



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Determinação da dependência temporal dos parâmetros de ablação
por pulsos ultracurtos de sólidos não-metálicos pela técnica D-Scan**

GILBERTO ANDRÉ DOS SANTOS ROCHA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear de Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Determinação da dependência temporal dos parâmetros de ablação
por pulsos ultracurtos de sólidos não-metálicos pela técnica D-Scan**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

GILBERTO ANDRÉ DOS SANTOS ROCHA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear de Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

ANDRE DOS SANTOS ROCHA, G. ***Determinação da dependência temporal dos parâmetros de ablação por pulsos ultracurtos de sólidos não-metálicos pela técnica D-Scan.*** 2019. 87 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Andre dos Santos Rocha, Gilberto
Determinação da dependência temporal dos parâmetros de
ablação por pulsos ultracurtos de sólidos não-metálicos pela
técnica D-Scan / Gilberto Andre dos Santos Rocha; orientador
Ricardo Elgul Samad. -- São Paulo, 2019.
87 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. D-Scan. 2. Femtossegundos. 3. Processos de
Microfabricação. 4. Chirped Pulse Amplification CPA. 5.
Ablação de materiais não-metálicos. I. Elgul Samad, Ricardo,
orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Gilberto André dos Santos Rocha

Título: Determinação da dependência temporal dos parâmetros de ablação por pulsos ultracurtos de sólidos não-metálicos pela técnica D-Scan

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Aos meus filhos Rui e Ângela por me ensinarem o que é o amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao *Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad*, primeiramente pela orientação intelectual e científica, mas também pela amizade, paciência, por cada palavra de incentivo e por acreditar na realização deste trabalho.

Ao *Instituto de Física da Universidade de São Paulo* pela minha formação como Físico Licenciado que possibilitou a oportunidade do grau de Mestre em Ciências.

À *CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)* pela bolsa de mestrado cedida a mim nestes 24 meses.

Ao *IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)* pelo espaço e pela possibilidade da execução deste projeto de Mestrado.

Ao *Prof. Dr. Horácio Matias Linhares*, mentor desde os tempos de cursinho pré-vestibular, por apresentar o CLA (Centro de Laser e Aplicações) do IPEN a mim, pelas várias palavras amigas e por seu carinho intenso pela minha família.

Ao *Prof. Dr. Wagner de Rossi* com quem tive o privilégio de realizar minha iniciação científica no CLA e pelas primeiras orientações sobre o fazer científico e acadêmico.

Aos meus companheiros de laboratório *Ma. Andréia de Araújo Almeida* e *Me. Armando Valter Felício Zuffi* com os quais tive a oportunidade realizar experimentos e tarefas cotidianas que me foram muito importantes para ampliação do conhecimento e pelos momentos de conversa descontraída.

Aos *Profs. Drs. Anderson Zanardi de Freitas, Denise Maria Zezell, Eduardo Landulfo, Marcus Paulo Raele, Martha Simões Ribeiro, Niklaus Ursus Wetter, Sonia Licia Baldochi, Nilson Vieira Dias Júnior* do Centro de Lasers e Aplicações por todas as palavras de incentivo e por todo aprendizado que permeia este trabalho.

Ao pessoal do quadro técnico, *José Tort, Vera, Marcos Scapin, Marcão* e *Paulinho* por todo auxílio prestado.

À *Sueli Tavares* pelo apoio na secretaria, à *dona Marta na copa*, e a equipe terceirizada responsáveis por estarmos em um ambiente sempre limpo e agradável – isso faz toda a diferença.

Aos amigos bolsistas e ex-bolsistas do CLA *Alexander, Allan, Amauri, Camila, Carol, Cássia, Cássio, Cláudia, Diego, Fábio, Fernanda, Fernando, Gregori, Jonatan, Lucas, Marcio, Marilyn, Nielsen, Noé, Pedro, Priscila, Puig, Saulo, Tania e Tiago* pelo companheirismo e amizade e por tornarem meus dias mais agradáveis.

À minha esposa *Gisely Cristina dos Santos Rocha*, companheira na profissão e na vida, aos meus pais *Ana Maria Martins da Rocha* e *Joseval André da Rocha* (in memoriam), de quem sinto muito orgulho por suas histórias de luta e de vida, e aos meus cinco irmãos amados *Adriana, Ricardo, Fabiana, Juliana e Leandro* e ao meu sobrinho *Igor*, que sempre me fazem lembrar os motivos das minhas lutas.

Aos meus filhos *Rui dos Santos Rocha* e *Ângela dos Santos Rocha* que me ensinam diariamente o que são as coisas importantes na vida. Espero um dia poder inspirá-los tanto quanto me inspiram.

Aos meus amigos de graduação no Instituto de Física da Universidade de São Paulo que sempre estiveram ao meu lado nos últimos 10 anos – não somente nos momentos de descontração, mas também nos momentos de angústia e aflição – sempre com palavras de incentivo: *André (Judas), Bruno (Putim), Clístines (Clistboy), Fábio (Fabinho), Guilherme (Denardi), Luiz Henrique (Jesus), Talita (Japinha), Thiago (Finlândia), Victor (Vitão)*. A estrada foi longa mas chegamos ao fim.

Aos colegas *Valdir* da copiadora do Instituto de Física e Prof *Alexandre* da E.E. *Sidrônia Nunes Pires* pela excelente amizade, por todas as palavras de apoio e pelos momentos de conversas descontraídas.

Enfim, a todos que me acompanharam nos últimos anos e que acreditaram em mim, ***o meu muito obrigado!***

“Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes”
“Isaac Newton”

RESUMO

ROCHA. G. A. Determinação da dependência temporal dos parâmetros de ablação por pulsos ultracurtos de sólidos não-metálicos pela técnica D-Scan. 2019. 87 páginas. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Este trabalho consiste no estudo e determinação do limiar de ablação de amostras sólidas não-metálicas por pulsos laser ultracurtos, verificando a sua dependência com a duração dos pulsos e sua dispersão. Para a determinação dos limiares de ablação foi utilizada a técnica do D-Scan (*Diagonal-Scan*), desenvolvida pelos pesquisadores do Centro de Laser e Aplicações (CLA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), que consiste na movimentação diagonal da amostra através da cintura de um feixe gaussiano focalizado. Em cada amostra e para cada duração temporal foi determinada a dependência do limiar de ablação com a sobreposição dos pulsos, com o objetivo de determinar os parâmetros de ablação destes sólidos, que são sua fluência limiar de ablação para um único pulso e para um grande número de pulsos (infinitos), além do fator de incubação, que quantifica a formação de defeitos que modificam os valores dos limiares. Foram utilizadas amostras dielétricas de vidro borossilicato (BK7), safira (Al_2O_3), sílica fundida (SiO_2), fluoreto de cálcio (CaF_2), fluoreto de bário (BaF_2), fluoreto de magnésio (MgF_2), seleneto de zinco (ZnSe), e os semicondutores silício (Si) e germânio (Ge). Os materiais foram selecionados em função da energia de seus *bandgaps*, objetivando analisar a influência deste parâmetro na ablação por pulsos ultracurtos. Observamos que os limiares de ablação aumentam com o crescimento do *bandgap* dos materiais e com a duração dos pulsos, porém sem exibir dependência com a dispersão destes. Também determinamos que o acúmulo de defeitos nos materiais cresce com a duração do pulso e com a energia do *bandgap*, nos levando à hipótese que quanto mais fluência a ablação requer para ocorrer, maior a sobra de energia no material, que acaba sendo redistribuída para a criação de defeitos.

Palavras-chave: D-Scan; femtossegundos; processos de microfabricação; chirped pulse amplification CPA; ablação de materiais não-metálicos.

ABSTRACT

ROCHA, G. A. Determination of the temporal dependence of ablation parameters by ultrashort pulses in non-metallic solids by the D-Scan technique. 2019. 87 pages. Dissertation (Master of Science) - Nuclear and Energy Research Institute, University of São Paulo, São Paulo, 2019.

This work deals with the study and determination of the ablation threshold of non-metallic solid samples by ultrashort laser pulses, verifying its dependence on the pulses duration and dispersion. To determine the ablation thresholds, the D-Scan (Diagonal-Scan) technique, which was developed by the researchers from the Center for Lasers and Applications (CLA) at the Institute of Energy and Nuclear Research (IPEN-CNEN/SP), was used. This technique consists in moving the sample under study diagonally across the waist of a focused Gaussian beam. For each sample and for each time duration, the ablation threshold dependence on the pulses superposition was measured in order to determine the ablation parameters of these solids, which are their ablation threshold fluency for a single pulse and for a large number of pulses (infinite), plus the incubation factor, which quantifies the formation of defects that modify the threshold values. Dielectric samples of borosilicate glass (BK7), sapphire (Al_2O_3), fused silica (SiO_2), calcium fluoride (CaF_2), barium fluoride (BaF_2), magnesium fluoride (MgF_2) zinc selenide (ZnSe), and silicon (Si) and germanium (Ge) semiconductors were used. The materials were selected according to their bandgap energy, aiming to analyze the influence of this parameter on the ablation by ultrashort pulses. We observed that the ablation thresholds increase with the material bandgap and with the pulse duration, but do not show a clear dependence on their dispersion. We also determined that the buildup of defects in materials increases with pulse duration and bandgap energy, leading us to the hypothesis that the more fluence the ablation requires to occur, the greater the energy surplus in the material, which eventually redistributes to the creation of defects.

Key words: D-Scan; femtosecond; microfabrication process; chirped pulse amplification; ablation on non-metallics materials.

LISTAS DE TABELAS

<i>Tabela 1. Valores de bandgap (eV) dos materiais semicondutores e dielétricos cujos limiares de ablação foram determinados.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 2 Parâmetros de ablação para amostra de BK7 por pulsos laser ultracurtos. Destaques para taxa de repetição (f em Hz), velocidade longitudinal (v, em mm/s) e largura do traço D-Scan (2ρmax em μm) utilizadas para determinação da sobreposição de pulsos (N). Fonte: Próprio autor</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 3. Posição relativa do micrômetro do compressor, dispersões geradas e durações temporais dos pulsos utilizados no BK7. Fonte: Próprio autor</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 4. Fluência limiar de ablação para pulso único $F_{th,1}$ dos materiais Si, ZnSe, Ge, BK7, BaF₂, Al₂O₃, SiO₂, CaF₂, e MgF₂ para as larguras temporais de 29, 32, 55, 82 e 96 femtossegundos. As larguras temporais contendo dispersão positiva são notadas pelo símbolo fs⁺ e contendo dispersão negativa pelo símbolo fs⁻. Fonte: Próprio autor.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 5. Fluência limiar de ablação para saturação único $F_{th,∞}$ dos materiais Si, ZnSe, Ge, BK7, BaF₂, Al₂O₃, SiO₂, CaF₂, e MgF₂ para as larguras temporais de 29, 32, 55,82 e 96 femtossegundos. As larguras temporais contendo dispersão positiva são notadas pelo símbolo fs⁺ e contendo dispersão negativa pelo símbolo fs⁻. Fonte: Próprio autor.</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 6. Parâmetros de Incubação k dos materiais Si, ZnSe, Ge, BK7, BaF₂, Al₂O₃, SiO₂, CaF₂, e MgF₂ para as larguras temporais de 29, 32, 55,82 e 96 femtossegundos. As larguras temporais contendo dispersão positiva são notadas pelo símbolo fs⁺ e contendo dispersão negativa pelo símbolo fs⁻.</i>	<i>66</i>

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema de funcionamento da técnica CPA: 1. Pulso ultracurto gerado; 2. Pulso alargado temporalmente; 3. Amplificação da energia do pulso; 4. Pulso comprimido temporalmente.**
Fonte: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/10>. Adaptado 22
- Figura 2. Simulação da propagação, na direção z, de um pulso gaussiano através de um meio dispersivo não-absorvente. O pulso é alargado ao longo do tempo, e sua energia permanece constante.** Fonte: SAMAD, R.E.^[40] 26
- Figura 3. Representação esquemática do campo elétrico de um pulso gaussiano cuja fase possui uma dependência quadrática no tempo.** Fonte: SAMAD, R. E.^[40] 27
- Figura 4. Partes real (índice de refração, linha contínua) e imaginária (absorção, linha tracejada) da raiz quadrada da constante dielétrica no modelo de Drude. O índice de refração apresenta dispersão anômala (região sombreada) ao redor de uma absorção centrada em λ_0 .** Fonte: SAMAD, R.E.^[40] 29
- Figura 5. Quadrado do diâmetro da região ablacionada por pulsos ultracurtos (100 fs) na superfície da Safira em função da fluência do pulso para um único pulso. A fluência de limiar de ablação é dada pelo ponto de corte da abscissa na função ajustada.** Fonte: R. E. SAMAD et al. ^[35] 34
- Figura 6. Esquema do método D-Scan.** Fonte: Adaptado de R. E. SAMAD et al.^[35] 35
- Figura 7. Perfil teórico ablacionado para $P_0 = 6P_{crit}$. O plano representa a superfície ablacionada da amostra irradiada. As linhas $+wz$ e $-wz$ representam o raio do feixe laser com intensidade $1e2$ da intensidade de pico. As linhas $+pz$ e $-pz$, representam o raio da região de interação do laser.** Fonte: SAMAD, R.E.^[82] 37
- Figura 8. Perfil do D-Scan considerando a influência da intensidade dos demais pulsos gaussianos na formação de ρ_{max} .** Fonte: SAMAD, R.E. et al.^[89] 39
- Figura 9. Representação gráfica da função Teta de Jacobi descrita na Equação 48 (linha contínua vermelha). Representação gráfica do resultado para a Equação 50 (linhas tracejadas). As linhas azuis apresentam o cálculo de N utilizando a Equação 47 no intervalo de $-m$ a m ; onde $m = 1, 10, 100$ e 1000 .** Fonte: MACHADO, L.M. ^[90] 42
- Figura 10 Curva $F_{th} \times N$. Dados obtidos através do método D-Scan para uma amostra de vidro BK7 ablacionada por laser de pulsos ultracurtos com largura temporal de 22,8 fs. Valores de fluência para pulso único $F_{th, 1} = 1, 53 \text{ Jcm}^2$, fluência de saturação $F_{th, \infty} = 0, 45 \text{ Jcm}^2$ e fator de incubação $k = 0, 013$.** Fonte: MACHADO, L.M.^[91] 43
- Figura 11 a) Sistema laser amplificado de Ti:Safira. Em primeiro plano está o oscilador principal (Rainbow), com o amplificador (Femtopower) ao fundo. b) Translador xyz com suporte de amostra e lente focalizadora do feixe laser.** Fonte: Próprio autor. 46
- Figura 12. Interface gráfica do software D-Scan desenvolvido pelos pesquisadores do centro de lasers e aplicações do IPEN contendo os parâmetros de posicionamento e movimentação da amostra (deslocamentos e velocidades) e parâmetros do laser (energia de pulso, taxa de repetição).** Fonte: Próprio autor 47
- Figura 13. Esquema de produção dos traços de D-Scan nas amostras de material dielétrico contento três larguras temporais (Δt). A taxa de repetição f_1 do laser foi de 4000 Hz, a taxa de repetição f_2 de 1000 Hz e a taxa de repetição f_3 de 500 Hz, com separação entre traços de 400 μm .** Fonte: Próprio autor 48
- Figura 14 Princípio de funcionamento do perfilômetro óptico.** Fonte: <https://www.zygo.com>. Adaptado. Fonte: Próprio autor. 50
- Figura 15. Perfil tridimensional de um traço D-Scan ablacionado em uma amostra de BK7 medido através de perfilometria óptica. Dispersão negativa e largura temporal de 95 fs.** Fonte: Próprio autor. 51
- Figura 16. Determinação da região de medição de ρ_{max} . A linha verde corresponde ao marcador de referência responsável pela determinação da visão transversal da região.** Fonte: Próprio autor. 52
- Figura 17. Padronização do método de medição. As linhas roxas representam a largura máxima do lobo ($2\rho_{max}$).** Próprio autor 52
- Figura 18. A) Amostra de BK7 antes do processo de limpeza. B) A mesma amostra após limpeza. No detalhe determinação da região de medição. C) Perfil da amostra antes da limpeza com acetona e com ultrassom. D) Perfil da amostra após limpeza. Antes da limpeza a amostra apresentava**

largura máxima de 49,97 μm e após limpeza essa dimensão é de 52,76 μm . Fonte: Próprio autor. 53

Figura 19. Imagem de microscopia óptica de um conjunto de traços D-Scan apresentando diferentes sobreposições. Fonte: Próprio autor. 54

Figura 20 $F_{th} \times N$ com pontos separados pela taxa de repetição. Pontos produzidos por 1000 Hz fazem a ponte entre os pontos produzidos entre 500 Hz e 4000 Hz. Fonte: Próprio autor 56

Figura 21. Duração temporal dos pulsos ultracurtos em função da posição do micrômetro (posição do par de prismas). Os pontos em destaque apresentam as larguras temporais utilizadas. Fonte: Próprio autor 58

Figura 22. Dependência da fluência de limiar do vidro BK7 com a sobreposição dos pulsos para pulsos de 29.1 fs e dispersão nula. Fonte: Próprio autor 59

Figura 23. Dependência do limiar de ablação do BK7 para diferentes durações temporais dos pulsos, com dispersões positivas e negativas. A) $D > 0$ e $\delta t = 31.7$ fs; B) $D < 0$ e $\delta t = 32.4$ fs; C) $D > 0$ e $\delta t = 57$ fs; D) $D < 0$ e $\delta t = 55$ fs, E) $D > 0$ e $\delta t = 77.9$ fs, F) $D < 0$ e $\delta t = 82.7$ fs, G) $D > 0$ e $\delta t = 97$ fs H) $D < 0$ e $\delta t = 95$ fs Fonte: Próprio autor 60

Figura 24. Dependência dos parâmetros de ablação para pulsos ultracurtos de amostras de BK7 para diferentes durações temporais. Limiar de ablação para pulso único ($F_{th, 1}$); limiar de ablação para infinitos pulsos ($F_{th, \infty}$) e parâmetro de incubação (k). Fonte: Próprio autor. 61

Figura 25. Perfis temporais recuperados de espectrogramas do FROG dos pulsos utilizados. O gráfico superior apresenta o pulso mais curto utilizado, com dispersão nula, e os outros apresentam pares de pulsos de larguras similares e dispersões de sinais contrários. Fonte: Próprio autor. 62

Figura 26. Gráfico de fluência limiar de ablação para pulso único $F_{th, 1}$, saturação $F_{th, \infty}$, e fator de incubação k para os diferentes materiais analisados em função da largura temporal apresentando chirp. As tonalidades das cores indicam o chirp: negativo (claras) e positivo (escuras). Fonte: Próprio autor. 67

Figura 27. Parâmetros de ablação em função do bandgap dos materiais para o pulso de 29,1 fs. Fonte: Próprio autor. 69

LISTAS DE CONSTANTES, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CONSTANTES

c velocidade da luz no vácuo 299792458 m/s

SÍMBOLOS

b	parâmetro confocal	v	velocidade da luz no meio
D_2	dispersão de segunda ordem resultante	v_ϕ	velocidade de fase
E	campo elétrico; campo elétrico incidente	v_g	velocidade de grupo
$E(t)$	campo elétrico resultante do ressonador	w_0	cintura do feixe gaussiano
\mathcal{E}_0	energia de pulso	$w(z)$	raio do feixe gaussiano na posição longitudinal z
I	intensidade do campo eletromagnético	x, y	coordenadas transversais
I_{FROG}	traço FROG	z	coordenada longitudinal
I_0	intensidade de pico	Γ	fator de forma de um pulso com perfil temporal gaussiano
I_p	energia de ionização	$\gamma(z)$	fator de forma de um pulso gaussiano
k	vetor de onda	Δk_q	desbalanço de fase
ℓ	comprimento do ressonador	$\Delta\nu_0$	largura de banda do meio laser no domínio das frequências
M^2	fator de qualidade do feixe laser	$\Delta\omega$	largura de banda
m	ordem do processo multifotônico de ionização	$\Delta\nu$	largura de banda do meio laser no domínio de frequência angular
N	número pulsos sobrepostos	$\delta\omega$	desvio percentual da frequência
N_e	densidade de elétrons livres do meio	ϵ	constante dielétrica
N_{crit}	densidade crítica de elétrons livres no meio	θ	coordenada angular; ângulo de divergência
n	índice de refração; expoente de uma função de ajuste exponencial	λ	comprimento de onda
n_2	índice de refração não-linear	λ_0	comprimento de onda central
n_p	índice de refração do plasma	λ_{CM}	posição do centro de massa do espectro
P	polarização do meio	ρ	densidade de portadores livres
P_L	potência média do laser	Σ_g^E	espectrograma do pulso
r	coordenada radial	σ_I	seção de choque de ionização
T_0	período óptico	τ	atraso relativo entre os pulsos ultracurtos
T_c	período do pulso no ressonador	τ_{AC}	traço de autocorrelação
t	tempo		

τ_p largura temporal (FWHM) do pulso
 τ_{rec} tempo de recombinação dos elétrons com os íons
 ν_m frequências do m-ésimo modo no ressonador
 ν_c frequência característica do ressonador
 Φ fase do campo elétrico do feixe

$\phi_m(t)$ fase arbitrária do m-ésimo modo do ressonador
 ω_0 frequência do campo incidente; frequência central do pulso laser
 ω_c frequência angular característica do ressonador
 $\omega(t)$ frequência instantânea

ABREVIATURAS

CPA chirped pulse amplification
CW continuous wave – regime contínuo
CNTP condições normais de temperatura e pressão
FWHM full width at half maximum – largura total à meia altura
KLM Kerr lens mode-locking – travamento de modos por lente Kerr
PMT photomultiplier tube – fotomultiplicadora
QPM quasi phase matching – quase casamento de fase.

SPM self-phase modulation – automodulação de fase
SVEA slowly varying envelope approximation – aproximação de envelope variando lentamente
TBP time-bandwidth product – produto tempo-largura de banda
TDL times diffraction limit – número de vezes que supera o limite de difração
TEM_{mn} transversal elétrico-magnético de ordem mn
VUV vacuum ultraviolet – ultravioleta de vácuo (10-200 nm)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1. Técnica Chirped Pulse Amplification	21
3.2. Propagação de pulsos em meios transparentes	23
3.3. Dispersão de um pulso em meio transparente.....	27
3.4. Métodos de caracterização de pulsos ultracurtos	29
3.5. Ablação de materiais por pulsos ultracurtos	30
3.6. Método D-Scan	33
4. METODOLOGIA	44
4.1. Amostras.....	44
4.2. Arranjo Experimental	45
4.3. Métodos de medição de $\rho_{m\acute{a}x}$	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. Determinação das velocidades e taxas de repetição do laser	54
5.2. Determinação da duração dos pulsos.....	57
5.3. Determinação do limiar de ablação em amostras de BK7	58
6. CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
APÊNDICE – Parâmetros de ablação em função da largura temporal	79

1. INTRODUÇÃO

Desde a invenção do laser (acrônimo em inglês de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* - amplificação da luz pela emissão estimulada de radiação) em 1960^[1], a tecnologia de geração de feixes laser contínuos e pulsados tem avançado rapidamente^[2]. Muitas são as aplicações de lasers nas mais variadas áreas do conhecimento, como na da saúde^[3], indústria^[4], dentre outras^[5, 6]. Dentro dos diversos tipos de laser existentes, destacam-se os laser de pulsos ultracurtos^[7] e as suas aplicações^[8], que decorrem da sua curta duração temporal e altas intensidades. Estes lasers são capazes de produzir pulsos com potência de pico altíssimas mesmo com energias de moderadas, ou seja, um pulso de 50 fs (50×10^{-15} s) com uma energia de 1 mJ exibe uma potência de pico de 20 GW. A focalização deste pulso para uma área de $100 \mu\text{m}^2$ produz uma intensidade de 20 PW/cm^2 ($20 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$), o que corresponde a uma magnitude de campo elétrico de cerca de 4 GV/cm, maior que um campo atômico típico, de 1 GV/cm^[9].

Sistemas e circuitos microusinados^[10-14] são dispositivos importantes dentro da concepção atual de tecnologia, e muitas são as áreas do conhecimento que utilizam dispositivos de tamanho reduzidos como os setores automobilístico^[5], aeroespacial^[15, 16], e mesmo aqueles ligados a aplicações médicas^[17] se beneficiam do desenvolvimento de microbombas, microválvulas, microrreatores entre outros dispositivos que podem ser construídos.

Muitos métodos de microusinagem continuam a ser desenvolvidos. Recentemente, técnicas que utilizam microferramentas possibilitam a retirada de materiais com precisões que vão de milímetros a dezenas de nanômetros^[13, 18-20] possibilitando a criação de microestruturas tridimensionais em materiais metálicos, semicondutores e dielétricos. Existem outras técnicas que requerem um fluxo de partículas, tais como elétrons na EDM (*Electron-Discharge Micromachining*)^[18, 19] ou íons na FIB (*Focused Ion Beam*)^[20], que possibilitam feixes com diâmetros entre 10 e 500 nm que usinam os materiais, além de permitir a criação de estruturas pela deposição localizada de material. Porém, devido à pequena quantidade de material removido, estas técnicas não permitem a produção em massa.

A fotolitografia, que consiste em usar luz UV para projetar o padrão de uma máscara em um material fotossensível^[12], é uma técnica para a confecção de circuitos integrados desde a década de 1970, e atualmente é utilizada para a criação de estruturas cobrindo desde micrometros, como no caso de MEMS (*Micro Electrical Mechanical Systems*)^[10], até dezenas de nanômetros em circuitos integrados^[21]. Esta técnica também permite a construção de estruturas tridimensionais na superfície de um substrato^[14].

Embora estas técnicas sejam largamente utilizadas, apresentam algumas desvantagens tais como desgaste de ferramenta (microusinagem mecânica e EDM), alta complexidade (fotolitografia) e necessidade processamento em vácuo (FIB). Além disso, a usinagem de diferentes materiais influencia fortemente a taxa de remoção de material, e os parâmetros de processamento devem ser específicos para cada caso. Adicionalmente, a técnica pode ser restrita a apenas uma classe de materiais, como metais no caso da EDM. Outras limitações incluem a baixa velocidade de usinagem em técnicas que requerem posicionamento preciso (usinagem mecânica, EDM, FIB), limitando a produção em massa, e a alta complexidade da fotolitografia, que não permite prototipagem rápida. Diante destas limitações, pulsos laser ultracurtos configuram-se como uma potente ferramenta para a microusinagem^[22, 23].

Uma técnica que possibilitou a ampliação da utilização de lasers de femtossegundos para microusinagem foi desenvolvida por Donna Strickland e Gerard Mourou, laureados em 2018 com a máxima honraria da comunidade científica, o prêmio Nobel em Física, por suas contribuições no campo da física de lasers de altíssima potência através do desenvolvimento da técnica CPA (*Chirped Pulse Amplification*, ou amplificação de pulsos com varredura em frequência)^[24, 25]. A técnica desenvolvida por Strickland e Mourou em 1985 tornou-se rapidamente a ferramenta padrão para a geração de pulsos ópticos ultracurtos de altíssimas intensidades, e foi determinante para a evolução dos estudos na área, pois antes dela havia uma limitação tecnológica em questão: como gerar pulsos ultracurtos de altíssima intensidade sem danificar os componentes ópticos? A resposta foi utilizar pulsos com grande largura de banda espectral, alargá-los temporalmente através da introdução de dispersões que acrescentam fases entre os modos longitudinais do laser^[26], amplificá-los, e comprimi-los

novamente por meio de dispersões que compensam as fases entre os modos do laser^[27, 28], elevando a potência pico dos pulsos para a região de GW a PW^[29-31].

Novas portas foram abertas neste campo científico tanto para o desenvolvimento de lasers de pulsos com largura temporal menores (attossegundos – que corresponde ao período orbital do elétron no átomo de hidrogênio^[32, 33]) e altíssimas potências de pico (que hoje atingem vários PW e intensidades acima de 10^{22} W/cm²)^[30, 34], quanto para suas aplicações nas diversas áreas do conhecimento^[5, 15-17] devido à suas características ímpares. Com o passar dos anos, lasers com potências pico de vários TW e durações de poucos femtossegundos tornaram-se acessíveis a laboratórios de institutos de pesquisa e universidades.

