UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

RUBEN DARIO FONSECA RODRIGUEZ

Fabricação de microestruturas dopadas com nanofios de ZnO via
fotopolimerização por absorção de dois fótons

São Carlos
2012

RUBEN DARIO FONSECA RODRIGUEZ

Fabricação de microestruturas dopadas com nanofios de ZnO via
fotopolimerização por absorção de dois fótons

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

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

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2012

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

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

Fonseca Rodriguez, Ruben Dario
Fabricação de microestruturas dopadas com nanofios
de ZnO via fotopolimerização por absorção de dois
fótons / Ruben Dario Fonseca Rodriguez; orientador
Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -- São
Carlos, 2012.
98 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2012.

1. Absorção de dois fótons. 2. Fotopolimerização. 3.
nanofios de ZnO. 4. Microestruturas poliméricas. 5.
Pulsos ultracurtos. I. Mendonça, Cleber Renato ,
orient. II. Título.

*Dedico este trabalho com todo meu coração
aos meus pais pelo amor e sacrifícios,
aos meus irmãos, Denise, Javier e Emiro (in memoriam),
e a Oriana pelo amor e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo.

Agradeço grandemente ao meu orientador, Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, pela orientação, ensinamentos, paciência, atenção, valiosos conselhos, pela disposição em sanar minhas dúvidas, apoio e confiança depositados em min, e pelo exemplo de humildade e profissionalismo.

Ao pesquisador Dr. Leonardo de Boni, pelas valiosas sugestões e revisão ortográfica do trabalho, pela amizade, ensinamentos, e por sempre ter me ajudado.

Ao pesquisador Dr. Daniel Corrêa, pelos ensinamentos, dedicação e por todo o apoio na realização deste trabalho.

Ao pesquisador Dr. Marcos Cardoso, que acompanhou toda a fase inicial do meu trabalho, pelos ensinamentos e amizade.

A toda a equipe do grupo de Fotônica pelo apoio; aos professores Dr. Lino Misoguti e Dr. Sergio Carlos Zílio, ao técnico André Romero e ao secretario Daniel Pereira, Agradeço também ao pessoal da EMBRAPA: Viviane e Elaine pela realização das medidas do MEV e Raios X, e ao Prof. Dr. Carlos Leopoldo Constantino pelas medidas de Raman.

Ao meu amigo Edwin Pedrozo, pela amizade sincera, apoio e companherismo em todos os momentos. Aos meus amigos Andre Rodriguez, Wilson Rosado e Mayerlenis Jimenez pela amizade.

Ao professor Dr. Francisco Racedo, pela orientação na graduação, por todo o apoio e ensinamento e o mais importante sua amizade.

Aos meus amigos do grupo de Fotônica: Emerson, Juliana, Jonathas, Otuka, Vinícius, Gustavo (Jordan), Marcelo, Regina, Nathália, Renato, Bruno, PH, Anderson, Luís Felipe, Tarcísio, Caio e Yashashchandra.

Aos amigos da minha antiga republica: Henry, Rodolfo, Miguel, Alfredo pela amizade e todos os momentos legais na convivência.

Agradeço a minha família, em especial a meus pais, Elisa e Pocho, pelo apoio e amor, meus irmãos Denise, Javier e Emiro (que está no céu), meus sobrinhos Miguel, Zharick, Esteban, Lisa, Mariana (a chiquitina) e ao grande Lukas.

Ao minha namorada Oriana, por todo o amor, apoio e compreensão, e especialmente a meu bebe que vem em caminho.

À CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

“Aquele que duvida e não pesquisa torna-se não só infeliz mais também injusto”

Blaise Pascal

RESUMO

FONSECA, R. R. *Fabricação de microestruturas dopadas com nanofios de ZnO via fotopolimerização por absorção de dois fótons*. 2012. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

No presente trabalho produzimos microestruturas, através da técnica de fotopolimerização via absorção de dois fótons, dopadas com nanofios de ZnO, um material que vem sendo amplamente explorado devido as suas interessantes propriedades ópticas e elétricas. Para a fabricação das microestruturas, utilizamos um oscilador laser de Ti:safira que produz pulsos de aproximadamente 100 fs em 800 nm. A intensidade dos pulsos de femtossegundos é alta o suficiente para induzir a absorção de dois fótons em torno do volume focal, localizando a polimerização a esta região. Portanto, através da varredura do feixe na resina polimérica fabrica-se a estrutura desejada. Neste trabalho, desenvolvemos uma metodologia para introduzir nanofios de ZnO às microestruturas fabricadas, a partir da mistura do pó de nanofios de ZnO à resina acrílica. A resina utilizada é uma combinação de duas resinas, o *etoxilated(6)trimethylolpropane triacrylate* (SR-499) e *tris(2-hydroxy ethyl)isocyanurate triacrylate* (SR-368). Como fotoiniciador utilizamos o Lucirin TPO-L (*2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenil phosphine oxide*). As microestruturas produzidas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difração de Raios X e espectroscopia de espalhamento micro-Raman. Através destas técnicas, foi possível observar a presença dos nanofios nas microestruturas, bem como caracterizar suas propriedades morfológicas que se mostram adequadas para o desenvolvimento de microdispositivos. Observamos também a emissão de fluorescência das microestruturas excitadas por um e dois fótons. Sendo assim, a metodologia de fabricação descrita aqui pode ser usada como mais uma opção na concepção de novos dispositivos tecnológicos.

Palavras-chave: Absorção de dois fótons. Fotopolimerização. Nanofios de ZnO. Microestruturas poliméricas. Pulsos ultracurtos.

ABSTRACT

FONSECA, R. R. *Fabrication of microstructures doped with ZnO nanowires by two-photon absorption polymerization*. 2012. 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

In this study we fabricated microstructures, using the two-photon polymerization technique, containing ZnO nanowires, a material that has been widely exploited due to their interesting optical and electrical properties. For the microstructures fabrication, we used Ti:Sapphire laser oscillator operating at 800 nm with 100 fs pulses. The intensity of the fs-pulses is high enough to induce two-photon absorption, confining the excitation and thus the polymerization to the focal volume. By scanning the beam across the resin the desired microstructure is fabricated. In this work, we developed a method to introduce ZnO nanowires in the fabricated microstructure by mixing the ZnO nanowires powder to the acrylic resin. The used resin is a combination of two compounds, *etoxilated(6)trimethylolpropane triacrylate* (SR-499) and *tris(2-hydroxy ethyl)isocyanurate triacrylate* (SR-368). As a photoinitiator we have used Lucirin TPO-L (*2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenil phosphine oxide*). The produced samples were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy and micro-Raman scattering. From these techniques it was possible to observe the presence of nanowires in the microstructures, as well as to characterize the morphological properties, which has been shown to be interesting for developing microdevices. We have also observed fluorescent emission of the microstructures excites by one and two-photons absorption. Therefore, the methodology described here can be used as an alternative in the design of new optical devices.

Keywords: Nonlinear optics. Two-photon absorption. Photo-polymerization. ZnO nanowires. Polymeric microstructures. Ultrashort pulses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 - (a) e (b) Microestrutura eletrônica de varredura de micro-animais (25); (c) e (d) micrografias de cristais fotônicos (26); (e) micro-corrente com anéis entrelaçados (27) e (f) e conjunto de microlentes (25).....	24
Figura 2. 1 - (a) Ilustração do processo de geração de segundo harmônico (b) diagrama de energia para geração de segundo harmônico.	29
Figura 2. 2 - (a) Ilustração do processo de geração de terceiro harmônico (b) diagrama de energia para geração de terceiro harmônico.	30
Figura 2. 3 - Processo de absorção de dois fótons excitando o meio material do estado $ 0\rangle$ para o estado $ 1\rangle$	33
Figura 2. 4 - Processo de absorção linear (esquada) e por dois fótons (direita). O último leva ao confinamento espacial da excitação.	34
Figura 2. 5 - Fluorescência resultante de excitações de um e de dois fótons em uma solução de fluoresceína.	35
Figura 2. 6 - Campo elétrico de um pulso óptico formado pela portadora (linha azul) e envoltória (linha vermelha).	36
Figura 2. 7 - Modos longitudinais da cavidade que cabem dentro da curva de ganho do laser.	38
Figura 2. 8 - Emissão de um laser em função do número de modos acoplados (a-c) em comparação com o caso onde os modos não são acoplados (d).	40
Figura 2. 9 - Montagem experimental da autocorrelação por segundo harmônico.	41
Figura 3. 1 - Esquema simplificado do processo de microfabricação.	44
Figura 3.2 - As curvas A, B e C denotam, respectivamente, intensidades menor, igual e maior que o limiar de polimerização por absorção de dois fótons (linha pontilhada). A curva C mostra uma intensidade que permite a obtenção de voxel com resolução abaixo do limite.	45

Figura 3. 3 - Aparato experimental utilizado no processo de fotopolimerização via absorção de dois fótons.	46
Figura 3. 4 - (a) Detalhe interno do aparato experimental, (b) sistema geral do aparato experimental.	46
Figura 3. 5 - Cavidade do oscilador laser Ti: Safira.	47
Figura 3. 6 - Laser de bombeio e oscilador de Ti:Safira.....	48
Figura 3. 7 - Espectro do oscilador laser Ti:safira operando em modo pulsado.....	49
Figura 3. 8 - Traço de autocorrelação do pulso.	50
Figura 3. 9 - Sequência de pulsos produzidos pelo oscilador de Ti:Safira.	51
Figura 3. 10 - Ilustrações de lentes objetivas com diferentes aberturas numéricas.	52
Figura 3. 11 - Diferentes aberturas numéricas e profundidades de campo.	53
Figura 3. 12 - Amostra preparada para fotopolimerização.	55
Figura 3. 13 - Amostra preparada para fotopolimerização.	56
Figura 3. 14 - Monômeros SR-368 e SR-499.	57
Figura 3. 15 - Fórmula estrutural do Lucirin TPO-L.	57
Figura 3. 16 - Reação de criação de radicais livres, Tipo I e Tipo II.....	58
Figura 3. 17 - Bandas de emissão de um cristal de ZnO.	59
Figura 3. 18 - Estrutura cristalina de um cristal de ZnO.....	60
Figura 3. 19 - MEV de um aglomerado de nanofios de ZnO utilizados neste trabalho.	61

Figura 3. 20 - Espectro de absorção normalizado da resina.	62
Figura 3. 21 - Metodologia para fabricação de microestruturas dopadas com nanofios de ZnO.	63
Figura 3. 22 - Reflexão de um feixe de raios-X por planos de um cristal, tal como imaginado por Bragg. O feixe incidente faz um ângulo θ com a superfície do plano.....	66
Figura 3. 23 - Resposta Espectro Raman do (CCl_4) excitado com $\lambda_0=488$ nm. Os índices sobre os picos correspondem ao deslocamento Raman, $\Delta\nu = -\nu_m - \nu_0 \text{ cm}^{-1}$	67
Figura 3. 24 - Microscópio Confocal LSM 700 - Carl Zeiss.....	70
Figura 3. 25 - Sistema para obter o espectro de fluorescência das microestruturas excitadas por um fóton.	72
Figura 3. 26 - Aparato experimental para obter a fluorescência das microestruturas excitadas por dois fótons.....	73
Figura 4. 1 - Imagem de microscopia óptica de transmitância de microestruturas dopadas com nanofios de ZnO; (a) dopagem de 0,5% e (b) dopagem de 1%.	76
Figura 4. 2 - Imagem de microscopia óptica de transmitância de microestruturas dopadas com nanofios de ZnO, com dopagem de 0,5% de ZnO nanofios	77
Figura 4. 3 - Imagens de microscopia óptica de fluorescência de uma microestrutura dopada com 5% de ZnO.	77
Figura 4. 4 - Imagens de MEV das microestruturas dopadas com nanofios de ZnO; (a) microestruturas com 0,5% de dopagens em uma visão superior. (b) microestruturas com 1% de dopagens em uma visão com ângulo de 30°	79
Figura 4. 5 - (a) Espectro de EDS, (b) mapa de cor do composto de Zn, (c) MEV da superfície superior da microestrutura dopada com 5% de ZnO (nanowires), na qual as medidas foram feitas.....	80
Figura 4. 6 - Espectro Raman de um filme dopado com nanofios de ZnO (linha azul) e sem dopagem (linha preta).	81

Figura 4. 7 - Espectro Raman do pó de nanofios de ZnO.....	82
Figura 4. 8 - Espectro Raman das microestruturas com dopagem (Vermelha) e sem dopagem (Preta).	83
Figura 4. 9 - Difração de Raios-X para: (a) amostra de resina polimérica contendo 1% de ZnO e (b) do pó puro de ZnO.....	84
Figura 4. 10 - Fluorescência de uma microestrutura com nanofios de ZnO (preta) e de uma microestrutura sem dopagem (vermelha).	85
Figura 4. 11 - Fluorescência do pó de nanofios de ZnO (linha preta), e de uma microestrutura contendo nanofios de ZnO (linha vermelha).....	86
Figura 4. 12 - Imagem de uma microestrutura excitada via absorção de dois fótons captada por uma câmera CCD.	87
Figura 4. 13 - Ajuste linear (escala log-log) da intensidade de fluorescência da microestrutura como função da intensidade de excitação.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 - Abertura numérica e distância de trabalho das objetivas utilizadas.....54

Tabela 3. 2 - Transmitância das objetivas utilizadas..... 54

SUMÁRIO

1 Introdução	23
2 Introdução á óptica não linear e pulsos ultracurtos.....	27
2.1 Introdução à óptica não linear	27
2.1.1 Polarização não linear	27
2.2 Absorção de dois fótons	31
2.2.1 Histórico	31
2.2.2 Conceitos básicos da absorção de dois fótons.....	31
2.3 Introdução aos pulsos ultracurtos.....	35
2.3.1 Pulsos ultracurtos	36
2.3.2 Acoplamento de Modos (Mode-locking)	37
2.3.3 Medição de pulsos ultracurtos.....	40
3 Técnicas experimentais	43
3.1 Microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons.....	43
3.1.1 Oscilador laser Ti:Safira.....	47
3.1.2 Espelhos e estágio de translação	51
3.1.3 Objetivas de microscópio	52
3.1.4 Preparação e posicionamento da amostra no sistema de microfabricação	55
3.1.5 Resinas poliméricas e fotoiniciador	56
3.1.6 Nanofios de ZnO	59
3.1.7 Preparação da resina dopada com nanofios de ZnO.....	62
3.1.8 Metodologia para fabricação das microestruturas dopada com nanofios de ZnO.....	63
3.2 Técnicas de caracterização.....	64
3.2.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	64
3.2.2 Raios X.....	65
3.2.3 Espectroscopia Raman	67
3.2.4 Microscopia de fluorescência.....	70
3.2.5 Micro-fluorescência.....	71
4 Resultados.....	75
4.1 Caracterização estrutural.....	75
4.1.1 Microscopia óptica de transmitância e fluorescência.....	75

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS	78
4.1.3 Espectroscopia Micro-Raman.....	80
4.1.4 Difração de Raios X	83
4.2 Caracterização da emissão das microestruturas.....	85
4.2.1Espectro de Fluorescência das Microestruturas.....	85
5 Conclusões e perspectivas.....	89
REFERÊNCIAS	91

1 Introdução

A partir da invenção do laser em 1960 (1), foi possível alcançar intensidades ópticas muito altas, as quais não eram atingidas com fontes de luz convencionais. Estas intensidades permitem, por exemplo, a obtenção de campos eletromagnéticos com magnitude comparável a do campo elétrico que mantém o elétron ligado ao seu núcleo em sistemas atômicos (2, 3). Neste regime de intensidades, pode-se observar, em alguns materiais, processos ópticos não usuais como, por exemplo, geração de segundo harmônico (4-5), auto-modulação de fase, etc (6, 7). Estes processos são conhecidos como efeitos ópticos não lineares (3).

