm}^2$). Tais valores são do mesmo rodem dos reportados na literatura para o diamante; $F_{th,1} = 2,3 \text{ J/cm}^2$ e $F_{th,\infty} = 0.4 \text{ J/cm}^2$, obtidos com parâmetros laser similares.⁶⁴ Os menores valores observados para o DLC podem ser justificados pelo fato de que, no caso do DLC, os pulsos iniciais causam uma modificação estrutural, gerando uma maior quantidade de hibridações sp^2 , de tal forma que os pulsos subsequentes produzem a estruturação do material.

4.6 Microfabricação de sílica assistida por DLC

Durante o processamento à laser de femtossegundo nos filmes de DLC, observamos ainda, além das mudanças estruturais causadas pela irradiação laser no próprio DLC, a formação de novas estruturas, como ilustra a Fig. 26. Nesta figura pode-se observar o aparecimento de estruturas assimétricas com diâmetro médio de $1,5 \mu m$ e espaçamento de $3 \mu m$.

Figura 26 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura das estruturas formadas durante o processo de microfabricação do DLC.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para identificar a constituição dessas estruturas, utilizamos a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). A Fig. 27 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura apontando as regiões onde foram realizadas as análises de EDS, especificamente em uma região não irradiada da amostra de DLC (*EDS Spot1*) e em uma região onde irradiada onde houve o surgimento das novas estruturas (*EDS Spot 2*).

Figura 27 - Imagem microscopia eletrônica de varredura identificando os pontos onde foram realizadas as análises de EDS; *EDS Spot 1*: região não irradiada do filme DLC. *EDS Spot 2*: região onde houve a formação de estrutura via irradiação laser.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O resultado do EDS referente ao *Spot 1* é apresentado na Fig. 28. Como pode ser observado, há uma grande quantidade de carbono, constituição básica de filmes de DLC. Podemos observar também a presença de outros elementos, que podem ser contaminantes ou elementos presentes no substrato de sílica.

Figura 28 - Espectro de raios X por dispersão em energia (EDS) para região não microestruturada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao analisar a Fig. 29, referente a região estruturada (*Spot 2*), pode-se observar que o carbono deixa de estar presente na amostra, provavelmente devido ao processo de ablação que removeu todo o DLC. O fato de maior evidência é que as novas estruturas apresentam elevadas constituições de Silício e Oxigênio,

sugerindo que estas estruturas sejam de fato o vidro do substrato onde o filme de DLC foi depositado, o qual foi fundido durante os processos de interação com o laser pulsado.

Figura 29 - Espectro de raios X por dispersão em energia (EDS) para região microestruturadas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É importante mencionar que tais estruturas são geradas com fluência de $0,13 \text{ J/cm}^2$, valor inferior ao reportado na literatura por *J.W.Chan et al.*,⁶⁵ onde se utilizou um laser de femtossegundos com duração temporal de 130 fs e centrado em 800 nm , obtendo o valores de $5 \text{ a } 200 \text{ J/cm}^2$ para ocorrer mudanças em escala atômica na rede de sílica fundida. Portanto, acreditamos que a fusão da sílica e formação da estrutura esteja ocorrendo de forma assistida pelo DLC. Devido à grande absorção da irradiação laser pelo DLC, o filme transmite a energia para o substrato, antes de ser ablação, levando a fusão do vidro e formação das estruturas observadas nas Figs. 26 e 27. Para valores maiores de fluência, o material sofre rapidamente o processo de ablação, tendo seu material removido instantaneamente, não havendo tempo para transmissão do calor ao substrato; sendo assim, não há formação das estruturas.

5 CONCLUSÃO

Nessa dissertação, estudamos o processo de microfabricação em filmes de *Diamond Like Carbon* por lasers de femtossegundos. Por meio de técnicas espectroscópicas não destrutivas, como espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, determinamos que a amostra utilizada pode ser classificada como ta-c, com uma fração de 70% de hibridações sp^3 . Determinamos a fluência de limiar de estruturação do material utilizando a técnica de *D-scan* e o método de dano zero (MDZ). Determinamos também a curva de incubação para o processo de estruturação a laser no filme de DLC, a qual foi analisada através dos dois modelos, mas frequentemente utilizados na literatura. Observamos que embora seja um material absorvedor, o DLC requer maior incubação que a safira e o vidro óptico BK7 (materiais transparentes), provavelmente devido a suas propriedades estruturais. O resultado obtido para a incubação foi ainda comparado com um trabalho também realizado em DLC, apresentando boa concordância.

