

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Trabalho de Conclusão de Curso

*“Estudo de nanopartículas metálicas por Transferência Induzida a Laser de Pulsos
Ultracurtos”*

Aluno: Luiz Eduardo Raphael da Rocha

Orientador: Prof. Dr. Cleber R. Mendonça

São Carlos

05 de Julho de 2020

Resumo

Este trabalho tem como objeto de estudo a transferência induzida a Laser (LIFT – sigla em inglês para *Laser Induced Forward Transfer*) de nanopartículas de prata para um substrato dielétrico. O LIFT é uma técnica de escrita a Laser, na qual uma grande variedade de materiais pode ser transferida de um doador para um receptor. Nesse trabalho, apresenta-se o estudo dos parâmetros experimentais, tais como energia do pulso laser e velocidade de varredura, que são responsáveis pela transferência do material em questão. Para verificar a composição do material no substrato receptor, foi feita uma análise espectroscópica, além da utilização de um microscópio eletrônico para confirmar a deposição localizada de nanopartículas de prata, indicando a possibilidade de aplicação da técnica para fotônica e eletrônica.

Palavras chave: Transferência induzida a laser de femtossegundo; Microfabricação; Nanopartículas de prata.

Sumário

1. Introdução	4
2. Aspectos Fundamentais	5
3. Metodologia	11
4. Resultados e Discussão	13
5. Conclusão	18
Referencias.....	20

1 Introdução

A deposição de materiais em escala micro/nanométrica é importante para diversas aplicações que vão desde a produção de dispositivos ópticos e fotônicos até microeletrônica (1), (3). Várias técnicas de deposição de materiais usando lasers pulsados vêm sendo desenvolvidas para a microfabricação de dispositivos, dentre as quais a escrita direta à Laser (DLW – sigla em inglês para *Direct Laser Writing*) tem recebido atenção especial. Isso se deve ao fato de que métodos de DLW permitem produzir microestruturas sem a necessidade de sistemas muito complexos e caros (salas limpas, pós-processamento, etc.), como a fotolitografia, por exemplo, não havendo a necessidade de utilização de máscaras, mantendo a técnica mais versátil. Além disso, normalmente a DLW traz outras vantagens, como boa resolução espacial, processamento rápido, controle dos parâmetros da deposição (tamanho e espessura) e manutenção das propriedades do material após a deposição.

A técnica de LIFT, assim como técnicas de DLW em geral, ganharam muita visibilidade ao longo dos últimos anos por conta da sua habilidade de depositar diferentes tipos de materiais como, por exemplo, metais (4), (5), polímeros (6), semicondutores (7), materiais em duas dimensões (8) e biomateriais (9), em diferentes tipos de substratos. Por conta da natureza não linear da interação da luz com a matéria (absorção multifotônica), o uso de pulsos ultracurtos acaba fazendo com que o LIFT tenha alta resolução espacial, e o material estudado mantenha suas características após a deposição, considerando que efeitos térmicos são minimizados, o que poderia danificar o material usado (10), (11). O LIFT consiste na irradiação do substrato doador, que contém o material a ser transferido ao substrato receptor, que é posicionado muito próximo, ou em contato, com doador. A técnica de LIFT é usada para diferentes tipos de materiais, como já mencionado, além de ser realizado em condição ambiente. Essas características fazem da técnica uma das mais versáteis de microfabricação já criadas até o momento.

Um dos métodos mais comuns para se obter nanopartículas é através da reação em solução aquosa, o qual foi observado primeiramente no início do século XX (12). Esta técnica consiste na redução de um metal nobre que resulta na formação de nanopartículas. Outro método já praticado envolve o aquecimento e resfriamento do material em questão em fornos cerâmicos (13). Porém, este é um processo longo e que demanda bastante energia, justamente pelo uso dos fornos. Por ter parâmetros que controlam o tamanho e o formato da deposição, a técnica de LIFT com femtossegundo é uma boa alternativa para produção de estruturas com nanopartículas metálicas.

Nanopartículas metálicas mostram diferenças nas propriedades físicas, químicas e biológicas se comparadas as suas estruturas macroscópicas, e isso se deve alta razão superfície-volume (14). Especificamente, a prata em nanopartícula (AgNPs) é conhecida por suas interessantes propriedades ópticas, elétricas e térmicas (15)-(18), e vem sendo usada em biossensores (19) e em compostos para aumentar a condutividade térmica e elétrica (20), (21). Além disso, o uso de AgNPs vem crescendo em aplicações em dispositivos biomédicos por apresentarem efeitos bactericidas fortes (22).

Neste trabalho, filmes finos de prata (Ag) depositados sobre substrato de vidro foram utilizados como material doador para o LIFT com pulsos de femtossegundos. Foi possível observar a transferência/produção de nanopartículas de Ag para o substrato receptor, a qual foi estudada em função da energia de pulso, velocidade de varredura e a abertura numérica da objetiva utilizada no LIFT. A partir desta caracterização do processo de transferência, exploramos a possibilidade do uso da técnica de LIFT para produzir estruturas tridimensionais metálicas, visando aplicações em dispositivos eletrônicos, ópticos e plasmônicos.

2 Aspectos fundamentais

Neste tópico, descreve-se alguns aspectos fundamentais relevantes para a realização e compreensão do trabalho apresentado.

2.1 Introdução à interação da luz com a matéria

Para representar de maneira simplificada a interação da luz com a matéria, o modelo de Drude-Lorentz é bastante adequado (23), (24). Nesse modelo, os átomos são representados com um núcleo fixo e um elétron preso a ele, figurativamente por uma mola, que o manteria em um movimento harmônico na presença de um campo eletromagnético. A descrição do movimento do elétron na presença do campo eletromagnético e de uma força dissipativa proporcional à velocidade é dada por

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

sendo m a massa do elétron, $\vec{r}(t)$ a sua posição e e a sua carga. Os primeiros dois termos da Eq. (1) representam as forças de Lorentz geradas pelo campo elétrico e magnético da radiação. O terceiro

termo corresponde à força dissipativa, sendo γ o coeficiente de amortecimento. O último termo corresponde a força restauradora entre núcleo e elétron, sendo ω_0 a frequência natural de oscilação.

