# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

NATHÁLIA BERETTA TOMAZIO

Fabricação de micro-ressonadores ópticos via fotopolimerização por absorção de dois fótons

# NATHÁLIA BERETTA TOMAZIO

Fabricação de micro-ressonadores ópticos via fotopolimerização por absorção de dois fótons

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

Área de concentração: Física Aplicada 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)

Tomazio, Nathália Beretta
Fabricação de micro-ressonadores ópticos via
fotopolimerização por absorção de dois fótons /
Nathália Beretta Tomazio; orientador Cleber Renato
Mendonça - versão corrigida -- São Carlos, 2016.
102 p.

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

1. Fotopolimerização por absorção de dois fótons. 2. Micro-ressonadores ópticos. 3. Whispering gallery modes. I. Mendonça, Cleber Renato, orient. II. Título.



### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço especialmente o Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, por quem tenho grande apreço, pela sua orientação e oportunidades a mim concedidas ao longo deste trabalho. As discussões e conversas descontraídas que tivemos foram de grande importância paraa execução do trabalho e, sobretudo, para minha formação profissional e pessoal.

Agradeço aos professores Dr. Lino Misoguti, Dr. Leonardo de Boni, Dr. Sérgio Carlos Zílio e Dr. Luís Gustavo Marcassa por todo o seu apoio nas tarefas de laboratório e também, pelas nossas discussões que muito contribuíram para o desfecho deste trabalho. Aos técnicos André Romero e Marcos Roberto Cardoso pelos seus ensinamentos e convivência harmoniosa e ao secretário Daniel Foschini pela paciência e constante ajuda.

Agradeço ao Prof. Miguel V. Andrés pela oportunidade de pesquisa no Laboratório de fibras ópticas da Universidade de Valência, onde pude adquirir conhecimentos fundamentais para o prosseguimento deste trabalho. Ao Prof. Antonio Díez e ao Xavier R. Mechó pela sua dedicação e inúmeras contribuições ao meu projeto de mestrado.

Agradeço a todos os meus amigos do Grupo de Fotônica pelo suporte, discussões construtivas e, sobretudo, pela amizade que construímos. Em especial ao Adriano Otuka e Vinicius Tribuzi por todo o suporte que recebi durante o começo do meu projeto de mestrado. A todos os meus amigos da Universidade de Valência e Colegio Peset, que fizeram do meu período em Valência uma experiência muito rica e valiosa.

Ao Gustavo Foresto Brito de Almeida, meu namorado e acima de tudo, amigo. Sou muito grata por todo o seu companheirismo, amor e carinho. Seus incentivos e suporte foram essenciais para o desenvolvimento deste projeto.

Agradeço aos meus pais, de coração, pelo seu amor e apoio incondicional e por todos os valores que me foram e são passados ao longo de nossa convivência. Sou eternamente grata pela minha criação.

Ao Instituto de Física de São Carlos, em especial os funcionários da biblioteca e da seção de pós-graduação pela oportunidade de realização do projeto de mestrado e também, às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

Por fim, quero agradecer a todos os meus amigos que através da convivência descontraída, seja tomando um café ou até mesmo viajando comigo, contribuíram para tornar minha experiência de mestrado mais feliz.



### **RESUMO**

TOMAZIO, N. B. Fabricação de micro-ressonadores ópticos via fotopolimerização por absorção de dois fótons. 2016. 102p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Os micro-ressonadores que suportam whispering gallery modes têm atraído a atenção da comunidade científica devido a sua grande capacidade de confinar a luz, propriedade que faz dessas estruturas plataformas ideais para o desenvolvimento de pesquisa fundamental como interação da radiação com a matéria e óptica não linear. Além disso, suas características como operação em frequências do visível e de telecomunicações, facilidade de integração e alta sensitividade os tornam extremamente flexíveis para aplicações que vão desde filtros ópticos até sensores. Neste trabalho, demonstramos a fabricação de tais micro-ressonadores via fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F). Esta técnica apresenta uma série de vantagens para a confecção de micro-dispositivos, sendo elas a capacidade de resolução inferior ao limite de difração, a flexibilidade de formas e ainda, a possibilidade de incorporar compostos de interesse à matriz polimérica a fim de introduzir novas funcionalidades ao material que compõe a estrutura final. Ademais, diferentes polímeros podem ser utilizados para a fabricação das microestruturas, tornando a técnica viável para uma vasta gama de aplicações. As microestruturas poliméricas que fabricamos são micro-cilindros ocos de boa integridade estrutural com 45 µm de diâmetro externo e 100 nm de rugosidade de superfície, o que as torna potencialmente aplicáveis como micro-ressonadores para frequências de operação típicas de telecomunicações. A fim de acoplar luz nessas estruturas, em colaboração com a Universidade de Valência, na Espanha, montamos um aparato de acoplamento. Neste aparato, a luz proveniente de uma fonte de luz centrada em 1540 nm é acoplada nos micro-ressonadores via campo evanescente por meio do uso de uma fibra óptica estirada de 1.5 µm de diâmetro. A potência transmitida é guiada para um analisador de espectro óptico, onde é possível identificar os modos ressonantes, representados como picos de atenuação com free spectral range em torno de 9.8 nm. Ao término desse projeto, um aparato similar foi montado no Grupo

de Fotônica do IFSC/USP, a partir do qual pudemos medir os modos ressonantes tanto de fibras ópticas estiradas quanto dos micro-cilindros poliméricos. A finesse dos micro-ressonadores poliméricos caracterizados varia de 2.51 a 4.35, sendo da mesma ordem de grandeza do valor reportado na literatura para ressonadores de alta performance fabricados por FA2F a partir da mesma formulação de resina polimérica que utilizamos.

Palavras-chave: Fotopolimerização por absorção de dois fótons. Micro-ressonadores ópticos. *Whispering gallery modes*.

## **ABSTRACT**

TOMAZIO, N. B. Fabrication of whispering gallery mode microresonators via two-photon polymerization. 2016. 102p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Whispering gallery modes microresonators have been attracting increasing interest due to their ability to strongly confine light within small dielectric volumes. This property is quite useful for basic research involving light-matter interaction and nonlinear optics, but their applications go beyond that. The ease of fabrication, onchip integration and operation at telecommunication frequencies make them suitable for a variety of practical applications, including photonic filters and sensing. In the current work, we demonstrate the fabrication of such resonators via two-photon polymerization. Using this technique, complex 3D structures with submicrometer feature size can be produced. Besides, the flexibility of geometry and the possibility of incorporating a variety of additional materials, such as organic compounds make it a powerful tool for the fabrication of microresonators. The microstructures we have fabricated are 45 µm outer diameter hollow microcylinders, with good structural integrity and sidewall roughness estimated in 100 nm, which make their application as microresonators feasible in the near infrared wavelength regime. In order to couple light within these microresonators, an experimental setup was built at University of Valencia to implement the coupling. In this setup, light from a 1540 nmcentered broadband source was coupled into the fabricated microresonators via evanescent field using a 1.5 µm waist tapered fiber. The transmitted light was then guided to an optical spectral analyzer, where it was possible to measure resonances, represented as attenuation peaks, with free spectral range of about 9.8 nm. Afterwards, a similar experimental setup was assembled in the Photonics group at IFSC/USP, where we could observe resonances of both tapered optical fibers and the polymeric microresonators fabricated by means of two-photon polymerization. The finesse of the polymeric microresonators was estimated in 4.35, being in the same order of the finesse reported in the literature for high performance microring resonators fabricated using the same polymeric resin.

Keywords: Two-photon polymerization. Optical microresonators. Whispering gallery modes.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	(a) Propagação dos raios de luz em torno do perímetro de um disco de raio a. (b) vista do disco em ângulo mostrando o ângulo de incidência $\theta i$ do raio de luz com a normal à superfície
Figura 2.2 -	<ul> <li>(a) Figura esquemática do cilindro dielétrico indicando os meios</li> <li>(1) e (2) e o sistema de coordenadas a ser utilizado. (b) Visão frontal do cilindro evidenciando os parâmetros: índice de refração</li> <li>(ni) e raio do cilindro (a)</li></ul>
Figura 2.3 -	Esquema mostrando os vetores de onda incidente, refletido e transmitido na interface entre os meios assim como suas projeções azimutais e radiais.
Figura 2.4 -	Gráfico representando as raízes da equação característica dos modos $TM(z)$ para ordem angular $m=12033$
Figura 2.5 -	Distribuição de amplitude de campo longitudinal ao longo da seção transversal de um ressonador cilíndrico para a ordem azimutal $m=120$ e as seguintes ordens radiais: (a) $l=1$ , (b) $l=2$ , (c) $l=3$ e (d) $l=4$ . A circunferência corresponde à interface do ressonador com o meio externo. Como parâmetros, foram adotados os valores: $nressonador=1.52$ , $nar=1.0$ e $a=22.5$ $\mu m$ .
Figura 2.6 -	Dependência do $FSR$ com o raio de um ressonador de sílica ( $nsílica=1.45$ ) excitado em 1.55 $\mu$ m35
Figura 3.1 -	Diagrama de energia para (a) absorção linear e (b) absorção de dois fótons41
Figura 3.2 -	Esquema do perfil transversal de intensidade do feixe para uma gaussiana simples e uma gaussiana ao quadrado43
Figura 3.3 -	Comparação entre o sinal de emissão de uma amostra de fluoresceína induzido via (a) um fóton e (b) dois fótons44
Figura 3.4 -	Esquematização das etapas da reação de fotopolimerização por radicais livres, da quebra da molécula do fotoiniciador até a formação de centros ativos
Figura 3.5 -	Distribuição transversal de intensidade em função da coordenada radial no foco de um feixe gaussiano para níveis de intensidade (a) abaixo e (b-c) acima do limiar de polimerização46
Figura 3.6 -	Esquema mostrando a focalização do laser no volume da resina por meio do uso de uma objetiva de microscópio47

Figura 3.7 -	Microestruturas funcionais fabricadas via polimerização por absorção de dois fótons. (a) Micro-engrenagem (b) Cristal fotônico (c) Micro-agulhas para a entrega controlada de fármacos	47
Figura 4.1 -	Esquema da montagem experimental da microfabricação via fotopolimerização por A2F	50
Figura 4.2 -	Espectro do laser de Ti:safira operando em regime pulsado	51
Figura 4.3 -	Esquema da cavidade do oscilador laser Ti:safira	52
Figura 4.4 -	Esquema da objetiva de microscópio destacando seu ângulo de abertura.	53
Figura 4.5 -	Esquema comparativo mostrando a profundidade de campo para duas lentes objetivas com diferentes aberturas numéricas	55
Figura 4.6 -	Esquema comparativo mostrando a diferença entre os <i>voxels</i> fabricados por meio de lentes objetivas que diferem em poder de focalização e profundidade de campo. (a) lente objetiva de $NA=0.25$ e (b) $NA=0.85$ .	55
Figura 4.7 -	Esquema representativo da geometria de vetorização (a) retilinear e (b) concêntrica para a confecção de uma camada em formato de quadrado	58
Figura 4.8 -	Fluxograma ilustrando as etapas necessárias para a fabricação de um micro-cilindro oco	59
Figura 4.9 -	Estrutura molecular dos monômeros acrílicos (a) SR499 e (b) SR368	60
Figura 4.10 -	Estrutura molecular do fotoiniciador Lucirin TPO-L	61
Figura 4.11 -	Espectro de absorção linear (linha sólida) e de seção de choque de absorção de dois fótons (círculos) do Lucirin TPO-L	61
Figura 4.12 -	Esquema da amostra utilizada para a microfabricação	63
Figura 4.13 -	Esquema das principais etapas da microfabricação. (i) fabricação de uma microestrutura (ii) várias microestruturas fabricadas (iii) imersão em etanol para remoção de resina não polimerizada (iv) microestruturas aderidas ao substrato limpo	64
Figura 4.14 -	Modelo sólido utilizado para a microfabricação com suas dimensões em destaque	64
Figura 4.15 -	Microscopia eletrônica de varredura de microestruturas produzidas com a objetiva de NA=0.85. (a) vista em ângulo e (b) vista de topo da parede da microestrutura.	66
Figura 4.16 -	(a) Parâmetros ótimos para a obtenção de micro-ressonadores de boa qualidade óptica de superfície. (b) geometria de vetorização em destaque	67
	•	

Figura 4.17 -	- Microscopia eletrônica de varredura de um micro-cilindro típico fabricado a partir de parâmetros ótimos de microfabricação e software. (a) vista em ângulo (b) vista de topo (c) vista em ângulo e (d) topo em maior magnificação.	68
Figura 4.18	- Medidas de rugosidade em uma área de 10 µm² para duas regiões diferentes de um mesmo micro-cilindro com espessura de parede de 13 µm	69
Figura 4.19	- (a) Estrutura molecular da Rodamina 610 e (b) espectro de absorção e emissão de uma amostra de Rodamina 610 dissolvida em etanol numa concentração de 2x10 <sup>-4</sup> mg/mL. O sinal de fluorescência foi obtido a partir da excitação em 510 nm	70
Figura 4.20	- (a) Imagem de fluorescência obtida a partir de excitação em 540 nm e (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura de micro-cilindros dopados com Rodamina 610.	71
Figura 4.21	Imagens de microscopia de fluorescência tomadas em diferentes planos da microestrutura dopada com Rodamina 610: (a) $z=24~\mu m$ , (b) $z=35~\mu m$ e (c) $z=42~\mu m$ . Essas imagens foram obtidas a partir de excitação em 445 nm	71
Figura 4.22	Reconstrução tridimensional da microestrurura dopada com Rodamina 610 obtida a partir de microscopia de fluorescência confocal	72
Figura 4.23	- Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos micro- cilindros fabricados a partir do modelo sólido de dimensões: 45 μm de diâmetro externo, 40 μm de altura e 2 μm de espessura de parede	73
Figura 5.1 -	Esquema representativo dos métodos de acoplamento mais comuns	76
Figura 5.2 -	Esquema representativo do formalismo matricial para a descrição do acoplamento de luz entre o <i>taper</i> e o ressonador de geometria circular	77
Figura 5.3 -	Esquema do aparato de acoplamento de luz nos micro- ressonadores, mostrando os principais componentes	79
Figura 5.4 -	Absorbância normalizada da resina polimérica (50% SR368, 50% SR499 e 3% Lucirin TPO-L) medida através do espectrômetro de FTIR.	80
Figura 5.5 -	Aparato para a fabricação de <i>tapers</i> com diâmetros variados desenvolvido no Laboratório de fibras ópticas da Universidade de Valência.	81

Figura 5.6 -	Potência transmitida pelo <i>taper</i> antes e durante o processo de acoplamento de luz nos micro-ressonadores	84
Figura 5.7 -	Espectro de modos do micro-ressonador para as duas componentes ortogonais de polarização.	84
Figura 5.8 -	Espectro de ressonâncias típico dos micro-ressonadores poliméricos, no qual está indicado a separação espectral entre seus modos consecutivos.	85
Figura 5.9 -	Um modo ressonante em destaque e o valor de sua largura de banda calculado a partir do ajuste lorentizano	86
Figura 5.10 -	Fotografia do aparato para a fabricação de <i>tapers</i> montado no Grupo de Fotônica, mostrando seus principais componentes	87
Figura 5.11 -	Fotografia do sistema de puxamento de fibras mostrando, em detalhe, o posicionamento da fibra com relação à chama	87
Figura 5.12 -	Esquema da seção longitudinal da fibra (a) antes e (b) depois do processo de estiramento.	88
Figura 5.13 -	Gráfico do comprimento total das regiões de transição para a obtenção de <i>tapers</i> de 4 mm com raio variando de 0.5 a 15 µm	89
Figura 5.14 -	Imagens de microscopia óptica de duas fibras estiradas pelo nosso sistema com dimensões de aproximadamente 1.58 µm (esquerda) e 1.61 µm (direita).	90
Figura 5.15 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de microcilindros com dimensões de modelo sólido de 45 µm de diâmetro externo, 7 µm de espessura e 80 µm de altura. (a) vista em ângulo e (b) vista de topo.	90
Figura 5.16 -	Gráfico do espectro de ressonâncias de um micro-ressonador de sílica com 35 de diâmetro	91
Figura 5.17 -	Gráfico do espectro de ressonâncias de um micro-ressonador de polimérico de dimensões de modelo sólido: 45 µm de diâmetro externo, 7 µm de espessura e 80 µm de altura	92
Figura 5.18 -	Um modo do micro-ressonador polimérico em destaque e o valor de sua largura espectral calculado a partir do ajuste lorentizano	93

# LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Especificações das lentes objetivas utilizadas neste trabalho	53
Tabela 5.1 - Parâmetros do software para a execução do taper a ser utilizado	
para o acoplamento de luz nos micro-ressonadores	82

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OS WHISPERING GALLERY MODES	25
2.1	Contexto histórico	25
2.2	Fundamentos teóricos	26
2.2.1	WGMs sob o ponto de vista da óptica de raios	26
2.2.2	Análise modal de um ressonador cilíndrico	27
2.3	Parâmetros dos ressonadores	35
2.3.1	Free spectral range	35
2.3.2	Fator de Qualidade (Q)	36
3	A ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS	39
3.1	Contexto histórico	39
3.2	Introdução à óptica não linear e à absorção de dois fótons	39
3.3	Fotopolimerização por absorção de dois fótons	44
3.4	Microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons	46
4	MICROFABRICAÇÃO VIA FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR ABSORÇÃO DOIS FÓTONS	
4.1	Aparato experimental	49
4.1.1	Oscilador laser Ti:safira	50
4.1.2	Objetivas de microscópio	53
4.1.3	Espelhos galvanométricos e estágio de translação	56
4.1.4	Sistema de imageamento em tempo real	56
4.2	Programação para a confecção das microestruturas	57
4.3	Resina polimérica	59
4.3.1	Resinas acrílicas	59
4.3.2	Fotoiniciador	60
4.3.3	Preparação da resina polimérica e seu posicionamento no sistema de microfabricação	62
4.4	Metodologia da microfabricação	63
4.5	Fabricação de micro-cilindros	64
4.5.1	Modelo sólido	64
4.5.2	Micro-cilindros obtidos a partir de parâmetros ótimos de microfabricação	65

4.6	Microestruturas com propriedades especiais	69
4.6.1	Micro-cilindros dopados com Rodamina 610	69
4.6.2	Micro-cilindros de parede fina	72
5	ACOPLAMENTO DE LUZ NOS MICRO-RESSONADORES	75
5.1	Acoplamento de luz em micro-ressonadores	75
5.2	Acoplamento entre o taper e o micro-ressonador	76
5.3	Aparato de acoplamento montado na Universidade de Valência	78
5.4	Análise dos modos ressonantes obtidos na Universidade de Valência	83
5.4	Aparato de acoplamento montado no Grupo de Fotônica (IFSC/USP)	86
5.5	Análise dos modos ressonantes obtidos no Grupo de Fotônica	90
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	95
REFER	RÊNCIAS	97

## 1 INTRODUÇÃO

O advento do primeiro laser criado por Theodore H. Maiman em 1960¹ e a revolução tecnológica que representou o desenvolvimento de fibras ópticas nas décadas seguintes fundaram as bases para o desenvolvimento da Fotônica como linha de pesquisa independente e fonte de tecnologia. A Fotônica já fomentou vários prêmios Nobel e é responsável pelo desenvolvimento de instrumentação para laboratórios de pesquisa e indústrias, explorando aplicações tais como comunicações por fibras ópticas, processamento de materiais, armazenamento de dados e imageamento.

A Fotônica integrada é uma vertente da Fotônica que vem crescendo bastante nos últimos anos devido ao seu potencial de transmissão ultra-rápida de sinais para *internet* e telecomunicações, processamento de informações de alto desempenho, sensoriamento para diagnóstico e tratamento de doenças, entre outras aplicações.<sup>2-4</sup> Esta tecnologia emergente integra componentes ópticos e eletrônicos tais como lasers, moduladores, circuitos eletrônicos de controle e guias de onda em uma única plataforma de dimensões nano/micrométricas.

Um requisito necessário para que a Fotônica alcance um nível de competitividade com a eletrônica integrada e venha a representar uma segunda revolução tecnológica é a busca por dispositivos ópticos que combinem versatilidade, alto desempenho e baixo custo. Neste sentido, há um forte apelo à miniaturização dos dispositivos ópticos para aumentar a densidade de integração, e também a busca de materiais que apresentem múltiplas funcionalidades e sejam compatíveis com sistemas microeletromecânicos e microfluídicos.

Uma classe de dispositivos que tem atraído a atenção da comunidade científica são os micro-ressonadores ópticos.<sup>5</sup> Estes microdispositivos são candidatos promissores para suprir as necessidades da Fotônica integrada devido a sua grande capacidade de confinar a luz, propriedade que os torna extremamente flexíveis para aplicações que vão desde filtros ópticos até sensores.<sup>6-8</sup> Neste contexto, os micro-ressonadores que suportam *Whispering gallery modes* vêm ganhando destaque devido ao seu alto fator de qualidade, operação em frequências do visível e de telecomunicações, assim como facilidade de integração e alta sensitividade.<sup>9</sup>

Os Whispering gallery modes (WGMs) são modos particulares de estruturas que apresentam geometria circular, sendo as mais comuns, discos, esferas e cilindros. Essas ressonâncias são resultado da interferência construtiva de ondas que circulam em torno da superfície interna do ressonador devido à reflexão total interna. O conceito de Whispering gallery modes foi introduzido no final do século XIX por Lord Rayleigh para descrever a propagação de ondas acústicas em interfaces curvas. Apesar do fenômeno ter sido descoberto há pouco mais de um século, o potencial de aplicação dos WGMs foi reconhecido no campo da óptica apenas recentemente; trabalhos atuais reportam o uso deste tipo de microressonadores para as mais diversas funções como, por exemplo, caracterização de vírus detecção óptica de átomos aprisionados a refratometria.