Um dos campos de ampla utilização de lasers de pulsos ultracurtos é a microusinagem, decorrente da capacidade destes pulsos de ablacionarem qualquer material com grande precisão e com indução de danos colaterais quase inexistente^[8, 35, 36]. Para que a microusinagem seja feita de forma controlada, é importante conhecer o limiar de ablação do material sendo processado, que é definido como a fluência (densidade de energia) mínima necessária para ablacioná-lo. O mecanismo de ablação ocorre a partir do momento que os elétrons livres do material oscilam seguindo a direção do campo elétrico do pulso, ganhando energia cinética; essa energia cinética recebida pelos elétrons situados na banda de condução (BC) é transferida para os elétrons da banda de valência (BV) através de choques, que em consequência destes são enviados para banda de condução, tornando-se assim elétrons livres oscilando no campo elétrico do pulso. Este processo promove um crescimento exponencial de elétrons livres no material, chegando à uma densidade crítica (aproximadamente 10^{21} elétrons/cm³). Passando o tempo de interação do pulso, a energia acumulada por estes elétrons é relaxada para a rede por meio de processos de explosão de fase e espalação^[37-39], resultando na remoção de material.

O presente trabalho objetivou determinar o limiar de ablação por pulsos ultracurtos para diferentes sobreposições de pulsos em materiais não-metálicos de interesse tecnológico, utilizando a técnica de D-Scan, desenvolvida no grupo de Laser de Pulsos Ultracurtos de Alta Intensidade do Centro de Lasers e Aplicações (CLA). Foram estudadas a dependência destes limiares com a duração temporal dos pulsos ultracurtos

e com o sinal das dispersões introduzidas, e os resultados dos diferentes materiais foram comparados visando aumentar a compreensão dos mecanismos de ablação por estes pulsos. Em uma vertente aplicada, os parâmetros obtidos serão utilizados para a usinagem destes materiais na linha de desenvolvimento e confecção de circuitos microfluídicos, objeto de um programa de microusinagem por lasers de pulsos ultracurtos em desenvolvimento no Centro de Lasers e Aplicações do IPEN.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivos:

1. Desenvolver a teoria e as técnicas experimentais utilizadas com lasers de pulsos ultracurtos de alta intensidade para a microusinagem, com ênfase na técnica de D-Scan;
2. Utilizar a montagem experimental de D-Scan do Laboratório de Laser de Pulsos Ultracurtos de Alta Intensidade do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) situado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), para determinar o limiar de ablação em função da sobreposição de pulsos e o parâmetro de incubação, bem como verificar como a dispersão sofrida pelo pulso influencia os parâmetros de ablação de amostras de materiais não-metálicos que podem ser utilizados como substratos para a confecção de estruturas microusinadas;
3. Aprimorar a técnica de D-Scan e a sua análise de dados.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nas próximas seções é encontrada toda a fundamentação teórica que embasa este trabalho e suas devidas demonstrações matemáticas quando assim se fizer necessário.

3.1. Técnica Chirped Pulse Amplification

A técnica *Chirped Pulse Amplification*^[24, 40], ou simplesmente CPA, consiste em aumentar a potência de um pulso curto como resultado do aumento de sua energia, controlando sua largura temporal. O processo se inicia com a geração de um pulso ultracurto com baixa energia, seguida pelo alargamento temporal do pulso, o que acarreta a diminuição da sua potência; neste regime de potência reduzida o pulso tem a sua energia amplificada, e é comprimido temporalmente, atingindo potências de pico cujo recorde atual é de alguns PW^[30].

Um sistema CPA é composto por quatro partes (esquematizadas na Figura 1), sendo a primeira um oscilador principal, também conhecido como gerador semente, por ser o gerador de pulsos ultracurtos; um alargador temporal, responsável pela diminuição da potência do pulso por um alargamento temporal devido à introdução de uma dispersão espectral quadrática com a frequência; um amplificador responsável pelo aumento da energia do pulso; e por fim um compressor temporal, que reduz a duração do pulso amplificado para próxima do pulso inicial.

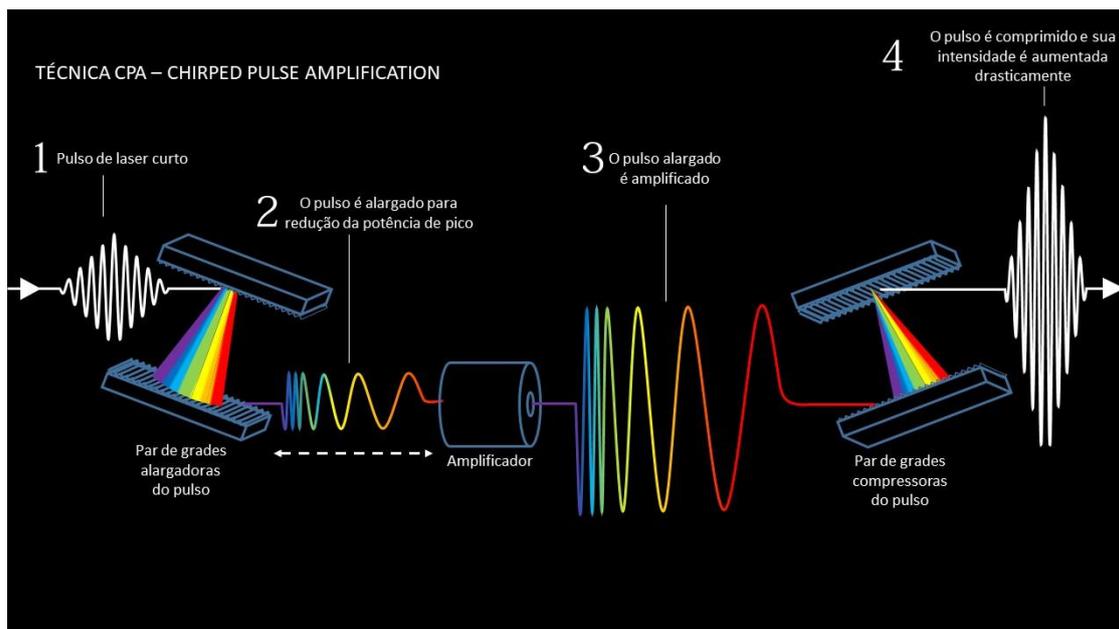


Figura 1. Esquema de funcionamento da técnica CPA: 1. Pulso ultracurto gerado; 2. Pulso alargado temporalmente; 3. Amplificação da energia do pulso; 4. Pulso comprimido temporalmente. Fonte: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/10>. Adaptado

O oscilador principal do sistema CPA é um laser, geralmente de estado sólido, operando em mode-locking^[41] (travamento de modos), gerando um trem de pulsos com duração típica de dezenas de femtossegundos, e energia próxima a 1 nJ.

Os alargadores (compressores) temporais^[42] são arranjos ópticos capazes de introduzir dispersões positivas (negativas) no espectro dos pulsos, promovendo uma variação na sua duração temporal. Até mesmo o ar constitui um meio material dispersivo, porém em sistemas CPAs costuma-se utilizar meios materiais como vidros altamente dispersivos ou grades de difração para que seja feito o controle das dispersões inseridas^[40]. Quando um pulso laser com grande largura de banda espectral se propaga através de um meio dispersivo, suas componentes espectrais sofrem dispersão positiva de segunda ordem^[43], fazendo com que as componentes de maiores comprimentos de onda (vermelhas) cheguem primeiro à amostra enquanto as componentes com menores comprimentos de onda (azuis) chegam com atraso relativo, fazendo com que o pulso se alargue temporalmente e diminuindo a sua intensidade. Este fenômeno é chamado de dispersão do pulso e varia conforme o comprimento de onda da luz^[44]. A inserção destes elementos dispersivos permite que cada comprimento de onda percorra diferentes caminhos ópticos, assim escolhendo o ângulo de incidência

no primeiro elemento pode-se controlar a dispersão através da variação de posicionamento dos elementos ópticos.

Os amplificadores são constituídos de meios de ganho com banda larga (geralmente o mesmo do oscilador principal), sob bombeamento óptico, possuindo uma transição óptica ressonante com o pulso incidente. Neste estágio amplifica-se o pulso por seis ou mais ordens de grandeza, para energias na faixa de mJ em sistemas de apenas um estágio de amplificação.

Existem amplificadores do tipo multipasso^[2], onde o pulso atravessa várias vezes um meio de ganho sob bombeamento, guiados por espelhos, e que em primeira aproximação, apresenta um crescimento da energia do pulso exponencial com a distância percorrida no interior do meio de ganho, uma vez que a emissão estimulada é proporcional à intensidade do pulso; e os amplificadores do tipo regenerativos^[45], que são ressonadores ativos sem espelho de saída nos quais o pulso a ser amplificado é injetado, permanecendo em seu interior durante um determinado número de passagens através do meio de ganho. Após estas passagens e consequente amplificação, o pulso é extraído do ressonador.

Após a amplificação, os pulsos são injetados em um compressor, que é um sistema dispersivo, usualmente composto por pares de grades de difração paralelas ou prismas, que introduz dispersão de segunda ordem negativa^[42, 46]. O ajuste da separação entre os prismas (ou grades) permite a compensação da dispersão positiva inserida pelo alargador temporal e o amplificador, trazendo o pulso amplificado para uma duração próxima à sua duração original. As intensidades focalizadas podem chegar a valores superiores a 10^{22} W/cm² após a compressão^[47].

3.2. Propagação de pulsos em meios transparentes

Ao se propagar por meios materiais transparentes, pulsos laser ultracurtos sofrem um alargamento temporal, e este fenômeno ocorre devido a inserção de uma fase dependente da frequência laser e do pulso possuir grande largura espectral. Este fenômeno, nomeado dispersão, ocorre em qualquer meio transparente, inclusive no ar e deve ser levado em consideração durante a geração e utilização de pulsos ultracurtos. Uma vez que a dispersão dos materiais é dada em função da frequência da luz incidente

é conveniente que se faça uma descrição matemática da fase incluída. Para tanto, será utilizada a descrição da amplitude do campo elétrico de um pulso gaussiano no domínio temporal conforme o tratamento matemático apresentado por SAMAD, R.E.^[7, 40]:

$$E(t) = e^{-(\Gamma t^2 + i\phi t)} \quad \text{Equação 1}$$

em que $\phi = \omega_0 t$ é sua fase e Γ é o fator de forma inversamente proporcional à largura temporal do pulso laser. A frequência instantânea é dada pela derivada temporal da fase ϕ :

$$\omega(t) = \frac{d\phi}{dt}. \quad \text{Equação 2}$$

Através da transformada de Fourier pode-se obter o campo elétrico do pulso no domínio da frequência:

$$E(\omega) = e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma}}. \quad \text{Equação 3}$$

Porém, como tratamos de um pulso viajante em meios dispersivos, após percorrer uma distância z através do ar seu espectro será modificado para:

$$E(\omega, z) = E(\omega)e^{-i\kappa(\omega)z}, \quad \text{Equação 4}$$

sendo o $\kappa(\omega)$ o vetor de onda da frequência instantânea ω :

$$\kappa(\omega) = \frac{2\pi n(\omega)}{\lambda} = \frac{n(\omega)\omega}{c}, \quad \text{Equação 5}$$

onde $n(\omega)$ é o índice de refração do meio, e c é a velocidade da luz no vácuo. Utilizando a expansão em série de Taylor para o vetor de onda $\kappa(\omega)$ temos:

$$\kappa(\omega) = \kappa(\omega_0) + \kappa'(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\kappa''(\omega - \omega_0)^2 \dots \quad \text{Equação 6}$$

onde

$$\kappa' = \left. \frac{d\kappa(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega_0} \quad \text{Equação 7}$$

$$\kappa'' = \left. \frac{d^2\kappa(\omega)}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} \quad \text{Equação 8}$$

Substituindo a série expandida na equação do campo modificado, temos agora que o pulso propagado passa a ser descrito como

$$E(\omega, z) = e^{-\{i\kappa(\omega_0)z + i\kappa'(\omega - \omega_0)z + (\omega - \omega_0)^2 [\frac{i\kappa''}{2}z + \frac{1}{4\Gamma}]\}} \quad \text{Equação 9}$$

Uma vez determinada a equação de propagação do campo elétrico no domínio das frequências, a transformada de Fourier faz a transposição para o domínio temporal:

$$E(t, z) = \sqrt{\gamma(z)} e^{\left\{ i\omega_0 \left[t - \frac{z}{v_\phi(\omega_0)} \right] \right\}} e^{\left\{ -\gamma(z) \left[t - \frac{z}{v_g(\omega_0)} \right]^2 \right\}}, \quad \text{Equação 10}$$

onde v_ϕ e v_g são, respectivamente, as velocidades de fase e de grupo em ω_0 , e são definidas por:

$$v_\phi(\omega_0) = \frac{\omega}{k} \Big|_{\omega_0} \quad \text{Equação 11}$$

$$v_g(\omega_0) = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{\omega_0}, \quad \text{Equação 12}$$

e γ é o fator de forma do pulso propagado definido por:

$$\frac{1}{\gamma(z)} = \frac{1}{\Gamma} + i2\kappa''z \Rightarrow \gamma(z) = \frac{\Gamma}{1+\kappa^2 z^2} - i \frac{\kappa z}{1+\kappa^2 z^2}, \quad \kappa = 2\Gamma\kappa''. \quad \text{Equação 13}$$

Pode-se observar através do primeiro termo exponencial da Equação 10, que a fase da frequência central é atrasada no tempo quando o pulso se propaga de uma distância z , devido à razão z/v_ϕ . O segundo termo exponencial mostra que o pulso mantém uma envoltória gaussiana, com fator de forma γ , e que esta apresenta um atraso temporal devido à uma razão z/v_g . A parte real do fator de forma da exponencial é dado por:

$$\text{Re}[\gamma(z)] = \frac{\Gamma}{1+\kappa^2 z^2}, \quad \text{Equação 14}$$

que é sempre menor que Γ , mostrando que ocorre o alargamento temporal do pulso ao longo de sua propagação, conforme ilustrado na Figura 2.

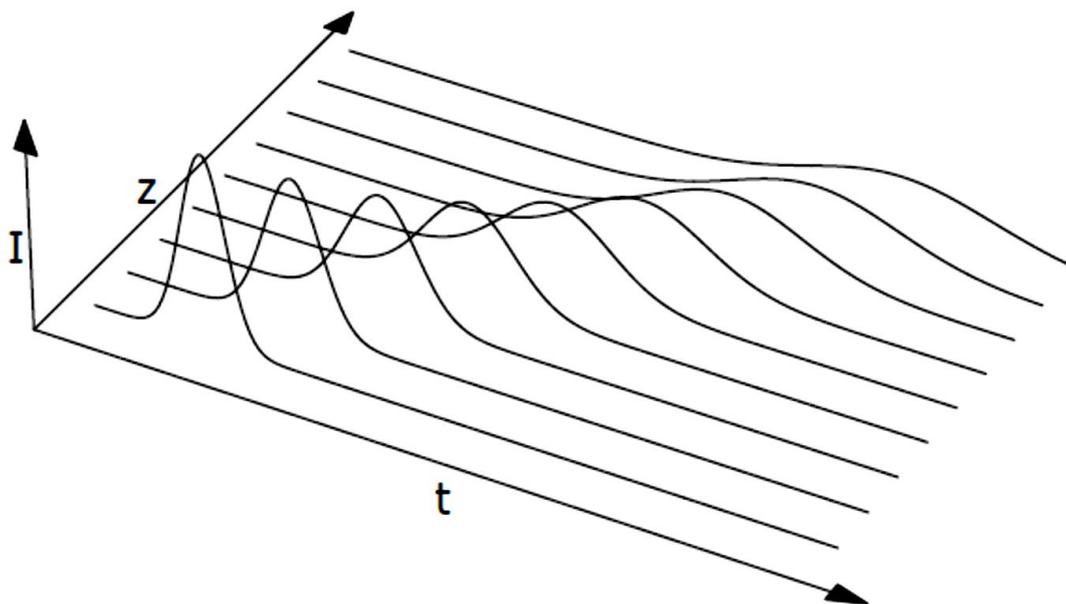


Figura 2. Simulação da propagação, na direção z, de um pulso gaussiano através de um meio dispersivo não-absorvente. O pulso é alargado ao longo do tempo, e sua energia permanece constante. Fonte: SAMAD, R.E.^[40]

A parte imaginária de γ é a fase introduzida pelo meio dispersivo, e sua derivada fornece a frequência instantânea do pulso:

$$\omega(t) = \frac{d\phi}{dt} = \omega_0 + \frac{\kappa z}{1 + \kappa^2 z^2} 2 \left(t - \frac{z}{v_g(\omega_0)} \right). \quad \text{Equação 15}$$

Esta expressão mostra que quando é introduzida uma dependência quadrática no espectro de um pulso, sua frequência instantânea passa a apresentar uma variação linear no tempo, que desloca as frequências de sua borda dianteira para comprimentos de ondas maiores (vermelho) e as frequências de sua borda traseira para comprimentos de ondas menores (azul), como ilustrado na Figura 3

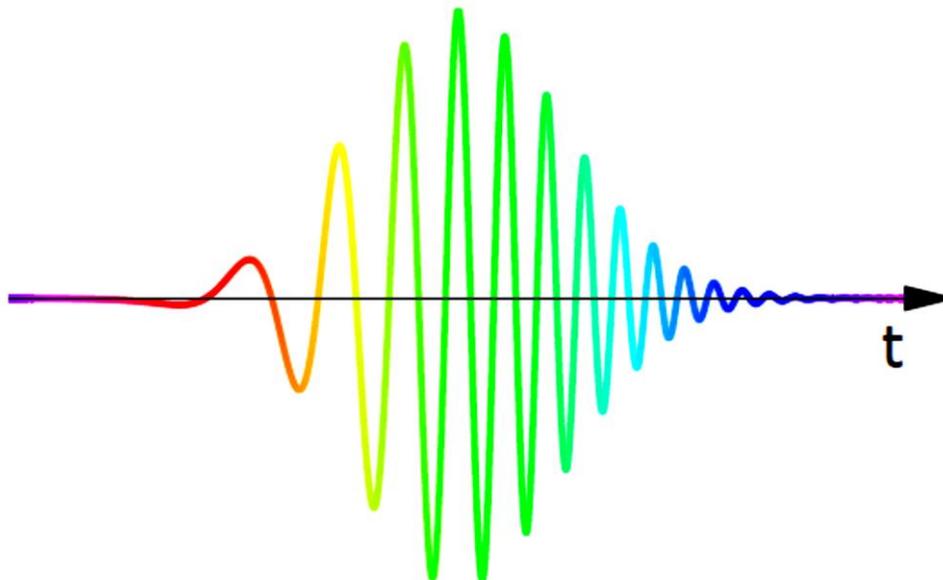


Figura 3. Representação esquemática do campo elétrico de um pulso gaussiano cuja fase possui uma dependência quadrática no tempo. Fonte: SAMAD, R. E.^[40]

Ao ocorrer tal fenômeno, diz-se que o pulso possui um *chirp*, que se caracteriza por uma variação da frequência no tempo.

3.3. Dispersão de um pulso em meio transparente

Ao se propagar através de meios transparentes um pulso sofre dispersão em função do índice de refração do meio. Portanto é de extrema importância apresentar o cálculo da dispersão em função do comprimento de onda a partir das equações de uma onda plana:

$$E(x, t) = E_0 e^{-i(kx - \omega t)}, \quad \text{Equação 16}$$

onde o vetor de onda é dado por:

$$k = \frac{\omega n(\omega)}{c}. \quad \text{Equação 17}$$

Aplicando-se a segunda derivada na expressão do vetor de onda em função da frequência obtemos:

$$k'' = \frac{d^2 k}{d\omega^2} = \frac{d}{d\omega} \frac{dk}{d\omega} = \frac{d\lambda}{d\omega} \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{dk}{d\omega} \right). \quad \text{Equação 18}$$

O termo entre parênteses na Equação 18 pode ser calculado para a definição do vetor de onda apresentado na Equação 17 ou simplesmente escrito como v_g^{-1} , onde a

velocidade de grupo v_g é descrita por $v_g = \frac{d\omega}{dk'}$, o que nos permite exprimir uma segunda definição de k'' :

$$k'' = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \frac{1}{c} \frac{d}{d\lambda} \left(n + \omega \frac{dn}{d\omega} \right) = \frac{\lambda^2}{2\pi c^2} \frac{d}{d\lambda} \left(n + \omega \frac{d\lambda}{d\omega} \frac{dn}{d\lambda} \right), \quad \text{Equação 19}$$

Que pode ser reescrita como:

$$k'' = \frac{\lambda^2}{2\pi c} D. \quad \text{Equação 20}$$

A Equação 20 define o parâmetro de dispersão D , após o pulso se propagar por uma distância l :

$$D = \frac{1}{l} \frac{dt_g}{d\lambda}, \quad \text{Equação 21}$$

em que o atraso de grupo é dado por $t_g = l/v_g$.

A aplicação de $\frac{d}{d\lambda}$ ao termo em parênteses na Equação 20 resulta em:

$$k'' = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2}. \quad \text{Equação 22}$$

O sinal de k'' é dependente da curva de dispersão do índice de refração $\frac{d^2 n}{d\lambda^2}$, e o modelo de Drude^[48] fornece o entendimento adequado para este sinal. Este modelo considera os elétrons como osciladores harmônicos forçados pelo campo do feixe incidente, ligados aos núcleos atômicos por uma força restauradora, com frequências de ressonâncias características do meio. Este modelo apresenta a constante dielétrica do meio como função do comprimento de onda. A absorção e o índice de refração do material são respectivamente dados pelas partes imaginária e real da raiz quadrada da constante dielétrica, representada na Figura 4. A cada absorção há uma região de dispersão anômala do índice de refração associada, onde seu valor cresce com o comprimento de onda. Fora desta região os materiais ópticos apresentam transparência.

Para comprimentos maiores que o comprimento de onda central de uma ressonância (λ_0), o índice de refração decresce com o comprimento de onda, apresentando dispersão com concavidade positiva e conseqüentemente valores positivos de k'' e do parâmetro de dispersão D . Diminuir o índice de refração com o aumento do comprimento de onda implica no aumento da velocidade de grupo, de

modo que a frequência instantânea no pulso varia de um valor mínimo para o seu valor máximo da borda dianteira para a borda traseira do pulso. Esta é a situação que acontece para pulsos com comprimentos de onda no visível e infravermelho próximo, propagando-se na maioria dos materiais transparentes, que usualmente possuem uma banda de absorção (ressonância) no ultravioleta. Para comprimentos de onda inferiores ao da ressonância a concavidade da dispersão é invertida e a dispersão da velocidade de grupo é negativa.

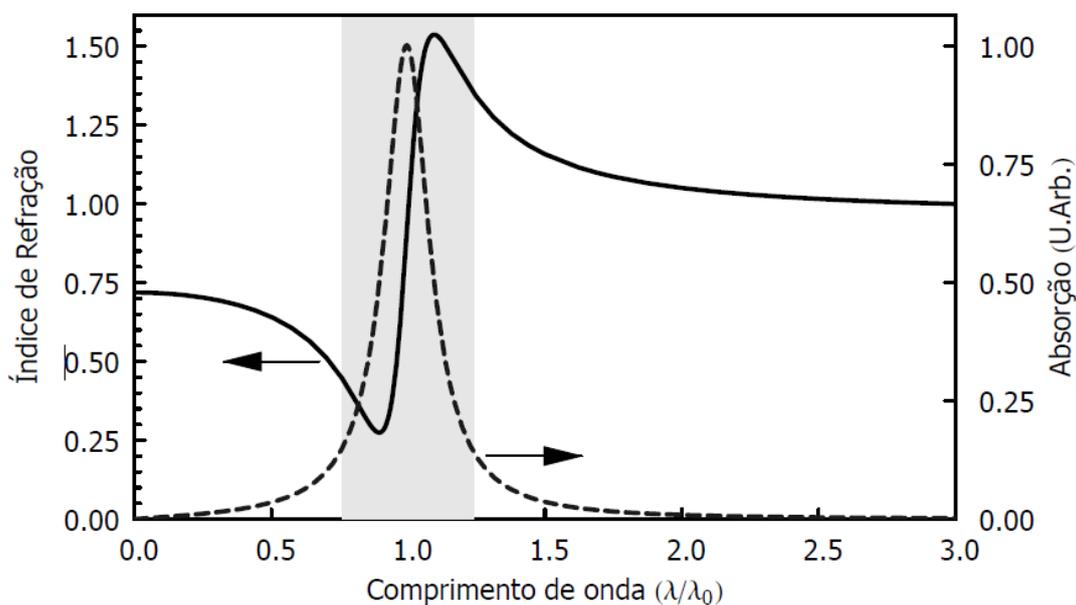


Figura 4. Partes real (índice de refração, linha contínua) e imaginária (absorção, linha tracejada) da raiz quadrada da constante dielétrica no modelo de Drude. O índice de refração apresenta dispersão anômala (região sombreada) ao redor de uma absorção centrada em λ_0 . Fonte: SAMAD, R.E.^[40]

3.4. Métodos de caracterização de pulsos ultracurtos

Os métodos de caracterização da largura temporal de pulsos ultracurtos que podem ser utilizados são vários e distintos^[49]. O método padrão é a autocorrelação não-linear de segunda ordem (AC), que utiliza um cristal gerador de segundo harmônico para produzir um sinal proporcional à sobreposição temporal de duas réplicas do pulso sendo medido, porém a deficiência deste método é que o sinal temporal de autocorrelação é sempre simétrico, mesmo que o pulso que o gerou seja assimétrico no tempo. Há outros métodos de autocorrelação como a autocorrelação interferométrica (IAC) que traz informações adicionais sobre o pulso, porém é incapaz de caracterizar o pulso completamente.

Um dos métodos de caracterização de amplitude e fase do pulso mais completo é baseado em medidas espectrais, tais como o FROG^[49] (*Frequency-Resolved Optical Gating*), uma porta óptica resolvida em frequência, pois além da duração do pulso, esta técnica fornece a forma do pulso (com a fase temporal) e seu espectro (com a fase espectral), levando à determinação inequívoca da intensidade e fase instantâneas de pulsos ultracurtos. De forma simplificada, a técnica FROG é uma medida de autocorrelação resolvida em frequência, que produz um espectrograma do pulso laser (traço FROG), e um algoritmo permite a inversão deste traço para fornecer as distribuições de intensidade e fase temporais e espectrais do pulso laser que o gerou o espectrograma.

3.5. Ablação de materiais por pulsos ultracurtos

Poucos anos após sua invenção^[1], os lasers já eram utilizados para ablacionar^[50] e usar^[51] uma grande variedade de materiais, incluindo metais^[52], dielétricos^[53], semicondutores^[54], compósitos^[55] e tecidos biológicos^[56]. Com a tecnologia então disponível de lasers com pulsos longos (duração superior a nanossegundos) a usinagem se baseava em processos térmicos decorrentes do aquecimento do material^[57], e a ablação ocorria como uma consequência da liquefação e evaporação resultantes de transições de fase devidas ao calor depositado^[36, 58]. As desvantagens resultam da deposição de calor, que pode alterar as propriedades do material processado.

Pulsos ultracurtos são pulsos laser cuja duração é inferior ao período de vibração térmica dos sólidos, tipicamente de poucas dezenas de picossegundos. Dentre os processos de usinagem a laser, os que utilizam pulsos ultracurtos vêm se consolidando como ótimas ferramentas para a usinagem de estruturas micro e nanométricas devido à grande precisão espacial decorrente da não-linearidade da interação desses pulsos com a matéria, ao caráter não-térmico da ablação que preserva as propriedades do material na vizinhança da área usinada e produz uma quase inexistente Zona Afetada pelo Calor (HAZ – *Heat Affected Zone*), e à capacidade de prototipagem rápida^[35]. Somase a estas características a não-seletividade da ablação por pulsos ultracurtos, que permite a usinagem de qualquer material para a confecção de micro e nanoestruturas^[23]

em configurações de micromotores, circuitos microfluídicos^[22] e optofluídicos^[23], MEMS, dispositivos médicos, micromoldes e microválvulas, dentre outros^[59].

