UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

FRANCIELE RENATA HENRIQUE

# Conexão óptica de microestruturas poliméricas através de nanofibras

São Carlos
2016

FRANCIELE RENATA HENRIQUE

# Conexão óptica de microestruturas poliméricas através de nanofibras

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

2016

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

Henrique, Franciele Renata
Conexão óptica de microestruturas poliméricas através de nanofibras / Franciele Renata Henrique; orientador Cleber Renato Mendonça - versão corrigida -
- São Carlos, 2016.
94 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.

1. Fabricação de microestruturas. 2. Processos multifotônicos. 3. Tapers de fibras ópticas. I. Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.

# AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Cleber Renato Mendonça pela sua excelente orientação e dedicação durante este trabalho. Agradeço pela sua paciência, incentivo, apoio e amizade durante estes dois anos de Mestrado.

Agradeço ao técnico André Romero pelo auxílio em muitas questões técnicas relacionadas a este trabalho. Agradeço pelo seu entusiasmo e pelos ensinamentos divididos comigo. Agradeço também pela sua amizade.

Agradeço aos professores Lino, Zílio e Leonardo do Grupo de Fotônica por estarem sempre prontos a ajudar e dividir seus conhecimentos com os alunos.

Agradeço ao secretário Daniel pelo auxílio nas questões burocráticas.

Agradeço ao técnico Marcão pelo auxílio técnico no início deste trabalho.

Agradeço a todos os colegas do Grupo de Fotônica, mas agradeço principalmente aos colegas de microfabricação Nathália, Gustavo, Juliana, Vinicius, Otuka e Oriana pelos momentos em que trabalhamos e aprendemos juntos. Agradeço também ao Jonathas por ter me ajudado em vários momentos e dividido seus conhecimentos comigo. Agraço ao Nó pelas discussões relacionadas a este trabalho.

Agradeço à FAPESP pelo suporte financeiro (Processo 2013/26010-2) e também ao CNPq e à CAPES.

Agradeço ao Serviço de Pós-Graduação do IFSC pelo seu trabalho e auxílio em vários momentos.

Agradeço aos professores Wido Herwig Schreiner e Arandi Ginane Bezerra Jr, meus orientadores de iniciação científica na Universidade Federal do Paraná. Agradeço por todos os seus ensinamentos ao longo de três anos de trabalho. Agradeço também por todo o seu incentivo e generosidade.

Agradeço aos meus amigos da graduação Jéssica, Allan e Nicholas por sempre estarem ao meu lado e por serem as pessoas mais malucas que já conheci.

Agradeço aos amigos que fiz no Grupo de Fotônica, mas principalmente à Nathália e ao Gustavo por terem me acolhido tão bem e tornado minha mudança para São Carlos um processo muito mais fácil e agradável. Agradeço também aos amigos Juliana, Jonathas e ao pessoal do Fotoniball por todos os momentos que dividimos fora do laboratório.

Agradeço aos amigos que fiz no Grupo de Óptica, mas principalmente à Cristina Kurachi, ao Pablo e ao Bruno pelo seu apoio fundamental em momentos difíceis enfrentados nesses dois anos e pelos momentos bons que compartilhamos.

Agradeço aos meus pais, Márcia e Jucemar, pelo seu apoio durante toda minha vida e por sempre incentivarem meus estudos. Agradeço por todo o amor e carinho que sempre me deram.

Por fim, agradeço ao Ramon Gabriel Teixeira Rosa por ter sido minha maior fonte de inspiração nos últimos cinco anos. Agradeço por todo seu apoio em momentos difíceis e por seu amor e carinho.

"*Let us pick up our books and our pens. They are our most powerful weapons."*

**Malala Yousafzai**

# RESUMO

HENRIQUE, F. R. **Conexão óptica de microestruturas poliméricas através de nanofibras.** 2016. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

O desenvolvimento da fotônica integrada vem recebendo muita atenção nos últimos anos. Sua alta funcionalidade e velocidade de transmissão de sinais possibilitam a aplicação em diversas áreas, que vão desde comunicações até biologia. O uso de polímeros em circuitos fotônicos integrados tem se mostrado interessante, pois compostos orgânicos podem ser facilmente incorporados a matrizes poliméricas. Isso faz com que as propriedades físicas do polímero possam ser modificadas de acordo com os materiais incorporados. Além disso, a técnica da fotopolimerização por absorção de dois fótons torna possível a produção de microestruturas poliméricas tridimensionais com alta resolução. A incorporação dessas microestruturas a circuitos fotônicos pode trazer um novo ramo de funcionalidades devido à facilidade de modificação das propriedades dos polímeros. Além disso, a tridimensionalidade das estruturas permite a realização de conexões ópticas em três dimensões, o que colabora para o aumento da compacticidade dos dispositivos fotônicos. No entanto, para que estas microestruturas possam ser efetivamente incorporadas aos circuitos fotônicos é necessário desenvolver formas de conectá-las a fontes externas de excitação, bem como a instrumentos de análise de sinais. Os *tapers* de fibras ópticas, também conhecidos como microfibras ou nanofibras, são bons candidatos para realizar essa tarefa devido a suas dimensões reduzidas, as quais são compatíveis com o tamanho das microestruturas. Neste trabalho desenvolvemos métodos para realizar a conexão óptica entre microestruturas poliméricas e *tapers* de fibras ópticas. As microestruturas foram produzidas através da técnica de fotopolimerização por absorção de dois fótons e corantes orgânicos foram incorporados à matriz polimérica para conferir propriedades fluorescentes às estruturas. Os *tapers* foram produzidos a partir de fibras ópticas convencionais por uma técnica de aquecimento e estiramento. Para realizar a conexão óptica, dois métodos foram desenvolvidos. No primeiro deles as microestruturas foram excitadas através de uma lente objetiva e sua emisão foi coletada por um *taper*. No segundo método, tanto a excitação quanto a coleta foram realizadas por *tapers* de fibras ópticas. Em ambos os casos as fibras foram posicionadas através de micromanipuladores. Os resultados obtidos indicam que os *tapers* são ferramentas adequadas para realizar tanto a excitação quando a coleta da emissão de microestruturas, pois permitem excitação individual e coleta localizada.

Produzimos microestruturas com múltiplas dopagens e pudemos concluir que a excitação localizada de diferentes partes da estrutura, bem como a correta escolha do comprimento de onda de excitação, são mecanismos que levam a alterações no espectro de emissão, o que torna estas estruturas candidatas a fontes de luz sintonizáveis que podem ser incorporadas a dispositivos *on-chip*. Por fim, desenvolvemos um método de produção de microestruturas conectadas a *tapers*. Este trabalho abre caminho para a incorporação de microestruturas poliméricas a circuitos fotônicos e demonstra que *tapers* de fibras ópticas são ferramentas eficientes para a realização de microconexões ópticas.

Palavras-chave: Fabricação de microestruturas. Processos multifotônicos. *Tapers* de fibras ópticas.

# ABSTRACT

HENRIQUE, F. R. **Optical connection of polymeric microstructures by nanofibers.** 2016. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

The development of integrated photonics has received a great deal of attention in the last few years. Its high functionality and signal transmission speed allow applications in several fields, from telecommunications to biology. The use of polymeric platforms in integrated photonic circuits is interesting because organic compounds can be easily incorporated to polymeric matrixes, which makes it easy to change the physical properties of the polymer according to the embed materials. Furthermore, the two-photon polymerization technique allows the production of three-dimensional polymeric microstructures with high resolution. The incorporation of these microstructures to photonic circuits paves the way for a new field of funcionalities due to the ease of modification of the polymers properties. Besides that, the structures three-dimensionality allows the performance of optical connections in three dimensions, which can improve the compacticity of the photonic devices. However, for the effective incorporation of these microstructures to photonic circuits, it is necessary to develop ways to connect them to external excitation sources, as well as analysis instruments. Optical fiber tapers, also known as microfibers or nanofibers, are good candidates for this task due to their reduced dimensions that are compatible with the size of the microstructures. In this work we developed methods for the performance of optical connections of polymeric microstructures through fiber tapers. The microstrutures were produced through the two-photon polymerization technique and organic dyes were incorporated to the polymeric matrix in order to introduce fluorescent properties. The fiber tapers were produced from conventional optical fibers through a heat-and-draw approach. To perform the optical connections, two methods were developed. In the first one, the microestructures were excited through a microscope objective and emission collection was performed by a fiber taper. In the second approach, excitation and collection were performed by fiber tapers. In both methods, the tapers were set up by micromanipulators. The obtained results indicate that tapers are a suitable tool to perform optical excitation and emission collection in microstructures, as they allow individual excitation and localized collection. Multiple doped microstructures were produced and we could imply that the localized excitation of different parts of the structures, as well as the correct choice of the excitation wavelength, are tools that lead to changes in the

emission spectrum, which makes these structures candidates to tunable light sources that can be incorporated to on-chip devices. At last, we developed a method for the production of microstructures connected to fiber tapers. This work paves the way for the incorporation of polymeric microstructures to photonics circuits and demonstrates that fiber tapers are efficient tools to perform optical microconnections.

Keywords: Microstructures fabrication. Multiphoton processes. Optical fiber tapers.

# LISTA DE FIGURAS


Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microestruturas produzidas através da fotopolimerização por absorção de dois fótons. As barras de escala são 10 $\mu m$ em (a) 2 $\mu m$ em (b) e 100 $\mu m$ em (c) e (d)..... 20

Figura 2 – (a) Microscopia Eletrônica de Varredura de uma microestrutura piramidal contendo MEH-PPV. Imagem de microscopia de fluorescência da pirâmide vista de cima com o laser de excitação em 532 nm (b) desligado e (c) ligado. (d) Espectro de emissão da microestrutura (linha preta) e de um filme com a mesma composição da microestrutura (linha vermelha)..... 21

Figura 3 - Representação simplificada utilizada no modelo de Drude-Lorentz para a configuração atômica..... 23

Figura 4 - Representação esquemática de uma transição eletrônica ocorrendo através (a) da absorção de um fóton, (b) da absorção de dois fótons degenerada e da (c) absorção de dois fótons não-degenerada..... 30

Figura 5 - Comparação do perfil de emissão de uma solução de fluoresceína ao ser excitada por um fóton (lado esquerdo) e por dois fótons (lado direito)..... 31

Figura 6 - (a) Na etapa de iniciação o fotoiniciador F é fragmentado sob a ação da luz, formando radicais livres R*. Estes radicais reagem com os monômeros M para formar os radicais primários M*. (b) Na etapa de propagação, ocorre o aumento da massa molecular dos radicais primários através da adição de monômeros até a formação de macrorradicais Mn*. (c) Na etapa de terminação, dois macrorradicais (Mn* e Mm*) reagem entre si, formando uma macromolécula..... 34

Figura 7 - Representação esquemática de uma objetiva de microscópio, onde se pode observar a distância de trabalho (WD) e o ângulo de abertura da lente (θ)..... 36

Figura 8 - Distribuição de intensidade do laser no foco. Quando são utilizadas potências que resultam em intensidades abaixo do limiar de polimerização, como a Intensidade 1, não há polimerização. Para intensidades acima desse limiar, como para as Intensidades 2 e 3, a polimerização ocorre apenas na região do perfil de intensidade que fica acima do limiar..... 38

Figura 9 - Estrutura molecular dos monômeros (a) *SR-368* e (b) *SR-499* e do (c) fotoiniciador *Lucirin TPO-L*..... 39

Figura 10 - Esquema do processo de polimerização desencadeado pelo fotoiniciador *Lucirin TPO-L*. (a) Inicialmente a excitação luminosa leva à quebra da ligação C-P. (b) Ocorre a formação de um radical que apresenta um elétron livre. (c) Este radical reage com as ligações insaturadas entre carbonos dos monômeros. (d) Isso leva à formação de um radical monomérico que reage com outros monômeros, levando ao aumento da massa molecular..... 41

Figura 11 - Esquema ilustrando a montagem das amostras utilizadas para a microfabricação..... 43

Figura 12 - Esquema experimental para a microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons..... 43

Figura 13 - Interface do programa em *LabView*™ utilizado para controle dos espelhos galvanométricos e do estágio de translação z..... 45

Figura 14 – Processo de produção de microestruturas com dupla dopagem. (a) Inicialmente é feita a microfabricação utilizando-se a resina pré-polimérica dopada com um dos corantes. (b) Após a microfabricação a resina não polimerizada é retirada com um banho de etanol e (c) apenas as microestruturas aderidas ao substrato permanecem. (d) A resina dopada com o segundo corante é colocada sobre a amostra e realiza-se novamente o processo de microfabricação. (e) O processo de lavagem com etanol é novamente realizado, (f) deixando apenas as microestruturas com dupla dopagem..... 47

Figura 15 – MEV de microestruturas em formato de paralelepípedo produzidas com resina pura..... 48

Figura 16 – MEV de microestruturas em formato de paralelepípedo produzidas com resina dopada com Rodamina B..... 49

Figura 17 - MEV de um *taper* de fibra óptica típico..... 52

Figura 18 - Esquema experimental para estiramento de *tapers* de fibras ópticas formado por um estágio de translação responsável por estirar a fibra e um maçarico que a aquece..... 53

Figura 19 - MEV de um *taper* de fibra óptica contendo defeitos estruturais..... 53

Figura 20 - Aparato experimental final que inclui o sistema de *brushing*..... 54

Figura 21 – Esquema ilustrativo da chama de um maçarico, mostrando suas partes. A região 1 é a região que apresenta muitos gases que ainda não entraram em combustão. A região 2 é a parte mais quente da chama e a região 3 é onde estão os gases em combustão completa..... 55

Figura 22 – Painel frontal da versão antiga do programa utilizado para o controle do motor de passo responsável pelo estiramento das fibras ópticas..... 56

Figura 23 - Painel frontal da versão nova do programa utilizado para o controle do motor de passo responsável pelo estiramento das fibras ópticas..... 56

Figura 24 - Comparação entre as características de *tapers* produzidos com distância de puxamento de $5\,\mathrm{mm}$, velocidade de $0{,}1\,\mathrm{mm/s}$ e tempo de pré-aquecimento de $30\,\mathrm{s}$. Pode-se observar a diferença no diâmetro (a)-(b), comprimento do *taper* (c)-(d) e perfil da região de transição (e)-(f) para os cenários de chama estacionária e chama móvel, respectivamente..... 58

Figura 25 - Gráfico comparativo da região de transição para fibras produzidas utilizando-se chama estacionária e chama móvel. Os parâmetros utilizados foram: aquecimento prévio de $30\,\mathrm{s}$, distância de puxamento de $5\,\mathrm{mm}$ e velocidade de $0,1\,\mathrm{mm/s}$..... 59

Figura 26 - Comparação entre as características de *tapers* produzidos com distância de puxamento de $7{,}5\,\mathrm{mm}$, velocidade de $0,3\,\mathrm{mm/s}$ e tempo de pré-aquecimento de $60\,\mathrm{s}$. Pode-se observar a diferença no diâmetro (a)-(b), comprimento do *taper* (c)-(d) e perfil da região de transição (e)-(f) para os cenários de chama estacionária e chama móvel, respectivamente..... 60

Figura 27 - Gráfico comparativo da região de transição para fibras produzidas utilizando-se chama estacionária e chama móvel. Os parâmetros utilizados foram: aquecimento prévio de $60\,\mathrm{s}$, distância de puxamento de $7,5\,\mathrm{mm}$ velocidade de $0,3\mathrm{mm/s}$..... 61

Figura 28 - Diagrama que representa a relação do diâmetro final do *taper* em função da distância de estiramento para duas velocidades distintas: $0,1$ e $0,3\,\mathrm{mm/s}$. O tempo de aquecimento prévio foi de $60\,\mathrm{s}$..... 62

Figura 29 - *Taper* com 330 *nm* de diâmetro produzido com a finalidade de se estudar os limites da técnica e do aparato experimental descritos..... 63

Figura 30 – Esquema simplificado do primeiro método utilizado para realizar a conexão óptica de microestruturas poliméricas. A excitação é feita através de uma objetiva, enquanto a emissão é coletada por um *taper* que é posicionado através de um micromanipulador e seu lado convencional é conectado a um espectrômetro..... 65

Figura 31 - Esquema simplificado do segundo método utilizado para realizar a conexão óptica de microestruturas poliméricas. A excitação é feita com um laser acoplado ao lado convencional de um *taper* de fibra óptica, enquanto a emissão é coletada por outro *taper*. As fibras são posicionadas com micromanipuladores. O lado convencional do *taper* de coleta é conectado a um espectrômetro..... 66

Figura 32 – Imagem do processo de excitação e coleta através de *tapers* de fibras ópticas. Um laser de Ar + está acoplado à extremidade convencional da fibra da esquerda. Esta fibra está presa a um micromanipulador, sendo posicionada sobre uma gota de resina polimerizada dopada com Rodamina B. A fibra da direita também está presa a um micromanipulador e sua extremidade convencional está conectada a um espectrômetro..... 67

Figura 33 - Microscopia óptica de microestruturas poliméricas em formato de paralelepípedo dopadas com Rodamina B. A microestrutura do canto superior direito está sendo excitada pela linha de 514 nm de um laser de Ar + através de uma objetiva. O *taper* utilizado para a coleta de sua emissão foi posicionado em sua parede lateral através de uma micromanipulador..... 68

Figura 34 – Espectro de emissão coletado através de um *taper* de uma microestrutura polimérica dopada com Rodamina B. *Inset*: Imagem de microscopia óptica da microestrutura fluorescendo ao ser excitada com o laser de Ar + em 514 nm..... 69

Figura 35 - Espectro de emissão coletado através de um *taper* de uma microestrutura polimérica dopada com Fluoresceína Dissódica. *Inset*: Imagem de microscopia óptica da microestrutura fluorescendo ao ser excitada com o laser de HeCd em 442 nm..... 69

Figura 36 – (a) Espectro de emissão de uma microestrutura dopada com Rodamina B para diferentes potências de excitação medidas na entrada do microscópio. (b) Intensidade de pico de cada espectro em função da potência de excitação, onde podemos observar o processo de fotodegradação do corante após 5,7 mW..... 71

Figura 37 – Espectro de emissão de uma microestrutura com dupla dopagem quando ela é excitada na região dopada com Rodamina B (curva vermelha e *inset* inferior) e na região dopada com Fluoresceína Dissódica (curva verde e *inset* superior). O espectro de emissão da microestrutura pode ser modificado de acordo com a posição da excitação..... 72

Figura 38 – Microscopia óptica de uma microestrutura triplamente dopada, contendo Rodamina B, Fluoresceína Dissódica e Estilbeno 420. Esta microestrutura está sendo excitada por um laser de HeCd em 442 nm. Podemos perceber que apenas as regiões dopadas com Rodamina e Fluoresceína estão fluorescendo. Isso ocorre porque o Estilbeno não absorve na região do laser de excitação..... 73

Figura 39 - Microscopia óptica de uma microestrutura triplamente dopada, contendo Rodamina B, Fluoresceína Dissódica e Estilbeno 420. Esta microestrutura está sendo excitada por um laser de HeCd em 325 nm..... 74

Figura 40 – Espectro de emissão da microestrutura triplamente dopada (curva preta) e o ajuste gaussiano com a emissão típica do Estilbeno 420 (curva pontilhada azul), Fluoresceína Dissódica (curva pontilhada verde) e Rodamina B (curva pontilhada vermelha)..... 75

Figura 41 – Microscopia óptica de uma microestrutura triplamente dopada sendo excitada (a) na região entre os setores com Rodamina B e Fluoresceína Dissódica e (b) no setor com Estilbeno 420..... 75

Figura 42 – (a) Microscopia óptica de microestruturas poliméricas em formato de paralelepípedo dopadas com Rodamina B. A microestrutura do canto superior direito da imagem está sendo excitada pela linha de 514 nm de um laser de $Ar+$ acoplado ao lado convencional de um *taper* de fibra óptica posicionado no seu lado direito. O *taper* de coleta está posicionado no lado esquerdo da microestrutura. (b) Espectro de emissão da microestrutura dopada com Rodamina B..... 77

Figura 43 – (a) Microscopia óptica de uma microestrutura de 240 μm com o *taper* de excitação posicionado em seu lado esquerdo e o *taper* de coleta posicionado no seu lado mais comprido. (b) Com a iluminação do microscópio desligada e a excitação ligada, podemos observar o espalhamento da excitação e a fluorescência da microestrutura dopada com Rodamina B. O *taper* de coleta foi colocado nas posições (1), (2) e (3). (c) O espectro de emissão foi medido nas três posições indicadas..... 78

Figura 44 – Análise do perfil de intensidade da imagem da microestrutura de 240 μm fluorescendo ao ser excitada em sua extremidade esquerda através de um *taper*. Podemos perceber que a diminuição da fluorescência ao longo da microestrutura obedece à *Lei de Beer-Lambert*..... 79

Figura 45 - Esquema da montagem experimental do substrato utilizado para microfabricação de microestruturas conectadas a *tapers* de fibras ópticas, mostrando o *taper* posicionado sobre o suporte em *U*..... 81

Figura 46 – MEV de microestruturas poliméricas produzidas juntamente com um *taper* de fibra óptica. O *taper* se encontra próximo das microestruturas, porém não houve conexão..... 83

Figura 47 – MEV de microestruturas poliméricas produzidas juntamente com um *taper* de fibra óptica. O *taper*, quando corretamente posicionado, pode transmitir luz entre diferentes microestruturas..... 83

Figura 48 - MEV de uma microestrutura em forma de paralelepípedo produzida juntamente com um *taper* para distâncias de trabalho de (a) 6000 $\mu m$ e (b) 6300 $\mu m$. A distância de trabalho do microscópio eletrônico para imagens focalizadas no *taper* ou na microestrutura fornece informações sobre a diferença de altura entre eles..... 84

Figura 49 – MEV de uma microestrutura em formato de paralelepípedo conectada a um *taper* de fibra óptica. *Inset:* Zoom na parede lateral, mostrando que o *taper* está inserido na microestrutura..... 85

Figura 50 – Microscopia óptica da microestrutura conectada a um *taper* apresentada na Fig. 34. É possível observar que o *taper* atravessa a microestrutura..... 85

# SUMÁRIO


1 INTRODUÇÃO ..... 19

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA ..... 23

2.1 Interação da luz com a matéria ..... 23

2.2 Introdução à óptica não-linear ..... 25

2.3 Absorção de dois fótons ..... 29

3 MICROFABRICAÇÃO VIA FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS ..... 33

3.1 Introdução ..... 33

3.2 Aspectos fundamentais ..... 33

3.3 Aspectos experimentais ..... 39

3.3.1 Resinas acrílicas e fotoiniciador ..... 39

3.3.2 Preparo das amostras ..... 41

3.3.3 O processo de microfabricação ..... 43

3.3.4 Produção de microestruturas com múltiplas dopagens ..... 46

3.4 Resultados e discussão ..... 47

4 PRODUÇÃO DE *TAPERS* DE FIBRAS ÓPTICAS ..... 51

4.1 Introdução ..... 51

4.2 Aspectos experimentais ..... 52

4.3 Resultados e discussão ..... 57

5 CONEXÃO ÓPTICA DE MICROESTRUTURAS POLIMÉRICAS ..... 65

5.1 Aspectos experimentais ..... 65

5.2 Resultados e discussão ..... 68

5.2.1 Excitação com objetiva e coleta com *taper* ..... 68

5.2.2 Excitação e coleta com *taper* ..... 76

6 PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS CONECTADAS A *TAPERS* DE FIBRAS ÓPTICAS ..... 81

6.1 Aspectos experimentais ..... 81

6.2 Resultados e discussão ..... 82
7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS ..... 87
REFERÊNCIAS ..... 91

# 1 INTRODUÇÃO

A necessidade de ultrapassar os limites de potência e velocidade de transmissão de sinais impostos pela eletrônica baseada em silício levou ao surgimento da Fotônica. Nos últimos anos, o anseio pela construção de dispositivos mais compactos e velozes permitiu o desenvolvimento da fotônica integrada,[1] que vem sendo explorada em diversas áreas, desde biosensores[2-3] até telecomunicações.[4]

Várias técnicas têm sido utilizadas na produção de dispositivos fotônicos, sendo a principal delas a fotolitografia.[5] Essa técnica, contudo, tem característica basicamente bidimensional, além de ser mais bem estabelecida para materiais semicondutores como o silício. Dispositivos fotônicos baseados em silício[4,6-8] apresentam a vantagem de serem compatíveis com os circuitos eletrônicos existentes. Entretanto, outros materiais, como os polímeros, podem trazer novas funcionalidades aos dispositivos fotônicos. Isso ocorre porque compostos orgânicos, como corantes, ou inorgânicos, como nanopartículas metálicas, podem ser facilmente incorporados a matrizes poliméricas, levando a modificações em suas propriedades físicas e, principalmente, em suas propriedades ópticas.[9]

O desenvolvimente da técnica de microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons, no fim da década de 90,[10] possibilitou a produção de microestruturas tridimensionais complexas, como podemos observar na Fig. 1. Essa técnica apresenta vantagens como alta penetrabilidade óptica e resolução abaixo do limite de difração.[11] Além disso, ela permite a produção de estruturas com partes móveis. Essa técnica já foi utilizada nas mais diversas áreas, como na produção de microbombas para microfluídica, microagulhas para entrega de fármacos, cristais fotônicos, etc.[12]

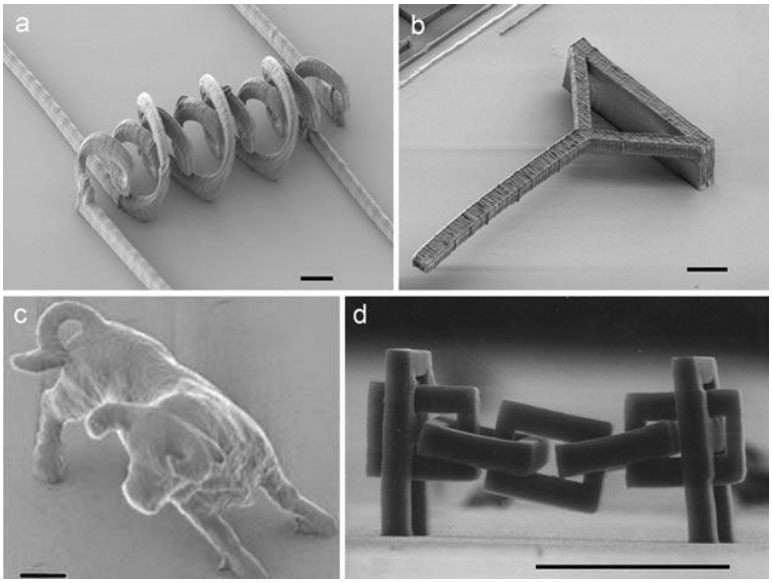


Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de microestruturas produzidas através da fotopolimerização por absorção de dois fótons. As barras de escala são 10 $\mu m$ em (a) 2 $\mu m$ em (b) e 100 $\mu m$ em (c) e (d).
Fonte: LAFRATTA et al.[11]

Em geral, as microestruturas produzidas são elementos opticamente passivos, pois os polímeros que as constituem não podem ter suas propriedades ópticas modificadas por elementos externos de excitação. Nos últimos anos, o desenvolvimento das técnicas de dopagem dos materiais pré-poliméricos levou à produção de microestruturas com propriedades físicas e químicas diferenciadas. Microestruturas poliméricas contendo nanotubos de carbono já foram produzidas[13] e podem ser potencialmente aplicadas a dispositivos elétricos e mecânicos. Microestruturas dopadas com antibióticos podem ser utilizadas no controle de culturas de bactérias.[14]

No contexto de dispositivos ópticos, microestruturas com propriedades ópticas interessantes foram produzidas pela técnica da fotopolimerização por absorção de dois fótons. Dentre elas, podemos destacar os cristais fotônicos,[15] ressonadores,[16] guias de onda,[17] estruturas fluorescentes[18-19] e birefringentes.[20-21] Na Fig. 2, podemos observar uma microestrutura opticamente ativa produzida por Mendonca et al.[17] que teve o polímero eletroluminescente MEH-PPV integrado ao material pré-polimérico.