Estudamos também as mudanças estruturais causadas pela irradiação laser na região estruturada. Verificamos, por meio da espectroscopia Raman, um aumento de hibridações sp^2 , evidenciando o processo de grafitização do material. Por fim, tivemos evidências por meio da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia que o filme de DLC atua como um facilitador do processo de fusão do substrato. Observamos que o processo ocorre para baixos valores de fluência, na qual o filme é ablacionado em um tempo hábil para transferência de energia térmica para o substrato.

REFERENCIAS*

- 1 SIBBETT, W.; LAGATSKY, A. A.; BROWN, C. T. A. The development and application of femtosecond laser systems. **Optics Express**, v. 20, n. 7, p. 6989-7001, 2012.
 - 2 OZEVIN, D. Micro-electro-mechanical-systems (MEMS) for assessing and monitoring civil infrastructures. **Sensor Technologies for Civil Infrastructures**, v. 55, p. 265-302, 2014. doi: 10.1533/9780857099136.265.
 - 3 FUKUNISHI, M.; WATANABE, T. Variational approach to MEMS model with fringing field. **Journal of Mathematical Analysis and Applications**, v. 423, n. 2, p. 1262-1283, 2015.
 - 4 TORUNBALCI, M. M.; ALPER, S. E.; AKIN, T. Wafer level hermetic sealing of MEMS devices with vertical feedthroughs using anodic bonding. **Sensors and Actuators A: physical**, v. 224, p. 169-176, 2015. doi: 10.1016/j.sna.2015.01.034.
 - 5 JIANG, L.; KORIVI, N. S. Microfluidics: technologies and applications. **Nanolithography**, p. 424-443. 2014. doi: 10.1533/9780857098757.424
 - 6 KITENBERGS, G. et al. Magnetic particle mixing with magnetic micro-convection for microfluidics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 380, p. 227-230, 2015. doi: 10.1016/j.jmmm.2014.10.033.
 - 7 NOWLTON, S. M.; SADASIVAM, M.; TASOGLU, S. Microfluidics for sperm research. **Trends in Biotechnology**, v. 33, n. 4, p. 221-229, 2015.
 - 8 ALMEIDA, G. A. **Resíduos de pesticida organoclorados no complexo estuarino-lagunar Iguape-Cananéia e rio Ribeira e Iguape**. 1995. 95 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
 - 9 DAVIS, K. M. et al. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. **Optics Letters**, v. 21, n. 21, p. 1729-1731, 1996
 - 10 SIKORSKI, Y. et al. Optical waveguide amplifier in nd-doped glass written with near-ir femtosecond laser pulses. **Electronics Letters**, v. 36, n. 3, p. 226-227, 2000.
 - 11 STRELTSOV, A. M.; BORRELLI, N. F. Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses. **Optics Letters**, v. 26, n. 1, p. 42-43, 2001
 - 12 MINOSHIMA, K. et al. Fabrication of coupled mode photonic devices in glass by nonlinear femtosecond laser materials processing. **Optics Express**, v. 10, n. 15, p. 645-652, 2002.
 - 13 FLOREA, C.; WINICK, K. A. Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses. **Journal of Lightwave Technology**, v. 21, n. 1, p. 246-253, 2003
-

