Desenvolvimento de um sistema óptico para microperfuração de materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos utilizando laser nanopulsado de Nd:YAG

João Sérgio Fossa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

São Carlos

2007

Fossa, João Sérgio

"Desenvolvimento de um sistema óptico para microperfuração de materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos utilizando laser nanopulsado de Nd:YAG."

João Sérgio Fossa – São Carlos, 2007

Dissertação (Mestrado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2007 – paginas: 104

Area: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

1. Microperfuração. 2. Laser Nd:YAG. 3. Percussão. 4. Trepanação

1. Título

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOÃO SÉRGIO FOSSA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15/05/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof(a). Dr(a). Antonio Carlos Hernandez (Orientador e Presidente) - IFSC/USP

Prof(a). Dr(a). Carlos Mauricio Lepiensi - UFPr

Prof(a). Dr(a). Renato Goulart Jasinevicius - EESC/USP

“A ciência é feita de fatos assim como uma casa é feita de pedras, mas da mesma forma que um amontoado de pedras não é uma casa, um amontoado de fatos não é uma ciência.”

Henry Poincaré

À minha família, pelo inestimável
apoio e incentivo dedicados durante
toda a minha formação.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	i
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO	4
1. OS LASERS E SUA INTERAÇÃO COM A MATÉRIA.....	6
1.1 Lasers e suas Propriedades.....	7
1.1.1 Laser Nd:YAG.....	14
1.2 Ablação a Laser.....	17
1.2.1 O Processo Físico da Ablação a Laser.....	20
1.2.1.1 Dependência da Energia e Intensidade da Radiação.....	21
1.2.1.2 Dependência da Duração do Pulso da Radiação.....	26
1.2.2 Classificação	32
1.3 Microperfuração a Laser	36
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
2.1 O Sistema Óptico de Microperfuração	42
2.2 Métodos de Caracterização.....	45
2.2.1 Microscopia Óptica.....	45
2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
2.2.3 Espectroscopia micro-Raman	47
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
3.1 Caracterização do Sistema Óptico	51
3.1.1 Distância Focal.....	51
3.1.2 Efeito do Filtro Espacial	54
3.1.3 Efeito do Jato de Ar	55

3.1.4 Efeito da Rotação da Lente	56
3.2 Análise das Microperfurações.....	58
3.2.1 Silício Cristalino	58
3.2.2 PVC.....	69
3.2.3 Alumínio	75
3.2.4 α -Alumina.....	81
4. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	88
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES E TÍTULOS	103

Lista de Figuras

FIGURA 1 – (a) Excitação de um elétron pela absorção da energia de um fóton; (b) emissão espontânea de um fóton pelo decaimento de um elétron ao seu estado fundamental (fluorescência); (c) emissão estimulada de fótons (reproduzido de [2])....	8
FIGURA 2 – Esquema básico dos componentes de um sistema laser (reproduzido de [2]).	9
FIGURA 3 – Pulso de um laser <i>Q-switched</i> hipotético: (a) sem <i>mode-locking</i> e (b) com <i>mode-locking</i> . O eixo das abscissas e ordenadas representam as escalas de tempo e intensidade, respectivamente (reproduzido de [15])......	14
FIGURA 4 – Diagrama dos níveis de energia do íon Nd^{3+} no cristal de YAG (adaptado de [17]).	15
FIGURA 5 – Microengrenagem de PMMA usinada a laser (reproduzido de [43]).	19
FIGURA 6 – Representação esquemática em estado estacionário do fenômeno da ablação (adaptado de [49])......	21
FIGURA 7 – Variação da refletividade em função do comprimento de onda em alguns metais (reproduzido de [13])......	22
FIGURA 8 – Profundidade de material ejetado em função da densidade de potência em alumínio metálico microprocessado por um laser de vapor de cobre com $\lambda = 511 \text{ nm}$ e duração de pulso de 50 ns (adaptado de [49])	24
FIGURA 9 – Comparação entre os danos térmicos e superficiais gerados em ablações por pulsos longos ou curtos e ultra-curto.....	27
FIGURA 10 - Fluxo de energia durante a interação da radiação com a matéria (adaptado de [73])......	29
FIGURA 11 - Classificação dos mecanismos de ablação e sua influência na geometria de perfurações	33
FIGURA 12 - Inter-relação entre as propriedades do material e os mecanismos fundamentais de ablação por lasers nanopulsados.....	35

FIGURA 13 - Cabeçote de impressora jato de tinta; (a) visão geral e (b) detalhe das microperfurações por onde passa a tinta.	37
FIGURA 14 - Métodos de perfuração a laser e suas relações com a fluência aplicada, duração do pulso e precisão (adaptado de [82]).	38
FIGURA 15 – Potência média em função da posição do potenciômetro do laser Nd:YAG operando em 532 nm, frequência de 30 Hz e pulsos com duração de 8 ns. ..	43
FIGURA 16 – Sistema óptico desenvolvido para a produção de microperfurações a laser. A numeração corresponde a (1) laser Nd:YAG; (2) filtro óptico; (3) filtro espacial; (4) espelhos totalmente refletivos; (5) lente convergente; (6) mesa X-Y-Z; (7) motor elétrico e (8) jato de ar.....	44
FIGURA 17 – Curva de calibração do espectrômetro micro-Raman evidenciando o pico característico do monocristal de silício em $521,6\text{ cm}^{-1}$	49
FIGURA 18 – Velocidade de perfuração em função da posição focal em PVC pelos métodos de percussão e trepanação sob fluência de $41,2\text{ J/cm}^2$	52
FIGURA 19 – Microperfurações por percussão em PVC a $41,2\text{ J/cm}^2$ com a superfície da amostra em (a) 1,0 mm acima da posição focal e (b) na posição focal da lente.	53
FIGURA 20 – Microperfurações por percussão em α -alumina em $119,3\text{ J/cm}^2$ (a) sem filtro espacial e (b) com filtro espacial de diâmetro de 2 mm.	55
FIGURA 21 – Microperfurações por percussão em silício cristalino em $47,9\text{ J/cm}^2$ (a) sem fluxo de ar e (b) com fluxo de ar no ponto de trabalho.	56
FIGURA 22 – Microperfurações por trepanação em silício cristalino sob fluência de $33,4\text{ J/cm}^2$ com a lente em rotação a (a) 500 rpm e (b) 350 rpm.....	57
FIGURA 23 – Velocidade de perfuração por percussão e trepanação em função da fluência aplicada em silício cristalino.....	59
FIGURA 24 – Semi-perfuração em silício cristalino pelo método de trepanação com rotação de 350 rpm e fluência de $55,7\text{ J/cm}^2$	60
FIGURA 25 – Variação do diâmetro médio em função da fluência aplicada em silício cristalino em microperfurações por (a) percussão e (b) trepanação.	61

FIGURA 26 – Seções retas transversais de microperfurações em silício cristalino: (a) percussão a 25,6 J/cm ² , (b) trepanação a 25,6 J/cm ² , (c) percussão a 152,4 J/cm ² e (d) trepanação a 152,4 J/cm ²	62
FIGURA 27 – Microperfuração em silício cristalino sob fluência de 25,6 J/cm ² pelo método de percussão (a) entrada e (b) saída do feixe laser.	63
FIGURA 28 – Microperfuração em silício cristalino sob fluência de 25,6 J/cm ² pelo método de trepanação (a) entrada e (b) saída do feixe laser.	63
FIGURA 29 – Espectros micro-Raman das bordas de microperfurações por percussão em silício cristalino.	65
FIGURA 30 – Espectros micro-Raman das bordas de microperfurações por trepanação em silício cristalino.	65
FIGURA 31 – Ajuste dos dados experimentais de um espectro micro-Raman em silício cristalino microperfurado por percussão em 152,4 J/cm ²	66
FIGURA 32 – Razão entre as áreas relativas dos picos ajustados em espectros micro-Raman em microperfurações obtidas por percussão e trepanação.	67
FIGURA 33 - Unidade polimérica do poli(cloreto de vinila).	69
FIGURA 34 – Velocidade de perfuração por percussão e trepanação em função da fluência aplicada em PVC.	70
FIGURA 35 – Variação do diâmetro médio em função da fluência aplicada em PVC em microperfurações por (a) percussão e (b) trepanação.	72
FIGURA 36 – Seções retas transversais de microperfurações em PVC: (a) percussão a 25,6 J/cm ² , (b) trepanação a 25,6 J/cm ² , (c) percussão a 152,4 J/cm ² e (d) trepanação a 152,4 J/cm ²	73
FIGURA 37 – Microperfuração em PVC sob fluência de 55,7 J/cm ² pelo método de percussão (a) entrada e (b) saída do feixe laser.	74
FIGURA 38 – Microperfuração em PVC sob fluência de 55,7 J/cm ² pelo método de trepanação (a) entrada e (b) saída do feixe laser.	74
FIGURA 39 – Velocidade de perfuração por percussão e trepanação em função da fluência aplicada em alumínio metálico.	76

FIGURA 40 – Variação do diâmetro médio em função da fluência aplicada em alumínio em microperfurações por (a) percussão e (b) trepanação.	77
FIGURA 41 – Seções retas transversais de microperfurações em alumínio: (a) percussão a 25,6 J/cm ² , (b) trepanação a 25,6 J/cm ² , (c) percussão a 152,4 J/cm ² e (d) trepanação a 152,4 J/cm ²	78
FIGURA 42 – Microperfuração em alumínio sob fluência de 41,2 J/cm ² pelo método de percussão (a) entrada e (b) saída do feixe laser.	80
FIGURA 43 – Microperfuração em alumínio sob fluência de 41,2 J/cm ² pelo método de trepanação (a) entrada e (b) saída do feixe laser.	80
FIGURA 44 – Velocidade de perfuração por percussão e trepanação em função da fluência aplicada em α -alumina.	82
FIGURA 45 – Variação do diâmetro médio em função da fluência aplicada em α -alumina em microperfurações por (a) percussão e (b) trepanação.	84
FIGURA 46 – Seções retas transversais de microperfurações em α -alumina: (a) percussão a 55,7 J/cm ² , (b) trepanação a 55,7 J/cm ² , (c) percussão a 152,4 J/cm ² e (d) trepanação a 152,4 J/cm ²	85
FIGURA 47 – Microperfuração em α -alumina sob fluência de 97,0 J/cm ² pelo método de percussão (a) entrada e (b) saída do feixe laser.	86
FIGURA 48 – Microperfuração em α -alumina sob fluência de 97,0 J/cm ² pelo método de trepanação (a) entrada e (b) saída do feixe laser.	86

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido e caracterizado um aparato óptico para geração de padrões de perfurações em escala micrométrica em diversas classes de materiais. Este sistema, fundamentado nas técnicas de percussão e trepanação, foi acoplado a um laser industrial nanopulsado de Nd:YAG operando em 532 nm. Sua viabilidade foi analisada em amostras de alumínio metálico, cerâmica de α -alumina, poli(cloreto de vinila) (PVC) e silício cristalino. Verificou-se que as melhores condições para a obtenção de microperfurações de precisão são proporcionadas pelo método de trepanação assistido por um alto fluxo de ar. Micrografias eletrônicas comprovaram que estes parâmetros resultam em microperfurações simétricas, precisas e, geralmente, desprovidas de rebarbas. Suas dimensões, comparadas ao método de percussão, são evidentemente superiores devido à maior quantidade de material processado nesta técnica. Verificou-se que os diâmetros de microperfurações por percussão variaram de 25 a 200 μm enquanto que pelo método de trepanação estes resultados foram de aproximadamente 50 a 240 μm , dependendo das propriedades do material e da fluência aplicada. Um estudo sobre a velocidade de perfuração em função da fluência incidente comprovou a alta dependência da taxa de ablação com relação às propriedades térmicas e ópticas dos materiais. A análise de secções retas transversais em microperfurações obtidas por percussão e trepanação também indicou a formação de deformações internas em materiais com baixas velocidades de perfuração, tais como alumínio metálico e α -alumina. Esse fenômeno está diretamente associado ao plasma formado no interior de algumas microcavidades, sobretudo pelo método de trepanação sob baixos regimes de fluência. Estudos da região termicamente afetada em silício cristalino por espectroscopia micro-Raman também indicaram a ausência de tensões induzidas por ambas as técnicas empregadas e evidências de transições cristalinas entre a fase cúbica do diamante (Si-I) e hexagonal compacta (Si-IV); as quais foram mais pronunciadas em altos regimes de fluências. De maneira geral estes resultados contribuíram para a comprovação da eficiência e viabilidade do sistema desenvolvido e para a caracterização de microperfurações de precisão em materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Abstract

In this work, it was developed and characterized an optical apparatus that was used to generate holes in micrometric scale in several classes of materials. This system, based on the techniques of percussion and trepanning drilling, was connected to an industrial nanopulsed Nd:YAG laser operating in 532 nm. Its viability was analyzed for metallic aluminum, α -alumina ceramic, poly(vinyl chloride) (PVC) and single crystalline silicon samples. It was verified that the trepanning method assisted by intense air jet had given the best conditions for the attainment of precise microdrillings. Electronic micrographs has proved that this technique results in symmetrical and precise microholes, generally without burrs. Their dimensions are evidently superior to those obtained by the percussion method, probably due to the different amounts of material processed in each technique. It was verified that the microholes diameters had varied approximately from 25 to 200 μm for percussion, while for the trepanning method they has varied from 50 to 240 μm , depending on the material properties and the applied fluence. A study about the drilling velocity in function of the incident fluence had proved the high dependence of the ablation rate with relation to the thermal and optical materials properties. The analysis of transversal cross-sections in microholes obtained by percussion and trepanning methods has also indicated the formation of internal deformations in materials with low drilling velocities, such as metallic aluminum and α -alumina. This phenomenon is directly associated with the plasma formed inside of some microcavities, mainly applying the trepanning method under lower fluence regimes. Studies in the thermally affected region in crystalline silicon, by micron-Raman spectroscopy, has also indicated the absence of induced tensions for both techniques employed, as well as indications of crystalline transitions between the cubic phase of the diamond (Si-I) and compact hexagonal (Si-IV); which were more pronounced in high incident fluences. In general way these results has contributed to the verification of the efficiency and viability of the developed system and to the precise characterization of microholes in metallic, ceramic and polymeric materials.

Introdução

Nas últimas décadas, a grande competitividade da indústria moderna e o desenvolvimento crescente de novas tecnologias têm provocado uma grande demanda por produtos manufaturados com elevado nível de precisão, rendimento e reduzidas perdas e custos em seus processos de fabricação [1]. Além disso, a constante tendência em se obter produtos mais eficientes e compactos faz com que novos materiais sejam pesquisados e inovadoras técnicas de processamento sejam desenvolvidas e/ou aprimoradas.

Neste escopo, diversos métodos de processamento de materiais em escala micro ou sub-micrométrica têm sido pesquisados visando à obtenção de novos parâmetros dificilmente obtidos por técnicas convencionais. Dentre estes métodos destaca-se a tecnologia dos lasers, aplicada principalmente nos setores de microusinagens de materiais tais como em cortes, soldagens, perfurações e processos litográficos. Tais aplicabilidades são resultados de propriedades peculiares deste tipo de radiação, as quais proporcionam, dentre outras vantagens, precisão e eficiência no processo [2].

A escolha adequada do tipo de laser a ser empregado em cada processo depende essencialmente dos métodos de interação entre a radiação e a matéria. Tais

métodos sumarizam-se aos fenômenos físicos de transmissão, reflexão e absorção óptica. Particularmente, em técnicas de microusinagens a laser, o princípio físico preponderante deve ser a absorção óptica.

Materiais com elevada absorção óptica, quando incididos em condições adequadas de radiação, podem ter uma pequena fração de material expelida por um fenômeno físico denominado ablação. A ejeção de material proveniente deste processo geralmente é resultado de uma alta densidade de energia obtida pela focalização da radiação em uma região micrométrica na peça de trabalho. Este é o princípio básico para a obtenção, por exemplo, de perfurações com dimensões em escala micrométrica, comumente denominada de microperfuração.

A microperfuração a laser é uma área da microusinagem que há muito tem se destacado no mercado industrial. Isto se deve às suas reduzidas dimensões e à possibilidade de processamento de várias classes de materiais. Como exemplos de sua aplicabilidade podem ser citados micro-orifícios para injeção de combustíveis em motores a combustão, cabeçotes de impressoras jato-de-tinta, passa-fios em indústrias têxteis e microdosímetros utilizados em medicina [3].

Algumas técnicas alternativas à tecnologia dos lasers, tais como ECD (*electro chemical drilling*) ou EDM (*electrical discharge machining*) também têm sido empregadas para estes fins. Contudo, fatores como geometria das peças de trabalho, baixa eficiência, elevado custo financeiro e complexidade ferramental fazem com que estes métodos sejam inviáveis frente à microperfurações por lasers pulsados [4].

Um dos sistemas amplamente empregados para estes fins são os lasers nanopulsados de Nd:YAG. Isto se deve, dentre outros fatores, à sua elevada eficiência e possibilidade de processamento de diversas classes de materiais. Contudo, a formação de plasma inerente a ablações por lasers de pulsos curtos muitas vezes

resultam em microperfurações irregulares, com presença de rebarbas e uma grande zona termicamente afetada (ZTA) no entorno do orifício, acarretando em possíveis alterações micro-estruturais, trincas e indução de tensões mecânicas [5].

Uma possível solução para este problema seria a utilização de lasers de pulsos ultra-curtos, tais como pico (10^{-12} s) ou fentossegundos (10^{-15} s). Estes lasers geralmente propiciam ablações ausentes de formação de plasma, gerando orifícios simétricos, ausentes de rebarbas e com uma desprezível ZTA. Entretanto, esses lasers se restringem ao processamento de alguns polímeros, tecidos orgânicos ou materiais com elevada condutividade térmica; além de serem financeiramente mais caros que lasers nanopulsados [6].

Outra solução alternativa seria a aplicação de técnicas de perfuração com lasers de pulsos curtos que ponderam precisão e eficiência. No método de perfuração por percussão, por exemplo, uma sequência de pulsos é incidida sobre a superfície da peça de trabalho. Este método é caracterizado por sua elevada eficiência, porém geralmente resulta em furos assimétricos e com presença de rebarbas [7]. Em outro método conhecido por trepanação o feixe descreve uma trajetória circular pelo perímetro do furo resultando em orifícios simétricos, reprodutíveis e praticamente desprovidos de rebarbas. Embora possibilite eficiências inferiores ao método de percussão, a trepanação é um método viável e relativamente preciso para obtenção de microperfurações por lasers de pulsos curtos.

Atualmente já existem no mercado alguns sistemas ópticos baseados no método de trepanação que propiciam aceitáveis precisões em microperfurações pelo emprego de lasers Nd:YAG nanopulsados [8]. Contudo esses sistemas limitam-se às complexidades geométricas das amostras, uma vez que as mesmas são postas em rotação em relação ao feixe laser.

Objetivos e Estrutura do Trabalho

Este trabalho tem como objetivos o desenvolvimento e caracterização de um sistema óptico de microperfuração com laser nanopulsado de Nd:YAG baseado nas técnicas de percussão e trepanação. Sua viabilidade é estudada em função da precisão, eficiência e possibilidade de processamento de várias classes de materiais. Em particular foram analisadas amostras de alumínio metálico, α -alumina, poli(cloreto de vinila) (PVC) e silício cristalino.

