

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

GUILHERME MATAVELLI PRATA BERNARDES

**GERAÇÃO LOCALIZADA DE NANOPARTÍCULAS DE AU EM MATRIZES
POLIMÉRICAS VIA LASER**

POÇOS DE CALDAS - MG

2023

GUILHERME MATAVELLI PRATA BERNARDES

**GERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AU EM MATRIZES POLIMÉRICAS VIA
LASER**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) campus Poços de Caldas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Materiais Funcionais
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas

POÇOS DE CALDAS

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Bernardes, Guilherme Matavelli Prata .

Geração localizada de nanopartículas de au em matrizes poliméricas via laser / Guilherme Matavelli Prata Bernardes. - Poços de Caldas, MG, 2023.
63 f. : il. -

Orientador(a): Marcelo Gonçalves Vivas.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.
Bibliografia.

1. Microfabricação. 2. Casting. 3. Ácido Cloroaurico. 4. Eletrônica Flexível. 5. Poliacetato de Vinila. I. Vivas, Marcelo Gonçalves, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

GUILHERME MATAVELLI PRATA BERNARDES

GERAÇÃO LOCALIZADA DE NANOPARTÍCULAS DE AU EM MATRIZES POLIMÉRICAS VIA LASER

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfnas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 23 de fevereiro de 2023.

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas
Instituição: Universidade Federal de Alfnas

Prof. Dr. Gael Yves Poirier
Instituição: Universidade Federal de Alfnas

Prof. Dr. Gustavo Foresto Brito de Almeida
Instituição: Universidade Federal de Uberlândia



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Gonçalves Vivas, Professor do Magistério Superior**, em 27/02/2023, às 16:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Foresto Brito de Almeida, Usuário Externo**, em 27/02/2023, às 19:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gael Yves Poirier, Professor do Magistério Superior**, em 01/03/2023, às 12:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0929553** e o código CRC **B895E5C8**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por sempre guiar minhas escolhas e colocar oportunidades e pessoas incríveis na minha vida. Quero expressar minha profunda gratidão a todos que me ajudaram durante esta jornada de mestrado. Sem o apoio e a orientação deles, este trabalho não teria sido possível.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Marcelo Vivas, por sua orientação e suporte constante durante todo o processo de pesquisa. Sua experiência, conhecimento e paciência foram inestimáveis para mim. Seus conselhos e sugestões foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Também gostaria de agradecer aos membros da banca examinadora Gael Yves Poirier e Gustavo Foresto Brito de Almeida por dedicarem seu tempo e conhecimento para avaliar minha dissertação. Suas críticas construtivas e comentários foram valiosos e contribuíram para aprimorar meu trabalho.

Sou grato aos meus colegas de mestrado pelo compartilhamento de ideias e discussões que enriqueceram minha pesquisa. Agradeço especialmente ao Gabriel Fabrício de Souza, com quem tive a oportunidade de trabalhar em projetos conjuntos.

Quero agradecer a minha família pelo apoio incondicional, encorajamento e paciência durante todo o período do mestrado. Seu amor e suporte sempre me motivaram a perseverar, mesmo em momentos de dificuldade.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho e para minha formação como pesquisador. Espero que este trabalho possa ser útil e inspirador para outros que buscam avançar o conhecimento nesta área.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Muito obrigado a todos.

RESUMO

A demanda por dispositivos eletrônicos portáteis tem aumentado substancialmente e impulsionado o desenvolvimento de tecnologias que possibilitam a criação de dispositivos integrados na micro e nano-escala. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar a geração de nanopartículas de ouro em matrizes poliméricas com localização micrométrica para diferentes aplicações tecnológicas. Para tanto, foram preparados filmes poliméricos de polimetilmetacrilato (PMMA) e poli(acetato de vinila) (PVA) contendo ácido cloro áurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) via a técnica de "casting". Inicialmente, o filme de PMMA em torno de $100 \mu\text{m}$ contendo 2 mM de $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi colocado em um sistema de microfabricação a laser (laser pulsado com 1 ns de duração temporal, 2 kHz de taxa de repetição, potência média em torno de 90 mW) e objetivas de microscópio de $10\times$ ($\text{NA}=0.25$). Após a microfabricação dos filmes poliméricos, os mesmos foram submetidos a espectroscopia UV-vis e foi observada a banda de plásmon em torno de 550 nm . A partir dessa caracterização foi possível comprovar a produção de nanopartículas metálicas. Embora tenhamos conseguido modificar a "cor" das microestruturas plasmônicas em PMMA, as ranhuras obtidas ficaram com larguras muito elevadas, da ordem de $100 \mu\text{m}$. Dessa forma, partimos para a produção de filmes de PVA que é solúvel em água como o HAuCl_4 e possui maior condutividade térmica que o PMMA. Nesta etapa, trocamos o feixe de excitação para um laser contínuo em 405 nm e objetiva e microscopia de $20\times$ ($\text{NA}=0.4$), com o intuito de obter um processo mais eficaz na geração das nanopartículas de ouro. Inicialmente, investigamos o efeito da velocidade de varredura do laser (de $50 \mu\text{m/s}$ à $250 \mu\text{m/s}$) sobre a produção das microestruturas plasmônicas. Observamos um comportamento exponencial decrescente da absorção na banda de plásmons em função da velocidade de varredura do laser, indicando que as nanopartículas geradas diminuem de tamanho com o aumento da velocidade de varredura. Este comportamento foi observado para as amostras de PVA contendo 2 mM , $3,5 \text{ mM}$ e 7 mM de HAuCl_4 . Também observamos que o aumento da concentração de ácido cloroáurico aumenta a largura das ranhuras produzidas e o tamanho de nanopartículas de ouro geradas. Para a largura das trilhas um aumento de $10 \mu\text{m}$ para $35 \mu\text{m}$ é observado com a mudança de 2 mM para 7 mM de ácido cloroáurico. Com o intuito de obter dados quantitativos do tamanho das nanopartículas geradas, as curvas de absorção foram modeladas a partir da teoria de Gans-Mie. Os resultados sugerem

que as nanopartículas geradas possuem a forma de um esferoide oblato, análogo a forma gerada através de métodos químicos. Além disso, os resultados mostram que há duas regiões de velocidades que produzem tamanhos de nanopartículas consideravelmente diferentes. A primeira região entre as velocidades de 50 e 150 $\mu\text{m/s}$ em que o valor médio do semi-eixo maior e menor ficaram entre (6.8 ± 1.9) nm e (4.4 ± 1.5) nm, respectivamente. E uma segunda região para velocidades maiores (150 e 250 $\mu\text{m/s}$) e diâmetros menores ((2.0 ± 0.6) nm para o semi-eixo maior e (1.3 ± 0.5) nm para o semi-eixo menor). Esta análise foi realizada apenas para as mostras contendo PVA com 7 mM de HAuCl_4 . Portanto, foi possível controlar o tamanho das nanopartículas produzidas apenas modificando a velocidade de varredura do laser. Este processo de fabricação usando PVA e laser contínuo em 405 nm se mostrou bem mais eficaz no controle das nanopartículas que o primeiro método. Nossos resultados abrem a possibilidade de fabricar dispositivos plasmônicos flexíveis utilizando a técnica de microfabricação a laser.

Palavras chave: microfabricação; PMMA; PVA; eletrônica flexível; ácido cloroaurico; casting.

ABSTRACT

The demand for portable electronic devices has increased substantially and driven the development of technologies that make it possible to create integrated devices at the micro and nano-scale. Thus, this work aims to investigate the generation of gold nanoparticles in polymeric matrices with micrometric localization for different technological applications. For this purpose, polymeric films of polymethylmethacrylate (PMMA) and poly(vinyl acetate) (PVA) containing chlorine auric acid ($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) were prepared via the casting technique. Initially, the PMMA film of around $100 \mu\text{m}$ containing 2 mM of $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was placed in a laser microfabrication system (pulsed laser with 1 ns duration, 2 kHz repetition rate, average power around 90 mW) and $10\times$ microscope objectives ($\text{NA}=0.25$). After micromanufacturing the polymeric films, they were submitted to UV-vis spectroscopy and the plasmon band was observed around 550 nm . From this characterization it was possible to prove the production of metallic nanoparticles. Although we were able to modify the “color” of the plasmonic microstructures in PMMA, the grooves obtained were very wide, on the order of $100 \mu\text{m}$. Thus, we set out to produce PVA films, which are soluble in water like HAuCl_4 and have higher thermal conductivity than PMMA. In this step, we changed the excitation beam to a continuous laser at 405 nm and a $20\times$ objective and microscopy ($\text{NA}=0.4$), in order to obtain a more efficient process in the generation of gold nanoparticles. Initially, we investigated the effect of laser scanning speed (from $50 \mu\text{m/s}$ to $250 \mu\text{m/s}$) on the production of plasmonic microstructures. We observed an exponentially decreasing behavior of the absorption in the plasmon band as a function of the laser scanning speed, indicating that the generated nanoparticles decrease in size with the increase in the scanning speed. This behavior was observed for PVA samples containing 2 mM , 3.5 mM and 7 mM of HAuCl_4 . We also observed that increasing the concentration of chloroauric acid increases the width of grooves produced and the size of generated gold nanoparticles. For the width of the tracks an increase from $10 \mu\text{m}$ to $35 \mu\text{m}$ is observed with the change from 2 mM to 7 mM of chloroauric acid. In order to obtain quantitative data on the size of the generated nanoparticles, the absorption curves were modeled based on the Gans-Mie theory. The results suggest that the generated nanoparticles have the shape of an oblate spheroid, analogous to the shape generated through chemical methods. Furthermore, the results show that there are two

regions of velocities that produce considerably different nanoparticle sizes. The first region between the velocities of 50 and 150 $\mu\text{m/s}$ where the average value of the semi-major and minor axis were between (6.8 ± 1.9) nm and (4.4 ± 1.5) nm, respectively. And a second region for higher velocities (150 and 250 $\mu\text{m/s}$) and smaller diameters ((2.0 ± 0.6) nm for the semi-major axis and (1.3 ± 0.5) nm for the semi-minor axis). This analysis was performed only for samples containing PVA with 7 mM HAuCl_4 . Therefore, it was possible to control the size of the produced nanoparticles just by modifying the laser scanning speed. This manufacturing process using PVA and continuous laser at 405 nm proved to be much more effective in controlling nanoparticles than the first method. Our results open up the possibility of fabricating flexible plasmonic devices using the laser microfabrication technique.

Keywords: microfabrication; PMMA; flexible electronics; chloroauric acid; casting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Celular com Tela Flexível.....	12
Figura 2 Resultados Del Cacho	14
Figura 3- Representação esquemática dos parâmetros de um laser pulsado	17
Figura 4- Esquematização com potência média de um laser pulsado	17
Figura 5- Relação entre os comprimentos de onda e espectros de absorção	19
Figura 6- Representação de um laser pulsado incidindo em uma amostra através de uma objetiva de microscópio.	20
Figura 7- Dipolo elétrico induzido oscilante.....	21
Figura 8- Banda de plásmon para nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos.....	22
Figura 9- Representação do processo de dopagem e fabricação de filmes poliméricos em um substrato de vidro	24
Figura 10- Resultados de Kashihara, Uto e Nakajima (2018).....	25
Figura 11- Resultados de Pucci et al. (2006).....	26
Figura 12- Esquematização simplificada do sistema óptico	27
Figura 13- Marcações feitas por microfabricação a laser em uma matriz polimérica de PMMA, variando-se a energia do pulso laser e a velocidade de varredura da amostra	28
Figura 14- Microfabricação a laser de filmes finos de ouro. (a) Quadrados, hexágonos e estruturas em forma de L	29
Figura 15- Filmes poliméricos de PMMA com ácido H _{AuCl} ₄ .H ₂ O em processo de secagem	31
Figura 16- Esquematização do setup óptico.....	32
Figura 17- Sistema óptico desenvolvido para gerar espectros de absorção	34
Figura 18- Espectros de Absorção de regiões diferentes de um mesmo filme	35
Figura 19- Fotografia de um filme microfabricado.....	36
Figura 20- Fotografia das diferentes estruturas geradas relacionando-se a velocidade (μm/s) e a coloração das amostras.....	37
Figura 21- Espectros de Absorção para as velocidades 50, 75 e 100 μm/s.....	38
Figura 22- Espectros de Absorção para as velocidades 200, 300 e 400 μm/s	39
Figura 23- Espectros de Absorção para as velocidades 500, 750 e 1000 μm/s.....	40
Figura 24- Filme polimérico retirado da placa de vidro	41
Figura 25- Fotos das ranhuras geradas pela câmera CCD para cada velocidade de translação.	42
Figura 26- Imagem de microscopia da geração de NPs de ouro via laser	43
Figura 27- Espectro de Absorção da placa com filme de PVA.	44
Figura 28- Espectros de absorção dos filmes de PVA/ H _{AuCl} ₄	44
Figura 29- Espectros de absorção para concentração de 2mM.....	46
Figura 30- Espectros de absorção para concentração de 3,5mM.....	47
Figura 31- Espectros de absorção para concentração de 7mM	48
Figura 32- Imagens do feixe laser cw de 405 nm	49
Figura 33- Gráficos da média dos picos de absorbância em função de velocidade de microfabricação.	50
Figura 34- Trilhas geradas a 7 mM com diferentes velocidades.	52

Figura 35- Trilhas geradas a 2 mM com diferentes velocidades.....	52
Figura 36- Trilhas geradas a 3,5mM com diferentes velocidades.....	53
Figura 37- Representação da velocidade em função do tamanho da trilha gerada para diferentes concentrações.....	54
Figura 38- Microtrilhas de 7mM fotografadas em objetiva de 4x.....	55
Figura 39- Ajuste teórico usando o modelo de Gans-Mie para os espectros de absorção das microtrilhas.....	56
Figura 40- Tamanhos dos semi-eixos,	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Lasers.....	16
2.2	Plásmons De Superfície Localizados	20
2.3	Geração de nanopartículas via laser	22
2.4	Microfabricação	27
2.5	Materiais Utilizados Na Microfabricação	29
3	METODOLOGIA.....	31
3.1	Confecção Das Matrizes Poliméricas PMMA E PVA:	31
3.2	Aparato Experimental De Microfabricação A Laser:	32
3.3	Caracterização Espectroscópica	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Caracterização dos Filmes de PMMA com H_{Au}Cl₄.....	35
4.1.1	Caracterização dos Filmes de PMMA Microfabricados.....	36
4.1.2	Análise Das Imagens Por Microscopia Óptica.....	41
4.2	Caracterização dos Filmes de PVA Microfabricados	43
4.2.1	Efeito da Velocidade de Varredura do Laser Contínuo (CW) Sobre a Geração de NPs de Au em PVA	45
4.2.2	Efeito Da Velocidade De Varredura Sobre A Largura Da Trilha De NPs Geradas.....	51
4.2.3	Determinação do tamanho das NPs de Au geradas.....	56
5	CONCLUSÕES	59
	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

O prêmio Nobel de Química, em 2000, foi concedido para a descoberta de polímeros eletricamente condutores. A descoberta ocorreu em 1977, entretanto teve seu ápice de reconhecimento apenas 23 anos depois. Desde então os semicondutores orgânicos se tornaram muito atraentes, uma vez que possuem grande variabilidade de aplicações (SHIRAKAWA; LOUIS et al., 1977). Dentre as aplicações destacam-se os dispositivos orgânicos fotovoltaicos e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (LOGOTHETIDIS, 2008).

A nova classe de polímeros possibilitou atender a demanda de dispositivos eletrônicos flexíveis. Trata-se de dispositivos mais robustos mecanicamente e mais leves. A inovação tem como consequência a portabilidade de aparelhos eletrônicos pois podem ser dobrados e flexionados, além de serem potencialmente mais baratos quando produzidos em larga escala. Os displays podem ser aplicados em sistemas flexíveis de imagens de alta resolução e na tecnologia da informação, conforme demonstrado pela Figura 1. A modificação pode ser aplicada também para captação de energia solar e na iluminação (CRAWFORD, 2005; GEFROY; LE ROY; PRAT, 2006).

Figura 1 - Celular com Tela Flexível



Fonte: Alves (2016, p.55).

Ainda sobre a portabilidade de aparelhos eletrônicos, deve-se atentar ao fato da quantidade de oportunidades que podem ser criadas ao aumentar-se ainda mais a facilidade de transporte de aparatos tecnológicos. Regiões com pouco investimento

podem ter acesso aos mais diversos tipos de tecnologia que podem ser aplicadas na saúde e na educação. Dessa forma, é possível criar uma sociedade mais justa e igualitária (CALIL, 2014).

O interesse por materiais nanoscópicos cresce exponencialmente com a crescente demanda por soluções cada vez mais complexas. Conforme o tamanho de uma partícula é diminuído, suas propriedades são também alteradas. É comum a ocorrência de mudanças de cor, propriedades elétricas, mecânicas e área superficial. Dessa forma, complicações relacionadas a características inerentes de alguns materiais são solucionadas com a simples diminuição de seu tamanho de partícula. O aumento da área superficial proporciona oportunidades em áreas como catálise, processos de filtragem e fotodegradação (LOGOTHETIDIS, 2008).

Os processos de miniaturização abrem portas para o ramo de microfabricação de materiais. Materiais microfabricados podem ter suas propriedades físicas, químicas e biológicas aprimoradas através da criação de estruturas padronizadas em escalas sub-micrométricas. Tem-se então a possibilidade de novas oportunidades na mecânica, fotônica, fluidodinâmica e eletrônica (ALVES, 2015).

Novas tecnologias representam sempre uma tarefa desafiadora, seja por um nível extremo de precisão exigido, ou por conta de propriedades de um material. É importante salientar que o alto nível de miniaturização pode se tornar um grande desafio (STELLACCI et al., 2001). A eletrônica flexível exige dessa forma que novas técnicas de fabricação sejam desenvolvidas, bem como novas abordagens e otimização de processos, provocando assim uma revolução na engenharia de materiais (CALIL, 2014).