A ablação de amostras sólidas por pulsos laser ultracurtos ocorre quando elétrons semente são acelerados pelo campo elétrico do pulso, gerando elétrons livres por colisões em um processo exponencial de avalanche^[60, 61], ou sendo ejetados da superfície do material devido à energia cinética adquirida^[62]. O processo de avalanche resulta em quebra estrutural quando a densidade de elétrons livres atinge um valor crítico (da ordem de $10^{21} \text{ e}^-/\text{cm}^3$) e os elétrons relaxam sua energia para os íons da rede, que são expelidos para longe da superfície após o pulso por processos de explosão de fase e espalação; este último processo corresponde à uma explosão que arranca porções sólidas de material na área de incidência do pulso. A ejeção dos íons também é auxiliada pela explosão de Coulomb resultante da deficiência de carga originada pela ejeção de elétrons da superfície^[62, 63]. Os elétrons semente têm origens diferentes nas diversas classes de materiais: em metais, são os elétrons livres da banda de condução, e em dielétricos e semicondutores são excitados a partir da banda de valência para a banda de condução pela borda dianteira (*leading edge*) do pulso, quer por ionização multifotônica^[64, 65], ou por tunelamento induzido pelo campo elétrico do laser^[66, 67]. Uma vez que os elétrons livres estão presentes, uma metalização ocorre em semicondutores e dielétricos, e a avalanche evolui deterministicamente^[60, 68] no tempo da mesma forma em todos os materiais^[69, 70]. Devido a estes mecanismos, a ablação por pulsos ultracurtos possui um caráter não seletivo, e o único parâmetro que deve ser conhecido para usar um material é a sua fluência de limiar de ablação, F_{th} .

Em um dado material, o valor do limiar de ablação pode depender da presença de impurezas, defeitos, éxcitons, entre outros^[71, 72], que, ou criam níveis intermédios no *bandgap*, ou modificam a densidade eletrônica local. Como consequência, os elétrons sementes são criados mais facilmente do que no material ideal, o mesmo ocorrendo com a ionização colisional, e a avalanche ocorre para menores valores de F_{th} . Os defeitos podem ser intrínsecos do material, ou originados externamente, como centros de cor^[73] criados pelo laser. Neste caso, quando sólidos são processados por pulsos que se sobrepõem, defeitos podem ser criados no material, diminuindo o valor de F_{th} para os pulsos subsequentes. Estes fenômenos cumulativos são classificados como efeitos de

incubação^[74, 75], e as modificações induzidas no limiar de ablação devem ser consideradas quando o material é usinado. A produção dos elétrons livres que correspondem à ablação quando atingida a densidade crítica n_{cr} pode ser representada pela equação de taxa que inclui, em materiais dielétricos, um termo multifotônico $P(I)$ e o coeficiente de avalanche de elétrons α , conforme demonstrado por Ashkenasi et al^[76]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = P(I) + \alpha nI. \quad \text{Equação 23}$$

Assumindo um perfil temporal gaussiano para um pulso suficientemente curto, uma função para sua fluência pode ser obtida^[77]:

$$F_{th}(N) = \frac{2}{\alpha} \ln \frac{n_{cr}}{n_0(N) + n_{def}(N)}, \quad \text{Equação 24}$$

onde $n_0 = \int_{-\infty}^{\infty} P(I) dt$ é o número de elétrons produzidos por ionização multifotônica da banda de valência.

Assumindo que o processo de incubação é um fenômeno acumulativo, o incremento da concentração de defeitos com o crescimento do número de pulsos N que se sobrepõem no material é proporcional à concentração inicial de defeitos e ao relativo número de átomos susceptíveis a criarem defeitos durante o processo:

$$\frac{dD(N)}{dN} = kD(N) \frac{D(\infty) - D(N)}{D(N)}, \quad \text{Equação 25}$$

onde $D(\infty)$ é a saturação da densidade de defeitos. A solução da $\frac{dD(N)}{dN} = kD(N) \frac{D(\infty) - D(N)}{D(N)}$, *Equação 25* leva a uma densidade eletrônica que contribui para população de elétrons originários da absorção multifotônica da banda de valência, desencadeando o efeito avalanche^[74].

$$n_{def}(N, F(N)) = n_{def}(\infty, F(\infty)) [1 - Ce^{-k(N-1)}], \quad \text{Equação 26}$$

onde C é uma constante de integração e depende das condições iniciais.

Assumindo que a contribuição dos defeitos é significativa, pode-se deduzir uma função que descreve o processo de incubação baseada na presunção que o dano ocorre quando a densidade crítica de elétrons é atingida.

$$F_{th,N} = (F_{th,1} - F_{th,\infty}) e^{-k(N-1)} + F_{th,\infty}, \quad \text{Equação 27}$$

onde $F_{th,N}$ é a fluência de ablação para a superposição de N pulsos, e $F_{th,1}$ e $F_{th,\infty}$ são as fluências de ablação para um único pulso e para a sobreposição de infinitos pulsos (saturação), respectivamente, e k é o parâmetro de incubação que descreve o acúmulo dos defeitos. O modelo descrito pela Equação 27 considera uma acumulação exponencial de defeitos^[71, 74], cuja saturação conduz a um valor constante da fluência limiar de ablação para a superposição de muitos pulsos.

Existem outros modelos que descrevem o acúmulo de defeitos^[59], dentre os quais um aponta a ocorrência de saturação na densidade de defeitos e pode ser utilizado em metais^[75] e semicondutores^[78], e outro que conjectura que a formação de defeitos cresce linearmente com o número de pulsos que se sobrepõem em um polímero^[79].

3.6. Método D-Scan

A medida do limiar de ablação por pulsos ultracurtos é importante tanto para pesquisas de física básica, que envolvem estudos da dinâmica de formação de defeitos em função da sobreposição dos pulsos, quanto em aplicações como a confecção de micro e nanoestruturas nas quais a sobreposição define as dimensões e a morfologia das regiões usinadas.

A técnica tradicional para a determinação do limiar de ablação utilizando pulsos laser ultracurtos é o "método do dano zero" (*zero diameter damage*)^[80], que se traduz na medida do tamanho de um dano ocasionado ao material pelo feixe laser quando este é posicionado na cintura (foco) do feixe. Este método consiste em ablacionar o material em posições diferentes da amostra, sempre utilizando como parâmetros o foco do feixe e diferentes energias de pulso. Para a determinar-se o limiar de ablação dos materiais, mede-se os diâmetros das crateras formadas e constrói-se um gráfico da do quadrado do diâmetro da cratera como função da fluência do pulso (densidade de energia por área). O ajuste destes dados é feito pela Equação 28

$$\Phi^2 = 2w^2 \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right), \quad \text{Equação 28}$$

onde Φ é o diâmetro da cratera ablacionada, w e F são o raio do feixe focalizado e sua fluência na superfície da amostra, respectivamente, e fornece o limiar de ablação, F_{th} , que é o ponto no qual a função cruza o eixo das abscissas, como pode ser visto na Figura

5. Realizou-se em uma amostra de safira (Al_2O_3), medidas com pulsos de 100 femtossegundos (fs), e nota-se a existência de 2 limiares de ablação, denominados de alta ($21,6 \text{ J/cm}^2$) e baixa ($5,6 \text{ J/cm}^2$) fluências. Estes regimes são definidos pelo mecanismo de ablação dominante: no regime de baixa fluência a ablação Coulombiana predomina, enquanto a explosão de fase prevalece no regime de alta fluência. A principal diferença entre os dois regimes é que no de alta fluência, no qual uma maior quantidade de material é ablacionada, ocorrerá fusão na região de interação, e o material remanescente pode resfriar-se para uma fase amorfa ou policristalina, cujas características (mecânicas, ópticas) podem diferir do material de partida. Estes processos resultam na criação de uma zona afetada pelo calor, que mesmo nestas condições terá dimensões de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ ^[81].

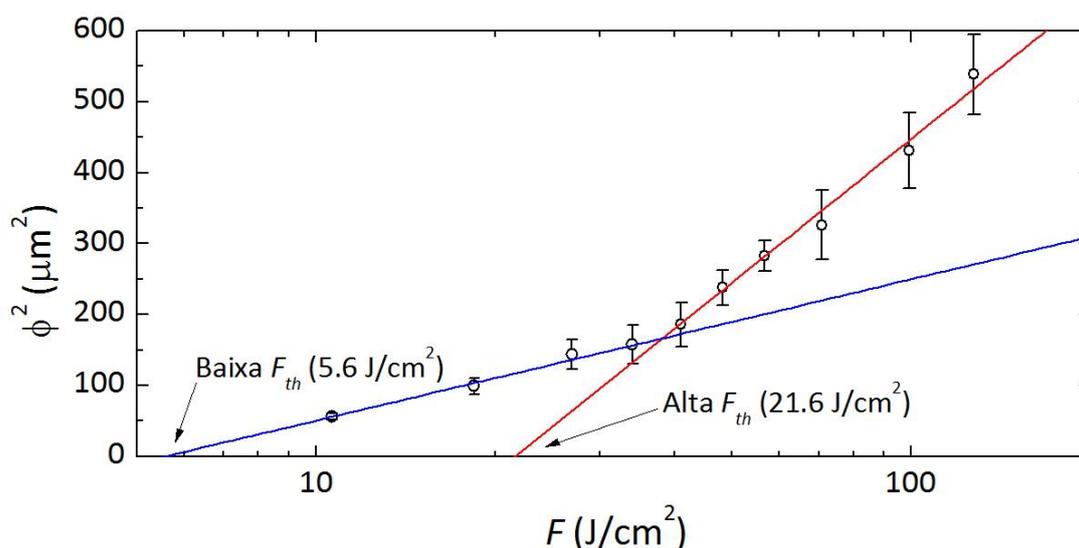


Figura 5. Quadrado do diâmetro da região ablacionada por pulsos ultracurtos (100 fs) na superfície da Safira em função da fluência do pulso para um único pulso. A fluência de limiar de ablação é dada pelo ponto de corte da abcissa na função ajustada. Fonte: R. E. SAMAD et al. ^[35]

Dentre as maiores desvantagens deste método estão a dificuldade de determinar o diâmetro da cintura do feixe e o posicionamento exato da amostra sob o foco; somado ao longo tempo de aquisição de dados em laboratório e de análise. Para garantir uma medição precisa deve-se posicionar a amostra na cintura do feixe gaussiano; imprecisões no posicionamento da amostra resultam em variações do diâmetro do feixe na superfície da amostra, levando a uma determinação equivocada do limiar de ablação. Adicionalmente, são importantes os parâmetros geométricos

(distância focal da lente e as leis de propagação do feixe laser), a energia do pulso que atinge a amostra, e a qualidade de sua preparação) que acarreta uma demanda muito grande de tempo de preparação e execução do experimento.

Em 2006 o grupo de lasers de pulsos ultracurtos do Centro de Lasers e aplicações do IPEN introduziu uma nova técnica para a medida do limiar de ablação por pulsos ultracurtos, o D-Scan^[82, 83] (*Diagonal-Scan*). O D-Scan já foi aplicado a várias classes de materiais, incluindo dielétricos^[83, 84], metais^[85], compósitos^[86] e tecidos biológicos^[87], e consiste em movimentar a amostra estudada diagonalmente (simultaneamente nas direções y e z) através da cintura de um feixe Gaussiano TEM₀₀ focalizado, conforme esquematizado na Figura 6, provocando na amostra um dano com um perfil característico de 2 lóbulos. A amostra inicia seu movimento antes da cintura do feixe laser ($z < 0$), onde não há ablação do material e em seguida é movimentada passando pela cintura, até uma posição onde a ablação termina ($z > 0$).

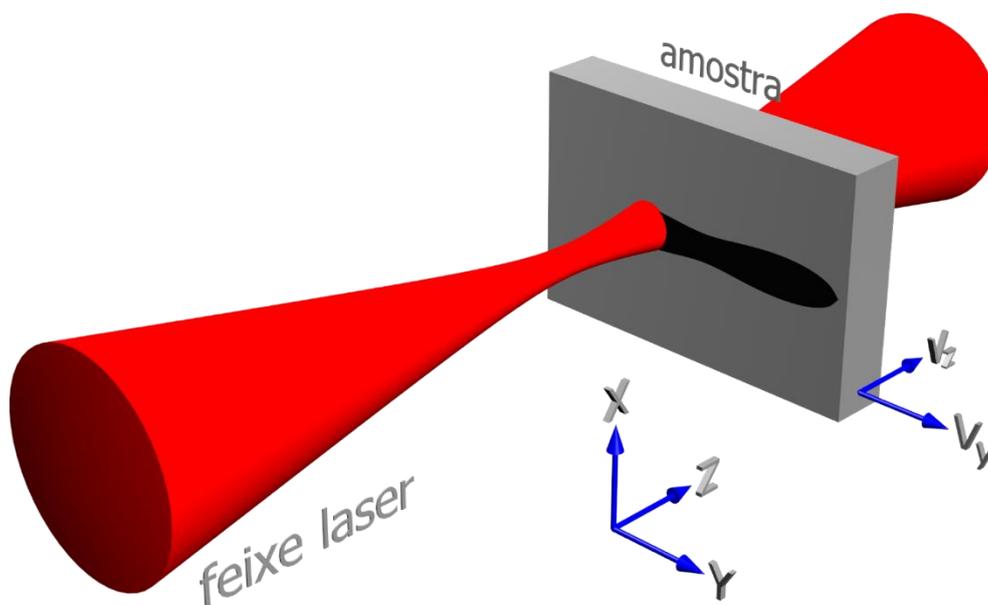


Figura 6. Esquema do método D-Scan. Fonte: Adaptado de R. E. SAMAD et al.^[35]

Para determinar-se a fluência limiar de ablação, parte-se dos parâmetros geométricos do feixe utilizado – neste caso um feixe Gaussiano ortogonal à superfície da amostra irradiada. Utilizando coordenadas cilíndricas, a distribuição de intensidade radial do feixe gaussiano em função da distância de propagação é dada por ^[82, 88]:

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi w(z)^2} e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}} \quad ; \quad P_0 = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty r I(r, z) dr d\theta, \quad \text{Equação 29}$$

onde P_0 é a potência do pulso, r e z são as coordenadas radial e longitudinal do feixe laser, e $w(z)$ é o raio do feixe em que a intensidade cai para $1/e^2$ do valor do pico, que é dado por:

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda M^2 z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = w_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{Equação 30}$$

onde λ é o comprimento de onda do laser, w_0 é a cintura do feixe (seu raio mínimo, em $z = 0$), M^2 é o fator de qualidade do feixe, e $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda M^2$ é o seu parâmetro confocal, que é a distância a partir da cintura na qual o raio do feixe cresce por um fator $\sqrt{2}$, com conseqüente aumento da área por 2 vezes.

Sendo a intensidade pico do laser igual a $I(r = 0) = 2\langle I \rangle$ onde

$$\langle I \rangle = \frac{P_0}{\pi w_0^2} \quad \text{Equação 31}$$

representa a média espacial de P_0 , a intensidade limiar de ablação I_{th} será igual para qualquer região incluindo em $\rho(z)$, que é a região afetada pelo pulso:

$$I_{th} = \frac{2P_0}{\pi w_{(z)0}^2} e^{-\frac{2\rho(z)^2}{w(z)^2}}. \quad \text{Equação 32}$$

Quando a área πr^2 possui raio $0 < r < \rho$, a intensidade do feixe é superior à I_{th} ocasionando ablação do material, porém quando $r > \rho$ a ablação não ocorre. O raio da área ablacionada é uma função da posição do feixe e pode ser determinado pela inversão da Equação 32:

$$\rho(z) = \sqrt{\frac{w(z)^2}{2} \ln \left(\frac{2}{\pi w_{(z)}^2} \frac{P_0}{I_{th}} \right)}. \quad \text{Equação 33}$$

A curva definida pela expressão da Equação 33 possui simetria espacial em torno da posição $z = 0$, e o perfil ablacionado na direção é representado na Figura 7, com os dois lobos claramente visíveis, para o qual considerou-se $P_0 = 6P_{crit}$. Esta potência crítica é dada por

$$P_{crit} = \frac{1}{2} e \pi w_0^2 I_{th}, \quad \text{Equação 34}$$

e representa a mínima potência necessária para que o perfil ablacionado apresente os dois lobos característicos^[82].

A região ablacionada torna-se visível onde a intensidade local do feixe é superior a I_{th} , definida pelas posições longitudinais $z = \pm\zeta$, onde $\rho(\pm\zeta) = 0$.

Logo tem-se:

$$\zeta = z_0 \sqrt{\frac{2}{\pi w_0^2} \frac{P_0}{I_{th}} - 1} \quad \text{Equação 35}$$

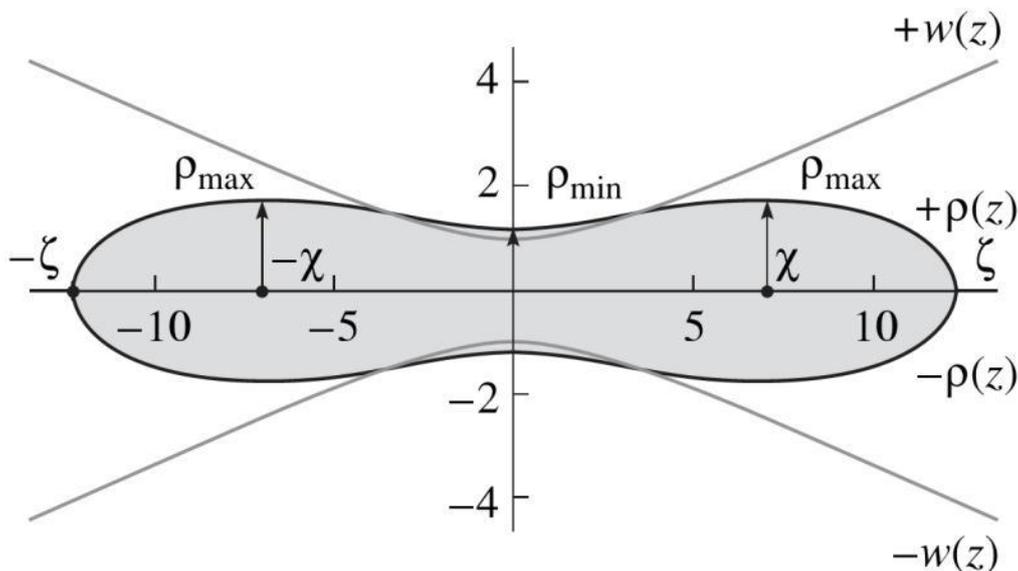


Figura 7. Perfil teórico ablacionado para $P_0 = 6P_{crit}$. O plano representa a superfície ablacionada da amostra irradiada. As linhas $+w(z)$ e $-w(z)$ representam o raio do feixe laser com intensidade $1/e^2$ da intensidade de pico. As linhas $+\rho(z)$ e $-\rho(z)$, representam o raio da região de interação do laser. Fonte: SAMAD, R.E.^[82]

Quando a amostra se no intervalo $-\zeta < z < +\zeta$ ocorrerá ablação em sua superfície disposta ortogonalmente ao feixe.

Da Equação 33 pode-se deduzir os máximos da função, que devido a simetria de $w(z)$ tem o mínimo em $z = 0$, e máximos em $\pm\chi$ onde

$$\chi = z_0 \sqrt{\frac{2}{\pi w_0^2} \frac{P_0}{I_{th}} - 1}. \quad \text{Equação 36}$$

Substituindo estes valores na Equação 33 pode-se determinar os raios de máximo e mínimo danos causados pelo pulso na amostra:

$$\rho_{\min} = \rho(z = 0) = w_0 \sqrt{\frac{1}{2} \ln \left(\frac{2 P_0}{\pi w_0^2 I_{\text{th}}} \right)} \quad \text{Equação 37}$$

e

$$\rho_{\max} = \rho(z = \pm \chi) = \sqrt{\left(\frac{1}{e\pi} \frac{P_0}{I_{\text{th}}} \right)} \approx 0,342 \sqrt{\frac{P_0}{I_{\text{th}}}}. \quad \text{Equação 38}$$

Isolando a intensidade limiar de ablação da Equação 38 obtém-se

$$I_{\text{th}} = \frac{1}{e\pi} \frac{P_0}{\rho_{\max}^2} \approx 0,117 \frac{P_0}{\rho_{\max}^2}. \quad \text{Equação 39}$$

A Equação 39 indica que movendo-se a amostra em uma direção diagonal, de uma região em não que haja ablação até uma posição onde a ablação cesse, apenas dois parâmetros devem ser utilizados para determinar a intensidade limiar de ablação.

Para se determinar a fluência limiar de ablação basta que se multiplique a expressão da Equação 39 pela largura temporal do pulso incidente para que obtenhamos

$$F_{\text{th}} = \frac{1}{e\pi} \frac{E_0}{\rho_{\max}^2} \cong 0,117 \frac{E_0}{\rho_{\max}^2}. \quad \text{Equação 40}$$

O método D-Scan (*Diagonal-Scan*) apresenta vantagens em relação ao método tradicional, tanto na preparação quanto no posicionamento da amostra diante do feixe laser, pois uma vez que a amostra se move ao longo da direção de propagação do feixe, não é necessário um posicionamento preciso da mesma na cintura do feixe. Outras vantagens incluem a necessidade de se conhecer um número menor de variáveis do feixe laser, pois a técnica exige que sejam bem conhecidas apenas a energia do pulso e o raio máximo ablacionado, ρ_{\max} ; menor tempo de análise dos resultados, pois diferentemente do “método do dano zero” no qual é necessário fazer várias medições e plotar um gráfico de diâmetro quadrático em função da fluência realizando o ajuste da curva encontrada, o método D-Scan já apresenta o fluência do limiar de ablação de modo direto. Adicionalmente, como a movimentação da amostra através da cintura do feixe pode ser feita em poucos segundos, a medida fica menos sujeita a erros devidos a flutuações na energia dos pulsos e no posicionamento do feixe.

Alguns anos depois de criar a técnica do D-Scan, o mesmo grupo de lasers introduziu uma extensão de sua teoria propondo que a sobreposição de N pulsos que

ablação a amostra em ρ_{max} é produzida pela soma, nesta posição, das intensidades de todos os pulsos que atingem a amostra durante a varredura, normalizada pela intensidade de um único pulso centrado na região de ρ_{max} [35]. A hipótese é que, um pulso incidente centrado na posição $(y, 0)$ como apresentado na Figura 8, que possua intensidade I_0 , contribui para a ablação do perfil em ρ_{max} na posição (χ, q) devido à sua distribuição Gaussiana.

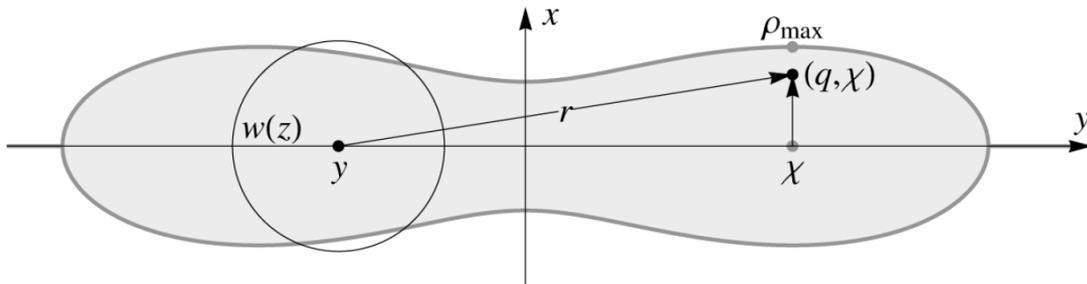


Figura 8. Perfil do D-Scan considerando a influência da intensidade dos demais pulsos gaussianos na formação de ρ_{max} . Fonte: SAMAD, R.E. et al. [89]

A Equação 41 expressa a intensidade gerada em (χ, q) por um pulso único incidente em $(y, 0)$:

$$I(q, y, z) = \frac{2P_0}{\pi w_{(z)}^2} e^{-2 \frac{q^2 + (\chi - y)^2}{w_{(z)}^2}}. \quad \text{Equação 41}$$

Supondo que no tempo $t_0 = 0$ um pulso incide na amostra na posição $y = \chi$, gerando assim a intensidade $I_{(q, \chi, z)}$, por definição a amostra estará localizada na posição $z = \chi$ no eixo longitudinal e conseqüentemente sua intensidade será $I_{(q, \chi, \chi)}$. O próximo pulso incidirá na amostra após um tempo $1/f$, onde f é a taxa de repetição do laser, enquanto a amostra se desloca de nas direções y e z (dadas pelas razões v_y/f e v_z/f respectivamente). A intensidade total no ponto q gerada pelo n -ésimo pulso é dada pela Equação 42:

$$I\left(t_0 + \frac{n}{f}\right) = \frac{2P_0}{\pi w\left(\chi + \frac{nv_z}{f}\right)^2} e^{-2 \frac{q^2 + \left(n \frac{v_y}{f}\right)^2}{w\left(\chi + \frac{nv_z}{f}\right)^2}}. \quad \text{Equação 42}$$

A intensidade total centrada em χ será dada então pela soma de todas as intensidades dos n pulsos incidentes, como mostra a Equação 43

$$I_{\text{Total}} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} I\left(t_0 + \frac{n}{f}\right) = \frac{2P_0}{\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{2P_0}{\pi w\left(\chi + \frac{nv_z}{f}\right)^2} e^{-\frac{q^2 + \left(\frac{vy}{f}\right)^2}{w\left(\chi + \frac{nv_z}{f}\right)^2}}. \quad \text{Equação 43}$$

Para resolver a soma apresentada na Equação 43, considera-se que todos os pulsos próximos à região χ possuem o mesmo tamanho, podendo ser considerados constantes e iguais a $w(\chi)$, e para determinar este valor inicialmente substitui-se a Equação 39 na Equação 36, levando a:

$$\chi = \rho_{\max} z_0 \sqrt{\frac{2}{w_0^2} - 1}, \quad \text{Equação 44}$$

que substituída em Equação 30 nos mostra que

$$w(\chi) = w_0 \left[1 + \left(\sqrt{\frac{2\rho_{\max}}{w_0^2} - 1} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2}\rho_{\max}. \quad \text{Equação 45}$$

Para que esta condição seja atendida, a velocidade transversal de deslocamento da amostra deve ser maior que sua velocidade longitudinal ($v_y \gg v_z$), e também considera-se que os pulsos distantes de χ possuem contribuição negligenciável para o dano.

Utilizando o resultado da Equação 45, a Equação 43 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$I_{\text{Total}} = \frac{P_0}{\pi \rho_{\max}^2} e^{-\frac{q^2}{\rho_{\max}^2}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{vy}{f\rho_{\max}}\right)^2 n^2}. \quad \text{Equação 46}$$

Pode-se determinar a superposição de pulsos N através da Equação 47:

$$N = \frac{I_{\text{Tot}}}{I_0} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{vy}{f\rho_{\max}}\right)^2 n^2}. \quad \text{Equação 47}$$

Esta equação corresponde a uma das definições da função Teta de Jacobi do terceiro tipo:

$$N = \vartheta_3\left(0, e^{-\left(\frac{vy}{f\rho_{\max}}\right)^2}\right). \quad \text{Equação 48}$$

onde v_y é a velocidade de deslocamento transversal da amostra, f é a taxa de repetição dos pulsos e ϑ_3 é a função Teta de Jacobi do terceiro tipo.

Como a razão $v_y/f\rho_{m\acute{a}x}$ é sempre positiva, o segundo argumento da função teta de Jacobi assume valores entre 0 e 1, e N fica limitado de 1 a infinito, como esperado. Utilizando altas taxas de repetição do laser ou baixas velocidades de deslocamento da amostra, a razão $v_y/f\rho_{m\acute{a}x} \approx 0$ e o segundo argumento de ϑ_3 se aproxima de valores unitários, podendo ser aproximada por:

$$\vartheta_3(0, x) \cong \sqrt{\frac{\pi}{1-x}}, \quad \text{para } x < 1. \quad \text{Equação 49}$$

Assim a identidade mostrada na Equação 49 pode ser substituída na Equação 48, simplificando a expressão para:

$$N = \sqrt{\pi} \frac{f\rho_{m\acute{a}x}}{v_y} \approx 1,8 \frac{f\rho_{m\acute{a}x}}{v_y}, \quad \text{para } \frac{v_y}{f\rho_{m\acute{a}x}} \approx 0, \quad \text{Equação 50}$$

resultando em uma simples fórmula para a determinação da sobreposição de pulsos na posição χ a partir dos dados experimentais. Para altas velocidades de translação ou pequenas taxas de repetição, $v_y/f\rho_{m\acute{a}x}$ tende ao infinito e a Equação 50 não é mais válida; nesse caso a Equação 48 deve ser usada, resultando em um valor de N próximo de 1, como esperado em sobreposições de poucos pulsos. Na Figura 9, é mostrada a comparação entre os valores calculados pelas *Equações* 48 e 50. Nessa figura, a linha vermelha é o cálculo exato da sobreposição usando a função Teta de Jacobi (Equação 48), e a linha tracejada apresenta os resultados para Equação 50. Pode ser visto que as equações divergem quando $v_y/f\rho_{m\acute{a}x} > 1$, ou seja, para sobreposições inferiores a $\sim 1,5$.