Considerando que a velocidade dos elétrons muito inferior à velocidade da luz, o termo que carrega o campo magnético na Eq. (1) pode ser desprezado e, sendo o movimento do elétron unidimensional, a Eq. (1) é reescrita como:

$$m \frac{d^2x(t)}{dt^2} = -e\vec{E} - m\gamma \frac{dx(t)}{dt} - m\omega_0^2 x(t) \quad (2)$$

Considerando um campo elétrico oscilante complexo ($\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t}$), a solução da Eq. (2) é dada por:

$$\tilde{x}(t) = \tilde{x}_0 e^{-i\omega t} \quad (3)$$

com

$$\tilde{x}_0 = -\frac{e}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_0 \quad (4)$$

Nota-se, com isso, que o elétron oscila na mesma frequência do campo elétrico incidente. O momento dipolo é escrito como

$$\tilde{p}(t) = -e\tilde{x}(t) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} E_0 e^{-i\omega t} \quad (5)$$

e, portanto, a polarização é dada por

$$\tilde{P}(t) = N\tilde{p}(t) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \vec{E} \quad (6)$$

sendo N a quantidade de dipolos por unidade de volume.

De acordo com a Eq. (6), a susceptibilidade elétrica do meio é dada pela quantidade complexa

$$\chi = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (7)$$

Considerando que a resposta do meio ao campo elétrico aplicado acontece instantaneamente, a polarização do meio é linear e expressa-se por

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi \tilde{E}(t) \quad (8)$$

Sendo n o índice de refração real do meio e κ um parâmetro proporcional ao coeficiente de absorção do meio, o índice de refração complexo é expresso da seguinte forma:

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \chi} = n + i\kappa \quad (9)$$

A partir das Eqs. (7) e (9) temos que

$$n(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (10)$$

e

$$\kappa(\omega) = \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (11)$$

Pelas Eqs. (10) e (11) percebe-se que, no regime da óptica linear, o coeficiente de absorção e o índice de refração do meio não depende da amplitude do campo eletromagnético que ali incide.

Quando a luz passa por um material, o campo eletromagnético gera uma polarização nos elétrons do meio. Para fontes de luz comuns, o campo incidente é muito pequeno comparado ao campo que liga os elétrons aos seus núcleos. Desta forma, o campo incidente não é nada mais do que uma pequena perturbação no meio. Em consequência, tem-se uma polarização proporcional à luz incidente. Quando se trata de campos eletromagnéticos de alta intensidade (da ordem de 10^8 V/cm), as propriedades ópticas de um material são alteradas e, nesse caso, tem-se o regime da óptica não-linear (25). O campo da luz incidente deve ser da ordem do campo elétrico interatômico. Nesse regime, a polarização e o campo não têm mais uma relação linear.

Em um meio isotrópico, a relação entre a polarização e o campo é dada por uma expansão:

$$\tilde{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)}\tilde{E} + \chi^{(2)}\tilde{E}^2 + \chi^{(3)}\tilde{E}^3 + \dots) \quad (12)$$

sendo $\chi^{(1)}$ e $\chi^{(3)}$ as susceptibilidades ópticas não-lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. Para meios centrossimétricos (que possuem simetria de inversão $-U(x) = U(-x)$), os termos $\chi^{(2)}$, $\chi^{(4)}$, $\chi^{(6)}$ e assim por diante, são nulos. Com isso, a Eq. (12) se reduz à:

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0[\chi^{(1)}\tilde{E}(t) + \chi^{(3)}\tilde{E}^3(t) + \dots] \cong \epsilon_0[\chi^{(1)} + \chi^{(3)}\tilde{E}^2]\tilde{E}(t) = \epsilon_0\chi_{ef}\tilde{E}(t) \quad (13)$$

Assim, o índice de refração do meio é dado por:

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \chi_{ef}} = \sqrt{1 + (\chi^{(1)} + \chi^{(3)}I)} \quad (14)$$

sendo I a intensidade do campo eletromagnético. Expandindo a Eq. (14) em série de Taylor, o índice de refração do meio se torna:

$$\tilde{n} \approx 1 + \frac{1}{2}(\chi^{(1)} + \chi^{(3)}I) = n + i\kappa \quad (15)$$

O índice de refração do meio é dado pela parte real da Eq. (15), de forma que:

$$n = 1 + \frac{1}{2}Re[\chi^{(1)}] + \frac{1}{2}Re[\chi^{(3)}]I = n_0 + n_2I \quad (16)$$

e

$$\kappa = \frac{1}{2}Im[\chi^{(1)}] + \frac{1}{2}Im[\chi^{(3)}] \quad (17)$$

sendo n_0 o índice de refração linear e n_2 o não-linear. Já κ é proporcional ao coeficiente de absorção do meio. Sendo α_0 e β os coeficientes de absorção linear e não-linear, respectivamente, tem-se que:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (18)$$

O coeficiente β , que é relacionado à $\chi^{(3)}$, é o coeficiente da absorção de dois fótons, fenômeno que ocorre quando um átomo ou molécula é excitado por absorção simultânea de dois fótons. A absorção de dois fótons foi prevista por Maria Göppert-Mayer em sua tese de doutorado no ano de 1931 (26), e observado por Kaiser *et al* em 1961 (27), com o advento do laser. A soma da energia dos dois fótons absorvidos deve ser igual à diferença de energia dos níveis que ocorre a transição.

3.1 Geração de pulsos laser ultracurtos

Lasers de pulsos ultracurtos são de extrema importância em várias áreas da Óptica e Fotônica modernas devidos a sua alta potência de pico e curtas durações temporais, que podem ser explorados tanto em espectroscopia óptica quanto em aplicações. Para a geração de pulsos ultracurtos utiliza-se o método de travamento de modos (28), ou *mode-locking* em inglês. Basicamente, o *mode-locking* consiste em induzir uma relação de fase fixa entre os modos longitudinais da cavidade ressonante do laser. A interferência construtiva desses modos gera um trem de pulsos que se desloca pela cavidade. Conforme o número de pulsos que interferem construtivamente aumenta, o tempo do pulso se estreita. Quanto mais larga a banda de ganho do meio ativo de um laser, mais modos interferem, fazendo com que a duração do pulso seja muito curta (no caso do laser de Ti:safira, por exemplo, pode-se alcançar duração da ordem de 20 fs).

