UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MARCOS ROBERTO CARDOSO

Microestruturação de superfícies poliméricas a laser: fabricação de superfícies superhidrofóbicas

São Carlos
2010

MARCOS ROBERTO CARDOSO

Microestruturação de superfícies poliméricas a laser: fabricação de superfícies superhidrofóbicas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

São Carlos
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Cardoso,Marcos Roberto
Microestruturação de superficies polimericas a laser; fabricação de superficies superhidrofóbicas./Marcos Roberto Cardoso; orientador Cleber Renato Mendonça.- edição revisada - São Carlos, 2010.
111 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração:Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Microestruturação. 2. Polímeros. 3. Ablação. 4. Superficie hidrofóbica. 5.Laser. I.Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 20 de dezembro de 2010.

Marcos Roberto Cardoso

Dedicatória

Aos meus pais, Sebastião (in memorian) e Maria, pelo amor e sacrifícios, ao meu irmão Valter (in memorian) que na ausência de meu pai ajudou a me criar e me acompanhou até a metade de meu doutoramento, às minhas irmãs Meire, Claudia, Eliana e Rosângela pelo amor e compreensão. Dedico esta tese também à minha esposa Carla pelo amor e companheirismo e por não ter permitido que eu abandonasse o doutorado quando perdi meu irmão. Para finalizar dedico ao meu filho Markus.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo.

Agradeço ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, pela incansável e valiosa orientação, pela paciência e principalmente pela amizade e confiança depositados em mim, para a realização desse projeto de doutorado.

Ao Prof. Dr. Sérgio Carlos Zílio pelos ensinamentos e pela amizade.

Ao Prof.Dr. Lino Misoguti, pelos ensinamentos, pela amizade e apoio no laboratório.

Aos Professores Ilde, Joatan, Newton, Pablo, Samuel, Ubaldo.

Aos Doutores Daniel Silva, Daniel Correia, Ismael, Leonardo(tchê) e Paulo Franzen, pelo apoio e amizade.

Aos amigos do grupo de fotônica, Jonathas, pH, Marcelo, André Romero, Vinícius, Adriano, Renato, Anderson, Emerson, Andre, Juliana, Rubem.

Agradeço aos integrantes do Grupo de Polímeros, em especial ao Prof. Dr. Oswaldo N. De Oliveira Jr., Dra. Débora T. Balogh, Felippe Pavinatto.

Agradeço a Dra. Ivana A. Borin da FFCLRP.

Agradeço aos meus amigos Aureliano, Marcelo, Rodrigo, Reginaldo e Wander de Oliveira.

Ao Secretário Daniel pela ajuda e amizade.

Ao Serviço de Pós Graduação.

Ao IFSC *e à* USP

Agradeço também à Fapesp, CAPES *e* CNPq *pelo suporte financeiro, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.*

RESUMO

CARDOSO, M. R. *Microestruturação de superfícies poliméricas a laser*: fabricação de superfícies superhidrofóbicas. 2010. 111p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

Neste trabalho, exploramos o uso de técnicas de microestruturação de materiais poliméricos a laser, visando a obtenção de superfícies superhidrofóbicas. Primeiramente, empregamos o fenômeno de transporte de massa em larga escala, obtido quando polímeros azoaromáticos são expostos a um padrão de interferência, para microestruturar a superfície dos filmes. Com esse método, produzimos uma morfologia superficial com formato semelhante ao de uma “caixa de ovos”, com espaçamento entre picos variando de 1,0 a 3,5 µm. Essa microestruturação permitiu a obtenção de amostras com distintas características hidrofóbicas; um ângulo de contato com água de 117º foi observado para a estrutura com período de 2 µm, o que corresponde a um aumento de 9º em relação à superfície não estruturada. Visando obter superfícies com características ainda mais hidrofóbicas, desenvolvemos uma técnica de microestruturação que utiliza pulsos laser para produzir micro-ranhuras por ablação na superfície polimérica. Neste caso, a morfologia da superfície produzida era composta por pilares, de seção reta quadrada, dispostos lado a lado, com distintos espaçamentos. Com esse tipo de microestruturação, e utilizando pulsos de 100 ps e 532 nm, observamos ângulos de contato com água acima de 150º, ou seja, o regime superhidrofóbico foi atingido Quando pulsos de femtossegundos foram utilizados, ranhuras com alta resolução lateral são obtidas, porém com pouca profundidade, o que não possibilitou a obtenção de um aumento significativo na hidrofobicidade. De maneira geral, nossos resultados mostram a viabilidade do uso de técnicas de microestruturação a laser para criar superfícies com propriedades de molhamento controlável, que podem ser exploradas para aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Microestruturação, Polímeros, Ablação, Superfície superhidrofóbica, Laser.

ABSTRACT

CARDOSO, M. R. *Laser microstructuring of polymeric surfaces:* obtaining superhydrophobic surfaces. 2010. 111p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

In this work, we investigate the use of laser microstructuring techniques to obtain superhydrophobic surfaces in polymeric materials. Initially, we employed the large-scale mass transport mechanism, obtained when azoaromatic polymers are exposed to an interference pattern, to structure the film surface. With this method, we produce an egg-crate-like surface morphology, with periods from 1.0 to 3.5 μm that present distinct wetting properties. This method allowed obtaining samples with different hydrophobic characteristics; a contact angle with water of 117° was observed for the structure with period of 2 μm, which corresponds to an increase of 9° with respect to the unstructured surface. Aiming at surfaces with higher hydrophobicities, we developed an ultrashort pulse micromachining technique to produce grooves, by ablation, on the polymer surface. In this case, square-shape pillar morphologies, with distinct periods, were fabricated. With this microstructuring method, and using 100 ps at 532 nm pulses, we observed contact angles with water above 150°, ie superhydrophobicity was achieved. When femtosecond pulses were used, although grooves with high lateral resolution are obtained, they are too shallow to produce a significant increase in hydrophobicity. Overall, our results indicate the use of laser microstructuring for the fabrication of surfaces with controllable hydrophobicity, which can be exploited for technological applications.

Keywords: Microstructruing, Polymers, Ablation, Superhydrophobic, Laser.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 a) Molécula de azobenzeno, b) molécula azoaromática com seus grupos R e R'..... 25

Figura 2.2 Sistema de isomerização E ⇄ Z da molécula azoaromática 26

Figura 2.3 Imagem 3D de microscopia de força atômica de uma grade de relevo extraída da Ref.40 27

Figura 2.4 Representação esquemática da intensidade e da força do gradiente de campo atuando sobre o azopolímero induzindo uma deformação na superfície (SRG)..... 32

Figura 2.5 Ilustração do processo de ablação com diferentes tipos de laser 35

Figura 2.6 Representação da promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução por: absorção de um fóton (painel esquerdo); absorção de dois fótons (painel central). Ionização de impacto (painel direito) 37

Figura 2.7 Esquema da fotoionização de um elétron em um potencial atômico para os regimes de tunelamento, intermediário e ionização por multifótons de acordo com o parâmetro de Keldysh. 38

Figura 2.8 Representação das forças atuando em átomos ou moléculas na superfície e no interior de um material 47

Figura 2.9 Representação de trabalho de adesão 48

Figura 2.10 Representação de trabalho de coesão 48

Figura 2.11 Ilustração da gota de um líquido sobre um sólido e a variação da área da interface devido a uma deformação 49

Figura 2.12 Representação do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida a) hidrofílica e b) hidrofóbica. 50

Figura 2.13 Figura ilustrativa de uma superfície rugosa com a gota de um líquido preenchendo-a totalmente 52

Figura 2.14 Figura ilustrativa de uma superfície rugosa com a gota de um líquido preenchendo-a parcialmente 53

Figura 3.1 Estrutura química do mero do PODR1 55

Figura 3.2 Fluxo de calor em função da temperatura para 7,0 mg de PODR1 purificado 56

Figura 3.3 Estrutura química do agente siloxano (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl) trichlorosilane 56

Figura 3.4 Filmes produzidos pela técnica de derramamento nas concentrações de 1 % (a) e 2 % em massa (b) 57

Figura 3.5 Espectro de absorção UV-Vis da solução de PODR1 em clorofórmio (linha pontilhada) e do filme em substrato de vidro (linha sólida) 58

Figura 3.6 Esquema do aparato experimental para inscrição de SRG 59

Figura 3.7 Esquema simplificado do aparato experimental de microestruturação por ablação 60

Figura 3.8 Aparato experimental do sistema de microestruturação por ablação a laser 61

Figura 3.9 Esquema de como o silano se liga na superfície do polímero 62

Figura 3.10 Medidor de ângulo de contato KSV CAM 2008 63

Figura 4.1 Intensidade da primeira ordem de difração em função do tempo de inscrição para grades inscritas nas direções x e y do plano do filme 65

Figura 4.2 Simulação semi-empírica das SRGs produzidas nos filmes de PODR1. A superfície adquire o formato de uma caixa de ovos 66

Figura 4.3 Imagens de microscopia óptica de transmissão das microestruturas inscritas sobre os filmes de PODR1 com Λ = 2.0 µm (a) e Λ = 3.5 µm (b) 67

Figura 4.4 Imagens tridimensionais de força atômica das superfícies do filme de PODR1 microestruturadas com Λ =a) 1,0 µm, b) 1,5 µm, c) 2,0 µm, d) 2,8 µm e e) 3,5 µm 68

Figura 4.5 Imagens da gota de água sobre as superfícies lisa (a) e microestruturada (b) com ângulos de contato de 108° e 118° respectivamente 69

Figura 4.6 Variação do ângulo de contato estático com água sobre os filmes de PODR1 microestruturados como uma função da periodicidade Λ 69

Figura 4.7 Variação da altura pico-vale em função da periodicidade Λ das microestruturas.. 70

Figura 4.8 Simulação semi-empírica de uma microestrutura em 3D (a) e planta com uma unidade repetitiva (b) 71

Figura 4.9 Variação do ângulo de contato estático com água calculado (linha sólida) e experimental (círculos vermelhos) sobre os filmes de PODR1 microestruturados como uma função do parâmetro *r* de Wenzel 72

Figura 4.10 Variação do ângulo de contato estático com água calculado (linha sólida) e experimental (círculos vermelhos) sobre os filmes de PODR1 microestruturados como uma função do parâmetro *f* de Cassie-Baxter 73

Figura 5.1 Imagens de microscopia óptica das micro-ranhuras produzidas usando diferentes objetivas (NA), energias de pulso e velocidades de translação 76

Figura 5.2 Imagem de microscopia óptica de transmissão das micro-ranhuras produzidas com uma objetiva de NA = 0.65 e velocidade de translação 1,0 mm/s em função da energia do pulso laser 77

Figura 5.3 Largura média das micro-ranhuras em função da energia do pulso para as seis velocidades estudadas, para NA = 0.65 78

Figura 5.4 Imagem da superfície microestruturada da amostra de PODR1 (a) e perfil da profundidade das microestruturas (b), obtidas por microscopia de força atômica .. 79

Figura 5.5 Profundidade média das micro-ranhuras produzidas com uma objetiva de NA = 0.65 em função da energia do pulso para uma velocidade de varredura de 1,0 mm/s (círculos pretos) e o ajuste teórico representado pela linha sólida 80

Figura 5.6 Imagens das microestruturas de períodos 10,0 e 40,0 µm obtidas por microscopia óptica de transmissão 81

Figura 5.7 Imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme PODR1 microestruturado com periodicidade 10 µm 82

Figura 5.8 Imagens da gota de água sobre as superfícies não microestruturada (a) e microestruturada com período de 15 µm (b) com ângulos de contato de 108° e 156° respectivamente 82

Figura 5.9 Imagens das gotas de água sobre as superfícies microestruturadas (a) e ângulo de contato com água em função do período das microestruturas (b). 83

Figura 5.10 (a) Imagem de microestrutura com destaque no período de unidade repetitiva e (b) área hachurada (contato sólido-líquido) dentro da área projetada 84

Figura 5.11 Gráfico do ângulo de contato estático com água (●) em função do parâmetro *f* das microestruturas. (■) representa o ângulo de contato da superfície lisa silanizada. A linha sólida representa os valores calculados usando o modelo de Cassie-Baxter e a linha tracejada marca o limiar de superhidrofobicidade 85

Figura 5.12 Ângulo de contato avançando 157° (a) e ângulo de contato recuando 153° (b) para uma gota depositada sobre uma microestrutura com período de 5 µm 86

Figura 6.1 Diâmetro de um feixe gaussiano focalizado através de uma objetiva de NA 0.65 (curva preta) e um feixe gaussiano focalizado por uma objetiva de NA 0.85 (curva cinza) 87

Figura 6.2 Visão geral de uma microestrutura de período de 1,0 µm obtida por microscopia óptica de transmissão 89

Figura 6.3 Visão geral das microestruturas de períodos a) 2,0 µm, b) 5,0 µm, c) 10,0 µm, d) 20,0 µm, e) 30,0 µm e f) 50,0 µm, obtidas por microscopia óptica de transmissão. 90

Figura 6.4 Imagens tridimensionais de força atômica das superfícies do filme de PODR1 microestruturadas com Λ =a) 1,0 µm, b) 2,0 µm, c) 3,0 µm, d) 4,0 µm, e) 5,0 µm, f) 10,0 µm 92

Figura 6.5 Imagens da gota de água sobre as superfícies não microestruturada (a) e microestruturada (b) com ângulos de contato de 155° para ambas 93

Figura 6.6 Ângulo de contato estático com água sobre os filmes de PODR1 microestruturados como uma função da periodicidade. O símbolo (■) representa o ângulo de contato para a superfície lisa 94

Figura 6.7 Visão geral das microtrincas na superfície das amostras estruturadas com períodos a) 2,0 µm, b) 5,0 µm, c) 10,0 µm, d) 20,0 µm, e) 30,0 µm e f) 50,0 µm, obtidas por microscopia óptica de transmissão 95

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 23
2.1 Introdução 23
2.2 Grades de Relevo Superficial (SRG) 24
2.2.1 Compostos azoaromáticos 24
2.2.2 Fotoisomerização dos compostos azoaromáticos 25
2.2.3 Formação de Grades de Relevo Superficial (SRG) 27
2.2.4 Modelo do gradiente de campo óptico 30
2.3 Microestruturação por ablação a laser 34
2.3.1 Aspectos gerais 34
2.3.2 Absorção ressonante 36
2.3.3 Absorção não linear 37
2.3.4 Relaxação da energia 40
2.4 Molhamento de superfícies e ângulo de contato 46
2.4.1 Geral 46
2.4.2 Modelo de Wenzel 51
2.4.3 Modelo de Cassie-Baxter 52
3 MATERIAIS E MÉTODOS 55
3.1 Materiais 55
3.2 Preparação e caracterização dos filmes 57
3.3 Aparato experimental SRG 58
3.4 Aparato experimental ablação 59
3.5 Silanização das amostras 62
3.6 Medida do ângulo de contato estático com água 62
3.7 Análises Microscópicas 63
4 RESULTADOS OBTIDOS VIA SRG 65
5 RESULTADOS DA ABLAÇÃO COM LASER DE PICOSSEGUNDOS 75
6 RESULTADOS DA ABLAÇÃO COM LASER DE FEMTOSSEGUNDOS 87
7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 97
Referências 99
APÊNDICE A: Produção bibliográfica 109
A.1 Artigos em periódicos internacionais 109
A.2 Trabalhos em conferências internacionais. 110
A.2 Trabalhos em conferências nacionais. 111

1 INTRODUÇÃO

Em 1905, num artigo que descreve o efeito fotoelétrico, Albert Einstein introduziu a idéia de que fótons são pacotes de luz e mais tarde, em novembro de 1916, numa carta para Michele Angelo Besso ("*A splendid light has dawned on me about the absorption and emission of radiation...*") mencionou o processo de Emissão Estimulada. Este novo conceito deu origem a idéia de se produzir luz amplificada pela emissão estimulada da radiação, que é o significado do acrônimo LASER (***L****ight* ***A****mplification by* ***S****timulated* ***E****mission of* ***R****adiation*). Após a construção do primeiro laser em 1960 por Theodore H. Maiman [1], varias novas linhas de pesquisa, tanto fundamentais quanto aplicadas, começaram a ser desenvolvidas. Dentre estas, surgiram novas possibilidades para o processamento de materiais a laser, área esta que vem sendo explorada tanto em seus aspectos básicos quanto tecnológicos, com potenciais aplicações em diversas áreas do conhecimento, da biologia até a fotônica. Atualmente diferentes tipos de laser estão sendo utilizados no processamento de materiais: Laseres que operam em modo contínuo (laser *cw*) podem ser utilizados no processamento de superfícies de semicondutores [2], produção de ranhuras pela fusão e evaporação de material [3] entre outras diversas aplicações. Os laseres que operam em modo pulsado, com pulsos de duração desde nanossegundos (10^{-9} s) até pulsos ultracurtos da ordem de femtossegundos (10^{-15} s) apresentam altas intensidades, e permitem uma variedade ainda maior de aplicações tais como, por exemplo, a produção de guias de ondas 3D no interior de vidros, demonstrado pela primeira vez com um laser Ti:safira de 120 fs [4]. Também foi demonstrada a produção de espaços vazios, de dimensão sub-micrométrica, no interior de materiais transparentes [5]. Ultimamente, tem crescido o interesse na aplicação de laseres para o processamento de materiais poliméricos visando a produção de dispositivos [6], dentre os quais podemos destacar as superfícies sintéticas superhidrofóbicas (superfícies rugosas com baixa energia de superfície). Essas superfícies podem ser usadas em dispositivos de microfluídica, ou em painéis solares auto-limpantes [7]. De maneira geral, laseres proporcionam um processamento superficial de materiais com alta precisão sendo, portanto,

interessantes para criar rugosidades superficiais e com isso, a fabricação de superfícies superhidrofóbicas [6-8].

Muitas superfícies encontradas na natureza, incluindo folhas de vários tipos de plantas, patas de insetos, entre outras, apresentam característica superhidrofóbica, ou seja, superfícies que exibem ângulos de contato (θ) com água maiores do que 150º. Quanto maior o ângulo de contato menor a área de contato entre o líquido e a superfície. A redução dessa área de contato reduz a fricção, a erosão e a contaminação das superfícies, tornando-as auto-limpantes. A molhabilidade de uma superfície está associada à sua natureza química bem como a sua rugosidade [7]. Embora seja possível reduzir a energia de uma superfície lisa (*flat*) com tratamentos químicos, isto ainda não permitiu a obtenção de ângulos de contato com água maiores do que 120° [8-10]. Por outro lado, podemos encontrar na literatura alguns trabalhos onde superfícies superhidrofóbicas foram criadas por microestruturação a laser [7, 11]. Contudo não temos conhecimento de trabalhos de microestruturações a laser em materiais poliméricos visando a fabricação de superfícies superhidrofóbicas. O trabalho desenvolvido nesta tese trata do emprego de laseres para produzir microestruturas na superfície de filmes de um azopolímero, com o objetivo de aumentar e controlar o ângulo de molhamento da água, visando potenciais aplicações em dispositivos [8]. A microestruturação superficial foi obtida a partir de duas técnicas distintas por nós implementadas; (i) formação de Grades de Relevo Superficial (SRG do inglês ***S**urface **R**elief **G**rating*) usando um laser contínuo de Argônio e (ii) ablação do material causada por laseres pulsados, sendo um laser com pulsos de picossegundos e outro na escala de femtossegundos. Nos processos de microestruturação apresentados nesta tese foram feitas variações dos parâmetros de intensidade dos laseres e espaçamento das microestruturas para avaliar seus efeitos sobre a hidrofobicidade.

Os assuntos abordados nesta tese são apresentados da seguinte maneira: No capítulo 2 serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para o entendimento desta tese, incluindo o mecanismo de formação de grades de relevo superficial (SRG) utilizado para produzir microestruturações num processo não destrutivo. Na seqüência, introduzimos alguns conceitos do mecanismo de ablação a laser induzido tanto no regime ressonante (absorção linear) quanto não ressonante (absorção não linear). Para finalizar o capítulo, apresentamos uma introdução aos

principais modelos utilizados para descrever a hidrofobicidade em superfícies rugosas (modelo de Wenzel e Cassie-Baxter). No capítulo 3 apresentamos os materiais empregados nesse trabalho, incluindo suas principais características bem como os métodos experimentais utilizados para a caracterização das amostras e microestruturação superficial. Os resultados acerca da microestruturação de superfícies por SRG são apresentados no capítulo 4. Dando continuidade, apresentamos respectivamente nos capítulos 5 e 6 os resultados referentes aos processos de microestruturação por ablação com laseres de picossegundo e femtossegundo. As considerações finais são apresentadas no capítulo 7 seguidas de sugestões para trabalhos futuros. Para finalizar, apresentamos no apêndice A os artigos publicados durante o período do doutorado, bem como os trabalhos apresentados em conferências nacionais e internacionais.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Introdução

Materiais poliméricos são considerados bons candidatos para o desenvolvimento de uma vasta gama de aplicações, de óptica até biologia, devido as suas interessantes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas [6, 12-18]. Uma vantagem adicional é que polímeros são mais acessíveis e de mais fácil manufatura do que outros materiais. Diversas técnicas têm sido usadas para estruturar e modificar polímeros, tais como, fotolitografia, escrita com feixe de elétrons e, mais recentemente, microestruturação a laser [19-21]. Esta última tem sido usada para fabricar uma grande variedade de dispositivos, devido a sua habilidade e precisão na microestruturação superficial e volumétrica de materiais como, por exemplo, guias de onda, acopladores ópticos, ressonadores e superfícies superhidrofóbicas [4, 22, 23]. Dentre os métodos de microestruturação a laser, o mecanismo de transporte de massa em larga escala, o qual segue a fotoisomerização em azopolímeros [24-27], vem sendo utilizado como uma opção para microestruturação superficial não destrutiva em polímeros. Métodos de microestruturação por ablação, que consistem basicamente na focalização de luz de alta intensidade na amostra enquanto a mesma é transladada têm se mostrado uma excelente opção para a microfabricação em superfícies. Neste caso, a intensidade da luz no volume focal é alta o suficiente para induzir mudanças permanentes ou ablação no material [6, 7]. Este capítulo apresenta, de maneira sucinta, alguns dos fundamentos teóricos necessários para o entendimento desta tese. Discutiremos o processo de formação de grades de relevo superficial, dando ênfase ao modelo do gradiente de campo óptico. Apresentamos também uma descrição dos processos responsáveis pela ablação a laser no regime de absorção linear e não linear. Para finalizar, apresentaremos uma descrição dos principais modelos teóricos (Wenzel e de Cassie-Baxter) utilizados para explicar o ângulo de contato em superfícies rugosas.

2.2 Grades de Relevo Superficial (SRG)

2.2.1 Compostos azoaromáticos

A formação de grades de relevo superficial (SRG) acontece pela projeção de um padrão de interferência de laser sobre a superfície de um filme de azopolímero. Este processo está associado ao mecanismo de reorientação molecular devido à fotoisomerização do azocromóforo [27]. SRGs podem ser formadas apenas na superfície de polímeros que possuem um composto azoaromático ligado covalentemente em sua estrutura. Em uma visão geral, azocompostos são materiais orgânicos com a característica da dupla ligação do grupo –N=N–, conhecido como grupo azo. Sua fórmula geral é R–N=N–R', onde os substituintes R e R' podem ou não ser o mesmo grupo [28]. Existe uma grande família de azocompostos: a família dos orgânicos, a dos inorgânicos e a dos organometálicos [29].

Os azocompostos orgânicos, mais precisamente falando das moléculas de azobenzeno, também são conhecidas como moléculas azoaromáticas. Estas são formadas por dois anéis benzênicos ligados pelo grupo azo. Devido a sua forte coloração, são muito utilizados, por exemplo, como corantes na indústria têxtil. Por esta razão, eles são conhecidos por seus nomes comerciais; vermelho disperso 1 (DR1), vermelho disperso 13 (DR13), etc.

As moléculas azoaromáticas possuem estruturas moleculares conjugadas (alternância de ligações simples e duplas) com substituinte doador e aceitador de elétrons, o que faz com que tenham grande momento de dipolo, possibilitando a induções de altas polarizabilidades [30, 31]. A Fig. 2.1 a) representa uma molécula de azobenzeno, onde podemos ver sua dimensão de 1,0 nm. A Fig. 2.1 b) representa uma molécula azoaromática com seus grupos R e R', que podem ser grupos doador e aceitador de elétrons.

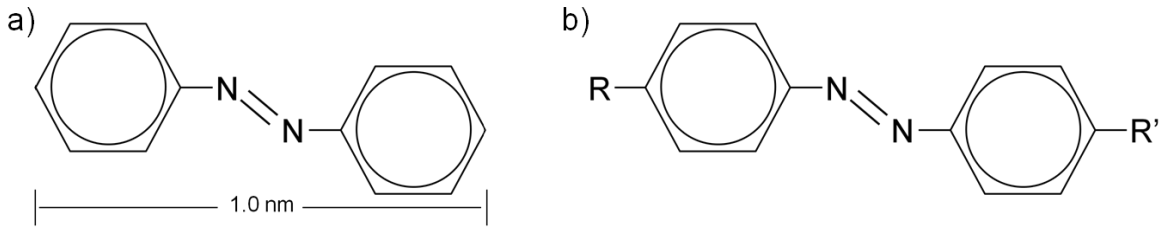

Figura 2.1 – a) Molécula de azobenzeno, b) molécula azoaromática com seus grupos R e R'.

Considerando as características espectroscópicas e fotoquímicas dos azoaromáticos, de acordo com as energias relativas dos mais baixos estados desocupados $^1(n \rightarrow \pi^*)$ e $^1(\pi \rightarrow \pi^*)$, eles se classificam em três tipos [28]: 1) tipo **azobenzeno**: não possui grupos doadores nem aceitadores de carga (Fig.2.1 a), sendo caracterizado por uma banda de absorção $n \rightarrow \pi^*$ de baixa intensidade localizada na região do espectro visível, e uma banda de alta intensidade $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do UV; 2) tipo **aminoazobenzeno**: é constituído por uma molécula de azobenzeno ligada a um grupo amina (NH_2), apresentando bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ muito próximas entre si, sendo praticamente superpostas na região do UV-Vis; 3) tipo **pseudoestilbeno**: trata-se de uma molécula de azobenzeno ligada a grupos doador e aceitador de carga (Fig.2.1 b), cuja seqüência das transições das bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ é invertida, na escala de energia, em relação às moléculas do tipo azobenzeno, portanto a transição $n \rightarrow \pi^*$ é mais energética [32]. Esses azos são amarelo, alaranjado e vermelho, respectivamente, devido às diferenças em seus espectros de absorção.

2.2.2 Fotoisomerização dos compostos azoaromáticos

Compostos azoaromáticos apresentam dois isômeros geométricos: *trans* (E) e *cis* (Z). A inter-conversão entre essas duas formas pode ser induzida por luz, num processo denominado de fotoisomerização, detectada em 1937 por Hartley [33]. Esse processo, em filmes poliméricos, é responsável pelos efeitos de orientação fotoinduzida [34-39] e formação de grades de relevo superficial (transporte de massa de polímero no processo de microestruturação superficial) [24, 36, 40-42]. A

fotoisomerização dos azoaromáticos pode ocorrer nas duas direções *trans→cis* e *cis→trans*, enquanto a isomerização termicamente ativada só acontece na direção *cis→trans*. Na temperatura ambiente os compostos azoaromáticos geralmente são encontrados no isômero *trans* (E-azobenzeno), uma vez que este é termodinamicamente mais estável que o isômero *cis* (Z-azobenzeno). Como pode ser observado na Fig. 2.2, os anéis benzênicos na forma *cis* se encontram mais próximos do que na forma *trans*, causando repulsão entre seus orbitais moleculares. Além disso, o momento de dipolo da forma *cis* é menor que na forma *trans*. Os isômeros diferem entre si pelo espectro de absorção, índice de refração, constante dielétrica e estrutura geométrica. Essas propriedades fazem com que esses materiais tenham importantes aplicações em fotônica.

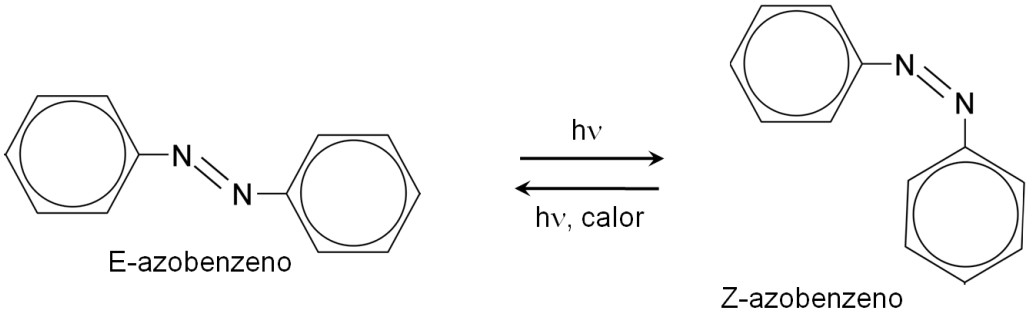

Figura 2.2 – Sistema de isomerização E ⇄ Z da molécula azoaromática.

A Fig. 2.2 representa o processo de isomerização da molécula azoaromática. A cada processo de isomerização ocorre uma mudança em módulo e direção do momento de dipolo da molécula, fazendo com que esta apresente uma movimentação. Essa movimentação causa uma plasticidade no polímero, facilitando o movimento das cadeias poliméricas no processo de formação das SRGs [24], como veremos na seção 2.2.3. Quando se incide luz linearmente polarizada, em comprimento de onda adequado (na região de ressonância da molécula), as moléculas azoaromáticas que tiverem momento de dipolo com componente paralela ao campo elétrico da luz vão sofrer fotoisomerização. Esse processo se repete até que o momento de dipolo da molécula esteja em uma direção perpendicular à direção do campo elétrico aplicado. Nessa orientação, a molécula não absorve mais luz, pois a taxa de fotoisomerização $(R = I\cos^2(\phi))$ é proporcional ao quadrado do cosseno do ângulo formado entre o dipolo da molécula e o campo elétrico da luz de excitação [35].

2.2.3 Formação de Grades de Relevo Superficial (SRG)

O fenômeno de formação de SRG foi observado pela primeira vez em 1992, e reportado na literatura em 1995, independentemente, por dois grupos de pesquisa: Tripathy e colaboradores [40] e também por Natansohn e colaboradores [26]. A descoberta da formação de grades de relevo em azopolímeros foi feita em filmes de polímeros contendo grupos azoaromáticos ligados covalentemente à cadeia polimérica como grupos laterais. Esses azopolímeros possuem temperatura de transição vítrea (Tg) bem acima da temperatura ambiente (100 - 190°C). As SRGs foram produzidas à temperatura ambiente, incidindo-se dois feixes laser com intensidade moderada (~ 100 mW/cm^2) na superfície da amostra, de forma que um padrão de interferência é criado na superfície da mesma [27]. A modulação da superfície basicamente surge do transporte de massa guiado por luz, com efeitos térmicos desprezíveis, ou seja, ocorre um transporte de massa de polímero da região iluminada para a região escura [27]. Isso se deve a capacidade de isomerização do grupo azoaromático seguido de reorientação molecular. Nos trabalhos reportados pelos grupos citados, foram observados grades de relevo regularmente espaçadas na superfície do filme, como mostrado na Fig. 2.3. O espaçamento dos relevos no filme, ou seja, o período da grade, pode ser calculado a partir da equação de Bragg $\Lambda = \lambda/(2\sin\theta)$, onde Λ é o período da grade, λ é o comprimento de onda do laser de escrita e θ é o ângulo formado entre os feixes laser [27].

