UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

VINICIUS TRIBUZI RODRIGUES PINHEIRO GOMES

**Fabricação de microestruturas poliméricas opticamente ativas
integradas com nanofibras de vidro**

**São Carlos
2013**

VINICIUS TRIBUZI RODRIGUES PINHEIRO GOMES

**Fabricação de microestruturas poliméricas opticamente ativas
integradas com nanofibras de vidro**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2013

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

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

Tribuzi Rodrigues Pinheiro Gomes, Vinicius
Fabricação de microestruturas poliméricas
opticamente ativas integradas com nanofibras de
vidro / Vinicius Tribuzi Rodrigues Pinheiro Gomes;
orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -
- São Carlos, 2013.
110 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2013.

1. Microfabricação. 2. Fotopolimerização. 3.
Absorção de dois fótons. 4. Nanofibras de vidro. 5.
Nanopartículas de ouro. I. Mendonça, Cleber Renato,
orient. II. Título.

Dedico este trabalho à Isaide de
Araújo Rodrigues, minha mãe, que
sempre me deu o amor, apoio,
ensinamento e compreensão, sem os
quais jamais teria chegado até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, pela orientação, compreensão, dedicação e paciência durante todos os anos em que foi meu orientador, pela amizade e pelas lições aprendidas.

Ao Prof. Dr. Lino Misoguti, pela amizade, e lições práticas no laboratório, pelas ideias, pela paciência e por estar sempre disposto a ajudar.

Ao Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio, pela ajuda, críticas e sugestões que ajudaram a melhorar este trabalho.

Ao Doutor Daniel Corrêa, pela ajuda e ensinamentos dentro e fora do laboratório e pelo apoio na realização dos experimentos e na confecção desta tese.

À Doutora Débora Balogh pela ajuda e concessão de equipamento que nos permitiu mais opções nas medidas experimentais.

Aos amigos Bruno Callegaro, Marcos Roberto Cardoso, Leonardo de Boni e André Romero pela convivência agradável, pelo apoio, pelas dicas e sugestões dentro e fora do laboratório e pela ajuda na realização de alguns experimentos.

Agradeço à minha mãe, Isaide de Araújo Rodrigues, que me deu o estímulo inicial para trilhar este caminho e que me deu todo o apoio necessário para que prosseguisse e por todo o amor e carinho mesmo à distância.

À minha irmã, Clarissa, pelo carinho, paciência e compreensão mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos, Arthur e Raul, pelo apoio indispensável mesmo que à distância.

A meu pai, sempre fonte de inspiração, amor e carinho, mesmo à distância.

Aos meus tios Ridvan e Ivanwilson que me apoiaram e estimularam durante esses anos.

Aos colegas do Grupo de Fotônica: Jonathas, Gustavo, Renato, Otuka, Emerson, Anderson, P. H., Ruben e Oriana pela convivência agradável, apoio no laboratório e sugestões.

Aos amigos da rua dois, de São Luis, Lean, João Vitor, Fabrício, Vinícius e Ciro, grandes companheiros que sempre me apoiaram.

Às sessões de RPG com grandes amigos, que serviram para manter vivos em mim a imaginação e a criatividade.

Agradeço à Thais Marigo, por me dar forças na reta final e nos momentos mais difíceis. Por seu amor, carinho e compreensão.

Aos amigos Gustavo Vilaça, Bruno, Jeremias, Aline, Anna, Mariela.

Aos amigos, novos e velhos, os presentes e os idos, os de perto e os de longe, que de alguma forma me ajudaram.

Às agencias financiadoras FAPESP e CNPq.

Agradeço a Deus, pelo meu caminho, e por todas as pessoas que nele estão ou estiveram.

*“The true sign of intelligence is not
knowledge, but imagination.”*

Albert Einstein

RESUMO

GOMES, V. T. R. P. **Fabricação de microestruturas poliméricas opticamente ativas integradas com nanofibras de vidro.** 2013. 108 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Este trabalho demonstra o uso da fotopolimerização via absorção de dois fótons na produção de microestruturas dopadas com compostos orgânicos e nanopartículas de Au. A capacidade de produção de microestruturas com propriedades variadas é extremamente relevante, pois viabiliza o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos ópticos. Além disso, realizamos a conexão entre as microestruturas fabricadas e fontes de excitação, por meio de nanofibras de vidro. A integração entre essas estruturas, e destas com meios externos de excitação e detecção, é um passo essencial para o desenvolvimento de microcircuitos fotônicos, que podem representar uma nova revolução tecnológica, a exemplo do que foram os microcircuitos eletrônicos. Exploramos as possibilidades de dopagem da resina usando: (i) um composto fluorescente, (ii) um composto com birrefringência fotoinduzida e (iii) nanopartículas de ouro. Microestruturas contendo Rodamina B apresentaram boa integridade estrutural e fluorescência, tendo sido usadas para demonstrar a conexão dos microelementos com meios externos de excitação. Através de nanofibras e de micromanipuladores, comprovamos a capacidade de excitação seletiva de microestruturas através do guiamento da luz de um laser de Ar^+ . Estruturas birrefringentes foram obtidas pela dopagem com o azopolímero HEMA-DR13. Montamos um aparato que permite a observação da dinâmica de indução de birrefringência nas microestruturas, o qual representa um grande passo na caracterização deste tipo de microelementos. Com base nesse estudo, foi possível alcançar uma fração de birrefringência residual nas microestruturas de 35%. Por fim, propomos um método para a dopagem de microestruturas poliméricas com nanopartículas de ouro. Por se tratar de um método de dopagem indireta, ele evita interferências das nanopartículas no processo de microfabricação. Dessa forma, este trabalho abre possibilidades para a fabricação

de microdispositivos funcionais com diversas propriedades especiais, bem como a integração desses microdispositivos em circuitos fotônicos.

Palavras-chave: Absorção de dois fótons. Fotopolimerização. Microfabricação. Nanofibra de vidro. Nanopartículas de ouro.

ABSTRACT

GOMES, V. T. R. P. **Fabrication of optically active polymeric microstructures integrated with glass nanofibers.** 2013. 108 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

This work demonstrates the use of two-photon photopolymerization in the fabrication of microstructures doped with organic compounds and gold nanoparticles. The ability to produce microstructures with different properties is extremely relevant, because it opens the possibility for the development of a new generation of optical devices. Besides, we have accomplished the connection between fabricated microstructures and excitation sources by means of silica nanowires. The connection among structures and with external means of detection and excitation is an essential step towards the development of new technological breakthrough in photonic microcircuits. We have explored the resin doping possibilities by using: (i) a fluorescent compound, (ii) a photoinduced birefringent compound and (iii) gold nanoparticles. Rhodamine B doped microstructures present good structural integrity and fluorescence, and were able to demonstrate the connection of microelements with external means of excitation. Through the use of nanofiber tapers and micromanipulators, we have shown the selective excitation capability of this method by guiding Ar⁺ laser light onto one single microstructure. Birefringent samples were obtained by doping the resin with the azopolymer HEMA-DR13. We have assembled an apparatus that allows observing the photoinduced birefringence dynamics, which represents a great step towards a better characterization of these kinds of microelements. Based on this study we were able to achieve a residual birefringence fraction of 35% in microscopic samples. Finally, we have proposed a new method for the doping of polymeric microstructures with gold nanoparticles. Because it is an indirect doping technique, it prevents gold nanoparticles from interfering with the microfabrication process. Thus, the work presented here paves the way for the fabrication of functional microdevices with a wide range of special properties, as well as for the connection of these microstructures for photonic microcircuit.

Keywords: Two-photon absorption. Photopolymerization. Microfabrication. Glass nanofibers. Gold Nanoparticles

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 - Esquema de diagramas de energias para a absorção de dois fótons no caso degenerado e não degenerado. (20).	29
Figura 2.1.2 - Confinamento da excitação por absorção de dois fótons em comparação com a excitação por um fóton. Foto retirada do site http://chemistry.cos.ucf.edu/belfield/photophysics	33
Figura 2.2.1 - a) Quebra da molécula do fotoiniciador. b) Formação de um radical resultante c) Reação do radical livre com a molécula de um monômero d) Formação de um radical monomérico que irá reagir com outros monômeros ou radicais monoméricos.....	35
Figura 2.2.2 - Limiar de polimerização (linha tracejada) e sua influência na resolução de fabricação. A intensidade I1 está abaixo do limiar de polimerização por isso não solidifica o material. As intensidades I2 e I3 iniciam a polimerização, mas em elementos de volume com raios diferentes.	36
Figura 2.2.3 - Comparação entre as larguras à meia altura (linha tracejada) de um perfil gaussiano (linha azul) e da mesma gaussiana elevada ao quadrado (linha vermelha).....	37
Figura 2.3.1 - Esquema de ondas estacionárias em uma cavidade.	39
Figura 2.3.2 - Composição do espectro de emissão do laser de Ti: Al ₂ O ₃ . Curva de ganho e as frequências permitidas pela cavidade.	41
Figura 3.1.1 - Estrutura molecular de a) SR 368, b) SR 499 e c) do fotoiniciador Lucirin TPO-L.....	46
Figura 3.1.2 - Reações de criação de radicais livres, Tipo I e Tipo II.....	48
Figura 3.2.1 - Aparato experimental esquematizado.....	51
Figura 3.2.2 - Rotinas usadas para a fabricação de microestruturas tridimensionais.....	52
Figura 3.2.3 - Comparação entre estruturas fabricadas com: (a) 5 ms de exposição e (b) 10 ms de exposição.....	53
Figura 3.2.4 - Amostra montada sobre lâmina de microscópio.	54
Figura 3.2.5 - Objetivas com diferentes aberturas numéricas e diferentes distâncias de trabalho.	55
Figura 3.2.6 - Microcubo com resolução abaixo de 700 nm. Conjunto de estruturas.	57

Figura 3.3.1 - Aparato para puxamento de fibra submicrométrica.....	59
Figura 3.3.2 - Aparato montado com monitoramento da potência transmitida pela fibra.....	60
Figura 3.3.3 - Região microscópica de uma fibra produzida.....	61
Figura 4.1 - Estrutura química da Rodamina B.....	63
Figura 4.2 - Espectro de absorção e fluorescência da Rodamina B.	64
Figura 4.3 - Microscopia eletrônica de varredura de microestruturas dopadas com Rodamina.....	65
Figura 4.4 - Microestrutura cilíndrica e cúbica, dopada com Rodamina B.	66
Figura 4.5 - Esquema (e foto) do aparato experimental usado para medir o espectro de fluorescência das microestruturas dopadas com Rodamina B.	66
Figura 4.6 - Espectro de fluorescência de uma microestrutura dopada com Rodamina B.	67
Figura 4.7 - As imagens a), b) e c) mostram a fluorescência da amostra da base da microestrutura e a 6 e 12 μm da base, respectivamente. A imagem d) mostra a reconstrução tridimensional de microestruturas dopadas com Rodamina B.	68
Figura 4.1.1 - Microestruturas excitadas pela ponta da fibra (a) e lateralmente (b).	70
Figura 4.1.2 - (a) Excitação de várias estruturas e (b) excitação seletiva de apenas uma estrutura do conjunto.	71
Figura 4.1.3 - Dependência quadrática da fluorescência com a potência de excitação.	72
Figura 5.1 - Estrutura molecular dos compostos (a) DR-13 e (b) HEMA-DR13.....	74
Figura 5.2 - a) Isomerização cis-trans. b) Efeito colateral de orientação molecular.....	75
Figura 5.3 - Imagens de microscopia de microestruturas contendo HEMA DR 13 (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e (b) microscopia convencional.....	76
Figura 5.4 - (a) Esquema do aparato experimental usado para observar a birrefringência das amostras. (b) Imagem da câmera CCD de uma microestrutura antes e (c) depois da incidência com o feixe de escrita.....	77
Figura 5.5 - Foto do aparato experimental montado em nosso laboratório.....	78

Figura 5.6 - Birrefringência opticamente induzida em função do tempo para uma amostra macroscópica de composição (50 % em massa de SR-499 e SR-368). A incidência do feixe de escrita é iniciada no ponto I e interrompida no ponto II. O ponto III denota a transmitância residual.	79
Figura 5.7 - Birrefringência opticamente induzida em função do tempo para amostras microscópicas a 330 mW/cm ² . (a) amostra 1, com 70% do monômero A e (b) amostra 2, com 50% de cada monômero.....	80
Figura 5.8 - Esquema da relação entre densidade de entrecruzamentos e o volume livre deixado no material durante a polimerização.....	83
Figura 6.1 - Espectro de absorção das amostras macroscópicas a (resina base), b (resina com o ácido tetracloreáurico) e c (resina com nanopartículas). A mudança típica na cor da amostra devido à presença das nanopartículas e imagem de microscopia eletrônica de transmissão.....	88
Figura 6.2 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de microestruturas dopada com nanopartículas de ouro.....	90
Figura 6.3 - Imagens de microscopia de fluorescência de a) microestruturas dopadas com H _{AuCl} ₄ e b) microestruturas dopadas com nanopartículas de ouro, onde podemos observar o efeito de fluorescência c) Imagem de microscopia confocal de fluorescência da amostra em b).	91
Figura 6.4 - Aparato usado para medir o espectro de fluorescência das microestruturas.	92
Figura 6.5 - Espectro de fluorescência de microestruturas dopadas com nanopartículas (linha vermelha) e apenas com o H _{AuCl} ₄ , quando excitadas em 325 nm.	92
Figura 6.6 - Espectro de fluorescência de amostras macroscópicas dopadas (linha vermelha) e não dopadas (linha preta). Excitação em 325 nm.	94
Figura 6.7 - Espectro de fluorescência de amostras macroscópicas dopadas (linha vermelha) e não dopadas (linha preta). Excitação em 360 nm.	94
Figura 6.8 - Emissão das amostras dopadas. a) excitação em 550 nm b) excitação em 475 nm e c) excitação em 360 nm.	95

SUMÁRIO

Capítulo 1 Introdução.....	21
Capítulo 2 Fundamentos.....	27
2.1 Absorção de dois fótons	28
2.2 Fotopolimerização por absorção de dois fótons	34
2.3 Laser pulsado: Ti:Safira.....	38
Capítulo 3 Microfabricação	45
3.1 Resinas acrílicas e fotoiniciador	45
3.2 Microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons.....	50
3.3 Sistema de produção de <i>tapers</i> em fibras ópticas	58
Capítulo 4 Microestruturas Fluorescentes Dopadas com Rodamina B. 63	
4.1 Excitação local das microestruturas: nanofibras.....	69
4.2 Excitação das microestruturas: fluorescência por dois fótons....	71
Capítulo 5 Microestruturas birrefringentes dopadas com HEMA DR 13	73
Capítulo 6 Microestruturas com Nanopartículas de Ouro.....	85
Capítulo 7 Conclusões e Perspectivas.....	97
Referências	101

Capítulo 1 Introdução

A fabricação de dispositivos em escala micrométrica representou uma revolução na eletrônica. A produção de dispositivos cada vez mais compactos e mais eficientes foi responsável por grandes avanços em diversas áreas. A busca por métodos de microfabricação em escalas ainda menores tornou-se sinônimo de evolução tecnológica. Entre uma variedade de outros métodos de fabricação em escala microscópica, a fotolitografia tem sido a técnica dominante durante os últimos 50 anos (1). Esta técnica possibilitou avanços importantes na fabricação de microdispositivos, permitindo um rápido desenvolvimento de computadores e outros dispositivos microeletrônicos. Porém, essa e outras técnicas convencionais possuem certas limitações típicas como, por exemplo, serem essencialmente bidimensionais; apenas através da combinação e montagem de camadas planas microestruturadas pode-se, depois de sucessivos processos de fabricação, produzir estruturas tridimensionais. Além disso, tais técnicas têm suas aplicações limitadas a certa gama de materiais (1). A demanda por dispositivos cada vez mais versáteis e com propriedades cada vez mais variadas levou pesquisadores a buscarem por melhores métodos para a produção de microdispositivos em novos materiais e com propriedades mais diversificadas. Esta busca é motivada pelo grande número de aplicações envolvendo microdispositivos: dispositivos fotônicos (2), biologia (3), microfluídica (4), micromecânica (5), entre outros. Com a crescente demanda por microdispositivos cada vez mais complexos, e também com o aumento na variedade de aplicações em que são usados, cientistas e engenheiros passaram a investigar novas técnicas de microfabricação, que lhes permitissem criar dispositivos em materiais mais variados e com novas propriedades. Dentre as novas técnicas estudadas, métodos de fabricação que usam lasers de pulsos ultracurtos vêm se destacando.

Nos últimos anos, a utilização de pulsos laser ultracurtos, com durações da ordem de 10 a 100 femtossegundos (10^{-15} s), para o processamento de materiais, recebeu grande atenção da comunidade científica (6-9). Esse interesse é devido à precisão, rapidez, versatilidade e à habilidade de produzir estruturas em três

dimensões (10). O aumento da disponibilidade e diversidade de lasers pulsados permitiu o desenvolvimento de diversas linhas de pesquisa em óptica e fotônica. Entre essas, linhas surgiram novos métodos de fabricação usando esse tipo de ferramenta. Nesses métodos, em geral, um feixe laser pulsado é focalizado no material de interesse, que é modificado através de interações não lineares da radiação com o material. Dentre diversas técnicas para ablacionar ou modificar materiais usando laser, uma nova tecnologia surgiu em 1997, capaz de produzir microestruturas tridimensionais complexas; a fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F) (10).

A principal característica da FA2F é a habilidade de solidificar uma resina polimérica em uma pequena região em torno do volume focal. Essa região é denominada de voxel. A partir da varredura do feixe focalizado através da resina, os elementos de volume solidificados vão se unindo e formas arbitrárias podem ser criadas. Essa nova técnica fornece, além da precisão, da alta penetrabilidade e da capacidade de fazer estruturas tridimensionais, resolução abaixo do limite de difração (11) e tempo de produção relativamente curto. Esse método é um dos melhores candidatos para suprir as necessidades de microfabricação de estruturas tridimensionais e em novos materiais, já que é possível fazer microestruturas em uma vasta gama de polímeros diferentes. Através da seleção adequada dos monômeros (ou mistura de monômeros) e fotoiniciadores é possível modificar as propriedades do polímero que formará o microdispositivo, tais como dureza e maleabilidade. Além disso, podem-se incorporar compostos de interesse, como corantes, metais e cerâmicas ao polímero, de forma a modificar e/ou melhorar as propriedades do material que compõe a estrutura final. Por suas vantagens e versatilidade, a FA2F ganhou destaque e grande interesse e vem sendo usada no desenvolvimento de microestruturas para diversas aplicações como: estruturas fluorescentes (12), dispositivos birrefringentes (13), cristais fotônicos (14) e microdispositivos para biologia e medicina (3,15-18).

