

NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS

Nanotecnologia aplicada a polímeros

© 2022 Rafaela Cristina Sanfelice, Adriana Pavinatto e Daniel Souza Corrêa.

Editora Edgard Blücher Ltda.

Publisher Edgard Blücher

Editor Eduardo Blücher

Coordenação editorial Jonas Eliakim

Produção editorial Aline Fernandes

Diagramação Joyce Rosa

Revisão de texto Samira Panini

Capa Laércio Flenic

Imagem da capa iStockphoto

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 – São Paulo – SP – Brasil

Tel.: 55 11 3078-5366

contato@blucher.com.br

www.blucher.com.br

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios sem autorização escrita da editora.

Todos os direitos reservados pela Editora
Edgard Blücher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)

Angélica Ilacqua – CRB-8/7057

Nanotecnologia aplicada a polímeros / organizado por Rafaela Cristina Sanfelice, Adriana Pavinatto, Daniel Souza Corrêa. - São Paulo: Blucher, 2022.

614 p.

Bibliografia

ISBN 978-65-5550-251-0 (impresso)

ISBN 978-65-5550-252-7 (eletrônico)

1. Nanotecnologia 2. Materiais nanoestruturados I. Sanfelice, Rafaela Cristina II. Pavinatto, Adriana III. Corrêa, Daniel Souza

22-1820

CDD 620.5

Índices para catálogo sistemático:

1. Nanotecnologia

CAPÍTULO 13

PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM LASER DE PULSOS ULTRACURTOS

Cleber Renato Mendonça,¹ Gustavo Foresto Brito de Almeida,² Sabrina Nicoleti
Carvalho dos Santos,¹ Kelly Tasso de Paula,¹ Nathália Beretta Tomazio,³ Adriano José
Galvani Otuka,¹ Leonardo de Boni¹

13.1 INTRODUÇÃO

O processamento de materiais com laser de pulsos ultracurtos tem despertado enorme atenção devido à sua alta precisão e resolução na produção de estruturas tridimensionais microscópicas que podem ser volumetricamente confinadas, causando ainda danos colaterais pouco significativos.^{1,2} Tais métodos vêm se tornando bastante difundidos graças ao aumento da disponibilidade de sistemas laser de pulsos ultracurtos, os quais oferecem ainda enorme gama de parâmetros para o controle do processamento, como alteração a duração de pulso, distintos comprimentos de ondas, controle na taxa de repetição do laser e distintas faixas de energia de pulso.¹ Assim,

1 Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP

2 Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG

3 Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP

pulsos ultracurtos vêm sendo amplamente utilizados no processamento avançado de materiais, visando diversas aplicações tecnológicas.¹⁻⁸ Basicamente, no processamento de materiais a laser, um feixe laser é focalizado de forma a se produzir altas intensidades luminosas. Particularmente, quando pulsos laser ultracurtos são utilizados, as intensidades são altas o bastante para que ocorram interações não lineares da luz com a matéria⁹, que levam a alterações no material alvo. A natureza não linear da excitação confina espacialmente a mudança induzida no material ao volume focal. Este confinamento espacial, combinado com varredura do feixe laser ou a movimentação da amostra, torna possível a fabricação de microestruturas geometricamente complexas, permitindo, por exemplo, a produção desde guias de ondas em materiais especiais, até estruturas tridimensionais complexas^{1,2,10}.

No que se refere ao processamento de materiais com pulsos ultracurtos, diferentes metodologias podem ser utilizadas, dependendo do tipo de resultado que se deseja alcançar. Por exemplo, laser de pulsos ultracurtos podem ser utilizados para ocasionar a ablação de material, ou seja, produzir uma remoção controlada de material, operando como um tipo de usinagem a laser.² Nessa mesma direção, a técnica pode levar à modificação das propriedades estruturais dos materiais, alterando, por exemplo, seu índice de refração.¹ Geralmente, esse tipo de técnica é denominado de microfabricação (*micromachining* em inglês) com pulsos ultracurtos, por permitir resolução micrométrica ou submicrométrica, ou escrita direta a laser (*direct laser writing* em inglês). A utilização de lasers pulsados permite ainda uma outra abordagem, denominada de transferência direta a laser (do inglês *laser induced forward transfer*).¹¹ Nesse processo, que também se trata de um método de escrita direta a laser, a irradiação de um substrato contendo um filme com um dado material (doador) causa uma ejeção precisa do mesmo para um outro substrato (aceitador), o qual está posicionado muito próximo ao doador. A transferência direta a laser de pulsos ultracurtos tem permitido a confecção desde contatos para sensores até microelementos ópticos.

Além do uso de pulsos de laser ultracurtos para ablação, modificação ou transferência de materiais, há ainda uma outra metodologia que possibilita a construção de estruturas tridimensionais. Essa abordagem, chamada de polimerização por absorção multifotônica,^{4,12} propicia resolução em escala nanométrica, permitindo a produção de estruturas complexas. A absorção multifotônica induz, via uma excitação não linear de um fotoiniciador, a polimerização de uma resina numa região espacial extremamente pequena. Além disso, ao selecionar diferentes fotopolímeros e fotoiniciadores, pode-se incorporar materiais dopantes na formulação da resina, incluindo corantes, metais e cerâmicas, controlando assim as propriedades físicas da estrutura final.^{2,4,8,13}

Técnicas de processamento de materiais com pulsos ultracurtos vem sendo exploradas em diferentes tipos de materiais, desde vidros e cristais até compostos orgânicos e poliméricos.^{1,4-6} Particularmente, polímeros são materiais que têm despertado grande interesse em diferentes áreas do conhecimento, visando aplicações que vão desde a eletrônica até biomedicina, passando por óptica e fotônica.^{2,4,5} Esses materiais oferecem também grande flexibilidade para a otimização de suas propriedades físicas através da manipulação de sua estrutura.

Neste capítulo, nos concentramos na utilização de lasers de pulsos ultracurtos no processamento de materiais poliméricos. Especificamente, serão apresentados aspectos fundamentais e experimentais a respeito das técnicas de microfabricação, transferência direta a laser e polimerização por absorção de dois fótons, bem como exemplos de aplicações implementadas com estas metodologias em sistemas poliméricos.

13.2 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS COM PULSOS LASER

13.2.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS DA ABLAÇÃO E MODIFICAÇÃO

O processamento de polímeros com pulsos laser é amplamente empregado em diversas áreas de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia dada a sua capacidade de produzir estruturas nano e micrométricas, tanto na superfície quanto no volume desses materiais.¹ Essa técnica se baseia na quebra óptica, fenômeno esse que recebe o nome devido à produção de danos estruturais permanentes causados pela deposição de energia do campo óptico (campo eletromagnético) que gera uma elevada densidade de elétrons excitados, os quais transferem energia para a rede do material. O resultado do processamento a laser pulsado de materiais é altamente dependente de parâmetros experimentais como, por exemplo, energia, duração do pulso, taxa de repetição do laser e comprimento de onda do laser (energia do fóton), abertura numérica da lente convergente e a velocidade de varredura. Mas, também apresenta relação direta com as propriedades ópticas e térmicas dos materiais, tais características ditam a resposta do meio quando irradiados com pulsos lasers.

Grande parte do destaque e relevância da técnica de processamento de materiais a laser pulsado, especialmente com pulsos curtos da ordem de centenas de femtossegundos (10^{-15}),¹⁴ se dá pela sua excelente seletividade espacial que é garantida principalmente por dois fatores. O primeiro diz respeito à escala temporal com que a energia do campo óptico é depositada no material, que é muitas ordens de grandeza menor que os tempos característicos de relaxação desta energia para a rede atômica e dos processos de termalização. Devido à curta duração dos pulsos, a energia do pulso é transferida para a configuração eletrônica do material, deixando os elétrons altamente aquecidos, enquanto a rede atômica do material permanece inalterada. Um tempo depois que o pulso deixa de interagir com o material é quando os elétrons fortemente excitados começam a transferir a energia acumulada para os íons, dando início ao processo de termalização e difusão do calor em um cenário de condições extremas e fora de equilíbrio termodinâmico.

O segundo fator é devido ao fato de que processos ópticos não lineares se tornam significativos para os mecanismos de absorção de luz nesses regimes de altas intensidades frequentemente alcançadas em pulsos curtos. Na absorção linear, ilustrada na Figura 13.1(a), um elétron é promovido de um estado fundamental para um estado excitado pela absorção única de um fóton, que deve possuir energia $\hbar\omega$ maior ou

igual a energia do *gap*, E_g , entre os estados. Diferentemente no regime linear, a absorção não linear envolve a ação combinada de fótons, os quais, individualmente, têm energia menor que a E_g . A ionização não linear ocorre majoritariamente por meio de três mecanismos. Na ionização multifotônica, representada na Figura 13.1(b), um único elétron da banda de valência absorve simultaneamente um número de fótons até ser transferido para a banda de condução. Tal ionização multifotônica só é permitida se a soma de todos os fótons participando no processo for igual ou maior que a energia do *gap*. Um outro mecanismo de fotoionização não linear possível é via o processo de tunelamento, que ocorre devido à distorção do potencial atômico induzido pela alta intensidade de campo elétrico do pulso laser, conforme ilustrado na Figura 13.1(c). Estudados por Keldysh¹⁵ no início dos anos 1960 logo após a demonstração do laser, os processos de absorção multifotônica e ionização por tunelamento foram demonstrados ser manifestações do mesmo fenômeno de interação luz-matéria em regimes distintos de intensidade e comprimento de onda do laser (energia do fóton).

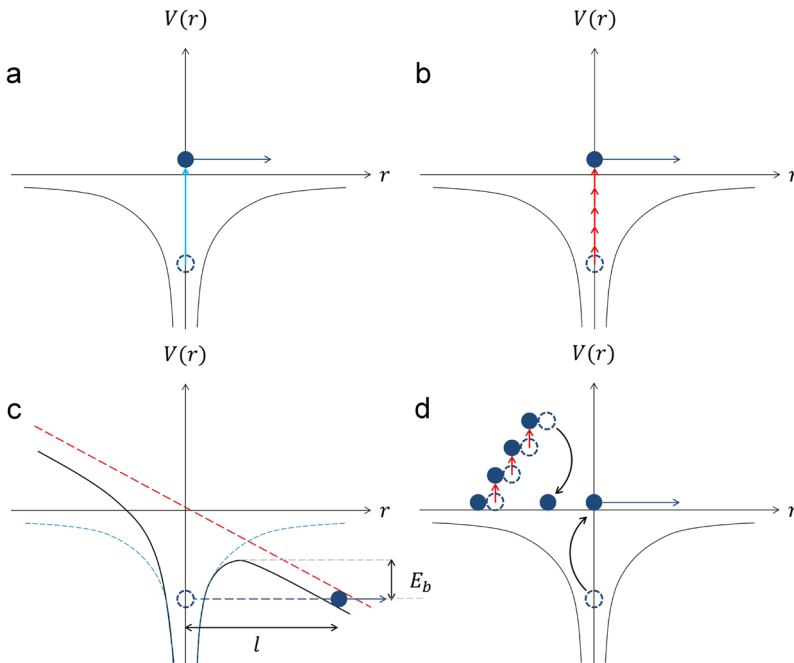


Figura 13.1 – Representações esquemáticas dos processos de (a) absorção linear e não lineares de ionização; (b) multifotônica; (c) por tunelamento; e (d) avalanche. Figura adaptada da referência.¹⁶

O parâmetro de Keldysh, γ_K , surge de um tratamento semiclássico da interação luz-matéria e é utilizado para descrever a excitação de um elétron, via tunelamento, do seu estado ligado em um potencial atômico distorcido por um campo elétrico estático.¹⁷ Nesse contexto, é estimado o tempo que o elétron leva para atravessar a barreira de potencial e comparado com o período de oscilação do campo eletromagnético da radiação incidente. Para que o campo elétrico que deforma o potencial ao qual o

elétron está ligado seja tratado como estático, o tempo de tunelamento do elétron deve ser menor que o período de oscilação da luz laser. O tempo de tunelamento, t_{tun} , é estimado pela razão da largura da barreira de potencial pela velocidade do elétron no interior dela. A Figura 13.1(c) ilustra este cenário para um potencial distorcido por uma onda eletromagnética de intensidade I e frequência angular ω_0 , formando uma barreira de potencial de comprimento l e energia de ligação E_b . Sendo o parâmetro de Keldysh calculado pela razão da frequência angular do campo de radiação e a “frequência” de tunelamento $\Omega_{\text{tun}} = 1/t_{\text{tun}}$, temos

$$\gamma_K = \frac{\omega_0}{\Omega_{\text{tun}}} = \frac{\omega_0}{e} \sqrt{\frac{m_e \epsilon_0 c n E_b}{I}} \quad (13.1)$$

em que, e e m_e são, respectivamente, a carga e massa do elétron, n é o índice de refração linear do meio, ϵ_0 e c são, respectivamente, a permeabilidade elétrica e a velocidade da luz no vácuo.