- 14 ASHKENASI, D.; ROSENFELD, A.; STOIAN, R. Laser-induced incubation in transparent materials and possible consequences for surface and bulk microstructuring with ultrashort pulses. **Proceedings of SPIE**, v. 4633, p. 90-98, 2002. doi: 10.1117/12.461367.
- 15 ROBERTSON, J. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering R: reports**, v. 37, n. 4-6, p.129-281, 2002
- 16 S.S TZENG. Mechanical behavior of two dimensional carbon/carbon composites with interfacial carbon layers. **Carbon**, v. 37, n. 12, p. 2011-2019, 1999.
- 17 SAMAD, R.; VIEIRA, N. Geometrical method for determining the surface damage threshold for femtosecond laser pulses. **Laser Physics**, v. 16, n. 2, p. 336-339, 2006.
- 18 LIU, J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. **Optics Letters**, v. 7, n. 5, p. 196-198, 1982.
- 19 STRICKLAND, D.; MOUROU, G. Compression of amplified chirped optical pulses. **Optics Communications**, v. 56, n. 3, p. 219-221, 1985.
- 20 VIDAL, F. et al. Critical-point phase separation in laser ablation of conductors. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 12, p. 2573-2576, 2001.
- 21 SCHAFFER, C. B.; BRODEUR, A.; MAZUR, E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses. **Measurement Science & Technology**, v.12, n. 11, p.1784-1794, 2001.
- 22 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. São Paulo: Cengage Learning, 1976.
- 23 NOLTE, S. et al. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 14, n. 10, p. 2716-2722, 1997.
- 24 SUN, Z.L.; LENZNER, M.; RUDOLPH, W. Generic incubation law for laser damage and ablation thresholds. **Journal of Applied Physics**, v.117, n. 7, p. 73-112, 2015.
- 25 PIERSON, H. **Handbook of chemical vapor deposition**. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications/William Andrew Pub., c1999.
- 26 CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5a ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.
- 27 BAPTISTA, D L. **Novas fases amorfas de carbono produzidas por irradiação iônica de filmes de C60, a-C e a-C:H**. 2003. 168 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- 28 TAKENO, T; MIKI, H.; SUGAWARA, T.; HOSHI, Y.; TAKAGI, T. A DLC/W-DLC multilayered structure for strain sensing applications. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 4-5, p. 713-716, 2008.
- 29 DEACHANA, A.; BOONYAWAN, D.; YODSOMBAT, B. A self-DLC coated cathode plasma source. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 17-18, p. 2743-2746, 2009.
- 30 ERDEMIR, A.; DONNET, C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects. **Journal of Physics D - applied physics**, v. 39, n. 18, p. R311-R327, 2006.

- 31 SANTOS, A. M, **Desenvolvimento e aplicação de processos com plasmas de alta densidade para deposição de filmes de carbono**. 2005. 231p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- 32 KULIKOVSKY, V.; BOHAC, P.; FRANC. F.; DEI NEKA, A. Hardness, intrinsic stress, and structure of the a-C and a-C:H films prepared by magnetron sputtering, **Diamond Related Materials**, v 10, n. 3-7, p. 1074–1092, 2001.
- 33 MACHADO, L. M. et al. D-Scan measurement of ablation threshold incubation effects for ultrashort laser pulses. **Optics Express**, v. 20, n. 4, p. 4114-4123, 2012.
- 34 MILLEN, R. P.; FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A. Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 289-295, 2005.
- 35 DE OLIVEIRA L. F. C. Espectroscopia molecular. **Química Nova**, v. 4, n. 4, p. 24-30, 2001.
- 36 NASCENTE, P. A. P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 7, n. 1, p. 15-22, 1998.
- 37 CAO, C.; ZHU, H.; WANG, H. Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids. **Thin Solid Films**, v. 368, n. 2, p. 203–207, 2000.
- 38 CHE, C. et al. Doped amorphous carbon films prepared by liquid phase electrodeposition. **Open Journal of Synthesis Theory and Applications**, v. 3, n. 1, p. 5 - 13, 2013.
- 39 CAI, K. et al. Evaluation of diamond-like carbon films deposited on conductive glass from organic liquids using pulsed current. **Surface and Coatings Technology**, v. 130, n. 2, p.266–273, 2000.
- 40 FERRARI, A. C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p.1053-1061. 2002.
- 41 FALCADE, T. **Eletrodeposição de filmes de carbono sobre a liga de titânio Ti6Al4V: influência da adição do líquido iônico prótico lactato de 2 Hidroxietanolamina ao eletrólito de N,N-Dimetilformamida**. 2015. 181p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- 42 FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.
- 43 GUO, D. et al. Evaluation of diamond-like carbon films electrodeposited on an al substrate from the liquid phase with pulse-modulated power. **Carbon**, v. 39, n. 9, p. 1395–1398, 2001.
- 44 CASIRAGHI, C.; FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085401, 2005.
- 45 MÉREL, P.; TABBAL, M.; CHAKER, M. Direct evaluation of the sp^3 content in diamond like carbon films by XPS. **Applied Surface Science**, v 136, n. 1-2, p 105-110, 1998.
- 46 DONG, Y.; SAKATA, H.; MOLIAN, P. Femtosecond pulsed laser ablation of diamond like carbon films on silicon. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 2, p.352-357, 2005.