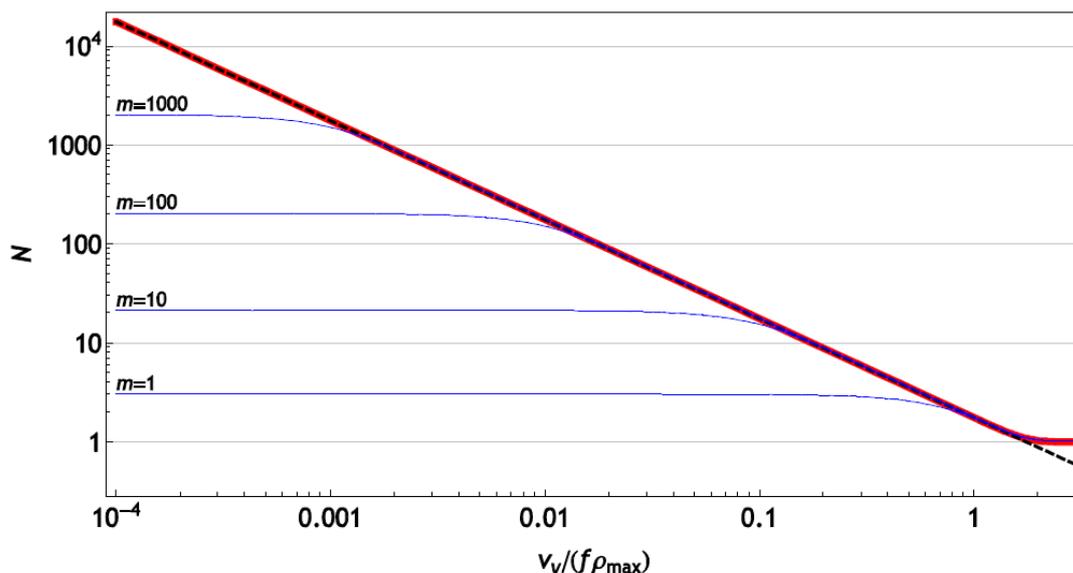


Figura 9. Representação gráfica da função Teta de Jacobi descrita na Equação 48 (linha contínua vermelha). Representação gráfica do resultado para a Equação 50 (linhas tracejadas). As linhas azuis apresentam o cálculo de N utilizando a Equação 47 no intervalo de $-m$ a m ; onde $m = 1, 10, 100$ e 1000 .
 Fonte: MACHADO, L.M. [90]

Este resultado mostra que a Equação 50 pode ser usada para sobreposições acima de 2 pulsos. Para garantir a validade da aproximação que considera o diâmetro do feixe constante na vizinhança de χ , a Equação 47 foi calculada numericamente para o caso no qual o índice do somatório n é limitado no intervalo de $-m$ a m . Isso representa a sobreposição de $2m + 1$ pulsos, e o resultado para $m = 1, 10, 100$ e 1000 são mostrados na Figura 9 pelas linhas azuis. Pode ser visto que a soma finita somente diverge da função ϑ_3 (soma de $-\infty$ a $+\infty$, linha vermelha no gráfico) quando a sobreposição N é maior que m . Isso significa que somente $2m + 1 \approx 2N$ pulsos devem ser considerados no somatório para obter a sobreposição de N pulsos na posição χ , e para que as condições experimentais (velocidade de deslocamento, diâmetro do feixe) para a gravação de um perfil alongado sejam satisfeitas, esses $2N$ pulsos estão imediatamente na vizinhança de χ , e pulsos mais distantes não contribuem significativamente para o efeito de incubação nessa posição. A sobreposição N definida aqui pela Equação 48 não é a mesma usada pelo método tradicional, no qual os N pulsos são completamente sobrepostos, porém foi demonstrado^[83] que os resultados experimentais coincidem, mostrando que os efeitos de incubação são uma soma linear

da intensidade acumulada a partir dos pulsos que contribuem para a ablação em uma determinada posição.

Utilizando as hipóteses anteriores, a determinação da fluência de limiar necessita apenas da execução de uma varredura de D-Scan na amostra e a medida da região de máxima ablação transversal; o uso das *Equações* Equação 40 e Equação 50 fornecem o valor de limiar F_{th} para N pulsos sobrepostos, quantificando o efeito de incubação nessa condição.

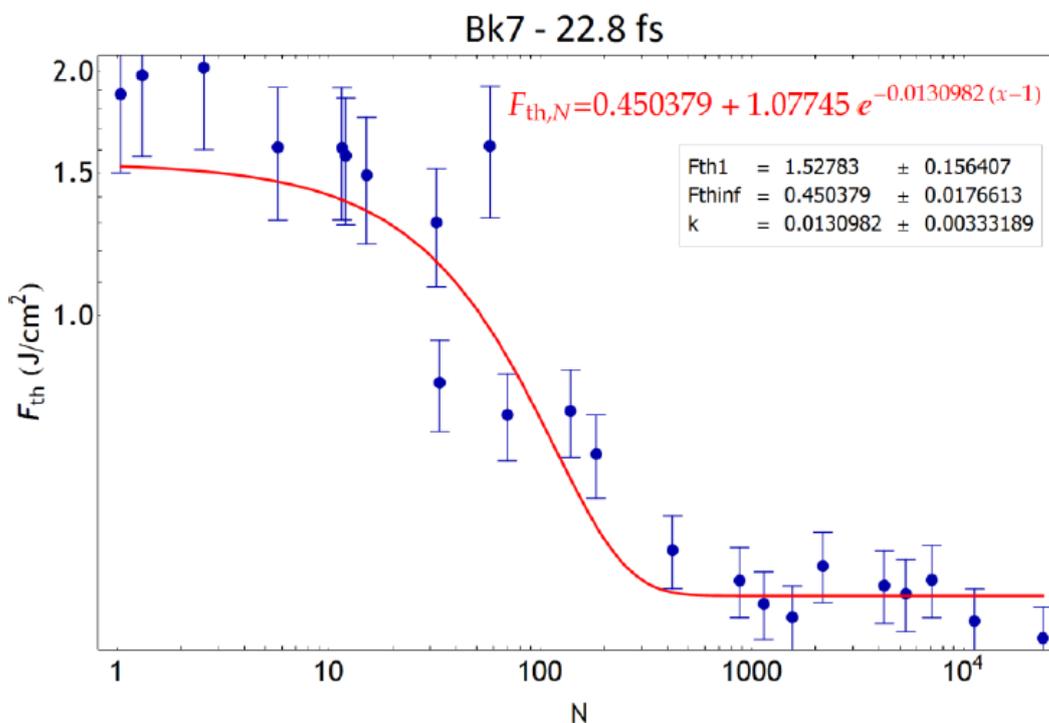


Figura 10 Curva $F_{th} \times N$. Dados obtidos através do método D-Scan para uma amostra de vidro BK7 ablacionada por laser de pulsos ultracurtos com largura temporal de 22,8 fs. Valores de fluência para pulso único $F_{th,1} = 1,53 J/cm^2$, fluência de saturação $F_{th,\infty} = 0,45 J/cm^2$ e fator de incubação $k = 0,013$.
Fonte: MACHADO,L.M.^[91]

4. METODOLOGIA

Foram medidas as fluências de limiares de ablação para nove materiais sendo dois semicondutores – silício (Si) e o germânio (Ge) – e sete dielétricos – um vidro borossilicato (BK7), seleneto de zinco (ZnSe), safira (Al_2O_3), sílica fundida (SiO_2), fluoreto de cálcio (CaF_2), fluoreto de bário (BaF_2) e o fluoreto de magnésio (MgF_2) – utilizando a técnica D-Scan . As medidas foram feitas utilizando dispersões positivas e negativas visando verificar a existência de alguma dependência do F_{th} com a dispersão. Nas próximas seções os procedimentos experimentais são apresentados de modo detalhado.

Sobre as amostras foi incidido um feixe laser de pulsos ultracurtos de forma perpendicular com energia na ordem de μJ , de modo que seja suficiente para, quando focalizado, causar um dano na amostra. Posteriormente as amostras foram submetidas ao ultrassom para limpeza e retirada de possíveis materiais redepositados, e analisadas em perfilometria óptica para a determinação da máxima dimensão transversal dos danos (de perfil geométrico característico do D-Scan). Com os dados obtidos no software D-Scan e medidos no perfilômetro foi possível proceder a análise de como o limiar de ablação varia para pulsos únicos, infinitos pulsos e como o fator de incubação pode influenciar o processo de ablação dos referidos materiais.

4.1. Amostras

Os semicondutores selecionados foram o Silício e Germânio, e os dielétricos foram um vidro Borossilicato (BK7), Safira (Al_2O_3 cristalina), Sílica fundida (SiO_2), Fluoreto de Cálcio (CaF_2), Fluoreto de Bário (BaF_2), Fluoreto de Magnésio (MgF_2) e Seleneto de Zinco (ZnSe). A seleção destes materiais seguiu o critério de energia do *bandgap* tendo em vista que materiais com valores menores desta energia possuem menor potencial de ionização e em teoria são mais fáceis de ablacionar, devendo apresentar menores valores de limiares de ablação. A Tabela 1 apresenta os valores de energia de *bandgap* dos materiais utilizados neste trabalho.

Tabela 1. Valores de *bandgap* (eV) dos materiais semicondutores e dielétricos cujos limiares de ablação foram determinados.

Material	<i>Bandgap</i> (eV)
Germânio (Ge)	0,67 ^[92]
Silício (Si)	1,11 ^[92]
Seleneto de Zinco (ZnSe)	2,70 ^[92]
Borossilicato (BK7)	4,00 ^[93]
Safira (Al ₂ O ₃)	8,30 ^[94]
Sílica fundida (SiO ₂)	8,40 ^[95]
Fluoreto de Bário (BaF ₂)	9,10 ^[94]
Fluoreto de Cálcio (CaF ₂)	10,00 ^[94]
Fluoreto de Magnésio (MgF ₂)	10,80 ^[94]

Todas as amostras consistem em janelas ópticas que são utilizadas em experimentos de óptica. São discos de 25,4 mm de diâmetro e 5 mm de espessura com superfícies polidas, em sua maioria transparente (com exceção dos semicondutores, que são opacos).

4.2. Arranjo Experimental

Para ablacionar as amostras de materiais dielétricos utilizaram-se pulsos ultracurtos de um sistema laser amplificado de Ti:Safira (Femtopower Compact PRO CE-Phase HP/HR, Femtolasers) que produz pulsos centrados em 785 nm com largura de banda (FWHM) de 40 nm, com energia de até 650 μ J e duração temporal mínima de 25 fs FWHM (30 GW de potência de pico máxima), em um trem de pulsos com 4 kHz de taxa de repetição máxima (Figura 11). Para as medidas de D-Scan, os pulsos laser são focalizados por uma lente com distância focal de 75 mm, posicionada à frente do suporte onde são dispostas as amostras a serem ablacionadas. Não foi utilizada nenhuma atmosfera protetora durante a realização dos experimentos.

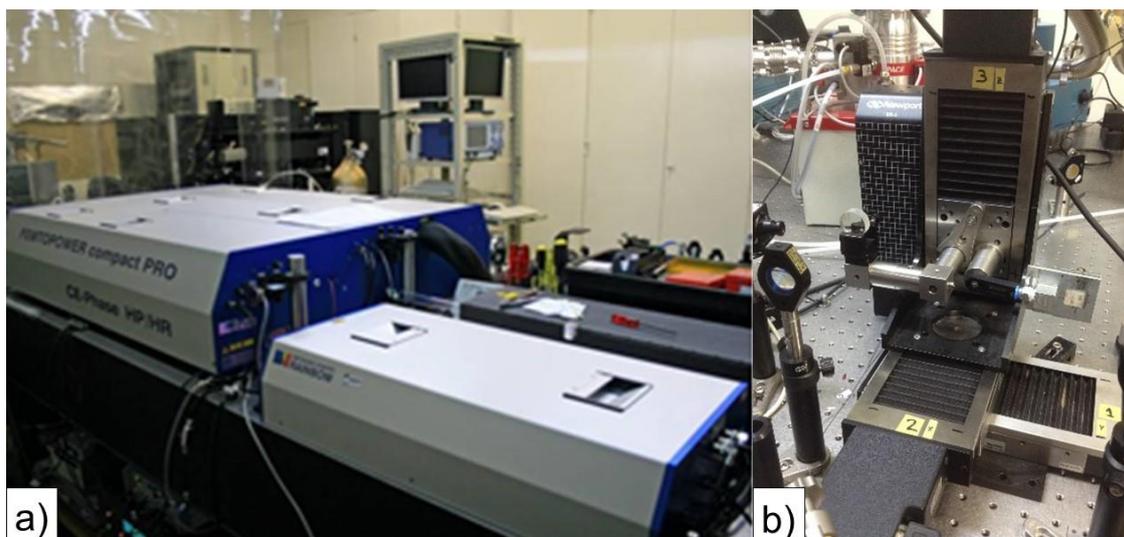


Figura 11 a) Sistema laser amplificado de Ti:Safira. Em primeiro plano está o oscilador principal (Rainbow), com o amplificador (Femtopower) ao fundo. b) Translador xyz com suporte de amostra e lente focalizadora do feixe laser. Fonte: Próprio autor.

O suporte da amostra encontra-se em um sistema de microusinagem composto por um translador xyz com por três estágios de translação UTS100C com 100 mm de curso, integrados a um driver ESP301 (todos da empresa Newport), controlado através do software D-Scan desenvolvido em Labview no próprio laboratório. Este aparato é responsável pela varredura diagonal da amostra, caracterizando a movimentação da técnica D-Scan.

Neste software estabelece-se o posicionamento da amostra em relação ao feixe laser, os comprimentos dos deslocamentos nas direções x e y, bem como as velocidades destes deslocamentos (Figura 12); conhecendo a taxa de repetição do laser pode-se determinar o número de pulsos laser sobrepostos na região de $\rho_{m\acute{a}x}$. Na Figura 12, que mostra a interface gráfica do software do D-Scan, estão detalhados alguns dos parâmetros utilizados para a movimentação da amostra de BK7 durante o processo de realização do D-Scan.

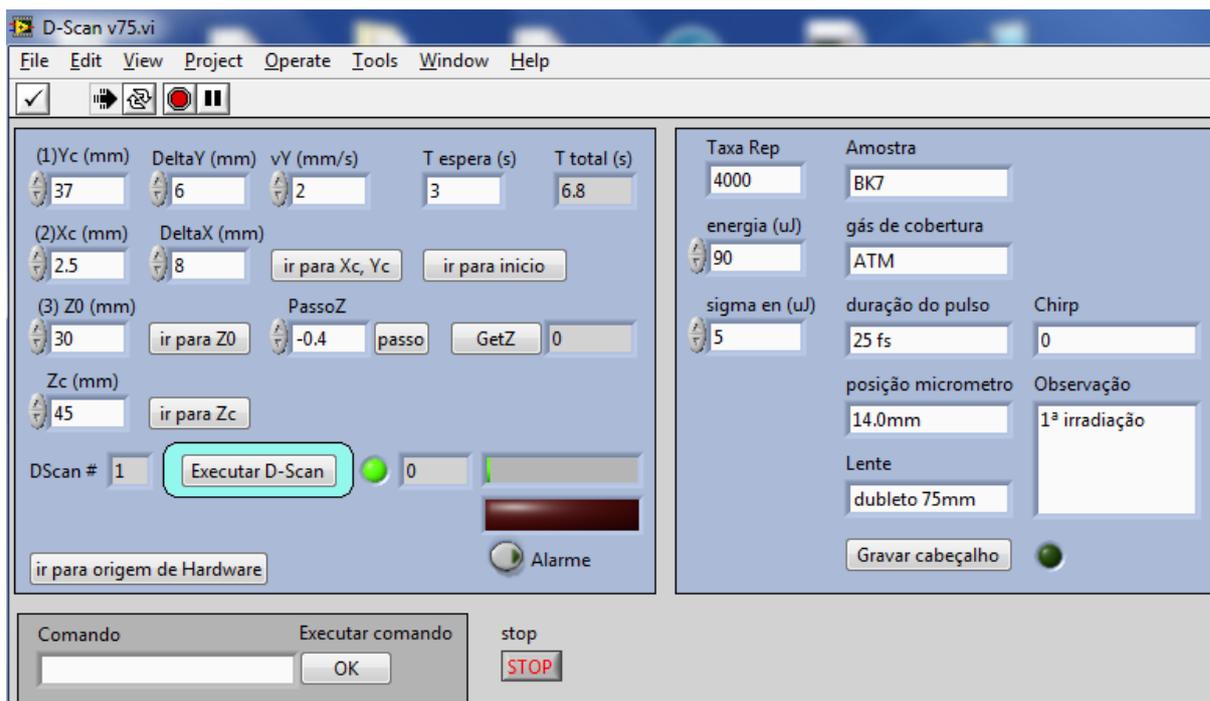


Figura 12. Interface gráfica do software D-Scan desenvolvido pelos pesquisadores do centro de lasers e aplicações do IPEN contendo os parâmetros de posicionamento e movimentação da amostra (deslocamentos e velocidades) e parâmetros do laser (energia de pulso, taxa de repetição). Fonte: Próprio autor

A escolha inicial das energias e taxas de repetição dos pulsos, bem como o deslocamento e as velocidades de translação nos eixos x e y foram feitas com base na literatura^[82, 83, 88]. A energia do pulso é variada controlando a tensão da célula de Pockels, entre 1,6 e 6,7kV. Esse intervalo de tensões se mostrou suficiente para que a energia utilizada estivesse entre 31 μJ para os semicondutores e 110 μJ para determinados dielétricos. A utilização de altas energias se mostrou ineficiente pois gerou trincas na superfície da amostra.

A taxa de repetição do laser foi fixada por meio de um gerador de atraso (DG535, Stanford Research Systems) que controla a abertura da célula de Pockels do amplificador, rejeitando pulsos quando desejamos usar uma taxa de repetição que seja um submúltiplo da taxa de repetição do sistema (4 kHz)

Um experimento piloto foi realizado com amostras de vidro BK7 para a determinação das melhores taxas de repetição e velocidades de translação da amostra para obter sobreposições de pulsos desde pulso único até mais de 10^4 pulsos.

Uma vez determinados os parâmetros de varredura, para cada material foram feitos nove grupos de traços D-Scan, de forma que um grupo possuísse *chirp* nulo com largura temporal de 29 fs, quatro grupos utilizando *chirp* negativos apresentando larguras temporais entre o valor mínimo e 100 fs, e outros quatro grupos utilizando *chirp* positivo e larguras temporais similares às utilizadas com *chirp* negativo. Cada grupo possui 25 traços D-Scan separados por 400 μm . Variou-se a taxa de repetição do laser e a velocidade de translação no eixo y conforme ilustrado na Figura 13, produzindo assim diferentes números de pulsos sobrepostos.

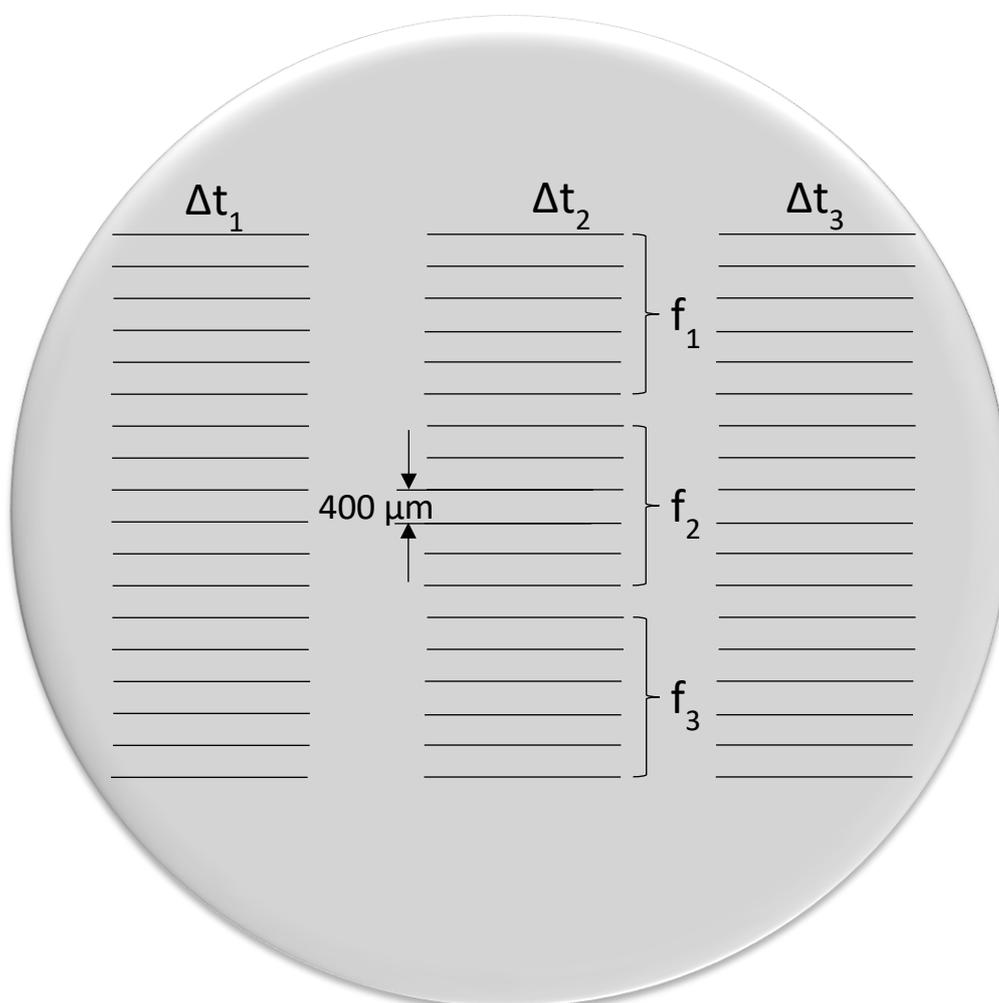


Figura 13. Esquema de produção dos traços de D-Scan nas amostras de material dielétrico contendo três larguras temporais (Δt). A taxa de repetição f_1 do laser foi de 4000 Hz, a taxa de repetição f_2 de 1000 Hz e a taxa de repetição f_3 de 500 Hz, com separação entre traços de 400 μm . Fonte: Próprio autor

Experimentalmente, para que a menor largura temporal do pulso seja obtida no arranjo indicado, focaliza-se o feixe laser no ar, gerando um plasma, e move-se os

prismas do compressor até que a intensidade luminosa deste plasma seja máxima, indicando que a maior intensidade foi alcançada. A determinação da largura temporal deste pulso foi obtida através da técnica FROG. Posteriormente à determinação do pulso mais curto, utilizou-se o software SMC100 para movimentar os prismas do compressor em torno da posição de mínima dispersão e assim inserir dispersões positivas e negativas ao pulso alargando-o temporalmente. Estas larguras temporais foram também obtidas através de um FROG.

4.3. Métodos de medição de $\rho_{m\acute{a}x}$

Vários métodos podem ser utilizados para medir os danos causados pelo pulso laser na superfície dos materiais. O método tradicional do “Dano Zero”^[80] demanda equipamentos de maior complexidade, como microscópios ópticos não convencionais^[96, 97], microscopia eletrônica de varredura^[98-100] ou microscopia de força atômica^[74], devido às pequenas dimensões dos danos causados. Como o dano produzido pela técnica D-Scan possui dezenas de micrômetros de largura, é possível utilizar microscopia óptica convencional^[82, 85], o que pode ser considerado uma vantagem na aplicação da técnica.

Neste trabalho, inicialmente a medida de $\rho_{m\acute{a}x}$ foi feita utilizando-se um microscópio óptico modelo DMLP (Leica) de luz refletida ou transmitida com filtro polarizador e câmera de alta definição (HD) para aquisição de imagens.

Mesmo em amostras vítreas transparentes à luz branca, é possível fazer as análises, pois estas amostras possuem 10 mm de espessura, e apesar da perda de nitidez ao utilizar o feixe de luz transmitida, pode-se utilizar a luz refletida que permite uma melhor visualização dos perfis gravados. Todos os traços de D-Scan foram fotografados, contudo, para medir a dimensão de $\rho_{m\acute{a}x}$ foi necessário fazer a utilização de software editor de imagens (GIMP), pois não havia escala nas micrografias obtidas. Assim, tomadas as imagens através da microscopia óptica, estas são transferidas para o software que calibra contagens de pixels para dimensões reais (em centímetros), utilizando o espaçamento de 400 μm entre os traços gravados na amostra como escala. Assim, foi possível determinar os valores de $\rho_{m\acute{a}x}$ para cada traço, e conseqüentemente

a fluência limiar de ablação das amostras através da Equação 40, e a sobreposição de pulsos com a Equação 50.

Com o intuito de aumentar a precisão das medidas de ρ_{max} para as análises, utilizou-se a perfilometria óptica como ferramenta para a medição da largura dos traços D-Scan. O perfilômetro óptico modelo Zegage (Zygo) é um equipamento de medição quantitativa de superfícies com grande precisão, operado através do software ZeMaps™ que fornece a topografia da amostra analisada. O princípio de funcionamento deste equipamento (Figura 14) é a interferometria da luz, onde um feixe de referência interfere com um feixe de teste refletido pela amostra, e ambos, são focalizados em uma câmera digital que transfere os dados para o software ZeMaps.

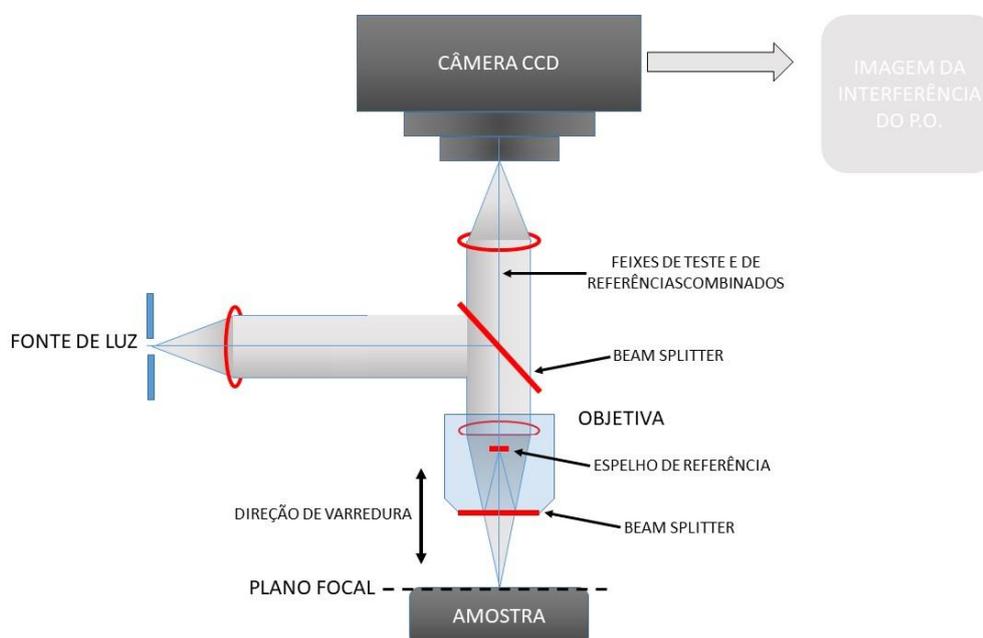


Figura 14 Princípio de funcionamento do perfilômetro óptico. Fonte: <https://www.zygo.com>. Adaptado. Fonte: Próprio autor.

A apresentação da topografia tridimensional da amostra medida fornecida pelo equipamento (Figura 15) permite melhor acurácia na tomada de dados bem como uma visualização de alguns fenômenos em escalas nanométricas, como porções de material depositado ao redor dos traços, ou o levantamento das bordas. É possível verificar o formato da região ablacionada e a profundidade da ablação ocorrida, essas informações são relevantes quando se busca determinar os limiares de alta fluência dos materiais. Os limiares de baixa fluência não foram analisados neste trabalho pois para o grupo de

microusinagem e circuitos microfluídicos do CLA a informação relevante é o limiar de alta fluência.