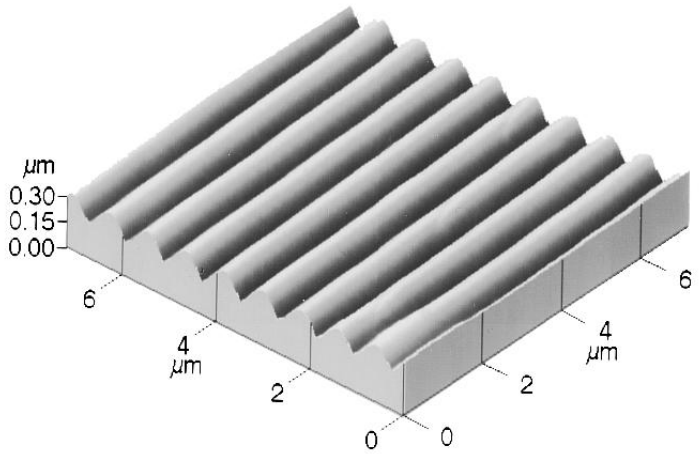

Figura 2.3 – Imagem 3D de microscopia de força atômica de uma grade de relevo extraída da Ref.[40].

A Fig. 2.3 mostra a imagem 3D de microscopia de força atômica de uma SRG produzida na superfície de um filme de azopolímero, criada pela exposição do filme a um padrão de interferência de um laser de Argônio (488 nm), com polarização *p* e intensidade de 70 mW/cm^2 por um tempo de aproximadamente 10 minutos [40]. A profundidade de modulação das SRGs depende da amostra (estrutura química e espessura), do tempo de exposição e da intensidade do laser [26, 36, 41, 43]. As SRGs são estáveis a temperaturas abaixo das Tgs dos polímeros, mas na maioria dos casos podem ser apagadas, a temperatura ambiente, pela irradiação de um único feixe laser com polarização adequada, ou então por aquecimento até uma temperatura próxima a Tg.

Dos mecanismos responsáveis pela formação das SRGs, o que possui melhor concordância com os resultados experimentais é o mecanismo de transporte de massa guiado por luz. A seguir, descrevemos, de maneira sucinta, os principais mecanismos propostos na literatura:

- Transporte de massa guiado por luz: Nesse mecanismo, os picos das grades superficiais estão com uma diferença de fase de π em relação aos máximos do padrão de interferência. Isto implica que as moléculas de polímero movem-se para fora das regiões iluminadas do padrão de interferência. As grades são produzidas com intensidades moderadas em polímeros de alta Tg. Verifica-se uma forte dependência com a polarização, tanto que essas SRGs podem ser apagadas usando feixe único, bastando apenas mudar a polarização do feixe. Também é possível apagá-las por aquecimento a uma temperatura próxima a Tg do material [27].

- Formação de grades por ablação térmica: Neste caso, as grades possuem uma diferença de fase de π em relação ao padrão de interferência assim como no mecanismo anterior. No entanto, essas grades são resultado da aplicação de laser de alta intensidade (laser pulsado ou *cw*). Com esse mecanismo não há necessidade de usar corantes azoaromáticos, porém as grades são permanentes, não podendo ser apagadas [27].

- Transporte de massa juntamente com fotodegradação da molécula azoaromática: Esse mecanismo aparece em conjunto com o transporte de massa guiado por luz. Contudo, neste caso, a dependência com a polarização do laser de escrita não é tão evidenciada. A predominância de um ou outro desses mecanismos depende da intensidade do laser de escrita [27].

Sistemas poliméricos contendo azopolímeros amorfos de alta Tg proporcionam maior estabilidade após a inscrição de SRG e, por esta razão foram os mais investigados desde a descoberta das SRGs. Nas grades produzidas com intensidades moderadas, os efeitos térmicos podem ser desconsiderados. Por esta razão, o processo de formação de SRG é puramente óptico e as grades são também chamadas de grades fotônicas. Acredita-se que o mecanismo responsável pela formação dessas grades seja o transporte de massa guiado por luz. Para explicar os distintos aspectos da formação de SRG em processos puramente ópticos, podemos destacar os modelos:

- Modelo do volume livre, ou força proveniente do gradiente de pressão, proposto por Barrett e colaboradores [44]. A idéia principal desse modelo é que a fotoisomerização dos grupos azoaromáticos situados nas regiões iluminadas do padrão de interferência provoca um gradiente de pressão, que por sua vez induz um fluxo viscoelástico de material da região iluminada (área de alta pressão) para a região não iluminada (baixa pressão). Esse gradiente de pressão se deve ao fato de que o isômero *cis* ocupa um volume maior do que o isômero *trans*. No entanto, esse modelo não prevê as diferenças observadas nas SRGs para polarizações *s* e *p* do laser de escrita.

- Modelo do gradiente de campo óptico. Neste modelo, a força responsável pelo movimento em larga escala das cadeias poliméricas é oriunda da combinação da mudança na susceptibilidade opticamente induzida na amostra, e do gradiente do campo eletro-óptico [24, 45]. Esse modelo será discutido com detalhes na seção 2.2.4.

2.2.4 Modelo do gradiente de campo óptico

Os resultados experimentais em SRG não mostram variação no volume do filme durante a formação das grades, e estas são formadas pelo movimento lateral em larga escala das cadeias de polímero. Alem disso, se observa uma forte dependência com a polarização do laser usado na gravação. Este fato tem sido observado por vários autores, reportando que laser na polarização *s* (onde temos grande intensidade de modulação) não forma SRG apreciável, ao passo que usando laser com polarização *p,* de mesma intensidade, se induz grandes amplitudes de SRG [24, 41, 46] (Os temos *s* e *p* se referem, respectivamente, aos vetores do campo elétrico perpendicular e paralelo ao plano de incidência).

No modelo do gradiente de campo óptico, as forças atuantes são oriundas do gradiente do campo elétrico da luz. Neste caso, o gradiente de força é proporcional ao gradiente de intensidade e aponta na direção do mesmo [45] apresentando, portanto, dependência com a polarização da luz incidente. Em suma, a força responsável pela formação das grades é uma combinação da mudança na susceptibilidade opticamente induzida na amostra e do gradiente do campo eletro-óptico [24, 45].

Um campo elétrico $\vec{E}(\vec{r},t)$ induz uma polarização $\vec{P}(\vec{r},t) = \varepsilon_0\, \vec{\chi}\, \vec{E}(\vec{r},t)$, onde ε_0 é a permissividade do vácuo e χ é a susceptibilidade. A média temporal da força que induz o deslocamento dos azocromóforos e, portanto, das cadeias poliméricas é dada por:

$$\begin{aligned} \vec{f}(\vec{r}) &= \left\langle [\vec{P}(\vec{r},t)\cdot\vec{\nabla}]\vec{E}(\vec{r},t)\right\rangle = \left\langle [\varepsilon_0\, \vec{\chi}\, \vec{E}(\vec{r},t)\cdot\vec{\nabla}]\vec{E}(\vec{r},t)\right\rangle \\ &= \tfrac{1}{2}\varepsilon_0\, \vec{\chi}'\vec{E}(\vec{r})\cdot\vec{\nabla}\vec{E}(\vec{r}) \end{aligned} \tag{2.1}$$

sendo a média temporal representada por $\langle\ \rangle$ e a mudança na susceptibilidade induzida no filme $\vec{\chi}'$. A Eq. 2.1 mostra que somente na direção de polarização ao longo da qual existe uma componente do gradiente do campo haverá uma força atuando nos grupos azoaromáticos. Portanto, a força é nula quando a polarização é ortogonal ao campo. Esse modelo é o que melhor explica a dependência da formação da SRG com a polarização do campo aplicado.

Para certificar a eficácia desse modelo, Bian *et al*. [47] analisaram a deformação de uma superfície induzida por um feixe gaussiano linearmente polarizado. A superfície da amostra foi tomada como plano x-y, de modo que a polarização do feixe gaussiano esteja na direção x, e o eixo z apontando para dentro da amostra. Sabendo que a profundidade de penetração do laser no filme (~ 0,23 µm) é muito menor do que o comprimento Rayleigh (~ 25 µm) do feixe gaussiano utilizado, o campo óptico dentro do meio pode ser descrito por

$$\begin{aligned} E(x,y) &= E_0 \exp[-(x^2+y^2)/\omega^2]\exp(-\alpha\, z/2) \\ \frac{\partial E(x,y)}{\partial x} &= -\frac{2x}{\omega^2} E_0 \exp[-(x^2+y^2)/\omega^2]\exp(-\alpha\, z/2) \end{aligned} \tag{2.2}$$

onde E_0 é o campo no centro do foco. Substituindo a Eq. 2.2 na Eq. 2.1 temos que a densidade de força sofrida pelo azopolímero é

$$\begin{aligned} \vec{f}(x,y,z) &= -(\varepsilon_0\, \chi'/\omega^2)\exp(-\alpha z) I_0 x \exp[-2(x^2+y^2)/\omega^2] \\ &= \tfrac{1}{4}\varepsilon_0\, \chi' \exp(-\alpha z)\frac{\partial I(x,y)}{\partial x}\hat{x} \end{aligned} \tag{2.3}$$

onde $I_0 \propto (E_0)^2$, $I(x,y) = I_0 \exp[-2(x^2+y^2)/\omega^2]$ é a distribuição de intensidade do feixe gaussiano no plano focal e $\hat{x}$ é o vetor unitário ao longo da direção x. De acordo com os resultados experimentais, as cadeias de polímeros movem-se para fora das regiões de maior intensidade. Portanto, a força é direcionada do centro do feixe gaussiano para fora, ao longo da direção de polarização do feixe. As principais características do modelo são ilustradas na Fig. 2.4, onde pode ser observado a componente 1D da intensidade e da força de gradiente $\vec{f}(x)$, com as setas indicando sua direção. Na parte inferior da Fig. 2.4 representamos a SRG sendo formada, onde o azopolímero se move para fora da região iluminada.

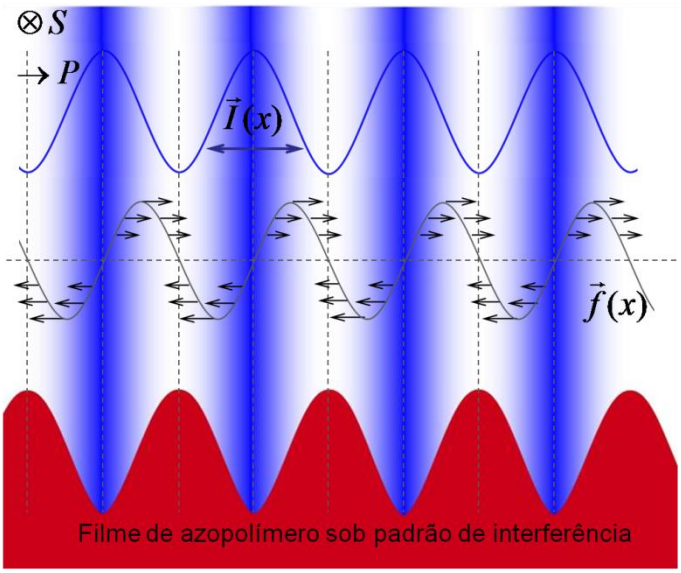

Figura 2.4 – Representação esquemática da intensidade e da força do gradiente de campo atuando sobre o azopolímero induzindo uma deformação na superfície (SRG).

Na modulação das grades, o polímero migra da região iluminada (formando vales) para a região não iluminada, que corresponde aos picos da grade resultante [27]. Essa diferença de fase π entre o padrão de interferência e a grade, corresponde ao modelo teórico de transporte de massa guiado por luz, o qual possui uma forte dependência com a polarização.

Segundo investigações anteriores, a SRG é um processo que se inicia na superfície [24, 48]. O crescimento da SRG depende do movimento de uma camada de superfície extremamente fina (da ordem de 10 nm) que desliza sobre um volume estacionário. Devido ao arraste viscoso entre esta camada e o volume, o fluxo da camada móvel induzido pela força $\vec{f}(x,y,z)$ é descrito por uma velocidade superficial limite $\vec{v}_s$

$$\vec{v}_s(x,y,z) = \mu\, \vec{f}(x,y,z) \tag{2.4}$$

onde μ é um fator de proporcionalidade que depende da viscosidade, tamanho e forma da cadeia polimérica. Este fator incorpora os efeitos de arraste viscoso entre a camada móvel e o volume. Para regimes de baixa intensidade e pequenas deformações, μ pode ser considerado um parâmetro constante, uma vez que não depende da intensidade. Na Eq. 2.4, a variação da velocidade no estágio inicial foi desprezada, uma vez que a escala de tempo para esta aceleração transiente é muito menor que o tempo de escrita. Para um polímero incompressível, a taxa de deformação de superfície $v_z(x,y,0)$ pode ser obtida da equação da continuidade

(equação de conservação da massa), usando a condição de contorno $v_z(x,y,d)=0$ [47].

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{v}=0,$$
$$\frac{\partial v_z}{\partial z}=-\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}\right)=-\vec{\nabla}_s\cdot\vec{v}_s \tag{2.5}$$

$$\vec{v}_z(x,y,d)-\vec{v}_z(x,y,0)=-\int_0^d(\vec{\nabla}_s\cdot\vec{v}_s)dz$$
$$=-\mu\int_0^d(\vec{\nabla}_s\cdot\vec{f})dz=-\mu h[\vec{\nabla}_s\cdot\vec{f}]_{z=0}, \tag{2.6}$$

Aqui $\vec{\nabla}_s=(\partial/\partial x)\hat{x}+(\partial/\partial y)\hat{y}$, $\hat{y}$ é o vetor unitário ao longo da direção y, e $d(<<1/\alpha)$ e ***h*** são, respectivamente, a espessura total e a espessura efetiva da camada móvel. Considerando um feixe gaussiano com polarização linear ao longo da direção x, $\vec{f}(x,y,z)$ e $\vec{v}_s(x,y,z)$ possuem apenas a componente x, como mostrado pela Eq. 2.3. Assim, na aproximação de pequenas amplitudes temos, $v_z(x,y,0)$ e a deformação superficial dadas por:

$$v_z(x,y,0)=\tfrac{1}{4}h\,\mu\,\varepsilon_0\chi'\frac{\partial^2 I(x,y)}{\partial x^2},$$

$$S(x,y,t)=\int_0^t v_z(x,y,0)dt'=\tfrac{1}{4}h\,\mu\,\varepsilon_0\,\chi'\frac{\partial^2 I(x,y)}{\partial x^2}t \tag{2.7}$$

A deformação superficial induzida por um feixe gaussiano linearmente polarizado (1D) é um caso especifico da Eq. 2.7, onde a intensidade I é somente uma função de x. Para um feixe gaussiano circularmente polarizado (2D), onde a força $\vec{f}$ e a velocidade $\vec{v}_s$ da camada superficial móvel estão todas ao longo da direção radial, e são funções de r e de z, temos:

$$S(r,t)=\tfrac{1}{4}h\,\mu\,\varepsilon_0\chi'\frac{\partial^2 I(r)}{\partial r^2}t \tag{2.8}$$

O perfil da deformação superficial, de acordo com as Eqs. 2.7 e 2.8, é proporcional a derivada segunda da distribuição de intensidade ao longo da direção de polarização, o que foi comprovado experimentalmente por Bian e colaboradores [47]. Os experimentos de SRG também mostraram uma diferença de fase de π com relação ao padrão de intensidade [47].

Para o caso da intensidade devido a um padrão de interferência do tipo $I(x) = 1 + \cos(k\,x)$, o modelo acima nos leva a:

$$S(x,t) = -\tfrac{1}{4} k^2 h\,\mu\,\varepsilon_0\,\chi' \cos(kx)\,t$$
$$S(x,t) = -\frac{1}{\Lambda^2}\pi^2 h\,\mu\,\varepsilon_0\,\chi' \cos(kx)\,t \qquad (2.9)$$

onde $\Lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)}$ é o período do padrão de interferência, que também é usado para calcular o período da SRG fotoinduzida no azopolímero, λ é o comprimento de onda do laser e θ é o ângulo formado entre os feixes laser.

O modelo do gradiente de campo óptico explica muito bem a dependência da polarização nos experimentos a baixas intensidades, predizendo também o padrão das SRGs. Para altas intensidades deve ser usado outro modelo que leve em conta os efeitos fototérmicos e reações fotoquímicas que possam ocorrer.

2.3 Microestruturação por ablação a laser

2.3.1 Aspectos gerais

Microestruturação por ablação a laser é um processo pelo qual se usa luz laser para produzir microestruturas na superfície ou no volume de um material. A ablação do material ocorre com a ruptura óptica causada pela transferência de energia do campo óptico para o material, ionizando-o e gerando um grande número de elétrons que, por sua vez, transferem essa energia para a estrutura da rede resultando na evolução catastrófica de danos estruturais.

A ablação pode ocorrer também por um processo chamado ruptura térmica induzida por laser, que surge pelo aquecimento direto devido à absorção da radiação laser. Segundo Stuart [49], para pulsos laser com duração maior que dezenas de picossegundos (ps), o dano no material ocorre com o aquecimento dos elétrons da banda de condução pela radiação incidente, e a subseqüente transferência dessa energia para a estrutura de rede, podendo ocasionar fusão, ebulição ou fratura do material dielétrico.

Laseres *cw* ou de pulsos longos (nanossegundos) são usados em vários campos para processamento de materiais e até mesmo na medicina. O mecanismo de ablação causada por esses tipos de laser é o aquecimento do material alvo, promovendo uma transição da fase líquida para fase vapor, o que resulta em expansão e expulsão do material desejado. No entanto, esse processo causa danos colaterais na vizinhança do alvo devido ao aquecimento. O grau dos efeitos colaterais depende da taxa de energia absorvida e da perda de energia devido à condução térmica do material. Esse dano colateral é geralmente prejudicial, portanto é um fator limitante quando se necessita de alta precisão de ablação, como no caso de cirurgias. A Fig. 2.5 ilustra o processo de ablação e seus efeitos colaterais para vários laseres: *cw*, nanossegundo, picossegundo e femtossegundo, onde pode ser visualizada a zona térmica afetada (região em preto) e a as ondas de choque criadas no processo.

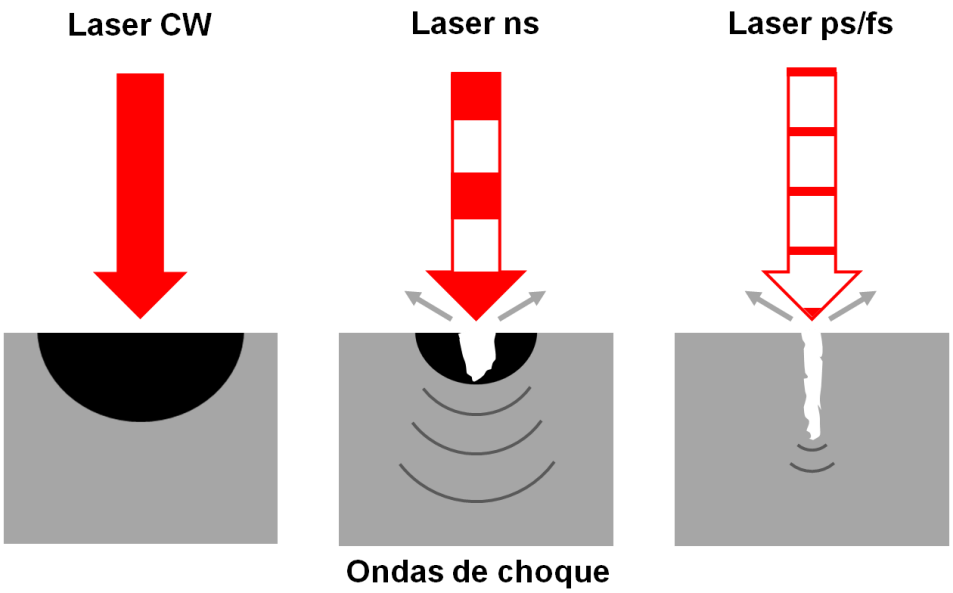

Figura 2.5 – Ilustração do processo de ablação com diferentes tipos de laser.

No caso de pulsos ultracurtos (picossegundos e femtossegundos), devido a sua alta intensidade de pico, a ablação ocorre com uma rápida criação de um plasma que absorve a energia incidente, resultando numa direta vaporização da superfície alvo, proporcionando alta precisão com danos colaterais desprezíveis. Essas características conferem grande potencial para aplicações cirúrgicas [50]. Em materiais dielétricos, a geração de plasma pode ser iniciada por ionização multifotônica, resultando num limiar de ablação (para pulsos suficientemente curtos) dependente apenas da intensidade, apesar das propriedades do material [51]. Esta

dependência com a intensidade permite ablação de características menores que a cintura do feixe no foco, desde que apenas a fração central do feixe focalizado ultrapasse o limiar de dano [52]. Nos materiais absortivos, a técnica de microestruturação é usada para perfuração de buracos com alta precisão, correção de defeitos em superfícies e reparo de máscaras fotolitográficas [52-56]. Também pode ser usada na fabricação de guias de ondas em materiais transparentes [4, 57-62] e na fabricação de canais para aplicação em micro-fluídica [63-67].

A interação da matéria com pulsos laser de femtossegundos, ou com pulsos de longa duração ou laser *cw* diferem-se em dois aspectos principais: Para pulsos de femtossegundos a energia é depositada numa escala de tempo (fs) bem menor do que qualquer processo de relaxação (ps), ou seja, os elétrons absorvem a energia do pulso e somente após ele se acabar ocorre a difusão térmica. Outra diferença está na intensidade do pulso laser de femtossegundos que, mesmo com energia muito moderada, é alta o suficiente para causar processos de absorção não-linear pelos materiais, os quais normalmente não absorvem no comprimento de onda do laser.

No decorrer das próximas seções, apresentaremos alguns conceitos do mecanismo de ablação a laser no regime ressonante e no regime não ressonante, com laseres de diferentes modos de operação.

2.3.2 Absorção ressonante

De maneira geral, a absorção linear de pulsos ultracurtos ocorre da mesma forma que a absorção de qualquer outro campo óptico. Nos materiais não metálicos, a diferença de energia entre o mais elevado nível eletrônico da banda de valência (HOMO) e o menor nível de energia da banda de condução (LUMO) é chamado de energia de *gap* ou *bandgap*. Neste intervalo de energia não existe nenhum nível eletrônico, sendo, portanto, também conhecido como banda proibida. Quando o material é irradiado com fótons de energia maior que o *bandgap*, pode ocorrer absorção de luz pelo material, promovendo elétrons da banda de valência para a banda de condução [68] (Fig 2.6 painel esquerdo), podendo ainda ocorrer transições internas entre as bandas de condução e as bandas de mais alta energia, como em

materiais isolantes. Se energia suficiente é depositada na superfície do material através de absorção linear, pode ocorrer ablação do material.

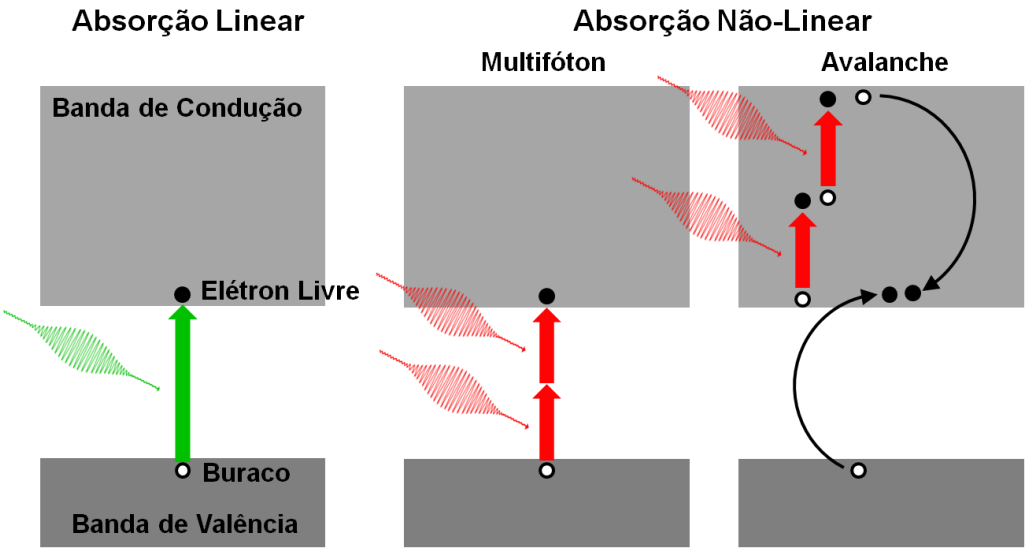

Figura 2.6 – Representação da promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução por: absorção de um fóton (painel esquerdo); absorção de dois fótons (painel central). Ionização de impacto (painel direito).

2.3.3 Absorção não linear

Quando um material é irradiado com fótons de energia menor que o *bandgap*, não ocorrerá absorção pelo material exceto por processos não lineares. Neste caso, a absorção é descrita por $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$, onde α_0 é o coeficiente de absorção linear e β é o coeficiente de absorção de dois fótons. A seção de choque de absorção de dois fótons é muitas ordens de grandeza menor do que a seção de choque de absorção de um fóton. Assim, para que haja absorção de dois fótons é necessário que se tenha alta intensidade de luz incidindo no material. Isso pode ser alcançado focalizando-se o laser, de forma que somente no volume focal haverá intensidade alta o bastante para promover a transição. O processo de absorção de dois fótons permite a produção de estruturas com altíssima resolução espacial devido ao confinamento do processo ao volume focal. A Fig. 2.6 (painel central) representa a absorção simultânea de dois fótons para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução.

A absorção não linear é composta por duas classes de mecanismos: fotoionização e a ionização por avalanche [69].

Para fotoionização, dependendo da freqüência e intensidade do laser, podemos destacar dois diferentes regimes. O regime de ionização multifóton e o regime de ionização por tunelamento, segundo Keldysh [70], mostram ser dois limites do mesmo processo. Porém, o conceito e as aproximações usados nos cálculos para esses dois regimes são muito diferentes. A transição entre ionização por multifótons e ionização por tunelamento foi expressa por Keldysh em termos de parâmetros adiabáticos,

$$\xi = \frac{\omega}{e}\left[\frac{m\,c\,n\,\varepsilon_0\,E_g}{I}\right]^{1/2} \tag{2.10}$$

onde ω é a freqüência do laser, I é a intensidade do laser no foco, m e e são a massa e a carga reduzida do elétron, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do material, E_g é o *bandgap* do material, ε_0 é a permissividade do vácuo. Quando o parâmetro de Keldysh for maior que 1,5, a fotoionização ocorre por processo multifotônico, e quando for menor que 1,5, a fotoionização ocorre por tunelamento. No regime intermediário, a fotoionização é uma mistura entre os dois processos, como ilustrado na Fig. 2.7.

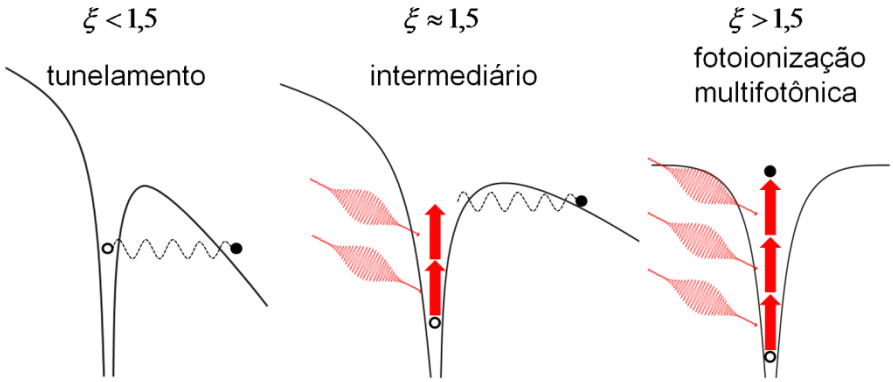

Figura 2.7 – Esquema da fotoionização de um elétron em um potencial atômico para os regimes de tunelamento, intermediário e ionização por multifótons de acordo com o parâmetro de Keldysh.

Na ionização por tunelamento, o campo elétrico do laser suprime o poço de potencial Coulombiano que liga o elétron de valência ao seu átomo. Se o campo elétrico é muito intenso, esse poço pode ser suprimido o suficiente para permitir que um elétron ligado seja tunelado através da barreira, tornando-se livre. Esse tipo de

ionização não linear domina para laser de altos campos e de baixas freqüências (longe da banda de absorção linear). Para laser de altas freqüências (mas ainda abaixo daquela requerida para absorção linear) ocorre fotoionização não linear devido à absorção simultânea de múltiplos fótons por um elétron (Fig. 2.6, painel central).

A ionização por avalanche, que corresponde a segunda classe do mecanismo de absorção não linear, envolve absorção de portadores livres na banda de condução do material, seguido por ionização de impacto. Esse processo acontece da seguinte maneira: um elétron que já esteja na banda de condução absorve seqüencialmente diversos fótons do laser (por absorção linear) sendo promovido para estados de maior energia na banda de condução. Quando essa energia exceder o mínimo da banda de condução por um valor maior do que a energia do *bandgap*, esse elétron pode ionizar outro elétron da banda de valência por colisão (ionização de impacto), deixando dois elétrons no estado de menor energia da banda de condução (Fig. 2.6, painel direito) [49, 69]. Este processo se repete enquanto o campo do laser estiver presente, causando assim um aumento exponencial da densidade de elétrons na banda de condução. Para que ocorra a ionização por avalanche é necessário que haja elétrons (semente) na banda de condução do material. Esses elétrons iniciais podem ser providos por portadores excitados termicamente, por impurezas ou estados de defeitos, ou por portadores que são diretamente excitados por ionização multifotônica (pulsos de femtossegundo) ou tunelamento [49, 69].

O aumento da densidade de elétrons na banda de condução devido à ionização por avalanche ocorre até a freqüência de plasma dos elétrons se aproximar da freqüência da radiação laser incidente (densidade de plasma “crítica”). A energia do laser é absorvida pela alta densidade de plasma na forma de absorção de portadores livres [49]. Considerando pulsos ultracurtos, a absorção descrita acima ocorre numa escala de tempo muito menor que a escala de tempo para transferir energia para a rede, desacoplando a absorção e processos de aquecimento da rede. Ao final do pulso laser, teremos essencialmente elétrons “quentes” e uma rede “fria”.