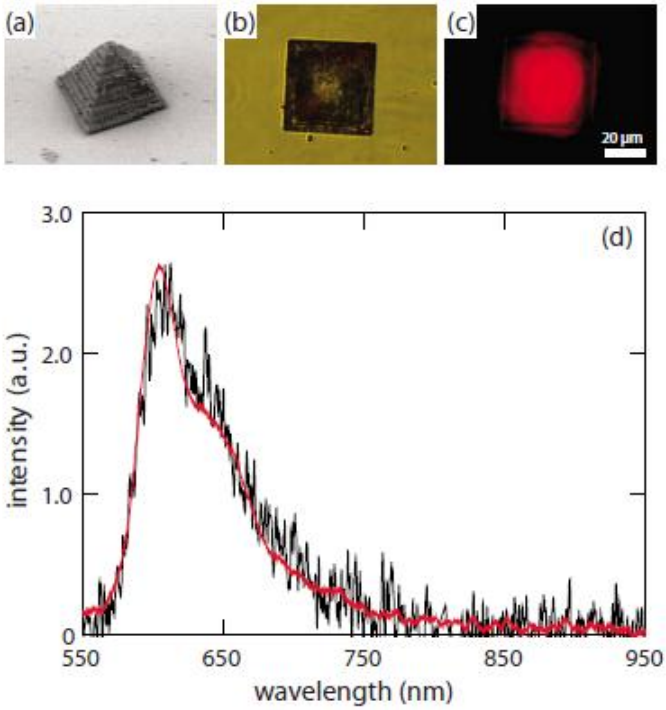


Figura 2 – (a) Microscopia Eletrônica de Varredura de uma microestrutura piramidal contendo MEH-PPV. Imagem de microscopia de fluorescência da pirâmide vista de cima com o laser de excitação em $\mathbf{532}\ \boldsymbol{nm}$ (b) desligado e (c) ligado. (d) Espectro de emissão da microestrutura (linha preta) e de um filme com a mesma composição da microestrutura (linha vermelha).
Fonte: MENDONCA et al.[17]

Para que as propriedades ópticas dessas microestruturas possam ser estudadas é necessário conectá-las a fontes externas de excitação e a intrumentos de análise óptica. Em geral isso é feito através de lentes objetivas. A incorporação dessas microestruturas a dispositivos fotônicos integrados cria uma demanda por conexões ópticas mais compactas e eficientes. *Tapers* de fibras ópticas,[22] também conhecidos como microfibras ou nanofibras, são bons candidatos para a realização dessa tarefa, pois seu diâmetro reduzido é compatível com as dimensões das microestruturas. Além disso, eles podem ser produzidos de forma a continuarem conectados à fibra óptica convencional,[23] o que facilita sua conexão com instrumentos de análise como espectrômetros, bem como o acoplamento de fontes de excitação à sua extremidade convencional.[24]

Neste trabalho, buscamos explorar a possibilidade de utilização dos *tapers* de fibras ópticas como ferramentas para realizar a conexão óptica de microestruturas poliméricas opticamente ativas, visando sua aplicação em circuitos fotônicos integrados. Inicialmente, produzimos microestruturas poliméricas fluorescentes, através da adição de corantes orgânicos como Rodamina B, Fluoresceína Dissódica e Estilbeno 420 ao material pré-

polimérico. As microestruturas foram produzidas através da técnica de microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons. Em seguida, realizamos a produção de *tapers* de fibras ópticas a partir de fibras convencionais de telecomunicação através de um método de aquecimento e estiramento. Um aparato experimental foi desenvolvido para realizar a conexão óptica das microestruturas. Inicialmente a excitação foi feita através de lentes objetivas e a coleta da emissão foi realizada por um *taper* cuja extremidade convencional foi acoplada a um espectrômetro. Num segundo momento, tanto a excitação quando a coleta passaram a ser realizadas por *tapers*, sendo que as fontes de excitação foram acopladas à extremidade convencional do *taper* de excitação. Micromanipuladores foram utilizados para que os *tapers* pudessem ser posicionados na vizinhança das microestruturas. Com o objetivo de aumentar ainda mais a compacticidade das conexões ópticas e criar conexões mais complexas, desenvolvemos um método de produção de microestruturas já conectadas a *tapers,* o que envolve a integração dos *tapers* ao material pré-polimérico.

No Cap. 2 desta dissertação, trataremos dos fundamentos relacionados à técnica de microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons, começando com a interação da luz com a matéria nos regimes linear e não-linear até chegarmos à absorção de dois fótons. Seguindo com o Cap. 3, trataremos dos aspectos fundamentais desta técnica de microfabricação que envolvem o processo de fotopolimerização, resolução da técnica, etc. Além disso, apresentamos os aspectos experimentais envolvidos neste trabalho, bem como os materias utilizados, detalhes do aparato experimental e da produção de microestruturas com múltiplas dopagens. Também apresentamos os resultados referentes à caracterização morfológica das microestruturas produzidas. No Cap. 4 apresentamos uma breve introdução sobre os *tapers* de fibras ópticas, detalhes do processo de fabricação e do aprimoramento do sistema de aquecimento e estiramento. Resultados referentes à caracterização morfológica dos *tapers* também são apresentados. O Cap. 5 traz os detalhes experimentais e resultados referentes às conexões ópticas realizadas com microestruturas com uma ou múltiplas dopagens. O Cap. 6 traz a descrição experimental do processo de produção de microestruturas conectadas a *tapers* e resultados obtidos para estruturas produzidas sem adição de corantes ao material pré-polimérico. Finalmente, no Cap. 7 apresentamos nossas conclusões e as perspectivas trazidas por este trabalho.

# 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 2.1 Interação da luz com a matéria

O modelo de Drude-Lorentz[25-26] representa uma simplificação para a forma como a luz interage com a matéria. Nele os átomos são representados da forma apresentada na Fig. 3, onde o núcleo está fixo e possui um elétron preso harmonicamente a ele.

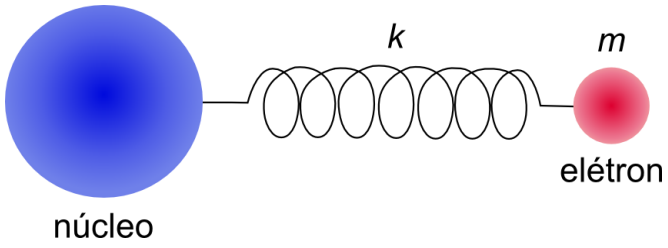


Figura 3 - Representação simplificada utilizada no modelo de Drude-Lorentz para a configuração atômica.
Fonte: Elaborada pela autora.

Na presença de um campo eletromagnético e de uma força dissipativa proporcional à sua velocidade, a Segunda Lei de Newton para o elétron pode ser escrita da seguinte forma:

$$m\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} = -e\vec{E} - \frac{e}{c}\frac{d\vec{r}(t)}{dt}\times\vec{B} - m\gamma\frac{d\vec{r}(t)}{dt} - m\omega_0^2\vec{r}(t) \quad (1)$$

onde $m$ é a massa do elétron, $\vec{r}(t)$ sua posição e $e$ sua carga. Os dois primeiros termos do lado direito da Eq. 1 correspondem à força de Lorentz sofrida pelo elétron sob a ação dos campos elétrico ($\vec{E}$) e magnético ($\vec{B}$), onde $c$ é à velocidade da luz. O terceiro termo representa uma força dissipativa proporcional à velocidade do elétron, onde $\gamma$ é o coeficiente de amortecimento. O quarto termo diz respeito à força harmônica restauradora que liga o elétron ao núcleo, onde $\omega_0$ representa a frequência natural de oscilação do elétron que é dada por

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (2)$$

onde $k$ é a constante de mola da interação núcleo-elétron.

Se considerarmos o velocidade do elétron como sendo muito inferior à velocidade da luz, o segundo termo do lado direito da Eq. 1 pode ser desprezado. Além disso, se tomarmos o movimento do elétron como unidimensional na direção do campo elétrico aplicado a Eq. 1 pode ser escrita como

$$m\frac{d^2x(t)}{dt^2} = -eE - m\gamma\frac{dx(t)}{dt} - m\omega_0^2 x(t). \tag{3}$$

Para um campo elétrico oscilante complexo representado por $\tilde{E} = E_0 e^{-i\omega t}$ a solução da Eq. 3 é dada por

$$\tilde{x}(t) = \tilde{x}_0 e^{-i\omega t}, \tag{4}$$

onde

$$\tilde{x}_0 = -\frac{e}{m}\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}\, E_0 . \tag{5}$$

Dessa forma, podemos perceber que o elétron oscila na mesma frequência do campo elétrico incidente. O momento dipolar elétrico do elétron é dado por

$$\tilde{p}(t) = -e\tilde{x}(t) = \frac{e^2}{m}\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t} \tag{6}$$

e a polarização do meio pode ser escrita como

$$\tilde{P}(t) = N\tilde{p}(t) = \left(\frac{Ne^2}{m}\right)\frac{1}{(\omega_0^2-\omega^2)-i\gamma\omega}\tilde{E}, \tag{7}$$

onde $N$ é a quantidade de dipolos por unidade de volume.

A susceptibilidade elétrica do meio pode ser definida como a quantidade complexa

$$\chi = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}\right)\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}. \tag{8}$$

Dessa forma, considerando que a resposta do meio ao campo elétrico aplicado é instantânea, a polarização é dada linearmente por

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi \tilde{E}(t). \tag{9}$$

O índice de refração complexo do meio é dado por

$$\tilde{n} = \sqrt{1+\chi} = n + i\kappa\,, \tag{10}$$

onde $n$ representa o índice de refração real e $\kappa$ é proporcional ao coeficiente de absorção do material. Substituindo a Eq. 8 na Eq. 10 temos

$$n(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m}\,\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2-\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \tag{11}$$

e

$$\kappa(\omega) = \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m}\,\frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2-\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}\,. \tag{12}$$

Como podemos perceber pelas Eqs. 11 e 12, o índice de refração do material e seu coeficiente de absorção não dependem da amplitude do campo eletromagnético incidente quando estamos no regime da óptica linear. No entanto, quando o campo eletromagnético incidente atinge intensidades suficientemente altas, fenômenos interessantes surgem e a descrição da interação da luz com a matéria se torna um pouco diferente, como veremos na Seção 2.2.

## 2.2 Introdução à óptica não-linear

A óptica não-linear é o estudo dos fenômenos relacionados à modificação das propriedades ópticas de um material devido à presença de luz de alta intensidade.[27] Particularmente, os fenômenos não-lineares se manifestam quando a intensidade do campo elétrico da luz incidente se compara com o campo elétrico interatômico que é da ordem de $10^8\ V/cm$ . O advento do laser por Maiman em 1960[28] permitiu o desenvolvimento dessa área, graças às altas intensidades de luz alcançadas, suficientes para provocar modificações no

material e permitir a observação de fenômenos não-lineares, como a geração de segundo harmônico.[29]

A expressão *não-linear* se refere ao fato de um meio material responder de forma não-linear a um campo eletromagnético aplicado. Os fenômenos não-lineares podem ser simplificadamente descritos através de um modelo de Drude-Lorentz modificado, no qual se introduz uma não-linearidade na força restauradora sofrida pelo elétron.[27] Dessa forma, a Eq. 3 se torna

$$m\frac{d^2x(t)}{dt^2} = -eE - m\gamma\frac{dx(t)}{dt} - m\omega_0^2 x(t) - max^2, \tag{13}$$

onde $a$ é um parâmetro que representa a não-linearidade da resposta do elétron ao campo elétrico. A força restauradora é dada por

$$F_{restauradora} = -m\omega_0^2 x - max^2, \tag{14}$$

o que corresponde ao potencial

$$U = -\int F_{restauradora}\, dx = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3}\, max^3. \tag{15}$$

Na Eq. 15 o primeiro termo corresponde a um potencial harmônico e o segundo é um termo de correção não-linear ou não-harmônico. Dessa forma, podemos perceber que esse modelo é uma boa descrição para os elétrons em um material, visto que o potencial sentido por eles não é perfeitamente parabólico. No entanto, esse modelo é válido apenas para materias não centrossimétricos, aqueles que não posuem simetria de inversão, pois $U(x) \neq U(-x)$. Um modelo semelhante com conclusões análogas pode ser aplicado a materiais centrossimétricos. Por simplicidade ele não será apresentado nesta dissertação, mas foi detalhadamente descrito por Boyd.[27]

Assumindo que o campo eletromagnético é dado por $\tilde{E}(t) = E_0 e^{-i\omega t}$, a Eq. 13 não possui solução analítica. No entanto, se considerarmos que o campo aplicado é suficientemente fraco de tal forma que o termo não-harmônico é muito menor que o termo harmônico, ou seja, $a\tilde{x}^2 \ll \omega_0^2\tilde{x}$, a Eq. 13 pode ser resolvida pelo método perturbativo. Incluindo o parâmetro perturbativo $\lambda$, a Eq. 13 se torna

$$\frac{d^2\tilde{x}(t)}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}(t)}{dt} + \omega_0^2\tilde{x}(t) + a\tilde{x}^2(t) = -\frac{\lambda e\tilde{E}(t)}{m}. \tag{16}$$

A solução para esta equação é do tipo

$$\tilde{x} = \lambda\tilde{x}^{(1)} + \lambda^2\tilde{x}^{(2)} + \lambda^3\tilde{x}^{(3)} + \cdots. \tag{17}$$

Substituindo a Eq. 17 na Eq. 16 e separando os termos de mesma ordem em $\lambda$ , obtemos as seguintes equações para a primeira, segunda e terceira ordens, respectivamente:

$$\frac{d^2\tilde{x}^{(1)}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}^{(1)}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x}^{(1)} = -\frac{e\tilde{E}(t)}{m}, \tag{18}$$

$$\frac{d^2\tilde{x}^{(2)}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}^{(2)}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} + a[\tilde{x}^{(1)}]^2 = 0, \tag{19}$$

$$\frac{d^2\tilde{x}^{(3)}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}^{(3)}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} + 2a\tilde{x}^{(1)}\tilde{x}^{(2)} = 0. \tag{20}$$

A Eq. 18 corresponde ao modelo de Drude-Lorentz no regime linear e, como vimos na seção anterior, sua solução é dada por

$$\tilde{x}^{(1)} = -\frac{e}{m}\frac{1}{D(\omega)}\tilde{E}(t), \tag{21}$$

onde $D(\omega) = (\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega$. Elevando $\tilde{x}^{(1)}$ ao quadrado e substituindo na Eq. 19 obtemos

$$\begin{aligned}\frac{d^2\tilde{x}^{(2)}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}^{(2)}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x}^{(2)} &= -a\frac{e^2}{m^2}\frac{1}{D^2(\omega)}\tilde{E}^2(t) \\ &= -a\frac{e^2}{m^2}\frac{1}{D^2(\omega)}E_0^2e^{-2i\omega t},\end{aligned} \tag{22}$$

cuja solução é dada por

$$\tilde{x}^{(2)} = -a\frac{e^2}{m^2}\frac{1}{D^2(\omega)D(2\omega)}\tilde{E}^2(t). \tag{23}$$

Substituindo as Eqs. 21 e 23 na Eq. 20 obtemos

$$\frac{d^2\tilde{x}^{(3)}}{dt^2} + \gamma\frac{d\tilde{x}^{(3)}}{dt} + \omega_0^2\tilde{x}^{(3)} = -2a^2\frac{e^3}{m^3}\frac{1}{D^3(\omega)D(2\omega)}E_0^3e^{-3i\omega t}. \tag{24}$$

A solução desta equação é dada por

$$\tilde{x}^{(3)} = -2a\frac{e^3}{m^3}\frac{1}{D(3\omega)D(2\omega)D^3(\omega)}\tilde{E}^3(t)\,. \tag{25}$$

Dessa forma, a polarização do material pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\tilde{P} &= -Ne\tilde{x} = -Ne\left(\tilde{x}^{(1)} + \tilde{x}^{(2)} + \tilde{x}^{(3)} \ldots\right)\\ &= \frac{N\left(\frac{e^2}{m}\right)}{D(\omega)}\,\tilde{E} + \frac{N\left(\frac{e^3}{m^2}\right)a}{D^2(\omega)D(2\omega)}\,\tilde{E}^2 + \frac{2N\left(\frac{e^4}{m^3}\right)a}{D(3\omega)D(2\omega)D^3(\omega)}\tilde{E}^3 + \cdots.\end{aligned} \tag{26}$$

Identificando os termos correspondentes às susceptibilidades elétricas de primeira, segunda e terceira ordem temos

$$\tilde{P} = \epsilon_0\chi^{(1)}\tilde{E} + \epsilon_0\chi^{(2)}\tilde{E}^2 + \epsilon_0\chi^{(3)}\tilde{E}^3 + \cdots. \tag{27}$$

De forma geral, a resposta não-linear da polarização de um meio não-centrossimétrico ao campo pode ser expressa como

$$\begin{aligned}\tilde{P}(t) &= \epsilon_0\left[\chi^{(1)}\tilde{E}(t) + \chi^{(2)}\tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)}\tilde{E}^3(t) + \cdots\right]\\ &\equiv \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \cdots,\end{aligned} \tag{28}$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades ópticas não-lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Para meios centrossimétricos, aqueles que possuem simetria de inversão ($U(x) = U(-x)$), temos que $\chi^{(2)} = \chi^{(4)} = \chi^{(6)} = \cdots = 0$. Dessa forma, a polarização do meio pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\tilde{P}(t) &= \epsilon_0\left[\chi^{(1)}\tilde{E}(t) + \chi^{(3)}\tilde{E}^3(t) + \cdots\right] \cong \epsilon_0\left[\chi^{(1)} + \chi^{(3)}I\right]\tilde{E}(t)\\ &= \epsilon_0\chi_{ef}\tilde{E}(t).\end{aligned} \tag{29}$$

Podemos então definir uma susceptibilidade óptica efetiva dada por

$$\chi_{ef} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)} I, \tag{30}$$

onde $I$ é a intensidade do campo eletromagnético. O índice de refração do meio é dado por

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \chi_{ef}} = \sqrt{1 + (\chi^{(1)} + \chi^{(3)} I)}. \tag{31}$$

Para meios opticamente pouco densos a expansão a seguir pode ser feita

$$\tilde{n} \approx 1 + \frac{1}{2}\left(\chi^{(1)} + \chi^{(3)} I\right) = n + i\kappa\,. \tag{32}$$

Tomando a parte real e imaginária da Eq. 32 obtém-se

$$n = 1 + \frac{1}{2} Re\left[\chi^{(1)}\right] + \frac{1}{2} Re\left[\chi^{(3)}\right] I = n_0 + n_2 I \tag{33}$$

e

$$\kappa = \frac{1}{2} Im\left[\chi^{(1)}\right] + \frac{1}{2} Im\left[\chi^{(3)}\right] \tag{34}$$

onde $n_0$ é o índice de refração linear e $n_2$ é o índice de refração não-linear associado a $\chi^{(3)}$. $\kappa$ é proporcional ao coeficiente de absorção do meio, que é dado por

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I\,, \tag{35}$$

onde $\alpha_0$ é o coeficiente de absorção linear e $\beta$ é o coeficiente de absorção não-linear associado a $\chi^{(3)}$, ou seja, é o coeficiente de absorção de dois fótons.

## 2.3 Absorção de dois fótons

O fenômeno da absorção de dois fótons foi inicialmente previsto por Maria Göppert-Mayer[30] em 1931 em sua tese de doutorado, na qual ela introduziu o conceito de estado intermediário virtual. Esse conceito foi utilizado para descrever o fenômeno que ocorre quando um átomo ou molécula passa de um estado de menor energia para outro de maior energia através da absorção simultânea de dois fótons. O fenômeno da absorção de dois fótons só foi observado 30 anos mais tarde por Kaiser *et al.*[31] após o advento do laser. Em seu

experimento, Kaiser *et al.* observaram a fluorescência através da absorção de dois fótons de um cristal de $CaF_2:Eu^{2+}$ utilizando um laser pulsado de Rubi.

No processo de absorção de dois fótons, os fótons podem ter a mesma energia (caso *degenerado*) ou energias diferentes (caso *não-degenerado*). Em ambos os casos, a soma da energia dos dois fótons deve ser igual à diferença entre as energias dos níveis entre os quais ocorre a transição, conforme representado na Fig. 4.

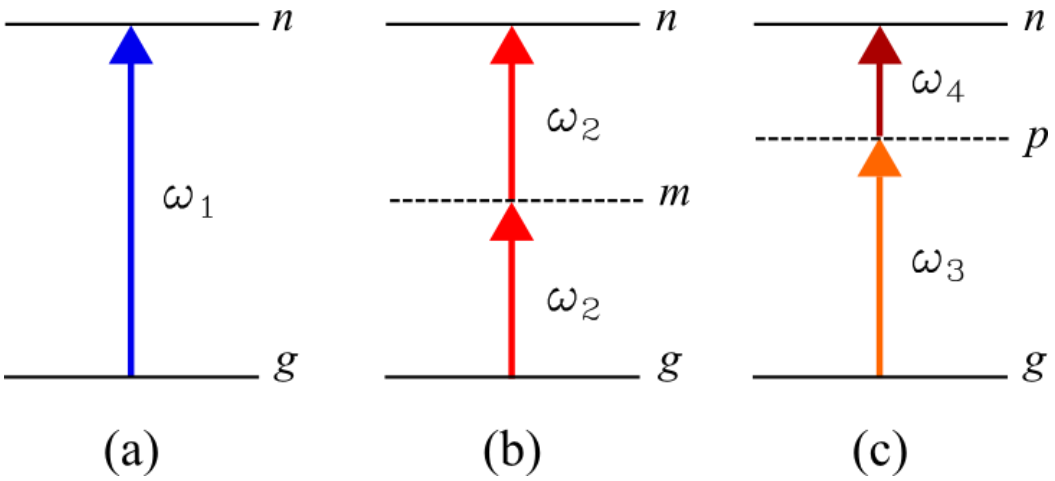


Figura 4 - Representação esquemática de uma transição eletrônica ocorrendo através (a) da absorção de um fóton, (b) da absorção de dois fótons degenerada e da (c) absorção de dois fótons não-degenerada.
Fonte: Elaborada pela autora.

Quando a absorção de dois fótons é significativa em um meio, o coeficiente de absorção depende da intensidade e pode ser escrito como na Eq. 35. Dessa forma, quanto mais intensa for a excitação, maior será o efeito da absorção de dois fótons. Fazendo uso da *Lei de Beer-Lambert* para o caso em que a excitação encontra-se fora da região de absorção linear do material ($\alpha_0 = 0$) obtém-se

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I)I = -(\alpha_0 + \beta I)I = -\beta I^2 \,, \tag{36}$$

onde $z$ é a direção de propagação do feixe de excitação. A Eq. 36 mostra que a taxa com que a intensidade do feixe varia ao atravessar o meio é proporcional ao quadrado de sua intensidade. Esta dependência quadrática confere à absorção de dois fótons alta localização espacial. Quando utiliza-se um feixe focalizado, a intensidade da absorção é maior no volume próximo ao plano focal. Esse fenômeno pode ser observado na Fig. 5, onde uma solução de fluoresceína é excitada por um fóton com um laser azul (lado esquerdo) e por dois fótons com

um laser pulsado infravermelho (lado direito). Podemos perceber que, para a excitação com um fóton, a amostra fluoresce em toda a região atravessada pelo laser. No entanto, quando a amostra é excitada por dois fótons, a intensidade da excitação só é suficientenmente alta para causar a absorção de dois fótons na região do volume focal.

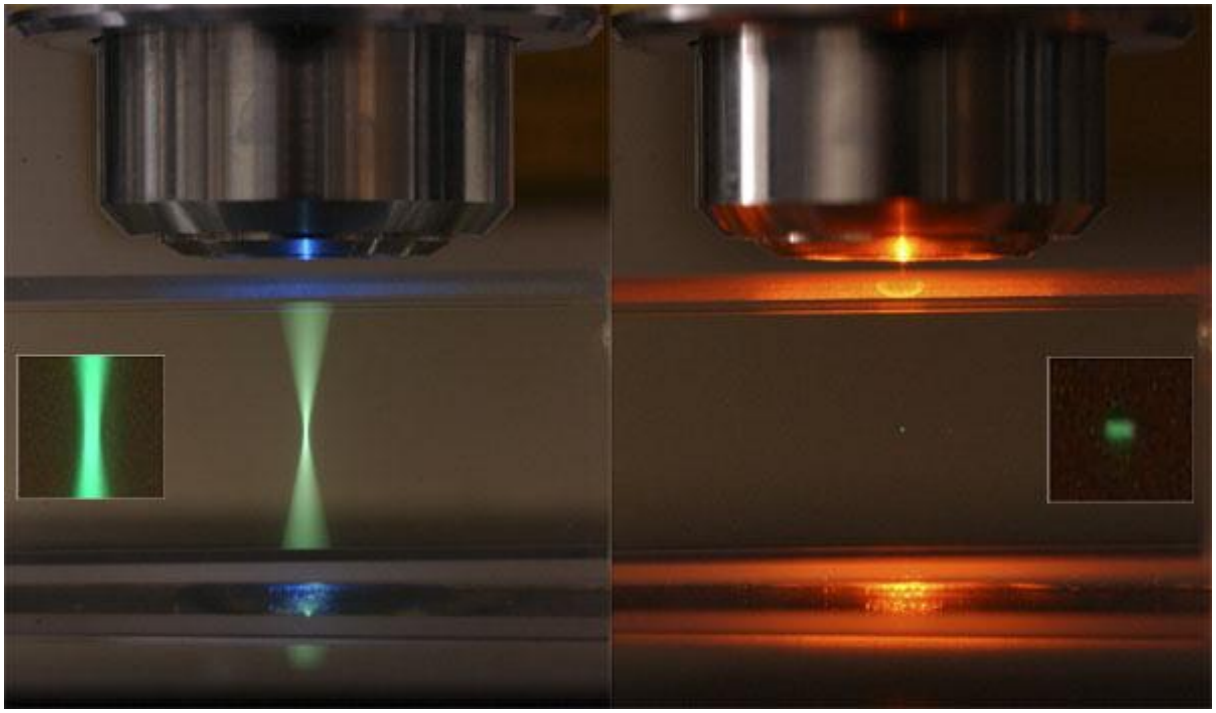

Figura 5 - Comparação do perfil de emissão de uma solução de fluoresceína ao ser excitada por um fóton (lado esquerdo) e por dois fótons (lado direito).
Fonte: UNIVERSIDADE DE BERKELEY[32]

Dado o coeficiente de absorção representado pela Eq. 35 podemos encontrar a seção de choque de absorção de um material através da seguinte relação

$$\sigma = \frac{\alpha}{N} = \frac{\alpha_0}{N} + \frac{\beta}{N} I = \frac{\alpha_0}{N} + \left[\frac{\beta h\nu}{N}\right] \frac{I}{h\nu}, \tag{37}$$

onde $\sigma$ representa a seção de choque de absorção e $h\nu$ é a energia do fóton. A quantidade $\frac{\beta h\nu}{N}$ representa a seção de choque de absorção de dois fótons $\sigma^{(2)}$ que é frequentemente dada em unidades de Göppert-Mayer ($GM$), onde 1 $GM$ corresponde a $10^{-50}\ cm^4 s\ fóton^{-1}$. A taxa de transições atômicas $R$ é escrita como

$$R = \frac{\sigma I}{h\nu} = \frac{\alpha_0}{N}\left(\frac{I}{h\nu}\right) + \left[\frac{\beta h\nu}{N}\right]\left(\frac{I}{h\nu}\right)^2. \quad (38)$$

Podemos perceber que a taxa de transições atômicas devido à absorção de dois fótons, $\left[\frac{\beta h\nu}{N}\right]\left(\frac{I}{h\nu}\right)^2$, depende do quadrado da intensidade da onda eletromagnética incidente.