Uma área de grande interesse em óptica não linear é o estudos de processos de absorção multifotônica (8, 9), como, por exemplo, a absorção de dois fótons, que foi prevista teoricamente por Maria Göppert-Mayer em 1931 (10-11). Este efeito foi observado experimentalmente no ano de 1960 (12). A idéia fundamental baseia-se no fato de que dois fótons de energias E_1 e E_2 podem ser absorvidos simultaneamente por um átomo, através de um estado intermediário virtual, e excitar o sistema tal qual um único fóton de energia $E_1 + E_2$ (13-14).

Assim como outros efeitos não lineares, o estudo do processo de absorção de dois fótons levou ao desenvolvimento de diversas aplicações tecnológicas. Uma das aplicações mais interessantes deste processo é a técnica de microfabricação via fotopolimerização via absorção de dois fótons (15-16), primeiramente proposta na literatura em 1965 (17). Nesta técnica, de maneira semelhante à foto-litografia convencional (18), se utiliza luz para produzir a excitação de um fotoiniciador que, conseqüentemente, induz a fotopolimerização de uma resina (19). Contudo, ao contrário da foto-litografia convencional, na qual o fotoiniciador é excitado por a absorção de um só fóton, nesta técnica a excitação ocorre via absorção multifotônica. Uma vez que a excitação por dois fótons possui uma dependência quadrática com a intensidade, há um alto confinamento espacial da excitação que resulta em um processo de polimerização com alta seletividade espacial. Esta nova tecnologia, portanto, vem sendo intensamente estudada com vistas ao desenvolvimento de vários tipos de micro-dispositivos (20), tais como circuitos ópticos (21), microlentes (22), cristais fotônicos (23-24), etc. Na Fig. 1.1, a título de ilustração, são apresentadas algumas microestruturas produzidas por alguns grupos de pesquisa nesta área (22, 25-26).

Figura 1.1 - (a) e (b) Microscopia eletrônica de varredura de microestruturas em forma de animais (22); (c) e (d) micrografias de cristais fotônicos (25); (e) micro-corrente com anéis entrelaçados (26) e (f) e conjunto de microlentes (22).

A possibilidade de fabricar via fotopolimerização por dois fótons, microestruturas poliméricas dopadas com compostos de interesse é ainda um aspecto importante a ser examinado nesta área, que vem recebendo muita considerável atenção dos pesquisadores nos últimos anos. A dopagem de polímeros com diversos tipos de materiais (moléculas orgânicas ou nano-partículas) pode ser interessante para conseguir compostos com características específicas para determinadas aplicações. Corantes orgânicos podem, por exemplo, possibilitar o desenvolvimento de estruturas fluorescentes ou mesmo de dispositivos de memórias ópticas (27-28). Por outro lado, materiais inorgânicos que apresentem propriedades ópticas e elétricas de interesse também são uma excelente opção como agente dopante para microestruturas. Nesta linha, os materiais semicondutores constituem uma importante classe de compostos com potenciais aplicações para o desenvolvimento de novos dispositivos,

dentro os quais podemos destacar o óxido de Zn (ZnO). O ZnO é um material que vem sendo amplamente explorado para aplicações tecnológicas devido as suas propriedades físicas e químicas peculiares (29). Ele se destaca, por exemplo, como potencial candidato para a fabricação de dispositivos ópticos que operem na região do azul/ultravioleta, devido a sua alta energia de *gap* (3,37 eV) (30). Além de ser um material de baixo custo e fácil obtenção, o ZnO é fotocondutor e piezelétrico, e tem sido usado em diversas aplicações (31), desde eletrodo transparente em células solares (32) até em sensores de gases (33). O ZnO tem suas propriedades físicas e químicas dependentes não apenas da natureza do material, mas também de sua forma e estrutura, o que expande ainda mais as possibilidades de aplicação tecnológica (33). Nos últimos anos, com a chegada da nanociência, a pesquisa das propriedades estruturais, elétricas e ópticas de nanopartículas tem sido um campo ativo, permitindo o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos em escala nanométrica (34). Neste contexto, vários grupos tem desenvolvido métodos de preparação de nanoestruturas de ZnO, principalmente na forma de nanofios.

Um dos grandes interesses de nosso laboratório é a fabricação e caracterização de microestruturas poliméricas utilizando a técnica de fotopolimerização por absorção de dois fótons. Além da fabricação de microestruturas convencionais não dopadas, nosso grupo tem desenvolvido algumas metodologias que possibilitam a fabricação de microestruturas dopadas com materiais de interesse. Por exemplo, já foram produzidas microestruturas dopadas com MEH-PPV (35), Rodamina B(35) e fluoresceína(36), visando a produção de micro-elementos fluorescentes para dispositivos fotônicos. Foram obtidas ainda microestruturas dopadas com quitosana (35), um polímero biocompatível que pode ser utilizada em aplicações médicas e biológicas. Além disso, foram feitas microestruturas contendo mais de um dopante em regiões distintas(37).

O objetivo deste trabalho é fabricar microestruturas dopadas com nanofios de ZnO, utilizando a técnica de fotopolimerização via absorção de dois fótons. Inicialmente, buscamos o desenvolvimento de uma metodologia para realizar a incorporação dos nanofios de ZnO nas microestruturas. Em seguida, as microestruturas produzidas foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de Raios X, espectroscopia de espalhamento micro-Raman e fluorescência por um e dois fótons. Nos capítulos que se seguem, o trabalho está organizado da seguinte forma: no Capítulo 2 são apresentados alguns conceitos básicos da óptica não linear e pulsos ultracurtos, onde fazemos uma breve fundamentação a respeito da absorção de

dois fótons. No Capítulo 3 descrevemos a técnica de microfabricação via polimerização por absorção de dois fótons, apresentando detalhadamente o sistema experimental bem como os materiais utilizados. Apresentamos ainda uma breve introdução às técnicas utilizadas para caracterizar as microestruturas produzidas. No Capítulo 4, apresentamos as microestruturas produzidas e os resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização. Finalmente, no Capítulo 5 apresentamos as conclusões finais do trabalho.

2 Introdução à óptica não linear e pulsos ultracurtos

Neste capítulo, abordamos primeiramente alguns fundamentos da óptica não linear e, em seguida, discutimos conceitos teóricos e experimentais de pulsos ultracurtos, sendo esses necessários para a melhor compreensão deste trabalho.

2.1 Introdução à óptica não linear

Historicamente, a origem da óptica não linear é anterior ao laser, mas é realmente com a invenção deste que essa área da física começa a se desenvolver. A óptica não linear é o ramo da óptica responsável pelo estudo dos fenômenos físicos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades ópticas de um meio, quando este interage com luz de alta intensidade. Tipicamente, somente luz laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades ópticas de um meio material. A óptica não linear teve um grande avanço com o experimento de geração de segundo harmônico realizado por Franken et al. em 1961(4). Neste experimento, foi observada a geração de luz ultravioleta (347,1 nm) durante a propagação de um laser de rubi (694,2 nm) em um cristal de quartzo. Após esse experimento, muitos outros fenômenos não lineares foram observados.

2.1.1 Polarização não linear

Quando uma onda de luz se propaga através de um meio óptico, os campos eletromagnéticos oscilantes exercem uma força nos elétrons do meio. Sendo os elétrons mais internos dos átomos fortemente ligados aos núcleos, o maior efeito de polarização é exercido sobre os elétrons externos ou de valência. Com fontes de luz ordinárias, os campos elétricos da radiação são menores que o campo que liga os elétrons aos átomos (38). Por conseguinte, a radiação atua com uma pequena perturbação. Essa perturbação produz uma polarização que é proporcional ao campo elétrico da radiação, dada por:

$$P(t) = \chi^{(1)}E \quad (2.1),$$

na qual a constante de proporcionalidade $\chi^{(1)}$ é conhecida como susceptibilidade linear. Entretanto, se o campo da radiação é comparável aos campos atômicos ($\sim 10^8 \text{ V/cm}$), a relação entre a polarização e o campo já não é mais linear (38). Tipicamente, apenas luz proveniente do laser é suficientemente intensa para modificar as propriedades de um material de maneira não linear. A não linearidade óptica pode ser descrita generalizando-se a eq.(2.1), reescrevendo esta como uma série de potência em E (2,39,40):

$$\begin{aligned} P(t) &= \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^{(2)} + \chi^{(3)}E^{(3)} + \dots \\ &\equiv P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.2).$$

Nessa expressão, $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$ são tensores que carregam a informação do grau de não linearidade da resposta do meio ao campo externo, sendo caracterizados pelas propriedades de simetria do meio. A susceptibilidade $\chi^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem que relaciona a polarização ao quadrado do campo elétrico, e sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de segunda ordem. A susceptibilidade $\chi^{(3)}$ é um tensor de quarta ordem que relaciona a polarização ao cubo do campo, e sua magnitude descreve a intensidade dos processos ópticos não lineares de terceira ordem (41). Por simplicidade, consideraremos as grandezas P e E como sendo quantidades escalares nas eqs. (2.1) e (2.2). Por exemplo, se o campo aplicado E tem a forma:

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2.3),$$

em que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o vetor de propagação, a polarização induzida é:

$$\begin{aligned} P &= \chi^{(1)}E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)}E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \\ &\quad \chi^{(3)}E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) + \dots \end{aligned} \quad (2.4).$$

Utilizando identidades trigonométricas para $\cos^2$ e $\cos^3$, podemos reescrever (2.4) como:

$$P = \chi^{(1)}E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{2}\chi^{(2)}E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] +$$

$$\chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t - 3kz) + \dots \right] \quad (2.5).$$

Uma constatação imediata, que nos mostra a Eq. (2.5), é a presença de novas componentes de frequência devido à polarização não linear. O termo de segunda ordem origina uma contribuição independente da frequência e outra dependente da frequência em 2ω . O termo constante corresponde ao fenômeno da retificação óptica, o qual sugere que uma polarização DC deve aparecer em um material não linear de segunda ordem quando irradiado por altas intensidades (retificação óptica). O termo em 2ω está relacionado ao processo de geração de segundo harmônico. Um esquema de geração de segundo harmônico pode ser visto na Fig. 2.1. Para propósitos experimentais, o processo de geração de segundo harmônico pode ser tão eficiente que, praticamente, boa parte de potência da radiação incidente com frequência ω pode ser convertida em radiação com frequência 2ω . A geração de segundo harmônico pode ser entendida considerando-se a interação em termos de troca de fótons entre as variadas frequências do campo. Analisando a Fig. 2.1b, observa-se que dois fótons de frequência ω são destruídos e um fóton de frequência 2ω é criado.

Figura 2. 1 - (a) Ilustração do processo de geração de segundo harmônico (b) diagrama de energia para geração de segundo harmônico.

A linha sólida na Fig. 2.1b representa o estado atômico fundamental, e as linhas pontilhadas representam estados conhecidos como níveis virtuais. Esses níveis não correspondem aos autovalores do átomo livre, mas podem ser representados pelo autoestado de energia do átomo somado com um ou mais fótons do campo de radiação.

O termo de terceira ordem dá origem a respostas nas frequências ω e 3ω . A componente em 3ω descreve o processo da geração de terceiro harmônico. De forma análoga à geração de segundo harmônico, três fótons de frequência ω são destruídos para a criação de um fóton de frequência 3ω . Um esquema de geração de terceiro harmônico pode ser visto na Fig. 2.2 Por outro lado, o termo em ω da origem a uma contribuição não linear ao índice de refração que é sentida por uma onda de frequência ω (2-3,39,41-42).

Figura 2. 2 - (a) Ilustração do processo de geração de terceiro harmônico (b) diagrama de energia para geração de terceiro harmônico.

Podemos representar o índice de refração do material com este tipo de não linearidade da seguinte forma (41):

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.6),$$

na qual n_0 é o índice de refração linear, $I = (n_0 c / 8\pi) E_0^2$ é a intensidade da onda incidente, e n_2 é o índice de refração não linear. Pode-se demonstrar que n_2 está relacionado á parte real de $\chi^{(3)}$ e é definido, no sistema de unidades cgs, como (39):

$$n_2 = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} \chi^{(3)} \quad (2.7).$$

Um dos processos que pode ocorrer, como consequência do índice de refração depender da intensidade, é o fenômeno denominado auto-modulação de fase. Esse fenômeno pode dar origem ao alargamento espectral de um pulso óptico se propagando em um meio com não linearidade associada a $\chi^{(3)}$ (2). A auto-modulação de fase também é responsável pelo efeito chamado auto-focalização. Esse processo pode ocorrer quando o feixe com um perfil transversal de intensidade não homogêneo, que se propaga em um meio não linear, induz uma lente positiva de índices de refração (caso $n_2 > 0$) (2). É importante observar que os termos de ordem ímpar e par na Eq.(2.5) originam respostas não lineares bem distintas, e que as contribuições dos diferentes termos da polarização total do meio são previstas por propriedades de simetria do meio. O termo $\chi^{(2)}$ só se manifesta em meios não centrosimétricos, enquanto contribuições de $\chi^{(3)}$ independem do fato de o meio apresentar alguma simetria especial (39).