2.3.4 Relaxação da energia

O tempo para depositar energia nos estados eletrônicos das bandas de valência e condução é determinado pela duração do pulso laser. Para pulsos muito curtos, a distribuição de energia resultante dos elétrons no final do pulso pode ser não térmica. Em uma fração de ps, essa distribuição de energia não térmica relaxará para uma distribuição Fermi-Dirac, a qual pode ser propriamente caracterizada por uma temperatura. Subseqüentemente, a energia depositada é redistribuída sobre vários estados de energia do sistema, ou seja, energia é transferida dos elétrons para a rede. Para entender a diferença na interação de laser de pulsos ultracurtos e longos com a matéria, é instrutivo considerar a escala de tempo característico envolvida. Isso tem sido feito por vários autores seguindo a interação com metais [69, 71-75]. No entanto, derivações similares podem ser obtidas para outros materiais.

Vamos considerar primeiramente interações de laser com a matéria para o caso de pulsos de longa duração, ou seja, o caso onde a duração do pulso é maior do que qualquer processo de relaxação da energia no sistema. Nesses casos, todo sistema estará em equilíbrio durante o processo de interação.

A variação da energia interna U dentro do volume V do sistema é devido a absorção do pulso dentro desse volume $(S \cdot V)$, ou devido a difusão de energia para fora do volume como descrito pela Eq. 2.11.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\nabla(\vec{j} \cdot V) + S \cdot V \tag{2.11}$$

onde $\vec{j} = -k \cdot \nabla T$ é o fluxo de energia e k denota a condutividade térmica [68]. A variação na energia interna pode ser conectada a uma variação na temperatura T usando a capacidade calorífica C_i do material por unidade de volume $\left(\partial U / \partial t = C_i \cdot V \cdot \partial T / \partial t\right)$. Na maioria dos casos, a perda de energia será devido à difusão de calor. Assim, a Eq. 2.11 pode ser reescrita como uma equação parabólica de calor como

$$C_i \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \cdot \nabla T) + S \tag{2.12}$$

onde $S = I(t) \cdot A \cdot \alpha \cdot \exp(-\alpha z)$ é a fonte de calor devido a radiação laser. $I(t)$ é a intensidade do laser, $A = (1 - R)$ é a absortividade, R é a refletância e α é o

coeficiente de absorção do material [76]. A solução analítica para a Eq. 2.12 pode ser obtida somente em alguns casos. Portanto, mostraremos aqui apenas uma breve discussão do transporte de calor para obter uma idéia intuitiva para as escalas temporais e espaciais envolvidas. Partindo da Eq. 2.12 podemos derivar o comprimento de difusão de calor l_{th}

$$l_{th} \approx \sqrt{D \cdot t} \tag{2.13}$$

onde $D = k / C_i$ é a difusividade térmica. Na maioria dos metais a difusividade térmica é tipicamente da ordem de 0,1 – 1 cm^2/s [76], o que implica que para um pulso de 10 ns a onda de calor viajará aproximadamente 0,1 – 1 µm. Isso é muito maior que a profundidade de penetração óptica α^{-1}, que é da ordem de 10 nm para metais. Sendo o diâmetro do laser muito maior que o comprimento de difusão de calor, podemos considerar um fluxo de calor unidimensional direcionado a normal da superfície.

Em se tratando de interações de pulsos curtos em metais, Chichkov e co-autores [71] assumem que a termalização do subsistema elétron é muito rápido, e que o subsistema elétron-rede podem ser caracterizados pelas suas respectivas temperaturas (T_e e T_i). Dessa forma, o transporte de energia no metal pode ser descrito pelo seguinte modelo unidimensional de difusão com duas temperaturas, proposto por Anisimov *et al.*, [77].

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \zeta (T_e - T_i) + S \tag{2.14}$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \zeta (T_e - T_i) \tag{2.15}$$

onde $Q(z) = -k_e \, \partial T_e / \partial z$ é o fluxo de calor, os sub-índices e e i são relacionados ao elétron e à rede respectivamente. T_e e T_i denotam as temperaturas, z é a direção perpendicular a superfície alvo, C_e e C_i são as capacidades caloríficas (por unidade de volume) dos subsistemas e k_e é a condutividade térmica do elétron. Nas Eqs. 2.14 e 2.15, a condutividade térmica da rede (componente fônon) é desprezada, pois este transporte de calor ocorre numa escala de tempo maior do que será considerado aqui. O fator de acoplamento ζ governa a taxa de relaxação térmica elétron-fônon e é expresso por

$$\zeta = \frac{\pi^2 m_e n_e v^2}{6\tau(T_e)T_e} \tag{2.16}$$

onde m_e e n_e são respectivamente a massa e a densidade de elétrons livres, v^2 é a velocidade do som no interior do material, $\tau(T_e)$ é o tempo entre colisões do elétron livre à temperatura T_e [74, 75, 78]. Medidas revelaram valores de aproximadamente $\zeta = 10^{16} - 10^{17}\, W\, m^{-3}\, K^{-1}$ [79, 80].

Dividindo as Eqs. 2.14 e 2.15 pelas capacidades caloríficas correspondentes C_e e C_i, encontramos as escalas de tempo características. Essas equações possuem três escalas de tempo características τ_e, τ_i e τ_L, onde $\tau_e = C_e/\zeta$ é o tempo de esfriamento do elétron, $\tau_i = C_i/\zeta$ é o tempo de aquecimento da rede e τ_L é a duração do pulso laser. Devido às diferenças nas capacidades de calor, é sempre verdade que $(\tau_e << \tau_i)$. Valores típicos são da ordem de 1 ps para τ_e e 0,01 – 1 ns para τ_i. Essas escalas de tempo definem três diferentes regimes de interação laser metal: para duração do pulso laser menor que τ_e (femtossegundo), para duração do pulso maior que τ_i (nanossegundo), ou entre os dois valores (picossegundo). A seguir discutiremos as diferenças para cada tipo de pulso.

Pulsos longos (nanossegundos)

Se a duração do pulso laser τ_L é muito maior que o tempo de aquecimento da rede, ocorre termalização entre o elétron e a rede durante o pulso. Neste caso, os elétrons e a rede podem ser caracterizados por uma temperatura comum $T = T_e = T_i$, e as Eqs. 2.14 e 2.15 se reduzem para a equação parabólica de difusão de calor (Eq. 2.12), como discutido acima. Nesse regime, a energia absorvida primeiramente aquece a superfície até o ponto de fusão e depois para a temperatura de vaporização. Durante a interação, a perda de energia ocorre principalmente pela condução de calor para o interior do alvo. A profundidade de penetração é dada pela Eq. 2.13.

Pulsos de picossegundos

No regime de picossegundos a seguinte condição é satisfeita $\tau_e << \tau_L << \tau_i$. Para um tempo $t >> \tau_e$, a Eq. 2.14 para a temperatura do elétron se torna quase-estacionária, ou seja, a energia depositada pelo laser compensa a perda de energia pelo transporte de calor e a troca com a rede. Isso implica $\partial T_e / \partial t = 0$ e as Eqs. 2.14 e 2.15 se reduzem para

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial z}\right) - \zeta (T_e - T_i) + I_a \alpha \exp(-\alpha z) = 0, \tag{2.17}$$

$$T_i = \frac{1}{\tau_i} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau_i}\right) T_e(\theta) d\theta + T_0 \tag{2.18}$$

assumindo $I(t) = I_0$ (intensidade constante) e $I_a = I_0 A$, e $T_0 = T_e(0)$ como sendo a temperatura inicial do elétron. As Eqs. 2.17 e 2.18 descrevem o aquecimento de alvos metálicos por pulsos laser com $\tau_L >> \tau_e$.

Quando a condição $t << \tau_i$ é satisfeita, a Eq. 2.18 pode ser simplificada devido ao caráter quase-estacionário da temperatura do elétron. Desprezando T_0, temos [71]

$$T_i \approx T_e (1 - \exp(-t / \tau_i)) \approx (t / \tau_i) T_e. \tag{2.19}$$

Podemos ver da Eq. 2.19 que no regime de picossegundo a temperatura da rede permanece muito menor do que a temperatura do elétron, o que permite desprezar a temperatura da rede na Eq. 2.17. Quando a condição $k_e T_e \alpha^2 << \zeta T_e$ é satisfeita, o esfriamento do elétron ocorre devido à troca de energia com a rede. A temperatura do elétron e a temperatura da rede no final do pulso laser são dadas por [71]

$$T_e \approx \frac{I_a \alpha}{\zeta} \exp(-\alpha z), \quad T_i \approx \frac{F_a \alpha}{C_i} \exp(-\alpha z) \tag{2.20}$$

onde $F_a = I_a \tau_L$ é a fluência laser absorvida. Note que a temperatura atingida pela rede após o pulso é determinada pelo tempo de esfriamento do elétron. Desde que $\tau_e << \tau_L$, a temperatura atingida pela rede e a temperatura da rede ao final do pulso laser são aproximadamente iguais. Veremos que no regime de femtossegundo e picossegundo as Eqs. 2.20 e 2.28 chegam a mesma expressão para a temperatura de rede. Para se obter uma evaporação significante é necessário que $C_i T_i$ seja maior que $\rho \Omega$, onde ρ é a densidade e Ω é o calor específico de evaporação (por

unidade de massa). As condições para se obter uma forte evaporação surgem da expressão da temperatura da rede no final do pulso (Eq. 2.20), e possuem a forma

$$F_a \geq F_{th} \exp(\alpha z) \tag{2.21}$$

onde $F_{th} \approx \rho\Omega/\alpha$ é a fluência laser limiar para evaporação com pulsos de picossegundos, que também pode ser usada para o regime de femtossegundo. Assim, a profundidade de ablação por pulso é

$$L \approx \alpha^{-1} \ln(F_a / F_{th}). \tag{2.22}$$

A dependência logarítmica da profundidade de ablação com a fluência do pulso laser é bem conhecida para ablação a laser sobre polímeros orgânicos [71]. Nas derivações acima foi desprezada a condução de calor do elétron no alvo. Essa é uma descrição bem rudimentar de ablação a laser no regime de picossegundo. Ablação a laser neste caso é acompanhada por condução de calor do elétron e formação de uma zona fundida dentro do alvo. Embora consideremos evaporação como uma transição direta de sólido-vapor (ou sólido plasma), a presença da fase líquida no alvo reduz a precisão da ablação nesse regime.

Pulsos de femtossegundos

Considerando pulsos de duração muito menor do que o tempo de esfriamento do elétron ($\tau_L << \tau_e$), *i.e.*, pulsos de femtossegundos ou pulsos de duração de poucos picossegundos, o acoplamento entre os elétrons e a rede pode ser desprezado numa primeira aproximação para tempos $t << \tau_e$, que é equivalente a $C_e T_e / t >> \zeta T_e$. Neste caso, a Eq. 2.14 pode ser resolvida facilmente já que é idêntica a equação parabólica de calor (Eq. 2.12), exceto que capacidade de calor eletrônica tem uma dependência especifica com a temperatura.

Uma solução ainda mais simples pode ser obtida quando o termo de condução de calor do elétron é desprezado. Isto pode ser feito quando a seguinte condição é satisfeita $D_e \tau_L < \alpha^{-2}$ onde $D_e = k_e / C_e$ é a difusividade térmica do elétron. Em outras palavras, quando o comprimento de difusão de calor é menor que o comprimento de penetração óptica.

Quando a temperatura do elétron permanece menor que a temperatura de Fermi $T_F = E_F / k_B$ (E_F é a energia de Fermi, k_B é a constante de Boltzmann), a capacidade de calor do elétron é dada por [71]

$$C_e = C'_e T_e = \frac{\pi^2 n_e k_B^2}{2 E_F} T_e \tag{2.23}$$

onde n_e é a densidade de elétrons. Com essas aproximações, a equação diferencial para a temperatura de elétron (Eq. 2.14) se reduz a

$$C'_e \frac{\partial T_e^2}{\partial t} = 2 I_a \alpha \exp(-\alpha z) . \tag{2.24}$$

A Eq. 2.24 pode ser diretamente integrada, resultando em

$$T_e(t) = \left(T_0^2 + \frac{2 I_a \alpha}{C'_e} t \exp(-\alpha z) \right)^{1/2} \tag{2.25}$$

Aqui a temperatura inicial do elétron $T_0 = T_e(t=0)$ foi desprezada. Ao final do pulso laser a temperatura do elétron é dada por

$$T_e(\tau_L) \approx \left(\frac{2 F_a \alpha}{C'_e} \exp(-\alpha z) \right)^{1/2} . \tag{2.26}$$

As evoluções das temperaturas do elétron e da rede após o pulso laser são descritas pelas Eqs. 2.14 e 2.15 com S = 0. Após o pulso laser, os elétrons são rapidamente esfriados devido à transferência de energia para a rede e a condução de calor no volume. Sendo o tempo de esfriamento do elétron muito curto, a Eq. 2.15 pode ser aproximada por (comparar com a Eq. 2.19) [71]:

$$T_i \approx \frac{t}{\tau_i} T_e(\tau_L) \tag{2.27}$$

Aqui a temperatura inicial da rede é desprezada. A temperatura atingida pela rede é determinada através da média temporal de esfriamento dos elétrons $\tau_e^a = C'_e T_e(\tau_L / 2\zeta)$ [71] e é dada por

$$T_i \approx T_e^2(\tau_L) \frac{C'_e}{2 C_i} \approx \frac{F_a \alpha}{C_i} \exp(-\alpha z). \tag{2.28}$$

A escala de tempo para o rápido esfriamento de elétrons e a transferência de energia para rede é da ordem de 1 ps. Para se obter uma evaporação significativa é necessário que $C_i T_i$ seja maior que $\rho \Omega$, como acontece no regime de ps. Usando a Eq. 2.28 podemos escrever a condição para forte evaporação na forma da Eq.

2.21. Nos regimes de picossegundo e femtossegundo, as Eqs. 2.20 e 2.28 dão a mesma expressão para a temperatura de rede. Por isso, a condição para se obter uma forte evaporação, dada pela Eq. 2.21, e o limiar de fluência e a profundidade de ablação por pulso, dada pela Eq. 2.22, permanecem inalteradas [71].

Devido às escalas de tempo envolvidas no processo de ablação com pulsos laser de femtossegundo serem muito curtas, o processo de ablação pode ser considerado como uma transição direta sólido-vapor (ou sólido-plasma). Neste caso, a rede é aquecida na escala de tempo de picossegundo o que resulta na criação de fases de vapor e plasma seguidos por uma rápida expansão em vácuo. Durante todos esses processos, a condução térmica dentro do alvo pode ser desprezada numa primeira aproximação. As vantagens em se usar pulsos laser de femtossegundos é que eles permitem um processamento a laser com muita precisão, o que será visto na seção de resultados desta tese.

2.4 Molhamento de superfícies e ângulo de contato

2.4.1 Geral

Nesta seção apresentamos uma breve revisão da termodinâmica do molhamento, com ênfase especial para o conceito de ângulo de contato. Para tanto, faremos uma breve introdução a respeito de tensão superficial. Usaremos como exemplo um material líquido para explicar o conceito de energia de superfície, onde átomos ou moléculas movem-se livremente para ocupar um estado de menor energia potencial. As moléculas de uma substância em sua fase líquida atraem umas as outras, de tal forma que na média a força resultante é nula. No entanto, quando o líquido está em contato com outro meio (sólido, líquido ou vapor), as moléculas na superfície, ou perto dela, sofrerão uma força resultante direcionada para o interior, como mostra a Fig. 2.8. Como exemplo, temos o caso do contato de um líquido e seu vapor.

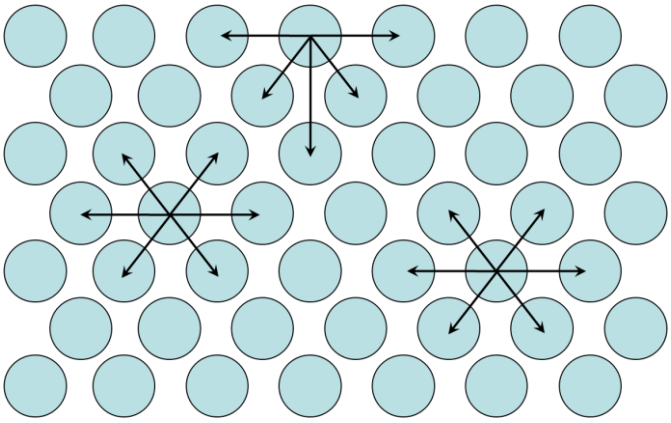

Figura 2.8 – Representação das forças atuando em átomos ou moléculas na superfície e no interior de um material.

Pelo motivo descrito anteriormente, as superfícies são regiões de maior energia. A diferença de energia entre as moléculas da superfície e do interior do material é chamada de energia de superfície. Para minimizar a energia de superfície, o líquido tende a uma forma com menor área superficial. No caso de gotas de líquidos, esta superfície tende a ser esférica, pois esferas apresentam a menor razão superfície/volume. Podemos fazer uma analogia da superfície do líquido com uma membrana de borracha sob tensão [81]. A área dessa superfície pode ser aumentada mediante dispêndio de energia. Essa energia é conhecida como energia livre superficial E, que dividida pela área superficial A, se denomina tensão superficial e é representada por γ:

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} \tag{2.29}$$

onde T é a temperatura, p a pressão e n_i o número de moles do i-ésimo componente, para sistemas multicomponentes. A unidade da tensão superficial é de energia por unidade de área ou força por unidade de comprimento. A tensão superficial é uma quantidade fundamental que caracteriza as propriedades superficiais de um determinado líquido.

A tensão interfacial entre duas fases líquidas α e β é designada $\gamma^{\alpha\beta}$. Vamos imaginar a interface entre essas fases com área unitária. Ao separarmos essas fases, teremos 1 unidade de área de uma superfície de fase α pura e 1 unidade de área de uma superfície de fase β pura, com energias de Gibbs superficiais, $\gamma^{\alpha v}$ e $\gamma^{\beta v}$ respectivamente, onde o sub-índice v representa a fase vapor. A Fig. 2.9

representa esquematicamente as fases líquidas α e β de áreas unitárias sendo separadas e suas respectivas tensões de interface.

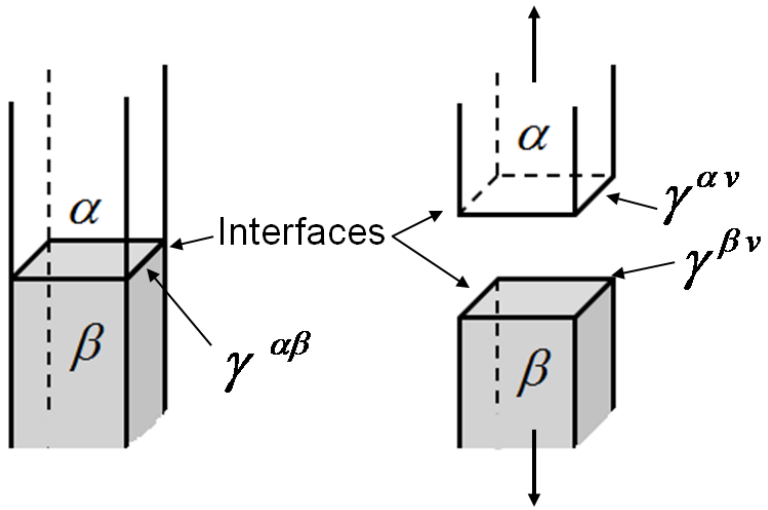

Figura 2.9 – Representação de trabalho de adesão.

A variação da energia de Gibbs resultante dessa transformação é chamada trabalho de adesão entre as fases α e β, sendo representado por

$$\Delta G = w_A^{\alpha\beta} = \gamma^{\alpha v} + \gamma^{\beta v} - \gamma^{\alpha\beta} \tag{2.30}$$

Ao seccionarmos uma coluna da fase α pura (Fig. 2.10), teremos 2 unidades de área de superfície α e a variação da energia de Gibbs será $\Delta G = w_C^{\alpha} = 2\gamma^{\alpha v}$ que é chamado de trabalho de coesão de w_C^{α}.

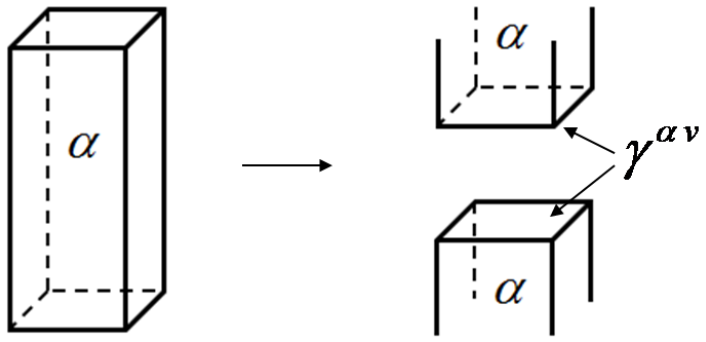

Figura 2.10 – Representação de trabalho de coesão.

Da mesma forma acontece para a fase β e o trabalho de coesão fica $w_C^{\beta} = 2\gamma^{\beta v}$.

Rearranjando a expressão para o trabalho de adesão $w_A^{\alpha\beta}$ entre as fases temos:

$$w_A^{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2} w_C^{\alpha} + \tfrac{1}{2} w_C^{\beta} - \gamma^{\alpha\beta} \tag{2.31}$$

$$\gamma^{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}(w_C^{\alpha} + w_C^{\beta}) - w_A^{\alpha\beta} \tag{2.32}$$

Através da Eq. 2.32 podemos observar que quando a tensão interfacial for igual a zero, o trabalho de adesão torna-se a média do trabalho de coesão dos líquidos.

A mesma argumentação é válida para tensão interfacial sólido-líquido. Assim, por analogia ao trabalho de adesão entre duas fases líquidas, a Eq. 2.30 se torna:

$$w_A^{sl} = \gamma^{sv} + \gamma^{lv} - \gamma^{sl} \tag{2.33}$$

que é conhecida como equação de Dupré [82]. Partindo desta expressão podemos obter uma relação entre γ^{sv}, γ^{sl}, ângulo de contato θ e γ^{lv}. Para isso, tomemos como exemplo uma gota de líquido estática sobre uma superfície sólida, como ilustrada na Fig. 2.11.

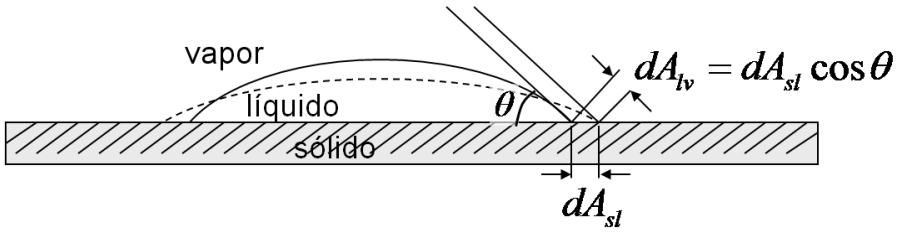

Figura 2.11 – Ilustração da gota de um líquido sobre um sólido e a variação da área da interface devido a uma deformação.

Quando a superfície líquida é ligeiramente deformada, ocorre um aumento de dA_{sl} na área da interface sólido-líquido. Com isso, a variação da energia de Gibbs será:

$$dG = \gamma^{sl} dA_{sl} + \gamma^{sv} dA_{sv} + \gamma^{lv} dA_{lv} \tag{2.34}$$

Através da Fig. 2.11 podemos ver que $dA_{sv} = -dA_{sl}$ e $dA_{lv} = dA_{sl}\cos\theta$, e a Eq. 2.34 fica:

$$dG = (\gamma^{sl} - \gamma^{sv} + \gamma^{lv}\cos\theta)dA_{sl} \tag{2.35}$$

Dessa forma, podemos definir o parâmetro de espalhamento S para o líquido sobre o sólido como o negativo da razão da variação da energia de Gibbs pela variação da área sólido-líquido, como segue:

$$S = -\frac{dG}{dA_{sl}} = \gamma^{sv} - \gamma^{sl} - \gamma^{lv}\cos\theta \tag{2.36}$$

Considerando que a gota esteja em equilíbrio, ou seja, quando não houver variação da área de contato, $S = 0$ e a Eq. 2.36 se torna a conhecida equação de Young [83]

$$\gamma^{sv} - \gamma^{sl} = \gamma^{lv}\cos\theta \tag{2.37}$$

Combinando as Eqs. 2.33 com 2.37, obtemos a equação de Young-Dupré [84]:

$$w_A^{sl} = \gamma^{lv}(1+\cos\theta) \tag{2.38}$$

Esta equação relaciona duas grandezas que podem ser determinadas com certa facilidade e precisão; são elas o ângulo de contato θ e a tensão superficial do líquido γ^{lv}. Esta equação indica que o trabalho de adesão sólido-líquido pode ser estimado pelas grandezas mencionadas acima. Podemos ver também da relação de Yound-Dupré que se $\theta = 0$, então o trabalho de adesão sólido-líquido $w_A^{sl} = 2\gamma^{lv}$ é igual ao trabalho de coesão do líquido $w_C^{l} = 2\gamma^{lv}$. Assim, o líquido se espalha indefinidamente sobre a superfície. Por outro lado, se $\theta = \pi$ teremos $w_A^{sl} = 0$ e assim não há dispêndio de energia de Gibbs para separar o líquido do sólido. Em outras palavras, o líquido não molha o sólido.

O ângulo de contato θ é uma medida quantitativa do molhamento de um sólido por um líquido. Isto é definido geometricamente como o ângulo formado por um líquido na fronteira entre três fases, onde um líquido, gás e sólido se interceptam. Como mostrado na Fig. 2.12, o ângulo de contato é medido entre o sólido e a tangente do perfil da gota no ponto de interseção.

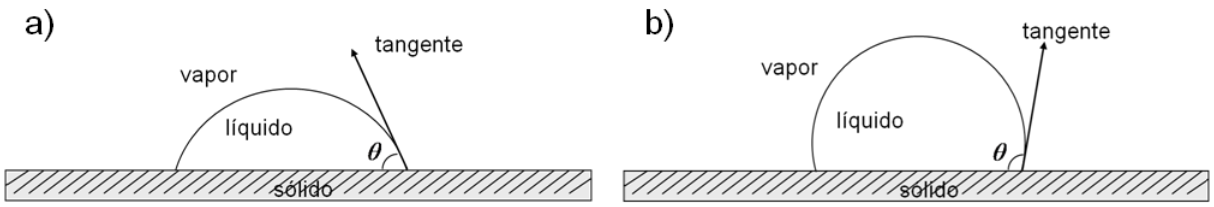

Figura 2.12 – Representação do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida a) hidrofílica e b) hidrofóbica.

Baixos valores de θ indicam que o líquido espalha, ou molha, a superfície, enquanto altos valores de θ indicam um molhamento pobre. Se o ângulo é menor que 90° diz-se que o líquido molha o sólido (Fig. 2.12 a). Se o ângulo é maior que 90° diz-se que o líquido não molha o sólido (superfície hidrofóbica, Fig. 2.12 b). Um ângulo de contado igual a zero representa um molhamento completo. Valores de θ maiores que 150° definem as superfícies superhidrofóbicas.

2.4.2 Modelo de Wenzel

A tensão interfacial não pode ser medida diretamente pela molhabilidade de um material, pois esta depende também das condições físicas da superfície molhada. Nesse contexto, Wenzel [85] publicou um trabalho sugerindo um modelo onde ele considera a rugosidade da superfície na medida.

Quando uma superfície sólida é molhada, uma área da interface sólido-ar é substituída por uma área de mesmo tamanho com interface sólido-líquido e também uma interface líquido-ar. Como cada interface possui sua própria energia de superfície, a mudança na extensão de cada interface resulta numa variação da energia total, a qual está relacionada com o ângulo de molhamento da superfície. No entanto, o ângulo de contato medido é correspondente à área de contato sólido-líquido. Sendo assim, se existir algum tipo de rugosidade na superfície sólida em questão, é necessário levar isso em conta. Wenzel formulou um modelo que leva em conta toda a superfície sólida da interface sólido-líquido, a qual ele denomina superfície atual. Em sua formulação, ele sugere que a área da interface sólido-líquido é maior do que a área observada da geometria aparente. Isso significa que o líquido preenche as ranhuras da superfície rugosa, formando um contato molhado (Fig. 2.13). Assim, o ângulo de contato medido é um ângulo de contato aparente. A relação entre o ângulo de contato aparente, θ_r^W , sobre a superfície molhada e o ângulo de contato intrínseco, θ_e [85], é dada por:

$$\cos\theta_r^W = r\cos\theta_e \tag{2.39}$$

onde r é o coeficiente de rugosidade e se refere a razão da área da interface sólido-líquido pela projeção horizontal da área de contato. Se a superfície em questão for perfeitamente lisa, o ângulo de contato aparente é igual ao ângulo de contato intrínseco.

Segundo Wenzel, a rugosidade de uma superfície magnifica as propriedades de molhamento do sólido, ou seja, se uma dada superfície lisa é hidrofílica, o líquido se espalhará mais rapidamente na superfície rugosa. No caso de uma superfície lisa hidrofóbica, ela tenderá a repelir mais a água se ela for rugosa [85].

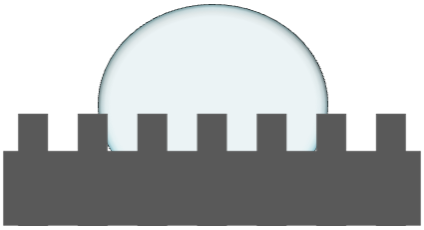

Figura 2.13 – Figura ilustrativa de uma superfície rugosa com a gota de um líquido preenchendo-a totalmente.

De acordo com a literatura, existe boa concordância entre o modelo teórico de Wenzel e resultados experimentais para superfícies hidrofílicas ($\theta_e < 90°$) e, portanto, propõem o uso da Eq. 2.39 para esses casos [86, 87].

2.4.3 Modelo de Cassie-Baxter

Baseados nas análises de Wenzel [85] sobre a influência da rugosidade de uma superfície no ângulo de contato aparente, Cassie e Baxter estenderam essas análises para superfícies porosas. Nesse contexto, a gota não molha toda a extensão da área de contato de uma superfície rugosa (Fig. 2.14). Sendo assim, a interface sólido-líquido aparente é na verdade composta por uma interface sólido-líquido-ar. Com isso, fez-se necessário a formulação de um novo modelo que pudesse ser aplicado também a superfícies porosas.