Para lasers de Ti:safira, como o que será utilizado neste trabalho, o travamento de modos ocorre em consequência do efeito *Kerr-Lens* no cristal do meio ativo. O efeito Kerr é a dependência do índice de refração com a intensidade do pulso incidente, como mostrado anteriormente, dado por (29):

$$n = n_0 + n_2 I \quad (19)$$

sendo n_0 e n_2 os índices de refração linear e não linear do material, respectivamente.

Quando um feixe laser com perfil transversal de intensidade Gaussiano passa pelo material, o índice de refração muda ao longo do seu perfil devido ao efeito Kerr. O índice de refração sentido pelo feixe é maior no centro do cristal do que nas bordas, considerando o índice de refração não linear positivo (caso fosse negativo aconteceria o oposto, ou seja, o índice de refração seria menor no centro do que nas beiradas). Dessa maneira, o cristal do meio ativo induz um efeito de autofocalização (30), o qual introduz perdas no regime CW (*continuous wave* - modo contínuo),

favorecendo a operação do laser no regime de *mode-locking* (pulsado). O *mode-locking* geralmente é desencadeado a partir de uma perturbação introduzida na cavidade, gerando um pulso que inicializa a autofocalização. O laser passa a introduzir as perdas no modo CW e, após um período de tempo, o regime de modos pulsados se estabelece.

2.2 Laser Induced Forward Transfer (LIFT)

A técnica de LIFT corresponde a transferência direta induzida pelo laser de um material depositado em um substrato para outro. O substrato que contém o material a ser depositado é chamado de doador, enquanto o que recebe o material é denominado receptor. O material pode ser depositado no padrão desejado, variando a posição relativa entre o doador ou do receptor. A técnica LIFT pode ser aplicada para qualquer tipo de material e condição sendo, portanto, uma das mais versáteis técnicas de microfabricação.

O primeiro artigo sobre a técnica de LIFT foi escrito por Bohandy (31), que conseguiu transferir padrões de Cobre para um receptor e, a partir disso, a técnica se tem desenvolvido muito. Quando o laser atinge o doador, o material absorve energia do feixe de luz, sendo ejetado em direção ao substrato receptor. A translação do receptor em uma base móvel, com movimentação controlado por computador, permite a fabricação de padrões complexos de alta resolução. Diferentes tipos de laser têm sido empregados na técnica de LIFT, mas predominantemente são utilizados laser com pulsos de nano e picossegundos (13), (32).

A utilização de pulsos laser de femtossegundos em LIFT é bem menos explorada, provavelmente devido a complexidade destes sistemas laser, embora tenha vantagens em relação ao LIFT com pulsos de nanossegundos (33) como, por exemplo, a maior resolução espacial, devido a interação não linear da luz com a matéria, bem como o menor degradação térmica do material (34)-(38). Em geral, o LIFT com pulsos laser de femtossegundo precisa de camadas finas de materiais doadores, normalmente preparadas por evaporação. A técnica possibilita a deposição de uma gama bem variada de metais (6), (7). Durante a transferência, o material muda sua estrutura como resultado da interação entre a radiação e a matéria, o qual é fundido e resolidificado ao entrar em contato com o substrato receptor. Por conta disso, os pequenos volumes de material transferido formam interfaces entre si, o que pode danificar a característica condutora da deposição.

3 Metodologia

Neste trabalho, a técnica de LIFT usa um laser de Ti:safira, centrado em 800 nm, operando em regime *mode-locking*, entregando pulsos com ~ 80 fs em uma taxa de repetição de 5 MHz. Na montagem experimental, o feixe do laser de Ti:safira é direcionado até o sistema de LIFT por um conjunto de espelhos, passando por um polarizador e uma lâmina de onda responsáveis pelo controle da energia do pulso que incidirá na amostra (doador). O feixe é focalizado na interface doador-receptor com uma objetiva, fazendo com que ocorra a deposição do material no receptor. O material doador é colocado em contato com o receptor, e ambos são posicionados em uma plataforma que translada nas direções x-y-z com velocidade constante escolhida pelo operador ($10, 50, 100 \mu\text{m/s}$). Alinhada com a objetiva há uma câmera, que conectada com o computador permite monitorar a deposição do material e o movimento da plataforma. A Fig. 1 ilustra o aparato utilizado para o experimento.

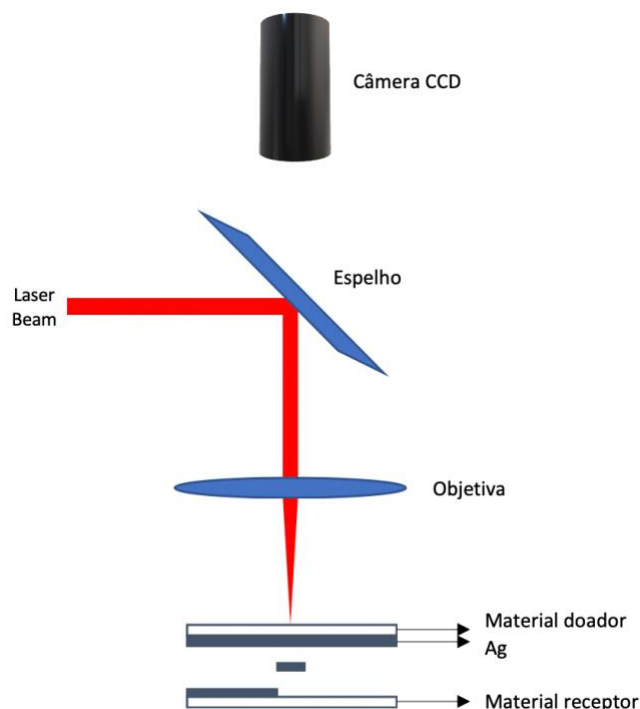


Figura 1 – Ilustração do Setup experimental.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os experimentos de LIFT foram divididos em três etapas, baseadas em cada uma das objetivas utilizadas, na seguinte ordem: 0,65 NA, 0,40 NA e 0,15 NA. Nas três etapas, a velocidade de translação foi variada entre 10, 50 e 100 $\mu\text{m/s}$. Em razão das objetivas diferentes, a potência utilizada em cada deposição varia de acordo. Quanto menor a abertura numérica da objetiva, maior deve ser a potência utilizada para que o material comece a transferir. Para a objetiva de 0,65 NA, as potências predeterminadas são: 70, 90, 110, 130, 150 e 200 mW. Para a objetiva de 0,40 NA as potências são: 90, 110, 130, 150, 170 e 200 mW. Por fim, para a objetiva de 0,15 NA utilizamos as potências de 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mW. Todas essas combinações de objetivas e potências são estudadas para as três velocidades já evidenciadas.

