# **CAPÍTULO 18**

# FIBRAS ELETROFIADAS EM FOTÔNICA: LASER ALEATÓRIO E MICROESTRUTURAÇÃO COM PULSOS ULTRACURTOS

DOI: 10.22533/at.ed.52823131218

#### André Luis Romero

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

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

#### **Cleber Renato Mendonça**

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

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

#### 18.1 INTRODUÇÃO

A Fotônica, ciência que trata do estudo das propriedades e aplicações de fótons, lidando com a geração, detecção e manipulação de sinais luminosos, tem importante impacto tecnológico, sendo uma via de interesse para a geração de novas tecnologias em diversas áreas do conhecimento, desde comunicações ópticas até medicina.<sup>1–5</sup> O desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos requer tanto

#### Leonardo De Boni

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

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP

#### Sabrina N. C. dos Santos

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

#### Kelly Tasso de Paula

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

#### Lucas Fiocco Sciuti

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

#### Lucas Konaka Nolasco

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

Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP o desenvolvimento de novos materiais, quando de métodos para o seu processamento. Há ainda um grande interesse no desenvolvimento de dispositivos fotônicos flexíveis e poliméricos, que atendam às atuais demandas de miniaturização, integração de componentes e, dependendo da aplicação desejada, biocompatibilidade. Neste sentido, fibras poliméricas nanoestruturadas vêm recebendo considerável atenção por agregarem diversas características desejáveis para Óptica e Fotônica, dentre as quais podemos destacar sua transparência, flexibilidade e biocompatibilidade.<sup>6–8</sup> Diferentes abordagens podem ser utilizadas para produzir nanofibras poliméricas, dentre as quais a eletrofiação, baseada no alongamento de uma solução de polímero sob forças eletrostáticas, surge como uma opção de grande interesse por ser uma tecnologia que combina custo relativamente baixo e facilidade de produção. A eletrofiação possibilita ainda produzir materiais fotônicos funcionais através da incorporação de outros componentes opticamente ativos, como corantes orgânicos,<sup>9,10</sup> nanopartículas metálicas,<sup>11,12</sup> e íons terras raras,<sup>13</sup> conferindo ainda mais versatilidade no que se refere à obtenção de dispositivos fotônicos, uma característica altamente desejável.

Neste capítulo, inicialmente discutimos acerca da utilização de pulsos laser de femtossegundos no processamento avançado de fibras eletrofiadas. Em linhas gerais, neste tipo de processamento, um feixe laser é focalizado de forma a produzir altas intensidades luminosas, resultando em interações não lineares da luz com a matéria, que levam às alterações espacialmente localizadas no material. Esta localização espacial, combinada com a varredura do feixe laser, ou a movimentação da amostra, permite a obtenção de estruturas complexas pré-definidas. Pulsos laser ultracurtos podem, por exemplo, ser utilizados para a remoção controlada de material, ou ainda para a modificação de suas propriedades estruturais ou morfológicas, viabilizando alta resolução nestes processos. Este tipo de técnica é denominado de microfabricação (*micromachining*). Serão abordadas aplicações de estruturas produzidas com pulsos de femtossegundos em nanofibras eletrofiadas em sensores e arcabouços para estudar o crescimento celular.

Na parte final do capítulo, discutimos a respeito da utilização de nanofibras eletrofiadas em lasers aleatórios, uma importante aplicação deste tipo de material. Lasers aleatórios têm atraído considerável interesse devido às suas excelentes propriedades e simplicidade de fabricação. Diferentemente de lasers convencionais, onde o meio de ganho está inserido em uma cavidade óptica precisamente projetada com espelhos, o fenômeno óptico de laser aleatório é causado pelo espalhamento múltiplo em um meio de ganho desordenado. As características morfológicas inerentes às nanofibras eletrofiadas, aliadas ao controle de sua dimensão e à possibilidade de incorporação de materiais luminescentes, torna esse tipo de material uma excelente plataforma para o desenvolvimento de lasers aleatórios, incluindo lasers aleatórios flexíveis, no caso de fibras poliméricas.

Nas seções que se seguem, serão apresentados aspectos fundamentais e aplicados referentes ao processamento de fibras eletrofiadas, bem como a sua utilização em dispositivos de lasers aleatórios.