A absorção de dois fótons é uma ferramenta poderosa em muitas áreas. Em espectroscopia ela é útil na determinação de níveis de energia que não estão ligados ao estado fundamental através da absorção de um fóton.[27] Além disso, ela é interessante em técnicas como a microscopia de fluorescência via absorção de dois fótons,[33] pois é possível excitar a amostra fora de sua banda de absorção linear, obtendo alta penetrabilidade óptica. A alta localização espacial da absorção de dois fótons pode ser usada em técnicas como a microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons, conferindo alta resolução ao processo.[34] Essa técnica foi utilizada na fabricação das microestruturas poliméricas utilizadas neste trabalho e será discutida com mais detalhes no Capítulo 3.

# 3 MICROFABRICAÇÃO VIA FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

## 3.1 Introdução

Existe uma demanda crescente por estruturas tridimensionais com dimensões micrométricas em áreas como microfluídica, microeletrônica, fotônica, etc. Entre as técnicas de fabricação utilizadas para esse fim podem ser citadas: a litografia, deposição por vapor, processos com feixes de íons focalizados e fotopolimerização por absorção de dois fótons.[12]

A microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons é particularmente interessante por oferecer um grupo singular de vantagens: possui alta penetrabilidade óptica ao se realizar a excitação fora da região de absorção linear da resina não-polimerizada, a dependência quadrática com a intensidade da excitação confere alta resolução à técnica e as estruturas tridimensionais fabricadas podem ser altamente complexas e conter partes móveis.[12] Por conta desses benefícios, essa técnica já vem sendo utilizada na fabricação de micromáquinas, microlentes, guias de onda, microcircuitos, cristais fotônicos, microagulhas, sistemas para entrega de fármacos, etc.[12,35]

Neste capítulo discutimos os aspectos fundamentais relacionados à técnica de microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons. Em seguida, apresentaremos os materiais e métodos utilizados neste trabalho, bem como os resultados obtidos.

## 3.2 Aspectos fundamentais

A polimerização consiste num processo no qual moléculas de baixa massa molecular, os monômeros, reagem entre si para formar cadeias poliméricas de alta massa molecular. Quando esse processo é iniciado através da absorção de luz, temos a chamada fotopolimerização ou fotocura.

A fotopolimerização é um processo que tem ganhado grande destaque tecnológico nos últimos anos, devido principalmente à sua alta velocidade de conversão de monômeros em polímeros. Atualmente esse processo é utilizado em diversas áreas, como na cura de resinas odontológicas, na produção de lentes de contato, em tintas e vernizes e na fabricação de circuitos eletrônicos impressos.[36]

A fotopolimerização pode ocorrer através de diversos mecanismos químicos, dependendo das espécias envolvidas. Por simplicidade, neste trabalho iremos discutir apenas a fotopolimerização radicalar, pois é o mecanismo segundo o qual as espécies utilizadas em nosso trabalho reagem.

O processo de fotopolimerização em cadeia é dividido nas seguintes etapas: iniciação, propagação e terminação.[36] A etapa de iniciação consiste numa reação fotoquímica que leva à formação de espécies ativas que desencadeiam a polimerização. A formação de espécies ativas pode ocorrer nos próprios monômeros (fotopolimerização direta) ou, como em nosso caso, em uma molécula conhecida como fotoiniciador. Esse fotoiniciador é adicionado à mistura de monômeros e, ao absorver a luz, é levado a um estado excitado e em seguida se fragmenta em espécies ativas. Essas espécies ativas reagem com os monômeros para formar espécies formadoras de cadeia ou radicais primários. Na etapa de propagação, ocorre o crescimento dos radicais primários através da adição sucessiva de moléculas dos monômeros, levando à formação de macrorradicais. Na etapa de terminação, ocorre a reação entre dois macrorradicais formando uma macromolécula. A Fig. 6 apresenta um esquema simplificado das várias etapas do processo de fotopolimerização.

(a)
$$F + h\nu \longrightarrow R^*$$
$$R^* + M \longrightarrow M^*$$

(b)
$$M^* + M \longrightarrow M_2^*$$
$$M_n^* + M \longrightarrow M_{n+1}^*$$

(c)
$$M_n^* + M_m^* \longrightarrow M_{n+m}$$

Figura 6 - (a) Na etapa de iniciação o fotoiniciador $\boldsymbol{F}$ é fragmentado sob a ação da luz, formando radicais livres $\boldsymbol{R}^*$. Estes radicais reagem com os monômeros $\boldsymbol{M}$ para formar os radicais primários $\boldsymbol{M}^*$. (b) Na etapa de propagação, ocorre o aumento da massa molecular dos radicais primários através da adição de monômeros até a formação de macrorradicais $\boldsymbol{M_n^*}$. (c) Na etapa de terminação, dois macrorradicais ($\boldsymbol{M_n^*}$ e $\boldsymbol{M_m^*}$) reagem entre si, formando uma macromolécula.
Fonte: Elaborada pela autora.

Como podemos perceber a luz influencia apenas na etapa de iniciação do processo de polimerização, ao formar espécies ativas. Em grande parte das aplicações acima mencionadas, isso ocorre através da absorção de um fóton na região do visível ou ultravioleta. Na estereolitografia, por exemplo, a fotopolimerização por absorção de um fóton é utilizada como forma de produzir estruturas tridimensionais.[37] Inicialmente uma fina camada contendo o material a ser polimerizado é depositada sobre um substrato. Um feixe laser é focalizado sobre o material e a movimentação do feixe ou da amostra leva à polimerização apenas nas posições desejadas. Em seguida, uma nova camada de material pré-polimérico é depositada sobre a anterior e a fotopolimerização é novamente realizada. Este processo é realizado sucessivamente até que se obtenha a estrutura desejada. O material não-polimerizado pode ser facilmente removido com o solvente apropriado.

Apesar de produzir estruturas poliméricas tridimencionais, a estereolitografia é uma técnica que exige muitas etapas e as estruturas levam muito tempo para serem produzidas. Além disso, o processo de produção não é altamente preciso, levando à limitação do tamanho mínimo das estruturas produzidas. Para sistemas de estereolitografia comercias de alta resolução espacial[38] podem ser produzidas estruturas com dimensões de no mínimo $50\ \mu m$ no plano *x-y* paralelo ao substrato.

O processo de miniaturização de dispositivos deu um passo a frente quando surgiu a técnica da fotopolimerização por absorção de dois fótons em 1997.[10] Nessa técnica a formação de espécias ativas no processo de iniciação ocorre através da absorção de dois fótons, que levam a molécula fotoiniciadora ao estado excitado num único ato quântico. A absorção de dois fótons traz consigo um conjunto de propriedades que possibilitam a produção rápida de estruturas tridimensionais com dimensões reduzidas.

Em geral, nessa técnica a excitação é realizada por lasers pulsados na região do infravermelho. Os monômeros, assim como os fotoiniciadores mais comumente utilizados, não absorvem linearmente na região do infravermelho. Isso faz com que o feixe tenha alta penetrabilidade na amostra e a estrutura tridimensional completa pode ser produzida em uma única etapa, sem a necessidade de se adicionar mais material após cada camada polimerizada. Além disso, a dependência quadrática do processo de absorção de dois fótons com a intensidade do feixe confere alta resolução espacial ao processo. Essa propriedade aliada à existência de uma potência de limiar para a polimerização, levam à produção de estruturas com dimensões até mesmo nanométricas.[15,34]

Quando um laser focalizado incide sobre a amostra contendo monômeros e fotoiniciador, apenas um pequena região ao redor do volume focal, denominada *voxel*, é polimerizada. A movimentação do feixe na amostra leva à sobreposição de vários elementos de volume polimerizados, formando assim estruturas tridimensionais. O tamanho do *voxel* está ligado à resolução do sistema de microfabricação.

Como observado por Abbe em 1873, a resolução de qualquer sistema óptico está intrinsicamente limitada pelo fenômeno de difração da luz.[39] Ao passar por uma lente objetiva, como as utilizadas neste trabalho por exemplo, a luz vinda de um objeto pontual sofre difração, resultando num padrão de intensidade no plano da imagem. Este padrão consiste num disco central rodeado por vários anéis de difração.[39] O disco central que contém cerca de 84 % da luz proveniente do objeto, é conhecido como disco de Airy. O tamanho desse disco define a resolução do sistema e ele depende do comprimento de onda da luz e da abertura numérica da lente.

A abertura numérica é definida como

$$NA = n\, sen\, (\theta), \tag{39}$$

onde $n$ é o índice de refração do meio e $\theta$ é metade do ângulo formado pela normal com o maior cone de luz que pode entrar ou sair da objetiva. A abertura numérica é um parâmetro que representa a capacidade de uma objetiva de coletar luz, bem como de resolver os detalhes de um objeto localizado a uma distância fixa. A Fig. 7 mostra uma objetiva e seus parâmetros principais.

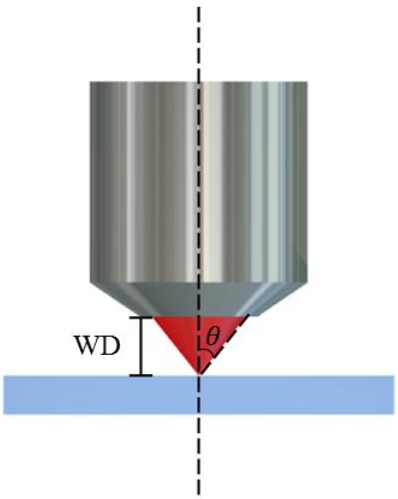


Figura 7 - Representação esquemática de uma objetiva de microscópio, onde se pode observar a distância de trabalho (WD) e o ângulo de abertura da lente ($\boldsymbol{\theta}$).
Fonte: Elaborada pela autora.

O raio do disco de Airy determina a resolução lateral, ou seja, a resolução no plano *x-y* paralelo ao substrato base para microfabricação. Esse raio é calculado através da expressão[39]

$$d = 0{,}61\frac{\lambda}{NA}, \tag{40}$$

onde $\lambda$ é o comprimento de onda da luz. Essa expressão representa o critério de Rayleigh para a resolução. Segundo esse critério, dois pontos adjacentes estão resolvidos quando o centro do disco de Airy de um deles coincide com o primeiro mínimo do padrão de difração do outro no plano da imagem.

Assim como a difração faz com que a luz proveniente de um ponto forme um disco de Airy no plano da imagem, esse mesmo fenômeno faz com que o disco tenha certo comprimento no eixo *z*. Esse comprimento está relacionado à profundidade de campo $Z$ da objetiva e representa o intervalo no eixo *z* no qual os objetos estão em foco. Dessa forma, a resolução axial ou resolução no eixo *z* é dada por[39]

$$Z = \frac{n\lambda}{(NA)^2}, \tag{41}$$

onde $n$ representa o índice de refração do meio em que a lente está imersa.

A resolução lateral $d$ e a resolução axial $Z$ fornecem as dimensões do volume focal. No entanto, quando realizamos fotopolimerização por absorção de dois fótons, o elemento de volume polimerizado pode ter dimensões menores do que aquelas determinadas pelo limite de difração. Isso ocorre devido a características intrínsicas ao processo.

Primeiramente, a taxa de transições atômicas devido à absorção de dois fótons, segundo a Eq. 38, depende do quadrado da intensidade do campo eletromagnético. No disco de Airy há uma distribuição de intensidade em torno de seu ponto central. Sabemos que o quadrado de uma distribuição como essa resulta em uma distribuição mais estreita. Dessa forma, a absorção de dois fótons ocorrerá apenas num volume menor do que o determinado pelas resoluções $d$ e $Z$ da lente.

Além disso, a fotopolimerização só ocorre quando o material pré-polimérico é excitado com intensidade luminosa maior ou igual a um certo limiar. Isso ocorre devido à presença de moléculas de oxigênio dissolvidas na resina. Essas moléculas reagem com os radicais livres gerados pela luz no fotoiniciador, formando radicais de peróxido que são pouco

reativos, diminuindo assim a eficiência da polimerização. Ao aumentar a intensidade de excitação, mais radicais livres do fotoiniciador serão formados, consumindo o oxigênio no volume focal e aumentando a taxa de formação de radicais primários. Experimentalmente a intensidade no volume focal é alterada quando a potência do laser de excitação é modificada. A potência de limiar é aquela acima da qual a polimerização começa a ser observada. A presença desse limiar de polimerização faz com que elementos de volume muito pequenos possam ser polimerizados, como mostra a Fig. 8.

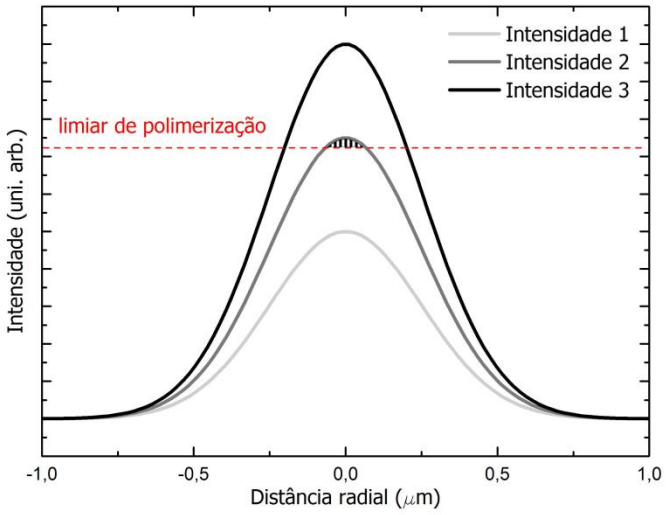


Figura 8 - Distribuição de intensidade do laser no foco. Quando são utilizadas potências que resultam em intensidades abaixo do limiar de polimerização, como a Intensidade 1, não há polimerização. Para intensidades acima desse limiar, como para as Intensidades 2 e 3, a polimerização ocorre apenas na região do perfil de intensidade que fica acima do limiar.
Fonte: Elaborada pela autora.

Como podemos perceber pela Fig. 8, para uma determinada potência somente a região do perfil de intensidade do feixe que se encontra acima do limiar será polimerizada. Dessa forma, trabalhando com intensidades próximas ao limiar de polimerização, podemos produzir elementos de volume polimerizado muito pequenos, como a região hachurada da Fig. 8. Isso confere alta resolução ao processo de microfabricação e até mesmo resolução abaixo do limite de difração.

## 3.3 Aspectos experimentais

### 3.3.1 Resinas acrílicas e fotoiniciador

A resina base utilizada no processo de fotopolimerização é composta por dois monômeros e um fotoiniciador. Os dois monômeros utilizados são: triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (*SR-499* ) e triacrilato de tris(2-hidroxietil) isocianurato (*SR-368* ), disponilizados pela empresa *Sartomer*™ (*Exton, PA, EUA*). Resinas acrílicas são comumente utilizadas no processo de fotopolimerização por absorção de dois fótons e essa combinação específica de monômeros diminui o efeito de encolhimento durante o processo de microfabricação, além de produzir microestruturas com boa qualidade morfológica, mecânica e óptica.[40] O monômero *SR-499* é o responsável por amenizar o encolhimento da microestrutura final, devido às suas longas cadeias formadas pelos radicais etoxilados. Por outro lado, o *SR-368* fornece rigidez ao polímero. O fotoiniciador utilizado foi o óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-4-etoxifenil fosfina (*Lucirin TPO-L*), distribuído pela *Basf SE (Ludwigshafen, Alemanha)*. As estruturas moleculares dos monômeros e do fotoiniciador encontram-se na Fig. 9.

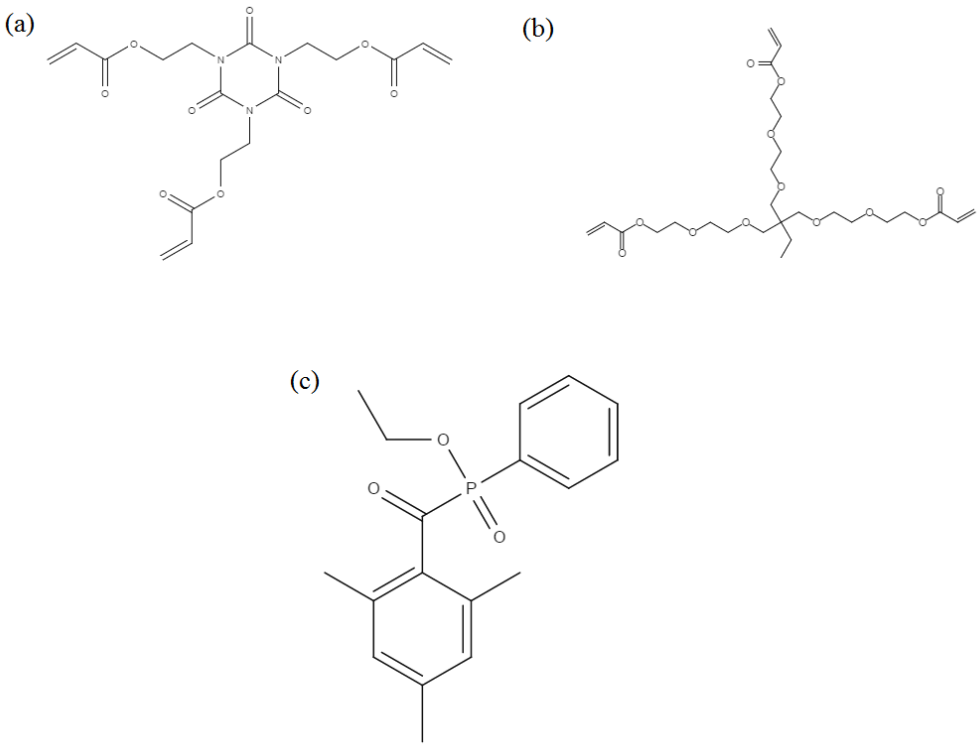


Figura 9 - Estrutura molecular dos monômeros (a) *SR-368* e (b) *SR-499* e do (c) fotoiniciador *Lucirin TPO-L*.
Fonte: Elaborada pela autora.

O fotoiniciador *Lucirin TPO-L* encontra-se em estado líquido à temperatura ambiente e possui ampla solubilidade. Como os monômeros utilizados apresentam alta viscosidade, o *Luricin TPO-L* pode ser misturado mais facilmente a eles do que outros fotoiniciadores comerciais que se apresentam em estado sólido. O *Lucirin TPO-L* é completamente transparente no infravermelho próximo, região em que está centrada a banda de emissão dos lasers de *Ti:safira* geralmente utilizados no processo de fotopolimerização por absorção de dois fótons. Essas características tornam esse fotoiniciador um excelente candidato a ser utilizado no processo de microfabricação. Além disso, suas características ópticas não-lineares já foram estudadas: seu espectro de absorção de dois fótons indica a presença de um máximo de $1{,}2\ GM$ em $610\ nm$.[41] Apesar da baixa seção de choque de absorção de dois fótons, microestruturas de alta qualidade podem ser produzidas com esse fotoiniciador. Isso ocorre devido à sua alta eficiência de formação de radicais, o que supera a baixa seção de choque de absorção de dois fótons, levando a altas taxas de polimerização.[41] O *Lucirin TPO-L* forma radicais quando é excitado para um estado tripleto. Uma vez que a excitação por dois fótons leva a molécula para um estado singleto, sua alta eficiência de formação de radicais pode ser explicada pelas altas taxas de *intersystem crossing* dessa molécula.[41]

O *Lucirin TPO-L* desencadeia a polimerização através de radicais livres. Sob excitação luminosa a ligação $C-P$ adjacente ao grupo carbonil ($C=O$) do fotoiniciador é quebrada, formando radicais livres. Os radicais reagem com as ligações insaturadas (ligações duplas entre carbonos) dos monômeros, levando a formação de radicais monoméricos que reagem com outros monômeros, levando ao aumento da massa molecular através da polimerização em cadeia. Esse processo está esquematizado na Fig. 10.

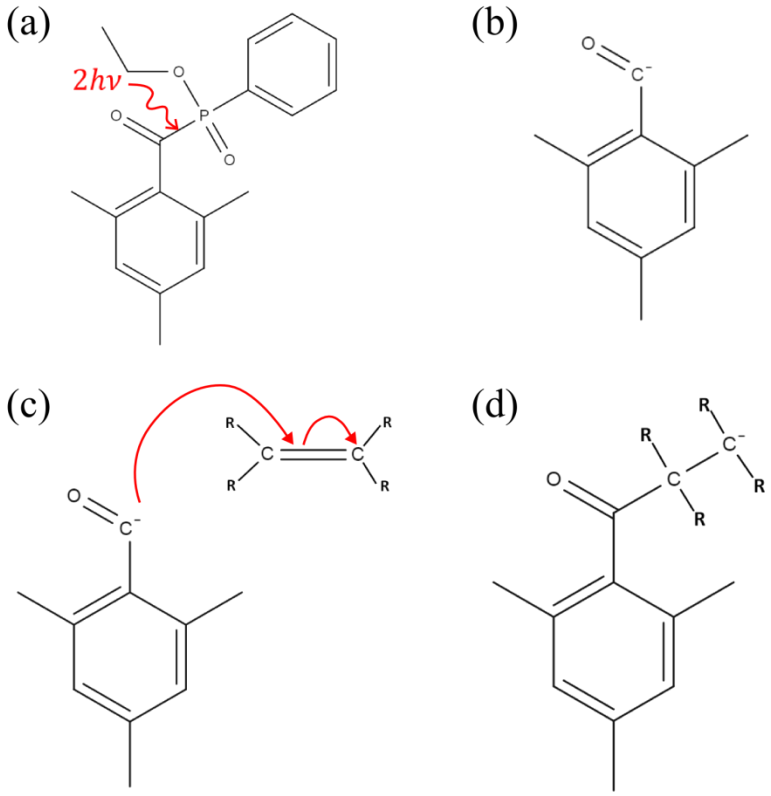


Figura 10 - Esquema do processo de polimerização desencadeado pelo fotoiniciador *Lucirin TPO-L*. (a) Inicialmente a excitação luminosa leva à quebra da ligação $\boldsymbol{C-P}$. (b) Ocorre a formação de um radical que apresenta um elétron livre. (c) Esse radical reage com as ligações insaturadas entre carbonos dos monômeros. (d) Isso leva à formação de um radical monomérico que reage com outros monômeros, levando ao aumento da massa molecular.
Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.3.2 Preparo das amostras

Para que se possa realizar o processo de microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons é necessário preparar a resina pré-polimérica. Estruturas de boa qualidade foram obtidas utilizando uma mistura de monômeros e fotoiniciador com a seguinte proporção em massa: 48,5 % de *SR-499*, 48,5 % de *SR-368* e 3 % de *Lucirin TPO-L*. Essa mistura é mantida em um agitador magnético por 15 $min$ enquanto é aquecida a 50 ℃ e então já está pronta para ser utilizada no processo de microfabricação.

No entanto, desejamos produzir microestruturas poliméricas com propriedades fluorescentes. Para conferir tais propriedades às microestruturas produzidas, a resina pré-

polimérica foi dopada com corantes orgânicos. Os corantes utilizados neste trabalho foram Rodamina B, Fluoresceína Dissódica e Stilbeno 420, todos fornecidos pela *Exciton (Dayton, OH, EUA)* em forma de pó.

Os corantes foram incorporados à resina através da dopagem direta como num sistema *guest-host*. Inicialmente a quantidade desejada do corante é pesada e em seguida acrescenta-se etanol em quantidade suficiente para que todo o pó seja dissolvido. Essa solução é levada a um agitador magnético por uma hora a temperatura ambiente, até que o corante esteja completamente dissolvido. O corante dissolvido é adicionado a uma mistura de 50 % em massa de *SR-499* e 50 % em massa de *SR-368* que é então levada ao agitador magnético por uma hora a 50 ℃ até que sua aparência esteja homogênea. A mistura final é armazenada numa estufa a 60 ℃ por pelo menos 48 horas para que o etanol evapore completamente. No dia em que a resina será utilizada no processo de microfabricação, uma pequena quantidade (3 % de massa em excesso) do fotoiniciador *Lucirin TPO-L* é adicionada à resina dopada com o corante, sendo então levada novamente ao agitador magnético por $15\,min$. Logo após a adição do corante e, principalmente, após a adição do fotoiniciador, a resina deve ser mantida fora do alcance da luz para evitar polimerização indesejada ou fotodegradação do corante.

Tipicamente foram utilizadas as seguintes proporções em massa dos corantes nas resinas: 0,5 % para a Rodamina B, 1,5 % para a Fluoresceína Dissódica e 0,1 % para o Estilbeno 420. Essas proporções foram escolhidas empiricamente de acordo com a solubilidade de cada corante na resina, mas também buscando otimizar a intensidade de sua emissão.

Após o preparo da resina, a amostra para microfabricação é preparada. Inicialmente um substrato de vidro utilizado como base para a fotopolimerização é posicionado sobre uma lâmina de microscópio. Uma gota de resina é colocada sobre o substrato base. Em seguida, uma lamínula de vidro é posicionada sobre a resina. O sustrato base e a lamínula de vidro são separados por um espaçador de aproximadamente $200\,\mu m$. A espessura do espaçador deve ser inferior à distância de trabalho das lentes objetivas utilizadas para focalizar o feixe laser no processo de microfabricação. A lamínula de vidro é presa por fitas adesivas à lâmina de microscópio. A amostra é encaixada em um suporte movido por um estágio de translação *z* e o processo de microfabricação pode ser iniciado. A Fig. 11 apresenta um esquema da montagem da amostra utilizada para a microfabricação.

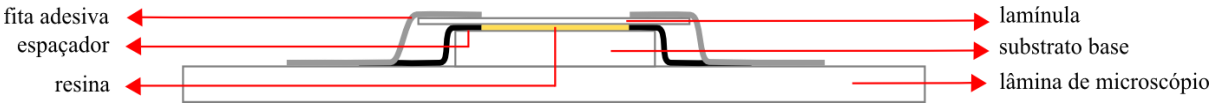


Figura 11 - Esquema ilustrando a montagem das amostras utilizadas para a microfabricação.
Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.3.3 O processo de microfabricação

Após o preparo da amostra como descrito na seção anterior, ela pode ser levada ao sistema de microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons. Esse sistema encontra-se em funcionamento no grupo de Fotônica e vem sendo aprimorado ao longo dos anos. A Fig. 12 mostra um esquema simplificado da montagem experimental.

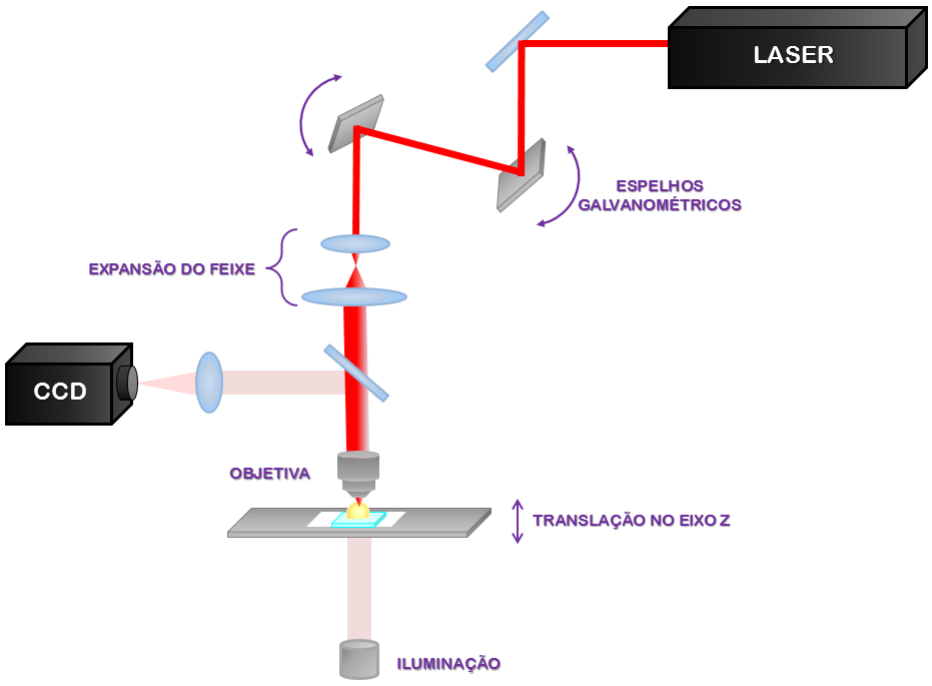


Figura 12 - Esquema experimental para a microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons.
Fonte: Elaborada pela autora.