A FA2F foi usada para a produção de inúmeras microestruturas diferentes. Réplicas microscópicas de animais (11) e objetos (19) foram feitas para demonstrar a capacidade e complexidade tridimensional que pode ser alcançada com esta técnica. Além disso, estruturas funcionais também foram fabricadas; por exemplo, molas (11) e microagulhas, para o depósito localizado de fármacos (18). Mas as

funcionalidades das microestruturas produzidas via FA2F não ficam limitadas apenas a seu formato. Visando à produção de microdispositivos com funcionalidades mais variadas, foram produzidas microestruturas dopadas com alguns compostos, dentre os quais podemos destacar compostos fluorescentes (12) e azocromóforos (20). Esse processo de dopagem permite a produção de microdispositivos com grande variedade de propriedades. Aliada a uma caracterização detalhada das propriedades dos microdispositivos fabricados, essa técnica tem grande potencial para a fabricação de novos microdispositivos para aplicações em fotônica.

Porém, a utilização de microestruturas dopadas em aplicações ainda não foi explorada em toda sua extensão, tanto no que diz respeito à caracterização dessas amostras, quanto no que diz respeito à variedade de dopantes utilizados. Além disso, a conexão de microestruturas com propriedades especiais a meios externos de excitação e detecção não foi desenvolvida. Tais conexões são fundamentais para o desenvolvimento de novos dispositivos e para a construção de circuitos puramente ópticos. O desenvolvimento de microcircuitos fotônicos pode vir a ser o próximo grande passo na miniaturização dos mais diversos dispositivos, trazendo uma nova revolução tecnológica, a exemplo do que foi o desenvolvimento da microeletrônica. Futuras aplicações em fotônica vão precisar da miniaturização de dispositivos ópticos e da conexão entre os microdispositivos e destes com meios de excitação/detecção. A produção de microdispositivos ópticos pode ser realizada através da FA2F. Já para a conexão entre esses microdispositivos é necessária a utilização de fibras ópticas em escala submicrométrica, as quais são capazes de promover tanto a interconectividade entre as microestruturas quanto sua conexão com o mundo macroscópico (lasers e detectores).

Nesse contexto, o trabalho aqui apresentado foi feito com o objetivo de explorar as possibilidades de dopagem da resina usada na FA2F, bem como estabelecer a conexão destas com meios externos de excitação e detecção. Devido às características dos *tapers* de fibras (submicrométricos), estes são uma boa opção para realizar tais tarefas, uma vez que têm dimensões adequadas para serem usados na conexão entre microdispositivos (dimensões variando de 3 μm até 30 μm). Enquanto a região macroscópica do *taper* pode ser utilizada tanto na inserção quanto captação de sinais ópticos, a parte microscópica é maleável, permitindo

melhor seletividade na excitação das microestruturas. Montamos um aparato para a produção de *tapers* de fibra óptica através do puxamento de fibras convencionais. Produzimos *tapers* com diâmetros que podem variar de 400 nm a 10 µm. Com a ajuda de micromanipuladores e um microscópio convencional, fomos capazes de excitar localmente e seletivamente uma única microestrutura em um conjunto de várias.

Fabricamos microestruturas poliméricas dopadas com um composto fluorescente de forma a produzir microelementos fotoluminescentes e usá-los para testar a conexão e transmissão de sinais ópticos através dos *tapers* de fibra óptica. O composto escolhido foi a Rodamina B devido às suas características, tais como intensa fluorescência, boa estabilidade química e propriedades ópticas não lineares (21). Dada esta alta fluorescência, temos que sua utilização é bastante promissora para a fabricação de microestruturas opticamente ativas (fluorescentes), visando à produção de microelementos luminescentes. Fabricamos também microestruturas dopadas com o copolímero que contém, anexo à sua cadeia principal, um composto azo-aromático. O copolímero de metacrilato de 2-hidroxietila e 4-{N-etil-N-(2-metacriloxi-etil))-amino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno (HEMA-DR13) possui propriedades de birrefringência fotoinduzida. Dessa forma, podemos fabricar microdispositivos birrefringentes para aplicações, por exemplo, em micromemórias ópticas. Implementamos um aparato capaz de medir a dinâmica da birrefringência fotoinduzida nas microestruturas. Sendo assim, podemos caracterizar melhor o fenômeno e estudar parâmetros tais como a influência da composição da resina na memória residual obtida.

Por fim, foi feita a dopagem da resina com nanopartículas de ouro. Nanopartículas de metais nobres têm grande potencial para modificar e melhorar as propriedades ópticas de microdispositivos devido, principalmente, ao comportamento do campo elétrico nas vizinhanças dessas nanopartículas. Uma das principais consequências disso é uma banda de absorção, que surge na região visível do espectro, conhecida como banda de absorção de plásmon. Além dessa banda, existe também o efeito de engrandecimento do campo local que possibilita intensificar as propriedades ópticas do material. Dessa forma, a fabricação de microestruturas poliméricas dopadas com nanopartículas de ouro abre a possibilidade para uma série de novas aplicações. Porém, a inserção direta de

nanopartículas na resina pode gerar complicações ao processo de microfabricação. Por isso, desenvolvemos um método de dopagem indireta que elimina quaisquer tipos de interferência das nanopartículas na técnica de FA2F, viabilizando um método simples e eficaz para a produção de microestruturas dopadas com nanopartículas metálicas.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: no capítulo 2, trataremos dos aspectos básicos que são necessários para o entendimento do funcionamento da técnica de fabricação e do laser aqui utilizados. No capítulo 3, descrevemos os detalhes do aparato experimental para a FA2F, as características de seus componentes e o processo de aprimoramento da fabricação. Discutiremos também sobre os materiais que constituem a resina base usada na fabricação das microestruturas; as propriedades das resinas acrílicas e do fotoiniciador. No capítulo 4, apresentamos as características principais das microestruturas dopadas com a Rodamina B, bem como a conexão e excitação local destas por meio de *tapers* de fibra óptica. O capítulo 5 traz os detalhes da fabricação de microelementos birrefringentes através da dopagem da resina com o HEMA DR-13 e a caracterização detalhada das propriedades dessas microestruturas. No capítulo 6, tratamos sobre o método desenvolvido para incorporar nanopartículas metálicas às microestruturas e discutimos as principais características dessas amostras. Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2 Fundamentos

Para melhor entender o processo de fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F) é preciso entender alguns aspectos básicos de óptica não linear e da absorção por dois fótons. Sendo assim, nesse capítulo descrevemos alguns fundamentos para o melhor entendimento da técnica aqui apresentada, bem como suas particularidades e características principais.

A óptica não linear descreve a interação entre a luz e a matéria no regime em que a polarização do meio responde de forma não linear ao campo elétrico incidente (22-23). Esse regime é alcançado quando o campo elétrico da radiação incidente é da ordem do campo intra-atômico ou intramolecular do material. Nesta condição, induz-se uma polarização não-linear no meio, que dá origem a diversos efeitos ópticos não usuais como, por exemplo, a geração de harmônicos (24-25), dependência do índice de refração (efeito Kerr óptico) (26) e do coeficiente de absorção (absorção multifotônica) (27-29) com a intensidade da luz incidente.

O fenômeno de absorção de dois fótons (A2F) foi originalmente proposto por Maria Göppert-Mayer em sua tese de doutorado em 1931 (30-31). Göppert-Mayer calculou a probabilidade de transição, através da absorção de dois fótons, de um estado de energia mais baixo para outro mais alto. Essa probabilidade mostrou-se muito pequena para que o fenômeno pudesse ser medido através da excitação com fontes de luz convencionais. Assim, a primeira verificação experimental deste fenômeno só foi feita em 1961, trinta anos mais tarde e um ano após o advento do primeiro laser, por Kaiser e Garrett (32). Essa foi a primeira confirmação experimental de um processo induzido por dois fótons.

Desde então, uma nova área de pesquisa em processos multifotônicos tem sido objeto de crescente interesse, com aplicações que vão desde limitadores ópticos (33-34), armazenamento óptico tridimensional (35-38), terapia fotodinâmica (39), microscopia por fluorescência multifotônica (21,40-41) e por espalhamento Ramam anti-Stokes coerente (CARS) (42-43), até microfabricação (44-46). A FA2F foi introduzida por Strickler e Webb em 1991 (47), mas foi o trabalho de Kawata et al.

(10) que, em 1997, demonstrou a capacidade desta técnica para a fabricação estruturas tridimensionais com topologias não triviais, e com resolução submicrométrica.

2.1 Absorção de dois fótons

Processos por absorção de dois fótons (A2F) vêm sendo amplamente estudados devido ao grande número de aplicações envolvendo esse fenômeno, tais como limitadores ópticos (34, 48-49), microscopia por fluorescência via absorção de dois fótons (40-41) e fotopolimerização por absorção de dois fótons (10,46). Mas a importância da A2F vai além de aplicações tecnológicas. Medidas de espectros de absorção de dois fótons podem ajudar a identificar características da geometria de moléculas bem como a distribuição de cargas ao longo da estrutura molecular em um estado excitado (50). Muitas vezes esses dados não podem ser obtidos através do espectro de absorção linear.

A A2F é o processo no qual um átomo ou molécula passa de um estado de mais baixa energia (geralmente o estado fundamental) para um estado de mais alta energia através da absorção simultânea de dois fótons. Para que a mudança de estado seja promovida é necessário que a soma das energias de cada fóton envolvido seja igual à diferença de energia entre os estados em questão. O processo pode ocorrer quando ambos os fótons têm a mesma energia, caso degenerado (51-52), ou energias diferentes, caso não degenerado, como ilustrado na fig. 2.1. Devido à simplicidade prática do caso degenerado, essa técnica é usada na maioria das aplicações.

Figura 2.1.1 - Esquema de diagramas de energias para a absorção de dois fótons no caso degenerado e não degenerado (20).

Na A2F um estado virtual intermediário é criado a partir da interação entre um fóton e o átomo ou molécula, sendo representado pela linha pontilhada na fig. 2.1.1. Para que ocorra a absorção por dois fótons é necessária a sobreposição espacial e temporal dos fótons envolvidos no processo. Apesar de ser possível considerar a A2F como a absorção simultânea de dois fótons, o processo em si não é necessariamente simultâneo. Os fótons que participam do processo podem incidir sobre o material com um intervalo de tempo entre eles dado pelo princípio de incerteza de Heisenberg,

$$\Delta E \Delta t \geq h/4\pi \quad (2.1)$$

$$\Delta t \geq \frac{h}{4\pi\Delta E} \quad (2.2)$$

onde ΔE é a diferença entre a energia do estado virtual criado pelo primeiro fóton e a energia do estado real mais próximo e h é a constante de Planck.

Desta forma, a A2F pode ocorrer mesmo que o segundo fóton chegue atrasado por um intervalo Δt , desde que este seja menor ou igual ao intervalo determinado pelo princípio de incerteza de Heisenberg (eq. 2.2), que é tipicamente

da ordem de 10^{-15} s. É importante notar que a diferença de energia entre o estado virtual e o estado real mais próximo vai depender da energia do primeiro fóton que incide sobre a molécula ou átomo. Isso significa que se o primeiro fóton tiver energia próxima à energia de um estado real, segundo o princípio de Heisenberg, a diferença de tempo entre a incidência do primeiro fótons e o segundo pode ser maior.

Outra característica importante desse processo é o fenômeno chamado de engrandecimento ressonante. Trata-se do aumento na probabilidade, ou na seção de choque, da A2F quando a energia de um dos fótons incidentes se aproxima da energia de um estado real intermediário, ou seja, na condição próxima a uma transição por um fóton. Usando a teoria de perturbação dependente do tempo na equação de Schrödinger e calculando a expansão até a segunda ordem, podemos obter uma expressão para a seção de choque para a A2F (53-54). A expressão para o caso degenerado é mostrado na equação 2.3.

$$\sigma_{A2F}(\nu_p) = \frac{(2\pi)^4 \nu_p^2}{(hc)^2} g(2\nu_p) |S_{f0}|^2 \quad (2.3)$$

Na eq. 2.3 c e h são a velocidade da luz e a constante de Planck, respectivamente, $g(2\nu_p)$ representa a forma de linha normalizada da transição via A2F e S_{f0} representa o tensor de absorção de dois fótons. A forma de linha da A2F geralmente é considerada como sendo uma Lorentziana e pode ser expressa conforme a equação 2.4.

$$g(2\nu_p) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{f0}}{(\nu_{f0} - 2\nu_p)^2 + \Gamma_{f0}^2} \quad (2.4)$$

onde ν_{f0} representa a frequência de transição para o estado excitado e Γ_{f0} é o fator de amortecimento. Pelo denominador da eq. 2.4 podemos notar que, escrita dessa forma, a banda de A2F está centrada na frequência do laser incidente ν_p , que é metade da frequência de transição para o estado excitado (no caso degenerado). Para calcular o tensor da A2F consideramos o caso em que há apenas um estado intermediário (que será indexado como j) entre o estado final e inicial. Dessa forma, usando o método da soma de estados (*Sum-Over-States*), a eq. 2.5 nos dá a expressão para o tensor da transição por dois fótons (55).

$$|S_{f0}|^2 = \frac{4}{5} \frac{|\mu_{j0}|^2 |\mu_{fj}|^2}{(\nu_{j0} - \nu_p)^2 + \Gamma_{j0}^2} \quad (2.5)$$

na qual μ_{j0} e μ_{fj} representam os momentos de dipolo das transições em questão e ν_{j0} e Γ_{j0} são respectivamente a frequência de transição e o fator de amortecimento do estado intermediário à A2F, que equivale a largura de linha da banda.

O parêntesis no denominador da eq. 2.5 é usado para explicar o processo do engrandecimento ressonante. Nele temos a frequência de transição para o estado intermediário (denominado por j) e a frequência do laser incidente. Quando a frequência do laser se aproxima da frequência de transição para o estado intermediário, ou seja, quando o laser está próximo a uma condição de ressonância com esse estado, o termo entre parênteses se aproxima de zero. Dessa forma, o denominador diminui, aumentando o módulo do tensor da A2F, o que consequentemente aumenta a seção de choque da A2F tornando o processo mais provável.

Se a A2F for significativa no material, então o coeficiente de absorção passa a depender da intensidade e pode ser descrito como:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (2.6)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear, β é o coeficiente de absorção por dois fótons e I é a intensidade incidente. Essa dependência com a intensidade, eq. 2.6, mostra que quanto maior a intensidade do feixe maior será o efeito da A2F. Usando a lei de Beer-Lambert, eq. 2.7, e considerando o caso em que o feixe incidente encontra-se fora do espectro de absorção linear da amostra ($\alpha_0 = 0$) temos:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I).I = -(\alpha_0 + \beta I).I \quad (2.7)$$

$$\frac{dI}{dz} = -\beta.I^2 \quad (2.8)$$

onde z é a direção de propagação do feixe.

A eq. 2.8 mostra que a taxa com que a amostra absorve dois fótons é proporcional ao quadrado da intensidade incidente. Por essa dependência quadrática, a A2F tem como uma de suas principais características o alto grau de localização espacial, conferindo, portanto, alta seletividade da região de excitação. Isso ocorre porque, em um feixe focalizado, a intensidade é maior nas regiões próximas ao plano focal onde a mesma energia é concentrada em uma área menor. Importante notar que a excitação fica confinada não apenas no plano XY mas também na direção de propagação do feixe Z.

Este alto confinamento espacial da excitação foi aplicado pela primeira vez na microscopia de fluorescência excitada por dois fótons (21). O método consiste em dopar a amostra com um composto fluorescente, e então é excitá-la com luz de comprimento de onda fora da região de absorção linear da amostra. Dessa forma, a absorção de dois fótons ocorre apenas em torno do volume focal, induzindo fluorescência apenas naquela região, de onde a imagem de fluorescência é coletada (21). Na fig. 2.1.2 temos a excitação por 1 e 2 fótons para ilustrar essa diferença.

Figura 2.1.2 - Confinamento da excitação por absorção de dois fótons em comparação com a excitação por um fóton. Foto retirada do site <http://chemistry.cos.ucf.edu/belfield/photophysics>.

Na fig. 2.1.2, a amostra emite luz como consequência da excitação. No processo por um fóton (excitação em 380 nm), toda a trajetória percorrida pelo feixe laser na amostra apresenta a fluorescência. Já no processo por dois fótons (excitação em 760 nm) a emissão fica localizada apenas na região focal, portanto apenas uma pequena região é excitada e exibe fluorescência. Usando a microscopia de fluorescência por absorção de dois fótons é possível fazer imagens de espécies vivas, como órgãos internos de cobaias, desde que a potência média do laser usado para excitação seja baixa o bastante para não causar danos à amostra observada. Outra importante aplicação do alto confinamento da excitação por dois fótons é a fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F) que será detalhada na seção 2.2.

A seção de choque da A2F da maioria das moléculas é da ordem de 10^{-50} $\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$ (definido como 1 GM em homenagem a Göppert-Mayer (56)). Logo, a A2F é um fenômeno de baixa probabilidade que necessita, portanto, de luz de alta intensidade para que seja observado. Para observar processos desse tipo é preciso que o campo da radiação incidente e o campo intramolecular (ou intra-atômico)

sejam da mesma ordem de grandeza. Esses campos são da ordem de 10^{11} V.m^{-1} , o que corresponde a uma intensidade de luz da ordem de 100 GW.cm^{-2} (56). Outra forma de interpretação é que o número de fótons que incide sobre o material, por unidade de área e de tempo, deve ser muito grande em comparação ao que é necessário no caso da absorção de um fóton. Isso pode ser alcançado através do uso de lasers com pulsos ultracurtos focalizados. Para que a A2F seja melhor observada é importante que o material não absorva energia luminosa por um fóton na região de comprimentos de onda usados, já que esse processo é muito mais provável que a absorção de dois fótons. Por sua emissão no infravermelho (790 nm) e pulsos curtos (da ordem de 35 fs), os lasers pulsados de femtossegundos, baseados nos sistemas que usam o cristal de Ti: Safira, são ferramentas ideais para a microfabricação em polímeros transparentes. Esse tipo de laser e suas características serão melhor detalhados na seção 2.3

2.2 Fotopolimerização por absorção de dois fótons

Uma reação de fotopolimerização faz uso de compostos sensíveis à luz, chamados de fotoiniciadores, para dar início à reação em cadeia que resultará na formação de macromoléculas (polímero) a partir das moléculas do monômero. Esse processo começa com a quebra da molécula do fotoiniciador, a partir da interação com a luz, que gera radicais livres. Esses radicais livres reagem com os monômeros quebrando suas ligações insaturadas (ligações duplas entre carbonos) e promovendo o aumento da massa molecular a partir da reação com outro monômero. Sucessivas reações desse tipo ocorrem formando assim unidades de alto peso molecular. A fig. 2.2.1 exemplifica esquematicamente esses processos e reações.