Os materiais explorados para a confecção desses micro-ressonadores são diversos e dependem tanto da geometria quanto da técnica de fabricação a ser utilizada. O material mais explorado para a fabricação de micro-esferas é a sílica, devido à sua transparência nos comprimentos de onda do visível e de telecomunicações e também à sua qualidade óptica de superfície. Sua fabricação se baseia em duas etapas: aquecimento do material até atingir a temperatura de fusão da sílica e subsequente solidificação. Durante a solidificação, as forças de tensão superficiais moldam a superfície do micro-ressonador, o que lhe confere um alto fator de qualidade (da ordem de 10<sup>8</sup> – 10<sup>9</sup>). 16-17 Este fator de qualidade dificilmente é alcançado usando estruturas planares, tais como micro-discos e micro-cilindros. Por outro lado, essas estruturas são facilmente integráveis em *chip* e devido à geometria planar, sua fabricação é relativamente simples, rápida e feita de forma mais controlada.

A fotolitografia tem sido a técnica dominante para a fabricação de tais estruturas. Esta técnica consiste em transferir um padrão geométrico presente em uma máscara pré-fabricada para um material fotosensível por meio da exposição seletiva deste à radiação UV.<sup>18</sup> Apesar de ser uma tecnologia robusta e bem estabelecida, a fotolitografia convencional apresenta limitações quanto aos materiais a serem utilizados e a flexibilidade de formas para a fabricação de microestruturas tridimensionais.<sup>19</sup> A demanda por estruturas tridimensionais cada vez mais versáteis e com propriedades variadas tem motivado cientistas a buscarem outras técnicas de fabricação, dentre as quais destaca-se a fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F).<sup>19-20</sup>

A técnica de FA2F consiste basicamente em focalizar um feixe pulsado de femtossegundos no volume de uma resina polimérica contendo um fotoiniciador, composto orgânico responsável por desencadear a reação de polimerização quando excitado via absorção de dois fótons. Diferente do que ocorre no processo de absorção linear, a taxa na qual a absorção de dois fótons ocorre é proporcional a intensidade ao quadrado. Esta dependência não linear com a intensidade da radiação é a característica responsável pelo confinamento espacial da excitação, que confere à técnica resolução abaixo do limite de difração.<sup>21</sup> Além disso, é possível modificar as propriedades físicas do polímero formado e até mesmo incorporar compostos de interesse, tais como corantes, metais e cerâmicas a fim de introduzir diferentes funcionalidades ao microdispositivo a ser fabricado.

Por suas vantagens e versatilidade, a FA2F tornou-se uma ferramenta promissora para fabricação dos mais diversos dispositivos fotônicos, incluindo microlentes<sup>22</sup>, cristais fotônicos<sup>23</sup> e microlasers<sup>24</sup>. Em 2010, Liu et al. empregaram a técnica de FA2F para a fabricação de micro-ressonadores do tipo *WGMs* de fator de qualidade tipicamente da ordem de 10<sup>5</sup> utilizando um sol-gel híbrido de zircônio/silício.<sup>25</sup> Desde então, pouca atenção tem sido dada a utilização desta técnica para a confecção de micro-ressonadores. Diante deste cenário, neste trabalho demonstramos a potencialidade da técnica de FA2F para a fabricação de ressonadores na forma de micro-cilindros, utilizando resina acrílica, a qual pode ser incorporada ou recoberta com compostos orgânicos de interesse, visando futuras aplicações em sensores biológicos.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: No capítulo 2, apresentamos alguns aspectos fundamentais dos modos ressonantes de um microcilindro e discutimos fatores que caracterizam os ressonadores, tais como *free spectral range* e fator de Qualidade. No capítulo 3, serão abordados conceitos fundamentais pertinentes à compreensão do fenômeno da absorção de dois fótons, assim como da técnica de fabricação utilizada para a confecção dos microressonadores. No capítulo 4, descrevemos em detalhe a técnica de microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons e os materiais que constituem a resina base para a fabricação das microestruturas. Descrevemos também a metodologia para a obtenção de micro-cilindros ocos de boa integridade estrutural e qualidade óptica de superfície. O capítulo 5 é voltado à descrição do sistema de acoplamento de luz nos micro-ressonadores fabricados e, sobretudo, à discussão

dos resultados. Por fim, no capítulo 6, discutimos as conclusões do trabalho, assim como as perspectivas para a melhoria do aparato de acoplamento.

#### 2 OS WHISPERING GALLERY MODES

Neste capítulo, introduzimos e fazemos uma recapitulação histórica a cerca dos *Whispering gallery modes*. Em seguida, desenvolvemos os fundamentos teóricos para a obtenção das frequências de ressonância de um campo eletromagnético que se propaga ao longo de um micro-ressonador dielétrico de geometria cilíndrica. Os parâmetros que caracterizam o ressonador, como *free spectral range* e fator de qualidade, serão discutidos.

#### 2.1 Contexto histórico

O termo Whispering gallery modes foi introduzido por Lord Rayleigh no final do século XIX para explicar um fenômeno curioso que envolvia a propagação de ondas acústicas no domo da Catedral de St. Paul, em Londres. Era sabido que um sussurro emitido por uma pessoa próxima à superfície do domo podia ser ouvido com definição em qualquer outro ponto ao longo do perímetro, desde que o receptor também estivesse próximo à superfície. Lord Rayleigh atribuiu este fenômeno às sucessivas reflexões do som na superfície côncava do domo e passou a chamá-lo de Whispering gallery modes ("modos de galeria de sussurros").9-11 Nas décadas seguintes, o mesmo fenômeno foi observado no campo da óptica por Debye, que confirmou as previsões de Rayleigh e derivou as equações para determinar as frequências de ressonância correspondentes à propagação de ondas eletromagnéticas em esferas dielétricas e metálicas. 10, 26

Assim como Rayleigh e Debye, muitos outros cientistas se dedicaram à formulação teórica destes modos. Apesar dos avanços significativos na teoria dos *Whispering gallery modes (WGMs)*, seu potencial de aplicação no regime da óptica recebeu sua devida atenção somente a partir de 1990, com o surgimento de técnicas de acoplamento mais simples e eficientes. Recentemente, o campo de pesquisa voltado ao desenvolvimento e aplicação de micro-ressonadores ópticos tem se mantido bastante ativo, com publicações que remetem a estruturas mais simples, tais como esferas, discos e cilindros<sup>7,16</sup> até aquelas de geometria não-trivial, como toróides<sup>27</sup> e estruturas em forma de garrafa.<sup>28</sup>

#### 2.2 Fundamentos teóricos

### 2.2.1 WGMs sob o ponto de vista da óptica de raios

Os WGMs são ondas guiadas ao longo do perímetro de uma estrutura com geometria circular devido às sucessivas reflexões totais internas na interface do material com o meio externo. No decorrer de uma volta, as ondas que percorrem um caminho óptico igual a um múltiplo inteiro de seu comprimento de onda sofrem interferência construtiva e constituem, portanto, modos ressonantes da estrutura.

Por simplicidade, vamos introduzir o conceito sob o ponto de vista da óptica geométrica. Por Considere que no espaço livre  $(n_{ar}=1,0)$  tenha sido colocado um disco feito de material dielétrico de índice de refração n e raio  $a\gg\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz.

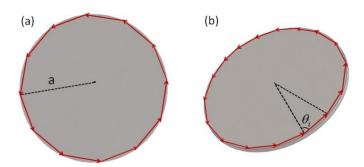


Figura 2.1 - (a) Propagação dos raios de luz em torno do perímetro de um disco de raio a. (b) vista do disco em ângulo mostrando o ângulo de incidência  $\theta_i$  do raio de luz com a normal à superfície. Fonte: Elaborada pela autora.

O raio de luz se propaga da forma indicada na Fig. 2.1, formando um ângulo de incidência  $\theta_i$  com a normal à superfície interna do disco. Se  $\theta_i$  for maior que o ângulo crítico,  $\theta_c = sen^{-1}\left(\frac{1}{n}\right)$ , o feixe sofre reflexão total interna na interface disco/ar e é aprisionado no interior do disco, uma vez que, devido à simetria azimutal, todos os sucessivos ângulos de incidência são iguais.

Na condição de incidência rasante  $\left(\theta_i \approx \frac{\pi}{2}\right)$ , o caminho óptico do raio de luz em uma volta completa pode ser aproximado por:  $2\pi an$ , onde n é o índice de refração do material que compõe o disco. Neste caso, a condição de interferência construtiva é escrita como:

$$2\pi a n = m\lambda,$$
  $m = 1,2,3...$  (2.1)

Os raios de luz que satisfazem esta condição (Eq. 2.1) representam os modos de ressonância do disco.

Ainda nesta aproximação, o índice m pode ser interpretado como o número de reflexões do raio de luz em uma volta completa. Por exemplo, para um disco de sílica (n=1.45) de  $50~\mu m$  de diâmetro, um raio de luz de  $\lambda=1.55~\mu m$  é refletido cerca de 150 vezes até completar uma volta ao longo do contorno da estrutura.

#### 2.2.2 Análise modal de um ressonador cilíndrico

Nesta seção, vamos calcular a expressão dos campos, assim como as frequências de ressonância, para duas polarizações distintas de uma onda eletromagnética propagando-se na direção azimutal de uma estrutura cilíndrica.<sup>7, 29</sup> Os parâmetros que caracterizam os meios, assim como o sistema de coordenadas adotado, estão esquematizados na Fig.2.2

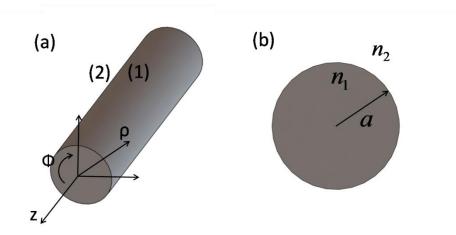


Figura 2.2 - (a) Figura esquemática do cilindro dielétrico indicando os meios (1) e (2) e o sistema de coordenadas a ser utilizado. (b) Visão frontal do cilindro evidenciando os parâmetros: índice de refração  $(n_i)$  e raio do cilindro (a).

Fonte: Elaborada pela autora.

Considerando que todos os meios representados são dielétricos, homogêneos e isotrópicos, é conveniente resolver as equações de Maxwell em cada uma das regiões e em seguida, aplicar as condições de contorno para obter a expressão completa dos campos.

Vamos considerar uma onda propagante na direção azimutal comdependência temporal do tipo harmônica ( $\propto e^{i\beta\phi-i\omega t}$ ). Vale lembrar que as ondas são guiadas ao longo do contorno da estrutura devido à reflexão total interna, portanto seu vetor de onda contém projeção tanto na direção azimutal quanto na radial ( $\vec{k} = \vec{k}_{\phi} + \vec{k}_{\rho}$ ). Neste cálculo, entretanto, vamos abordar a condição de incidência rasante  $\left(\theta_i \approx \frac{\pi}{2}\right)$ , na qual é razoável considerar apenas a projeção azimutal do vetor de onda, uma vez que  $\vec{k} \cdot \hat{\rho} = |\vec{k}_{\rho}| \ll |\vec{k}_{\phi}| \propto \beta$ .

Além disso, vamos assumir que os campos apresentem simetria de translação com relação à coordenada z, visto que o material é homogêneo e o cilindro é infinitamente longo. As expressões para os campos estão representadas na Eq. 2.2.

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0(\rho)e^{i\beta\phi}e^{-i\omega t} = [\vec{E}_t(\rho) + \vec{E}_z(\rho)]e^{i\beta\phi}e^{-i\omega t}$$

$$\vec{H}(\vec{r},t) = \vec{H}_0(\rho)e^{i\beta\phi}e^{-i\omega t} = [\vec{H}_t(\rho) + \vec{H}_z(\rho)]e^{i\beta\phi}e^{-i\omega t}$$
(2.2)

Note que os campos estão decompostos em suas componentes tangenciais (t) e paralela (z) com relação à coordenada z, assim como é feito em análise modal de guias-de-onda.

Como os WGMs se propagam na direção azimutal do cilindro, depois de certo deslocamento o campo eletromagnético cruza a posição inicial, completando um ciclo. Para que seja observado o fenômeno de ressonância, as ondas devem interferir construtivamente, ou seja, os campos devem ser os mesmos após uma volta completa na estrutura, exceto por um fator de fase de  $2\pi$ :

$$\vec{E}_{volta}(\vec{r}) = \vec{E}_0(\rho)e^{i\beta\phi} = \vec{E}_{volta\ seguinte}(\vec{r}) = \vec{E}_0(\rho)e^{i\beta(\phi+2\pi)}$$

$$\therefore \beta = m; \qquad m = 1,2,3,...$$
(2.3)

A condição representada pela Eq. 2.3 se traduz na seletividade dos modos ressonantes permitidos na estrutura. Dessa forma, haverá interferência construtiva apenas para os modos os quais  $\beta$  é inteiro.

Até esta etapa do desenvolvimento, não havíamos incluído a reflexão total interna no modelo teórico. Entretanto, essa condição se faz necessária para determinar o intervalo de modos permitidos na estrutura.

Como se pode observar na Fig. 2.3, há três vetores de onda envolvidos no fenômeno da reflexão total interna:  $\vec{k}^i$ ,  $\vec{k}^r$  e  $\vec{k}^t$  referentes às ondas incidente, refletida e transmitida, respectivamente.

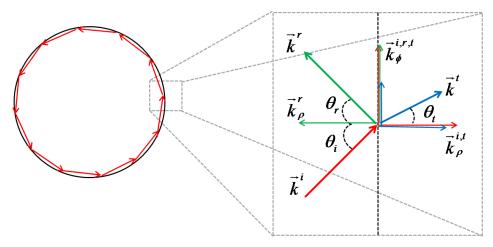


Figura 2.3 - Esquema mostrando os vetores de onda incidente, refletido e transmitido na interface entre os meios assim como suas projeções azimutais e radiais.

Fonte: Adaptada de MECHÓ<sup>29</sup>

A partir do valor de  $\beta$  obtido por meio da condição anterior, é possível determinar o valor da projeção do vetor de onda de incidência na direção azimutal  $(\vec{k}_{\phi}^{i})$ , utilizando uma relação simples entre o arco de circunferência l, o raio do cilindro a e o ângulo  $\phi$ :

$$\exp(i\beta\phi) = \exp(im\phi) = \exp\left(im\frac{l}{a}\right); \qquad \rightarrow \vec{k}_{\phi}^{i} = \frac{m}{a}$$
 (2.4)

Aplicando a condição de contorno da continuidade das componentes de campo tangenciais à interface, obtemos as componentes das ondas refletida  $(k_\phi^r)$  e transmitida  $(k_\phi^t)$  na direção  $\phi$ :

$$\vec{E}_t^{(1)}(a,l) = \vec{E}_t^{(2)}(a,l); \qquad \to \exp(ik_\phi^i l) = \exp(ik_\phi^r l) = \exp(ik_\phi^t l)$$

$$\therefore, \qquad k_\phi^i = k_\phi^r = k_\phi^t = k_\phi = \frac{m}{a}$$

$$(2.5)$$

As ondas que apresentam interesse físico são aquelas que se propagam no interior do cilindro e decaem exponencialmente em seu exterior. Para que a onda se propague, sua fase deve ser real. A fase imaginária, por sua vez, implica em campo evanescente fora do cilindro.

A partir da Eq. 2.5, concluímos que a componente azimutal da fase  $(k_{\phi})$  é real, o que se traduz em propagação da onda nesta direção. Sendo assim, apenas a componente  $\rho$  do vetor de onda pode ser imaginária e, portanto, contribuir para o campo evanescente no exterior do cilindro.

$$\begin{cases} k_{\rho}^{i,r} = \sqrt{(k^{i,r})^2 - k_{\phi}^2} & \epsilon \mathbb{R} \\ k_{\rho}^t = \sqrt{(k^t)^2 - k_{\phi}^2} & \epsilon \mathbb{C} \end{cases}$$
  $\rightarrow k^t < k_{\phi} < k^{i,r}$  (2.6)

Uma vez identificados $k^t \equiv k_2$ , número de onda no meio 2, e  $k^{i,r} \equiv k_1$ , seu equivalente no meio 1, a condição que limita os modos azimutais permitidos no cilindro pode, então, ser enunciada:

$$k_2 a < m < k_1 a \tag{2.7}$$

A condição da Eq. 2.7 impõe que os valores possíveis do índice m estão limitados ao intervalo determinado pelo produto do módulo do vetor de onda nos diferentes meios pelo raio do cilindro. Uma vez determinadas as condições sobre o índice m, podemos partir para a solução dos campos.

Há um espectro de modos ressonantes para cada componente de polarização do campo eletromagnético, de forma que estes são classificados como $TM^{(z)}$ , nos quais a componente de campo magnético na direção longitudinal é nula  $(H_z=0)$  e  $TE^{(z)}$ , para os quais  $E_z=0$ . Vamos resolver a equação de onda e determinar a equação característica para os modos  $TM^{(z)}$ . Procedendo de forma análoga, podemos, também, determinar as soluções de campo e modos ressonantes para o modo  $TE^{(z)}$ .

Partindo das equações de Maxwell e considerando os campos da Eq. 2.2, é possível determinar as componentes transversais de campo elétrico e magnético para os  $\mathrm{modos}TM^{(z)}$  em função de  $E_z$ .

$$H_{\phi} = \frac{i}{\mu_0 \omega} \frac{dE_z}{d\rho} \tag{2.8.a}$$

$$H_{\rho} = \frac{\beta}{\mu_0 \omega \rho} E_z \tag{2.8.b}$$

$$E_{\phi} = E_{\rho} = 0 \tag{2.8.c}$$

Nas Eqs. 2.8.a-c,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo e  $\omega$  é a frequência angular da onda. Dessa forma, basta resolver a equação de onda para a componente  $E_z$  para determinar todas as outras componentes de campo. Em coordenadas cilíndricas, a equação de onda para a componente  $E_z$  é dada por:

$$\rho^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho} E_z(\rho) + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} E_z(\rho) + \left[ k_i^2 \rho^2 - m^2 \right] E_z(\rho) = 0$$

$$k_i = n_i \frac{2\pi}{\lambda_0}, \quad i = 1, 2$$
(2.9)

na qual

A Eq. 2.9 representa uma família de equações diferenciais de Bessel, uma para cada valor de m. A solução destas equações para cada região é dada por:<sup>29</sup>

$$E_{z}(\vec{r},t) = \begin{cases} a_{m}J_{m}(k_{1}\rho)e^{i(m\phi-\omega t)} & \rho < a \\ b_{m}H_{m}^{(2)}(k_{2}\rho)e^{i(m\phi-\omega t)} & \rho > a \end{cases}$$

$$(2.10)$$

Na Eq. 2.10,  $J_m(k_i\rho)$  e  $H_m^{(2)}(k_i\rho)$  são funções de Bessel de primeira espécie e funções de Hankel de segunda espécie, respectivamente, m é a ordem azimutal e  $a_m$  e  $b_m$  são os coeficientes de amplitude de campo.

A partir das Eqs. 2.8.a-c, é possível obter as componentes tangenciais dos campos para cada região, sendo elas:

### • Região I ( $\rho < a$ )

$$H_{\rho}^{(1)} = \frac{m}{\mu_0 \omega \rho} a_m J_m(k_1 \rho) e^{i(m\phi - \omega t)}$$
 (2.11.a)

$$H_{\phi}^{(1)} = \frac{ik_1}{\mu_0 \omega} a_m J_m'(k_1 \rho) e^{i(m\phi - \omega t)}$$
 (2.11.b)

$$E_{\rho}^{(1)} = E_{\phi}^{(1)} = 0$$
 (2.11.c)

Região II (ρ > a)

$$H_{\rho}^{(2)} = \frac{m}{\mu_0 \omega \rho} b_m H_m^{(2)}(k_2 \rho) e^{i(m\phi - \omega t)}$$
 (2.12.a)

$$H_{\phi}^{(2)} = \frac{ik_2}{\mu_0 \omega} b_m H_m^{(2)'}(k_2 \rho) e^{i(m\phi - \omega t)}$$
 (2.12.b)

$$E_{\rho}^{(2)} = E_{\phi}^{(2)} = 0$$
 (2.12.c)

Nas Eqs. 2.11 e 2.12, foi usada a notação  $' \equiv \frac{d}{d\rho}$ .