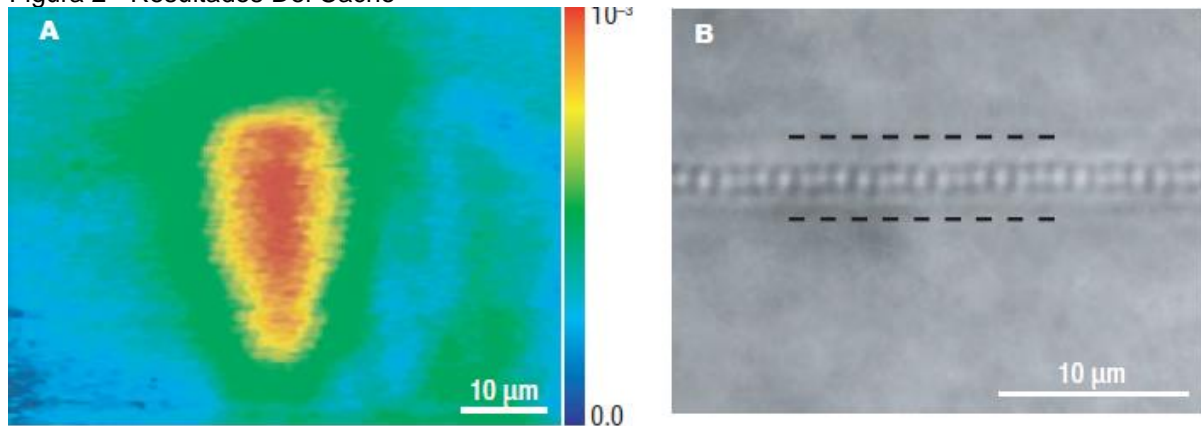
Surge então a oportunidade da geração de nanopartículas metálicas em materiais. Trata-se de uma nova espécie de material com diversas aplicações entre elas sensores, plataformas para espectroscopia, circuitos fotônicos. Metais são formados por ligações metálicas, o que implica em uma grande quantidade de elétrons livres que podem ser manipulados de acordo com a aplicação pretendida. Os materiais podem ainda usufruir da condução de calor ou térmica dos metais, tornando-se assim condutores em apenas uma região do material (ALVES, 2015).

A grande dificuldade no ramo de materiais com tamanhos micro ou nanoscópicos é referente ao seu manuseio. Diferentemente de materiais visíveis a olho nu, o nível de precisão nesse caso é elevado, sendo impossível a realização de qualquer tipo de trabalho manual. As técnicas mais viáveis aplicadas para

microfabricação são a escrita por feixe de elétrons e por feixe de íons; entretanto, tais processos se limitam apenas à marcação superficial (STELLACCI et al., 2001).

Resultados consistentes já foram obtidos através da microfabricação a laser, produzindo guias de onda em PMMA e geração de nanopartículas metálicas em vidro (DEL CACHO, 2010). Guias de onda com distanciamento de 10 μm podem ser micro fabricadas em questão de minutos em uma área de 10 mm x 10 mm. A incidência do laser promove modificações no índice de refração do material; entretanto, essas alterações são regidas por um software que controla as coordenadas em que o laser é incidido na amostra. Ocorre então divergências extremamente controladas nos índices de refração da amostra, conforme demonstrado pela Figura 2:

Figura 2 - Resultados Del Cacho



Fonte: Del Cacho (2010. p.5).

Legenda: a) Diferença entre os índices de refração no material.

b) Guias de onda microfabricados

As oportunidades geradas através do desenvolvimento de dispositivos fotônicos são atendidas integralmente a partir do momento que é possível realizar marcações nanométricas tridimensionais em materiais isolantes. Com o advento dos lasers pulsados foi possível a obtenção de gigawatts de energia em pequenas unidades de área, e dessa forma as marcações que antes eram realizadas superficialmente, apresentam agora a possibilidade de serem realizadas em três dimensões (CALIL, 2014).

O polimetilmetacrilato (PMMA) é um polímero termoplástico linear amorfo. Sua superfície possui alto brilho e é transparente. O PMMA é capaz de transmitir a luz na faixa de 360 a 1000 nm com pouca perda. Estudos recentes do PMMA buscam sua aplicação em sensores de temperatura como alternativa à sílica, uma vez que seu

coeficiente termo-óptico quando combinado com o policarbonato (PC) é 10 vezes maior (SOAVE, 2010).

Trata-se de um polímero de baixo custo, resistente a fotodegradação oxidativa e estável à luz solar. O ponto de fusão é relativamente alto (em torno de 160°C), além de possuir simplicidade de operação e alta disponibilidade. Todas as características descritas somadas à transição vítrea do polímero girar em torno de 100 e 120°C, o tornam uma excelente opção de matriz polimérica para a pesquisa (SOAVE, 2010).

Ainda em seu uso como matriz polimérica, Silva (2019) em seu trabalho desenvolvido no próprio Laboratório de Óptica e fotônica (LEO&F) constatou a efetividade do PMMA como matriz para cromóforos. O PMMA permitiu o alinhamento no espaço dos cromóforos e possibilitou a gravação de dados. Através de fotoisomerização promovida pela passagem do laser, os cromóforos ficam alinhados perpendicularmente à direção do campo elétrico, o que gera aumento do índice de refração. Com o auxílio de um outro laser, esse de baixa intensidade, é possível realizar a leitura das informações.

Nanopartículas metálicas podem ter suas propriedades significativamente alteradas de acordo com sua síntese. O surgimento de diferentes propriedades se deve ao tamanho, área superficial e formato das partículas. Por serem compostas por materiais metálicos as partículas possuem grande quantidade de elétrons em sua superfície. Elétrons ao serem perturbados pela incidência de um campo elétrico se movimentam, causando indução de dipolos elétricos. O material ao reestabelecer o equilíbrio alterado pela oscilação da nuvem eletrônica gera a ressonância de plámons. Nos metais a ressonância plasmônica fornece uma banda de elétrons na região do visível resultando em mudança de cor.

Essa pesquisa estuda a capacidade de geração de materiais com dimensões nanométricas em uma matriz polimérica através da utilização de lasers. O grande desafio está na geração das nanopartículas em posições estratégicas na matriz polimérica. A pesquisa permitiu manipular a localização em que as nanopartículas foram geradas e conseqüentemente uma posterior aplicação na eletrônica orgânica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lasers

Em 1962, cientistas da Ford Motors, descobriram que um laser Q-Switch de rubi tinha a capacidade de ionizar o ar. Alguns anos se passaram e surgiu então a descoberta de danos ópticos em vidros realizados através de lasers (STELLACCI, 2002). Estenderam-se então os estudos para interação da luz laser com outras classes de materiais como os semicondutores. Alguns estudos demonstram a eficácia do método usado para ablacionar safira, plástico, sílica entre outros materiais transparentes. Por conta da excelente qualidade de feixe, o laser Q-Switch de rubi permite corte, perfuração, remoção de material, marcação e estruturação com excelentes níveis de precisão (LIN, 2015).

Na indústria é comum a manipulação de produtos tóxicos, algo que pode ser extremamente prejudicial para a saúde de trabalhadores a curto, médio e longo prazo. O uso de lasers consegue promover a manipulação dessa classe de materiais sem a necessidade do contato (BRETTSCHEIDER, 2013). É bastante normal também a exposição de trabalhadores em condições de temperatura e pressão insalubres, a técnica não é significativamente afetada por essas variáveis, sendo assim possível a sua utilização nesses tipos de ambientes (GAMALY, 2002). O processo tem ainda grande potencial de fabricação com precisão nos mais diversos formatos, possibilitando a estruturação do material em relação ao seu volume (LIN, 2015).

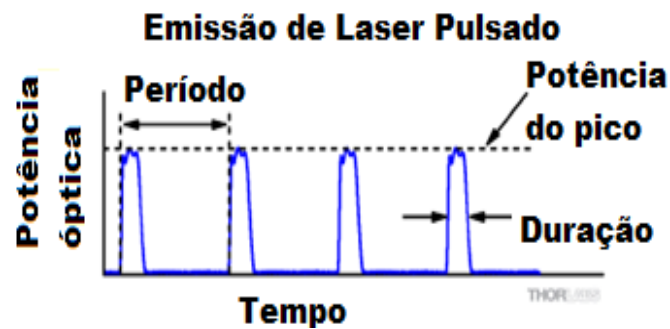
Um processo de microfabricação utilizando-se um laser como ferramenta tem como agente de transformação a absorção de energia luminosa (ALVES, 2015). Trata-se da realização de alterações ou remoções feitas de forma controlada em um material. Para o caso de lasers pulsados é possível separá-los em dois grandes grupos, a microfabricação com pulsos ultracurtos e a com pulsos longos (KROL, 2008).

Laser pulsados de nanosegundos são amplamente usados para processar materiais nas mais diferentes áreas; abrangendo desde a medicina até a física atômica (ALVES, 2015).

Muitos parâmetros dos lasers pulsados são relevantes para o processo de microfabricação como energia do pulso, frequência, taxa de repetição e tempo de

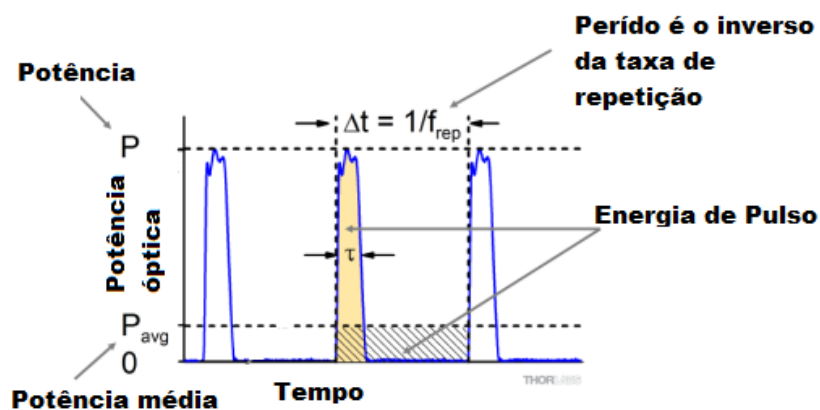
duração do pulso (ALVES, 2015). A taxa de repetição representa o intervalo de tempo entre os pulsos que incidem na amostra. Já a duração do pulso descreve o tempo de interação do laser com a amostra. A energia por pulso laser também é de suma importância para o processo, representando o fluxo de fótons. Além disso, a frequência/comprimento de onda do laser é importante devido às formas de interação da radiação com a matéria, seja ela linear ou não linear. As variáveis citadas estão esquematizadas na Figura 3. Já na Figura 4 o gráfico é esquematizado com a demonstração do que é a potência média, uma vez que a mesma é calculada de acordo com um intervalo de tempo, levando-se em consideração os intervalos entre os pulsos.

Figura 3 - Representação esquemática dos parâmetros de um laser pulsado



Fonte: Mucciaroni (2019, p.42).

Figura 4 - Esquematização com potência média de um laser pulsado



Fonte: Mucciaroni, (2019, p 42).

Para o controle da microfabricação é importante compreender que a energia transferida para a amostra se relaciona com a velocidade em que a mesma é movimentada. Outros parâmetros como o comprimento de onda do laser e a abertura

numérica da objetiva, uma vez que essa é uma das responsáveis pelo dimensionamento do spot do laser, também são importantes para a quantificação dessa energia (MUCCIARONI, 2019). Todos os fatores descritos nesse parágrafo determinam a quantidade de pulsos (N) que a amostra recebe por spot do laser, conforme sugerido pelas equações (1) e (2):

$$N = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{v_y}{f w_0}\right)^2 n^2} \quad (1)$$

$$w_0 = \frac{n\lambda}{\pi NA} \left(\sqrt{1 - NA^2} \right) \quad (2)$$

Em que w_0 é o spot do laser, v_y a velocidade de translação, f a taxa de repetição, n o índice de refração da amostra, λ o comprimento de onda e NA a abertura numérica da objetiva.

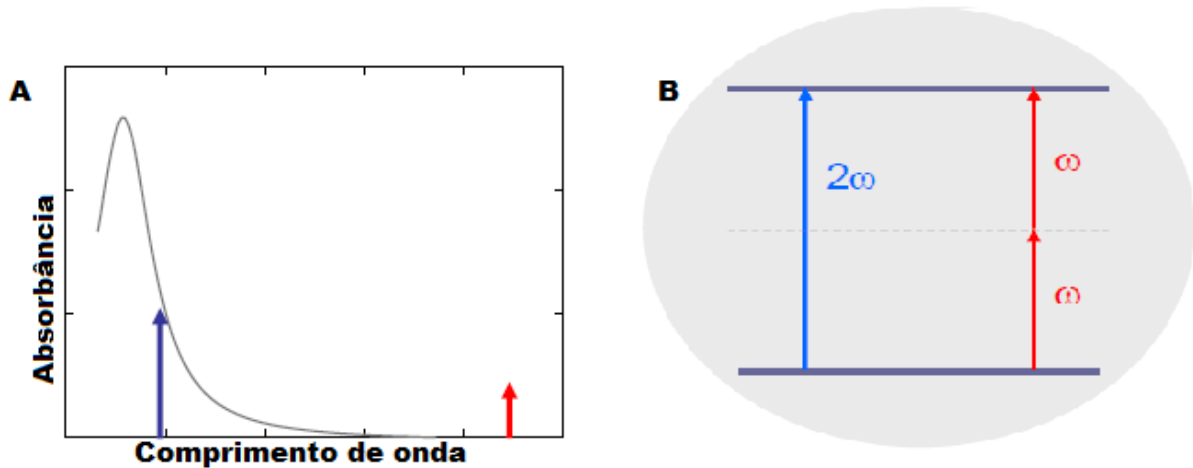
Feixes com essa característica possuem a capacidade de aquecer a superfície até a temperatura de fusão e, posteriormente, a vaporização. Como a evaporação é realizada a partir do material líquido, a precisão no processamento torna-se um desafio. Outra dificuldade encontrada está relacionada aos danos causados na vizinhança em que o laser é incidido. É comum a observância de avarias provocadas em decorrência de ondas mecânicas consequentes da ablação (GOENAGA, 2005). Cita-se ainda a condução do calor como outro fator importante responsável por lesões causadas na vizinhança do material (GAMALY, 2002).

Lasers pulsados com altas intensidades conseguem produzir um fenômeno que não é descrito pela física clássica. Diferentemente da absorção linear, em que um fóton deve ter a energia característica para ser absorvido dentro do espectro de absorção, ocorre a absorção não linear (SANTOS, 2010). Nesse tipo de fenômeno mais de um fóton pode ser absorvido pelo material tendo as suas energias somadas conforme demonstrado pela Figura 5:

Na Figura 5a observa-se o espectro de absorção do material de acordo com os comprimentos de onda. Percebe-se então que fótons com energia associada ao comprimento de onda representado pela cor vermelha não são absorvidos pelo material. Entretanto, a Figura 5b demonstra que dois fótons associados à cor vermelha

possuem a mesma energia de um fóton associado a cor azul, esta que por sua vez é absorvida pelo material de acordo com a Figura 5a.

Figura 5 - Relação entre os comprimentos de onda e espectros de absorção



Fonte: Mendonça (2007, p. 25).

Legenda: a) Gráfico absorvância por comprimento de onda.

b) Diagrama de diferentes comprimentos relacionados entre si através da energia.

Objetivas de microscópios conseguem focalizar um laser de maneira bastante precisa. Em um processo de absorção não linear, a focalização é bastante importante, pois amplia ao mesmo tempo que aumenta a intensidade do laser enormemente, sendo possível gerar um voxel muito próximo ao limite da difração da luz. Dessa forma, com objetivas de alta abertura numérica é possível gerar modificações tanto na superfície como no volume do material. Em amostras transparentes na luz visível é possível direcionar o foco do laser para uma determinada região na qual ocorrerá a geração das nanopartículas. A formação das partículas ocorre apenas na região do foco do laser, permitindo assim uma microfabricação não somente na superfície, mas também no volume, conforme demonstrado na Figura 6.

A largura temporal do pulso é importantíssima para o controle das modificações realizadas no experimento. O tempo em que o pulso de laser incide se relaciona diretamente com a energia transferida ao material. Pulsos mais longos transferem maior energia e causam maior aquecimento na amostra, o que pode ser uma dificuldade na precisão do processo. Nanossegundos são humanamente imperceptíveis; entretanto, as variações de energia devido ao tempo de contato com uma superfície são sentidas de forma significativa pelos materiais ablacionados (CHICHKOV, 1996).

Figura 6 - Representação de um laser pulsado incidindo em uma amostra através de uma objetiva de microscópio.



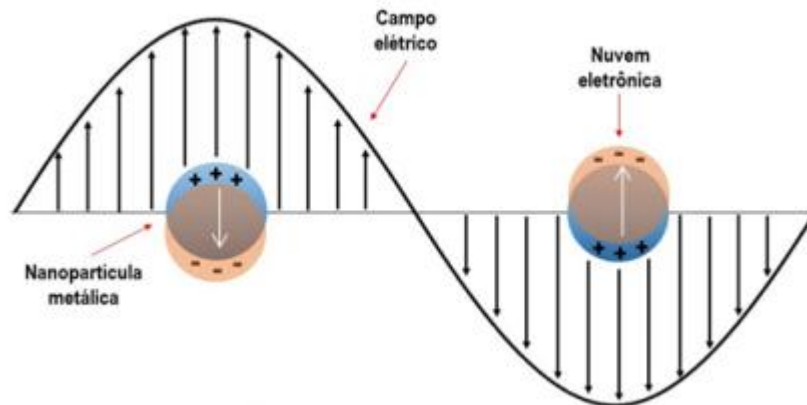
Fonte: Próprio Autor

2.2 Plásmons De Superfície Localizados

Todo material na presença de um campo elétrico sofre interações. Até mesmo um dielétrico (isolante) tem seus átomos influenciados pela presença de um campo elétrico. Dessa forma, um campo elétrico externo induz dipolos no material devido ao balanço de cargas elétricas, positivas e negativas. Com a presença de um campo elétrico, essas cargas são separadas. As cargas positivas se alinham na direção do campo, já as cargas negativas se alinham na direção oposta ao campo. Por essa razão o campo elétrico externo em uma nanopartícula metálica gera um dipolo como observado na Figura 7. Contudo, devido a lei de Coulomb as cargas opostas tendem a se atrair, gerando assim um dipolo oscilante, que absorve radiação em diferentes regiões do espectro eletromagnético. Este efeito em nanopartículas metálicas é chamado de ressonância de plásmon de superfície localizados.

O Plásmon é uma oscilação coletiva de elétrons (plasma) em um metal. Eles podem ser gerados em filmes finos metálicos ou nanopartículas metálicas. Em sistemas de baixa dimensionalidade, é possível gerar plásmons de superfície localizados. Tais sistemas são classificados quando suas dimensões físicas são muito menores que o comprimento de onda da luz incidente.