Para a formulação do modelo do ângulo de contato aparente para superfícies rugosas, Cassie e Baxter consideram que a energia líquida, E_D, gasta para formar a unidade de área geométrica da interface é [88]

$$E_D = f_1(\gamma^{sl} - \gamma^{sv}) + f_2\,\gamma^{lv}, \tag{2.40}$$

onde f_1 é a área total da interface sólido-líquido e f_2 é a área da interface líquido-vapor. Combinando a Eq. 2.40 com a equação de Young (2.37), Cassie e Baxter chegam na expressão para ângulo de contato aparente como segue:

$$\cos\theta_r^{CB} = f_1 \cos\theta_e - f_2 \tag{2.41}$$

onde θ_r^{CB} é o ângulo de contato aparente da superfície rugosa e θ_e o ângulo de contato da superfície lisa (ângulo de contato intrínseco). Sabendo que $f_1 + f_2 = 1$, podemos reescrever a Eq. 2.41 como segue

$$\cos\theta_r^{CB} = -1 + f_1(\cos\theta_e + 1)\,. \tag{2.42}$$

A Eq. 2.42 é proposta na literatura para ser usada no caso de superfícies hidrofóbicas ($\theta_e > 90°$) [86, 87]. Outro fato interessante observado na literatura é que uma gota cujo ângulo de contato aparente concorde com a teoria de Cassie-Baxter, quando pressionada fisicamente, resulta numa forma de gota com um ângulo de contato em concordância com a teoria de Wenzel [87]. Isso indica que as duas teorias são aplicáveis para situações de equilíbrio, dependendo da história da gota. No entanto, neste trabalho usaremos o modelo de Cassie-Baxter, pois em nossos experimentos a gota é solta na superfície naturalmente sem sofrer qualquer tipo de pressão extra. Os valores dos ângulos de contato observados nos experimentos de Cassie e Baxter foram confrontados com os valores calculados em função da razão da área projetada pela área de contato sólido-líquido (considerando a área de uma unidade repetitiva). O resultado foi uma boa concordância entre os valores observados e calculados. Nesta tese apresentaremos nossos resultados em função da razão da área de contato sólido-líquido pela área projetada, o qual foi definido como parâmetro *f*.

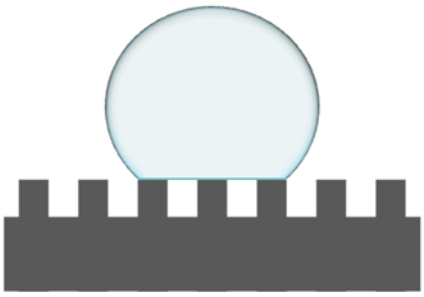

Figura 2.14 – Figura ilustrativa de uma superfície rugosa com a gota de um líquido preenchendo-a parcialmente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Após extensa investigação para encontrar um material hidrofóbico, o azopolímero poli(1-metoxi-4-(O-Vermelho disperso1)-2,5-bis(2-metoxietil) benzeno), que resumidamente chamaremos de PODR1, foi selecionado para o desenvolvimento desta tese. Os critérios adotados na escolha do material foram os seguintes: o material deve ser um composto azoaromático e possuir a característica da fotoisomerização (ver seção 2.2.2); o material deve ter baixa energia de superfície (material hidrofóbico). O material escolhido é um azopolímero comercial adquirido da SIGMA – Aldrich, que além de possuir as características desejadas para essa pesquisa, é um material que também forma bons filmes. A Fig. 3.1 mostra a estrutura química do mero, cuja massa molar é 476,53 g/mol.

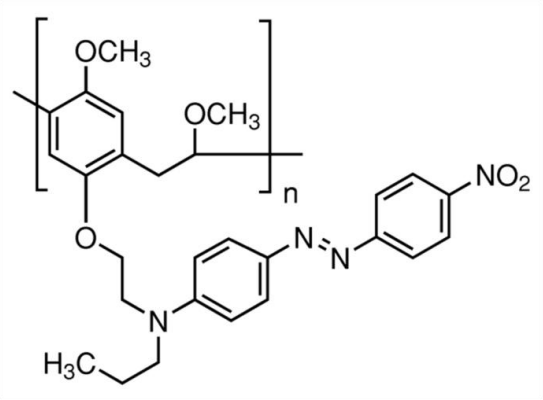

Figura 3.1 – Estrutura química do mero do PODR1.

A temperatura de transição vítrea (Tg) da grande maioria de azopolímeros susceptíveis à formação de SRGs está muito acima da temperatura ambiente, entre 100 e 190°C. No entanto, medidas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) do PODR1 (purificado) revelaram uma Tg de aproximadamente 75°C, que embora não seja tão alta ela ainda está bem acima da temperatura ambiente. A Fig. 3.2 apresenta um gráfico do fluxo de calor em função da temperatura, onde as linhas vermelhas foram inseridas para facilitar a análise.

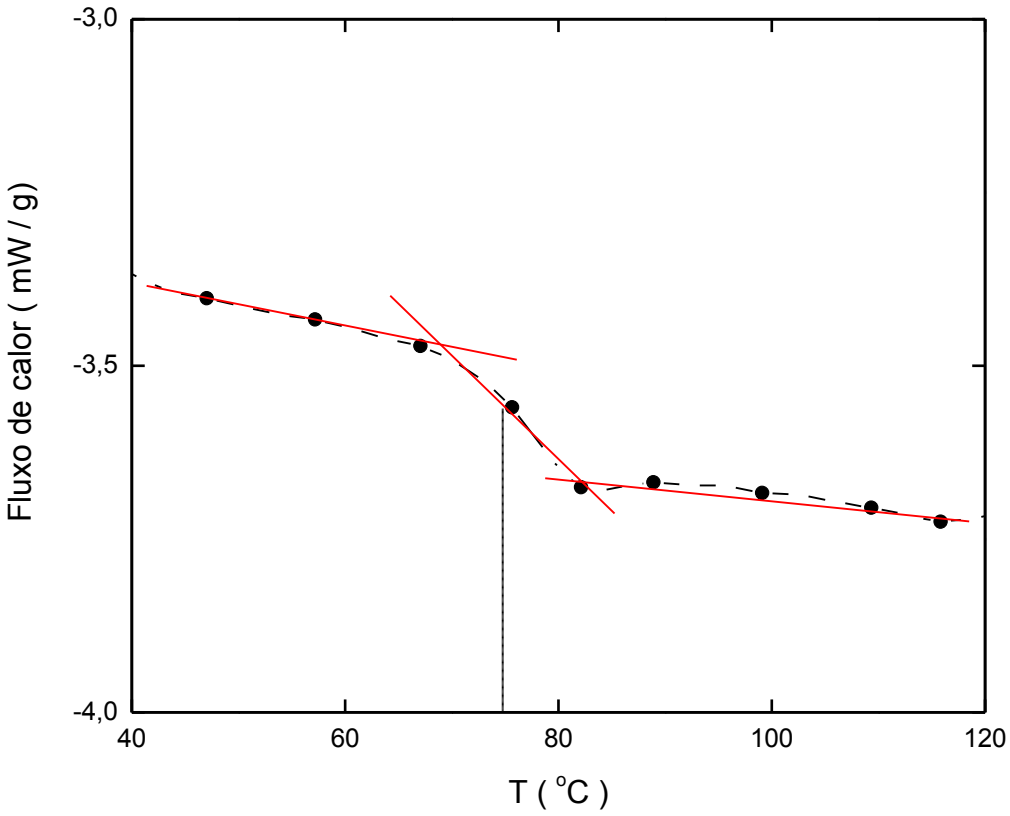

Figura 3.2 – Fluxo de calor em função da temperatura para 7,0 mg de PODR1 purificado.

Após a microestruturação, as amostras passam por um processo de silanização para aumentar sua hidrofobicidade natural [7, 89]. O mesmo tratamento foi realizado para as amostras sem microestruturação. Os detalhes do procedimento serão apresentados na seção 3.3. O material utilizado no processo de silanização é o *(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichlorosilane*, que foi adquirido da Gelest, esse material possui massa molecular 581,56 g/mol e sua estrutura química pode ser vista na Fig. 3.3.

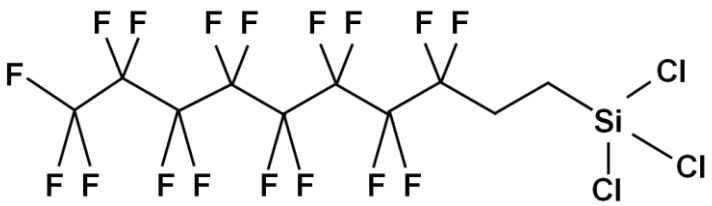

Figura 3.3 – Estrutura química do agente siloxano (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl) trichlorosilane.

3.2 Preparação e caracterização dos filmes

Descrevemos agora o procedimento usado na preparação dos filmes utilizados em nossos experimentos. O azopolímero PODR1 foi dissolvido em clorofórmio na concentração de 1 % em massa. A solução foi agitada por ultrassom durante 20 minutos e, subseqüentemente, filtrada usando um filtro de porosidade 0,22 μm. Os filmes foram preparados pela técnica de derramamento em substratos de vidro previamente limpos, resultando em amostras com espessura de aproximadamente 1 μm. O mesmo procedimento foi realizado na concentração de 2 %, resultando em amostras com aproximadamente 2 μm de espessura. Em todos os casos os filmes ficam aderidos ao substrato. Na Fig. 3.4 apresentamos algumas fotos ilustrativas das amostras fabricadas.

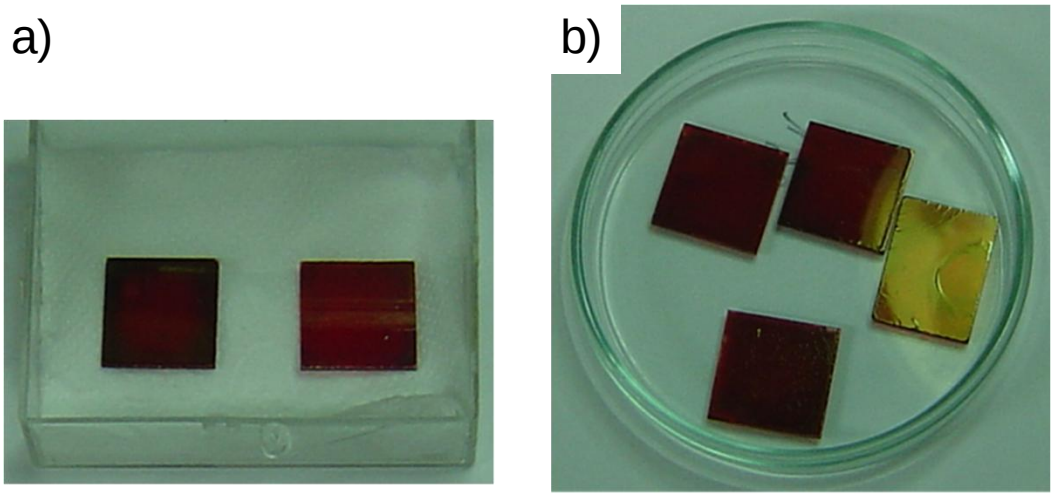

Figura 3.4 – Filmes produzidos pela técnica de derramamento nas concentrações de 1% (a) e 2 % em massa (b).

A caracterização dos filmes foi realizada através de medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-VIS. Para isso foi usado um espectrofotômetro Cary 17. Na Fig 3.5, a linha sólida mostra o espectro do filme em substrato de vidro. Para comparação, apresentamos também (linha pontilhada) o espectro do PODR1 em solução de clorofórmio. O pico máximo de absorção em 470 nm para a amostra em solução, que corresponde à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ do azocromóforo, sofre um deslocamento para o vermelho (485 nm) no filme. Este deslocamento está relacionado com uma agregação antiparalela (tipo J) dos azocromóforos no filme [90,

[91]. Contudo, essa agregação não é forte o suficiente para impedir o movimento molecular, portanto não prejudica a formação da SRG.

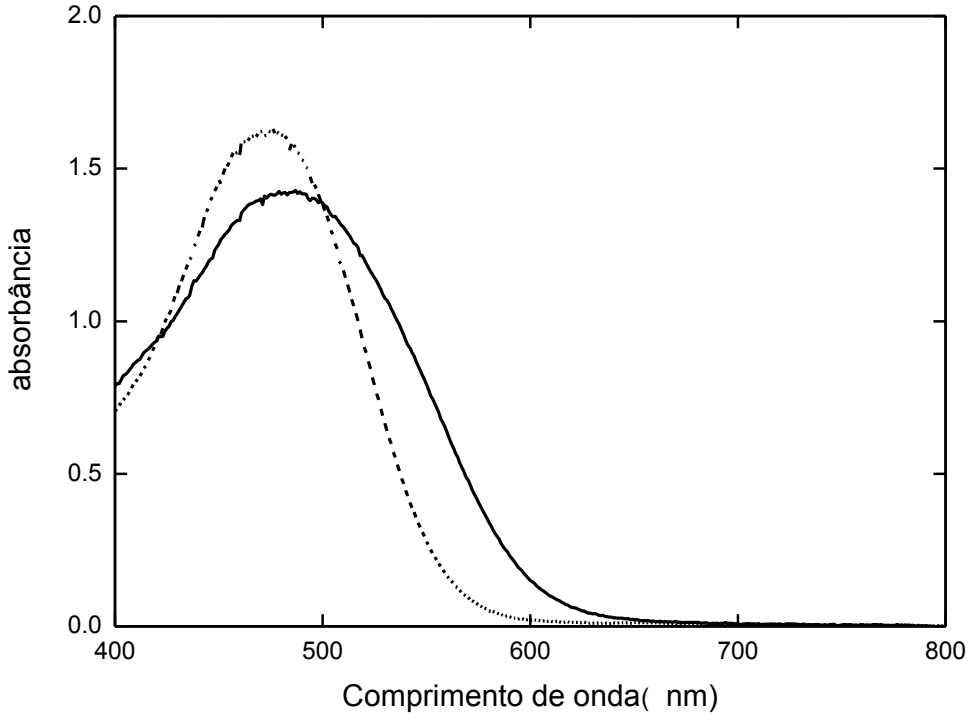

Figura 3.5 – Espectro de absorção UV-Vis da solução de PODR1 em clorofórmio (linha pontilhada) e do filme em substrato de vidro (linha sólida).

Podemos ver da Fig. 3.5 que o material usado apresenta uma forte absorção em 488 nm e 532 nm, que foram os comprimentos de onda utilizados nas técnicas de microestruturação no regime ressonante. Para a microestruturação por absorção de dois fótons foram usados pulsos laser centrados em 800 nm, onde a amostra não apresenta absorção linear.

3.3 Aparato experimental SRG

Todo o aparato experimental para a formação de SRG foi montado no laboratório do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos – USP. O esquema do aparato experimental para microestruturação de superfícies via SRG está ilustrado na Fig. 3.6. Utilizamos um laser de argônio linearmente polarizado operando em 488 nm. O feixe passa através de dois rombos de Fresnel para definir

sua polarização e, em seguida, por um filtro espacial para obtermos um perfil espacial de intensidade mais homogêneo. O feixe é então recolimado por uma lente, incidindo num espelho de Lloyd de tal forma que parte do feixe incide diretamente na amostra, enquanto a outra parte é refletida pelo espelho para a amostra. A diferença de caminho óptico entre os feixes gera o padrão de interferência necessário para a produção das microestruturas. O ângulo do espelho de Lloyd pode ser variado para obter estruturas com diferentes espaçamentos. A formação das SRGs foi monitorada através da medida da difração de um laser de He:Ne operando em 632,8 nm.

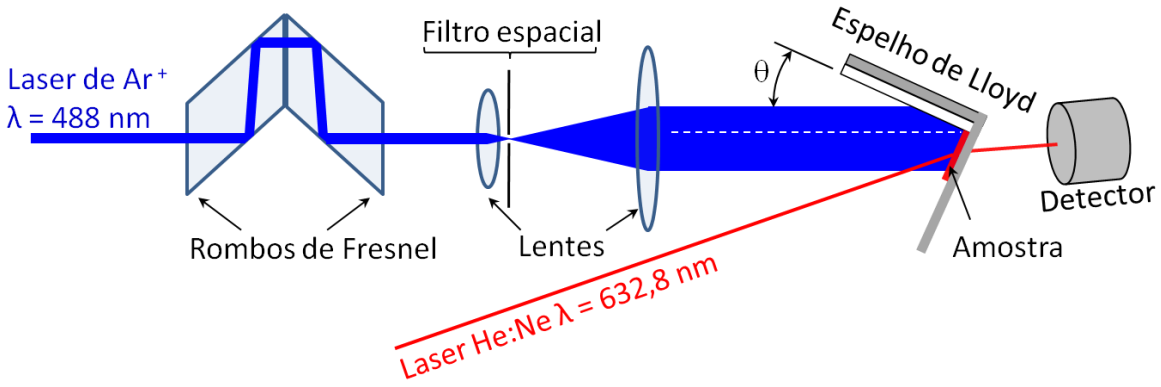

Figura 3.6 – Esquema do aparato experimental para inscrição de SRG.

As SRGs foram inscritas nos filmes pelo padrão de interferência do laser na polarização P, com uma intensidade de 70 mW/cm^2 por um tempo de 50 min. Dois arranjos de grades foram gravados ortogonalmente entre si, resultando em uma estrutura tipo caixa de ovos [25, 27]. Em nosso experimento, o ângulo θ foi ajustado para produzir SRGs com períodos (Λ) de 1,0 a 3,5 μm.

3.4 Aparato experimental ablação

Na microestruturação por ablação a laser, um feixe laser é focalizado sobre a superfície ou no volume de um material. A Fig. 3.7 apresenta um esquema simplificado do aparato experimental de microestruturação por ablação, onde o feixe laser é focalizado na amostra através de uma objetiva de microscópio. Uma câmera

CCD é usada para visualizar a microestruturação em tempo real, enquanto a amostra é transladada por estágios de translação controlados por computador.

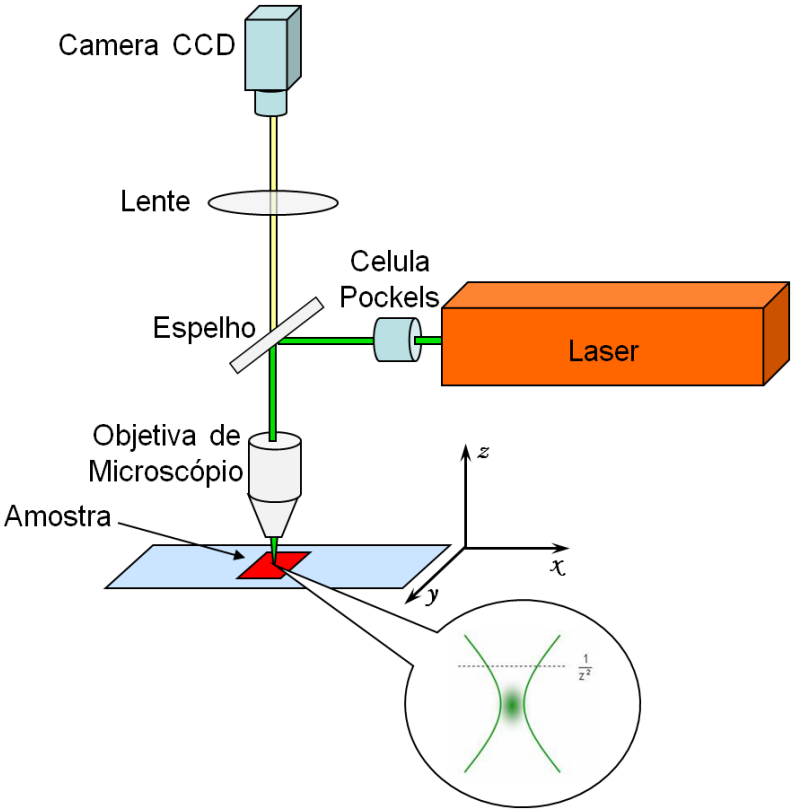

Figura 3.7 – Esquema simplificado do aparato experimental de microestruturação por ablação.

O aparato experimental da microestruturação por ablação foi montado sobre uma placa metálica para facilitar o transporte do aparato para outros sistemas laser. A montagem consiste de duas colunas dispostas paralelas entre si, fixadas ortogonalmente sobre a placa metálica. Essas colunas foram usadas para fixação dos componentes ópticos, que consistem de espelhos e lentes. A câmera CCD também foi afixada em uma das colunas. Fixo na placa, abaixo da objetiva, se encontram os estágios de translação (*xyz*) cujos movimentos são controlados por computador. Embora esses estágios ofereçam uma precisão de 0,5 µm, a largura das microestruturas produzidas é restringida pelo limite de difração do comprimento de onda utilizado. A Fig. 3.8 apresenta o aparato experimental do sistema de microestruturação, onde o feixe laser está representado pela linha verde.

Este aparato experimental foi usado para produzir microestruturas por absorção de um fóton, com um sistema laser Nd:YAG *Q-switched / mode-locked* operando em 532 nm (frequência dobrada), com pulsos de 100 ps a uma taxa de repetição de 850

Hz. Também produzimos microestruturas via absorção de dois fótons. Neste caso, usamos um oscilador laser de Ti:Safira que opera em 780 nm e produz pulsos de 60 fs, a uma taxa de repetição de 86 MHz.

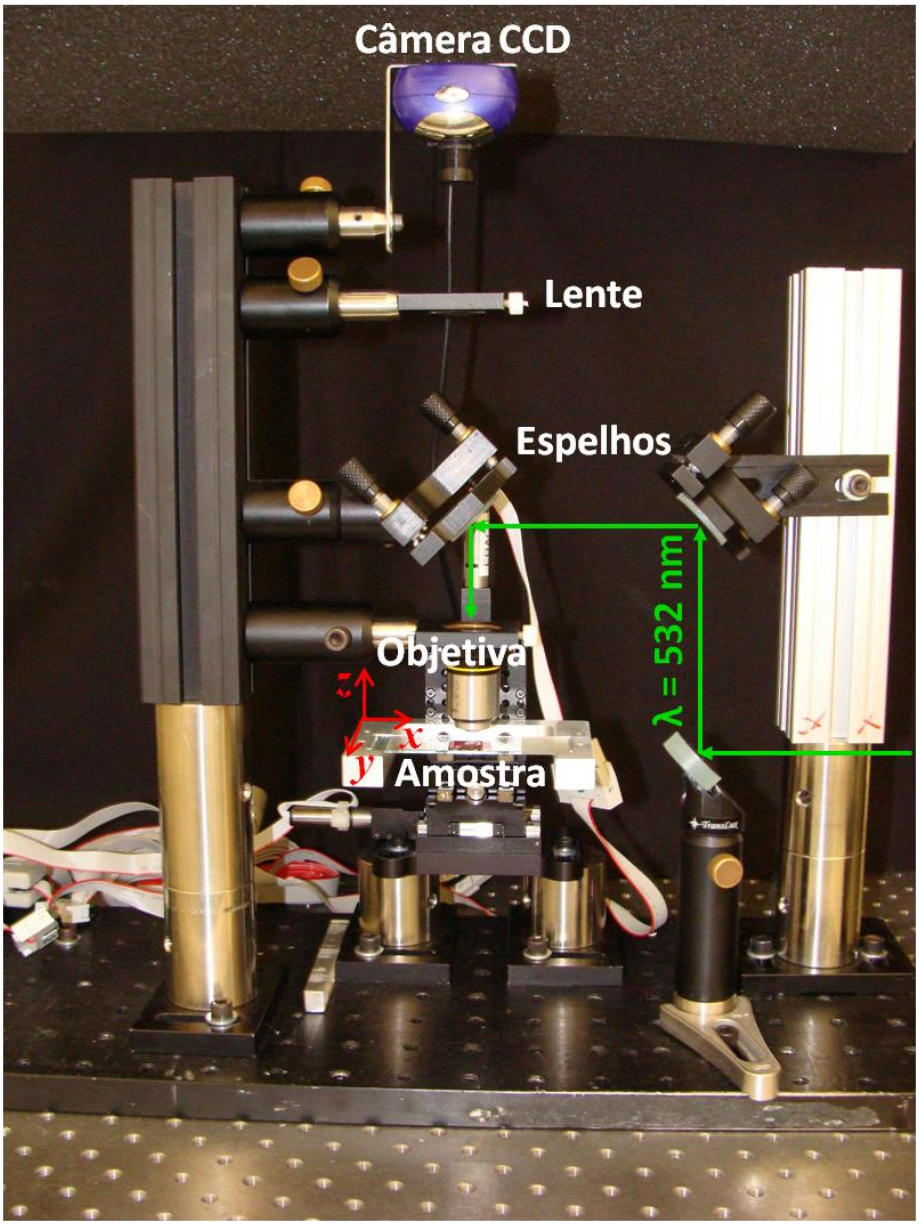

Figura 3.8 – Aparato experimental do sistema de microestruturação por ablação a laser.

Em nossos experimentos usamos três objetivas de microscópio com distintas aberturas numéricas (0,25; 0,65 e 0,85). Estudamos a dependência das microestruturações produzidas com a velocidade de translação, energia de pulso e abertura numérica da objetiva. As microestruturações (ranhuras) foram analisadas por técnicas de microscopia óptica de transmissão e de força atômica. Esses resultados serão apresentados nos próximos capítulos.

3.5 Silanização das amostras

O processo de silanização da superfície do polímero se inicia com a limpeza da superfície em uma câmara de UV e atmosfera de ozônio por 4 minutos. Em seguida, as amostras são colocadas em uma câmara de baixa pressão contendo 5 mL de (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichlorosilane por 24 horas [7, 89]. O mesmo tratamento foi realizado para as amostras sem microestruturação. A Fig. 3.9 apresenta um esquema do processo de silanização das amostras, onde o ozônio remove o hidrogênio da superfície deixando o oxigênio com carga negativa, que em contato com o organosilano se liga no Si.

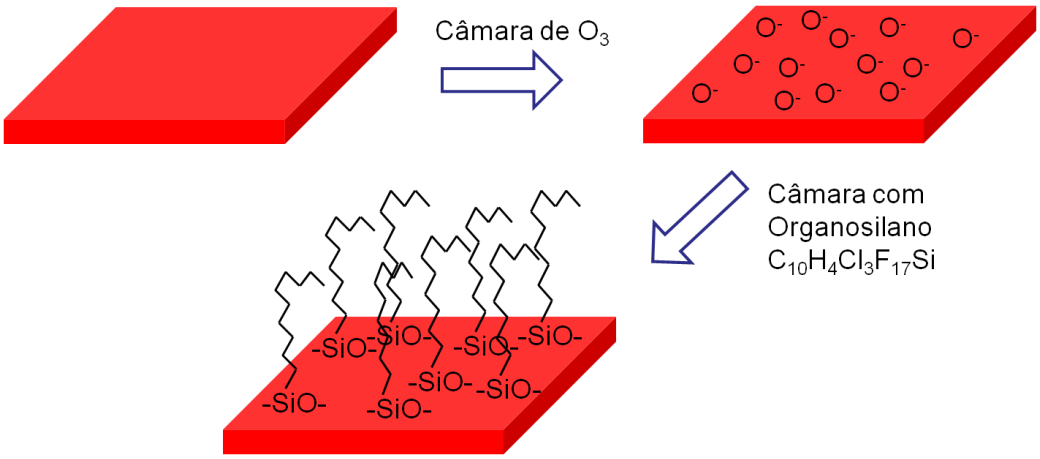

Figura 3.9 – Esquema de como o silano se liga na superfície do polímero.

3.6 Medida do ângulo de contato estático com água

Para determinar a molhabilidade das amostras após o processo de microestruturação e silanização, e analisar os efeitos da rugosidade sobre a hidrofobicidade, medimos o ângulo de contato estático com água. Para tanto, utilizamos um medidor de ângulo de contato CAM 2008 da marca KSV, o qual é mostrado na Fig. 3.10

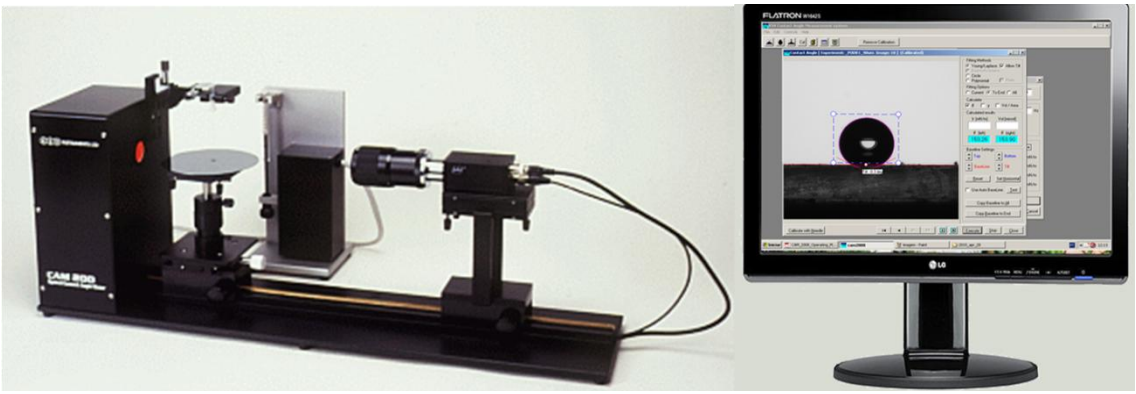

Figura 3.10 – Medidor de ângulo de contato KSV CAM 2008.

Medimos o ângulo de contato estático das superfícies microestruturadas e também das regiões adjacentes sem microestruturações. A medida consiste em deixar cair uma gota de água Milli-Q (deionizada/filtrada 0,22 µm) de 3 µL sobre a superfície, onde um sistema de captura de imagens controlado por computador faz a aquisição das imagens e, numa próxima etapa, o ângulo de contato é calculado. Foram medidas três gotas para cada superfície, com 10 medidas por gota dando uma média de 30 medidas por ponto. Os dados foram dispostos em gráficos em função do espaçamento e da morfologia das microestruturas, os quais estão apresentados nas seções de resultados.

3.7 Análises Microscópicas

As imagens de microscopia óptica de transmissão foram realizadas usando um microscópio da marca Olympus modelo BX41 com uma câmera CCD acoplada.

As análises de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas usando um microscópio de força atômica da marca SHIMADZU modelo SPM-9600. Esse microscópio possui um sistema de processamento de sinal VBDF (filtro digital de largura de banda variável) que produz imagens de alta qualidade. As medidas foram realizadas no modo contato de medição.

4 RESULTADOS OBTIDOS VIA SRG

Nesta seção serão apresentados os resultados acerca da microestruturação de superfície via SRG. Nesta etapa, usamos filmes com espessura de 1 µm para a microestruturação da superfície. Devido à possibilidade de variar o ângulo do espelho de Lloyd no aparato apresentado na seção 3.3, foi possível a produção de grades com espaçamento entre picos (período) de Λ = 1,0 µm, 1,5 µm, 2,0 µm, 2,8 µm e 3,5 µm. A inscrição das grades foi monitorada pela medida da intensidade da difração de primeira ordem de um laser de prova (He-Ne). A Fig. 4.1 mostra a intensidade do sinal da primeira ordem de difração em função do tempo de inscrição das grades, para as duas direções inscritas, com um período Λ = 2 µm. O sinal medido satura após aproximadamente 20 minutos, indicando que a gravação de SRG está completa. Esse mesmo comportamento foi verificado nas demais SRGs produzidas.