Visando a compreensão dos métodos de interação entre radiação e matéria em processos de microusinagem, o primeiro capítulo desta dissertação faz inicialmente uma revisão sobre lasers; seus princípios e propriedades, com destaque para o sistema Nd:YAG. Em seguida é apresentado o estado da arte do processo de ablação, seu princípio físico e aplicações. Finalmente são descritas algumas técnicas de microperfuração a laser de maneira comparativa à suas eficiências e precisões.

O capítulo 2 descreve detalhadamente o sistema óptico desenvolvido nesta pesquisa, os materiais utilizados e os métodos empregados para a caracterização de microperfurações obtidas pelos métodos de percussão e trepanação. Em seguida, o capítulo 3 apresenta os resultados e discussões da caracterização do sistema desenvolvido e de microperfurações obtidas pelas duas técnicas empregadas em

todos os materiais estudados. As conclusões são apresentadas no capítulo 4 seguidas de algumas propostas para trabalhos futuros.

De maneira geral esta dissertação busca auxiliar o entendimento do processo de ablação e contribuir para o avanço da tecnologia de microusinagens a laser, com um aparato óptico viável, eficiente e que possibilite a obtenção de microperfurações de precisão nas mais variadas classes de materiais.

Capítulo 1

Os Lasers e sua Interação com a Matéria

Segundo Narasimham [9] nenhuma outra descoberta do século 20 resultou em tantas aplicações e em áreas tão distintas como o laser. Em particular, seu emprego em processos de microusinagem, tais como cortes, soldas, perfurações e gravações iniciaram-se em meados da década de 60 e perduram até os dias atuais. Dentre suas mais recentes aplicações destacam-se o microprocessamento de pequenos componentes mecânicos, eletrônicos, aeroespaciais e biomédicos [10].

O fenômeno físico envolvido na interação da radiação com a matéria em processos de microusinagem de precisão é denominado *ablação* [11]. A eficiência da ablação no microprocessamento de materiais é fundamentalmente dependente das características da radiação incidente e de parâmetros físicos e químicos do material.

A ampla gama de aplicações resultantes do processo de ablação deve-se à favorável capacidade dos lasers em gerarem pulsos de intensa radiação, serem monocromáticos, unidirecionais e coerentes [12]. Estas características, diferentemente de fontes comuns de radiação, permitem que altas densidades de energia sejam focalizadas nas peças de trabalho, proporcionando precisão, reprodutibilidade e

controle de processos que métodos convencionais muitas vezes não ofertam.

Contudo, para que eficientes microprocessamentos por ablação sejam obtidos, é necessária uma compreensão das principais características oferecidas pela radiação laser, bem como os princípios fundamentais de sua interação com a matéria.

1.1 Lasers e suas Propriedades

A palavra LASER é um acrônimo que significa “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, ou seja, amplificação da luz por emissão estimulada de radiação. Os primeiros estudos relacionados à emissão estimulada surgiram em 1916 através de trabalhos propostos teoricamente por Albert Einstein. Desde então foram delineados todos os princípios fundamentais que tornariam possível o desenvolvimento da tecnologia de lasers e sua aplicação prática.

Em geral, o princípio de funcionamento de um laser ocorre a partir da excitação de elétrons de determinado material para um estado superior de energia até que ocorra a *inversão de população*, ou seja, existam mais elétrons excitados no material do que em seu estado fundamental.

Segundo o modelo atômico proposto por Bohr, um fóton pode ser absorvido por um átomo acarretando em uma mudança eletrônica de estado energético, passando o elétron de seu estado fundamental (E_1) para um estado excitado (E_2), conforme ilustra a figura 1 (a). Neste caso, o fóton somente poderá ser absorvido se sua energia for igual à diferença de energia entre os estados energéticos, ou seja,

$$hf = hc/\lambda = E_2 - E_1 \quad (1.1)$$

FIGURA 1 – (a) Excitação de um elétron pela absorção da energia de um fóton; (b) emissão espontânea de um fóton pelo decaimento de um elétron ao seu estado fundamental (fluorescência); (c) emissão estimulada de fótons (reproduzido de [2]).

onde hf representa a energia do fóton. Este elétron presente no estado excitado pode decair espontaneamente para um estado de menor energia. Pelo princípio de conservação de energia, esta diferença energética entre os estados é compensada pela emissão espontânea de um fóton em um fenômeno conhecido por *fluorescência*, ilustrado figura 1 (b). De modo geral, o intervalo de tempo durante o qual um elétron permanece no estado excitado é da ordem de 10^{-8} a 10^{-7} s. Materiais distintos possuem diferentes estruturas orbitais e, portanto, irradiam fótons a diferentes energias, ou seja, em diferentes comprimentos de onda [2].

No modelo de emissão estimulada proposto por Einstein, um elétron pode ser estimulado a decair de um estado de maior energia por um fóton emitido anteriormente, conforme ilustra a figura 1 (c). Neste processo de emissão, o fóton que estimulou a emissão e o emitido pelo átomo são coerentes, isto é, possuem energias, frequências, comprimentos de onda, direções de propagação e fases iguais. Este é o processo básico de amplificação da radiação que origina o laser.

Os lasers são constituídos essencialmente por três componentes: meio ativo, cavidade ressonante e sistema externo de bombeamento de energia. O meio ativo é a

parte do laser que contém átomos ou moléculas onde, através de mudanças eletrônicas em seus níveis de energia, ocorre a emissão de fótons que constituirão a radiação laser. De um modo geral, excelentes meios ativos permitem que elétrons permaneçam em seu estado excitado por tempos relativamente longos, da ordem de 10^{-4} s.

A cavidade ressonante, ou ressonador, é o ambiente onde fica disposto o meio ativo. Em suas extremidades existem basicamente dois espelhos, sendo um totalmente e outro parcialmente refletor, conforme ilustra a figura 2.

FIGURA 2 – Esquema básico dos componentes de um sistema laser (reproduzido de [2]).

Os espelhos presentes na cavidade do laser são responsáveis pelas múltiplas reflexões que amplificam a radiação eletromagnética. A condição de ressonância na cavidade é descrita pela relação:

$$n\lambda/2 = L \quad (1.2)$$

onde L é a distância entre os espelhos, n um número inteiro e λ o comprimento de onda. Assim, somente certas frequências determinadas pela geometria da cavidade podem extrair energia do meio amplificador [14].

O sistema de bombeamento externo de energia é uma fonte capaz de estimular o meio ativo, promovendo a inversão de população dos átomos absorvedores de radiação.

Muitos métodos de bombeamento podem ser empregados como fontes de excitação. Dentre eles podem ser citados bombeamentos ópticos, eletrônicos, térmicos, químicos, por radiação ionizante e por partículas. O método de bombeamento óptico é provavelmente o mais simples e direto para se criar uma inversão de população. Seu princípio consiste em utilizar uma fonte auxiliar de radiação coerente ou incoerente, tais como um outro laser ou lâmpadas flash, respectivamente, em frequência adequada para que esta radiação possa ser absorvida pelos átomos do meio ativo [2].

No início da década de 50, C. H. Townes e colaboradores desenvolveram o primeiro dispositivo baseado no princípio de emissão estimulada, o chamado *maser*. Ao invés de átomos, o meio ativo utilizado por Townes era constituído por moléculas de amônia que, ao serem excitadas por um agente externo, emitiam uma radiação estimulada na região de microondas [2].

O primeiro laser com emissão estimulada na região do visível foi desenvolvido em 1960 pelo físico americano T. H. Maiman. Seu meio ativo era um cristal de rubi dopado com íons de cromo os quais eram excitados por bombeamento óptico; técnica muito empregada como fonte de excitação para lasers com meio ativo em estado sólido [2].

A classificação dos lasers pode ser feita sob diversos aspectos. Uma característica relevante e freqüentemente empregada para esta divisão baseia-se no estado de agregação de seu meio ativo. Assim, os lasers podem ser classificados em *sólidos, líquidos e gasosos*. Entre os que se enquadram ao estado sólido estão alguns

lasers de terra-rara e metais de transição, o laser de rubi, alexandrita, centro de cor, titânio-safira e semicondutores. No grupo dos lasers com meio ativo líquido encontram-se essencialmente os lasers de corante e dentre os gasosos destacam-se o hélio-neônio, argônio, vapor de cobre ou ouro, hélio-cádmio e dióxido de carbono.

Outro importante método de classificação está relacionado com o número de níveis energéticos envolvidos na inversão de população dos átomos constituintes do meio ativo. Neste caso a energia absorvida pelos átomos deve ser suficiente para que os elétrons executem transições eletrônicas entre, no mínimo, dois níveis de energia, uma vez que a emissão entre um nível e outro imediatamente seguinte será espontânea e não estimulada. Assim, isto permite que lasers sejam classificados, por exemplo, em níveis 3 ou 4, mas nunca em nível 2.

Quanto ao modo de operação os lasers podem operar em regimes contínuo (CW) ou pulsado. Lasers contínuos geram uma radiação ininterrupta, sendo que os fenômenos que ocorrem na cavidade ressonante envolvem simplesmente transições eletrônicas entre os diferentes níveis energéticos do meio ativo.

Os lasers pulsados que operam em modos normais apresentam duração de pulso coordenada pelo sistema de excitação do meio ativo. Neste regime, típicos pulsos da ordem de mili (10^{-3} s) a nanossegundos (10^{-9} s), conhecidos como *pulsos longos* e *curtos*, respectivamente, são gerados e sua variação pode ser realizada, por exemplo, através de alterações na frequência da fonte de excitação [15].

Pulsos com duração menores que nanossegundos são denominados *ultra-curto* e o fundamento para sua geração é mais complexo, pois envolve o controle dos modos de oscilação da cavidade ressonante. Em um laser com cavidade ressonante de comprimento L , é possível a oscilação de modos longitudinais do campo eletromagnético, cujas frequências são dadas por:

$$\nu = nc/2L \quad (1.3)$$

onde c é a velocidade da luz e n um número inteiro. Durante sua operação, a quantidade e o tipo de modos longitudinais oscilantes do laser dependem do tipo da cavidade, dos eventuais elementos de limitação existentes e da largura da faixa de ganho do meio utilizado [16].

Um fator de qualidade, Q , é freqüentemente utilizado para descrever as propriedades da cavidade ressonante. Fundamentalmente o fator Q caracteriza a habilidade da cavidade ressonante em armazenar a radiação amplificada na cavidade. Para uma cavidade laser consistindo de um espelho totalmente refletor e um espelho de saída de refletividade R , o fator de qualidade, Q , pode ser expresso por:

$$Q = 2L\omega/(1 - R)c \quad (1.4)$$

onde L é a distância entre os espelhos, c a velocidade da luz e ω sua freqüência angular. Altos valores de Q indicam que a energia está amplamente armazenada no interior da cavidade, ou seja, seus espelhos são altamente refletores ($R \cong 1$). Em contrapartida, baixos valores de Q indicam que a energia será emersa rapidamente, consequência da baixa refletividade de seus espelhos ($R < 1$) [15].

Muitas técnicas têm sido empregadas para alterar o fator de qualidade, Q , de uma cavidade ressonante. Dentre elas a mais amplamente utilizada é a chave- Q ou Q -switched, aplicada em vários tipos lasers, sobretudo em lasers de estado sólido nanopulsados de alta energia, tais como lasers de rubi, Nd:vidro e Nd:YAG.

O princípio de funcionamento de uma chave-Q consiste em permitir que o bombeamento efetue-se além do limiar de excitação, propiciando a emissão da radiação somente após o meio ativo atingir um nível suficiente de átomos excitados. Para isso a chave-Q controla a refletividade efetiva do espelho de saída, resultando em emissões de pulsos com alta energia. Os meios empregados neste processo incluem a utilização de espelhos rotativos, elementos eletro-ópticos, chaves acusto-ópticas e corantes [15].

Para a geração de pulsos *ultra-curtos*, com duração da ordem de pico (10^{-12} s) ou fentossegundos (10^{-15} s), é necessário que se estabeleça o acoplamento de modos. Nesta técnica, também chamada *mode-locking*, as amplitudes e fases relativas dos modos oscilantes são mantidas constantes no tempo.

O intuito de se acoplar os modos longitudinais que estão em fase na cavidade ressonante objetiva evitar suas interferências destrutivas, as quais comprometeriam a estabilidade do feixe emitido quanto da largura espectral e duração do pulso. Assim, interferências construtivas entre os modos fazem com que sejam produzidos trens de pulsos, como ilustra a figura 3. O acoplamento de modos pode ser feito por um modulador localizado no interior da cavidade ou pela utilização de um dispositivo óptico não-linear acionado pela própria radiação laser.

Muitas são as características que diferem os lasers de outras fontes convencionais de radiação. Uma importante propriedade é sua *monocromaticidade*, ou seja, sua radiação é composta por fótons de uma mesma frequência e, conseqüentemente, mesmo comprimento de onda. Sua luz também é *unidirecional* (ou *colimada*), conseqüência direta da disposição do meio ativo em sua cavidade ressonante. A radiação somente se propaga longitudinalmente à cavidade, fazendo com que os fótons sejam emitidos paralelamente entre si. Esta propriedade é

FIGURA 3 – Pulso de um laser *Q-switched* hipotético: (a) sem *mode-locking* e (b) com *mode-locking*. O eixo das abscissas e ordenadas representam as escalas de tempo e intensidade, respectivamente (reproduzido de [15]).

responsável pela elevada densidade de potência dos lasers frente a outras fontes de radiação. Outra importante característica da radiação laser é sua *coerência*, seja no espaço ou no tempo. Isto significa que suas ondas eletromagnéticas se propagam em fase, isto é, com amplitudes iguais e ordenadas entre si em relação ao tempo [2].

1.1.1 Laser Nd:YAG

Os lasers de neodímio estão entre os mais importantes lasers de estado sólido, pois propiciam numerosas aplicações industriais e científicas [2]. Dentre eles destaca-se o laser de Nd:YAG, o qual utiliza como meio ativo íons trivalentes dessa terra-rara, presentes como dopante, em um cristal de aluminato de ítrio (Yttrium Aluminium Garnet: $Y_3Al_5O_{12}$). O emprego deste cristal deve-se a sua baixa constante foto-elástica, ótimas propriedades térmicas e mecânicas, além de ser um ótimo hospedeiro de íons trivalentes [17]. O comprimento de onda dominante desta

emissão é $\lambda_0 = 1064$ nm em temperatura ambiente. O diagrama da figura 4 ilustra os níveis de energia deste sistema.

FIGURA 4 – Diagrama dos níveis de energia do íon Nd^{3+} no cristal de YAG (adaptado de [17]).

Em função de suas camadas energéticas, os lasers de Nd:YAG são classificados como lasers de nível 4. As quatro possíveis transições eletrônicas entre estes níveis estão representadas na figura 4. O nível energético superior ${}^4F_{3/2}$ apresenta alta eficiência de fluorescência, da ordem de 99,5%, e um tempo de vida radioativo de 230 μs . As maiores bandas de excitação dos íons de Nd^{3+} encontram-se em 0,81 e 0,75 μm , sendo que a transição entre os níveis ${}^4F_{3/2}$ e ${}^4I_{11/2}$, responsável pela emissão dominante, corresponde a aproximadamente 60% de toda radiação emitida entre os seus níveis energéticos [17].

Os lasers de Nd:YAG podem operar nos modos contínuo e pulsado. No modo contínuo, a escala de potência atinge valores de 0,1 até 100 W para o comprimento de onda 1064 nm. Para a modalidade pulsada estes lasers podem atingir desde 10 até

centenas de quilowatts para pulsos da ordem de milissegundos e aproximadamente 100 megawatts para lasers com pulsos entre de 10 a 20 nanosegundos operando em modo *Q-switched* [12].

A excitação do meio ativo em lasers de Nd:YAG é realizada por bombeamento óptico, geralmente por lâmpadas flash de kriptônio para emissão em modo contínuo ou de xenônio em regime pulsado [15].

Quando a radiação emitida por lasers de Nd:YAG passa por cristais ópticos não-lineares eficientes conversões de segundo harmônico podem ser obtidas. Assim, a frequência dobrada da emissão infravermelha dominante gera uma radiação na região visível do espectro eletromagnético, em $\lambda_S = 532$ nm. Este regime de operação é amplamente utilizado devido a sua alta densidade de energia e facilidade de alinhamento em sistemas ópticos de precisão. Os cristais mais comumente empregados para este fim são $\text{Ba}_2\text{NaNbO}_{15}$ (BSN) [18], BaB_2O_4 (BBO) [19] e KH_2PO_4 (KDP) [20].

Radiações na região ultravioleta do espectro eletromagnético também podem ser obtidas em lasers Nd:YAG pelo mesmo princípio óptico não-linear, gerando em seu terceiro e quarto harmônico comprimentos de onda de $\lambda_T = 355$ e $\lambda_Q = 266$ nm, respectivamente. O processo de geração de terceiro harmônico é um misto entre a radiação residual em 1064 nm e sua frequência dobrada, enquanto que o quarto harmônico representa simplesmente a frequência dobrada da radiação visível. Para estes fins o cristal KDP é o mais utilizado [20]. Lasers Nd:YAG operando nesta faixa espectral são muito empregados no microprocessamento de diversos materiais devido a elevada absorção óptica nestes comprimentos de onda e à alta densidade de energia propiciada nesta configuração.

1.2 Ablação a Laser

A ablação é um fenômeno físico consequente da absorção de uma radiação coerente e de alta densidade de energia pelo material, resultando geralmente na fusão, vaporização e ejeção átomos, íons ou moléculas [21].

As primeiras pesquisas envolvendo ablação a laser se iniciaram em meados da década de 60, logo após o advento do laser por T. H. Maiman. Em 1962, Breach e Cross [22] estudaram o espectro de dispersão da luz espalhada pela ablação de metais por um laser de rubi. Este importante trabalho foi responsável pela formulação das bases técnicas espectroscópicas de análise de elementos de materiais sólidos, a qual perdura até os dias atuais. Outra relevante pesquisa foi desenvolvida por Linlor [23], o qual realizou medidas da energia de íons ejetados durante o processo de ablação. Este trabalho, juntamente com os estudos de Honig e Woolston [24], resultou no desenvolvimento do primeiro espectrômetro de massa comercial, fabricado por Leybold-Heraeus em 1978. Ainda no ano de 1963, Muray [25] desenvolveu relevantes estudos sobre a foto-emissão de elétrons por lasers de alta intensidade. Os primeiros estudos das plumas de ablação foram propostos por Ready [26]. Outras importantes pesquisas da década de 60 foram desenvolvidas por Rosan et al. [27] pelos primeiros estudos de ablação em materiais biológicos e Howe [28] que mediu as temperaturas em plumas de ablação. Também Berkowitz e Chupka [29] foram os pioneiros a observar “clusters” na pluma de ablação.