Para o cenário representado da Figura 13.1(b), no qual o campo óptico oscila muito rapidamente, de tal forma que o elétron não tenha tempo o suficiente para tunelar a barreira de potencial distorcida, o parâmetro de Keldysh $\gamma_K \gg 1$. Em oposição, quando o parâmetro de Keldysh é $\gamma_K \ll 1$, tem-se o cenário da Figura 13.1(c), no qual o campo óptico oscila muito lentamente comparado com o tempo de tunelamento do elétron, de tal maneira que ele possa ser tratado como um campo estático em primeira aproximação. Para as condições experimentais em que o parâmetro de Keldysh associado não admite valores extremos ($\gg 1$ ou $\ll 1$), tem-se considerado que se $\gamma_K > 1,5$ trata-se de um processo dominado pela ionização multifotônica, enquanto para $\gamma_K < 1,5$ o fenômeno de tunelamento quântico é predominante. Contudo, esse limiar foi determinado experimentalmente, para átomos de Hg, de tal forma que, para $\gamma_K < 0,5$ o processo de ionização assume caráter de tunelamento dominante frente ao de absorção multifotônica¹⁸.

Na Figura 13.1(d), é apresentado o processo de ionização não linear, denominado ionização por avalanche devido à elevada densidade de elétrons excitados que o mecanismo é capaz de produzir mesmo durante a curta duração dos pulsos lasers. Partindo de um elétron na banda de condução do material, este absorve linearmente subsequentes fótons aumentando sua energia a um valor igual ou maior que a E_g . Esse elétron, agora altamente excitado, é capaz de promover um elétron no topo da banda de valência através da transferência de energia por colisão. Nesse processo, chamado ionização por impacto,^{19,20} a energia é transferida do elétron mais energético para o menos energético durante a colisão, resultando nos dois elétrons no fundo da banda de condução e tendo como resultado líquido a promoção de um elétron da banda de

valência para a banda de condução. Esse processo se repete continuamente enquanto o pulso estiver interagindo com a amostra, mas, agora, com um número crescente de pares de elétrons que promoverão outros dois elétrons para a banda de condução. Por isso esse processo se chama ionização por avalanche, em que o mecanismo se repete enquanto o pulso laser estiver presente na amostra fazendo com que a população de elétrons na banda de condução cresça exponencialmente. Para que todo o mecanismo de ionização por avalanche aconteça, é necessária a presença de um elétron semente já na banda de condução. No caso de pulsos ultracurtos, esse elétron semente pode ser produzido via absorção multifotônica ou via níveis eletrônicos próximos à banda de condução gerados devido à presença e defeitos. Com a elevada densidade de elétrons excitados pela ionização por avalanche, há a formação de plasma, o qual é opaco para a frequência do laser incidente, fazendo com que a absorção de energia do campo óptico aumente significativamente.

O resultado do processamento de materiais com pulsos laser pode ser classificado entre ablação e dano, dependendo se a fluência do laser pulsado for superior à fluência de limiar de dano ou do limiar de ablação do material. O processo de ablação ocorre na superfície e tem como principal característica a remoção de material numa escala temporal de centenas de nanossegundos.²¹ A complexidade dos mecanismos envolvidos na ablação é devida às condições altamente fora do equilíbrio atingidas, dentre elas cita-se a explosão Coulombiana, ejeção e vaporização de material. Parte da energia do campo óptico depositada no material, que é convertida em calor e não utilizada na remoção de material, se difunde para as vizinhanças do volume focal irradiado causando alterações estruturais no meio, o que recebe o nome de dano. Essa zona de calor afetada é mínima quando utilizados pulsos ultracurtos, garantindo a ablação uma alta seletividade espacial. Isso se dá porque, uma vez que o pulso deixa o material antes mesmo do processo de ablação se iniciar, uma quantidade significativa da energia depositada pelo campo óptico é gasta na remoção de material e apenas uma pequena parte restante acaba difundindo para a rede.

O dano produzido em materiais irradiados com pulsos laser se manifesta na forma de alterações estruturais da rede que acarretam modificações das propriedades eletro-ópticas na região afetada. Diferentemente da ablação que é sempre na superfície do material, danos podem ocorrer em regiões volumétricas do meio se este for transparente para a radiação utilizada.²² Isso porque nesse caso, o processo é governado pela absorção não linear, que tem dependência com a intensidade do laser e se dá somente no volume focal. A capacidade de alterar a estrutura de materiais com seletividade espacial volumétrica abre um leque de possibilidades e permite a micro-fabricação de estruturas tridimensionais com aplicações nas diversas frentes de dispositivos fotônicos.

13.2.2 ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Conforme discutido na seção de fundamentos de ablação e modificação, são diversos os parâmetros que influenciam o resultado do processamento de polímeros com laser de pulsos curtos. Desde as características dos pulsos laser, passando pelas propriedades ópticas e térmicas do material a ser processado e até as configurações dos arranjos experimentais. São dois os arranjos mais utilizados para o processamento de materiais a laser e eles se diferenciam principalmente na forma em que o feixe é varrido na amostra. No primeiro deles, exibido na Figura 13.2(a), o laser focalizado por uma lente ou objetiva de microscópio é mantido fixo, enquanto a amostra montada sob um estágio de translação motorizado e controlado por computador faz sua movimentação com relação ao laser produzindo as modificações nas regiões desejadas. Já no segundo, mostrado na Figura 13.2(b), a amostra permanece fixa e o feixe que é movimentado pela amostra através da deflexão de espelhos galvanométricos controlados pelo computador. Outras diferenças entre esses arranjos são referentes à área de alcance e à velocidade da varredura a laser. Para uma mesma objetiva de microscópio, a configuração experimental com o estágio de translação possibilita varrer o feixe pela amostra numa área de acordo com o deslocamento permitido em cada eixo motorizado, da ordem de até dezenas de centímetros. Ao passo que a configuração que faz uso dos espelhos galvanométricos está limitada no máximo ao campo de visão da objetiva usada para focalizar os pulsos laser. Em contrapartida, dentro das áreas de varreduras de cada arranjo, a deflexão do feixe pela movimentação dos espelhos é capaz e deslocar o feixe na amostra com velocidades consideravelmente maiores quando comparada à versão motorizada. Isso porque pequenas deflexões dos espelhos produzem grandes deslocamentos da posição do feixe no seu plano focal. Em ambos os arranjos experimentais apresentados é possível acompanhar o processamento em tempo real adicionando uma iluminação de fundo e uma câmera CCD. Uma outra adição frequentemente incorporada nos experimentos é um obturador mecânico que bloqueia o feixe para impedir a produção de dano em certas regiões, permitindo a microfabricação com padrões complexos.

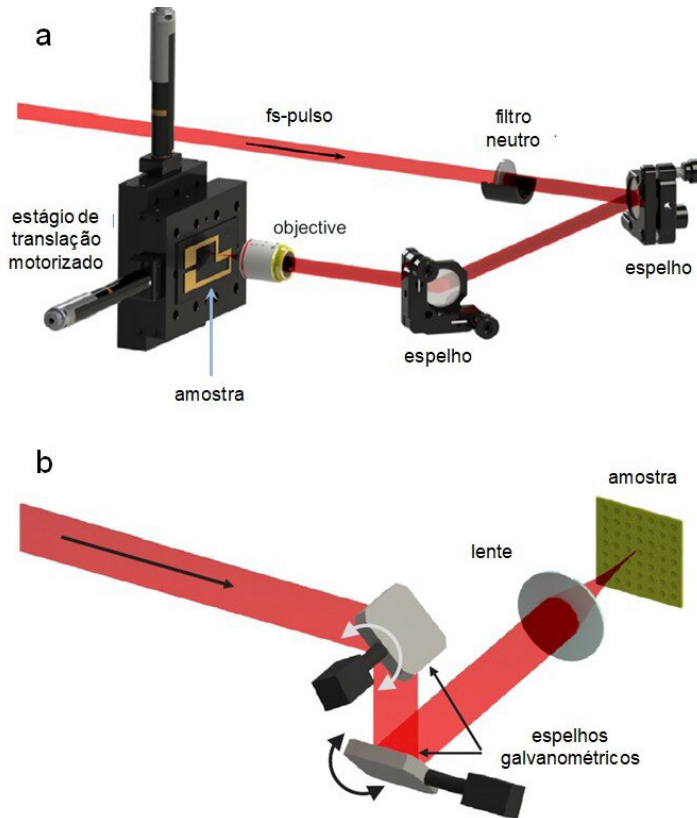


Figura 13.2 – Ilustrações das configurações experimentais de processamento experimentais baseados em (a) estágios de translação motorizados, figura adaptada com a autorização da referência;²³ e (b) espelhos galvanométricos, figura adaptada com a autorização da referência.²⁴

Os principais parâmetros experimentais para o processamento de polímeros com pulsos laser são a energia (E), a duração temporal (τ), o comprimento de onda central (λ), a taxa de repetição (f) do laser de excitação, a abertura numérica (AN) da lente ou objetiva e a velocidade de varredura (v) do feixe. A combinação desses parâmetros determina aspectos importantes do resultado das estruturas produzidas. Como os processos ópticos mais importantes para o processo de microfabricação são não lineares, a intensidade (I) de campo elétrico é um fator determinante. A intensidade óptica diz respeito à concentração espacial e temporal de energia. Ela é diretamente proporcional à energia do pulso e inversamente proporcional à sua duração temporal e à área irradiada, essa última, dada por πw_0^2 , sendo w_0 a cintura do feixe laser no foco, a qual tem dependência inversa com a AN empregada na focalização e é calculada por:²⁵

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi AN} \sqrt{n^2 - AN^2} \quad (13.2)$$

em que, n é o índice de refração linear do meio.

Outro fator importante para a microfabricação é o número de pulsos que atingem o material por área e este pode ser controlado combinando a velocidade de varredura com a taxa de repetição do laser.²⁶ A dependência da fluência de limiar em função do número de pulsos é conhecida como o fenômeno de incubação e dependendo do comprimento de onda e do material ela pode variar de algumas dezenas até centenas de vezes.²⁷ Portanto, combinar os parâmetros v e f corretamente é fundamental e pode ser a diferença entre produzir uma modificação estrutural ou uma ablação.

Dependendo se o processo de ablação ou modificação no material requer elevada seletividade espacial, é recomendado que se minimize efeitos térmicos para que a zona de calor afetada ao redor da região irradiada seja eliminada ou a menor possível. A utilização de pulsos curtos já age de forma a diminuir o aquecimento local, mas parâmetros experimentais podem ser escolhidos para suprimir ainda mais esse efeito. Sendo que os tempos típicos de difusão de calor para fora do volume focal é da ordem de alguns μs ,⁷ o processo de microfabricação pode ser classificado em repetitivo e acumulativo dependendo da taxa de repetição do laser. Se o intervalo entre pulsos subsequentes que atingem a amostra for muito maior que o seu tempo típico de difusão, cada pulso encontra o material nas mesmas condições pois há tempo suficiente para que o equilíbrio térmico seja estabelecido até a chegada do próximo pulso. Sob essas condições o processamento é dito repetitivo. Caso a taxa de repetição seja alta o suficiente para que o intervalo entre pulsos seja da ordem ou menor que esse tempo característico de difusão térmica, cada pulso encontra o material ainda excitado pelo pulso antecessor. Logo, energia térmica se acumula na amostra com os sucessivos pulsos, caracterizando um regime acumulativo.⁷

13.2.3 EXEMPLOS DE APLICAÇÕES

Nesta seção serão abordados alguns trabalhos resultantes dos processos de ablação e modificação a laser com pulsos de femtossegundos em materiais poliméricos, com aplicações em áreas de óptica, eletrônica e biomédica.