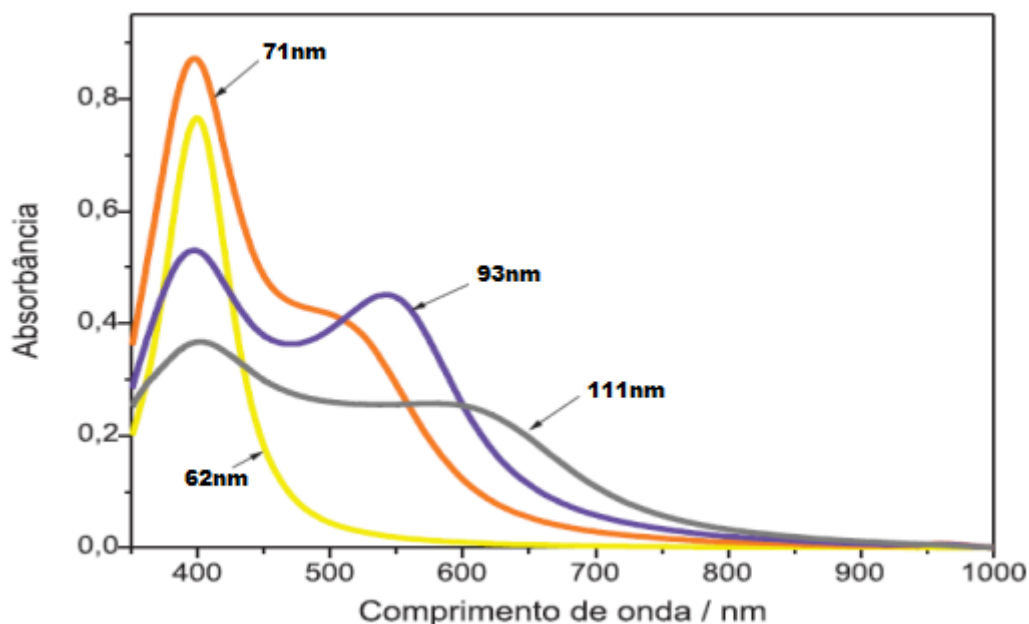
Figura 7 - Dipolo elétrico induzido oscilante



Fonte: Adaptado de Santos, (2021, p 8).

Nesses casos específicos o plásmon pode ser excitado diretamente pelo comprimento de onda da luz. A luz gera o dipolo oscilante no material, gerando assim a ressonância de plásmons. Construindo-se um gráfico de comprimento de onda da luz por absorção percebe-se que os materiais estruturados da forma previamente descrita absorvem muita radiação em determinadas regiões. Essas regiões são chamadas de banda de plásmons. Cada material possui a sua banda de plásmon correspondente sendo assim, trata-se de uma importante forma de caracterizar o material. É importante ressaltar que a banda de plásmons é influenciada por formato, tamanho e meio em que as nanopartículas se encontram. A figura 8 representa a modificação na banda de plásmons de acordo com o tamanho das nanopartículas.

Figura 8 - Banda de plásmon para nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos



Fonte: Melo (2012, p 18).

Portanto, a banda de plásmon é uma assinatura da formação de nanopartículas de ouro em um determinado material. Além disso, é possível inferir sua forma e tamanho a partir de um modelo teórico baseado nas equações de Gans-Mie (PEREIRA, 2022).

2.3 Geração de nanopartículas via laser

Um dos primeiros cientistas a trabalhar com nanopartículas metálicas foi Faraday em 1800 d.C. (FERREIRA et al., 2009). Entretanto, em cálices, vitrais de igrejas e outros utensílios da idade média é comum perceber pinturas em ouro com a presença de partículas metálicas nanoscópicas. Os utensílios por sua vez são anteriores a Faraday e embora já houvesse a utilização das nanopartículas, o processo era puramente empírico e as partículas metálicas eram usadas por função meramente estética (FERREIRA et al., 2009).

A função estética deve-se ao fato de as nanopartículas absorverem luz na região do espectro visível. O ouro, por exemplo apresenta uma cor avermelhada, diferentemente do tradicional amarelo das barras. A mudança de cor é explicada por duas contribuições: a primeira é a banda de plásmon e a segunda é a teoria de

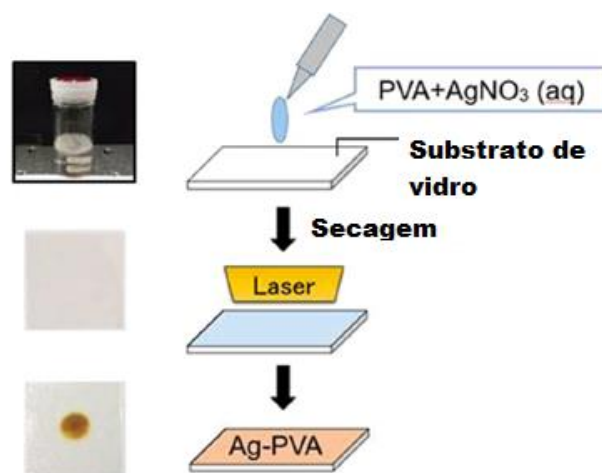
espalhamento de Mie (FERREIRA et al., 2009). Por essa razão, a geração das nanopartículas é primariamente observada pela mudança de cor.

Materiais metálicos tem como característica a abundância de elétrons livres graças à natureza das ligações metálicas. A incidência de luz oscila esses elétrons por conta da oscilação do campo elétrico gerando dipolos. A essa oscilação coletiva síncrona de elétrons fracamente ligados aos átomos dá-se o nome de plásmons. Devido à infinidade de elétrons no material é criada então uma banda de plásmon que é responsável pela cor das nanopartículas. De acordo com Stampelcoskie *et al.* (2010), conforme o comprimento de onda incidido, gera-se diferentes espectros de absorção em um material. Tem-se então diferentes cores para o mesmo metal; essa mudança é atribuída à modificação do formato das nanopartículas

Kashihara, Uto e Nakajima (2018), apontam a viabilidade do desenvolvimento de nanopartículas metálicas em filmes poliméricos. Com a utilização de lasers contínuo de CO₂ ou pulsados Nd:YAG geram-se nanopartículas em materiais poliméricos que são percebidas através da mudança de cor. Reporta-se ainda que a geração de nanopartículas possui tamanho extremamente parecido se comparado às partículas geradas por rota química.

Basicamente as nanopartículas são geradas de acordo com a dopagem de filmes poliméricos com sais metálicos. Os metais dispostos em solução na forma de íons positivos são reduzidos e formam átomos neutros eletricamente. Tais átomos tendem a se aglomerar e formar nanopartículas. A Figura 9 representa o processo de dopagem e deposição de filmes poliméricos em um substrato de vidro. Na Figura 9 o polímero escolhido como exemplo é o poliacetato de vinila (PVA). Segundo Kashihara, Uto e Nakajima (2018), a formação das nanopartículas se deve ao aquecimento da amostra. Os resultados de Kashihara, Uto e Nakajima (2018), estão demonstrados na Figura 9.

Figura 9 - Representação do processo de dopagem e fabricação de filmes poliméricos em um substrato de vidro

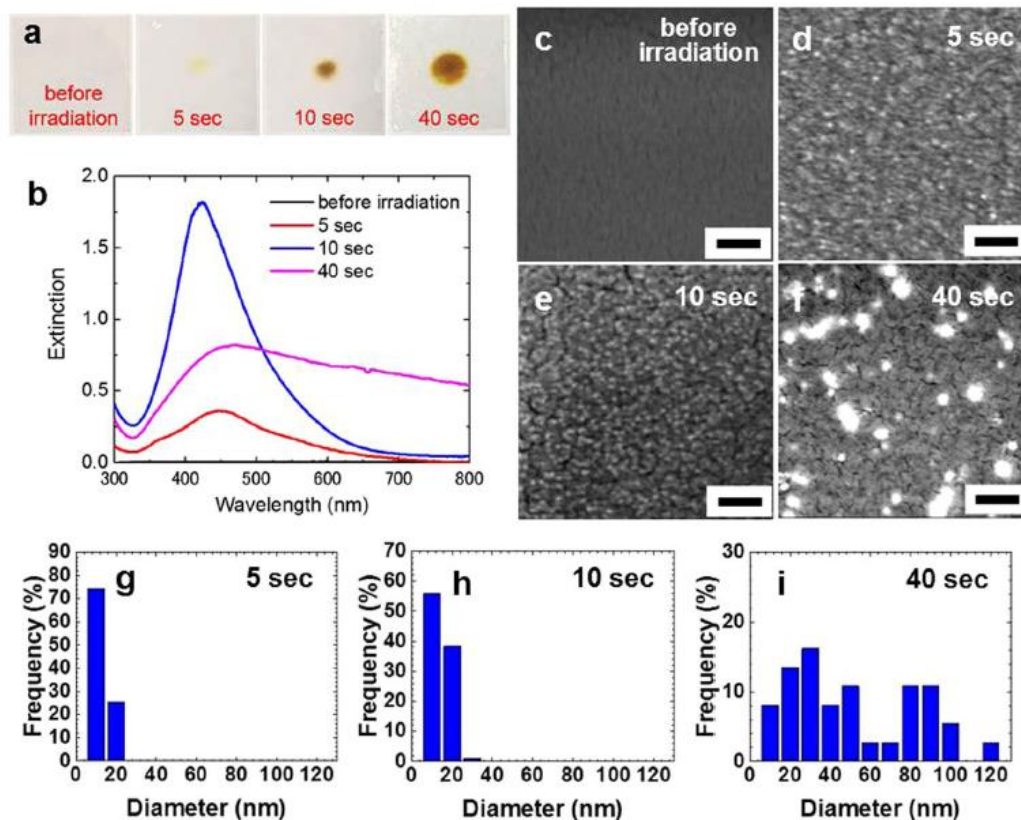


Fonte: Kashihara, Uto e Nakajima (2018, p 25)

Na Figura 10a nota-se a diferença na coloração do polímero conforme o tempo de irradiação do laser aumenta, indicando que o aumento da geração de nanopartículas é coerente com o aumento do tempo de exposição. Na Figura 10b o aumento da área das bandas de plásmon também é coerente com o aumento da quantidade de nanopartículas geradas. Observa-se ainda que com 40 segundos de exposição, a banda de plásmon não é apenas ampliada, mas tem uma alteração sensível de absorbância de forma qualitativa.

A Figura 10c, d, e, f representam a microscopia das amostras, nessa por sua vez é possível notar um aumento na quantidade de partículas entre as Figuras 10c, d, e. Na Figura 10f é notório o aumento no tamanho das partículas, justificando a diferenciação na banda de plásmon. Os gráficos g, h, i representam a frequência percentual das partículas de acordo com o tamanho das mesmas na microscopia, confirmando assim o que havia sido visto nas Figuras anteriormente descritas.

Figura 10 - Resultados de Kashihara, Uto e Nakajima (2018)

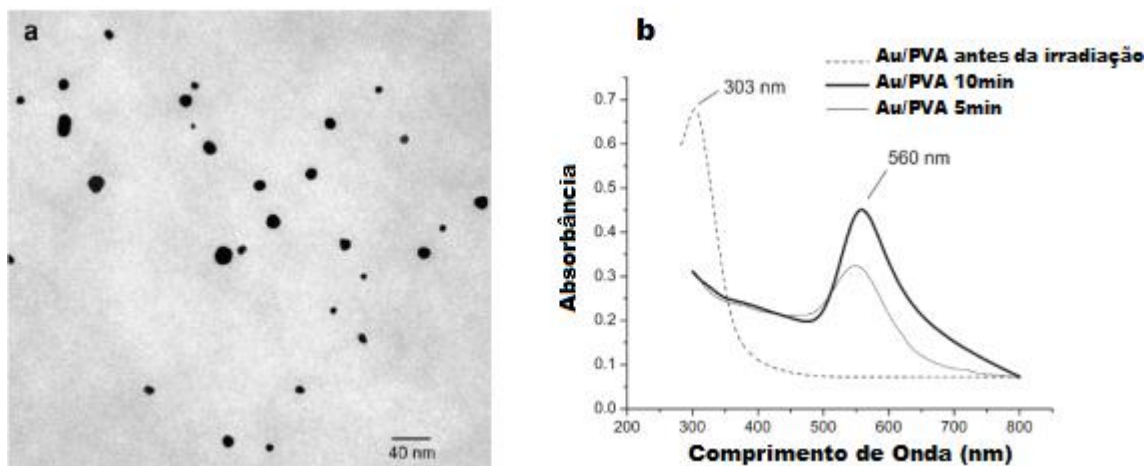


Fonte: Kashihara, Uto e Nakajima (2018, p 35)

Outro avanço importante no ramo de geração de nanopartículas é descrito por Pucci et al. (2006), responsável pela geração de nanopartículas de ouro em filmes poliméricos a partir do ácido HAuCl_4 . O processo de preparação dos filmes consiste na dopagem do material polimérico de forma semelhante ao artigo de Kashihara, Uto e Nakajima (2018). Entretanto o artigo atribui a formação das nanopartículas à foto redução promovida por uma lâmpada de alta intensidade de mercúrio.

A formação de nanopartículas novamente é percebida pela mudança de cor. Após caracterização, Pucci et al. (2006) constataram a geração de nanopartículas orientadas. A anisotropia do material gerado possibilita sua aplicação em diversos ramos da óptica, entre eles a criação de polarizadores flexíveis. Com a microscopia eletrônica de transmissão conclui-se que as partículas têm formato aproximado de esferas e contém aproximadamente (12 ± 6) nm de diâmetro. A Figura 11 demonstra os resultados obtidos por Pucci et al. (2006).

Figura 11 - Resultados de Pucci et al. (2006)



Fonte: Adaptado de Pucci et al. (2006, p 2)

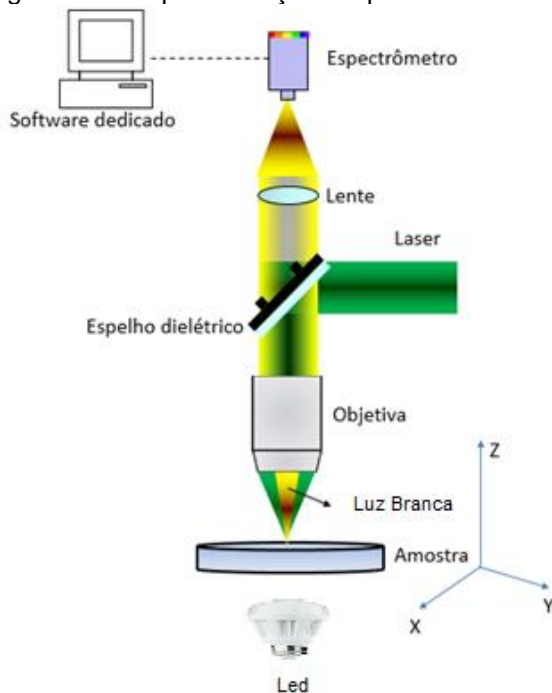
Os resultados de Pucci et al. (2006) sugerem que o aumento de exposição à radiação se relaciona com um número maior de nanopartículas produzidas. A conclusão pode ser feita com o auxílio da Figura 11b uma vez que os picos de absorbância após 10 minutos possuem uma amplitude maior que os picos para exposição de 5 minutos. A Figura 11a pode ser usada para observação da formação das nanopartículas. Utilizando-se a escala no canto inferior direito da Figura, é possível estimar o tamanho de cada partícula formada. As partículas com maior tempo de exposição possuem tamanho médio menor se comparadas as nanopartículas produzidas com menor tempo de irradiação. A diferença é atribuída a diminuição na concentração de sais de ouro, tornando a competição entre a geração de novas partículas mais interessante com relação ao crescimento das nanopartículas já existentes.

A formação de novas nanopartículas com tamanho menor faz com que o tamanho médio diminua. Entretanto, após 2 horas de exposição, as nanopartículas formadas anteriormente começam a se aglomerar gerando estruturas com tamanho médio de (10 ± 5) nm. Com base no estudo é possível compreender que o tempo de exposição é importante para modular o tamanho das partículas que são obtidas.

2.4 Microfabricação

Sistemas que utilizam lasers com pulsos de curta duração para promover a microfabricação vêm sendo reportados na literatura com resultados promissores. Nestes processos é possível a escrita, em diferentes materiais, de estruturas com simplicidade geométrica (MUCCIARONI, 2019). O equipamento é constituído basicamente de: um laser, um conjunto de espelhos, uma lente objetiva de microscópio, uma lente adicional, uma câmera CCD e um porta amostra articulado e controlado por software (ALVES, 2015; MUCCIARONI, 2019). A Figura 12 é uma esquematização simplificada do sistema óptico.

Figura 12 - Esquematização simplificada do sistema óptico



Fonte: Próprio Autor

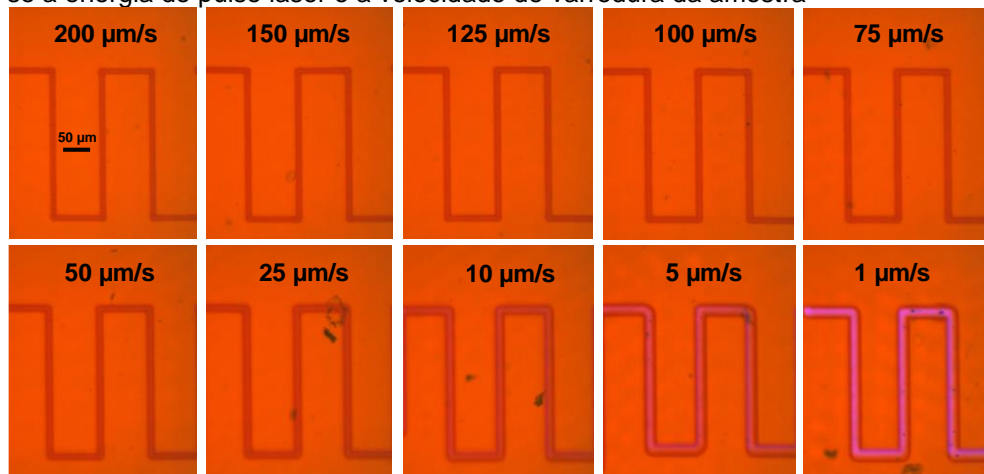
O laser é o responsável pela emissão dos pulsos de luz que realizam as modificações na amostra (GLEZER,1997). Para que o feixe seja direcionado no material, é necessária a atuação de um conjunto de espelhos que promove o seu condicionamento no sistema (MUCCIARONI, 2019). Essa manipulação energética é estabelecida em consonância com uma lente convergente adicional, que por sua vez mantém o feixe em suas características iniciais no decorrer do caminho óptico. É por

meio da câmera CCD que se acompanha o processo de microfabricação em tempo real (ALVES, 2015).

O sistema óptico gerado exige precisão nanoscópica (GATTASS; MAZUR, 2008). Por essa razão após a sua sintonia, é relevante minimizar ao máximo possíveis perturbações externas. Sendo assim, é recomendado evitar trepidações da estrutura, variação de temperatura e umidade (ALVES, 2015). Dessa forma, a movimentação do feixe de luz não é viável, uma vez que seria necessário recalibrar todo o sistema. Assim, ao projetar um porta-amostra com a possibilidade de ser controlado computacionalmente, as marcações no material são efetivadas pela movimentação da amostra minimizando tais interferências.

A Figura 13 apresenta alguns tipos de micrografia, de modo a exemplificar como são as marcações realizadas por ablação em uma matriz polimérica de PMMA contendo azo-cromóforos.