- 47 SANNER, N. et al. Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation thresholds in dielectrics. **Applied Physics A: materials science & processing**, v. 94, n.4, p. 889-897, 2009.
- 48 UTEZA, O. et al. Laser-induced damage threshold of sapphire in nanosecond, picosecond and femtosecond regimes. **Applied Surface Science**, v. 254, n.4, p. 799-803, 2007.
- 49 BLOEMBERGEN, N. Laser-induced electric breakdown in solids. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 10, n.3, p. 375 - 386, 1974.
- 50 GRIGONIS, A.; MEDVID, A.; ONUFRIJEVS P. Graphitization of amorphous diamond like carbon films by laser irradiation. **Optical Materials**. v. 30, n.5, p. 749-752, 2008.
- 51 STREKALOV, V. N.; KONOV, V. I.; KONONENKO, V.V.; PIMENOV, S. M. Early stages of laser graphitization of Diamond. **Applied Physics A**. v. 76, n.4, p. 603-607, 2003.
- 52 KONONENKO, T. V.; KONONENKO, S. M.; PIMENOV, S. M. Effect of the pulse duration on graphitization of diamond during laser ablation. **Quantum Electronics**, v. 35, n.3, 250- 252, 2005.
- 54 DE ROSSI, W.; MACHADO, L. M.; VIEIRA JUNIOR, N. D.; SAMAD, R.E. D-Scan measurement of the ablation threshold and incubation parameter of optical materials in the ultrafast regime. **Physics Procedia**, v. 36, p.642-649, 2012. doi: 10.1016/j.phpro.2012.10.084.
- 55 MACHADO, L M. **Microusinagem de dielétricos com pulsos laser de femtossegundos**. 2012. 143p. Tese (Doutorado em Ciências) - IPEN, São Paulo, 2012.
- 56 MIRIM. D. **Desenvolvimento de processos de microusinagem com laser de pulsos ultracurtos**. 2016. 139p. Tese (Doutorado) - IPEN, São Paulo, 2016.
- 57 XIAOCHANG N.I.; WANG, C.Y. Parametric study on femtosecond laser pulse ablation of Au films. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 3, p.1616-1619, 2006.
- 58 KIM, S. H.; SOHN, I.; JEONG, S. Ablation characteristics of aluminium oxide and nitride ceramics during femtosecond laser micromachining. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 24, p. 9717-9720, 2009.
- 59 NIELSEN, J. B.; SAVOLAINEN, J.; SNOGDAHL, M. C. Ultra- short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates. **Applied Physics A**, v. 101, n. 1, p. 97-101, 2010.
- 60 KRUGER, J.; DUFFT, D.; KOTER, R.; HERTWING, A. Femtosecond laser-induced damage of gold films. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 19, p. 7815-7819, 2007.
- 61 SEMALTIANOS, N.; PIERRE, W.; FRENCH, P. Femtosecond laser ablation characteristics of nickel-based superalloy C263. **Applied Physics A**, v. 94, p. 999–1009, 2009. doi: 10.1007/s00339-008-4885-4
- 62 MANNION, P. T.; MAGEE, J.; COYNE, E.; O'CONNOR, G. M.; GLYNN, T. J. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air. **Applied Surface Science**, v.233, n.1-4, p. 275–287, 2004.

- 63 MOLIAN, P. Micro and sub-micromachining of type IIa single crystal diamond using a Ti:sapphire femtosecond laser. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, v. 142, n. 2, p. 389-396, 2002.
- 64 HAYES, B.; JASPER, A. **Femtosecond laser irradiation of synthetic single crystal diamond:** studies of surface ripples and ablation thresholds. 2012. 158p. Ph. D. (Thesis) - McMaster University, Canada, 2012.
- 65 CHAN, J.W.; HUSER, T. R. Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses. **Applied Physics A**, v. 76, n. 3, p. 367–372, 2003.