Em 1964, Basov e Krokhin [30] estudaram o vapor ejetado por grafite e outros sólidos pela focalização de um feixe laser de alta energia. Com isso, trabalhos posteriores comprovaram a ocorrência de emissões oriundas de ablação nas regiões ultravioletas [31] e raios-X [32] do espectro eletromagnético. Medidas do fluxo de

nêutrons através do aquecimento do material alvo foram reportadas ao final da década de 60 por Basov et al. [33]. Em termos de aplicações práticas, um importante trabalho foi proposto por Smith e Turner [34] em 1965, no qual demonstraram a possibilidade de deposição de filmes finos pelo processo de ablação. Contudo seus filmes apresentavam baixa qualidade, tornando-se inviáveis frente a outras técnicas já estabelecidas. Este método somente viera despontar 20 anos mais tarde, através dos trabalhos propostos por Ready [35] no início da década de 70.

Evidentemente a década de 60 foi um período de ascensão em pesquisas relacionadas a lasers e sua interação com a matéria. Neste período muitos estudos teóricos e experimentais foram propostos sendo que muitos perduram até os dias atuais.

As décadas de 70 e 80 foram marcadas por pesquisas envolvendo lasers mais estáveis e com pulsos de curta duração. Isto possibilitou sua utilização no microprocessamento de vários tipos de materiais, proporcionando o avanço de importantes áreas como microeletrônica, computacional e mecânica [36]. Neste período destacaram-se os trabalhos de Bass [12], Dulley [37], e Von Allmen [38] que expuseram as características da radiação laser e as correlacionaram com os principais processos de interação com a matéria. A tecnologia de filmes finos produzidos por ablação a laser também se desenvolveu muito neste período. Ressalta-se o trabalho de Zaitsev-Zotov et al. [39], os quais desenvolveram os primeiros filmes finos supercondutores por esta técnica e posteriormente os estudos de Venkatesan e colaboradores [40, 41] que verificaram a equivalência estequiométrica de filmes finos de Y-Ba-Cu em relação ao material alvo.

Várias outras aplicações utilizando ablação a laser despontaram principalmente na década de 80. Dentre elas destacam-se vários procedimentos

médicos e odontológicos. Como exemplos podem ser citados cirurgias a base de laser para reformulação do tecido da garganta em tratamento à apnéia do sono, cirurgias de artroscopia e angioplastia arterial, tratamentos dermatológicos e em microcavidades de obturações, limpeza e clareamento odontológicos [36].

A década de 90 e início do século XXI foram marcados pelo aperfeiçoamento das técnicas de deposição de filmes finos por ablação e pelo desenvolvimento de lasers de pulsos ultra-curtos e com altas taxas de repetição capazes de possibilitar microusinagens mais precisas e controladas. Chrisey e Hubler [42] publicaram uma importante revisão sobre as técnicas de deposição de filmes finos por lasers pulsados, evidenciando as vantagens desta técnica frente a outros métodos como *sputtering* e co-evaporação. Também muitos trabalhos sobre limpeza de superfícies e microusinagens de precisão por lasers de pulsos ultra-curtos vem sendo desenvolvidos, destacando-se os processos de soldagem, litografias, cortes e perfurações em diversos materiais. Como exemplo, a figura 5 apresenta a micrografia eletrônica de uma engrenagem de microturbina usinada por um laser excimer em poli(metil metacrilato) ou simplesmente PMMA.

FIGURA 5 – Microengrenagem de PMMA usinada a laser (reproduzido de [43]).

1.2.1 O Processo Físico da Ablação a Laser

Eficientes aplicações de ablação a laser para o processamento de materiais são praticamente impossíveis sem o completo entendimento das leis fundamentais que regem a interação da radiação com a matéria [44-47]. Embora complexo, este processo está intrinsecamente relacionado com as características da radiação incidente, do meio ambiente e das propriedades físicas e químicas dos materiais [5, 48].

De maneira geral, quando uma radiação laser altamente energética atinge uma superfície sólida, vários fenômenos podem ocorrer simultaneamente. Comumente, muitos autores [49-52] sumarizam tais fenômenos à vaporização, fusão, ejeção de partículas e formação de plasma, conforme ilustra a figura 6.

Entretanto, a ablação a laser é constituída de processos térmicos mais complexos, não representados na figura 6. Rápido aquecimento superficial, mudanças de fase e nucleação heterogênea de bolhas de gás na zona de fusão também são constatadas neste processo. A “explosão” destas bolhas, também conhecida como “explosão de fase”, foi relevantemente estudada em materiais metálicos com o emprego de lasers nanopulsados por Miotello e Kelly [53, 54]. Estes constataram que, em fluências suficientemente elevadas, esta “explosão” ocorre a temperaturas acima da temperatura de fusão, T_f , do material. Além disso, em temperaturas da ordem de $0,9T_c$, onde T_c refere-se à temperatura termodinamicamente crítica, estas nucleações são predominantemente homogêneas. Como resultado, a região superaquecida próxima à região irradiada sofre, em um curto período de tempo, uma rápida transição de líquido superaquecido a uma mistura de vapor e gotas líquidas [55].

FIGURA 6 – Representação esquemática em estado estacionário do fenômeno da ablação (adaptado de [49]).

Muitos destes fenômenos, embora dependentes de características intrínsecas do material e do meio onde estejam, são fundamentalmente dependentes de fatores relacionados à radiação; mais especificamente à energia, sua intensidade e duração do pulso.

1.2.1.1 Dependência da Energia e Intensidade da Radiação

A energia da radiação laser está diretamente relacionada com a energia dos fótons emitidos que, segundo a equação (1.1), é inversamente proporcional ao comprimento de onda, λ , da radiação.

Assim, com o aumento do comprimento de onda, a energia da radiação diminui, diminuindo também a magnitude e a largura da banda de absorção de alguns

materiais, haja vista que existem menos fótons para interagirem com os seus elétrons. Este fenômeno pode ser facilmente observado pela análise da refletividade de alguns metais, como apresentado na figura 7.

FIGURA 7 – Variação da refletividade em função do comprimento de onda em alguns metais (reproduzido de [13]).

A refletividade, R , e a absorvidade, A , estão relacionadas entre si através da seguinte equação:

$$A + R = 1 \quad (1.5)$$

Através da análise da equação (1.5), um material que possui baixa refletividade apresenta elevada absorção óptica, característica favorável à ablação. De acordo com a figura 7, em metais isto geralmente ocorre em pequenos comprimentos de onda, compreendidos principalmente na região ultravioleta do espectro eletromagnético.

Entretanto, alguns materiais apresentam forte absorção em outras regiões do espectro eletromagnético devido aos seus diferentes métodos de acoplamento óptico. Sólidos cristalinos, por exemplo, possuem elevada absorção nas regiões infravermelha e ultravioleta; já algumas cerâmicas de engenharia, tais como SiC e SiN têm alta absorção nas regiões do visível e infravermelha do espectro eletromagnético [56].

A intensidade da radiação também influi de maneira significativa no processo de ablação. Sua representação geralmente é expressa em termos da *fluência* ou *densidade de potência* da radiação incidente. Fluência corresponde à razão entre a energia por pulso e a área do “spot” da radiação focalizada. Analogamente à fluência, a densidade de potência corresponde à relação entre potência média e a área do “spot”.

Para um feixe de perfil gaussiano focalizado, a área do “spot” pode ser calculada determinando-se o raio da mancha focal, w , expresso por:

$$w \cong \frac{2\lambda f}{\pi D} \quad (1.6)$$

onde D representa o diâmetro do feixe, f a distância focal da lente e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Este efeito está associado ao fenômeno de difração e surge naturalmente da solução da equação de ondas eletromagnéticas em meios com simetria cilíndrica [57].

A ablação por lasers nanopulsados em baixas fluências é comumente denominada de *ablação moderada* [58] e, geralmente, é caracterizada pelos fenômenos de fusão e evaporação [48]. Por conseguinte a chamada *ablação forte* ocorre em elevados regimes de fluência e são responsáveis por altas taxas de ejeção de material e pela elevada formação de plasma. Nestas circunstâncias as curvas de

ablação apresentam uma tendência de saturação, ou uma inflexão negativa, conforme ilustra a figura 8. Isto se deve à formação de plasma, vapor ou ejeção de fragmentos que se redepositam na superfície, impedindo ou dificultando que uma maior quantidade de partículas seja ejetada [59]. O ponto inicial onde este fenômeno torna-se evidente é definido como *fluência limite*, e corresponde à temperatura crítica atingida na superfície do material [60].

FIGURA 8 – Profundidade de material ejetado em função da densidade de potência em alumínio metálico microprocessado por um laser de vapor de cobre com $\lambda = 511 \text{ nm}$ e duração de pulso de 50 ns (adaptado de [49]).

Alguns modelos teóricos simplificados, baseados em princípios termodinâmicos e ópticos, têm sido propostos e amplamente utilizados para a descrição do processo de ablação de muitos materiais.

A ablação de polímeros, por exemplo, envolve, dentre outros fatores, fenômenos muito complexos, tais como decomposição fototérmica e fotoquímica que dificultam sua completa descrição teórica [61, 62]. Assim, um modelo empírico

muito utilizado para este fim correlaciona a taxa de ablação, $d(F)$, e a fluência, F , através da seguinte expressão:

$$d(F) = \frac{1}{\alpha_{ef}} \ln \left(\frac{F}{F_{lim}} \right) \quad (1.7)$$

onde F_{lim} é a fluência limite e α_{ef} representa o coeficiente de absorção efetivo [63-66].

A equação (1.7) é independente dos mecanismos de ablação e freqüentemente é utilizada para determinar a fluência de ablação limite, F_{lim} , abaixo da qual não ocorre a remoção de material. O coeficiente de absorção efetivo, α_{ef} , é uma medida que descreve a profundidade de penetração da radiação. A taxa de ablação de materiais poliméricos analisada por este modelo é interpretada segundo as fluências incidentes e seus respectivos coeficientes de absorção efetivos.

Para a ablação de materiais metálicos, uma importante abordagem proveniente da teoria termodinâmica descreve a energia requerida no processo como sendo:

$$E_A = \rho V \left[c_s (T_f - T_{amb}) + c_l (T_v - T_f) + L_f + L_v \right] \quad (1.8)$$

onde E_A é a energia absorvida, ρ a densidade do material, V é o volume de material fundido, c_s e c_l são os calores específicos nas fases sólidas e líquidas, respectivamente, T_f é a temperatura de fusão, T_{amb} é a temperatura ambiente, T_v é a temperatura de vaporização, L_f e L_v são os calores latentes de fusão e vaporização respectivamente [67-70]. Para estimar o volume, V , de material fundido considera-se um cilindro de raio w , descrito pela equação (1.6), e altura equivalente à espessura da amostra a ser perfurada.

Embora amplamente utilizada para estimar taxas de ablação de muitos materiais metálicos, a análise descrita pela equação (1.8) fornece apenas resultados aproximados. Sua abordagem não considera, por exemplo, perdas interiores de energia, a real geometria das cavidades, a distribuição de energia do feixe e, principalmente, o período de duração do pulso [70].

A duração do pulso, aliada ao comprimento de onda e intensidade da radiação, é um dos fatores mais relevantes que regem o fenômeno de ablação. Portanto, para um estudo mais detalhado, torna-se necessária uma análise da influência da duração do pulso sobre a absorção e transferência de energia durante o processo de ablação dos materiais.

1.2.1.2 Dependência da Duração do Pulso da Radiação

Muitos estudos comparando a ablação de materiais sólidos por diferentes regimes de duração de pulso têm sido reportados na literatura [21, 71-73]. Entretanto poucos trabalhos sugerem modelos teóricos de interação entre radiação e matéria que envolva os diversos parâmetros temporais da radiação os quais possam estar envolvidos no processo. Isto se deve à complexidade do fenômeno de ablação com relação aos distintos regimes temporais quando de sua interação com a superfície do material.

Diferentemente de ablações por pulsos longos ou curtos que frequentemente são caracterizadas por evaporação, fusão e formação de plasma, pulsos ultra-curtos da ordem de fentossegundos interagem diretamente com os elétrons do material em uma curta escala de tempo comparada com a transferência de energia para o interior do material [74]. Isto resulta em pequenas tensões térmicas induzidas e em uma

desprezível zona termicamente afetada [5]. Como consequência tem-se uma menor eficiência de ablação, chegando muitas vezes a uma ordem de magnitude em metais comparado a lasers nanopulsados [75]. Ablações por pulsos longos ou curtos geralmente induzem tensões, microtrincas e uma grande quantidade de material redepositado, resultando em uma expressiva zona termicamente afetada no entorno das microperfurações. A figura 9 ilustra comparativamente as principais consequências causadas por ablações por pulsos longos ou curtos e ultra-curtos, respectivamente.

FIGURA 9 – Comparação entre os danos térmicos e superficiais gerados em ablações por pulsos longos ou curtos e ultra-curtos (reproduzido de [76]).

Uma importante análise sobre o regime temporal da radiação na absorção e transferência de energia em metais sob baixas fluências foi apresentada por Chichkov e colaboradores [44] em 1996. De acordo com seu modelo, quando um feixe laser colide com o material, a energia é absorvida pelos elétrons livres por processo inverso ao *Bremsstrahlung*.

Desta forma, os elétrons do material alvo absorvem energia da radiação e, após acelerados, ganham energia suficiente para ionizar o material (M) através da seguinte equação:

Este fenômeno é repetido com grande frequência em forma de ruptura em cascata, provocando um aumento exponencial do número de elétrons livres e da concentração de íons em função do tempo de interação.

Para que ocorra este processo é necessário que um elétron livre esteja no volume da focalização e que seus elétrons vizinhos adquiram energia suficiente para ionizar os átomos do material [77].

Desta forma a energia absorvida pelos elétrons livres do material se propaga através dos elétrons do subsistema (elétron-elétron) sendo posteriormente transferida para a rede atômica do material, como ilustra a figura 10.

Corkum et al. [78] foi o pioneiro em propor que a difusão térmica pelos elétrons do subsistema deveria ser determinada pela força de acoplamento elétron-fônon. Por sua vez, o modelo descrito por Chichkov permite determinar o alcance desta difusão no material e correlacioná-la com o regime de duração do pulso empregado no processo de ablação.

FIGURA 10 - Fluxo de energia durante a interação da radiação com a matéria (adaptado de [73]).

Para isso é necessário assumir que o processo de transferência de calor no subsistema seja extremamente rápido e pressupor que as energias do elétron e da rede sejam caracterizadas por suas temperaturas, T_e e T_i , respectivamente [44, 73, 79]. Assim a transferência de energia nos metais pode ser descrita por um modelo de difusão unidimensional de dupla-temperatura:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma(T_e - T_i) + S \quad (1.10)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) \quad (1.11)$$

$$Q(z) = -k_e \frac{\partial T_e}{\partial z}, \quad S = I(t) A \alpha \exp(-\alpha z) \quad (1.12)$$

onde z é a direção perpendicular a superfície da amostra, $Q(z)$ é o fluxo de calor, S é um termo relacionado com a fonte laser de aquecimento, $I(t)$ é a intensidade da radiação, A é a absorvidade descrita pela equação (1.5), α é o coeficiente de absorção

óptico, C_e e C_i são as capacidades térmicas (por unidade de volume) do elétron e da rede respectivamente, γ é a constante de acoplamento elétron-fônon e k_e é a condutividade térmica eletrônica. A condutividade térmica da rede é desprezada.

Como a capacidade térmica eletrônica é muito menor comparada à rede, elétrons podem ser aquecidos a elevados transientes de temperatura. Quando esta temperatura (em unidades de energia) encontra-se menor que a energia de Fermi, a capacidade e a condutividade térmica dos elétrons podem ser expressas por [78]:

$$C_e = C_e' T_e, \text{ e } k_e = k_0(T_i) \frac{T_e}{T_i} \quad (1.13)$$

As equações (1.10-1.12) possuem três características de escala de tempo τ_e , τ_i e τ_L , onde $\tau_e = C_e/\gamma$ é o tempo de resfriamento eletrônico ($\cong 1$ ps), $\tau_i = C_i/\gamma$ é o tempo de aquecimento da rede e τ_L é a duração do pulso do laser. Estes três parâmetros definem os diferentes regimes da interação laser-material de acordo com a duração do pulso empregada no processo de ablação. Suas abordagens são analisadas a seguir:

(a) Pulsos Longos ou Ondas Contínuas

Para lasers de ondas contínuas ou com pulsos da ordem de $\tau_L > 1 \text{ ms} \gg \tau_i \gg \tau_e$ a fusão é o principal mecanismo de remoção de material, pois sua escala de tempo é extremamente maior que o tempo de acoplamento energético elétron-elétron. Leis clássicas de transferência de calor são completamente apropriadas para a descrição deste processo [3], o qual é muito utilizado em cortes de aços e metais não-ferrosos. Nesta técnica geralmente são utilizados gases como oxigênio ou argônio que auxiliam a eficiência da velocidade de corte. O laser de CO_2 é um típico sistema com

esta escala temporal; possui comprimento de onda de 10,6 μm e potência média de poucos quilowatts [80].

(b) Pulsos de Nanossegundos

Em lasers com pulsos $\tau_L > 1 \text{ ns} \gg \tau_i \gg \tau_e$ a energia é absorvida pelo elétron em uma escala de tempo suficiente para que haja sua transferência para os elétrons do subsistema. A energia se dispersa facilmente por condução térmica pelo volume do material propiciando assim que a rede atinja rapidamente sua condição de equilíbrio termodinâmico [73]. O processo de ablação é caracterizado pela fusão; contudo em elevados regimes de fluência também ocorrem evaporação e formação de plasma. A zona termicamente afetada geralmente é menor se comparada à ablação por lasers contínuos ou de pulsos da ordem de microssegundos. Muitas técnicas de microusinagem são realizadas por lasers nanopulsados devido a sua eficiência no processamento de diversas classes de materiais. Entretanto, a formação de plasma e a elevada quantidade de material fundido que se deposita na superfície dificultam a remoção de material com exata precisão. O laser Nd:YAG *Q-switched* é freqüentemente empregado para estas finalidades devido à sua elevada densidade de potência, facilidade de focalização e possibilidade de alterações em seu comprimento de onda através do emprego de cristais ópticos não-lineares.

(c) Pulsos de Fentossegundos

Em lasers de pulsos ultra-curtos que operam na condição em que $\tau_L \ll \tau_e \ll \tau_i$ os elétrons livres do material são aquecidos instantaneamente pela absorção dos fótons da radiação. Para muitos materiais esta energia é transferida para os íons

positivos da rede por interação elétron-fônon em escalas de tempo da ordem de aproximadamente 1 ps. Portanto, para pulsos da ordem de fentossegundos, o tempo de transferência de energia para a rede é insuficiente, minimizando, conseqüentemente, os danos térmicos microestruturais provenientes do processo de ablação [75]. Em intensidades de energia suficientemente elevadas, as ligações químicas entre os íons da rede são rompidas sem transferência de energia entre íons vizinhos, provocando assim a direta transição de fase sólido-vapor. Isto permite a obtenção de microusinagens de alta precisão, pois nestas condições não há formação de plasma e deposição superficial de material. Assim muitos processos de litografia, corte e microperfuração utilizam lasers com esta configuração. O sistema mais comumente empregado para estas finalidades é o laser de Ti:safira, com comprimento de onda de 780 nm e fluências que geralmente variam de 0,1 a 10 J/cm². Materiais com elevada condutividade térmica são os mais adequados para o emprego de lasers de fentossegundos. Podem-se destacar alguns metais, ligas, polímeros e materiais orgânicos, sendo sua absorção independente do comprimento de onda incidente.