2.2 Absorção de dois fótons

2.2.1 Histórico

A possibilidade de uma absorção simultânea de dois fótons foi previsto teoricamente por Maria Göppert-Mayer em 1931(10-11). Em sua tese de doutorado, realizada na *Göttingen Universität* sob a orientação de Max Born, Göppert-Mayer desenvolveu a teoria dos processos de absorção multifotônicos . Ela calculou a probabilidade de transição, através da absorção de dois fótons, de um estado de energia mais baixo para um mais alto. A soma da energia desses dois fótons deve ser igual á diferencia de energia entre os níveis envolvidos na transição. Essa probabilidade é muito pequena para ser observada com luz convencional. Por isso, foi necessário a invenção do laser para que o processo de absorção de dois fótons fosse observado experimentalmente em 1961 por Kaiser e Garret (12). Naquele trabalho, eles confirmaram as previsões teóricas de Göppert-Mayer observando a absorção de um feixe do laser de rubi de comprimento de onda $\lambda = 694,3 \text{ nm}$ por um cristal de fluoreto de cálcio dopado com o íon európio (Eu^{+2}) (12).

2.2.2 Conceitos básicos da absorção de dois fótons

Num processo de absorção de dois fótons o material absorve simultaneamente dois fótons, de tal forma que a energia dos fótons dá a diferencia em energia entre os estados envolvidos na transição. Neste caso, a absorção do material passa a ser descrita por novos termos que só aparecem quando a densidade de fótons por unidade de tempo é extremadamente alta, o que pode ser obtido através da focalização de pulsos ultracurtos. Quando um feixe laser de pulsos ultracurtos é focalizado em uma amostra, processos multifotônicos podem ocorrer na região focal, onde a intensidade atinge valores da ordem de GW/cm^2 . A absorção é então descrita por um termo não linear βI somado ao termo de absorção linear α_0 (2, 43-44). Sendo assim, a absorção total do material passa a ser dada por:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (2.8),$$

em que o coeficiente de absorção de dois fótons β se deriva da parte imaginária da polarização não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$, através de (2, 45):

$$\text{Im}[\chi^{(3)}] = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.9),$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo. Da mesma forma que para o coeficiente de absorção de um fóton, existe uma quantidade definida como seção de choque de absorção de dois fótons, σ_2 . Essa quantidade está relacionada com o coeficiente de absorção de dois fótons β da seguinte forma:

$$\beta = \frac{\sigma_2 N_0}{\hbar \omega} \quad (2.10),$$

sendo N_0 a densidade volumétrica de espécies que podem ser excitados via absorção de dois fótons. Essa seção de choque descreve a probabilidade da transição ocorrer, e é em geral descrita em unidades de $10^{-50} \text{cm}^{-1} \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$ (definido como 1GM em homenagem a Maria Göppert-Mayer (10-11)). Um diagrama de níveis de energia, como mostra a Fig. 2.3, pode ser usado para ilustrar o processo de absorção simultânea de dois fótons.

Figura 2. 3 - Processo de absorção de dois fótons excitando o meio material do estado $|0\rangle$ para o estado $|1\rangle$.

Neste diagrama, $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são os estados reais, fundamental e excitado respectivamente, representados por linhas sólidas. Além desses, existe um nível intermediário virtual $|v\rangle$ que surge da interação do campo com o material, representado por uma linha pontilhada. O eixo de tempo ilustra a possibilidade de que os dois fótons absorvidos estejam atrasados por uma certa quantidade de tempo, ou seja, de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg (46), os fótons podem estar separados por um tempo t' dado por $t' \approx \hbar/2\Delta E$, sendo ΔE a diferença de energia entre o nível virtual e o próximo nível real do material (41). Em outras palavras, o efeito de absorção não precisa ser instantâneo, mas pode ocorrer em um tempo mais curto do que o permitido pelo princípio de incerteza. Fisicamente, este é o tempo de resposta do momento de dipolo eletrônico induzido pelo laser. Outra característica interessante, decorrente desta interpretação é que a diminuição de ΔE leva a um aumento no intervalo de tempo permitido entre absorções sucessivas. Portanto, à medida que a energia de um fóton se aproxima de um estado real, há um aumento na seção de choque de dois fótons. Esse efeito é conhecido como engrandecimento ressonante da absorção não linear (47-48).

Figura 2. 4 - Processo de absorção linear (esquerda) e por dois fótons (direita). O último leva ao confinamento espacial da excitação.

Considerando que um feixe gaussiano está sendo focalizado sobre a amostra, temos que a intensidade varia com o inverso do quadrado da distância ao plano focal no eixo óptico (eixo z). Utilizando a *Lei de Beer* (49), vemos que a taxa com que a intensidade varia é proporcional à intensidade ao quadrado (50):

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I) = -\beta I^2 \quad (2.11),$$

em que é considerado que a irradiação se dá com luz fora do espectro de absorção linear da amostra, ou seja, $\alpha_0 = 0$. Deste modo, a excitação fica confinada ao longo do eixo z como ilustra a Fig. 2.4. É essencial ver que a excitação ficará confinada não só na direção z , mas também no plano xy , uma vez que o feixe é focalizado no volume da amostra. Na Fig. 2.5 é possível observar a fluorescência resultante da absorção de um e de dois fótons para uma solução de fluoresceína. Note que no processo de dois fótons, a fluorescência está restrita ao foco (indicado por uma seta na Fig. 4), onde a intensidade da radiação é máxima.

Figura 2. 5 - Fluorescência resultante de excitações de um e de dois fótons em uma solução de fluoresceína.

2.3 Introdução aos pulsos ultracurtos

Normalmente, se pensa em um laser como uma fonte de luz que emite de forma contínua. Entretanto, alguns tipos de laser emitem apenas em pequenos intervalos de tempo, sendo denominados de lasers pulsados. O pulso é considerado ultracurto quando tem duração inferior a 100 picossegundos. Recentes avanços em materiais e técnicas de processamento levaram a uma revolução na geração de lasers de pulsos ultracurtos. Através dos anos, os pulsos evoluíram da escala de picossegundos (10^{-12}) para pulsos da ordem de poucos femtossegundos (10^{-15}) (51). Atualmente, consegue-se gerar pulsos ultracurtos com tempo da ordem de attossegundos (52).

Nas próximas seções, faremos uma breve descrição geral sobre a geração de pulsos ultracurtos. Discutiremos os principais fundamentos teóricos da técnica de acoplamento de modos (*mode-locking*), fundamental para a geração de pulsos ultracurtos. Abordaremos também algumas propriedades fundamentais de pulsos laser, assim como aspectos sobre a técnica de caracterização de pulsos ultracurtos (autocorrelação).

2.3.1 Pulsos ultracurtos

Um pulso de luz pode ser descrito como um campo elétrico que oscila a uma frequência conhecida, chamada de portadora, cuja amplitude de oscilação varia temporalmente de acordo com uma função moduladora (envoltória), que dá forma ao pulso, como ilustra a Fig. 2.6 (53).

Figura 2. 6 - Campo elétrico de um pulso óptico formado pela portadora (linha azul) e envoltória (linha vermelha).

Por exemplo, no caso de um pulso com uma envoltória Gaussiana, com uma frequência central ω_0 , o campo elétrico é descrito por:

$$E(t) = E_0 \exp\left[-\frac{t^2}{2\tau^2}\right] \exp[-i\omega_0 t] \quad (2.12).$$

De uma forma geral, podemos escrever o campo elétrico de um pulso como:

$$E(t) = \mathcal{A}(t)\exp[-i\omega_0 t] \quad (3.13),$$

em que $\mathcal{A}(t)$ representa a envoltória do pulso (54). Além de sua curta duração temporal, pulsos ultracurtos apresentam uma larga banda espectral, as quais estão relacionadas pela transformada de Fourier. Geralmente os pulsos ultracurtos tem duração inferior a muitos processos atômicos e moleculares, o que permite sua utilização no estudo de tais processos. Laseres com pulsos da ordem de 10 fs estão disponíveis comercialmente e tem estimulado uma ampla variedade de estudos e aplicações.

2.3.2 Acoplamento de Modos (*Mode-locking*)

O objetivo desta seção é fazer uma breve introdução aos princípios teóricos de funcionamento de um laser de femtossegundos, em particular um laser de Titânio-Safira, que opera no regime de *Mode-Locking*, que foi o laser utilizado neste trabalho. Sabe-se, através das propriedades gerais da Transformada de Fourier, que para produzir um pulso de duração Δt é necessário dispor de uma largura espectral $\Delta \nu$. Sendo assim, a primeira condição para obter pulsos ultracurtos é dispor de um meio amplificador cuja curva de ganho tenha uma grande largura espectral (53,55). Neste caso, como a emissão laser pode ocorrer sobre uma grande largura espectral, um grande número de modos longitudinais da cavidade contribuirão para a emissão. Considerando uma cavidade de comprimento L , é possível ter oscilações de modos longitudinais do campo eletromagnético dadas por (56):

$$\nu_m = m \frac{c}{2L} \quad (3.14),$$

em que c é a velocidade da luz, e m é um número inteiro. Quantos e quais destes modos longitudinais realmente oscilam quando o laser está em operação vai depender do tipo de cavidade, dos eventuais elementos de limitação de modos existentes e da largura de banda do meio laser utilizado (57).

Figura 2. 7 - Modos longitudinais da cavidade que cabem dentro da curva de ganho do laser.

Na saída da cavidade laser, o campo será dado pela soma dos campos existentes em cada uma das frequências permitidas, ou seja:

$$E(t) = \sum_m E_m(t) \exp[i(2\pi\nu_m t + \phi_m(t))] \quad (3.15).$$

Se não houver nenhum tipo de controle sobre os modos permitidos, o laser apresentará uma saída instável devido à interferência dos modos oscilantes, já que, tanto $E_m(t)$ como $\phi_m(t)$ podem variar livremente. Para o mecanismo de mode-locking, devemos impor uma situação na qual as fases dos N modos $\phi_m(t)$ se mantenha constante. O número de modos pode ser estimado pela razão entre a largura em frequência da curva de ganho do laser $\Delta\nu_g$ e a separação entre os modos da cavidade $\Delta\nu$ como $N \approx \Delta\nu_g/\Delta\nu$ (Fig. 2.7). Por simplicidade, vamos considerar que estas fases sejam identicamente nulas, enquanto que as amplitudes $E_m(t)$ sejam constantes e iguais a E_0 . Neste caso, o campo resultante na saída pode ser calculado pela soma mostrada na equação (3.15), resultando em:

$$E(t) = E_0 \exp(iN\omega_c t) \left[\frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right] \quad (3.16),$$

na qual $\omega_c = 2\pi c/2L$ é a frequência característica da cavidade. Como a intensidade é proporcional a $|E(t)|^2 = EE^*$, tem-se:

$$I(t) = I_0 \left[\frac{\sin\left(\frac{N\omega_c t}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\omega_c t}{2}\right)} \right]^2 \quad (3.17).$$

O que corresponde a um pulso com duração T_p dada aproximadamente por:

$$T_p = \frac{T_c}{N} \quad (3.18),$$

sendo $T_c = 1/\nu_c$. Desta forma, ao acoplarmos os N modos da cavidade, temos a formação de um trem de pulsos, cada qual com duração $1/N$ do tempo de separação entre os pulsos. Portanto, quanto maior o número de modos permitidos pela cavidade, menor será a duração do pulso. Assim, para obter pulsos ainda mais curtos numa mesma cavidade, é necessário um meio ativo com maior largura espectral, pois neste caso é possível o acoplamento de um número maior de modos longitudinais permitidos na cavidade.

A Fig. 2.7 mostra a emissão laser no caso de se ter 2, 5 e 10 modos acoplados (a-c). Na Fig. 2.7d mostramos o caso para 10 modos desacoplados. Note que quanto mais modos são acoplados (travados), mais curtos são os pulsos emitidos. No caso de 10 modos com fases não acoplados, o laser irá emitir de forma aleatória (regime contínuo).

Figura 2. 8 - Emissão de um laser em função do número de modos acoplados (a-c) em comparação com o caso onde os modos não são acoplados (d).

2.3.3 Medição de pulsos ultracurtos

A geração e utilização de pulsos de luz ultracurtos levam a necessidade de sua caracterização. A medida da duração de pulsos luminosos com duração menor do que 1ps não é um problema trivial. Não há detectores capazes de acompanhar em tempo real este tipo de sinal, tampouco osciloscópios com a largura de banda adequada. Por isso, as medições desses pulsos ultracurtos são frequentemente feitas de forma indireta, usando-se técnicas de autocorrelação por geração de segundo harmônico (58).

Nestas técnicas, o pulso a ser medido é dividido em um divisor de feixe, tal como em um interferômetro, sendo as duas réplicas sobrepostas em um cristal não linear que gera um sinal resultante da interação dos dois pulsos. A Fig. 2.8 ilustra a técnica de autocorrelação por segundo harmônico (59-60), também chamada autocorrelação de intensidade. Nesta técnica, a intensidade do segundo harmônico gerado pela interação dos dois pulsos no cristal não linear

é captada em função do atraso, τ , de um pulso em relação ao outro. Este atraso é gerado por um estágio de translação acoplado a um dos braços do autocorrelator.

Figura 2. 9 - Montagem experimental da autocorrelação por segundo harmônico.

A forma do sinal obtido depende do perfil temporal do pulso de entrada. No caso de pulsos com perfil temporal de intensidade gaussiano, o sinal da autocorrelação de intensidade também será gaussiano com o atraso τ entre os pulsos. Uma característica sempre presente no sinal de autocorrelação é que este é máximo para $\tau = 0$ entre os pulsos, ou seja, quando os dois pulsos estão sobrepostos no tempo ao incidir no cristal não linear, e nulo quando não há mais superposição temporal entre os pulsos.

Pode-se demonstrar que a largura do sinal gerado em função do atraso está diretamente relacionada com a largura temporal do pulso desconhecido (61). Assumindo um perfil temporal Gaussiano para o pulso, a largura da autocorrelação de intensidade é maior que a largura do perfil de intensidade do pulso por um fator de $\sqrt{2}$. Este fator multiplicativo, que depende do formato considerado para o pulso, é chamado fator de deconvolução. No caso de pulsos do tipo secante hiperbólica ao quadrado ($(sech)^2$), esse fator vale 1,54. Sendo assim, considerando uma dada função para o pulso, sua duração temporal pode ser determinada utilizando a autocorrelação de intensidade.

É importante mencionar que a fase de um pulso ultracurto não pode ser medida utilizando-se a técnica usual de autocorrelação de intensidade (61). Desta maneira, torna-se necessário outro processo para caracterizar totalmente o pulso ultracurto, ou seja, determinar suas intensidades e fases espectral e temporal (61).