Em seguida, vamos aplicar as condições de contorno de continuidade das componentes tangenciais dos campos na interface (Eqs. 2.13 e 2.14) para obter a equação característica.

$$E_Z^{(1)}(\rho = a) = E_Z^{(2)}(\rho = a)$$
 (2.13)

$$H_{\phi}^{(1)}(\rho = a) = H_{\phi}^{(2)}(\rho = a)$$
 (2.14)

A equação característica para os modos  $TM^{(z)}$  é, portanto:

$$\frac{1}{n_1} \frac{J_m(k_1 a)}{J'_m(k_1 a)} = \frac{1}{n_2} \frac{H_m^{(2)}(k_2 a)}{H_m^{(2)'}(k_2 a)}; \qquad k_i = n_i k_0$$
 (2.15)

A Eq. 2.15 é uma equação transcendental que determina a relação entre o número de onda, raio do cilindro e índice de refração dos meios. Note que o termo à esquerda da equação é real puro, enquanto o termo à direita é complexo. Neste caso, para calcular as raízes da Eq. 2.15, as condições representadas pelas equações 2.16.c. e 2.16.d devem ser satisfeitas:

$$E1_m(k_0) \equiv \frac{1}{n_1} \frac{J_m(n_1 k_0 a)}{J_m'(n_1 k_0 a)}$$
(2.16.a)

$$E2_m(k_0) \equiv \frac{1}{n_2} \frac{H_m^{(2)}(n_2 k_0 a)}{H_m^{(2)'}(n_2 k_0 a)}$$
(2.16.b)

$$Re(E1_m) = Re(E2_m) \tag{2.16.c}$$

$$Im(E2_m) = 0 (2.16.d)$$

A solução dessas equações é obtida numericamente, representando num mesmo gráfico as partes reais das funções  $E1_m(k_0)$ ,  $E2_m(k_0)$  e a parte imaginária de  $E2_m(k_0)$ , para uma dada ordem azimutal m. Os valores de  $k_0$  para os quais as condições 2.16.c e 2.16.d são satisfeitas representam os modos ressonantes  $TM^{(z)}$  do cilindro. A título de exemplo, mostramos um gráfico na Fig. 2.4 com as funções Re(E1), Re(E2) e Im(E2) representadas para a ordem azimutal m=120, onde é possível identificar oito modos ressonantes. Para esta análise, tomamos como parâmetros  $n_1=1.52$ ,  $n_2=1.0$  e a=22.5  $\mu m$ , valores típicos dos ressonadores a serem apresentados nos capítulos seguintes.

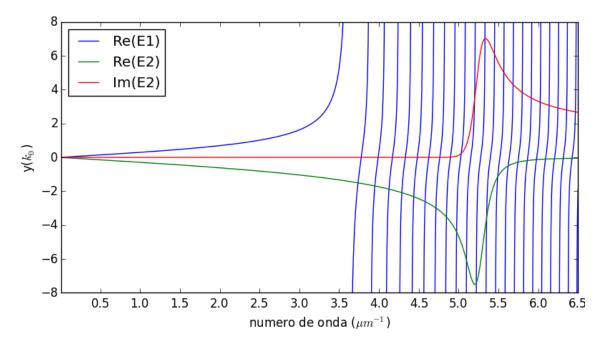


Figura 2.4 - Gráfico representando as raízes da equação característica dos modos  $TM^{(z)}$  para ordem angular m=120.

Fonte: Elaborada pela autora.

Para um dado índice m, cada modo ressonante da Fig. 2.4 corresponde a uma diferente ordem radial.

Na Fig. 2.5, está representada a distribuição de campo longitudinal ao longo da seção transversal do micro-ressonador cilíndrico para a ordem azimutal m=120 e diferentes ordens radiais. Como se pode observar, a distribuição de campo longitudinal é mais confinada à superfície do micro-ressonador para modos de

ordem radial mais baixa, tornando estes modos particularmente interessantes para aplicações que requerem baixo volume modal, tais como lasers de baixo limiar de ganho. Os modos de ordem radial mais alta, por outro lado, encontram-se mais dispersos ao longo da seção transversal do micro-ressonador e, portanto, são mais suscetíveis as suas fontes de perda. Por seu tempo de vida relativamente curto no interior do ressonador, estes modos são de baixo interesse prático.

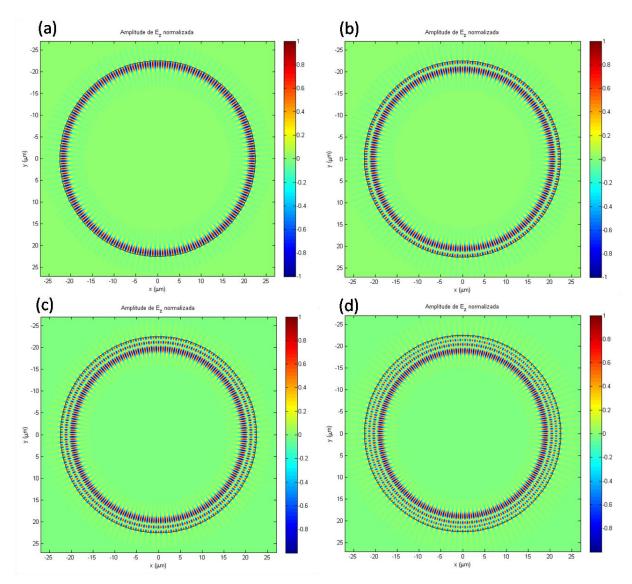


Figura 2.5 - Distribuição de amplitude de campo longitudinal ao longo da seção transversal de um ressonador cilíndrico para a ordem azimutal m = 120 e as seguintes ordens radiais: (a) l = 1, (b) l = 2, (c) l = 3 e (d) l = 4. A circunferência corresponde à interface do ressonador com o meio externo. Como parâmetros, foram adotados os valores: n<sub>ressonador</sub> = 1.52, n<sub>ar</sub> = 1.0 e a = 22.5 μm.
Fonte: Elaborada pela autora.

#### 2.3 Parâmetros dos ressonadores

## 2.3.1 Free spectral range

O Free spectral range (FSR)<sup>30</sup> de um ressonador cilíndrico é o intervalo em frequência/comprimento de onda entre seus modos azimutais consecutivos. Este parâmetro é bastante utilizado como teste comparativo para avaliar se os modos obtidos experimentalmente correspondem aos WGMs.

Desconsiderando o efeito da dispersão, o FSR para modos azimutais altos  $(m \gg 1)$  pode ser estimado a partir da Eq. 2.17:

$$FSR \equiv \Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi an} \tag{2.17}$$

Na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda de excitação, a é raio do ressonador e n, seu índice de refração. A dependência do FSR com o raio do ressonador está ilustrada na Fig. 2.5.

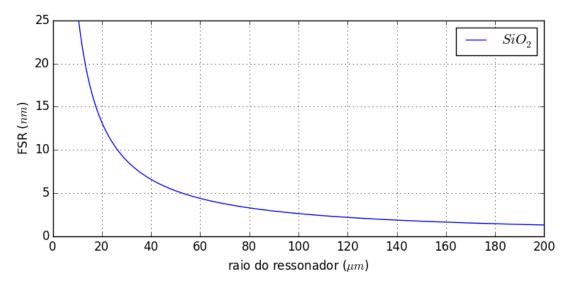


Figura 2.6 - Dependência do FSR com o raio de um ressonador de sílica ( $n_{silica} = 1.45$ ) excitado em 1.55  $\mu$ m. Fonte: Elaborada pela autora.

### 2.3.2 Fator de Qualidade (Q)

O fator de qualidade é uma parâmetro utilizado tanto em óptica quanto em eletrônica para mensurar a performance de um ressonador e pode ser interpretado fisicamente como:<sup>30</sup>

$$Q = 2\pi \frac{energia\ armazenada}{energia\ dissipada\ por\ ciclo} = \omega_0 \frac{energia\ armazenada}{potência\ perdida\ por\ ciclo} \tag{2.18}$$

Onde  $\omega_0$  é a frequência angular do campo eletromagnético que incide sobre o ressonador.

Podemos descrever a perda da energia armazenada num ressonador por meio de um decaimento exponencial no tempo, como mostra a Eq.2.19:

$$U(t) = U_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \tag{2.19}$$

onde  $\tau_f$  é o tempo de vida do fóton, para o qual a energia cai para o valor  $U_0/e$ . Utilizando este modelo, podemos também calcular a potência dissipada no ressonador:

$$P(t) = \frac{dU}{dt} = -\frac{U_0}{\tau_f} \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right)$$
 (2.20)

A partir das Eqs. 2.19 e 2.20, obtemos:

$$Q = \omega_0 \tau_f \tag{2.21}$$

O fator de qualidade é, portanto, proporcional ao tempo de vida do fóton que determina o número de voltas que a luz percorre no interior do ressonador.

Obedecendo ao princípio de incerteza de Heisenberg, o tempo de vida do fóton pode ser escrito em termos da largura de banda da radiação:

$$\tau_f = \frac{1}{2\pi\delta\nu} \tag{2.22}$$

Com auxílio da Eq. 2.22, podemos enunciar o fator de qualidade como sendo a razão entre a frequência de ressonância e sua correspondente largura de banda:

$$Q = \frac{v_0}{\delta v} \tag{2.23}$$

Esta definição do fator Q, dada pela Eq. 2.23, é bastante usual para descrever experimentalmente a capacidade de um ressonador óptico em confinar temporalmente a luz.

Alternativamente, pode-se quantificar a qualidade de um ressonador através de sua finesse, a qual é definida em termos do FSR ( $\delta v_{FSR}$ ) e da largura de banda dos modos ressonantes ( $\delta v_{FWHM}$ ), assim como é mostrado na Eq. 2.24.<sup>26</sup>

$$\mathcal{F} = \frac{\delta \nu_{FSR}}{\delta \nu_{FWHM}} \tag{2.24}$$

Ressonadores de alto fator de qualidade mantêm a luz circulando em seu interior por um tempo relativamente longo, o que torna possível atingir altas intensidades a partir de uma potência óptica de excitação de apenas alguns miliwatts, visto que o volume efetivo de localização dos modos é extremamente pequeno nessas estruturas. Essa propriedade combinada com a seletividade de modos torna os micro-ressonadores do tipo *WGMs* plataformas ideais para o desenvolvimento de pesquisa básica em eletrodinâmica quântica e óptica não linear, além de os tornarem candidatos promissores para aplicações que vão desde filtros ópticos até biosensores. Ressonadores com Q entre  $10^3$  e  $10^6$  são chamados na literatura de *high Q-factors* e aqueles com fator Q superior a  $10^7$  são denominados *ultra-high Q-factors*.<sup>5</sup>

Podemos, também, representar o fator de qualidade em termos das principais fontes de perdas no ressonador:<sup>31</sup>

$$Q^{-1} = Q_{mat}^{-1} + Q_{rad}^{-1} + Q_{surf}^{-1}$$
 (2.25)

onde  $Q_{mat}^{-1}$ ,  $Q_{rad}^{-1}$  e  $Q_{surf}^{-1}$  correspondem, respectivamente, à contribuição de perdas intrínsecas ao material que compõe o ressonador, perdas por radiação e por último, perdas devido ao espalhamento na superfície da estrutura.

O termo  $Q_{mat}^{-1}$  refere-se à dissipação da energia luminosa no material através de processos absortivos e/ou de espalhamento devido a imperfeições no volume e pode ser estimado por meio da Eq. 2.26:

$$Q_{mat}^{-1} \approx \frac{\alpha \lambda}{2\pi n} \tag{2.26}$$

na qual,  $\alpha$  é o coeficiente de atenuação,  $\lambda$  o comprimento de onda e n, o índice de refração do material. Para ressonadores de sílica (n=1.45) excitados em  $1.55 \, \mu m$  ( $\alpha=0.2 \, dB/km$ ),  $Q_{mat}^{-1}$  é estimado em  $5 \cdot 10^{-11}$ . Vale ressaltar que o valor de  $Q_{mat}^{-1}$  pode se tornar crítico para comprimentos de onda para os quais há absorção expressiva do material.

O termo  $Q_{rad}^{-1}$  diz respeito às perdas por radiação que ocorrem quando as dimensões do ressonador tornam-se comparáveis ao comprimento de onda da luz. De fato, quanto menor for a razão  $a/\lambda$ , onde a é o raio do ressonador, mais significativa é a perda. Braginsky et al.<sup>31</sup> estimaram o valor de  $Q_{rad}^{-1} \approx 10^{-11}$  para uma micro-esfera de sílica de aproximadamente  $30~\mu m$  de diâmetro excitada em  $1.55~\mu m$ .

Por fim,  $Q_{surf}^{-1}$  representa as perdas por espalhamento devido a irregularidades de superfície (rugosidade, contaminação por moléculas adsorvidas à superfície do material, etc). Como os WGMs são extremamente sensíveis à estrutura externa do material, em geral, esta é a fonte de perda dominante. A fim de evitar focos de espalhamento, o comprimento de onda a ser utilizado para a excitação dos WGMs deve ser maior que a ordem das imperfeições de superfície.

Além das fontes de perda já mencionadas, também podem existir perdas associadas a efeitos não-lineares, tais como absorção multifotônica e efeito de autofocalização, causadas pelas altas intensidades atingidas nos microressonadores devido às características de propagação dos *WGMs*.

# 3 A ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

Neste capítulo, fazemos uma breve introdução histórica sobre o processo de absorção de dois fótons, um fenômeno de grande relevância para o campo da óptica não linear. Em seguida, descrevemos os aspectos fundamentais pertinentes à compreensão do fenômeno, assim como da técnica de microfabricação utilizada neste trabalho.

#### 3.1 Contexto histórico

O fenômeno da absorção de dois fótons (A2F) foi teoricamente proposto por Maria Göppert-Mayer em sua tese de doutorado em 1931.<sup>32</sup> Baseando-se em conceitos da mecânica quântica, Göppert-Mayer calculou a probabilidade de transição, por meio da absorção simultânea de dois fótons, de um estado atômico de menor energia para outro de maior energia. Essa probabilidade, contudo, mostrouse muito baixa para que o fenômeno pudesse ser observado utilizando-se as fontes de luz disponíveis na época. Em 1961, Kaiser e Garrett reportaram a observação do sinal de fluorescência de um cristal de CaF<sub>2</sub>:Eu+2 induzida via absorção de dois fótons.<sup>33</sup> Esta foi a primeira constatação experimental do processo, observada somente trinta anos depois de sua proposta teórica, graças ao surgimento do primeiro laser em 1960.

Em 1982, com o desenvolvimento dos primeiros lasers pulsados de Ti:safira, o campo de pesquisa voltado ao estudo de processos multifotônicos recebeu grande atenção da comunidade científica. Desde então, seu potencial de aplicação vem sendo bastante explorado tanto para estudos fundamentais quanto para fins tecnológicos. Suas aplicações vão desde armazenamento óptico tridimensional<sup>34-35</sup>, terapia fotodinâmica<sup>36</sup>, microscopia por fluorescência multifotônica<sup>37-38</sup> até microfabricação<sup>39-40</sup>.

## 3.2 Introdução à óptica não linear e à absorção de dois fótons

A interação de um material orgânico com uma fonte de luz pode ser descrita no contexto de um material dielétrico, homogêneo e isotrópico sob a ação de um campo eletromagnético.<sup>41</sup> No momento da interação, o campo elétrico da radiação dá origem a vários dipolos elétricos, cuja contribuição efetiva gera o efeito macroscópico conhecido como polarização. A polarização é, portanto, um campo induzido no material em resposta ao campo elétrico aplicado. No regime de baixas intensidades, este efeito depende de forma linear com o campo aplicado:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \tag{3.1}$$

Na Eq. 3.1,  $\varepsilon_0$  corresponde à permissividade elétrica do vácuo e  $\chi^{(1)}$ , à susceptibilidade elétrica, medida de quão polarizável é o material quando sujeito a um campo externo. Esta grandeza física é responsável pelos fenômenos da dispersão e absorção linear do material.<sup>42</sup>

À medida que a amplitude do campo da radiação se torna comparável ao campo interatômico, que liga os elétrons ao núcleo ( $E_{int} \approx 10^{11} \ V \cdot m^{-1}$ ), o material passa a responder de forma não linear ao campo aplicado. Neste regime, a polarização pode ser descrita por meio de uma série de potências de E(t), como é mostrado na Eq. 3.2.

$$P(t) = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \cdots)$$
(3.2)

Vale ressaltar que como estamos descrevendo a interação da radiação com meios homogêneos e isotrópicos, o caráter tensorial de  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  não está representado nas Eqs. 3.1 e 3.2.

Na Eq. 3.2,  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  representam as susceptibilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente. Efeitos relacionados a  $\chi^{(2)}$  se manifestam unicamente em meios onde há quebra de simetria (estruturas não centrossimétricas), dando origem a efeitos tais como geração de segundo harmônico<sup>43</sup> e retificação óptica<sup>44</sup>. Os efeitos relacionados a  $\chi^{(3)}$ , por outro lado, manifestam-se na presença de campos intensos independentemente das condições de simetria do material. Assim como  $\chi^{(2)}$ , a susceptibilidade de terceira ordem dá origem a efeitos ópticos não usuais como, por exemplo, a geração de harmônicos<sup>45</sup> e dependência do índice de refração (efeito Kerr óptico)<sup>46</sup> e do coeficiente de absorção (absorção multifotônica)<sup>47-48</sup> com a intensidade da radiação incidente.

A absorção multifotônica refere-se ao processo de transição de um estado de mais baixa energia para um de mais alta energia promovida pelo efeito coletivo de dois ou mais fótons. 19 Para que o efeito possa ocorrer é necessário que a soma das energias dos fótons envolvidos seja ressonante com a energia da transição. No processo da absorção de dois fótons, em particular, dois fótons são absorvidos durante a transição entre níveis de energia.

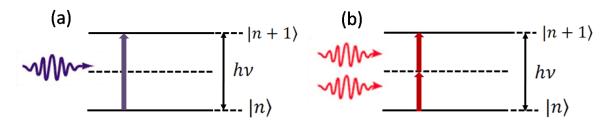


Figura 3.1 - Diagrama de energia para (a) absorção linear e (b) absorção de dois fótons. Fonte: Elaborada pela autora.

Quando estes fótons têm a mesma energia, como ilustrado na Fig. 3.1, o processo de A2F é dito degenerado. A A2F também pode ocorrer para fótons com diferentes energias, desde que a soma entre elas seja igual à energia de transição. Devido à simplicidade prática do caso degenerado, esta técnica é usada para a maior parte das aplicações.

Para a interpretação física da A2F, admite-se a existência de um nível de energia virtual intermediário que representa um estado de interação de um fóton com o material. A transição para um nível de energia real do sistema só é possível se o atraso relativo entre os fótons que participam do processo for da ordem ou inferior ao tempo de vida do estado virtual  $(\tau_v)$ , que pode ser determinado por meio do princípio de incerteza de Heisenberg.

$$\tau_v = \frac{h}{2\pi\Delta E} \tag{3.3}$$

onde  $\Delta E$  é a diferença de energia entre o nível virtual e o próximo nível real e h é a constante de Planck.

Como este tempo de vida é extremamente curto ( $\sim 10^{-15} s$ ), costuma-se simplificar a discussão dizendo que a A2F é um efeito causado pela absorção "simultânea" de dois fótons.

É importante notar, sobretudo, que a diferença de energia entre o nível virtual e o nível real mais próximo depende da energia do primeiro fóton. Portanto, se a energia do primeiro fóton for próxima à energia de um estado real, de acordo com o princípio de Heisenberg, o intervalo de tempo entre a incidência dos fótons pode ser maior, o que torna o processo de A2F mais provável. A este efeito dá-se o nome de engrandecimento ressonante.<sup>49</sup>

A seção de choque de A2F de grande parte das moléculas é, em geral, da ordem de  $10^{-50}$   $cm^4 \cdot s \cdot f \acute{o}ton^{-1}$  (definido como 1 GM em homenagem à Göppert-Mayer). Portanto, a A2F é um efeito não linear pouco provável que requer altas intensidades (da ordem de 100  $GW \cdot cm^{-2}$ ) para se manifestar. Quando o efeito da A2F é significativo, o coeficiente de absorção do material passa a depender da intensidade e pode ser descrito como:  $^{51}$ 

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \tag{3.4}$$

Na Eq. 3.4,  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear,  $\beta$ , o coeficiente de A2F e I, a intensidade da luz. À medida que luz se propaga por um material, a intensidade decai exponencialmente com relação à direção de propagação, conforme é descrito pela lei de Beer-Lambert:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \tag{3.5}$$

onde  $I_0$  é a intensidade no início do processo e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do material. Na condição de irradiação fora do espectro de absorção linear do material ( $\alpha_0 = 0$ ), a variação da intensidade com relação à coordenada z pode ser calculada a partir das Eqs. 3.4 e 3.5:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\beta I^2(z) \tag{3.6}$$

A Eq. 3.6 mostra que a taxa com a qual a A2F ocorre é proporcional à intensidade da luz ao quadrado. Para um feixe com perfil gaussiano de intensidade sendo focalizado no volume do material, o processo de A2F confere maior confinamento espacial ao longo da seção transversal do feixe, uma vez que a

largura à meia altura da gaussiana ao quadrado é menor que a da gaussiana original, como ilustra a Fig.3.2.

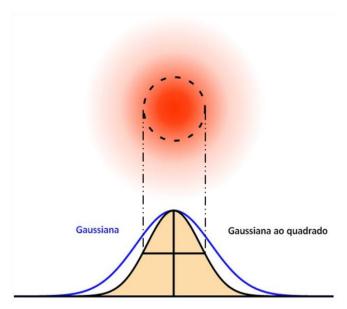


Figura 3.2 - Esquema do perfil transversal de intensidade do feixe para uma gaussiana simples e uma gaussiana ao quadrado.

Fonte: Adaptada de GAUSSIAN...52.

Vale ressaltar que o confinamento espacial da excitação não se restringe apenas à seção transversal do feixe. De fato, a largura do feixe gaussiano focalizado é maior para z distante do plano focal, tornando a intensidade e, consequentemente, a probabilidade de A2F mais baixa nessas regiões. Essa propriedade foi originalmente explorada na técnica de microscopia de fluorescência induzida via A2F.<sup>53</sup> A técnica consiste em excitar uma amostra contendo um composto fluorescente e coletar seu sinal de emissão. A excitação se dá fora do espectro de absorção da amostra, de forma que apenas a fluorescência induzida por absorção de dois fótons seja observada.