A ablação a laser é um processo em que ocorre a remoção de material local quando um feixe de laser é focalizado na superfície de um substrato. Esse processo ocorre quando o material absorve energia suficiente para ser fundido ou vaporizado. Nas Figuras 13.3(a), 13.3(b) e 13.3(c), são mostradas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de microporos produzidos em uma superfície de membrana de látex de borracha natural (LBN) com diferentes densidades. O látex é um biopolímero extraído da seringueira (*Hevea brasiliensis*), sendo a principal fonte comercial de borracha natural brasileira.²³ Esse material apresenta propriedades biológicas relevantes e tem sido extensivamente investigado em sistema de entrega de drogas, próteses e enxertos ósseos.²³ Os microporos foram produzidos em uma área de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ com diferentes densidades de poros utilizando um laser de Ti:safira que fornece pulsos 150-fs centralizado em 775 nm a uma taxa de 1 kHz. Como pode ser observado na Figura 13.3(a), os poros foram obtidos de maneira controlada e apresentaram poucos

defeitos (rebarbas nas adjacências), enquanto a área não irradiada permaneceu intacta. A energia empregada na produção dos microporos foi de 185 μJ por pulso e 100 pulsos por poro, permitindo a produção de poros com raios de aproximadamente 50 μm . Esse sistema de membranas LBN contendo microporos demonstrou sucesso em experimentos de entrega controlada do medicamento Ciprofloxacino, sendo a quantidade final de droga liberada pela membrana expressa em função da densidade da microporosidade produzida nela. Observou-se também que a liberação de droga possui duas dinâmicas com características antagônicas. A primeira, na qual a maior parte da droga é liberada de forma rápida e dependente da densidade de poros produzida. Já a segunda, na qual o restante de droga é liberado de forma lenta e equivalente em todas as amostras. Maiores detalhes deste estudo podem ser encontrados na Referência [23].

No segundo exemplo tem-se filmes compósitos de poli (ácido láctico) (PLA) funcionalizado com grafeno submetidos ao processamento a laser de femtossegundos. O PLA é um polímero biodegradável e biocompatível com diversas aplicações incluindo biossensores. Materiais à base de grafeno são voltados para a produção de dispositivos eletrônicos devido às excelentes propriedades elétricas do grafeno.6 Nesse estudo, foram projetados microeletrodos interdigitados (MEI) para aplicações de sensores em filmes compósitos de PLA/grafeno, como mostrado na Figura 13.3(d). As trilhas foram produzidas utilizando velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m/s}$ e energias de pulso variando de 8 a 28 nJ, as quais permitiram obter trilhas com larguras que variaram de 3 a 9 μm com um laser Ti:safira, centrado em 800 nm e com pulsos de 50 fs a 5 MHz de taxa de repetição. Dois grupos de MEI foram fabricados, o primeiro grupo composto de 5, 10, 15 e 20 trilhas com separações de 5 μm , e um segundo grupo de 10 trilhas com separações de 5, 10, 15 e 20 μm entre si. Ambos os grupos apresentaram trilhas com 100 μm de comprimento e 5 μm de largura. Na região destacada do MEI na Figura 13.3(d), está mostrada a imagem de MEV da vista superior das microestruturas com separação de 5 μm . Após o processo de microfabricação a laser, os MEI foram utilizados como língua eletrônica para a detecção de diferentes tipos de substâncias que incluem: água (H_2O) e soluções de 1 mM de cloreto de sódio (NaCl) (salgado), sucrose (doce) e ácido clorídrico (HCl) (azedo). Os dois grupos de MEI produzidos detectaram de maneira fácil e eficiente as soluções analisadas. Além disso, o MEI poderia facilmente diferenciar salgados e doces abaixo do limite humano, com uma concentração de 10 mM para esses sabores. Mais informações podem ser encontradas na Referência [6].

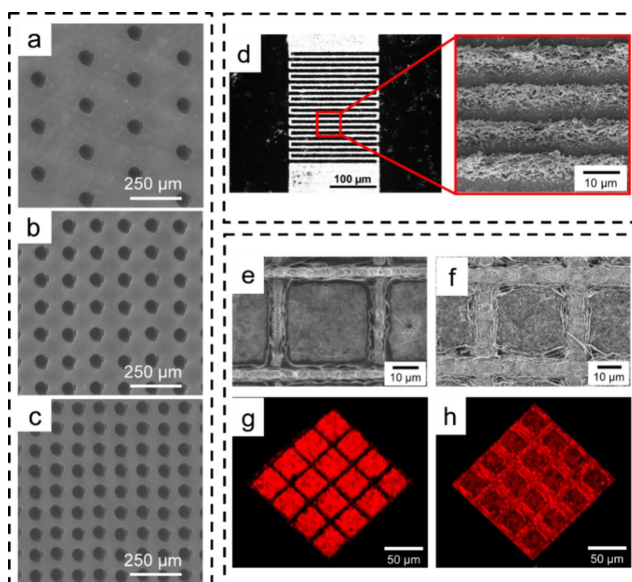


Figura 13.3 – Imagens de MEV de membranas NRL micro perfuradas com laser de femtossegundos com (a) 2.000; (b) 6.000; e (c) 10.000 poros/cm². Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência.²³ Imagem de microscopia óptica de um (d) MEI de PLA/grafeno com 20 trilhas e no destaque a imagem de MEV da vista superior de trilhas microestruturada com distância de 5 µm entre si. Figura adaptada/reimpressa com a autorização da referência.⁶ Vista superior obtida por MEV dos micropilares de nanofibras PA6/MoS₂ obtido com laser de f_s utilizando as abordagens (e) A1; e (f) A2. Imagens de microscopia de fluorescência confocal das superfícies das membranas de PA6/MoS₂ quando excitado a 639 nm utilizando as abordagens (g) A1; e (h) A2. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência.²⁸

A combinação de membranas de nanofibras eletrofiada de poliamida (PA6) modificada com dissulfeto de molibdênio (MoS₂) também foi submetida à ablação a laser de femtossegundos.²⁸ Foram utilizadas duas abordagens para a fabricação de micro padrões na superfície das membranas de PA6/MoS₂. A primeira consistiu em modificar as nanofibras PA6 com MoS₂, seguida pela microfabricação a laser (A1); a segunda abordagem foi produzir as microestruturas na membrana de nanofibras PA6 com pulsos laser e após esse procedimento modificar as nanofibras PA6 com o MoS₂ (A2). Dessa forma para as duas abordagens A1 e A2, foram produzidas matrizes de pilares com micro quadrados de 4 µm de altura, periodicidade de 40 µm e separação entre os pilares de 6,3 e 7,8 µm com energia de pulso de 5 nJ e com velocidade de varredura de 50 µm/s. Nas Figuras 13.3(e) e 13.3(f), são mostradas as imagens de MEV das microestruturas produzidas com as abordagens A1 e A2 respectivamente. Nas imagens, observa-se que a abordagem A1 apresentou uma melhor resolução comparado com a abordagem A2. O MoS₂ é um semiconductor *bandgap* indireto na forma de bulk e típico da família dos dicalcogênios.²⁸ À medida que a sua espessura diminui, ele torna-se um semiconductor *bandgap* direto e isso leva a um aumento da fotoluminescência. Nas Figuras 13.3(g) e 13.3(h), são exibidas imagens de microscopia de fluorescência confocal das superfícies microestruturadas pelas abordagens A1 e A2, respectivamente,

utilizando uma fonte de excitação a laser em 639 nm. Nas imagens, é possível observar que o MoS_2 está completamente distribuído na superfície da membrana nanofibrosas. Este trabalho demonstra a capacidade que a técnica de microfabricação a laser possui de produzir padrões controlados na superfície com MoS_2 luminescente com grande potencial para as áreas da eletrônica e biomédicas, e mais detalhes podem ser conferidos na Referência [28].

Além da ablação, o processamento de materiais a laser pode ocasionar uma modificação tanto na estrutura quanto nas propriedades ópticas e eletrônicas do polímero em estudo. Nas Figuras 13.4(a), 13.4(b) e 13.4(c), são exibidas imagens de guias de onda de fibroína da seda. A fibroína-da-seda é um biomaterial polimérico natural, extraída do bicho-da-seda e tem sido utilizado em aplicações como óptica, fotônica, eletrônica e optoeletrônica.²⁹

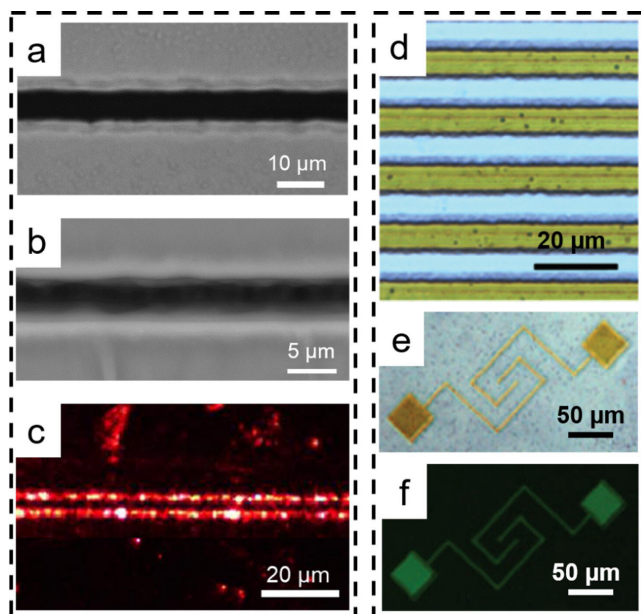


Figura 13.4 – Microestruturas fabricadas via pulsos laser de femtossegundos. Imagens de guias de onda de fibroína da seda por (a) microscopia óptica; e (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV); (c) Guia de onda de fibroína da seda acoplado com laser em 632,8 nm, evidenciando a propagação da luz nas bordas densificadas. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência;²⁹ (d) Ilustração da região microestruturada com coloração amarelada representando o PPV no filme de PTHT de coloração esverdeada; (e) Ilustração de um micro capacitor PPV por conversão a laser de femtossegundos; e (f) ilustração da fluorescência do micro capacitor quando excitado em 450-490 nm. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência.⁷

Os materiais à base de seda apresentam característica como biocompatibilidade, transparência nas regiões do visível e do infravermelho próximo (NIR) e sua estrutura química pode ser facilmente modificada. Essas características tornam a fibroína da seda bastante apropriada para a construção de dispositivos ópticos, que incluem cris-

tais fotônicos, estruturas plasmônica e guias de onda.²⁹ Neste trabalho, foi explorada a fabricação de guias de ondas planares e curvos por meio da técnica de escrita direta a laser de femtossegundos (sigla em inglês *fs-DLW*) usando um laser de Ti:safira centrado em 790 nm com duração de pulso de 50 fs e taxa de repetição de 5 MHz. Linhas microestruturadas foram produzidas no filme com energias do pulso de 16 a 34 nJ e velocidades de varredura de 50, 100, 400 $\mu\text{m/s}$, gerando linhas com larguras de 3 a 6 μm . Na Figura 13.4(a), é mostrada uma imagem de microscopia óptica com vista de topo de um guia de onda produzido com energia de 20 nJ e velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m/s}$. Já na Figura 13.4(b), é apresentada uma imagem de MEV de um guia de onda obtido com energia de 26 nJ e velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m/s}$. A partir da Figura 13.4(b), em um regime de energia mais elevada, observa-se uma remoção de material na região central e uma protuberância nas bordas do guia de onda (coloração cinza claro), imagens essas obtidas por microscopia de força atômica, apresentadas na Referência [29]. Esse comportamento está relacionado com o perfil Gaussiano do feixe laser, que pode levar ao deslocamento de material do centro para as bordas dos guias como resultado do estresse mecânico no filme devido ao aquecimento, fusão e posterior solidificação (densificação) do material.

A qualidade óptica desse guia de onda de fibroína foi verificada quando submetido a um sistema de acoplamento de luz. A Figura 13.4(c) exibe uma imagem de vista superior obtida por uma câmera CCD de um guia de onda acoplado por um feixe de laser HeNe (632,8 nm). É possível observar que a luz foi propagada nas bordas do guia de onda devido à densificação do material nestas, e esta densificação é responsável pelo aumento do índice de refração possibilitando a propagação da luz nas bordas. Em contrapartida, a região central demonstrou uma diminuição do índice de refração devido à remoção de material. Esse resultado indica uma nova abordagem de fabricação de guias de onda em fibroína da seda através da *fs-DLW* visando aplicações ópticas e biomédicas.