As lâminas com filme de Ag foram preparadas por evaporação em placas de vidro. Esse processo disponibiliza filmes de Ag com espessura de 500 nm. O material receptor (lâminas de vidro) é preparado utilizando um tratamento de NaOH (0,1 M) e limpeza ultrassônica, para que o contato entre o material doador e receptor aconteça da melhor maneira possível. Para a análise do material transferido para o substrato receptor, foi usada a técnica de espectroscopia por absorção UV-vis com um espectrômetro Shimadzu UV-1800®. Também foram utilizados um microscópio óptico (Zeiss LSM 700) e um microscópio eletrônico de varredura (FEI's Inspect F50). Para confirmar que no material receptor havia nanopartículas de Ag, foi feita a espectroscopia de Raio-X (EDX).

A partir da caracterização do LIFT de nanopartículas de Ag com os diferentes parâmetros, determina-se a melhor condição de deposição. Esta condição é utilizada para produzir estruturas 3D de nanopartículas de Ag via LIFT, num processo camada a camada. O procedimento experimental para tal objetivo consiste em realizar, para cada camada, deposições com linhas bem próximas umas das outras, com intenção de produzir uma deposição o mais homogênea possível. Para a produção da próxima camada, depositada sobre a anterior, deve-se trocar a posição do filme doador, já que o metal naquela região foi transferido. Para facilitar a visualização das estruturas 3D produzidas, neste trabalho em cada camada se depositou um padrão quadrado, sendo que nas camadas superiores os quadrados tinham dimensões menores, formando uma estrutura do tipo piramidal. Para verificar a deposição e estudar a estrutura formada, foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica (AFM).

4 Resultados e Discussão

O LIFT com pulsos de femtossegundo foi realizada com diferentes objetivas (0,65 NA - 40×, 0,40 NA - 20× e 0,15 NA - 10×), as quais focalizam o feixe incidente na amostra, com distintas velocidades de translação (10, 50 e 100 $\mu\text{m}/\text{s}$). Para cada objetiva, a energia de pulso é selecionada a fim de transferir o material ao substrato receptor. Grupos de linhas de 500 μm separadas por 40 μm foram depositadas nessas condições. Essas linhas foram analisadas por um microscópio óptico para que fosse determinada a influência da energia do pulso e velocidade de translação. Com isso, também podem ser determinados os parâmetros que melhor transferem o material, assim como a energia de *threshold*.

Para a objetiva de 0,65 NA, foram realizadas as deposições para as potências 70, 90, 110, 130, 150 e 200 mW (14, 18, 22, 26, 30, 40 nJ, respectivamente), com as velocidades de translação de 10, 50 e 100 $\mu\text{m}/\text{s}$. A energia do pulso é calculada a partir da potência utilizada, dividindo-a pela taxa de repetição do laser, que no caso é 5 MHz.

Para a objetiva de 0,40 NA com velocidade de 10 $\mu\text{m}/\text{s}$, foram realizadas as deposições para as potências 90, 110, 130, 150, 170, 200 mW (18, 22, 26, 30, 34, 40 nJ, respectivamente). Com velocidade de 50 $\mu\text{m}/\text{s}$, as potências 110, 130, 150, 170, 200 e 215 mW (22, 26, 30, 34, 40, 43 nJ, respectivamente). Usando a velocidade de 100 $\mu\text{m}/\text{s}$ combinada com a objetiva de 0,40 NA não houve deposição de material no substrato receptor. O mesmo ocorreu para as tentativas de deposição com a objetiva de 0,15 NA.

As larguras das linhas para cada deposição foram determinadas através de microscopia óptica. As Figs. 2 e 3 apresentam imagens de microscopia óptica para algumas das deposições realizadas neste trabalho. Na Fig. 2, apresenta-se as imagens capturadas para a objetiva de 0,65 NA, enquanto na Fig. 3, imagens capturadas para a objetiva de 0,40 NA. Para a objetiva de 0,65 NA e a potência do pulso variando de 70 à 200 mW, com velocidade de varredura de 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ a largura de linha variou de 20,26 à 27,10 μm , com velocidade de varredura de 50 $\mu\text{m}/\text{s}$, de 22,57 à 30,13 μm e com velocidade de 100 $\mu\text{m}/\text{s}$, de 22,66 à 31,28 μm . Para a objetiva de 0,40 NA, com velocidade de varredura de 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ e potência de pulso variando entre 90 e 200 mW, a largura de linha variou de 22,00 à 27,20 μm e com velocidade de 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ e potência de 110 à 215 mW, a largura variou de 21,10 à 28,00 μm . No caso da objetiva de 0,40 NA, não houve deposição relevante para as potências mais baixas.