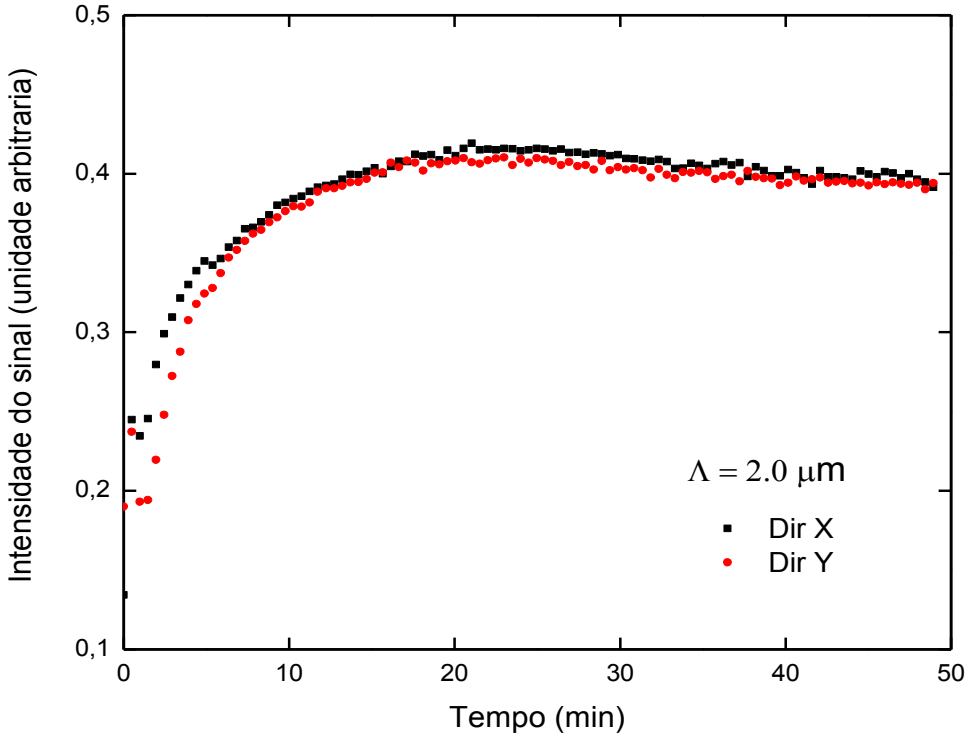

Figura 4.1 – Intensidade da primeira ordem de difração em função do tempo de inscrição para grades inscritas nas direções x e y do plano do filme.

As SRGs produzidas adquirem uma estrutura final semelhantes a uma caixa de ovos. Esse resultado é devido à gravação, na mesma área, de duas grades ortogonalmente dispostas. Na Fig. 4.2 apresentamos uma imagem ilustrativa similar a uma caixa de ovos, resultado de uma simulação semi-empírica da superfície microestruturada.

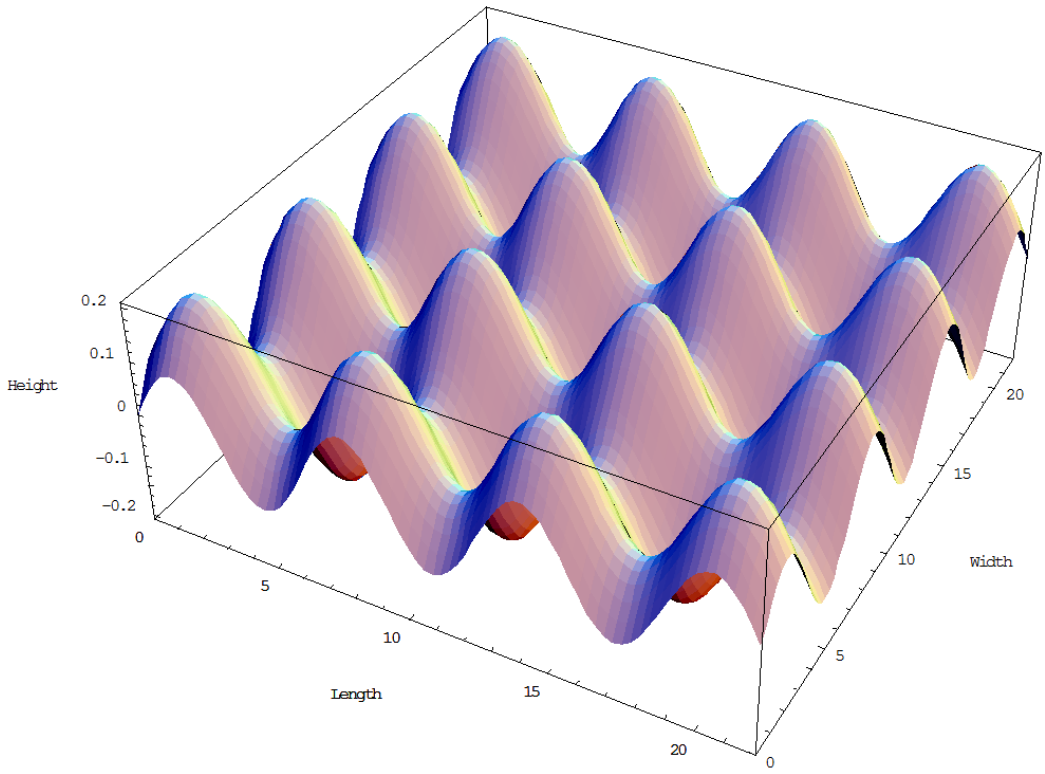

Figura 4.2 – Simulação semi-empírica das SRGs produzidas nos filmes de PODR1. A superfície adquire o formato de uma caixa de ovos.

As microestruturas produzidas com o método de SRG foram analisadas por microscopia óptica de transmissão, usando um microscópio OLYMPUS BX41 com uma câmera CCD, e também por Microscopia de Força Atômica. A Fig. 4.3 mostra imagens de microscopia óptica das estruturas, com periodicidades $\Lambda = 2.0$ e $\Lambda = 3.5$ µm, onde podemos confirmar o padrão periódico inscrito. As SRGs produzidas a baixas intensidades de laser, como no caso dos resultados apresentados aqui, devem-se a ao mecanismo controlado por luz, o qual é explicado pelo modelo de gradiente de campo (seção 2.2).

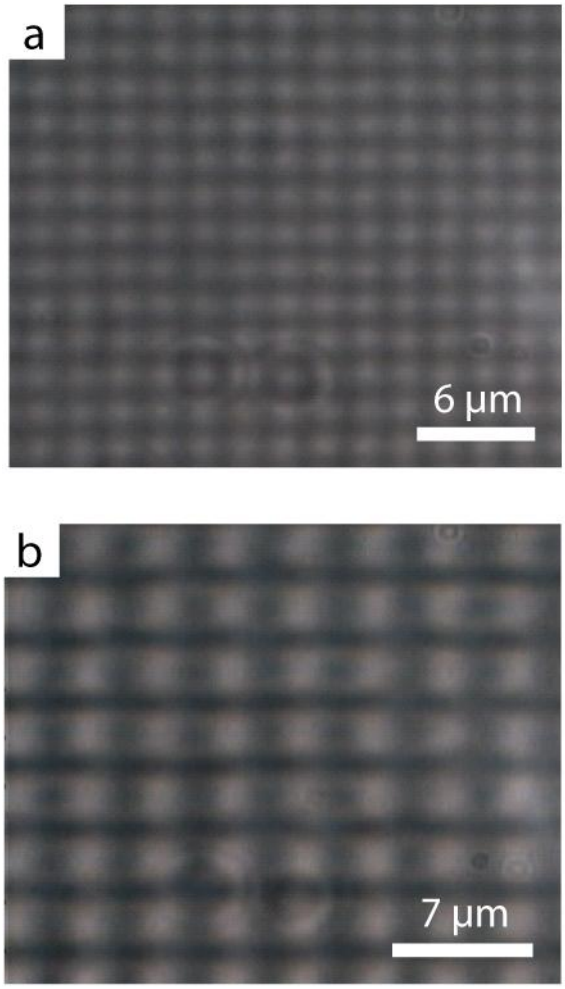

Figura 4.3 – Imagens de microscopia óptica de transmissão das microestruturas inscritas sobre os filmes de PODR1 com Λ = 2.0 µm (a) e Λ = 3.5 µm (b).

A amplitude do padrão de superfície que inscrevemos foi determinada através de microscopia de força atômica. Na Fig. 4.4 apresentamos as micrografias de força atômica tridimensionais das superfícies microestruturadas. A profundidade (altura pico-vale) das microestruturas, determinadas através das micrografias de força atômica, em média é de aproximadamente 200 nm, a qual é comparável a outros valores reportados na literatura [29] para distintos azopolímeros. Ainda na Fig. 4.4 podemos ver que, apesar da periodicidade das estruturas, elas possuem diferentes razões entre o período e a profundidade, que varia de acordo com o período das mesmas. O padrão de superfície induzido é completamente estável na temperatura ambiente, permanecendo sem mudanças por períodos maiores que um ano após a inscrição.

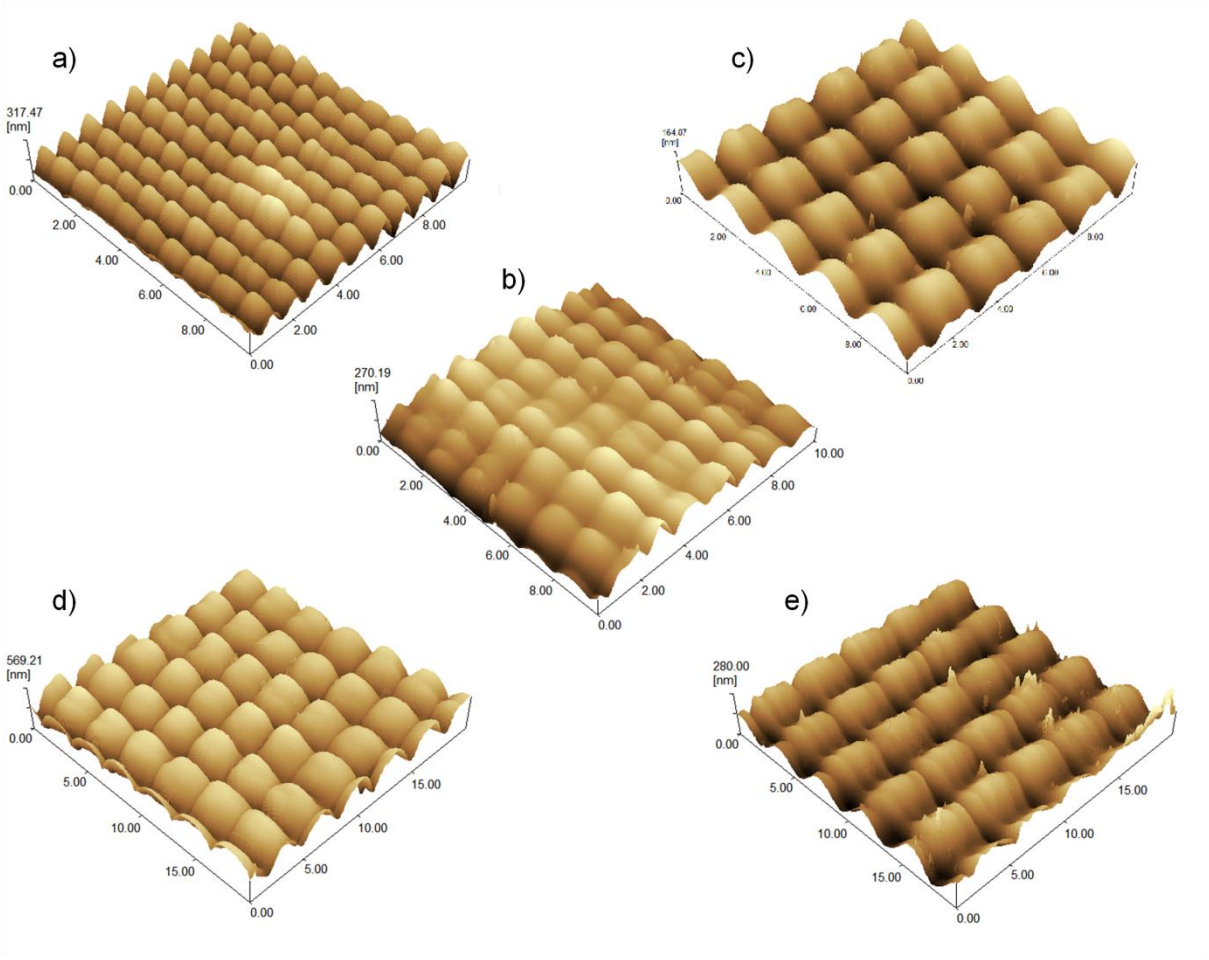

Figura 4.4 – Imagens tridimensionais de força atômica das superfícies do filme de PODR1 microestruturadas com Λ = a) 1,0 µm, b) 1,5 µm, c) 2,0 µm, d) 2,8 µm e e) 3,5 µm.

Após a microestruturação, as amostras recebem um tratamento de superfície com um agente siloxano, como descrito na seção 3.5, com a finalidade de aumentar sua hidrofobicidade natural. Assim, foi possível realizar um estudo dos efeitos da microestruturação sobre a hidrofobicidade pela medida do ângulo de contato estático com água (seção 3.6). Para essas medidas, usamos gotas de 3 µL e o ângulo de contato apresentado é a média de 30 medidas por ponto. Essas medidas foram realizadas a temperatura ambiente (22°C) com umidade relativa variando entre 40 e 50%. As Figs. 4.5a e 4.5b apresentam imagens da gota de água sobre as superfícies lisa e microestruturada com Λ = 2 µm, onde os ângulos de contato medidos sobre as superfícies foram 108° e 118° respectivamente. Para a superfície com Λ = 2 µm, observamos uma pequena histerese do ângulo de contato – diferença entre o ângulo de contato avançando e recuando – uma característica requerida na engenharia de superfícies hidrofóbicas.

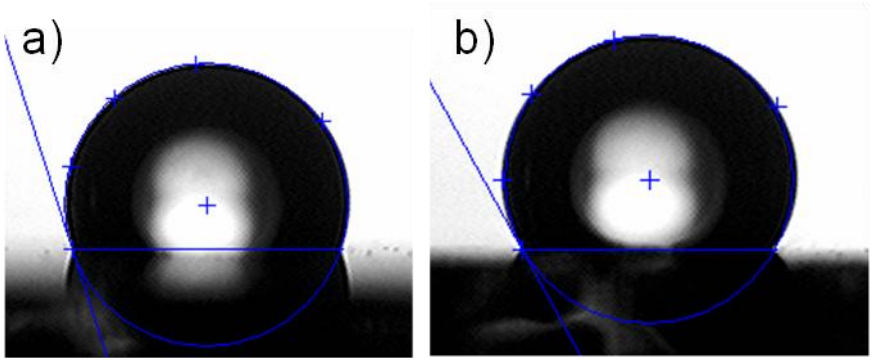

Figura 4.5 – Imagens da gota de água sobre as superfícies lisa (a) e microestruturada (b) com ângulos de contato de 108° e 118° respectivamente.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas para todas as microestruturas produzidas, e estão apresentadas na Fig. 4.6, onde mostramos a variação do ângulo de contato estático com água $\Delta\theta$, que é a diferença do ângulo de contato da superfície microestruturada com relação ao ângulo de contato da superfície não microestruturada, em função da periodicidade das microestruturas. O ângulo de contato médio para a superfície não microestruturada é de 110°, indicando que a água não molha essa superfície (ângulo de contato maior que 90°).

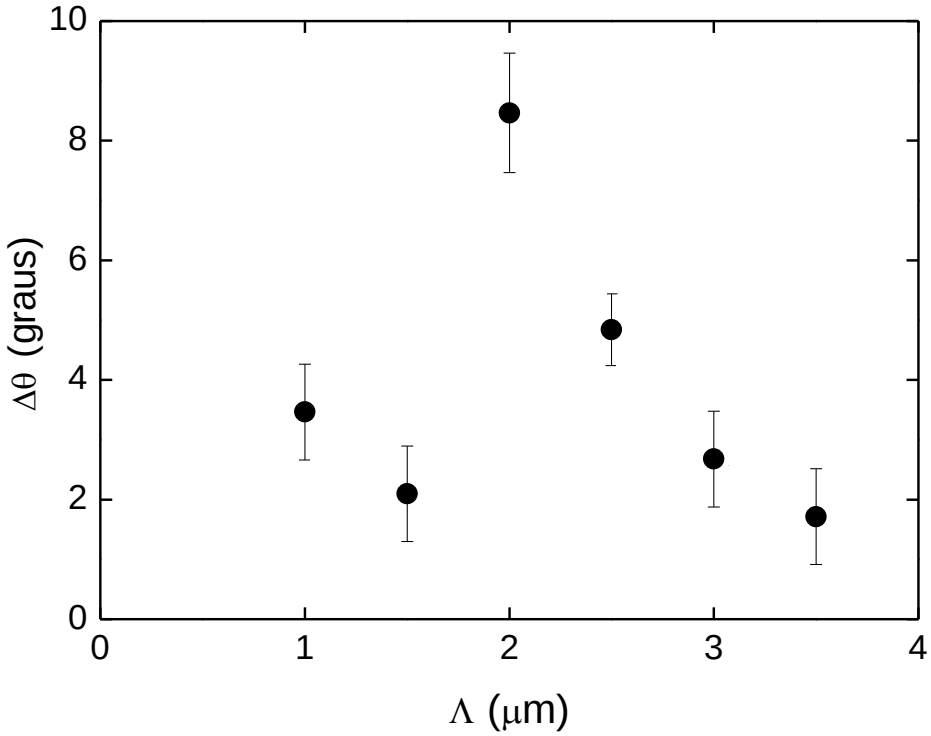

Figura 4.6 – Variação do ângulo de contato estático com água sobre os filmes de PODR1 microestruturados como uma função da periodicidade Λ.

Como pode ser visto na Fig. 4.6, o ângulo de contato da superfície microestruturada aumenta por 9° para Λ = 2 µm, e então diminui com o aumento da periodicidade. Essas medidas foram realizadas novamente em outras áreas microestruturadas com os mesmos períodos e os resultados foram os mesmos.

Vale ressaltar que para cada período de microestrutura, a altura pico-vale possui um valor distinto. A Fig. 4.7 mostra as diferentes alturas dos picos em função da periodicidade das microestruturas, o que certamente influencia a característica de hidrofobicidade de cada superfície (Fig. 4.6).

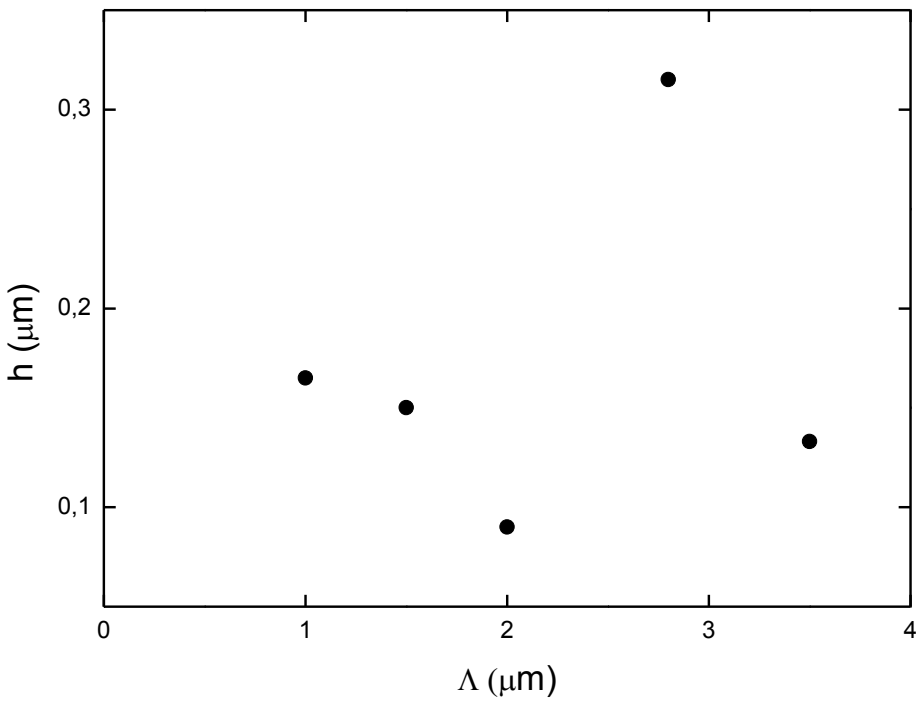

Figura 4.7 – Variação da altura pico-vale em função da periodicidade Λ das microestruturas.

Conforme mostra a Fig. 4.6, a hidrofobicidade parece ser otimizada, no caso do azopolímero estudado neste trabalho, para uma periodicidade de microestruturação de aproximadamente 2 µm. Para compreender este comportamento, é necessário entender o efeito da rugosidade da superfície sobre a hidrofobicidade. Para isso, analisamos o ângulo de contato em função da rugosidade das superfícies usando os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter.

Seguindo o modelo de Wenzel, onde se considera que o liquido molha toda a superfície, foi necessário calcular a razão entre a área superficial e a área projetada.

A Fig. 4.8 apresenta a imagem de uma simulação semi-empírica das nossas microestruturas, para que o leitor possa visualizar nossas considerações.

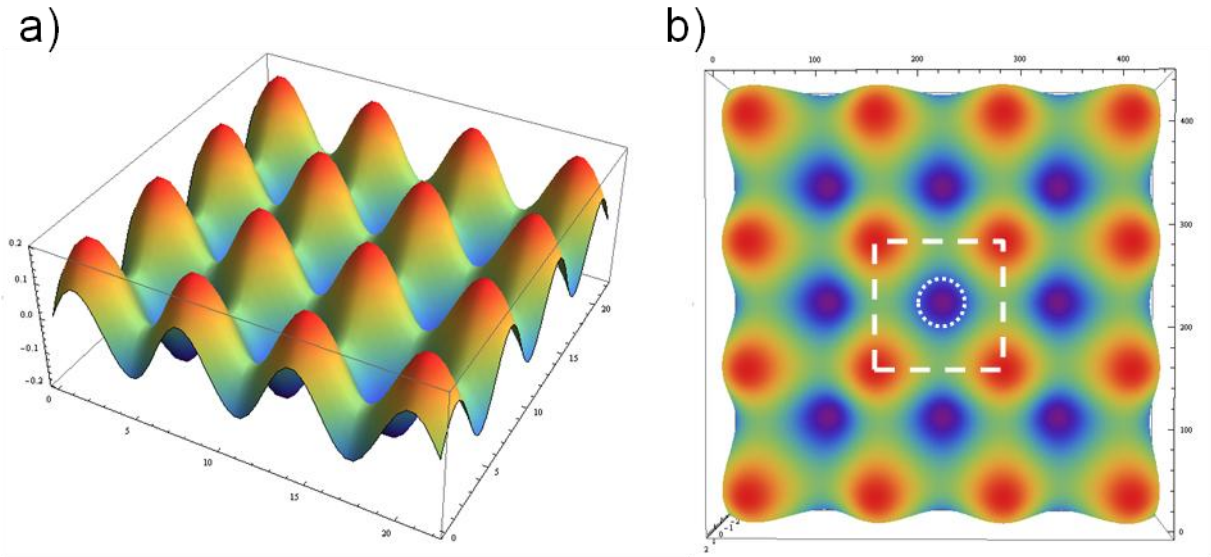

Figura 4.8 – Simulação semi-empírica de uma microestrutura em 3D (a) e planta com uma unidade repetitiva (b).

A Fig. 4.8b apresenta a planta da superfície microestruturada, e a linha tracejada representa uma unidade repetitiva da microestrutura. Devido à complexidade das microestruturas, fizemos aproximações considerando que os picos das microestruturas tivessem forma cônica. Cada canto do quadrado denotado pela linha tracejada representa ¼ da área lateral do cone, totalizando 100% da área lateral $(A = \pi R\sqrt{R^2 + h^2})$ de um cone cuja altura *h* foi obtida pelas analises de microscopia de força atômica e $R = \Lambda/2$ é o raio do cone considerado, que é dado pela metade do período da microestrutura. Dessa forma, foi possível calcular a área aproximada da superfície rugosa. A área projetada foi calculada pelo quadrado do período da microestrutura. Dividindo-se a área da superfície rugosa pela área projetada, determinamos o parâmetro *r*, e com isso produzimos um gráfico do ângulo de contato em função do parâmetro *r* de Wenzel. Estes resultados (modelo de Wenzel) são, confrontados com os dados do ângulo de molhamento experimental na Fig. 4.9.

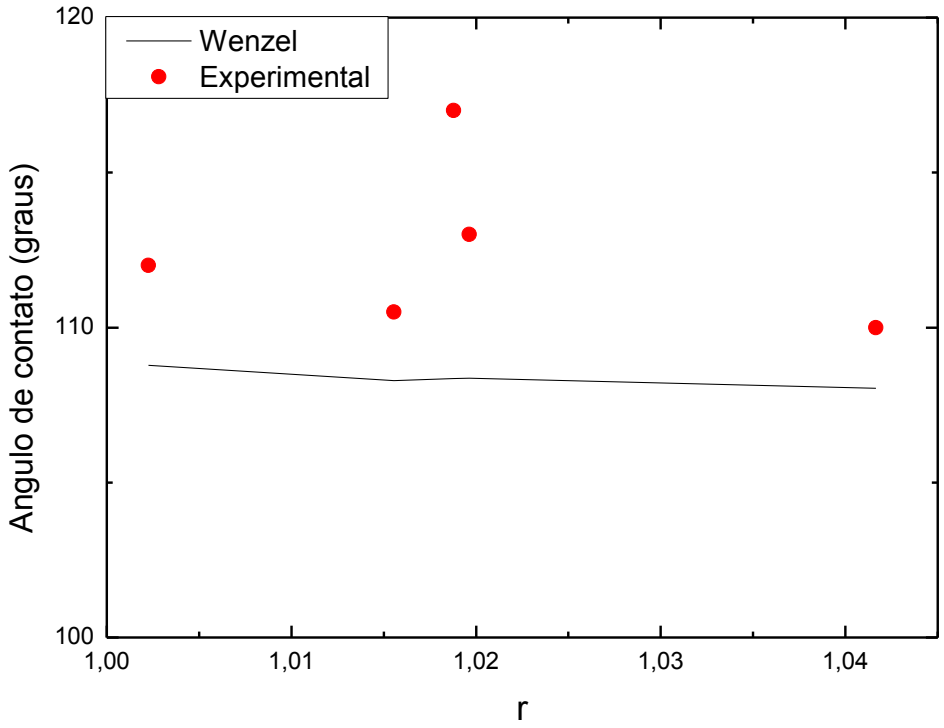

Figura 4.9 – Variação do ângulo de contato estático com água calculado (linha sólida) e experimental (círculos vermelhos) sobre os filmes de PODR1 microestruturados como uma função do parâmetro *r* de Wenzel.

Podemos ver claramente pela Fig. 4.9 que o modelo de Wenzel não tem boa concordância com os resultados experimentais obtidos. Por esta razão, fez-se necessário o estudo usando outro modelo de molhamento (modelo de Cassie-Baxter).

De acordo com o modelo de Cassie-Baxter [86, 88], o líquido não molha completamente a superfície rugosa, devido a bolsas de ar que são aprisionadas nas lacunas da rugosidade da superfície. Nesta situação, o líquido interage com a superfície composta pela superfície de polímero e ar, que é chamado de contato de três fases (sólido-líquido-ar). De acordo com este modelo, quanto menor a área de contato entre o sólido e o líquido, maior será o ângulo de contato. Para seguir o modelo de Cassie-Baxter, foi necessário calcular a razão da área de contato sólido/liquido pela área total projetada, que chamamos de parâmetro $f = S_s / S_p$. Isso foi feito considerando um período de unidade repetitiva como mostrado na Fig. 4.8b. A área plana compreendida entre o quadrado tracejado e o circulo pontilhado foi considerada como sendo a área de contato sólido/líquido $S_s = \Lambda^2 - (h^2\pi/4)$, pois o círculo pontilhado representa o volume de ar aprisionado na microestrutura. A área

projetada foi calculada pelo quadrado do período da microestrutura $S_p = \Lambda^2$. Nesse contexto, o critério utilizado para calcular a área líquido/ar está diretamente relacionado com a altura pico-vale das microestruturas, que é muito menor que os períodos das microestruturas (~200 nm). Essa altura foi considerada como sendo o diâmetro de uma bolsa de ar esférica, e a área líquido/ar foi considerada como sendo a área da circunferência dessa esfera. Assim, foi possível produzir um gráfico (Fig. 4.10) do ângulo de contato em função do parâmetro *f* para os resultados experimentais, representados pelos círculos vermelhos, e também para o ângulo de contato calculado usando o modelo de Cassie-Baxter, representado pela linha sólida.

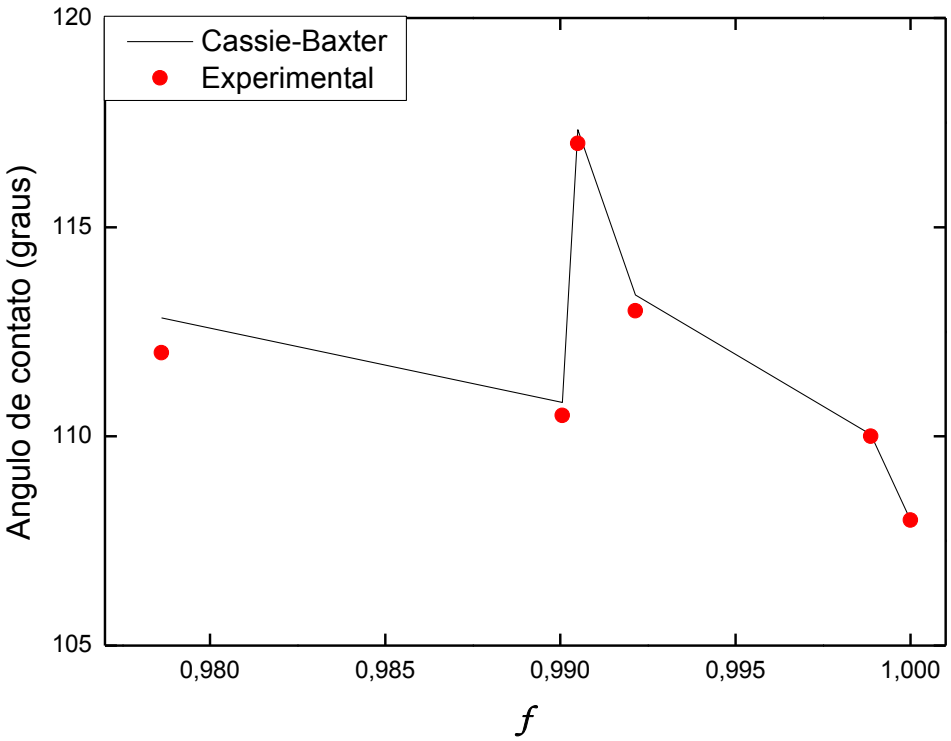

Figura 4.10 – Variação do ângulo de contato estático com água calculado (linha sólida) e experimental (círculos vermelhos) sobre os filmes de PODR1 microestruturados como uma função do parâmetro *f* de Cassie-Baxter.