Figura 13 - Marcações feitas por microfabricação a laser em uma matriz polimérica de PMMA, variando-se a energia do pulso laser e a velocidade de varredura da amostra



Fonte: Mucciaroni (2019, p 54)

É possível observar variações na dimensão das ranhuras devido ao aumento da potência atribuída ao laser. Ao mesmo tempo é possível realizar modificações apenas superficiais ou mesmo ablacionar o material controlando a potência e a velocidade de varredura. Neste contexto, a ideia central do projeto é gerar nanopartículas metálicas apenas na região da ranhura, uma vez que apenas nessa região há interação do laser com o ácido $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

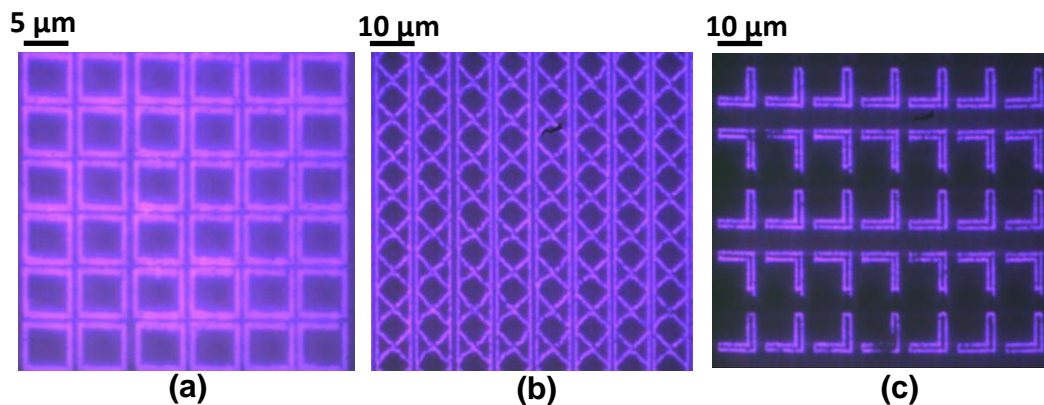
Por fim, a objetiva de microscópio tem papel importante de focalizar o feixe. O aumento na abertura da objetiva significa uma diminuição diametral no foco do laser.

Movimentando-se a amostra diante do foco criado permite-se a microfabricação tridimensional de diferentes estruturas (ALVES, 2015; MUCCIARONI, 2019).

O sucesso da fabricação microscópica em materiais transparentes está intimamente ligado à resposta dos mesmos à absorção da energia incidida (MENDONÇA, 2007).

A Figura 14 mostra a microfabricação de diferentes formas de filmes finos de ouro (50 nm de espessura). Como pode ser visto, é possível a fabricação de estruturas complexas com qualidade e boa reprodutibilidade com o aparato óptico. Para essas microestruturas foram utilizadas objetivas de 40x no processo de microfabricação.

Figura 14 - Microfabricação a laser de filmes finos de ouro. (a) Quadrados, hexágonos e estruturas em forma de L



Fonte: Mucciaroni (2019, p 55)

2.5 Materiais Utilizados Na Microfabricação

A propriedade mecânica de flexibilidade de um display está intimamente ligada ao substrato em que o mesmo é construído. É de suma importância que o material tenha algumas características, dentre as quais podemos citar como a mais importante a transparência dos displays na região do visível. Outra propriedade que deve ser considerada se refere à rugosidade. Em filmes finos, as asperezas e rugosidades a curtas distâncias podem impactar funções elétricas na aplicação do material. A longo alcance esse tipo de imperfeição na estrutura pode ser considerado aceitável. A fim de evitar desencontros térmicos entre os filmes finos e o substrato, a transição vítrea do material polimérico deve ser compatível com a máxima temperatura que é atingida durante o seu processo de fabricação. É vital que os substratos não liberem contaminantes (GATTASS; MAZUR, 2008).

É comum ainda que os materiais utilizados como matrizes em um processo de microfabricação passem por uma vasta gama de solventes e produtos químicos. Sendo assim, é importante que sejam inertes quimicamente. Devem ser mecanicamente resistentes para proteger o equipamento sob impacto (GATTASS; MAZUR, 2008).

3 METODOLOGIA

3.1 Confeção Das Matrizes Poliméricas PMMA E PVA:

As matrizes poliméricas foram produzidas pela solubilização de polimetilmetacrilato (PMMA) em clorofórmio e de poli(acetato) de vinila (PVA) em água. Para as soluções de PVA foi necessário submetê-las a uma chapa de aquecimento a 80°C com agitação magnética até a dissolução completa (tempo médio de 30 minutos). Em seguida, a solução foi submetida ao banho ultrassônico por 30 minutos para maior solubilidade do polímero. As soluções foram produzidas em balões volumétricos de 5 ml. Paralelamente realizou-se a dissolução de $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em clorofórmio (PMMA) e em água (PVA) em outro balão volumétrico de 5 ml. Tendo os reagentes iniciais prontos é possível prosseguir para a confecção dos filmes propriamente dito. O ácido tetracloroáurico é o reagente responsável pela geração das nanopartículas de ouro na amostra. Para a fabricação dos filmes de PVA usou-se a proporção em volume de 1:1 de polímero e ácido tetracloroáurico com as concentrações de 2, 3,5 e 7mM.

Figura 15 - Filmes poliméricos de PMMA com ácido $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em processo de secagem



Fonte: Próprio Autor

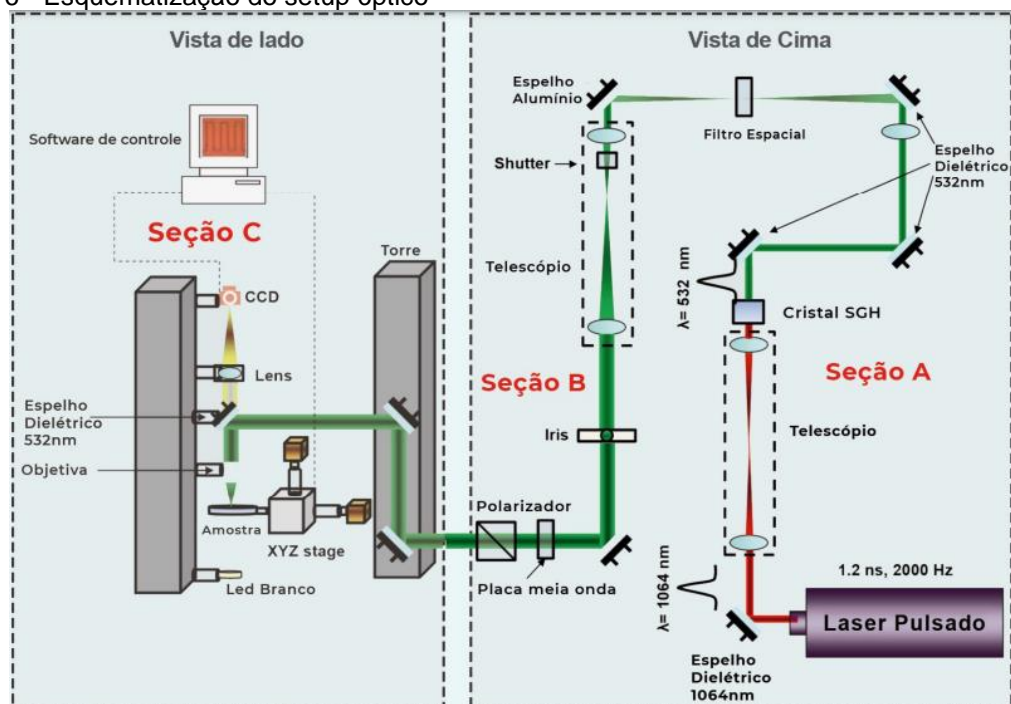
Com o auxílio de uma pipeta de 200 μl o material solubilizado foi depositado em placas de vidro circular de diâmetro de 2,54 cm. Para padronização da espessura do filme trabalha-se com 400 μl de solução para cada placa circular. Posteriormente para as amostras contendo PMMA utiliza-se uma pequena porção de algodão

embebido em clorofórmio colocado juntamente com a solução nas placas de Petri para secagem. As amostras confeccionadas com PVA são secadas somente pela ação da temperatura ambiente. É importante verificar o nivelamento da superfície para que os filmes sejam gerados de forma uniforme. O tempo de secagem foi fixado em 24 horas. A Figura 15 é uma foto dos filmes em processo de secagem.

3.2 Aparato Experimental de Microfabricação a Laser:

O aparato óptico para microfabricação do PMMA consiste em um laser ativo Q-Switched Nd:YAG de 1064 nm com pulsos de 1,2 ns e taxa de repetição de 2 kHz. O aparato é esquematizado na Figura 16.

Figura 16 - Esquematização do setup óptico



Fonte: Adaptado de Mucciaroni (2019, p 22).

Para a seção A, a saída divergente do laser é colimada usando um telescópio, e então passa por um cristal de segunda geração harmônico, transformando assim seu comprimento de onda para 532 nm. Após isso, o feixe passa por 3 reflexões de espelhos dielétricos; esse tipo de espelho reflete preferencialmente um comprimento de onda pré-determinado. O laser então é submetido a um filtro espacial para padronização do feixe.

Na seção B o laser passa pela *shutter*, equipamento capaz de liberar ou não a passagem do feixe conforme programação do software. Segue então para o telescópio que colima e aumenta o spot do laser para cobrir a entrada da objetiva do microscópio por completo. Após isso, o feixe laser de 532 nm passa por uma íris para filtrar o ruído espacial e é direcionado para uma placa de meia onda e um polarizador de calcita para controlar a potência incidente na amostra sem mudar o estado de polarização da luz ou a posição do feixe. Após o fim da seção B um periscópio muda a altura do raio redirecionando-o para a próxima torre (seção C). As torres são feitas de alumínio extrudado e rigidamente fixas na mesa óptica.

A seção C trabalha essencialmente como um microscópio óptico. Basicamente o raio é direcionado por um espelho dielétrico para uma objetiva de microscópio, o espelho permite a passagem de luz branca de um LED que ilumina a amostra por baixo bloqueando qualquer outra reflexão posterior do feixe de 532 nm. Uma lente convergente para correção do foco infinito (de distância focal de 18 cm) projeta a imagem da amostra numa câmera CCD localizada no topo da torre. A posição das lentes e da CCD são ajustadas cuidadosamente para acertar o plano do objeto do sistema de imagem com a posição focal do feixe de laser. Dessa forma é possível monitorar a microfabricação em tempo real.

Para a microfabricação do PVA utilizou-se de um laser contínuo (cw) de 405 nm e uma objetiva de 20x (NA=0,6). A montagem é similar a encontrada em Souza (2023).

3.3 Caracterização Espectroscópica

O aparato óptico de microfabricação permite acompanhar a fabricação das microestruturas em tempo real e gerar imagens do processo em diferentes potências e velocidades. Uma vez que as microtrilhas foram fabricadas, elas foram submetidas a espectroscopia UV-Vis para constatação da banda de plásmon em torno de 550-560 nm. Para obtenção dos espectros de absorção foi montado o sistema óptico da Figura 17. Uma luz branca com comprimento de onda de 400 a 2000 nm incide sobre as microestruturas e uma fibra óptica acoplada em um espectrômetro portátil capta a luz transmitida. O espectro de absorção é então gerado por um software desenvolvido pelo grupo de pesquisa.

Figura 17 - Sistema óptico desenvolvido para gerar espectros de absorção



Fonte: Próprio Autor

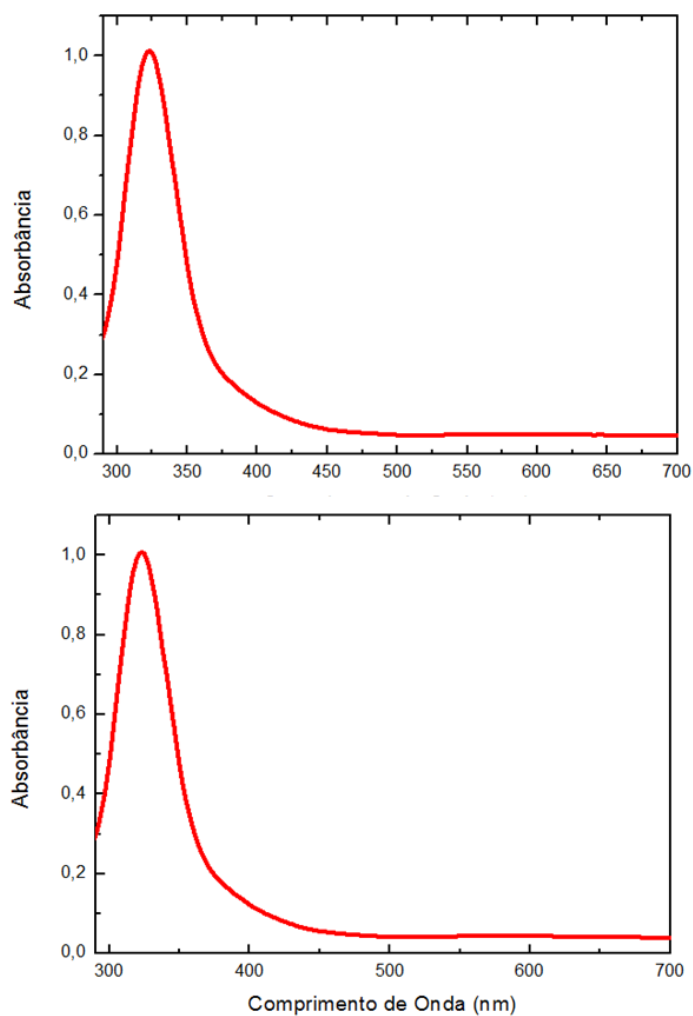
Para análise do tamanho das trilhas geradas pela microfabricação utilizou-se o software ImageJ. Uma das funcionalidades do programa é comparar a distância entre dois pontos a partir de uma distância usada como referência (calibração). A calibração foi realizada através da correlação entre o número de pixels da câmera com o tamanho da tela obtido a partir de um micrometro acoplado ao estágio de translação xyz do sistema de microfabricação. Dessa forma calibrou-se o software para medir o tamanho das trilhas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Filmes de PMMA com HAuCl_4

Após a secagem dos filmes citados na seção 4.1, os mesmos foram submetidos a caracterização por espectroscopia-UV Vis. Para garantir que o sal de ouro estava distribuído de forma homogênea, a análise foi feita em diferentes posições da matriz polimérica. O resultado da análise é representado pela Figura 18.

Figura 18 - Espectros de Absorção de regiões diferentes de um mesmo filme



Fonte: Próprio Autor

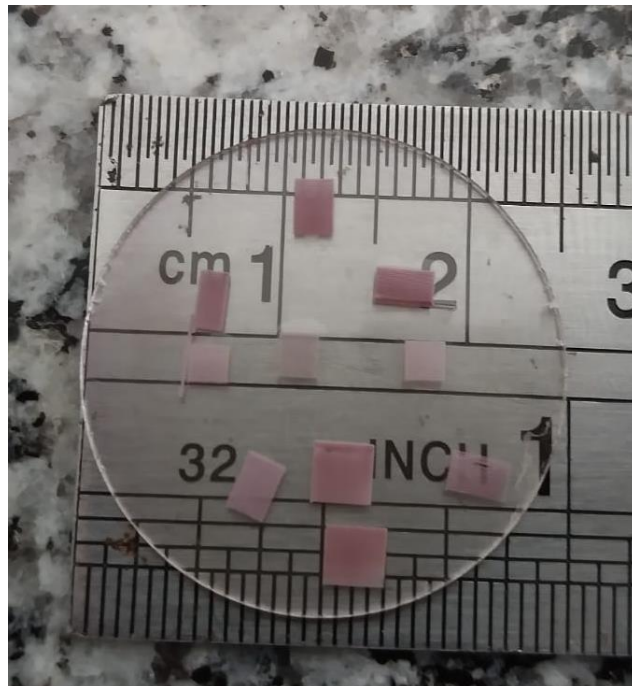
Na Figura 18 é possível notar que os espectros de absorção são extremamente parecidos, inclusive é possível perceber a banda característica de absorção do HAuCl_4

em aproximadamente 320 nm. Os resultados demonstrados pela Figura 18 são importantes para efeito de comparação com os espectros de absorção obtidos após a microfabricação dos filmes.

4.1.1 Caracterização dos Filmes de PMMA Microfabricados

As matrizes poliméricas contendo HAuCl_4 passaram então pela etapa de microfabricação para a geração de nanopartículas de ouro localizadas. A Figura 19 demonstra um filme teste após a microfabricação.

Figura 19 - Fotografia de um filme microfabricado



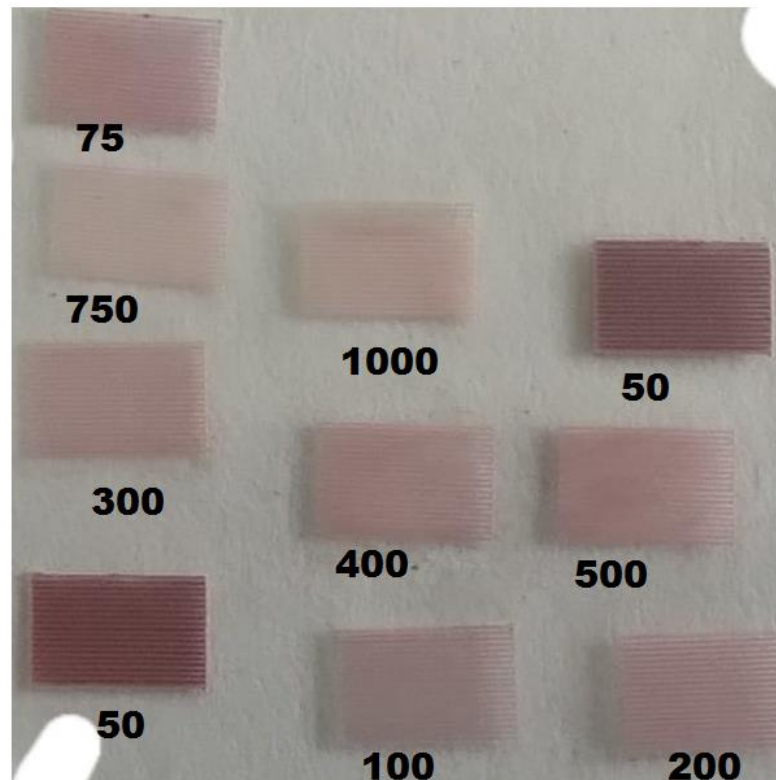
Fonte: Próprio Autor

Na Figura 19 notam-se pequenas estruturas formadas no filme polimérico depositado na placa de vidro bem como tonalidades e cores distintas. O filme que já havia sido mostrado anteriormente na Figura 15 na seção de metodologia, após microfabricação sofreu mudança de cor. A mudança de cor nas regiões microfabricadas é um forte indício de geração de nanopartículas de ouro. As diferentes

tonalidades de vermelho nas amostras são atribuídas aos resultados gerados das diferentes velocidades de translação utilizadas no processo.

Uma vez que determinamos os parâmetros a serem usados na microfabricação como o intervalo de velocidades (50 a 1000 $\mu\text{m/s}$) e a potência do laser (95 mW), partiu-se para um estudo mais sistemático da geração de NPs de ouro em matrizes de PMMA. Na Figura 20 são mostradas as microestruturas juntamente com as respectivas velocidades de processamento das amostras.