O laser utilizado é um oscilador de *Ti:safira* operando em *mode-locking* (travamento de modos) com pulsos de 100 $fs$, taxa de repetição de 86 $MHz$ e banda centrada em 790 $nm$. O cristal de *Ti:safira* é excitado por um laser de *Nd:YAG* dobrado (532 $nm$) operando em modo contínuo com potência de 4,5 $W$. Nessa condição, o oscilador apresenta potência média de 500 $mW$ e banda espectral com aproximadamente 50 $nm$ de largura à meia altura.

Um obturador localizado após a saída do oscilador tem a função de bloquear a passagem do feixe quando necessário, evitando polimerizações indesejadas. A potência que

chega até a resina a ser polimerizada é controlada através de um polarizador e de uma lâmina de meia onda. Dois espelhos galvanométricos têm a função de defletir o feixe que chega à amostra, permitindo a varredura nas direções *x* e *y* independentemente.

Para se atingir o limite de difração no foco, a lente objetiva deve ser uniformemente iluminada, mais especificamente o diâmetro do feixe gaussiano a $\frac{1}{e}$ da intensidade de pico deve ser maior ou igual ao diâmetro da abertura de traz da lente objetiva.[33] Experimentalmente, isso é feito através de um conjunto de lentes na configuração de telescópio que expande o feixe laser. Esse telescópio encontra-se logo antes da lente objetiva.

A amostra é posicionada sobre um estágio de translação controlado por um motor de passo com o objetivo de realizar o movimento na direção *z*, conferindo tridimensionalidade às microestruturas produzidas. É importante notar que nesse sistema o feixe laser incide de baixo para cima na amostra e, devido às curtas distâncias de trabalho das objetivas utilizadas, a amostra deve ser encaixada no suporte com a resina virada para baixo, de forma que apenas as espessuras da lamínula e do espaçador separem a objetiva da superfície do substrato base.

A luz proveniente de um LED vermelho de alto brilho incide sobre a amostra na direção contrária à propagação do feixe laser, passa pela objetiva e, após um divisor de feixes, é coletada por uma câmera CCD. Esse sistema de iluminação permite que a polimerização seja acompanhada em tempo real, devido à diferença nos índices de refração da resina não-polimerizada e do polímero. Particularmente o material polimerizado sem a adição de corantes apresenta índice de refração de $1{,}5222$, enquanto o índice da resina pré-polimérica é $1{,}4930$.[40]

As lentes objetivas utilizadas para focalizar o feixe na resina são elementos determinantes na qualidade e resolução das microestruturas produzidas, pois são elas juntamente com a potência do laser que determinam o tamanho do *voxel*, elemento de volume focal polimerizado. É a sobreposição ordenada de vários elementos de volume que leva à formação das microestruturas. Como vimos, a abertura numérica (*NA*) das lentes objetivas é uma característica muito importante, pois é ela que determina tanto a resolução no plano *x*-*y* quanto a resolução axial (no eixo *z*).

Neste trabalho, utilizamos uma lente objetiva de $0{,}25\ NA$. Para o laser de excitação centrado em $790\ nm$, segundo as Eqs. 40 e 41, o volume focal terá um diâmetro de $3{,}8\ \mu m$ e comprimento em *z* de $12{,}6\ \mu m$. No entanto, o tamanho do elemento de volume polimerizado é menor ao se utilizar intensidades próximas ao limiar de polimerização. Tipicamente a potência utilizada foi $12\ mW$ após a objetiva.

Antes de se iniciar o processo de microfabricação, a amostra é posicionada no suporte móvel. O sistema de imageamento é ligado e manualmente colocamos o foco da objetiva sobre o substrato base ou um pouco acima dentro do vidro. Isso deve ser feito para que quando a microfabricação for iniciada, a estrutura seja aderida ao substrato. O feixe laser é então movido no interior da amostra através dos espelhos galvanométricos e do motor de passo no eixo *z*. Esses componentes têm seu movimento controlado por computador.

O *software Autodesk Inventor Professional® - Student Version (Autodesk™, San Rafael, CA, EUA)* é utilizado para a modelagem 3D de estruturas apresentando o formato que se deseja produzir em microescala. O *software GNU Slic3r* converte o modelo 3D digital em instruções para impressão 3D. Basicamente a estrutura é fatiada transversalmente ao eixo *z* em diversas camadas que serão fabricadas em sequência. As instruções para impressão 3D são enviadas através de um arquivo do tipo *.gcode* para um programa em *LabView™* (*Nacional Instruments, Austin, TX, EUA*) que controla os espelhos galvanométricos e o estágio de translação *z*. A Fig. 13 ilustra a interface do programa utilizado para a fabricação de microestruturas poliméricas tridimensionais. Este programa foi desenvolvido no Grupo de Fotônica e vem sendo aprimorado ao longo dos anos.

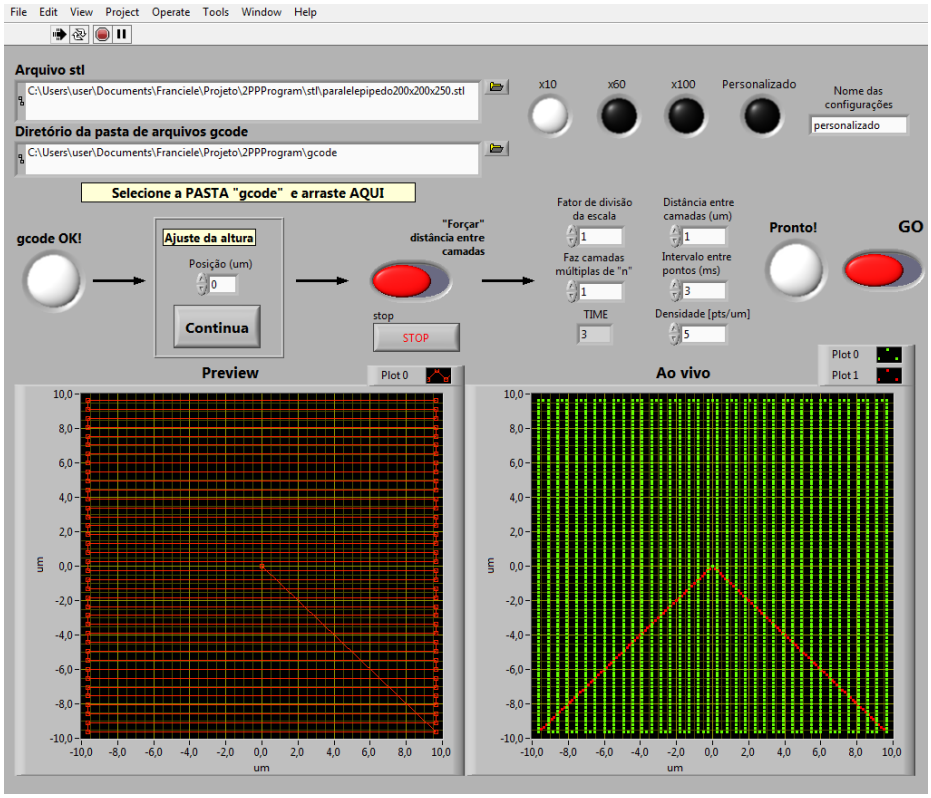


Figura 13 - Interface do programa em *LabView™* utilizado para controle dos espelhos galvanométricos e do estágio de translação *z*.
Fonte: Elaborada pela autora.

Nesse programa se pode controlar a geometria com a qual o feixe varre a amostra, a velocidade de varredura e a escala com que se deseja reproduzir o modelo 3D. Neste trabalho, velocidades típicas de varredura do feixe encontram-se em torno de $60\ \mu m/s$ para a objetiva de $0{,}25\ NA$. Após a varredura do feixe ao longo de uma camada, o obturador é fechado e o motor de passo move a amostra uma altura correspondente ao tamanho da camada. Esse valor pode ser modificado nos parâmetros de vetorização 3D do software *GNU Slic3r*. O tamanho de camada típico utilizado foi de $0{,}5\ \mu m$.

Com o término de todas as camadas e do processo de microfabricação, a amostra é retirada do suporte e imersa em um recipiente contendo etanol por no mínimo 30 minutos. Nesse processo, toda a resina que não foi polimerizada é dissolvida, restando apenas as microestruturas aderidas ao substrato base.

### 3.3.4 Produção de microestruturas com múltiplas dopagens

Na Seção 3.3.3 descrevemos o processo de produção de microestruturas puras, aquelas cuja resina pré-polimérica é composta apenas por monômeros e fotoiniciador, e de microestruturas contendo apenas um corante. No entanto, visando obter microestruturas com diferentes propriedades físicas e ampliar o horizonte de aplicações, é interessante produzir estruturas com dois ou mais dopantes.

Inicialmente várias resinas são preparadas, cada uma contendo um corante. Microestruturas com múltiplas dopagens foram produzidas em etapas sequenciais. A Fig. 14 apresenta um esquema simplificado do processo de produção de microestruturas com dupla dopagem. A amostra para microfabricação é preparada com uma das resinas, como descrito na Seção 3.3.2. O processo de microfabricação é realizado, produzindo-se estruturas dopadas com o primeiro corante. A lamínula é retirada de cima da amostra para que a resina não polimerizada seja lavada através de um banho de imersão em etanol por aproximadamente uma hora, deixando apenas as microestruturas aderidas ao substrato. Quando os resíduos de etanol evaporam completamente, a resina dopada com o segundo corante é adicionada sobre o substrato base. A lamínula é colocada novamente sobre a resina e a amostra é cuidadosamente posicionada no suporte para microfabricação. O processo de fotopolimerização é realizado de tal forma que as novas estruturas fiquem exatamente ao lado das estruturas dopadas com o primeiro corante, ou em outra posição em que desejarmos produzi-las. Novamente a resina não polimerizada é retirada com etanol, restando as microestruturas duplamente dopadas. Para

se produzir microestruturas triplamente dopadas, a resina dopada com o terceiro corante é adicionada sobre o substrato base e o processo é repetido.

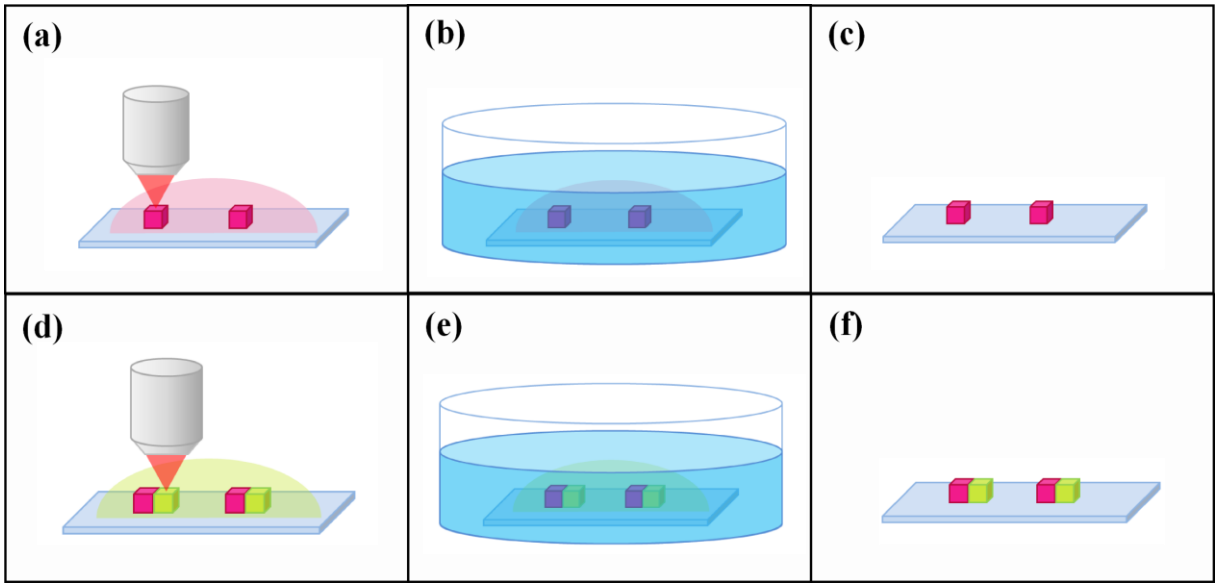


Figura 14 – Processo de produção de microestruturas com dupla dopagem. (a) Inicialmente é feita a microfabricação utilizando-se a resina pré-polimérica dopada com um dos corantes. (b) Após a microfabricação a resina não polimerizada é retirada com um banho de etanol e (c) apenas as microestruturas aderidas ao substrato permanecem. (d) A resina dopada com o segundo corante é colocada sobre a amostra e realiza-se novamente o processo de microfabricação. (e) O processo de lavagem com etanol é novamente realizado, (f) deixando apenas as microestruturas com dupla dopagem.
Fonte: Elaborada pela autora.

Após o processo de microfabricação e a lavagem com etanol as microestruturas estão prontas para serem caracterizadas. A caracterização morfológica de microestruturas puras e dopadas com um único corante é apresentada na Seção 3.4. No entanto, a caracterização óptica é apresentada no Capítulo 5.

## 3.4 Resultados e discussão

A caracterização morfológica das microestruturas produzidas foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para isso foi utilizado um microscópio eletrônico de bancada produzido pela *Hitachi (Tokyo, Japão)* no modelo TM3000 presente no Grupo de Fotônica.

Quando uma amostra não-condutora, como o substrato de vidro contendo microestruturas poliméricas, é observada em um microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo, elétrons se acumulam na superfície da amostra. A presença dessas cargas prejudica o imageamento. Dessa forma, para que possam ser observadas, essas amostras devem ser

cobertas com uma fina camada de material condutor. No entanto, a presença desse material condutor pode impedir caracterizações posteriores das estruturas, como a caracterização óptica por exemplo. Com o microscópio TM3000 o problema do carregamento das amostras é resolvido ao se utilizar o modo de operação *charge-up reduction*. Nesse modo a câmara se encontra em baixo vácuo. As moléculas de gases da câmara interagem com o feixe de elétrons, gerando íons. Os íons positivos que se formam são neutralizados pelos elétrons em excesso presentes na superfície da amostra. Dessa forma, podemos fazer a imagem de materiais dielétricos sem a necessidade de se colocar um revestimento metálico.

Para fazer as imagens de MEV presentes nas Figs. 15 e 16 foi utilizado o modo *charge-up reduction*. O potencial de aceleração foi de $15{,}0\ kV$.

A Fig. 15 apresenta microestruturas em formato de paralelepípedo produzidas utilizando-se a resina pura, ou seja, a resina contendo apenas os monômeros e o fotoiniciador, sem a adição de corantes. Essas microestruturas foram produzidas com a objetiva de $0{,}25\ NA$. Podemos perceber que elas possuem boa qualidade morfológica. Além disso, sua superfície aparenta ser pouco rugosa, o que é alcançado graças ao alto grau de sobreposição dos elementos de volume polimerizados.

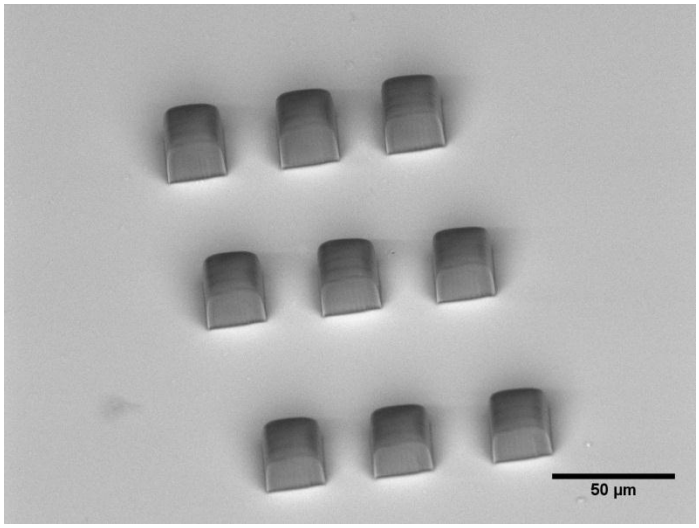


Figura 15 – MEV de microestruturas em formato de paralelepípedo produzidas com resina pura.
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Fig. 16 pode-se observar microestruturas em formato de paralelepípedo produzidas com resina dopada com Rodamina B. Também foi utilizada a objetiva de $0{,}25\ NA$. Através dessa imagem, pode-se perceber que a presença do corante não afeta a qualidade morfológica da microestrutura.

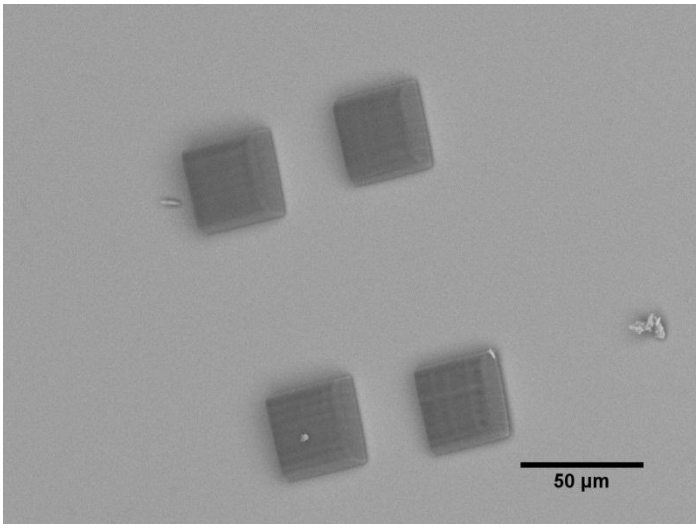


Figura 16 – MEV de microestruturas em formato de paralelepípedo produzidas com resina dopada com Rodamina B.
Fonte: Elaborada pela autora.

Devido à boa qualidade das microestruturas produzidas com a objetiva de $0{,}25\ NA$, ela foi a escolhida para se realizar a produção de todas as microestruturas que serão mostradas nos capítulos posteriores. A caracterização óptica das microestruturas produzidas será apresentada no Capítulo 5.

Até este ponto, apresentamos a produção de microestruturas dopadas com corantes que apresentam boa qualidade estrutural. Contudo, para a realização das conexões ópticas nessas microestruturas ainda precisamos produzir *tapers* de fibras ópticas e é sobre isso que trataremos no Capítulo 4.

# 4 PRODUÇÃO DE *TAPERS* DE FIBRAS ÓPTICAS

## 4.1 Introdução

Fibras ópticas sub-micrométricas, nanofibras ou *tapers* são fibras ópticas cujo diâmetro se aproxima do comprimento de onda da luz guiada por elas.[22] Esse tipo de fibra apresenta propriedades ópticas interessantes, como alto confinamento óptico e grandes campos evanescentes. Tais características tornam as fibras sub-micrométricas interessantes para a aplicação em comunicações, dispositivos fotônicos, lasers e sensores.[42]

Micro e nanofibras podem ser produzidas por diversas técnicas que vão desde deposição química até o processo de *tapering.*[22] Este último é o que fornece fibras com maior uniformidade de diâmetro e superfícies mais lisas. O processo de *tapering* consiste basicamente em aquecer uma fibra óptica convencional até seu ponto de amolecimento e estirá-la, de forma a diminuir o diâmetro da região aquecida. Dessa forma, a região estirada permanece conectada à fibra óptica convencional facilitando o acoplamento de luz ao *taper*, assim como a coleta da luz por ele guiada.[23]

Os *tapers* de fibras ópticas são formados pela região estirada (cintura do *taper*), a região de fibra óptica convencional e a região de transição. A Fig. 17 mostra a imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um *taper* de fibra óptica, onde podemos observar a diminuição do diâmetro da fibra convencional até atingir a região da cintura do *taper*. A região de transição é responsável por transformar os modos que se propagam no núcleo da fibra convencional em modos periféricos. Essa transformação traz consigo perdas de guiamento. O perfil da região de transição deve ser suficientemente suave para que essa perda seja reduzida. Por outro lado, a região de transição deve ser curta como forma de se miniaturizar os dispositivos.[43] A otimização da técnica de *tapering* levou à produção de fibras com poucos nanômetros de diâmetro e reduzida perda de guiamento.[44-45]

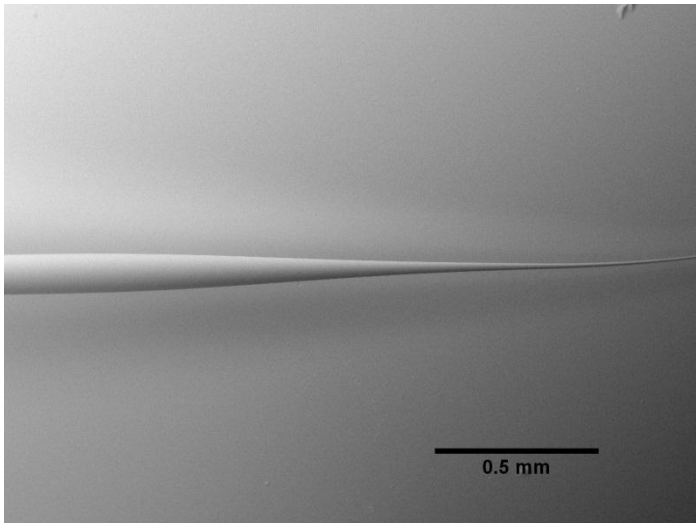


Figura 17 - MEV de um *taper* de fibra óptica típico.
Fonte: Elaborada pela autora.

Com o objetivo de realizar a conexão óptica entre microestruturas poliméricas e fontes de excitação, bem como entre microestruturas e instrumentos de análise, foi necessário o aperfeiçoamento do sistema de *tapering* existente no Grupo de Fotônica. Neste capítulo, são apresentados os esforços experimentais realizados nesse sentido, bem como os resultados obtidos.

## 4.2 Aspectos experimentais

Inicialmente foi realizada a instalação de um sistema de *tapering* de fibras ópticas constituído por um maçarico e um estágio de translação. Nesse sistema, uma fibra óptica convencional é presa ao estágio de translação e aquecida por um maçarico de butano até sua temperatura de amolecimento ($1200\,°C$). Um motor de passo controlado por um programa escrito na linguagem *LabVIEW*™ aciona um atuador mecânico responsável pelo estiramento simétrico da fibra óptica, levando à formação do *taper*. A Fig. 18 apresenta um esquema do processo de produção dos *tapers*.

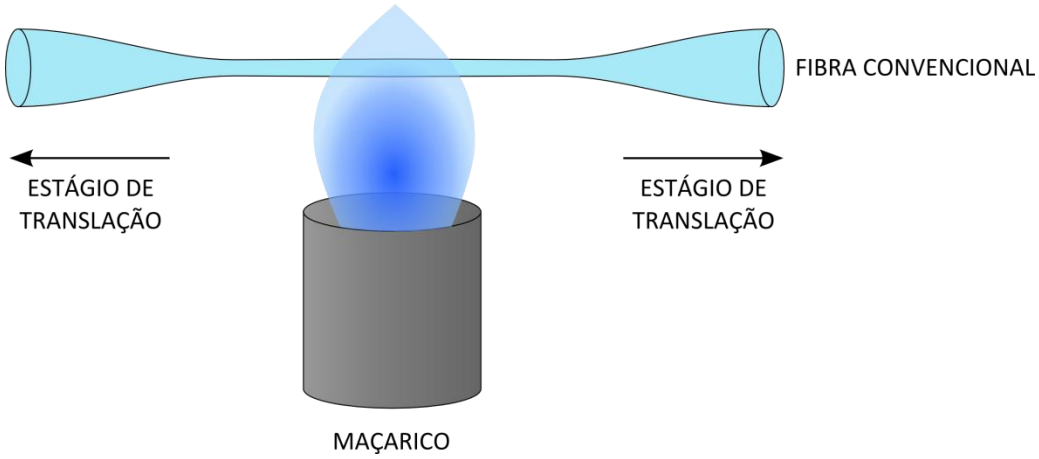


Figura 18 - Esquema experimental para estiramento de *tapers* de fibras ópticas formado por um estágio de translação responsável por estirar a fibra e um maçarico que a aquece.
Fonte: Elaborada pela autora.

No entanto, as fibras produzidas com esse sistema frequentemente apresentavam defeitos estruturais, tornando o processo pouco repetitivo. A Fig. 19 mostra um exemplo de *taper* de fibra óptica contendo defeitos. Tipicamente o diâmetro da fibra óptica deve diminuir continuamente ao longo da região de transição, mas nesse caso pode-se perceber que o diâmetro diminui, volta a aumentar e então diminui novamente. Esses defeitos geralmente são atribuídos ao aquecimento irregular da fibra óptica.

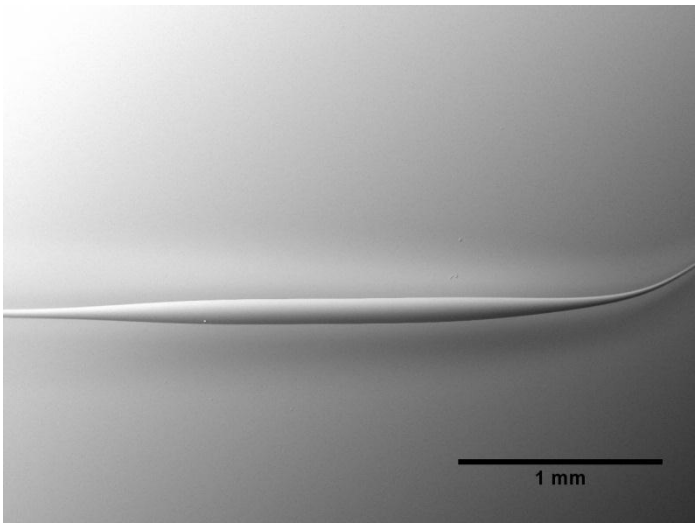


Figura 19 - MEV de um *taper* de fibra óptica contendo defeitos estruturais.
Fonte: Elaborada pela autora.

Como forma de melhorar a qualidade do aquecimento da fibra óptica foi instalado um sistema de *brushing*. Ele é responsável por deslocar a chama do maçarico ao longo da fibra óptica para tornar a região estirada uniformemente aquecida. O sistema de *brushing* é

constituído por um maçarico preso a um estágio de translação controlado por um motor de passo. O motor de passo, por sua vez, é acionado por um gerador de funções com o qual é possível controlar a velocidade e o sentido do movimento, como forma de se obter um movimento oscilatório da chama em torno de um ponto. A Fig. 20 mostra o aparato experimental final que inclui o sistema de *brushing*.