O processamento a laser de femtossegundos foi demonstrado como ferramenta de conversão de regiões previamente selecionadas de filmes de poli (cloreto de tetrahidrotiofeno) (PTHHT) para o poli (p-fenileno vinileno) (PPV) como indicado pela Referência [7]. O PPV é um copolímero que possui excelente propriedade de eletroluminescência e condutividade,⁷ que são interessantes para aplicações em eletrônica, optoeletrônica e fotônica. As microestruturas no filme de PTHHT foram produzidas por um laser de Ti:safira com pulsos de 50 fs, centralizados em 790 nm e com uma taxa de repetição de 5 MHz. As energias de pulsos utilizadas foram de 15 e 35 nJ com velocidades de varredura variando entre 5 e 100 $\mu\text{m/s}$. A Figura 13.4(d) apresenta as microestruturas produzidas pela *fs-DLW*. Nessa, a região de coloração esverdeada é específica do filme de PTHHT, e as microestruturas que apresentam coloração amarelada são regiões que foram irradiadas com pulsos laser de femtossegundos, indicando o processo de conversão para o PPV. Esse processo de conversão de PTHHT em PPV foi verificado a partir de medidas de caracterizações espectroscópicas, como absorção, fluorescência e de espectroscopia Raman, que podem ser verificadas no trabalho da Referência [7]. A capacidade da técnica *fs-DLW* para a conversão do PPV foi demonstrada na produção de um micro capacitor de PPV, como mostrado na Figura 13.4(e).

Dessa forma, esse dispositivo apresenta fluorescência quando submetido a uma fonte de excitação na região de 450-490 nm, como exibido na Figura 13.4(f).

13.3 TRANSFERÊNCIA DIRETA INDUZIDA A LASER (LIFT)

13.3.1 FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Diversos processos e técnicas envolvendo a microfabricação foram e vêm sendo desenvolvidos devido às várias vantagens oferecidas em um amplo campo de aplicações, desde a eletrônica e dispositivos ópticos até medicina. Técnicas envolvendo impressão são adequadas para produção em massa podendo ser operadas em diversos tipos de substratos, como vidros, polímeros, materiais biocompatíveis e substratos flexíveis, tornando-as compatíveis com linhas de produção, como as do tipo *roll-to-roll*, por exemplo. Porém, técnicas de impressão, como fotolitografia, deposição química por vapor, deposição por feixe de elétrons, pulverização catódica, e oxidação térmica, contam com a utilização de elementos, como máscaras, rolos, telas, salas limpas e vácuo para que alcancem o padrão desejado. Os resultados da utilização desses elementos apresentam alto custo de produção desde a primeira unidade, sendo impraticáveis para prototipagem, pedidos de baixo volume e produção de um único material funcional.

Devido à sua enorme flexibilidade, processos utilizando laser têm sido amplamente aplicados, principalmente para remoção seletiva de material por meio de processos de ablação, comumente usados para corte e perfuração a laser, assim como estruturação de superfícies. No contexto, técnicas de transferência direta a laser ganharam destaque, se tornando importantes alternativas de impressão aos processos mencionados na geração de padrões atingindo alta qualidade, resolução, e velocidade de processamento.

Permitindo a impressão localizada de quase qualquer tipo material, a técnica de transferência direta induzida por laser (LIFT) é capaz de imprimir em uma única etapa, microestruturas em diversos tipos de substratos. A transferência direta induzida por laser foi demonstrada pela primeira vez em 1986 por Bohandy,³⁰ descrevendo a deposição de cobre em um substrato de silício usando um único pulso de laser de alta potência. Em seguida, foi desenvolvido o mecanismo do processo LIFT, e desde então, muitos trabalhos e processos alternativos baseados em LIFT foram desenvolvidos para vários tipos de materiais, principalmente concentrados em aumentar a qualidade, reduzir o tamanho das estruturas, e transferir materiais mais complexos.

Na técnica de gravação direta a laser, um filme fino composto de um material a ser depositado (o doador) é revestido sobre um substrato transparente (o portador) e colocado em proximidade ou em contato com um substrato não revestido (o receptor). Um feixe de laser pulsado é focalizado na interface portador-doador, iniciando os processos de ablação no filme do doador, o que resulta na deposição de diversos ma-

teriais sem a necessidade de fotomáscaras e salas limpas, que pode ser realizado em condições ambientes. De acordo com o modelo proposto, a ejeção do material é iniciada pela absorção do pulso de laser resultando em aquecimento e estresse acumulado no filme doador. A espessura da camada doadora excede a profundidade de penetração do pulso de laser incidente e um gradiente de temperatura é estabelecido. Nesse momento, o plasma com alta temperatura e alta pressão é formado na interface e, ao mesmo tempo, a superfície livre do filme é fundida. Assim, o filme é empurrado para fora da superfície pela pressão de plasma gerada na interface entre o filme doador e o substrato transparente em direção ao substrato aceitador.

A viabilidade da técnica foi amplamente comprovada em diversos tipos de materiais incluindo estruturas ópticas, polímeros, biomateriais, grafeno, nanotubos de carbono, ácido desoxirribonucleico (DNA) e tintas. A técnica pode ser utilizada para imprimir materiais sensíveis sem alteração de suas propriedades, sem utilização de solventes, sem necessidade de fotomáscaras e configuração de vácuo em uma série de aplicações, que vão desde a fabricação de dispositivos eletrônicos e sensores até a engenharia de tecidos para medicina regenerativa.

Para processamento de materiais utilizando laser pulsado, alguns regimes de duração de pulso são comumente usados, definidos como duração de pulso longo (ms, μ s e ns), curto (ps), e ultracurto (fs). Durações de pulso longo, no geral, geram uma zona de calor e aquecimento expressivo, uma vez que a duração do pulso é maior que o tempo de termalização da maioria dos materiais. Nessa área, propriedades do material, como propriedades ópticas, elétricas e estruturais podem mudar permanentemente. Devido ao dano térmico da alta transferência de calor, micro rachaduras podem se formar no material doador, diminuindo a qualidade do material transferido como representado na Figura 13.5(a). Duração de pulsos curtos e ultracurtos proporcionam melhores resultados, com efeitos de aquecimentos locais e rachaduras menores, como representado na Figura 13.5(b), adequados para a produção de micro e nanofabricação de alta precisão.

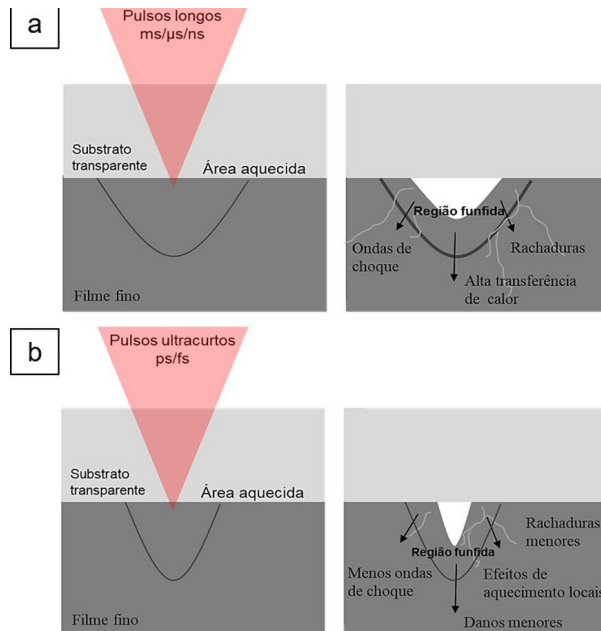


Figura 13.5 – Comparação esquemática do processamento de materiais utilizando laser pulsado: a) pulsos longos; e b) pulsos ultracurtos.

13.3.2 SETUP EXPERIMENTAL

Para os experimentos da técnica LIFT, no geral, o material doador é colocado próximo ou em contato com o substrato receptor, ambos posicionados em uma placa perpendicular à propagação do laser. Estágios de translação e/ou espelhos de varredura galvanométrica são controlados por computador, e fornecem o movimento rápido e a precisão necessária para gerar padrões de alta resolução a partir do processo de transferência a laser. O feixe laser é focalizado por uma objetiva de microscópio na interface entre o doador e o substrato transparente, e sob a ação do laser, uma fração do material é transferida (depositada) para o substrato receptor. A escolha da objetiva é importante, pois determina o volume focal permitindo o controle do tamanho e da forma das microestruturas depositadas. O processo de microfabricação é então monitorado em tempo real com o auxílio de uma câmera CCD e iluminação de fundo. Para alteração da energia do pulso, um conjunto de elementos ópticos podem ser usados, como a combinação de uma lâmina de meia onda e um polarizador respectivamente ao sentido de propagação do feixe. Os experimentos podem ser realizados de forma simples, em temperatura e pressão ambientes. A Figura 13.6 apresenta os componentes básicos de um sistema LIFT. Uma vez que o processo de impressão LIFT ocorre sem a necessidade de sala limpa ou vácuo, ele contribui muito para a simplicidade e compatibilidade da técnica com uma ampla variedade de materiais e substratos.



Figura 13.6 – Representação esquemática de um sistema LIFT usando laser de femtossegundos. Figura adaptada da referência.³¹

13.3.3 EXEMPLOS DE APLICAÇÕES

Como já abordado anteriormente, o processo LIFT é uma técnica de impressão direta de etapa única que oferece a capacidade de realizar microestruturas com a deposição controlada e localizada de quase qualquer material. A técnica vem se mostrando adequada para a deposição de materiais mais sensíveis à temperatura, como polímeros, sem alteração de suas propriedades estruturais originais. A Figura 13.7(a) apresenta uma ilustração do aparato experimental utilizado para a produção de estruturas de PPV (poli p-fenileno vinileno),³² na qual os componentes são alinhados verticalmente de forma a direcionar a irradiação posterior do substrato doador em direção ao receptor (lâmina de vidro convencional), colocada em contato com o filme de PPV. A deposição foi realizada em um sistema de laser Ti:safira que fornece pulsos de 50 fs, centrado em 800 nm, operando com taxa de repetição de 5 MHz, utilizando uma energia de 10 nJ e velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m/s}$.³² As microestruturas de PPV foram depositadas em eletrodos de ouro, como ilustrado na Figura 13.7(b), com resolução lateral da ordem de 5,0 μm e espessura da ordem de 100 nm verificado por AFM (Figura 13.7(d)), sem perda ou dano de sua estrutura e propriedades originais,

conforme confirmado por Raman, espectroscopia de fluorescência e impedância elétrica, esta com condutividade de aproximadamente 40 pSm^{-1} .³² Como observado na Figura 13.7(c), na imagem de microscopia óptica, a deposição contínua de linhas com ausência de deposição de material nas bordas, sem depressões centrais, revela a viabilidade do procedimento para impressão com qualidade ótica adequada para aplicações em microdispositivos eletroluminescentes.³²

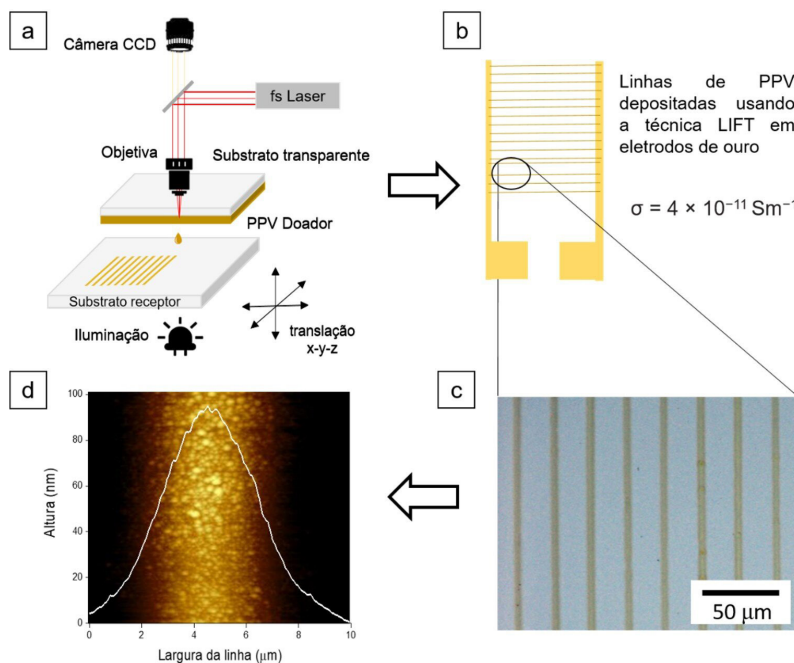


Figura 13.7 – (a) Aparato experimental do processamento LIFT utilizado para estruturas de PPV; (b) Representação ilustrativa de linhas de PPV depositadas em um eletrodo de ouro; (c) Imagem de microscopia ótica de microestruturas de PPV depositadas por LIFT utilizando energia de pulso de 20 nJ; e (d) Imagem de AFM de uma microestrutura depositada por LIFT utilizando energia de pulso de 20 nJ. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência.³²