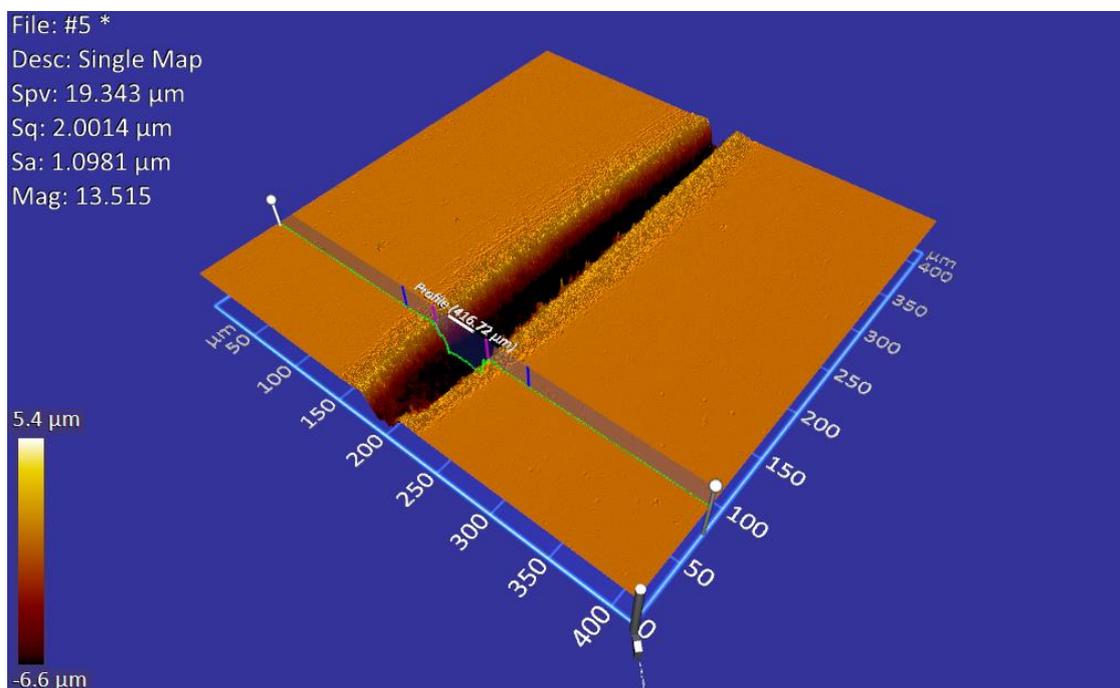


Figura 15. Perfil tridimensional de um traço D-Scan ablacionado em uma amostra de BK7 medido através de perfilometria óptica. Dispersão negativa e largura temporal de 95 fs. Fonte: Próprio autor.

Após o perfilômetro obter a topografia do traço D-Scan, utiliza-se as ferramentas disponíveis no software para se fazer a medição de $\rho_{m\acute{a}x}$. Conforme apresentado na Figura 16, determinando a região de máxima largura do lobo através de um marcador de referência, é criado o perfil transversal desta região – apresentado na Figura 17 – sendo possível proceder à medição de $2\rho_{m\acute{a}x}$ neste perfil.

Com o objetivo de padronizar a medição para todas as sob análise, definiu-se que a linha de superfície do perfil apresentado para a amostra seria alinhada a uma das linhas de grade de referência. As barras de medição seriam colocadas na intersecção entre a linha de superfície da amostra e a linha de grade de referência conforme é apresentado na Figura 17. Este procedimento foi necessário devido ao surgimento de bordas ao redor da região ablacionada que eram altas em alguns traços e ausentes em outros.

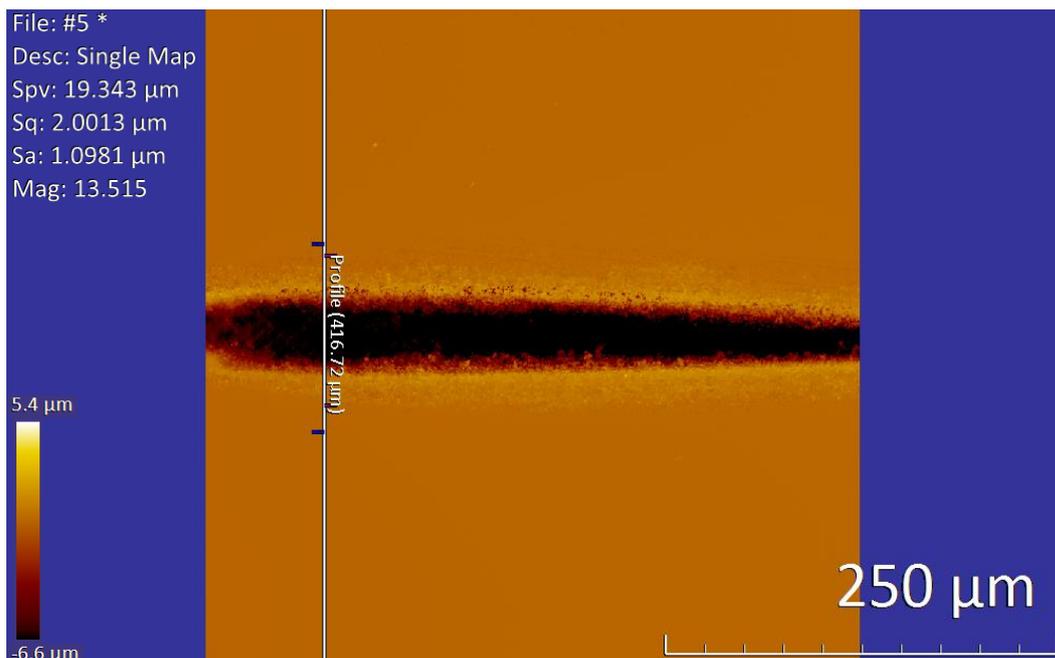


Figura 16. Determinação da região de medição de ρ_{max} . A linha verde corresponde ao marcador de referência responsável pela determinação da visão transversal da região. Fonte: Próprio autor.

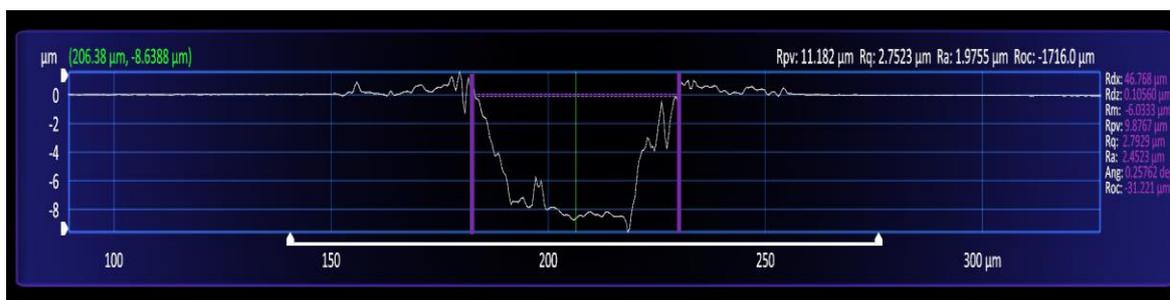


Figura 17. Padronização do método de medição. As linhas roxas representam a largura máxima do lobo ($2\rho_{max}$). Próprio autor

Posteriormente às primeiras medições feitas utilizando-se o método citado, procedeu-se também a limpeza das amostras com acetona e lavagem em equipamento de ultrassom após a gravação dos traços de D-Scan. Este procedimento foi adotado para verificar se as regiões mais altas ao redor dos traços eram de materiais redepositados após a ablação ou se eram regiões deformadas pelo processo de ablação. As imagens na Figura 18 apresentam a perfilometria de um traço D-Scan de uma amostra de BK7 antes (A) e depois da limpeza e lavagem (B); as partes (C) e (D) representam os perfis ao longo das linhas indicadas em (A) e (B) para a amostra antes e depois da limpeza, respectivamente. Comparando os perfis (C) e (D), é possível observar que após a limpeza

os ressaltos ao redor da região ablacionada são reduzidos significativamente, mostrando que sua origem é a redeposição de material ablacionado, que é facilmente removido. Esta remoção de material também pode ser observada na topografia (B), que mostra regiões mais homogêneas ao redor do traço de D-Scan quando comparada com (A).

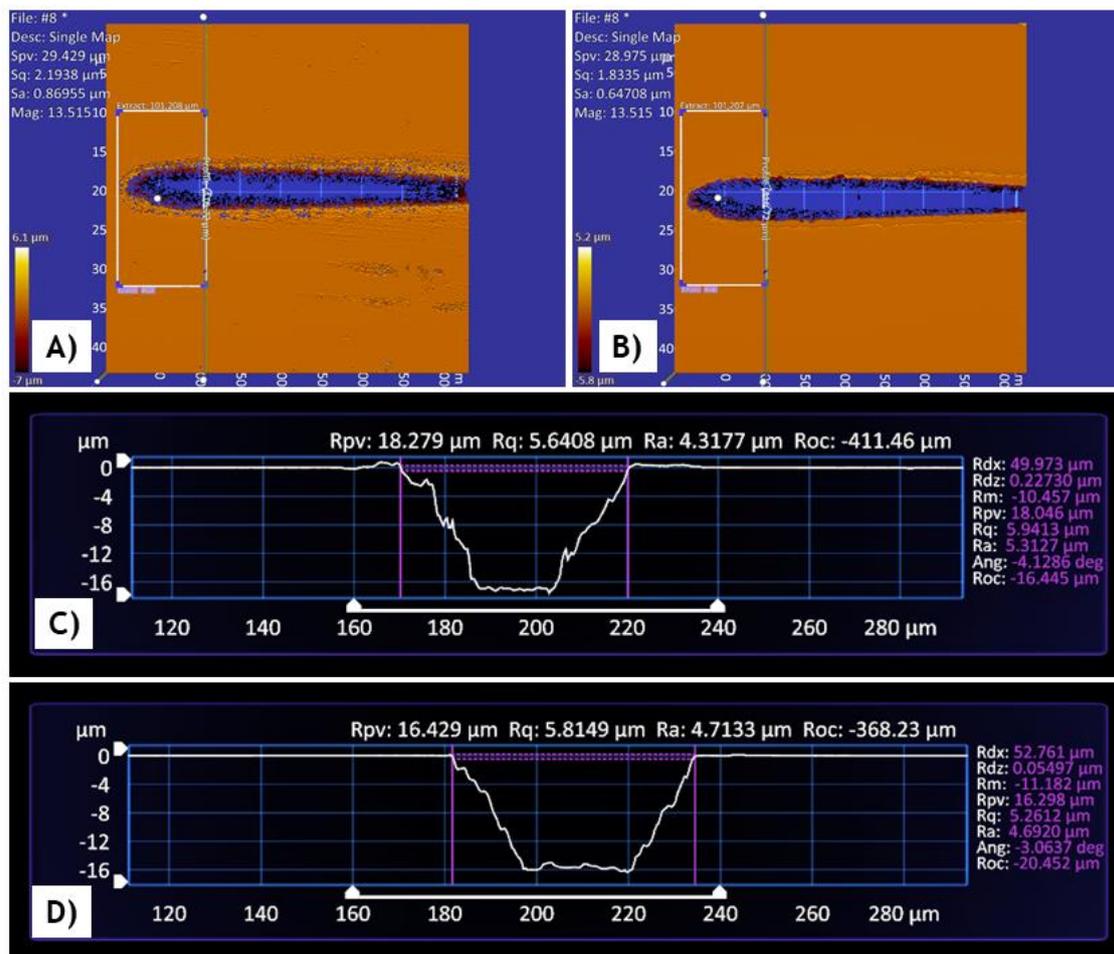


Figura 18. A) Amostra de BK7 antes do processo de limpeza. B) A mesma amostra após limpeza. No detalhe determinação da região de medição. C) Perfil da amostra antes da limpeza com acetona e com ultrassom. D) Perfil da amostra após limpeza. Antes da limpeza a amostra apresentava largura máxima de 49,97 μm e após limpeza essa dimensão é de 52,76 μm. Fonte: Próprio autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Começaremos a apresentar os resultados obtidos para nas análises a partir do experimento piloto. O experimento piloto foi realizado utilizando amostras de vidro BK7 devido à maior disponibilidade de amostras no laboratório.

5.1. Determinação das velocidades e taxas de repetição do laser

A Figura 19 apresenta uma microscopia óptica de traços de D-Scan mostrando o lobo característico. A distância entre os traços é de 400 μm e foi usada como escala para a determinação de $2\rho_{max}$ em micrografias ópticas.

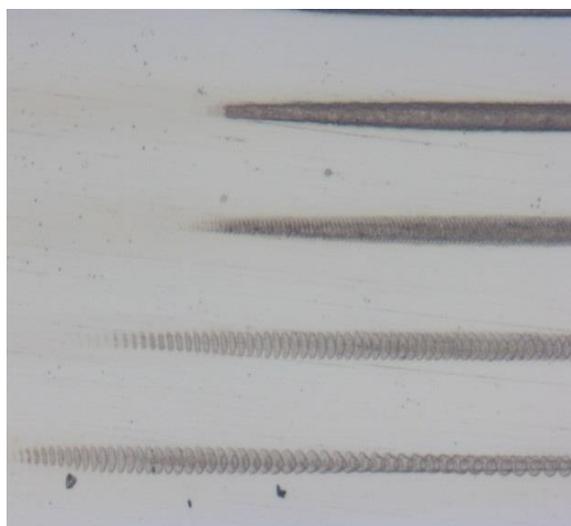


Figura 19. Imagem de microscopia óptica de um conjunto de traços D-Scan apresentando diferentes sobreposições. Fonte: Próprio autor.

Com o objetivo de determinar as velocidades (v_y) e taxas de repetição do laser (f) que cobrem o intervalo de sobreposições desde pulso único até mais de 10.000 pulsos, que são valores utilizados para a usinagem de amostras, realizou-se um experimento piloto utilizando as taxas de repetição de 4000 Hz, 1000 Hz, 500 Hz e 100 Hz; para as velocidades do translador foram selecionados valores de centésimos a dezenas de milímetros por segundo. Estes dados são apresentados na Tabela 2 juntamente com o número de identificação do traço, a energia utilizada, a medida de $2\rho_{max}$, o número de pulsos sobrepostos e a fluência limiar de ablação, que são parâmetros importantes para a nossa análise.

Tabela 2 Parâmetros de ablação para amostra de BK7 por pulsos laser ultracurtos. Destaques para taxa de repetição (f em Hz), velocidade longitudinal (v_y em mm/s) e largura do traço D-Scan ($2\rho_{max}$ em μm) utilizadas para determinação da sobreposição de pulsos (N). Fonte: Próprio autor

Traço	f (Hz)	v_y (mm/s)	ϵ (μJ)	$2\rho_{max}$ (μm)	N	F_{th} (J/cm^2)
1	4000	0,02	73,2	44,5 \pm 1,5	15790	0,43 \pm 0,03
2	4000	0,04	73,2	44,2 \pm 1,5	7839	0,44 \pm 0,03
3	4000	0,06	73,2	40,5 \pm 1,5	4781	0,52 \pm 0,04
4	4000	0,08	73,2	41,7 \pm 1,5	3697	0,49 \pm 0,04
5	4000	0,10	73,2	40,5 \pm 1,5	2869	0,52 \pm 0,04
6	4000	0,20	71,3	34,5 \pm 1,5	1223	0,70 \pm 0,06
7	4000	0,30	71,3	35,7 \pm 1,5	845	0,65 \pm 0,06
8	4000	0,40	71,3	36,0 \pm 1,5	639	0,64 \pm 0,06
9	4000	1,00	72,0	32,3 \pm 1,5	229	0,81 \pm 0,08
10	4000	2,00	72,0	29,5 \pm 1,5	104	0,97 \pm 0,10
11	4000	2,50	72,0	28,5 \pm 1,5	81	1,04 \pm 0,11
12	4000	5,00	72,0	26,0 \pm 1,5	37	1,25 \pm 0,15
13	4000	10,00	72,0	22,5 \pm 1,5	16	1,66 \pm 0,22
14	4000	20,00	72,0	21,6 \pm 1,5	8	1,81 \pm 0,26
15	1000	0,04	70,4	30,7 \pm 1,5	1361	0,87 \pm 0,09
16	1000	0,08	70,4	26,9 \pm 1,5	597	1,14 \pm 0,13
17	1000	0,10	64,7	28,2 \pm 1,5	500	0,95 \pm 0,33
18	1000	0,20	64,7	25,0 \pm 1,5	222	1,21 \pm 0,43
19	1000	0,30	64,7	27,9 \pm 1,5	165	0,97 \pm 0,34
20	1000	0,40	64,7	25,7 \pm 1,5	114	1,15 \pm 0,41
21	1000	0,50	64,7	24,4 \pm 1,5	87	1,27 \pm 0,45
22	1000	1,00	64,3	26,0 \pm 1,5	46	1,11 \pm 0,13
23	1000	2,00	64,3	22,9 \pm 1,5	20	1,44 \pm 0,19
24	1000	2,50	64,3	20,0 \pm 1,5	14	1,87 \pm 0,29
25	1000	5,00	64,3	19,7 \pm 1,5	7	1,94 \pm 0,30
26	1000	10,00	64,3	20,9 \pm 1,5	4	1,71 \pm 0,25
27	1000	20,00	64,3	18,5 \pm 1,5	2	2,21 \pm 0,36
28	500	0,50	58,9	18,8 \pm 1,5	33	1,95 \pm 0,32
29	500	1,00	58,9	20,7 \pm 1,5	18	1,61 \pm 0,24
30	500	2,00	58,9	19,1 \pm 1,5	8	1,89 \pm 0,30
31	500	2,50	58,9	19,7 \pm 1,5	7	1,77 \pm 0,27
32	500	5,00	58,9	19,1 \pm 1,5	3	1,89 \pm 0,30
33	500	10,00	58,9	17,8 \pm 1,5	2	2,17 \pm 0,37
34	500	20,00	58,9	18,5 \pm 1,5	1	2,02 \pm 0,33
35	500	30,00	58,9	17,6 \pm 1,5	1	2,24 \pm 0,39
36	100	1,00	55,8	17,2 \pm 1,5	3	2,20 \pm 0,39
37	100	2,00	55,8	18,8 \pm 1,5	2	1,85 \pm 0,30
38	100	5,00	55,8	18,5 \pm 1,5	1	1,91 \pm 0,32
39	100	10,00	55,8	16,3 \pm 1,5	1	2,46 \pm 0,46
40	100	20,00	55,8	17,2 \pm 1,5	1	2,20 \pm 0,39
41	100	30,00	55,8	13,2 \pm 1,5	1	3,76 \pm 0,86

A Figura 20 apresenta os resultados da fluência de limiar em função da sobreposição dos pulsos medidos com os parâmetros apresentados na Tabela 2, agrupados pela taxa de repetição do laser, obtidos em uma amostra de vidro BK7 ablacionada por pulsos com 29 fs de largura temporal.

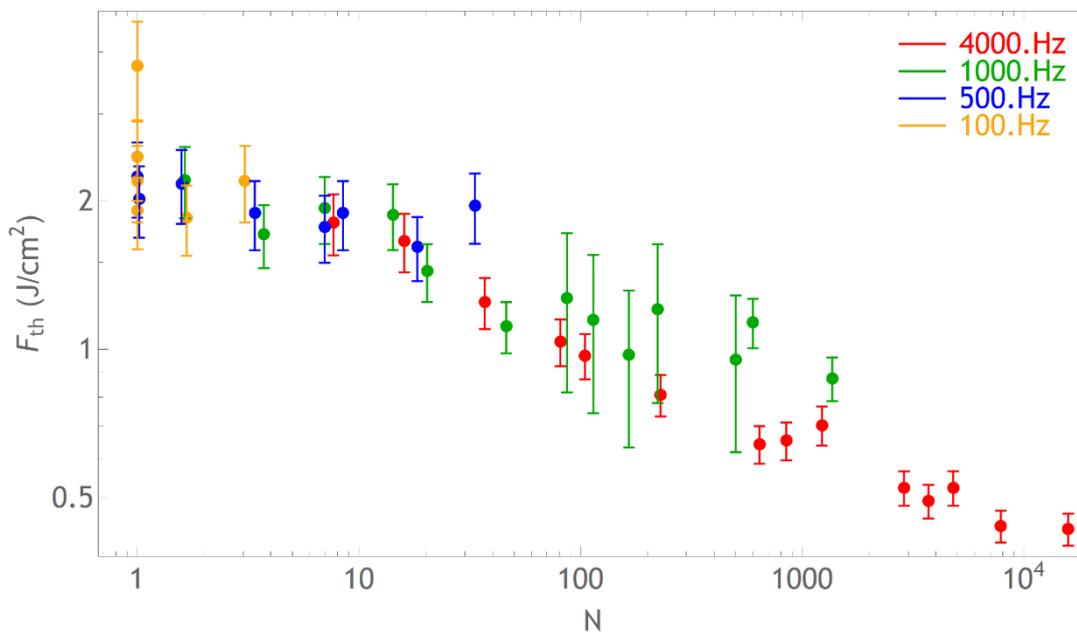


Figura 20 $F_{th} \times N$ com pontos separados pela taxa de repetição. Pontos produzidos por 1000 Hz fazem a ponte entre os pontos produzidos entre 500 Hz e 4000 Hz. Fonte: Próprio autor

Destacando os pontos da Figura 20 e separando-os pelas taxas de repetição que os originaram, percebe-se quatro ordens de grandeza do número de pulsos sobrepostos sendo cobertas, ou seja, pulsos a 500 Hz produzem sobreposições desde pulso único (*single shot*) até poucas dezenas, para 4000 Hz é possível verificar de uma dezena até dezenas de milhares de pulsos sobrepostos, enquanto que 1000 Hz faz uma ponte entre estes dois extremos. Percebe-se ainda que a taxa de repetição de 100 Hz é mais eficiente para produzir no máximo três pulsos sobrepostos na região de ρ_{max} , não introduzindo nenhuma informação adicional àquelas originadas por 500 Hz, portanto, para as demais análises esta taxa de repetição não foi utilizada.

Estes dados nos fornecem parâmetros de movimentação do translador e taxa de repetição do laser que são utilizados para as demais amostras.

5.2. Determinação da duração dos pulsos

Para a caracterização e determinação da duração temporal dos pulsos foi utilizada a técnica FROG (seção 3.4). Para as medidas foi utilizado um equipamento comercial do tipo Grenouille 8-20-USB (Swamp Optics). Para controlar a duração dos pulsos, pares de prismas localizados dentro do compressor são movidos com o objetivo de introduzir dispersões de segunda ordem negativas no pulso. Chamamos de *chirp* nulo ou dispersão zero ($D = 0$) a posição em que o micrômetro se encontra quando se obtém o menor valor de largura temporal (pulso Limitado por Transformada de Fourier), assim, movimentando-se o micrômetro em torno do *chirp* nulo, serão inseridas dispersões que alargarão o pulso temporalmente. Movendo o micrômetro associado a um dos pares de prismas de 0,5 em 0,5 mm fez-se uma varredura para dispersões negativas ($D < 0$) e dispersões positivas ($D > 0$), e com isso pode-se produzir o gráfico de largura temporal em função da posição do micrometro (dispersão) apresentado na Figura 21. Para estudar a influência da dispersão no limiar de ablação das amostras, foram escolhidos pares de posições, uma com $D < 0$ e outra com $D > 0$, que produzissem pulsos com durações temporais semelhantes e também a posição de dispersão nula ($D = 0$). Estas posições e durações temporais estão indicadas pelos pontos vermelhos na Figura 21 e são mostradas na Tabela 3, e foram usadas para todas as amostras.

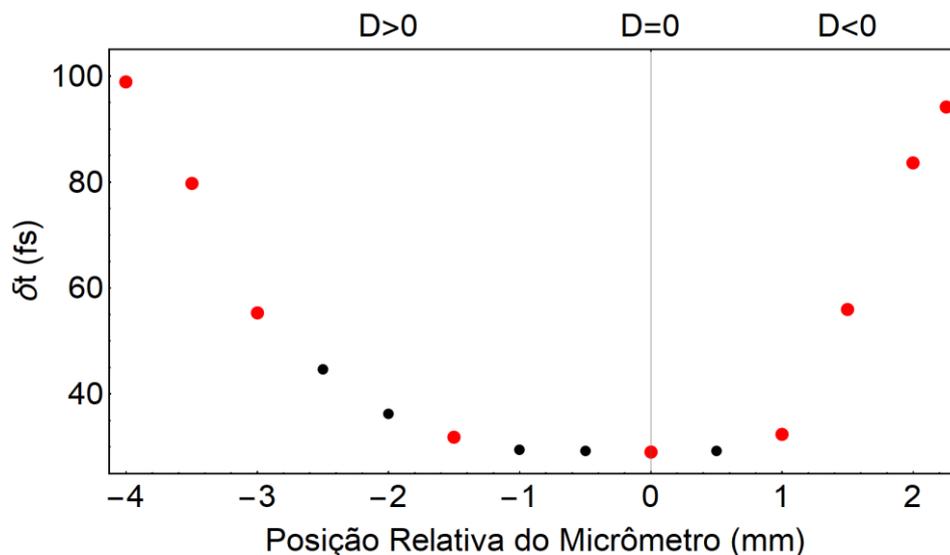


Figura 21. Duração temporal dos pulsos ultracurtos em função da posição do micrômetro (posição do par de prismas). Os pontos em destaque apresentam as larguras temporais utilizadas. Fonte: Próprio autor

Tabela 3. Posição relativa do micrômetro do compressor, dispersões geradas e durações temporais dos pulsos utilizados no BK7. Fonte: Próprio autor

Posição do micrômetro (mm)	Dispersão	δt (fs)
-4,00	>0	97,0
-3,50	>0	77,9
-3,00	>0	57,0
-1,50	>0	31,7
0,00	0	29,1
+1,00	<0	32,4
+1,50	<0	55,0
+2,00	<0	82,7
+2,25	<0	95,0

5.3. Determinação do limiar de ablação em amostras de BK7

Os parâmetros do laser foram ajustados para que a taxa de repetição do feixe fosse de 500, 1000 e 4000 Hz, que a energia utilizada ficasse próxima de 90 μJ e que as dispersões fossem compensadas, para a obtenção do plasma na posição de ablação das amostras. Os parâmetros do translador foram ajustados de forma que cada traço D-Scan tivesse número de pulsos sobrepostos diferentes. Os resultados para pulsos de 29,1 fs são mostrados na Figura 22. Os parâmetros de ablação ($F_{th,1}$, $F_{th,\infty}$, k) provenientes do ajuste pela Equação 27 estão mostrados na parte superior direita da figura, com suas incertezas (saída da rotina de ajuste de funções, com vários algarismos significativos).