# 18.2 MICROESTRUTURAÇÃO COM PULSOS ULTRACURTOS EM FIBRAS ELETROFIADAS

O laser tem percorrido um longo caminho de aprimoramentos desde 1960, que culminou nos lasers de pulsos ultracurtos da atualidade, sendo uma inovação tecnológica que possibilitou o avanco no estudo da interação da luz com a matéria e estabeleceu as bases para uma enorme quantidade de aplicações inovadoras.<sup>14</sup> A combinação de laser de femtossegundos com materiais fotônicos levou à técnica de microestruturação a laser com pulsos de femtossegundos, uma ferramenta útil e amplamente utilizada para a obtenção de microestruturas funcionais em diversas áreas da ciência e tecnologia.<sup>15–20</sup> De modo geral, essa técnica consiste em um processo ultrarrápido de interação da luz com a matéria. em que os pulsos ultracurtos são focalizados em um material.<sup>21</sup> Uma vez que a duração do pulso é extremamente curta (10<sup>-15</sup> s), e a intensidade luminosa é alta quando esta luz é incidida em um pequeno volume no material (focalizada), haverá uma interação não linear da luz com a matéria, e uma série de processos ultrarrápidos são iniciados como, por exemplo, ionização multifotônica, ionização de tunelamento e ionização de avalanche, os quais serão abordados com mais detalhes na seção 18.2.1.21 A combinação desses processos induz a produção de estruturas micro/manométricas permanentes na superfície ou no volume dos materiais. A microestruturação a laser é uma técnica empregada no processamento de materiais, com capacidade de alterar suas propriedades superficiais e ópticas. Além disso, é um processo de etapa única, de alta precisão e confiabilidade.22,23

Tal técnica de processamento de materiais é bastante utilizada via dois tipos de interação, de acordo com o interesse de aplicação. A primeira é a utilização destes pulsos ultracurtos para produzir uma alteração física nas propriedades ópticas de um pequeno volume dentro de um material transparente, como guias de onda ópticos<sup>24</sup> e formação de nano/microvazios.<sup>25</sup> Os pulsos ultracurtos também são empregados para a remoção de material, em um processo conhecido como ablação a laser, o qual produz estruturas superficiais periódicas.<sup>26</sup> superfícies superhidrofóbicas<sup>27</sup> e quias de onda em filmes finos de vidros (por exemplo, calcogenetos<sup>28</sup>). Uma enorme variedade de materiais tem sido explorada com processamento a laser, dos quais, podemos destacar semicondutores,29515 and 343 nm cristais,<sup>30</sup> compósitos<sup>31</sup> e polímeros.<sup>32,33</sup> Entre estes, os materiais poliméricos são amplamente estudados para uma grande variedade de aplicações como, por exemplo, optoeletrônica, sensores, biomedicina e fotônica.<sup>34–37</sup> Particularmente, nanofibras poliméricas eletrofiadas destacam-se como uma alternativa de regeneração tecidual, uma vez que simulam o microambiente da matriz extracelular, possibilitando a proliferação e transporte de nutrientes para as células.<sup>38</sup> Dessa forma, a microestruturação a laser de femtossegundos se mostrou uma técnica adequada para a produção de padrões estruturados em nanofibras com a finalidade de melhorar o desenvolvimento, infiltração e migração celular.<sup>38-40</sup> Como o processamento com laser de femtossegundos é governado pela óptica não linear, é possível produzir alterações predominantemente no volume focal, minimizando assim danos colaterais na região de contorno da microestrutura.

#### 18.2.1 Fundamentos

Lasers de femtossegundos geram pulsos extremamente curtos e com uma intensidade luminosa da mesma ordem de magnitude da amplitude do campo elétrico interatômico (~108 V/m).41 Desse modo, torna-se possível acessar o regime da óptica para altas intensidade (óptica não linear), em que processos como a ionização não linear são responsáveis pela geração de uma grande densidade de elétrons. Neste caso, para um certo valor crítico, um dano permanente no material é ocasionado devido à absorção contínua da radiação incidente, em um processo conhecido como guebra óptica.42,43 Neste processo, tanto a remoção do material quanto a modificação estrutural local podem ocorrer, dependendo da energia do laser. No caso da ablação, cujo processo ocorre na superfície do material, a remoção deste é causada por um conjunto de micro explosões. Estas são causadas tanto pelo desbalanco local das cargas elétricas guanto pelo abrupto aguecimento acima do ponto de vaporização do material, sendo esta determinada pela quantidade de energia transferida para a rede através do plasma eletrônico. Já a modificação estrutural pode ocorrer tanto na superfície quanto no volume do material, caso este seia transparente para o comprimento de onda do laser. Assim, a microestruturação com pulsos ultracurtos é utilizada para a fabricação de microestruturas com grande precisão. Tal característica pode ser atribuída principalmente aos processos ópticos não lineares, que, como já mencionado, ocorrem preferencialmente no volume focal do feixe, uma vez que são processos altamente dependentes da intensidade luminosa. Ainda, como a duração do pulso é mais curta que o período das relaxações vibracionais, a maior parte da energia incidente é rapidamente transferida e acumulada localmente no material, aquecendo-o, enquanto a rede permanece "congelada" para a dissipação dos efeitos térmicos, segundo o modelo de duas temperaturas.<sup>44–46</sup> Assim, pulsos de femtossegundos, ao contrário dos pulsos com maior duração de pulso, geram dano no material com menos interações térmicas, contribuindo para o confinamento da região de modificação.