Figura 20 - Fotografia das diferentes estruturas geradas relacionando-se a velocidade ($\mu\text{m/s}$) e a coloração das amostras



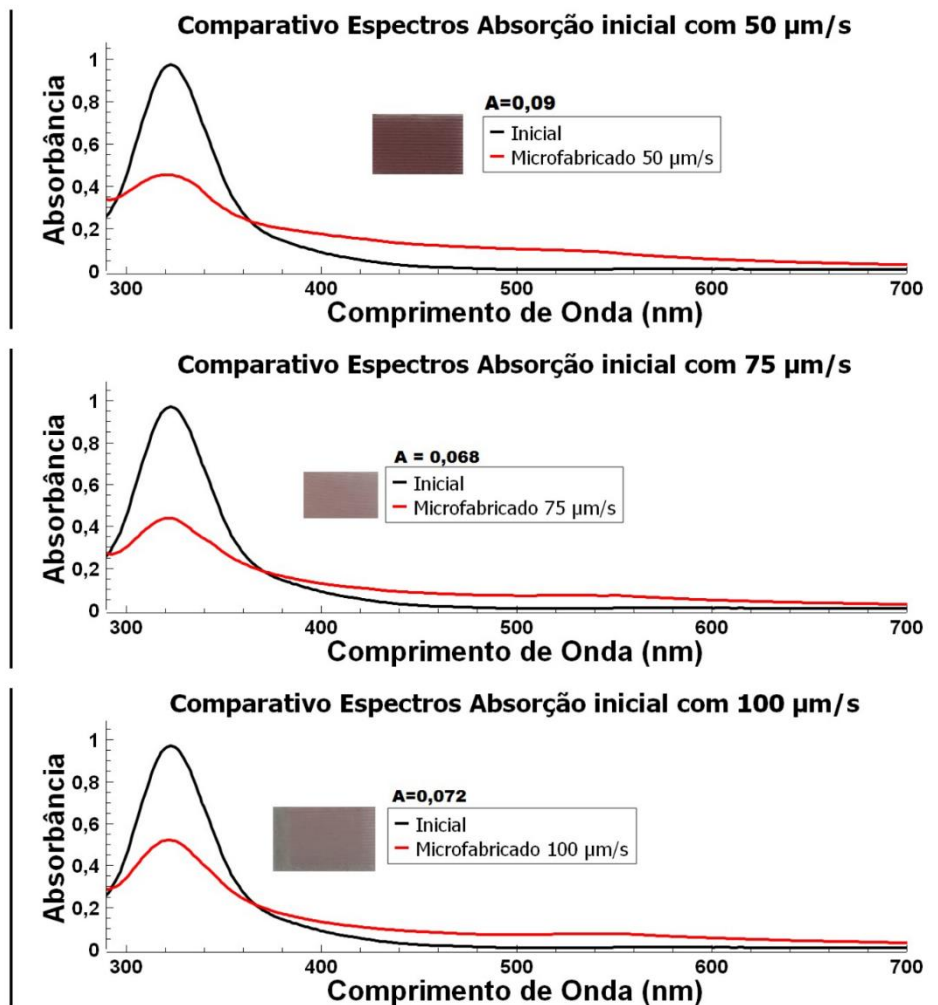
Fonte: Próprio Autor

Na Figura 20 observa-se que o aumento da velocidade gerou estruturas com cores avermelhadas com tonalidades diferentes. As marcações realizadas a 50 $\mu\text{m/s}$ possuem a tonalidade mais intensa de vermelho. O resultado obtido é coerente com o esperado pela literatura, uma vez que cores mais intensas podem ser atribuídas a maiores quantidades de nanopartículas geradas e/ou partículas com tamanhos

distintos. Um maior número de partículas gera uma banda de plásmom com maior intensidade, formando assim uma região com a cor mais intensa.

As Figuras 21, 22, 23 representam os espectros de absorção obtidos em uma amostra microfabricada utilizando-se diferentes velocidades de translação do laser. As velocidades variaram de 50 $\mu\text{m/s}$ a 1000 $\mu\text{m/s}$. A primeira observação a ser feita refere-se às divergências nos espectros de absorção comparados ao material inicial. É importante salientar que em nenhum dos resultados obteve-se o mesmo espectro, indicando modificação no material.

Figura 21 - Espectros de Absorção para as velocidades 50, 75 e 100 $\mu\text{m/s}$

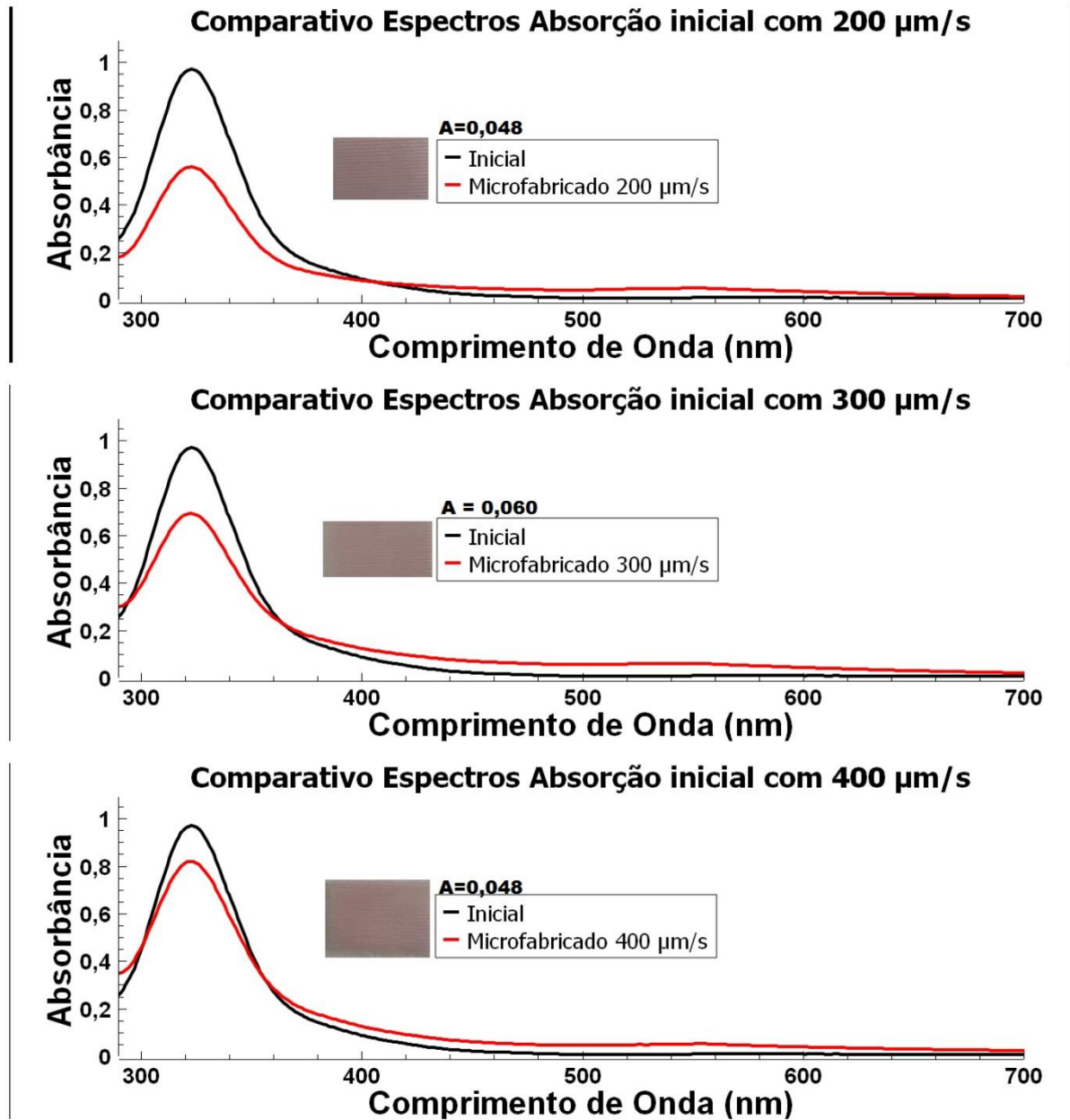


Fonte: Próprio Autor

Analisando as divergências entre os espectros de absorção de cada velocidade, notou-se que em nenhum dos casos os espectros são iguais, portanto, é possível perceber que as velocidades têm influência na produção das nanopartículas.

Por volta de 500 nm a 550 nm foi possível notar a formação, embora suave em alguns casos, das bandas de plásmom características de nanopartículas de ouro esféricas.

Figura 22 - Espectros de Absorção para as velocidades 200, 300 e 400 $\mu\text{m/s}$

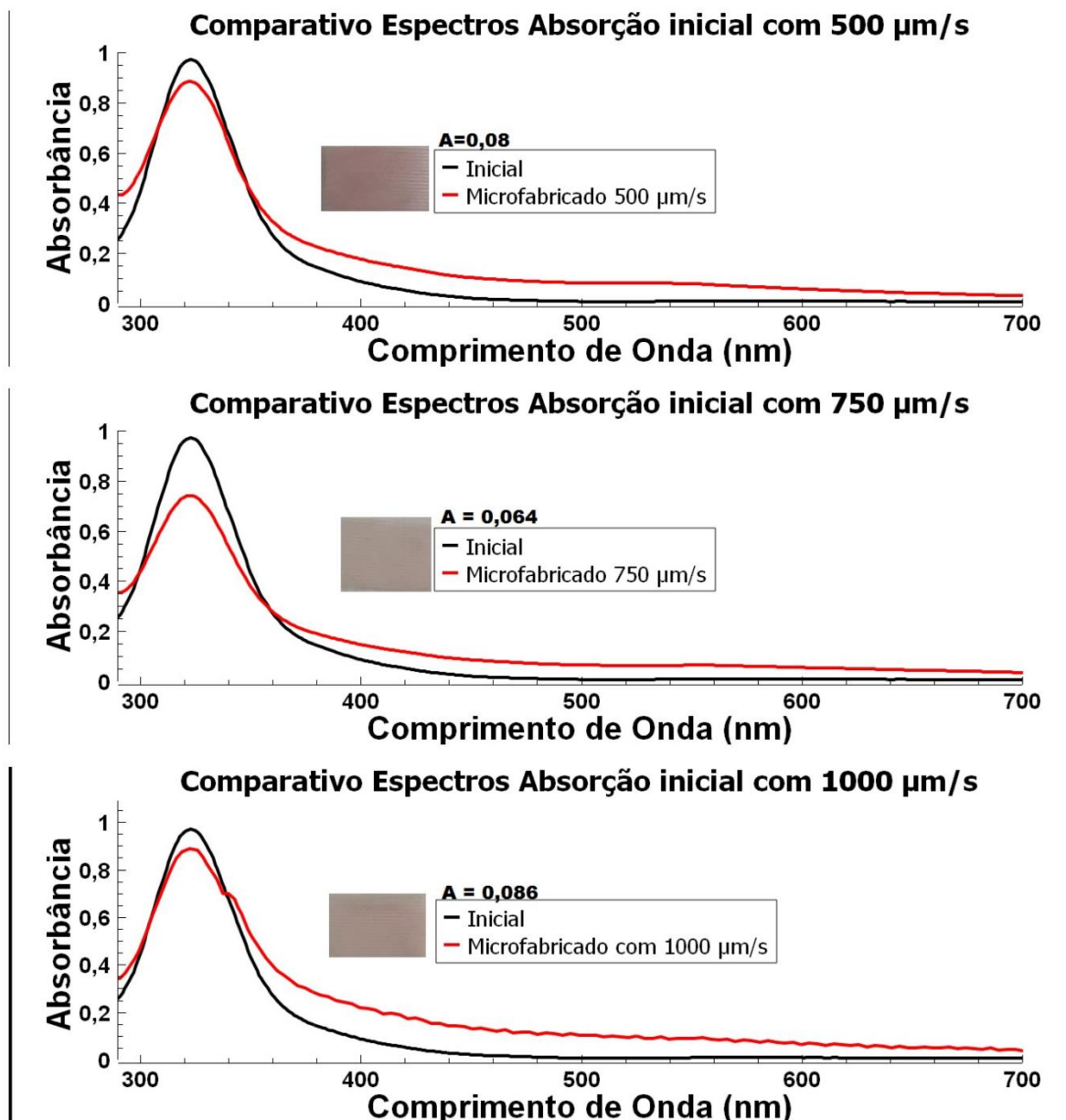


Fonte: Próprio Autor

A banda de absorção característica do AuCl_4 , encontrada por volta de 350 nm foi a banda mais acentuada em todos os espectros de absorção. Analisando esse resultado, conclui-se que uma parte do ouro não foi convertido em nanopartículas. Observando a diferença entre as bandas de absorção na faixa de 500 nm a 550 nm antes e após a microfabricação, nota-se que velocidades menores possuem maior

diferença entre os tamanhos de bandas. O resultado é coerente com a literatura, uma vez que em velocidades menores a quantidade de pulsos recebidos em uma região da amostra é maior. Maior quantidade de pulsos implica em maior energia e por consequência uma maior redução de íons de ouro pela geração de elétrons livres formando-se assim maior quantidade de nanopartículas.

Figura 23 - Espectros de Absorção para as velocidades 500, 750 e 1000 $\mu\text{m/s}$



Fonte: Próprio Autor

Feitas as medidas de absorvância, com o auxílio de um estilete retirou-se o filme da placa de vidro (Figura 24a). O filme sem a placa de vidro é mostrado nas Figuras 24 b e 24 c.

Constatou-se que as nanopartículas ficaram efetivamente no filme polimérico. Como os filmes de PMMA são transparentes, existia a possibilidade de as nanopartículas terem sido geradas no vidro e estarem sob o filme de PMMA. As Figuras 24 b e 24 c atestam que os filmes gerados são flexíveis e que as estruturas microfabricadas também se flexionam juntamente com o filme, como é demonstrado na Figura 24 b.

Figura 24 - Filme polimérico retirado da placa de vidro



Fonte: Próprio Autor

4.1.2 Análise Das Imagens Por Microscopia Óptica

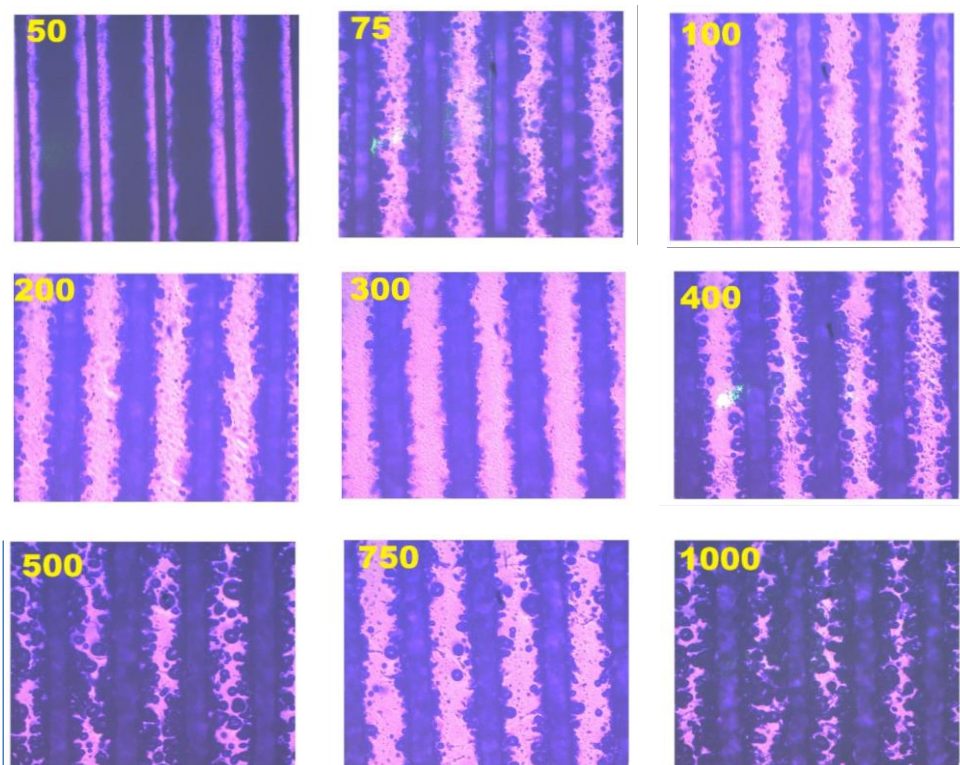
Como já mencionado para a microfabricação das ranhuras nos filmes de PMMA a potência determinada foi de experimentalmente 95 mW, haja vista que em primeiro momento o objetivo era gerar nanopartículas de ouro no filme. Na Figura 25 são apresentadas imagens de microscopia óptica com uma objetiva de 10x ($NA = 0.25$), nas quais as velocidades de translação foram variadas de 50 $\mu\text{m/s}$ a 1000 $\mu\text{m/s}$. As velocidades correspondentes a cada imagem estão indicadas pelos números em amarelo nas extremidades superior esquerda. Observa-se na menor velocidade de translação (50 $\mu\text{m/s}$) as ranhuras possuem melhor resolução uma vez que mais pulsos atingem a amostra. Contudo, observamos algo contra intuitivo. As ranhuras fabricadas com a menor velocidade possuem menor largura. Em geral é observado o efeito

oposto. Estes efeitos precisam e serão estudados de forma mais sistemática variando-se tanto a potência como a velocidade de varredura.

Finalmente, com o intuito de analisar a geração das nanopartículas, na Figura 26 são mostrados alguns “disparos” com o laser durante 5 segundos em cada posição com a potência de 95 mW. Observa-se que o laser provoca uma “explosão” no polímero, o qual é expelido para todas as direções. Ao redor do dano causado pelo laser, observam-se pequenos pontos com uma coloração roxa, indicando a formação das NPs de ouro. Portanto, estes resultados sugerem que as grandes quantidades de NPs geradas são expelidas para fora da região focal do laser. Na região focal, muito provavelmente as partículas são ablacionadas devido à alta irradiância.

Figura 25 - Fotos das ranhuras geradas pela câmera CCD para cada velocidade de translação.