Vale destacar aqui o uso de laser de pulsos de femtossegundos no processo LIFT (fs-LIFT), que oferece vantagens em termos de menor tamanho de deposição e material intacto, devido aos efeitos térmicos reduzidos e ao dano colateral minimizado resultante da interação não linear luz-matéria. Filmes compostos à base de fibroína da seda e óxido de grafeno/óxido de grafeno reduzido (fibroína GO/rGO) foram usados para fabricação de microestruturas depositadas em substratos de vidro utilizando o processamento fs-LIFT.³³ O trabalho apresenta um método eficiente de uma única etapa para padronizar e ao mesmo tempo reduzir o óxido de grafeno funcionalizado em fibroína da seda, oferecendo à fibroína, um biopolímero natural com excelente biocompatibilidade, estabilidade química e propriedades mecânicas, melhor condutividade elétrica de forma controlada e localizada.³³ O processo consiste em um substrato transparente revestido com o filme doador de fibroína GO/rGO colocado em

contato a um substrato receptor, conforme mostrado esquematicamente na Figura 13.8(a). O material doador é aquecido ao absorver energia suficiente do laser, sendo ejetado e depositado no substrato receptor, conforme mostrado no detalhe da Figura 13.8(a).³³ Micropadrões do compósito fibroína GO/rGO foram depositados com largura de linhas da ordem de 1 μm e 180 nm de espessura, como apresentado na imagem de MEV da Figura 13.8(b) e AFM da Figura 13.8(c), respectivamente.³³ Posteriormente, áreas de 1 mm^2 do material foram depositadas entre eletrodos de ouro como ilustrado na Figura 13.8(d). Assim, a redução do óxido de grafeno induzida por laser foi determinada por espectroscopia Raman e posteriormente confirmada por um aumento na condutividade elétrica. A abordagem apresentada abre novas oportunidades para o desenvolvimento de compósitos poliméricos para dispositivos eletrônicos, incluindo, por exemplo, sensores, capacitores e LEDs.³³

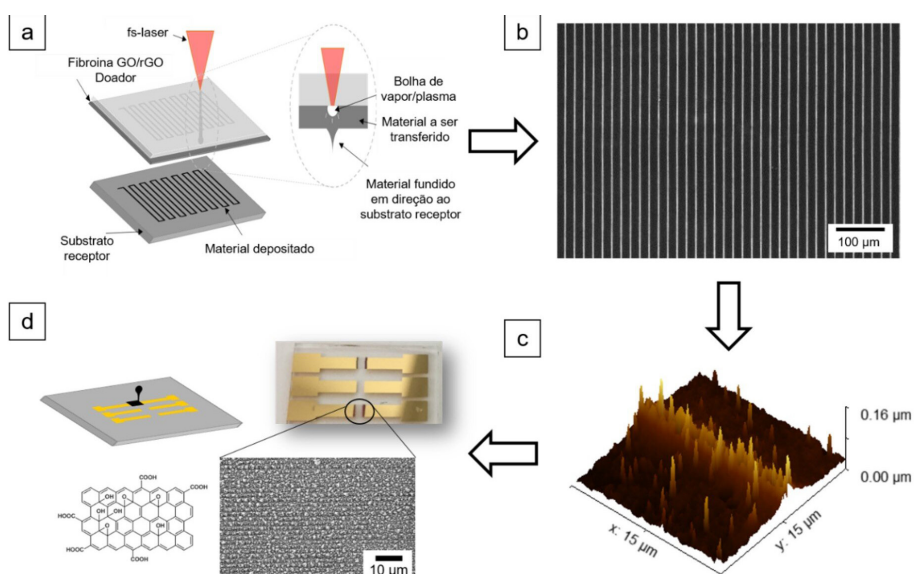


Figura 13.8 – (a) Representação experimental do processamento LIFT utilizado para deposição de estruturas de fibroína da seda funcionalizada com GO/rGO; (b) Imagem de MEV de microestruturas de fibroína da seda funcionalizada com GO/rGO depositadas por LIFT utilizando energia de pulso de 36 nJ; (c) Imagem 3D de AFM de uma microestrutura de fibroína da seda funcionalizada com GO depositada por LIFT utilizando energia de pulso de 36 nJ; e (d) Representação da deposição de fibroína da seda funcionalizada com GO entre eletrodos de ouro e respectiva imagem de MEV da estrutura depositada. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência.³³

O processo de ejeção está relacionado a diferentes fenômenos, e outros tipos de deposições de materiais poliméricos também podem ser observadas. Micro semiesferas de fibroína podem ser depositadas quando o feixe de laser de femtossegundos é focalizado na interface entre o filme fino de fibroína doador e o substrato transparente.³⁴ Como representado na Figura 13.9(a), e já citado anteriormente, a ejeção é resultado da absorção do pulso de laser e do aquecimento e estresse acumulado na camada doadora.³⁴ A superfície livre do filme é fundida, e o filme derretido é empurrado para

fora da superfície pela pressão de plasma, como apresentado na região destacada da Figura 13.9(a) pela imagem de MEV das micro semiesferas de fibroína da seda depositadas. ³⁴ Com o aumento da energia do pulso do laser, o diâmetro das estruturas aumenta, como mostrado nas imagens de MEV da Figura 13.9(b), variando de aproximadamente 2 μm a 7 μm . ³⁴ Com a utilização da técnica AFM, foi possível observar que a altura das semiesferas também aumenta com o aumento da energia variando de 0,8 μm para energia de pulso de 28 nJ a 1,7 μm para energia de pulso de 50 nJ. ³⁴ A qualidade das semiesferas produzidas mostra-se promissora quando comparada a padrões comerciais e estruturas de proteínas biocompatíveis relatadas recentemente e produzidas por outras técnicas mais convencionais. Na imagem 3D de AFM da Figura 13.9(c), é apresentada a boa qualidade do perfil vertical, este com rugosidade superficial de 2 nm ³⁴. Além disso, ao adicionar complexos $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, foi demonstrada a impressão por LIFT de semiesferas luminescentes com resolução da ordem de 2 μm e sem degradação do material. ³⁴ O uso do processamento usando a técnica LIFT fornece um método fácil para impressão de micro semiesferas bem definidas de fibroína da seda pura e funcionalizada, que abre oportunidades significantes para aplicações ópticas e biomédicas ³⁴.

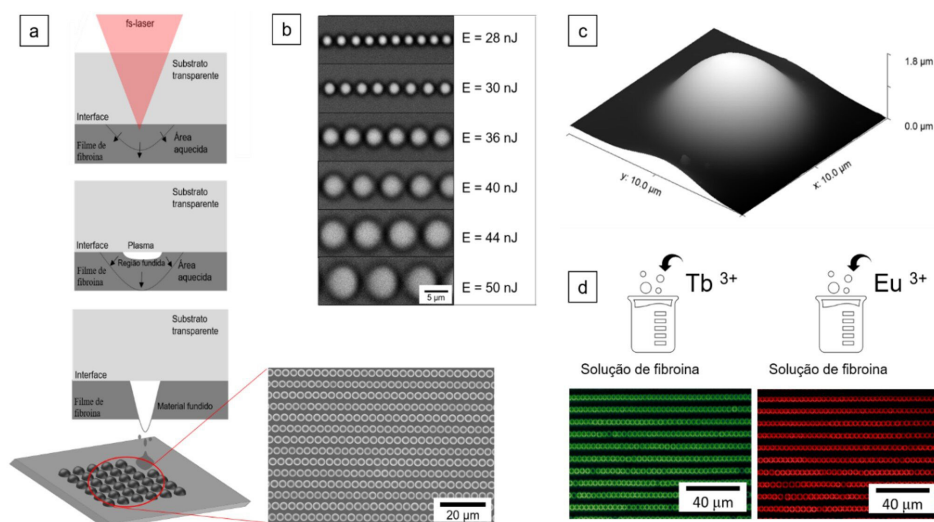


Figura 13.9 – (a) Representação esquemática dos estágios do mecanismo de ejeção LIFT, e imagem de MEV das micro semiesferas de fibroína da seda depositadas por LIFT na região destacada; (b) Imagens de MEV das semiesferas de fibroína da seda produzidas por fs-LIFT mostrando a evolução da morfologia com o aumento da energia do pulso; (c) Imagem 3D de AFM de uma micro semiesfera de fibroína da seda depositada por LIFT utilizando energia de pulso de 50 nJ; e (d) Imagem de microscopia de fluorescência de semiesferas de fibroína da seda funcionalizadas com complexos $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ depositadas utilizando fs-LIFT. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência. ³⁴

13.4 FOTOPOLIMERIZAÇÃO

13.4.1 ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

A absorção de dois fótons (A2F) é um fenômeno da óptica não linear previsto teoricamente por Maria Göppert-Mayer em sua tese de doutorado em 1931.³⁵ Usando princípios da Mecânica Quântica, Göppert-Mayer calculou a probabilidade de promover uma transição eletrônica a partir da absorção simultânea de dois fótons. Essa probabilidade se mostrou muito baixa para o fenômeno ser observado com as fontes de luz disponíveis naquela época. Em 1961, Kaiser e Garrett reportaram a detecção do sinal de fluorescência emitido por um cristal de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$ quando excitado via A2F.³⁶ Essa foi a primeira evidência experimental do fenômeno de A2F, observado trinta anos após sua descrição teórica graças à invenção do laser em 1960. O desenvolvimento de lasers pulsados de Ti:safira na década de 1980 contribuiu fortemente para impulsionar a pesquisa de processos de absorção multi-fotônica.³⁷ Desde então, esses processos têm sido amplamente estudados devido ao seu grande potencial tecnológico e à sua importância para estudos fundamentais. Por exemplo, a espectroscopia por A2F torna possível medir propriedades de estados eletrônicos moleculares não acessíveis com as técnicas de espectroscopia tradicionais.¹³ Além disso, a natureza não linear da A2F a torna atrativa para uma grande variedade de aplicações, como armazenamento óptico tridimensional,³⁸ terapia fotodinâmica,³⁹ e microscopia⁴⁰ e microfabricação de alta resolução.³

A Figura 13.10(a) ilustra um processo em que uma transição eletrônica ocorre pela absorção de um fóton, normalmente observada em intensidades de luz usuais. Em contrapartida, a absorção multifotônica se refere ao processo no qual uma transição eletrônica é induzida agora pela absorção de dois ou mais fótons simultaneamente.⁴ Para o processo ocorrer, a soma da energia dos fótons envolvidos na transição deve ser igual ou superior à diferença de energia da transição. Em particular, no processo de A2F, dois fótons são absorvidos simultaneamente para promover uma transição eletrônica entre dois estados de energia do material. Quando esses fótons têm a mesma energia, como ilustrado na Figura 13.10(b), o processo de A2F é dito degenerado. A A2F também pode ocorrer para fótons com energias diferentes, desde que a soma de suas energias individuais seja igual à diferença de energia da transição eletrônica.