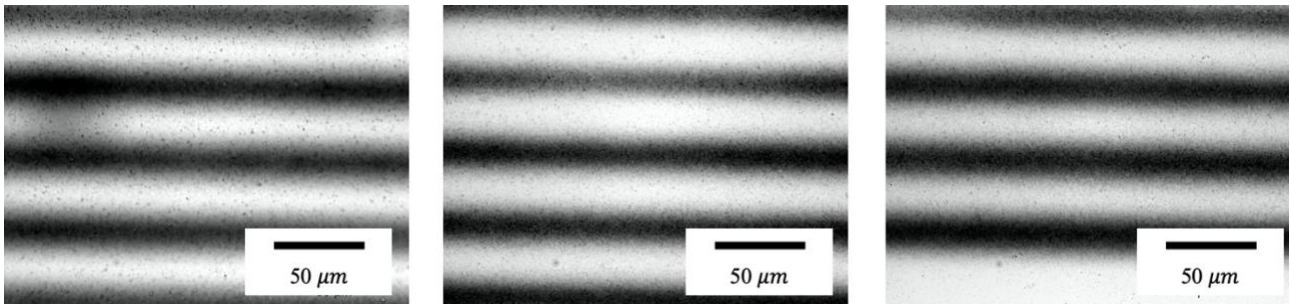


Figura 2 - Imagem de microscópio óptico da deposição com a objetiva de 0,65 NA, com as seguintes condições, da esquerda para a direita: 10 $\mu\text{m/s}$ e 200 mW; 50 $\mu\text{m/s}$ e 150 mW; 100 $\mu\text{m/s}$ e 150 mW.

Fonte: Elaborada pelo autor.

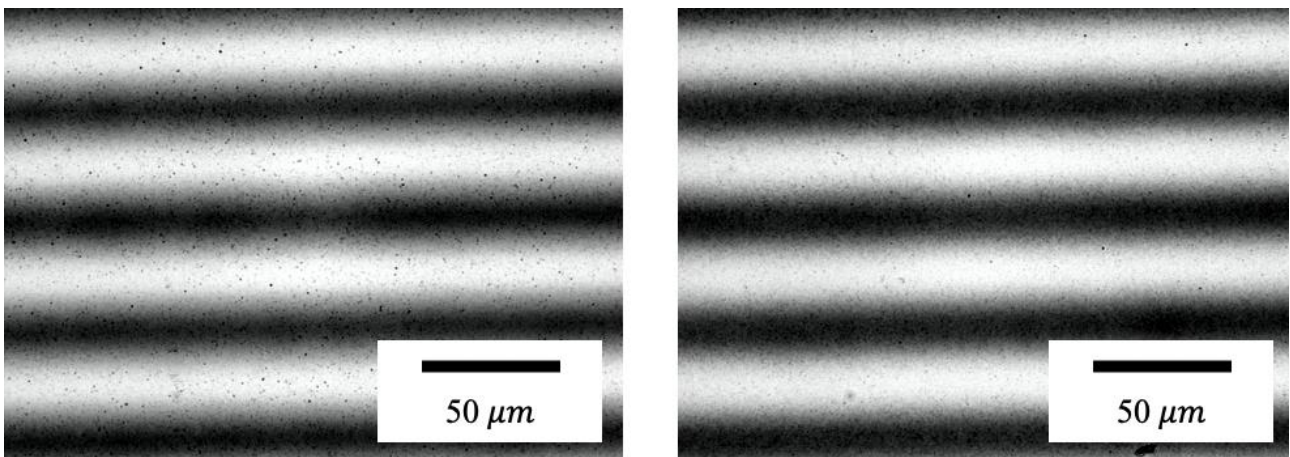


Figura 3 - Imagem de microscópio óptico da deposição com objetiva de 0,40 NA, com as seguintes condições, da esquerda para a direita: 10 $\mu\text{m/s}$ e 200 mW; 50 $\mu\text{m/s}$ e 200 mW.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir de imagens como as apresentadas nas Figs. 2 e 3, e com o auxílio de um programa de análise de imagem, foram determinadas as larguras das linhas (D) para cada condição de deposição. Utilizando o método de Liu (39), calculou-se a energia de *threshold*, que é a energia mínima para que aconteça transferência de material para o substrato receptor, a partir da relação

$$D^2 = \left(\frac{w_0^2}{2}\right) \log\left(\frac{E}{E_{th}}\right) \quad (20)$$

sendo w_0 o raio do feixe, D a largura de linha da deposição, E a energia do pulso e E_{th} a energia de *threshold*. A energia de *threshold* é calculada através dos gráficos apresentados na Fig. 4, obtendo-se com a objetiva de 0,40 NA as energias 11,5 nJ e 18,6 nJ, para as velocidades de 10 e 50 $\mu\text{m/s}$,

respectivamente. Para a objetiva de 0,65 NA, as energias calculadas são 3,13 nJ, 3,84 nJ e 8,09 nJ, para as velocidades de 10, 50 e 100 $\mu\text{m}/\text{s}$, respectivamente.