1.2.2 Classificação

A análise dos parâmetros experimentais de interação entre radiação e matéria no processo de ablação por lasers nanopulsados aliada à combinação de diversos estudos teóricos possibilitaram sua subdivisão em quatro classes de acordo com suas características peculiares [49]. A figura 11 sumariza esta classificação.

- *Ablação tipo A*: este tipo de ablação é característico de materiais frágeis e de baixa absorção óptica. A energia neste processo não é completamente absorvida e o laser atua como fonte de tensões

FIGURA 11 - Classificação dos mecanismos de ablação e sua influência na geometria de perfurações (adaptado de [49]).

mecânicas internas devido a sua elevada deposição. Forças externas resultantes do recuo do material ou pela expansão da nuvem de plasma também contribuem para a indução de tensões, resultando, geralmente, no surgimento de trincas no volume do material.

- *Ablação tipo B*: ocorre próxima à temperatura de evaporação do material. A topografia após um simples pulso de radiação é fortemente dependente de interferências do feixe e pela não-homogeneidade do material (defeitos, deslocamentos, contornos de grão, inclusões, etc.).

Assim a absorção de pulsos subseqüentes é alterada devido a variações no ângulo local de incidência e a defeitos gerados por pulsos prévios. Como consequência, estruturas periódicas aleatórias são desenvolvidas no volume da região irradiada. Este fenômeno é observado em diferentes comprimentos de onda e em todas as classes de materiais [81].

- *Ablação Tipo C*: caracterizada pela evaporação em estado estacionário, neste tipo de ablação a fluência é suficientemente alta para ejetar o material independente de sua homogeneidade e das características do feixe. Pela aplicação de sucessivos pulsos, um furo é gerado na superfície reproduzindo exatamente a imagem do feixe em baixas profundidades.
- *Ablação Tipo D*: nesta classificação a ablação é caracterizada pela fusão em estado estacionário e pela ejeção de partículas do material alvo. Este fenômeno é evidenciado em elevados regimes de fluência, sendo a geometria do furo determinada por leis clássicas de mecânica dos fluidos. Pela incidência de múltiplos pulsos, furos com grandes razões de aspecto e com paredes internas altamente polidas são obtidos.

Com o aumento da densidade de energia aplicada, a ablação tipo B tende a apresentar características do tipo C e posteriormente tipo D. Entretanto, a ablação tipo A é exclusiva de materiais frágeis. Sua ocorrência não se restringe a regimes de fluência, mas às características do material processado e ao laser empregado. Isso significa que os tipos de ablação A+B, A+C e A+D às vezes são observados simultaneamente [49].

A interferência das propriedades do material em relação aos tipos de ablação observadas pode ser subdividida em respeito às características dúcteis ou frágeis dos materiais aliada a sua absorção óptica. A figura 12 relaciona estas características aos mecanismos de ablação que predominam neste processo. Materiais dúcteis têm suas tensões mecânicas relaxadas por deformação plástica e a taxa de ablação é dependente da densidade de potência irradiada sobre o material. Os materiais frágeis não absorvem completamente a radiação e tensões internas são predominantes no processo.

FIGURA 12 - Inter-relação entre as propriedades do material e os mecanismos fundamentais de ablação por lasers nanopulsados (adaptado de [49]).

No setor industrial, microperfurações realizadas por ablação a laser devem satisfazer fatores como precisão e velocidade. Evidentemente, ablações Tipo A são limitadas pela baixa precisão e indução de defeitos e trincas no material. Ablações

Tipo B são excelentes com relação à reduzida zona termicamente afetada, porém são irreprodutíveis e apresentam baixas velocidades de perfuração. As ablações Tipo C são consideradas ideais pelo setor manufatureiro para o microprocessamento de materiais, pois apresentam precisão, elevada velocidade e uma zona termicamente afetada intermediárias a outros tipos de ablação. Ablações Tipo D, embora apresentem alta eficiência com relação à velocidade de processamento, geram furos assimétricos, com elevada zona termicamente afetada e providos de rebarbas resultantes da redeposição de material ejetado.

1.3 Microperfuração a Laser

Microperfuração é apenas uma das aplicações dos processos de microusinagem propiciadas pelos lasers. Trata-se de um método oneroso, porém justificado por sua elevada produtividade e pela possibilidade de processamento de materiais rígidos, dificilmente processados por outras técnicas [2]. Dentre suas aplicabilidades destacam-se micro-orifícios de filtros espaciais para sistemas ópticos [15], injeção de combustível em motores a combustão [3], pedras preciosas para joalherias, relojoarias e diamantes para fieiras de estiramento e extrusão de fios sintéticos e naturais [2], cabeçote de impressoras jato de tinta, micro-dosímetros para aplicações médicas [3] e aberturas de instrumentos de feixe de elétrons [15]. A figura 13 ilustra um cabeçote de impressora jato de tinta e, em detalhe, seus micro-orifícios.

Microperfurações a laser apresentam diversas vantagens favoráveis à produção industrial frente a outras técnicas de microusinagem. Dentre elas podem ser citadas [12]:

- Ausência de contato material-ferramenta;

FIGURA 13 - Cabeçote de impressora jato de tinta; (a) visão geral e (b) detalhe das microperfurações por onde passa a tinta.

- Minimização da zona termicamente afetada;
- O processo de remoção de material evita a produção de lascas e limalhas;
- Rápido processamento;
- Possibilidade de processamento de materiais frágeis e dúcteis;
- Evidente redução no consumo de energia;
- Ausência de materiais consumíveis;
- Redução e/ou eliminação de perdas durante o processo.

Contudo esta técnica também apresenta algumas limitações que devem ser consideradas na escolha do método adequado de perfuração:

- Profundidade limitada;
- Parede interna rugosa;
- Furos com perfil cônico.

Fatores como simetria, reprodutividade e ausência de rebarbas nos orifícios de microperfurações a laser são comumente obtidos pelo emprego de pulsos ultra-curtos, tais como pico ou fentossegundos. Entretanto estes lasers de restringem ao processamento de materiais com elevada condutividade térmica [5], possuem baixa eficiência, além de serem, em geral, mais caros financeiramente que lasers de pulsos curtos [6].

Com isso, métodos alternativos ao emprego de pulsos ultra-curtos têm sido utilizados em processos de microperfuração a laser. Estes métodos envolvem técnicas que relacionam eficiência e precisão com a fluência e duração do pulso aplicado. Atualmente existem quatro principais técnicas de microperfuração a laser: pulso único, percussão, trepanação e perfuração helicoidal. A figura 14 ilustra os princípios de cada técnica e sua relação com a precisão em função dos parâmetros supracitados.

FIGURA 14 - Métodos de perfuração a laser e suas relações com a fluência aplicada, duração do pulso e precisão (adaptado de [82]).

No método de perfuração por pulso único, um simples pulso é responsável pela ejeção de material e conseqüentemente pela formação do furo. O orifício

resultante apresenta geometria semelhante ao formato do feixe incidente e sua dimensão, em comprimentos de onda adequados, pode atingir poucos microns de diâmetro. Esta técnica é freqüentemente utilizada em materiais muito finos e de fácil perfuração, sendo que centenas de furos podem ser produzidos a cada segundo. As desvantagens deste método estão na conicidade intrínseca do furo, baixa razão de aspecto (< 5) e, principalmente, à grande quantidade de material redepositado na superfície resultando em orifícios assimétricos e providos de rebarbas [83].

Microperfurações por percussão necessitam de uma seqüência ininterrupta de pulsos para a retirada do material até que toda sua espessura seja perfurada. Mesmo sob altas intensidades, furos produzidos por este método geram menos rebarbas e menor quantidade de material redepositado comparado ao método de pulso único. Esta técnica propicia razões de aspecto bastante elevadas e furos com conicidade muito reduzidas [83]. Semelhantemente ao método de pulso único, sua principal desvantagem está na baixa reprodutibilidade resultante da redeposição de material ejetado [7].

No processo de trepanação, o feixe descreve uma trajetória circular sobre o perímetro do furo pretendido. As dimensões dos orifícios obtidos por este método são consideravelmente maiores que os métodos de pulso único e percussão, sendo dependentes, essencialmente, da fluência aplicada e da trajetória descrita pela radiação. A quantidade de material redepositada neste método é muito pequena, consequência da remoção gradual de matéria pela radiação. As velocidades de processamento proporcionadas por esta técnica são menores se comparadas às obtidas pelo método de percussão. Alguns equipamentos comerciais se baseiam neste método para obtenção de furos precisos. Knowles et al. [8], por exemplo, apresentam resultados de microperfurações em diversos materiais obtidos por lasers

nanopulsados através da utilização de um equipamento óptico comercial que tem seu princípio de funcionamento baseado nesta técnica. Este equipamento permite a obtenção de microperfurações precisas pela técnica de trepanação, apresentando diâmetros mínimos da ordem de 50 μm .

No método de perfuração helicoidal a radiação descreve um movimento em espiral sobre a superfície do material. Este movimento é obtido com o auxílio de aparatos ópticos geralmente constituídos por prismas responsáveis pelo desvio da radiação em ângulos desejados, lentes de focalização e um sistema mecânico de rotação do sistema. Microperfurações obtidas por este processo possuem dimensões comparáveis ao método de trepanação, contudo apresentam precisão superior, consequência da ausência de redeposição de material e pela trajetória descrita pelo feixe. Contudo este processo apresenta baixas velocidades de processamento e elevado custo financeiro comparado ao método de trepanação, resultado do complexo sistema empregado.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Neste trabalho, microperfurações por laser nanopulsado de Nd:YAG foram estudadas em diversos materiais pelos métodos de percussão e trepanação. A obtenção destas microperfurações foi proporcionada pelo emprego de um sistema óptico apropriado, desenvolvido particularmente para a obtenção de orifícios simétricos e ausentes de rebarbas.

Visando a análise da eficiência e precisão do aparato óptico no processamento de diversas classes de materiais, microperfurações em alumínio metálico (Alcoa), α -alumina (Alcoa), poli(cloreto de vinila) (PVC) (Braskem), e silício cristalino (dado pelo Instituto de Novos Materiais de Saarbrücken, Alemanha) foram estudadas.

As caracterizações morfológicas e geométricas dos micro-orifícios obtidos pelas duas técnicas de microperfuração foram determinadas por microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV). Possíveis tensões mecânicas induzidas e alterações microestruturais ao redor dos orifícios em silício cristalino também foram analisadas por espectroscopia micro-Raman, por este se tratar de um cristal com simetria permitida a este espalhamento.

2.1 O Sistema Óptico de Microperfuração

O dispositivo óptico desenvolvido para a obtenção de microperfurações pela técnica de trepanação tem seu princípio de funcionamento baseado na rotação micrométrica do feixe focalizado sobre o perímetro do furo. Para isto uma lente convergente de vidro BK-7 com distância focal de 100 mm foi acoplada a uma base metálica adaptada a dois mancais de rolamento os quais permitiram sua rotação.

Em condições ideais, um feixe incidente sobre uma lente convergente em rotação sob seu eixo óptico não sofre desvios em sua trajetória. Contudo, a complexidade do alinhamento preciso aliada à descentralização intrínseca da lente (± 1 mm nos eixos X e Y do seu plano – Colimador para Centralização de Lentes ZRG-1, Zeiss) faz com que o feixe descreva um pequeno movimento circular sobre a mancha focal. Em condições adequadas de radiação incidente, como comprimento de onda, fluência e duração do pulso, este movimento permite a ejeção gradativa de material pelo processo de ablação, resultando em orifícios circulares e com pequena redeposição superficial.

No aparato óptico desenvolvido neste trabalho, a lente é rotacionada por um simples motor elétrico alimentado por um potenciômetro que permite o controle de sua velocidade angular. Este motor está acoplado ao sistema de mancais por duas roldanas consecutivas fixadas em bases distintas a fim impedir que oscilações e vibrações oriundas da rotação do motor sejam transferidas para o sistema óptico.

O laser Nd:YAG empregado neste sistema (Spectron Laser System, mod. SL 400) trata-se de um laser industrial, com duração de pulso de 8 ns, frequência de 30 Hz, chaveamento-Q e comprimento de onda selecionado em seu segundo harmônico, ou seja, $\lambda = 532$ nm. Por estar compreendida na região visível do espectro

eletromagnético, esta radiação facilita o alinhamento do feixe com o sistema óptico, característica fundamental para a obtenção de furos precisos e com dimensões micrométricas pelo método de trepanação.

O caminho óptico percorrido pelo feixe passa inicialmente por um filtro óptico responsável pela absorção de radiação fundamental reincidente em $\lambda = 1064$ nm. Em seguida, por um filtro espacial de diâmetro de 2 mm e, posteriormente, por espelhos totalmente refletores. Nestas condições, foi determinada a potência média do feixe laser em função da posição do potenciômetro, como ilustra a figura 15. Para isso utilizou-se um medidor de potência (Laser Power/Meter mod. DGX Ophir) e um detector específico para este tipo de radiação empregada (mod. 10A Ophir).

FIGURA 15 – Potência média em função da posição do potenciômetro do laser Nd:YAG operando em 532 nm, frequência de 30 Hz e pulsos com duração de 8 ns.

Finalmente a radiação passa pela lente em rotação até atingir a amostra a qual fica disposta em uma mesa X-Y-Z para controle da posição focal e espaçamentos

entre os furos a serem realizados. Após várias análises, a velocidade de rotação da lente foi fixada em 350 rpm (Digital Tachometer MDT-2245 - Minipa). Microperfurações pelo método de percussão utilizaram exatamente o mesmo sistema, contudo com a lente estática.

A fim de eliminar ou reduzir a quantidade de material redepositada na superfície, um jato de ar comprimido foi incidido sobre a superfície da amostra para a expulsão de todo material ejetado durante o processo de ablação. A figura 16 apresenta o sistema óptico desenvolvido.

FIGURA 16 – Sistema óptico desenvolvido para a produção de microperfurações a laser. A numeração corresponde a (1) laser Nd:YAG; (2) filtro óptico; (3) filtro espacial; (4) espelhos totalmente refletores; (5) lente convergente; (6) mesa X-Y-Z; (7) motor elétrico e (8) jato de ar.

2.2 Métodos de Caracterização

2.2.1 Microscopia Óptica

O microscópio óptico é um dos instrumentos mais versáteis utilizados para visualização de materiais em escala micrométrica. Seu conjunto é constituído basicamente por uma fonte de iluminação e dois sistemas de lentes convergentes; as objetivas e as oculares. Neste trabalho, o microscópio óptico utilizado (Olympus, mod. BX-51) possui um sistema de lentes que permitem ampliações de até 1000 vezes. Isto permitiu análises prévias da geometria e morfologia das microperfurações bem como sua variação em função de fatores tais como posição focal, fluência e velocidade de rotação da lente. Contudo, a contribuição mais significativa propiciada pela microscopia óptica se deu no auxílio ao alinhamento óptico do sistema. Ajustes macroscópicos foram realizados a olho nu; enquanto que alinhamentos mais precisos foram obtidos através de análises de microscopia óptica de microperfurações realizadas em amostras de sacrifício.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises mais detalhadas da geometria e morfologia de microperfurações realizadas em todos os materiais estudados foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica normalmente permite ampliações de até 10000 vezes e altíssimas resoluções; característica dificilmente obtida em microscópios ópticos [84]. Além do mais, sua elevada profundidade de foco faz com que as imagens tenham aparências tridimensionais, o que contribui para a análise da

redeposição de partículas superficiais, resultado direto do processo de ablação por lasers nanopulsados.

Um microscópio eletrônico é basicamente constituído por:

- *Canhão Eletrônico*: é o dispositivo responsável pela geração do feixe de elétrons. Geralmente utiliza-se um filamento de tungstênio o qual é aquecido por uma corrente elétrica auxiliar responsável pela excitação dos átomos e liberação de elétrons. Entretanto esta corrente não confere aos elétrons energia suficiente para gerar um feixe. Este é então obtido aplicando-se uma elevada voltagem negativa (entre 1 a 40 kV).
- *Lentes Magnéticas*: o feixe de elétrons gerado pelo canhão eletrônico se propaga ao longo de um solenóide responsável pela geração de um campo magnético simétrico. Este campo desvia o feixe produzindo um pincel extremamente delgado que bombardeia a superfície do material, que dentre outros fenômenos emite elétrons secundários.
- *Circuito de Varredura*: o feixe de elétrons primário não incide fixamente em uma área da amostra. Através de um circuito auxiliar de varredura magnética, o feixe percorre toda a região da amostra de maneira intermitente.
- *Coletores e Amplificadores de Sinal*: os elétrons secundários emitidos pela superfície da amostra são capturados pelo coletor, incidindo posteriormente em um detector. Cada elétron que incide sobre o coletor gera um sinal óptico que é amplificado e convertido em sinal elétrico.

- *Tubos de Raios Catódicos*: os sinais produzidos pelos elétrons secundários modulam um tubo de raios catódicos de acordo com sua varredura pela superfície da amostra, reproduzindo exatamente a topografia da amostra.
- *Controladores*: a variação do aumento é feita simplesmente variando-se a área a ser analisada na amostra. A qualidade da imagem pode ser controlada pela velocidade de varredura, focalização, centralização do sistema óptico e voltagem de aceleração.

Neste trabalho, micrografias eletrônicas foram obtidas no Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP através por um microscópio eletrônico (Digital Scanning Microscope, mod. DSM 960, Zeiss) sob responsabilidade do prof. Dr. Máximo Siu Li e operado pelo técnico Dr. Nelson J. H. Gallo. Todas as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro (evaporadora Balzers, mod. SCD 050) e fixadas ao porta-amostra por fita prata dupla-face.

2.2.3 Espectroscopia micro-Raman

A espectroscopia micro-Raman é uma importante técnica para análises de tensões induzidas, residuais e alterações micro-estruturais sobre a região termicamente afetada em materiais sujeitos a microusinagens a laser.

O princípio físico da espectroscopia Raman consiste basicamente no espalhamento inelástico da radiação pela matéria. Por uma análise teórica semi-clássica, quando um fóton de luz visível com energia insuficiente para excitar uma transição eletrônica interage com uma molécula ou cristal, ele pode ser espalhado em direções diferentes à radiação incidente. Diferentes direções de espalhamento correspondem a

diferentes frequências da radiação espalhada. Fótons incidentes espalhados elasticamente correspondem ao espalhamento Rayleigh e apresentam grandes picos de intensidade; os demais picos correspondem aos espalhamentos inelásticos de Brillouin e Raman, tipicamente separados por duas faixas de frequências. A componente Brillouin, resultado do espalhamento por ondas acústicas, ocorre próximo às frequências da luz incidente, com variações de aproximadamente 1 cm^{-1} . A componente Raman é resultado do espalhamento por vibrações internas moleculares ou cristalinas e normalmente localiza-se em regiões de mais altas frequências, maiores que 10 cm^{-1} da radiação incidente.