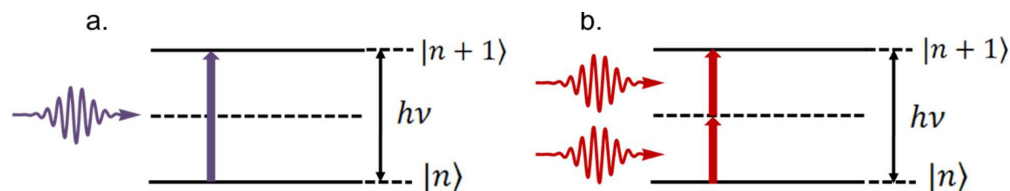


Figura 13.10 – Diagrama de energia representando a absorção de (a) um; e de (b) dois fótons para promover a transição eletrônica entre os estados quânticos $|n\rangle$ e $|n+1\rangle$. Figura adaptada da referência.⁴¹

A A2F é um fenômeno óptico que pode acontecer na presença de altas intensidades de luz, isto é, quando o campo elétrico da luz que interage com o material tem amplitude próxima ao do campo elétrico interatômico ($E_{\text{int}} \approx 10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$).⁹ Nesse regime, o campo eletromagnético induzido no material passa a responder de forma não linear com o campo aplicado, produzindo efeitos não usuais, como geração de luz em outras frequências e a absorção de luz em frequências para as quais o material é transparente no regime de baixas intensidades.⁹ Na presença de campos eletromagnéticos intensos, o coeficiente de absorção do material se torna dependente da intensidade da luz, conforme mostra a Equação (13.3):¹³

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (13.3)$$

Na qual, α_0 e β são os coeficientes de absorção linear e de absorção de dois fótons, respectivamente, e I é a intensidade da luz incidente no material. O coeficiente β está diretamente associado com a seção de choque de A2F (σ_{A2F}) por:¹³

$$\beta = \frac{N\sigma_{\text{A2F}}}{h\nu}, \quad (13.4)$$

Na qual, N , h e ν são, respectivamente, a concentração de absorvedores no material (por exemplo, átomos, moléculas etc.), a constante de Planck e a frequência da luz incidente. A seção de choque da maior parte das moléculas é da ordem de $10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ photon}^{-1}$ ou 1 GM, sendo essa unidade concebida em homenagem à Maria Göppert-Mayer.¹³

Ao se propagar por um material, a luz tem sua intensidade atenuada de acordo com a Lei de Beer-Lambert.⁴² Para frequências fora do espectro de absorção linear do material ($\alpha_0 = 0$), a taxa com a qual a intensidade da luz é atenuada ao longo de sua propagação é descrita pela Equação (13.5):⁴²

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\beta I^2(z). \quad (13.5)$$

Como mostrado na Equação (13.5), a taxa de atenuação de luz induzida apenas por A2F depende de forma quadrática com a sua intensidade. Essa dependência não linear com a intensidade da luz incidente, combinada à baixa seção de choque de A2F da maioria dos materiais, torna possível o confinamento espacial da A2F através do uso de lasers de alta intensidade, por exemplo, os lasers pulsados de Ti:safira, fortemente focalizados.³⁷ Uma comparação entre a atenuação de luz produzida por absorção de um e de dois fótons é mostrada na Figura 13.11. No caso da absorção linear, a intensidade do feixe é exponencialmente atenuada ao longo de sua propagação, enquanto no caso da A2F, a atenuação é confinada ao volume focal do feixe.

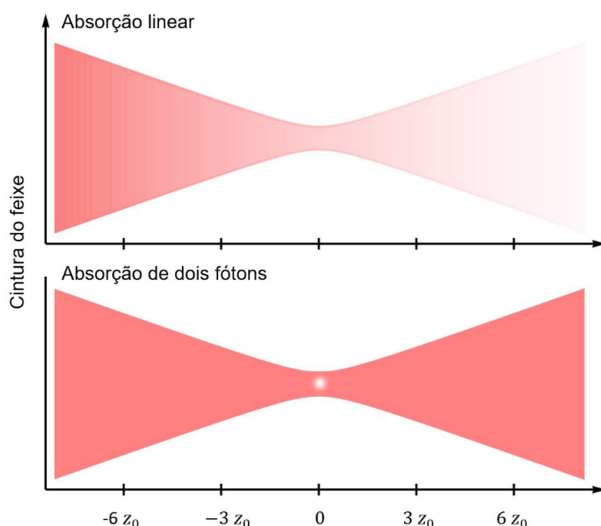


Figura 13.11 – Diferença entre a atenuação de um feixe laser focalizado induzida pela absorção de um (acima) e de dois fótons (abaixo). A cor branca indica a atenuação do feixe. O eixo horizontal é dado em unidades do parâmetro confocal (z_0), que é a distância contada a partir do plano focal para a qual a cintura do feixe cresce por um fator de $\sqrt{2}$. Figura adaptada da referência.⁴¹

Para uma descrição mais completa do fenômeno de A2F e de seu potencial de aplicações, recomendamos ao leitor as Referências [9] e [43].

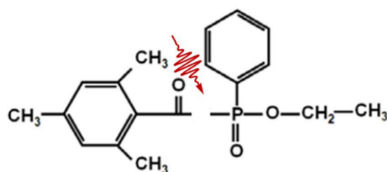
13.4.2 FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

A fotopolimerização consiste no uso da luz como fonte de energia para promover a conversão de pequenas moléculas em macromoléculas de alto peso molecular, através de reações de polimerização.^{4,44} As amostras utilizadas para a fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F) são predominantemente compostas por dois componentes principais: monômeros e o fotoiniciador. Os monômeros são moléculas de baixo peso molecular, precursoras do polímero, e o fotoiniciador é o composto sensível à luz responsável por iniciar a reação de polimerização quando excitado via A2F. O sucesso da FA2F depende fortemente da escolha do fotoiniciador, para o qual características como alta seção de choque de A2F, alta eficiência quântica de iniciação (razão entre o número de radicais formados e o número de fótons absorvidos) e alta solubilidade são desejáveis.⁴

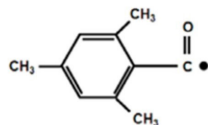
Dentre os tipos de reação de fotopolimerização utilizados para a fabricação por FA2F, destaca-se a fotopolimerização por radicais livres.⁴³ Esse processo se dá em quatro etapas principais, sendo elas a formação de radicais, iniciação, propagação e terminação. As etapas que precedem a terminação estão ilustradas na Figura 13.12. Primeiro, a interação das moléculas do fotoiniciador com a luz dá origem a radicais livres. Na etapa de iniciação, esses radicais reagem com as moléculas dos monômeros,

quebrando suas ligações insaturadas e criando centros ativos. Na próxima etapa, chamada de propagação, os centros ativos reagem com novas moléculas dos monômeros, aumentando o tamanho da cadeia molecular. Por fim, após a formação de macromoléculas a partir da sucessão de centenas ou milhares de monômeros, se dá a etapa de terminação, na qual a reação dos centros ativos com novas moléculas dos monômeros é suprimida. O resultado da fotopolimerização por formação de radicais é um polímero com alto entrecruzamento de macromoléculas.

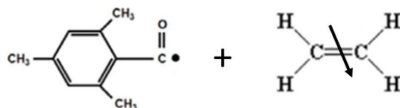
a. Absorção de luz pelo fotoiniciador



b. Formação de radicais livres



c. Reação dos radicais livres com os monômeros



d. Formação de centros ativos

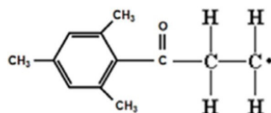


Figura 13.12 – Etapas principais do processo de fotopolimerização por formação de radicais, exemplificadas com as moléculas de etileno (C_2H_4) e do fotoiniciador *ethyl-2,4,6-trimethylbenzoyl phenyl phosphinate*. Figura adaptada da referência⁴¹

A natureza não linear do processo de A2F torna possível restringir a reação de polimerização ao volume focal de um feixe laser de alta intensidade, o que se traduz em alta resolução espacial, ideal para a fabricação de micro/nanodispositivos.⁴ Além disso, um ganho adicional de resolução pode ser atingido na fabricação devido à presença de um limiar de polimerização na FA2F.⁴⁴ Esse limiar representa uma intensidade mínima de luz abaixo da qual a taxa de polimerização não é alta o suficiente para se produzir uma estrutura sólida. Assim, ajustando a intensidade de luz para um nível ligeiramente superior ao do limiar de polimerização, pode-se restringir o processo de fotopolimerização a um volume ainda menor, e até mesmo produzir estruturas com detalhes submicrométricos. Sistemas comerciais de fabricação baseados em FA2F permitem fabricar estruturas com grau de detalhamento de, no mínimo, 200 nm. Já os sistemas de fabricação por FA2F presentes nos laboratórios de pesquisa podem alcançar resolução abaixo de 100 nm.^{45,46}

13.4.3 FABRICAÇÃO VIA FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

A técnica de fabricação baseada na FA2F é uma ferramenta poderosa para produzir micro/nanoestruturas tridimensionais de alta resolução e com geometrias arbitrá-

rias.⁴ Além disso, sua flexibilidade de materiais permite customizar as propriedades físicas, químicas e biológicas das estruturas fabricadas a partir da modificação dos componentes da resina polimérica ou da incorporação, via processos de dopagem e recobrimento, de uma grande variedade de materiais.¹³ Por exemplo, a rigidez da estrutura pode ser controlada mudando-se a proporção dos monômeros na resina polimérica. Outros exemplos da flexibilidade de materiais da técnica de fabricação via FA2F são a incorporação de corantes orgânicos para produzir microestruturas emisoras de luz⁸ e a fabricação de microagulhas para a entrega controlada de fármacos, as quais apresentam baixo risco de infecção devido à incorporação de um composto antimicrobiano.⁴⁷

Nessa técnica, um laser pulsado de alta intensidade é fortemente focalizado no volume da resina polimérica com auxílio de uma objetiva de microscópio.⁴ As resinas poliméricas são transparentes ao comprimento de onda do laser, de forma que a fotopolimerização fica restrita à A2F, garantindo assim o confinamento espacial da excitação. Em condições de exposição adequadas, o feixe laser focalizado dá origem a um volume polimerizado com dimensões submicrométricas (*voxel* – pequeno volume tridimensional, solidificado apenas ao redor do foco). A partir da varredura controlada do feixe laser ao longo da resina polimérica, os *voxels* vão sendo sobrepostos para criar micro/nanoestruturas tridimensionais de alta complexidade, incluindo aquelas contendo partes móveis. Exemplos de estruturas fabricadas via FA2F são mostradas na Figura 13.13.

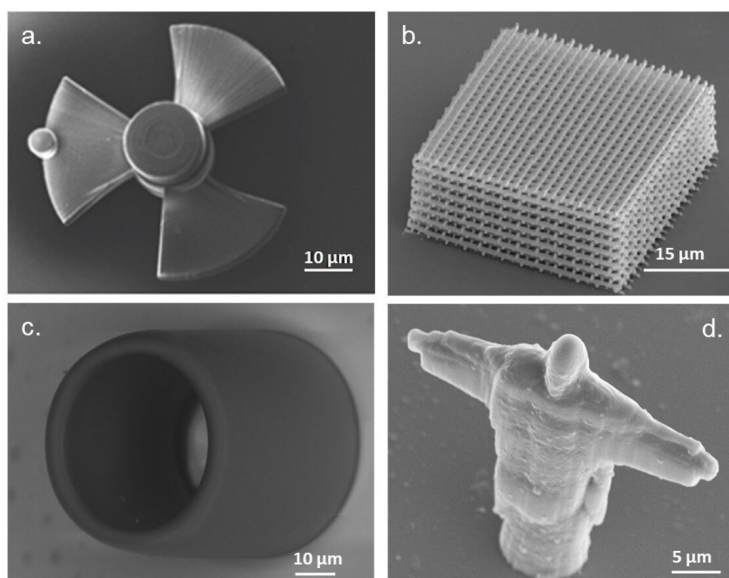


Figura 13.13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de microestruturas fabricadas via fotopolimerização por absorção de dois fótons. (a) micro-turbina manipulável contendo nanopartículas de Fe_3O_4 , figura adaptada/reimpresa com a autorização da referência;⁴⁸ (b) cristal fotônico. Figura reimpressa com a autorização da referência;⁴⁹ (c) microrressonador óptico, figura adaptada com a autorização da referência;¹⁰ e (d) representação do Cristo Redentor, figura reimpressa com a autorização da referência.⁵⁰

Técnicas de fabricação via FA2F requerem o uso de lasers pulsados com altas intensidades de pico, da ordem de 100 GW/cm^2 , que podem ser facilmente alcançadas com lasers de duração temporal de femtossegundos (fs). Um dos lasers de fs mais usados para a FA2F é o oscilador laser de Ti:safira.⁵¹ Seu meio ativo é um cristal de safira (Al_2O_3) dopado com íons de Titânio (Ti^{3+}), que é bombeado por um laser de Nd:YVO_4 de emissão contínua (CW laser) centrado em 532 nm. A larga banda de ganho dos íons de Titânio, combinada ao mecanismo de travamento de modos do sistema laser de Ti:safira, permite produzir pulsos com duração temporal da ordem de femtossegundos (10^{-15} s). Por exemplo, a duração temporal do oscilador laser de Ti:safira usado para a FA2F no laboratório do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) pode chegar a 20 fs. Esses pulsos têm cerca de 4,5 nJ de energia e 0,2 MW de potência de pico, e quando focalizados numa área de $1 \mu\text{m}$ de diâmetro (usando objetivas de microscópio), podem atingir uma intensidade de pico de até 60 TW/cm^2 . É interessante mencionar que o nível de potência (0,2 MW) alcançado por um pulso do oscilador laser de Ti:safira é apenas três ordens de magnitude mais baixa do que a potência produzida por uma turbina das maiores usinas hidrelétricas do mundo, como a hidrelétrica de Itaipu (Brasil e Paraguai) e a Três Gargantas (China).