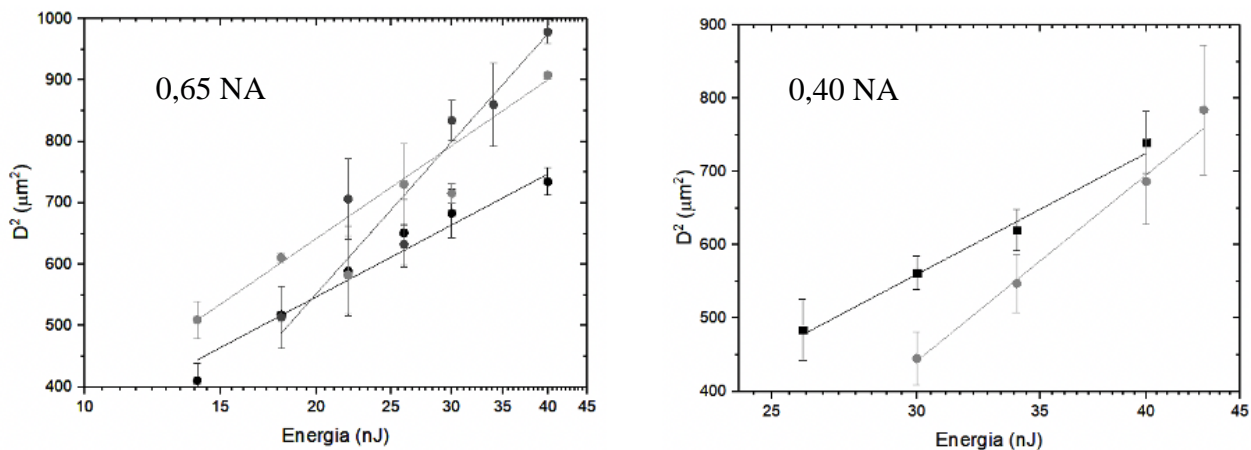


Figura 4 – Gráficos semilog de largura de linha por energia de pulso, utilizando a Eq. (20) Os pontos em preto são referentes às deposições com velocidade de varredura de 10 $\mu\text{m}/\text{s}$, os pontos em cinza escuro às deposições com velocidade de 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ e os pontos em cinza claro às deposições com velocidade de 100 $\mu\text{m}/\text{s}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As propriedades ópticas do material transferido foram estudadas a partir de espectroscopia de absorção por UV-Vis em uma área de deposição de 4 mm^2 . Na Fig. 5 mostra-se a banda de absorção do material depositada, centrada em 410 nm, característica de nanopartículas de Ag (40). Este resultado corresponde a uma deposição realizada com 150 mW, velocidade de 10 $\mu\text{m}/\text{s}$ e objetiva de 0,40 NA. O comprimento de onda do máximo de absorção pode ser utilizado para estimar o tamanho das nanopartículas. Comparando com resultados já reportados na comunidade científica (41), as partículas da deposição têm um tamanho entre 35 – 50 nm, intervalo esse que está em acordo com a imagem de microscopia eletrônica de varredura, mostrada na inserção da Fig. 5.

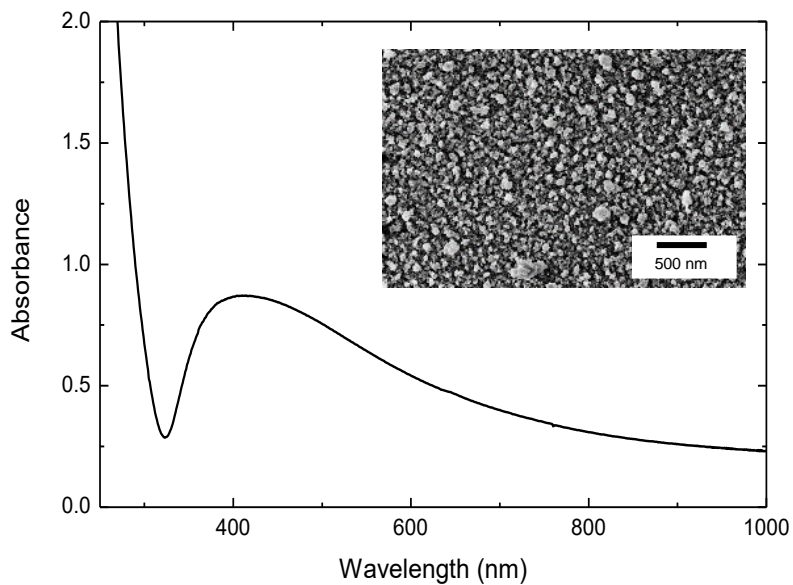


Figura 5 - Espectro de absorção por UV-Vis da deposição. A inserção no gráfico representa o MEV da deposição com energia de pulso de 40 nJ.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A espectroscopia de energia dispersiva por Raio-X (EDX), representada na Fig. 6a, mapeou a deposição das AgNPs. O mapeamento indica uma distribuição uniforme do material na linha do laser, o que é esperado com o uso da técnica fs-LIFT. O MEV das nanopartículas microfabricadas for fs-LIFT, na Fig. 6b, mostra-se uma deposição controlada e reprodutível de AgNPs, além da resolução da técnica de microfabricação.

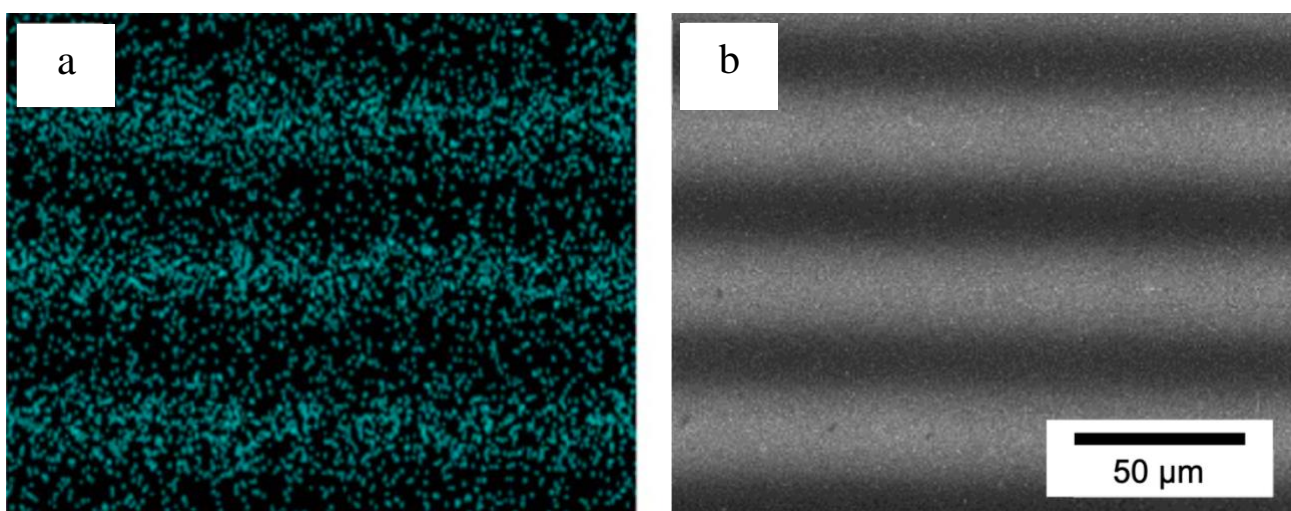


Figura 6 - a) mapeamento da deposição por espectroscopia EDX e b) MEV das linhas de deposição por fs-LIFT.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos dados obtidos da caracterização da deposição de AgNPs via LIFT, em função da objetiva, potência e velocidade de varredura, determinamos que a melhor condição para o processo foi alcançada com o uso da objetiva de 0,40 NA, velocidade de 50 $\mu\text{m/s}$ e potência acima de 170 mW. Esses parâmetros foram então utilizados para a realização da produção de estruturas tridimensionais. Visando produzir uma estrutura 3D do tipo piramidal, como prova de princípio, conforme mencionado na seção experimental, para cada camada foi realizada a deposição de um retângulo, sendo que o quadrado de camadas superiores tinha dimensão inferior à do quadrado da camada imediatamente inferior. A distância das linhas de deposição para cada camada foi selecionada em 1 μm , com a intenção de preencher o maior espaço possível, produzindo uma deposição homogênea. Cada quadrado é estruturado com os seguintes comprimentos: 200, 120 e 60 μm .