3 Técnicas experimentais

Neste capítulo, serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Começamos descrevendo a técnica de fotopolimerização por absorção de dois fótons, na qual detalharemos seus principais componentes. Apresentamos também os monômeros, fotoiniciador e ZnO, que é a substância dopante nas microestruturas fabricadas. Descrevemos ainda o procedimento de preparação da resina dopada e o processo de fabricação das microestruturas. Finalmente, fazemos uma breve introdução das técnicas utilizadas para a caracterização das microestruturas fabricadas.

3.1 Microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons

O recente desenvolvimento de lasers com pulsos ultracurtos, da ordem de femtossegundos, abriu uma grande variedade de novas aplicações. Uma destas aplicações é a técnica de fotopolimerização via absorção de dois fótons, a qual pode ser aplicada para gerar microestruturas tridimensionais (3D). Nesta técnica, um feixe laser pulsado (femtossegundos) é focalizado, através de lentes de microscópio, no volume da resina polimérica (monômeros) contendo um fotoiniciador (composto orgânico responsável por iniciar o processo de fotopolimerização), como ilustra a Fig. 3.1.

Esta técnica tem atraído grande atenção, principalmente, por duas razões: (i) apresenta alta penetrabilidade óptica uma vez que se utiliza luz fora da região absorciva da amostra, o que aumenta a penetrabilidade da radiação e permite o uso de maiores concentrações de fotoiniciador e menor intensidade do laser (36). (ii) não há limitações topológicas à forma das microestruturas tridimensionais fabricadas, possibilitando ainda estruturar componentes com partes móveis.

Figura 3. 1 - Esquema simplificado do processo de microfabricação.

Outro aspecto importante, relativo à técnica de fotopolimerização por dois fótons, que vale ressaltar é a possibilidade de fabricação de estruturas com resolução abaixo do limite de difração, devido tanto à existência de um limiar de fotopolimerização quanto à dependência quadrática do processo de absorção de dois fótons com a intensidade. A utilização de objetivas de microscópio impõe um limite físico ao tamanho da cintura do feixe (limite de difração). Porém, o limite de difração não impede que *voxels* (elementos volumétricos tridimensionais) menores que este limite possam ser polimerizados, graças a dependência quadrática da fotopolimerização com a intensidade, bem como a presença da intensidade limiar para a polimerização, que permitem que o tamanho da região fotopolimerizada seja menor que o próprio tamanho da região focal.

A Fig. 3.2 ilustra este fato, apresentando a distribuição de intensidade de luz para três níveis de intensidades diferentes. Nesta figura, as curvas A, B e C denotam, respectivamente, intensidades menor, igual e maior que o limiar de polimerização para absorção de dois fótons (linha pontilhada). Para a curva C, a intensidade permite a obtenção de um voxel com resolução abaixo do limite de difração, uma vez que apenas a região central do perfil transversal terá intensidade suficiente para induzir a polimerização (35).

Figura 3.2 - As curvas A, B e C denotam, respectivamente, intensidades menor, igual e maior que o limiar de polimerização por absorção de dois fótons (linha pontilhada). A curva C mostra uma intensidade que permite a obtenção de voxel com resolução abaixo do limite.

Na Fig. 3.3, ilustramos o esquema do sistema experimental de fotopolimerização via absorção de dois fótons que foi utilizado neste trabalho para a microfabricação das estruturas. Este sistema é constituído por um oscilador laser de Ti:safira (780 nm, 72 fs e taxa de repetição de 82 MHz), operando em modo pulsado (*mode-locking*), e um laser de bombeio (Verdi 5W – *Coherent* – 532 nm). Um par de espelhos, acoplados a motores galvanométricos, tem o objetivo de mover o feixe laser no plano *xy*, fazendo assim com que o feixe percorra a amostra, com uma velocidade de aproximadamente $20 \mu\text{m/s}$, permitindo o controle sobre as regiões que serão polimerizadas. Um estágio de translação, acionado por um motor de passos (*Thorlabs*), movimenta a amostra na direção *z*, perpendicular ao feixe de excitação. Todo o sistema é automatizado e controlado por computador.

Figura 3. 3 - Aparato experimental utilizado no processo de fotopolimerização via absorção de dois fótons.

A polimerização pode ser observada em tempo real através de uma câmera CCD acoplada ao aparato experimental. A fonte de iluminação (LED) possui intensidade ajustável e é direcionada em sentido oposto à propagação do laser. Cabe ressaltar que o LED utilizado na iluminação emite em torno de 650 nm e apresenta uma potência extremamente baixa, de forma que ele não induz a excitação do fotoiniciador.

Figura 3. 4 - (a) Detalhe interno do aparato experimental, (b) sistema geral do aparato experimental.

Em geral, o sistema de iluminação fica a maior parte do tempo desligado, sendo utilizado basicamente durante o alinhamento da amostra. Essa luz incide sobre um divisor de feixe, localizado depois da objetiva, e é desviada para a câmera CCD, onde a fotopolimerização pode ser monitorada em tempo real devido à diferença de índices de refração entre a resina não polimerizada e o polímero final. Na Fig. 3.4, apresentamos fotos do sistema utilizado neste trabalho.

3.1.1 Oscilador laser Ti:Safira

A seguir descreveremos o oscilador laser de Ti:Safira, o qual foi utilizado neste trabalho. Esse laser pode operar tanto em modo contínuo (cw) quanto em modo pulsado (*mode-locking*). O sistema utiliza como bombeio um laser cw Verdi (5W - Coherent) que opera em 532 nm. A Fig. 3.5 esquematiza a cavidade do sistema laser utilizada. Este sistema laser fornece pulsos ultracurtos sintonizáveis em torno de 790 nm, com largura de banda espectral à meia altura de aproximadamente 50 nm e com uma potência média de saída na ordem de 400 mW. O oscilador laser de Ti:Safira opera a uma taxa de repetição de 82 MHz, com pulsos de duração em torno de 72 fs.

Figura 3. 5 - Cavidade do oscilador laser Ti: Safira.

Neste laser, o processo de acoplamento de modos, responsável pela geração de pulsos ultracurtos, é denominado de *Kerr-lens-modelocking*, ou KLM. A ideia básica é que as perdas da cavidade são minimizadas quando a intensidade do pulso é maximizada, e o efeito KLM se torna mais intenso. Na Fig. 3.6, mostramos uma foto do laser de bombeio e do oscilador de Ti:safira, utilizado na microfabricação via polimerização por absorção de dois fótons.

Figura 3. 6 - Laser de bombeio e oscilador de Ti:Safira.

Tanto a potência média fornecida quanto o espectro de emissão podem ser modificados conforme o alinhamento da cavidade, sendo que, em princípio, eles são ajustados de acordo com a necessidade dos experimentos. Por exemplo, para um dado alinhamento da cavidade, observamos emissão laser com potência média de 420 mW na condição de *mode-locking*. Na Fig. 3.7, mostramos o espectro de emissão do sistema na condição de *mode-locking*.

Figura 3. 7 - Espectro do oscilador laser Ti:safira operando em modo pulsado.

Esse laser é capaz de gerar pulsos com largura a meia altura do perfil espectral de aproximadamente 50 nm. A caracterização temporal do pulso foi feita utilizando um sistema de autocorrelação via geração de segundo harmônico (*pulse-Scout*), o qual permite medir pulsos com duração temporal de 20 fs a 3.5 ps. Este autocorrelator fornece os traços de autocorrelação (62) através de uma interface codificada em *LabView*.

Considerando a largura espectral do pulso (Fig. 3.7), é possível obter pulsos com duração temporal de até 15 fs, de acordo com o limite imposto pela transformada de Fourier. Na Fig. 3.8 é apresentado o traço de autocorrelação do pulso laser, através do qual, considerando um pulso com perfil gaussiano, determina-se um pulso de 72 fs (pulso com *chirp* devido a dispersão).

Figura 3. 8 - Traço de autocorrelação do pulso.

Além disso, medimos também a taxa de repetição do oscilador laser. Para esta medida, utilizamos um fotodetector rápido (tempo de resposta de 1 ns) e um osciloscópio digital de 200 MHz. Na Fig. 3.9, é mostrada uma sequência de pulsos produzidos pelo sistema laser e detectados pelo fotodetector.

A partir do resultado apresentado na Fig. 3.9, podemos calcular a taxa de repetição do sistema, que é numericamente igual ao inverso da separação temporal entre os picos dos pulsos, o que nos dá aproximadamente 85 MHz. A largura temporal do pico observado na Fig. 3.7 é devida a resposta eletrônica intrínseca do fotodetector rápido e osciloscópio (~1ns).

Figura 3. 9 - Sequência de pulsos produzidos pelo oscilador de Ti:Safira.

3.1.2 Espelhos e estágio de translação

Para fazer o controle dos espelhos acoplados aos motores galvanométricos, nós utilizamos uma placa de aquisição da *National Instruments*, programada através da plataforma *LabVIEW*. Cada um dos espelhos é movido de forma independente e em direções perpendiculares (x e y). O movimento destes espelhos direciona o feixe laser antes que este incida sobre a objetiva, sendo esse movimento limitado para não existir uma deflexão muito grande, o que faria com que o feixe incidisse fora da entrada da objetiva, interrompendo o processo de fabricação. Para mover a amostra na direção z, com o objetivo de dar a terceira dimensão para o processo de fabricação, utilizamos um estágio de translação, que é movido através de um motor de passo. Durante a movimentação da amostra, um obturador de feixe (*shutter*) pode ser acionado, evitando que a polimerização ocorra em regiões não desejadas.

3.1.3 Objetivas de microscópio

A lente objetiva é a responsável pela focalização do feixe na resina e, portanto, é um dos fatores que determinam a resolução espacial e a qualidade final das microestruturas fabricadas. Saber algumas especificações destas objetivas são extremamente importantes, tais como a abertura numérica, distância de trabalho, profundidade de campo, entre outras.

A abertura numérica é uma grandeza que quantifica a quantidade de luz que é efetivamente acoplada na objetiva, sendo dada por (63-65):

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

na qual n representa o índice de refração do meio, e θ é o ângulo de abertura da lente. A Fig. 3.10 ilustra algumas objetivas com diferentes aberturas numéricas. Observe que quanto maior é a abertura numérica, mais luz ela é capaz de captar.

Figura 3. 10 - Ilustrações de lentes objetivas com diferentes aberturas numéricas.

Quando consideramos a resolução de uma objetiva, em geral, estamos nos referindo à resolução lateral, no plano perpendicular ao eixo de propagação da luz(63,65). Porém, outro aspecto importante é o poder de resolução axial da objetiva, mais conhecido como

profundidade de campo. A Fig. 3.11 mostra um exemplo de diferentes aberturas numéricas e diferentes profundidades de campo.

Figura 3. 11 - Diferentes aberturas numéricas e profundidades de campo.

A profundidade de campo é a espessura, no plano do objeto, que continua com sua imagem resolvida, ou seja, a distância entre o plano mais próximo do objeto que está em foco até o plano mais distante que está simultaneamente em foco. Por outro lado, a profundidade de foco é a distância na qual o plano da imagem pode ser movido e ainda assim manter a imagem em foco. A profundidade de campo (resolução axial), assim como a resolução lateral, é determinada apenas pela abertura numérica. A profundidade de foco é determinada pela NA e pela magnificação da objetiva. Sistemas com grandes aberturas numéricas têm menor profundidade de campo.

As objetivas utilizadas nesse trabalho são desenhadas com pequenas distâncias de trabalho, que é definida como a distância entre a parte frontal da lente e a superfície do objeto. Objetivas com distâncias de trabalho longas são desejáveis em uma série de aplicações. Em nosso caso, objetivas com longas distâncias de trabalho seriam úteis para evitar choques acidentais entre a lente e a lamínula, já que durante o processo de fabricação a amostra move-se na direção z aproximando-se e/ou afastando-se da objetiva.

A qualidade da estrutura produzida através da microfabricação por absorção de dois fótons é limitada pela objetiva utilizada, a qual determina, entre outros fatores, o tamanho mínimo do elemento de volume polimerizado. É a sobreposição destes elementos de volume

que, ao final do processo, produz a estrutura com o formato desejado. O tamanho dos elementos de volume está diretamente relacionado com o tamanho da região focal que pode ser alcançada pelo sistema, dado pelo limite de difração, por sua vez, dependente da objetiva e do comprimento de onda da excitação. As especificações das objetivas utilizadas, como aumento, abertura numérica e distâncias de trabalho estão apresentadas na Tabela 3.1. Podemos observar na Tabela 1 que, em geral, quanto maior a abertura numérica da objetiva menor é a sua distância de trabalho.

Tabela 3. 1 - Abertura numérica e distância de trabalho das objetivas utilizadas.

Aumento	Abertura Numérica	Distancia de trabalho (mm)
10X	0,25	6
60X	0,85	1

As objetivas utilizadas em nosso sistema são usadas para transmitir e focalizar luz visível procedentes de fontes ordinárias em microscópios. Em nosso aparato experimental, usamos essas lentes para focalizar um feixe laser de pulsos ultracurtos. Portanto, é importante verificar a transmitância destes elementos ópticos, com o objetivo de calcular qual é a potência luminosa que realmente chega à amostra. Para obter a transmitância das objetivas, nós usamos um laser de *Argônio* operando em 514,5 nm. Medimos a potência antes e imediatamente após as objetivas. As objetivas de abertura numérica de 0,25 e 0,85 apresentam transmitância de 93% e 45%, respectivamente. A Tabela 3.2 destaca estes resultados.

Tabela 3. 2 - Transmitância das objetivas utilizadas.

NA da Objetiva	Transmitância (%)
0,25	93
0,85	45

3.1.4 Preparação e posicionamento da amostra no sistema de microfabricação

Para preparar as amostras que serão fotopolimerizadas, inicialmente precisamos preparar o substrato onde as microestruturas permanecem fixadas após a polimerização (substrato base). Para fazer este substrato, cortamos uma lâmina de microscópio convencional em pequenos pedaços, com uma área útil de aproximadamente 1 cm^2 . Posteriormente, limpamos esse substrato com etanol puro e secamos com papel macio. Além disso, passamos sobre o substrato um leve jato de nitrogênio, para remover impurezas. Em seguida, o substrato base é posicionado sobre uma lâmina de microscópio, sendo fixo com fitas adesivas. Essas fitas adesivas são colocadas nas extremidades do substrato, funcionando também como espaçadores, ou seja, a espessura dessas fitas determina o limite superior das microestruturas a serem fabricadas. Depois de posicionar o substrato base na lâmina, colocamos a resina polimérica sobre o substrato base, o qual é coberto com uma lamínula de vidro fixada com fitas adesivas. Na Fig. 3.12 mostramos um esquema da amostra preparada.