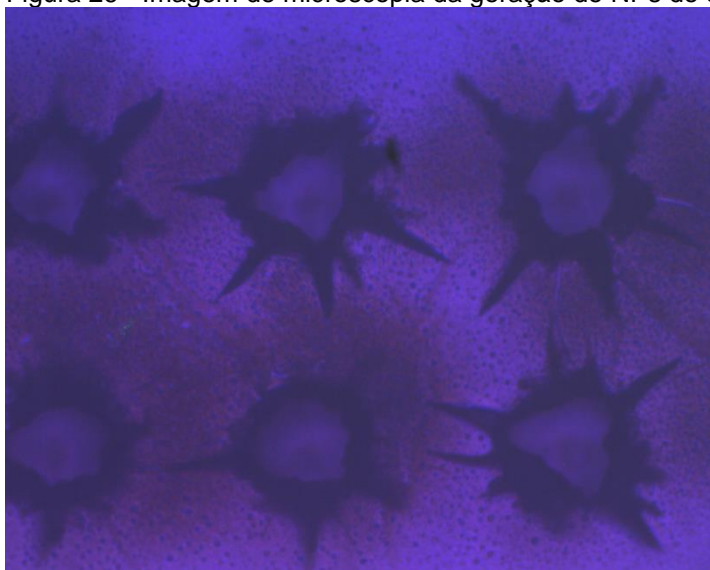
200 μm



Fonte: Próprio Autor

Este procedimento pode ser realizado para quantificar através de microscopia eletrônica o tamanho e a dispersão de tamanhos das partículas geradas.

Figura 26 - Imagem de microscopia da geração de NPs de ouro via laser



Fonte: Próprio Autor

4.2 Caracterização dos Filmes de PVA Microfabricados

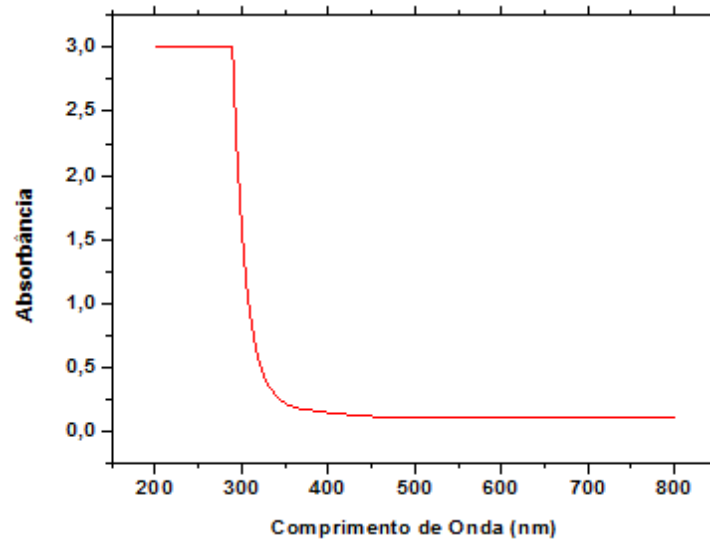
Como as microestruturas plasmônica obtidas a partir da matriz de PMMA eram extremamente largas e também devido à baixa solubilidade do ácido cloroáurico em clorofórmio, decidimos usar um polímero que fosse transparente e altamente solúvel em água. Portanto, foi escolhido o polímero PVA que atende a estas propriedades e que já possui alguns resultados publicados na literatura.

Outra importante característica observada na produção de microestruturas plasmônica em PMMA a partir do laser pulsado era que devido a baixa taxa de repetição do laser (2000 Hz), tínhamos que usar uma energia por pulso alta (50 μ J) mesmo com alta focalização (objetiva de microscópio). Neste sentido, decidimos tentar utilizar um laser contínuo em 405 nm que está ressonante com a “calda” da absorção do ácido cloroáurico.

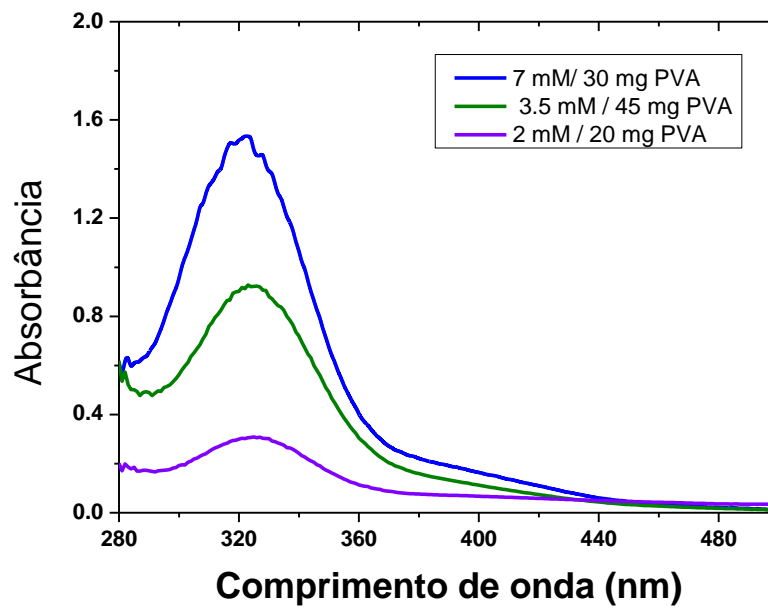
A Figura 27 representa o espectro de absorção da placa com o filme de PVA depositado. Dessa forma, modificações no espectro após a microfabricação devem estar relacionadas a formação das nanopartículas metálicas.

A Figura 28 mostra os espectros de absorção para os filmes fabricados de PVA contendo HAuCl_4 com diferentes concentrações. Como pode ser observado, o HAuCl_4 em PVA apresenta uma banda de absorção em torno de 320 nm e uma pequena absorção em 405 nm (comprimento de onda do laser de excitação).

Figura 27 - Espectro de Absorção da placa com filme de PVA.



Fonte: Próprio Autor

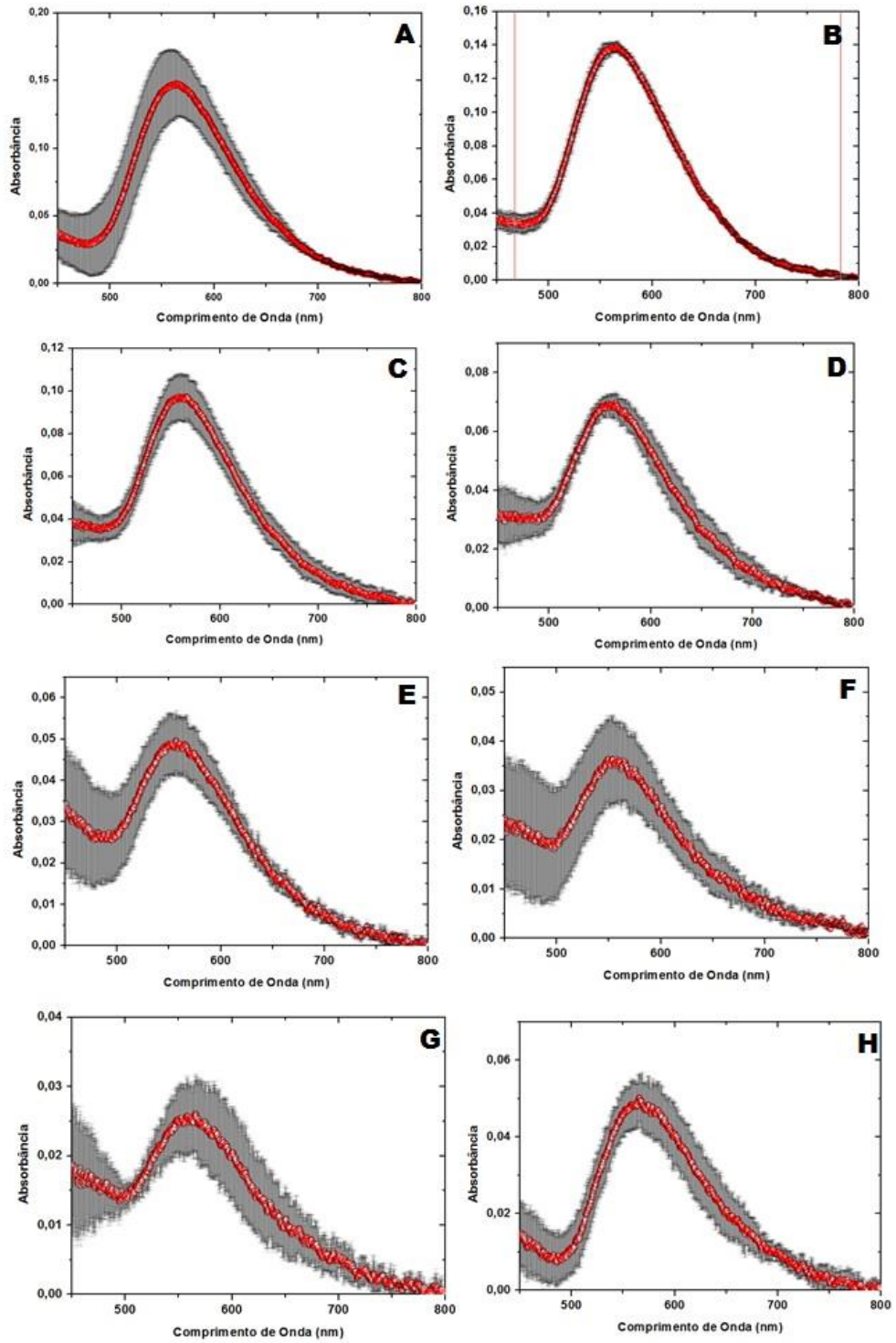
Figura 28 - Espectros de absorção dos filmes de PVA/ HAuCl₄.

Fonte: Próprio Autor

4.2.1 Efeito da Velocidade de Varredura do Laser Contínuo (CW) Sobre a Geração de NPs de Au em PVA

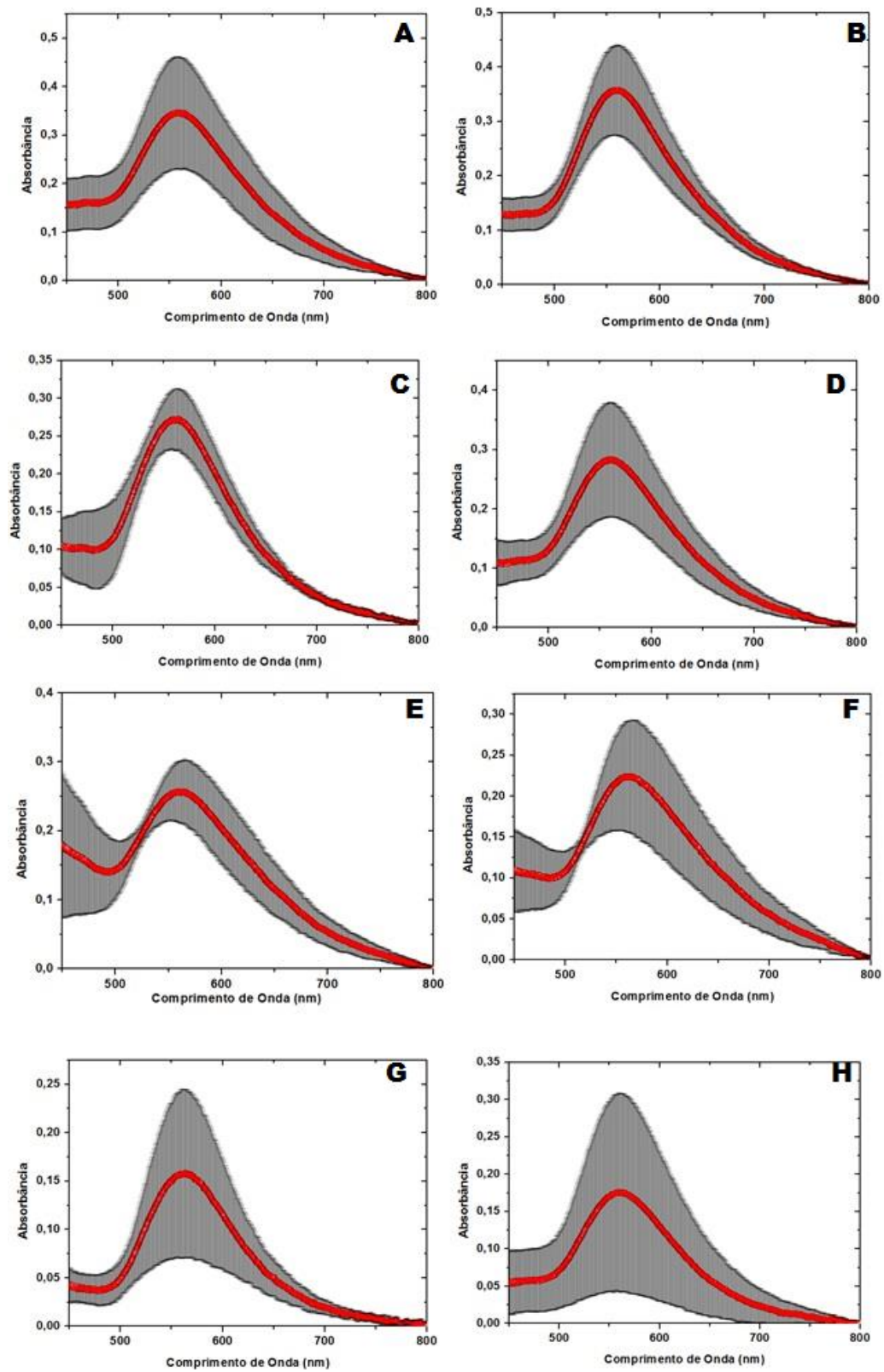
As três diferentes amostras de PVA contendo $\text{HAuCl}_4:\text{H}_2\text{O}$ com concentrações de 7, 3,5 e 2 mM, foram microfabricadas e posteriormente caracterizadas via espectroscopia de absorção UV-vis. Os resultados obtidos são representados pelas Figuras 29, 30 e 31, respectivamente. Em cada Figura, os índices de A a H representam as velocidades de varredura do laser, sendo, respectivamente, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 e 250 $\mu\text{m/s}$. As barras de cor cinza representam o desvio padrão das médias.

Figura 29 - Espectros de absorção para concentração de 2mM.



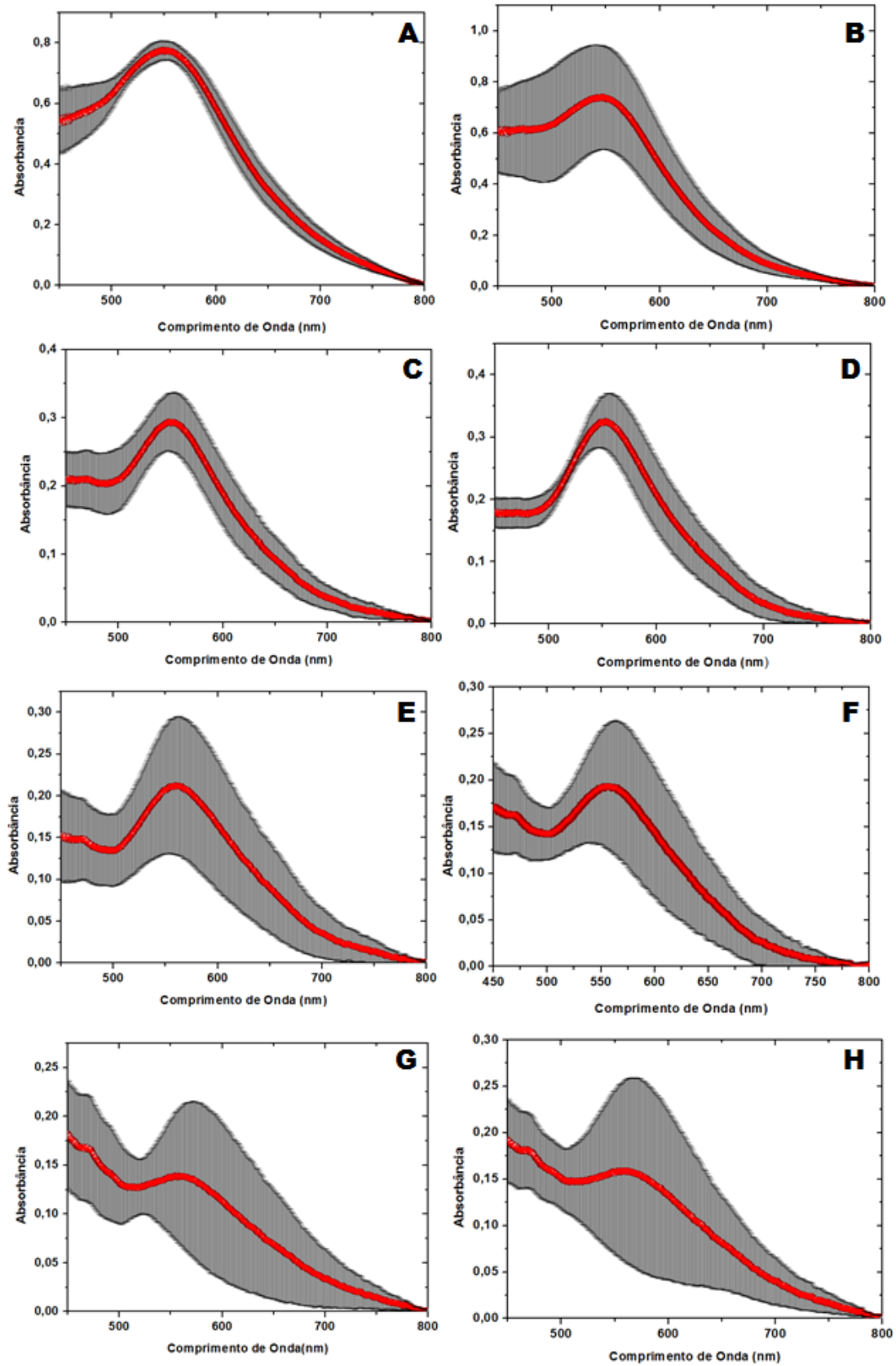
Fonte: Próprio Autor

Figura 30 - Espectros de absorção para concentração de 3,5mM



Fonte: Próprio Autor

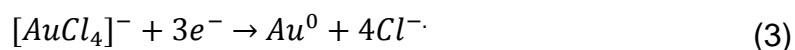
Figura 31 - Espectros de absorção para concentração de 7mM



Fonte: Próprio Autor

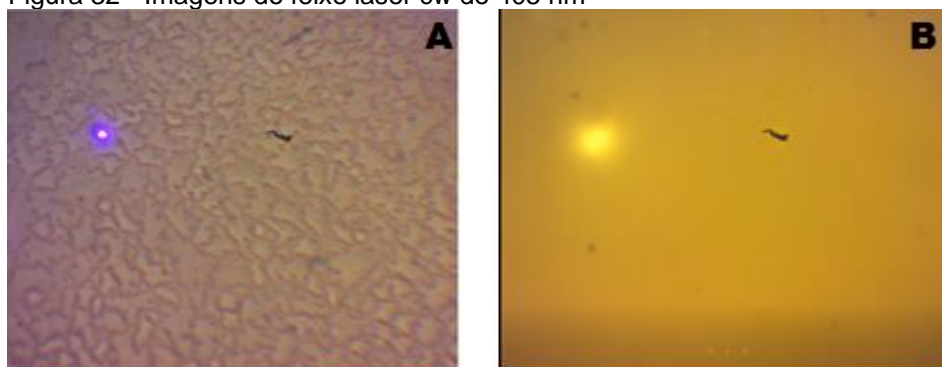
Observa-se que a banda de plásmon está centrada em torno de 550-560 nm para todas as amostras e velocidades de varredura. Por outro lado, a amplitude da absorção varia consideravelmente tanto devido à concentração de ácido cloroáurico quanto à velocidade de varredura.