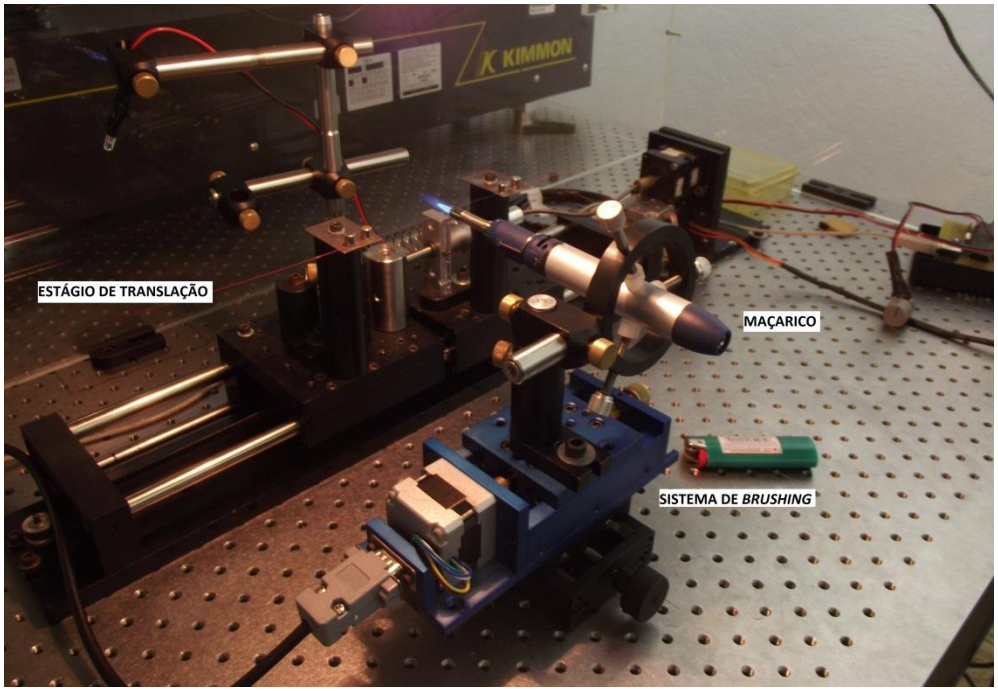


Figura 20 - Aparato experimental final que inclui o sistema de *brushing*.
Fonte: Elaborada pela autora.

Outro fator determinante na qualidade morfológica dos *tapers*, bem como na repetitividade do processo de produção, é o posicionamento da chama do maçarico. A chama produzida pela combustão do gás não apresenta um perfil de temperatura uniforme. Como pode ser visto no esquema da Fig. 21, ela é constituída basicamente por três partes. A região mais interna da chama, região 1 na Fig. 21, é a parte mais fria, pois apresenta grande quantidade de gás que ainda não entrou em combustão. A parte mais externa da chama, região 3 na Fig. 21, apresenta gases em completa combustão que já se misturaram com o ar. A interface entre as regiões 1 e 3, representada pelo número 2 na Fig. 21, é a área de maior temperatura, pois nela reside a mistura mais favorável entre combustível (gás butano) e comburente (oxigênio). Como a temperatura de amolecimento da sílica, material do qual são feitas as fibras ópticas utilizadas neste trabalho, é alta (aproximadamente *1200 °C*), é interessante posicionar a fibra na região 2, garantindo assim que ela será suficientemente aquecida durante o processo de estiramento.

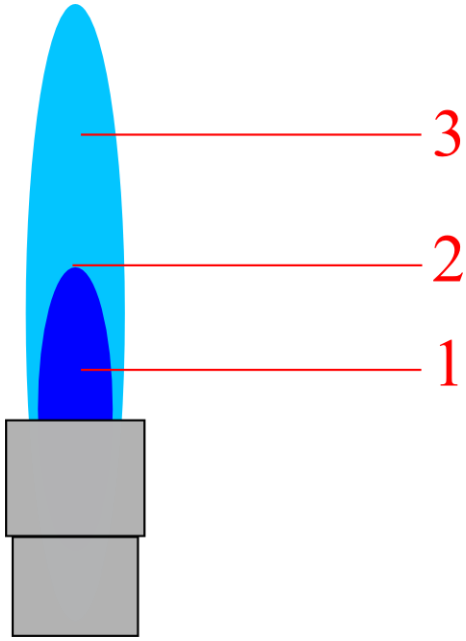


Figura 21 – Esquema ilustrativo da chama de um maçarico, mostrando suas partes. A região 1 é a região que apresenta muitos gases que ainda não entraram em combustão. A região 2 é a parte mais quente da chama e a região 3 é onde estão os gases em combustão completa.
Fonte: Elaborada pela autora.

Além da utilização do sistema de *brushing* e do correto posicionamento da fibra na região mais quente da chama, passamos a realizar o pré-aquecimento da fibra antes de iniciar o estiramento. Essa medida foi tomada para evitar o surgimento de defeitos logo no início do processo de estiramento, causados pelo aquecimento irregular da fibra.

O estudo da literatura da área[43,46] levou à conclusão de que a forma mais comum de produção de *tapers* de fibras ópticas ocorre através do estiramento a velocidades contantes. No entanto, o programa em *LabVIEW*™ que controlava o motor de passo responsável pelo estiramento não era adequado para o uso de velocidades contantes. Isso ocorria porque o programa reproduzia um perfil de velocidades feito pelo usuário. Esse perfil era produzido através de um programa auxiliar que fazia a leitura de um controlador, no qual um potenciômetro permitia a alteração da velocidade de rotação do motor de passo. O programa principal então reproduzia esse perfil, alterando o movimento do motor de passo conforme o desejado. No entanto, o motor só se movia após se dar uma certa variação de tensão no potenciômetro, de tal forma que sempre possuíamos um gradiente de velocidade no início do puxamento, impedindo o movimento a velocidades constantes. Na Fig. 22 podemos observar o painel frontal do programa principal de estiramento, onde observamos um perfil de velocidades que foi reproduzido.

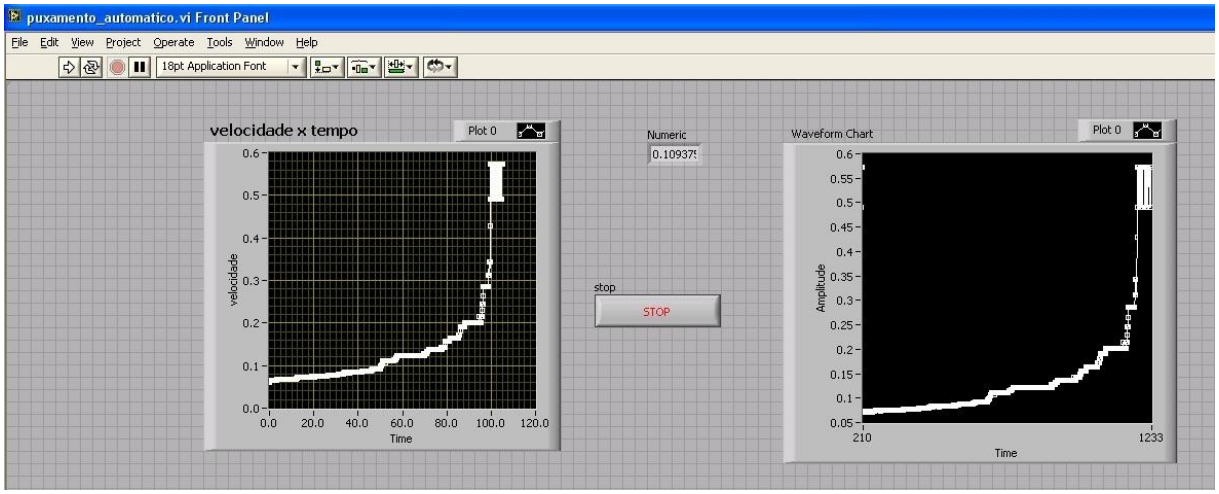


Figura 22 – Painel frontal da versão antiga do programa utilizado para o controle do motor de passo responsável pelo estiramento das fibras ópticas.
Fonte: Elaborada pela autora.

Para que se pudesse realizar o estiramento da fibra a velocidades contantes, o programa que controla o motor de passo foi alterado. Dessa forma, ele não mais reproduz um perfil de velocidades feito pelo usuário, mas apenas movimenta o motor a uma velocidade costante. Além disso, nessa nova versão do programa podemos inserir a distância que desejamos estirar a fibra e o tempo de espera antes do motor ser acionado, o que permite o pré-aquecimento da região a ser estirada. A Fig. 23 apresenta o painel frontal do novo programa utilizado para o estiramento constante.

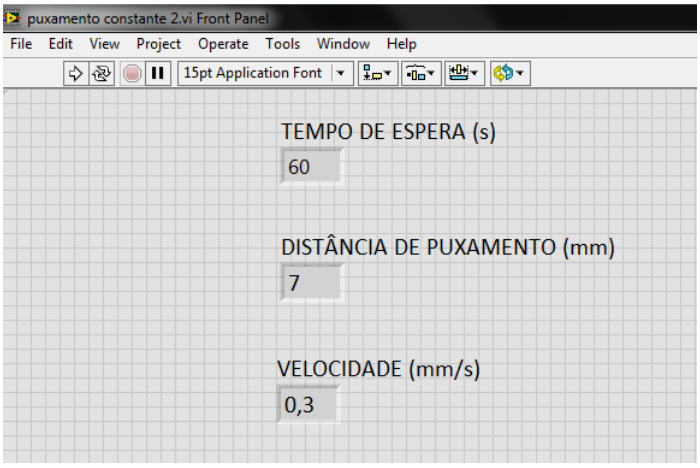


Figura 23 - Painel frontal da versão nova do programa utilizado para o controle do motor de passo responsável pelo estiramento das fibras ópticas.
Fonte: Elaborada pela autora.

Com a simplificação do programa para o estiramento, pudemos realizar o estudo dos parâmetros de produção. Como forma de estudar a eficiência do processo de *brushing*, foram produzidos *tapers* de fibras ópticas utilizando parâmetros fixos de velocidade, distância de

puxamento e tempo de pré-aquecimento, alterando-se apenas a condição de chama estacionária (sistema de *brushing* desligado) para chama móvel (sistema de *brushing* ligado). Os *tapers* produzidos foram caracterizados através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e sua morfologia foi comparada. Para os *tapers* produzidos neste trabalho, um maçarico com bocal de $2\,mm$ foi utilizado. O sistema de *brushing* desloca a chama num movimento oscilatório com deslocamento máximo de $5\,mm$ ao longo da fibra, alterando o sentido do movimento a cada segundo.

Uma rotina de produção de *tapers* de fibras ópticas foi então estabelecida, consistindo no pré-aquecimento de uma região da fibra seguido do estiramento simétrico a velocidades constantes. O tempo de pré-aquecimento considerado suficiente para que se pudesse estirar a fibra sem seu rompimento foi de $60\,s$. Com o objetivo de produzir um diagrama que forneça o diâmetro final do *taper* em função dos parâmetros de produção, fixamos o tempo de pré-aquecimento e modificamos a velocidade e a distância de estiramento. Os tapers produzidos foram novamente caracterizados através de MEV e seu diâmetro foi medido.

### 4.3 Resultados e discussão

Realizamos a produção de *tapers* utilizando os mesmos parâmetros de estiramento, alterando apenas a condição de chama estacionária para chama móvel. Isso foi feito para dois conjuntos de parâmetros de estiramento. No primeiro utilizamos aquecimento prévio de $30\,s$, distância de puxamento de $5\,mm$ e velocidade de $0,1\,mm/s$. No segundo conjunto utilizamos aquecimento prévio de $60\,s$, distância de puxamento de $7{,}5\,mm$ e velocidade de $0,3\,mm/s$. Os tapers produzidos com e sem *brushing* foram caracterizados através de MEV e suas dimensões foram medidas com o auxílio do *software ImageJ*. A Fig. 24 apresenta as imagens de MEV de diferentes partes dos *tapers* produzidos com o primeiro conjunto de parâmetros. Podemos observar a diferença no diâmetro, no comprimento e na região de transição dos *tapers* produzidos com a chama estacionária e com a chama móvel.

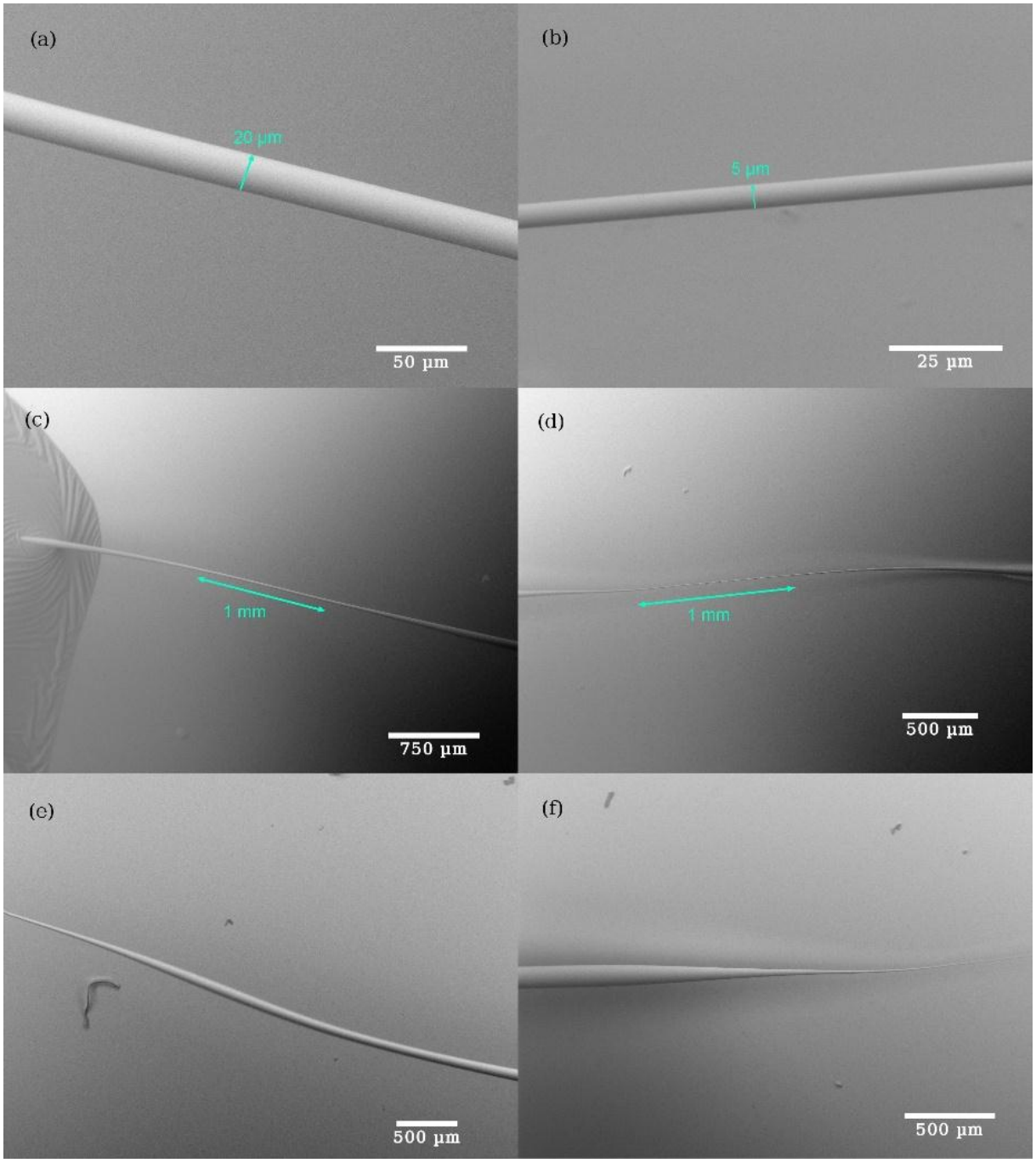


Figura 24 - Comparação entre as características de *tapers* produzidos com distância de puxamento de 5 $mm$, velocidade de 0,1 $mm/s$ e tempo de pré-aquecimento de 30 $s$. Pode-se observar a diferença no diâmetro (a)-(b), comprimento do *taper* (c)-(d) e perfil da região de transição (e)-(f) para os cenários de chama estacionária e chama móvel, respectivamente.
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Fig. 24 podemos perceber que com a técnica de *brushing* foi produzido um *taper* com diâmetro menor e, aparentemente, região de transição com menos defeitos. Como forma de analisar o perfil da região de transição, o diâmetro das fibras foi medido em vários pontos das imagens (e) e (f) da Fig. 24. Isso foi feito com o *software* para análise de imagens de microscopia *ImageJ*. Na Fig. 25 temos o gráfico do diâmetro do taper ao longo da região de

transição normalizado pelo diâmetro da fibra convencional em função da posição na região de transição para o primeiro conjunto de parâmetros de estiramento.

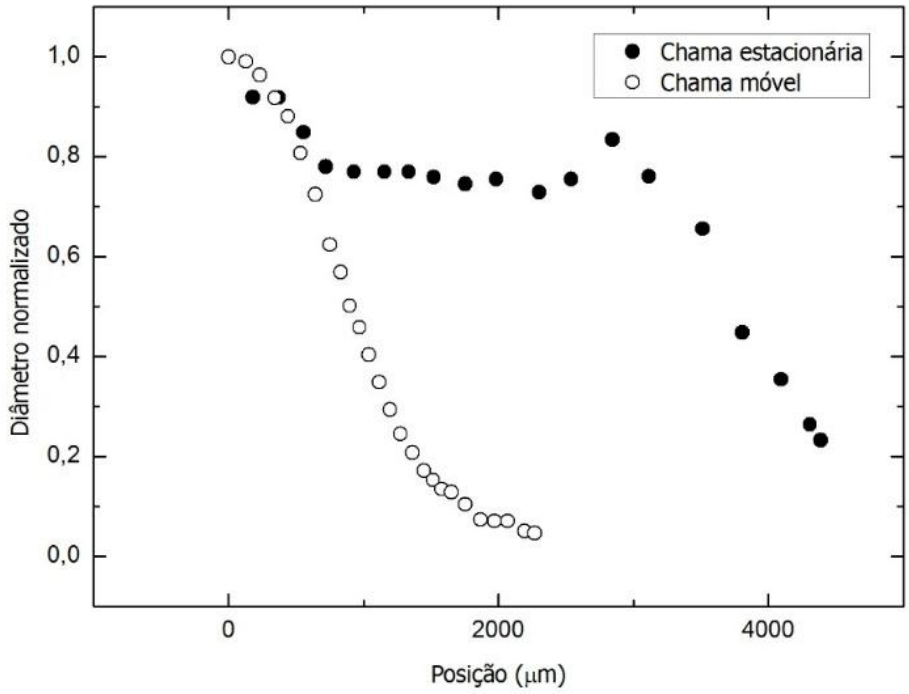


Figura 25 - Gráfico comparativo da região de transição para fibras produzidas utilizando-se chama estacionária e chama móvel. Os parâmetros utilizados foram: aquecimento prévio de $30\,s$, distância de puxamento de $5\,mm$ e velocidade de $0,1\,mm/s$.
Fonte: Elaborada pela autora.

O gráfico da Fig. 25 confirma que o processo de *brushing* produziu um *taper* menor e com menos defeitos. Além disso, percebemos que a região de transição se tornou mais curta e abrupta.

Na Fig. 26 encontram-se as imagens de MEV de diferentes regiões do *taper* para fibras produzidas com o segundo conjunto de parâmetros de estiramento. Novamente foi feita a análise do perfil das regiões de transição, apresentada na Fig. 27.

Na Fig. 26 podemos observar que a técnica de *brushing* produziu um *taper* com diâmetro menor e maior comprimento. Porém, a Fig. 27 demonstra que a região de transição se tornou mais curta e abrupta. Regiões de transição curtas são interessantes por permitirem a obtenção de dispositivos mais compactos, porém tornam a transição entre a fibra convencional e a cintura do *taper* mais abrupta, o que causa perdas de guiamento.

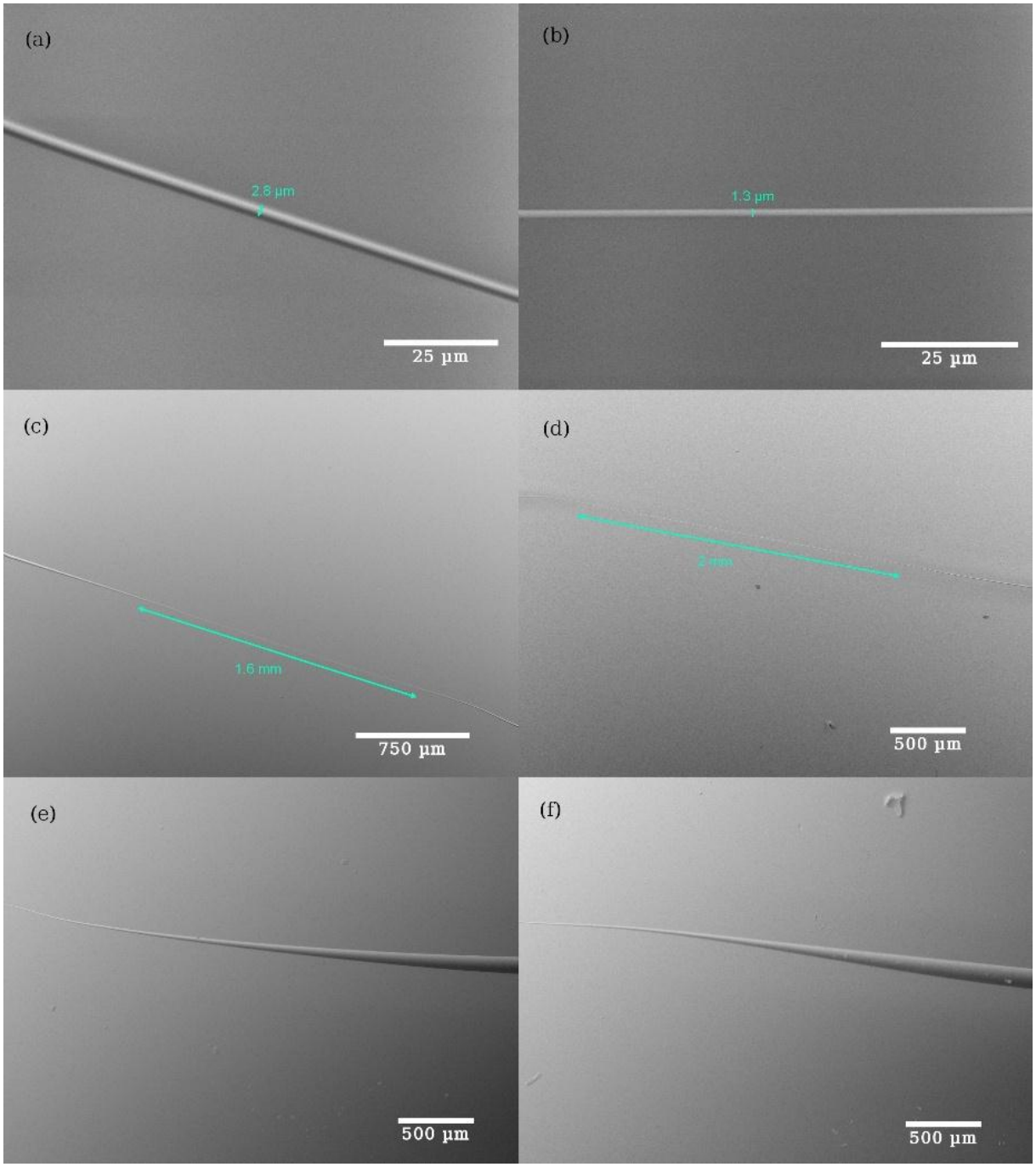


Figura 26 - Comparação entre as características de *tapers* produzidos com distância de puxamento de 7,5 $mm$, velocidade de $0,3\ mm/s$ e tempo de pré-aquecimento de $60\ s$. Pode-se observar a diferença no diâmetro (a)-(b), comprimento do *taper* (c)-(d) e perfil da região de transição (e)-(f) para os cenários de chama estacionária e chama móvel, respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autora.

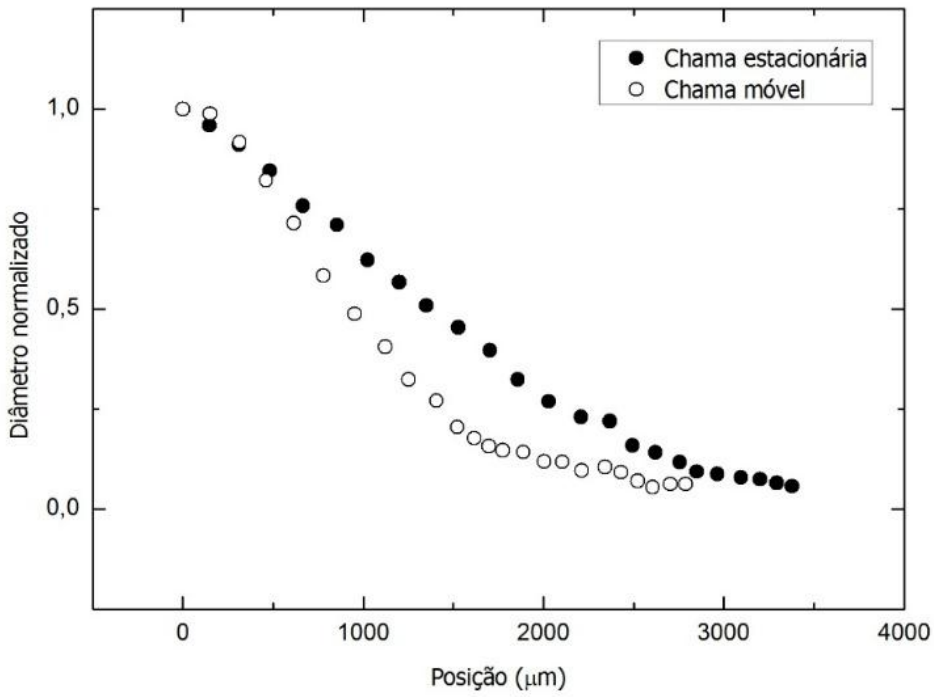


Figura 27 - Gráfico comparativo da região de transição para fibras produzidas utilizando-se chama estacionária e chama móvel. Os parâmetros utilizados foram: aquecimento prévio de $60\,s$, distância de puxamento de $7,5\,mm$ velocidade de $0,3 mm/s$.
Fonte: Elaborada pela autora.

Testes iniciais levaram à conclusão de que, para evitar o rompimento da fibra durante o estiramento e o surgimento de defeitos, é suficiente aquecê-la por $60\,s$ utilizando-se a chama móvel e fazer o puxamento em seguida com a fibra ainda sendo aquecida. Utilizando esse método e velocidades de $0,1\,mm/s$ e $0,3\,mm/s$, variamos a distância de estiramento. Novamente os *tapers* produzidos foram caracterizados através de MEV e o diâmetro de suas cinturas foi medido através do *software ImageJ*. Um gráfico do diâmetro da cintura do *taper* em função da distância de estiramento para as duas velocidades encontra-se na Fig. 28.

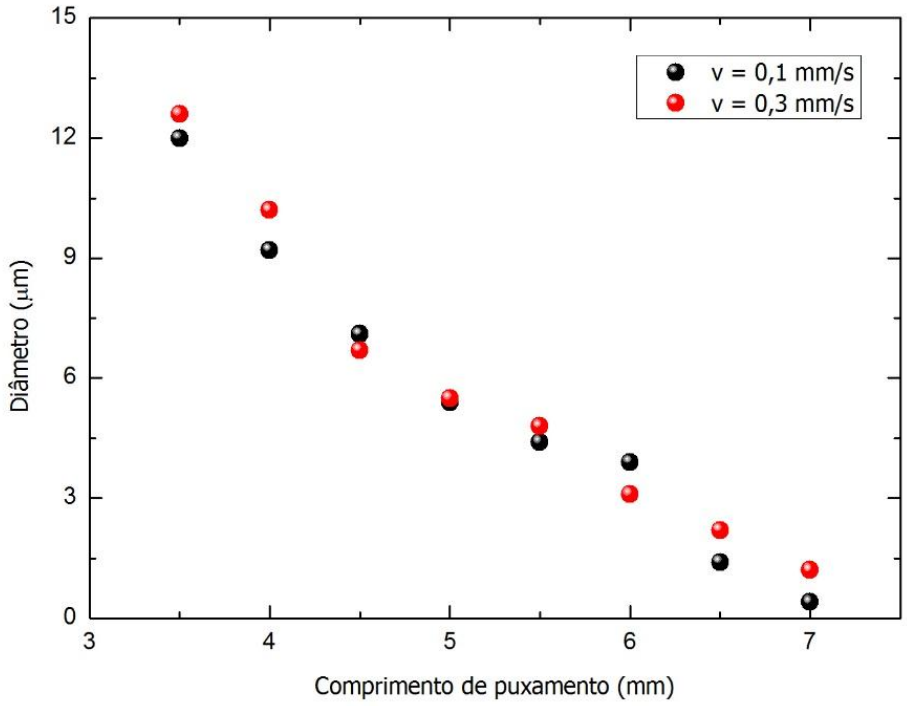


Figura 28 - Diagrama que representa a relação do diâmetro final do *taper* em função da distância de estiramento para duas velocidades distintas: $0,1$ e $0,3\ mm/s$. O tempo de aquecimento prévio foi de $60\ s$.
Fonte: Elaborada pela autora.