Na Fig. 3.3, é mostrada a diferença entre o sinal de fluorescência induzido por um fóton e por dois fótons em uma amostra contendo fluoresceína. No processo induzido por um fóton (excitação em 488 nm), toda a trajetória do feixe é marcada pelo sinal de fluorescência. Para a excitação em 800 nm, no entanto, o sinal de fluorescência se restringe apenas às vizinhanças do volume focal do feixe, onde há intensidade suficiente para promover a A2F.

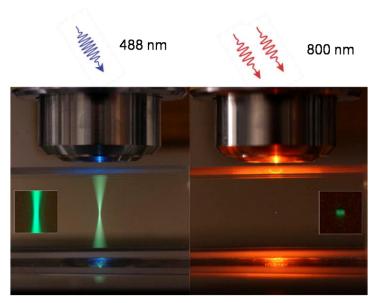


Figura 3.3 - Comparação entre o sinal de emissão de uma amostra de fluoresceína induzido via (a) um fóton e (b) dois fótons.

Fonte: Adaptada de 1P...<sup>54</sup>

## 3.3 Fotopolimerização por absorção de dois fótons

Dentre os tipos de reação de fotopolimerização utilizados no processo de microfabricação por A2F, destaca-se a fotopolimerização por radicais livres. <sup>19</sup> Sua popularidade se deve à combinação de fatores como alta taxa de reação e grande disponibilidade de monômeros e fotoiniciadores para este tipo de reação. A primeira etapa do processo, conhecida como iniciação, se dá a partir da formação de radicais livres, resultado da interação das moléculas do fotoiniciador com a luz. Esses radicais livres reagem com os monômeros, quebrando suas ligações insaturadas (ligações duplas entre carbonos) e promovendo a formação de centros ativos. Na etapa seguinte, chamada de propagação, esses centros ativos se combinam com novos monômeros, aumentando o tamanho da cadeia molecular. Cada unidade monomérica adicionada dá origem a um novo centro ativo. Assim, macromoléculas (polímeros) são formadas a partir da sucessão de centenas ou milhares de monômeros. Por fim, ocorre a terminação, na qual os centros ativos das cadeias são suprimidos ao reagirem com outros centros ativos. Na Fig. 3.4, são mostradas as primeiras etapas da reação de polimerização por radicais livres.

A escolha do fotoiniciador é de fundamental importância para a eficiência da fotopolimerização. Um bom fotoiniciador deve atender aos seguintes requisitos: alta taxa de formação de radicais sob irradiação de luz e formação de espécies

radicalares ativas o bastante para reagir com os monômeros. Além disso, é essencial que o par fotoiniciador e monômeros seja excitado com luz de comprimento de onda fora do espectro de absorção linear de ambos, para restringir o efeito apenas à A2F.

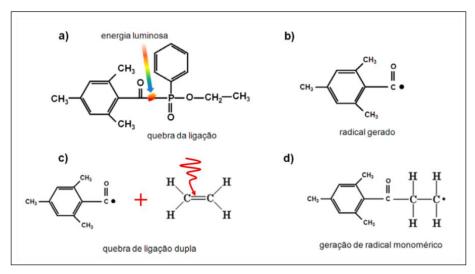


Figura 3.4 - Esquematização das etapas da reação de fotopolimerização por radicais livres, da quebra da molécula do fotoiniciador até a formação de centros ativos.

Fonte: Adaptada de GOMES<sup>51</sup>

Outra vantagem da fotopolimerização por radicais livres para a microfabricação por A2F é a possibilidade de supressão da reação na presença de oxigênio molecular.<sup>55</sup> O oxigênio reage com os radicais livres formados a partir do fotoiniciador, reduzindo a eficiência de sua reação com as moléculas do monômero. Na prática, este efeito representa a existência de um limiar de intensidade de excitação, abaixo do qual não ocorre fotopolimerização. A título de exemplo, na Fig. 3.5 é mostrada a distribuição transversal de intensidade de um feixe gaussiano no foco para três níveis de intensidade diferentes.

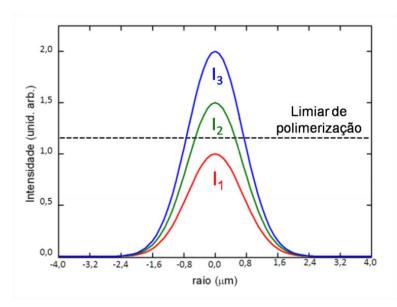


Figura 3.5 - Distribuição transversal de intensidade em função da coordenada radial no foco de um feixe gaussiano para níveis de intensidade (a) abaixo e (b-c) acima do limiar de polimerização.

Fonte: Adaptada de GOMES<sup>51</sup>

Para  $I_1$ , não ocorre fotoreação, dado que este nível de intensidade está abaixo do limiar de polimerização. Empregando intensidades da ordem de  $I_3$ , é possível modificar o material. Pode-se, ainda, ajustar a intensidade para o nível  $I_2$ , para o qual é possível reduzir o volume polimerizado.

Para certas aplicações, a existência deste limiar de polimerização é considerada prejudicial ao processo, dado que reduz a eficiência da reação de polimerização. Entretanto, para a microfabricação por A2F essa propriedade é vantajosa, pois confere maior resolução à técnica. Sobretudo, esta propriedade aliada a dependência quadrática da A2F com a intensidade traz a possibilidade de microfabricação com resolução abaixo do limite de difração. <sup>56</sup>

## 3.4 Microfabricação via fotopolimerização por absorção de dois fótons

Na microfabricação via fotopolimerização por A2F, basicamente, um feixe laser de alta intensidade é focalizado no volume da resina polimérica (monômeros + fotoiniciador), por meio de uma objetiva de microscópio<sup>57</sup>, como ilustra a Fig. 3.6.

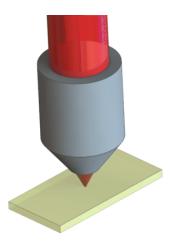


Figura 3.6 - Esquema mostrando a focalização do laser no volume da resina por meio do uso de uma objetiva de microscópio.

Fonte: Elaborada pela autora.

A emissão do laser é dada fora do espectro de absorção linear da resina, de forma a restringir o efeito apenas a A2F. O feixe focalizado induz a fotopolimerização de um elemento de volume de dimensões submicrométricas nas proximidades da região focal. Movendo o feixe ao longo do volume da resina, formas arbitrárias podem ser criadas, dando origem a estruturas tridimensionais de alta complexidade.

Além disso, é possível modificar as propriedades físicas do polímero formado e até mesmo incorporar compostos de interesse, tais como corantes e metais a fim de introduzir diferentes funcionalidades ao microdispositivo a ser fabricado. Para ilustrar a potencialidade da técnica, na Fig. 3.7 são mostradas estruturas produzidas visando aplicações em microdispositivos mecânicos<sup>58</sup>, fotônicos<sup>23</sup> e para biomedicina<sup>59</sup>.

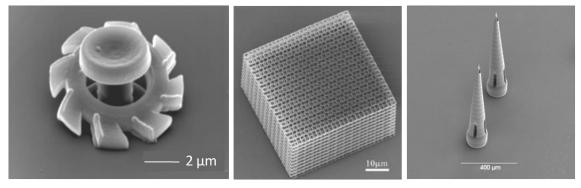


Figura 3.7 - Microestruturas funcionais fabricadas via polimerização por absorção de dois fótons. (a) Microengrenagem (b) Cristal fotônico (c) Micro-agulhas para a entrega controlada de fármacos. Fonte: Adaptada de MARUO et al.<sup>58</sup>; SEET et al.<sup>23</sup>; OSTENDORF et al.<sup>59</sup>

48 - Fabricação de micro-ressonadores ópticos via fotopolimerização por absorção de dois fótons

# 4 MICROFABRICAÇÃO VIA FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

Este capítulo é voltado à descrição em detalhe da técnica de microfabricação via fotopolimerização por A2F e, sobretudo, à discussão dos resultados obtidos. Foram fabricados ressonadores cilíndricos ocos com diferentes dimensões na escala micrométrica. A alguns desses micro-ressonadores foram incorporadas propriedades especiais para aplicações em lasers e sensores. Essas microestruturas foram caracterizadas por meio de diferentes técnicas de microscopia (microscopia eletrônica de varredura, de fluorescência e de força atômica).

## 4.1 Aparato experimental

O aparato para a microfabricação via fotopolimerização por A2F é constituído, basicamente, por um oscilador laser de Ti:safira, um obturador mecânico, um polarizador, um par de espelhos galvanométricos, um motor acoplado a um estágio de translação em z, uma objetiva de microscópio e por fim, um sistema de imageamento em tempo real composto por um LED vermelho e uma câmera CCD. A Fig. 4.1 mostra a disposição desses componentes na montagem do sistema de microfabricação.

O feixe proveniente do oscilador laser de Ti:safira centrado em 780 nm, que fornece pulsos de aproximadamente100 fs a uma taxa de repetição de 86 MHz é direcionado ao par de espelhos galvanométricos, responsáveis pelo deslocamento do feixe no plano *x-y*. O feixe é, então, focalizado no volume da amostra com o auxílio de uma objetiva de microscópio. A amostra está posicionada sobre o estágio de translação em *z*, o qual, em conjunto com os espelhos galvanométricos, permite deslocar o foco do feixe tridimensionalmente no volume da resina. Esses componentes, assim como o obturador mecânico adicionado à montagem para exposição seletiva do feixe são controlados via software. O processo é monitorado em tempo real com o auxílio do sistema de iluminação formado por um LED vermelho e um divisor de feixes, responsável por direcionar a luz para a câmera CCD. Além disso, a montagem conta com um polarizador e uma lâmina de meiaonda para controle da intensidade do feixe laser, sem alterar seu estado de polarização.

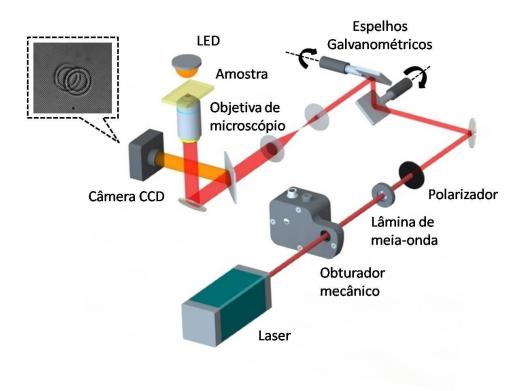


Figura 4.1 - Esquema da montagem experimental da microfabricação via fotopolimerização por A2F. Fonte: Elaborada pela autora.

Nas subseções seguintes, descreveremos em detalhe os principais componentes do sistema, além dos monômeros e fotoiniciador utilizados na fotopolimerização.

#### 4.1.1 Oscilador laser Ti:safira

Nosso aparato faz uso de um oscilador laser de Ti:safira centrado em 780 nm, operando em regime pulsado. Seu meio ativo é um cristal de safira (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dopado com íons de titânio (Ti), o que lhe confere uma larga banda de ganho. Um laser de Nd:YVO<sub>4</sub> operando em modo contínuo, com emissão em 532 nm a 4.5 W de potência é utilizado para excitar o cristal de Ti:safira, resultando em uma potência média de saída da ordem de 400 mW. O laser de saída é constituído de pulsos com duração temporal em torno de 100 fs a uma taxa de repetição de 86 MHz, com largura espectral à meia altura de aproximadamente 50 nm, como mostra a Fig. 4.2.

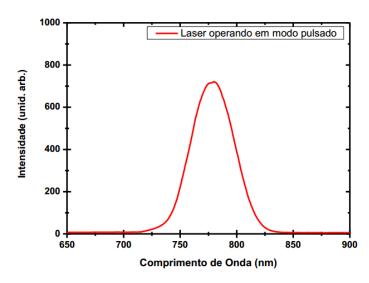


Figura 4.2 - Espectro do laser de Ti:safira operando em regime pulsado. Fonte:  $\mathsf{OTUKA}^{60}$ 

Os lasers de pulsos ultracurtos  $(10^{-12} - 10^{-15}s)$ , como o oscilador laser Ti:safira, são de extrema relevância para o campo da óptica não linear devido a sua alta potência de pico. Além dos componentes usuais de um sistema laser, tais como fonte de excitação, meio ativo e cavidade, a geração de pulsos ultracurtos exige a condição de travamento de modos (*mode-locking*).<sup>61</sup>

Em linhas gerais, a técnica de travamento de modos se baseia na indução de uma relação de fase fixa entre os modos longitudinais permitidos no sistema laser, de forma que a interferência entre eles dá origem a um pulso que se propaga ao longo da cavidade. Quanto maior a quantidade de modos interferindo, menor é a duração temporal do pulso. Como o sistema Ti:safira apresenta uma larga banda de ganho e, portanto, um grande número de modos, a duração temporal de seus pulsos pode chegar a 20 femtossegundos.

No sistema laser Ti:safira, a geração de pulsos ultracurtos por travamento de modos se dá através do efeito de lente Kerr no cristal de Ti:safira. 62 Nesta técnica, o próprio meio ativo é usado para introduzir perdas ao regime contínuo, favorecendo, dessa forma, a operação em modo pulsado.

O efeito de lente Kerr é um fenômeno que ocorre no regime da óptica não linear, para o qual o índice de refração passa a depender da intensidade, como mostra a Eq. 4.1.62

$$n = n_0 + n_2 I (4.1)$$

onde  $n_0$  e  $n_2$  são, respectivamente, o índice de refração linear e não linear do material.

Quando um feixe com perfil transversal de intensidade não homogêneo incide no material, uma distribuição não homogênea de índice de refração é gerada ao longo de seu perfil, conforme indica a Eq. 4.1. Para um feixe com perfil gaussiano de intensidade, o índice de refração é maior em sua região central (para o caso  $n_2 > 0$ ), induzindo, dessa forma, o efeito de autofocalização.  $^{63}$ 

A autofocalização ocorre de forma significativa apenas para o modo pulsado do laser, uma vez que este regime de operação garante intensidades altas o bastante para promover o efeito. A cavidade laser é projetada de forma a favorecer o regime de operação para o qual ocorre o efeito da autofocalização. Com isso, o laser passa a operar de forma introduzir perdas no regime de operação contínuo, favorecendo a emissão pulsada.

Em nosso sistema, o travamento de modos se dá a partir de uma perturbação em um dos prismas que compõem a cavidade. Essa perturbação gera um pulso que dá início ao efeito de autofocalização no cristal. O laser passa, então, a introduzir perdas periódicas ao modo contínuo e após um transiente, estabiliza a operação no regime pulsado.

A título de ilustração, na Fig. 4.3 é mostrado um esquema da cavidade do sistema laser de Ti:safira.

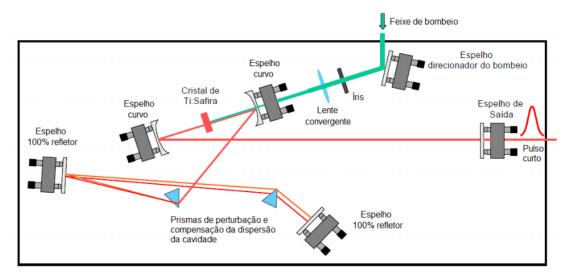


Figura 4.3 - Esquema da cavidade do oscilador laser Ti:safira. Fonte:OTUKA $^{60}$ 

## 4.1.2 Objetivas de microscópio

Neste trabalho, utilizamos lentes objetivas com abertura numérica de 0.25 e 0.85. A Tab. 4.1 mostra a magnificação dessas lentes, assim como suas distâncias de trabalho.

Tabela 4.1 - Especificações das lentes objetivas utilizadas neste trabalho.

Abertura numérica	Magnificação	Distância de trabalho (mm)	
0.25	10x	6	
0.85	60x	1	

Fonte: Elaborada pela autora.

As objetivas de microscópio são responsáveis por focalizar o feixe laser no volume da resina, sendo, portanto, fatores determinantes para a resolução e qualidade das estruturas fabricadas. As altas intensidades de pico, essenciais para promover o fenômeno da A2F, são atingidas devido ao grande poder de focalização das lentes objetivas, o qual pode ser determinado a partir de sua abertura numérica.

O conceito de abertura numérica foi introduzido por Abbe para avaliar a capacidade de um sistema óptico em captar a luz.<sup>64</sup> Este parâmetro é calculado a partir da expressão:

$$NA = n \operatorname{sen}(\theta) \tag{4.2}$$

Na Eq. 4.2, n é o índice de refração do meio entre a lente e o objeto e  $\theta$  é metade do ângulo de abertura da lente, conforme mostra a Fig. 4.4.

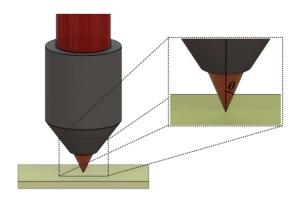


Figura 4.4 - Esquema da objetiva de microscópio destacando seu ângulo de abertura. Fonte: Elaborada pela autora.

A cintura (raio) do feixe gaussiano no plano focal ( $w_0$ ) prevista pelo limite de difração pode ser estimada em termos da abertura numérica, como:<sup>64</sup>

$$w_0 = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \tag{4.3}$$

Na Eq. 4.3,  $\lambda$  é comprimento de onda da luz e a constante 0.61 é devido à geometria circular da abertura da lente. A quantidade  $w_0$  corresponde ao primeiro zero de intensidade do padrão de difração produzido por uma fenda circular. Este padrão de difração, chamado de discos de Airy, é formado por um disco central, onde se concentra a maior parte da energia do feixe e de anéis concêntricos ao seu redor, cujas energias decrescem com relação a sua distância ao ponto central.

A partir da Eq. 4.3, pode-se observar que quanto maior a abertura numérica da objetiva, maior é seu poder de focalização e, por conseguinte, maior é sua resolução no plano transversal do objeto.

É importante notar, sobretudo, que o diâmetro focal do elemento de volume polimerizado pode ser menor que  $2w_0$  em razão da dependência quadrática da A2F com a intensidade da luz e da existência do limiar de polimerização.

Outro fator importante para a microfabricação é o poder de resolução axial da lente objetiva. Este fator, comumente chamado de profundidade de campo, refere-se ao intervalo de distâncias entre a lente e o objeto, dentro do qual o objeto pode ser movido e ainda assim se manter em foco. Para lentes com grande abertura numérica, a profundidade de campo ( $P_{campo}$ ) corresponde ao parâmetro confocal do feixe gaussiano:

$$P_{campo} = 2z_0 = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda} \tag{4.4}$$

Na Eq. 4.4,  $z_0$  é a distância axial tomada a partir da cintura (z=0), para a qual a largura do feixe aumenta por um fator de  $\sqrt{2}$ .

Diferente do poder de focalização, a profundidade de campo é pequena para lentes com grande abertura numérica, conforme ilustra a Fig. 4.5.

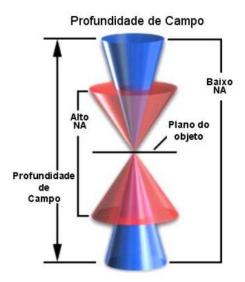


Figura 4.5 - Esquema comparativo mostrando a profundidade de campo para duas lentes objetivas com diferentes aberturas numéricas.

Fonte: Adaptada de MICROSCOPY...65

No processo de microfabricação, a estrutura tridimensional é formada a partir da sobreposição de elementos de volume polimerizados (voxels). As dimensões dos voxels são determinadas, em grande parte, pela distribuição de intensidade nas proximidades da região focal<sup>19</sup>, a qual varia de acordo com as características da objetiva utilizada, como ilustra a Fig. 4.6.

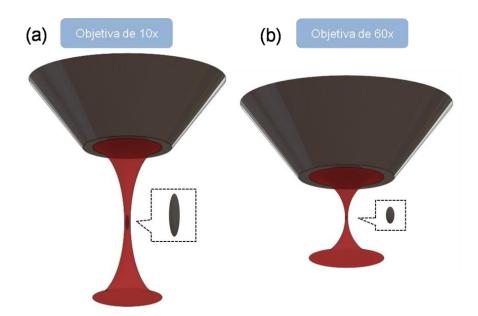


Figura 4.6 - Esquema comparativo mostrando a diferença entre os voxels fabricados por meio de lentes objetivas que diferem em poder de focalização e profundidade de campo. (a) lente objetiva de NA = 0.25 e (b) NA = 0.85.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os voxels produzidos por meio da lente objetiva de NA=0.85 apresentam formato mais arredondado, com proporção entre as dimensões longitudinal e transversal de 2:1. A objetiva de NA=0.25, por outro lado, apresenta menor resolução transversal e maior profundidade de campo, o que se traduz em voxels mais alongados com relação de proporção em torno de 10:1.

### 4.1.3 Espelhos galvanométricos e estágio de translação

Os espelhos galvanométricos são os componentes responsáveis pela deflexão do feixe laser no plano x-y. Cada espelho é movido de forma independente e em direções perpendiculares.

Antes do início da microfabricação, os espelhos devem estar alinhados de forma a introduzir o feixe laser no centro da lente de entrada da objetiva, orientado paralelamente ao seu eixo óptico. Esse cuidado é tomado para manter a simetria azimutal de deflexão do feixe no volume da resina, evitando, assim, deformações nas estruturas produzidas. Além disso, deve-se ter em conta que o movimento dos espelhos é limitado pela entrada da objetiva. De fato, a partir de um limiar de deflexão, o feixe deixa de ser transmitido, comprometendo o processo de fabricação. Para a objetiva de NA = 0.25, por exemplo, pode-se fabricar microestruturas com dimensões de até  $200~\mu m$ .