A contribuição inelástica está dividida em radiações com frequência ω_S , menor que a frequência da luz incidente (componente Stokes), e radiações com frequências ω_{AS} , maior que a frequência da luz incidente (componente anti-Stokes). Cada fóton espalhado na componente Stokes está associado com o ganho de um quantum de energia, $\hbar\omega$, onde:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_i - \hbar\omega_S \quad (2.1)$$

sendo que $\hbar\omega_i$ e $\hbar\omega_e$ referem-se a um quantum de energia incidente e espalhada pela amostra, respectivamente. Similarmente, o material perde um quantum de energia para cada fóton espalhado na componente anti-Stokes:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_{AS} - \hbar\omega_i \quad (2.2)$$

A ocorrência de fótons espalhados com frequências particulares ω_S e ω_{AS} depende da capacidade do material em absorver ou emitir um quanta de energia com

magnitude $\hbar\omega$ determinado pelas equações 2.1 e 2.2, os quais podem ter suas frequências alteradas em amostras sujeitas a tensões induzidas ou alterações micro-estruturais provenientes de processos de microusinagem.

Neste trabalho, espectros micro-Raman foram obtidos empregando-se um espectrômetro Raman (WITech mod. TS-150) disposto no grupo de pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) do IFSC/USP sob responsabilidade do prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez e operado pelo pesquisador Dr. Marcello R. B. Andreeta. Utilizou-se como fonte de excitação um laser contínuo de Argônio com comprimento de onda $\lambda = 514,5$ nm e potência média de $800\mu\text{W}$. A calibração do equipamento foi realizada com uma amostra de silício monocristalino com direção cristalográfica (1 1 1), onde foi obtido seu pico característico em $521,6\text{ cm}^{-1}$, como ilustra a figura 17. Em todas as análises foram coletados três espectros por ponto em um tempo de integração de 15 s por medida.

FIGURA 17 – Curva de calibração do espectrômetro micro-Raman evidenciando o pico característico do monocristal de silício em $521,6\text{ cm}^{-1}$.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados e discussões do sistema óptico desenvolvido e das microperfurações obtidas pelo seu emprego em amostras de alumínio, α -alumina, PVC e silício cristalino.

A caracterização do sistema óptico e a avaliação de sua eficiência frente às diversas classes de materiais foram realizadas em várias amostras de sacrifício, dentre elas: cobre, bronze fosforoso, aço inoxidável AISI 304, latão, nitreto de silício, diamante, polietileno e compósitos à base de nanotubos de carbono, além dos materiais supracitados. Estas análises comprovaram a elevada capacidade de processamento proporcionada por lasers Nd:YAG operando em $\lambda = 532$ nm. Isto foi fundamental para o aprimoramento do aparato óptico desenvolvido e para a evolução das pesquisas que se seguiram, pois, além de haver poucos trabalhos na literatura que abranjam microperfurações realizadas neste comprimento de onda, trata-se de uma radiação visível que em muito contribui para o alinhamento óptico do sistema.

3.1 Caracterização do Sistema Óptico

3.1.1 Distância Focal

A posição da superfície da peça de trabalho em relação à distância focal da lente é um dos fatores primordiais para a obtenção de microperfurações adequadas tanto pelo método de percussão quanto de trepanação. As possíveis disposições superficiais da amostra em relação à posição focal e alinhamento óptico e suas conseqüências nos formatos finais das microperfurações foram comparivamente estudadas por Ruselowski [85]. Em seu trabalho, Ruselowski comprova que a melhor configuração para a obtenção de microperfurações de precisão são obtidas com a superfície da amostra localizada exatamente no ponto focal da lente. Nesta região maiores eficiências são obtidas, pois nela estão estabelecidas as menores manchas (ou *spots*) focais e, conseqüentemente, a concentração de maiores fluências.

Diversos fatores podem determinar o tamanho da mancha focal e, portanto, influenciar na geometria e qualidade das microperfurações. De acordo com a equação (1.6), a dimensão do raio focal está diretamente relacionada com a distância focal da lente. Lentes com grandes distâncias focais geram microperfurações com elevados diâmetros, o que pode tornar inviável o emprego da tecnologia dos lasers frente a métodos convencionais de perfuração. Lentes com pequenas distâncias focais dificultam o manuseio das peças de trabalho, além de estarem sujeitas a deposições de material ejetado em suas superfícies durante o processo de ablação, o que poderia comprometer sua qualidade óptica. De maneira geral, distâncias focais ideais devem estar compreendidas entre 100 a 300 mm [69].

Um estudo sobre a variação da posição focal em relação à superfície da amostra revelou que as velocidades de perfuração são muito semelhantes em todas as

condições analisadas. A figura 18 ilustra a curva da velocidade de perfuração em função da posição focal em uma amostra de PVC com 1 mm de espessura microperfurada pelos métodos de percussão e trepanação. As posições focais negativas e positivas indicam que a superfície encontra-se abaixo e acima do ponto focal da lente, respectivamente.

FIGURA 18 – Velocidade de perfuração em função da posição focal em PVC pelos métodos de percussão e trepanação sob fluência de $41,2 \text{ J/cm}^2$.

Entretanto, análises por microscopia óptica evidenciaram que os orifícios destas microperfurações têm sua qualidade geométrica comprometida com o afastamento da posição focal da lente. Isto provavelmente se deve a não-uniformidade de distribuição de energia em regiões fora do ponto focal. A figura 19 apresenta algumas micrografias eletrônicas do PVC microperfurado pelo método de percussão na posição focal da lente e a 1,0 mm acima da mesma.

FIGURA 19 – Microperfurações por percussão em PVC a $41,2 \text{ J/cm}^2$ com a superfície da amostra em (a) 1,0 mm acima da posição focal e (b) na posição focal da lente.

O sistema óptico desenvolvido neste trabalho utiliza uma lente de vidro BK-7 com distância focal de 100 mm. Lentes com estas características normalmente geram aberrações esféricas que podem comprometer a precisão das microperfurações. Além disso, em elevados regimes de fluência, possíveis reflexões em sua superfície podem atingir a amostra e danificar a peça de trabalho.

A fim de solucionar estes possíveis problemas, foi analisada a eficiência de uma lente doublé anti-refletora com distância focal de 98,5 mm. Verificou-se, porém que a utilização da mesma proporcionou insignificantes alterações na qualidade das microperfurações. Além disso, grandes perdas na intensidade da radiação foram constatadas, provavelmente por absorção óptica da lente e/ou do filme superficial anti-refletor.

3.1.2 Efeito do Filtro Espacial

O uso de filtros espaciais ou máscaras de projeção é uma técnica muito conhecida e amplamente empregada em vários processos de microusinagem a laser [86]. Consiste basicamente de uma abertura localizada anteriormente à posição da lente e tem como objetivo proporcionar distribuições de intensidade bem definidas na superfície da peça de trabalho. Seu emprego, porém, proporciona perdas de 20 a 40% na intensidade, dependendo do diâmetro da abertura, além de gerar efeitos de difração. Contudo a excepcional qualidade nas microperfurações proporcionada por esta técnica viabiliza em muito sua utilização.

De acordo com a equação (1.6) menores manchas focais são obtidas em feixes com maiores diâmetros. Assim, foram analisados filtros com 1 a 6 mm de diâmetro de acordo com sua eficiência e precisão no processo de microperfuração. Entretanto, devido ao fato do laser empregado ser multimodo, sua baixa qualidade óptica inviabilizou a utilização de filtros com grandes diâmetros. Desta forma verificou-se que a melhor condição para a realização das microperfurações ocorre em filtros com 2 mm de diâmetro. A figura 20 ilustra algumas micrografias eletrônicas de microperfurações obtidas pelo método de percussão em α -alumina com 1 mm de espessura com e sem o emprego do filtro espacial.

Possíveis melhorias nesta condição seriam provavelmente obtidas pela expansão do feixe após sua passagem pelo filtro espacial. Isto aumentaria o diâmetro do feixe na lente e de acordo com a equação (1.6) resultaria em uma diminuição no diâmetro das microperfurações. Contudo isto aumentaria o caminho óptico tornando o sistema mais susceptível a vibrações e oscilações, o que poderia prejudicar a geração de orifícios simétricos e precisos.

FIGURA 20 – Microperfurações por percussão em α -alumina em $119,3 \text{ J/cm}^2$
(a) sem filtro espacial e (b) com filtro espacial de diâmetro de 2 mm.

3.1.3 Efeito do Jato de Ar

A incidência de jatos de ar ou gases inertes sobre a região de trabalho em processos de microusinagem a laser é um poderoso artifício para impedir que partículas expelidas pelo processo de ablação se redepositem na superfície da peça de trabalho. Em microperfurações esta técnica auxilia na obtenção de orifícios precisos e ausentes de rebarbas, além de aumentar a eficiência do processo de ablação impedindo que partículas ejetadas espalhem a radiação incidente [59].

Além disso, este procedimento protege a lente contra a deposição de material em sua superfície e contribui para o resfriamento do calor excessivo, diminuindo assim os danos microestruturais gerados na zona termicamente afetada [87].

Neste trabalho optou-se pela incidência de jato de ar, uma vez que o alto fluxo requerido tornaria o processo oneroso por gases nobres. Embora seja quimicamente ativo a muitos materiais estudados, seu emprego na expulsão de partículas ejetadas se mostrou eficiente e viável, contribuindo para a obtenção de

microperfurações limpas e desprovidas de rebarbas. A figura 21 ilustra algumas micrografias ópticas de microperfurações por percussão em amostras de silício cristalino obtidas com e sem o emprego do jato de ar.

FIGURA 21 – Microperfurações por percussão em silício cristalino em $47,9 \text{ J/cm}^2$
(a) sem fluxo de ar e (b) com fluxo de ar no ponto de trabalho.

3.1.4 Efeito da Rotação da Lente

Empregada somente no método de trepanação, a lente em rotação é a principal responsável pela geração de furos simétricos, pois proporciona uma distribuição uniforme de energia por todo o perímetro do orifício. Além disso, a remoção gradual faz com que uma menor quantidade de material seja expelida e, conseqüentemente, redepositada na superfície, contribuindo para a geração de orifícios mais precisos.

Um estudo sobre a influência da rotação da lente na precisão e velocidade de perfuração de diversos materiais foi realizado. Constatou-se que variações compreendidas entre 300 a 500 rpm proporcionam insignificantes alterações nas velocidades de perfuração; contudo em muito comprometem a qualidade e precisão

das microperfurações obtidas pela técnica de trepanação. Micrografias ópticas e eletrônicas comprovaram que altas velocidades de rotação propiciam microperfurações assimétricas e com baixa reprodutibilidade. Isto se deve a baixa quantidade de pulsos por rotação que atingem o perímetro do orifício e a possíveis vibrações mecânicas oriundas da rotação do motor, as quais são mais pronunciadas nestas condições. Estas pequenas oscilações podem ser diretamente transmitidas ao sistema óptico, comprometendo a obtenção de orifícios simétricos e precisos. A figura 22 apresenta comparativamente algumas microperfurações em silício cristalino em distintas velocidades de rotação evidenciando este fenômeno.

FIGURA 22 – Microperfurações por trepanação em silício cristalino sob fluência de $33,4 \text{ J/cm}^2$ com a lente em rotação a (a) 500 rpm e (b) 350 rpm.

Pela análise dos resultados apresentados nas figuras 22 (a) e (b) adotou-se como padrão neste trabalho uma velocidade de rotação de 350 rpm para microperfurações pelo método de trepanação em todos os materiais estudados. De acordo com a equação (1.6) e considerando uma taxa de repetição de 30 Hz, esta velocidade resulta na incidência de aproximadamente 5 pulsos a cada rotação da lente.

3.2 Análise das Microperfurações

Muitos resultados encontrados na literatura analisam a eficiência do processo de ablação semelhantemente à curva apresentada pela figura 8 [5, 49, 50, 88]. A relação entre a profundidade de furos cegos ou a espessura de materiais totalmente perfurados pelo número de pulsos incidentes é comumente denominada de taxa de ablação. O estudo da taxa de ablação em função da fluência ou densidade de potência é fundamental para a escolha apropriada das condições de trabalho em processos de microusinagem a laser. Particularmente, em técnicas de microperfuração, a taxa na qual o material é perfurado é geralmente definida por velocidade, uma vez que em técnicas como trepanação ou perfuração helicoidal não ocorre a total ablação do material devido ao movimento circular de corte descrito pelo feixe.

3.2.1 Silício Cristalino

O silício é um material abundante, não-tóxico e de grande interesse industrial. Apresenta-se em diversas formas alotrópicas (cristalina ou amorfa), sendo sua estrutura cristalina cúbica semelhante ao diamante. Sua característica semicondutora permite seu emprego em células fotovoltaicas, dispositivos eletrônicos e eletromecânicos, microsensores e acelerômetros. Por se tratar de um material extremamente frágil em temperatura ambiente, sua usinagem por técnicas convencionais torna-se complexa e muitas vezes inviável. Assim, técnicas como litografia óptica, cortes e perfurações por laser pulsado têm sido muito empregadas para estes fins.

Um estudo das velocidades de perfuração do silício cristalino pelos métodos de percussão e trepanação em função da fluência está apresentado na figura 23.

FIGURA 23 – Velocidade de perfuração por percussão e trepanação em função da fluência aplicada em silício cristalino.

A análise dos resultados apresentados na figura 23 indica que o silício cristalino possui velocidades de saturação em fluências próximas a 100 J/cm² por ambas as técnicas de perfuração. Também fica evidente que o método de percussão apresenta maiores velocidades de perfuração quando comparadas à trepanação. Isto está diretamente relacionado com as quantidades de material processadas em cada técnica e a forma na qual o feixe interage com a peça de trabalho. O movimento circular do feixe pelo perímetro do orifício proporcionado pela técnica de trepanação faz com que uma maior quantidade de material seja processada, resultando em maiores diâmetros e, conseqüentemente, menores velocidades de perfuração. A figura 24 apresenta a micrografia eletrônica de uma amostra de silício cristalino semi-

perfurado pelo método de trepanação, evidenciando a trajetória circular descrita pelo feixe sobre a superfície do material.

FIGURA 24 – Semi-perfuração em silício cristalino pelo método de trepanação com rotação de 350 rpm e fluência de $55,7 \text{ J/cm}^2$.

Embora o silício cristalino apresente elevada temperatura de fusão ($\cong 1410^\circ\text{C}$), altas velocidades de perfuração foram atingidas neste material por ambas as técnicas empregadas. Isto provavelmente se deve à sua elevada absorção óptica na região visível do espectro eletromagnético [38]. Materiais com elevados coeficientes de absorção ópticos geralmente estão sujeitos a altas taxas de ablação. Contudo, nestas condições o material fica mais susceptível à indução de tensões, trincas e transições de fase cristalinas. Além disso, altas taxas de ablação geralmente são responsáveis por uma elevada redeposição superficial, podendo comprometer a precisão e simetria das microperfurações.

Através de análises geométricas das microperfurações obtidas, verificou-se que os diâmetros médios de entrada e saída do feixe aumentam de acordo com a fluência aplicada para ambos os métodos de perfuração, como mostram as figuras 25 (a) e (b). Com o acréscimo da fluência aumenta-se também a quantidade de material

expelido e sua interação com as paredes das microperfurações, aumentando conseqüentemente suas dimensões.

(a)

(b)

FIGURA 25 – Variação do diâmetro médio em função da fluência aplicada em silício cristalino em microperfurações por (a) percussão e (b) trepanação.

A análise das figuras 25 (a) e (b) indica pequenas alterações na razão entre os diâmetros, D_e/D_s , em função da fluência aplicada em ambas as técnicas empregadas. Isto é um indício de que a variação da fluência pouco interfere nas características

morfológicas internas das microperfurações neste material. Isto fica mais evidente através de estudos sobre o perfil de seções retas transversais destas microperfurações. A figura 26 apresenta algumas micrografias eletrônicas em silício cristalino nas condições de mínima e máxima fluência aplicada por ambas as técnicas de perfuração empregadas.

FIGURA 26 – Seções retas transversais de microperfurações em silício cristalino: (a) percussão a $25,6 \text{ J/cm}^2$, (b) trepanação a $25,6 \text{ J/cm}^2$, (c) percussão a $152,4 \text{ J/cm}^2$ e (d) trepanação a $152,4 \text{ J/cm}^2$.

Pela análise da figura 26 observa-se que microperfurações em baixas e altas fluências por ambos os métodos de perfuração apresentam geometrias com tendências cônicas. Este resultado é consequência do formato também cônico apresentado pelo feixe após sua focalização sendo que, no método de trepanação, este efeito é mais pronunciado devido ao movimento circular do feixe, pois proporciona maiores orifícios na superfície superior da peça de trabalho.

Embora apresentem menores velocidades de processamento, observou-se que microperfurações obtidas pelo método de trepanação possuem formatos mais simétricos e precisos quando comparadas à percussão. As figuras 27 e 28 comparam algumas microperfurações obtidas por ambas as técnicas.

FIGURA 27 – Microperfuração em silício cristalino sob fluência de $25,6 \text{ J/cm}^2$ pelo método de percussão (a) entrada e (b) saída do feixe laser.

FIGURA 28 – Microperfuração em silício cristalino sob fluência de $25,6 \text{ J/cm}^2$ pelo método de trepanação (a) entrada e (b) saída do feixe laser.

Apesar do método de trepanação proporcionar orifícios mais precisos e simétricos, estas características não são verificadas em altas fluências. Nestas condições a elevada taxa de ablação permite que parte do material expelido se redeposite na superfície mesmo com o emprego de um alto fluxo de ar. Como em fluências acima de aproximadamente 100 J/cm^2 ocorre saturação na velocidade de

perfuração, conclui-se que estas condições não são apropriadas para processos de microperfuração em silício cristalino. Em baixas fluências, além da obtenção de orifícios mais precisos, há um menor consumo de energia e aumento da vida útil do laser, tornando o processo mais economicamente viável.

Em processos de microusinagem por lasers pulsados ou por métodos convencionais sob altas tensões hidrostáticas é comum a ocorrência de transições de fase cristalinas e tensões mecânicas induzidas no entorno do ponto de trabalho [89-91]. Quando submetido a pressões de aproximadamente 11 GPa, por exemplo, o silício cristalino geralmente apresenta uma transição entre a sua fase cúbica do diamante (Si-I) para uma estrutura semelhante a fase metálica do β -Sn (Si-II). Dependendo das condições de trabalho, quando esta pressão é liberada a fase Si-II é amorfizada (*a*-Si) ou alterada para outras fases metaestáveis. Estas fases incluem a configuração cúbica de corpo centrado (Si-III) e sua distorção romboédrica (Si-XII) [92], fase hexagonal (Si-IV) [93] e duas fases cristalinas tetragonais (Si-VIII e Si-IX) [94].

Tensões induzidas e geração de micro-trincas na superfície e sub-superfície do silício cristalino microusinado por estas técnicas são conseqüências de deformações plásticas resultantes de cisalhamentos causados por mecanismos de geração e movimentação de discordâncias na microestrutura do material [95].

Neste trabalho possíveis transições de fase cristalina e tensões mecânicas induzidas no entorno de algumas microperfurações em silício cristalino foram analisadas por espectroscopia micro-Raman. Foram realizadas 4 medidas em posições distintas de cada micro-orifício, sendo os dados espectrais posteriormente ajustados por duas curvas Lorentzinas. As figuras 29 e 30 apresentam os espectros do deslocamento Raman para microperfurações obtidas pelos métodos de percussão e trepanação respectivamente.