Através do diagrama da Fig. 28, é possível determinar os parâmetros de estiramento que devemos utilizar para produzir *tapers* com o diâmetro desejado. O correto posicionamento da chama do maçarico e o pré-aquecimento da fibra permitem que estes resultados se tornem repetitivos. Na Fig. 28 ainda podemos observar que os resultados obtidos para as duas velocidades utilizadas são muito semelhantes, indicando que uma vez que a fibra esteja uniformemente aquecida, a velocidade com que se realiza o estiramento não altera significativamente o *taper* final.

De posse do diagrama da Fig. 28 pudemos produzir os *tapers* utilizados na excitação das microestruturas dopadas com corantes, bem como na coleta de sua emissão. Para produzir esses *tapers* utilizamos a chama móvel, tempo de pré-aquecimento de $60\ s$, velocidade de estiramento de $0,1\ mm/s$ e distância de $6\ mm$. Como podemos perceber no diagrama da Fig. 28, estes parâmetros resultam em *tapers* com diâmetro aproximado de $4\ \mu m$. Os *tapers* com diâmetro dessa ordem são pequenos o suficiente para permitir a excitação local das microestruturas e ainda são relativamente fáceis de movimentar com o uso de micromanipuladores. Além disso, eles podem ser observados no microscópio óptico sem a

necessidade de grandes aumentos. Os resultados referentes à conexão óptica de microestruturas poliméricas através desses *tapers* serão apresentados no Capítulo 5.

A Fig. 29 apresenta a imagem de MEV da cintura de um *taper* produzido utilizando-se o método e aparato experimental descritos anteriormente. Podemos perceber que *tapers* de dimensões nanométricas podem ser produzidos, o que demonstra o alto potencial desta técnica.

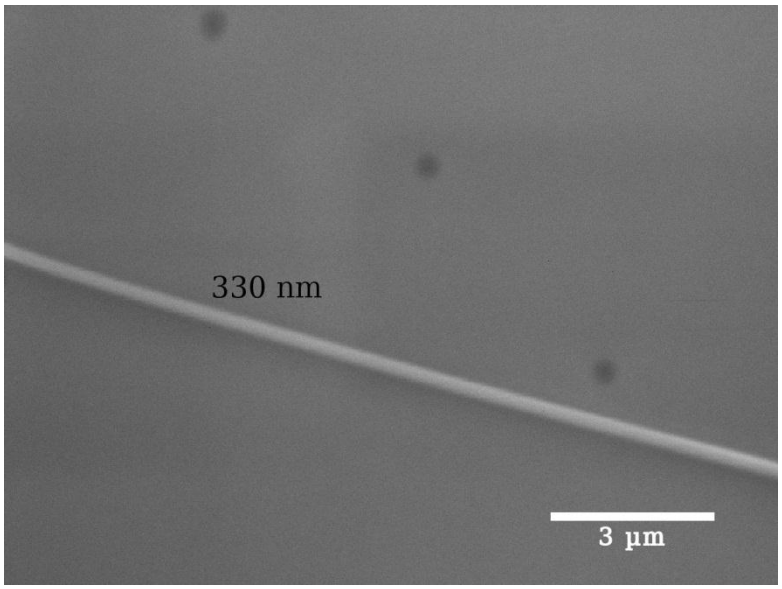


Figura 29 - *Taper* com 330 *nm* de diâmetro produzido com a finalidade de se estudar os limites da técnica e do aparato experimental descritos.
Fonte: Elaborada pela autora.

# 5 CONEXÃO ÓPTICA DE MICROESTRUTURAS POLIMÉRICAS

## 5.1 Aspectos experimentais

Como forma de realizar a excitação de microestruturas poliméricas fluorescentes, bem como coletar sua emissão, dois métodos experimentais foram desenvolvidos. O primeiro deles, esquematizado na Fig. 30, consiste em realizar a excitação da forma convencional, através de uma objetiva, e coletar a emissão da microestrutura através de um *taper* de fibra óptica.

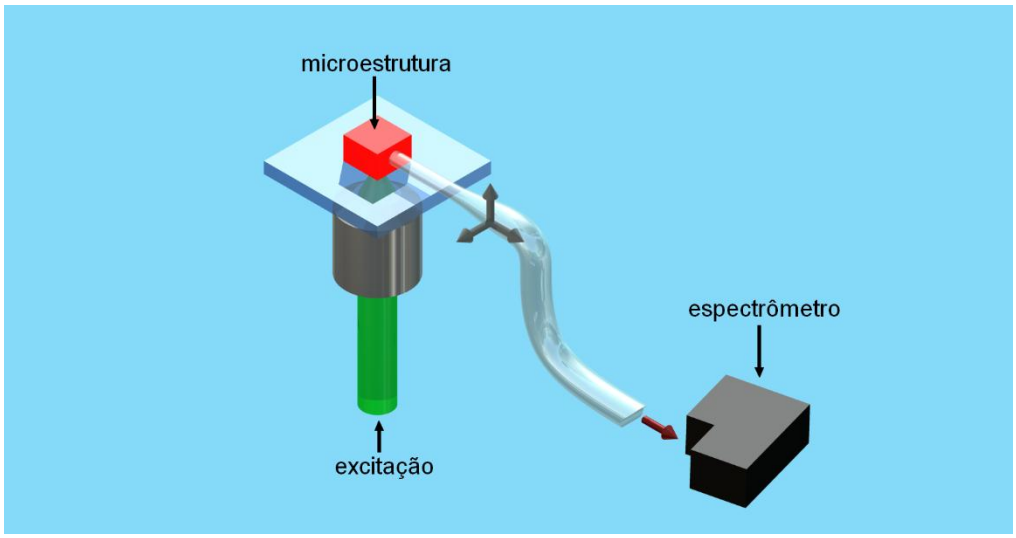


Figura 30 – Esquema simplificado do primeiro método utilizado para realizar a conexão óptica de microestruturas poliméricas. A excitação é feita através de uma objetiva, enquanto a emissão é coletada por um *taper* que é posicionado através de um micromanipulador e seu lado convencional é conectado a um espectrômetro.
Fonte: Elaborada pela autora.

Após o processo de microfabricação e da lavagem com etanol, como descrito no Capítulo 3, o substrato base é posicionado sobre um microscópio invertido. Um feixe laser é então alinhado na porta de entrada do microscópio e focalizado sobre a amostra através de uma lente objetiva. Para realizar a excitação das microestruturas dispomos de dois lasers operando em modo contínuo: um laser de $Ar^+$ e um de $HeCd$. Utilizamos a linha de $514\ nm$ do laser de $Ar^+$, e as linhas de $442\ nm$ e $325\ nm$ do laser de $HeCd$, dependendo do corante que desejamos excitar. O *taper* de coleta é produzido como descrito no Capítulo 4. Após o estiramento, o maçarico é desligado e o estágio de translação é movimentado manualmente até que o *taper* se rompa e ele possa ser utilizado como uma ponta de prova. Em seguida, a fibra é fixada em um micromanipulador e, através de seu ajuste grosso, ela é movimentada até

que apareça no campo de visão da ocular. O ajuste fino do micromanipulador, com precisão micrométrica em três dimensões, é então utilizado para aproximar o *taper* da microestrutura. Uma lâmpada posicionada sobre a amostra permite que esse processo seja observado na ocular de um microscópio. A parte convencional do *taper* possui alguns metros e sua extremidade é conectada a um espectrômetro. Neste trabalho utilizamos um espectrômetro *USB4000* da *Ocean Optics*. A imagem do microscópio óptico é captada através de uma câmera CCD acoplada à ocular.

Para microestruturas contendo o corante Estilbeno 420, utilizamos a linha de $325\ nm$ do laser de $HeCd$ como fonte de excitação. No entanto, esse comprimento de onda é totalmente absorvido pelas objetivas do microscópio. Por essa razão a excitação teve que ser realizada através de uma lente comum de distância focal de $5\ cm$ posicionada sobre a amostra. O laser foi então alinhado de tal forma a excitar a microestrutura de cima para baixo. Para que pudéssemos observar as microestruturas e o *taper* durante seu posicionamento com o micromanipulador, o sistema de iluminação teve que ser modificado, de tal forma que um LED de alto brilho foi colocado na porta de entrada do microscópio para que a iluminação pudesse ser feita por baixo da amostra.

No segundo método de excitação e coleta da emissão das microestruturas, *tapers* de fibras ópticas foram utilizados em ambas as tarefas, como está esquematizado na Fig. 31.

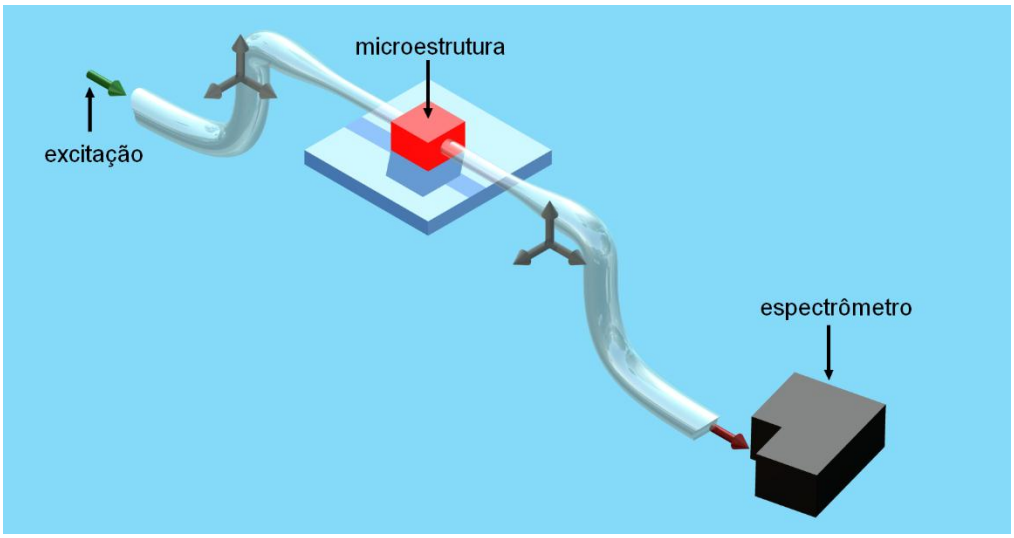


Figura 31 - Esquema simplificado do segundo método utilizado para realizar a conexão óptica de microestruturas poliméricas. A excitação é feita com um laser acoplado ao lado convencional de um *taper* de fibra óptica, enquanto a emissão é coletada por outro *taper*. As fibras são posicionadas com micromanipuladores. O lado convencional do *taper* de coleta é conectado a um espectrômetro.
Fonte: Elaborada pela autora.

A fibra de excitação é produzida da mesma forma que a de coleta e novamente movemos o estágio de translação manualmente após o estiramento para que a fibra se rompa e possamos utilizar o *taper* como uma ponta de prova. A fibra é fixada a outro micromanipulador, e então é posicionada nas proximidades da microestrutura que desejamos excitar. Novamente a parte convencional do *taper* possui alguns metros. Um laser é acoplado a sua extremidade através de uma lente objetiva. Neste trabalho utilizamos a linha de $514\ nm$ do laser de $Ar^+$. Mais um vez o *taper* de coleta é posicionado nas proximidades da microestrutura através de um micromanipulador e a extremidade de sua parte convencional é conectada ao espectrômetro.

Uma foto do processo de excitação e coleta com *tapers* é apresentada na Fig. 32. O laser de $Ar^+$ em $514\ nm$ está acoplado à fibra da esquerda que foi posicionada através de um micromanipulador sobre uma gota de resina dopada com Rodamina B que foi polimerizada com luz UV. Podemos observar o corante fluorescendo e, no lado direito da imagem, a fibra responsável pela coleta que está fixada a outro micromanipulador. A amostra está posicionada sobre um microscópio invertido.

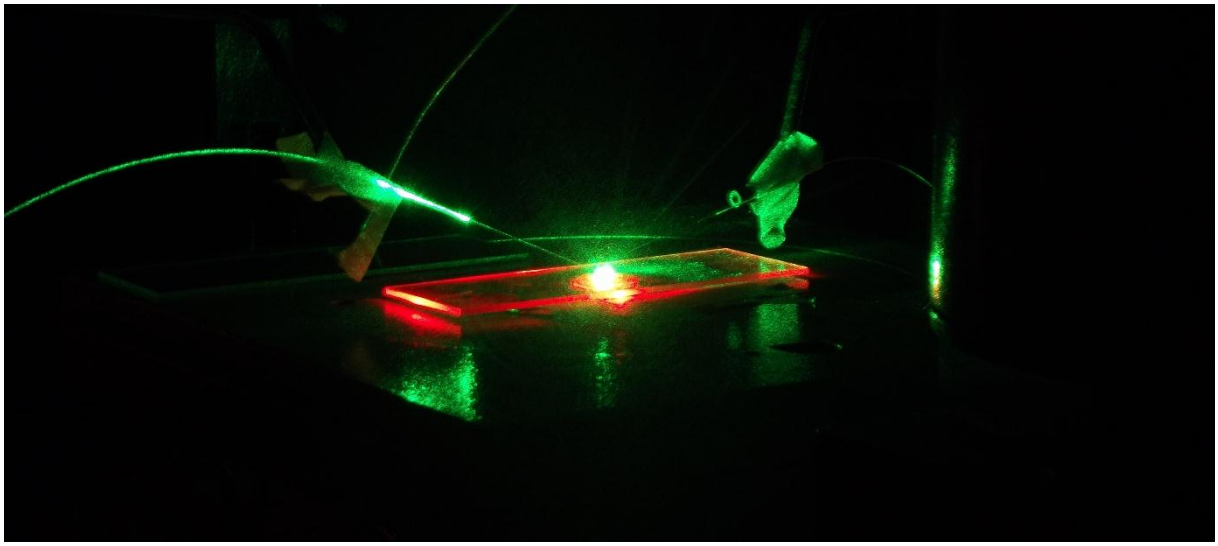

Figura 32 – Imagem do processo de excitação e coleta através de *tapers* de fibras ópticas. Um laser de $\boldsymbol{Ar^+}$ está acoplado à extremidade convencional da fibra da esquerda. Esta fibra está presa a um micromanipulador, sendo posicionada sobre uma gota de resina polimerizada dopada com Rodamina B. A fibra da direita também está presa a um micromanipulador e sua extremidade convencional está conectada a um espectrômetro.
Fonte: Elaborada pela autora.

## 5.2 Resultados e discussão

### 5.2.1 Excitação com objetiva e coleta com *taper*

Após a montagem do aparato experimental para realização da excitação através da objetiva e coleta através do *taper*, um laser de $Ar^+$ em $514\,nm$ foi alinhado à objetiva do microscópio invertido. Uma amostra contendo microestruturas poliméricas dopadas com Rodamina B foi posicionada sobre o microscópio e, através de um micromanipulador, a ponta do *taper* de coleta foi posicionada na parede lateral da microestrutura. A imagem de microscopia óptica da microestrutura fluorescente, bem como da posição do *taper*, pode ser observada na Fig. 33. A coloração vermelha em toda a imagem é devido a um filtro posicionado antes da câmera CCD responsável por barrar o laser de excitação. Podemos observar que as microestruturas podem ser individualmente excitadas através da objetiva.

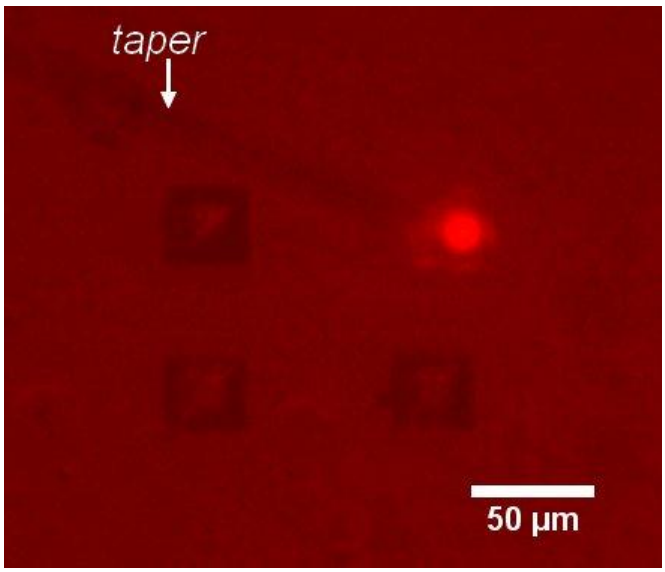


Figura 33 - Microscopia óptica de microestruturas poliméricas em formato de paralelepípedo dopadas com Rodamina B. A microestrutura do canto superior direito está sendo excitada pela linha de $\mathbf{514\,nm}$ de um laser de $\boldsymbol{Ar^+}$ através de uma objetiva. O *taper* utilizado para a coleta de sua emissão foi posicionado em sua parede lateral através de uma micromanipulador.
Fonte: Elaborada pela autora

O lado convencional do *taper* de coleta foi conectado a um espectrômetro e a emissão da microestrutura pôde ser medida. Seu espectro de emissão encontra-se na Fig. 34, bem como a imagem de microscopia óptica da microestrutura fluorescendo. Através do espectro de emissão, fica evidente que a microestrutura apresenta a emissão característica da Rodamina B em torno de 590 nm.[47]

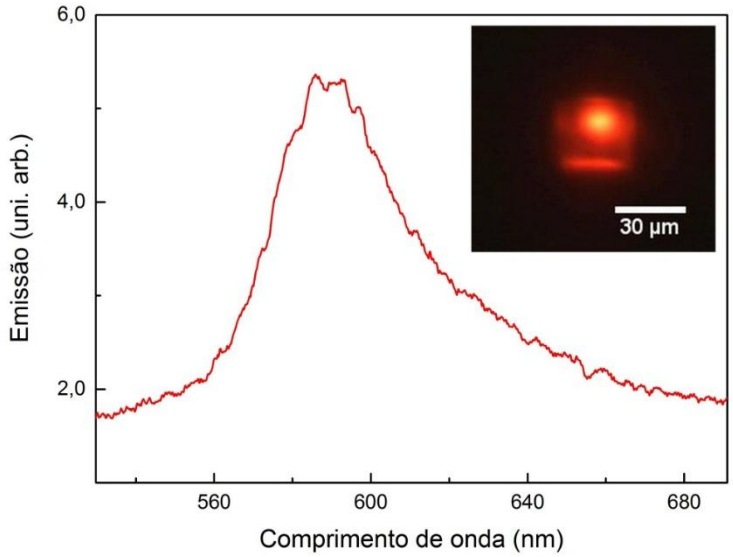


Figura 34 – Espectro de emissão coletado através de um *taper* de uma microestrutura polimérica dopada com Rodamina B. *Inset*: Imagem de microscopia óptica da microestrutura fluorescendo ao ser excitada com o laser de $\boldsymbol{Ar^{+}}$ em $\boldsymbol{514\ nm}$.
Fonte: Elaborada pela autora.

Microestruturas dopadas com Fluoresceína Dissódica foram excitadas com o laser de $HeCd$ em $442\ nm$ através de uma objetiva. Novamente, a ponta do *taper* de coleta foi posicionada na parede lateral da microestrutura e seu espectro de emissão foi medido. Na Fig. 35, podemos observar o espectro de emissão e a imagem da microestrutura fluorescendo.

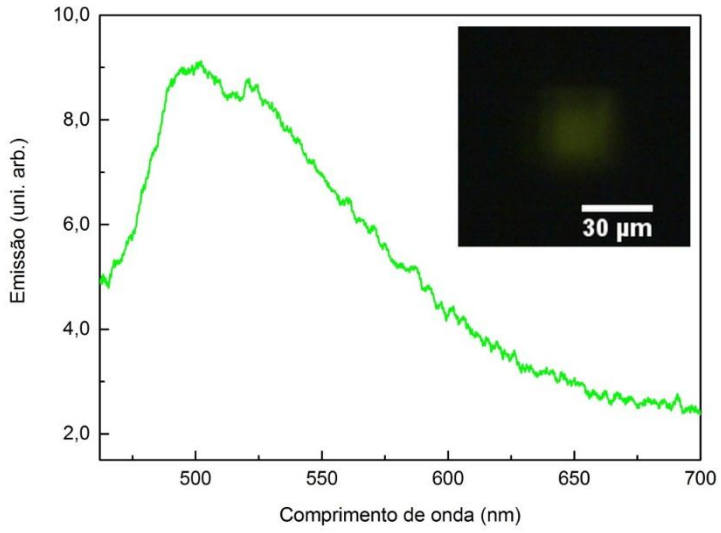


Figura 35 - Espectro de emissão coletado através de um *taper* de uma microestrutura polimérica dopada com Fluoresceína Dissódica. *Inset*: Imagem de microscopia óptica da microestrutura fluorescendo ao ser excitada com o laser de $\boldsymbol{HeCd}$ em $\boldsymbol{442\ nm}$.
Fonte: Elaborada pela autora.

Assim como as microestruturas dopadas com Rodamina B, as microestruturas dopadas com Fluoresceína Dissódica apresentam a emissão característica do corante, que neste caso está localizada em torno de $500\,nm$.[48] Isso indica que os corantes mantém suas propriedades ópticas mesmo depois do processo de fotopolimerização.

Como forma de testar a sensibilidade do sistema de coleta, medidos o espectro de emissão de uma microestrutura dopada com Rodamina B em função da potência do laser de excitação. Utilizamos a linha de $514\,nm$ de um laser de $Ar^+$ alinhado à objetiva. Um polarizador foi colocado antes da porta de entrada do microscópio invertido, como forma de variar a potência de excitação. O *taper* de coleta foi encostado à microestrutura através de um micromanipulador. Em seguida, medimos o espectro de emissão da microestrutura para várias potências de entrada na objetiva, como mostra a Fig. 36 (a). Nessas medidas garantimos que o *taper* estivesse na mesma posição em relação à microestrutura, para evitar que as diferenças observadas fossem devido ao acoplamento na fibra. A Fig. 36 (b) apresenta a intensidade de pico dos espectros em função da potência de excitação medida na entrada do microscópio. Podemos observar que a intensidade da emissão aumenta com a potência até $5{,}7\,mW$. Após esse valor, a intensidade diminui consideravelmente e permanece constante mesmo com o aumento da potência de excitação. Esse fenômeno ocorre devido ao processo de fotodegradação do corante.

A potência do laser de excitação foi medida na entrada do microscópio invertido e na saída da objetiva, resultando em uma transmissão de 19 %. Dessa forma, se considerarmos que $5{,}7\,mW$ é a potência máxima que podemos colocar na entrada do microscópio sem degradar a Rodamina, a potência máxima que pode chegar à microestrutura é aproximadamente $1\,mW$.

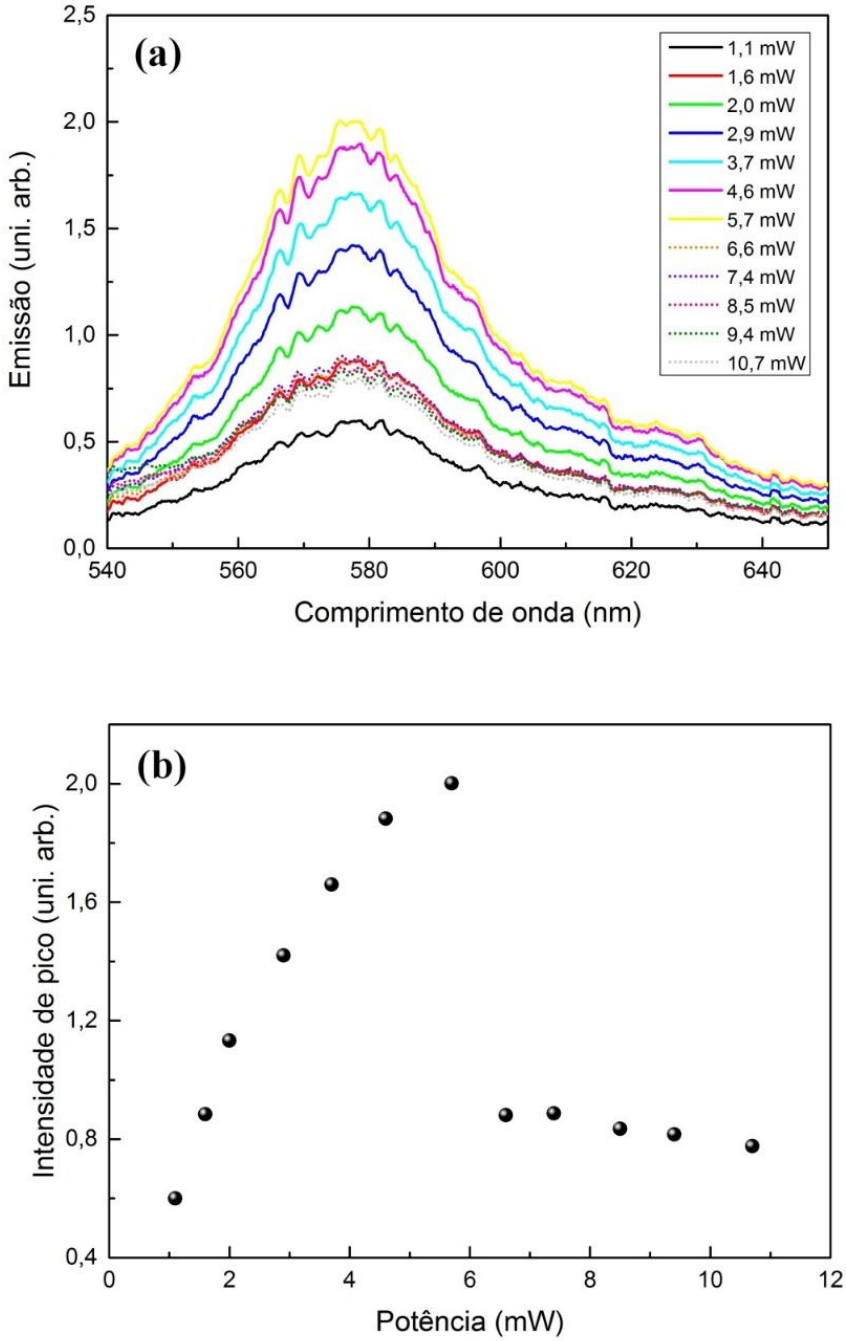


Figura 36 – (a) Espectro de emissão de uma microestrutura dopada com Rodamina B para diferentes potências de excitação medidas na entrada do microscópio. (b) Intensidade de pico de cada espectro em função da potência de excitação, onde podemos observar o processo de fotodegradação do corante após $\mathbf{5,7}\ \boldsymbol{mW}$.
Fonte: Elaborada pela autora.

Com a finalidade de produzir microestruturas com espectros de emissão diferenciados, realizamos a produção de microestruturas com múltiplas dopagens através do método descrito na Seção 3.3.4. Inicialmente realizamos a dupla dopagem, onde metade da estrutura foi dopada com Rodamina B e a outra metade foi dopada com Fluoresceína Dissódica. O laser de

$HeCd$ em $442\,nm$ foi alinhado à objetiva do microscópio invertido e focalizado sobre a microestrutura. O *taper* de coleta foi posicionado no lado dopado com Fluoresceína, como mostrado na Fig. 37. Através de pequenas alterações no alinhamento do laser na objetiva, é possível excitar diferentes partes da microestrutura. Quando a microestrutura é excitada na região dopada com Rodamina B (*inset* inferior da Fig. 37), o espectro de emissão (curva vermelha) é constituído apenas pela emissão característica da Rodamina B. Quando a excitação é movida para o lado dopado com Fluoresceína (*inset* superior da Fig. 37), observamos o surgimento da emissão característica deste corante em torno de $500\,nm$ (curva verde). A emissão da Rodamina B ainda é observada, devido à excitação indireta causada pela própria emissão da Fluoresceína. Esse resultado indica que distintos espectros de emissão podem ser obtidos em microestruturas com múltiplas dopagens através do posicionamento da excitação.