O estágio de translação foi adicionado à montagem para mover a amostra em z, direção paralela ao eixo óptico da objetiva. Seu movimento é controlado por um motor de corrente contínua (*Thorlabs*) com precisão em torno de  $0.5\,\mu m$ . Em conjunto com os espelhos galvanométricos, o estágio acoplado ao motor permite deslocar o feixe tridimensionalmente no volume da resina polimérica. Além disso, a montagem conta com um obturador mecânico para controlar a exposição do feixe durante o processo de microfabricação.

#### 4.1.4 Sistema de imageamento em tempo real

O sistema de imageamento é essencial para o sucesso da microfabricação, pois auxilia no alinhamento da montagem e permite o diagnóstico do processo para ajuste em tempo real de parâmetros, tais como velocidade de varredura e potência média do laser. Este sistema é formado por um LED centrado em 650 nm, um divisor

de feixes e uma câmera CCD. A emissão do LED se dá fora do espectro de absorção linear da resina polimérica, para evitar a fotopolimerização induzida por um fóton. O conjunto funciona como um microscópio de transmissão: a luz do LED passa pela amostra e é direcionada para a câmera através de um divisor de feixes. Na câmera, o contraste de índice de refração entre a resina não polimerizada e o polímero final permite o monitoramento do processo da fotopolimerização.

## 4.2 Programação para a confecção das microestruturas

Em nosso sistema de microfabricação, o controle dos espelhos galvanométricos, estágio de translação e obturador mecânico é feito através de um único programa desenvolvido em plataforma *LabVIEW*. Por meio dos módulos de controle da *National Instruments* e de conexão USB, este *software* faz a comunicação com esses componentes para a execução de suas rotinas de movimento. Para dar início ao processo de fabricação, o *software* requer um arquivo de vetorização, o qual contém as instruções para a execução da estrutura tridimensional desejada.

Este arquivo é gerado a partir de um *software* livre desenvolvido para impressão 3D, chamado *Slicer*. O *Slicer*, basicamente, converte o arquivo de modelo sólido de um objeto em instruções para sua confecção em uma impressora 3D. Para isto, o *software* secciona o modelo sólido, vetoriza cada camada e, por fim, gera um arquivo de acordo com as configurações de impressão predefinidas pelo usuário. Essas configurações incluem diâmetro do bico de impressão (*nozzle*), altura da camada e geometria de vetorização.

No caso da impressão 3D, este arquivo determina linhas que indicam onde o material deve ser depositado para a confecção de cada camada. O preenchimento da camada se dá através de um padrão de linhas concêntrico ou retilinear, a ser determinado pelo parâmetro "geometria de vetorização". A Fig. 4.7 mostra a diferença entre os dois padrões para a formação de um quadrado.

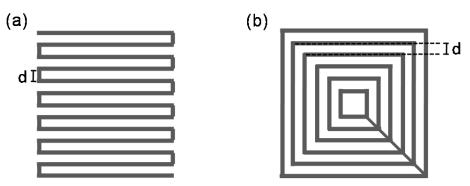


Figura 4.7 - Esquema representativo da geometria de vetorização (a) retilinear e (b) concêntrica para a confecção de uma camada em formato de quadrado.

Fonte: Elaborada pelaautora.

O espaçamento entre as linhas ( d ) e camadas pode ser ajustado, respectivamente, por meio dos parâmetros "diâmetro do *nozzle*" e "altura da camada". Sucessivas camadas são depositadas até que seja atingida a altura do objeto, prevista pelo seu modelo sólido.

Em nosso sistema, por outro lado, as linhas representam a trajetória a ser percorrida pelo feixe focalizado no volume da amostra. O *software* desenvolvido em *LabVIEW* carrega o arquivo de vetorização e gera um conjunto de pontos que indicam a trajetória do feixe laser no plano x-y da amostra. Um sinal analógico é enviado para os espelhos galvanométricos para a execução de uma camada. Ao fim da primeira camada, o motor acoplado ao estágio de translação é acionado para reposicionar a amostra e executar a camada seguinte. Esse processo se repete até que seja atingida a altura da microestrutura, definida por seu modelo sólido.

Na microfabricação, o espaçamento entre as linhas e camadas determina, respectivamente, o grau de sobreposição de *voxels* nas direções transversal e longitudinal. Além desses parâmetros, o *software* também permite o controle da velocidade de varredura do feixe laser.

A título de exemplo, na Fig. 4.8 é mostrado um fluxograma com a sequência de etapas necessárias para a fabricação de um micro-cilindro.

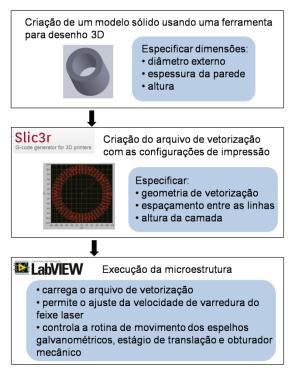


Figura 4.8 - Fluxograma ilustrando as etapas necessárias para a fabricação de um micro-cilindro oco. Fonte: Elaborada pela autora.

## 4.3 Resina polimérica

A resina base utilizada neste trabalho é preparada a partir de dois monômeros acrílicos e um fotoiniciador, que serão descritos nas seções 4.3.1 e 4.3.2. A fotopolimerização se dá a partir da formação de radicais livres, responsáveis por iniciar a reação em cadeia que dá origem à macromoléculas (polímeros) de grande massa molecular. O polímero final é formado por redes entrelaçadas, o que permite a confecção de estruturas tridimensionais de boa qualidade estrutural. Pode-se, ainda, incorporar compostos de interesse à resina base de forma a adicionar propriedades especiais as estrutura fabricadas.

#### 4.3.1 Resinas acrílicas

Os monômeros utilizados para a preparação da resina base são: ethoxylated(6)trimethyl-lolpropanetriacrylate (SR499) e tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratetryacrylate (SR368), ambos disponíveis comercialmente pela Sartomer. Suas estruturas moleculares estão representadas na Fig. 4.9.

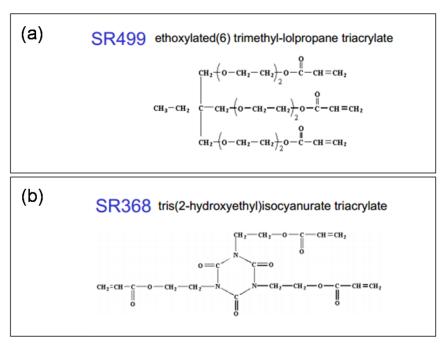


Figura 4.9 - Estrutura molecular dos monômeros acrílicos (a) SR499 e (b) SR368. Fonte: Elaborada pela autora.

A estrutura aromática do monômero SR368 confere dureza ao polímero, enquanto que as longas cadeias lineares do SR499 reduzem o encolhimento típico do processo de polimerização. 66

A proporção de cada um dos monômeros na resina base determina as propriedades mecânicas do polímero formado. O monômero SR368 é adicionado à resina base para que as microestruturas sejam suficientemente rígidas para suportar sua estrutura tridimensional e resistir ao processo de lavagem ao qual são submetidas para a remoção de resina não polimerizada. No entanto, quando adicionado em excesso à resina base, este monômero pode levar a microestruturas quebradiças. Daí a necessidade da adição do monômero SR499, que além de evitar o encolhimento da polimerização, confere flexibilidade às microestruturas produzidas.

#### 4.3.2 Fotoiniciador

Como fotoiniciador, utilizamos o Lucirin TPO-L (*ethyl-2,4,6-trimetilbenzoylphenylphosphinate*), cuja estrutura molecular é mostrada na Fig. 4.10.

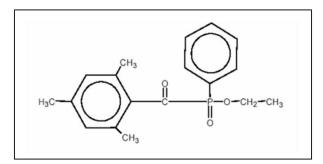


Figura 4.10 - Estrutura molecular do fotoiniciador Lucirin TPO-L. Fonte:  $\mathsf{OTUKA}^{60}$ 

Quando excitada via absorção de dois fótons, a molécula do Lucirin TPO-L sofre a quebra na ligação C-P, dando origem a espécies radicalares altamente reativas. Os radicais livres reagem com as moléculas dos monômeros, formando centros ativos que se propagam até a etapa de terminação, a qual determina o fim do crescimento da cadeia.

Na Fig. 4.11, é mostrada a absorbância, assim como o espectro de seção de choque de absorção de dois fótons deste fotoiniciador.<sup>68</sup>

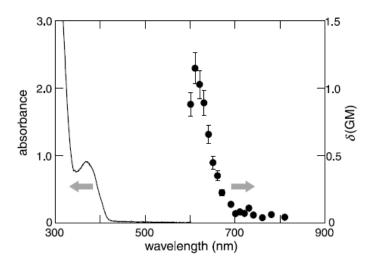


Figura 4.11 - Espectro de absorção linear (linha sólida) e de seção de choque de absorção de dois fótons (círculos) do Lucirin TPO-L.

Fonte: MENDONÇA et al.<sup>68</sup>

O espectro de absorção linear apresenta um pico em 365 nm e um aumento significativo da absorção para comprimentos de onda na região do UV. Além disso, não há absorção linear para comprimentos de onda superiores a 450 nm. Esta transparência para o infra-vermelho próximo restringe a fotopolimerização ao efeito da A2F, uma vez que o laser utilizado para a microfabricação emite em torno de 780 nm.

O espectro de absorção de dois fótons exibe um pico em 610 nm e outro, mais discreto, em 730 nm. A existência do pico em 730 nm, comprimento de onda duas vezes maior que 365 nm, mostra que é possível, via A2F, alcançar o mesmo estado final da transição via 1 fóton. O espectro de seção de choque de A2F, sobretudo, tem comportamento bastante similar ao da absorção linear, indicando que as regras de seleção para as transições induzidas por 1 e 2 fótons são iguais.

Apesar da seção de choque de A2F do Lucirin TPO-L ser baixa em comprimentos de onda de operação do laser de Ti:safira (em torno de 0.1 *GM*), a fotopolimerização ocorre de forma eficiente mesmo para uma potência média de dezenas de miliwatts. Esso ocorre devido à combinação de duas propriedades deste fotoiniciador: elevada eficiência quântica de formação de radicais e formação de radicais altamente reativos (alta taxa de formação de centros ativos). Além disso, o Lucirin TPO-L é líquido à temperatura ambiente, favorecendo sua incorporação à mistura de monômeros e outros compostos de interesse.

# 4.3.3 Preparação da resina polimérica e seu posicionamento no sistema de microfabricação

Para a fabricação das microestruturas poliméricas foi utilizada uma formulação descrita na literatura. A resina polimérica é formada por 50% do monômero SR368 e o restante de SR499. A esta composição de monômeros é adicionado o fotoiniciador Lucirin TPO-L numa proporção de 3%. Essa composição é usada para evitar que estruturas deformadas e quebradiças sejam formadas, mantendo, assim, um bom padrão de qualidade estrutural.

Esses componentes são mantidos sob agitação magnética até que se obtenha uma solução homogênea. Durante todo o processo de preparação, a solução deve ser mantida em ambiente escuro para evitar sua fotopolimerização por luz visível. Após 20 minutos de agitação, a resina polimérica está pronta para uso e a amostra pode, então, ser preparada. Uma gota da solução é adicionada a um substrato de vidro com área útil de 1 cm². Este substrato é fixado sobre uma lâmina de microscópio para o encaixe da amostra no estágio de translação. Sobre a gota de solução polimérica é posicionada uma lamínula de vidro, para evitar que o material se espalhe sobre a montagem durante o processo de microfabricação. Tanto o substrato quando a lamínula são fixados na lâmina de vidro com auxílio de fitas

adesivas, que também servem como espaçadoras, pois sua espessura (~125 μm) é o que delimita a altura das microestruturas fabricadas. Na Fig. 4.12, é mostrado um esquema da amostra já posicionada no aparato de microfabricação.

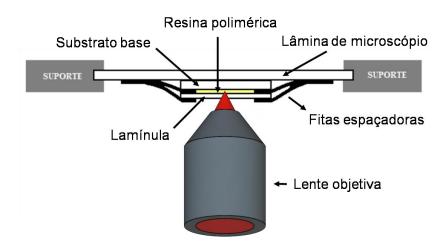


Figura 4.12 - Esquema da amostra utilizada para a microfabricação. Fonte: Adaptada de OTUKA<sup>60</sup>

Devido às curtas distâncias de trabalho das lentes objetivas utilizadas, a amostra é posicionada de forma invertida sobre o estágio de translação. Essa configuração permite uma maior liberdade de translação no eixo z durante o processo de microfabricação, dado que o único componente entre a objetiva e a resina é a lamínula de vidro.

#### 4.4 Metodologia da microfabricação

No início do processo de microfabricação, deve-se ajustar a potência média do feixe laser e os parâmetros do *software* para a confecção da estrutura desejada. A polimerização da primeira camada deve ser feita de forma adjacente à superfície, para garantir a aderência das microestruturas ao substrato. Para isto, o foco da objetiva deve coincidir com a superfície do substrato no início do processo.

À medida que o feixe laser percorre a resina, pequenos elementos de volume são polimerizados de forma sobreposta para a criação de linhas. As linhas também são sobrepostas para formar as camadas, que empilhadas dão origem a estrutura tridimensional.

Após a fabricação de uma estrutura, a amostra é reposicionada com auxílio dos micrômetros acoplados ao suporte da objetiva para a fabricação da próxima. Dessa forma, várias microestruturas podem ser fabricadas sobre o mesmo substrato.

Ao fim da microfabricação é feito o processo de lavagem, que consiste em manter o substrato com as microestruturas imerso em uma solução de etanol durante 20 minutos para a remoção da resina não polimerizada.

A Fig. 4.13 ilustra, de forma simplificada, as etapas do processo de microfabricação.

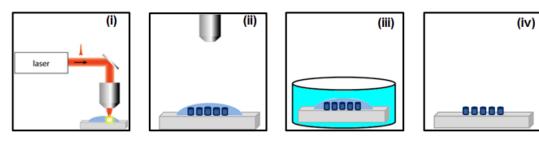


Figura 4.13 - Esquema das principais etapas da microfabricação. (i) fabricação de uma microestrutura (ii) várias microestruturas fabricadas (iii) imersão em etanol para remoção de resina não polimerizada (iv) microestruturas aderidas ao substrato limpo.

Fonte: OTUKA60

## 4.5 Fabricação de micro-cilindros

### 4.5.1 Modelo sólido

O modelo sólido proposto para a fabricação dos micro-ressonadores foi o cilindro oco, cujas dimensões são mostradas na Fig. 4.14. Para sua elaboração foi utilizado o *software* de desenho *SolidWorks*, o qual permite a confecção de modelos tridimensionais a partir de formas geométricas elementares.



Figura 4.14 - Modelo sólido utilizado para a microfabricação com suas dimensões em destaque. Fonte: Elaborada pela autora.

Micro-ressonadores com geometria cilíndrica são facilmente integráveis em chip, além de sua fabricação ser relativamente simples e rápida. O fato do diâmetro ser constante ao longo de seu comprimento é favorável à obtenção de estruturas de boa qualidade de superfície, haja visto que o processo de microfabricação é dado pela sobreposição de pequenos elementos de volume polimerizados, conforme descrito na seção 4.4.

Como descrito na seção 4.1, as dimensões transversais das microestruturas são determinadas pelos espelhos galvanométricos, cuja deflexão é limitada pela lente de entrada da objetiva de microscópio. O diâmetro externo do modelo foi ajustado para 45  $\mu$ m para garantir que as microestruturas fabricadas não excedam o limite de tamanho imposto pelas lentes objetivas e, ainda, para facilitar a identificação dos modos ressonantes no analisador de espectro óptico. Para esse valor de diâmetro de um micro-cilindro polimérico (n=1.5222), sob excitação em  $1.55~\mu m$  obtemos FSR=11.16~nm. Essa separação espectral entre os modos azimutais é espaçada o bastante para evitar a sobreposição dos modos ressonantes durante o processo de medida. A altura do modelo foi ajustada dentro do intervalo de 25 a 80  $\mu$ m, de forma a possibilitar o acoplamento de luz via taper, e ainda assim manter a integridade estrutural das microestruturas.

A propagação dos WGMs não faz distinção entre o micro-cilindro preenchido e o oco, desde que a espessura de parede do último seja grande em comparação ao comprimento de onda da luz confinada no micro-ressonador. Neste trabalho, entretanto, optamos pela geometria de micro-cilindro oco porque sua fabricação é mais rápida, vantagem prática que se torna ainda mais conveniente para o processo de microfabricação em série.

# 4.5.2 Micro-cilindros obtidos a partir de parâmetros ótimos de microfabricação

Os WGMs se propagam de forma bem próxima à interface, o que os torna extremamente sensíveis à estrutura externa do material (rugosidade, não-homogeneidades, etc). A fim de evitar focos de espalhamento, que limitam o fator de qualidade dos ressonadores, é necessário que o volume destas estruturas seja homogêneo e que as irregularidades de superfície sejam inferiores ao comprimento de onda utilizado para sua excitação. Para atender a estes requisitos, uma parte

significativa do trabalho foi dedicada à otimização dos parâmetros de microfabricação que afetam a homogeneidade e morfologia das estruturas.

Conforme descrito na seção 4.1, foram utilizadas objetivas de microscópio de abertura numérica de 0.85 (60x) e 0.25 (10x). A objetiva de NA = 0.85 apresenta maior poder de focalização e consequentemente, menor profundidade de campo. Devido a essas propriedades, esta lente objetiva garante maior resolução à técnica de microfabricação, mas exige que a altura das camadas fabricadas seja muito pequena para a obtenção de estruturas com boa qualidade óptica de superfície. Na Fig. 4.15, é mostrada uma microestrutura produzida a partir da objetiva de NA = 0.85 para o parâmetro altura da camada igual a  $0.5~\mu m$ .

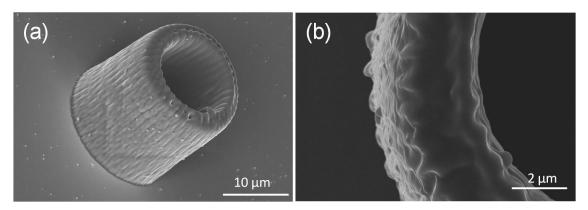


Figura 4.15 - Microscopia eletrônica de varredura de microestruturas produzidas com a objetiva de NA=0.85. (a) vista em ângulo e (b) vista de topo da parede da microestrutura.

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Fig. 4.15, pode-se notar a formação de uma superfície bastante rugosa, a qual pode inviabilizar a aplicação dessas estruturas como micro-ressonadores ópticos. Para promover um efeito de suavização da superfície é necessário que as camadas fabricadas estejam menos espaçadas, o que não é possível, visto que a altura da camada definida já representa o limite de resolução do motor responsável pela translação da amostra no eixo z. Como alternativa, foi usada a objetiva de NA = 0.25, que se mostrou mais adequada para a fabricação dos micro-ressonadores.

Os *voxels* produzidos pela lente objetiva de NA = 0.25 a partir de excitação em 780 nm apresentam dimensões transversais e longitudinais previstas pelo limite de difração de, respectivamente, 3.8 e 29.1  $\mu$ m. Contudo, a dependência quadrática da A2F com a intensidade e o ajuste da potência e velocidade de varredura do laser permitem a fabricação de *voxels* menores. Empregando os parâmetros de

velocidade de varredura de 20 μm/s e potência média do laser de 10 mW, obtivemos *voxels*, cujas dimensões transversais e longitudinais são estimadas em 1 e 10 μm.

Voxels mais alongados tais como os produzidos a partir da objetiva de NA=0.25 são favoráveis à fabricação de estruturas com boa qualidade óptica de superfície, pois conferem um efeito de suavização, ainda que o parâmetro altura da camada seja ajustado para valores acima de  $0.5 \, \mu m$ .

O parâmetro altura da camada foi ajustado para 1.5 µm, o que representa um grau de sobreposição de *voxels* na longitudinal de 85%. Na direção transversal, o grau de sobreposição de *voxels* é definido pelo espaçamento entre as linhas que indicam a trajetória do feixe laser no volume da resina polimérica. Esse parâmetro foi ajustado para 0.5 µm (sobreposição de 50%) para garantir a homogeneidade de volume das microestruturas. Por fim, definimos a geometria de vetorização como concêntrica, opção que se mostrou mais apropriada para a fabricação de estruturas com geometria circular. Todos os parâmetros discutidos estão sumarizados na Fig. 4.16.

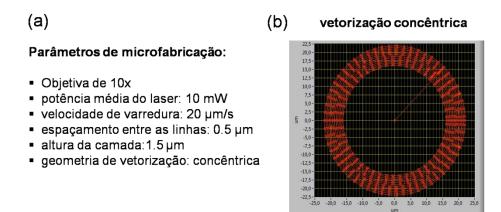


Figura 4.16 - (a) Parâmetros ótimos para a obtenção de micro-ressonadores de boa qualidade óptica de superfície. (b) geometria de vetorização em destaque.

Fonte: Elaborada pela autora.

A morfologia dos micro-cilindros típicos fabricados a partir dos parâmetros ótimos foi caracterizada por meio de microscopia eletrônica de varredura, conforme mostra a Fig. 4.17.