FIGURA 29 – Espectros micro-Raman das bordas de microperfurações por percussão em silício cristalino.

FIGURA 30 – Espectros micro-Raman das bordas de microperfurações por trepanação em silício cristalino.

De acordo com as figuras 29 e 30 pequenas alterações foram observadas nos espectros Raman em microperfurações por percussão e trepanação em função da fluência aplicada. Análises mais detalhadas a cerca destes resultados podem ser obtidas através de ajustes Lorentzianos. Segundo Amer et al. [89, 90] espectros Raman são perfeitamente ajustados por estas equações. Para o silício cristalino, por exemplo, cada pico ajustado corresponde a uma fase cristalina característica [90]. A figura 31 ilustra um ajuste dos dados experimentais em uma amostra de silício cristalino microperfurado a laser.

FIGURA 31 – Ajuste dos dados experimentais de um espectro micro-Raman em silício cristalino microperfurado por percussão em $152,4 \text{ J/cm}^2$.

Através dos espectros ajustados pode-se observar que o pico mais evidente centraliza-se em aproximadamente 521 cm^{-1} . Segundo Gogotsi et al. [96] este pico é resultado do modo óptico transversal triplamente degenerado do silício cristalino (Si-I). Além disso, um ombro menos expressivo é observado em aproximadamente 515 cm^{-1} , tornando-se mais evidente sob altos regimes de fluência. A origem deste pico ainda não é totalmente identificada; porém alguns autores o atribuem à

configuração cristalina hexagonal do silício (Si-IV), formação de nano-cristais sub-superficiais ou à presença de tensões residuais induzidas [89, 90, 96].

Uma análise da razão relativa entre as áreas A_1 e A_2 referentes aos ajustes Lorentzianos das curvas centradas em 521 e 515 cm^{-1} está representada na figura 32 para ambos os métodos de perfuração. Esta abordagem permite um estudo comparativo do comportamento dos picos Lorentzianos em função da fluência incidente aplicada.

FIGURA 32 – Razão entre as áreas relativas dos picos ajustados em espectros micro-Raman em microperfurações obtidas por percussão e trepanação.

De acordo com a figura 32, o espectro Raman do material original, apresentou dois picos, os quais estavam centrados em 521 e 518 cm^{-1} . Isto provavelmente está relacionado com o processo de preparação da amostra, o qual pode ter induzido tensões ou transições de fase que podem ter contribuído para o surgimento de um segundo pico durante o ajuste.

A análise da figura 32 indica que há um aumento da relação entre as áreas dos picos ajustados de acordo com o acréscimo da fluência aplicada por ambos os

métodos de perfuração empregados. Este comportamento é muito semelhante às curvas de velocidade apresentadas na figura 23. Isto pode ser uma evidência de que possíveis transições de fase cristalinas ou formação de nano-cristais estejam se estabilizando de acordo com a saturação das velocidades de perfuração. Como nos métodos de microperfuração a laser não há contato entre ferramenta e peça de trabalho, a pressão exercida responsável pelo surgimento destes fenômenos provavelmente é proveniente da interação entre o material ejetado e as paredes internas das microperfurações, a qual é mais expressiva sob altas fluências.

A análise de tensões induzidas no entorno das microperfurações por espectroscopia Raman é verificada com relação à posição do pico característico do silício cristalino (521 cm^{-1}). Seu deslocamento positivo ou negativo indica a presença de tensões de compressão ou de tração no material, respectivamente [91]. De acordo com os resultados apresentados nas figuras 29 e 30, não foram verificadas alterações expressivas com relação à posição relativa do pico em 521 cm^{-1} para ambos os métodos de perfuração empregados. Isto pode estar relacionado com o plasma superficial gerado por ablações por lasers nanopulsados, o qual pode promover o alívio de tensões e pequenos tratamentos térmicos locais [90]. Deslocamentos mais pronunciados, embora estejam da ordem da incerteza experimental intrínseca do equipamento, foram observados em fluências de $152,4\text{ J/cm}^2$. Na ausência de micro-trincas, isto pode ser um indicio de que em altas fluências o material possa estar sofrendo tensões de compressão [91]. Além disso, nas condições experimentais estudadas não foram verificados picos no entorno de 490 cm^{-1} , indicando assim a ausência de amorfização do material.

3.2.2 PVC

O poli(cloreto de vinila), ou simplesmente PVC, é um dos termoplásticos polares mais utilizados em todo o mundo, sendo considerado o mais versátil dentre todos os polímeros [97]. Sua estrutura molecular é caracterizada pela presença de um átomo de cloro ligado alternadamente a átomos de carbono, como ilustra a figura 33. Sua vasta aplicação deve-se a excelente capacidade de incorporação de aditivos ou cargas a sua estrutura polimérica que confere ao PVC características incomuns frente a outros polímeros, como a não alteração de suas propriedades com o tempo ou sua constante elasticidade com o aumento de temperatura. Estas características associadas às suas propriedades mecânicas, tornam o PVC um material atraente para a fabricação de artefatos de grande estimativa de vida útil, como tubos e perfis [98].

FIGURA 33 - Unidade polimérica do poli(cloreto de vinila).

Embora o PVC seja um material abrasivo e fortemente agressivo à vida útil de muitos equipamentos [98], poucas pesquisas de inovação em macro ou microusinagens são desenvolvidas. Particularmente, a tecnologia de microperfuração com lasers pulsados neste material se restringe à fabricação de dispositivos biomédicos, como cateteres para análise de gases em sangue arterial (*arterial blood gases* – ABGs) [99].

Um estudo sobre as velocidades de perfuração pelos métodos de percussão e trepanação em função da fluência incidente está apresentado na figura 34. Embora possua elevada absorção óptica na região ultravioleta do espectro eletromagnético, sua baixa temperatura de fusão ($\cong 275^{\circ}\text{C}$) justificada por suas fracas ligações moleculares, faz com que materiais poliméricos, como o PVC, geralmente apresentem altas taxas de ablação e, conseqüentemente, elevadas velocidades de perfuração.

FIGURA 34 – Velocidade de perfuração por percussão e trepanação em função da fluência aplicada em PVC.

De acordo com a figura 34 menores velocidades de perfuração são obtidas em baixas fluências. Nestas condições o mecanismo de perfuração é dominado fundamentalmente pelo processo de ablação. Em fluências intermediárias, compreendidas entre aproximadamente 40 e 80 J/cm², as velocidades de perfuração sofrem um considerável acréscimo em seu comportamento. Segundo a equação (1.7)

ocorre uma diminuição no coeficiente de absorção efetivo devido principalmente ao elevado aquecimento local. Isto contribui para a geração de fenômenos secundários à ablação como decomposições fototérmicas, justificadas pela maior quebra de ligações químicas na cadeia polimérica [100].

Decomposições fototérmicas ocorrem pela absorção da radiação por impurezas e defeitos na cadeia resultando na quebra de ligações químicas e na formação de novos compostos [101]. Em ausência de oxigênio, por exemplo, é comum a formação de ácido clorídrico por dehidrocloração da cadeia, gerando um novo mero com dupla ligação entre carbonos. Na presença de oxigênio, como em microperfurações assistidas por fluxo de ar, este mero é previamente formado e atua como cromóforo para reações futuras. Em seguida sua dupla ligação é quebrada e o oxigênio é incorporado à cadeia polimérica como um radical peróxido ou cetona, causando a abstração de um átomo de cloro ou hidrogênio [102].

Em elevados regimes de fluência ocorre um aumento no coeficiente de absorção efetivo devido à blindagem realizada por fragmentos ou pela formação de plasma criado durante o processo de ablação [103]. Nestas condições, a velocidade de saturação é atingida e, de acordo com a figura 34, ocorre em fluências próximas a 120 J/cm^2 .

As altas taxas de ablação aliadas às decomposições fototérmicas fazem com que microperfurações em PVC apresentem elevados diâmetros médios. As figuras 35 (a) e (b) representam os diâmetros de entrada e saída de microperfurações por percussão e trepanação, respectivamente. A análise das curvas de razão entre os diâmetros de entrada e saída do feixe, D_e/D_s , evidencia a característica cônica das microperfurações por ambos os métodos empregados. À exceção das regiões sob

baixos regimes de fluência, principalmente pelo método de trepanação, este comportamento se manteve constante por todas as condições analisadas.

(a)

(b)

FIGURA 35 – Variação do diâmetro médio em função da fluência aplicada em PVC em microperfurações por (a) percussão e (b) trepanação.

Em baixos regimes de fluência o processo de perfuração em materiais poliméricos geralmente é caracterizado pela ablação, com baixa decomposição fototérmica. Nestas condições, a formação de plasma no interior das microcavidades

resulta na geração de pequenas irregularidades internas, análogas ao formato de “barril”. Este fenômeno proporciona um alargamento das paredes internas e uma expressiva diminuição no diâmetro de saída do feixe. A figura 36 apresenta seções transversais de microperfurações em PVC em mínima e máxima fluência pelos métodos de percussão e trepanação evidenciando este fenômeno.

FIGURA 36 – Seções retas transversais de microperfurações em PVC: (a) percussão a $25,6 \text{ J/cm}^2$, (b) trepanação a $25,6 \text{ J/cm}^2$, (c) percussão a $152,4 \text{ J/cm}^2$ e (d) trepanação a $152,4 \text{ J/cm}^2$.

Embora o PVC apresente altas velocidades de perfuração em elevados regimes de fluência, a expressiva decomposição fototérmica aliada à geração superficial de plasma nestas condições faz com que a superfície do material seja amplamente agredida pela radiação incidente, resultando em micro-orifícios assimétricos e irregulares. Isto fica evidente pela análise das figuras 37 e 38, as quais apresentam alguns orifícios de microperfurações obtidas pelos métodos de percussão e trepanação, respectivamente.

FIGURA 37 – Microperfuração em PVC sob fluência de $55,7 \text{ J/cm}^2$ pelo método de percussão (a) entrada e (b) saída do feixe laser.

FIGURA 38 – Microperfuração em PVC sob fluência de $55,7 \text{ J/cm}^2$ pelo método de trepanação (a) entrada e (b) saída do feixe laser.

Atualmente há poucos trabalhos sobre ablação e microperfurações em PVC com lasers pulsados operando na região visível do espectro eletromagnético [100]. Isto é justificado principalmente por sua elevada absorção óptica na região ultravioleta que, aliada a sua baixa temperatura de fusão, propiciam a obtenção de perfurações precisas, eficientes e em escala sub-micrométrica. Contudo este trabalho comprovou que lasers Nd:YAG operando em $\lambda = 532 \text{ nm}$ podem ser importantes ferramentas para microperfurações de materiais poliméricos, pois em condições adequadas podem proporcionar aceitável precisão e grande eficiência no processo.

3.2.3 Alumínio

O alumínio é um material abundante, geralmente encontrado na forma de óxidos ou silicatos. Trata-se de um metal não-tóxico que apresenta alta reciclabilidade e resistência à corrosão e oxidação progressiva. Estas características, aliadas à sua baixa densidade e excelentes condutividades térmicas e elétricas fazem do alumínio e suas ligas um dos materiais metálicos mais versáteis, econômicos e atrativos para uma vasta gama de aplicações. Destaca-se sua utilização em peças estruturais para indústrias automotivas e aeronáuticas, transmissores elétricos, dissipadores de calor, revestimentos e recipientes alimentícios [104].

Processos mecânicos convencionais de microperfurações em alumínio e em muitos materiais metálicos são caracterizados pela formação de rebarbas resultantes de deformações plásticas no entorno do orifício. Estas deformações geralmente comprometem a obtenção microperfurações de precisão, tornando inviável a aplicabilidade de tais métodos [105, 106]. Na tecnologia de microperfuração por lasers pulsados, a formação de rebarbas na superfície é resultado da redeposição de material ejetado, a qual pode ser minimizada pela escolha adequada do tipo de radiação e pela incidência de gases inertes sobre a superfície da peça de trabalho. Exemplos de microperfurações a laser em alumínio metálico são encontrados em cabeçotes de impressoras jato de tinta [3] e componentes para câmaras de combustão em turbinas para aviões [107].

A figura 39 apresenta as velocidades de perfuração em função da fluência aplicada em alumínio metálico pelos métodos de percussão e trepanação. De acordo com a figura 39, baixas velocidades são obtidas por ambos os métodos de perfuração, concordando com alguns trabalhos semelhantes encontrados na literatura [49, 108]. Isto

se deve a algumas características inerentes ao processo de ablação em materiais como o alumínio metálico e suas ligas. Embora apresente baixa temperatura de fusão ($\cong 660^{\circ}\text{C}$), sua alta refletividade na região visível do espectro eletromagnético (ver figura 7) resulta em uma ampla reflexão e espalhamento da radiação incidente. Também sua elevada condutividade térmica (237 W/mK em 300 K) proporciona uma rápida difusão de calor pelo interior do material, comprometendo a eficiência do processo de ablação e gerando, por conseguinte, uma grande região termicamente afetada. Além disso, a formação de finas camadas de óxidos superficiais com elevada temperatura de fusão, como o Al_2O_3 , impedem que a radiação seja incidida diretamente na superfície da amostra. Estas características comprometem diretamente a eficiência dos métodos de microperfuração por lasers pulsados, embora, geralmente, proporcionem precisões e dimensões dificilmente obtidas por técnicas convencionais [108].

FIGURA 39 – Velocidade de perfuração por percussão e trepanação em função da fluência aplicada em alumínio metálico.

A figura 40 apresenta a variação dos diâmetros médios em função da fluência aplicada por ambos os métodos de perfuração. Os resultados mostram que as microperfurações em alumínio apresentam as menores dimensões se comparados aos outros materiais estudados. Isto é resultado da considerável redeposição superficial e da baixa eficiência do processo, os quais dificultam a interação entre a radiação e as paredes internas das microperfurações, restringindo assim suas dimensões.

FIGURA 40 – Variação do diâmetro médio em função da fluência aplicada em alumínio em microperfurações por (a) percussão e (b) trepanação.

A análise do comportamento das razões entre diâmetros, D_e/D_s , evidencia a formação de possíveis deformações internas em baixas fluências para ambos os métodos de perfuração, consequência da formação e expansão de plasma interior à cavidade. Isto proporciona um alargamento das paredes internas e uma expressiva diminuição no diâmetro de saída do feixe, semelhantemente ao PVC. A figura 41 apresenta seções retas transversais de microperfurações em alumínio metálico obtidas nas condições de máxima e mínima fluência pelos métodos de percussão e trepanação, evidenciando este fenômeno.

FIGURA 41 – Seções retas transversais de microperfurações em alumínio: (a) percussão a $25,6 \text{ J/cm}^2$, (b) trepanação a $25,6 \text{ J/cm}^2$, (c) percussão a $152,4 \text{ J/cm}^2$ e (d) trepanação a $152,4 \text{ J/cm}^2$.

De acordo com a figura 41, as deformações em formato de “barril” são mais expressivas com o emprego da técnica de trepanação em baixas fluências. Nestas condições, a trajetória circular descrita pelo feixe proporciona orifícios com maiores dimensões na superfície de entrada, resultando em microperfurações com geometrias

internas cônicas. O formato de “barril” surge do resultado de múltiplas reflexões da radiação pelas paredes do furo, as quais aquecem o material gerando plasma em seu interior. Contudo, a morfologia cônica das microperfurações restringe sua expansão, contribuindo assim para um maior aquecimento de suas paredes internas. Isto proporciona maiores taxas de ablação nesta região e, por conseguinte uma maior quantidade de material é expelida [109]. As propriedades do plasma formado interiormente à microperfurações por lasers pulsados foram quantitativamente estudadas por Zeng et al. [110].

Em microperfurações por percussão sob baixas fluências, a restrita formação interna de plasma não afeta de maneira significativa as paredes do furo, dificultando assim a geração de deformações em formato de “barril”. Além disso, a direta incidência do feixe sobre o ponto de trabalho reduz o alargamento do orifício superior, resultando em microperfurações com geometrias internas cilíndricas. Em altas fluências os formatos cilíndricos continuam a prevalecer; contudo os maiores diâmetros verificados nestas condições são consequência da alta pressão de vapor que pressionam o material fundido a sair de maneira uniforme do interior da microperfuração [108].

Materiais metálicos sujeitos a ablação por lasers pulsados em pressão ambiente geralmente apresentam grande redeposição superficial devido principalmente à colisão entre partículas ejetadas e moléculas de gás [111]. Este fenômeno é mais pronunciado em perfurações obtidas pelo método de percussão, haja vista que nestas condições a quantidade de material expelido é maior se comparada ao método de trepanação. Isto pode ser verificado pela análise das figuras 42 e 43 as quais apresentam microperfurações em alumínio metálico por ambos os métodos empregados.

FIGURA 42 – Microperfuração em alumínio sob fluência de 41,2 J/cm² pelo método de percussão (a) entrada e (b) saída do feixe laser.

FIGURA 43 – Microperfuração em alumínio sob fluência de 41,2 J/cm² pelo método de trepanação (a) entrada e (b) saída do feixe laser.

As irregularidades na simetria e precisão apresentadas fundamentalmente em microperfurações por percussão são também consequências da formação de plasma na superfície das peças de trabalho. Isto se deve a elevada agressão resultante da transferência de calor nestas condições, as quais são mais pronunciadas em regimes de altas fluências [108]. Além disso, a presença de plasma superficial reduz o acoplamento entre a radiação e matéria, justificando desta forma a saturação das velocidades de perfuração que, de acordo com a figura 39, ocorre em aproximadamente 120 J/cm².

3.2.4 α -Alumina

A alumina (Al_2O_3) é um material cerâmico abundante que se apresenta em diversas formas alotrópicas (α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , etc.). Dentre elas a mais estável é conhecida como α -alumina ou Corundum [112]. Este composto possui uma estrutura cristalina hexagonal, característica que lhe confere maior densidade frente às outras configurações.

Materiais cerâmicos como a α -alumina e suas demais formas alotrópicas possuem diversas aplicações industriais devido a características como elevada temperatura de fusão, dureza e resistência mecânica, consequências de suas fortes ligações químicas. Além disso, são excelentes isolantes térmicos e elétricos e possuem elevada resistência à corrosão e oxidação [113]. Estas propriedades proporcionam à alumina seu emprego como substratos para componentes eletrônicos, refratários e abrasivos.

Entretanto, características como elevada dureza e fragilidade são prejudiciais a muitos processos convencionais de microusinagem. Além de proporcionar uma considerável redução da vida útil de muitas ferramentas, estas propriedades são responsáveis pela geração de trincas, cavacos e tensões, resultando em processos ineficientes e imprecisos [114].

Diferentemente destas técnicas, microusinagens por lasers pulsados independem das propriedades mecânicas dos materiais, não sofrem desgastes e em condições adequadas podem propiciar aceitáveis precisões. Particularmente, microperfurações a laser em α -alumina são aplicadas em placas para amplificação eletrônica, conversores catalíticos, filtros e isolantes elétricos e térmicos em circuitos integrados [115].

Um estudo sobre as velocidades de perfuração em função da fluência incidente pelos métodos de percussão e trepanação em α -alumina está apresentado na figura 44.