Na Fig. 7a, apresenta-se uma imagem de microscopia óptica da estrutura 3D produzida via LIFT. Pode-se observar, inicialmente, que utilizando uma separação entre linhas de 1 μm a deposição de cada camada ficou relativamente homogênea. Com isso, é possível observar a construção da estrutura 3D, ou seja, observa-se externamente (cinza mais claro) a camada mais inferior, enquanto as camadas superiores aparecem em coloração mais escura, ao centro. Na Fig. 7b é apresentada uma micrografia de força atômica, com objetivo de traçar o perfil da deposição e observar a distribuição das AgNPs. As estruturas amareladas na imagem são as nanopartículas de prata depositadas. A linha em branco nessa figura corresponde ao perfil da micrografia de força atômica, em que se pode observar três patamares distintos, correspondentes às diferentes camadas de deposição, evidenciando a formação de uma estrutura tridimensional. A linha azul pontilhada na Fig. 7b foi inserida apenas como um guia para os olhos.

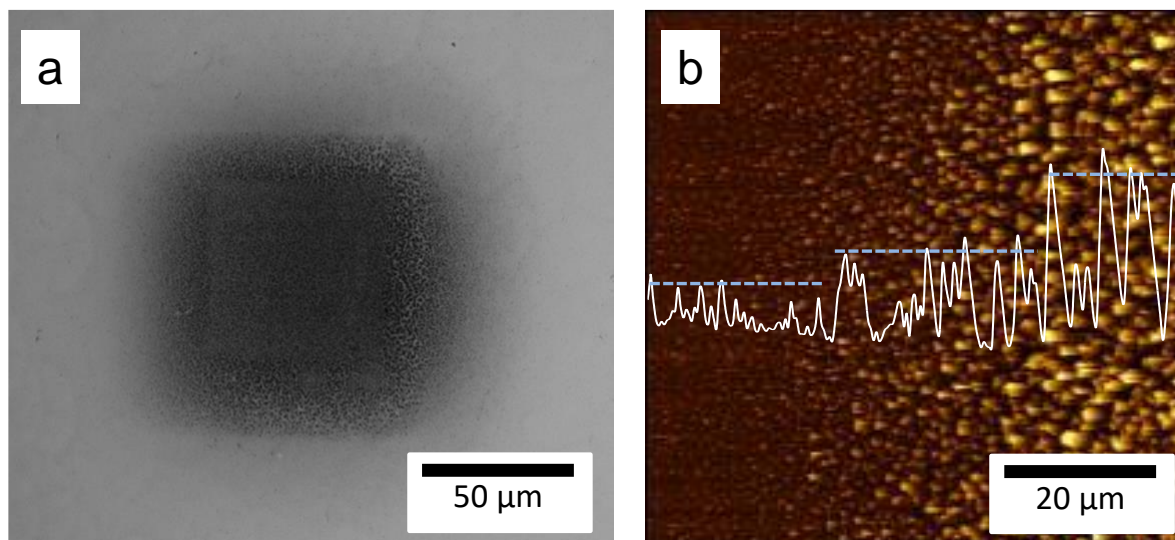


Figura 7 – a) Imagem de microscópio óptico da estrutura tridimensional, fabricada com a objetiva de 0,40 NA, potência 230 mW e 50 $\mu\text{m/s}$, com lados de 200, 120 e 60 μm . b) Micrografia de AFM e perfil (linha branca) de deposição da estrutura 3D. A linha azul pontilhada foi colocada apenas como guia para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5 Conclusão

A deposição de nanopartículas de prata utilizando pulsos laser ultracurtos foi demonstrada com sucesso neste trabalho. A técnica de *Laser Induced Forward Transfer* com laser de femtossegundo (fs-LIFT) se mostra uma boa alternativa para o estudo de materiais em nanopartícula. As AgNPs foram depositadas e analisadas por um microscópio óptico, permitindo a determinação das energias de *threshold*, sendo 11,5 nJ e 18,6 nJ para a objetiva de 0,40 NA com velocidades de 10 e 50 $\mu\text{m/s}$, respectivamente, e 3,13 nJ, 3,84 nJ e 8,09 nJ para a objetiva de 0,65 NA com velocidades de 10, 50 e 100 $\mu\text{m/s}$, respectivamente. Com a realização de espectroscopia de absorção UV-Vis e de Raio-X foi confirmada a composição e formação de nanopartículas de prata no substrato receptor. Finalmente, a partir da determinação dos melhores parâmetros para o LIFT das AgNPs, demonstramos a viabilidade da produção de estruturas 3D, através da deposição de camadas subsequentes via LIFT e análise por AFM. Tais estruturas podem ter aplicações interessantes em dispositivos ópticos, fotônicos e microeletrônica (1)-(3).