Figura 2.2.1 - a) Quebra da molécula do fotoiniciador. b) Formação de um radical resultante c) Reação do radical livre com a molécula de um monômero d) Formação de um radical monomérico que irá reagir com outros monômeros ou radicais monoméricos.

A escolha do fotoiniciador é essencial para o sucesso da reação. Suas propriedades, como espectro de absorção, por exemplo, é que ditam quais compostos devem ser utilizados em cada caso. No caso da FA2F, o espectro de absorção de dois fótons do fotoiniciador deve ser levado em consideração para a escolha do composto ideal de acordo com o laser usado. Em nosso caso, outros fatores também foram levados em consideração; um deles foi a facilidade para misturar o fotoiniciador à resina base usada. Como pretendíamos misturar a resina a outros compostos, de forma a produzir microestruturas com propriedades especiais, escolhemos um fotoiniciador líquido o qual pode ser mais facilmente misturado à resina dopada que fotoiniciadores em pó. A discussão mais detalhada dos materiais usados e sua justificativa serão feitas no Capítulo 3.

Como já foi discutido, A2F é um processo não-linear e, portanto, ocorre apenas em uma região em torno do volume focal, onde a intensidade é maior. A FA2F faz uso dessa localização espacial para confinar a polimerização (solidificação) de um monômero em uma pequena região em torno do volume focal. Porém, a resolução da FA2F pode ir além do tamanho mínimo do foco do laser. Uma das vantagens únicas da FA2F é a possibilidade de fabricação com resolução além do limite de difração (57-58). Isso pode ser alcançado devido a dois fatores

principais. O primeiro é a presença de um limiar de polimerização. Esse limiar representa uma intensidade mínima abaixo da qual, mesmo irradiando a amostra, não haverá polimerização. Uma das principais condições que podem causar esse fenômeno é a presença de oxigênio na amostra. O oxigênio reage com os radicais formados a partir do fotoiniciador inibindo ou reduzindo a eficiência de sua ação sobre as moléculas dos monômeros (59). Em muitos casos, a presença desse limiar de polimerização é considerada prejudicial ao processo, pois reduz sua eficiência, porém para a FA2F isso pode ser usado para melhorar a resolução da microfabricação. Devido ao perfil transversal de intensidades do feixe ser gaussiano, podemos ajustar a intensidade incidente de forma que a intensidade de pico se aproxime da intensidade limiar. Dessa forma, apenas a parte central do perfil transversal do feixe terá intensidade suficiente para iniciar a polimerização (11), conforme exemplifica a fig. 2.2.2. Se usarmos a intensidade I_1 o material não será modificado, dado que esta está abaixo da intensidade limiar. Aumentando a intensidade até o nível I_3 teremos a polimerização do material. Porém, diminuindo a intensidade para o nível I_2 o volume polimerizado será menor, aprimorando a resolução da microfabricação.

Figura 2.2.2 - Limiar de polimerização (linha tracejada) e sua influência na resolução de fabricação. A intensidade I_1 está abaixo do limiar de polimerização por isso não solidifica o material. As intensidades I_2 e I_3 iniciam a polimerização, mas em elementos de volume com raios diferentes.

Outro fator que contribui para melhorar ainda mais a resolução do processo de fabricação é a dependência quadrática da A2F com a intensidade incidente. Este aspecto é um dos principais motivos pelo qual essa técnica tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa para aplicações em fabricação de microdispositivos e está ilustrado na fig. 2.2.3.

Figura 2.2.3 - Comparação entre as larguras à meia altura (linha tracejada) de um perfil gaussiano (linha azul) e da mesma gaussiana elevada ao quadrado (linha vermelha).

O tamanho mínimo da cintura do feixe no plano focal é delimitado pelo limite de difração, porém a largura da gaussiana ao quadrado, região onde a A2F é efetiva, será menor que este valor como mostra a fig. 2.2.3. Desta forma, apesar da cintura do feixe ainda ser limitada por difração a largura da região polimerizada pode ser menor por se tratar de um processo de absorção de dois fótons. Aliando-se essa propriedade à presença do limiar de polimerização, temos a possibilidade de microfabricação com resolução abaixo do limite de difração.

Além da alta resolução, a FA2F tem outras vantagens importantes. Grande parte dos polímeros e resinas usados possui absorção linear desprezível no infravermelho, região espectral em que opera a maioria dos lasers pulsados usados para desenvolver esta técnica. Isso permite a polimerização não apenas na

superfície do material, mas em qualquer região de seu volume, conferindo liberdade tridimensional sem limitações topológicas ao processo de fabricação. Dessa forma, é possível fabricar microestruturas complexas, inclusive com partes móveis.

Na FA2F, um feixe laser pulsado (femtosegundos) é focalizado, através de lentes de microscópio, no volume de uma resina polimérica (monômeros) contendo um fotoiniciador. O laser pulsado focalizado polimeriza um pequeno elemento de volume na amostra. A partir da sobreposição desses pequenos elementos de volume polimerizados podem-se fazer linhas e a partir dessas linhas outros formatos arbitrários formando estruturas tridimensionais predefinidas. Ajustando a intensidade do laser e a velocidade de varredura do feixe de acordo com o limiar de polimerização é possível produzir microestruturas complexas em pouco tempo (minutos). Essa velocidade de fabricação é outra vantagem importante desta técnica.

2.3 Laser pulsado: Ti:Safira.

A utilização de laser de pulsos ultracurtos, ou seja, pulsos com duração menor que ou da ordem de picosegundos, possibilitou uma série de estudos em óptica não linear devido à alta intensidade de pico desses lasers. A descoberta e o desenvolvimento do laser de femtosegundos de Titânio-Safira tornaram mais simples os sistemas de lasers pulsados, facilitando sua operação e ampliando a gama de aplicações em óptica não linear que fazem uso de pulsos ultracurtos.

Nosso aparato faz uso de um oscilador laser de Ti:safira (790 nm, 35 fs, 86 MHz). O meio ativo desse laser é um cristal de safira (Al_2O_3) dopado com íons de Titânio (Ti). Esse meio ativo possui uma larga banda de ganho, que pode chegar a 200 nm. O sistema é bombeado por uma laser de Nd:YVO_4 operando em modo contínuo com comprimento de onda de 532 nm (60) a 4,5 W de potência. Com esse tipo de bombeio, o laser de Ti: Al_2O_3 pode chegar a uma potência média de 500 mW com uma taxa de repetição de 86 MHz. O sinal de saída são pulsos com duração de aproximadamente 35 fs e 50 nm de largura espectral.

O laser de $\text{Ti: Al}_2\text{O}_3$ opera em um modo chamado de *mode locking*, que significa acoplamento ou travamento de modos. Esse termo refere-se ao travamento da relação de fase entre os vários modos longitudinais permitidos pela cavidade. Essa relação fixa entre as fases proporciona efeitos de interferência entre os modos longitudinais que dão origem à emissão pulsada. Para entender melhor esse efeito vamos elucidar alguns conceitos básicos.

Em condições usuais, os materiais usados como meios ativos para laser emitem um espectro contínuo com largura finita. Porém, quando confinando em uma cavidade laser, o feixe é retrorrefletido passando várias vezes pelo meio ativo, onde ocorre a emissão estimulada e consequente aumento da potência do feixe. Os dois espelhos que delimitam o tamanho da cavidade delimitam as frequências dos modos oscilantes. Para melhor entender esse fenômeno consideremos, por simplicidade, o caso de uma cavidade com dois espelhos paralelos. Nessa configuração, as condições de contorno ditam que apenas certos comprimentos de onda são permitidos na cavidade (61). A distância entre os espelhos determina quais são esses comprimentos de onda, como ilustra a fig. 2.3.1.

Figura 2.3.1 - Esquema de ondas estacionárias em uma cavidade.

Nesse caso, temos que os comprimentos de onda permitidos serão múltiplos pares do comprimento da cavidade L , como mostra a eq. 2.5.

$$N\lambda = 2L \quad (2.5)$$

onde N são os números naturais, c é a velocidade da luz ν é a frequência e λ é o comprimento de onda. A eq. 2.6 representa a relação básica entre comprimento de onda, frequência e velocidade de propagação de uma onda:

$$c = \lambda \nu \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.6)$$

Substituindo a eq.2.5 na eq. 2.6 temos que:

$$\nu = N \frac{c}{2L} \quad (2.7)$$

$$\Delta \nu = \frac{c}{2L} \quad (2.8)$$

As eqs. 2.7 e 2.8 nos dão as frequências permitidas na cavidade e a separação espectral entre dois modos adjacentes, respectivamente. A curva de ganho, juntamente com as condições de contorno impostas pela cavidade, determina quais são as frequências dos modos que ressoam. Essas frequências permitidas são chamadas de modos longitudinais da cavidade.

Se o meio ativo do laser possuir um espectro de emissão largo, quando comparado com a separação entre dois modos adjacentes, o laser permite a oscilação de diversos modos longitudinais. O número de modos que podem oscilar em uma cavidade pode ser estimado pela razão entre a largura de ganho do meio ativo $\Delta \nu_g$, e a separação entre os modos da cavidade, conforme a eq. 2.9.

$$M \approx \frac{\Delta \nu_g}{\Delta \nu} \quad (2.9)$$

Normalmente, cada um dos modos longitudinais oscila de forma independente, com nenhuma relação de fase entre eles. Porém, quando existe uma relação fixa entre as fases dos vários modos longitudinais oscilantes, o laser pode

operar em modo pulsado. Isso ocorre por que os modos longitudinais irão todos periodicamente interferir de forma construtiva, produzindo um pulso de luz de curta duração temporal, intenso e de banda larga.

A transformada de Fourier determina que a duração temporal de um evento é inversamente proporcional à largura espectral que compõe este evento, ou seja, um evento é tão mais curto quanto maior for seu espectro de frequências. Desta forma, a duração temporal dos pulsos é determinada pelo número de modos que estão interferindo, isto é, o número de modos com fase relativa fixa. Quanto maior o número de modos interferindo maior a largura de banda do pulso e menor sua duração temporal. Como o sistema Ti:safira possui larga banda de ganho, ele permite um grande número de modos oscilantes e, portanto, a geração de pulsos curtos (61). A fig. 2.3.2 ilustra esquematicamente o espectro de emissão de um sistema desse tipo.

Figura 2.3.2 - Composição do espectro de emissão do laser de Ti: Al_2O_3 . Curva de ganho e as frequências permitidas pela cavidade.

Apenas as frequências permitidas pela cavidade e que coincidem com a curva de ganho do meio ativo serão emitidas pelo laser. Na fig. 2.3.2, essas frequências são representadas pelas linhas verticais em preto.

Dentre os métodos de geração de lasers pulsados por travamento de modos, a técnica de travamento de modos via efeito de lente Kerr (*Kerr lens mode-locking* em inglês) é o que pode gerar os pulsos mais curtos (62). Nessa técnica, o próprio

meio ativo é usado para induzir perdas ao modo contínuo de oscilação, de forma a favorecer a operação em modo pulsado.

O efeito de lente Kerr é um fenômeno da óptica não linear em que o índice de refração do material passa a ser dependente da intensidade incidente. Nesse caso, podemos escrever o índice de refração total como sendo:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.10)$$

Na eq. 2.10, n_0 é o índice de refração linear e n_2 representa a componente não linear do índice de refração. Quando tivermos a incidência de um feixe com perfil transversal de intensidade não homogêneo, esse feixe vai gerar índices de refração diferentes ao longo de seu perfil, conforme indica a eq. 2.10. No caso de um perfil aproximadamente gaussiano, teremos maior índice de refração na região central do feixe (para o caso $n_2 > 0$). Esse efeito induz a autofocalização (63) do feixe. Por se tratar de um efeito óptico não linear, a autofocalização ocorrerá, de forma não desprezível, apenas para feixes com altas intensidades. Por causa dessa autofocalização, o laser passa a operar de modo a introduzir perdas para a oscilação em modo contínuo, favorecendo a emissão pulsada (que sofre o efeito de autofocalização). Isso por que a cavidade do laser esta alinhada de forma que otimiza o feixe que sofre autofocalização no cristal de Ti:safira.

Em nosso sistema, o travamento de modos é obtido através de uma perturbação em um dos prismas que compõem a cavidade. Essa perturbação gera um pico de intensidade que se propaga pela cavidade. Ao passar pelo meio ativo, esse pico de alta intensidade gera o efeito de autofocalização. Essa lente induzida no cristal beneficia o ganho para o modo pulsado em detrimento da oscilação em modo contínuo. O pulso de intensidade luminosa é amplificado e ao viajar pela cavidade (passando pelo meio de ganho) introduz perdas periódicas para o modo contínuo. Desta forma, o laser passa a operar em regime de pulsos e não volta a operar em modo contínuo a menos que outra perturbação seja introduzida na cavidade.

O cristal de Ti:safira ganhou destaque como meio ativo para sistemas de lasers pulsados por possuir uma série de propriedades favoráveis, tais como larga curva de ganho e alta condutividade térmica. A alta condutividade térmica permite o bombeio (excitação) do meio ativo com maiores potências sem o risco de causar danos ao cristal. A emissão em banda larga do cristal de Ti:safira, com aproximadamente 200 nm de largura de banda, permite que este sistema opere com um grande número de modos longitudinais e, portanto, permite que o sistema gere pulsos ultracurtos. Por suas características o sistema Ti: Al_2O_3 é um dos mais usados para pesquisa nas áreas de óptica não linear.

Capítulo 3 Microfabricação

Para a realização dos experimentos foi feita a montagem de todo o aparato experimental para a fabricação via FA2F das microestruturas poliméricas. Ao longo do desenvolvimento deste projeto, tanto o aparato experimental quanto os algoritmos usados na produção de microestruturas sofreram alterações. Essas modificações foram feitas com o intuito de melhorar a resolução, a precisão da fabricação e o tempo de produção das microestruturas. A seguir, descrevemos em mais detalhes todos os componentes necessários para a montagem do aparato e o processo de aperfeiçoamento deste.

3.1 Resinas acrílicas e fotoiniciador

A resina base usada nesse trabalho é constituída por três componentes: um fotoiniciador e dois monômeros acrílicos (64) que sofrem polimerização por radicais livres e formam um material estruturado por uma rede entrelaçada. Os dois monômeros usados em nossa resina são: triacrilato de trimetilolpropano etoxilado(6) (SR-499) e triacrilato de tris(2-hidroxietil) isocianurato (SR-368), ambos disponíveis comercialmente pela Sartomer. O óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-4-etoxifenil fosfina (Lucirin TPO-L), age como fotoiniciador para a polimerização (64). As estruturas moleculares desses compostos são mostradas na fig. 3.1.1.

O SR-499 (fig. 3.1 b), com seus longos braços de cadeia devido aos grupos etoxilados, contribui para aumentar a flexibilidade do polímero final. Já o SR-368, fig. 3.1 (a), fornece dureza ao material. A proporção de cada um dos monômeros na composição da resina base é que vai determinar as propriedades mecânicas do polímero. Um excesso de SR-499 resulta em um material borrachoso, sem rigidez estrutural enquanto que um excesso de SR-368 resulta em um polímero duro, porém quebradiço.

Figura 3.1.1 - Estrutura molecular de a) SR 368, b) SR 499 e c) do fotoiniciador Lucirin TPO-L.

Outro fator importante para a mistura da resina base é a escolha do fotoiniciador. Existem dois mecanismos diferentes através dos quais o fotoiniciador pode desencadear a reação de polimerização ao ser excitado: i) polimerização por radicais livres e ii) polimerização catiônica. Em ambos os mecanismos, a molécula do fotoiniciador tem um papel fundamental. Suas propriedades, como absorção não linear no comprimento de onda usado, eficiência quântica e eficiência da iniciação da espécie ativa formada a partir da absorção, influenciam no processo de fabricação.

Em nossas amostras usamos o fotoiniciador Lucirin TPO-L, que desencadeia a polimerização por radicais livres. As espécies ativas na polimerização por radicais livres são neutras. Como consequência, suas propriedades de adição com os monômeros não são influenciadas pela polaridade do monômero nem do solvente. O único fator que pode limitar a atuação dos radicais livres é algum impedimento volumétrico (mecânico). Por outro lado, como as espécies ativas do tipo catiônica têm carga positiva, a polaridade do monômero e do solvente são, nesse caso, fatores fundamentais para determinar o sucesso da polimerização catiônica. Assim, enquanto quase todos os monômeros podem ser polimerizados pelo mecanismo de radicais livres, apenas aqueles que possuem substituintes doadores de elétrons sofrem polimerização pelo mecanismo catiônico. Essa diferença é uma das razões pela qual a polimerização por radicais livres encontrou maior uso comercial.

A polimerização por adição de monômeros insaturados, que resulta na formação de produtos com alta massa molecular média, ocorre sempre por mecanismos de reação em cadeia. Uma reação em cadeia corresponde a uma série de eventos sucessivos ativados por uma ocorrência inicial. Porém, uma reação em cadeia, após ser iniciada, não continua indefinidamente. Reações de terminação também são parte importante deste mecanismo de polimerização. Reações de terminação são, em essência, reações que eliminam as espécies ativas que fazem com que a molécula continue a crescer. O tipo de reação que causará o fim do crescimento em cadeia depende do tipo de mecanismo que originou os centros ativos.

A polimerização por adição radicalar ocorre através da introdução de um radical livre a um monômero, seguida pela adição em série de outros monômeros a este centro. Neste tipo de reação, altas massas moleculares médias são atingidas de forma rápida. A única coisa que se consegue, ao deixar que a reação prossiga por mais tempo, é um aumento no número de macromoléculas formadas, pois a massa molecular média de cada uma delas permanece relativamente inalterada. Em uma polimerização deste tipo, o grau de polimerização que caracteriza o material depende da frequência com que ocorrem reações de iniciação, relativa à frequência com que ocorrem reações de terminação.