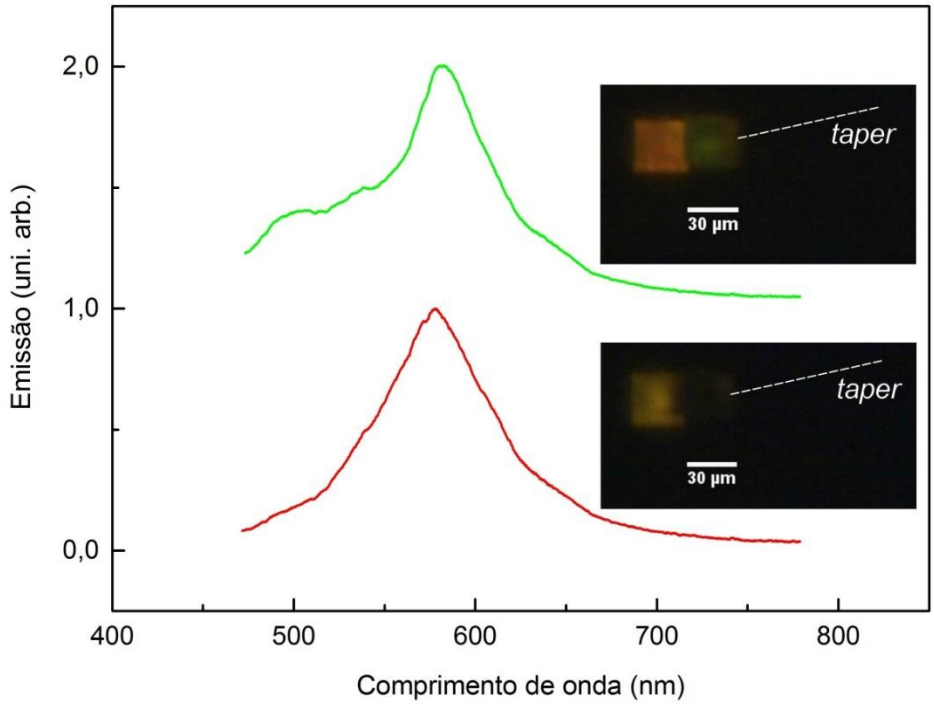


Figura 37 – Espectro de emissão de uma microestrutura com dupla dopagem quando ela é excitada na região dopada com Rodamina B (curva vermelha e *inset* inferior) e na região dopada com Fluoresceína Dissódica (curva verde e *inset* superior). O espectro de emissão da microestrutura pode ser modificado de acordo com a posição da excitação.
Fonte: Elaborada pela autora.

Com o objetivo de estudar mais a fundo a possibilidade de produzir microestruturas cuja emissão possa ser alterada de acordo com a excitação, produzimos microestruturas

triplamente dopadas como descrito na Seção 3.3.4. Os três corantes utilizados foram: Rodamina B, Fluoresceína Dissódica e Estilbeno 420. Cada parte da microestrutura foi produzida no formato de um setor circular com raio de $30\ \mu m$. A amostra foi posicionada sobre o microscópio invertido e excitada através da objetiva com o laser de $HeCd$ em $442\ nm$. Na Fig. 38 encontra-se a imagem de microscopia óptica coletada pela CCD acoplada à ocular. Podemos observar que apenas as regiões dopadas com Rodamina B (região avermelhada) e Fluoresceína Dissódica (região verde) estão fluorescendo. Isto ocorre porque o Estilbeno 420 não absorve na região do espectro eletromegnético onde se encontra o laser de excitação. Com isso podemos concluir que não só a posição da excitação, como também a escolha correta do comprimento de onda leva à excitação seletiva de diferentes partes de microestruturas multiplamente dopadas.

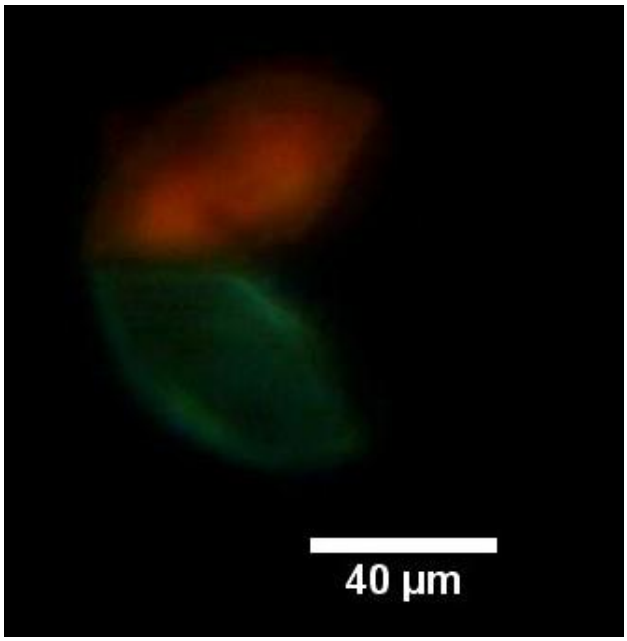


Figura 38 – Microscopia óptica de uma microestrutura triplamente dopada, contendo Rodamina B, Fluoresceína Dissódica e Estilbeno 420. Esta microestrutura está sendo excitada por um laser de $\boldsymbol{HeCd}$ em $\boldsymbol{442\ nm}$. Podemos perceber que apenas as regiões dopadas com Rodamina e Fluoresceína estão fluorescendo. Isso ocorre porque o Estilbeno não absorve na região do laser de excitação.
Fonte: Elaborada pela autora.

Para que pudéssemos excitar as três partes da microestrutura com dopagem tripla, alinhamos a linha de $325\ nm$ do laser de $HeCd$ na objetiva do microscópio. No entanto, este comprimento de onda é totalmente absorvido pelos elementos ópticos do microscópio e as microestruturas não puderam ser excitadas. Como descrito na Seção 5.1, uma lente de distância focal de $5\ cm$ foi posicionada acima da amostra e o laser de $325\ nm$ foi alinhado a ela. O feixe focalizado foi então posicionado no centro da microestrutura triplamente dopada.

Como podemos observar na Fig. 39, este comprimento de onda excita todas as partes da microestrutura e observamos um padrão de emissão vermelho, verde e azul.

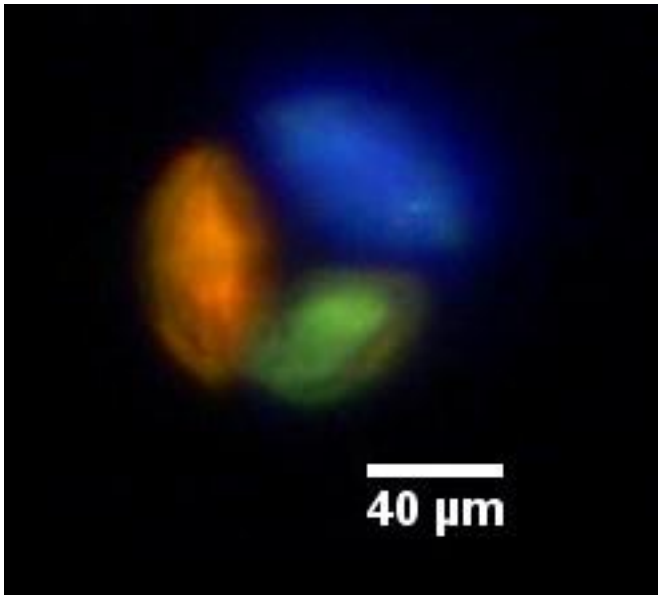


Figura 39 - Microscopia óptica de uma microestrutura triplamente dopada, contendo Rodamina B, Fluoresceína Dissódica e Estilbeno 420. Esta microestrutura está sendo excitada por um laser de $\boldsymbol{HeCd}$ em $\mathbf{325}\,\boldsymbol{nm}$.
Fonte: Elaborada pela autora.

O *taper* de coleta foi posicionado nas proximidades da região dopada com Rodamina, o espectro da microestrutura foi medido e está apresentado na Fig. 40 (curva preta). Realizando a decomposição gaussiana desta curva, foi possível observar que ela é composta pelos espectros de emissão individuais de cada corante, sendo a curva do Estilbeno 420 centrada em $420\,nm$ (curva pontilhada azul), a da Fluoresceína Dissódica em $500\,nm$ (curva pontilhada verde) e da Rodamina B em $590\,nm$. Esses valores estão de acordo com as emissões características desses corantes encontradas na literatura.[47-49]

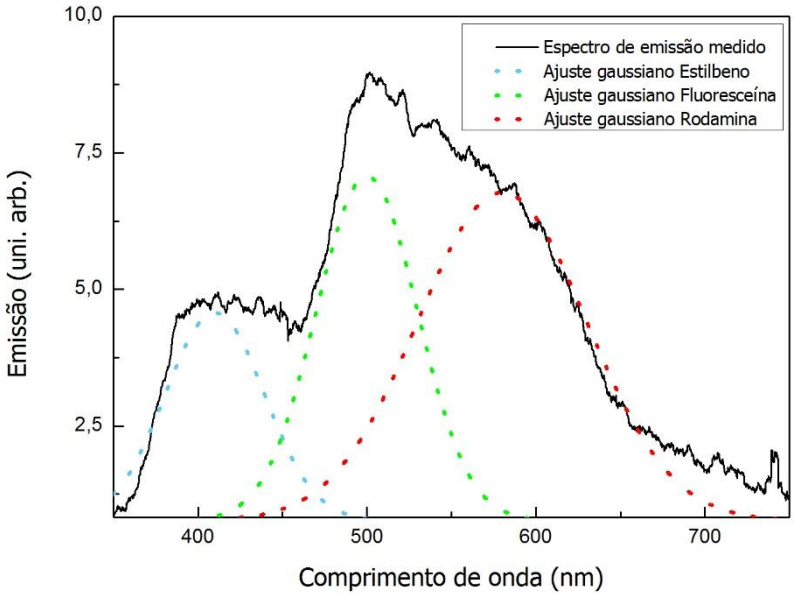


Figura 40 – Espectro de emissão da microestrutura triplamente dopada (curva preta) e o ajuste gaussiano com a emissão típica do Estilbeno 420 (curva pontilhada azul), Fluoresceína Dissódica (curva pontilhada verde) e Rodamina B (curva pontilhada vermelha).
Fonte: Elaborada pela autora.

Alterando o alinhamento do laser na lente podemos excitar partes específicas da microestrutura. Na Fig. 41 (a) o feixe de excitação está localizado na região entre a Rodamina e a Fluoresceína e na Fig. 41 (b) está localizado na parte dopada com Estilbeno 420.

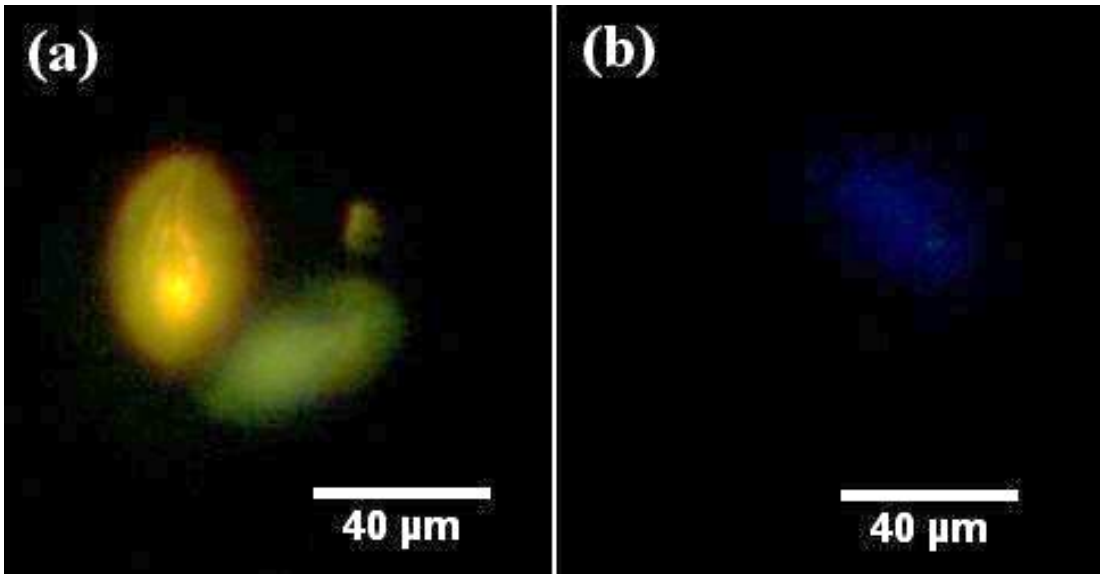


Figura 41 – Microscopia óptica de uma microestrutura triplamente dopada sendo excitada (a) na região entre os setores com Rodamina B e Fluoresceína Dissódica e (b) no setor com Estilbeno 420.
Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.2.2 Excitação e coleta com *taper*

Um melhor controle da posição da excitação pode ser obtido com o uso de *tapers* de fibras ópticas. Para isso um *taper* de excitação foi produzido como descrito na Seção 4.2. A linha de $514\ nm$ de um laser de $Ar^+$ foi acoplada à extremidade convencional do *taper*. Uma amostra contendo microestruturas em formato de paralelepípedo dopadas com Rodamina B foi posicionada sobre o microscópio invertido. Como vimos na Seção 5.2.1, a potência máxima que pode chegar a estas estruturas antes que ocorra a fotodegradação do corante é aproximadamente $1\ mW$. Dessa forma, um medidor de potência de alta sensibilidade foi posicionado na saída do *taper* e, variando a potência do laser antes do acoplamento na fibra, a potência de saída foi ajustada em torno de $700\ \mu W$. Em geral, ao medirmos a potência do laser antes do acoplamento na fibra e após o *taper*, temos transmissão em torno de $20\ \%$.

A fibra de excitação é fixada a um micromanipulador para que possa ser movimentada com precisão micrométrica. Na Fig. 42 (a) a microestrutura do canto superior esquerdo está sendo excitada pelo seu lado direito, onde podemos observar o *taper* de excitação e, inclusive, o espalhamento em $514\ nm$. O *taper* de coleta foi posicionado no lado esquerdo da microestrutura, seu espectro de emissão foi medido e se encontra na Fig. 42 (b).

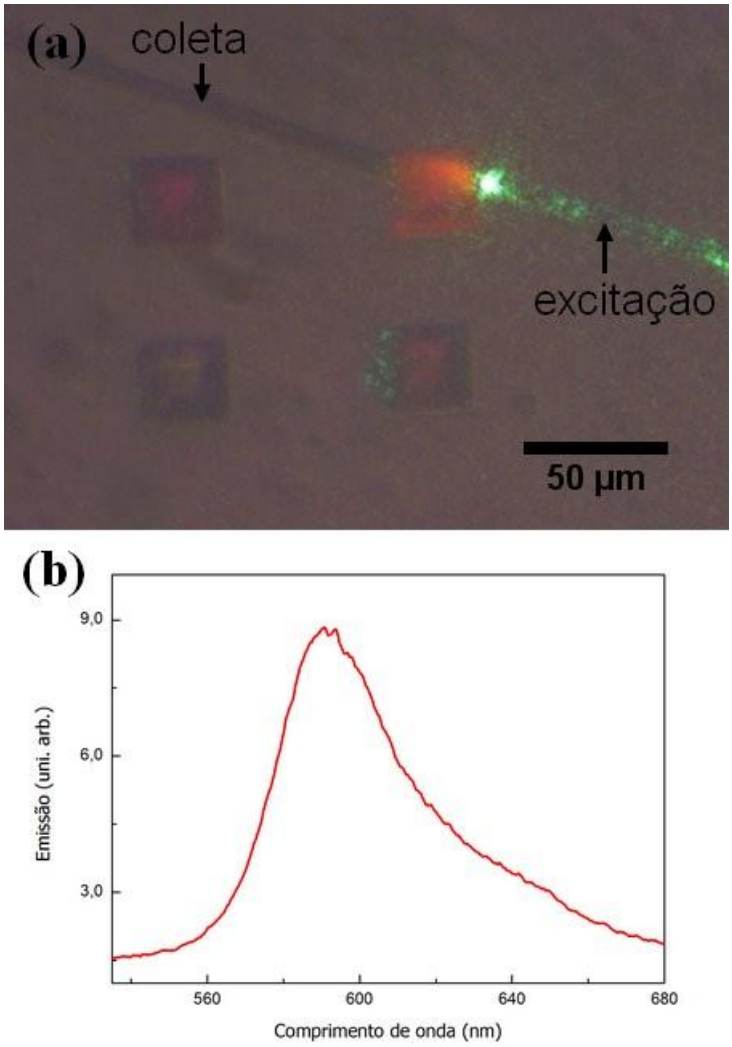


Figura 42 – (a) Microscopia óptica de microestruturas poliméricas em formato de paralelepípedo dopadas com Rodamina B. A microestrutura do canto superior direito da imagem está sendo excitada pela linha de $\mathbf{514}\,\boldsymbol{nm}$ de um laser de $\boldsymbol{Ar^{+}}$ acoplado ao lado convencional de um *taper* de fibra óptica posicionado no seu lado direito. O *taper* de coleta está posicionado no lado esquerdo da microestrutura. (b) Espectro de emissão da microestrutura dopada com Rodamina B.
Fonte: Elaborada pela autora.

Produzimos uma microestrutura em formato de paralelepípedo com $240\,\mu m$ de comprimento dopada com Rodamina B. Como podemos observar na Fig. 43 (a), o *taper* de excitação foi posicionado na extremidade esquerda da microestrutura e o *taper* de coleta foi posicionado no seu lado mais comprido. Novamente a linha de $514\,nm$ do laser de $Ar^{+}$ foi acoplada à extremidade convencional do *taper* de excitação. Na Fig. 43 (b) o espalhamento do laser pode ser visto no *taper* de excitação. Além disso, observamos que a intensidade da emissão diminui ao longo da microestrutura conforme a distância em relação à excitação aumenta. A emissão dessa microestrutura foi medida em vários pontos. Os espectros medidos com o *taper* de coleta nas posições (1), (2) e (3) encontram-se na Fig. 43 (c).

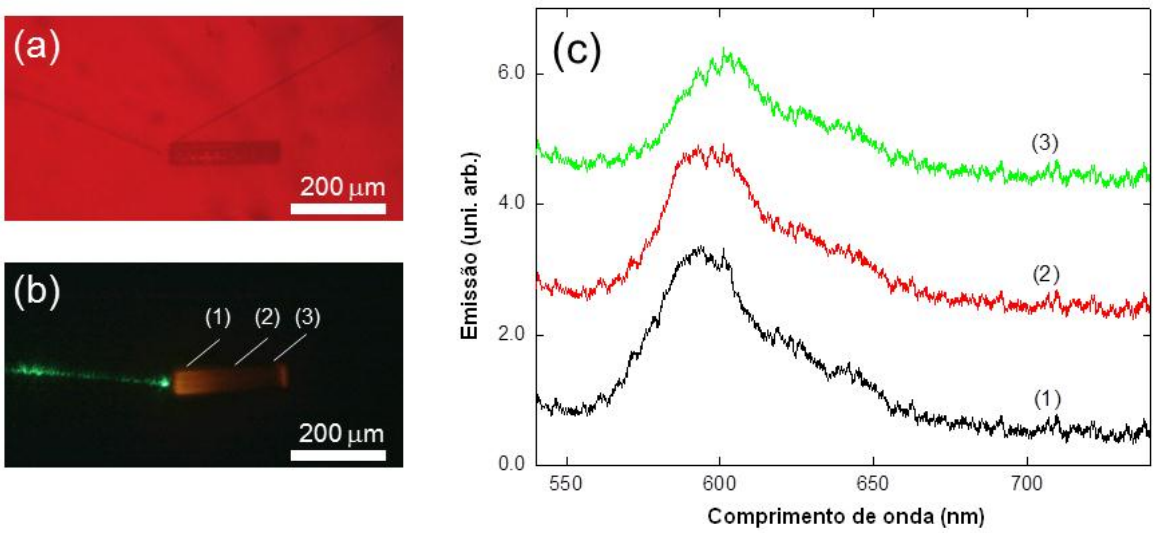


Figura 43 – (a) Microscopia óptica de uma microestrutura de $\boldsymbol{240\ \mu m}$ com o *taper* de excitação posicionado em seu lado esquerdo e o *taper* de coleta posicionado no seu lado mais comprido. (b) Com a iluminação do microscópio desligada e a excitação ligada, podemos observar o espalhamento da excitação e a fluorescência da microestrutura dopada com Rodamina B. O *taper* de coleta foi colocado nas posições (1), (2) e (3). (c) O espectro de emissão foi medido nas três posições indicadas.
Fonte: Elaborada pela autora.

A diminuição da intensidade da fluorescência ao longo da microestrutura observada tanto na Fig. 43 (b) quanto nos espectros da Fig. 43 (c) se deve ao processo de absorção da excitação pelo corante. Realizamos a análise do perfil de intensidade da imagem da microestrutura fluorescente utilizando o *software ImageJ*. Como podemos observar na Fig. 44, essa queda da fluorescência respeita a *Lei de Beer-Lambert*, de tal forma que a fluorescência diminui exponencialmente ao longo da microestrutura.

A utilização de *tapers* como meio de coleta de luz, permite que o espectro de emissão de uma microestrutura seja medido em pontos específicos, como vimos na Fig. 43(c), o que confere alta localidade a este método.

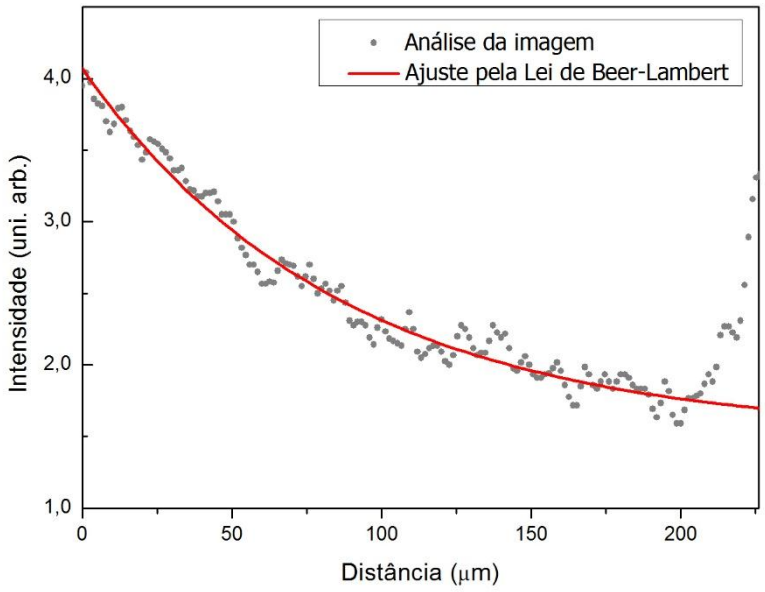


Figura 44 – Análise do perfil de intensidade da imagem da microestrutura de $\boldsymbol{240\,\mu m}$ fluorescendo ao ser excitada em sua extremidade esquerda através de um *taper*. Podemos perceber que a diminuição da fluorescência ao longo da microestrutura obedece à *Lei de Beer-Lambert*.

Fonte: Elaborada pela autora.

# 6 PRODUÇÃO DE MICROESTRUTURAS CONECTADAS A *TAPERS* DE FIBRAS ÓPTICAS

Com o objetivo de tornar os dispositivos fotônicos mais compactos, é interessante produzir microestruturas já conectadas aos elementos responsáveis pelo guiamento de luz. Dessa forma, neste trabalho desenvolvemos uma técnica de produção de microestruturas poliméricas conectadas a *tapers* de fibras ópticas.

## 6.1 Aspectos experimentais

Para que possamos produzir microestruturas conectadas a *tapers* é necessário que a montagem da amostra para microfabricação, esquematizada na Figura 11, seja adaptada para que comporte as fibras ópticas. Para isso um suporte em formato de *U* foi projetado de forma a se encaixar em volta do substrato base para microfabricação, como mostra a Fig. 45. Um *taper* é produzido como descrito no Capítulo 4. Com a fibra ainda presa ao estágio de translação responsável pelo estiramento, o substrato para microfabricação é posicionado logo abaixo do *taper*. Em seguida, a parte convencional da fibra óptica é fixada no suporte em *U* com uma gota da mesma resina usada para a fabricação das microestruturas que é então polimerizada com luz UV.

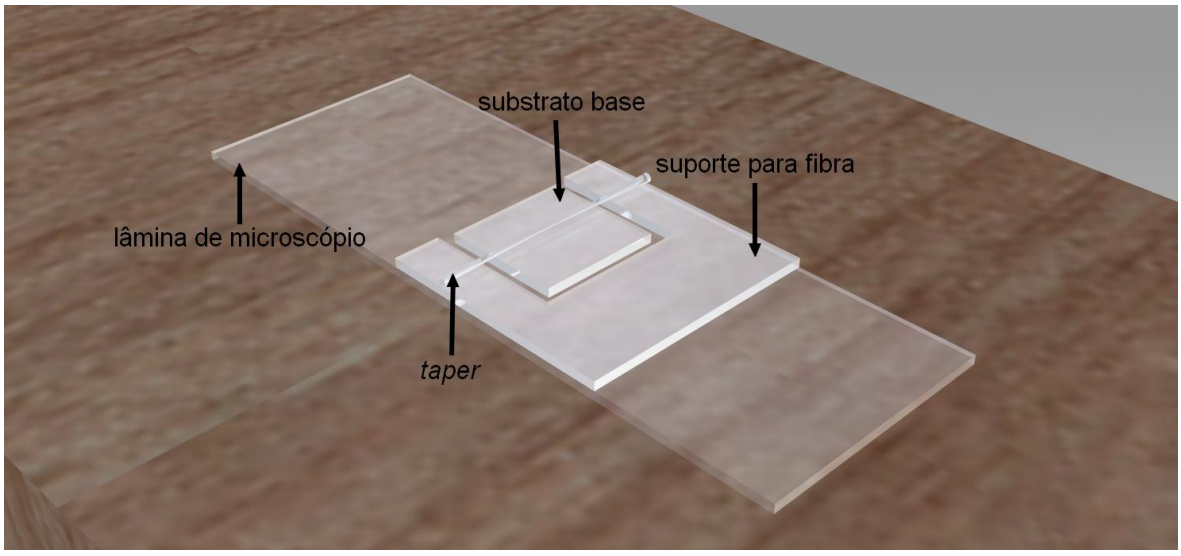


Figura 45 - Esquema da montagem experimental do substrato utilizado para microfabricação de microestruturas conectadas a *tapers* de fibras ópticas, mostrando o *taper* posicionado sobre o suporte em *U*.
Fonte: Elaborada pela autora.

É necessário que o *taper* seja posicionado a apenas alguns micrômetros da superfície do substrato base para que fique a uma altura compatível com a altura das microestruturas produzidas, que é de aproximadamente 30 $\mu m$. Por outro lado, como forma de se reduzir as perdas de guiamento, também é interessante que o *taper* não toque no substrato de vidro. Dessa forma, o *taper* deve ser cuidadosamente posicionado sobre o substrato base.