A formação das nanopartículas de ouro em uma matriz polimérica ocorre devido a geração de plasma induzido pelo laser de alta intensidade sobre a matriz polimérica. Em solução aquosa, o ácido cloroáurico se dissocia em H^+ e $AuCl_4^-$. O íon $AuCl_4^-$ interage com os elétrons livres gerados pelo plasma induzido por laser formando átomos de ouro ($Au(0)$), conforme demonstrado pela equação 3.



Logo após a geração de átomos neutro de ouro, ocorre a nucleação e crescimento das nanopartículas. Por essa razão, quanto maior o tempo de incidência do laser na amostra, maior a quantidade de elétrons livres gerados e consequentemente maior a quantidade de nanopartículas geradas. Portanto, tanto a velocidade de varredura como a potência do laser possuem um papel vital na produção das microestruturas. Afim de demonstrar o plasma induzido por laser sobre o PVA, na Figura 32 mostramos o feixe laser com baixa intensidade (Figura 32 A), enquanto na Figura 32 B é apresentado o feixe laser com alta intensidade. Para a imagem B foi colocado um filtro UV, para ilustrar somente o plasma gerado (círculo em amarelo).

Figura 32 - Imagens do feixe laser cw de 405 nm



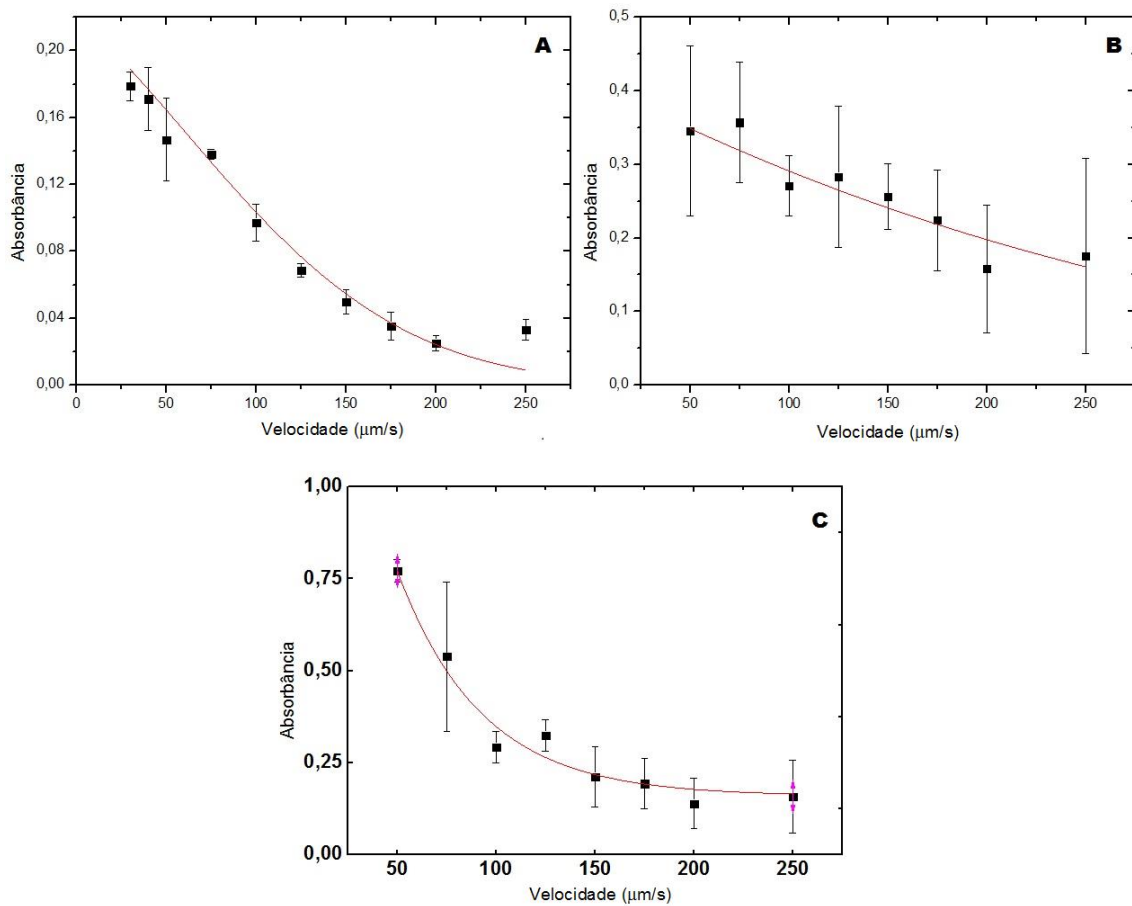
Fonte: Próprio Autor

Legenda: (a) Com baixa intensidade

(b) Alta intensidade sobre o filme de PVA. Na imagem foi adicionado um filtro UV para ilustrar o plasma (círculo em amarelo) gerado.

Para analisar quantitativamente as nanopartículas geradas em cada uma das amostras e relacioná-las com a velocidade de microfabricação, quantificou-se a média dos picos de absorção em cada velocidade. Os resultados são mostrados na Figura 33. Os índices A, B, C representam respectivamente as concentrações de 2, 3, 5 e 7 mM.

Figura 33 - Gráficos da média dos picos de absorbância em função de velocidade de microfabricação.



Fonte: Próprio Autor

Com o auxílio da Figura 33 foi possível observar que a concentração de ácido tetracloroáurico utilizada em cada uma das amostras é determinante nos picos de absorção. Ficou evidente o aumento das médias de absorbância conforme a concentração de sal de ouro cresce. O resultado é coerente com a literatura, sendo explicado pelo aumento de íons de ouro disponíveis para serem reduzidos e formarem nanopartículas.

Com relação a velocidade de microfabricação das amostras, observou-se para todas as amostras uma tendência de decréscimo exponencial em função do aumento da velocidade. Este efeito exponencial ocorre porque a taxa de nucleação e crescimento de nanopartículas metálicas via laser é não linear com a fluência do laser (RODRIGUES *et al.*, 2018). Portanto, a velocidade de varredura para o laser cw corresponde à modificação da fluência do laser, isto é, menores velocidades maiores fluências do laser (fótons/(área x tempo)).

Em alguns pontos o desvio padrão encontrado é bastante relevante e pode ser explicado por imperfeições no filme. O processo de confecção das matrizes foi manual, por esse motivo é comum que não sejam perfeitamente homogêneas. O longo tempo de secagem promove acúmulo de ácido cloroáurico em algumas regiões, aumentando a quantidade de nanopartículas geradas e distorcendo os resultados. Destacou-se particularmente o desvio padrão na figura 33b, resultado este que é atribuído a matriz polimérica ter sido confeccionada com alta concentração de PVA, 45 mg/ml. O filme com maior concentração de polímero tornou-se mais espesso e prejudicou a qualidade das imagens.

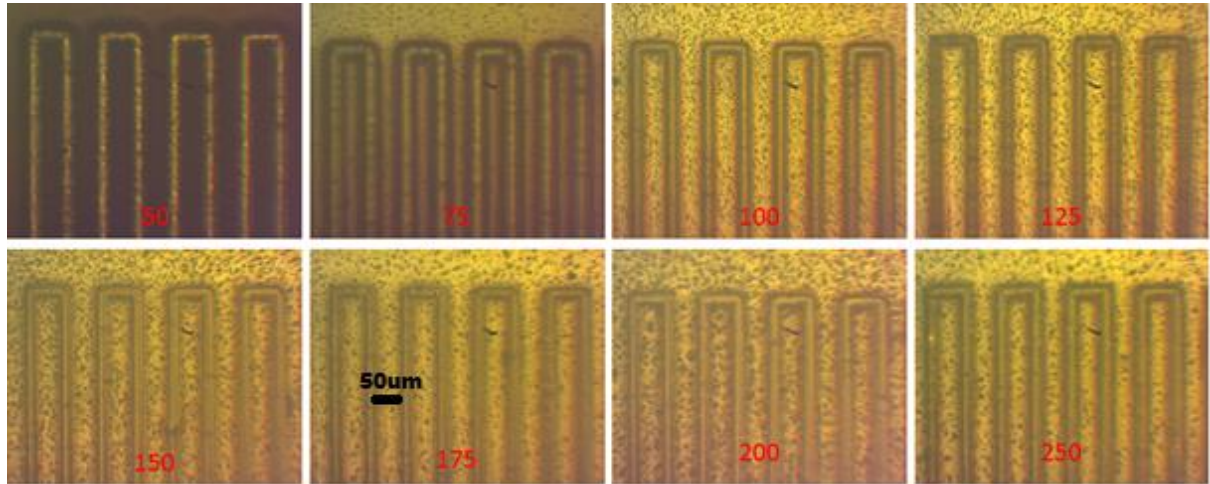
4.2.2 Efeito Da Velocidade De Varredura Sobre A Largura Da Trilha De NPs Geradas

De forma análoga ao experimento realizado com o PMMA foram geradas ranhuras nos filmes de PVA em diferentes velocidades. Como o PVA é um material menos quebradiço que o PMMA as trilhas ficaram mais homogêneas e com um diâmetro bem menor. Graças a essa homogeneidade foi possível medir e avaliar a contribuição da velocidade na largura das trilhas. A Figura 34 demonstra as imagens de microscopia óptica geradas para a concentração de 7,0 mM de sal de ouro em filmes de PVA. A velocidade de processamento em $\mu\text{m/s}$ foi indicada pelos números em vermelho.

Na Figura 34 notou-se que em menores velocidades as microtrilhas geradas possuem uma tonalidade mais avermelhada e visivelmente maior em largura. Fato explicado pelo maior tempo de exposição ao laser das amostras. Uma amostra microfabricada em menor velocidade, recebe energia mais tempo, acarretando em maior geração de nanopartículas por área. Entretanto, o mesmo não ocorreu em

concentrações menores. Na Figura 35 estão as imagens de microscopia da microfabricação realizada para filmes de PVA com 2 mM de concentração.

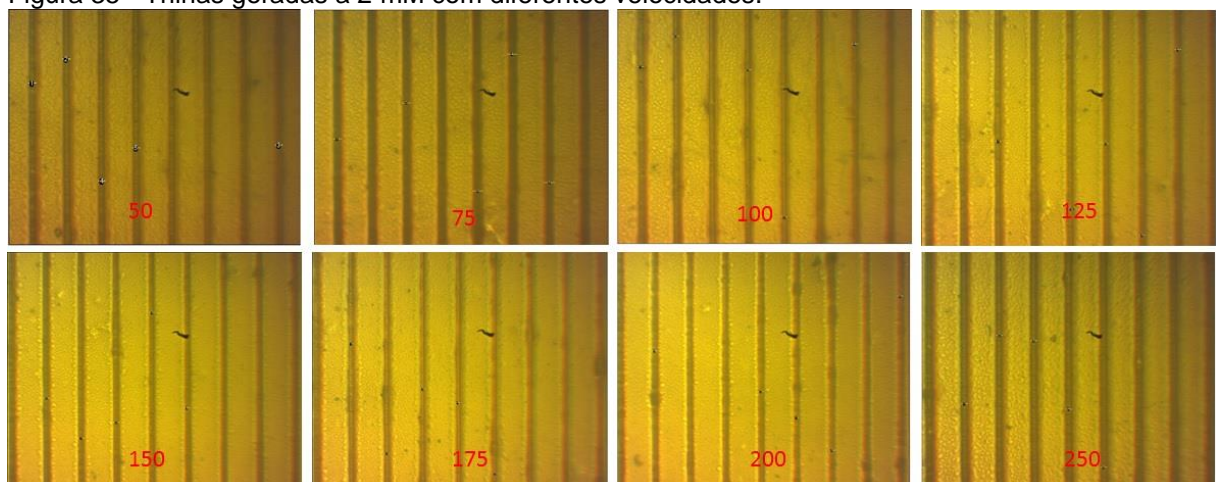
Figura 34 - Trilhas geradas a 7 mM com diferentes velocidades.



Fonte: Próprio Autor

Analisando a Figura 35 não se percebeu o mesmo padrão da Figura 34. As trilhas geradas, independente da velocidade, são muito semelhantes. O resultado é atribuído a concentração menor de sal de ouro. Com a queda da concentração não é necessário grandes períodos de exposição ao laser para gerar as nanopartículas, uma vez que o número de íons disponíveis para redução se torna menor.

Figura 35 - Trilhas geradas a 2 mM com diferentes velocidades.

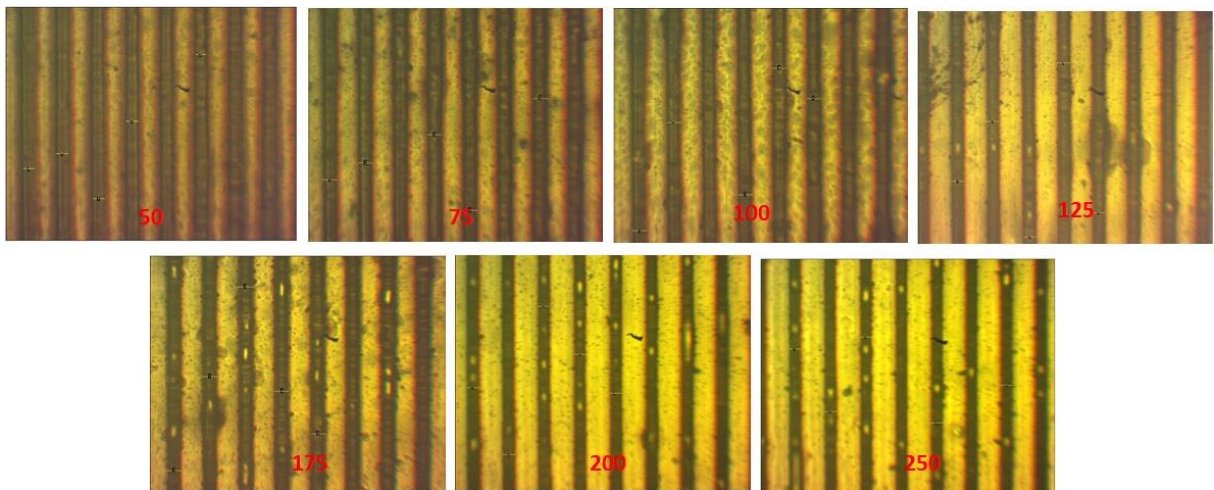


Fonte: Próprio Autor

O resultado para a amostra na concentração de 3,5 mM é observado na Figura 36. A Figura 36 apresentou ranhuras visivelmente mais largas em velocidades menores. As ranhuras observadas em 200 e 250 $\mu\text{m/s}$ são visivelmente mais discretas, porém as ranhuras de 50, 75 e 100 $\mu\text{m/s}$ possuem larguras parecidas e de 125 e 175 $\mu\text{m/s}$ também.

Com o auxílio do software ImageJ foram medidas as larguras das microtrilhas em 5 pontos diferentes em cada figura, os resultados foram plotados nos gráficos dispostos na Figura 37. Os índices A,B,C representam as concentrações de 2, 3, 5 e 7 mM.

Figura 36 - Trilhas geradas a 3,5mM com diferentes velocidades.



Fonte: Próprio Autor

Na figura 37 observou-se que nas menores concentrações (37a e 37b) não foi possível encontrar uma tendência que explicasse o aumento ou a queda da largura das trilhas com a variação da velocidade.

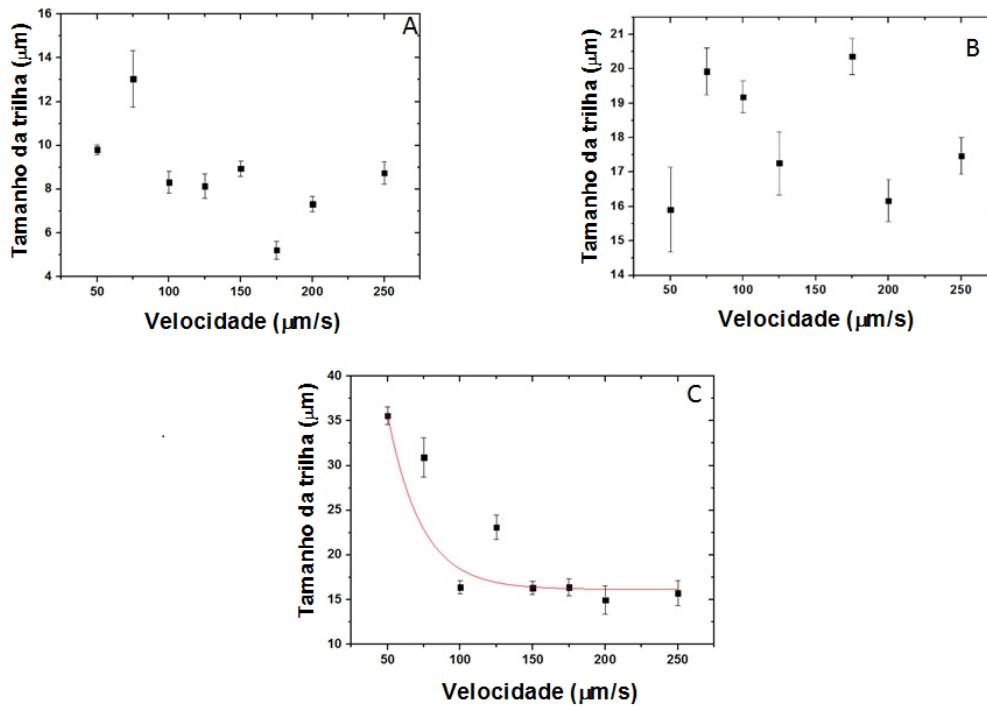
A largura média de trilha para 2 mM foi de 8,69 μm . Para a concentração de 3,5 mM a média encontrada foi de 18,04 μm . Na figura 37c, percebeu-se uma tendência de diminuição exponencial na largura das microtrilhas conforme a velocidade aumentava. A tendência exponencial é prevista pela equação 1, isto é, maiores velocidades de varredura levam a uma menor fluência do laser que por sua vez gera menos calor, provocando ranhuras mais estreitas.

Para uma melhor visualização das microranhuras plasmônicas geradas, na Figura 38 é mostrado imagens obtidas a partir de um microscópio óptico sem a utilização de filtros UV e com uma objetiva de 4x. Estas imagens correspondem as

amostras contendo PVA com 7 mM de HAuCl_4 para as velocidades de 250 $\mu\text{m/s}$ e 50 $\mu\text{m/s}$. Observa-se que uma boa qualidade das microranhuradas contendo nanopartículas de ouro produzidas a partir do método de microfabricação a laser.

Na figura 38 observaram-se claramente marcações mais contundentes em menor velocidade de microfabricação.