Outro componente essencial para a FA2F são as lentes objetivas de microscópio, responsáveis pela focalização do feixe na amostra. Além disso, são essas lentes que influenciam diretamente no tamanho do *voxel*, que por sua vez, influencia na resolução espacial e na qualidade final das microestruturas fabricadas. Algumas especificações dessas objetivas, como AN e distância de trabalho (do inglês, *work distance – w.d.*), são importantes para a escolha do dispositivo.

A abertura numérica é um valor originalmente definido por Abbe para objetivas de microscópio e é dada pela expressão:

$$\text{AN} = n \cdot \sin(\theta) \quad (13.6)$$

em que, n representa o índice de refração linear do meio entre a lente e o objeto, e θ o ângulo de abertura da lente. Normalmente, as objetivas utilizadas em experimentos de FA2F possuem pequenas distâncias de trabalho, que é definida como a distância entre a parte frontal da lente até a superfície do objeto, como ilustrado na Figura 14.14.

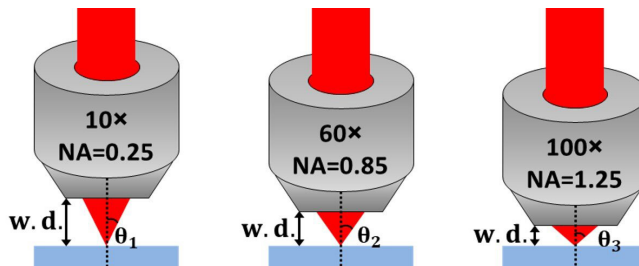


Figura 13.14 – Ilustração de lentes objetivas com diferentes aberturas numéricas. Figura adaptada da referência.⁴⁴

A sobreposição de diversos elementos de volume (*voxels*) permite a produção de estruturas com as mais diversas geometrias. O tamanho desses elementos de volume está diretamente relacionado com o tamanho da região focal que pode ser alcançada pelo sistema, dado pelo limite de difração, que por sua vez, dependente da objetiva e do comprimento de onda da excitação utilizada.

Assumindo que o perfil de intensidade do feixe utilizado nesse experimento seja idealmente gaussiano, podemos assumir que a imagem do feixe focalizado também segue um perfil gaussiano. Dessa forma, para um feixe gaussiano definimos o diâmetro desse feixe como sendo aquele para o qual a intensidade de luz cai para 13,5% do valor no centro⁵² (razão de $1/e^2$). O raio da cintura (w_0) de um feixe gaussiano no plano focal é dado aproximadamente por⁵²:

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w} \quad (13.7)$$

em que, λ é o comprimento de onda do laser, f é a distância focal da lente, e w é o raio do feixe na entrada da lente. Uma vez que é possível obter AN a partir da Equação (13.6), o foco do sistema óptico é dado por:

$$f = \frac{w}{NA} \sqrt{1 - AN^2} \quad (13.8)$$

Dessa forma, a relação matemática entre as Equações (13.7) e (13.8) permite a obtenção da expressão para o raio mínimo do feixe no plano focal:

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi NA} \sqrt{1 - AN^2} \quad (13.9)$$

Note que a Equação (13.9) não define necessariamente o menor tamanho da região fotopolimerizada, mas sim o menor tamanho da região focal da objetiva para a focalização de um feixe gaussiano.

A título de exemplo, a Figura 13.15 ilustra o aparato experimental para a microfabricação via FA2P montado no Grupo de Fotônica do IFSC-USP. O feixe proveniente de um oscilador laser de Ti:safira é direcionado a um par de espelhos móveis, responsáveis pela varredura do feixe no plano transversal da amostra. Ele é focalizado no volume da resina polimérica a partir de uma objetiva de microscópio. A resina é posicionada sobre um estágio de translação vertical, o qual, em conjunto com os espelhos móveis, permite varrer o feixe laser tridimensionalmente. O ajuste de intensidade do laser é feito através de uma lâmina de meia-onda e um polarizador. Um obturador mecânico é adicionado à montagem para controlar a exposição do feixe na resina e assim evitar traçados de polimerização indesejados que configuram defeitos de fabri-

cação. O controle da abertura/fechamento do obturador, assim como do movimento dos espelhos móveis e do estágio de translação vertical, é realizado por meio de um único programa de computador. Todo o processo é monitorado em tempo real com auxílio de um sistema de iluminação formado por um LED e uma câmera CCD. Ao fim da microfabricação, o substrato com as microestruturas passa por um processo de lavagem em uma solução de etanol durante 20 minutos para a remoção da resina não polimerizada.

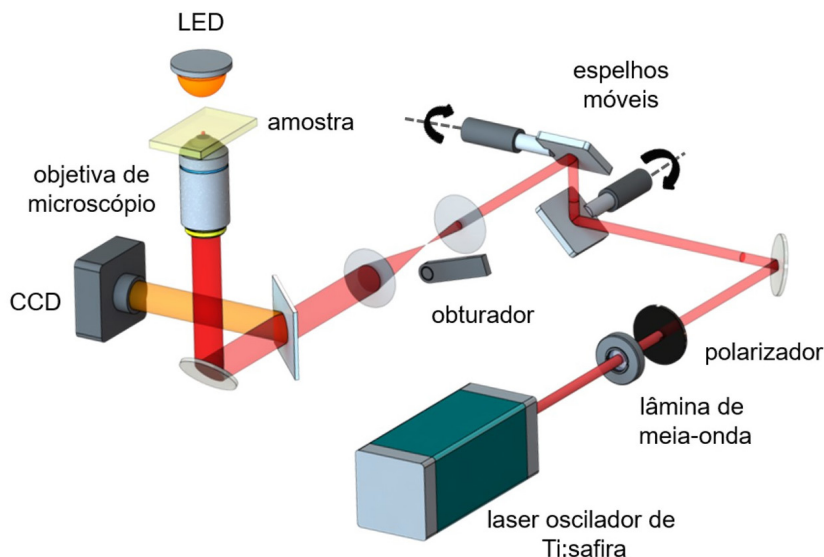


Figura 13.15 – Montagem experimental utilizada para a fabricação via FA2F no laboratório do Grupo de Fotônica do IFSC-USP, destacando os principais componentes do sistema. Figura adaptada da referência.⁴¹

13.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, foram discutidos aspectos fundamentais, teóricos e experimentais de algumas técnicas de processamento a laser, as quais têm sido bastante utilizadas na modificação, estruturação e transferência de diversos materiais tecnológicos. Essas técnicas podem ser classificadas como ferramentas de microfabricação subtrativa, as quais envolvem a remoção ou dano do material processado, como é o caso da ablação a laser, ou aditiva, que permite que o dispositivo seja construído camada a camada, como é o caso da técnica de fotopolimerização via absorção de dois fótons. Do ponto de vista experimental, o comprimento de onda utilizado, a taxa de repetição do laser, velocidade de varredura do feixe e elementos ópticos, como objetivas de microscópio, são fatores cruciais para o sucesso na confecção de dispositivos através das técnicas de microfabricação a laser. O LIFT, outra técnica aqui abordada, permite uma transferência seletiva de materiais de interesse, o que possibilita a confecção de dispositivos com características específicas, de acordo com a aplicação desejada. Essas diferentes

ferramentas de processamento a laser vêm sendo empregadas na confecção de dispositivos nos mais diversos setores tecnológicos, como óptica, fotônica, microeletrônica, microfluídica e biologia. Essa grande demanda de aplicações está associada ao conjunto único de vantagens que essas técnicas possuem, entre elas, facilidade de processamento, diversidade de formas confeccionadas, alta reprodutibilidade e alta resolução dos dispositivos fabricados.

13.6 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Considerando o caso de uma absorção não linear, para uma intensidade fixa, o que faria a ionização multifotônica mais provável do que a ionização por tunelamento?

Questão 2

Qual a escala temporal para que o processo de estruturação com pulsos ultracurtos aconteça?

Questão 3

Pretende-se fazer o processamento de um dado material, o qual tem energia de *gap* de 2,3 eV, utilizando-se um laser que opera em 400 nm e com uma taxa de repetição de 5 MHz. Quantos fótons estarão envolvidos nesse processo de microfabricação? Nessa situação, será possível obter um processo de microfabricação volumetricamente confinado? Como ficaria a situação se um laser operando em 1.030 nm fosse utilizado?

Questão 4

Com um laser de Ti:safira que opera em 775 nm, pretende-se produzir ranhuras em um material polimérico com índice de refração igual a 1,5. Para isso, dispõe-se de três objetivas de microscópio com aberturas numéricas (AN) de 0,25, 0,4 e 0,6. Tendo em vista que se deseja obter ranhuras com largura da ordem de 2 μm , qual objetiva deve ser utilizada?

Questão 5

Quais as razões que levam o processo de fotopolimerização por absorção de dois fótons a permitir que as estruturas fabricadas tenham dimensões inferiores ao limite de difração do próprio laser utilizado?

Questão 6

Em 1.000 nm, um fotoiniciador apresenta uma seção de choque de absorção de dois fótons de $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ e um coeficiente de absorção linear desprezível. Qual será a mudança no coeficiente de absorção para esse comprimento de onda se uma solução contendo $19,8 \times 10^{20} \text{ moléculas/cm}^3$ deste fotoiniciador for submetida a uma excitação com intensidade 1 GW/cm^2 ?

REFERÊNCIAS

1. Gattass, R. R.; Mazur, E.; *Nat. Photonics* 2008, 2, 219.
2. Correa, D. S.; Cardoso, M. R.; Tribuzi, V.; Misoguti, L.; Mendonca, C. R.; *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2012, 18, 176.
3. Satoshi, K.; Hong-Bo, S.; Tomokazu, T.; Kenji, T.; *Nature* 2001, 412, 697.
4. LaFratta, C. N.; Fourkas, J. T.; Baldacchini, T.; Farrer, R. A.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2007, 46, 6238.
5. Ostendorf, A.; Chichkov, B. N.; *Photonics Spectra* 2006, 40, 72.
6. Paula, K. T.; Gaál, G.; Almeida, G. F. B.; Andrade, M. B.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; Riul, A.; Rodrigues, V.; Mendonça, C. R.; *Opt. Laser Technol.* 2018, 101, 74.
7. Avila, O. I.; Almeida, J. M. P.; Henrique, F. R.; Fonseca, R. D.; Almeida, G. F. B.; Balogh, D. T.; Mendonça, C. R.; *J. Mater. Chem. C* 2017, 5, 3579.
8. Otuka, A.; Tribuzi, V.; Correa, D.; Mendonça, C.; *Opt. Mater. Express* 2012, 2, 1803.
9. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*; 3rd ed.; Academic Press: Burlington, 2008.
10. Tomazio, N. B.; Otuka, A. J. G.; Almeida, G. F. B.; Roselló-Mechó, X.; Andrés, M. V.; Mendonça, C. R.; *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2017, 55, 569.
11. Serra, P.; Piqué, A.; *Adv. Mater. Technol.* 2019, 4, 1.
12. Maruo, S.; Ikuta, K.; Korogi, H.; *J. Microelectromechanical Syst.* 2003, 12, 533.
13. Correa, D. S.; De Boni, L.; Otuka, A. J. G.; Tribuzi, V.; Mendonça, C. R.; *Polymerization* 2012, 334.
14. Chichkov, B. N.; Momma, C.; Nolte, S.; von Alvensleben, F.; Tünnermann, A.; *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 1996, 63, 109.
15. Keldysh, L. V. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*; 1965; Vol. 20.
16. Almeida, G. F. B. *Femtosecond laser writing of nonlinear waveguides in Gorilla Glass and L-threonine organic crystals*, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo: São Carlos, 2018.
17. Wegener, M. In *Extreme Nonlinear Optics*; Springer-Verlag, 2005; pp. 93–112.
18. Ilkov, F. A.; Decker, J. E.; Chin, S. L.; *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 1992, 25, 4005.
19. Stuart, B.; Feit, M.; Herman, S.; Rubenchik, A.; Shore, B.; Perry, M.; *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 1996, 53, 1749.
20. Schaffer, C. B.; Brodeur, A.; Mazur, E.; *Meas. Sci. Technol.* 2001, 12, 1784.