Podemos observar através da Fig. 4.10 que os valores calculados pelo modelo de Cassie-Baxter concordam muito bem com os resultados experimentais. O ângulo de contato em *f* = 1 (108° ± 3°) corresponde ao valor para a superfície não estruturada (lisa). A microestrutura com período de 2 µm apresenta o maior ângulo de contato. Para esta periodicidade, a razão entre a largura e a altura da microestruturação produzida é tal que as bolsas de ar aprisionadas conduzem a uma

menor área de contato entre a água e polímero e, conseqüentemente, para um maior aumento no ângulo de contato. Quando o período do padrão é aumentado, o ângulo de contato diminui, pois as bolsas de ar criadas através da microestruturação da superfície são largas demais para aprisionar ar. Conseqüentemente, a área de contato entre o polímero e a água aumenta, causando um menor aumento no ângulo de contato. Resultados similares foram reportados para rugosidade em superfícies de silício por microestruturação com laser de femtossegundos [7].

Embora o método de microestruturação de superfície descrito aqui seja interessante para o controle de propriedades de molhamento, ele não permite a fabricação de superfícies superhidrofóbicas, onde o ângulo de contato é maior que 150°. Para obter um maior aumento no ângulo de contato com o método descrito aqui, seria necessário produzir microestruturas com maior profundidade, capazes de aprisionar maiores volumes de ar. A profundidade das microestruturas produzidas, no entanto, é intrínseca da SRG empregada. Mesmo que a amplitude da SRG possa ser modificada aumentando a intensidade da luz ou escolhendo um azopolímero diferente, essa profundidade sempre fica da ordem de centenas de nanômetros. No entanto, o uso do mecanismo de transporte de massa induzidos por luz (SRG) não requer o uso de laseres intensos ou de estágios de translação, permitindo a fabricação de grandes áreas de microestruturas (~1 cm^2) em um único passo.

Mostramos que o mecanismo de transporte de massa em grande escala (SRG) pode ser usado para microestruturar a superfície de azopolímeros, visando a fabricação de superfícies com diferentes características hidrofóbicas. A superfície microestruturada com periodicidade de 2 µm apresenta o maior aumento no ângulo de contato com água, um resultado que se mostrou em concordância com o modelo de Cassie-Baxter para hidrofobicidade de superfícies rugosas. A técnica de microestruturação proposta aqui nos fornece algumas vantagens sobre outros métodos de estruturação que empregam laseres de alta intensidade: primeiramente, usamos um padrão laser de intensidade moderada, sem a necessidade de focalização nem de translação da amostra; além disso, o método descrito aqui permite a estruturação de grandes áreas de uma só vez. Desta forma, o transporte de massa em larga escala mostrou-se uma interessante opção para a fabricação de dispositivos com propriedades de molhamento controlável.

5 RESULTADOS DA ABLAÇÃO COM LASER DE PICOSSEGUNDOS

Nesta seção apresentamos os resultados seguindo a trajetória da produção e caracterização das superfícies microestruturadas usando laser de picossegundos operando em 532 nm (ablação no regime ressonante). Para determinar os parâmetros experimentais que possibilitam uma melhor microestruturação superficial, foram produzidas ranhuras na superfície dos filmes utilizando três objetivas distintas; NA = 0.25, NA = 0.65 e NA = 0.85. Não utilizamos objetivas com NA > 1, pois essas trabalham em imersão, o que submeteria as amostras ao contato com líquidos que prejudicariam as análises subseqüentes. A Fig. 5.1 apresenta uma visão geral das ranhuras obtidas através de imagens de microscopia óptica de transmissão. Para cada objetiva utilizamos seis velocidades de translação (0,1 mm/s a 1,0 mm/s), representadas pelos distintos grupos de ranhuras na Fig. 5.1. As diferentes linhas em cada um desses grupos (velocidades) mostram as ranhuras obtidas com diferentes energias de pulso, no intervalo de 0,8 - 188,0 nJ, de cima para baixo. A linha pontilhada na Fig. 5.1 indica a posição onde se produziu uma modificação do material com menor energia (0,8 nJ) para cada grupo. Observamos que não houve microestruturação apreciável para energias inferiores a 4 nJ. De maneira geral, esses resultados mostram que ranhuras com melhor definição são observadas na Fig. 5.1b e Fig. 5.1c, que correspondem às aberturas numéricas de 0.65 e 0.85, respectivamente. As imagens revelam a presença de muitos resíduos nos arredores das ranhuras para maiores valores de NA, provavelmente devido à microexplosões provocadas pelas maiores intensidades.

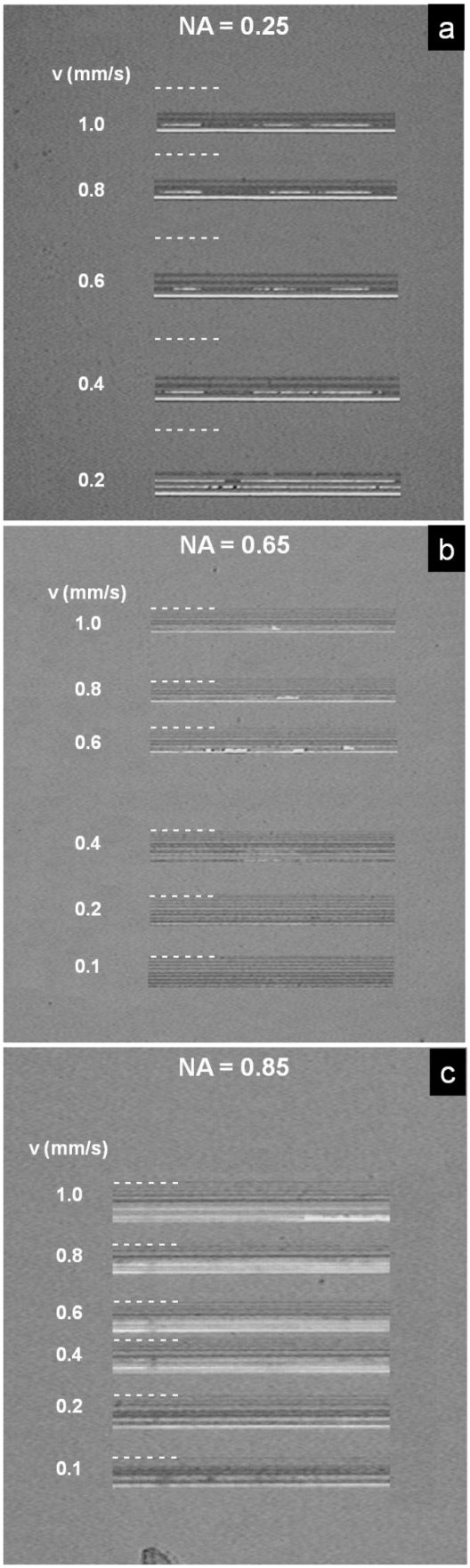

Figura 5.1 – Imagens de microscopia óptica das micro-ranhuras produzidas usando diferentes objetivas (NA), energias de pulso e velocidades de translação.

Para melhor visualizar o efeito da energia do pulso no processo de microestruturação, na Fig. 5.2 apresentamos, em detalhe, imagens de microscopia óptica das ranhuras produzidas com diferentes energias, para NA = 0.65 e v = 1,0 mm/s (ampliação da Fig. 5.1b). Podemos inferir através dessas imagens que pulsos laser com energias entre 0,8 nJ e 3,4 nJ produzem visível modificação no material, e que para energias acima de 3,4 nJ começa a ocorrer ablação, fato este corroborado pelo maior contraste da luz transmitida. Além disso, podemos observar, por exemplo, que para energias acima de 100.0 nJ traços de material fundido nas margens da ranhura podem ser observados.

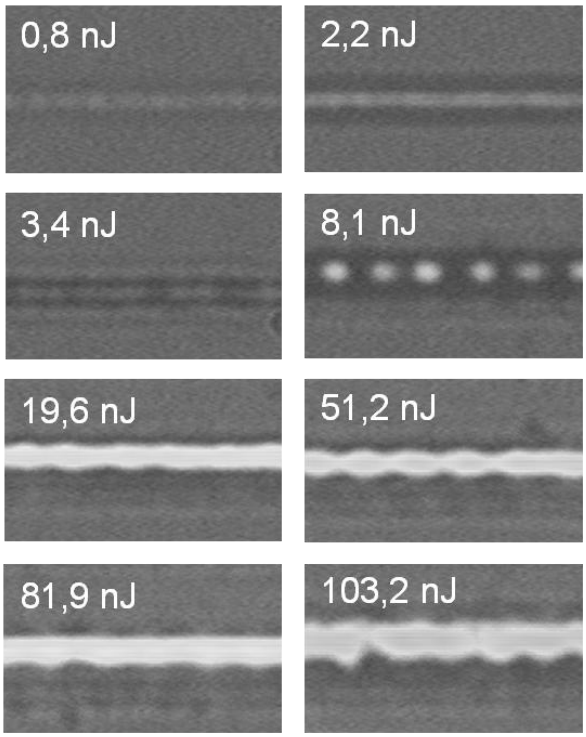

Figura 5.2 – Imagem de microscopia óptica de transmissão das micro-ranhuras produzidas com uma objetiva de NA = 0.65 e velocidade de translação 1,0 mm/s em função da energia do pulso laser.

Através de imagens semelhantes a da Fig. 5.2, para as seis velocidades estudadas, determinamos a largura média das micro-ranhuras produzidas em função da energia do pulso para NA = 0.65. Com isso, podemos selecionar a energia de pulso que causa remoção de material com o mínimo de efeitos indesejáveis, produzindo uma microestruturação precisa, homogênea e bem definida.

A Fig. 5.3 mostra a dependência da largura das micro-ranhuras em função da energia do pulso para as seis velocidades de translação estudadas. Cada ponto da

curva se refere à média de três medidas da largura ao longo da ranhura. Como pode ser observado nesta figura, a largura das micro-ranhuras aumenta com a energia do pulso, apresentando um comportamento de saturação que ocorre em aproximadamente 80 nJ. Por outro lado, a largura das microestruturas diminui em até 30% com a velocidade de translação. No entanto, isso parece não influenciar significativamente na qualidade de microestruturação. Assim, por agilidade, optamos pela velocidade de 1,0 mm/s para produzir a microestruturação superficial, visando à obtenção de superfícies superhidrofóbicas, como mostraremos posteriormente.

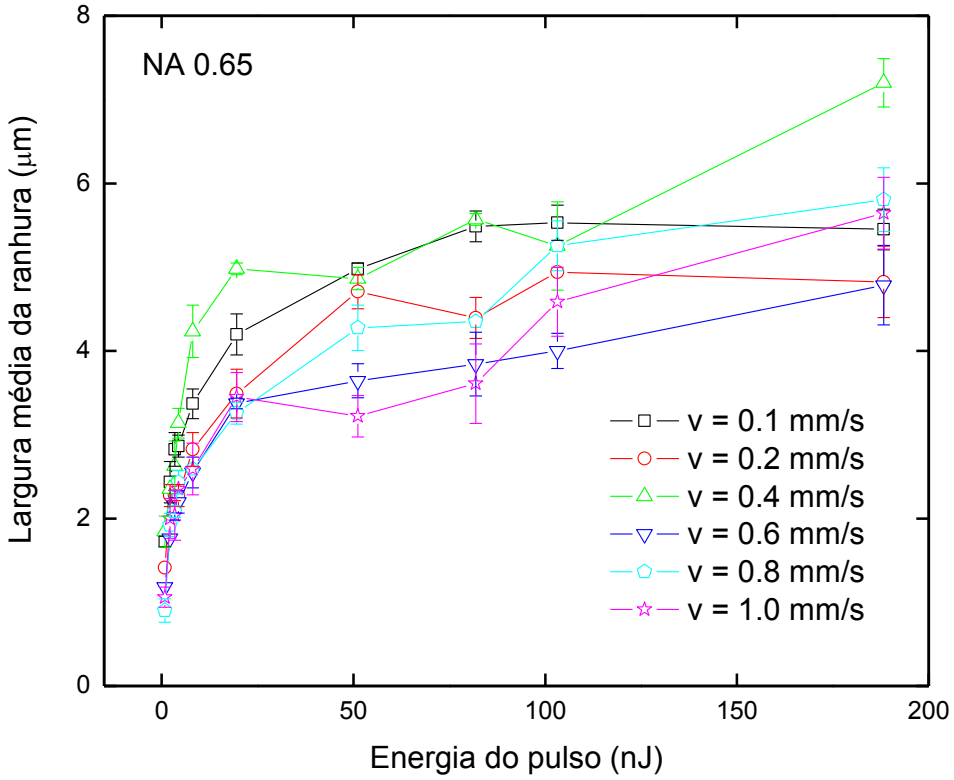

Figura 5.3 – Largura média das micro-ranhuras em função da energia do pulso para as seis velocidades estudadas, para NA = 0.65.

A profundidade das micro-ranhuras produzidas por ablação foi determinada através de microscopia de força atômica. Na Fig. 5.4 apresentamos uma micrografia de força atômica para ranhuras obtidas na amostra de PODR1, com NA = 0.65 e v = 1,0 mm/s. Novamente, cada linha nesta imagem refere-se a uma distinta energia de pulso e como pode ser observado, a profundidade de ablação diminui com a com a energia de pulso.

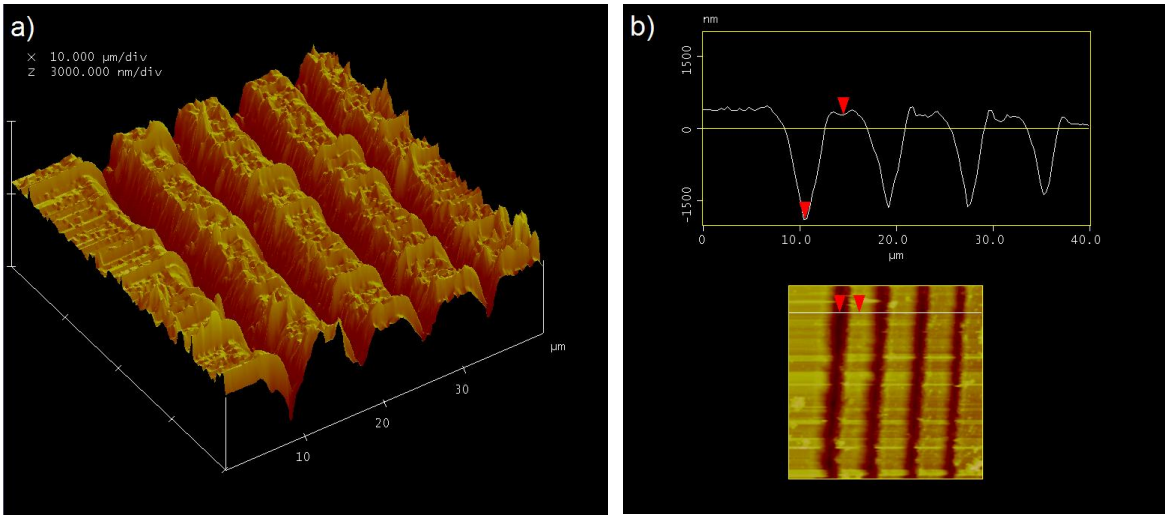

Figura 5.4 – Imagem da superfície microestruturada da amostra de PODR1 (a) e perfil da profundidade das microestruturas (b), obtidas por microscopia de força atômica.

A partir das imagens de microscopia de força atômica, similares a Fig. 5.4, obtidas para diferentes velocidades de translação, determinamos a profundidade das micro-ranhuras em função da energia do pulso para três velocidades de translação. Na Fig. 5.5 apresentamos os resultados obtidos para v = 1,0 mm/s, onde podemos observar um comportamento bastante similar ao da Fig. 5.3. O gráfico da Fig. 5.5 possui uma dependência logarítmica e seu comportamento está em concordância com a teoria. Isso é corroborado pelo ajuste teórico usando a Eq. 2.22, representado pela linha vermelha do gráfico.

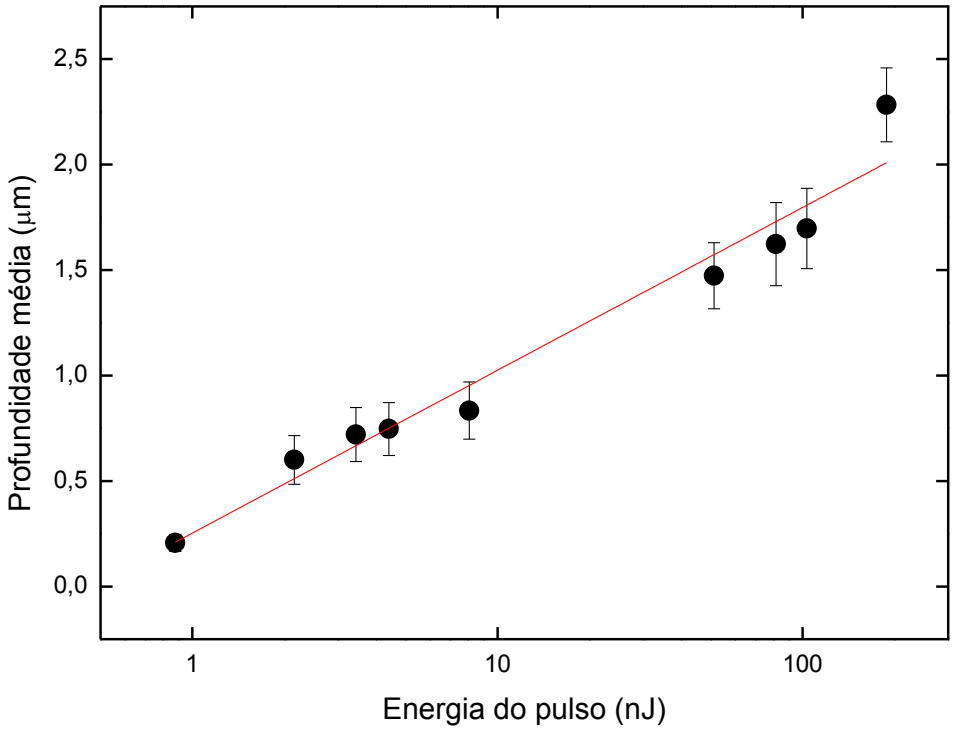

Figura 5.5 – Profundidade média das micro-ranhuras produzidas com uma objetiva de NA = 0.65 em função da energia do pulso para uma velocidade de varredura de 1,0 mm/s (círculos pretos) e o ajuste teórico representado pela linha sólida.

Após cuidadosa análise dos resultados obtidos, selecionamos a energia de 24,5 nJ para produzir as microestruturações. Pela Fig. 5.5, esta energia se encontra no final de um regime de alta eficiência de ablação, ou seja, é um mínimo de energia necessário para se produzir uma máxima ablação. A tabela 5.1 apresenta os parâmetros selecionados para microestruturação das superfícies dos filmes de PODR1.

Tabela 5.1 – Parâmetros selecionados para ablação com laser de picossegundos

Abertura numérica	**N.A. 0.65**
Energia de pulso	24.5 nJ
Velocidade de translação	1.0 mm/s

Usando os parâmetros mostrados na Tabela 5.1, produzimos microestruturações com periodicidades entre 5,0 e 40,0 µm.

A Fig. 5.6 mostra imagens de microscopia óptica de transmissão de superfícies microestruturadas com períodos de 10,0 e 40,0 µm. A morfologia das amostras estruturadas são basicamente definidas pelo espaçamento entre duas ranhuras e pela largura das mesmas. Esse padrão se repete por toda a superfície microestruturada, por essa razão chamamos de período. Através da Fig. 5.6 observa-se claramente uma estrutura formada por pilares de seção quadrada dispostos lado a lado.

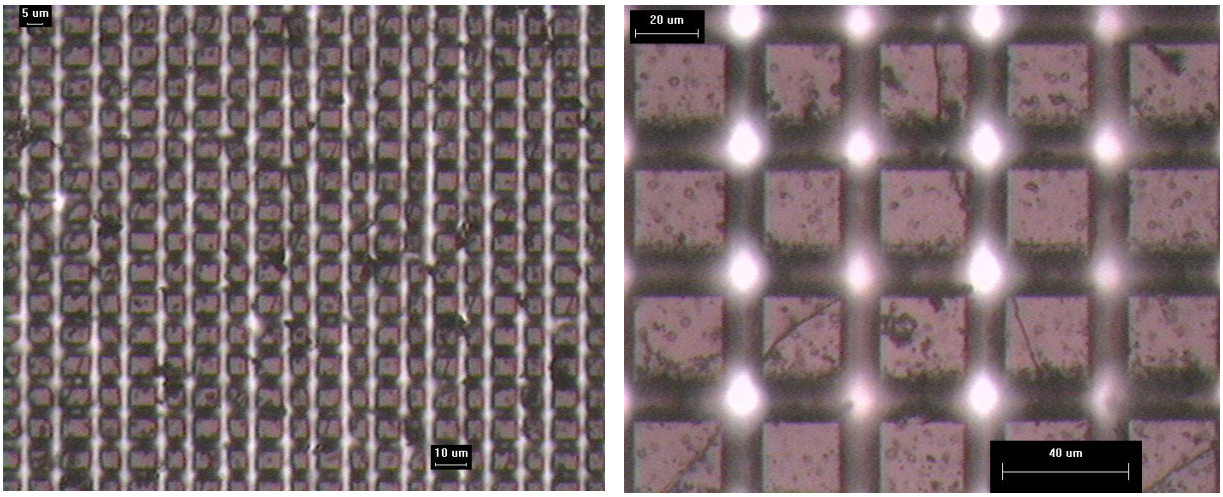

Figura 5.6 – Imagens das microestruturas de períodos 10,0 e 40,0 µm obtidas por microscopia óptica de transmissão.

Os detalhes da microestruturação feita com período 10 µm podem ser observados na Fig. 5.7, que mostra a imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura. Podemos notar claramente que não há traços de material fundido na estrutura, mas apenas alguns detritos devido ao processo de ablação. Este processo de microestruturação nos possibilitou produzir estruturações com diferentes razões entre a área da seção reta dos pilares e a área total da microestrutura. Esta razão é um fator importante para o estudo da molhabilidade das superfícies microestruturadas. Nesse contexto, através de análises de microscopia de força atômica, determinamos a rugosidade média (RA) da superfície antes da microestruturação (RA = 68 nm) e após a microestruturação (RA = 440 nm) para uma microestrutura com período $\Lambda = 5$ µm.

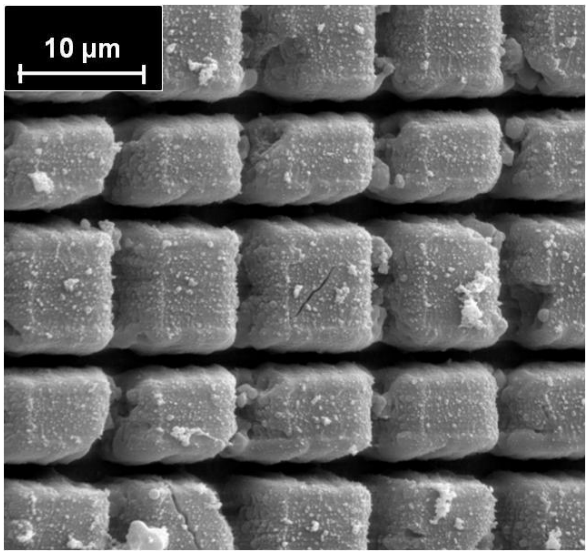

Figura 5.7 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do filme PODR1 microestruturado com periodicidade 10 µm.

Após a microestruturação das superfícies, as amostras passam por um processo de silanização, como descrito na seção 3.5, para aumentar sua hidrofobicidade natural. Em seguida, são realizados testes de molhamento, pela medida do ângulo de contato estático com água, onde usamos gotas de 3 µL. O ângulo de contato apresentado é a média de 30 medidas por ponto (seção 3.6). As medidas de ângulo de contato foram realizadas a temperatura ambiente (22°C) e a umidade relativa durante as medidas variou entre 40 e 50%. A Fig. 5.8 apresenta imagens da gota de água sobre as superfícies não microestruturada (a) e microestruturada com período de 15 µm (b), onde os ângulos de contato medidos sobre essas superfícies foram 108° e 156°, respectivamente. As microestruturas com períodos de 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 µm se tornaram superhidrofóbicas após a microestruturação, com ângulos de contato médio de157°.

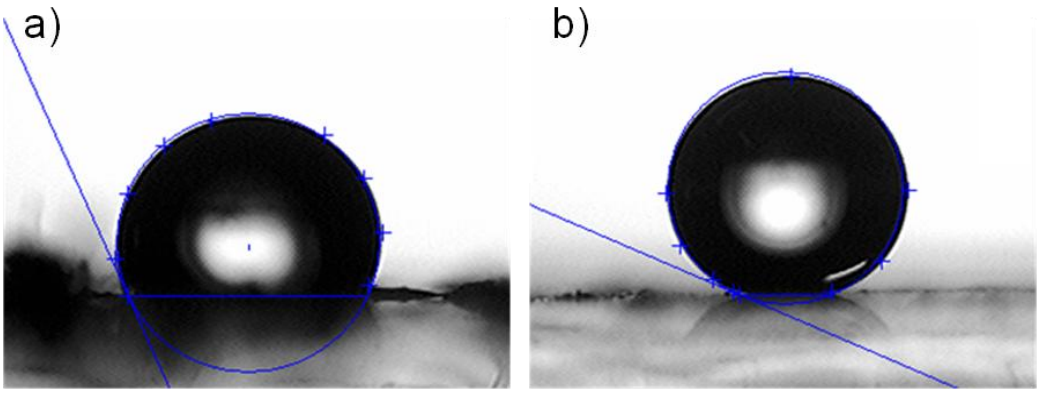

Figura 5.8 – Imagens da gota de água sobre as superfícies não microestruturada (a) e microestruturada com período de 15 µm (b) com ângulos de contato de 108° e 156° respectivamente.

Para determinar o limiar de superhidrofobicidade das superfícies microestruturadas, produzimos microestruturações com períodos de 80, 150, 250, 500, 750 e 1500 µm. Dessa forma, determinamos os ângulos de contato com água para essas microestruturas, os quais foram analisados em função da razão entre as áreas da superfície de contato pela superfície projetada, de acordo com a teoria de Cassie-Baxter (ver seção 2.4.3). A Fig. 5.9a apresenta as imagens das gotas de água sobre as superfícies microestruturadas.

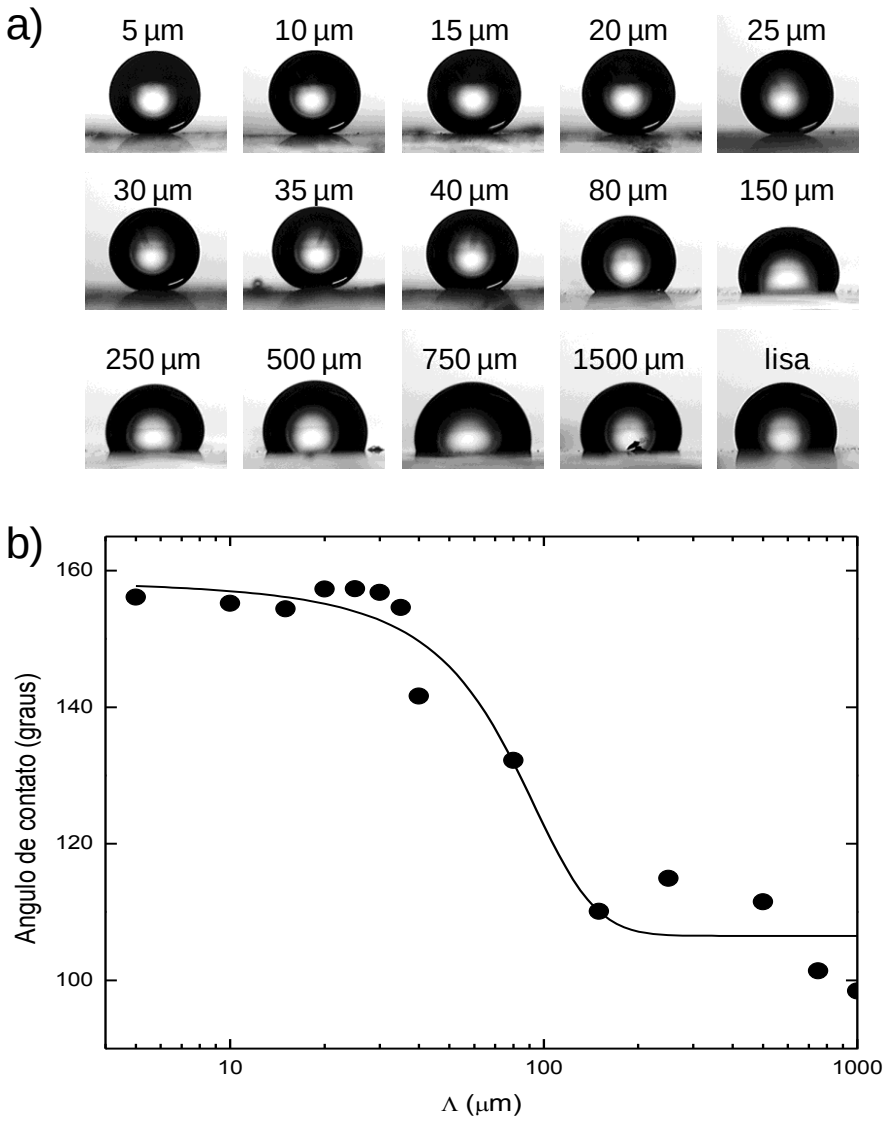

Figura 5.9 – Imagens das gotas de água sobre as superfícies microestruturadas (a) e ângulo de contato com água em função do período das microestruturas (b).

Através da Fig. 5.9b, podemos observar que o ângulo de contato com água é estável em aproximadamente 160° para as microestruturas com períodos de até 35 µm. A partir de Λ = 40 µm, o ângulo começa a diminuir com o aumento da periodicidade das microestruturações.