Figura 3. 12 - Amostra preparada para fotopolimerização.

Devido às curtas distâncias de trabalho das objetivas, as amostras que serão fotopolimerizadas devem ser colocadas com a lamínula voltada para abaixo, como ilustra a

Fig. 3.13. Dessa forma, o feixe precisa atravessar apenas a lamínula, possibilitando uma maior liberdade de fabricação no eixo z. Um aspecto importante a ser ressaltado é que o ajuste do foco da objetiva na amostra deve coincidir com a superfície do substrato base. Isso é necessário para que quando se inicie a polimerização ela ocorra diretamente no substrato base, deixando a estrutura produzida aderida ao mesmo.

Figura 3. 13 - Amostra preparada para fotopolimerização.

3.1.5 Resinas poliméricas e fotoiniciador

Em nosso trabalho usamos uma combinação de resinas que apresentam boas propriedades estruturais (9). Estas resinas são *etoxilated(6)trimethylolpropane triacrylate* (SR-499) e *tris(2-hydroxy ethyl)isocyanurate triacrylate* (SR-368), ambas disponíveis comercialmente pela empresa *Sartomer*. A Fig. 3.14 ilustra a estrutura molecular dos monômeros utilizados no preparo das resinas. As microestruturas fabricadas devem ser rígidas o suficiente para manter sua geometria tridimensional, mesmo depois do processo de lavagem para a remoção do material não polimerizado.

Figura 3. 14 - Monômeros SR-368 e SR-499.

A estrutura cíclica (anel aromático) do monômero SR-368 fornece rigidez ao polímero, enquanto os grupos etoxilados no monômero SR-499 diminuem o encolhimento que ocorre durante o processo de polimerização, preservando a estrutura da microestrutura produzida, evitando assim, que o material se torne quebradiço (66). Como fotoiniciador, utilizamos o *2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenil phosphine oxide* (35-36), vendido comercialmente como “Lucirin TPO-L”. A Fig. 3.15 ilustra a estrutura molecular do fotoiniciador utilizado.

Figura 3. 15 - Fórmula estrutural do Lucirin TPO-L.

O fotoiniciador cumpre a função crítica de iniciar a reação de polimerização. Existem dois mecanismos diferentes através dos quais o fotoiniciador pode desencadear a reação de polimerização ao ser excitado: por radicais livres e catiônicas (67). O fotoiniciador Lucirin TPO-L desencadeia a polimerização por radicais livres (37). Na polimerização por radicais livres, os fotoiniciadores são divididos em dois grupos principais, de acordo com o mecanismo de formação dos radicais: Tipo I – quando os fotoiniciadores sofrem reação *unimolecular* e Tipo II – quando os fotoiniciadores sofrem uma reação *bimolecular* com um co-iniciador para criar radicais. Nesses iniciadores, uma ligação se quebra *homoliticamente*, depois da excitação, para formar dois radicais onde pelo menos um destes irá iniciar a reação de polimerização (10). As reações são apresentadas na Fig. 3.16:

Figura 3. 16 - Reação de criação de radicais livres, Tipo I e Tipo II.

O Lucirin TPO-L é um fotoiniciador do Tipo I. O radical *fosfinoil* tem uma estrutura tetraédrica com um único elétron no átomo de fósforo. Este radical inicia polimerização de forma eficiente e com pouca limitação espacial. As principais etapas de uma reação de polimerização radicalar são (68): *iniciação*, *propagação* e *terminação*. A iniciação ocorre quando os fotoiniciadores se quebram em partes devido à excitação por luz, e essas partes reagem com monômeros das vizinhanças gerando centros ativos (radicais formados a partir de monômeros). Na fase de propagação, o centro ativo se combina com novos monômeros ainda não reagidos aumentando o tamanho da cadeia. A cada monômero recombinado ou adicionado à cadeia polimérica, cria-se um novo centro ativo, promovendo assim, o crescimento da cadeia. Na última etapa da polimerização radicalar, a terminação, os centros ativos das cadeias não conseguem mais reagir com outros centros ativos.

3.1.6 Nanofios de ZnO

O óxido de zinco é um importante semicondutor, classificado como membro do grupo II-IV da tabela periódica. Ele apresenta uma grande energia de *gap* (3.37 eV) além de exibir grande energia de ligação do éxciton (60 meV), a temperatura ambiente. O éxciton é uma quase-partícula formada por um estado de energia ligado entre um elétron no fundo da banda de condução e um buraco na banda de valência (62).

Figura 3. 17 - Bandas de emissão de um cristal de ZnO.

Na Fig. 3.17 apresentamos a emissão do cristal de ZnO, obtido com excitação multifotônica em 800 nm. Como pode-se observar, o ZnO apresenta duas bandas de emissão bem distintas; uma em torno de 400 nm atribuída ao éxciton e outra em torno de 550 nm relacionada a emissão de defeitos da matriz. A emissão da banda de defeitos do ZnO tem sua origem ainda não bem entendida e tem sido objeto de muitas interpretações como, por exemplo, vacâncias de oxigênios (69), transições dos interstícios do Zn para vacâncias do O (70), etc.

A diferença de electronegatividade entre os átomos de zinco e oxigênio produz um alto grau de ionização em sua ligação, tornando o ZnO um dos materiais mais iônicos (71). Essa propriedade causa uma repulsão considerável entre suas nuvens de carga, fazendo com que sua estrutura cristalina mais estável seja a hexagonal tipo Wursita. Nessa estrutura, os átomos se encontram suficientemente ajustados para compensar suas repulsões. Cada átomo de Zn se encontra cercado por um tetraedro de 4 átomos de oxigênio e vice-versa. Na Fig. 3.18, apresentamos a estrutura de tipo Wursita do ZnO. Os valores dos parâmetros de rede para o ZnO, em condições normais de pressão e temperatura, são $a = 3.253\text{\AA}$ e $c = 5.213\text{\AA}$ (71).

Figura 3. 18 - Estrutura cristalina de um cristal de ZnO.

O ZnO vem sendo estudado devido ao interesse no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e fotônicos na região da azul-UV, e apresenta vantagens relevantes como não-toxicidade e baixo custo. Ele é encontrado na forma de um pó branco e classifica-se no grupo dos óxidos anfóteros, por ser solúvel em ácidos e bases, não sendo solúvel em água ou álcool. Nanoestruturas de ZnO unidimensionais com morfologias bem definidas, como nanoanéis, nanofios, nanobastões, nanoesferas, nanotubos (72), tem atraído um grande número de cientistas nos últimos anos, devido às suas interessantes propriedades e um vasto campo de aplicações. Estas nanoestruturas têm sido estudadas como candidatas para aplicações optoeletrônicas em nanoescalas. Suas propriedades ópticas são intensamente pesquisadas para

aplicações em cristais fotônicos, diodos emissores de luz, fotodetectores, células solares, etc (72).

Neste trabalho, nós utilizamos nanofios de ZnO, os quais foram sintetizados através do método solvo-térmico (72). De forma geral, o método consiste na dissolução de um precursor metálico em um solvente orgânico (ex: álcool benzílico anidro). Posteriormente, a mistura é solvothermalizada na temperatura e tempo de interesse. Nestas condições, a hidroxila presente no solvente (ex: álcool) liga-se parcialmente ao íon metálico, iniciando uma reação de policondensação na qual o grupo orgânico é participante. O impedimento estérico pelo o maior volume do grupo orgânico age controlando a formação das nanopartículas (73).

Os nanofios de ZnO foram fornecidos pelo Prof. Tobias Voss da Universidade de Bremen (Alemanha). Esses nanofios foram usados para dopar as resinas poliméricas, como será explicado na próxima seção. Na Fig. 3.19, mostramos uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de aglomerados de nanofios de ZnO.

Figura 3. 19 - MEV de um aglomerado de nanofios de ZnO utilizados neste trabalho.

3.1.7 Preparação da resina dopada com nanofios de ZnO

Neste trabalho, como já mencionamos anteriormente, utilizamos para a preparação da resina os monômeros SR-368 e SR-499, mantendo uma proporção de 50-50%. O fotoiniciador Lucirin TPO-L foi adicionado aos monômeros numa proporção de aproximadamente 3% em peso. Os componentes são misturados utilizando um misturador magnético por aproximadamente 1 hora em um becker (a fim de assegurar total mistura dos componentes). Este procedimento é feito na ausência total de luz. Para facilitar a homogeneização da solução, a mesma é mantida a uma temperatura de aproximadamente 50°C durante o processo, visto que em temperatura ambiente o monômero SR-368 é bastante viscoso. Na Fig. 3.20 é apresentado o espectro de absorção do filme preparado com a resina pura (sem nanofios de ZnO). Como nosso objetivo é fazer microestruturas dopadas, adicionamos os nanofios de ZnO à resina mantida a 50°C. Essa nova mistura é mantida em agitação por aproximadamente 1 hora. A concentração dos nanofios junto à resina pode variar de 0,5-5% em massa.

Figura 3. 20 - Espectro de absorção normalizado de um filme produzido a partir da resina.

3.1.8 Metodologia para fabricação das microestruturas dopada com nanofios de ZnO

Depois de obter a mistura da resina com os nanofios de ZnO, esta foi colocada no substrato base, como descrito na seção 3.1.4. A Fig. 3.21 ilustra simplificada, os passos mais importantes do processo de fabricação das microestruturas.

Figura 3. 21 - Metodologia para fabricação de microestruturas dopadas com nanofios de ZnO.

Inicialmente, alguns ajustes ao sistema experimental são feitos, tais como o alinhamento do feixe laser. Em seguida, ajustamos o foco da objetiva no substrato base e escolhemos qual estrutura será fotopolimerizada, que em nosso trabalho tem a forma de um cubo. Após isso, o processo de microfabricação pode ser iniciado (Fig. 3.21 i). A programação para confecção das microestruturas foi feita utilizando a plataforma *LabVIEW* (59, 60). Em geral, o programa apresenta rotinas sequenciais que controlam os motores galvanométricos, responsáveis pelo movimento dos espelhos e, conseqüentemente, do movimento do feixe na amostra. O estágio de translação em z, a abertura e fechamento do obturador também são controlados pelo mesmo programa. Por exemplo, para produzir uma estrutura cúbica, a base dessa estrutura é produzida fotopolimerizando algumas linhas paralelas, até obtermos o tamanho desejado. Vencida essa etapa, basta deslocar a amostra no eixo z, reposicionar o feixe (também com auxílio do *software*) e repetir o procedimento anterior.

Após fabricarmos a primeira estrutura, o posicionamento da amostra para fabricar as estruturas seguintes é feito manualmente, utilizando dois micrômetros acoplados no suporte da amostra. Esse novo posicionamento é feito com o obturador fechado, com intuito de evitar

uma polimerização indevida na amostra. Produzida a quantidade desejada de estruturas, desligamos o laser (Fig. 3.21 ii) e retiramos a amostra do aparato experimental. O substrato contendo as estruturas fabricadas é então imerso em uma placa de Petri contendo etanol para remover a resina não fotopolimerizada (Fig. 3.21 iii). As estruturas ficam, em geral, de 10 a 20 minutos nesse banho de etanol. Após esse período, retiramos as microestruturas da placa de Petri e deixamos secar em temperatura ambiente para que os resíduos do álcool que ficam sobre o substrato base evaporem. Finalizada essas etapas, dizemos que a fabricação das microestruturas está concluída (Fig. 3.21 iv).

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Após a produção das microestruturas, é necessário analisar sua integridade estrutural e morfologia. As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a microscopia óptica e eletrônica. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é determinado pelo limite de difração do comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de cerca de 2000 vezes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) se apresenta, portanto, como uma técnica complementar, pois permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia óptica.

O MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes). No MEV, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações sobre a amostra, como topografia da superfície, composição, cristalografia, etc. (74, 75).

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações

da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O MEV tem seu potencial ainda mais aumentado com a adaptação, na câmara da amostra, de detectores de raios-X, o que permite a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX, *Energy dispersive x-ray detector*). Dentre as vantagens do sistema EDX, destacam-se os perfis e mapas químicos. O perfil químico determina a variação da composição, já o mapa químico quantifica a composição de uma área da amostra exposta ao feixe de elétrons.

Neste trabalho, para caracterizar nossas microestruturas, utilizamos um Microscópio MEV da marca Jeol (Modelo: JSM6510) equipado com EDS (thermoscientific, modelo: 6742). Estas medidas foram realizadas nos laboratórios da Embrapa Instrumentação (São Carlos – SP), com a participação do Dr. Daniel S. Correa.

3.2.2 Raios X

Uma das técnicas mais importantes para a determinação das estruturas cristalinas, incluindo a geometria e constantes de rede, é a difração de raios X. Tal como acontece com os outros tipos de radiação eletromagnética, a interação dos raios X com os elétrons da matéria leva a um espalhamento. Quando os raios X são espalhados pela estrutura cristalina do material, estes podem sofrer interferências (construtivas ou destrutivas). Como as distâncias entre os centros de espalhamento são da mesma ordem de grandeza que comprimento de onda da radiação, temos como resultado a difração dos raios-X (49, 76).

Em 1912, Von Laue propôs que os planos cristalinos deveriam ter espaçamento suficientemente pequeno para permitir a difração dos raios X (77). Essa idéia foi rapidamente confirmada. Em 1913, Sirs Willian Bragg e seu filho W. L. Bragg chegaram à interpretação quantitativa do fenômeno de difração de raios X. Eles imaginaram que a radiação era refletida especularmente por planos atômicos, como mostrado na Fig. 3.22.

A condição para que haja um pico de difração é dada por

$$(3.1),$$

sendo θ o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano de átomos, e λ o comprimento de onda da radiação e m é um inteiro.

Figura 3. 22 - Reflexão de um feixe de raios-X por planos de um cristal, tal como imaginado por Bragg. O feixe incidente faz um ângulo θ com a superfície do plano.

Em um experimento de difração simples, a amostra é girada em relação à direção do feixe incidente, e o ângulo θ é varrido até que a equação (3.1) seja satisfeita. Os picos no espectro são então indexados de acordo com o conjunto de planos que os geram, e as distâncias interplanares. (parâmetros de rede), etc.. podem ser obtidos(78, 79).

Neste trabalho, utilizamos um equipamento de raio-X da marca Shimadzu (Modelo XRD-6000). Este equipamento opera com 30 kV (30mA) e ângulo 2θ entre 3° e 73° (varredura de 0.01°). Estas mediadas foram realizadas nos laboratórios da Embrapa Instrumentação em São Carlos, com a participação do Dr. Daniel S. Correa.