Diferentemente de outros tipos de polimerização, aquelas que ocorrem por mecanismo de reação em cadeia são descritas por pelo menos três tipos diferentes de reação. As principais etapas da polimerização por adição de radicais são:

- a) **Iniciação:** nesta etapa, ocorre a formação da espécie ativa e a consequente reação desta com a molécula do monômero, i.e., a formação do centro ativo.
- b) **Propagação:** aqui, os monômeros continuam a se adicionar ao centro ativo, formado na etapa de iniciação, até que moléculas com grau de polimerização n sejam formadas.
- c) **Terminação:** processo espontâneo no qual ocorre uma reação que desativa o centro de crescimento, dando fim ao crescimento em cadeia.

Ao considerar a eficiência com que os radicais livres produzidos podem iniciar reações de polimerização, devemos lembrar que estas são espécies bastante reativas e, portanto, podem sofrer outros tipos de reações, como reações com outros fragmentos de iniciador ou com radicais poliméricos.

Os fotoiniciadores na polimerização por radicais livres são divididos em dois grupos principais, de acordo com o mecanismo de formação dos radicais. Aqueles que sofrem reação unimolecular são chamados Tipo I. Nesses iniciadores, uma ligação se quebra, depois da excitação, para formar dois radicais onde pelo menos um destes irá iniciar a reação de polimerização. Fotoiniciadores que sofrem uma reação bimolecular com um co-iniciador para criar radicais são chamados de Tipo II. As reações são apresentadas na fig. 3.1.2. Fotoiniciadores eficientes de ambos os tipos são conhecidos e usados em muitas aplicações. Em nosso experimento, usamos um fotoiniciador do tipo I.

Figura 3.1.2 - Reações de criação de radicais livres, Tipo I e Tipo II.

Os fotoiniciadores Tipo I são compostos aromáticos, em sua maioria. Exemplos deste tipo de fotoiniciador são o Lucirin TPO-L (2,4,6-trimetilbenzoiletoxi-fenil óxido fosfina) e o Irgacure 819 (bis(2,4,6-trimetilbenzoil) óxido de fenilfosfina). A ligação que geralmente sofre a quebra é aquela adjacente ao grupo carbonil (C=O).

Ambos os tipos de fotoiniciador são fortemente inibidos pela presença de oxigênio molecular. Apesar de ser uma limitação em seu uso para curar filmes finos, isso é uma vantagem no processo de fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F). O oxigênio contribui para a formação de uma potência limiar abaixo da qual

a fabricação não é possível. A presença desse limiar permite ir além do limite de difração, tornando possível a fabricação com resolução sub-micrométrica.

O Lucirin TPO-L exibe absorção na região UV-Visível do espectro. Quando excitada, a ligação C-P é quebrada (fig. 3.1.1 c), formando dois radicais. O radical fosfinoil tem uma estrutura tetraédrica com um único elétron no átomo de fósforo. Esta geometria permite a este radical atacar muitos substratos de forma eficiente e com pouca limitação espacial. Este fotoiniciador é líquido à temperatura ambiente, uma característica importante já que a maioria dos monômeros e oligômeros usados em fotopolimerização por A2F são altamente viscosos, mas podem facilmente formar soluções homogêneas com Lucirin TPO-L. Além disso, esse é um dos poucos fotoiniciadores cujas propriedades de absorção de dois fótons já foram estudadas (65). O fotoiniciador citado está disponível comercialmente. Porém, suas propriedades físico-químicas, tais como eficiência quântica de geração de radicais e eficiência de iniciação, foram aprimoradas apenas para absorção linear. Mas já existem estudos sendo feitos sobre suas propriedades ópticas não-lineares (65-66).

A resina é preparada misturando-se os dois monômeros e o fotoiniciador dissolvidos em etanol. A essa mistura podem-se adicionar os dopantes em solução. O resultado final é um líquido viscoso que pode ser incolor ou apresentar cor, dependendo dos dopantes adicionados. Após o processo de mistura, a amostra é deixada por 24 horas em uma câmara a 50° C para total evaporação dos solventes. Uma vez que a solução, contendo a resina e o dopante, esteja pronta, uma gota do material é colocada entre uma lâmina de microscópio e uma lamínula de vidro, permanecendo acima da objetiva, como será mostrado na seção 3.2, fig. 3.2.1.

O uso de resinas acrílicas está diretamente relacionado à sua alta taxa de polimerização (64), mas também devido à alta quantidade de monômeros acrílicos disponíveis comercialmente. Isso possibilita, através da correta escolha da resina, determinar as propriedades finais do produto, economizando um grande tempo relativo a questões envolvendo síntese e produção.

Microestruturas fabricadas por FA2F devem ser rígidas o suficiente para manterem sua geometria tridimensional mesmo depois de algumas lavagens. A natureza química das cadeias moleculares envolvidas na formação da rede e a densidade de entrelaçamentos determinam as propriedades mecânicas do polímero

acrílico. Os monômeros triacrilatos usados propiciam um equilíbrio entre densidade de entrelaçamentos e taxa de conversão total para polímero. A taxa de conversão está relacionada à quantidade de ligações duplas entre carbonos que são quebradas. Durante a polimerização as ligações duplas são quebradas e dão lugar a ligações simples entre carbonos de unidades monoméricas adjacentes. O encadeamento desse tipo de reação irá formar as macromoléculas poliméricas. No caso de monômeros com três ou mais grupos funcionais, quanto maior a taxa de conversão maior a densidade de ligações entre cadeia próximas, i.e., entrecruzamentos. Enquanto a estrutura cíclica (anel aromático) do SR-368 dá rigidez ao polímero, os grupos etoxilados no SR-499 diminuem as tensões no material devido ao encolhimento que ocorre durante o processo de polimerização.

As amostras que utilizamos são preparadas com SR-368 (monômero A) numa proporção de 50 % a 70 %, e o restante de SR-499 (monômero B). A esta composição de resinas é adicionado o fotoiniciador em uma proporção de 1 a até 3%. Os índices de refração, medidos na linha D do sódio, para a resina polimerizada e não polimerizada, são 1,4930 e 1,5222, respectivamente. Essa diferença de índices de refração permite a observação em tempo real da polimerização.

3.2 Microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons

O aparato para a microfabricação via FA2F é constituído por um obturador mecânico, um par de espelhos galvanométricos, uma objetiva de microscópio, um motor acoplado a um estágio de deslocamento (z), um LED vermelho e uma câmera CCD para observação do processo de fabricação em tempo real. A fig. 3.2.1 mostra esquematicamente o aparato montado.

O feixe do laser pulsado (sistema Ti:safira) é direcionado para o par de espelhos galvanométricos os quais defletem o feixe, permitindo a este varrer a amostra nas direções X e Y de forma independente. A amostra é posicionada sobre um estágio de deslocamento movido por um motor na direção de propagação do laser (Z). Em conjunto com os espelhos galvanométricos, esse motor permite deslocar o foco tridimensionalmente no volume da resina. Para evitar trepidação

durante a movimentação em Z, substituímos o motor de passo anteriormente usado por um motor de corrente contínua (Thorlabs). Além de reduzir as vibrações na amostra durante a operação, o novo sistema é mais preciso melhorando a resolução das estruturas fabricadas.

Figura 3.2.1 - Aparato experimental esquematizado.

O obturador mecânico, que permite controlar a exposição da resina ao feixe, os espelhos galvanométricos e o motor para deslocamento em Z, são controlados em um único programa feito em plataforma *LabView*. Nessa plataforma foram feitas rotinas para sincronizar movimento de todos esses componentes para a confecção de estruturas com diversas formas geométricas; cubos, pirâmides, cilindros, cilindros ocos, cones, cones ocos e semiesferas. No programa é possível ajustar parâmetros como espaçamento entre linhas que formam as paredes do objeto, velocidade de varredura, tamanho e altura final da microestrutura. O tamanho final das microestruturas, definido pela deflexão do feixe no plano XY, é limitado pela entrada da objetiva, amplitudes de deflexão altas demais resultariam em incidência fora da objetiva. Os limites de tamanho para as microestruturas dependem da objetiva usada, para a objetiva de abertura numérica 0,85 os tamanhos máximos obtidos eram de aproximadamente 40 μm .

A programação utilizada consiste em, a partir da sobreposição parcial de linhas adjacentes, construir uma camada com o formato desejado (quadrado,

retângulo, círculo ou elipse) e a partir do empilhamento dessas superfícies, construir o objeto tridimensional. O algoritmo escrito neste trabalho permite o controle do tempo de exposição de cada ponto (ou velocidade de varredura), do comprimento e número de linhas que compõem cada superfície, da separação entre as linhas e o controle da separação entre as camadas que formam a microestrutura. A fig. 3.2.2 ilustra o funcionamento do algoritmo.

Figura 3.2.2 - Rotinas usadas para a fabricação de microestruturas tridimensionais.

A rotina usada para construir cubos ou paralelepípedos consiste em traçar linhas paralelas de forma a fazer um quadrado ou retângulo e, a partir do empilhamento de vários desses objetos, definir a altura da microestrutura final. O procedimento para construir formas cilíndricas é análogo, conforme esquema da fig. 3.2.2. Neste caso, o algoritmo traça círculos concêntricos com raios gradativamente menores formando assim discos circulares ou elipsoidais, que serão empilhados. Para a fabricação de estruturas cônicas ou piramidais usamos rotinas iguais às já descritas, porém a cada camada o algoritmo diminui as dimensões da forma a ser feita (quadrado, retângulo, círculo ou elipse).

Para melhorar a qualidade das superfícies das estruturas produzidas, reduzimos a distância d entre as linhas que formam cada camada, além de reduzir a distância entre camadas adjacentes (z). Além disso, o controle do tempo de exposição de cada ponto permite um aprimoramento na qualidade das amostras produzidas. Foram testados vários tempos de exposição. A fig. 3.2.3 exemplifica o melhoramento obtido.

Figura 3.2.3 - Comparação entre estruturas fabricadas com: (a) 5 ms de exposição e (b) 10 ms de exposição.

Em ambas as amostras mostradas na fig. 3.2.3, usamos uma potência média de 25 mW, porém a amostra (a) foi feita com 5 ms de exposição enquanto que a amostra (b) foi feita usando o dobro desse tempo. É notável a diferença entre as amostras, tanto no formato da microestrutura final quanto na rugosidade de suas superfícies. Esse procedimento foi feito para a resina sem nenhum dopante. Nas resinas dopadas os tempos de exposição, para que se obtenham estruturas com a mesma qualidade, podem ser ligeiramente maiores devidos a maior espalhamento na amostra.

Os espelhos que direcionam o laser para o sistema de microfabricação devem ser alinhados de forma que, na condição inicial, o feixe incida perpendicularmente à lente de entrada da objetiva e no centro desta. É importante ressaltar que objetivas de microscópios são feitas por um conjunto de lentes. Com o movimento dos espelhos durante a fabricação, se o feixe não estiver incidindo paralelo ao eixo óptico da objetiva, este pode ser defletido a ângulos em que não haja propagação para fora da objetiva (passando pela lente de saída). Além disso, se o feixe estiver fora do centro da lente de entrada da objetiva a deflexão deste ficará mais limitada em algumas direções que em outras, o que pode resultar em deformações na microestrutura durante a sua fabricação.

Em sentido contrário ao de propagação do laser, posicionamos um LED vermelho para iluminar a amostra (ver fig. 3.2.1). A luz do sistema de iluminação deve operar em comprimentos de onda para os quais não ocorra a polimerização por

absorção de 1 fóton (região espectral do vermelho). Um divisor de feixes direciona parte dessa luz para uma câmera CCD. Esse conjunto funciona como um microscópio de transmissão e permite a observação em tempo real da polimerização. Esse sistema é essencial, pois permite o diagnóstico em tempo real do processo de fabricação, agilizando o ajuste de parâmetros como velocidade de varredura e potência média usada no processo, além de ser usado para o alinhamento do sistema. Sem este sistema, para cada ajuste seria necessário fabricar as microestruturas e depois observar o resultado em um microscópio, tornando o procedimento muito demorado.

Antes de ir para o sistema de microfabricação, a amostra foi colocada sobre uma lâmina de microscópio e coberta com uma lamínula de vidro. Fitas adesivas são coladas em ambas as extremidades da lâmina de microscópio, de forma a servirem como espaçadores, como esquematizado na fig. 3.2.4.

Figura 3.2.4 - Amostra montada sobre lâmina de microscópio.

No sistema de microfabricação, a amostra é colocada invertida em relação ao que mostra a fig. 3.2.4. Isso é feito devido às curtas distâncias de trabalho das objetivas usadas, de forma que a luz precise atravessar apenas a fina lamínula de vidro. Durante o processo de fabricação, a polimerização da primeira camada deve ser feita adjacente à superfície do substrato. Isso é necessário para garantir a aderência da microestrutura, pois estas deverão passar por um processo de lavagem. Por isso, é essencial que no início da fabricação o foco da objetiva coincida com a superfície do substrato. Desta forma, a base da estrutura permanecerá colada a este, resultando em uma estrutura que resistirá ao processo de lavagem. Terminado o processo de fabricação, as amostras são imersas em etanol 99% para que toda a resina não polimerizada seja lavada, deixando no substrato apenas as estruturas de interesse. Esta etapa é fundamental para o

processo. Estruturas que não estejam adequadamente aderidas ao substrato serão removidas no processo de lavagem e não poderão ser estudadas.

Por se tratar de um aparato com um grande número de componentes ópticos, o alinhamento desse sistema é delicado, e tal sensibilidade é aumentada pela presença de uma objetiva de microscópio. A lente objetiva é um dos componentes principais nesse sistema. Estas lentes são responsáveis pela focalização do feixe na resina e, portanto, é um dos fatores determinantes da resolução e qualidade das microestruturas fabricadas. A objetiva de microscópio focaliza o feixe pulsado no volume da amostra. As altas intensidades obtidas, devido às altas potências de pico do pulso laser e à focalização do feixe em uma pequena área, são suficientes para que haja a absorção de dois fótons no material. O poder de focalização de uma lente pode ser expresso em função da abertura numérica.

A abertura numérica é um parâmetro originalmente definido por Abbe (67-68) e é dado pela expressão:

$$NA = n \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Na eq.3.1, n representa o índice de refração do meio entre a lente e o objeto, e θ a metade do ângulo de abertura da lente, como mostrado na fig. 3.2.5.

Figura 3.2.5 - Objetivas com diferentes aberturas numéricas e diferentes distâncias de trabalho.

Conforme aumenta a abertura numérica (NA), diminui a distância de trabalho (d.t.) das objetivas. Devido às curtas distâncias de trabalho da maioria das objetivas, da ordem de alguns milímetros, é necessário usar uma lamínula de microscópio para cobrir a amostra e não uma lâmina comum. A lamínula é bem mais fina e permite maior liberdade para mover a amostra na direção z, como ilustrado na fig. 3.2.4. Em nosso aparato, exceto quanto indicado um valor diferente, usamos uma objetiva de abertura numérica igual a 0,85.

A objetiva é um dos fatores que determina o tamanho do *voxel*, elemento de volume focal polimerizado, que está intimamente ligado à precisão da microfabricação. É a sobreposição destes elementos de volume que vão aos poucos produzindo a estrutura com o formato desejado. O tamanho deste elemento de volume está limitado de acordo com o comprimento de onda e a lentes usadas. No caso de uma lente focalizadora (geometria circular) temos uma imagem que fornece um raio mínimo do feixe dado pela eq. 3.2 (67-68):

$$a_0 = 0,61 \frac{\lambda}{NA} \quad (3.2)$$

seja λ o comprimento de onda do laser usado e NA a abertura numérica da lente usada. A constante 0,61 refere-se à geometria circular do sistema, e é a posição do primeiro zero da função que descreve o padrão de difração (63), ou seja, o primeiro zero de intensidade da difração por uma fenda circular. Esse padrão de difração aparece na forma de um disco central, onde está a maior parte da energia do feixe difratado, e um conjunto de anéis concêntricos ao seu redor. O padrão de difração observado é conhecido como discos de Airy.

Porém, como já foi discutido na seção 2.2, a polimerização deixa de ocorrer antes mesmo de a potência chegar a zero (ou a $1/e^2$ do valor central) devido à presença de um limiar de fotopolimerização. Desta forma, a eq. 3.2 não é necessariamente o menor tamanho da região polimerizada, mas sim o menor tamanho da região focal da objetiva para a focalização do feixe. O menor elemento de volume polimerizado pode ser menor que o valor dado na eq. 3.2, dependendo

apenas da potência de limiar e da potência que está sendo utilizada na fabricação das microestruturas.

Podemos quantificar a resolução obtida, após o melhoramento do aparato, através da medida da menor dimensão das microestruturas fabricadas. Para realizar tal quantificação fabricamos um conjunto de microcones. Dessa forma, através da medida da ponta da microestrutura podemos estimar o diâmetro do elemento de volume polimerizado. A fig. 3.2.6 traz imagens de MEV de um conjunto de cones produzidos e um cone em detalhe com a medida da resolução da fabricação.

Figura 3.2.6 - Microcone com resolução abaixo de 700 nm. Conjunto de estruturas.

Usando a eq. 3.2, podemos calcular qual o limite de difração para o sistema de microfabricação utilizado, lembrando que o laser usado opera em 790 nm e a objetiva usada tem abertura numérica de 0,85. A partir desses valores obtemos um diâmetro mínimo de: $2a_0 = 1,1 \mu m$. A medida da ponta do cone (660 nm) demonstra a fabricação abaixo do limite de difração o que corrobora a capacidade de resolução da técnica.

3.3 Sistema de produção de *tapers* em fibras ópticas

Para demonstrar a conexão das microestruturas através de *tapers* de fibras ópticas, implementamos um sistema de puxamento de fibras ópticas para a produção de *tapers* nanométricos. *Tapers* de fibras ópticas com diâmetros superiores a 5 μm são comuns para aplicações em telecomunicações e sensores (69-71). Entretanto, a fabricação de *tapers* com diâmetros submicrométricos era considerada não prática devido às dificuldades associadas ao controle da rugosidade superficial e uniformidade do diâmetro. Recentemente, contudo, alguns trabalhos têm demonstrado a possibilidade de se obter fibras de vidro com dimensões nanométricas, as quais podem ser utilizadas para diversas aplicações em fotônica (72-73).