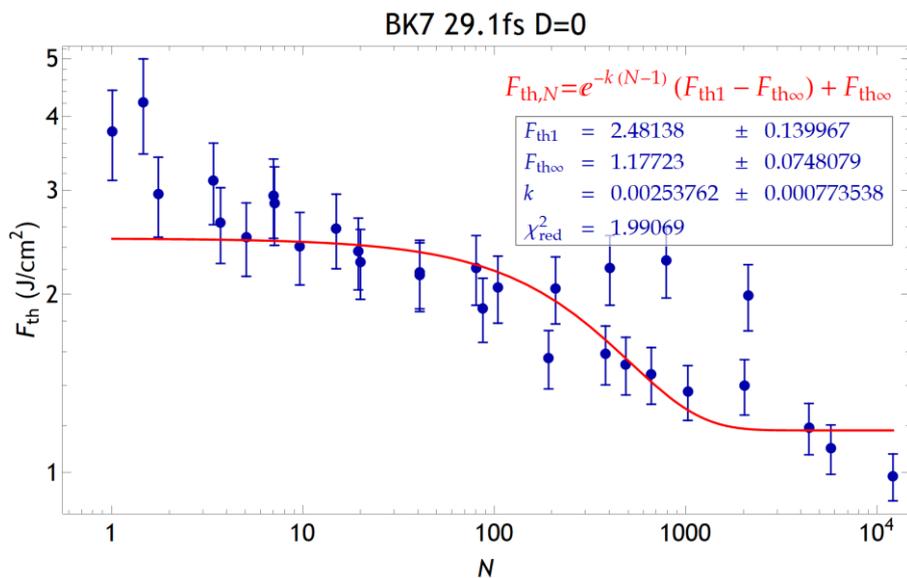


Figura 22. Dependência da fluência de limiar do vidro BK7 com a sobreposição dos pulsos para pulsos de 29.1 fs e dispersão nula. Fonte: Próprio autor

Medidas do limiar de ablação também foram feitas para as outras durações temporais e dispersões indicadas na Tabela 3, e são mostradas na Figura 23. Este procedimento foi aplicado a todas as outras amostras sob estudo

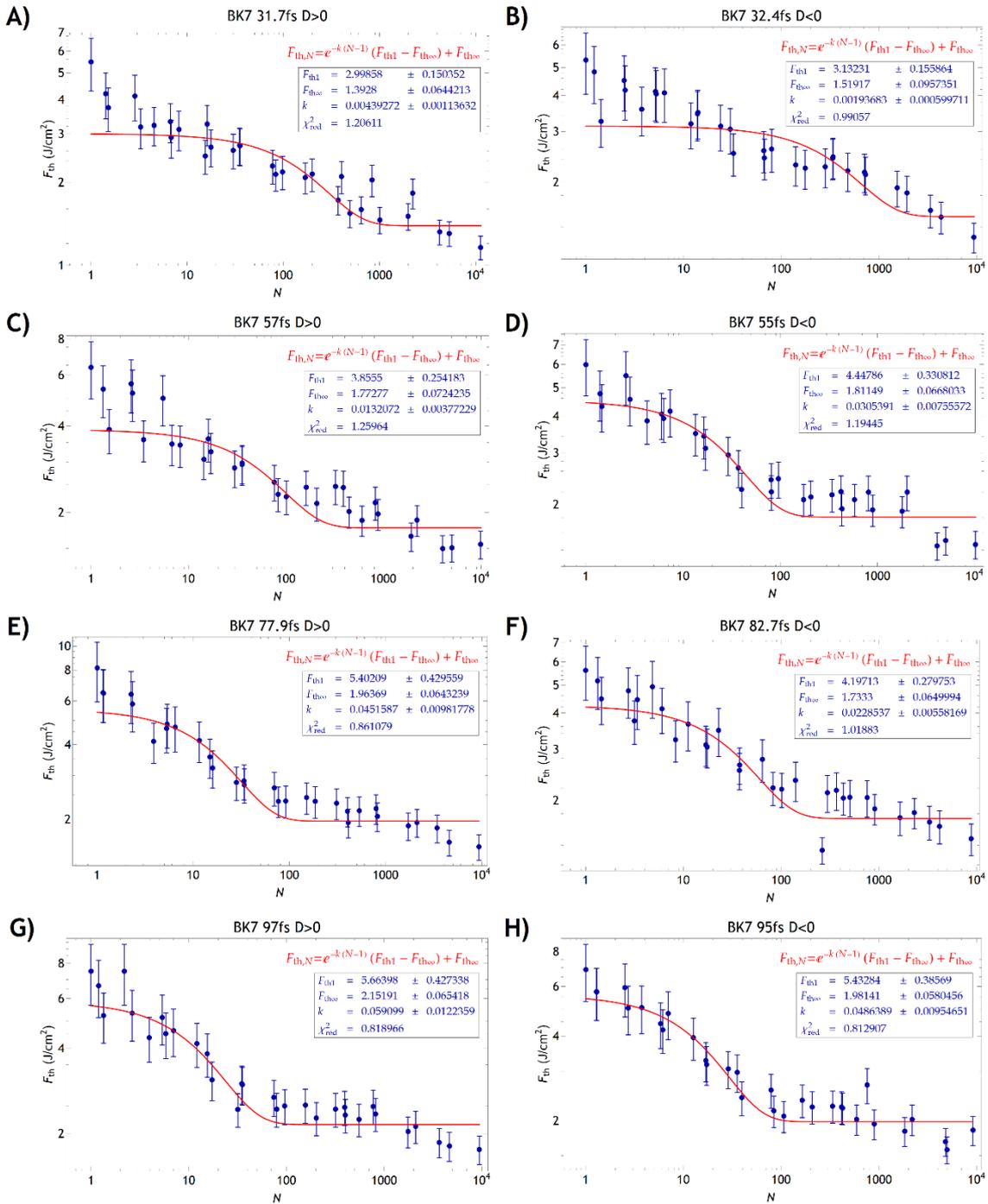


Figura 23. Dependência do limiar de ablação do BK7 para diferentes durações temporais dos pulsos, com dispersões positivas e negativas. A) $D > 0$ e $\delta t = 31.7$ fs; B) $D < 0$ e $\delta t = 32.4$ fs; C) $D > 0$ e $\delta t = 57$ fs; D) $D < 0$ e $\delta t = 55$ fs, E) $D > 0$ e $\delta t = 77.9$ fs, F) $D < 0$ e $\delta t = 82.7$ fs, G) $D > 0$ e $\delta t = 97$ fs H) $D < 0$ e $\delta t = 95$ fs Fonte: Próprio autor

Para cada duração temporal a *Equação 27* foi ajustada aos dados, fornecendo os parâmetros de ablação. A Figura 24 mostra a dependência destes parâmetros com a duração temporal dos pulsos e sua dispersão.

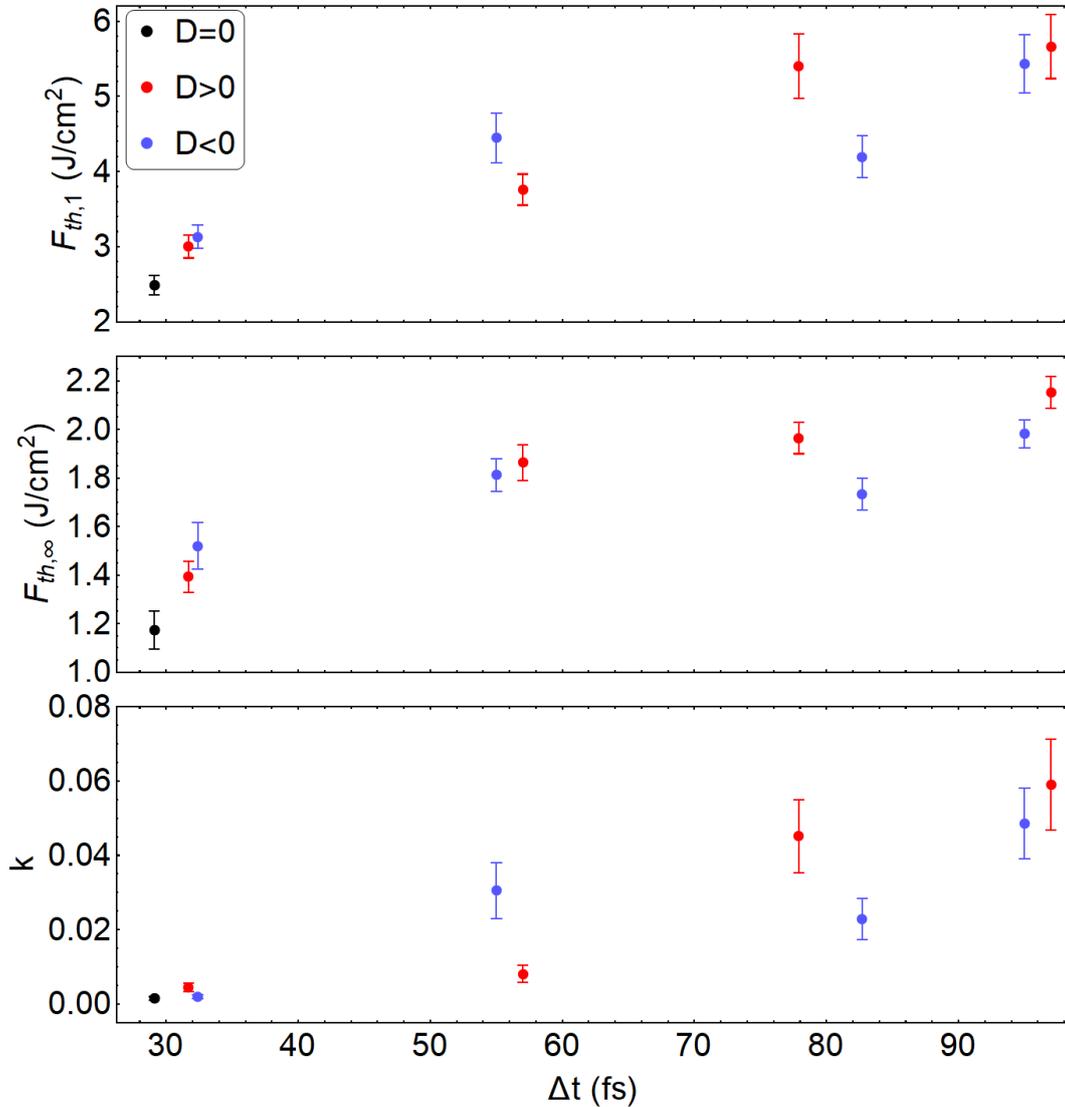


Figura 24. Dependência dos parâmetros de ablação para pulsos ultracurtos de amostras de BK7 para diferentes durações temporais. Limiar de ablação para pulso único ($F_{th,1}$); limiar de ablação para infinitos pulsos ($F_{th,\infty}$) e parâmetro de incubação (k). Fonte: Próprio autor.

Nota-se que os parâmetros de ablação apresentam valores similares para pulsos de durações próximas, independentemente de sua dispersão, indicando que o processo de ablação não tem uma dependência forte com o *chirp* do pulso, dentro da precisão das nossas medidas. A Figura 25 exhibe os perfis temporais recuperados a partir dos espectrogramas medidos pelo FROG para os 9 pulsos utilizados neste trabalho. Cada

gráfico (exceto o primeiro), exibe o perfil temporal de dois pulsos de durações similares, porém com dispersões diferentes, e pode-se notar que dispersões opostas produzem pulsos assimétricos, que além da inversão temporal apresentam algumas diferenças. Isto indica que existem dispersões de ordens superiores à 2ª, que não são compensadas pelo movimento dos prismas do compressor. Pode-se concluir que, assim como com a dispersão, o limiar de ablação não apresenta uma dependência forte com a evolução temporal da intensidade do pulso, mas apenas com sua potência, reforçando a hipótese que apenas a duração temporal do pulso determina o limiar de ablação do material.

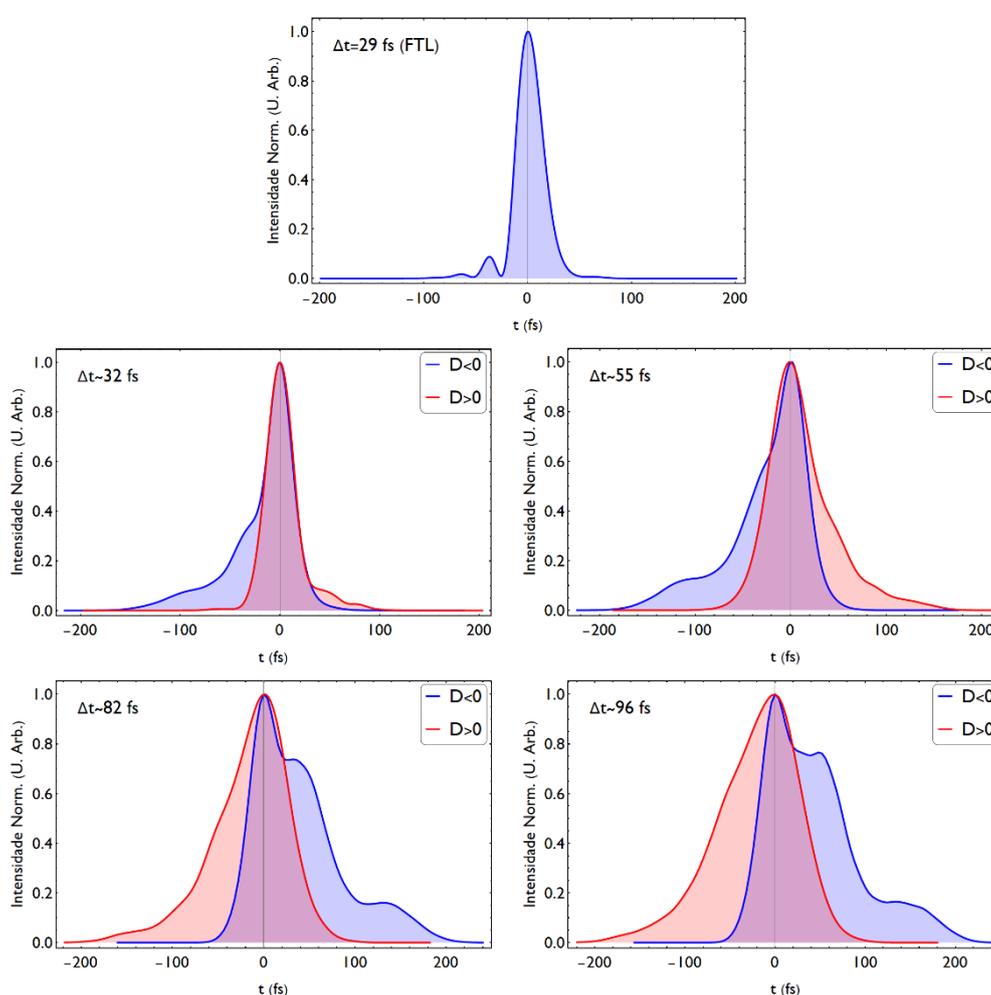


Figura 25. Perfis temporais recuperados de espectrogramas do FROG dos pulsos utilizados. O gráfico superior apresenta o pulso mais curto utilizado, com dispersão nula, e os outros apresentam pares de pulsos de larguras similares e dispersões de sinais contrários. Fonte: Próprio autor.

Deve-se também ressaltar que não existe uma tendência de, para durações temporais similares, pulsos com dispersão positiva apresentarem limiares de ablação

superiores (ou inferiores) aos de dispersões negativas. Também fica evidente o aumento dos valores da fluência de limiar com o aumento da largura temporal do pulso, o que indica que pulsos mais curtos são mais eficientes para a usinagem dos materiais. Ao analisarmos o fator de incubação percebemos também uma proporção direta no aumento da largura temporal. Como maiores valores de k indicam uma acumulação de defeitos mais rápida com o aumento da sobreposição dos pulsos, isto indica que pulsos mais longos são mais eficientes para a criar defeitos e níveis intermediários no *bandgap* dos materiais estudados. Propomos que este aumento dos defeitos para pulsos mais longos é uma decorrência do aumento do limiar de ablação: como o material exige uma maior fluência para ser ablacionado, menos energia é carregada pelo material ejetado, restando mais energia no substrato, que é redistribuída para a criação de defeitos que diminuem a fluência limiar de ablação para os pulsos subsequentes.

Os valores mostrados na Figura 24 são compatíveis com os obtidos pelo grupo do CLA em medidas apenas com dispersão positiva^[88], apesar de serem todos maiores. As técnicas de medição da largura dos traços diferiram entre estes trabalhos (microscopia óptica em 2016, e perfilometria óptica no presente trabalho), e podem ter introduzido uma discrepância sistemática entre os resultados, produzindo os desvios observados.

Os demais materiais foram processados e analisados de maneira similar ao vidro BK7, ou seja, todos tiveram seus limiares de ablação em função da sobreposição dos pulsos determinados com dispersão nula ($D = 0$), dispersão negativa ($D < 0$) e dispersão positiva ($D > 0$). Após as medidas de D-Scan as amostras tiveram as suas superfícies limpas com auxílio do ultrassom, e os traços medidos em perfilometria óptica. Com isso foi possível determinar as fluências limiar de ablação para pulso único, saturação de pulsos e o parâmetro de incubação para cada um destes materiais. Os resultados apresentados na Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 e correspondem aos valores experimentais de fluência limiar de ablação e parâmetro de incubação para as amostras, com os materiais organizados em função do limiar de ablação de pulso único para pulsos de 29,1 fs.

Tabela 4. Fluência limiar de ablação para pulso único $F_{th,1}$ dos materiais Si, ZnSe, Ge, BK7, BaF₂, Al₂O₃, SiO₂, CaF₂, e MgF₂ para as larguras temporais de 29, 32, 55, 82 e 96 femtossegundos. As larguras temporais contendo dispersão positiva são notadas pelo símbolo fs+ e contendo dispersão negativa pelo símbolo fs-.
Fonte: Próprio autor.

Material	$F_{th,1}$ (J/cm^2)									
	29,1 fs	31,7 fs+	32,4fs-	57 fs+	55 fs-	77,9 fs+	82,7 fs-	97 fs+	95 fs-	
Si	0,22±0,02	0,78±0,15	0,17±0,01	0,94±0,18	1,19±0,18	0,71±0,15	1,29±0,34	0,40±0,03	2,74±0,13	
ZnSe	0,33±0,02	0,42±0,02	0,29±0,01	0,45±0,19	0,29±0,01	0,42±0,02	0,33±0,01	0,42±0,02	0,41±0,02	
Ge	0,46±0,02	0,51±0,02	0,48±0,02	0,50±0,02	0,46±0,02	0,53±0,03	0,56±0,04	0,48±0,02	0,46±0,02	
BK7	2,49±0,13	3,00±0,15	3,13±0,16	3,76±0,21	4,45±0,33	5,40±0,43	4,20±0,28	5,66±0,43	5,43±0,39	
BaF ₂	3,43±0,55	4,74±1,21	3,11±0,64	4,87±0,50	9,08±1,86	5,87±1,36	6,54±0,93	11,70±2,40	6,08±1,20	
Al ₂ O ₃	3,77±0,17	4,12±0,21	3,51±0,13	5,43±0,45	3,59±0,14	6,49±0,33	5,62±0,34	7,15±0,39	6,70±0,40	
SiO ₂	4,83±0,27	5,29±0,26	6,16±0,37	6,55±0,38	6,70±0,38	7,23±0,76	7,99±0,87	8,60±0,60	8,86±0,60	
CaF ₂	5,50±0,44	6,85±0,84	5,38±0,28	10,57±2,2	7,39±0,44	8,48±1,89	8,59±1,07	3,31±0,53	8,10±1,82	
MgF ₂	7,80±0,77	5,01±0,74	6,50±0,78	9,33±1,09	7,67±0,81	8,95±1,38	8,07±1,14	12,78±2,05	10,10±2,1	

<p>Tabela 5. Fluência limiar de ablação para saturação único $F_{th,\infty}$ dos materiais Si, ZnSe, Ge, BK7, BaF₂, Al₂O₃, SiO₂, CaF₂, e MgF₂ para as larguras temporais de 29, 32, 55, 82 e 96 femtossegundos. As larguras temporais contendo dispersão positiva são notadas pelo símbolo fs⁺ e contendo dispersão negativa pelo símbolo fs⁻. Fonte: Próprio autor.</p>												
Material	$F_{th,\infty}$ (J/cm ²)											
	29,1 fs	31,7 fs ⁺	32,4fs ⁻	57 fs ⁺	55 fs ⁻	77,9 fs ⁺	82,7 fs ⁻	97 fs ⁺	95 fs ⁻			
Si	0,12±0,00	0,33±0,02	0,10±0,01	0,28±0,02	0,46±0,06	0,24±0,01	0,36±0,04	0,19±0,02	0,39±0,03			
ZnSe	0,18±0,01	0,21±0,01	0,19±0,01	0,20±0,01	0,180,01±	0,18±0,01	0,20±0,01	0,19±0,01	0,22±0,01			
Ge	0,20±0,01	0,21±0,02	0,16±0,01	0,25±0,03	0,17±0,01	0,23±0,03	0,19±0,02	0,25±0,03	0,17±0,01			
BaF ₂	1,09±0,04	1,27±0,06	1,21±0,05	1,75±0,04	1,60±0,04	1,64±0,06	1,55±0,04	1,68±0,04	1,60±0,06			
BK7	1,17±0,08	1,39±0,06	1,52±0,10	1,86±0,07	1,81±0,07	1,96±0,06	1,73±0,06	2,15±0,06	1,98±0,06			
Al ₂ O ₃	1,43±0,04	1,51±0,05	1,39±0,04	1,81±0,07	1,36±0,04	1,77±0,04	1,70±0,05	1,88±0,05	1,89±0,05			
CaF ₂	1,44±0,03	1,76±0,04	1,48±0,02	1,85±0,05	1,70±0,03	1,79±0,05	1,56±0,04	1,77±0,07	1,67±0,06			
SiO ₂	2,35±0,06	2,39±0,05	2,53±0,07	2,41±0,07	2,41±0,06	2,49±0,10	2,32±0,08	2,53±0,06	2,34±0,06			
MgF ₂	2,41±0,07	2,49±0,11	1,93±0,07	2,30±0,07	2,63±0,09	2,31±0,09	2,64±0,12	2,38±0,09	2,93±0,14			

Tabela 6. Parâmetros de Incubação (<i>k</i>) dos materiais Si, ZnSe, Ge, BK7, BaF ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaF ₂ , e MgF ₂ para as larguras temporais de 29, 32, 55, 82 e 96 femtossegundos. As larguras temporais contendo dispersão positiva são notadas pelo símbolo fs ⁺ e contendo dispersão negativa pelo símbolo fs ⁻ .											
Material	<i>k</i> (×10 ⁻³)										
	29,1 fs	31,7 fs ⁺	32,4fs ⁻	57 fs ⁺	55 fs ⁻	77,9 fs ⁺	82,7 fs ⁻	97 fs ⁺	95 fs ⁻		
Si	14±6	46±20	0,89±0,42	30±11	11±1,2	39±14	46±24	0,91±0,36	61±21		
ZnSe	2,0±0,87	5,8±1,0	1,6±0,67	6,3±1,0	2,2 ±0,56	3,6±0,68	2,5±0,65	3,6±0,74	8,0±1,4		
Ge	0,95±0,2	0,59±0,18	0,47±0,11	0,37±0,14	0,73±0,19	0,40±0,16	0,72±0,27	0,44±0,18	0,72±0,15		
BaF ₂	100±27	260±93	1,00±40	470±100	560±110	460±150	350±71	920±170	450±120		
BK7	1,4±0,45	4,3±1,1	1,9±0,59	8,0±2,3	30±7,5	45±9,8	22±5,5	59±12	48±9,5		
Al ₂ O ₃	8,8±1,4	12±2,1	7,0±1,1	19±4,5	9,5±1,3	22±2,6	19±2,9	26±3,2	25±3,4		
CaF ₂	110±13	240±47	100±9,0	600±110	130±11	320±78	190±31	61±32	420±110		
SiO ₂	56±12	45±8,2	41±8,1	24±4,3	40±6,6	32±9,2	99±21	60±8,8	74±9,6		
MgF ₂	160±28	110±50	97±20	190 ±33	140±32	160±36	150±43	270±54	660±260		

A Figura 26 apresenta os gráficos das fluências limiars de ablação (F_{th1} e $F_{th\infty}$) e do parâmetro de incubação (k) em função das larguras temporais dos pulsos para todas as amostras. Nestes gráficos estão contidas as informações apresentadas nas Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6. Cada material é representado por uma cor, onde as tonalidades mais claras representam as larguras temporais determinadas para dispersões negativas e as tonalidades escuras para dispersões positivas.

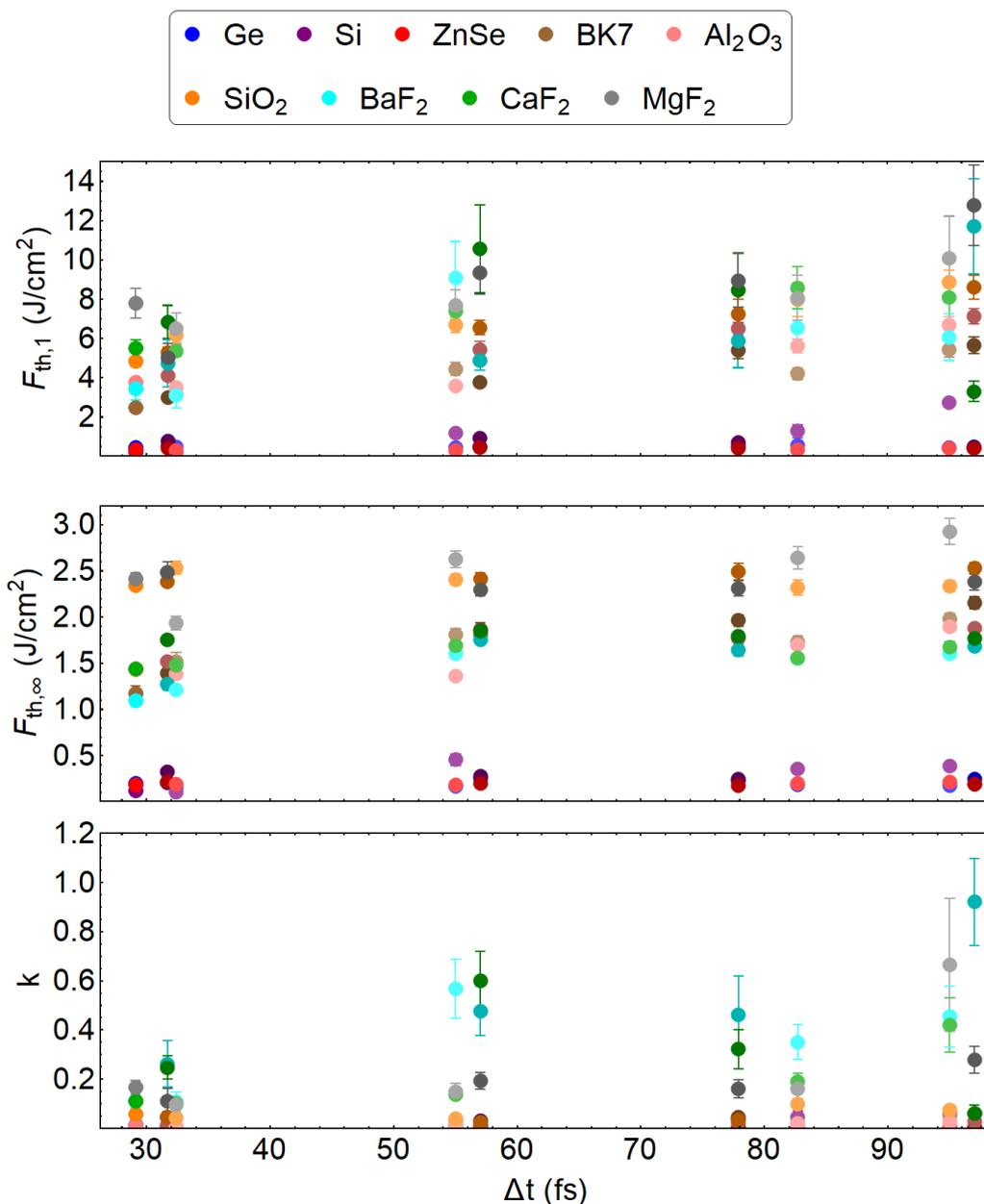


Figura 26. Gráfico de fluência limiar de ablação para pulso único (F_{th1}), saturação ($F_{th\infty}$), e fator de incubação (k) para os diferentes materiais analisados em função da largura temporal apresentando chirp. As tonalidades das cores indicam o chirp: negativo (claras) e positivo (escuras). Fonte: Próprio autor.

De maneira análoga ao que foi observado para a amostra de BK7, todos os materiais analisados possuem valores crescentes de fluências e parâmetro de incubação conforme se aumenta a largura temporal do pulso. Através da análise destes dados pode inferir que pulsos mais curtos promovem ablações mais profundas, enquanto pulsos mais longos são mais eficientes para o aumento do efeito de incubação.

Nos dois gráficos superiores da Figura 26, para os limiares de ablação, nota-se que os valores para os semicondutores são inferiores aos dos demais materiais, assim como os valores para os fluoretos agrupam-se acima dos valores dos outros materiais. Isto explica-se pelo pequeno *bandgap* dos semicondutores, abaixo da energia de fóton do laser, próximo de 1.5 eV, e pela grande eletronegatividade do flúor, que resulta numa grande energia de ligação dos elétrons de valência. A sílica fundida, que é um óxido, possui um *bandgap* similar ao dos fluoretos (Tabela 1), e por este motivo, seus limiares de ablação aproximam-se dos limiares dos fluoretos. Na mesma figura, no gráfico para o parâmetro de incubação, nota-se que materiais com maior *bandgap* têm uma tendência a apresentar maiores valores deste parâmetro, corroborando nossa hipótese que materiais mais difíceis de serem ablacionado ensejam a criação de defeitos devido à maior energia remanescente (fônons) no substrato quando ocorre a ablação.

A Figura 27 apresenta os parâmetros de ablação de todos os materiais estudados, para o pulso mais curto (29,1 fs), em função da energia do *bandgap* do material. Pode-se observar que a fluência de limiar, tanto para pulso único como para infinitos pulsos, apresenta uma clara tendência de crescimento com o aumento da energia do *bandgap*, mostrando que é necessária mais energia para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução nestes materiais.

No gráfico do parâmetro de incubação (k), é possível observar como se dá o acúmulo de defeitos, pois cada pulsos que interage com o material, mesmo sem ablacioná-lo, deposita energia. O acúmulo desta energia é que vai determinar a quantidade de defeitos gerados (fator de incubação). Devido a este fenômeno de acumulação de defeitos que a fluência limiar de ablação para múltiplos pulsos é consideravelmente menor que a fluência para pulso único. Mais uma vez percebe-se claramente que há um aumento do parâmetro de incubação com a energia do *bandgap*,

mostrando mais uma vez que materiais mais difíceis de serem ablaçados acumulam defeitos com maior facilidade.