Após o posicionamento da fibra, uma gota de resina é colocada sobre o substrato base. Uma lamínula cobre a resina e o *taper*, sendo novamente separada do substrato base por um separador de aproximadamente 200 $\mu m$. A amostra é então levada ao sistema de microfabricação e encaixada no suporte móvel. Ela é posicionada de tal forma que as microestruturas sejam produzidas nas proximidades ou até mesmo sobre o *taper*. Após o processo de microfabricação, o material não polimerizado é retirado com um banho de etanol, restando apenas as microestruturas e a fibra sobre o substrato.

## 6.2 Resultados e discussão

Utilizando a montagem experimental ilustrada na Fig. 45 foram realizados testes iniciais com a finalidade de produzir microestruturas conectadas ao *taper*. Para isso utilizamos a resina pura, ou seja, aquela que não teve adição de corantes. A Fig. 46 mostra a imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma amostra na qual um *taper* foi colocado dentro da resina a ser polimerizada. A amostra foi posicionada de tal forma que as microestruturas fossem produzidas sobre o *taper*. Como podemos observar, o *taper* está próximo das microestruturas, porém não está conectado a elas. Isso ocorre quando a fibra é posicionada a uma altura em relação ao substrato maior do que a altura das microestruturas.

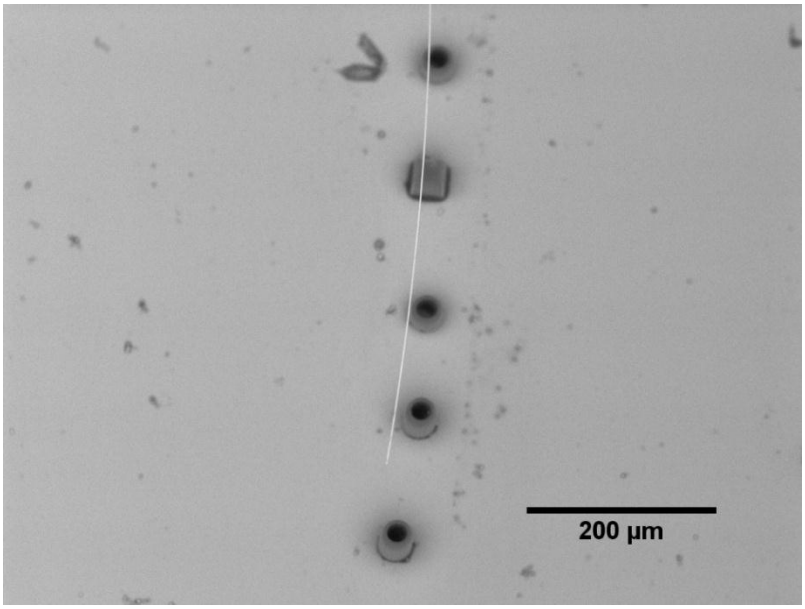


Figura 46 – MEV de microestruturas poliméricas produzidas juntamente com um *taper* de fibra óptica. O *taper* se encontra próximo das microestruturas, porém não houve conexão.
Fonte: Elaborada pela autora.

O correto posicionamento do *taper* nas proximidades das microestruturas pode levar à transmissão de sinal luminoso entre microestruturas diferentes. Isto é representado na Fig. 47, onde um *taper* encontra-se entre um microressonador e uma microestrutura em formato de paralelepípedo. Novamente as microestruturas não se encontram fisicamente conectadas ao *taper*, o que pode prejudicar ou até mesmo impedir o guiamento de luz entre elas.

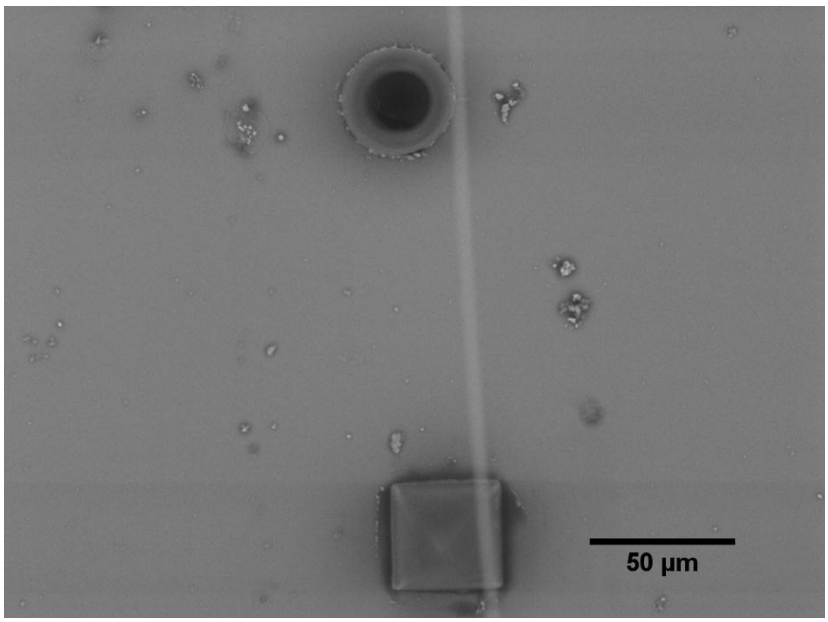


Figura 47 – MEV de microestruturas poliméricas produzidas juntamente com um *taper* de fibra óptica. O *taper*, quando corretamente posicionado, pode transmitir luz entre diferentes microestruturas.
Fonte: Elaborada pela autora.

Como forma de aprimorar o posicionamento da fibra em relação ao substrato base, para que ela se encontre a uma altura compatível com as microestruturas, estimamos o quão mais alto o *taper* se encontra nas amostras produzidas através da distância de trabalho do microscópio eletrônico. Esse parâmetro é definido como a distância entre a parte inferior da última lente e o plano em que a amostra se encontra. Na Fig. 48 o *taper* de fibra óptica encontra-se em foco num plano a uma distância de trabalho de $6000\ \mu m$, enquanto que o topo da microestrutura está em foco para uma distância de trabalho de $6300\ \mu m$. Dessa forma, podemos concluir que a fibra e o topo da microestrutura encontram-se distantes por aproximadamente $300\ \mu m$. De posse dessa informação, sabemos o quanto devemos aproximar o suporte em *U* do *taper* antes de fixá-lo.

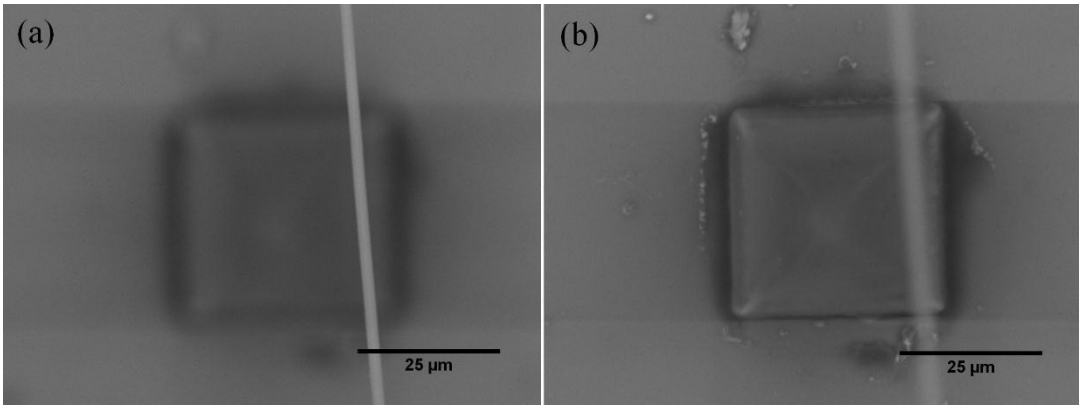


Figura 48 - MEV de uma microestrutura em forma de paralelepípedo produzida juntamente com um *taper* para distâncias de trabalho de (a) 6000 $\mu m$ e (b) 6300 $\mu m$. A distância de trabalho do microscópio eletrônico para imagens focalizadas no *taper* ou na microestrutura fornece informações sobre a diferença de altura entre eles.
Fonte: Elaborada pela autora.

Ainda utilizando a resina pura fomos capazes de produzir uma microestrutura conectada a um *taper*. A imagem de MEV dessa estrutura encontra-se na Fig. 49 e no *inset* podemos perceber que o *taper* realmente penetra sua parede lateral.

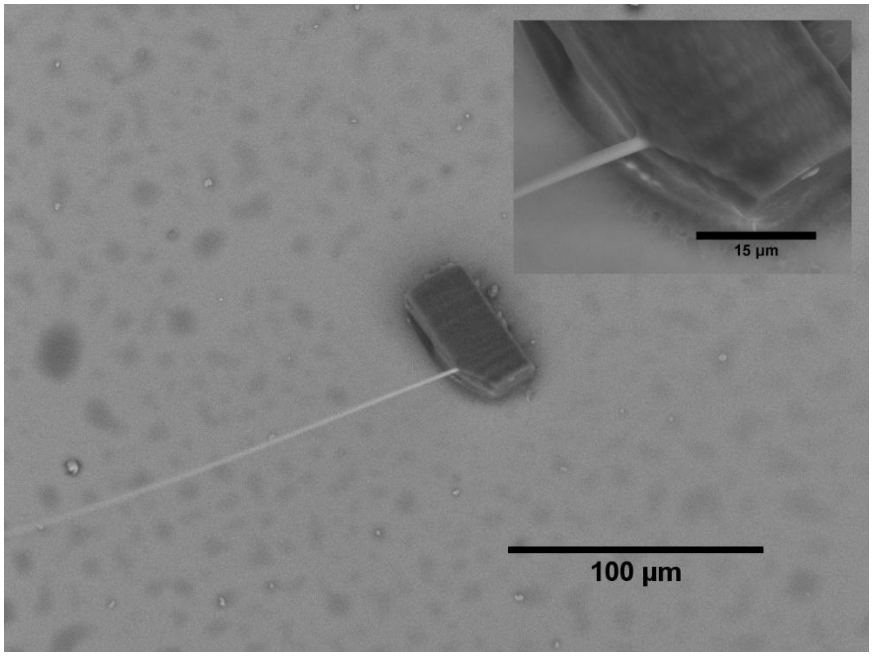


Figura 49 – MEV de uma microestrutura em formato de paralelepípedo conectada a um *taper* de fibra óptica. *Inset:* Zoom na parede lateral, mostrando que o *taper* está inserido na microestrutura.
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Fig. 50, temos uma imagem de microscopia óptica da estrutura conectada ao *taper*. Nela podemos perceber que a fibra não só está conectada à lateral da estrutura, como também percorre toda sua extensão até a outra parede lateral.

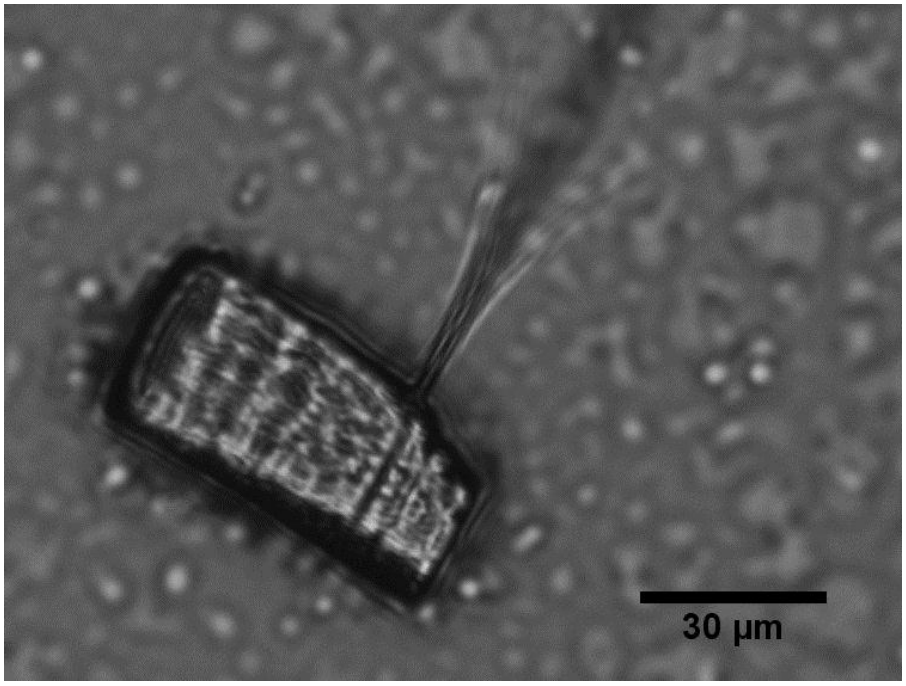


Figura 50 – Microscopia óptica da microestrutura conectada a um *taper* apresentada na Fig. 34. É possível observar que o *taper* atravessa a microestrutura.
Fonte: Elaborada pela autora.

# 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, demonstramos a possibilidade de realizar a conexão óptica de microestruturas poliméricas com meios externos de excitação e instrumentos de análise através de *tapers* de fibras ópticas. Para isso, inicialmente realizamos a produção de microestruturas poliméricas através da técnica da fotopolimerização por absorção de dois fótons. Corantes orgânicos, especificamente Rodamina B, Fluoresceína Dissódica e Estilbeno 420, foram incorporados à matriz polimérica como forma de conferir propriedades ópticas fluorescentes às microestruturas. Através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pudemos concluir que estas microestruturas apresentam boa qualidade estrutural.

Os *tapers* de fibras ópticas foram produzidos através de um sistema de aquecimento e estiramento. Como forma de melhorar a qualidade dos *tapers* e aumentar a repetitividade do método de produção, instalamos um sistema de *brushing* responsável por varrer a chama do maçarico ao longo da fibra, homogeneizando a temperatura da região a ser estirada. Além disso, aperfeiçoamos o *software* que controla o motor de passo responsável por mover o estágio de translação do sistema de estiramento. O processo de estiramento passou a ser facilmente realizado a velocidades constantes com controle sobre a distância de estiramento. Os *tapers* produzidos foram caracterizados morfologicamente através de imagens de MEV. O sistema de *brushing* se mostrou eficiente na produção de *tapers* com poucos defeitos estruturais. Fomos capazes de produzir um diagrama que representa o diâmetro da cintura do *taper* produzido em função da distância de estiramento. Como esses resultados se mostraram repetitivos, este diagrama é agora utilizado para determinar os parâmetros de produção que devem ser utilizados para obter o *taper* desejado. Escolhemos utilizar *tapers* com diâmetro de aproximadamente $4\ \mu m$ para efetuar as conexões ópticas, pois eles são pequenos o suficiente para conferir compacticidade e localidade às conexões, mas também podem ser facilmente visualizados no microscópio óptico e movimentados através de micromanipuladores.

Dois métodos foram desenvolvidos para realizar as conexões ópticas das microestruturas fluorescentes. No primeiro deles, a excitação é feita por um laser alinhado à objetiva de um microscópio invertido. A emissão da microestrutura é coletada por um *taper* cuja extremidade convencional é conectada a um espectrômetro. No segundo método a excitação é realizada por um laser acoplado à extremidade convencional de um *taper* e a coleta da emissão é realizada por outro *taper*. Micromanipuladores foram utilizados no posicionamento das fibras ópticas. Com o primeiro método fomos capazes de excitar microestruturas individualmente e coletar seu espectro de emissão. As microestruturas

apresentaram o espectro de emissão característico dos corantes com que estavam dopadas. A utilização de *tapers* como meio de coleta se mostrou eficiente e sensível a pequenas variações na emissão devido a mudanças na potência de excitação. Microestruturas com múltiplas dopagens, ou seja, estruturas com diferentes partes contendo diferentes corantes, foram produzidas. Demonstramos que a excitação em diferentes partes da microestrutura leva a mudanças no espectro de emissão. Além disso, diferentes partes da microestrutura podem ser seletivamente excitadas através da escolha do comprimento de onda de excitação. Isso demonstra que microestruturas multiplamente dopadas podem ser potencialmente utilizadas como fontes sintonizáveis de banda larga em dipositivos *on-chip*. Um melhor controle da posição da excitação foi obtido ao utilizarmos *tapers*. Com eles, as microestruturas puderam ser individualmente e localmente excitadas. A análise do perfil de intensidade da fluorescência de uma microestrutura de $240\ \mu m$ indicou que, ao excitarmos uma extremidade da microestrutra com um *taper*, a emissão diminui ao longo da mesma de acordo com a *Lei de Beer-Lambert*.

Desenvolvemos um método de produção de microestruturas conectadas a *tapers* de fibras ópticas, que consiste em inserir os *tapers* na resina pré-polimérica e realizar a fotopolimerização sobre os mesmos. Esse método se mostrou eficiente na produção de microestruturas nas proximidades do *taper* e até mesmo fisicamente conectadas a ele. Em trabalhos futuros o mesmo método deve ser aplicado a resinas dopadas com corantes, com o objetivo de produzir estruturas fluorescentes conectadas a *tapers.* Dessa forma, a eficiência da conexão óptica poderá ser testada quando acoplarmos luz à fibra. Esse método de produção de microestruturas conectadas a *tapers* abre caminho para o desenvolvimento de conexões ópticas mais complexas, como entre duas microestruturas distintas, contendo diferentes dopantes e diferentes funções no circuito fotônico. Essa possibilidade será explorada em trabalhos futuros.

O uso de *tapers* de fibras ópticas como instrumentos de excitação e coleta permite a incorporação de microestruturas poliméricas a circuitos fotônicos. Isso abre caminho para a criação de uma nova geração de dispositivos que se beneficiam da versatilidade das microestruturas poliméricas, que podem ter suas propriedades ópticas facilmente modificadas de acordo com os materiais incorporados à matriz, mas também de sua tridimensionalidade que permite que conexões sejam realizadas em três dimensões.

Com o objetivo de desenvolver microestruturas com diferentes funcionalidades que possam ser incorporadas a circuitos fotônicos, realizaremos a produção de microestruturas poliméricas com propriedades ópticas não-lineares durante o projeto de doutorado da autora.

A técnica de varredura da dispersão (*D-scan*) será utilizada na caracterização das propriedades ópticas não-lineares das microestruturas produzidas. Um sistema de *D-scan* será instalado pela autora no Grupo de Fotônica, bem como adaptado para a caracterização de microestruturas poliméricas. Também estudaremos o efeito da adição de nanopartículas metálicas à matriz polimérica sobre as propriedades ópticas não-lineares das microestruturas. Esse trabalho constituirá uma das primeiras iniciativas de nosso grupo de pesquisa na área de nanofotônica.

# REFERÊNCIAS

1 POLLOCK, C. R.; LIPSON, M. **Integrated photonics**. Berlin: Springer Verlag, 2004. ISBN 1441953981.

2 SOLTANI, M. et al. Nanophotonic trapping for precise manipulation of biomolecular arrays. **Nature Nanotechnology,** v. 9, n. 6, p. 448-452, June 2014. ISSN 1748-3387

3 ESTEVEZ, M. C.; ALVAREZ, M.; LECHUGA, L. M. Integrated optical devices for lab-on-a-chip biosensing applications. **Laser & Photonics Reviews,** v. 6, n. 4, p. 463-487, July 2012. ISSN 1863-8880.

4 MOSS, D. J. et al. New CMOS-compatible platforms based on silicon nitride and Hydex for nonlinear optics. **Nature Photonics,** v. 7, n. 8, p. 597-607, August 2013. ISSN 1749-4885.

5 PHAM, D. T.; GAULT, R. S. A comparison of rapid prototyping technologies. **International Journal of Machine Tools & Manufacture,** v. 38, n. 10-11, p. 1257-1287, October-November 1998. ISSN 0890-6955.

6 JALALI, B.; FATHPOUR, S. Silicon photonics. **Journal of Lightwave Technology,** v. 24, n. 12, p. 4600-4615, December 2006. ISSN 0733-8724.

7 LIPSON, M. Guiding, modulating, and emitting light on silicon - Challenges and opportunities. **Journal of Lightwave Technology,** v. 23, n. 12, p. 4222-4238, December 2005. ISSN 0733-8724.

8 SOREF, R. The past, present, and future of silicon photonics. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics,** v. 12, n. 6, p. 1678-1687, November-December 2006. ISSN 1077-260X.

9 FARSARI, M.; VAMVAKAKI, M.; CHICHKOV, B. N. Multiphoton polymerization of hybrid materials. **Journal of Optics,** v. 12, n. 12, p. 124001, December 2010. ISSN 2040-8978.

10 MARUO, S.; NAKAMURA, O.; KAWATA, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. **Optics Letters,** v. 22, n. 2, p. 132-134, January 1997. ISSN 0146-9592.

11 LAFRATTA, C. N. et al. Multiphoton fabrication. **Angewandte Chemie-International Edition,** v. 46, n. 33, p. 6238-6258, 2007. ISSN 1433-7851.

12 MARUO, S.; FOURKAS, J. T. Recent progress in multiphoton microfabrication. **Laser & Photonics Reviews,** v. 2, n. 1-2, p. 100-111, April 2008. ISSN 1863-8880.

13 USHIBA, S. et al. Direct laser writing of 3D architectures of aligned carbon nanotubes. **Advanced Materials,** v. 26, n. 32, p. 5653-5657, August 2014. ISSN 0935-9648.

14 OTUKA, A. J. G. et al. Direct laser writing by two-photon polymerization as a tool for developing microenvironments for evaluation of bacterial growth. **Materials Science and Engineering: C,** v. 35, p. 185-189, February 2014. ISSN 0928-4931.

15 KANEKO, K. et al. Submicron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication. **Applied Physics Letters,** v. 83, n. 11, p. 2091-2093, September 2003. ISSN 0003-6951.

16 LI, L. et al. High-performance microring resonators fabricated with multiphoton absorption polymerization. **Advanced Materials,** v. 20, n. 19, p. 3668-3671, October 2008. ISSN 0935-9648.

17 MENDONCA, C. R. et al. Three-dimensional fabrication of optically active microstructures containing an electroluminescent polymer. **Applied Physics Letters,** v. 95, n. 11, p. 113309, September 2009. ISSN 0003-6951.

18 SUN, H. B. et al. Two-photon photopolymerization and diagnosis of three-dimensional microstructures containing fluorescent dyes. **Applied Physics Letters,** v. 79, n. 10, p. 1411-1413, September 2001. ISSN 0003-6951.

19 OTUKA, A. J. G. et al. Emission features of microstructures fabricated by two-photon polymerization containing three organic dyes. **Optical Materials Express,** v. 2, n. 12, p. 1803-1808, December 2012. ISSN 2159-3930.

20 MENDONCA, C. R. et al. Reversible birefringence in microstructures fabricated by two-photon absorption polymerization. **Journal of Applied Physics,** v. 102, n. 1, p. 013109, July 2007. ISSN 0021-8979.

21 TRIBUZI, V. et al. Birefringent microstructures fabricated by two-photon polymerization containing an azopolymer. **Optical Materials Express,** v. 3, n. 1, p. 21-26, January 2013. ISSN 2159-3930.

22 TONG, L. Brief introduction to optical microfibers and nanofibers. **Frontiers of Optoelectronics in China,** v. 3, n. 1, p. 54-60, March 2010. ISSN 1674-4594.

23 BRAMBILLA, G. et al. Optical fiber nanowires and microwires: fabrication and applications. **Advances in Optics and Photonics,** v. 1, n. 1, p. 107-161, January 2009. ISSN 1943-8206.

24 CORREA, D. S. et al. Selective excitation through tapered silica fibers of fluorescent two-photon polymerized structures. **Applied Physics A:** materials science & processing, v. 102, n. 2, p. 435-439, February 2011. ISSN 0947-8396.

25 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. Orlando: Saunders College, 1976. ISBN 9780030493461.

26 NAPOLITANO, R. **O modelo harmônico de Drude-Lorentz.** Disponível em: < http://nerdyard.com/o-modelo-harmonico-de-drude-lorentz/ >. Acesso em: janeiro de 2016.

27 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. San Diego: Academic press, 1992. ISBN 121216802.

28 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, v.187, p. 493-494, August 1960.

29 FRANKEN, P. A.; WARD, J. F. Optical harmonics and nonlinear phenomena. **Reviews of Modern Physics,** v. 35, n. 1, p. 23-39, January 1963. ISSN 0034-6861.

30 GOEPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. **Annalen Der Physik,** v. 18, n. 7-8, p. 466-479, August 2009. ISSN 0003-3804.

31 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon excitation in Caf2 - Eu2+. **Physical Review Letters,** v. 7, n. 6, p. 229-231, September 1961. ISSN 0031-9007.

32 BERKELEY, U. D. **1P vs 2P fluorescence imaging.** Disponível em: < http://microscopy.berkeley.edu/courses/tlm/2P/index.html >. Acesso em: janeiro de 2016.

33 ZIPFEL, W. R.; WILLIAMS, R. M.; WEBB, W. W. Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences. **Nature Biotechnology,** v. 21, n. 11, p. 1369-1377, November 2003. ISSN 1087-0156.

34 HASKE, W. et al. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography. **Optics Express,** v. 15, n. 6, p. 3426-3436, March 2007. ISSN 1094-4087.

35 DORAISWAMY, A. et al. Two photon induced polymerization of organic-inorganic hybrid biomaterials for microstructured medical devices. **Acta Biomaterialia,** v. 2, n. 3, p. 267-275, May 2006. ISSN 1742-7061.

36 RODRIGUES, M. I. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros:** ciência e tecnologia, v. 13, n. 4, p. 276-286, 2003.

37 YAGCI, Y.; JOCKUSCH, S.; TURRO, N. J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities. **Macromolecules,** v. 43, n. 15, p. 6245-6260, August 2010. ISSN 0024-9297.

38 PROTOLABS. **Design Guidelines.** Disponível em: < https://www.protolabs.com/additive-manufacturing/stereolithography/design-guidelines >. Acesso em: janeiro de 2016.

39 MURPHY, D. B. **Fundamentals of light microscopy and electronic imaging**. New York: John Wiley & Sons, 2002. ISBN 047123429X.

40 BALDACCHINI, T. et al. Acrylic-based resin with favorable properties for three-dimensional two-photon polymerization. **Journal of Applied Physics,** v. 95, n. 11, p. 6072-6076, June 2004. ISSN 0021-8979.

41 MENDONCA, C. R. et al. Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L. **Applied Physics A:** materials science & processing**,** v. 90, n. 4, p. 633-636, March 2008. ISSN 0947-8396.

42 BRAMBILLA, G. Optical fibre nanowires and microwires: a review. **Journal of Optics,** v. 12, n. 4, p. 043001, April 2010. ISSN 2040-8978.

43 BIRKS, T. A.; LI, Y. W. The shape of fiber tapers. **Journal of Lightwave Technology,** v. 10, n. 4, p. 432-438, April 1992. ISSN 0733-8724.

44 BRAMBILLA, G.; FINAZZI, V.; RICHARDSON, D. J. Ultra-low-loss optical fiber nanotapers. **Optics Express,** v. 12, n. 10, p. 2258-2263, May 2004. ISSN 1094-4087.

45 TONG, L. M. et al. Subwavelength-diameter silica wires for low-loss optical wave guiding. **Nature,** v. 426, n. 6968, p. 816-819, December 2003. ISSN 0028-0836.

46 KENNY, R. P.; BIRKS, T. A.; OAKLEY, K. P. Control of optical fiber taper shape. **Electronics Letters,** v. 27, n. 18, p. 1654-1656, August 1991. ISSN 0013-5194.

47 KUBIN, R. F.; FLETCHER, A. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. **Journal of Luminescence,** v. 27, n. 4, p. 455-462, December 1982. ISSN 0022-2313.

48 ATVARS, T. D. Z.; BORTOLATO, C. A.; DIBBERNBRUNELLI, D. Electronic absorption and fluorescence-spectra of xanthene dyes in polymers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** chemistry**,** v. 68, n. 1, p. 41-50, August 1992. ISSN 1010-6030.

49 SHARMA, A. K. et al. Concentration-dependent energy transfer studies in ternary dye mixture of Stilbene-420, Coumarin-540 and Nile Blue. **Spectrochimica Acta Part A:** molecular and biomolecular spectroscopy**,** v. 71, n. 5, p. 1631-1633, January 2009. ISSN 1386-1425.