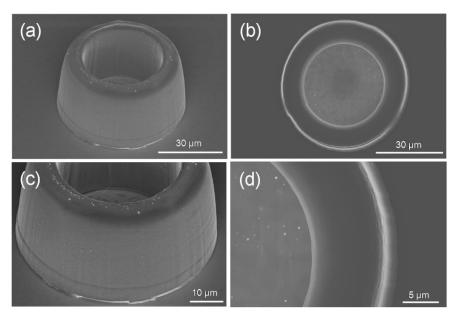


Figura 4.17 - Microscopia eletrônica de varredura de um micro-cilindro típico fabricado a partir de parâmetros ótimos de microfabricação e software. (a) vista em ângulo (b) vista de topo (c) vista em ângulo e (d) topo em maior magnificação.

Fonte: Elaborada pela autora.

Como se pode observar na Fig. 4.17, as microestruturas apresentam boa integridade estrutural, indicando que a proporção de monômeros e fotoiniciador na resina polimérica está adequada. A geometria e as dimensões das microestruturas são compatíveis com o modelo sólido proposto, o que mostra que o sistema de fabricação está funcionando de forma eficiente. Além disso, é notável que o acabamento de superfície das microestruturas fabricadas a partir da objetiva de NA = 0.25 supera a qualidade do que foi obtido para a objetiva de NA = 0.85.

Para uma análise quantitativa da qualidade de superfície lateral, recorremos à técnica de microscopia de força atômica (MFA), a qual faz uso da interação entre uma ponta de contato e a superfície da amostra para formar imagens de alta resolução e fazer análises morfológicas. Para simplificar a análise, foram fabricados micro-cilindros com parede mais espessa (13 µm) para a medida de rugosidade em sua superfície de topo. A rugosidade média (Ra), que representa a média aritmética das alturas, foi calculada tomando como padrão uma área de 10 µm². É importante destacar que as medidas de rugosidade foram feitas em micro-cilindros diferentes e em regiões diferentes de um mesmo micro-cilindro. Os resultados obtidos estão sumarizados na Fig. 4.18.

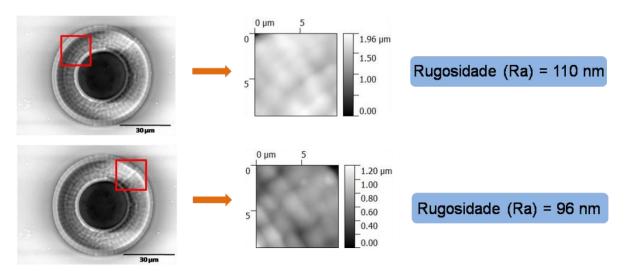


Figura 4.18 - Medidas de rugosidade em uma área de 10 μm² para duas regiões diferentes de um mesmo microcilindro com espessura de parede de 13 μm.
 Fonte: Elaborada pela autora.

A partir da medida de rugosidade da superfície de topo, pudemos estimar a rugosidade de superfície lateral, baseados na hipótese de que a rugosidade não varia apreciavelmente entre as superfícies consideradas. A rugosidade média (Ra) obtida está em torno de 100 nm. Este valor é cerca de 10 vezes menor que o comprimento de onda típico de operação das fontes de luz comumente utilizadas em telecomunicações (~1.55 μm), tornando os micro-cilindros candidatos promissores para aplicações como micro-ressonadores.

#### 4.6 Microestruturas com propriedades especiais

## 4.6.1 Micro-cilindros dopados com Rodamina 610

A Rodamina 610 ou Rodamina B (*N-[9-(2-carboxifenil)-6-(dietilamino)-3H-xanteno-3-ilidina]-N-etil-etanamino perclorato*) é um corante amplamente estudado devido ao seu intenso sinal de fluorescência, boa estabilidade química e suas propriedades não lineares.<sup>69-70</sup> Sua estrutura química é mostrada na Fig. 4.19, junto ao seu espectro de absorção e emissão.

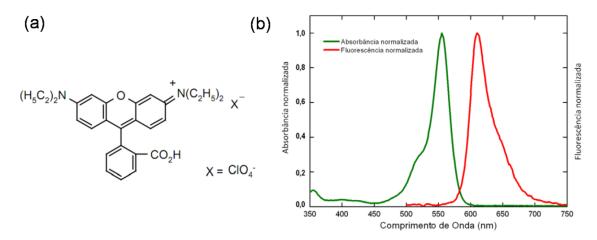


Figura 4.19 - (a) Estrutura molecular da Rodamina 610 e (b) espectro de absorção e emissão de uma amostra de Rodamina 610 dissolvida em etanol numa concentração de 2x10<sup>-4</sup> mg/mL. O sinal de fluorescência foi obtido a partir da excitação em 510 nm.

Fonte: Adaptada de GOMES<sup>51</sup>

A Rodamina 610 apresenta espectro de absorção na região do visível, com máximo em 550 nm. Quando excitado, este composto exibe alta fluorescência na região do vermelho, a qual é bastante explorada para aplicações em lasers de corante.

Para a fabricação dos micro-cilindros dopados com Rodamina 610, adicionamos à resina polimérica (50% SR368, 50% SR499 e 3% Lucirin TPO-L), uma solução de Rodamina 610 dissolvida em etanol (20 mg/mL) numa proporção de 0.5% em massa de Rodamina com relação à massa de resina. A solução foi mantida sob agitação em ambiente escuro até a completa dissolução do dopante (1 hora) e, em seguida, colocada numa estufa à 60° para agilizar o processo de evaporação do solvente. O resultado foi um líquido viscoso de coloração avermelhada devido à presença da Rodamina. Adicionamos uma gota de solução a um substrato de vidro e seguimos com o mesmo procedimento adotado para a microfabricação da resina não dopada.

A partir da resina dopada, fabricamos micro-cilindros a partir dos mesmos parâmetros e modelo sólido apresentados na seção 4.5. Os micro-cilindros obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de fluorescência, como mostra a Fig. 4.20.

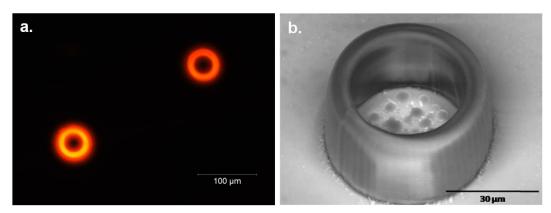


Figura 4.20 - (a) Imagem de fluorescência obtida a partir de excitação em 540 nm e (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura de micro-cilindros dopados com Rodamina 610. Fonte: Elaborada pela autora.

Os micro-cilindros apresentam boa qualidade estrutural, indicando que a dopagem não interfere no processo de microfabricação. Além disso, a imagem de fluorescência exibe um sinal de emissão intenso na região do vermelho, acusando a presença de Rodamina 610 na estrutura.

Para analisarmos a distribuição de Rodamina 610 ao longo do volume das microestruturas, tomamos imagens de microscopia de fluorescência confocal de diferentes planos, indo da base ao topo das microestruturas. Essas imagens e a reconstrução tridimensional de uma das microestruturas são mostradas nas Figs. 4.21 e 4.22. As imagens revelam que a emissão se dá de forma uniforme ao longo da seção transversal da estrutura, confirmando que o dopante está homogeneamente distribuído ao longo de seu volume.

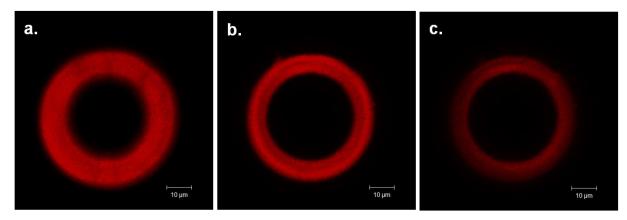


Figura 4.21 - Imagens de microscopia de fluorescência tomadas em diferentes planos da microestrutura dopada com Rodamina 610: (a)  $z=24~\mu m$ , (b)  $z=35~\mu m$  e (c)  $z=42~\mu m$ . Essas imagens foram obtidas a partir de excitação em 445 nm.

Fonte: Elaborada pela autora.

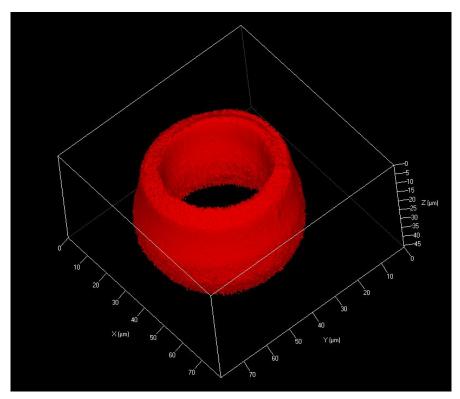


Figura 4.22 - Reconstrução tridimensional da microestrurura dopada com Rodamina 610 obtida a partir de microscopia de fluorescência confocal.

Fonte: Elaborada pela autora.

Assim como os micro-cilindros obtidos a partir da resina polimérica pura, os micro-cilindros dopados apresentam boa qualidade óptica de superfície. Essa característica aliada à presença da Rodamina 610 na matriz polimérica traz a possibilidade de aplicação dessas estruturas como micro-lasers com baixo limiar de ganho.

### 4.6.2 Micro-cilindros de parede fina

Conforme descrito no Cap. 2, os *WGMs* se propagam de forma bastante próxima à interface do ressonador, o que os torna extremamente sensíveis à estrutura externa do material. Sob o ponto de vista prático, esta característica faz dos ressonadores que suportam *WGMs* excelentes candidatos para aplicações em sensores. Nessas aplicações, variações de grandezas físicas ou biológicas, representadas por alterações no índice de refração, são detectadas a partir do deslocamento espectral (*shift*) dos modos ressonantes da estrutura.<sup>71</sup>

Na maior parte das aplicações, os micro-ressonadores são imersos na solução a ser avaliada (analito). No entanto, este arranjo impõe um limite sobre o

índice de refração a ser medido, o qual deve ser menor que o índice do material que compõe o ressonador para assegurar a condição de guiamento de luz. Como alternativa à essa limitação, são usados como sensores microcapilares de parede submicrométrica, dentro dos quais o analito pode ser inserido. 14,72 Com o analito no interior da estrutura, um índice de refração maior do que o índice do ressonador pode ser medido sem comprometer a reflexão total interna que ocorre na interface de sua superfície com o meio externo.

Inspirando-se nesses trabalhos, nós fabricamos micro-cilindros ocos de parede fina, os quais podem ser potencialmente aplicados como sensores. Para isto, elaboramos um modelo sólido de 45 µm de diâmetro externo, 40 µm de altura e 2 µm de espessura. A composição da resina polimérica e os parâmetros de microfabricação utilizados foram os mesmos que os descritos na seção 4.5, exceto a velocidade de varredura do feixe laser que foi reduzida para 10 µm/s. As estruturas produzidas estão mostradas na Fig. 4.22.

As imagens revelam que os micro-cilindros fabricados mantêm uma boa integridade estrutural mesmo para a espessura de parede feita tão fina quanto as dimensões transversais dos *voxels* formados. Entretanto, é possível observar um padrão de rugosidade que pode inviabilizar o potencial de ressonador dessas estruturas. Em vista dessa limitação, em etapas futuras do trabalho buscaremos parâmetros ótimos para a fabricação de estruturas deste tipo, e ainda reduzir a espessura de parede para valores submicrométricos a fim de aumentar a sensitividade do micro-ressonador.

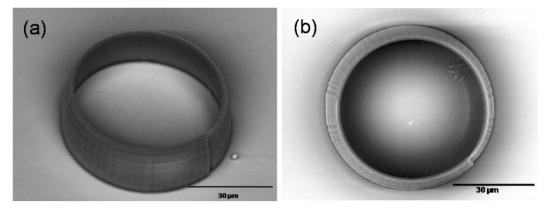


Figura 4.23 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos micro-cilindros fabricados a partir do modelo sólido de dimensões: 45 μm de diâmetro externo, 40 μm de altura e 2 μm de espessura de parede. Fonte: Elaborada pela autora.

74 - Fabricação de micro-ressonadores ópticos via fotopolimerização por absorção de dois fótons

#### 5 ACOPLAMENTO DE LUZ NOS MICRO-RESSONADORES

Este capítulo é dedicado à descrição do sistema de acoplamento de luz nos micro-ressonadores fabricados e, sobretudo, à discussão dos resultados obtidos. Os conhecimentos básicos necessários para a implementação da montagem de acoplamento foram adquiridos por meio do projeto de colaboração firmado com o Prof. Miguel V. Andrés da Universidade de Valencia. Este projeto foi desenvolvido durante três meses no Laboratório de fibras ópticas da Universidade de Valência sob o financiamento da organização européia *Marie Curie actions*. Neste período, foi montado um aparato de acoplamento para promover a medida e a caracterização dos *WGMs* nos micro-ressonadores poliméricos fabricados a partir da técnica de microfabricação via fotopolimerização por A2F. Ao término desse projeto, um aparato similar foi implementado no Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos, a partir do qual foi possível observar o espectro de ressonâncias dos micro-ressonadores poliméricos fabricados.

# 5.1 Acoplamento de luz em micro-ressonadores

Para viabilizar as aplicações dos micro-ressonadores que suportam WGMs, é de fundamental importância dispor de um sistema de acoplamento eficiente. Há várias maneiras de acoplar a luz nos micro-ressonadores, todas baseadas na troca de energia entre os WGMs e o campo evanescente de guias de onda ou resultante da reflexão total interna na interface de dielétricos. 9 Um dos métodos mais antigos de acoplamento é feito por meio do uso de prismas. Neste método, o prisma é posicionado bastante próximo ao ressonador, de forma que o campo evanescente de um feixe laser que sofre reflexão total interna (RTI) em uma de suas faces interfere com os WGMs, promovendo, assim, o processo de acoplamento. Uma maneira mais compacta de promover o acoplamento via onda evanescente resultante de RTI é por meio do uso de uma ponta de fibra óptica cortada em ângulo e polida. Entretanto, a eficiência desses métodos é limitada devido a dificuldades associadas ao alinhamento do par acoplador/ressonador, necessário para garantir o casamento de fase entre a onda evanescente e os WGMs. Como alternativa, têm sido usadas fibras ópticas estiradas (tapers), por meio das quais é possível atingir uma eficiência de acoplamento de mais de 99%. 10 Os tapers são produzidos através

de um processo de aquecimento e estiramento que reduz o diâmetro de uma fibra óptica convencional (125 µm) a valores inferiores ao comprimento de onda da luz a ser guiada na estrutura. O fenômeno da RTI mantém o guiamento da luz ao longo do *taper*, porém a maior parte da energia é guiada pela onda evanescente que envolve a fibra, o que viabiliza a excitação dos *WGMs* nos micro-ressonadores. Além disso, o *taper* é produzido de forma a manter o diâmetro de suas extremidades para promover a inserção e remoção de sinais ópticos através de sistemas usuais de telecomunicações. Na Fig. 5.1, é mostrada uma representação das formas de acoplamento descritas nesta seção.

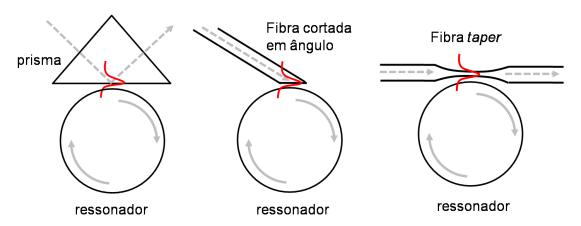


Figura 5.1 - Esquema representativo dos métodos de acoplamento mais comuns. Fonte: Adaptada de RIGUINI et al. $^9$ 

#### 5.2 Acoplamento entre o taper e o micro-ressonador

Há dois requisitos fundamentais para promover o acoplamento de forma eficiente entre o *taper* e o micro-ressonador, sendo eles a sobreposição significativa e o casamento de fase entre os modos guiados pelo *taper* e os *WGMs*. Sob as condições de que o acoplamento é unidirecional e não dissipativo, pode-se descrever esta interação em termos da matriz de espalhamento, como é mostrado na Eq. 5.1.<sup>73</sup>

$$\begin{pmatrix} E_3 \\ E_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t & k \\ -k^* & t^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} \tag{5.1}$$

A matriz de espalhamento é unitária, de forma que:

$$|k|^2 + |t|^2 = 1 (5.2)$$

Os campos  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  e  $E_4$ , assim como os parâmetros da matriz de espalhamento, k e t, estão representados na Fig. 5.2.

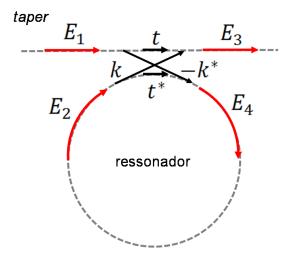


Figura 5.2 - Esquema representativo do formalismo matricial para a descrição do acoplamento de luz entre o *taper* e o ressonador de geometria circular.

Fonte: Adaptada de YARIV<sup>73</sup>

Na Eq. 5.1, t representa o coeficiente de transmissão por volta (fração do campo que não é acoplada para o micro-ressonador após uma volta) e k é um parâmetro que depende dos mecanismos pelos quais se dá o acoplamento. Cabe ressaltar que a forma explícita de k não é necessária para esta análise. O campo  $E_2$  pode ser expresso em termos de  $E_4$ , como:

$$E_2 = \alpha e^{i\theta} E_4 \tag{5.3}$$

Na Eq. 5.3,  $\alpha$  representa a fração do campo que não é perdida (para perda interna nula,  $\alpha = 1$ ) e  $\theta$ , a fase adquirida pelo campo após uma volta no ressonador.

Aplicando a Eq. 5.3 à Eq. 5.1 e resolvendo o sistema de equações, pode-se calcular a potência transmitida no *taper*:

$$P_3 = \left[1 - \frac{(1 - |t|^2)(1 - \alpha^2)}{1 + \alpha^2 |t|^2 - 2\alpha |t| \cos \theta}\right] P_0$$
 (5.4)

A potência transmitida atinge seu valor mínimo na condição de ressonância  $(\theta = 2\pi m)$ , podendo até chegar a zero quando  $\alpha = |t|$  (condição de acoplamento crítico).

A diferença de fase adquirida pelo modo ressonante após uma volta completa ao longo do perímetro do ressonador pode ser escrita como:

$$\theta = 2\pi na \frac{\omega}{v} \tag{5.5}$$

Na Eq. 5.5, a e n são o raio e o índice de refração do ressonador e  $\omega$  e v, a frequência angular e velocidade de fase do modo ressonante.

Para ressonadores de alto fator de Qualidade, pode-se calcular a largura espectral à meia altura (FWHM) por meio das Eqs. 5.4 e 5.5:

$$\Delta\omega_{FWHM} \approx \frac{(1 - |t|^2)v}{\pi a} \tag{5.6}$$

E a partir da equação 5.6, determinar o fator de Qualidade:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta \omega_{FWHM}} \approx \frac{2\pi^2 a \, n}{\lambda (1 - |t|^2)} \tag{5.7}$$

onde n é o índice de refração do material que compõe o ressonador e  $\lambda$ , o comprimento de onda do modo ressonante.

### 5.3 Aparato de acoplamento montado na Universidade de Valência

A montagem experimental para o acoplamento de luz nos micro-ressonadores consiste basicamente de uma fonte de luz banda larga, um polarizador intra-fibra, um controlador de polarização, uma fibra *taper*, um microscópio estéreo e um analisador de espectro óptico (OSA). Um esquema do aparato é mostrado na Fig. 5.3.

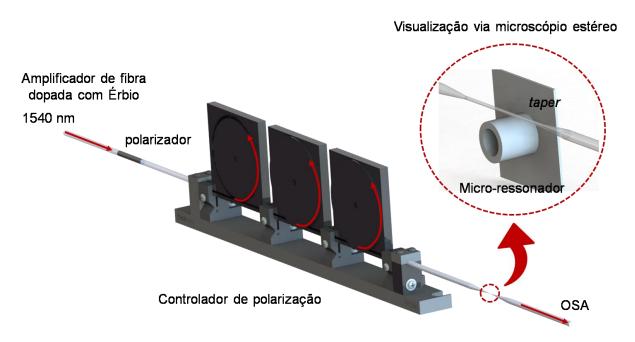


Figura 5.3 - Esquema do aparato de acoplamento de luz nos micro-ressonadores, mostrando os principais componentes.

Fonte: Elaborada pela autora.

Como fonte de luz, foi usado um amplificador de fibra dopada com Érbio (AFDE) com emissão centrada em 1540 nm e aproximadamente 60 nm de banda espectral, a 7 mW de potência. Este amplificador de fibra promove a amplificação de um sinal óptico por meio da emissão estimulada dos íons de Érbio distribuídos na matriz vítrea de uma fibra mono-modo. O sistema é bombeado por um laser de diodo operando em 980 ou 1440 nm, que promove a transição dos átomos de Érbio para um estado intermediário com tempo de vida longo (~10 ms), o que torna possível a inversão de população mesmo para potências de excitação moderadas (10 mW). Um sinal óptico com largura espectral em torno de 1520 a 1570 nm, que também se propaga pela fibra, estimula o decaimento dos átomos de Érbio, iniciando o processo de emissão estimulada a partir do qual o sinal é amplificado. Uma descrição mais detalhada do princípio de funcionamento do AFDE pode ser encontrada em Desurvire, E.<sup>74</sup>

Dentre as fontes de luz de que dispúnhamos, optamos pelo AFDE, pois sua emissão se dá em uma janela espectral na qual não há absorção significativa da resina polimérica que compõe o micro-ressonador. A absorbância da resina polimérica para o infra-vermelho próximo foi medida através de um espectrômetro de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR). Esta medida está mostrada na Fig. 5.4.