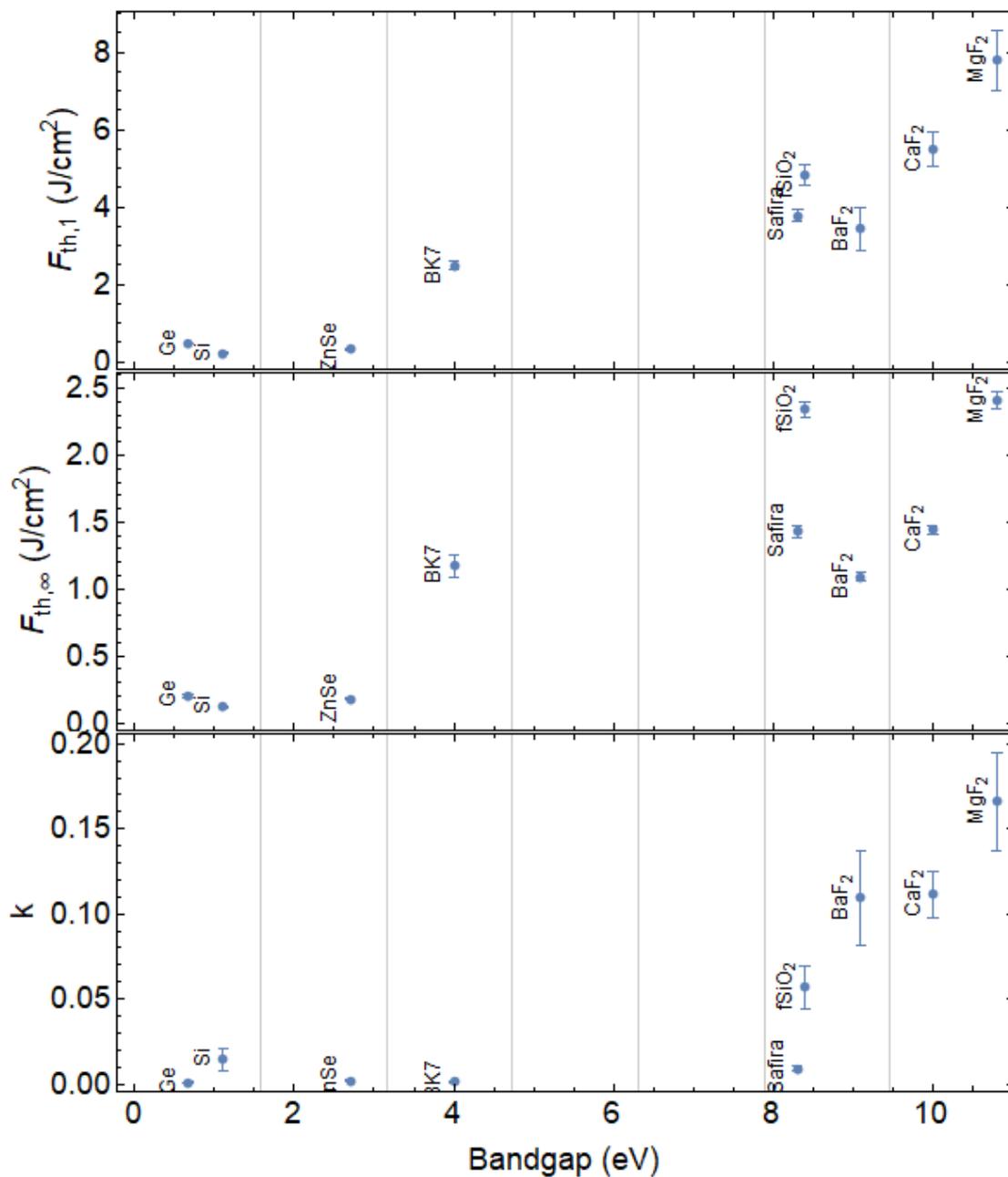


Figura 27. Parâmetros de ablação em função do *bandgap* dos materiais para o pulso de 29,1 fs. Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

Foram determinadas as fluências de limiar de ablação para nove materiais não-metálicos de interesse tecnológico, sendo dois semicondutores (Si e Ge) e sete dielétricos (BK7, SiO₂, Al₂O₃, ZnSe, CaF₂, BaF₂ e MgF₂). A utilização da Técnica D-Scan se mostrou muito eficaz para o desenvolvimento deste trabalho, cobrindo mais de 4 ordens de grandeza de sobreposições de pulsos, apresentando muitas vantagens em relação à técnica tradicional, permitindo maior rapidez na tomada e posterior análise de um grande número de dados.

Para todos os materiais analisados pôde-se observar o aumento da fluência de limiar de ablação com o crescimento da duração temporal do pulso, tanto para um único pulso quanto para muitos pulsos (dezena de milhares). Verificamos que, para pulsos de duração temporal similar, o sinal da dispersão carregada pelo pulso não influencia na dinâmica do processo de ablação, dentro da precisão dos dados coletados. Mostramos que não há forte dependência dos parâmetros de ablação com a dispersão, mas apenas com a duração temporal do pulso. Esta é a primeira vez, dentro do nosso conhecimento, que este resultado é reportado.

Mostramos que existe uma relação entre o aumento da acumulação dos efeitos de incubação e a largura temporal do pulso, de forma que é possível entender o motivo de pulsos mais largos apresentarem maior fator de incubação. Pulsos mais curtos são muito eficientes em promover a ablação, removendo material que carregam consigo parte da energia entregue pelo laser. Assim, o fator de incubação é mais pronunciado nos pulsos temporalmente mais largos por não possuírem Intensidade suficiente para uma ablação mais profunda, de forma a não ejetar muito material, permitindo que uma fração maior da energia entregue pelo laser permaneça na estrutura da amostra, criando defeitos e níveis intermediários no *bandgap* e facilitando o processo de incubação, e, conseqüentemente, facilitando o processo de absorção de energia do laser pelo material. Mostramos também há uma dependência dos parâmetros de ablação com a energia de *bandgap* do material, uma vez que maiores *bandgaps* requerem mais energia para promover elétrons para a banda de condução, de forma que era esperado que os semicondutores apresentassem menores valores de limiar de ablação em relação aos materiais dielétricos, devido a estes apresentarem maiores valores de *bandgap*.

A disponibilidade de diversos equipamentos no laboratório multiusuário permitiu uma visão abrangente de metodologias para medidas e análises dos dados, e a perfilometria óptica apresentou-se como a mais adequada para este trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. T. H. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature* **187**, 493-494 (1960).
2. W. Koechner, *Solid-state laser engineering*, 6th rev. and updated ed., Springer series in optical sciences, (Springer, New York, NY, 2006), pp. xvi, 747 p.
3. H. K. Soong and J. B. Malta, "Femtosecond Lasers in Ophthalmology," *Am. J. Ophthalmol.* **147**, 189-197 (2009).
4. J. Lawrence and D. MacLellan, "Industrial Laser Applications Symposium (ILAS 2017) Preface," *Laser Eng.* **39**, 1-2 (2018).
5. S. Nikumb, R. Bathe, and G. K. Knopf, "Laser microprocessing technologies for automotive, flexible electronics and solar energy sectors," *Laser Processing and Fabrication for Solar, Displays, and Optoelectronic Devices Iii* **9180**, (2014).
6. S. W. Roth, Y. Nakata, B. Neuenschwander, X. Xu, and SPIE (Society), *Laser applications in microelectronic and optoelectronic manufacturing (LAMOM) XX : 9-12 February 2015, San Francisco, California, United States*, Proceedings of SPIE, p. 1 online resource.
7. C. Rullière, *Femtosecond laser pulses : principles and experiments* (Springer, Berlin ; New York, 1998), pp. xi, 309 p.
8. R. E. Samad, L. C. Courrol, S. L. Baldochi, and N. D. V. Jr, "Ultrashort Laser Pulses Applications," in *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission*, F. J. Duarte eds., of 663-688 (2010).
9. J.-C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort laser pulse phenomena : fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*, Optics and photonics series (Academic Press, San Diego, 1996), pp. xviii, 581 p.
10. M. Gad-el-Hak, *MEMS : introduction and fundamentals : the MEMS handbook*, 2nd ed., The MEMS handbook (CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, 2006).
11. F. Heidari, "Micromachining: A New Trend in Manufacturing," *2013 Asee Annual Conference* (2013).
12. G. T. A. Kovacs, N. I. Maluf, and K. E. Petersen, "Bulk micromachining of silicon," *Proceedings of the IEEE* **86**, 1536-1551 (1998).
13. D. Dornfeld, S. Min, and Y. Takeuchi, "Recent advances in mechanical micromachining," *Cirp Annals-Manufacturing Technology* **55**, 745-768 (2006).
14. J. M. Bustillo, R. T. Howe, and R. S. Muller, "Surface micromachining for microelectromechanical systems," *Proceedings of the IEEE* **86**, 1552-1574 (1998).
15. P. Vescovo, E. Joseph, G. Bourbon, P. Le Moal, P. Minotti, C. Hibert, and G. Pont, "Surface-micromachined and high-aspect ratio electrostatic

- actuators for aeronautic and space applications: Design and lifetime considerations," *10th European Space Mechanisms and Tribology Symposium, Proceedings* **524**, 223-228 (2003).
16. L. Rihakova and H. Chmelickova, "Laser Micromachining of Glass, Silicon, and Ceramics," *Adv. Mater. Sci. Eng.* (2015).
 17. C. Attanasio, M. T. Latancia, L. E. Otterbein, and P. A. Netti, "Update on Renal Replacement Therapy: Implantable Artificial Devices and Bioengineered Organs," *Tissue Eng Part B Rev* **22**, 330-340 (2016).
 18. B. B. Pradhan, M. Masanta, B. R. Sarkar, and B. Bhattacharyya, "Investigation of electro-discharge micro-machining of titanium super alloy," *Int. J. Adv. Manuf. Tech.* **41**, 1094-1106 (2009).
 19. P. C. Kaminski and M. N. Capuano, "Micro hole machining by conventional penetration electrical discharge machine," *Int. J. Mach. Tool Manu.* **43**, 1143-1149 (2003).
 20. R. M. Langford, G. Dale, P. J. Hopkins, P. J. S. Ewen, and A. K. Petford-Long, "Focused ion beam micromachining of three-dimensional structures and three-dimensional reconstruction to assess their shape," *J. Micromech. Microeng.* **12**, 111-114 (2002).
 21. S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint lithography with 25-nanometer resolution," *Science* **272**, 85-87 (1996).
 22. K. Sugioka, J. Xu, D. Wu, Y. Hanada, Z. K. Wang, Y. Cheng, and K. Midorikawa, "Femtosecond laser 3D micromachining: a powerful tool for the fabrication of microfluidic, optofluidic, and electrofluidic devices based on glass," *Lab Chip* **14**, 3447-3458 (2014).
 23. K. Sugioka and Y. Cheng, "Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication," *Appl. Phys. Rev.* **1**, (2014).
 24. D. Strickland and G. Mourou, "Compression of Amplified Chirped Optical Pulses," *Opt. Commun.* **56**, 219-221 (1985).
 25. T. R. S. A. o. Sciences, "Press release: The Nobel Prize in Physics 2018" (2018), retrieved 2019/08/29, 2019.
 26. O. E. Martinez, "3000 Times Grating Compressor with Positive Group-Velocity Dispersion - Application to Fiber Compensation in 1.3-1.6 μ -M Region," *IEEE J. Quantum Elec.* **23**, 59-64 (1987).
 27. O. E. Martinez, "Design of High-Power Ultrashort Pulse-Amplifiers by Expansion and Recompression," *IEEE J. Quantum Elec.* **23**, 1385-1387 (1987).
 28. O. E. Martinez, "Matrix Formalism for Pulse Compressors," *IEEE J. Quantum Elec.* **24**, 2530-2536 (1988).
 29. Y. Wang, S. J. Wang, A. Rockwood, B. M. Luther, R. Hollinger, A. Curtis, C. Calvi, C. S. Menoni, and J. J. Rocca, "0.85 PW laser operation at 3.3 Hz and high-contrast ultrahigh-intensity $\lambda=400$ nm second-harmonic beamline," *Opt. Lett.* **42**, 3828-3831 (2017).

30. X. Zeng, K. Zhou, Y. Zuo, Q. Zhu, J. Su, X. Wang, X. Wang, X. Huang, X. Jiang, D. Jiang, Y. Guo, N. Xie, S. Zhou, Z. Wu, J. Mu, H. Peng, and F. Jing, "Multi-petawatt laser facility fully based on optical parametric chirped-pulse amplification," *Opt Lett* **42**, 2014-2017 (2017).
31. M. D. Perry and G. Mourou, "Terawatt to Petawatt Subpicosecond Lasers," *Science* **264**, 917-924 (1994).
32. P. H. Bucksbaum, "Attophysics - Ultrafast control," *Nature* **421**, 593-594 (2003).
33. Z. H. Chang, P. B. Corkum, and S. R. Leone, "Attosecond optics and technology: progress to date and future prospects [Invited]," *J. Opt. Soc. Am. B* **33**, 1081-1097 (2016).
34. Y. Wang, S. Wang, A. Rockwood, B. M. Luther, R. Hollinger, A. Curtis, C. Calvi, C. S. Menoni, and J. J. Rocca, "085 PW laser operation at 33 Hz and high-contrast ultrahigh-intensity $\lambda = 400$ nm second-harmonic beamline," *Opt. Lett.* **42**, 3828 (2017).
35. R. E. Samad, L. M. Machado, N. D. Vieira Jr, and W. d. Rossi, "Ultrashort Laser Pulses Machining," in *Laser Pulses - Theory, Technology, and Applications*, eds., of p. 143-174. (2012).
36. J. C. Ion, *Laser processing of engineering materials : principles, procedure and industrial application* (Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2005), p. 566.
37. N. M. Bulgakova and I. M. Bourakov, "Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt," *Appl. Surf. Sci.* **197-198**, 41-44 (2002).
38. L. V. Zhigilei, Z. Lin, and D. S. Ivanov, "Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion," *J. Phys. Chem. C* **113**, 11892-11906 (2009).
39. S. I. Kudryashov, A. A. Ionin, S. V. Makarov, N. N. Mel'nik, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, "Femtosecond laser ablation of carbon: From spallation to formation of hot critical plasma," 244-255 (2012).
40. R. E. Samad, "Desenvolvimento de um amplificador de pulsos ultracurtos de Cr:LiSAF para um sistema laser híbrido de alta potência", (University of São Paulo, São Paulo, 2006).
41. P. W. Smith, "Mode-Locking of Lasers," *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers* **58**, 1342-+ (1970).
42. R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon, "Negative Dispersion Using Pairs of Prisms," *Opt. Lett.* **9**, 150-152 (1984).
43. F. Träger, *Springer handbook of lasers and optics* (Springer, New York, 2007), pp. xxvi, 1332 p.
44. A. Yariv and P. Yeh, *Photonics : optical electronics in modern communications*, 6th ed., The Oxford series in electrical and computer engineering (Oxford University Press, New York, 2007), pp. xii, 836 p.

45. S. Ricaud, P. Georges, P. Camy, J. L. Doualan, R. Moncorgé, A. Courjaud, E. Mottay, and F. Druon, "Diode-pumped regenerative Yb:SrF₂ amplifier," *Appl. Phys. B-Las. Opt.* **106**, 823-827 (2011).
46. O. E. Martinez, "GRATING AND PRISM COMPRESSORS IN THE CASE OF FINITE BEAM SIZE," *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 929-934 (1986).
47. H. Kiriya, A. S. Pirozhkov, M. Nishiuchi, Y. Fukuda, K. Ogura, A. Sagisaka, Y. Miyasaka, M. Mori, H. Sakaki, N. P. Dover, K. Kondo, J. K. Koga, T. Z. Esirkepov, M. Kando, and K. Kondo, "High-contrast high-intensity repetitive petawatt laser," *Opt Lett* **43**, 2595-2598 (2018).
48. J. B. Marion and M. A. Heald, *Classical electromagnetic radiation*, 2d ed. (Academic Press, New York, 1980), pp. xvii, 488 p.
49. R. Trebino, "Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses," (Springer US : Imprint : Springer,, Boston, MA, 2000), Vol. 1 online resource (456 pages).
50. R. E. Honig and J. R. Woolston, "Laser-Induced Emission of Electrons, Ions, and Neutral Atoms from Solid Surfaces," *Appl. Phys. Lett.* **2**, 138-139 (1963).
51. H. A. H. Boot, D. M. Clunie, and R. S. A. Thorn, "Micromachining with a pulsed gas laser," *Electron. Lett.* **2**, 1 (1966).
52. S. I. Anisimov, "Vaporization of Metal Absorbing Laser Radiation," *Sov. Phys. JETP-USSR* **27**, 182-+ (1968).
53. E. Kocher, L. Tschudi, J. Steffen, and G. Herziger, "Dynamics of Laser Processing in Transparent Media," *IEEE J. Quantum Elec.* **Qe 8**, 120-+ (1972).
54. H. Bourg and R. W. Frederick, "Laser Machining of Silicon," *J. Electrochem. Soc.* **122**, C260-C260 (1975).
55. J. Longfellow, "High Speed Drilling in Alumina Substrates with a Co₂ Laser," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **50**, 251-+ (1971).
56. P. E. McGuff, R. A. Deterling, L. S. Gottlieb, D. Bushnell, and H. D. Fahimi, "Surgical Applications of Laser," *Ann. Surg.* **160**, 765-+ (1964).
57. M. I. Cohen, B. A. Unger, and J. F. Milkosky, "Laser Machining of Thin Films and Integrated Circuits," *AT&T Tech. J.* **47**, 385-+ (1968).
58. W. M. Steen, "Laser material processing - an overview," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5**, S3-S7 (2003).
59. S. Z. Xiao, E. L. Gurevich, and A. Ostendorf, "Incubation effect and its influence on laser patterning of ITO thin film," *Appl. Phys. A-Mat. Sci. Proc.* **107**, 333-338 (2012).
60. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, "Laser-Induced Breakdown by Impact Ionization in SiO₂ with Pulse Widths from 7 Ns to 150 Fs," *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3071-3073 (1994).
61. N. Bloembergen, "Laser-induced electric breakdown in solids," *IEEE J. Quantum Elec.* **10**, 375-386 (1974).

62. J. Reif and F. Costache, *Femtosecond Laser Interaction with Solid Surfaces: Explosive Ablation and Self-Assembly of Ordered Nanostructures* (2006), Vol. 53, pp. 227-251.
63. R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I. V. Hertel, N. M. Bulgakova, and E. E. B. Campbell, "Surface charging and impulsive ion ejection during ultrashort pulsed laser ablation," *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2002).
64. M. D. Perry, B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Feit, V. Yanovsky, and A. M. Rubenchik, "Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials," *J. Appl. Phys.* **85**, 6803-6810 (1999).
65. W. Kautek, J. Kruger, M. Lenzner, S. Sartania, C. Spielmann, and F. Krausz, "Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps," *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3146-3148 (1996).
66. M. V. Fedorov, "L. V. Keldysh's "Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave" and modern physics of atomic interaction with a strong laser field," *J Exp. Theor. Phys+*. **122**, 449-455 (2016).
67. M. Lenzner, J. Kruger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, "Femtosecond optical breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4076-4079 (1998).
68. A. P. Joglekar, H. Liu, G. J. Spooner, E. Meyhofer, G. Mourou, and A. J. Hunt, "A study of the deterministic character of optical damage by femtosecond laser pulses and applications to nanomachining," *Appl. Phys. B-Las. Opt.* **77**, 25-30 (2003).
69. S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tunnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, "Ablation of metals by ultrashort laser pulses," *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2716-2722 (1997).
70. E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, and V. T. Tikhonchuk, "Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics," *Phys. Plasmas* **9**, 949-957 (2002).
71. F. Costache, S. Eckert, and J. Reif, "Near-damage threshold femtosecond laser irradiation of dielectric surfaces: desorbed ion kinetics and defect dynamics," *Appl. Phys. A-Mat. Sci. Proc.* **92**, 897-902 (2008).
72. M. Mero, B. Clapp, J. C. Jasapara, W. Rudolph, D. Ristau, K. Starke, J. Kruger, S. Martin, and W. Kautek, "On the damage behavior of dielectric films when illuminated with multiple femtosecond laser pulses," *Opt. Eng.* **44**, (2005).
73. L. C. Courrol, R. E. Samad, L. r. Gomez, I. M. r. Ranieri, S. L. Baldochi, A. Zanardi de Freitas, and N. D. Vieira, "Color center production by femtosecond pulse laser irradiation in LiF crystals," *Opt. Expr.* **12**, 288 (2004).
74. D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, and A. Rosenfeld, "Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation," *Appl. Surf. Sci.* **150**, 101-106 (1999).
75. Y. Jee, M. F. Becker, and R. M. Walser, "Laser-Induced Damage on Single-Crystal Metal-Surfaces," *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 648-659 (1988).

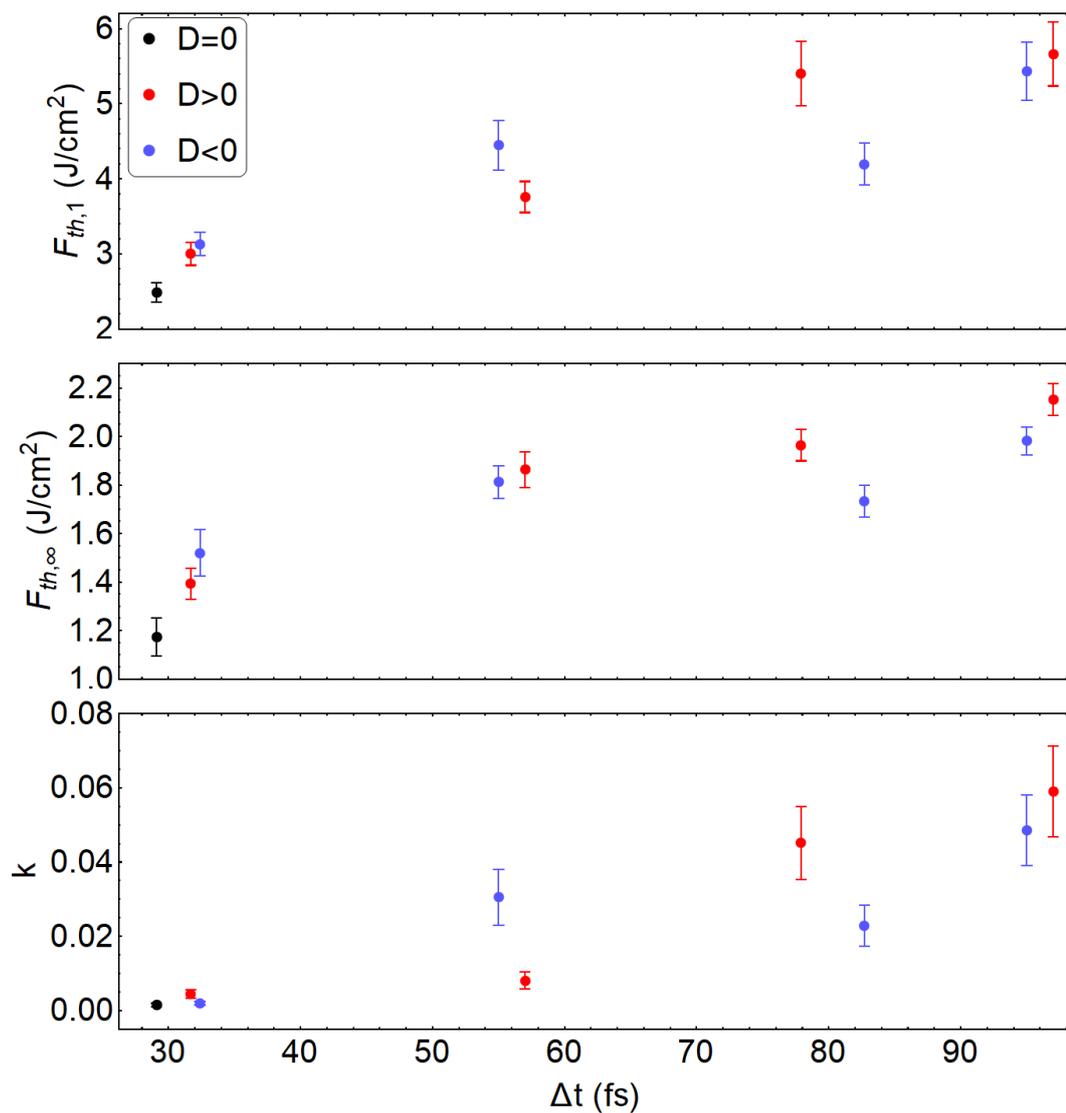
76. D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and R. Stoian, "Laser-induced incubation in transparent materials and possible consequences for surface and bulk micro-structuring with ultra short pulses," *P Soc Photo-Opt Ins* **4633**, 90-98 (2002).
77. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics," *Phys. Rev. B* **53**, 1749-1761 (1996).
78. J. Bonse, J. M. Wrobel, J. Kruger, and W. Kautek, "Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air," *Appl. Phys. A-Mat. Sci. Proc.* **72**, 89-94 (2001).
79. G. B. Blanchet, P. Cotts, and C. R. Fincher, "Incubation: Subthreshold ablation of poly-(methyl methacrylate) and the nature of the decomposition pathways," *J. Appl. Phys.* **88**, 2975-2978 (2000).
80. J. M. Liu, "Simple Technique for Measurements of Pulsed Gaussian-Beam Spot Sizes," *Opt. Lett.* **7**, 196-198 (1982).
81. R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin, P. Laporte, S. Valette, A. Fraczkiewicz, and R. Fortunier, "Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy," *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3886-3888 (2002).
82. R. E. Samad and N. D. Vieira, "Geometrical method for determining the surface damage threshold for femtosecond laser pulses," *Las. Phys.* **16**, 336-339 (2006).
83. R. E. Samad, S. L. Baldochi, and N. D. Vieira, "Diagonal scan measurement of Cr : LiSAF 20 ps ablation threshold," *Appl. Opt.* **47**, 920-924 (2008).
84. J. R. Gulley, S. W. Winkler, and W. M. Dennis, "Simulation and analysis of ultrafast-laser-pulse-induced plasma generation in fused silica," *Opt. Eng.* **47**, (2008).
85. R. Samad, J. Tort Vidal, W. de Rossi, N. Dias, and V. Junior, *Determination of Molybdenum Ablation Threshold for Ultrashort Laser Pulses in Atmosphere and Vacuum Using the Diagonal Scan Technique* (2010).
86. A. Z. Freitas, L. R. Freschi, R. E. Samad, D. M. Zezell, S. C. Gouw-Soares, and N. D. Vieira, "Determination of ablation threshold for composite resins and amalgam irradiated with femtosecond laser pulses," *Las. Phys. Lett.* **7**, 236-241 (2010).
87. G. Nicolodelli, R. D. Z. Lizarelli, and V. S. Bagnato, "Influence of effective number of pulses on the morphological structure of teeth and bovine femur after femtosecond laser ablation (vol 17, 048001, 2012)," *J Biomed Opt* **17**, (2012).
88. L. M. Machado, W. de Rossi, N. D. Vieira, and R. Samad, *D-Scan Determination of BK7 Ultrashort Pulses Ablation Parameters Temporal Dependence* (2016), p. FTu2C.2.
89. L. M. Machado, R. E. Samad, W. de Rossi, and N. D. Vieira, "D-Scan measurement of ablation threshold incubation effects for ultrashort laser pulses," *Opt. Expr.* **20**, 4114-4123 (2012).