Figura 37 - Representação da velocidade em função do tamanho da trilha gerada para diferentes concentrações.



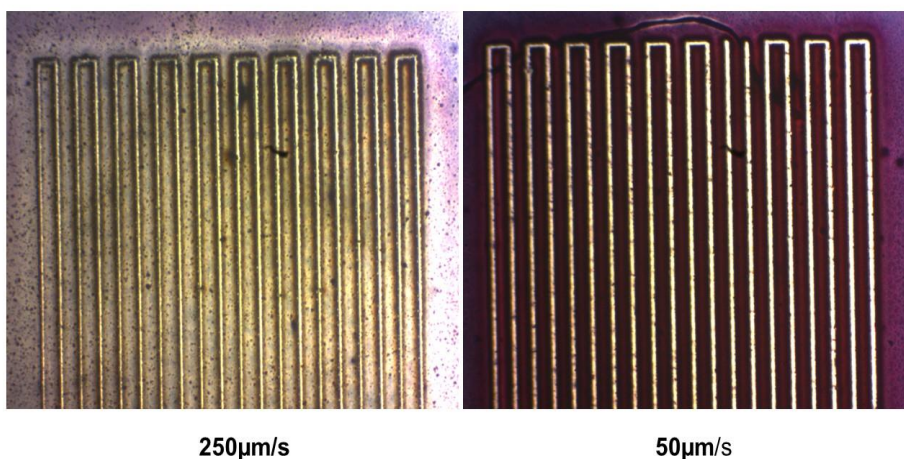
Fonte: Próprio Autor

Legenda: (a) Concentração de 2 mM de sal de ouro.

(b) 3,5 mM de sal de ouro.

(c) 7 mM de sal de ouro.

Figura 38 - Microtrilhas de 7mM fotografadas em objetiva de 4x



Fonte: Próprio Autor

As trilhas a 250 $\mu\text{m/s}$ apresentaram microtrilhas com uma largura menor quando comparado a de 50 $\mu\text{m/s}$. É importante perceber a mudança de cor entre as imagens de microscopia óptica indicam a diferença de tamanho das nanopartículas geradas para cada velocidade.

Os resultados encontrados na mensuração de largura das trilhas foram os esperados, uma vez que na maioria dos casos observou-se diminuição de tamanho conforme aumento de velocidade. Essa diferenciação no tamanho é resultado do tempo de exposição da amostra ao laser. Quanto maior a velocidade, menor o tempo para microfabricação da amostra, conseqüentemente menor o tempo em que a energia fornecida pelo laser modifica a amostra.

É importante ressaltar a ocorrência de alguns pontos que se distanciaram dos resultados esperados. Atribuiu-se a divergência a possíveis imperfeições no filme uma vez que o processo de fabricação das matrizes poliméricas foi realizado de forma manual. Embora os filmes parecessem uniformes em um primeiro momento, como se trata de um processo microscópico imperfeições mínimas influenciaram nos resultados. As imperfeições podem ter sido fruto de distribuição dos filmes nas placas de vidro, concentração maior de PMMA para a concentração de 3,5 mM, ou até mesmo um acúmulo maior de sal de ouro em algumas regiões.

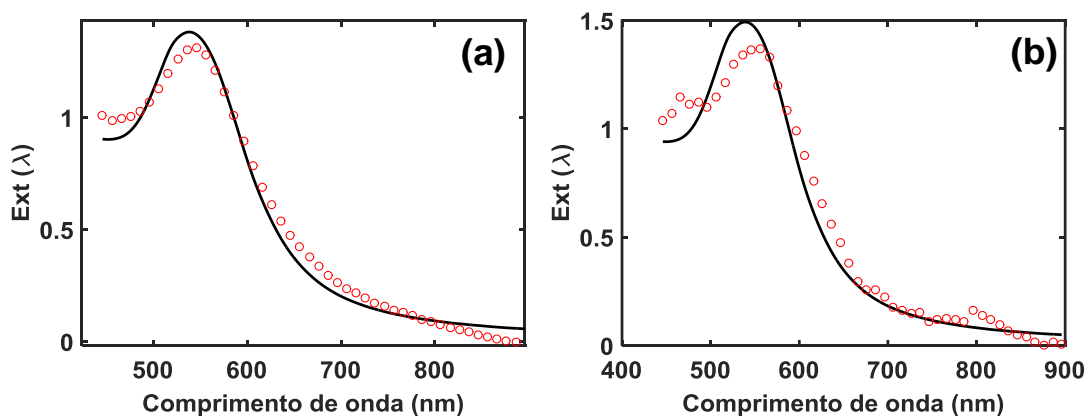
4.2.3 Determinação do tamanho das NPs de Au geradas

Como observado na seção anterior, a velocidade de varredura desempenha um papel fundamental na geração das NPs metálicas que podem ser observadas diretamente pela banda de plásmon. O aumento da absorção da banda de plásmon está associado com o aumento do tamanho das nanopartículas metálicas. Neste sentido, decidimos inferir sobre a forma e o tamanho das nanopartículas geradas para cada velocidade de varredura. Aqui focamos apenas para a amostra mais concentrada em que a banda de plásmon sofreu uma modificação acentuada em função da velocidade de varredura do laser. Para tanto, utilizamos o modelo de Gans-Mie para descrição do tamanho e forma das nanopartículas. Sua descrição detalhada pode ser encontrada em Pereira (2022).

Figura 39 ilustra a banda de plásmon experimental (círculos) para as NPs geradas para a amostra com concentração de 7 mM e para as velocidades de (a) 50 $\mu\text{m/s}$ e (b) 150 $\mu\text{m/s}$. A curva em preto é o melhor ajuste usando o modelo de Gans-Mie em conjunto com o método dos mínimos quadrados.

Como observado, o modelo de Gans-Mie, representado pela linha preta, descreve satisfatoriamente o espectro de absorção de NPs de ouro embebidas em uma matriz polimérica de PVA obtidos experimentalmente (círculos vermelhos). Portanto o modelo se mostrou adequado para descrever o tamanho das partículas obtidas na microfabricação.

Figura 39 - Ajuste teórico usando o modelo de Gans-Mie para os espectros de absorção das microtrilhas.



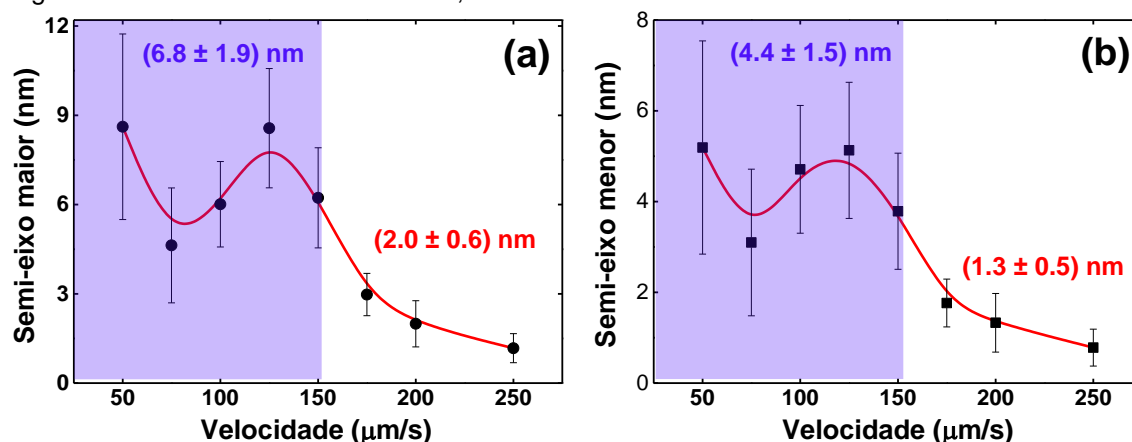
Fonte: Próprio Autor

Legenda: (a) velocidade de 50 $\mu\text{m/s}$.

(b) velocidade de 150 $\mu\text{m/s}$.

O modelo de Gans-Mie permite descrever de forma mais fidedigna a forma das NPs metálicas geradas pela redução do ácido cloroáurico, uma vez que estas partículas possuem o formato de um esferoide oblato (YOU, 2016). Dessa forma, o modelo permite quantificar o valor do semi-eixo maior e do semi-eixo menor das nanopartículas geradas. Os resultados obtidos através do modelo estão dispostos na Figura 39.

Figura 40 - Tamanhos dos semi-eixos,



Fonte: Próprio Autor

Legenda: (a) Semi-eixos maiores das NPs em função da velocidade de microfabricação.

(b) Semi-eixos menores das NPs em função da velocidade de microfabricação.

Os tamanhos de partículas reportados na Figura 40 são referentes a concentração de 7 mM. Ambos os semi-eixos resultaram curvas semelhantes mostrando que as maiores partículas foram obtidas na menor velocidade (50 μm/s). Este resultado está em consonância com o resultado descrito anteriormente, em que observamos uma maior absorção para a menor velocidade de varredura.

É importante salientar que os tamanhos das nanopartículas não são descritos apenas em função da absorção da banda de plásmon em torno de 550-560 nm. De uma forma mais geral, o tamanho das nanopartículas metálicas também está associado com a absorção em 450 nm devido as transições da banda d para a banda sp do ouro bulk (HAISS et al., 2007). Dessa forma, o espalhamento de luz gerado na determinação dos espectros de absorção (em especial em 450 nm, como visto pelo desvio padrão) e a não uniformidade dos filmes dificultam muito uma determinação precisa dos valores do tamanho das nanopartículas em função da velocidade de

varredura. Neste contexto, é salutar dividir os resultados mostrados na Figura 33 em duas regiões- a primeira entre as velocidades de 50 e 150 $\mu\text{m/s}$ em que o valor médio do semi-eixo maior e menor ficaram entre $(6.8 \pm 1.9) \mu\text{m}$ e $(4.4 \pm 1.5) \mu\text{m}$, respectivamente. E uma segunda região para velocidades maiores (150 e 250 $\mu\text{m/s}$) e diâmetros menores, em que o semi-eixo maior ficou em torno $((2.0 \pm 0.6) \mu\text{m}$ e $(1.3 \pm 0.5) \mu\text{m}$ para o semi-eixo menor. Portanto, para as duas regiões, uma excentricidade do esferoide em torno de 1.55 foi obtido, valor este característico de NPs de ouro crescidas tanto por método químico (reduzidor químico) quanto físico (redução via geração de plasma a laser) a partir do ácido cloroáurico (Pereira (2022)).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos a geração localizada de nanopartículas de ouro em filmes poliméricos flexíveis (PMMA e PVA). Foi mostrado que é possível controlar o tamanho das NPs metálicas via a concentração do precursor e também através da velocidade de varredura do laser de excitação. Observou-se uma tendência de decréscimo exponencial da banda de plásmon das NPs de ouro em função do aumento da velocidade de varredura do laser. Este efeito mostra que a cinética de nucleação e crescimento das nanopartículas metálicas nos polímeros é não linear com a fluência do laser. Este efeito também é observado em geração de nanopartículas de ouro via laser em meio aquoso.

Para os filmes de PVA, foram encontradas microtrilhas com largura média de 8,69 μm (2 mM), 18,04 μm (3,5 mM) e 21,17 μm (7 mM). Por outro lado, para os filmes de PMMA as microtrilhas possuem larguras muito elevadas da ordem de 100 μm . Este comportamento pode ser explicado devido a menor condutividade térmica do PMMA em relação ao PVA, o que gera uma potência de limiar para a geração do plasma muito elevada acarretando o alargamento das microtrilhas. Com o intuito de estimar o tamanho das NPs geradas a partir do método de microfabricação a laser, modelamos o espectro de absorção das microtrilhas de NPs de ouro utilizando o modelo de Gans-Mie. O modelo sugere que as nanopartículas possuem o formato de esferoides oblatos e que o tamanho dos semieixos variaram de 9 a 1 nm (maior) e de 5 a 1 nm (menor), dependendo da velocidade de varredura. Claramente influenciado pela velocidade de microfabricação, os menores tamanhos foram obtidos em maiores velocidades.

Com relação as matrizes poliméricas utilizadas, ficou clara a necessidade de utilização de polímeros solúveis em água. A água solubiliza melhor o sal de ouro e possibilitou um filme mais uniforme e sem acúmulos de metal em algumas regiões. A matriz de PVA gera resultados consistentes e reprodutíveis. Para a microfabricação em PVA a melhor concentração de polímero para os filmes foi de 30 mg/ml. O PMMA não se mostrou uma boa escolha para a confecção dos filmes por ser solúvel em clorofórmio e por gerar microtrilhas com larguras elevadas (~100 μm). Finalmente conclui-se que o método de microfabricação a laser é um método eficaz para a geração e controle da largura das microtrilhas. Além disso, permite também controlar

o tamanho das nanopartículas, permitindo o desenvolvimento de circuitos optoeletrônicos flexíveis para aplicação em eletrônica orgânica.

REFERÊNCIAS

- ALVES, R. E. **Processamento de superfícies poliméricas com pulsos laser de nano e femtossegundos**. 2015. 106p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Acesso em: 05 jul. 2020
- BRETTSCHEIDER, T; DORRER, C; CZURRATIS, D; *et al.* Laser micromachining as a metallization tool for microfluidic polymer stacks. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 23, n. 3, p. 035020, 2013. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0960-1317/23/3/035020/meta> Acesso em: 05 jul. 2020
- CALIL, V. L.; CREMONA, M. **Desenvolvimento e caracterização de substratos compósitos flexíveis para aplicação em dispositivos orgânicos**. Rio de Janeiro, 2014. 182p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/24936/24936.PDF> Acesso em: 05 jul. 2020
- CHICHKOV, B.N. *et al.* Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. **Applied Physics A**, v. 63, p. 109-115, 1996. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01567637> Acesso em: 05 jul. 2020
- CRAWFORD, T.H.R.; BOROWIEC, A.; HAUGEN, H.K. Femtosecond laser micromachining of grooves in silicon with 800 nm pulses. **Applied Physics A**, v. 80, n. 8, p. 1717–1724, 2005. https://www.researchgate.net/publication/227157302_Femtosecond_laser_micromachining_of_grooves_in_silicon_with_800_nm_pulses Acesso em: 05 jul. 2020
- DEL CACHO, V. D. Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica. 2010. Tese (Doutorado em Microeletrônica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. doi:10.11606/T.3.2010.tde-16082010-150902. Acesso em: 2021-12-03.
- FERREIRA, H. S. *et al.* Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, Salvador, v. 7, n. 32, p. 1-7, 22 out. 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/PgKPCBdBMxgKq65zRk8SLwN/?lang=pt>. Acesso em: 04 dez. 2021.
- GAMALY, *et al.* Ablation of solids by femtosecond lasers: ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. **Physics of Plasmas**, v. 9, n. 3, p.1-27, 2002. https://www.researchgate.net/publication/2166118_Ablation_of_solids_by_femtosecond_lasers_Ablation_mechanism_and_ablation_thresholds_for_metals_and_dielectrics Acesso em: 05 jul. 2020
- GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**, v. 55, n. 6, p. 572–582, 2006. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.1974> Acesso em: 05 jul. 2020
- GLEZER, E. N.; MAZUR, E. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent

materials. **Applied Physics Letters**, v. 71, p. 882-884, 1997.
<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.119677> Acesso em: 05 jul. 2020

GOENAGA, I. Femtosecond laser ablation for microfluidics. **Optical Engineering**, v. 44, n. 5, p. 051105, 2005. <https://www.spiedigitallibrary.org/journals/optical-engineering/volume-44/issue-05/051105/Femtosecond-laser-ablation-for-microfluidics/10.1117/1.1902783.full> Acesso em: 05 jul. 2020

H. a. J. F. You, "Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve," *nano Today*, pp. 145-167, 2016.

HAISS, Wolfgang *et al.* Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 79, n. 11, p. 4215-4221, 26 abr. 2007. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/ac0702084>.

KROL, D.M. Femtosecond laser modification of glass. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 354, p. 416-424, 2008.
http://scholar.google.com.br/scholar_url?url=https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309307010836&hl=pt-BR&sa=X&scisig=AAGBfm2kOBpOO7uY65WxSPHTDDNMyLiqg&nossl=1&oi=scholar Acesso em: 05 jul. 2020

LIN, H. C; STEHLIN, F; SOPPERA, O. *et al.* Deep ultraviolet laser direct write for patterning sol-gel InGaZnO semiconducting micro/nanowires and improving field-effect mobility. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 10490, 2015.
<https://www.nature.com/articles/srep10490> Acesso em: 05 jul. 2020

LOGOTHETIDIS, S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 152, n. 1-3, p. 96-104, 2008.
https://www.researchgate.net/publication/222946119_Flexible_organic_electronic_devices_Materials_process_and_applications Acesso em: 05 jul. 2020

MENDONÇA, C. R. M *et al.* Femtosecond laser micromachining in the conjugated polymer MEH-PPV. **Applied Surface Science**, v. 254, n.4, p.1135-1139, 2007.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433207011373> Acesso em: 05 jul. 2020

MUCCIARONI, L. R. P. **Optical setup for laser microfabrication: Development of photonic devices**. 2019. 60f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas 2019.

RODRIGUES, Collin J. *et al.* Nucleation and growth of gold nanoparticles initiated by nanosecond and femtosecond laser irradiation of aqueous [AuCl₄]⁻. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 20, n. 45, p. 28465-28475, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8cp05774e>.

SANTOS, F. E. P. dos. Óptica não linear em vidros especiais e filmes com nanoestruturas. 2010. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009. Disponível em: https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/6146/1/arquivo580_1.pdf. Acesso em: 04 dez. 2021.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x . **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578, 1977. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1977/c3/c39770000578> Acesso em: 05 jul. 2020

SILVA, L. M. Armazenamento óptico reversível em filmes guesthost contendo compostos azoaromáticos em forma de v dispersos em uma matriz de polimetilmetacrilato. 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2019

SOAVE, P. A. Refractive index control in bicomponent polymer films for integrated thermo-optical applications. **Optical Engineering**, Porto Alegre, v. 12, n. 48, p. 124603-124605, 01 dez. 2009. Disponível em: <https://www.spiedigitallibrary.org/journals/optical-engineering/volume-48/issue-12/124603/Refractive-index-control-in-bicomponent-polymer-films-for-integrated-thermo/10.1117/1.3275452.short>. Acesso em: 04 dez. 2021.

SOUZA, G. F (MICROESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA HIPERESPECTRAL APLICADO AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA CsPbBr x I(3-x)), mestrado em Física, 2023

STELLACCI, F. Laser and Electron-Beam Induced Growth of Nanoparticles for 2D and 3D Metal Patterning. **Advanced Materials**, 2002. A round-up of recent papers in the field of photonics published by the physical sciences division of the Nature Publishing Group. *Nature Photonics*, v. 2, n. 4, p. 251–251, 2008. <https://www.nature.com/articles/nphoton.2007.121> Acesso em: 05 jul. 2020