FIGURA 44 – Velocidade de perfuração por percussão e trepanação em função da fluência aplicada em α -alumina.

De acordo com os resultados representados na figura 44, baixas velocidades são obtidas por ambos os métodos de perfuração. Isto ocorre fundamentalmente devido à baixa absorção óptica de materiais cerâmicos na região do visível do espectro eletromagnético e pela elevada temperatura de fusão apresentada pela α -alumina ($\cong 2050^{\circ}\text{C}$), as quais são responsáveis por uma baixa eficiência no processo de ablação. Além disso, a pluma de plasma formada na superfície, principalmente sob altas fluências, absorve e espalha grande parte da radiação incidente [116, 117], podendo decrescer em até uma ordem de grandeza a densidade de energia incidente [118].

Embora o processamento de materiais com lasers nanopulsados seja amplamente estudado em metais e semicondutores [35], a interação desta radiação com materiais cerâmicos ainda necessita ser muito pesquisada [119]. Nestes materiais a transição de fase entre sólido e vapor geralmente ocorre sem fusão do material, sendo as características da ablação fortemente dependentes da radiação incidente e das propriedades térmicas do material [120].

Nedialkov et al. [118] estudou a eficiência do processo de ablação em diversos materiais cerâmicos por laser Nd:YAG operando em seus modos fundamental, segundo e terceiro harmônico. De acordo com sua abordagem, o processo de absorção durante a interação da radiação com a superfície de materiais cerâmicos é dominado pela foto-ionização de átomos excitados em estado de vapor e pelo processo inverso ao *Bremsstrahlung*. Segundo Nedialkov, este efeito é mais pronunciado em radiações visível e infravermelha, embora sua eficiência seja dependente de vários fatores, como propriedades térmicas, níveis de ionização e temperatura do plasma induzido. O aumento da densidade iônica na fase de vapor intensifica a probabilidade de absorção pelo processo inverso ao *Bremsstrahlung*, sendo que a combinação destes dois fenômenos resulta em diferentes formações de plasma, alterando, conseqüentemente, o processo de ablação.

De maneira geral, a absorção óptica aumenta com o acréscimo da fluência incidente [72]. Isto faz com que maiores taxas de ablação sejam obtidas, resultando em maiores velocidades de perfuração e em maiores diâmetros médios. As figuras 45 (a) e (b) apresentam os diâmetros médios de entrada e saída e suas razões para microperfurações em α -alumina pelos métodos de percussão e trepanação, respectivamente.

FIGURA 45 – Variação do diâmetro médio em função da fluência aplicada em α -alumina em microperfurações por (a) percussão e (b) trepanação.

De acordo com a figura 45, pequenas alterações a respeito das razões entre diâmetros, D_e/D_s , foram obtidas. Variações mais expressivas, analogamente ao PVC e alumínio metálico, foram verificadas em baixas fluências, sobretudo pelo emprego do método de trepanação. Novamente este fenômeno está relacionado à formação e expansão de plasma no interior das microcavidades gerando, portanto, deformações

semelhantes a “barris”. A figura 46 apresenta algumas seções retas transversais de microperfurações em α -alumina obtidas pelos métodos de percussão e trepanação nas condições de mínima e máxima fluências aplicadas, evidenciando este fenômeno.

FIGURA 46 – Seções retas transversais de microperfurações em α -alumina: (a) percussão a $55,7 \text{ J/cm}^2$, (b) trepanação a $55,7 \text{ J/cm}^2$, (c) percussão a $152,4 \text{ J/cm}^2$ e (d) trepanação a $152,4 \text{ J/cm}^2$.

Por se tratar de um fenômeno predominantemente térmico, a ablação interna responsável pela geração de deformações em “barril” em microperfurações em α -alumina cerâmica evidencia a alta densidade energética do plasma formado em seu interior. Sua restrita expansão, dada pelas paredes das microcavidades, o tornam mais denso e energético que o plasma superficial, causando, portanto danos muito mais expressivos na morfologia interna das microperfurações [109].

Diversos métodos têm sido propostos na literatura para minimização ou eliminação do fenômeno de deformações em “barril” em microperfurações por lasers pulsados. Dentre eles, o procedimento mais amplamente utilizado é o emprego de

lasers com pulsos de duração de fentossegundos [121]. Contudo, os atuais lasers comerciais que possuem estas características temporais não proporcionam estabilidade e densidades de energia suficientes para proporcionar aceitável produtividade [109]. Outros métodos que podem ser utilizados para estes fins são a combinação de lasers de pico e nanossegundos [122] ou a incidência de trens de pulsos com energias gradativamente crescentes [109].

A análise morfológica dos micro-orifícios indica que o método de trepanação propicia geometrias mais simétricas e precisas comparadas ao método de percussão. As figuras 47 e 48 apresentam micrografias eletrônicas de microperfurações em α -alumina pelos métodos de percussão e trepanação, respectivamente.

FIGURA 47 – Microperfuração em α -alumina sob fluência de $97,0 \text{ J/cm}^2$ pelo método de percussão (a) entrada e (b) saída do feixe laser.

FIGURA 48 – Microperfuração em α -alumina sob fluência de $97,0 \text{ J/cm}^2$ pelo método de trepanação (a) entrada e (b) saída do feixe laser.

De acordo com as figuras 47 e 48, a presença de rebarbas e material redepositado na superfície do material é verificada em ambos os métodos de perfuração; contudo torna-se mais evidente pelo emprego do método de percussão. Pequenas alterações com relação a este fenômeno foram observadas em função da fluência aplicada. Segundo Bellosi et al. [123] em baixas fluências pode ocorrer fusão do material, o qual é significativamente solidificado na superfície devido a sua complexidade de eliminação. Em altas fluências, o processo de ablação é caracterizado pela elevada vaporização, resultando em uma redeposição superficial em quantidades análogas ao processo de microperfuração sob baixas fluências.

As irregularidades superficiais no entorno dos micro-orifícios e o material redepositado resultante do processo de ablação em altas fluências geralmente são consequências de possíveis crescimentos de grão ou presença de nanopartículas [124, 125] e pequenos cristais superficiais formados pelo rápido resfriamento e condensação do material [125-128], ou instabilidades na interface líquido-gás [129]. Partículas formadas por material fundido apresentam dimensões sub-micrométricas [61, 130] e sua geração é atribuída aos fenômenos de explosão de fase [131, 132], ondas de pressão de recuo [133] ou hidrodinâmicas [134]. De maneira geral, todos os tipos de redeposição deterioram a superfície final e comprometem a precisão das microperfurações [135, 136], principalmente por percussão, método em que este fenômeno é ainda mais expressivo.

Capítulo 4

Conclusões e Propostas para Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi desenvolvido um aparato óptico para geração de padrões de perfurações em escala micrométrica em diversas classes de materiais. Este sistema, fundamentado nas técnicas de percussão e trepanação, foi acoplado a um laser Nd:YAG industrial nanopulsado operando na região visível em 532 nm.

Estudos comprovaram que as melhores condições para a obtenção de microperfurações precisas e simétricas são obtidas pela técnica de trepanação com a amostra exatamente sobre o plano focal da lente. A trajetória circular do feixe, proporcionada pela rotação da lente em 350 rpm, propiciou a incidência de aproximadamente 5 pulsos por rotação sobre a peça de trabalho, resultando em uma melhor distribuição da radiação pelo perímetro do micro-orifício.

A utilização de filtros espaciais e a incidência de jatos de ar sobre a superfície da peça de trabalho também foram analisadas com respeito à precisão e formação de rebarbas nas arestas dos micro-orifícios. Verificou-se que o emprego de filtros espaciais gera distribuições bem definidas de intensidade, resultando em microperfurações simétricas e precisas. Altos fluxos de ar contribuíram para evitar o

espalhamento da radiação por partículas ejetadas e dificultar a elevada redeposição superficial típica de ablações por lasers nanopulsados.

Estudos sobre a eficiência de ambos os métodos empregados mostraram que maiores velocidades de perfuração são obtidas pela técnica de percussão. Isto se deve à direta incidência do feixe sobre o ponto de trabalho e, conseqüentemente, à menor quantidade de material processada por esta técnica.

As distintas velocidades de perfuração obtidas entre os diversos materiais analisados foram atribuídas essencialmente às suas propriedades térmicas e ópticas. Constatou-se, por exemplo, que materiais com elevadas temperaturas de fusão e baixa banda de absorção óptica na região visível do espectro eletromagnético apresentaram baixa eficiência com respeito a suas velocidades de perfuração. Isto foi verificado, por exemplo, em α -alumina cerâmica, a qual apresenta temperatura de fusão de aproximadamente 2050°C e alta absorção óptica na região infravermelha do espectro eletromagnético.

Estudos sobre os diâmetros médios de entrada e saída da radiação mostraram a sua dependência com relação à fluência aplicada. Semelhantemente às velocidades de perfuração, estes resultados variam de acordo com as propriedades ópticas e térmicas dos materiais e sua interação com a radiação incidente. Isto está diretamente relacionado com a energia de ligação entre moléculas e o acoplamento óptico entre radiação e matéria; fatores responsáveis pelas transformações de fase e ejeção de material durante o processo de ablação. Materiais com elevada condutividade térmica como o alumínio metálico, por exemplo, apresentaram as menores dimensões dentre todos os materiais analisados. Influenciado pela expressiva deposição superficial, seus diâmetros de entrada variaram de 26 a 94 μm pelo método de percussão na faixa de fluências de 25 a 150 J/cm^2 . Nas mesmas condições, verificou-se que os diâmetros

médios de entrada para o PVC variaram de aproximadamente 90 a 200 μm . Esta considerável discrepância é justificada pela elevada decomposição fototérmica que, aliada às altas taxas de ablação, proporcionam perfurações com elevados diâmetros médios de entrada.

A razão entre os diâmetros médios de entrada e saída, D_e/D_s , também comprovaram a presença de deformações no interior das microcavidades, sobretudo pelo método de trepanação sob baixas fluências. Micrografias eletrônicas de seções retas transversais comprovaram que estas deformações muito se assemelham a morfologia de “barril” e sucintamente estão relacionadas com o plasma interior formado pela complexa eliminação de material e por múltiplas reflexões proporcionadas pelas paredes internas das microperfurações.

Finalmente, análises de espectroscopia micro-Raman no entorno dos micro-orifícios em silício cristalino indicaram a ausência de tensões induzidas e evidências de possíveis transições cristalinas entre a fase cúbica do diamante (Si-I) e hexagonal compacta (Si-IV) para ambos os métodos de perfuração. Segundo vários trabalhos encontrados na literatura, estes resultados muito se assemelham a processos de microusinagem com lasers ultra-curtos ou radiações com comprimentos de onda compreendidos na região ultravioleta do espectro eletromagnético. Isto comprova a viabilidade de radiações visíveis em processos de microusinagem com lasers nanopulsados com respeito à integridade microestrutural do material.

De maneira geral este trabalho buscou demonstrar a eficiência e precisão de duas técnicas distintas de microperfuração em materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos através do emprego de um único aparato óptico, compacto e viável. Além disso, contribui para o entendimento do processo de ablação por lasers

nanopulsados e sua viabilidade quando da utilização de radiação visível; esta pouco explorada pelo meio científico.

Como proposta para trabalhos futuros sugere-se a adição de um polarizador circular e um expensor de feixes ao sistema óptico aqui desenvolvido. Isto aumentaria a qualidade óptica e o diâmetro do feixe de entrada, respectivamente, resultando em microperfurações com diâmetros ainda mais reduzidos e precisos. A adaptação de uma mesa X-Y-Z automatizada ao sistema também seria de grande utilidade em estudos de cortes e gravações de materiais. Além disso, propõe-se analisar o comportamento do processo de ablação e sua influência na eficiência e precisão de microperfuração em outros materiais de engenharia, tais como compósitos e ligas metálicas.

Capítulo 5

Referências Bibliográficas

1. PORTO, A. J. V. Usinagem de ultraprecisão. Editora Rima, Fapesp, 2004.
2. MAILLET, H. O laser: princípios e técnicas de aplicação. Ed. Manole, (1987).
3. GOWER, M. C. Industrial applications of laser micromachining. *Opt Exp.* **7** (2) 50-5. (2000).
4. YEO, C. Y., TAM, S. C., JANA, S. L., MICHAEL, W. S. A Technical review of the laser drilling of aerospace materials. *J. Mat. Proc. Tech.* **42** (1) 15-49 (1994).
5. NEDIALKOV, N. N., IMAMOVA, S. E., ATANASOV, P. A. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 638-643 (2004).
6. STRAßL, M., KOPECEK, H., WEINROTTER, M., BÄCKER, A., AL-JANABI, A.H., WIEGER, V., WINTER, E. Novel applications of short and ultra-short pulses. *Appl. Surf. Sci.* **247**, 561-70 (2005).
7. NG, G. K. L., LI, L. Repeatability characteristics of laser percussion drilling of stainless-steel sheets. *Opt. Laser Eng.* **39**, 25-33 (2003).
8. KNOWLES, M. R. H., RUTTERFORD, G., KARNAKIS, D., FERGUSON, A. Micro-machining of metals, ceramics, silicon and polymers using nanosecond lasers. Oxford Laser Ltd. (2002).
9. NARASIMHAM, K. V. Laser materials and industrial applications of lasers, ONU – *Advanced in Materials Technology Monitor*, **1** (4), 1-22 (1994).

10. STEEN, W. M., Laser material processing — an overview, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **5**:S3-S7. (2003).
11. WEBB, R., Thermal modeling of laser materials interaction, *Proc. SPIE*, **668**:112-115, (1986).
12. BASS, M. Laser materials processing. Noth-Holland Publishing Company 4-5 (1983).
13. ARAÚJO, J. A., Influência da texturização por laser Nd:YAG no comportamento tribológico de um recobrimento de cromo eletro-depositado em aço carbono. Dissertação de Mestrado, UFOP, (2002).
14. EASTHAM, D. A. Atomic physics of lasers. London, Taylor & Francis, (1989).
15. READY, J. F. Industrial applications of lasers. Academic Press, (1978).
16. BRITO CRUZ, C. H. Fenômenos ultra-rápidos. VII Escola Jorge André Swieca: Óptica Quântica e Óptica Não-Linear, Recife (2000).
17. KAMINOW, I. P., SIEGMAN, A. E. Laser devices and applications. New York: IEEE Press, 14-18 (1973).
18. GEUSIC, J. E., LEVINSTEIN, J. H., RUBIN, J. J., SINGH, S., VAN VITERT, L. G. The nonlinear optical properties of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. *Appl. Phys. Lett.* **11**, 269-271 (1967).
19. FAN, Y. X., ECKARDT, R. C., BYER, R. L., CHEN, C. T., JIANG, A. D. Barium borate optical parametric oscillator. *IEEE J. Quantum Electron*, v. **25** (6) pp. 1196-1199 (1989).
20. Manual do Laser SL400 Series Pulsed Nd:YAG Laser, Spectron Laser Systems (1996).
21. ZENG, X., MAO, X. L., GREIF, R., RUSSO, R. E. Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon. *Appl. Phys. A*, **80**, 237-241 (2005).
22. BREACH, F., CROSS, L. Optical micromission stimulated by a ruby maser. *Appl. Spectrosc.* **16**, 59 (1962).
23. LINLOR, W. I. Plasmas produced by laser bursts. *Bull. Am. Phys. Soc.* **7**, 440 (1962).
24. HONIG, R. E., WOOLSTON, J. R. Laser-induced emission of electrons, ions and neutral atoms from solid surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **2**, 138 (1963).

25. MURAY, J. F. Photoelectric effect induced by high-intensity laser light beam from quartz and borosilicate glass. *Bull. Am. Phys. Soc.* **8**, 77 (1963).
26. READY, J. F. Development of plume of material vaporized by giant-pulse laser. *Appl. Phys. Lett.* **3**, 11 (1963).
27. ROSAN, R. C., HEALY, M. K., McNARY, Jr., W. F. Spectroscopic ultramicroanalysis with a laser. *Science* **142**, 236 (1963).
28. HOWE, J. A. Observations on the maser-induced graphite jet. *J. Chem. Phys.* **39**, 1362 (1963).
29. BERKOWITZ, J., CHUPKA, W. A. Mass spectrometric study of vapor ejected from graphite and other solids by focused laser beams. *J. Chem. Phys.* **40**, 2735 (1964).
30. BASOV, N. G., KROKHIM, O. N. Conditions for heating up of plasma by the radiation from an optical generator. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **46**, 171 (1964) [Sov. Phys. *JETP* **19**, 123 (1964)].
31. EHLER, A. W., WEISSLER, G. L. Vacuum ultraviolet radiation from plasmas formed by a laser on metal surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **8**, 89 (1966).
32. LANGER, P., TONON, G., FLOUX, F., DUCAUZE, A. Laser-induced emission of electrons, ions and X-rays from solid targets. *IEEE QE2*, 499 (1966).
33. BASOV, N. G., KRUIKOV, P. G., ZAKHAROV, S. D., SENATSKII, Y. V., TCHEKALIN, S. V. Experiments on the observation of neutron emission at the focus of the high-power laser radiation on the lithium deuterite surface. *IEEE J. Quant. Electron.* **QE4**, 864 (1968).
34. SMITH, H. M., TURNER, A. F. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Appl. Optics* **4**, 147 (1965).
35. READY, J. F. Effects of high-power laser radiation. Academic Press, New York, (1991).
36. MILLER, J. C., HAGLUND, R. F. Laser ablation and desorption. V. 30, Academic Press (1998).
37. DULEY, W. W. Laser processing and analysis of materials. New York : Plenum Press, (1983).
38. VON ALLMEN, M. Laser-beam interactions with materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987).

39. ZAITSEV-ZOTOV, S. V., MARTYNYUK, A. N., PROTASOV, N. E. Superconductivity of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ films prepared by laser evaporation method. *Sov. Phys. Solid State*. **25**, 100 (1983).
40. DIJKKAMP, D., VENKATESAN, T., WU, X. D., SHAHEEN, S. A., JISWARI, N., MIN-LEE, Y. H., McLEAN, W. L., CROFT, M. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619 (1987).
41. WU, X. D., DIJKKAMP, D., OGALE, S. B., INAM, A., CHASE, E. W., MICELI, P. F., CHANG, C. C., TARASCON, J. M., VENKATESAN, T. Epitaxial ordering of oxide superconductor thin films on (100) SrTiO_3 prepared by pulsed laser evaporation. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 861 (1987).
42. CHRISEY, D. B., HUBLER, G. K. Pulsed laser deposition of thin films. John Wiley & Sons, New York, (1994).
43. GOWER, M. C. Industrial applications of pulsed lasers to materials microprocessing. SPIE's Symposium on "High Power Laser Ablation", Santa Fe, New Mexico, USA, (1998).
44. CHICHKOV, B. N., MOMMA, C., NOLTE, S., VON ALVENSLEBEN, F., TÜNNERMANN, A. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A*. **63**, 109-115 (1996).
45. CHANG, J. J., WARNER, B. E. Laser-plasma interaction during visible-laser ablation of methods. *Appl. Phys. Lett.* **69** (4), 473-475 (1996).
46. SONG, K. H., XU, X. Explosive phase transformation in excimer laser ablation. *Appl. Surf. Sci.* **127-129**, 111-116 (1998).
47. YAO, Y. L., CHEN, H., ZHANG, W. Time scale effects in laser material removal: a review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **26**, 598-608, (2005).
48. RUSSO, R. E., MAO, X., MAO, S. S. The physics of laser ablation in microchemical analysis. *Anal. Chem.* **74**, 70-77 (2002).
49. KÖRNER, C., MAYERHOFER, R., HARTMANN, M., BERGMANN, H. W. Physical and material aspects in using visible laser pulses of nanosecond duration for ablation. *Appl. Phys. A*. **63**, 123-131 (1996).
50. TUNNA, L., KEARNS, A., O'NEILL, W., SUTCLIFFE, C. J. Micromachining of copper using Nd:YAG laser radiation at 1064, 532, and 355 nm wavelengths. *Optics & Laser Technology*. **33**, 135-143, (2001).