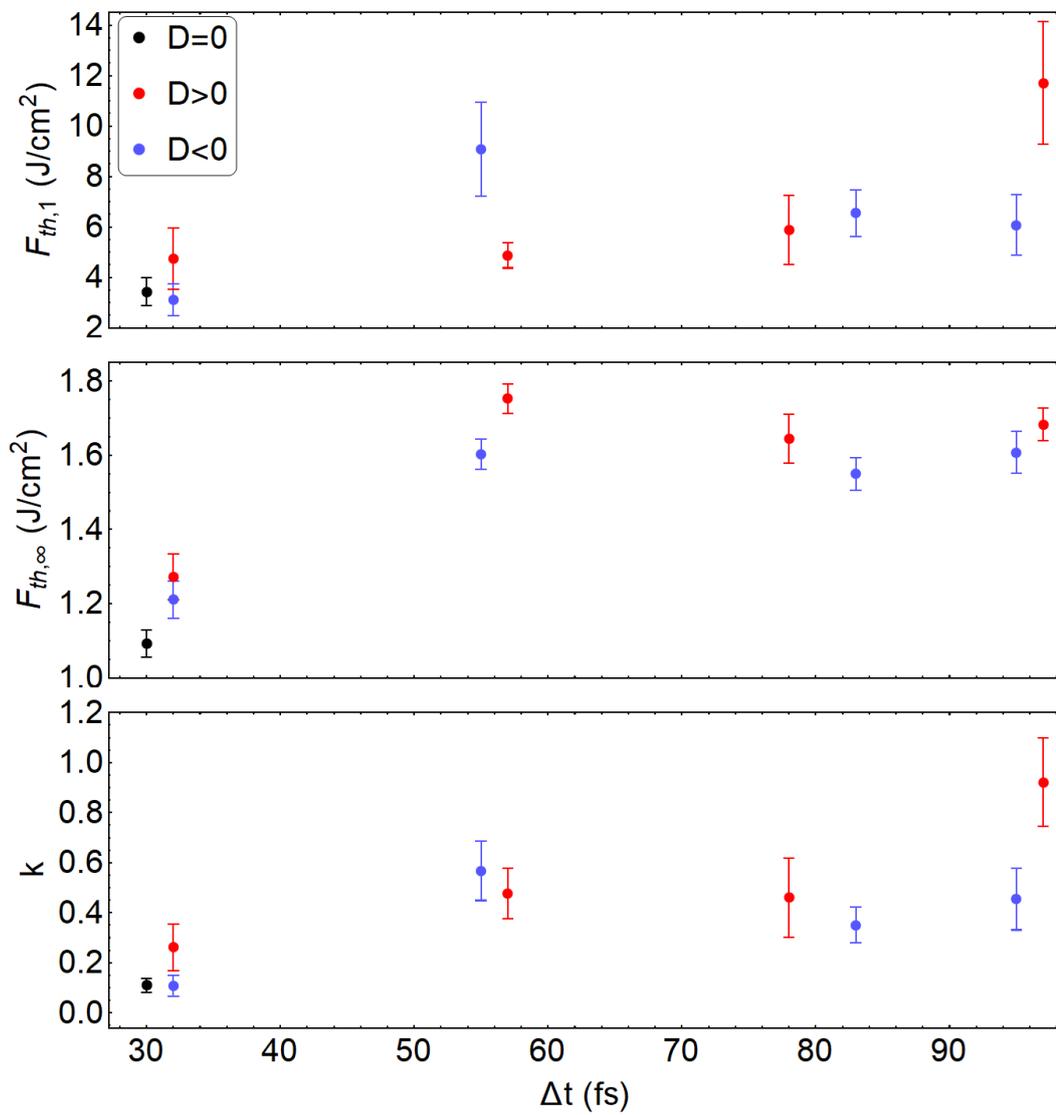
90. L. M. Machado, R. E. Samad, A. Z. Freitas, N. D. Vieira, and W. de Rossi, "Microchannels Direct Machining using the Femtosecond Smooth Ablation Method," *Lasers in Manufacturing 2011: Proceedings of the Sixth International Wlt Conference on Lasers in Manufacturing, Vol 12, Pt B* **12**, 67-75 (2011).
91. L. M. Machado, "Microusinagem de dielétricos com pulsos laser de femtossegundos", (Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012).
92. B. G. Streetman and S. Banerjee, *Solid state electronic devices*, 6th ed., Prentice Hall series in solid state physical electronics (Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 2006), pp. xviii, 581 p.
93. A. Ajami, W. Husinsky, B. Svecova, S. Vytykacova, and P. Nekvindova, "Saturable absorption of silver nanoparticles in glass for femtosecond laser pulses at 400nm," *J. Non-Cryst. Sol.* **426**, 159-163 (2015).
94. M. Lequime, H. A. Macleod, D. Ristau, and SPIE (Society), *Optical Systems Design 2015. Advances in Optical Thin Films V : 7-10 September 2015, Jena, Germany*, p. 1 online resource.
95. J. Yu, X. Zhao, J. C. Yu, G. Zhong, J. Han, and Q. Zhao, "The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films," *J. Mater. Sci. Lett.* **20**, 1745-1748 (2001).
96. L. Gallais, E. Bergeret, B. Wang, M. Guerin, and E. Bènevent, "Ultrafast laser ablation of metal films on flexible substrates," *Appl. Phys. A-Mat. Sci. Proc.* **115**, 177-188 (2013).
97. S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, E. D. Startseva, and A. A. Ionin, "Multi-zone single-shot femtosecond laser ablation of silica glass at variable multi-photon ionization paths," *J. Opt. Soc. Am. B* **35**, B38 (2018).
98. D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wähmer, and E. E. B. Campbell, "Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses," *Appl. Surf. Sci.* **120**, 65-80 (1997).
99. D. Ashkenasi, R. Stoian, and A. Rosenfeld, "Single and multiple ultrashort laser pulse ablation threshold of Al₂O₃ (corundum) at different etch phases," *Appl. Surf. Sci.* **154-155**, 40-46 (2000).
100. J. M. Fernández-Pradas, D. Comas, J. L. Morenza, and P. Serra, "Irradiation of glass with infrared femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. A-Mat. Sci. Proc.* **112**, 203-207 (2012).

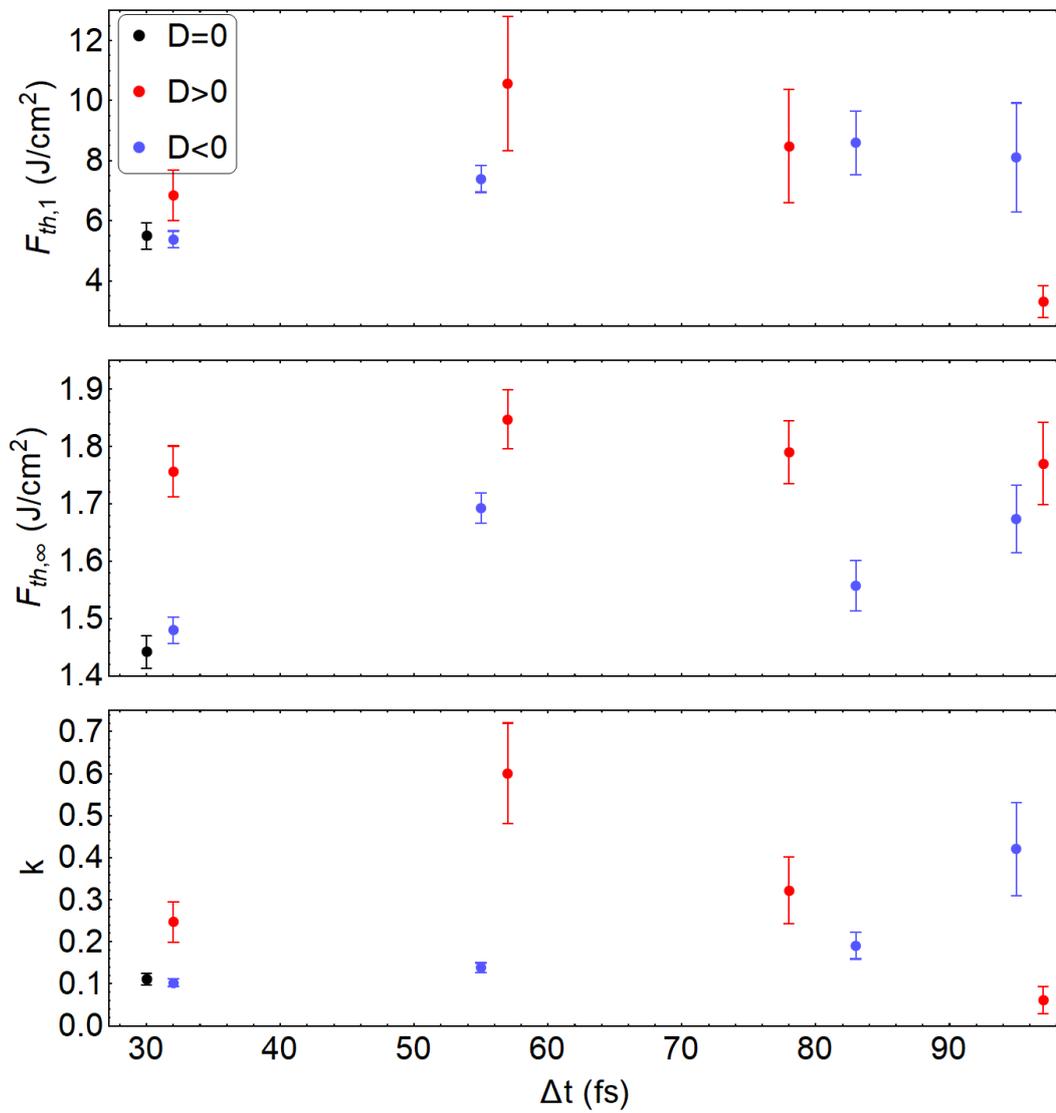
APÊNDICE – Parâmetros de ablação em função da largura temporal

Gráficos da dependência dos parâmetros de ablação para pulsos ultracurtos nas amostras para diferentes durações temporais. Limiar de ablação para pulso único ($F_{th,1}$); limiar de ablação para infinitos pulsos ($F_{th,\infty}$) e parâmetro de incubação (k).

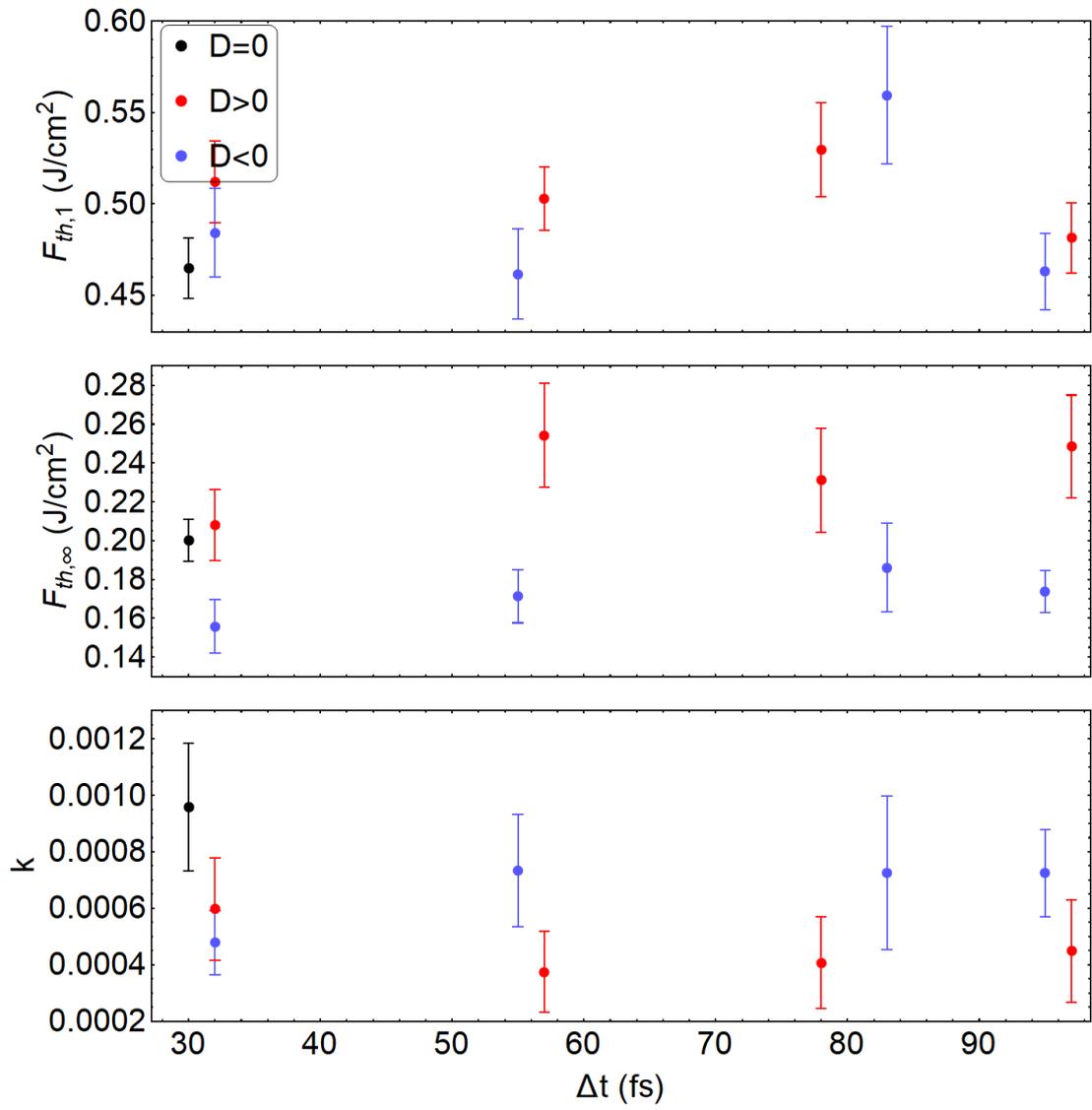
Borossilicato (BK7)

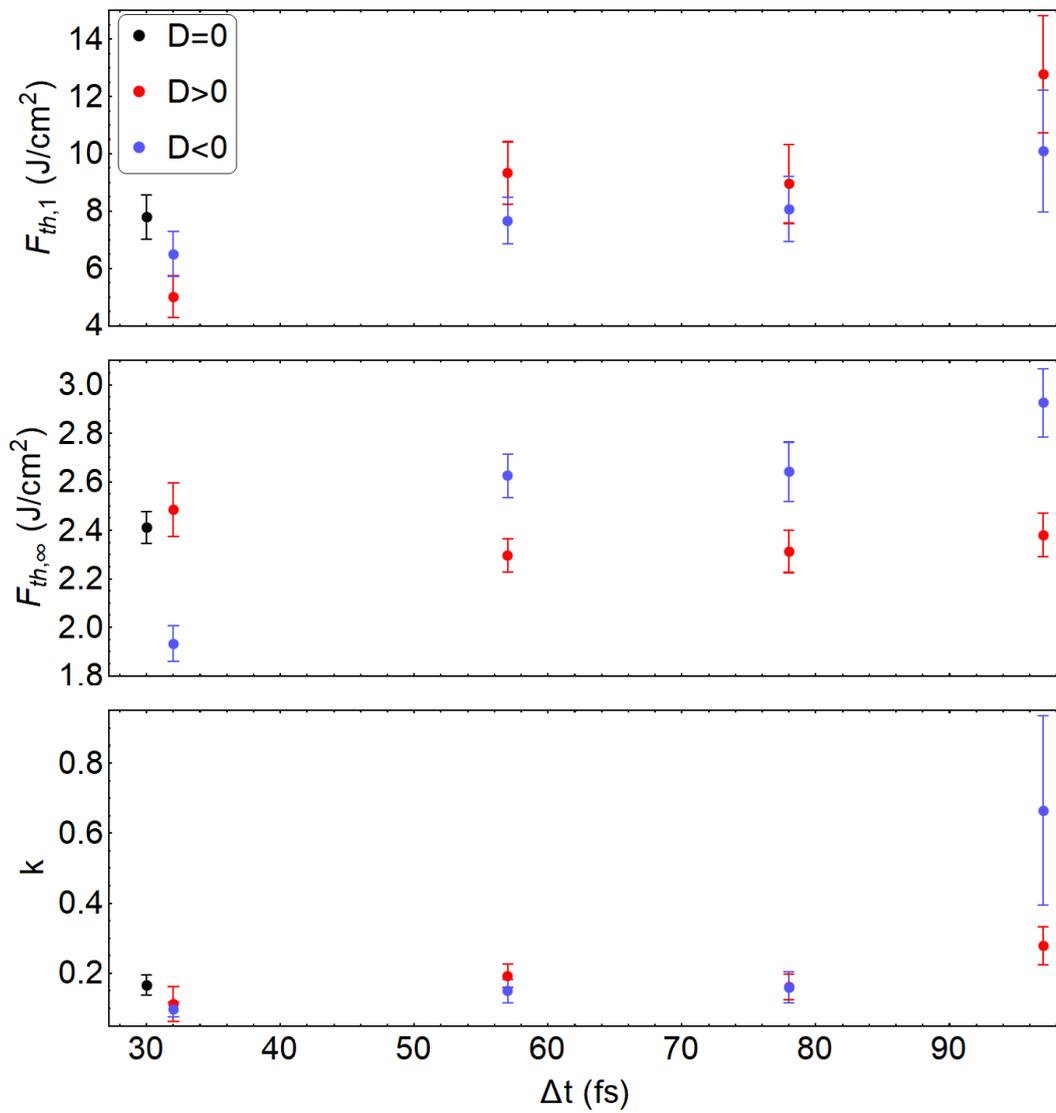


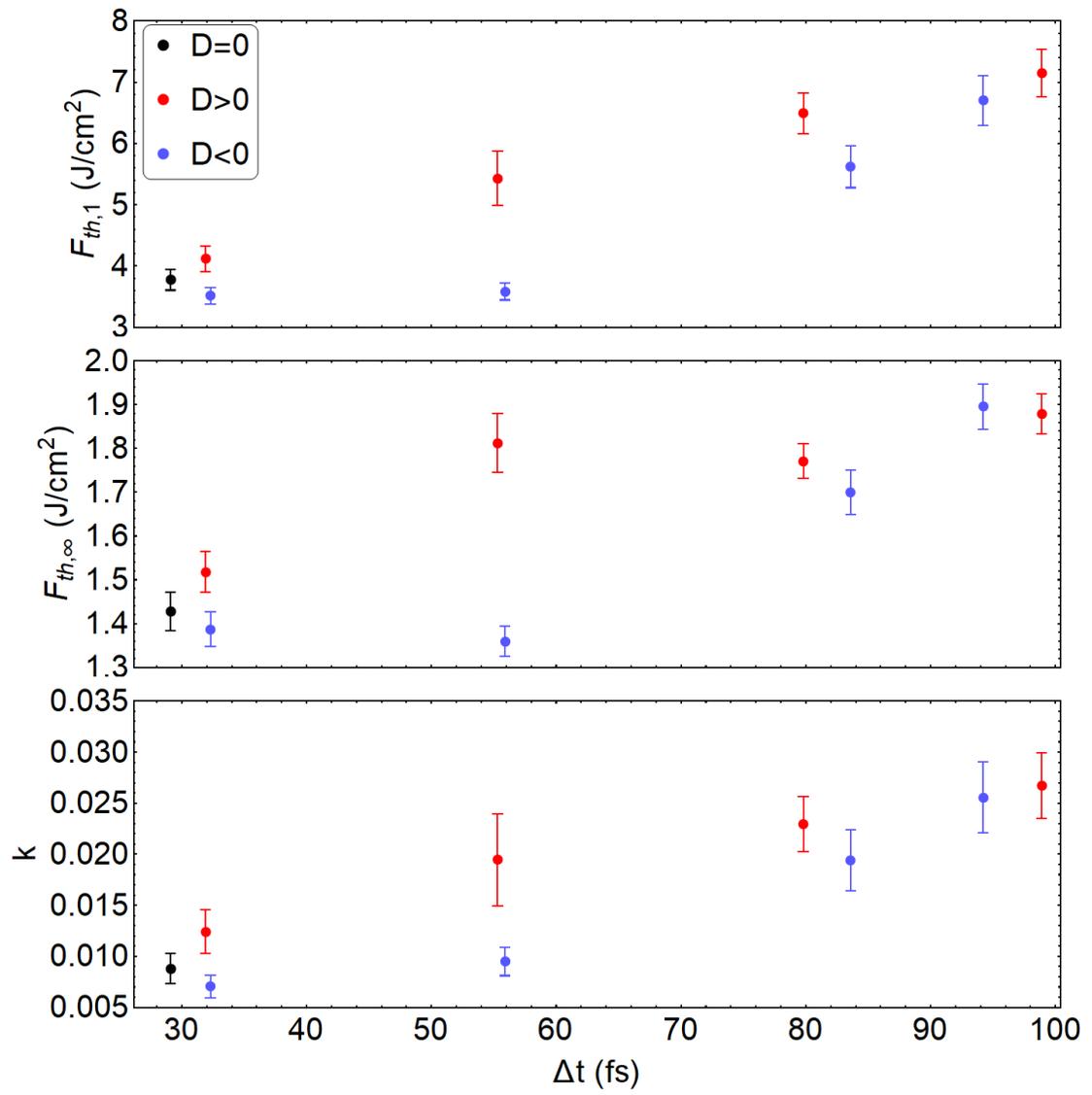
Fluoreto de Bário (BaF₂)

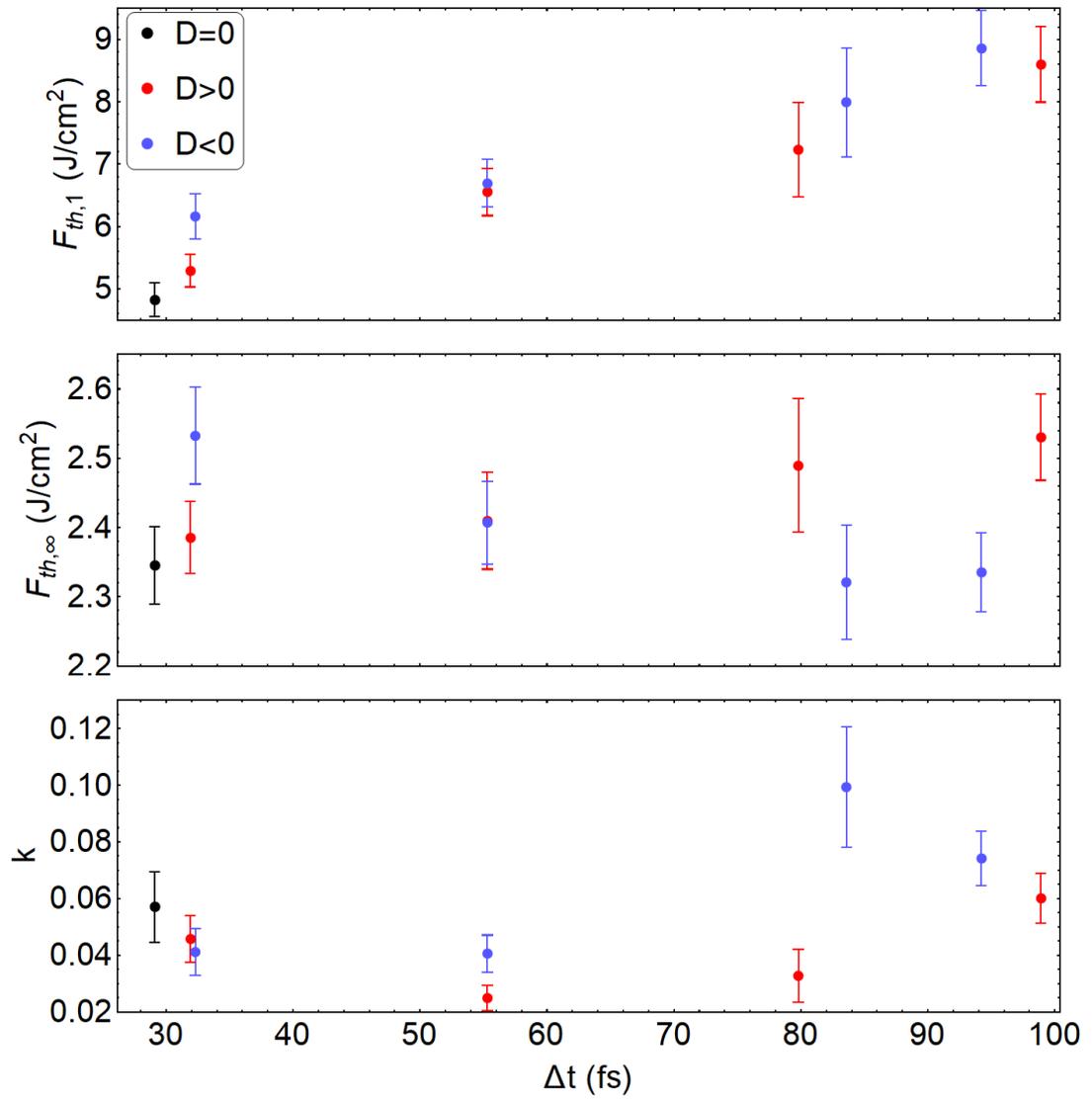
Fluoreto de Cálcio (CaF₂)

Germânio (Ge)

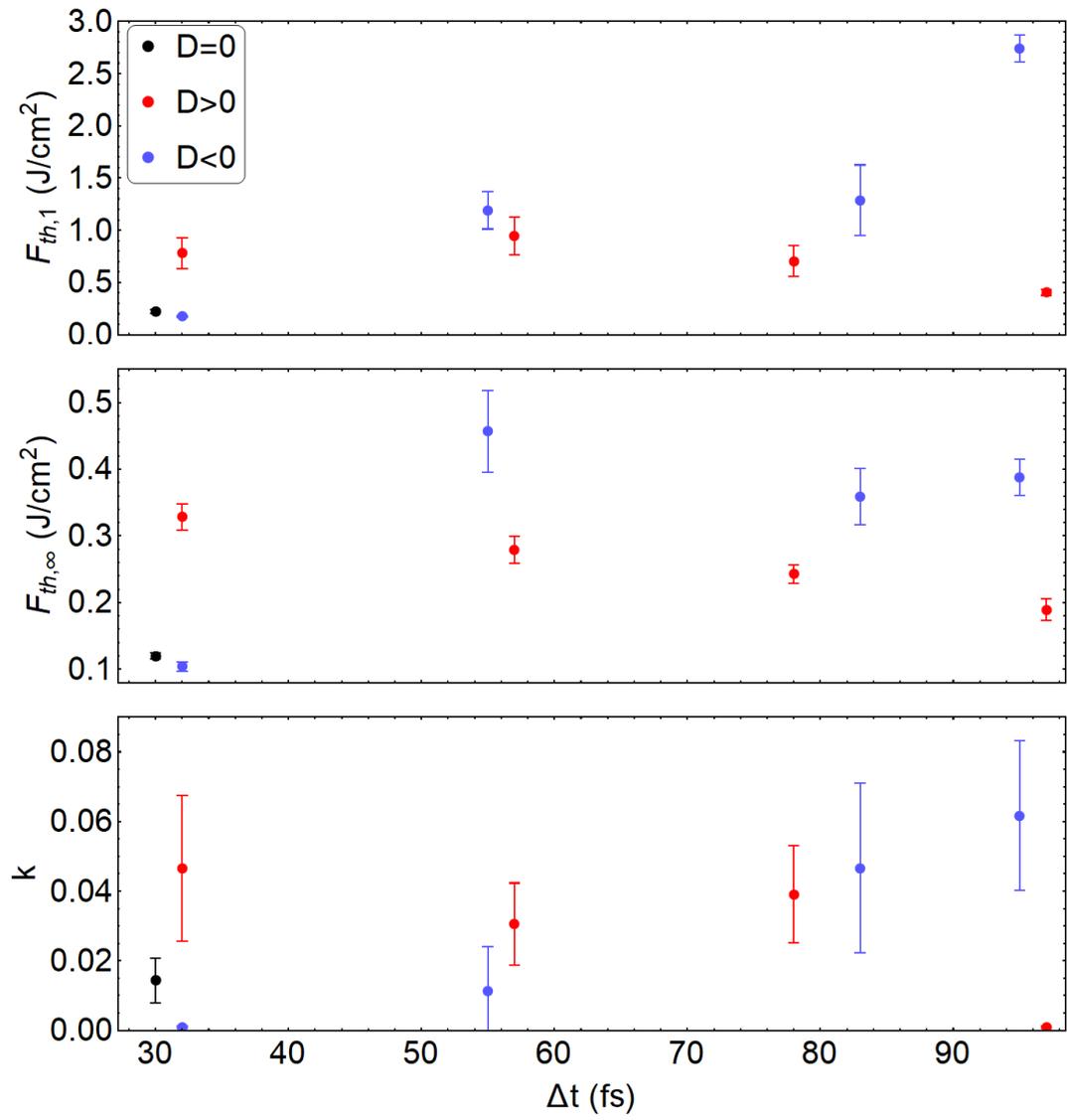


Fluoreto de Magnésio (MgF_2)

Safira (Al_2O_3)

Sílica Fundida (SiO_2)

Silício (Si)



Seleneto de Zinco (ZnSe)