Para fazer a conexão entre microdispositivos fabricados via FA2F, é necessária a utilização de *tapers* de fibras ópticas com uma extremidade na escala submicrométrica, os quais são capazes de promover tanto a conexão entre os microdispositivos quanto sua conexão com o mundo macroscópico (lasers e detectores). Dadas sua flexibilidade e suas dimensões, os *tapers* de fibras submicrométricos são uma opção boa para realizar tais tarefas, uma vez que têm o tamanho adequado para serem usados na conexão entre microdispositivos que têm dimensões de 3 μm a 30 μm . Dessa forma, a parte microscópica do *taper* fica próxima às microestruturas enquanto a região macroscópica pode ser utilizada tanto na inserção quanto captação de sinais ópticos.

Para a fabricação das nanofibras, montamos um sistema de puxamento convencional com algumas modificações que permitam viabilizar um melhor controle do diâmetro do *taper*. Uma fibra óptica convencional de telecomunicações (diâmetro externo de 125 μm e NA de 0,12) é puxada através de dois estágios de translação com precisão micrométrica. Uma pequena região da fibra é aquecida por uma chama de dimensões milimétricas produzida por um maçarico, conforme ilustra a fig. 3.3.1.

Figura 3.3.1 - Aparato para puxamento de fibra submicrométrica.

Para facilitar a visualização das fibras durante o processo de puxamento, um laser de He-Ne é acoplado à fibra óptica, como mostra a fig. 3.3.2. À medida que a fibra vai tendo seu diâmetro reduzido, temos luz evanescente na parte externa da fibra e a diminuição do sinal do detector. O sistema para a fabricação das nanofibras é constituído basicamente de duas plataformas interligadas por uma correia, de tal forma que estas se movimentam simultaneamente com a mesma velocidade e em sentidos opostos. A movimentação do sistema é feita utilizando um motor de passos, o qual aciona um micrômetro conectado ao estágios de translação. O aquecimento da fibra óptica é feito através de um maçarico de gás butano, que fornece temperaturas de aproximadamente 1200 °C.

Para controlar o sistema de puxamento, foi implementado um programa na linguagem LabView. Este programa é responsável pelo controle do movimento da plataforma através do motor de passos, utilizando uma placa de interface (DAQ – National Instruments). O algoritmo usa um procedimento que pode operar em até dois estágios seqüenciais distintos, os quais possuem diferentes velocidades e tempos de puxamento. Estes parâmetros (velocidades e tempos de puxamento) podem ser alterados, possibilitando o estudo da influência destes no processo de puxamento.

Figura 3.3.2 - Aparato montado com monitoramento da potência transmitida pela fibra.

Observamos que chamas com dimensões menores são menos turbulentas, permitindo a fabricação de fibras mais finas sem que ocorra seu rompimento durante o processo de estiramento. Além disso, observamos também que a utilização de uma faixa de velocidades adequada permite a fabricação de fibras submicrométricas com diâmetros inferiores a $1\mu\text{m}$. Após alguns testes com várias velocidades diferentes, observamos que velocidades próximas a 3 mm/s no primeiro estágio e 5 mm/s no segundo estágio permitem a produção de fibras com menores diâmetros, pois há uma melhor compatibilidade entre estas velocidades e a temperatura da chama usada. Produzimos nanofibras autossustentáveis com diâmetro de aproximadamente 800 nm , suficiente para viabilizar as conexões de nossas microestruturas.

A fig. 3.3.3 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura da parte submicrométrica de uma fibra produzida, que tem diâmetro de 200 nm . Este *taper* foi produzido usando a seguinte sequência de operações: primeiro foi puxada com velocidade de 3 mm/s durante 4 s (no primeiro estágio) e de 4 mm/s durante 3 s (segundo estágio) totalizando um comprimento de 24 mm de puxamento.

Figura 3.3.3 - Região microscópica de uma fibra produzida.

Embora o diâmetro das fibras possa ser menor que o comprimento de onda da luz sendo transmitida, em alguns casos, elas ainda podem guiar a luz através da onda evanescente que envolve a nanofibra (74-75). Este método de guiamento é menos eficiente, porém para comprimentos curtos, como aqueles nos quais esse tipo de fibra é usada, essa forma de transmissão de luz é aplicável (75). Após a produção das nanofibras, estas foram usadas para conectar as microestruturas poliméricas fabricadas previamente via fotopolimerização por absorção de dois fótons. Utilizando um sistema de micromanipulação de precisão, aliado a um microscópio, as nanofibras foram conectadas às microestruturas.

Em face às características do guiamento nas nanofibras, estas são muito sensíveis ao ambiente externo e, portanto, são excelentes candidatos para sensores químicos e biológicos (71), ou mesmo para aplicações onde acoplamentos por ondas evanescentes são interessantes, por exemplo, em circuitos ópticos (72).

Capítulo 4 Microestruturas Fluorescentes Dopadas com Rodamina B

Para a fabricação de microestruturas fluorescentes, foi feita a dopagem da resina com Rodamina B. Adicionamos à mistura das resinas (SR-368, SR-499 e o fotoiniciador Lucirin TPO-L) uma solução de Rodamina B (perclorato de {9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3H-xanteno-3-ilideno}) em etanol (20 mg/mL) numa proporção de 0,5 % em massa de Rodamina em relação à massa de resina. Esta solução foi misturada por 30 minutos em ambiente escuro, a fim de evitar fotopolimerização da resina e fotodegradação da Rodamina. Em seguida, a solução foi colocada em uma placa de Petri, ficando em repouso por 24 horas para a total evaporação do solvente (ainda em ambiente escuro). Ao fim desse processo, obtivemos um líquido viscoso com coloração avermelhada devido à presença da Rodamina. Essa resina dopada foi então utilizada no sistema de microfabricação da mesma forma que a resina não dopada. Devido à presença do dopante, o monitoramento em tempo real do processo tornou-se mais difícil, pois a resina ficou mais opaca, deixando a imagem com menor contraste, além de ser mais sensível à luz ambiente, pois o dopante absorve luz na região visível. Ainda assim, o sistema permite o monitoramento do processo de fabricação.

A Rodamina 610, também chamada de Rodamina B, é vendida como um pó, contendo pequenos cristais. A estrutura química da Rodamina B está ilustrada na fig. 4.1.

Figura 4.1 - Estrutura química da Rodamina B.

A Rodamina B apresenta propriedades de fluorescência bastante conhecidas (76), tendo sido largamente empregada como meio ativo para lasers de corantes (77-78). Esse composto apresenta banda de absorção entre 450 e 600 nm. Quando excitada nesta banda, a Rodamina B exibe fluorescência na região do vermelho. Os espectros de absorção e emissão para uma solução de Rodamina B em etanol, a uma concentração de 2×10^{-4} mg/ml, são mostrados na fig. 4.2. A fluorescência foi obtida para uma excitação em 510 nm (79).

Figura 4.2 - Espectro de absorção e fluorescência da Rodamina B.

Microestruturas dopadas com Rodamina B podem ser usadas para a produção de microdispositivos luminescentes devido à intensa fluorescência, boa estabilidade química e propriedades ópticas não lineares do corante (21). Dada esta alta fluorescência, temos que sua utilização é bastante promissora para a fabricação de microestruturas opticamente ativas (fluorescentes), visando à produção de microelementos luminescentes.

A partir da resina dopada, fabricamos cubos e cilindros de seção transversal elíptica. A fig. 4.3 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de

algumas microestruturas cúbicas dopadas com Rodamina B. Essa imagem mostra estruturas com boa resolução, o que indica que, apesar de dificultar o monitoramento em tempo real, a presença do dopante não prejudica o processo de fabricação.

Figura 4.3 - Microscopia eletrônica de varredura de microestruturas dopadas com Rodamina.

Como a Rodamina B é solúvel em etanol, solvente usado para remover a resina não polimerizada, o processo de lavagem é ainda mais delicado nesse caso. Para verificar se as estruturas ainda retêm o dopante, mesmo após o processo de fabricação e lavagem, fizemos imagens de microscopia de fluorescência usando, inicialmente, um LED com emissão centrada em 480 nm como fonte de excitação. A fig. 4.4 mostra imagens de microscopia de fluorescência de microestruturas fabricadas que apresentam cor avermelhada típica da emissão da Rodamina B. Na fig. 4.4, o cilindro tem tipicamente semi-eixos de 23 e 33 μm , e altura de 25 μm , enquanto o cubo tem dimensões transversais de 20 μm $\times$ 28 μm , e altura de 25 μm .

Figura 4.4 - Microestrutura cilíndrica e cúbica, dopada com Rodamina B.

Essa emissão é um indicativo da presença da Rodamina B nas microestruturas, já que o polímero não apresenta fluorescência significativa quando excitado nessa região espectral. Para investigar as propriedades ópticas das amostras, o espectro de fluorescência das microestruturas foi medido usando um espectrômetro portátil e uma fibra óptica comercial acoplada a um microscópio. Como fonte de excitação, usamos um LED centrado em 480 nm, como esquematizado na fig. 4.5.

Figura 4.5 - Esquema (e foto) do aparato experimental usado para medir o espectro de fluorescência das microestruturas dopadas com Rodamina B.

O aparato conforme montado na fig. 4.5 pode ser usado para medidas de fluorescência de microestruturas com diferentes compostos, bastando para tanto

mudarmos a fonte de excitação e o filtro espectral antes da fibra óptica. O resultado obtido aparece na fig. 4.6. O espectro medido mostra que a emissão tem um pico próximo a 590 nm, característico da Rodamina B, o que confirma que a emissão avermelhada observada na fig. 4.4 é de fato devido à presença do dopante na microestrutura.

Figura 4.6 - Espectro de fluorescência de uma microestrutura dopada com Rodamina B.

Porém, como pode ser observado nas imagens de microscopia de fluorescência (fig. 4.4) e no detalhe da fig. 4.6, a emissão não é completamente homogênea. Isso pode indicar que a distribuição de Rodamina B na microestrutura é irregular. Para avaliar a distribuição do dopante não só em uma superfície, mas no volume da microestrutura, usamos imagens de microscopia confocal de fluorescência (80). Essas imagens foram obtidas usando excitação em 445 nm. A fig. 4.7 mostra imagens de microscopia confocal de fluorescência de um conjunto de microestruturas cúbicas.

Figura 4.7 - As imagens a), b) e c) mostram a fluorescência da amostra da base da microestrutura e a 6 e 12 μm da base, respectivamente. A imagem d) mostra a reconstrução tridimensional de microestruturas dopadas com Rodamina B.

A fig. 4.7 (a - c) mostra imagens da fluorescência obtidas por microscopia confocal da base da microestrutura (a) e de camadas a 6 μm (b) e 12 μm (c) da base. A fig. 4.7 (d) mostra uma imagem tridimensional das microestruturas, reconstruída através do empilhamento de várias imagens obtidas em camadas adjacentes ao longo da amostra.

Os resultados obtidos através da microscopia confocal de fluorescência revelam uma distribuição uniforme de Rodamina B (dopante) na microestrutura, apesar de ser possível observar pequenas variações na concentração do dopante em algumas camadas. Para reduzir essa não uniformidade, pode-se diminuir a quantidade de dopante na resina, aumentando assim a solubilidade do composto. Isso iria, entretanto, reduzir a intensidade da fluorescência da microestrutura. As microestruturas dopadas demonstram a mesma integridade topológica que as microestruturas não dopadas, indicando que a presença do dopante não influencia fortemente no processo de fotopolimerização. A aderência da microestrutura final ao substrato também não parece ter sido fortemente afetada, haja vista a resistência das várias amostras fabricadas ao processo de lavagem. Demonstramos, assim, que é possível fabricar microestruturas dopadas usando o mesmo procedimento para fabricar microestruturas convencionais, sem afetar a eficiência do processo de fabricação e sem alterar propriedades físicas importantes da resina acrílica base, tal como, por exemplo, rigidez estrutural.

4.1 Excitação local das microestruturas: nanofibras

Nessa etapa do trabalho, desenvolvemos métodos para realizar a excitação individual de microestruturas dopadas, visando a futuras aplicações em microcircuitos ópticos. Para excitar localmente as microestruturas dopadas, usamos duas formas de incidir luz sobre as amostras. Um método usa uma nanofibra (*taper*) de sílica e um laser contínuo de Ar^+ , operando em 514 nm. Dessa maneira, podemos observar a fluorescência excitada por um fóton. Outro método usado consiste em focalizar sobre as microestruturas o feixe de um oscilador laser de Ti:Safira, com pulsos de 100 fs centrados em 790 nm, através de uma objetiva de microscópio. Assim foi possível observar a fluorescência excitada via absorção de dois fótons.

A conexão de microestruturas com propriedades especiais a meios externos de excitação e detecção é um aspecto fundamental para o desenvolvimento de novos dispositivos, e para a construção de circuitos puramente ópticos. Novas aplicações em fotônica requerem a miniaturização de dispositivos ópticos e a conexão entre os microdispositivos e destes com meios de excitação e detecção. A miniaturização de dispositivos fotônicos pode ser realizada, por exemplo, através da FA2F. Para realizar a conexão entre microestruturas, uma opção interessante que apresentamos neste trabalho trata da utilização de fibras ópticas em escala submicrométrica (nanofibras - *tapers*), as quais são capazes de promover tanto a interconectividade entre as microestruturas quanto sua conexão com o mundo macroscópico (lasers e detectores). Os *tapers* de fibra ópticas são candidatos interessantes para esta tarefa já que, além de possibilitarem a excitação e detecção localizada de sinais ópticos, estes são flexíveis, o que permite maior maleabilidade para aplicações em circuitos ópticos. A excitação local, bem como a detecção local de sinais ópticos foi pouco explorada na literatura, porém é essencial para aplicações envolvendo dispositivos fotônicos.

Usando o aparato descrito na seção 3.3, produzimos os *tapers* que foram utilizados em nossos experimentos. Nesse caso o laser é acoplado à parte da fibra com diâmetro convencional através de uma objetiva de microscópio, e sua luz é guiada até a porção sub-micrométrica da fibra (*taper*) que é direcionada para as

microestruturas. Essas nanofibras podem ser movimentadas usando-se micromanipuladores, de tal forma a posicioná-las nas proximidades das microestruturas e assim excitá-las individualmente. Usando um microscópio convencional e micromanipuladores, posicionamos a ponta microscópica da fibra óptica de forma a excitar seletivamente as microestruturas e observar sua fluorescência. A conexão de microestruturas dopadas, fabricadas via FA2F, com nanofibras não havia sido reportada na literatura. Este método inovador de excitação pode ser o primeiro passo para a integração de sistemas complexos de microestruturas e a produção de microcircuitos fotônicos. A fig. 4.1.1 mostra microestruturas sendo excitadas.

Figura 4.1.1 - Microestruturas excitadas pela ponta da fibra (a) e lateralmente (b).

Quando o feixe laser é transmitido pela fibra podemos observar (fig. 4.1.1) a fluorescência na microestrutura dopada com Rodamina. Dessa forma, usando micro manipuladores e nanofibras foi possível excitar microestruturas separadamente, tanto pela ponta da fibra quanto lateralmente. Além disso, é possível excitar seletivamente microestruturas individuais em um conjunto ou todo um conjunto de microestruturas, como pode ser observado na fig. 4.1.2 (a) e (b).

Figura 4.1.2 - (a) Excitação de várias estruturas e (b) excitação seletiva de apenas uma estrutura do conjunto.

Diferentes fontes de excitação podem ser acopladas à extremidade macroscópica do *tapers* para possibilitar a excitação de amostras com diversos dopantes. Além disso, feixes laser polarizados podem ser usados para diferentes tipos de aplicações. Essa forma de excitação local não fica limitada apenas à excitação de microestruturas fluorescentes, podendo ser usada em quaisquer aplicações envolvendo a transmissão ou emissão de luz por microdispositivos. Essas imagens demonstram a capacidade e as amplas possibilidades do método de excitação aqui proposto.

4.2 Excitação das microestruturas: fluorescência por dois fótons

Outro tipo de excitação usado nas microestruturas dopadas com Rodamina B foi feito através da focalização de um feixe laser pulsado operando em 790 nm (Ti: Safira). Com este tipo de excitação, podemos observar a fluorescência via A2F do corante na microestrutura. Dessa forma, podemos verificar se a amostra dopada possui as mesmas propriedades ópticas não-lineares do dopante. A excitação via

A2F tem como características únicas a seletividade espacial e profundidade de penetração, maiores que no caso por um fóton.

Tendo isso em vista, usamos um laser pulsado focalizado sobre as microestruturas através de uma objetiva de microscópio. Para verificarmos se a fluorescência resultante dessa excitação era de fato devido à A2F, medimos a intensidade da emissão da amostra em função da potência de excitação. Para observar a fluorescência resultante desta excitação, usamos o mesmo aparato experimental utilizado para a fabricação das microestruturas (fig. 3.2.1). Desta forma, foi possível excitar e ao mesmo tempo obter uma imagem de fluorescência da amostra. Essas medidas são apresentadas na fig. 4.2.1.

Figura 4.2.1 - Dependência quadrática da fluorescência com a potência de excitação.

O gráfico da intensidade da fluorescência pela potência de excitação (em escala log-log), apresentado na fig. 4.2.1, resulta em uma reta com inclinação aproximadamente igual a 2. Isso revela uma dependência quadrática com a excitação, o que indica que se trata de um processo excitado via absorção de dois fótons. Esses resultados demonstram a possibilidade de explorar propriedades ópticas não-lineares em microdispositivos fabricados via FA2F. Desta forma, corantes com propriedades ópticas não-lineares que são usados para aplicações podem ser incorporados à resina base e utilizados como microdispositivos fotônicos.

Capítulo 5 Microestruturas birrefringentes dopadas com HEMA DR 13

Materiais birrefringentes são usados em uma série de aplicações como, por exemplo, *displays* de cristal líquido, moduladores de luz, lâminas de onda e em dispositivos de memória óptica (81-83). Uma das formas de obter materiais birrefringentes é através da dopagem desse material com compostos azoaromáticos. Compostos azoaromáticos podem ter suas moléculas alinhadas quando irradiados por um laser polarizado. Esse alinhamento resulta em uma modificação do índice de refração para luz polarizada, tornando o material birrefringente. Esse processo é chamado de birrefringência fotoinduzida. A dopagem pode ser feita de duas maneiras: mistura direta do composto na resina polimérica, chamada de dopagem tipo *guest-host*, ou através da incorporação química do grupo azoaromático à cadeia do polímero. Na dopagem do tipo *guest-host*, as moléculas ficam dispersas no volume do material. Apesar de ser um método mais simples, os materiais dopados dessa maneira apresentam menores memórias ópticas residuais (em torno de 15%). A memória óptica residual é basicamente a quantidade de moléculas que retêm seu alinhamento mesmo após o fim da irradiação.