51. VON DER LINDE, D., SOKOLOWSKI-TINTEN, K. The physical mechanisms of short-pulse laser ablation. *Appl. Surf. Sci.* **154-155**, 1-10 (2000).
52. BOGAERTS, A., CHEN, Z., GIJBELS, RENAAT, VERTES, A. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? *Spectr. Acta Part B* **58**, 1867–1893, (2003).
53. MIOTELLO, A., KELLY, R. Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3535 (1995).
54. KELLY, R., MIOTELLO, A. Comments on explosive mechanisms of laser sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **96-98**, 205 (1996).
55. AMORUSO, S., BRUZZESE, R., SPINELLI, N., VELOTTA, R. Characterization of laser-ablation plasmas. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, R131–R172, (1999).
56. LIMA, M. S. F. Interação entre feixes lasers e materiais. Resumo de Processamento Laser de Materiais. CTA/ITA (2004).
57. ZILIO, S. F. Óptica moderna: fundamentos e aplicações. IFSC, USP pp. 65 (2004).
58. STOIAN, R., ASHKENASI, D., ROSENFELD, A., CAMPBELL, E. E. B. Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al_2O_3 . *Phys. Rev. B* **62**, 13167 (2000).
59. BRYGO, F., DUTOUQUET, Ch., Le GUERN, F., OLTRA, R., SEMEROK, A., WEULERSSE, J. M. Laser fluence, repetition rate and pulse duration effects on paint ablation. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 2131 (2006).
60. ZHIGILEI, L. V., GARRISON, B. J. Solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes. *J. Appl. Phys.* **88** (3) 1281 (2000).
61. BÄUERLE, D. Laser processing and chemistry. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (2000).
62. DYER, P. E. Photochemical processing of materials. Academic Press, London, (1992).
63. SRINIVASAN, R., BRAREN, B. Ultraviolet laser ablation of organic polymers. *Chem. Rev.* **89**, 1303 (1989).
64. ANDREW, J. E., DYER, P. E., FORSTER, D., KEY, P. H. Direct etching of polymeric materials using a XeCl laser. *Appl. Phys. Lett.* **43** (8) 717 (1983).

65. SRINIVASAN, R., BRAREN, B. Ablative photodecomposition of polymer films by pulsed far-ultraviolet (193 nm) laser radiation: dependence of etch depth on experimental conditions. *J. Pol. Sci.* **22** (10) 2601 (1984).
66. SCHMIDT, H., IHLEMANN, J., WOLFF-ROTTKE, B., LUTHER, K., TROE, J. Ultraviolet laser ablation of polymers: spot size, pulse duration and plume attenuation effects explained. *J. Appl. Phys.* **83** (10) 5458 (1998).
67. DULEY, W. W. Laser welding. Wiley, New York, NY. (1999).
68. PRYPUTNIEWICZ, R. J., Thermodynamics of microsystems. Tese de Doutorado. Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, Inglaterra, (2004).
69. HAN, W. Computational and experimental investigations of laser drilling and welding for microelectronic packaging. Tese de Doutorado. Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, Inglaterra, (2004).
70. READY, J. F. LIA Handbook of laser materials processing. Laser Institute of America. Magnolia Publishing, Inc. (2001).
71. PRESS, S., DEMCHUK, A., STUKE, M. Sub-picosecond UV laser ablation of metals. *Appl. Phys. A* **61**, 33 (1995).
72. IHLEMANN, J., SCHOLL, A., SCHMIDT, H., WOLFF-ROTTKE, B. Nanosecond and femtosecond excimer-laser ablation of oxide ceramics. *Appl. Phys. A*. **60**, 411 (1995).
73. YAO, Y. L., CHEN, H., ZHANG, W. Time scale effects in laser material removal: a review. *Int J. Manuf. Technol.* **26**, 598 (2005).
74. BANKS, P. S., FEIT, M. D., RUBENCHIK, A. M., STUART, B. C., PERRY, M. D. Material effects in ultra-short pulse laser drilling of metals. *Appl. Phys. A*. **69**, S377 (1999).
75. SHIRK, M. D., MOLIAN, P. A. A review of ultrashort pulsed laser ablation of materials. *J. Laser Appl.* **10** (1), 18-28 (1998).
76. LIMA, M. S. F. Resumo de usinagem a laser: corte e furação com feixes de alta energia CTA/ITA (2004).
77. LIMA, F. A. F. Dessorção induzida por laser em insulina, carbono e haletos alcalinos. Tese de Doutorado. PUC-RJ (2006).
78. CORKUM, P. B., BRUNEL, F., SHERMAN, N. K., SRINIVASAN-RAO, T. Thermal response of metals to ultrashort-pulse laser excitation. *Phys. Rev. Lett.* **61** (25), 2886-2889 (1988).

79. WELLERSHOLFF, S. S., HOHLFELD, J., GÜDDE, J., MATTHIAS, E. The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals. *Appl. Phys. A*. **69**, S99-S107 (1999).
80. POWELL, J. CO₂ laser cutting. Springer, Berlin Heidelberg New York, (1993).
81. BOLLE, M., LOZARE, S., LE BLANC, M., WILMES, A. Submicron periodic structures produced on polymer surfaces with polarized excimer laser ultraviolet radiation. *Appl. Phys. Lett.* **60** (6), 674 (1992).
82. DAUSINGER, F., HELMUT, H., KONOV, V. Micro-machining with ultrashort laser pulses: from basic understanding to technical applications. *Proc. SPIE*, **5147**, 106-115 (2003).
83. ROSSI, W., JÚNIOR, N. D. V., BERRETA, J. R., ALMEIDA, I. A., MORATO, S. P. Quando o laser Nd:YAG pode ser mais interessante. *Revista Máquinas e Metais*. Janeiro 112-125 (2004).
84. MALISKA, A. M. Apostila: Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. UFSC (2002).
85. RUSELOWSKI, J. M. Laser selection for drilling. *Proc. SPIE*, 744:106-123 (1987).
86. MOMMA, C., NOLTE, S., KAMLAGE, G., VON ALVENSLEBEN, F., TÜNNERMANN, A. Beam delivery of femtosecond laser radiation by diffractive optical elements. *Appl. Phys. A* **67** 517-520 (1998).
87. SANTOS, R. B. Microperfuração com laser pulsado. Dissertação de Mestrado. IPEN/USP (2001).
88. CHEN, T. C., DARLING, R. B. Parametric studies on pulsed near ultraviolet frequency tripled Nd:YAG laser micromachining of sapphire and silicon. *J. Mat. Proc. Tech.* **169**, 214-218 (2005).
89. AMER, M. S., DOSSER, L., LECLAIR, S., MAGUIRE, J. F. Induced stresses and structural changes in silicon wafers as a result of laser micro-machining. *Appl. Surf. Sci.* **187**, 291-96 (2002).
90. AMER, M. S., EL-ASHRY, M. A., DOSSER, L. R., HIX, K. E., MAGUIRE, J. F., IRWIN, B. Femtosecond versus nanosecond laser machining: comparison of induced stresses and structural changes in silicon wafers. *Appl. Surf. Sci.* **242**, 162-67 (2005).

91. SILVA, H. A. T. Monitoramento do torneamento de ultraprecisão de materiais frágeis. Tese de Doutorado, EESC/USP (2003).
92. CRAIN, J., ACKLAND, G. J., MACLEAN, J. R., PILTZ, R. O., HATTON, P. D., PAWLEY, G. S. Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon. *Phys. Rev. B.* **50**, 13043-6 (1994).
93. WEILL, G., MANSOT, J. L., SAGON, G., CARLONE, C., BESSON, J. M. Characterization of Si III and Si IV, metastable forms of silicon at ambient pressure. *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 280-2 (1989).
94. ZHAO, X. S., BUEHLER, F., SITES, J. R., SPAIN, I. L. New metastable phases of silicon. *Solid State Commum.* **59 (10)**, 679-82 (1986).
95. JASINEVICIUS, R. G. Influência da transição de fase sobre os limites de ductilidade observados no torneamento de ultraprecisão do silício monocristalino. Tese de Doutorado. EESC/USP, 173p. (1998).
96. GOGOTSI, Y., BAEK, C., KIRSCHT, F. Raman microspectroscopy study of processing-induced phase transformations and residual stress in silicon. *Semicond. Sci Technol.* **14**, 936-44 (1999).
97. VINHAS, G. M., SOUTO-MAIOR, R. M., ALMEIDA, Y. M. B. Estudo de propriedades de PVC modificado com grupos alquila e benzila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, nº 3, p. 207-211 (2005).
98. PIVA, A. M., NETO, M. B., WIEBECK, H. A reciclagem do PVC no Brasil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **4**, 195-200 (1999).
99. GOWER, M. C. Excimer lasers for surgery and biomedical fabrication. *Nanotechnology in Medicine and the Biosciences*. Eds. R R H Coombs & D W Robinson, Gordon & Breach (1996).
100. HAUER, M. R. Laser ablation of polymers studied by time resolved methods. Tese de Doutorado. Swiss Federal Institute of Technology Zurich. 177p. (2004).
101. BRAUN, D., BEZDADEA, E. 'Theory of degradation and stabilization' in *Encyclopedia of PVC*, 2nd Ed., Vol I. and Supplement, pp. 2-5, Marcel Dekker, Inc. New York (1989).
102. PHYSTAY, M. C., POWER, J. F. Photothermal imaging in dehydrochlorination in Poly(Vinyl Chloride) Films. *Pol. Eng. and Sci.* **36 (5)** 685-702 (1996).
103. LAZARE, S., GRANIER, V. Ultraviolet Laser Photoablation of Polymers. *J. Laser Chem.* **10**, 25 (1989).

104. <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e01330.html>
105. KO, S. L., LEE, J. K. Analysis of burr formation in drilling with a new-concept drill. *J. Mater Process Technol* **113**, 392–398 (2001).
106. SAUNDERS, L. K. L. A finite element model of exit burrs for drilling of metals. *Finite Elem Anal Des* **40**:139–158 (2003).
107. CORFE, A. G. Laser Drilling of Aero Engine Components. *Procedins of the 1st International conference on Lasers in Manufacturing*. Brighton, East Sussex. 31-40 (1983).
108. TUNNA, L., O'NEILL, W., KHAN, A., SUTCLIFFE, C. Analysis of micro drilled holes through aluminium for micro-manufacturing applications. *Optics and Laser in Engineering*. **43**, 937-950 (2005).
109. TAN, B. Deep micro hole drilling in a silicon substrate using multi-burst of nanosecond UV laser pulses. *J. Micromech. Microeng.* **16**, 109-12 (2006).
110. ZENG, X., MAO, S. S., LIU, C., MAO X., GREIF, R., RUSSO, R. E. Plasma diagnostics during laser ablation in a cavity. *Spectrochim. Acta B*. **58**, 867-77 (2003).
111. GUPTA, A., BRAREN, B., CASEY, K. G., HUSSEY, B. W., KELLY, R. Direct imaging of the fragments produced during excimer laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1302-4 (1991).
112. MACIELL, A. P., LEITE, E. R., LONGO, E, VARELA, J. A. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. *Cerâmica*. **51**, 52-7 (2005).
113. HOCKIN, H. K. X., JAHANMIR, S. Microfracture and material removal in scratching of alumina. *J. Mater. Sci.* **30**, 2235-47 (1995).
114. RAJURKAR, K. P., WANG, Z. Y., KUPPATTAN, A. Micro removal of ceramic material (Al_2O_3) in the precision ultrasonic machining. *Prec. Eng.* **23**, 73-8 (1999).
115. LEE, D. G., LEE, H. G., KIM, P. J., BANG, K. G. Micro-drilling of alumina green bodies with diamond grit abrasive micro-drills. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **43**, 551-8 (2003).
116. PARASKEVOPOULOS, G., SINGLETON, D., IRWIN, R., TAYLOR, J. Time-resolved reflectivity as a probe of the dynamics of laser ablation of organic polymers. *J. Appl. Phys.* **70** (4) 1938-46 (1991).

117. SCHITTENHELM, H., CALLIES, G., STRAUB, A., BERGER, P., HÜGEL, H. Measurements of wavelength-dependent transmission in excimer laser-induced plasma plumes and their interpretation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 418-27 (1998).
118. NEDIALKOV, N. N., ATANASOV, P. A., SAWCZAK, M. SLIWINSKI, G. Ablation of ceramics with ultraviolet, visible and infrared nanosecond laser pulses. *Proc. SPIE*. **5120** 703-8 (2003).
119. ATANASOV, P. A., EUGENIEVA, E. D., NEDIALKOV, N. N. Laser drilling of silicon nitride and alumina ceramics: a numerical and experimental Stud. *J. Appl. Phys.* **89** (4) 2013-6 (2001).
120. ROY, S., MODEST, M. CW laser machining of hard ceramics. Effects of three-dimensional conduction, variable properties and various lasers parameters. *Int. J. Heat Mass Transfer*. **36**, 3515-28 (1993).
121. LUFT, A., FRANZ, U., EMSERMANN, A. A study of thermal and mechanical effects on materials induced by pulsed laser drilling. *Appl. Phys. A*. **63**, 93-101 (1996).
122. KLIMENTOV, S. M., GARNOV, S. V., KONONENKO, T. V., KONOVO, V. I., PIVORAROV, P. A., DAUSINGER, F. High rate deep channel ablative formation by picosecond–nanosecond combined laser pulses. *Appl. Phys. A*. **69** (Suppl.), S633-6 (1999).
123. BELLOSI, A., DAURELIO, G., CHITA, G., SCITI, D., ALLEGRETTI, D., GUERRINI, F. UV laser ablation of alumina ring faces for mechanical seal applications. *Appl. Phys. A* **69** (Suppl.) S539-42 (1999).
124. GEOHEGAN, D. B., PURETZKY, A. A., RADER, D. J., Gas-phase nanoparticle formation and transport during pulsed laser deposition of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-d}$. *Appl. Phys. Lett.* **74** (25) 3788-90 (1999).
125. MARINE, W. PATRONE, L. LUK'YANCHUK, B., SENTIS, M. Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation. *Appl. Surf. Sci.* **154–155**, 345–52 (2000).
126. MENDES M., VILLAR, R. Influence of the processing parameters on the formation and deposition of particles in UV pulsed laser ablation of Al_2O_3 –TiC ceramics. *Appl. Surf. Sci.* **217**, 149-62 (2003).

127. MIYAMOTO, I., OOIE, T. HIROTA, Y., MARUO, H. Mechanism of laser ablation - ablation process and debris formation, *Proc. ICALEO* **93**, 1–11, (1993).
128. KÜPER, S., BRANNON, J. Ambient gas effects on debris formed during KrF laser ablation of polyimide. *Appl. Phys. Lett.* **60** (13), 1633-35 (1992).
129. BRAILOVSKY, A. B., GAPONOV, S. V., LUCHIN, V. I. Mechanisms of melt droplets and solid-particle ejection from a target surface by pulsed laser action. *Appl. Phys. A* **61**, 81-6 (1995).
130. CHEN, L., CHRISEY, D. B., HUBLER, G. K. Pulsed laser deposition of thin films, Wiley, New York, pp. 168-98 (1994).
131. YOO, J. H., JEONG, S. H., MAO, X. L., RUSSO, R. E. Evidence for phase-explosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon. *Appl. Phys. Lett.* **76** (6), 783-5 (2000).
132. XU, X., SONG, K. Interface kinetics during pulsed laser ablation. *Appl. Phys. A* **69**, S869–S873 (1999).
133. KUDESIA, S. S., RODDEN, W. S. O., HAND, D. P., SOLANA, P., JONES, J. D. C. Suitability of laser drilling models containing melt eject mechanisms. *Proceedings of the Laser Materials Processing Conference, ICALEO 2000*, Dearborn, Michigan, USA, **2-5**, pp. B68–B77 (2000).
134. SEIFERT, N., BETZ, G. Computer simulations of laser-induced ejection of droplets. *Appl. Surf. Sci.* **133**, 189-94 (1998).
135. KLOSE, S., ARENHOLZ, E., HEITZ, J., BAÜERLE, D. Laser-induced dendritic structures on PET (Polyethylene-terephthalate): the importance of redeposited ablation products. *Appl. Phys. A* **69** (Suppl.), S487-90 (1999).
136. DYER, P. E., JENKINS, S. D., SIDHU, J. Development and origin of conical structures on XeCl laser ablated polyimide. *Appl. Phys. Lett.* **49** (8), 453–455 (1986).

Apêndice A

Publicações e Títulos

1. FOSSA, J. S., ANDREETA, M. R. B., RONCON, M. R., HERNANDES, A. C. Padrões de micro-perfurações a laser em monocristais de silício. *VII Encontro Nacional da SBCC – Paraty/RJ*, (2007).
2. FOSSA, J. S., HERNANDES, A. C., OLIVEIRA, L. N. C. USP de São Carlos desenvolve sistema de microperfuração a laser com alta precisão. *Revista Corte & Conformação de Metais*, p. 8 - 8, 05 dez. (2006).
3. FOSSA, J. S., HERNANDES, A. C., CHIMIRRI, R. USP cria Sistema Óptico de Microperfuração. *Jornal Primeira Página*, São Carlos/SP, p. 5 - 5, 24 set. (2006).
4. FOSSA, J. S., HERNANDES, A. C. CMDMC desenvolve sistema óptico para microperfuração de materiais. *Jornal O Imparcial*, Araraquara/SP, p. 13 - 13, 21 jul. (2006).
5. FOSSA, J. S., HERNANDES, A. C. Microperfuração por Percussão e Trepanação por Laser Nanopulsado de Nd:YAG. *IX Simpósio em Ciências e Engenharia de Materiais*, São Carlos, (2006).

6. FOSSA, J. S., SAGGIORO, B. Z., HERNANDES, A. C. Microperfurações e Texturas Superficiais utilizando Laser Pulsado de Nd:YAG. *XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*. São Lourenço/MG, (2006).
7. <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010170061003>. Brasil já Possui Tecnologia para Fazer Microfuros a Laser, (2006).
8. Menção Honrosa, Câmara Municipal de São Carlos/SP pelo trabalho: USP cria Sistema Óptico de Microperfuração, (2006).
9. FOSSA, J. S., HERNANDES, A. C. Microperfuração e Textura Superficial de Superfícies Metálicas e Semicondutoras Utilizando Laser de Pulso Curto. *VIII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais*. São Carlos/SP, (2005).