3.2.3 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal (1923)(80) e descoberto experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1928) (81), que ganhou o prêmio Nobel por este feito em 1930. O efeito logo despertou interesse entre os físicos, que procuraram explicar seu mecanismo. Porém, foi somente com o advento do laser, em (1960), que a técnica teve impulso e começou a ser largamente utilizada (80). A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica de alta resolução, que fornece informações químicas e estruturais de vários tipos de materiais (80, 81). A espectroscopia Raman consiste no espalhamento inelástico de luz pela matéria quando irradiada por luz monocromática. O espalhamento Raman é muito fraco, muitas ordens de grandeza ($10^5 - 10^7$) menos intenso do que o feixe incidente, e tem frequências $(\nu_0 \mp \nu_m)$, onde (ν_m) é a frequência vibracional da molécula. Os termos $(\nu_0 - \nu_m)$, e $(\nu_0 + \nu_m)$ são chamados de linhas de Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Portanto, na espectroscopia Raman se mede a frequência vibracional (ν_m) como um deslocamento da frequência do feixe incidente (ν_0) (81).

A Fig. 3.23 representa o espectro Raman obtido pela iluminação de uma amostra de tetracloreto de carbono (CCl_4) com um feixe de laser de argônio operando em 488 nm (ou 20492 cm^{-1}).

Figura 3. 23 - Resposta Espectro Raman do (CCl_4) excitado com $\lambda_0=488 \text{ nm}$. Os índices sobre os picos correspondem ao deslocamento Raman, $\Delta\nu = -\nu_m - \nu_0 \text{ cm}^{-1}$ (83).

Note que os picos Raman são encontrados em ambos os lados do espalhamento Rayleigh, e que o seu respectivo padrão de deslocamentos é idêntico. Isto é, as linhas Stokes e anti-Stokes são encontradas em números de onda simétricos em relação ao pico Rayleigh. Usualmente, as contribuições anti-Stokes são menos intensas que as linhas Stokes correspondentes. Por esta razão, apenas a fração Stokes do espectro é geralmente considerada. Experimentalmente, é notável como a fluorescência pode interferir na observação de deslocamentos Stokes, mas não nos deslocamentos anti-Stokes.

De acordo com a teoria clássica, o espalhamento Raman pode ser explicado como se segue: a intensidade do campo elétrico (E), da onda eletromagnética (feixe laser) oscila com o tempo como.

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.2)$$

Na qual E_0 é a amplitude vibracional e ν_0 é a frequência do laser. Quando o campo elétrico da radiação interage com a nuvem eletrônica de uma ligação química da amostra, é induzido um momento de dipolo P na ligação que é dado por:

$$P = \alpha E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.3),$$

na qual α é uma constante de proporcionalidade chamada de polarizabilidade da ligação. Esta constante é uma medida da deformabilidade da ligação sobre a ação do campo elétrico aplicado (82, 83). É importante notar que para o caso unidimensional, caso em que o campo da radiação incidente e o momento de dipolo no material estão na mesma direção, a polarizabilidade α pode ser dada por um escalar, caso contrário à polarizabilidade é dada pelo tensor:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

sendo α o tensor Raman cuja intensidade depende da simetria do sistema (82). Se considerarmos a frequência da ligação como ν_m , o deslocamento nuclear q é escrito como:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_m t \quad (3.5)$$

na qual q_0 é a amplitude vibracional. Para pequenas amplitudes de vibração, α é uma função linear de q . Assim é possível escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots \quad (3.6)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ é a razão de alteração de α com respeito a alteração em q , avaliados na posição de equilíbrio. Combinando as equações (3.3) com (3.5) e (3.6), obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \vartheta_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\vartheta_0 + \vartheta_m)t\} + \cos\{2\pi(\vartheta_m - \vartheta_0)t\}] \quad (3.7)$$

Concordando com a teoria clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilante que irradia a luz de frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh), enquanto o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequência $(\nu_0 + \nu_m)$ (Anti-Stokes) e $(\nu_0 - \nu_m)$ (Stokes). Se $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ é zero, a vibração não é Raman-ativa. Portanto, um dado modo de vibração só será Raman-ativo se $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ for não nulo (84).

Neste trabalho, para se fazer a caracterização das microestruturas, nós utilizamos um espectrômetro micro Raman Renishaw com laser de excitação em 632.8 nm. O espectrômetro é equipado com um microscópio óptico Leica que permite focalizar o laser em áreas de $1\mu m^2$. Estas mediadas foram realizadas no laboratório do prof. Dr. Carlos José Leopoldo

Constantino, do Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP (FCT-UNESP) em Presidente Prudente.

3.2.4 Microscopia de fluorescência

Um microscópio de fluorescência é um microscópio que é utilizado para examinar amostras com propriedades luminescentes. Esses microscópios tiram proveito desta propriedade, a partir da excitação das amostras com luz de comprimento de onda no ultravioleta (geralmente). Nesse microscópio, a luz de excitação é focalizada na amostra, que passa a fluorescer. Com o uso de espelhos dicróicos a luz de excitação é separada da fluorescência da amostra, permitindo observar claramente sua luminescência. O microscópio utilizado nesse trabalho é da marca *Carl Zeiss*, modelo LSM 700. Na Fig. 3.24, apresentamos uma foto desse equipamento.

Figura 3. 24 - Microscópio Confocal LSM 700 - Carl Zeiss

Esse microscópio possui lentes objetivas de 10×, 20× e 40×. Com auxílio de um *software* dedicado, controlamos os parâmetros de análise. Nesse equipamento, podemos ainda fazer análises de microscopia de transmissão, reflexão e fluorescência confocal. Uma câmera acoplada ao equipamento permite o monitoramento em tempo real das imagens (85).

3.2.5 Micro-fluorescência

O objetivo principal deste trabalho é fabricar microestruturas poliméricas dopadas com nanofios de ZnO para futuras aplicações em microdispositivos. Uma das características essenciais destas microestruturas é sua fluorescência. Desta forma, é fundamental obter uma caracterização óptica das mesmas. Nós coletamos a emissão das microestruturas, excitadas por absorção de um ou dois fótons. Para obter a fluorescência das microestruturas excitadas por um fóton, desenvolvemos um sistema que faz uso de um microscópio óptico acoplado a um Laser de He-Cd (fonte de excitação operando em 325 nm). Através do acoplamento de uma fibra óptica na posição de uma das oculares do microscópio, coletamos a fluorescência da amostra, que é então direcionado a um espectrofotômetro operando na faixa de 350 – 1200 nm. Na Fig. 3.25 é mostrado um esquema do sistema desenvolvido. Como pode ser observado, a excitação é feita lateralmente com uso de espelhos para evitar a absorção da luz em 325 nm pelos componentes ópticos do microscópio.

Figura 3. 25 - Sistema para obter o espectro de fluorescência das microestruturas excitadas por um fóton.

Neste aparato experimental, primeiramente é necessário focalizarmos as microestruturas utilizando a iluminação padrão do microscópio (luz branca). Uma vez feita a focalização, desligamos a iluminação do microscópio e substituímos a ocular pela fibra óptica, acoplada ao espectrofotômetro. Quando ligamos o laser de excitação, as microestruturas exibem seu espectro de fluorescência correspondente, o qual é captado através da fibra óptica. O espectro característico pode ser acompanhado em tempo real, através de um *software* dedicado.

Para coletar a fluorescência das microestruturas excitadas por absorção de dois fótons, desenvolvemos um sistema similar ao anteriormente descrito. Neste caso, porém, a excitação é feita externamente com um laser de Ti:safira amplificado, cujo comprimento de onda é 775 nm, com taxa de repetição é de 1kHz e pulso com duração de 150 fs. Uma vez que a intensidade do sinal fluorescente neste caso é bastante fraca, sua observação através do espectrômetro é inviável. Contudo, acoplamos uma câmera CCD de alta sensibilidade da *National Instruments* (modelo *NII742 SMART CAMERA*) a ocular do microscópio, o que permite a observação da imagem de fluorescência por dois fótons. Na Fig. 3.26 é mostrado um esquema deste sistema experimental.

Figura 3. 26 - Aparato experimental para obter a fluorescência das microestruturas excitadas por dois fótons.

O procedimento para alinhamento e utilização deste sistema é praticamente idêntico ao descrito anteriormente, para o sistema de um fóton. Primeiramente focalizamos as microestruturas, visualizando sua imagem na câmera CCD utilizando a iluminação comum do microscópio. Em seguida, desligamos a iluminação do microscópio e ligamos o laser de femtossegundos. Através da CCD coletamos as imagens de fluorescência das microestruturas, excitadas por absorção de dois fótons, as quais podem ser obtidas em função da intensidade de excitação.

4 Resultados

Neste capítulo, apresentamos os resultados referentes à caracterização das microestruturas contendo nanofios de ZnO, fabricadas pela técnica de fotopolimerização via absorção de dois fótons desenvolvida em nosso laboratório, a qual foi descrita no capítulo anterior. Iniciaremos na primeira seção deste capítulo evidenciando os resultados obtidos para a caracterização estrutural feita nas microestruturas por meio das técnicas de microscopia óptica (transmitância e de fluorescência), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e difração de raios-x. Em seguida, apresentamos medidas de fluorescência das microestruturas, tanto excitadas por absorção linear quanto por absorção de dois fótons.

4.1 Caracterização estrutural

4.1.1 Microscopia óptica de transmitância e fluorescência

A primeira caracterização feita nas microestruturas, depois do processo de fabricação, foi por meio da microscopia óptica de transmitância. Após a lavagem da microestrutura em etanol, que é o último passo do processo da fabricação e que tem como objetivo retirar a resina que não foi polimerizada (veja seção 3.1.8) é necessário verificar com um microscópio óptico se as microestruturas não foram removidas do substrato durante o processo de lavagem. Além disso, a microscopia óptica nos permite fazer algumas observações preliminares de algumas características das amostras como, por exemplo, a homogeneidade na forma das microestruturas fabricadas. Na Fig. 4.1 apresentamos algumas imagens de microscopia óptica de transmitância das microestruturas. Estas imagens mostram um conjunto de microestruturas em forma de paralelepípedos, feitas com uma objetiva de abertura numérica de 0,85.

Figura 4. 1 - Imagem de microscopia óptica de transmitância de microestruturas dopadas com nanofios de ZnO; (a) dopagem de 0,5% e (b) dopagem de 1%.

As microestruturas da Fig. 4.1(a) foram feitas a partir de uma resina contendo 0,5% em massa de nanofios de ZnO. Como se pode observar, as microestruturas ficaram aderidas ao substrato e apresentam boa integridade estrutural e homogeneidade, indicando que a presença dos nanofios de ZnO não interferiu significativamente no processo de fotopolimerização e na aderência das microestruturas ao substrato. As microestruturas da Fig. 4.1(b) foram fabricadas com uma resina contendo 1% de nanofios de ZnO. Neste caso (Fig. 4.1(b)), pode-se observar como uma particularidade a formação de aglomerados (pontos pretos), os quais são constituídos por agregados de nanofios de ZnO, devido a maior quantidade de dopante na resina. Aproveitamos este ponto para mencionar que a maior porcentagem de nanofios de ZnO, na qual conseguimos que as microestruturas ficassem aderidas ao substrato, foi de 5%. Para quantidades de nanofios maiores que essa, embora tenhamos conseguido realizar a fabricação via fotopolimerização por dois fótons as microestruturas não permaneciam aderidas ao substrato após a lavagem. Provavelmente esta menor aderência das microestruturas ao substrato, para altas concentrações de ZnO, deve-se ao grande número de agregados na amostra que diminuem a área de contato entre a microestrutura e o vidro do substrato. Embora nosso objetivo seja produzir microestruturas com dimensões de aproximadamente de $25 \times 15 \mu\text{m}$, estruturas maiores ($165 \times 300 \mu\text{m}$) foram produzidas para facilitar a coleção do sinal de fluorescência das microestruturas. Neste caso, as amostras foram feitas usando uma objetiva com abertura numérica de 0,25. Imagens de microscopia de transmitância destas microestruturas são mostradas na Fig. 4.2, para uma porcentagem de nanofios de ZnO de 5%.

Figura 4. 2 - Imagem de microscopia óptica de transmitância de microestruturas dopadas com nanofios de ZnO, com dopagem de 0,5% de ZnO nanofios

Na Fig. 4.3 mostramos imagens de microscopia de fluorescência de uma microestrutura com 5% de nanofios de ZnO. A amostra foi excitada em 365 nm usando o sistema do microscópio LSM, descrito na seção 3.2.4 (Capítulo 3). Como se pode observar pela Fig. 4.3, a microestrutura apresenta fluorescência, cujo espectro será apresentado posteriormente (seção 4.2).

Figura 4. 3 - Imagens de microscopia óptica de fluorescência de uma microestrutura dopada com 5% de ZnO.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

Para realizar uma melhor caracterização morfológica e estrutural das microestruturas produzidas, foram feitas micrografias utilizando microscopia eletrônico de varredura (MEV). Esta técnica nos possibilitou observar melhor os detalhes das microestruturas produzidas, principalmente referentes à suas tridimensionalidades. Na Fig. 4.4, são mostradas imagens de MEV algumas das microestruturas fabricadas, dopadas com nanofios de ZnO.

As microestruturas apresentadas na Fig. 4.4 (a) e (b) foram fabricadas com 0,5 % em massa de nanofios de ZnO. Podemos ver que as microestruturas mantiveram sua rigidez estrutural e integridade na forma, mesmo depois do processo de lavagem. Este resultado indica que a presença dos nanofios de ZnO não interferiu, substancialmente, no processo de fotopolimerização, desde que as condições adequadas sejam utilizadas, conforme descrito na seção 3.1.8 (Capítulo 3).

De maneira geral, estes resultados indicam que as propriedades morfológicas das microestruturas se mantêm semelhantes frente à mudança da concentração dos nanofios. É interessante mencionar que no caso de microestruturas contendo 5% de ZnO, observa-se a formação de aglomerados de nanofios sob a superfície. Todas essas microestruturas foram fabricadas com uma potência média de 45 mW, usando uma abertura numérica de 0,85. A velocidade de varredura do feixe laser foi de $18\mu\text{m/s}$. Os paralelepípedos feitos com a abertura numérica de 0,85 têm uma altura aproximada de $12\mu\text{m}$, com dimensões laterais de $23\times 15\mu\text{m}$. Estes resultados mostram que a microestruturação de um material orgânico (resina polimérica), que apresenta como dopante um material inorgânico, pode ser obtida utilizando parâmetros adequados no processo de fotopolimerização, bem como utilizando uma faixa conveniente de concentração para o dopante, neste caso nanofios de Zn.