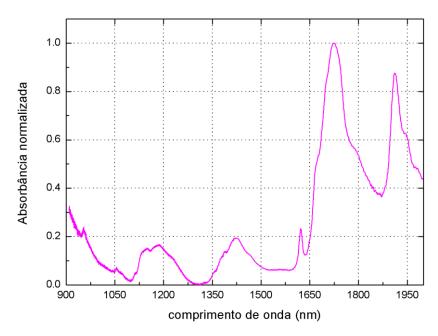


Figura 5.4 - Absorbância normalizada da resina polimérica (50% SR368, 50% SR499 e 3% Lucirin TPO-L) medida através do espectrômetro de FTIR. Fonte: Elaborada pela autora.

Para o controle do estado de polarização da luz, usa-se o par polarizador e controlador de polarização. O polarizador tem a função de induzir um estado de polarização na luz emitida pelo AFDE, a qual é aleatoriamente polarizada.

O controlador de polarização (CP) possibilita o ajuste do estado de polarização da luz, permitindo, assim, a excitação de diferentes tipos de modos no ressonador ( $TE^z$  e  $TM^z$ ). Seu princípio de funcionamento consiste na indução de birrefringência na fibra óptica via estresse mecânico. Este componente é formado por três paletas, estruturas planares contendo um rebaixo circular nos quais a fibra pode ser enrolada. A curvatura introduzida na fibra produz uma assimetria de índice de refração, causando uma diferença de fase entre as componentes ortogonais da luz polarizada que se propaga pela fibra. Controlando-se o raio do rebaixo e o número de voltas da fibra, é possível alterar o estado de polarização da luz. Pode-se ainda girar cada paleta individualmente para introduzir um ângulo entre o eixo óptico induzido na fibra e as componentes da luz, alcançando, assim, estados arbitrários de polarização.

O taper utilizado é uma fibra óptica mono-modo de sílica com diâmetro reduzido a 1.5 µm mediante a um processo de fusão e estiramento. O aparato experimental para a fabricação dos tapers está ilustrado na Fig. 5.5. Este sistema

permite a confecção de *tapers* com diâmetros variados e perdas de transmissão inferiores a 10%.

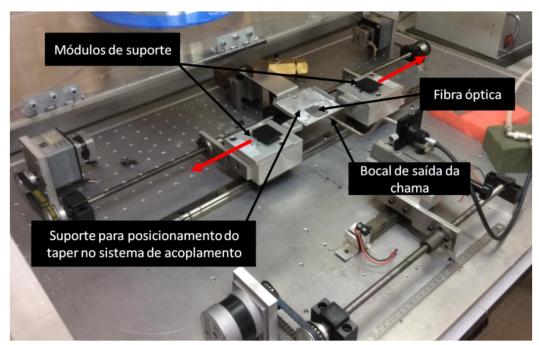


Figura 5.5 - Aparato para a fabricação de *tapers* com diâmetros variados desenvolvido no Laboratório de fibras ópticas da Universidade de Valência.

Fonte: Elaborada pela autora.

A fibra é fixada sobre dois módulos de suporte, cada um acoplado a um motor de passo para o controle de seu movimento de forma independente. O aquecimento da fibra é feito por meio da chama produzida em um bocal, a partir do qual são ejetados os gases butano e oxigênio em proporções controladas por um regulador de fluxo. O bocal de saída da chama está posicionado sobre um estágio de translação, também acoplado a um motor de passo que permite o aquecimento de diferentes regiões da fibra durante o processo de estiramento. O movimento dos módulos de suporte e do bocal de saída da chama é controlado via software desenvolvido em linguagem C++. O software permite o ajuste de parâmetros como velocidade de estiramento, velocidade de varredura da chama e comprimento e diâmetro do taper. Os parâmetros ajustados para a fabricação dos tapers que utilizamos para o acoplamento estão mostrados na Tab. 5.1.

A fibra é acoplada a um LED e a um fotodiodo para o controle da potência transmitida durante o estiramento. Dessa forma, é possível diagnosticar problemas durante o processo, e ainda avaliar a qualidade do *taper* produzido.

Tabela 5.1 - Parâmetros do software para a execução do *taper* a ser utilizado para o acoplamento de luz nos micro-ressonadores.

Parâmetros do software	Valores empregados	
diâmetro	1.5 μ <i>m</i>	
comprimento do taper	4~mm	
velocidade de estiramento	3 mm/min	
velocidade de varredura da chama	6 <i>mm/s</i>	

Fonte: Elaborada pela autora.

Quando o programa é executado, os módulos de suporte se movimentam simultaneamente com a mesma velocidade e em sentidos contrários para promover o estiramento da fibra, conforme indicam as setas vermelhas na Fig. 5.5. A chama, posicionada abaixo da fibra, executa um movimento oscilatório para garantir o aquecimento homogêneo da região da fibra que formará o *taper*. Ao final do processo, o *taper* é fixado em um suporte e transferido para o aparato de acoplamento.

O alinhamento entre o *taper* e o micro-ressonador é crucial para o sucesso do acoplamento. Para controlar a distância relativa entre eles, o *taper* é colocado sobre um sistema de translação tridimensional. O substrato de vidro contendo os micro-ressonadores é posicionado sobre um estágio de rotação preso a uma base fixa. Dessa maneira, é possível ajustar o paralelismo entre o *taper* e a seção transversal do micro-ressonador. Este cuidado é tomado para evitar a excitação de modos espirais, componentes de campo com projeção do vetor de onda na direção longitudinal (paralela ao eixo da estrutura). Diferente dos *WGMs*, estes modos não são de interesse prático, pois escapam facilmente do micro-ressonador.

Um microscópio estéreo com magnificação total de 20x é adicionado à montagem para possibilitar a visualização do par *taper* e micro-ressonador, viabilizando seu alinhamento de eficiente.

As extremidades do *taper* são mantidas com seu diâmetro inicial (125 µm) para a inserção e coleta do sinal óptico transmitido. Esta fibra é acoplada ao amplificador de fibra dopada com Érbio e ao analisador de espectro óptico, por meio do qual a potência transmitida é monitorada. O analisador de espectro óptico utilizado permite a análise da distribuição de potência ao longo do intervalo espectral de 600 a 1700 nm, com resolução de 20 pm.

Conforme é ilustrado na Fig. 5.3, a luz proveniente do AFDE passa primeiramente pelo polarizador e controlador de polarização, por meio dos quais a o estado de polarização da luz é ajustado. Em seguida, a luz chega à zona de interação entre o *taper* e o micro-ressonador, onde se dá o acoplamento de energia. Devido às características de guiamento no ressonador, apenas alguns comprimentos de onda são acoplados. O restante da luz, que não é acoplada ao micro-ressonador, segue guiada pela fibra até o analisador de espectro, onde a potência transmitida é detectada. Os modos ressonantes são identificados por picos de atenuação na distribuição de potência medida no OSA. Eles podem ser mais largos ou estreitos, e ainda mais ou menos abruptos a depender do fator de Qualidade do ressonador e da eficiência do processo de acoplamento.

#### 5.4 Análise dos modos ressonantes obtidos na Universidade de Valência

Para a análise dos modos ressonantes, foram utilizados os microressonadores fabricados a partir da resina polimérica descrita na seção 4.3, com as
seguintes dimensões: 45 µm de diâmetro externo, 7 µm de espessura de parede e
40 µm de altura. Antes de iniciar o processo de acoplamento, verifica-se o espectro
de transmissão da fonte de luz no OSA para garantir que o *taper* está em boas
condições de uso.

Em seguida, ajusta-se o paralelismo entre o *taper* e a seção transversal do micro-ressonador. É importante também que o *taper* esteja posicionado mais próximo da região central do micro-ressonador para minimizar a atração eletrostática entre a fibra e o substrato de vidro onde os micro-ressonadores estão aderidos. Finalizados os procedimentos de alinhamento, o *taper* é gradativamente aproximado do micro-ressonador até que se atinja a condição de acoplamento, para a qual ocorre a atenuação do sinal de potência medida no OSA, conforme mostra a Fig. 5.6.

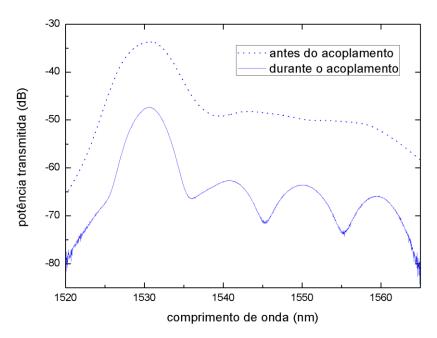


Figura 5.6 - Potência transmitida pelo *taper* antes e durante o processo de acoplamento de luz nos microressonadores.

Fonte: Elaborada pela autora.

Uma vez obtido o espectro de ressonâncias otimizado para uma polarização em específico, faz-se o ajuste das paletas do controlador de polarização para a otimização da sua componente ortogonal. Na Fig. 5.7 é mostrado o espectro de ressonâncias para as duas componentes ortogonais de polarização, as quais podem ser identificadas como  $TE^z$  e  $TM^z$  por meio de uma simulação numérica.

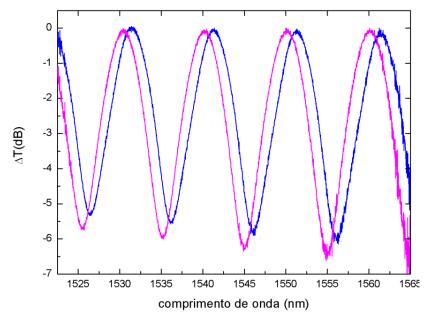


Figura 5.7 - Espectro de modos do micro-ressonador para as duas componentes ortogonais de polarização. Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros de ressonância obtidos apresentam picos bem definidos e bastante estáveis. Além disso, seu *free spectral range*, que está indicado na Fig. 5.8, está de acordo com o espaçamento espectral entre os modos azimutais previsto teoricamente para este micro-ressonador (n = 1.5222)<sup>66</sup> sob excitação em 1.55 µm ( $FSR = 11,18 \ nm$ ). A pequena discordância que existe entre os valores deve-se a variações no diâmetro do micro-cilindro ao longo de seu comprimento.

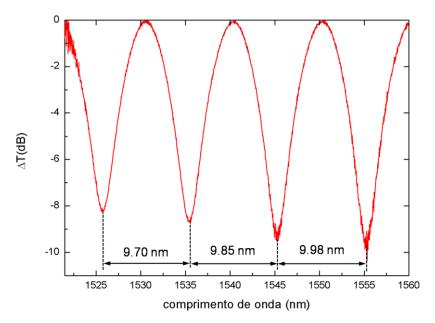


Figura 5.8 - Espectro de ressonâncias típico dos micro-ressonadores poliméricos, no qual está indicado a separação espectral entre seus modos consecutivos.

Fonte: Elaborada pela autora.

O cálculo do *FSR* mostrado na Fig. 5.8 foi possível através de um ajuste obtido a partir de uma função lorentziana. O ajuste foi feito sobre os modos ressonantes tomados individualmente para que pudéssemos determinar com precisão suas posições e calcular a separação espectral entre elas. Dessa forma, também foi possível calcular a largura de banda dos modos ressonantes, para assim determinar o fator de Qualidade dos micro-ressonadores. A Fig. 5.9 mostra o ajuste lorentziano tomado sobre um modo ressonante centrado em 1555.27 nm.

Conforme é mostrado na Fig. 5.9, a largura de banda dos micro-ressonadores está em torno de 4nm, o que lhe confere um fator Q de 3.9x10<sup>2</sup>. Apesar de serem inviáveis como plataforma para pesquisas fundamentais, estes micro-ressonadores podem ser potencialmente aplicados como sensores, haja visto que seus modos são bastante estáveis e suas posições espectrais podem ser determinadas com precisão.

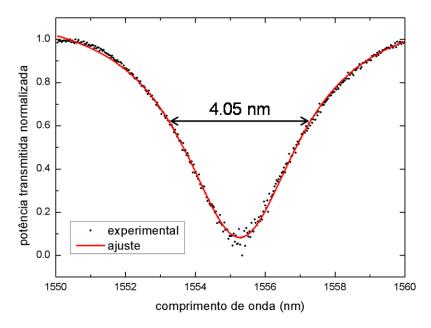


Figura 5.9 - Um modo ressonante em destaque e o valor de sua largura de banda calculado a partir do ajuste lorentizano.

Fonte: Elaborada pela autora.

## 5.4 Aparato de acoplamento montado no Grupo de Fotônica (IFSC/USP)

O sistema de acoplamento montado no Grupo de Fotônica é bastante similar ao desenvolvido na Universidade de Valência, salvo algumas adaptações. Essencialmente, nosso aparato faz uso de um diodo superluminescente, uma fibra *taper*, um microscópio estéreo e um analisador de espectro óptico.

A fabricação dos *tapers* para promover o acoplamento de luz nos microressonadores via campo evanescente foi feita usando um sistema de puxamento desenvolvido em nosso laboratório, o qual permite a confecção de *tapers* com dimensões variadas e de transmissão em torno de 80%. Neste sistema, a fibra é fixada sobre duas plataformas, que se afastam por meio do uso de um micrômetro acoplado a um motor de passo, o qual é controlado via *software* desenvolvido em plataforma *LabVIEW*. O aquecimento da fibra óptica é feito através de um maçarico preenchido com gás butano, que proporciona temperaturas adequadas para a fusão do vidro (sílica). O maçarico é posicionado sobre um estágio de translação acoplado a um motor de passo para o aquecimento de diferentes regiões da fibra durante o processo de estiramento. A montagem também conta com um laser e um fotodetector para o monitoramento da potência transmitida pela fibra ao longo do processo de estiramento. Os principais componentes do sistema e o posicionamento da fibra com relação à chama estão ilustrados nas Figs. 5.10 e 5.11.

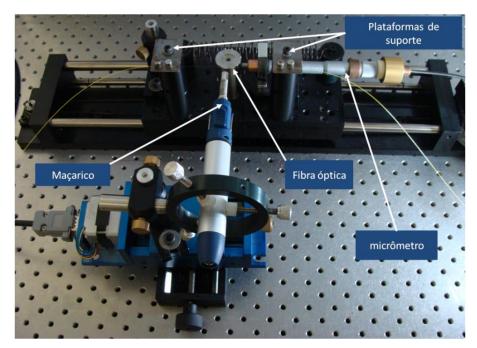


Figura 5.10 - Fotografia do aparato para a fabricação de *tapers* montado no Grupo de Fotônica, mostrando seus principais componentes.

Fonte: Elaborada pela autora.

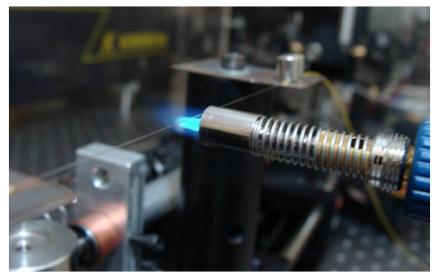


Figura 5.11 - Fotografia do sistema de puxamento de fibras mostrando, em detalhe, o posicionamento da fibra com relação à chama.

Fonte: Elaborada pela autora.

O software permite o controle de parâmetros como velocidade e comprimento de estiramento. Além disso, podemos controlar o comprimento e a velocidade de oscilação da chama, ajustando a frequência dos sinais elétricos enviados ao motor de passo associado ao maçarico.

Durante o estiramento, as plataformas de suporte se deslocam simultaneamente, com a mesma velocidade e em sentidos contrários. A velocidade

de estiramento é definida como constante e seu valor é ajustado para 3 mm/min. Assim, *tapers* com regiões de transição simétricas e de baixa perda óptica podem ser produzidos.

O comprimento do *taper* é determinado pelo comprimento de oscilação da chama (*L*), assim como é mostrado na Fig. 5.12. Para um comprimento fixo de oscilação da chama, o raio do *taper* pode ser determinado com auxílio da Eq. 5.8, obtida a partir da lei de conservação da massa para o processo de estiramento.<sup>75</sup>

$$r_t = r_0 \exp\left(-\frac{d}{2L}\right) \tag{5.8}$$

onde  $r_0$  é o raio inicial da fibra, L é o comprimento de oscilação da chama e d, o comprimento das regiões de transição.

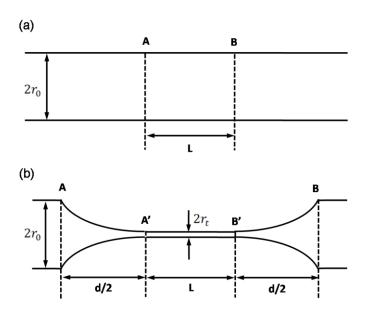


Figura 5.12 - Esquema da seção longitudinal da fibra (a) antes e (b) depois do processo de estiramento. Fonte: Elaborada pela autora.

Em nosso sistema, definimos o raio e o comprimento do *taper* desejados e a partir da Eq. 5.8, determinamos os parâmetros 'comprimento de oscilação da chama' e 'comprimento das regiões de transição' que conduzem a *tapers* com essas dimensões. O valor de  $r_0$  é fixo e vale 62.5  $\mu$ m, uma vez que as fibras que utilizamos para produzir os *tapers* são todas fibras ópticas convencionais de telecomunicações. Na Fig. 5.13, é mostrado um gráfico do comprimento da região de transição,

necessário para a confecção de *tapers* com dimensões adequadas para promover a conexão entre microdispositivos ópticos.

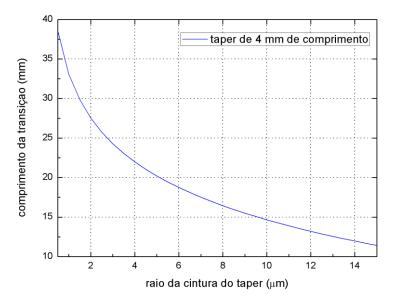


Figura 5.13 - Gráfico do comprimento total das regiões de transição para a obtenção de *tapers* de 4 mm com raio variando de 0.5 a 15 µm.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os *tapers* produzidos são caracterizados por microscopia óptica para a inspeção de sua morfologia e dimensões. Na Fig. 5.14, são mostrados *tapers* típicos com diâmetro de aproximadamente 1.5 µm, fabricados especialmente para o acoplamento de luz nos micro-ressonadores.

Depois de caracterizados, os *tapers* são posicionados sobre um estágio de translação tridimensional para o ajuste de sua distância com relação ao micro-ressonador. O substrato de vidro contendo os micro-ressonadores é fixado sobre um estágio de rotação para o ajuste do paralelismo entre o *taper* e a seção transversal dos micro-ressonadores, assim como foi feito no sistema de acoplamento anteriormente descrito. Todo o processo de alinhamento é feito com auxílio de um microscópio estéreo com magnificação total de 20x, posicionado acima do par *taper* e micro-ressonador. A luz proveniente do diodo superluminescente é acoplada a uma extremidade da fibra *taper* e conduzida até a zona de acoplamento, onde parte da potência é transmitida ao micro-ressonador. O restante da potência continua sendo guiada pela fibra até sua detecção no OSA, no qual é possível identificar o espectro de ressonâncias. O analisador de espectro óptico utilizado permite a

análise da distribuição de potência ao longo do intervalo espectral de 600 a 1750 nm, com resolução de 50 pm.

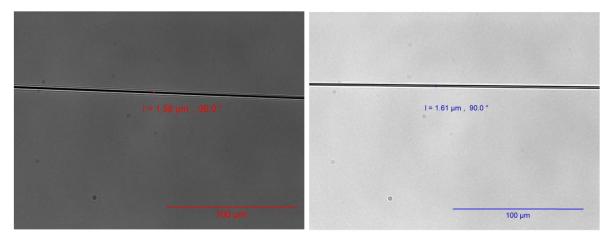


Figura 5.14 - Imagens de microscopia óptica de duas fibras estiradas pelo nosso sistema com dimensões de aproximadamente 1.58 μm (esquerda) e 1.61 μm (direita). Fonte: Elaborada pela autora.

## 5.5 Análise dos modos ressonantes obtidos no Grupo de Fotônica

Para a análise dos modos ressonantes, foram fabricados micro-cilindros mais altos para minimizar a atração eletrostática entre o *taper* e o substrato de vidro no qual as estruturas estão aderidas. Suas dimensões de modelo sólido são as mesmas dos micro-cilindros produzidos para a análise na Universidade de Valência, exceto pela altura, a qual foi ajustada para 80 µm. Na Fig. 5.15, são mostradas imagens de microscopia eletrônica dos micro-cilindros fabricados.

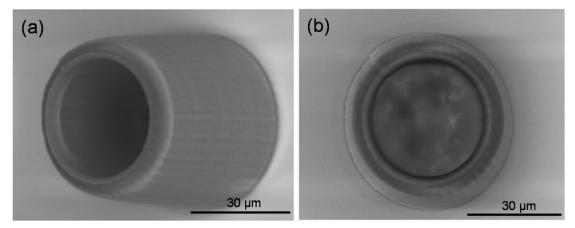


Figura 5.15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de micro-cilindros com dimensões de modelo sólido de 45 μm de diâmetro externo, 7 μm de espessura e 80 μm de altura. (a) vista em ângulo e (b) vista de topo.

Fonte: Elaborada pela autora.

Antes de proceder com o acoplamento nos micro-ressonadores poliméricos, fizemos um teste com um micro-ressonador de 35 µm de diâmetro feito a partir de fibra óptica estirada. Por seu alinhamento mais prático no sistema de acoplamento, estas estruturas são mais adequadas para verificar se o sistema está funcionando de forma conveniente. Estes micro-ressonadores foram fabricados através de nosso sistema de estiramento, diferindo dos *tapers* apenas no raio final de sua cintura.