Depois de interrompida a incidência do laser, as moléculas do composto azoaromático podem voltar a uma configuração de alinhamento aleatório, porém algumas delas mantêm sua orientação. Esse alinhamento resultante é chamado de memória residual ou fração residual. Nos sistemas *guest-host* as moléculas do azocorante têm boa mobilidade no material e, por isso, uma menor porcentagem delas permanece alinhada após o fim da irradiação (84-85). Há, portanto, a necessidade da busca por novas metodologias para a fabricação de microestruturas com birrefringência fotoinduzida. Com o objetivo de alcançar maiores frações residuais, neste trabalho incorporamos à resina base, usada na FA2F, não uma molécula azoaromática, mas sim o HEMA DR-13, um copolímero que contém anexo à sua cadeia principal um grupo azoaromático. Desta forma, a movimentação dos grupos em questão fica mais restrita, e a perda de alinhamento é menor.

O copolímero de metacrilato de 2-hidroxietila e 4-{N-etil-N-(2-metacriloxi-etil))-amino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno (HEMA-DR13) é solúvel em clorofórmio. Porém, para melhor misturá-lo à resina base e ao fotoiniciador ele foi dissolvido em etanol. Uma solução de HEMA DR 13 em etanol é misturada à formulação usada como resina base numa proporção de 0,75% em massa do HEMA DR 13, por aproximadamente uma hora. Testamos concentrações maiores (até 2 % em massa), porém esses testes nos mostram que concentrações maiores que 0,75% começam a interferir na fotopolimerização do material, o que compromete o processo de microfabricação. Depois do processo de mistura, a amostra é deixada por 24 horas em uma câmara a 50 °C para evaporação do solvente. A formulação final resulta em um líquido viscoso de cor vermelha. As estruturas moleculares do DR13 e do HEMA-DR13 são mostradas na fig. 5.1.

Figura 5.1 - Estrutura molecular dos compostos (a) DR-13 e (b) HEMA-DR13.

Microestruturas fabricadas em resinas dopadas com esse composto apresentam birrefringência quando excitadas com um laser polarizado (13), que é chamado de laser de escrita, pois irá induzir a birrefringência no material. No caso dos azocompostos, a birrefringência induzida por luz surge devido à fotoisomerização (trans-cis-trans) reversível e a consequente orientação molecular (81;86). Enquanto está sob incidência de luz linearmente polarizada, os azocromóforos passam por vários ciclos de isomerização que são acompanhados por uma orientação molecular. A isomerização *cis-trans* é ilustrada esquematicamente na fig. 5.2 (a). Depois de muitos desses ciclos, os cromóforos se

encontram orientados perpendicularmente à polarização do laser de excitação, o que resulta em uma birrefringência macroscópica na amostra. A fig. 5.2 (b) ilustra esse processo.

Figura 5.2 - a) Isomerização cis-trans. b) Efeito colateral de orientação molecular.

A orientação molecular altera localmente o índice de refração para luz com certa polarização. Essa mudança de índice de refração é explorada para alterar as propriedades ópticas das microestruturas. Amostras com regiões irradiadas e regiões não irradiadas irão transmitir ou não um feixe de prova (feixe de leitura). Essa característica pode ser usada para a gravação de dados como bits 1 e 0 (transmissão e não transmissão de luz).

Estruturas dopadas apenas com o DR 13 apresentaram birrefringência considerável apenas enquanto estão sendo irradiadas (84-85). Já as estruturas dopadas com o HEMA-DR13 podem manter uma porcentagem considerável dessa propriedade mesmo depois da incidência, já que possuem maior memória residual. Isso se deve ao fato que, enquanto os azocromóforos são moléculas menores e têm maior liberdade de movimento, e por isso perdem mais facilmente o alinhamento fotoinduzido, o azopolímero fica mais restrito e assim perde uma menor

porcentagem do alinhamento previamente adquirido por ter menor liberdade de movimentação.

Após o processo de dopagem, a resina é utilizada no processo de microfabricação. Para facilitar as medidas de birrefringência, fabricamos microcubos com dimensões variando de 70 a 95 μm , ou seja, de 2 a 3 vezes maiores que as estruturas fabricadas em outros experimentos. As figs. 5.3 (a) e (b) mostram microcubos fabricados em imagens de MEV e microscopia convencional, respectivamente.

Figura 5.3 - Imagens de microscopia de microestruturas contendo HEMA DR 13 (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e (b) microscopia convencional.

As estruturas apresentam boa integridade estrutural e boa aderência ao substrato. A rugosidade superficial é um pouco maior que a maioria das outras estruturas fabricadas, devido ao fato de termos usado uma objetiva de menor abertura numérica, pois para facilitar as medidas de transmissão de luz através das microestruturas, tivemos que fabricar estas maiores que o tamanho padrão usado em nosso aparato. Foi preciso usar uma objetiva com menor abertura numérica ($NA = 0,25$) para possibilitar a fabricação de estruturas maiores. Para a indução da birrefringência, as amostras devem ser excitadas com luz em comprimentos de onda por volta de 500 nm (região de absorção dos azocromóforos). Em nosso experimento, usamos um laser de íon de Argônio (Ar^+) operando em 514 nm para induzir birrefringência nas microestruturas.

A birrefringência opticamente induzida pode ser observada através de medidas de transmitância de um feixe de prova que passa pela amostra quando esta se encontra entre dois polarizadores cruzados. A amostra, após ser irradiada, se

comporta como uma lâmina de onda que altera a polarização do feixe incidente, fazendo com que este seja transmitido pelo analisador. Regiões que não foram irradiadas não desencadeiam esse fenômeno e assim não é observada a transmissão de luz pelo segundo polarizador. Montamos um aparato experimental para analisar a dinâmica do processo de indução de birrefringências nas microestruturas produzidas. O aparato experimental é mostrado esquematicamente na fig. 5.4.

Figura 5.4 - (a) Esquema do aparato experimental usado para observar a birrefringência das amostras. (b) Imagem da câmera CCD de uma microestrutura antes e (c) depois da incidência com o feixe de escrita.

Para medir a birrefringência induzida nas microestruturas fabricadas usamos um laser de Ar^+ operando em 514,5 nm como feixe de escrita (excitação) e um laser de He-Ne operando em 632,8 nm como feixe de leitura. A fig. 5.5 mostra uma foto do aparato montado em nosso laboratório.

Nesse aparato, usamos uma objetiva de microscópio com 0,25 de abertura numérica para observar as microestruturas iluminadas pelo feixe de leitura através de uma câmera CCD. As figs. 5.4 (b) e 5.4 (c) mostram imagens obtidas com o feixe de leitura (He-Ne) de um microcubo antes e depois (um minuto) da irradiação com o feixe de escrita. Um filtro espectral é usado para bloquear qualquer luz do feixe de escrita que pudesse incidir na câmera CCD.

Figura 5.5 - Foto do aparato experimental montado em nosso laboratório.

Na condição inicial, com o polarizador e o analisador cruzados, não é possível detectar a luz do feixe de leitura, o que resulta na imagem escura (fig. 5.4 (b)). Conforme o feixe de escrita incide sobre a amostra, a transmissão do feixe do He-Ne aumenta devido à birrefringência fotoinduzida (fig. 5.4 (c)). É importante notar que outras partes da amostra, mesmo sendo irradiadas pelo feixe de escrita, permanecem escuras. Apenas a luz que passa através do microcubo é transmitida, comprovando que a transmissão do feixe de escrita se dá através do efeito de birrefringência na microestrutura dopada.

Para fins de comparação, fizemos medidas da transmitância do feixe de leitura em função do tempo de exposição para uma amostra macroscópica, um filme feito com resina composta por 50% de cada um dos monômeros acrílicos (SR-499 e SR-368) e polimerizada com uma lâmpada UV. Esse resultado aparece no gráfico da fig. 5.6. A intensidade do feixe de escrita usada foi de 140 mW/cm^2 . Devemos ressaltar que tanto o feixe de escrita quanto o de leitura não são focalizados sobre a amostra.

Na fig. 5.6 podemos observar que o feixe de leitura não é transmitido antes da irradiação com o feixe de escrita, indicando que os cromóforos estão inicialmente com orientação aleatória. Quando o feixe de excitação incide sobre a amostra (ponto I), sua transmitância aumenta devido à orientação dos cromóforos e a consequente birrefringência induzida no material. Quando o feixe de escrita é bloqueado (ponto II), a transmitância cai até um ponto de saturação (ponto III). A razão entre este valor

(transmitância residual) e a transmitância máxima é definida como a memória residual. Como podemos ver na fig. 5.6, obtivemos para esta amostra uma memória residual de aproximadamente 30%.

Figura 5.6 - Birrefringência opticamente induzida em função do tempo para uma amostra macroscópica de composição (50 % em massa de SR-499 e SR-368). A incidência do feixe de escrita é iniciada no ponto I e interrompida no ponto II. O ponto III denota a transmitância residual.

Depois do processo de fabricação via FA2F, analisamos as propriedades das microestruturas. Usando o aparato montado (fig. 5.5) foi possível medir a dinâmica do processo também nas amostras microscópicas. Obtivemos curvas similares às da fig. 5.6 para todas as microestruturas analisadas, variando apenas a percentagem de memória residual. Esse valor depende da composição da resina base usada, como será discutido adiante.

A birrefringência residual fotoinduzida (Δn) pode ser determinada a partir das medidas de transmitância (após o analisador) do feixe de leitura, T , de acordo com:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{T} \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe de leitura, e d é a espessura da microestrutura (81). Calibrando a transmissão (T) da imagem e considerando o valor

médio das medidas da espessura dos microcubos fabricados, aproximadamente 100 μm , obtivemos um valor de $\Delta n = 4 \times 10^{-5}$. Esse resultado foi obtido para microcubos fabricados com a mesma proporção de resina da amostra macroscópica, ou seja, 50% de cada monômero. Esses resultados indicam que este é um bom material para a fabricação de microdispositivos birrefringentes.

Para avaliar a influência da resina base na memória óptica residual, fizemos medidas de transmitância em amostras com diferentes proporções dos monômeros SR-368 (monômero A) e SR-499 (monômero B). A amostra 1 foi preparada com 70% do monômero A e 30% do monômero B e a amostra 2 foi preparada com 50% de cada um dos monômeros. Ambas as amostras possuem a mesma quantidade de HEMA-DR13. Considerando que o monômero A aumenta a rigidez da resina (64), é esperado que as amostras com maiores quantidades desse composto resultassem em maiores birrefringências residuais, já que os cromóforos teriam mais dificuldade para se desalinhar (menor mobilidade). Para cada uma das composições das amostras, fizemos medidas de transmitância com diferentes intensidades de excitação (240, 330 e 420 mW/cm^2), obtendo as curvas de birrefringência fotoinduzidas típicas. A fig. 5.7 apresenta os resultados obtidos para uma intensidade de excitação de 330 mW/cm^2 .

Figura 5.7 - Birrefringência opticamente induzida em função do tempo para amostras microscópicas a 330 mW/cm^2 . (a) amostra 1, com 70% do monômero A e (b) amostra 2, com 50% de cada monômero.

Na gama de intensidades usadas, a memória residual não varia com a para as amostras testadas. As microestruturas fabricadas com a mesma composição da amostra macroscópica (fig. 5.6) possuem birrefringência residual em torno de 35%, enquanto que para a amostra 1 medimos memórias residuais por volta de 15%. Além disso, a transmitância máxima medida foi maior nos experimentos realizados com a amostra 1, como indicado pela menor razão sinal ruído na fig. 5.7 (a). Esses resultados mostram que, apesar de a amostra 1 ter maior percentagem do monômero A (que aumenta a rigidez estrutural do polímero), essas microestruturas na verdade apresentaram menores sinais residuais se comparados com a amostra 2. Acreditamos que tal comportamento está relacionado a um maior volume livre (87) na amostra 1. Quanto mais espaço livre houver no material, maior liberdade de movimento os cromóforos terão, fazendo com que seja mais fácil tanto que eles se alinhem sob ação do laser, quanto que voltem a um estado de alinhamento aleatório após a irradiação.

Para certificar a hipótese de maior volume livre na amostra 1 é preciso analisar mais a fundo a dinâmica do processo. A evolução temporal do sinal de transmitância, curva ascendente, do ponto I ao ponto II (fig. 5.6), pode ser modelada por uma função biexponencial do tipo (37; 88):

$$T = A_R \left(1 - e^{-t/\tau_R}\right) + A_L \left(1 - e^{-t/\tau_L}\right) \quad (4.2)$$

onde T é a transmitância da amostra e os índices R e L se referem, respectivamente, às contribuições rápida e lenta para a birrefringência fotoinduzida. Dessa forma, A_R representa a amplitude da contribuição rápida e A_L a contribuição lenta.

A parte rápida está associada à mobilidade local dos grupos azo, que é determinada pelas interações com grupos adjacentes e pelo volume livre em torno desses grupos. Já a parte lenta é determinada principalmente pela mobilidade dos segmentos da cadeia principal do polímero. Fazendo o ajuste com a função biexponencial (eq. 4.2) dos sinais de transmitância (curvas ascendentes) para

diferentes intensidades de excitação, obtivemos valores dos parâmetros A_R , τ_R , A_L e τ_L . Esses resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros usados para ajustar as curvas experimentais, em função da intensidade de excitação para as amostras 1 e 2. Os erros dos parâmetros A_R , A_L e τ_L são respectivamente $\pm 0,05$; $\pm 0,02$ e ± 5 s.

Amostra 1					Amostra 2				
$I \text{ (mW/cm}^2\text{)}$	A_R	$\tau_R \text{ (s)}$	A_L	$\tau_L \text{ (s)}$	$I \text{ (mW/cm}^2\text{)}$	A_r	$\tau_R \text{ (s)}$	A_L	$\tau_L \text{ (s)}$
240 ± 10	0,92	$3,5 \pm 0.2$	0,08	25	260 ± 20	0,90	$4,3 \pm 0.3$	0,10	25
330 ± 20	0,98	$2,3 \pm 0.2$	0,02	15	330 ± 20	0,97	$3,5 \pm 0.2$	0,03	15
420 ± 30	0,99	$1,9 \pm 0.1$	0,01	25	400 ± 30	0,99	$2,2 \pm 0.1$	0,01	15

A partir dos dados apresentados na tabela 1, podemos notar que a componente de resposta rápida representa a maior parte da contribuição para a birrefringência, já que A_R é bem maior que A_L . Podemos notar que os tempos de resposta lentos não variam significativamente de uma amostra para outra. Esse parâmetro está relacionado à rigidez dos segmentos de cadeia do polímero aos quais os grupos azoaromáticos estão ligados (20,87). Esses resultados revelam também que para todas as intensidades testadas os tempos da resposta rápida da amostra 1 são menores que os da amostra 2. Isso indica que há mais volume livre na amostra 1 em comparação com a amostra 2, o que corrobora com os sinais de transmitância residual menores obtidos para a amostra 1 (fig. 5.7).

Esse maior volume livre é um efeito de baixas taxas de conversão de ligações duplas para ligações simples entre carbonos. Durante a polimerização, o entrecruzamento da resina acrílica aumenta a temperatura de transição vítrea rapidamente, o que leva a uma menor mobilidade dos radicais livres no material. Esse efeito, por sua vez, resulta em baixas taxas de conversão uma vez que são os radicais livres os responsáveis por quebrar as ligações duplas e transformá-las em ligações simples. As baixas taxas de conversão reduzem a quantidade de entrecruzamentos no material deixando maior volume livre no polímero como esquematizado na fig. 5.8.

Figura 5.8 - Esquema da relação entre densidade de entrecruzamentos e o volume livre deixado no material durante a polimerização.

Portanto, embora o monômero A forneça maior rigidez às cadeias poliméricas, ele também reduz a taxa de conversão total deixando a amostra com mais volume livre. Isso indica que, atingir altos valores de memória residual, visando a aplicações em microdispositivos fotônicos, não é uma simples questão de aumentar a rigidez das cadeias poliméricas envolvidas. Nossos resultados mostram que um ponto de equilíbrio entre rigidez e taxa de conversão deve ser alcançado para que se possa atingir máxima birrefringência residual, o que é um aspecto fundamental no desenvolvimento de microdispositivos que usam esse efeito.

Capítulo 6 Microestruturas com Nanopartículas de Ouro

As áreas da nanoplasmonica e metamateriais têm atraído grande atenção devido a seu grande potencial para aplicações em dispositivos fotônicos. O estudo de metamateriais, meios que consistem de estruturas com periodicidade micro ou nanométrica (2), fornece formas de se obterem materiais com propriedades ópticas únicas como, por exemplo, para a produção de mantos de invisibilidade (89). Por outro lado, a nanoplasmonica, que diz respeito às propriedades ópticas em nano escala nas vizinhanças de uma superfície metálica, encontra aplicações em diversas áreas como tratamento de câncer (90), sensores químicos e biológicos (90) e células fotovoltaicas (91). Nesse contexto, nanopartículas de metais nobres têm grande potencial para modificar as propriedades ópticas de microdispositivos. Mais especificamente, nanopartículas de ouro são usadas para aumentar localmente o campo elétrico, de forma a engrandecer as propriedades ópticas (92), elétricas e também mecânicas (93) dos materiais.

Uma das propriedades ópticas mais conhecidas das nanopartículas metálicas é uma banda de absorção na região visível do espectro, conhecida como banda de absorção de plasmon. Plasmons são oscilações da densidade de elétrons livres em relação à rede fixa de íons do metal. Essa variação periódica da densidade de carga pode ser descrita classicamente como oscilações coletivas dos elétrons livres do metal. Essa oscilação coletiva de cargas na superfície das nanopartículas é que dá origem à banda de absorção de plasmon que, para partículas de metais nobres, geralmente se encontra na região visível do espectro. A posição do pico desta banda espectral e a largura da banda são sensíveis ao meio em torno das nanopartículas, o que pode ser explorado em aplicações que envolvam microsensores (94). Além disso, nanopartículas de ouro são biocompatíveis e, portanto, podem ser usadas para aplicações em sensores biológicos e em microdispositivos para medicina.

Nesse contexto, é interessante buscar formas de incorporar nanopartículas metálicas nas resinas poliméricas usadas para a fabricação de microestruturas tridimensionais. A inserção direta de nanopartículas no material, ou seja, a mistura de uma suspensão de nanopartículas com a resina líquida, pode ser problemática. O

efeito de engrandecimento do campo local, associado às altas intensidades de pico necessárias para o uso da técnica de FA2F, pode ser danoso ao processo de fabricação causando perdas na resolução e precisão da fabricação. Além disso, seria necessário adicionar um agente surfactante para evitar a aglomeração das nanopartículas na resina líquida. Por esses motivos, buscamos uma forma alternativa de dopagem.