Referências

- 1 BUSCH, K.; SOUKOULIS, C. M. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications. *Nature Materials*, v. 3, n. 7, p. 444–447, 2004.
- 2 CHIA, H. N.; WU, B. M. Recent advances in 3D printing of biomaterials. *Journal Biological Engineering*, v. 9, n. 1, p. 1–14, 2015.
- 3 BARRON, J. A. *et al.* Biological laser printing: a novel technique for creating heterogeneous 3-dimensional cell patterns, *Biomeical. Microdevices*, v.. 6, n. 2, p. 139–147, 2004.
- 4 ESROM, H. *et al.* New approach of a laser-induced forward transfer for deposition of patterned thin metal films. *Applied Surface Science.*, v.. 86, n. 1–4, p. 202–207, 1995.
- 5 KUZNETSOV, A. I. *et al.* Laser-induced jet formation and droplet ejection from thin metal films. *Applied Physics A*, v.l. 106, n. 3, p. 479–487, 2012.
- 6 DELAPORTE, P. *et al.* Applications of laser printing for organic electronics. *Laser Applied Microelectronics Optoelectronicx Manufacturing*, v. 8607, p. 86070Z, 2013.
- 7 RAPP, C. *et al.* Improvement in semiconductor laser printing using a sacrificial protecting layer for organic thin-film transistors fabrication, *Applied Surface Science*, v.. 257, n. 12, p. 5245–5249, 2001.
- 8 LI, G *et al.* 3D printed graphene/nickel electrodes for high areal capacitance electrochemical storage. *Journal Materials Chem.istry A*, .v.7, n.. 8, p. 4055–4062, 2019.
- 9 FERNANDEZ-PRADAS, J. M. *et al.* Laser-induced forward transfer of biomolecules. *Thin Solid Films*, v.. 453–454, p. 27–30, 2004.
- 10 SANZ, M. *et al.* Femtosecond laser deposition of TiO₂ by laser induced forward transfe. *Thin Solid Films*, v. 518, n. 19, p. 5525–5529, 2010.
- 11 ARNOLD, C.; SERRA, P.; PIQUE, A. Laser direct-written techniques for printing of complex materials. *MRS Bulletin*, v.32, n.1, p.23-31,2007.doi:10.1557/mrs.2007.11.
- 12 EVANOFF, D. D.; CHUMANOV, G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *ChemPhysChem*, v. 6, n.7, p. 1221–1231, 2005.
- 13 HUNG, J. H. *et al.* Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area. *Journal Aerosol Science.*, v.. 37, n. 12, p. 1662–1670, 2006.
- 14 XIA, Y. N.; SUN, Y. G. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, v. 298, n. 5601, p. 2176–2179, 2002.
- 15 MAHMUDI, L. *et al.* Optical properties of silver nanoparticles for surface plasmon resonance (SPR)-based biosensor applications. *Journal Modern Physics.*, v.6, n. 08, p. 1071–1076, 2015.
- 16 TALEB, A.; PETIT, C.; PILENI, M. P. Optical properties of self-assembled 2d and 3d superlattices of silver nanoparticles. *Journal Physical Cheistry. B*, v. 102, n. 12, p. 2214–2220, 2002.
- 17 CHEN, D.; QIA, X.; CHEN, J. Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications. *Journal Materials Science*, v.. 44, n. 4, p. 1076–1081, 2009.
- 18 ABDUL, M. *et al.* Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films. *Nanoscale Research Letters*, v. 6, n. 1, p. 434, 2011.
- 19 LUO, X. *et al.* Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. *Electroanalysis*, v. 18, n. 4, p. 319–326, 2006.

- 20 LI, Y.; MOON, K. S.; WONG, C. P. Monolayer-protected silver nano-particle-based anisotropic conductive adhesives: Enhancement of electrical and thermal properties. *Journal Electronics Materials*, v. 34, n. 12, p. 1573–1578, 2005.
- 21 KUILA, B. K.; GARAI, A.; NANDI, A. K. Synthesis, optical, and electrical characterization of organically soluble silver nanoparticles and their poly(3-hexylthiophene) nanocomposites: *Chemical Materials*, v. 19, n. 22, p. 5443–5452, 2007.
- 22 MORONES, J. R. *et al.* The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 2005.
- 23 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Orlando: Saunders College, 1976. ISBN 9780030493461.
- 24 NAPOLITANO, R. *O modelo harmônico de Drude-Lorentz*. Disponível em: <http://nerdyard.com/o-modelo-harmonico-de-drude-lorentz/>. Acesso em: 23 de abril de 2020.
- 25 CRUZ, C. H. B.; FRAGNITO, H. L. *Fenômenos ultrarápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e suas aplicações*. Campinas: Instituto de Física de Campinas, 2000.
- 26 GOEPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. *Annalen Der Physik*, v. 18, n. 7-8, p. 466-479, 2009. ISSN 0003-3804.
- 27 KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. 2-Photon excitation in $\text{CaF}_2 - \text{Eu}^{2+}$. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 6, p. 229-231, 1961. ISSN 0031-9007.
- 28 BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. San Diego: Academic press, 1992. ISBN 121216802.
- 29 BACKUS, S. *et al.* High-power ultrafast lasers. *Review of Scientific Instruments*, v. 69, n. 3, p. 1207-1223, 1998.
- 30 ZÍLIO, S. C. *Óptica moderna*. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- 31 BOHANDY, J.; KIM, B.; ADRIAN, F. J. Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser. *Journal Applied Physics*, v. 60, p. 1538-9, 1986.
- 32 PIQUE, Albert *et al.* Hydrostatic optimization of inkjet-printed films/Langmuir. *Journal Physics . D: applied physics*, v. 49, n. 22, p. 223001, 2016.
- 33 TOLBERT, W. A., *et al.* Laser ablation transfer imaging using picosecond of pulses. *Journal Imaging Science Technology*, v. 37, n. 5, p. 485-9, 1993.
- 34 TAN, B.; VENKATAKRISHNAN, K.; TOK, K. G. Selective surface texturing using femtosecond pulsed laser induced forward transfer. *Applied Surface Science*, v. 207, p. 365–71, 2003.
- 35 YANG, L., *et al.* Microdroplet deposition of copper film by femtosecond laser induced forward transfer. *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 161110, 2006.
- 36 ALLONCLE, A. P., *et al.* Laser-induced forward transfer of 40nm chromium film using ultrashort laser pulses *SPIE Proceedings*, v. 6263, p. 62630R, 2006.
- 37 BANKS, D. P., *et al.* Nanodroplets deposited in microarrays by femtosecond Ti: *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 193107, 2006.
- 38 BERA, A. J., *et al.* Optimization study of the femtosecond laser-induced forward transfer. *Applied Optics*, v. 46, n. 21, p. 4650–9, 2007.

- 39 LIU, J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters*, v. 7, n. 5, p. 196–198, 1982.
- 40 KIM, J. S. *et al.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine*, v. 3, n. 1, p. 95–101, 2007.
- 41 KAMAT, P. V.; FLUMIANI, M.; HARTLAND, G. V. Picosecond dynamics of silver nanoclusters. *Journal Physical Chemistry B*, v.102, n.17, p.323-28,1998.