Figura 4. 4 - Imagens de MEV das microestruturas dopadas com nanofios de ZnO; (a) microestruturas com 0,5% de dopagens em uma visão superior. (b) microestruturas com 1% de dopagens em uma visão com ângulo de 30° .

Na Fig. 4.5 mostramos o resultado de EDS obtido para uma microestrutura dopada com 5 % de nanofios de ZnO. Este resultado permite-nos fazer uma análise composicional das microestruturas fabricadas.

Tal caracterização foi feita na superfície superior da microestrutura, como mostra o MEV na Fig. 4.5c. É possível notar quatro picos principais na Fig. 4.5a, os quais correspondem aos elementos químicos C, O, Zn e Au. A presença do carbono deve-se à resina acrílica usada para o processo de microfabricação, enquanto o aparecimento do pico do ouro vem do fato de que as microestruturas são recobertas com um filme deste material para possibilitar a realização das medidas de MEV. Uma vez que a resina é um material isolando, a deposição de ouro na superfície das microestruturas torna-a condutiva, evitando o carregamento da mesma possibilitando assim a obtenção de imagens com melhor qualidade.

Na Fig. 4.5 b apresentamos um mapa de cor, construído a partir do resultado de EDS, com o qual é possível observar a distribuição do Zn na microestrutura. Este resultado confirma a presença do ZnO nas microestruturas fabricadas através da fotopolimerização por absorção de dois fótons, bem como que sua distribuição se dá em toda a microestrutura, muito embora não uniformemente, como pode ser observado pela presença de agregados também na Fig. 4.5b.

Figura 4. 5 - (a) Espectro de EDS, (b) mapa de cor do composto de Zn, (c) MEV da superfície superior da microestrutura dopada com 5% de ZnO (nanowires), na qual as medidas foram feitas.

4.1.3 Espectroscopia Micro-Raman

A espectroscopia via espalhamento Raman foi utilizada neste trabalho com o objetivo de se verificar a presença de nanofios de ZnO nas estruturas, bem como para observar possíveis interações entre a resina polimérica e o ZnO. Na Fig. 4.6 (linha preta), mostramos o

espectro Raman de um filme apenas da resina (sem as nanofios de ZnO). A linha azul na Fig. 4.6 mostra o espectro Raman para o filme da resina contendo os nanofios. Nessa figura, podemos observar que para o caso da resina dopada se observa o aparecimento de um novo pico, localizado em 1062cm^{-1} , o qual é característico dos nanofios de ZnO, conforme mostramos a seguir.

Figura 4. 6 - Espectro Raman de um filme dopado com nanofios de ZnO (linha azul) e sem dopagem (linha preta).

Para comparação, na Fig. 4.7 é apresentado o espectro Raman do pó dos nanofios de ZnO. Como se pode observar, este espectro apresenta dois picos bem intensos localizados em 440cm^{-1} e 1062cm^{-1} e outros de menor intensidade posicionados em 378cm^{-1} e 537cm^{-1} . O ZnO é um semicondutor que apresenta estrutura cristalina do tipo wurtzita (71). De acordo com a teoria de grupos prediz a existência dos seguintes modos ópticos: $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + E_1 + 2E_2$. Os modos A_1 , E_1 e E_2 são Raman ativos, enquanto os modos A_1 e E_1 são também infravermelho ativos e, portanto, possuem frequências longitudinais e transversais ópticas (LO e TO). Os modos com simetria E_2 têm duas frequências; E_2 (alta) que é associada com os átomos de Oxigênio e E_2 (baixa) está associado com a sub-rede do

ZnO (86, 87). Os picos 378 cm^{-1} , 440 cm^{-1} e 537 cm^{-1} são atribuídos, respectivamente, aos $A_1(\text{TO})$, $E_2(\text{alto})$ e $A_1(\text{LO})$ modos respectivamente. Ambos os picos podem ser usados para verificar a presença do ZnO nas microestruturas. Os picos que surgem na região entre aproximadamente 1000 e 1200 cm^{-1} , correspondem a processos de espalhamento multifonon, geralmente relacionados aos modos A_1 e E_2 (71).

Figura 4. 7 - Espectro Raman do pó de nanofios de ZnO.

Na Fig. 4.8, apresentamos o espectro Raman obtido para uma microestrutura com 2% de nanofios de ZnO. Nessa figura, podemos verificar novamente o aparecimento do pico em 1062 cm^{-1} , e com isto a presença do ZnO nas microestruturas. Uma característica muito importante que se verifica nos espectros da resina dopada, tanto para o filme quanto para a microestrutura, é a ausência do pico em 440 cm^{-1} . A supressão desse pico está associado à interação entre o ZnO e a matriz polimérica (88).

Figura 4. 8 - Espectro Raman das microestruturas com dopagem (Vermelha) e sem dopagem (Preta).

Para verificar se o desaparecimento do pico em torno de 440 cm^{-1} , nas resinas dopadas, não se deve a algum processo de fotodegradação do ZnO que ocorre durante a fotopolimerização, foram feitas medidas de difração de raios-x, como mostramos na próxima seção.

Como podemos observar nas Figs. 4.6 e 4.8, o pico Raman em 440 cm^{-1} é suprimido quando os nanofios de ZnO se encontram em uma matriz polimérica, tanto na macro quanto na microestrutura. Esta supressão está associada a uma forte e complexa interação entre o ZnO e a matriz polimérica acrílica, conforme descrito na Ref. (88).

4.1.4 Difração de Raios X

Na Fig. 4.9 é apresentado o padrão de difração de raios-x da amostra de resina polimérica contendo 1% de nanofios de ZnO (curva (a)). Para que o tamanho da amostra fosse condizente com o necessário para a realização deste experimento, estas foram preparadas via fotopolimerização por absorção de um fóton, utilizando uma lâmpada com luz no comprimento de onda de 250nm. A curva (b) da Fig. 4.9 exibe o difratograma do pó de

nanofios de ZnO. Nessa figura, apresentamos também os índices de Miller (entre parênteses), os quais estão associados aos planos cristalinos da estrutura cristalina do ZnO.

Figura 4. 9 - Difração de Raios-X para: (a) amostra de resina polimérica contendo 1% de ZnO e (b) do pó puro de ZnO.

Podemos observar nos difratogramas da Fig. 4.9, que a curva (a) apresenta os mesmos planos cristalinos que a estrutura do ZnO em pó (curva b), na qual a estrutura determinada é da *wurtzita*. Esta apresenta estrutura cristalográfica hexagonal, com parâmetros de rede $a=3.24982 \text{ \AA}$ e $c=5.20661 \text{ \AA}$. Com isso, podemos concluir que nossas amostras apresentam os nanofios de ZnO em sua forma cristalina, ou seja, elas permaneceram com sua estrutura cristalina intactas depois do processo de fotopolimerização.

4.2 Caracterização da emissão das microestruturas

4.2.1 Espectro de Fluorescência das Microestruturas

Para coletar o espectro da fluorescência excitada por um fóton das microestruturas fabricadas, utilizamos o sistema que foi descrito na seção 3.2.4 (excitação 325 nm). Na Fig. 4.10, é mostrado o espectro de fluorescência de uma microestrutura dopada com 5% de nanofios de ZnO (linha preta). Nesta mesma figura, a linha vermelha ilustra o espectro de fluorescência de uma microestrutura sem dopagem, para efeito de comparação. Como podemos observar, a amostra pura (sem ZnO) apresenta duas bandas de emissão em torno de 431 e 508 nm, as quais estão relacionadas tanto a resina quanto ao fotoiniciador.

Figura 4. 10 - Fluorescência de uma microestrutura com nanofios de ZnO (preta) e de uma microestrutura sem dopagem (vermelha).

Observamos ainda, da Fig. 4.10, que o espectro da microestrutura dopada está alargado em relação ao espectro da microestrutura sem dopagem, provavelmente devido à emissão dos nanofios de ZnO. Como se pode observar pela Fig. 4.10, os dois espectros foram normalizados no pico da banda em torno de 431 nm. Subtraindo os espectros da Fig. 4.10, obtemos a emissão, aproximada, apenas dos nanofios de ZnO. Este resultado pode ser visualizado na Fig. 4.11 (linha vermelha). Nessa figura, apresentamos também o espectro de fluorescência do pó de nanofios de ZnO (linha preta). Pode-se observar que há uma boa concordância para a posição central da banda (~ 570 nm) entre os espectros. Deve-se ressaltar que a baixa intensidade de emissão das microestruturas, devido a pequena quantidade de ZnO do que a da amostra em pó, não permite a obtenção de um sinal de melhor qualidade. A banda de emissão em torno de 570 nm, mostrada na Fig. 4.11, está associada aos defeitos do ZnO, geralmente atribuídos a vacâncias de oxigênios (69) e transições dos interstícios do Zn para vacâncias do O (70).

Figura 4. 11 - Fluorescência do pó de nanofios de ZnO (linha preta), e de uma microestrutura contendo nanofios de ZnO (linha vermelha).

Com o objetivo de explorar as propriedades ópticas não lineares das microestruturas fabricadas, foi feita a coleção da emissão excitada por absorção de dois fótons. Para se obter

tal fluorescência, se utilizou o sistema descrito na seção 3.2.4 (excitação em 775 nm, 150 fs e 1 KHz). Na Fig. 4.12, mostramos a imagem de fluorescência, excitada por dois fótons, de uma microestrutura contendo nanofios de ZnO captada com a câmera CCD de alta sensibilidade. Imagens semelhantes às essas foram obtidas para diferentes valores de intensidade de excitação, os quais estiveram na faixa de ordem de grandeza de dezenas de GW/cm^2 (valores típicos necessários para se produzir excitação por dois fótons). As imagens obtidas foram analisadas por meio de um programa de processamento de imagem digital (*Image J*).

Figura 4. 12 - Imagem de uma microestrutura excitada via absorção de dois fótons captada por uma câmera CCD.

A partir da análise das imagens de fluorescência, foi possível obter o valor médio da intensidade da imagem. Na Fig. 4.13 apresentamos um gráfico, em escala *log-log*, da intensidade de fluorescência (valor médio da intensidade da imagem) em função da intensidade de excitação. A linha sólida na Fig. 4.13 representa um ajuste linear com coeficiente angular dois. Esta dependência quadrática da fluorescência com a intensidade indica um processo de absorção de dois fótons, revelando, portanto, a excitação não linear das microestruturas fabricadas.

Figura 4. 13 - Ajuste linear (escala *log-log*) da intensidade de fluorescência da microestrutura como função da intensidade de excitação.

5 Conclusões e perspectivas

Nesta dissertação, utilizamos a técnica de fotopolimerização por absorção de dois fótons, que é uma das mais rápidas e inovadoras técnicas para fabricar microestruturas tridimensionais, com o objetivo de produzir microestruturas contendo nanofios de Óxido de Zinco (ZnO).

Para conseguir a incorporação dos nanofios na resina polimérica utilizada na fabricação de nossas microestruturas, foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia para a preparação da amostra. A maior porcentagem em peso incorporado na resina, na qual conseguimos que as microestruturas ficassem aderidas ao substrato, foi de 5%. Para quantidades maiores que essa, embora tenhamos alcançado a fabricação, as microestruturas não permaneciam aderidas ao substrato após a lavagem.

Por meio das técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar que as microestruturas mostraram uma boa adesão ao substrato, mantendo sua forma e simetria, mesmo depois do processo de lavagem. Além disso, estes resultados nos indicaram que as microestruturas contendo os nanofios de ZnO apresentam propriedades mecânicas favoráveis para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

Através de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS), acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura, verificamos a presença dos nanofios de ZnO nas microestruturas fabricadas. Observamos ainda, através de uma mapa dos elementos presentes na amostra, uma boa distribuição dos nanofios nas microestruturas.

As caracterizações das microestruturas através da técnica de espectroscopia micro-Raman também confirmaram a presença dos nanofios de ZnO. Além disso observamos uma possível interação entre os nanofios de ZnO e a matriz polimérica, manifestada pela supressão de alguns picos relacionados com os nanofios de ZnO.

Utilizando a técnica de difração de Raios X obtivemos resultados que mostraram que os nanofios não sofrem nenhum tipo de degradação, permanecendo com sua estrutura cristalina intacta após o processo de fotopolimerização, no qual se utiliza pulsos de luz com alta intensidade.

Para averiguar a potencialidade da utilização das estruturas preparadas em dispositivos ópticos, estudamos sua emissão fluorescente excitada tanto por absorção de um quanto de dois fótons. Primeiramente, coletamos a emissão das microestruturas excitadas por absorção de um fóton. Para alcançar este objetivo, foi essencial o desenvolvimento de um sistema experimental que faz uso, principalmente, de um microscópio óptico acoplado a uma fibra

óptica. Desta forma, foi possível observar a fluorescência das microestruturas, associadas aos nanofios de ZnO. Também foi possível coletar a emissão das microestruturas excitadas por absorção de dois fótons. Neste caso, acoplamos ao microscópio uma câmera CCD de alta sensibilidade. Nossos resultados mostram que as propriedades ópticas das microestruturas contendo os nanofios não foram afetadas pelo processo de fabricação.

De maneira geral, os resultados obtidos nesta dissertação indicam o uso da fotopolimerização por absorção de dois fótons como uma interessante opção na fabricação de dispositivos contendo nanofios de ZnO, possibilitando uma maior flexibilidade na fabricação de microdispositivos para aplicações em Óptica e Fotônica.

REFERÊNCIAS

- 1 Maiman, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, v. 187, p. 493-494, 1960.
- 2 BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. Boston: Academic Press, 1992. 439 p .
- 3 BALDWIN, G. C. *An introduction to nonlinear optics*. New York: Plenum Press, 1969. 155 p
- 4 FRANKEN, P. A.; WEINREICH, G.; PETERS, C. W.; HILL, A. E. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, n.4, p. 118-&, 1961.
- 5 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, 1994.
- 6 WARREN, W. S.; RABITZ, H.; DAHLEH, M. Coherent control of quantum dynamics - the dream Is alive. *Science*, v. 259, n.5101, p. 1581-1589, 1993.
- 7 GASPARD, P.; BURGHARDT, I. Emergence of classical periodic orbits and chaos in intramolecular and dissociation dynamics. In: CHEMICAL reactions and their control on the femtosecond time scale: 20th Solvay Conference on Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1997. p. 491-581.
- 8 HERNANDEZ, F. E.; BELFIELD, K. D.; COHANOSCHI, I.; BALU, M.; SCHAFER, K. J. Three- and four-photon absorption of a multiphoton absorbing fluorescent probe. *Applied Optics*, v. 43, n.28, p. 5394-5398, 2004.
- 9 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, 2004.
- 10 GÖPPERT-MAYER M. About elementary events with two quantal jumps. *Annals of Physics*, v.9, p. 273-294, 1931.
- 11 MASTERS, B. R. English translation of: Göppert-Mayer, M. (1931). *Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen*. Annals of Physics (Leipzig). Cambridge: Massachusetts Institute of Technology. P.4.