Em nosso projeto, a dopagem da resina base usada na microfabricação é feita de forma indireta, no sentido que a resina não é misturada diretamente a uma suspensão de nanopartículas, mas sim a uma solução aquosa do ácido tetracloroáurico (HAuCl_4). Esse composto será a fonte de átomos de ouro que posteriormente irão formar as nanopartículas metálicas. Os dois monômeros são dissolvidos em etanol e misturados na proporção de 50% de cada, a esta formulação adicionamos a solução do ácido tetracloroáurico em água (2 g/l) na proporção de 1 ml da solução para cada 2,5 gramas da mistura de resinas. Depois de misturada por aproximadamente 1 hora, a amostra fica em uma câmara a 50 °C durante 24 horas para total evaporação dos solventes. A esta amostra adicionamos de 1,5 a 3,0% em massa em excesso do fotoiniciador. A formação de nanopartículas ocorrerá apenas depois do processo de microfabricação e lavagem da amostra. Depois de pronto, o substrato contendo as microestruturas produzidas passa por outro processo, que será responsável pela formação de nanopartículas em todo o volume das estruturas.

A redução do ouro, e consequente formação de nanopartículas, pode ser induzida através de energia térmica e/ou luminosa. Para analisar a eficiência de formação de nanopartículas, produzimos amostras macroscópicas, com diâmetros de aproximadamente 1 cm, feitas a partir da polimerização por um fóton (lâmpada UV) da resina base dopada com o ácido tetracloroáurico. Sujeitamos essas amostras a diferentes tratamentos para a formação de nanopartículas:

- Exposição à luz com comprimento de onda em 488 nm (laser Ar^+) durante 5 horas
- Aquecimento a 110°C durante 5 horas
- Aquecimento a 100°C e exposição ao laser durante 5 horas
- Aquecimento a 185°C durante 30 minutos.

As amostras que foram expostas somente à luz laser não apresentaram mudanças. Já aquelas que sofreram apenas aquecimento, assim como aquelas que foram aquecidas e irradiadas, apresentaram uma coloração avermelhada, indicando a presença de nanopartículas de ouro. Acreditamos que, apesar da energia luminosa ser suficiente para fotorreduzir o ouro, a baixa mobilidade dos átomos de ouro na rede entrelaçada, que constitui o polímero final, faz com que não seja eficiente a produção de nanopartículas desta forma. Porém, no caso do aquecimento da amostra temos que, além de fornecer energia térmica para a redução do ouro, o aumento de temperatura do material melhora a mobilidade dos átomos de ouro na matriz polimérica, favorecendo a formação de nanopartículas.

Dados esses resultados, decidimos que apenas aquecer a amostra é a melhor forma para produzir nanopartículas, pois deixa o processo mais simples. Dois regimes de tratamento térmico foram estudados: temperaturas próximas a 100°C e longos tempos de exposição (de 5 a 8 horas) e temperaturas acima de 160°C e tempos de exposição mais curtos (de 20 a 45 minutos). Não foram observadas diferenças significativas entre amostras sujeitas a ambos os tratamentos, exceto no tempo de produção das nanopartículas. Sendo assim, realizamos uma série de experimentos, usando o segundo tipo de aquecimento, para determinar o processo mais eficiente de formação de nanopartículas no polímero. Essa eficiência foi analisada considerando tanto no que diz respeito ao tempo de formação quanto no que diz respeito à quantidade de nanopartículas formadas. Em nossos experimentos, a quantidade de nanopartículas é estimada a partir de medidas do espectro de absorção da banda de plásmon. Depois de alguns testes, chegamos à conclusão que o aquecimento a 185 °C por aproximadamente 35 minutos mostrou-se como o tratamento mais eficiente. Esse mesmo tratamento térmico foi aplicado às microestruturas dopadas.

A primeira evidência da geração de nanopartículas no polímero foi observada indiretamente, a partir da mudança de coloração da amostra que se torna avermelhada após o aquecimento. Algumas amostras macroscópicas foram polidas e preparadas para medidas de absorbância. Através de medidas do espectro de absorção destas amostras foi possível observar o aparecimento de uma banda de absorção de plasmon na região típica para nanopartículas de ouro, como mostra a

fig. 6.1. As amostras tem espessura de aproximadamente 0,5 cm e comprimento da ordem de 2cm.

A posição do máximo de absorbância bem como a largura dessa banda trazem indícios do tamanho e forma das nanopartículas, porém para melhor analisar a geometria das nanopartículas geradas, além de comprovar a presença das nanopartículas no volume do material, fizemos medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Usamos um equipamento JEOL JEM 2100 URP operando a 200 kV. A preparação dos substratos para esse tipo de medida consistiu em moer as amostras. Os fragmentos do polímero dopado foram então usados para a observação direta das nanopartículas. Os espectros de absorção e a imagem de MET são mostrados na fig. 6.1.

Figura 6.1 - Espectro de absorção das amostras macroscópicas a (resina base), b (resina com o ácido tetracloreáurico) e c (resina com nanopartículas). A mudança típica na cor da amostra devido à presença das nanopartículas e imagem de microscopia eletrônica de transmissão.

A amostra (a) foi feita usando apenas a resina base. A amostra (b) é feita usando a resina dopada com o ácido tetracloreáurico, mas sem passar pelo

processo de aquecimento e a amostra (c) é o polímero dopado com nanopartículas de ouro, ou seja, após o processo de aquecimento. Podemos observar, na amostra (c), a típica mudança de coloração após a formação nas nanopartículas no material.

O espectro de absorção não muda significativamente entre as amostras (a) e (b). Porém, na amostra (c) observamos o surgimento de uma banda de absorção característica de nanopartículas de metais nobres, a banda de absorção de plásmon. Em nosso caso essa banda é centrada em 542 nm e relativamente larga, o que está de acordo com resultados apresentados na literatura (95). A posição e a largura da banda de absorção de plásmon dependem da distribuição de tamanhos e formatos das nanopartículas produzidas e também da constante dielétrica do meio em que elas se encontram (96). Como em nosso caso a formação das nanopartículas se dá através do aquecimento da amostra, não há um controle específico do processo de formação e, portanto, existe uma ampla gama de tamanhos e formatos diferentes de nanopartículas. A imagem de MET confirma a presença das nanopartículas no volume da amostra. As nanopartículas apresentam tamanhos que vão de 5 a 40 nm, formatos variados e aparecem bem dispersas na matriz, indicando que o processo de formação se dá de forma local.

A fig. 6.2 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de microestruturas dopadas com nanopartículas de ouro. Os microcubos, com dimensões em torno de 20 μm X 20 μm , apresentam boa resolução e baixa rugosidade superficial, o que indica que nem a presença do HAuCl_4 nem o aquecimento foram prejudiciais ao processo de fabricação ou as propriedades mecânicas das microestruturas.

Figura 6.2 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de microestruturas dopada com nanopartículas de ouro.

Da mesma forma que nas amostras macroscópicas, o tratamento térmico fornece a energia necessária para a redução do ouro e aumenta a mobilidade dos átomos de ouro na microestrutura. Desta forma, o aquecimento da amostra favorece a formação de nanopartículas no volume da amostra. Nas microestruturas não é possível notar nenhum tipo de mudança em sua coloração ao observá-las em um microscópio convencional. A primeira evidência da presença de nanopartículas nas microestruturas foi a medida de uma fluorescência azulada, que não fora observada nas amostras apenas dopadas com HAuCl_4 e que não passaram pelo processo de aquecimento, como ilustra a fig. 6.3.

As figs. 6.3 (a) e (b) mostram imagens de microscopia de fluorescência, excitadas no UV, de amostras apenas dopadas com o HAuCl_4 e amostras dopadas com nanopartículas de ouro, respectivamente. Nessa comparação é possível observar a emissão azulada proveniente apenas das microestruturas contendo nanopartículas de ouro. A fig. 6.3 (c) traz uma imagem de microscopia confocal de fluorescência com excitação 445 nm da mesma amostra apresentada na fig 6.3 (b). Essa imagem mostra que a fluorescência ocorre por toda a microestrutura, o que indica que as nanopartículas estão distribuídas em todo o seu volume.

Figura 6.3 - Imagens de microscopia de fluorescência de a) microestruturas dopadas com HAuCl_4 e b) microestruturas dopadas com nanopartículas de ouro, onde podemos observar o efeito de fluorescência c) Imagem de microscopia confocal de fluorescência da amostra em b).

Para melhor interpretar a origem da fluorescência observada é preciso analisar o espectro dessa fluorescência. As propriedades ópticas das amostras dopadas foram obtidas através de um aparato experimental montado a partir de um microscópio comum. O aparato consiste de uma fibra óptica conectada a um espectrômetro portátil (Ocean Optics) e a uma das lentes oculares do microscópio. Como fonte de excitação, usamos um laser de He-Cd operando em 325 nm. O feixe é direcionado para a amostra posicionada sob a objetiva de microscópio de forma a excitar as microestruturas lateralmente. A emissão da microestrutura é coletada pela objetiva passa pela ocular e é guiada através da fibra para o espectrômetro. A fig. 6.4 mostra uma foto e um esquema de funcionamento do aparato.

Figura 6.4 - Aparato usado para medir o espectro de fluorescência das microestruturas.

Usando esse aparato, pudemos estudar a emissão característica das microestruturas dopadas com nanopartículas. Para isso, fizemos uma comparação entre amostras com e sem nanopartículas. Medimos espectros de fluorescência de uma amostra dopada com o HAuCl_4 mas não aquecida e de uma amostra dopada com as nanopartículas de ouro. Os espectros medidos estão no gráfico da fig. 6.5.

Figura 6.5 - Espectro de fluorescência de microestruturas dopadas com nanopartículas (linha vermelha) e apenas com o HAuCl_4 , quando excitadas em 325 nm.

Ambas as amostras apresentam um espectro de emissão largo, cobrindo quase toda a região visível (de 400 a 600 nm), embora a emissão da amostra dopada com nanopartículas seja consideravelmente (3 vezes) mais intensa. A semelhança entre os espectros, e a intensidade relativa maior na amostra com nanopartículas, são um indicativo de que a emissão observada nessas amostras é resultado de um efeito de engrandecimento do campo local, que culmina em um aumento na intensidade da emissão do polímero base. Apesar disso, não podemos afirmar que essa emissão mais intensa tem origem em um efeito de engrandecimento do campo local nas vizinhanças das nanopartículas, pois o comprimento de onda da excitação encontra-se fora da banda de absorção de plasmon das nanopartículas de ouro (fig. 6.1). Portanto, essa emissão pode ser tanto devido a um efeito de engrandecimento do campo local quanto devido à fluorescência das próprias nanopartículas. É preciso investigar mais esse efeito para descobrir a exata origem da luminescência observada.

Nanopartículas de metais nobre exibem fluorescência consideravelmente maior que o ouro macroscópico (90) devido a um efeito de confinamento quântico que separa níveis de energia que antes eram muito próximos. Assim, quando excitados, os elétrons têm maior chance de relaxar emitindo luz e não apenas dissipando energia em forma de calor.

Para fins de comparação, fizemos medidas de fluorescência em amostras macroscópicas. A fig. 6.6 mostra a fluorescência de amostras macroscópicas dopadas e não dopadas. A amostra não dopada apresenta um espectro de emissão largo, porém, assim como no caso das amostras microscópicas, a intensidade dessa fluorescência é três vezes menor quando comparada com as amostras dopadas. Nas amostras dopadas, podemos perceber um pequeno desvio do espectro de emissão para o azul. Isso é devido à absorção de parte da fluorescência da amostra pelo plásmon das nanopartículas no volume da estrutura (ver fig. 6.1), que acaba suprimindo parte da fluorescência em comprimentos de onda próximos a 542 nm. Este efeito não é notado nas microestruturas devido a sua espessura ser muito pequena para que haja uma reabsorção considerável da fluorescência.

Figura 6.6 - Espectro de fluorescência de amostras macroscópicas dopadas (linha vermelha) e não dopadas (linha preta). Excitação em 325 nm.

Usando um comprimento de onda de excitação diferente é possível notar mais claramente a diferença entre os espectros de emissão para amostras não dopadas e amostras dopadas com nanopartículas de ouro. A fig. 6.7 mostra o espectro de fluorescência dessas amostras para uma excitação em 360 nm.

Figura 6.7 - Espectro de fluorescência de amostras macroscópicas dopadas (linha vermelha) e não dopadas (linha preta). Excitação em 360 nm.

Podemos notar que o segundo pico, centrado em torno de 550 nm não aparece na emissão das amostras dopadas com nanopartículas. Isso é devido à reabsorção da emissão pelo material, já que a banda de plasmon engloba a região em torno de 542 nm. Entretanto, todos os comparativos entre as fluorescências de amostras dopadas e não dopadas mostram que a emissão do polímero dopado com nanopartículas de ouro é por volta de 3 vezes maior que o material não dopado.

Porém, as amostras dopadas com nanopartículas de ouro apresentam fluorescência mesmo quando excitadas em outros comprimentos de onda. Na verdade, podemos variar o comprimento de onda da excitação em uma ampla gama no espectro visível e ainda assim obter fluorescência por parte das microestruturas. A fig. 6.8 mostra imagens de microscopia de fluorescência para três comprimentos de onda de excitação diferentes.

Figura 6.8 - Emissão das amostras dopadas. a) excitação em 550 nm b) excitação em 475 nm e c) excitação em 360 nm.

A emissão azul, que corresponde a uma excitação em 360 nm, como já foi dito, pode ter origem na absorção da radiação pelo ouro e no confinamento quântico dos elétrons nas nanopartículas. Para as excitações em 475 e 550 nm, que correspondem respectivamente às emissões verde e vermelha, acreditamos que a emissão resulte do engrandecimento do campo local devido à absorção de plasmon, que aumenta a intensidade da emissão do próprio polímero. Porém, mais medidas seriam necessárias. Essa ampla possibilidade de emissão em diferentes

comprimentos de onda possibilita a aplicação desses microelementos no desenvolvimento de novos tipos microdisplays coloridos operando em RGB (red-green-blue, ou seja, emissão em vermelho, verde e azul).

Em suma, esses resultados mostram que fomos capazes de produzir microestruturas via FA2F dopadas com nanopartículas de ouro. Nosso método de dopagem indireta evita interferências das nanopartículas no processo de microfabricação. Essa característica abre a possibilidade de produzir microestruturas com mais de um dopante, por exemplo, um corante fluorescente e nanopartículas de ouro, de forma a podermos explorar o engrandecimento da emissão do corante devido à presença das nanopartículas. Da mesma forma, esse método permite explorar melhor as propriedades únicas das nanopartículas para fabricar dispositivos mais eficientes em diversas aplicações, por exemplo: como agente de contraste para a visualização de estruturas tridimensionais em microscopia confocal; como ferramenta para a construção de sensores químicos e biológicos e para a produção de substratos para medidas de SERS (surface enhanced Raman scattering, ou espalhamento Raman engrandecido por superfície).

Capítulo 7 Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho, demonstramos a fabricação de microestruturas dopadas com diferentes materiais, orgânicos e inorgânicos. A microfabricação de estruturas com Rodamina B mostrou que a presença deste dopante não afeta a resolução do processo de fabricação, nem a qualidade das microestruturas produzidas. A partir dessas amostras exploramos a possibilidade de integração desses microelementos com meios macroscópicos de excitação através de nanofibras de vidro. As nanofibras são produzidas através do aquecimento e puxamento de fibras ópticas convencionais, resultando em *tapers* com extremidades tão pequenas quanto 400 nm. Usamos micromanipuladores associados aos *tapers* para conectar as microestruturas poliméricas dopadas a sistemas externos de excitação. Com isso fomos capazes de excitar localmente certos conjuntos de microestruturas e também selecionar individualmente qual estrutura do conjunto seria excitada. Essa capacidade faz essa técnica de conexão ser essencial para o desenvolvimento de circuitos puramente ópticos e para uma melhor caracterização de microamostras.

Outro composto orgânico usado foi o copolímero HEMA-DR13. A presença de compostos azoarômáticos confere a estas amostras a propriedade de birrefringência fotoinduzida, permitindo a produção de micromemórias ópticas, por exemplo. As microestruturas assim produzidas apresentaram boa integridade estrutural, porém concentrações do dopante superiores a 1% em massa podem prejudicar a resolução da fabricação. Montamos um aparato capaz de medir a dinâmica do processo de indução da birrefringência nas microestruturas. O estudo dessa dinâmica mostrou que a composição da resina influencia na memória residual do dispositivo, o que exige um compromisso entre rigidez da cadeia e taxa de conversão, para a obtenção de um sinal de birrefringência residual máximo. Isso por que esse compromisso reduz o volume livre limitando a mobilidade dos grupos funcionais em questão. Esse resultado nos permitiu modificar a composição da resina e atingir memórias residuais maiores que aquelas reportadas na literatura, alcançando valores de 35%. Esses aspectos são fundamentais nos estudos para o desenvolvimento de dispositivos birrefringentes e micromemórias ópticas.

Por fim, desenvolvemos um novo método para a produção de microestruturas dopadas com nanopartículas metálicas. A inserção direta de nanopartículas metálicas na resina pode acarretar problemas ao processo de fabricação devido à interação das nanopartículas com o laser pulsado usado na fotopolimerização. Sendo assim, era necessário encontrar outra forma de dopar o polímero com esse tipo de material. Nosso método de dopagem indireta consiste na mistura da resina base com o ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) e o posterior aquecimento das amostras para a formação *in situ* de nanopartículas de ouro. Dessa forma, as nanopartículas são formadas após o processo de polimerização, não interferindo na fabricação das microestruturas. Estudamos a formação de nanopartículas em estruturas sujeitas a diferentes tratamentos térmicos. O processo escolhido, por ser mais simples e eficiente, foi o aquecimento da amostra a 185 °C durante 35 minutos. As microestruturas dopadas com nanopartículas apresentam fluorescência em diversos comprimentos de onda. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia confocal mostram que as amostras apresentaram nanopartículas de ouro de diferentes tamanhos, distribuídas em todo o seu volume, confirmando o sucesso da técnica desenvolvida.

A microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F) desponta entre as novas técnicas de fabricação como o processo mais versátil e preciso, sendo a que tem maior potencial para satisfazer a demanda de tecnologias emergentes. O aparato montado em nosso laboratório abre possibilidade para amplas investigações em diversas áreas do conhecimento, tanto para o desenvolvimento de novas aplicações e dispositivos, como para estudos de caráter mais básico. Além disso, a possibilidade de dopar a resina base amplia ainda mais a gama de usos dessa técnica. Microestruturas fabricadas via FA2F podem ser dopadas com vários materiais com propriedades diversas. Dessa forma, é possível produzir uma grande variedade de microdispositivos funcionais.

O trabalho aqui apresentado abre precedente para a dopagem da resina base usando uma ampla gama de materiais orgânicos e/ou inorgânicos como dopante. Usando a FA2F nessas resinas dopadas é possível a fabricação de microestruturas com as mais diversas funcionalidades. Dessa forma, esta técnica poderá ser usada em uma gama de pesquisas e aplicações que vão do desenvolvimento de cristais fotônicos até estudos em microbiologia. A dopagem com

nanopartículas metálicas pode ser usada para engrandecer propriedades de outros dopantes incorporados à resina aumentando efeitos de luminescência e atividade Raman, modificando o índice de refração do material e etc. As propriedades de luminescência dessas microestruturas podem ser exploradas para a produção de um novo tipo de dispositivo emissor para displays RGB. A liberdade para a fabricação de estruturas periódicas tridimensionais pode representar a quebra de uma nova fronteira em estudos da dinâmica celular e bacteriana *in vitro*. Plataformas para estudos de migração e crescimento celular já foram desenvolvidas e a possibilidade de dopagem da resina, com compostos que favorecem ou prejudicam o desenvolvimento dessas células, amplia as possibilidades desse tipo de estudo. Além disso, aliando-se as possibilidades de dopagem da resina base com a fabricação de cristais fotônicos, essa técnica pode abrir caminho para o desenvolvimento de dispositivos que permitam o controle da propagação de luz, o que resultaria em um grande passo para o desenvolvimento de circuitos fotônicos.

REFERÊNCIAS

- 1 LAFRATTA, C. N. et al. Multiphoton fabrication. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 33, p. 6238-6258, 2007.

- 2 SUN, H. B.; MATSUO, S.; MISAWA, H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 6, p. 786-788, Feb. 1999.

- 3 TAYALIA, P. et al. 3D cell-migration studies using two-photon engineered polymer scaffolds. **Advanced Materials**, v. 20, n. 23, p. 4494-4498, Dec. 2008.

- 4 FARSON, D. F. et al. Femtosecond laser bulk micromachining of microfluid channels in poly(methylmethacrylate). **Journal of Laser Applications**, v. 18, n. 3, p. 210-215, Aug. 2006.

- 5 SUN, H. B.; KAWATA, S. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication. In: **Nmr - 3d analysis - photopolymerization**. Berlin: Springer-Verlag, 2004. p.169-273. (Advances in Polymer Science, v. 170). DOI: 10.1007/b94405.

- 6 KRUGER, J.; KAUTEK, W. Ultrashort pulse laser interaction with dielectrics and polymers. In: LIPPERT, T. K. (Ed.). **Polymers and Light**. Berlin: Springer-Verlag, 2004. p.247-289. (Advances in Polymer Science, v.168).

- 7 FURUSAWA, K. et al. Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti : sapphire laser. **Applied Physics A-materials science & processing**, v. 69, p. S359-S366, Dec. 1999.

- 8 ZARE, R. N. Laser control of chemical reactions. **Science**, v. 279, n. 5358, p. 1875-1879, Mar. 20 1998.

- 9 DIELS, J. C.; RUDOLPH, W. **Ultrashort laser pulse phenomena**. New York: Academic Press, 1996.

10 MARUO, S.; NAKAMURA, O.; KAWATA, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. **Optics Letters**, v. 22, n. 2, p. 132-134, Jan. 15 1997.

11 KAWATA, S. et al. Finer features for functional microdevices - micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. **Nature**, v. 412, n. 6848, p. 697-698, Aug. 16 2001.

12 SUN, H. B. et al. Two-photon photopolymerization and diagnosis of three-dimensional microstructures containing fluorescent dyes. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 10, p. 1411-1413, Sept. 3 2001.

13 MENDONCA, C. R. et al. Reversible birefringence in microstructures fabricated by two-photon absorption polymerization. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 1, p. 013109, July 1 2007.

14 SERBIN, J.; OVSIAKOV, A.; CHICHKOV, B. Fabrication of woodpile structures by two-photon polymerization and investigation of their optical properties. **Optics Express**, v. 12, n. 21, p. 5221-5228, Oct. 18 2004.

15 CORREA, D. S. et al. Two-photon polymerization for fabricating structures containing the biopolymer chitosan. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.9, n. 10, p. 5845-5849, 2009

16 SCHLIE, S. et al. Three-dimensional cell growth on structures fabricated from ORMOCER (R) by two-photon polymerization technique. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 22, n. 3, p. 275-287, Nov. 2007.

17 OVSIAKOV, A. et al. Rapid prototyping of ossicular replacement prostheses. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 15, p. 6603-6607, May 30 2007.

18 DORAISWAMY, A. et al. Two photon induced polymerization of organic-inorganic hybrid biomaterials for microstructured medical devices. **Acta Biomaterialia**, v. 2, n. 3, p. 267-275, May 2006.

19 LEE, K.-S. et al. Advances in 3D nano/microfabrication using two-photon initiated polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 6, p. 631-681, June 2008.

20 MENDONCA, C. R. et al. Reversible birefringence in microstructures fabricated by two-photon absorption polymerization. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 1, July 1 2007.

21 XU, C. et al. Multiphoton fluorescence excitation: new spectral windows for biological nonlinear microscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 93, n. 20, p. 10763-10768, Oct. 1 1996.

22 BHAWALKAR, J. D.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 60, n. 6, p. 689-689, Jun 1997.

23 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: John Wiley, 1984. 563 p.

24 FRANKEN, P. A.; WARD, J. F. Optical harmonics and nonlinear phenomena. **Reviews of Modern Physics**, v. 35, n. 1, p. 23-&, 1963.

25 MAZUMDAR, S.; GUO, F. Observation of 3 resonances in the 3rd-harmonic generation spectrum of conjugated polymers - evidence for the 4-level essential states model. **Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 2, p. 1665-1672, Jan. 15 1994.

26 MA, G.; GUO, L.; MI, J.; LIU, Y.; QIAN, S.; LIU, J.; HE, G.; LI, Y.; WANG, R. Investigation of third-order nonlinear optical response of poly(p-phenylenevinylene) derivatives by femtosecond optical Kerr effect. **Physica B**, v. 305, n. 2, p. 147-154, 2001.

27 HERNANDEZ, F. E. et al. Measurement of nonlinear refraction index and two-photon absorption in a novel organometallic compound. **Optics Communications**, v. 152, n. 1-3, p. 77-82, June 15 1998.

28 HERNANDEZ, F. E. et al. Three- and four-photon absorption of a multiphoton absorbing fluorescent probe. **Applied Optics**, v. 43, n. 28, p. 5395-5398, 2004.

29 JHA, P. C.; DAS, M.; RAMASESHA, S. Two-photon absorption cross sections of trans-stilbene, and 7,8-disubstituted stilbenes in different molecular conformations: a model exact study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 30, p. 6279-6285, July 29 2004.

30 GÖPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum jumps. **Annals of Physics**, v. 9, p. 273-294, 1931.

31 GOEPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. **Annalen Der Physik**, v. 18, n. 7-8, p. 466-479, Aug. 2009.

32 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon excitation in $\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{2+}$. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 6, p. 229-231, 1961.

33 HE, G. S. et al. 3-photon-absorption-induced fluorescence and optical limiting effects in an organic-compound. **Optics Letters**, v. 20, n. 14, p. 1524-1526, July 15 1995.

34 SHEIKBAHAE, M. et al. Nonlinear refraction and optical limiting in thick media. **Optical Engineering**, v. 30, n. 8, p. 1228-1235, Aug. 1991.

35 PARTENOPOULOS, D. A.; RENTZEPIS, P. M. 3-dimensional optical storage memory. **Science**, v. 245, n. 4920, p. 843-845, Aug. 25 1989.

36 KAWATA, S.; KAWATA, Y. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 5, p. 1777-1788, May 2000.

37 MENDONÇA, C. R. et al. Dichroism induced by photoisomerization of aniline tetramers in polymeric films. **Advanced Materials**, v. 12, n. 15, p. 1126-+, Aug 2 2000.

38 OLSON, C. E.; PREVITE, M. J. R.; FOURKAS, J. T. Efficient and robust multiphoton data storage in molecular glasses and highly crosslinked polymers. **Nature Materials**, v. 1, n. 4, p. 225-228, Dec. 2002.

39 FISHER, A. M. R.; MURPHREE, A. L.; GOMER, C. J. Clinical and preclinical photodynamic therapy. **Lasers in Surgery and Medicine**, v. 17, n. 1, p. 2-31, 1995.

40 GU, M. Resolution in three-photon fluorescence scanning microscopy. **Optics Letters**, v. 21, n. 13, p. 988-990, July 1 1996.

41 SO, P. T. C. et al. Two-photon excitation fluorescence microscopy. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 2, p. 399-429, 2000.

- 42 DUDOVICH, N.; ORON, D.; SILBERBERG, Y. Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy. **Nature**, v. 418, n. 6897, p. 512-514, Aug. 1 2002.
- 43 BALDACCHINI, T.; ZADOYAN, R. In situ and real time monitoring of two-photon polymerization using broadband coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy. **Optics Express**, v. 18, n. 18, p. 19219-19231, Aug. 30 2010.
- 44 SUN, H. B.; TANAKA, T.; KAWATA, S. Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 20, p. 3673-3675, May 2002.
- 45 SUN, H. B. et al. Real three-dimensional microstructures fabricated by photopolymerization of resins through two-photon absorption. **Optics Letters**, v. 25, n. 15, p. 1110-1112, Aug 1 2000.
- 46 MARUO, S.; KAWATA, S. Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 7, n. 4, p. 411-415, Dec. 1998.
- 47 STRICKLER, J. H.; WEBB, W. W. 3-dimensional optical-data storage in refractive media by 2-photon point excitation. **Optics Letters**, v. 16, n. 22, p. 1780-1782, Nov. 15 1991.
- 48 PERRY, J. W. et al. Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response. **Science**, v. 273, n. 5281, p. 1533-1536, Sept. 13 1996.
- 49 HE, G. S. et al. Optical limiting effect in a 2-photon absorption dye-doped solid-matrix. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 17, p. 2433-2435, Oct. 23 1995.
- 50 KISHI, R. et al. Structure-property relation in two-photon absorption for symmetric molecules involving diacetylene pi-conjugated bridge. **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 4-6, p. 437-441, Aug. 1 2004.
- 51 HE, G. S.; LIN, T. C.; PRASAD, P. N. New technique for degenerate two-photon absorption spectral measurements using femtosecond continuum generation. **Optics Express**, v. 10, n. 13, p. 566-574, July 1 2002.
- 52 HE, G. S. et al. Degenerate two-photon-absorption spectral studies of highly two-photon active organic chromophores. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 11, p. 5275-5284, Mar. 15 2004.

53 BIRGE, R. R.; PIERCE, B. M. Theoretical-analysis of the 2-photon properties of linear polyenes and the visual chromophores. **Journal of Chemical Physics**, v. 70, n. 1, p. 165-178, 1979.

54 KAMADA, K. et al. Two-photon absorption properties of symmetric substituted diacetylene: drastic enhancement of the cross section near the one-photon absorption peak. **Chemical Physics Letters**, v. 372, n. 3-4, p. 386-393, Apr. 29 2003.

55 DE BONI, L. **Não linearidades ópticas em azocompostos**. 2004. 174 p. Tese (Doutorado em Física Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

56 BHAWALKAR, J. D.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Nonlinear multiphoton processes in inorganic and polymeric materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, n. 9, p. 1041-1070, 1996.

57 KANEKO, K. et al. Submicron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 11, p. 2091-2093, Sept. 15 2003.

58 HASKE, W. et al. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography. **Optics Express**, v. 15, n. 6, p. 3426-3436, Mar. 19 2007.

59 FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672p.

60 MOULTON, P. F. Spectroscopic and laser characteristics of TI-AL₂O₃. **Journal of the Optical Society of America B-optical physics**, v. 3, n. 1, p. 125-133, Jan. 1986.

61 CRUZ, C. H. B.; FRAGNITO, H. L. **Fenômenos ultrarápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e suas aplicações**. Campinas: Instituto de Física, 2000. 122 p.

62 BACKUS, S. et al. High power ultrafast lasers. **Review of Scientific Instruments**, v. 69, n. 3, p. 1207-1223, Mar. 1998.

63 ZILIO, S. C. **Óptica moderna**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2009. 320p.

64 BALDACCHINI, T. et al. Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 11, p. 6072-6076, June 1 2004.

65 MENDONCA, C. R. et al. Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L. **Applied Physics A-materials science & processing**, v. 90, n. 4, p. 633-636, Mar. 2008.

66 SCHAFER, K. J. et al. Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry**, v. 162, n. 2-3, p. 497-502, Mar. 2004.

67 MELLES GRIOT WEBSITE. Transformation and magnification by simple lenses. Disponível em:
<<http://www.mellesgriot.com/resourcelibrary/pdfs/CatalogX.asp?SectionID=40&ChapterID=2>>. Acesso em 25 set. 2008.

68 ZILIO, S. C. **Desenho e fabricação óptica**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2006. 186p.

69 TORATANI, E.; KAMATA, M.; OBARA, M. Self-fabrication of void array in fused silica by femtosecond laser processing. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 17, p. 3, Oct. 2005.

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

71 VILLATORO, J.; MONZON-HERNANDEZ, D.; MEJIA, E. Fabrication and modeling of uniform-waist single-mode tapered optical fiber sensors. **Applied Optics**, v. 42, n. 13, p. 2278-2283, May 2003.

72 TONG, L. M. et al. Subwavelength-diameter silica wires for low-loss optical wave guiding. **Nature**, v. 426, n. 6968, p. 816-819, Dec. 18 2003.

73 BRAMBILLA, G.; FINAZZI, V.; RICHARDSON, D. J. Ultra-low-loss optical fiber nanotapers. **Optics Express**, v. 12, n. 10, p. 2258-2263, May 2004.

74 TONG, L. M. et al. Self-modulated taper drawing of silica nanowires. **Nanotechnology**, v. 16, n. 9, p. 1445-1448, Sept. 2005.

75 TONG, L. M.; LOU, J. Y.; MAZUR, E. Single-mode guiding properties of subwavelength-diameter silica and silicon wire waveguides. **Optics Express**, v. 12, n. 6, p. 1025-1035, Mar. 2004.

76 MAKAROV, N. S.; DROBIZHEV, M.; REBANE, A. Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range. **Optics Express**, v. 16, p. 4029-4047, 2008.

77 AL-SHAMIRI, H. A. S.; ABOU KANA, M. T. H. Laser performance and photostability of Rhodamin B in solid host matrices. **Applied Physics B-lasers and optics**, v. 101, n. 1-2, p. 129-135, Oct. 2010.

78 WEBER, J. Photobleaching of rhodamin-6 g dye laser by flashlamp exciting. **Physics Letters A**, v. A 37, n. 3, p. 179-&, 1971.

79 BHAWALKAR, J. D. et al. Efficient, two-photon pumped green upconverted cavity lasing in a new dye. **Optics Communications**, v. 124, n. 1-2, p. 33-37, Feb. 15 1996.

80 CURLEY, P. F. et al. Application of a femtosecond self-sustaining mode-locked ti-sapphire laser to the field of laser scanning confocal microscopy. **Optical and Quantum Electronics**, v. 24, n. 8, p. 851-859, Aug. 1992.

81 ROCHON, P. et al. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 1, p. 4-5, Jan. 6 1992.

82 MENDONCA, C. R. et al. Two-photon induced anisotropy in PMMA film doped with Disperse Red 13. **Optics Communications**, v. 273, n. 2, p. 435-440, May 15 2007.

83 BIAN, S. P. et al. Large photoinduced birefringence in azo dye/polyion films assembled by electrostatic sequential adsorption. **Advanced Materials**, v. 12, n. 16, p. 1202-1205, Aug. 2000.

84 OLIVEIRA, O. N. et al. Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 116, n. 1-3, p. 179-192, Nov. 30 2005.

85 MAGENNIS, S. W. et al. Two-photon-induced photoisomerization of an azo dye. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 8, p. 2059-2062, Apr. 19 2005.

86 SEKKAT, Z.; WOOD, J.; KNOLL, W. Reorientation mechanism of azobenzenes within the trans-double-right-arrow-cis photoisomerization. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 47, p. 17226-17234, Nov. 23 1995.

87 DALL'AGNOL, F. F.; OLIVEIRA, O. N.; GIACOMETTI, J. A. Influence from the free volume on the photoinduced birefringence in azocompound-containing polymers. **Macromolecules**, v. 39, n. 14, p. 4914-4919, July 11 2006.

88 SILVA, J. R. et al. Temperature dependence of photoinduced birefringence in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azobenzene-containing polymers. **Polymer**, v. 43, n. 13, p. 3753-3757, June 2002.

89 ALU, A.; ENGHETA, N. Plasmonic and metamaterial cloaking: physical mechanisms and potentials. **Journal of Optics A-pure and applied optics**, v. 10, n. 9, Sept. 2008.

90 HUANG, X.; NERETINA, S.; EL-SAYED, M. A. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications. **Advanced Materials**, v. 21, n. 48, p. 4880-4910, Dec. 28 2009.

91 ATWATER, H. A.; POLMAN, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. **Nature Materials**, v. 9, n. 3, p. 205-213, Mar. 2010.

92 VORA, K. et al. Fabrication of disconnected three-dimensional silver nanostructures in a polymer matrix. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 6, p. 063120, Feb. 2012.

93 YILMAZ, E.; SUZER, S. Au nanoparticles in PMMA matrix: In situ synthesis and the effect of Au nanoparticles on PMMA conductivity. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 22, p. 6630-6633, Sept. 2010.

94 ANKER, J. N. et al. Biosensing with plasmonic nanosensors. **Nature Materials**, v. 7, n. 6, p. 442-453, June 2008.

95 ALEXANDROV, A. et al. UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix. **Applied Surface Science**, v. 248, n. 1-4, p. 181-184, July 2005.

96 JAIN, P. K. et al. Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. **Plasmonics**, v. 2, n. 3, p. 107-118, Sept. 2007.