21. König, J.; Nolte, S.; Tünnermann, A.; *Opt. Express* 2005, 13, 10597.
22. Mendonca, C. R.; Cerami, L. R.; Shih, T.; Tilghman, R. W.; Baldacchini, T.; Mazur, E.; *Opt. Express* 2008, 16, 200.
23. Almeida, G. F. B.; Cardoso, M. R.; Zancanela, D. C.; Bernardes, L. L.; Norberto, A. M. Q.; Barros, N. R.; Paulino, C. G.; Chagas, A. L. D.; Herculano, R. D.; Mendonça, C. R.; *Appl. Surf. Sci.* 2020, 506, 144762.
24. Manzoli, A.; De Almeida, G. F. B.; Filho, J. A.; Mattoso, L. H. C.; Riul, A.; Mendonca, C. R.; Correa, D. S.; *Opt. Laser Technol.* 2015, 69, 148.
25. Saleh, B. E. A.; Teich, M. C. *Fundamentals of Photonics*; Wiley Series in Pure and Applied Optics; John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 1991.
26. De Rossi, W.; Machado, L. M.; Vieira, N. D.; Samad, R. E. In *Physics Procedia*; Elsevier B.V., 2012; Vol. 39, pp. 642–649.
27. Baudach, S.; Bonse, J.; Krüger, J.; Kautek, W.; *Appl. Surf. Sci.* 2000, 154, 555.
28. Paula, K. T.; Mercante, L. A.; Schneider, R.; Correa, D. S.; Mendonca, C. R.; *Photonics* 2019, 6, 5.
29. Santos, M. V.; Santos, S. N. C.; Martins, R. J.; Almeida, J. M. P.; Paula, K. T.; Almeida, G. F. B.; Ribeiro, S. J. L.; Mendonça, C. R.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019, 30, 16843.
30. Bohandy, J.; Kim, B. F.; Adrian, F. J.; *J. Appl. Phys.* 1986, 60, 1538.
31. Paula, K. T. *Femtosecond laser processing of graphene-based materials*, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.
32. Almeida, J. M. P.; Avila, O. I.; Andrade, M. B.; Stefanelo, J. C.; Otuka, A. J. G.; Paula, K. T.; Balogh, D. T.; Mendonça, C. R.; *Polym. Int.* 2019, 68, 160.
33. Paula, K. T.; Santos, M. V.; Facure, M. H. M.; Andrade, M. B.; Araújo, F. L.; Correa, D. S.; Ribeiro, S. J. L.; Mendonça, C. R.; *Opt. Mater. (Amst.)* 2020, 99, 109540.
34. Santos, M. V.; Paula, K. T.; De Andrade, M. B.; Gomes, E. M.; Marques, L. F.; Ribeiro, S. J. L.; Mendonça, C. R.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 50033.
35. Göppert-Mayer, M.; *Ann. der Phys.* 2009, 18, 466.
36. Kaiser, W.; Garrett, C. G. B.; *Phys. Rev. Lett.* 1961, 7, 229.
37. Samad, R.; Courrol, L.; Baldochi, S.; Vieir, N.; *Coherence Ultrashort Pulse Laser Emiss.* 2010, 663.
38. Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M.; *Science* (80-.). 1989, 245, 843.
39. Fisher, A. M. R.; Murphree, A. L.; Gomer, C. J.; *Lasers Surg. Med.* 1995, 17, 2.
40. Gu, M.; *Opt. Lett.* 1996, 21, 988.

41. Tomazio, N. B. Direct laser writing of high-Q polymeric microresonators for Photonics, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.
42. Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2009, 48, 3244.
43. Correa, D. S. Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectroscopia não linear e microfabricação, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
44. Otuka, A. J. G. Estruturas poliméricas com nanotubos de carbono: processamento a laser, caracterização e aplicações, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
45. Emons, M.; Obata, K.; Binhammer, T.; Ovsianikov, A.; Chichkov, B.; Morgner, U.; *Opt. Mater. Express* 2012, 2, 942.
46. Haske, W.; Chen, V.; Hales, J.; Dong, W.; Barlow, S.; Marder, S.; Perry, J.; *Opt. Express* 2007, 15, 3426.
47. Gittard, S. D.; Ovsianikov, A.; Akar, H.; Chichkov, B.; Monteiro-Riviere, N. A.; Stafslie, S.; Chisholm, B.; Shin, C. C.; Shih, C. M.; Lin, S. J.; Su, Y. Y.; Narayan, R. J.; *Adv. Eng. Mater.* 2010, 12, 77.
48. Tian, Y.; Shao, X.; *J. Nanomater.* 2016, 2016, 4.
49. Ovsianikov, A.; Gaidukeviciute, A.; Chichkov, B. N.; Oubaha, M.; MacCraith, B. D.; Sakellari, I.; Giakoumaki, A.; Gray, D.; Vamvakaki, M.; Farsari, M.; Fotakis, C.; *Laser Chem.* 2008, 2008, 7.
50. Tomazio, N. B.; Romero, A. L. S.; Mendonca, C. R.; *Rev. Bras. Ensino Fis.* 2018, 40, e1307.
51. Fragnito, H. L.; Brito Cruz, C. H. Fenômenos Ultrarápidos : Geração de Pulsos Laser Ultracurtos e Suas Aplicações; UNICAMP: Instituto de Física: Campinas, 2000.
52. Zilio, S. C. Desenho e Fabricação Óptica; 2007.

SOBRE OS AUTORES



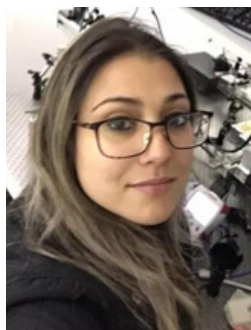
Cleber Renato Mendonça recebeu seu doutorado em Física em 2000 pela Universidade de São Paulo (USP). Em 2001 ele trabalhou como pós-doutorado no *The College of Optics and Photonics* (CREOL), EUA. Ingressou como docente no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da USP em 2001, onde atualmente é Professor Titular. Em 2003, juntamente com os professores Sergio C. Zílio e Máximo Siu Li fundou o Grupo de Fotônica do IFSC. De 2005 a 2007, ele trabalhou em micro-fabricação com pulsos ultracurtos e dinâmica ultrarrápida como pesquisador visitante na Universidade Harvard. Ele recebeu o prêmio ICO/ICTP Gallieno Denardo em 2010 e foi designado membro sênior da OSA em 2013. Seus interesses atuais de pesquisa são processos ópticos não lineares e microfabricação com pulsos laser femtossegundos.



Gustavo Foresto Brito de Almeida recebeu o título de Doutor em Ciências em 2018 pela Universidade de São Paulo (USP) onde estudou a escrita de guias onda com pulsos ultracurtos e suas propriedades ópticas não lineares sob a orientação do Prof. Dr. Cleber R. Mendonça no Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos. Atuou como pesquisador de pós-doutorado por mais um ano na mesma instituição, e atualmente é professor assistente no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Seus interesses de pesquisa são óptica não linear, microfabricação de materiais com pulsos laser de femtossegundos e suas aplicações.



Sabrina Nicoleti Carvalho dos Santos possui bacharelado em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – Campus Rio Claro (2012). Mestrado em Ciências (2015) no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) na Universidade de São Paulo sob a orientação da Profa. Dra. Débora Gonçalves no Grupo de Polímeros onde realizou a caracterização estrutural e de superfície de materiais poliméricos naturais (madeira) em função do tratamento térmico e por meio da degradação por um fungo. Doutorado em Ciências (2019) no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo sob a orientação do Prof. Dr. Cleber R. Mendonça no Grupo de Fotônica onde investigou as não linearidades ópticas de terceira-ordem e a produção de guias de ondas tridimensionais utilizando a técnica de microfabricação a laser de femtossegundos em vidros boratos dopados com terras-raras. Seus interesses de pesquisa incluem microfabricação com pulsos ultracurtos em materiais e óptica não linear.



Kelly Tasso de Paula possui bacharelado em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus Rio Claro (2013). Mestrado em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho (UNESP) (2016) onde desenvolveu pesquisas no Laboratório de Novos Materiais e atuou na área de caracterização óptica de materiais preparados pelo processo sol-gel dopados com azocorantes. Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (2020) onde desenvolveu pesquisa na área de óptica não linear

utilizando a técnica de microfabricação com pulsos ultracurtos para estudar as condições de processamento em materiais.



Nathália Beretta Tomazio formou-se em Bacharelado em Física com habilitação em Óptica e Fotônica pela Universidade de São Paulo (2013), e fez Mestrado (2016) e Doutorado (2020) na mesma instituição, sob supervisão do Prof. Cleber R. Mendonça do Grupo de Fotônica (IFSC-USP). Em seu doutorado, suas atividades de pesquisa tinham como foco o estudo e o desenvolvimento de estruturas fotônicas poliméricas fabricadas através de escrita direta a laser via fotopolimerização por dois fótons. Em particular, Nathália trabalhou com microrressonadores poliméricos que suportam modos de ga-

leria, buscando melhorias de fator de qualidade e estudando processos ópticos em microrressonadores incorporados com diferentes materiais para viabilizar aplicações dessas estruturas em Fotônica. Atualmente, Nathália é pesquisadora de pós-doutorado, trabalhando junto ao Prof. Gustavo S. Wiederhecker no Laboratório de Dispositivos Fotônicos – UNICAMP, onde estuda efeitos ópticos não lineares em estruturas fotônicas integradas em chip. Seus interesses de pesquisa incluem fabricação de estruturas fotônicas por técnicas de escrita a laser, micro/nanodispositivos fotônicos e óptica não linear.



Adriano José Galvani Otuka formou-se em Física, na modalidade Bacharelado, pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – campus Rio Claro/SP (2010). Cursou seu Mestrado (2012) e Doutorado (2016) em Ciências na Universidade de São Paulo – campus São Carlos/SP, junto ao Grupo de Fotônica, sob supervisão do Prof. Dr. Cleber R. Mendonça. Durante seu Doutorado, visitou o laboratório do Prof. John T. Fourkas, na Universidade de Maryland – campus College Park – MD – EUA (2015), onde trabalhou com técnicas avançadas de fotopolimerização a laser. Atualmente,

Adriano continua como pesquisador pós-doutor no Grupo de Fotônica – IFSC-USP, desenvolvendo pesquisas nas áreas de microfabricação a laser, combinando as técnicas de escrita direta a laser e polimerização via absorção de dois fótons. Seus interesses de pesquisa incluem fabricação e caracterização de microdispositivos

seletivamente funcionalizados, visando aplicações em óptica, fotônica e biologia. Além disso, tem trabalhado na investigação de novos materiais para experimentos de fotopolimerização.



Leonardo de Boni formou-se em Bacharelado em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1998) e Licenciatura em Física pela Universidade Federal de São Carlos (2001). Fez seu Mestrado (2000) e Doutorado (2004) no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo sob supervisão do Prof. Sérgio Carlos Zílio. Em seu doutorado, suas atividades de pesquisa tinham como foco o estudo de absorções multifotônicas e de estados excitados em compostos azoarômáticos, bem como o entendimento da dinâmica temporal ultrarrápida de fotoisomerização dos mesmos. Além

disso, desenvolveu uma nova variante da técnica de Varredura-Z com pulsos de luz branca, a qual vem sendo utilizada no entendimento das não linearidades populacionais de moléculas orgânicas. Teve um Pós-doutoramento (2005-2007) no Instituto de Física de São Carlos sob a supervisão do Prof. Cleber R. Mendonça. Em 2007 até 2009, fez um Pós-Doutorado no Departamento de Química da Universidade Central da Flórida sob a supervisão do Prof. Florêncio E. Hernandez. Atualmente, Leonardo é Prof. Dr. no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, onde estuda e desenvolve estudos em óptica não lineares e dinâmica ultrarrápida de compostos orgânicos, inorgânicos e híbridos. Seus interesses de pesquisa incluem o desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas não lineares resolvidas ou não no tempo para o estudo dos efeitos não lineares e suas dinâmicas em novos materiais fotônicos. Além disso, paralelamente, desenvolve estudos em laser aleatórios.