Para comparar o ângulo de contato obtido para diferentes morfologias, seguindo o modelo de Cassie-Baxter, foi necessário calcular a razão da área de contato sólido/liquido pela área total projetada. Isso foi feito considerando um período de unidade repetitiva como mostrado na Fig. 5.10a, onde a área hachurada representa a área de contato sólido/liquido e a linha tracejada representa o perímetro da área projetada. Através da Fig.5.10b podemos calcular a área da protuberância (superfície sólido/líquido), a qual fica em contato com o líquido $S_s = a^2$. E a área da superfície projetada pode ser calculada como $S_p = (a+b)^2$. Dessa forma o parâmetro $f = S_s / S_p$ foi calculado para as várias morfologias produzidas

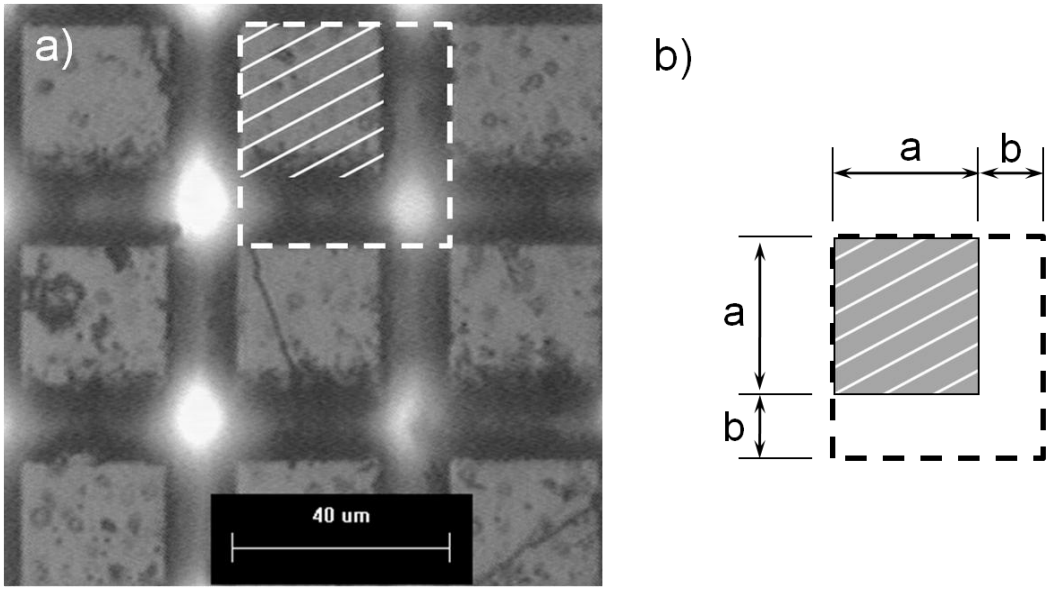

Figura 5.10 – (a) Imagem de microestrutura com destaque no período de unidade repetitiva e (b) área hachurada (contato sólido-líquido) dentro da área projetada.

Com esta análise foi possível produzir um gráfico do ângulo de contato (círculos pretos) em função do parâmetro $f = S_s / S_p$, apresentado na Fig. 5.11. O ângulo de contato em *f* = 1 (108° ± 3°) corresponde ao valor para a superfície não estruturada (lisa silanizada). Como pode ser visto na Fig. 5.11, fomos capazes de aumentar o ângulo de contato de 49° em relação à superfície não estruturada para *f* = 0.135, que corresponde a microestruturação com periodicidade de 20 µm. É evidente também que o ângulo de contato diminui com o aumento do parâmetro *f*. Dessa forma, quanto menor o valor de *f*, maior o ângulo de contato medido.

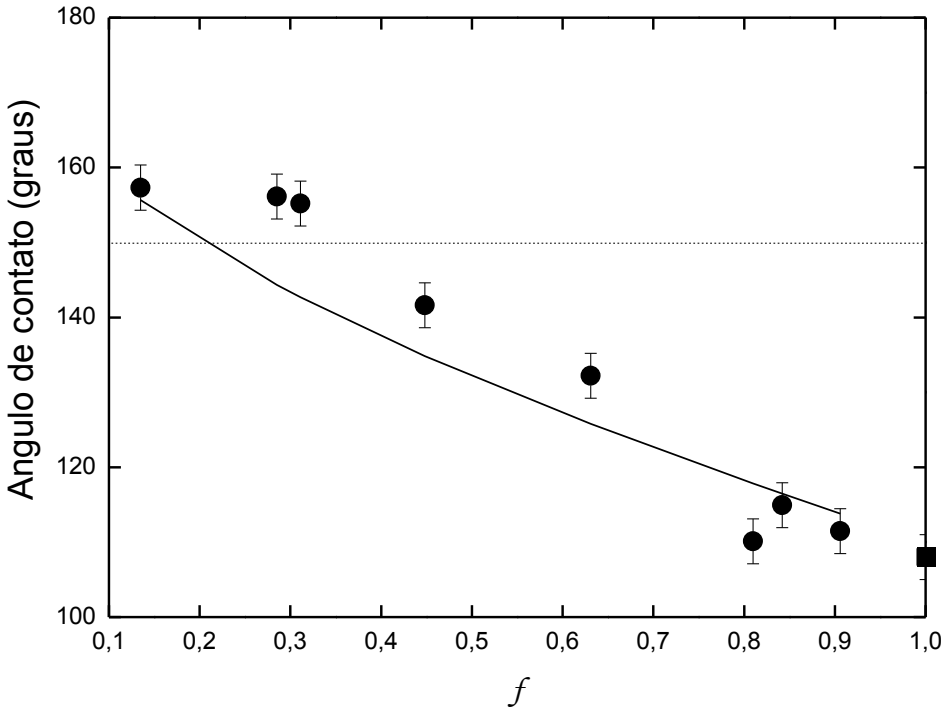

Figura 5.11 – Gráfico do ângulo de contato estático com água (●) em função do parâmetro *f* das microestruturas. (■) representa o ângulo de contato da superfície lisa silanizada. A linha sólida representa os valores calculados usando o modelo de Cassie-Baxter e a linha pontilhada marca o limiar de superhidrofobicidade.

A linha sólida na Fig. 5.11 representa o ângulo de contato obtido através do modelo de Cassie-Baxter, com os valores de *f* calculados de acordo com as microestruturas produzidas e usando θ = 108° para a superfície não estruturada. A linha pontilhada representa o limiar de superhidrofobicidade.

Como podem ser observados, nossos resultados são consistentes com o modelo de Cassie-Baxter. A menor área de contato entre a gota e a superfície dos pilares resulta em um menor valor de *f*, aumentando o ângulo de contato, em concordância com a Eq. 2.42. Nesta situação, a gota não molha a superfície, podendo inclusive rolar sobre ela.

Pela adição e subtração de água a uma gota depositada sobre uma superfície, foi possível medir os ângulos de contato avançando (157°) e recuando (153°), como mostrado na Fig. 5.12 para uma microestrutura com Λ = 5 µm. A diferença entre os ângulos de contato avançando e recuando é a histerese do ângulo de contato. Essa pequena histerese é um fator muito importante para a engenharia de superfícies superhidrofóbicas.

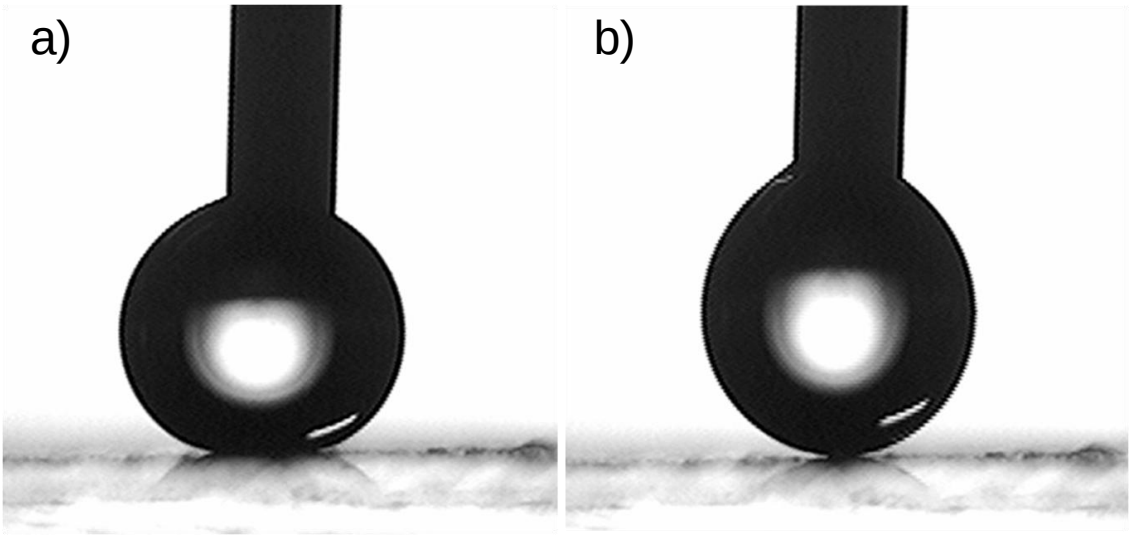

Figura 5.12 – Ângulo de contato avançando 157° (a) e ângulo de contato recuando 153°(b) para uma gota depositada sobre uma microestrutura com período de 5 µm.

Para efeito de comparação, aplicamos também o modelo de Wenzel (ver seção 2.4.2) para as superfícies microestruturadas. Considerando o maior valor de *r* (*r* = 1,88), obtemos um ângulo de molhamento de 130°. Este valor é muito menor do que os valores observados experimentalmente, indicando que esse modelo não pode ser aplicado para interpretar nossos resultados.

O método de microestruturação de superfícies apresentado neste capítulo nos permite criar distintas morfologias com valores de *f* predeterminados. Através desse controle sobre as morfologias produzidas, somos capazes de controlar as propriedades de molhamento, até mesmo alcançar o limiar de superhidrofobicidade. Portanto, essa técnica é uma interessante opção para o controle das propriedades de molhamento de superfícies poliméricas, viabilizando seu uso para o controle de fluxos em dispositivos de microfluídica.

6 RESULTADOS DA ABLAÇÃO COM LASER DE FEMTOSSEGUNDOS

Na tentativa de produzir microestruturas com maior precisão do que as produzidas com laser de picossegundo (absorção linear), partimos para a microestruturação com laser de femtossegundos no regime de absorção de dois fótons. Para isso, usamos um oscilador laser de Ti:Safira que opera em 780 nm e produz pulsos de 60 fs, a uma taxa de repetição de 86 MHz. Na seção 2.3.3, mencionamos que para haver absorção de dois fótons é necessária a focalização do laser, de forma que somente no volume focal haja intensidade suficiente para promover a transição por absorção de dois fótons. Por se tratar de um processo de absorção não linear, ele permite a produção de estruturas com altíssima resolução espacial, abaixo do limite de difração. A Fig. 6.1 mostra a variação do diâmetro de um feixe gaussiano ao longo do eixo z, próxima ao foco de uma objetiva de NA 0.65, representada pelas curvas em preto, e também de um feixe gaussiano focalizado por uma objetiva de NA 0.85, representada pelas curvas em cinza.

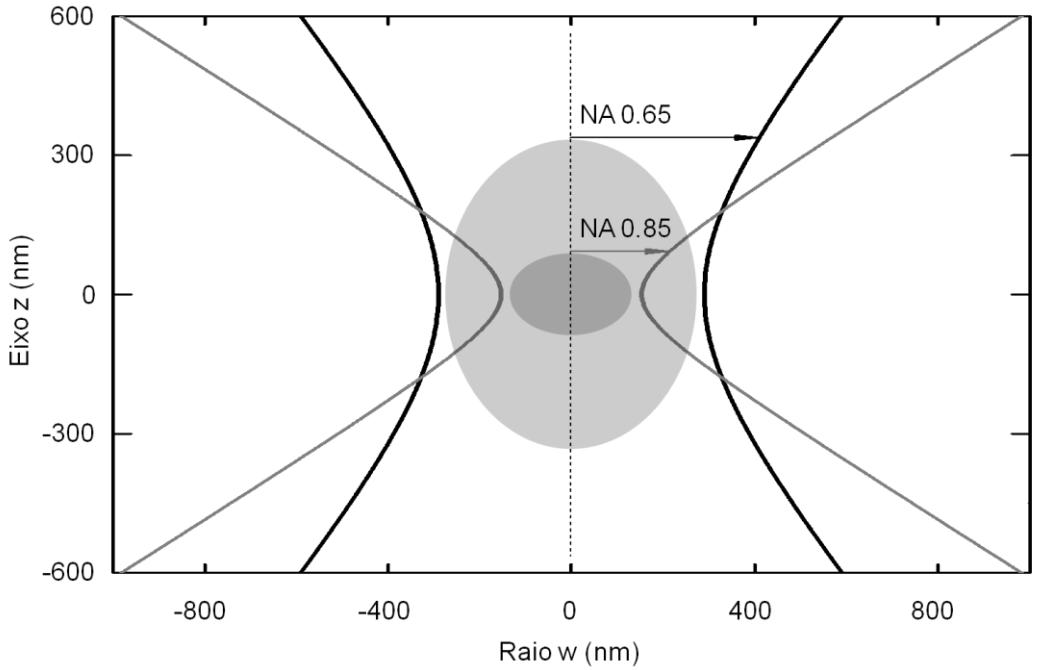

Figura 6.1 – Diâmetro de um feixe gaussiano focalizado através de uma objetiva de NA 0.65 (curva preta) e um feixe gaussiano focalizado por uma objetiva de NA 0.85 (curva cinza).

As curvas da Fig. 6.1 representam o diâmetro de um feixe gaussiano $w(z)$, onde o valor radial da intensidade diminui por um fator de $1/e^2$ do valor onde o raio é mínimo. As curvas foram obtidas matematicamente usando a expressão [92]

$$w^2(z) = w_0^2\{1+(z/z_0)^2\} \tag{6.1}$$

onde w_0 é o valor de $w(z)$ em $z=0$, ou seja, no foco da objetiva. O valor de z onde w_0 aumenta por um fator de $\sqrt{2}$ é chamado de z_0, que também pode ser obtido pela expressão

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2 n}{\lambda} \tag{6.2}$$

onde *n* é o índice de refração e λ é o comprimento de onda [92]. Na Fig.6.1, z_0 está indicado pelo início da seta apontada para a curva representativa do diâmetro do feixe. Ainda na Fig. 6.1, podemos observar o volume focal das objetivas, os quais estão representados pelas regiões sombreadas, onde a região mais clara se refere ao volume focal da objetiva de NA 0.65, e a região mais escura se refere à NA 0.85. É importante salientar que a intensidade máxima se situa em $z=0$ e em $w(z)=0$ (raio mínimo). Essas análises gráficas nos permitiram estimar o valor da largura e profundidade das ranhuras a serem produzidas nos filmes.

Para a microestruturação com laser de femtossegundo, optamos por uma objetiva de NA 0.65, a mesma usada com laser de picossegundo. Objetivas de maiores aberturas numéricas possuem volume focal menor, contudo, devido a imperfeições do filme, o foco sai facilmente da superfície da amostra durante a microestruturação. As microestruturas foram feitas como descrito na seção 3.4, e os parâmetros selecionados são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Parâmetros selecionados para ablação com laser de femtossegundo

Abertura numérica	**N.A. 0.65**
Energia de pulso	0.05 - 0.10 nJ
Velocidade de translação	1.0 mm/s

Com os parâmetros apresentados na Tabela 6.1, produzimos microestruturações com periodicidades entre 1,0 µm e 50,0 µm. Na Fig. 6.2 apresentamos a imagem de microscopia óptica de transmissão para uma microestruturação com periodicidade de 1,0 µm.

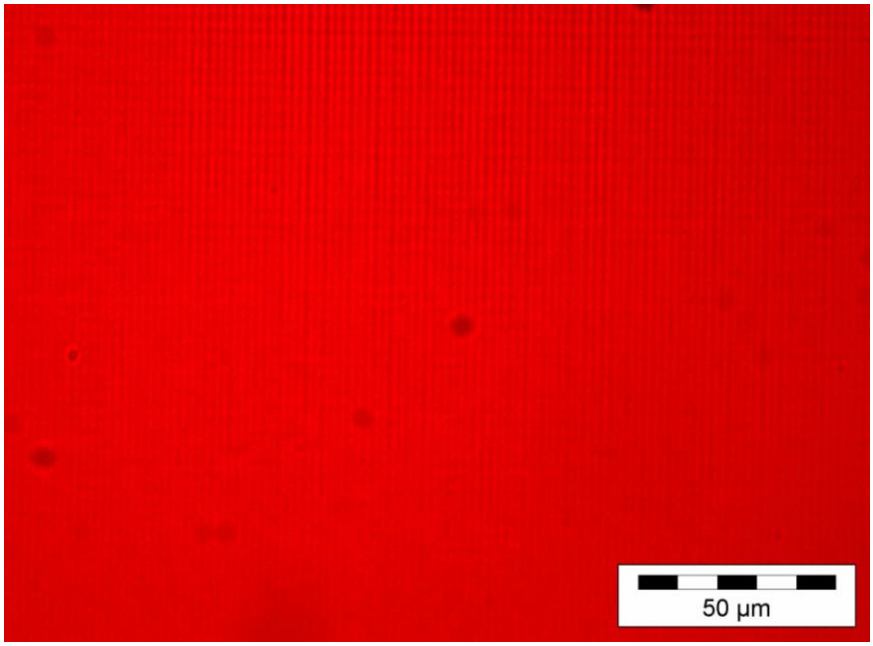

Figura 6.2 – Visão geral de uma microestrutura de período de 1,0 µm obtida por microscopia óptica de transmissão.

A imagem da Fig. 6.2 mostra uma visão geral da menor microestruturação produzida (1,0 µm). A morfologia das amostras estruturadas com laser de femtossegundo pode ser comparada com a morfologia das microestruturas produzidas com laser de picossegundo. Na Fig. 6.3 apresentamos imagens de microscopia óptica de transmissão de algumas das microestruturas produzidas, onde pode ser observada a semelhança das microestruturas produzidas aqui com as produzidas no regime de picossegundo. O período das microestruturas apresentadas na Fig. 6.3 são 2,0 µm, 5,0 µm, 10,0 µm, 20,0 µm, 30,0 µm e 50,0 µm.

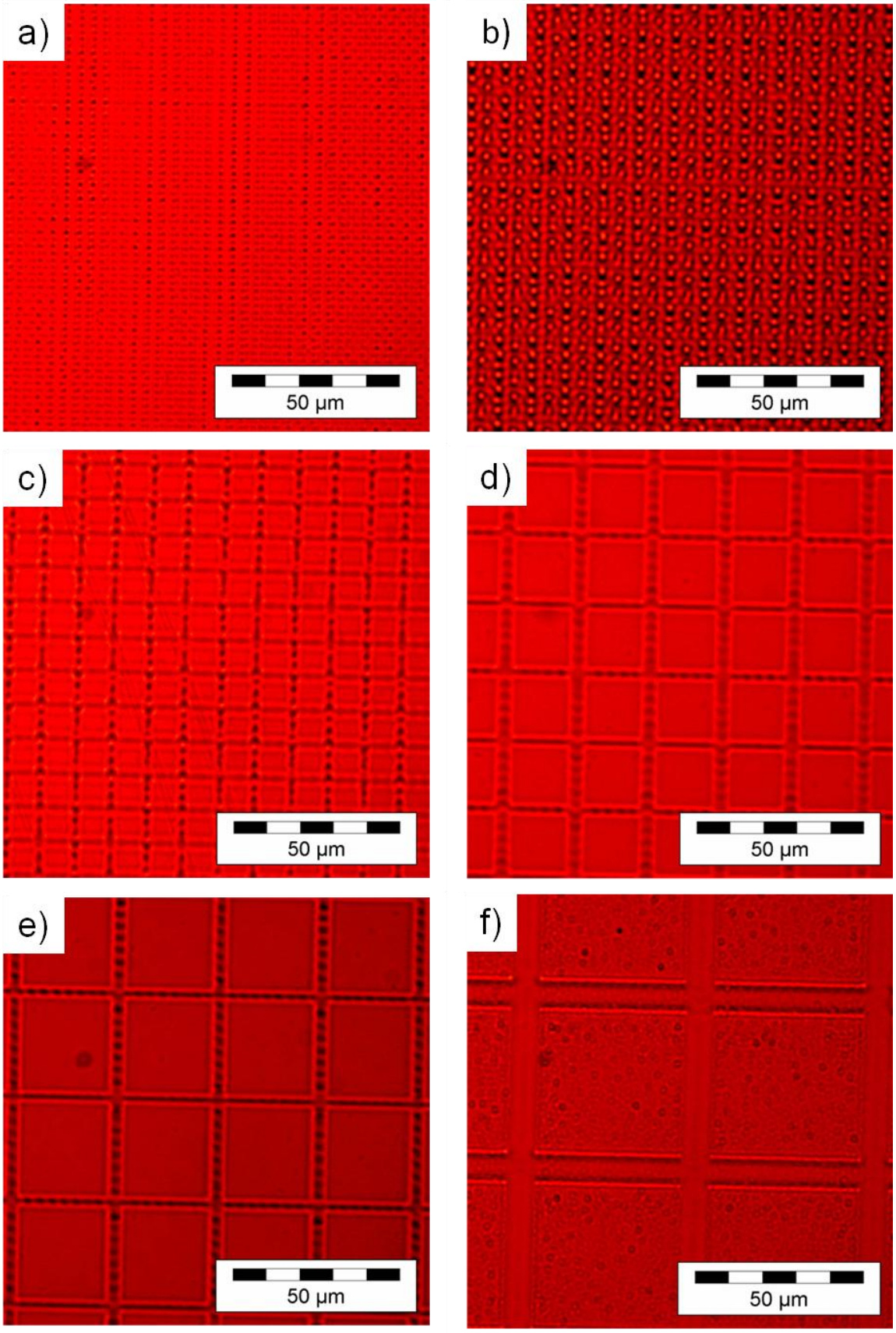

Figura 6.3 – Visão geral das microestruturas de períodos a) 2,0 µm, b) 5,0 µm, c) 10,0 µm, d) 20,0 µm, e) 30,0 µm e f) 50,0 µm, obtidas por microscopia óptica de transmissão.

Através de imagens de microscopia de força atômica, foi possível analisar a profundidade das micro-ranhuras produzidas por ablação com laser de femtossegundo. Essas análises revelaram a precisão do processo de ablação por dois fótons, que nos permite produzir microestruturas com Λ = 1,0 µm. No entanto, as microestruturas apresentam uma pequena profundidade de ablação. Na Fig. 6.4 apresentamos as imagens tridimensionais de força atômica das superfícies do filme de PODR1 microestruturadas com Λ = 1,0 µm, 2,0 µm, 3,0 µm, 4,0 µm, 5,0 µm e 10,0 µm. Podemos observar que a profundidade de ablação nessas estruturas possui poucas dezenas de nanômetros. Essas profundidades são menores do que a profundidade alcançada no processo de microestruturação via SRG (~ 200 nm).

Um fato curioso, que pode ser observado nas micrografias de força atômica das microestruturas com Λ = 5,0 µm e 10,0 µm, são picos formados dentro da ranhura. Esses picos possuem certa periodicidade e altura maior do que o valor da profundidade das ranhuras produzidas, chegando mesmo em valores próximos de 200 nm. Essas estruturas cônicas são reportadas na literatura para superfícies de silício [93, 94]. Quando o laser tem energia suficiente para fundir a superfície, o pulso incidente interfere com a luz espalhada dos defeitos na superfície, resultando numa fusão heterogênea em profundidade, com a formação de ondas capilares, as quais resolidificam formando os picos [94]. Acreditamos que os picos formados dentro das ranhuras da microestrutura de Λ = 10,0 µm na Fig. 6.4 possam ser causados pelo mesmo processo [94].

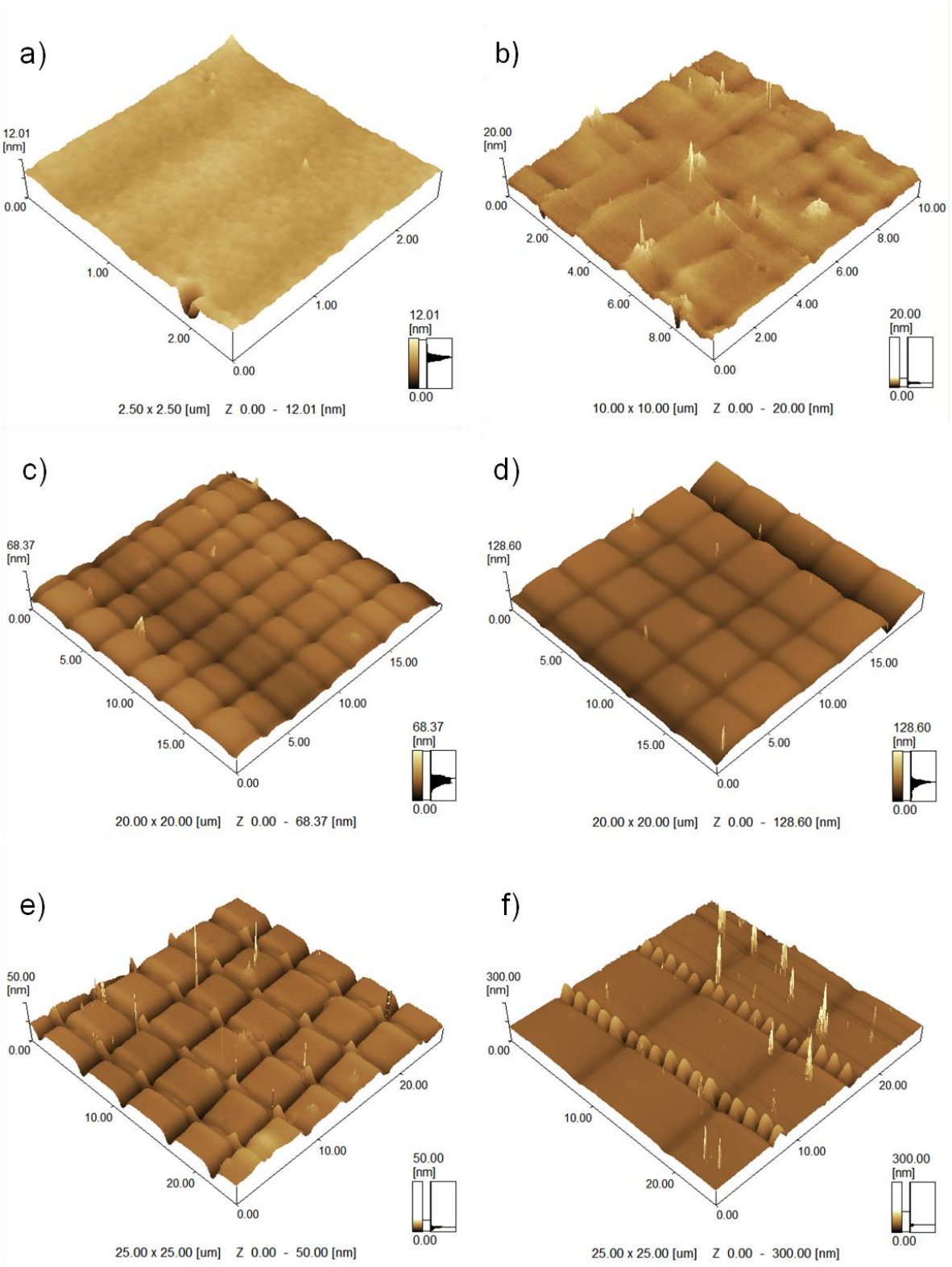

Figura 6.4 – Imagens tridimensionais de força atômica das superfícies do filme de PODR1 microestruturadas com a) Λ = 1,0 µm, b) 2,0 µm, c) 3,0 µm, d) 4,0 µm, e) 5,0 µm, f) 10,0 µm.

Após a microestruturação, as amostras passaram por um processo de silanização como descrito na seção 3.5, com exceção ao agente siloxano usado,

que neste caso em específico foi o Tricloro(1*H*,1*H*,2*H*,2*H* – Perfluorooctil)Silano adquirido da *SIGMA-ALDRICH*.

Dando seqüência, realizamos os testes de molhamento pela medida do ângulo de contato com água (seção 3.6). As medidas foram realizadas seguindo o padrão adotado nas medidas anteriores.

Apresentamos nas Figs. 6.5a e 6.5b imagens da gota de água sobre as superfícies não microestruturada e microestruturada com Λ = 30,0 µm respectivamente. Os ângulos de contato medidos sobre essas superfícies foram, em média, 155° para ambas superfícies.

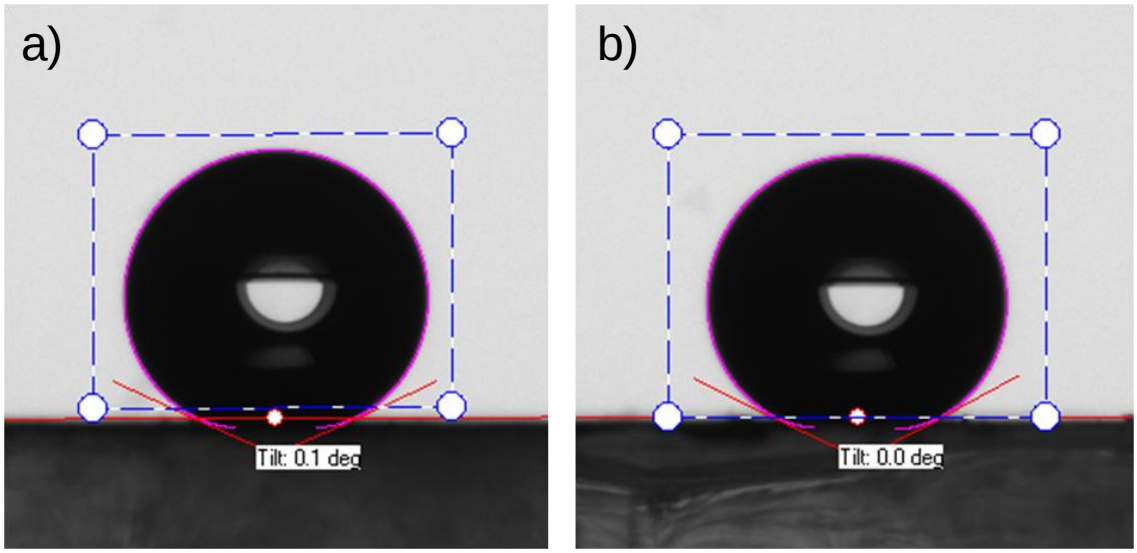

Figura 6.5 – Imagens da gota de água sobre as superfícies não microestruturada (a) e microestruturada (b) com ângulos de contato de 155° para ambas.

As medidas de molhamento foram realizadas para todas as microestruturas. Estranhamente, os ângulos de contato não mudaram com a morfologia das microestruturas, inclusive para a superfície não microestruturada. A Fig. 6.6 apresenta um gráfico do ângulo de contato estático com água para as microestruturas produzidas, e também para a superfície lisa (representado no gráfico pelo ponto quadrado).