No sistema de acoplamento, o micro-ressonador e o *taper* já posicionados de forma ortogonal, foram aproximados até que fosse observada uma atenuação da potência transmitida, típica do processo de acoplamento. O espectro de ressonâncias obtido está representado na Fig. 5.16.

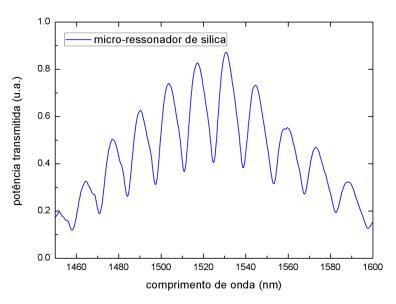


Figura 5.16 - Gráfico do espectro de ressonâncias de um micro-ressonador de sílica com 35 µm de diâmetro. Fonte: Elaborada pela autora.

O espaçamento entre os modos consecutivos é bastante compatível com o valor estimado teoricamente para a propagação dos WGMs nessas estruturas. Em torno de 1530 nm, o FSR teórico para o micro-ressonador de sílica (n=1.45) de 35  $\mu$ m de diâmetro vale 14.68 nm, enquanto seu FSR obtido experimentalmente é de 13.64 nm. Assim como nos resultados descritos na seção 5.4, esta discrepância entre os valores pode ser justificada pela variação do raio do micro-ressonador ao longo de seu comprimento. A partir deste resultado, concluímos que houve transferência de energia entre o taper e o micro-ressonador, indicando que o sistema de acoplamento está funcionando de forma adequada.

Um novo *taper* foi fabricado e o micro-ressonador de sílica foi substituído por um dos micro-ressonadores poliméricos. Os procedimentos de alinhamento foram cumpridos e, em seguida, o *taper* foi aproximado do micro-ressonador polimérico até que fosse observado o espectro de potência transmitida mostrado na Fig. 5.17.

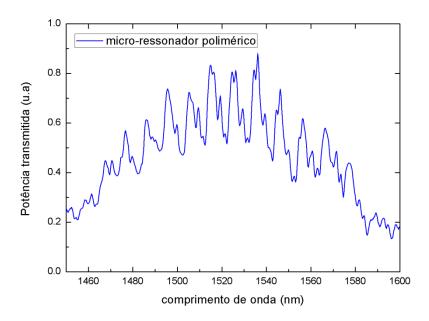


Figura 5.17 - Gráfico do espectro de ressonâncias de um micro-ressonador de polimérico de dimensões de modelo sólido: 45 μm de diâmetro externo, 7 μm de espessura e 80 μm de altura.
 Fonte: Elaborada pela autora.

Pelo fato de não dispormos de um polarizador intra-fibra, não foi feito o controle do estado de polarização da luz que excita o micro-ressonador. Por esta razão, não pudemos observar os modos correspondentes a cada componente de polarização individualmente. Ainda assim, foi possível identificar a existência de um padrão de modos ressonantes.

Para estimar o fator de Qualidade desses micro-ressonadores, selecionamos um pico de atenuação menos sobreposto aos demais e calculamos sua largura espectral e posição de pico por meio de um ajuste lorentziano, conforme mostra a Fig. 5.18.

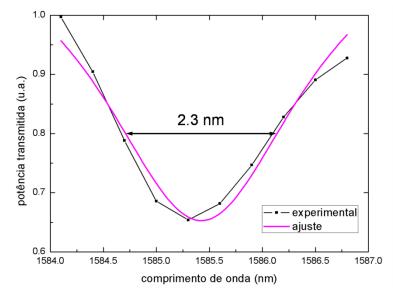


Figura 5.18 - Um modo do micro-ressonador polimérico em destaque e o valor de sua largura espectral calculado a partir do ajuste lorentizano.

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir do ajuste, o fator de Qualidade destes micro-ressonadores foi estimado em 6,9x10<sup>2</sup>, o que equivale a uma finesse de 4.35. Esta finesse é da mesma ordem de grandeza do valor reportado por Li, L. et al.<sup>76</sup> para ressonadores de alta performance fabricados por FA2F a partir da mesma formulação de resina polimérica.

Além disso, com auxílio de um filtro de suavização aplicado ao espectro de ressonâncias medido, fomos capazes de estimar o *FSR* dos micro-ressonadores em 10 nm. Tanto o *FSR* quanto o fator de Qualidade estão de acordo com os resultados obtidos através do sistema de acoplamento desenvolvido no laboratório da Universidade de Valência, comprovando, assim, a capacidade do aparato montado no Grupo de Fotônica em promover o acoplamento de luz em micro-ressonadores ópticos.

## **6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

Neste trabalho, reportamos a fabricação de micro-ressonadores ópticos via Fotopolimerização por absorção de dois fótons. Esta técnica apresenta uma série de vantagens para a confecção de micro-dispositivos, sendo elas a capacidade de resolução inferior ao limite de difração, a flexibilidade de formas e ainda, a possibilidade de incorporar compostos de interesse à matriz polimérica a fim de introduzir novas funcionalidades ao material que compõe a estrutura final. Ademais, diferentes polímeros podem ser utilizados para a fabricação das microestruturas, tornando a técnica viável para uma vasta gama de aplicações.

A resina base que utilizamos para o processo de microfabricação é formada por dois monômeros acrílicos e um fotoiniciador, responsável por desencadear a reação de fotopolimerização através da formação de espécies radicalares altamente reativas. A partir desta formulação de resina, pudemos fabricar estruturas com alto grau de entrecruzamento de cadeia, o que lhes confere uma boa integridade estrutural. Além disso, a otimização de parâmetros de microfabricação contribuiu para a formação de estruturas com rugosidade de superfície da ordem de 100 nm, viabilizando sua aplicação como micro-ressonadores ópticos para frequências de operação típicas de telecomunicações.

As microestruturas produzidas apresentam formato de cilindro oco, o que as torna facilmente integráveis em *chip*, além de sua fabricação ser relativamente simples e rápida. Suas dimensões foram otimizadas para permitir o acoplamento de luz via onda evanescente por meio do uso de *tapers* e ainda, para facilitar a identificação de seus modos ressonantes no analisador de espectro óptico.

A fim de explorar a potencialidade da técnica de microfabricação, foram fabricados micro-cilindros dopados com Rodamina 610 e micro-cilindros de parede fina, os quais podem ser potencialmente aplicados, respectivamente, como lasers de baixo limiar de ganho e sensores sem limitação sobre o índice de refração do analito. As microestruturas dopadas mantiveram sua qualidade estrutural, mostrando que a adição da Rodamina na resina polimérica não compromete o processo de fotopolimerização. Além disso, as imagens de microscopia de fluorescência indicam que o dopante está homogeneamente distribuído ao longo do volume das microestruturas, preservando, dessa forma, suas propriedades de guiamento. Assim como os micro-cilindros dopados, os micro-cilindros de parede fina apresentaram

boa qualidade estrutural mesmo para a espessura de parede tão fina quanto as dimensões dos *voxels* que os compõem. No entanto, em sua superfície houve a formação de um padrão de rugosidade indesejado para a aplicação dessas estruturas como micro-ressonadores.

Para a análise dos modos ressonantes dessas estruturas, desenvolvemos um projeto em colaboração com o Prof. Miguel V. Andrés da Universidade de Valência, a partir do qual adquirimos os conhecimentos necessários para a implementação de um sistema para o acoplamento de luz nos micro-ressonadores. Neste período, montamos um aparato baseado em acoplamento via onda evanescente através do uso de fibras *tapers*. Por meio dessa montagem, pudemos identificar um espectro de ressonâncias com *FSR* bastante compatível com o valor teórico estimado para a propagação dos *WGMs* nos micro-cilindros poliméricos sob excitação em 1.55 μm.

Um aparato similar foi montado no Grupo de Fotônica do IFSC/USP, a partir do qual pudemos medir os modos ressonantes tanto de fibras ópticas estiradas quanto dos micro-cilindros poliméricos. Os *tapers* utilizados no processo de acoplamento foram fabricados utilizando um sistema de fusão e estiramento de fibras desenvolvido em nosso laboratório, o qual permite a confecção de *tapers* com diâmetros variados e de transmissão em torno de 80%. A finesse dos micro-ressonadores poliméricos caracterizados varia de 2.51 a 4.35, sendo da mesma ordem de grandeza do valor reportado na literatura para ressonadores de alta performance fabricados por FA2F a partir da mesma formulação de resina polimérica que utilizamos.

Em etapas futuras deste trabalho, buscaremos aprimorar a qualidade de confinamento dos micro-ressonadores por meio de ajustes nas dimensões dos micro-cilindros e nos parâmetros de microfabricação. Além disso, tornaremos o sistema de acoplamento montado no Grupo de Fotônica mais eficiente através da adição de um polarizador intra-fibra e da alteração do diodo superluminscente utilizado para uma fonte com emissão em torno de 1300 nm. Dessa forma, poderemos excitar individualmente os modos ressonantes das duas componentes ortogonais de polarização, e ainda, excitar o micro-ressonador com comprimento de onda dentro da janela espectral de absorção linear desprezível do polímero.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**,v. 187, n. 4736, p. 493-494, 1960.
- 2 NAGARAJAN, R. et al. Large-scale photonic integrated circuits. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 11, n. 1, p. 50-65, 2005.
- 3 O'BRIEN, J. L.; FURUSAWA, A.; VUCKOVIC, J. Photonic quantum technologies. **Nature Photonics**, v. 3, n. 12, p. 687-695, 2009.
- 4 THOMAS-PETER, N. et al. Integrated photonic sensing. **New Journal of Physics**, v. 13, n. 055024, p. 0-20, 2011.
- 5 VAHALA, K. J. Optical microcavities. **Nature**, v. 424, n. 6950, p. 839-846, 2003.
- 6 WANG, Q. J. et al. Whispering-gallery mode resonators for highly unidirectional laser action. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**,v. 107, n. 52, p. 22407-22412, 2010.
- 7 ZAMORA, V. et al. Cylindrical optical microcavities: basic properties and sensor applications. **Photonics and Nanostructures:** fundamentals and applications, v. 9, n. 2, p. 149-158, 2011.
- 8 IBRAHIM, T. A. et al. All-optical AND/NAND logic gates using semiconductor microresonators. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 15, n. 10, p. 1422-1424, 2003.
- 9 RIGHINI, G. C. et al. Whispering gallery mode microresonators: fundamentals and applications. **Rivista Del Nuovo Cimento**, v. 34, n. 7, p. 435-488, 2011.
- 10 MATSKO, A. B.; ILCHENKO, V. S. Optical resonators with whispering-gallery modes part I: basics. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 12, n. 1, p. 3-14, 2006.
- 11 RAYLEIGH, L. The problem of Whispering Gallery. **Philosophical Magazine**, v. 20, n. 120, p. 1001-1004, 1910.
- 12 VOLLMER, F.; ARNOLD, S.; KENG, D. Single virus detection from the reactive shift of a whispering-gallery mode. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 52, p. 20701-20704,2008.

- 13 ROSENBLIT, M. et al. Single-atom detection using whispering-gallery modes of microdisk resonators. **Physical Review A**, v. 70, n. 053808, p. 0-10, 2004.
- 14 ZAMORA, V. et al. Refractometric sensor based on whispering-gallery modes of thin capillaries. **Optics Express**,v. 15, n. 19, p. 12011-12016, 2007.
- 15 SORIA, S. et al. Optical microspherical resonators for biomedical sensing. **Sensors**, v. 11, n. 1, p. 785-805, 2011.
- 16 COLLOT, L. et al. Very high-Q whispering-gallery mode resonances observed on fused-silica microspheres. **Europhysics Letters**, v. 23, n. 5, p. 327-334, 1993.
- 17 VERNOOY, D. W. et al. High-Q measurements of fused-silica microspheres in the near infrared. **Optics Letters**,v. 23, n. 4, p. 247-249, 1998.
- 18 COLTRO, W. K. T. et al. Micro chemical analysis systems. Introduction, fabrication technologies, instrumentation and applications. **Quimica Nova**,v. 30, n. 8, p. 1986-2000, 2007.
- 19 LAFRATTA, C. N. et al. Multiphoton fabrication. **Angewandte Chemie:** international edition,v. 46, n. 33, p. 6238-6258, 2007.
- 20 MARUO, S.; FOURKAS, J. T. Recent progress in multiphoton microfabrication. **Laser & Photonics Reviews**, v. 2, n. 1-2, p. 100-111, 2008.
- 21 KAWATA, S. et al. Finer features for functional microdevices: micromachines can be created with higher resolution using two-photon absorption. **Nature**, v. 412, n. 6848, p. 697-698, 2001.
- 22 GUO, R. et al. Micro lens fabrication by means of femtosecond two photon photopolymerization. **Optics Express**,v. 14, n. 2, p. 810-816, 2006.
- 23 SEET, K. K. et al. Three-dimensional spiral-architecture photonic crystals obtained by direct laser writing. **Advanced Materials**, v. 17, n. 5, p. 541-545, 2005.
- 24 YOKOYAMA, S. et al. Fabrication of three-dimensional microstructure in optical-gain medium using two-photon-induced photopolymerization technique. **Thin Solid Films**, v. 438, p. 452-456, 2003.
- 25 LIU, Z.-P. et al. Direct laser writing of whispering gallery microcavities by two-photon polymerization. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 211105, p. 1-3, 2010.
- 26 DEBYE, P. The heliograph of spheres of any material. **Annalen der Physik**,v. 30, n. 11, p. 57-136, 1909.

- 27 ARMANI, D. K. et al. Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip. **Nature**,v. 421, n. 6926, p. 925-928,2003.
- 28 POELLINGER, M. et al. Ultrahigh-Q tunable whispering-gallery-mode microresonator. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 053901, p. 1-4, 2009.
- 29 MECHÓ, X. R. Resonancias ópticas acimutales de microcilindros de sílice sometidos a tensión axial. 2014. 45p. Trabajo Fin de Máster (Máster en Física Avanzada) Facultat de Física, Universitat de València, València, 2014.
- 30 SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of photonics**. 2nd ed. Hoboken: Wiley Interscience, 2007.
- 31 BRAGINSKY, V. B.; GORODETSKY, M. L.; ILCHENKO, V. S. Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes. **Physics Letters A**,v. 137, n. 7-8, p. 393-397, 1989.
- 32 GOEPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. **Annalen der Physik**,v. 18, n. 7-8, p. 466-479, 2009.
- 33 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-photon excitation in CaF<sub>2</sub> Eu<sup>2+</sup>. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 6, p. 229-231, 1961.
- 34 PARTHENOPOULOS, D. A.; RENTZEPIS, P. M. 3-dimensional optical storage memory. **Science**,v. 245, n. 4920, p. 843-845,1989.
- 35 KAWATA, S.; KAWATA, Y. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 5, p. 1777-1788, 2000.
- 36 FISHER, A. M. R.; MURPHREE, A. L.; GOMER, C. J. Clinical and preclinical photodynamic therapy. **Lasers in Surgery and Medicine**,v. 17, n. 1, p. 2-31, 1995.
- 37 SO, P. T. C. et al. Two-photon excitation fluorescence microscopy. **Annual Review of Biomedical Engineering**,v. 2, p. 399-429, 2000.
- 38 GU, M. Resolution in three-photon fluorescence scanning microscopy. **Optics Letters**,v. 21, n. 13, p. 988-990,1996.
- 39 MARUO, S.; KAWATA, S. Two-photon-absorbed near-infrared photopolymerization for three-dimensional microfabrication. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 7, n. 4, p. 411-415, 1998.

- 40 SUN, H. B. et al. Real three-dimensional microstructures fabricated by photopolymerization of resins through two-photon absorption. **Optics Letters**, v. 25, n. 15, p. 1110-1112, 2000.
- 41 BOYD, R. W. Nonlinear optics. 3rd ed. Burlington: Academic Press, 2008.
- 42 FOWLES, G. R. Introduction to modern optics. 2nd ed. New York: Dover Publications, 1989.
- 43 FRANKEN, P. A. et al. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118-119, 1961.
- 44 BASS, M. et al. Optical rectification. **Physical Review Letters**, v. 9, n. 11, p. 446-448, 1962.
- 45 FRANKEN, P. A.; WARD, J. F. Optical harmonics and nonlinear phenomena. **Reviews of Modern Physics**, v. 35, n. 1, p. 23-39, 1963.
- 46 MA, G. H. et al. Investigations of third-order nonlinear optical response of poly (p-phenylenevinylene) derivatives by femtosecond optical Kerr effect. **Physica B**,v. 305, n. 2, p. 147-154,2001.
- 47 HERNANDEZ, F. E. et al. Three- and four-photon absorption of a multiphoton absorbing fluorescent probe. **Applied Optics**, v. 43, n. 28, p. 5394-5398,2004.
- 48 JHA, P. C.; DAS, M.; RAMASESHA, S. Two-photon absorption cross sections of trans-stilbene, and 7,8-disubstituted stilbenes in different molecular conformations: a model exact study. **Journal of Physical Chemistry A,** v. 108, n. 30, p. 6279-6285, 2004.
- 49 DROBIZHEV, M. et al. Resonance enhancement of two-photon absorption in porphyrins. **Chemical Physics Letters**,v. 355, n. 1-2, p. 175-182, 2002.
- 50 BHAWALKAR, J. D.; HE, G. S.; PRASAD, P. N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. **Reports on Progress in Physics**,v. 59, n. 9, p. 1041-1070, 1996.
- 51 GOMES, V. T. R. P. Fabricação de microestruturas poliméricas opticamente ativas integradas com nanofibras de vidro. 2013. 108 p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2013
- 52 GAUSSIAN beam. Disponível em: < https://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian beam >. Acesso em: 15 jan. 2016.

- 53 XU, C. et al. Multiphoton fluorescence excitation: new spectral window for biological nonlinear microscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 93, n. 20, p. 10763-10768, 1996.
- 54 1P vs 2P fluorescence imaging. Disponível em:
- < http://microscopy.berkeley.edu/courses/tlm/2P/index.html >. Acesso em: 15 jan. 2016.
- 55 FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Ithaca: Cornel University Press, 1990.
- 56 KANEKO, K. et al. Submicron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 11, p. 2091-2093,2003.
- 57 MARUO, S.; NAKAMURA, O.; KAWATA, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. **Optics Letters**,v. 22, n. 2, p. 132-134,1997.
- 58 MARUO, S.; IKUTA, K.; KOROGI, H. Force-controllable, optically driven micromachines fabricated by single-step two-photon micro stereolithography. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 12, n. 5, p. 533-539, 2003.
- 59 OSTENDORF, A.; CHICHKOV, B. N. Two-photon polymerization: a new approach to micromachining. **Photonics Spectra**, v. 40, n. 10, p. 72-78, 2006.
- 60 OTUKA, A. J. G. Fabricação de microestruturas com múltiplas dopagens via fotopolimerização por absorção de dois fótons. 2012. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 61 CRUZ, C. H. B.; FRAGNITO, H. L. **Fenômenos ultrarápidos:** geração de pulsos laser ultracurtos e suas aplicações. Campinas: Instituto de Física de Campinas, 2000.
- 62 BACKUS, S. et al. High power ultrafast lasers. **Review of Scientific Instruments**, v. 69, n. 3, p. 1207-1223, 1998.
- 63 ZÍLIO, S. C. **Óptica moderna**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- 64 ZILIO, S. C. **Desenho e fabricação óptica**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2006.

- 65 MICROSCOPY U: The source for microscopy education. Disponível em: < http://microscopyu.com/articles/formulas/formulasfielddepth.html >. Acesso em: 15 jan. 2016.
- 66 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. 6072-6076,2004.
- 67 JOCKUSCH, S. et al. A steady-state and picosecond pump-probe investigation of the photophysics of an acyl and a bis(acyl)phosphine oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 47, p. 11495-11501, 1997.
- 68 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. 633-636,2008.
- 69 IKETAKI, Y.; WATANABE, T. Two-photon absorption in Rhodamine 6G occurring in concert with fluorescence depletion. **Applied Spectroscopy**,v. 64, n. 4, p. 396-400,2010.
- 70 XU, C.; WEBB, W. W. Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm. **Journal of the Optical Society of America B:** optical physics, v. 13, n. 3, p. 481-491, 1996.
- 71 FOREMAN, M. R.; SWAIM, J. D.; VOLLMER, F. Whispering gallery mode sensors. **Advances in Optics and Photonics**, v. 7, n. 3, p. 632-634, 2015.
- 72 LANE, S. et al. Whispering gallery mode structure and refractometric sensitivity of fluorescent capillary-type sensors. **Sensors and Actuators B:** chemical, v. 190,p. 752-759,2014.
- 73 YARIV, A. Universal relations for coupling of optical power between microresonators and dielectric waveguides. **Electronics Letters**, v. 36, n. 11, p. 999-999, 2000.
- 74 DESURVIRE, E. **Erbium-doped fiber amplifiers:** principles and applications. Hoboken: Wiley Interscience, 2002.
- 75 BIRKS, T. A.; LI, Y. W. The shape of fiber tapers. **Journal of Lightwave Technology**, v. 10, n. 4, p. 432-438, 1992.
- 76 LI, L. et al. High-performance microring resonators fabricated with multiphoton absorption polymerization. **Advanced Materials**, v. 20, n. 19, p. 3668-3671, 2008.