- 12 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon excitation in $\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{2+}$. *Physical Review Letters*, v. 7, n.6, p. 229-232, 1961.
- 13 I. PEREZ-ARJONA, G. J. D. V.; ROLDAN, Eugenio. Two-photon absorption. *Revista Mexicana de Fisica*, v. 49, n.1, p. 91-100, 2004.
- 14 HONIG, B. J., JOSHUA Theoretical studies of two-photon absorption processes. II. model calculations. *Journal of Chemical Physics*, v. 47, p. 3698-3703, 1967.
- 15 QI, F. J.; LI, Y.; GUO, H. C.; YANG, H.; GONG, Q. H. Wavy lines in two-photon photopolymerization microfabrication. *Optics Express*, v. 12, n. 20, p. 4725-4730, 2004.
- 16 HONG-BO SUN.; SATOSHI KAWATA. Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication. Tokyo: Springer-Verlag, 2004. p. 169-273.
- 17 PAO, Y. H.; RENTZEPIDIS Laser-induced production of free radicals in organic compounds (77 degrees K polymerization of styrene and P-Isobutylstyrene 2-photon absorption E). *Applied Physics Letters*, v. 6, n.5, p. 93-95, 1965.
- 18 GITTARD, S. D.; NGUYEN, A.; OBATA, K.; KOROLEVA, A.; NARAYAN, R. J.; CHICHKOV, B. N. Fabrication of microscale medical devices by two-photon polymerization with multiple foci via a spatial light modulator. *Biomedical Optics Express*, v. 2, n.11, p. 3167-3178, 2011.
- 19 BÁRTOLO, P. *Stereolithography materials, processes and applications*: Leiria: Springer, 2011. P.340.
- 20 MIZOGUCHI, H.; ANDO, M.; MIZUNO, T.; TAKAGI, T.; NAKAJIMA, N. Design and fabrication of light driven micropump. In: IEEE MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS: an investigation of micro structures, sensors, actuators, machines and robots, 2, 1992. *Proceedings...* New York: IEEE, 1992. p. 31-36.
- 21 BELFIELD, K. D.; LIU, Y.; NEGRES, R. A.; FAN, M.; PAN, G.; HAGAN, D. J.; HERNANDEZ, F. E. Two-photon photochromism of an organic material for holographic recording. *Chemistry of Materials*, v. 14, n.9, p. 3663-3667, 2002.
- 22 MALINAUSKAS, M.; GILBERGS, H.; ZUKAUSKAS, A.; PURLYS, V.; PAIPULAS, D.; GADONAS, R. A femtosecond laser-induced two-photon photopolymerization technique for structuring microlenses. *Journal of Optics*, v. 12, n.3, p. 8, 2010.

- 23 SCRIMGEOUR, J.; SHARP, D. N.; BLANFORD, C. F.; ROCHE, O. M.; DENNING, R. G.; TURBERFIELD, A. J. Three-dimensional optical lithography for photonic microstructures. *Advanced Materials*, v. 18, n.12, p. 1557, 2006.
- 24 SERBIN, J.; OVSIANIKOV, 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, 2004.
- 25 SERBIN, J.; EGBERT, A.; OSTENDORF, A.; CHICHKOV, B. N.; HOUBERTZ, R.; DOMANN, G.; SCHULZ, J.; CRONAUER, C.; FROHLICH, L.; POPALL, M. Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics. *Optics Letters*, v. 28, n.5, p. 301-303, 2003.
- 26 LAFRATTA, C. N.; FOURKAS, J. T.; BALDACCHINI, T.; FARRER, R. A. Multiphoton fabrication. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 46, n.33, p. 6238-6258, 2007.
- 27 BELFIELD, K. D.; SCHAFER, K. J.; LIU, Y. U.; LIU, J.; REN, X. B.; VAN STRYLAND, E. W. Multiphoton-absorbing organic materials for microfabrication, emerging optical applications and non-destructive three-dimensional imaging. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 13, n.12, p. 837-849, 2000.
- 28 PARTHENOPOULOS, D. A.; RENTZEPIS, P. M. 3-Dimensional optical storage memory. *Science*, v. 245, n.4920, p. 843-845, 1989.
- 29 NICKEL, N. H.; TERUKOV, E. *Zinc oxide - a material for micro- and optoelectronic applications*. Dordrecht: Springer, 2005. 240 p.
- 30 YADAV, H. K.; KATIYAR, R. S.; GUPTA, V. Temperature dependent dynamics of ZnO nanoparticles probed by Raman scattering: a big divergence in the functional areas of nanoparticles and bulk materials. *Applied Physics Letters*, v. 100, n.5, p. 5, 2012.
- 31 LIUFU, S. C.; XIAO, H. N.; LI, Y. P. Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, n.1, p. 103-110, 2005.
- 32 SULIMAN, A. E.; TANG, Y. W.; XU, L. Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, n.18, p. 1658-1662, 2007.

- 33 BARUWATI, B.; KUMAR, D. K.; MANORAMA, S. V. Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: a competitive sensor for LPG and EtOH. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 119, n.2, p. 676-682, 2006.
- 34 ZARBIN, A. J. G. (Nano) materials chemistry. *Quimica Nova*, v. 30, n.6, p. 1469-1479, 2007.
- 35 CORRÊA, D. S. *Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectroscopia não linear e microfabricação*. 2009. 175p. Tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 36 GOMES, V. T. R. P. *Microfabricação por fotopolimerização via absorção de dois fótons*. 2009. 105p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 37 OTUKA, A. J. G. *Fabricação de microestruturas com múltiplas dopagens via fotopolimerização por absorção de dois fótons*. 2004. 113p. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 38 FOWLES, G. R. *Introduction to modern optics*. 2nd ed. New York: Dover Publications, 1989. p. 328.
- 39 PRASAD, P. N.; WILLIAMS, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York: Wiley, 1991. p. 307.
- 40 NEW, G. *Introduction to nonlinear optics*. New York: Cambridge University Press, 2011. p. 257.
- 41 SHEN, Y. R. *The principles of nonlinear optics*. New York: John Wiley, 1984. p. 563. 1984.
- 42 NALWA, H. S.; MIYATA, S. *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*. Boca Raton: CRC Press, 1997. p. 885.
- 43 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, 1997.

- 44 SHEIKBAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T. H.; HAGAN, D. J.; VANSTRYLAND, E. W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n.4, p. 760-769, 1990.
- 45 LOUDON, R. *The quantum theory of light*. 2nd ed. New York: Clarendon Press : Oxford: Oxford University Press, 1983. p.393.
- 46 HEISENBERG, W. *The physical principles of the quantum theory*. New York: Dover Publications, 1949. p.183.
- 47 DE BONI, L. *Não linearidades ópticas em azocompostos*. 2004. 150p.Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,2004.
- 48 DE BONI, L.; MISOGUTI, L.; ZILIO, S. C.; MENDONCA, C. R. Degenerate two-photon absorption spectra in azoaromatic compounds. *Chemphyschem*, v. 6, n.6, p. 1121-1125, 2005.
- 49 ATKINS, P. W. *Physical chemistry*. 5th ed. New York: W.H. Freeman, 1994.
- 50 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, 2002.
- 51 FORK, R. L.; Brito Cruz, C. H.; BECKER, P. C.; SHANK, C. V. Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation. *Optics Letters*, v. 12, n.7, p. 483-485, 1987.
- 52 SONG, Y.; KIM, C.; JUNG, K.; KIM, H.; KIM, J. Timing jitter optimization of mode-locked Yb-fiber lasers toward the attosecond regime. *Optics Express*, v. 19, n.15, p. 14518-14525.
- 53 FERNÁNDEZ, B. A.; VARILLAS, I. A.; SALAZAR, A. C.; JARQUE, E. C.; GONZÁLEZ, A. G.; GARCIA, C. H.; VALVERDE, C. M.; HERNANDEZ, J. A. P.; RUSTEIN, L. P.; RÍO, C. P.; PACHO, J. R.; VÁZQUEZ, J. R.; VÁZQUEZ, C. R.; FRANCO, L. R.; MÉNDEZ, C. R.; ÁLVAREZ, J. S. R.; GARCIA, J. S.; LARRAÑA, I. J. S.; LA PORTE, R. T. *El láser, la luz de nuestro tiempo*. Salamanca: Universidad de Salamanca, 2010. 189p.
- 54 RULLIÈRE, C. *Femtosecond laser pulses : principles and experiments*. 2nd ed. New York: Springer Science+Business Media, 2005. 426 p.

-
- 55 SIEGMAN, A. E. *Lasers*. Mill Valley, CA.: University Science Books, 1986. 1283 p.
- 56 CRUZ, C. H. D. B. F., H. L. *Fenômenos ultrarrápidos: geração de pulsos ultracurtos*. Campinas: Ed. Unicamp, 2000. 105 p. Apostila.
- 57 SPENCE, D. E.; KEAN, P. N.; SIBBETT, W. 60-Fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti-Sapphire laser. *Optics Letters*, v. 16, n.1, p. 42-44, 1991.
- 58 KIM, K. S.; STOLEN, R. H.; REED, W. A.; QUOI, K. W. Measurement of the nonlinear index of silica-core and dispersion-shifted fibers. *Optics Letters*, v. 19, n.4, p. 257-259, 1994.
- 59 SHANK, E. P. I. A. C. V., Techniques for measurement: ultrashort light pulses. *Topics in Applied Physics*. v. 18, p. 83-122, 1984.
- 60 SALA, K. K.-W. G. ; HALL, G. CW autocorrelation measurements of picosecond laser pulses. *Quantum Electronics, IEEE Journal*, v. 16, n.9, p. 990- 996 1980.
- 61 TREBINO, R. *Frequency-resolved optical gating : the measurement of ultrashort laser pulses*. Boston: Kluwer Academic, 2000. 425 p.
- 62 MARTINS, R. J. *Controle coerente das bandas de emissão do ZnO através de algoritmo genético*. 2012. 94p. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 63 TRANSFORMATION and magnification by simple lenses. Disponível em: http://www.cvimellesgriot.com/products/Documents/TechnicalGuide/Transformation_Magnification_by_Simple_Lenses.pdf>. Acesso em: 2011.
- 64 ZILIO, S. C. *Desenho e fabricação óptica*. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2006. 256 p. Apostila.
- 65 HECHT, E.; ZAJAC, A. *Optics*. Wilmington: Addison-Wesley Pub., 1974. p. 565 p.
- 66 BALDACCHINI, T.; LAFRATTA, C. N.; FARRER, R. A.; TEICH, M. C.; SALEH, B. E. A.; NAUGHTON, M. J.; FOURKAS, J. T. Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n.11, p. 6072-6076, 2004.

- 67 FOUASSIER, J.-P. *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring* : fundamentals and applications. Munich: Distributed by Hanser/Gardner Publications, 1995. 275 p.
- 68 FLORY, P. J. *Principles of polymer chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 672 p.
- 69 CIZEK, J.; ZALUDOVA, N.; VLACH, M.; DANIS, S.; KURIPLACH, J.; PROCHAZKA, I.; BRAUER, G.; ANWAND, W.; GRAMBOLE, D.; SKORUPA, W.; GEMMA, R.; KIRCHHEIM, R.; PUNDT, A. Defect studies of ZnO single crystals electrochemically doped with hydrogen. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n.5, p. 8, 2008.
- 70 BYLANDER, E. G. Surface effects on low-energy cathodoluminescence of Zinc-Oxide. *Journal of Applied Physics*, v. 49, n.3, p. 1188-1195, 1978.
- 71 PÉREZ, J. A.; Gallego, J. L.; STIVEN, W.; RIASCOS, H. películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO). *Scientia et Technica* v. 39, p. 416-421, 2008.
- 72 DEV, A.; ELSHAER, A.; VOSS, T. Optical applications of ZnO nanowires. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v. 17, n.4, p. 896-906, 2004.
- 73 MOURÃO, H. A. D. J. L. *Novas rotas para síntese hidrotérmica de nanoestrutura de óxidos de titânio*. 2009. 110p. Dissertação (Mestrado)-Físico-Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 74 Dedavid, B, Gomes, C, Machado, G. *Microscopia eletrônica varredura aplicações e preparação de amostras*, Porto Alegre: Edição do CEMM-Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do sul, 2007.
- 75 Maliska, A. *Microscopia eletrônica de varredura*, Florianópolis: Universidad Federal de Santa catarina, 2011. 97.p. Apostila.
- 76 IVAN S. OLIVEIRA, V. L. B. D. J. *Introdução á física do estado sólido*. 2a ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011.
- 77 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 5th ed. New York: Wiley, 1976. 599 p.
- 78 VIRGILIO ACOSTA, C. L. C.; GRAHAM, B. J. *Curso de física moderna*. Mexico: Oxford University Mexico, 1976.

-
- 79 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. New York: Holt, 1976. 826 p.
- 80 SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2a ed. São Paulo: Ed. Unesp, 2008.
- 81 FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. *Introductory Raman spectroscopy*. 2nd ed. Amsterdam, Boston: Academic Press, 2003. 434 p.
- 82 LONG, D. A. *Raman spectroscopy*. New York: McGraw-Hill International Book Co., 1977. 276p.
- 83 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of instrumental analysis*. 5th ed. Philadelphia: Saunders College Pub., 1998. 849 p.
- 84 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd ed. Boston: Academic Press, 1990. 547 p.
- 85 Carl Zeiss – Axio LSM 700 – Confocal Microscopy. Manual de Instruções.
- 86 ALIM, K. A.; FONOBEROV, V. A.; SHAMSA, M.; BALANDIN, A. A. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n.12, p. 5, 2005.
- 87 ALIM, K. A.; FONOBEROV, V. A.; BALANDIN, A. A. Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots. *Applied Physics Letters*, v. 86, n.5, p. 3, 2005.
- 88 RAMANA, C. V. V.; MOODELY, M. K.; KANNAN, V.; MAITY, A.; JAYARAMUDU, J.; CLARKE, W. Fabrication of stable low voltage organic bistable memory device. *Sensors and Actuators B-chemical*, v. 161, n.1, p. 684-688.