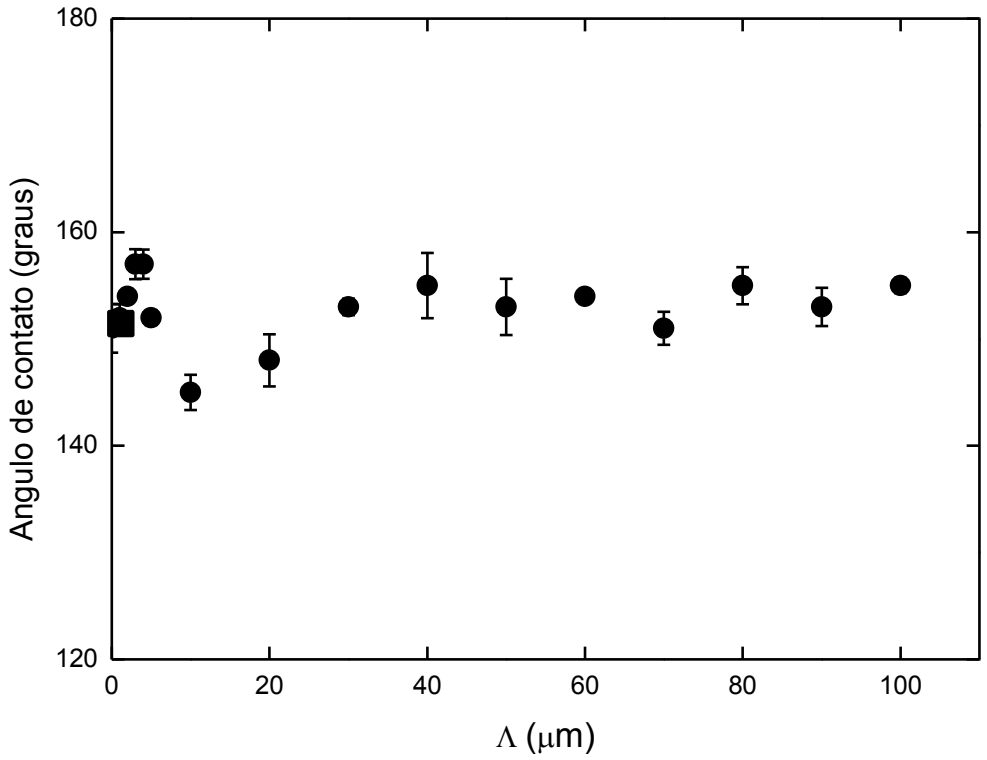

Figura 6.6 – Ângulo de contato estático com água sobre os filmes de PODR1 microestruturados como uma função da periodicidade. O símbolo (■) representa o ângulo de contato para a superfície lisa.

Como pode ser observado através da Fig. 6.6, o ângulo de contato praticamente não variou. Esses resultados mostram que todas as superfícies se tornaram superhidrofóbicas, caso este que não era de se esperar. Com isso, fizemos novas analises microscópicas na superfície dessas microestruturas, como as apresentadas na Fig. 6.3, e observamos trincas em toda a extensão da superfície. Essas trincas são muito mais profundas do que a microestruturação, tornando-as quase imperceptíveis. A Fig. 6.7 apresenta a mesma seqüência de imagens da Fig. 6.3, obtida por microscopia óptica de transmissão.

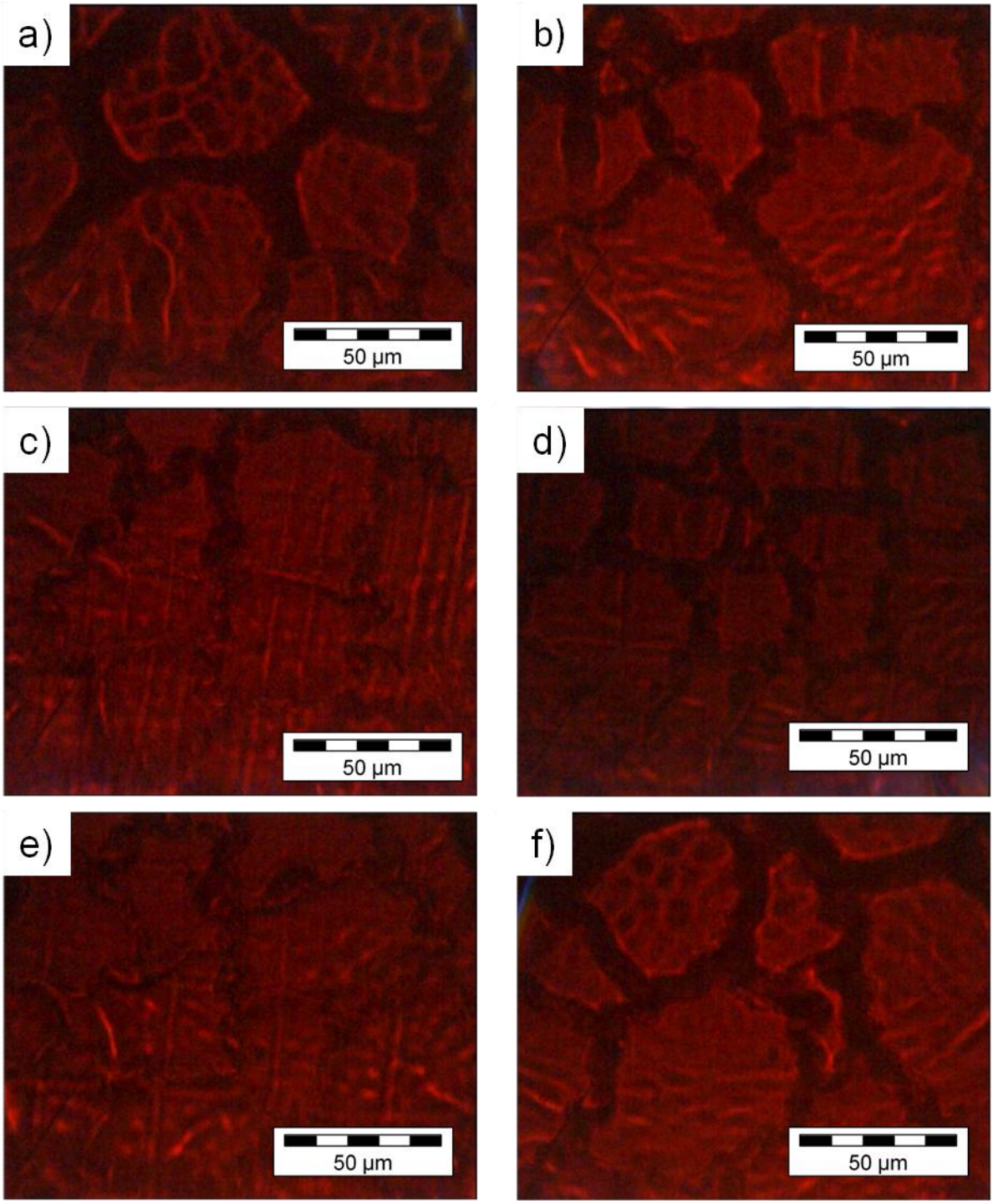

Figura 6.7 – Visão geral das microtrincas na superfície das amostras estruturadas com períodos a) 2,0 µm, b) 5,0 µm, c) 10,0 µm, d) 20,0 µm, e) 30,0 µm e f) 50,0 µm, obtidas por microscopia óptica de transmissão.

Acreditamos que essas microtrincas possam ter sido causadas por ataque químico devido ao processo de silanização das amostras usando o novo composto. Essa hipótese não pôde ser comprovada até o presente momento, devido a falta do

agente siloxano *(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichlorosilane*. Dessa forma, não foi possível estudar os efeitos da hidrofobicidade em função das morfologias produzidas na superfície do PODR1 usando laser de femtossegundo. No entanto, podemos inferir sobre o método de estruturação de superfícies apresentado neste capítulo. De maneira geral, ele permite criar estruturas com alta resolução espacial devido ao confinamento espacial da excitação proporcionado pelo processo de absorção de dois fótons, que ocorre apenas no volume focal, onde se tem maior intensidade. Também podemos inferir que devido à pequena profundidade de ablação característica do processo, este método de microestruturação não seria eficaz na produção de superfícies superhidrofóbicas, a menos que sejam feitas varias varreduras para aprofundar as ranhuras produzidas, o que tornaria a metodologia inviável para aplicações reais.

A principal característica do método de microestruturação de superfície apresentado neste capítulo é a precisão de ablação, o que o torna viável tanto para aplicações onde se requer alta resolução espacial, quanto para a produção de estruturação dentro do volume de materiais.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese de doutorado estudamos a viabilidade do emprego de laseres para a microestruturação superficial de filmes de um azopolímero, com o objetivo de aumentar e controlar o ângulo de molhamento da água.

Inicialmente, observamos que através do mecanismo de transporte de massa induzido por luz (SRG), é possível produzir microestruturas com distintas morfologias. As microestruturas produzidas com esse método apresentaram distintas características hidrofóbicas, dependendo de sua morfologia específica. Os resultados de medidas de molhamento (ângulo de contato) das microestruturas produzidas mostraram excelente concordância com o modelo de Cassie-Baxter. Essa técnica de microestruturação apresenta algumas vantagens sobre outros métodos de estruturação que empregam laseres de alta intensidade: primeiramente, usa-se laseres com intensidades moderadas, sem a necessidade de focalização nem de translação da amostra; além disso, o método descrito aqui permite a estruturação de grandes áreas de uma só vez. Desta forma, o transporte de massa em larga escala mostrou-se uma interessante opção para a fabricação de dispositivos com propriedades de molhamento controlável. Contudo, embora tenhamos obtido um aumento de aproximadamente 10° no ângulo de contato com este método de estruturação, não foi possível obter superfícies superhidrofóbicas, devido a pequena profundidade do padrão superficial produzida (~ 200 nm).

Numa segunda etapa do projeto, desenvolvemos um sistema de microestruturação por ablação a laser do material. Este aparato foi implementado de forma que possa ser transportado com relativa facilidade e, portanto, usado em diferentes sistemas laser. Com esse sistema, estudamos a microestruturação superficial no polímero azoaromático PODR1, usando laseres com pulsos de pico e femtossegundo.

O método de microestruturação de superfícies por ablação usando laser de picossegundo (regime ressonante), permitiu produzir morfologias (pilares de seção reta quadrada) com distintas características. Através desse controle das morfologias produzidas, pudemos controlar as propriedades de molhamento, até mesmo

alcançando o limiar de superhidrofobicidade (ângulos de contato maiores do que 150°). Dessa forma, essa técnica se mostrou uma interessante opção para o controle das propriedades de molhamento de superfícies poliméricas, viabilizando seu uso para o controle de fluxos em dispositivos de microfluídica, por exemplo.

O sistema de microestruturação por ablação com laser de femtossegundo nos permitiu criar estruturas superficiais com alta resolução, possibilitando o uso do mesmo em aplicações onde se requer alta precisão, ou mesmo para a estruturação dentro do volume de materiais. Isso se deve ao confinamento espacial da excitação proporcionado pelo processo de absorção de dois fótons, que ocorre apenas no volume focal, onde se tem maior intensidade.

Para trabalhos futuros, pretendemos utilizar o sistema de microestruturação a laser, implementado neste trabalho, na produção de microcanais com aplicação em microfluídica. Este tipo de sistema será ainda utilizado para fabricar guias de ondas em materiais poliméricos para aplicação em circuitos ópticos, ou na produção de matrizes para estampagem.

Referências [1]

1 MAIMAN, T. H. Stimulated optical emission in ruby. *Journal of the Optical Society of America*, v.50, n.11, p.1134-1134, 1960.

2 MOISON, J. M. et al. Cw laser processing of semiconductor surfaces. *Journal of Applied Physics*, v.59, n.7, p.2444-2446, 1986.

3 MAJUMDAR, P., CHEN, Z. H., and KIM, M. J. Evaporative material removal process with a continuous-wave laser. *Computers & Structures*, v.57, n.4, p.663-671, 1995.

4 DAVIS, K. M. et al. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. *Optics Letters*, v.21, n.21, p.1729-1731, 1996.

5 GLEZER, E. N.; MAZUR, E. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials. *Applied Physics Letters*, v.71, n.7, p.882-884, 1997.

6 MENDONCA, C. R. et al. Femtosecond laser micromachining in the conjugated polymer meh-ppv. *Applied Surface Science*, v.254, n.4, p.1135-1139, 2007.

7 BALDACCHINI, T. et al. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. *Langmuir*, v.22, n.11, p.4917-4919, 2006.

8 BLOSSEY, R. Self-cleaning surfaces - virtual realities. *Nature Materials*, v.2, n.5, p.301-306, 2003.

9 NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*, v.79, n.6, p.667-677, 1997.

10 TUTEJA, A. et al. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, v.318, n.5856, p.1618-1622, 2007.

11 LI, B. J. et al. Fabrication of titanium-based microstructured surfaces and study on their superhydrophobic stability. *Journal of Materials Research*, v.23, n.9, p.2491-2499, 2008.

12 LI, Y. et al. Single femtosecond pulse holography using polymethyl methacrylate. *Optics Express*, v.10, n.21, p.1173-1178, 2002.

13 SCULLY, P. J., JONES, D., and JAROSZYNSKI, D. A. Femtosecond laser irradiation of polymethylmethacrylate for refractive index gratings. In: Conference on the Applied Optics and Optoelectronics (Photon02), Number of Conference, 2002, Cardiff, Wales. Iop Publishing Ltd.

14 SOWA, S. et al. Symmetric waveguides in poly(methyl methacrylate) fabricated by femtosecond laser pulses. *Optics Express*, v.14, n.1, p.291-297, 2006.

15 WOLFE, D. B. et al. Customization of poly(dimethylsiloxane) stamps by micromachining using a femtosecond-pulsed laser. *Advanced Materials*, v.15, n.1, p.62-+, 2003.

16 YAMASAKI, K. et al. Recording by microexplosion and two-photon reading of three-dimensional optical memory in polymethylmethacrylate films. *Applied Physics Letters*, v.76, n.8, p.1000-1002, 2000.

17 TAYALIA, P. et al. 3d cell-migration studies using two-photon engineered polymer scaffolds. *Advanced Materials*, v.20, n.23, p.4494-4498, 2008.

18 ZOUBIR, A. et al. Femtosecond laser fabrication of tubular waveguides in poly(methyl methacrylate). *Optics Letters*, v.29, n.16, p.1840-1842, 2004.

19 XIA, Y. N.; WHITESIDES, G. M. Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, v.28, p.153-184, 1998.

20 CONRADIE, E. H.; MOORE, D. F. Su-8 thick photoresist processing as a functional material for mems applications. In: 12th Micromechanics Europe Workshop (MME 01), Number of Conference, 2001, Cork, Ireland. Iop Publishing Ltd.

21 WONG, W. H.; PUN, E. Y. B. Polymeric waveguide wavelength filters using electron-beam direct writing. *Applied Physics Letters*, v.79, n.22, p.3576-3578, 2001.

22 SCHAFFER, C. B. et al. Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy. *Optics Letters*, v.26, n.2, p.93-95, 2001.

23 KOWALEVICZ, A. M. et al. Three-dimensional photonic devices fabricated in glass by use of a femtosecond laser oscillator. *Optics Letters*, v.30, n.9, p.1060-1062, 2005.

24 KUMAR, J. et al. Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Applied Physics Letters*, v.72, n.17, p.2096-2098, 1998.

25 VISWANATHAN, N. K. et al. Surface relief structures on azo polymer films. *Journal of Materials Chemistry*, v.9, n.9, p.1941-1955, 1999.

26 ROCHON, P., BATALLA, E., and NATANSOHN, A. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer-films. *Applied Physics Letters*, v.66, n.2, p.136-138, 1995.

27 OLIVEIRA JR., O. N. et al. Surface relief gratings on azobenzene-containing films. In: SEKKAT, Z.; KNOLL, W. *Photoreactive organic thin films*. San Diego: Academic Press, 2002. p.429.

28 RAU, H. *Photochemistry and photophysics*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1990. v.2.

29 SEKKAT, Z.; KNOLL, W. *Photoreactive organic thin films*. San Diego: Academic Press, 2002.

30 PRASAD, P. N.; WILLIANS, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. New York: Wiley-Interscience, 1991.

31 AGRAWAL, G. P.; BOYD, R. W. *Contemporary nonlinear optics*. New York: Academic Press, 1992.

32 DE BONI, L. *Não linearidades ópticas em azocompostos*. 2004. 150 f. Tese (Doutorado em Física Básica). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004

33 HARTLEY, G. S. 113 the cis-form of azobenzene and the velocity of the thermal cis -> trans-conversion of azobenzene and some derivatives. *Journal of the Chemical Society*, v., p.633-642, 1938.

34 ROCHON, P. et al. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers. *Applied Physics Letters*, v.60, n.1, p.4-5, 1992.

35 DHANABALAN, A. et al. Storage studies of langmuir-blodgett (lb) films of methacrylate copolymers derivatized with disperse red-13. *Macromolecules*, v.32, n.16, p.5277-5284, 1999.

36 MENDONÇA, C. R. et al. Optically induced birefringence and surface relief gratings in composite langmuir-blodgett (lb) films of poly 4 '- 2- (methacryloyloxy)ethyl ethylamino -2-chloro-4-nitroazobenzene (hpdr13) and cadmium stearate. *Macromolecules*, v.32, n.5, p.1493-1499, 1999.

37 NATANSOHN, A. et al. Azo polymers for reversible optical storage .1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene]. *Macromolecules*, v.25, n.8, p.2268-2273, 1992.

38 BOHM, N. et al. Optically induced dichroism and birefringence of disperse red 1 in hybrid polymers. *Macromolecules*, v.31, n.13, p.4265-4271, 1998.

39 MENDONÇA, C. R. et al. Optical storage in mixed langmuip-blodgett (lb) films of azopolymers and cadmium stearate. *Polymer*, v.42, n.15, p.6539-6544, 2001.

40 KIM, D. Y. et al. Laser-induced holographic surface-relief gratings on nonlinear-optical polymer-films. *Applied Physics Letters*, v.66, n.10, p.1166-1168, 1995.

41 ZUCOLOTTO, V. et al. Mechanisms of surface-relief gratings formation in layer-by-layer films from azodyes. *Polymer*, v.44, n.20, p.6129-6133, 2003.

42 ZUCOLOTTO, V. et al. Molecular engineering strategies to control photo-induced birefringence and surface-relief gratings on layer-by-layer films from an azopolymer. *Thin Solid Films*, v.453-54, p.110-113, 2004.

43 KIM, K. Y., KUMAR, J., and TRIPATHY, S. K. Optically induced holographic surface-relief gratings on azobenzene side-chain polymer-films. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v.210, p.263-PMSE, 1995.

44 BARRETT, C. J., NATANSOHN, A. L., and ROCHON, P. L. Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films. *Journal of Physical Chemistry*, v.100, n.21, p.8836-8842, 1996.

45 ASHKIN, A. et al. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. *Optics Letters*, v.11, n.5, p.288-290, 1986.

46 BIAN, S. et al. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. *Applied Physics Letters*, v.73, n.13, p.1817-1819, 1998.

47 BIAN, S. P. et al. Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films. *Journal of Applied Physics*, v.86, n.8, p.4498-4508, 1999.

48 VISWANATHAN, N. K. et al. Surface-initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo-polymer films. *Journal of Physical Chemistry B*, v.102, n.31, p.6064-6070, 1998.

49 STUART, B. C. et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Physical Review B*, v.53, n.4, p.1749-1761, 1996.

50 ORAEVSKY, A. A. et al. Plasma mediated ablation of biological tissues with nanosecond-to-femtosecond laser pulses: Relative role of linear and nonlinear absorption. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v.2, n.4, p.801-809, 1996.

51 STUART, B. C. et al. Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses. *Physical Review Letters*, v.74, n.12, p.2248-2251, 1995.

52 PRONKO, P. P. et al. Machining of submicron holes using a femtosecond laser at 800-nm. *Optics Communications*, v.114, n.1-2, p.106-110, 1995.

53 KAMLAGE, G. et al. Deep drilling of metals by femtosecond laser pulses. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v.77, n.2, p.307-310, 2003.

54 HAIGHT, R. et al. Mars: Femtosecond laser mask advanced repair system in manufacturing. In: 43rd International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN 99), Number of Conference, 1999, Marco Isl, Florida. Amer Inst Physics.

55 CHICHKOV, B. N. et al. Femtosecond laser ablation and nanostructuring. In: Conference on High-Power Laser Ablation IV, Number of Conference, 2002, Taos, Nm. Spie-Int Soc Optical Engineering.

56 HAIGHT, R. et al. High resolution material ablation and deposition with femtosecond lasers and applications to photomask repair. In: 34th Winter Colloquium on the Physics of Quantum Electronics, Number of Conference, 2004, Snowbird, UT. Taylor & Francis Ltd.

57 SIKORSKI, Y. et al. Optical waveguide amplifier in nd-doped glass written with near-ir femtosecond laser pulses. *Electronics Letters*, v.36, n.3, p.226-227, 2000.

58 STRELTSOV, A. M.; BORRELLI, N. F. Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses. *Optics Letters*, v.26, n.1, p.42-43, 2001.

59 MINOSHIMA, K. et al. Fabrication of coupled mode photonic devices in glass by nonlinear femtosecond laser materials processing. *Optics Express*, v.10, n.15, p.645-652, 2002.

60 FLOREA, C.; WINICK, K. A. Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses. *Journal of Lightwave Technology*, v.21, n.1, p.246-253, 2003.

61 TACCHEO, S. et al. Er : Yb-doped waveguide laser fabricated by femtosecond laser pulses. *Optics Letters*, v.29, n.22, p.2626-2628, 2004.

62 KAMATA, M. et al. Optical vibration sensor fabricated by femtosecond laser micromachining. *Applied Physics Letters*, v.87, n.5, 2005.

63 MARCINKEVICIUS, A. et al. Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica. *Optics Letters*, v.26, n.5, p.277-279, 2001.

64 CHENG, Y. et al. Control of the cross-sectional shape of a hollow microchannel embedded in photostructurable glass by use of a femtosecond laser. *Optics Letters*, v.28, n.1, p.55-57, 2003.

65 MASUDA, M. et al. 3-d microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v.76, n.5, p.857-860, 2003.

66 BELLOUARD, Y. et al. Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching. *Optics Express*, v.12, n.10, p.2120-2129, 2004.

67 KIM, T. N. et al. Femtosecond laser-drilled capillary integrated into a microfluidic device. *Applied Physics Letters*, v.86, n.20, 2005.

68 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics* New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.

69 SCHAFFER, C. B., BRODEUR, A., and MAZUR, E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses. *Measurement Science & Technology*, v.12, n.11, p.1784-1794, 2001.

70 KELDYSH, L. V. Ionization in field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics Jetp-Ussr*, v.20, n.5, p.1307-&, 1965.

71 CHICHKOV, B. N. et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v.63, n.2, p.109-115, 1996.

72 ANISIMOV, S. I. Vaporization of metal absorbing laser radiation. *Soviet Physics Jetp-Ussr*, v.27, n.1, p.182-&, 1968.

73 JANDELEIT, J. et al. Fundamental investigations of micromachining by nano- and picosecond laser radiation. In: 4th International Conference on Laser Ablation (COLA 97), Number of Conference, 1997, Monterey Bay, Ca. Elsevier Science Bv.

74 JIANG, L.; TSAI, H. L. Improved two-temperature model and its application in ultrashort laser heating of metal films. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme*, v.127, n.10, p.1167-1173, 2005.

75 QIU, T. Q.; TIEN, C. L. Short-pulse laser-heating on metals. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v.35, n.3, p.719-726, 1992.

76 A.M. PROKHOROV, V. I. K., I. URSU AND I.N. MIHAILESCU. *Laser heating of metals*: Bristol, 1990.

77 ANISIMOV, S. I., KAPELIOV.BL, and PERELMAN, T. L. Electron-emission from surface of metals induced by ultrashort laser pulses. *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki*, v.66, n.2, p.776-781, 1974.

78 KAGANOV, M. I., LIFSHITZ, I. M., and TANATAROV, L. V. Relaxation between electrons and the crystalline lattice. *Soviet Physics Jetp-Ussr*, v.4, n.2, p.173-178, 1957.

79 CORKUM, P. B. et al. Thermal response of metals to ultrashort-pulse laser excitation. *Physical Review Letters*, v.61, n.25, p.2886-2889, 1988.

80 BRORSON, S. D. et al. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant-lambda in metallic superconductors. *Physical Review Letters*, v.64, n.18, p.2172-2175, 1990.

81 CASTELLAN, G. *Fundamentos de físico-química*.

82 MA, K. X. et al. Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium tin oxide. *Thin Solid Films*, v.371, n.1-2, p.140-147, 2000.

83 TAVANA, H.; NEUMANN, A. W. Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.132, n.1, p.1-32, 2007.

84 HOLMBERG, K. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*: John Wiley & Sons. v.2.

85 WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.28, p.988-994, 1936.

86 PATANKAR, N. A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, v.19, n.4, p.1249-1253, 2003.

87 BICO, J., MARZOLIN, C., and QUERE, D. Pearl drops. *Europhysics Letters*, v.47, n.2, p.220-226, 1999.

88 CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, v.40, p.0546-0550, 1944.

89 WU, W. L. et al. Water repellency on a fluorine-containing polyurethane surface: Toward understanding the surface self-cleaning effect. *Langmuir*, v.25, n.1, p.17-20, 2009.

90 DOS SANTOS, D. S. et al. Optical storage in mixed langmuir-blodgett (lb) films of disperse red 19. In: 16th International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2000), Number of Conference, 2000, Gastein, Austria. Elsevier Science Sa.

91 MENZEL, H. et al. Small-angle x-ray-scattering and ultraviolet-visible spectroscopy studies on the structure and structural-changes in langmuir-blodgett-films of polyglutamates with azobenzene moieties tethered by alkyl spacers of different length. *Langmuir*, v.10, n.6, p.1926-1933, 1994.

92 ZILIO, S. C. *Óptica moderna*. São Carlos - SP: Instituto de Física de São Carlos, 2009.

93 SCHLIE, S. et al. Femtosecond laser fabricated spike structures for selective control of cellular behavior. *Journal of Biomaterials Applications*, v.25, n.3, p.217-233.

94 TULL, B. R. et al. Silicon surface morphologies after femtosecond laser irradiation. *Mrs Bulletin*, v.31, n.8, p.626-633, 2006.

(') De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6024.

APÊNDICE A: Produção bibliográfica

A.1 Artigos em periódicos internacionais

1 CERIDORIO, L. F.; BALOGH, D. T.; CASELI, L.; **CARDOSO**, **M. R.**; VIITALA, T.; MENDONCA, C. R.; OLIVEIRA, O. N. Molecular-level interactions of an azopolymer and poly(dodecylmethacrylate) in mixed langmuir and langmuir-blodgett films for optical storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.346, n.1, p.87-95, 2010.

2 **CARDOSO, M. R.**; TRIBUZI, V.; BALOGH, D. T.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R. Laser microstructuring of azopolymers via surface relief gratings: Controlling hydrophobicity. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v.12, n.3, p.745-748, 2010.

3 PAVINATTO, F. J.; BARLETTA, J. Y.; SANFELICE, R. C.; **CARDOSO**, **M. R.**; BALOGH, D. T.; MENDONCA, C. R.; OLIVEIRA, O. N. Synthesis of azopolymers with controlled structure and photoinduced birefringence in their lb films. *Polymer*, v.50, n.2, p.491-498, 2009.

4 GONCALVES, V. C.; COSTA, L. M. M.; **CARDOSO**, **M. R.**; MENDONCA, C. R.; BALOGH, D. T. Synthesis and characterization of copolymers of alkyl- and azo-thiophenes: Chromic properties and photoinduced birefringence. *Journal of Applied Polymer Science*, v.114, n.2, p.680-687, 2009.

5 GONCALVES, V. C.; FERREIRA, M.; OLIVATI, C. A.; **CARDOSO**, **M. R.**; MENDONCA, C. R.; BALOGH, D. T. Optical, electrical, and thermochromic properties of polyazothiophene langmuir-blodgett films. *Colloid and Polymer Science*, v.286, n.12, p.1395-1401, 2008.

6 CORREA, D. S.; **CARDOSO**, **M. R.**; GONCALVES, V. C.; BALOGH, D. T.; DE BONI, L.; MENDONCA, C. R. Optical birefringence induced by two-photon absorption

in polythiophene bearing an azochromophore. *Polymer*, v.49, n.6, p.1562-1566, 2008.

7 DOS SANTOS, D. S.; **CARDOSO**, **M. R.**; LEITE, F. L.; AROCA, R. F.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA, O. N.; MENDONCA, C. R. The role of azopolymer/dendrimer layer-by-layer film architecture in photoinduced birefringence and the formation of surface-relief gratings. *Langmuir*, v.22, n.14, p.6177-6180, 2006.

8 CERIDORIO,L.; **CARDOSO**, **M. R.**; PAVINATTO, F.; CARVALHO, A. J. F.; MENDONCA, C. R.; BALOGH, D. T. Photoinduced birefringence in blends of a polyurethane bearing azobenzene moieties and a poly(amide-imide). *Polymer International*, v.55, n.9, p.1069-1074, 2006.

9 CARVALHO, L. L.; BORGES, T. F. C.; **CARDOSO**, **M. R.**; MENDONCA, C. R.; BALOGH, D. T. Molecular weight effect on the photoinduced birefringence and surface relief gratings formation of a methacrylate azopolymer. *European Polymer Journal*, v.42, n.10, p.2589-2595, 2006.

10 **CARDOSO, M. R.**; TRIBUZI, V.; BALOGH, D. T.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R. Laser microstructuring for fabricating superhydrophobic polymeric surfaces. *Applied Surface Science*, 2010 (Aceito para publicação)

11 CORREA, D. S.; **CARDOSO, M. R.**; TRIBUZI, V.; MISOGUTI, L.; MENDONCA, C. R. Femtosecond laser in polymeric materials: microfabrication of doped structures and micromachining. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2010 (Artigo submetido)

A.2 Trabalhos em conferências internacionais.

1 Synthesis Via Atrp Of Azopolymers With Controlled Structure And Improved Film-Forming And Optical Properties - Felippe José Pavinatto; Marcos Roberto Cardoso;

Débora Terezia Balogh; Cleber Renato Mendonça; Osvaldo Novais Oliveira Júnior. MACRO 2006 - WORLD POLYMER CONGRESS – Rio de Janeiro

2 Two-photon polymerized microstructures connected by optical fibers - D. S. Correa, M. R. Cardoso, V. Tribuzi, L. Misoguti, C. R. Mendonca. EMRS 2009 - Strasbourg

3 Laser microstructuring polymeric surfaces via surface relief gratings - M. R. Cardoso, L. Misoguti, D. T. Balogh and C. R. Mendonca. EMRS 2009 – Strasbourg

4 Laser micromachining in azopolymers - M. R. Cardoso, V. Tribuzi, D. T. Balogh, L. Misoguti and C. R. Mendonça. SPIE Photonics West 2009 – San Jose, CA

A.2 Trabalhos em conferências nacionais.

21 trabalhos apresentados.