# 18.2.1.1 Óptica Não Linear

Devido à intensidade luminosa dos lasers de femtossegundos ser extremamente alta, a interação desta luz com a matéria não pode ser tratada no regime de óptica linear, e sim no regime da óptica não linear, como mencionado na seção anterior. Neste caso, a resposta do material será não linear com relação ao campo óptico incidente,<sup>47</sup> gerando novos efeitos ópticos com aplicações fotônicas.

No regime da óptica linear, a polarização induzida no material é linear com o campo elétrico incidente  $(\vec{E})$ , como descrito no modelo de Drude-Lorentz, que trata o átomo como um oscilador harmônico clássico. Assim, a polarização  $(\overrightarrow{P_L}(t))$  é descrita por:

$$\overrightarrow{P_L}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t), \qquad (3.1)$$

em que,  $\mathcal{E}_{_0}$  é a constante de permissividade do vácuo, e  $X^{(1)}$  é a susceptibilidade linear.

Já, no regime da óptica não linear, tal modelo não é mais válido para descrever os novos efeitos que surgem. Neste caso, há a necessidade de considerar osciladores não harmônicos<sup>47</sup>. Desse modo, a polarização total induzida,  $\vec{P}(t)$  é representada por uma série de potências no campo elétrico, dada por:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \cdots], \qquad (3.2)$$

em que,  $X^{(2)}$  e  $X^{(3)}$  são as susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Ainda, podemos rearranjar a Eq. 3.2 da seguinte forma:

$$\vec{P}(t) = \overrightarrow{P_L}(t) + \overrightarrow{P_{NL}}(t), \qquad (3.3)$$

sendo a polarização total  $(\vec{P})$  representada pela soma da polarização linear  $(\vec{P_L})$  e não linear  $(\vec{P_{NL}})$ , está última dada por:

$$\overrightarrow{P_{NL}} = \varepsilon_0 [\chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \cdots].$$
(3.4)

Cada termo da susceptibilidade óptica não linear é responsável por novos fenômenos ópticos não lineares. A susceptibilidade óptica não linear de segunda ordem, por exemplo, é responsável pela geração de segundo harmônico e soma e diferença de frequência, entre outros, enquanto a geração de terceiro harmônico e do índice de refração não linear são originados no  $X^{(3)47}$ , por exemplo.

No contexto deste capítulo, entraremos em detalhe apenas nos processos absortivos não lineares, responsáveis pelo dano físico no material através da geração de uma alta densidade eletrônica local. Em materiais não-metálicos, a banda de valência é separada da banda de condução pela energia de *gap* ( $E_g$ ), como ilustrado na Figura 18.1. Neste caso, a luz só será absorvida pelo material caso a energia do fóton, dada por E = hv (sendo h a constante de Plank e v a frequência da luz incidente), for maior ou igual a energia  $E_g$  ( $hv \ge E_g$ ), no processo denominado absorção linear da luz,<sup>48</sup> em que os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução.



Figura 18.1. Ilustração da absorção da luz por um elétron em um material não condutor. Neste caso, o elétron é promovido da banda de valência (*BV*) para a banda de condução (*BC*) quando o fóton tem energia maior ou igual à energia do  $gap(E_{,})$ .

Os processos absortivos não lineares, como, por exemplo, o de absorção de dois fótons, só ocorrem quando a intensidade de luz é muito elevada. Além disso, nesse processo não linear, um único fóton não possui energia suficiente para fazer com que um elétron transponha a energia do gap (hv < Eg). Neste caso, processos como a fotoionização e ionização por avalanche podem ocorrer,<sup>48</sup> desde que a intensidade de luz seja alta o suficiente. A fotoionização pode ser dividida em dois processos: a ionização multifotônica e tunelamento.

No caso da ionização multifotônica, um processo relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade óptica não linear,<sup>49</sup> múltiplos fótons são absorvidos simultaneamente por um mesmo elétron que se encontra na banda de valência, de tal forma que a energia total dos fótons absorvidos seja suficiente para promover o elétron para a banda de condução, como ilustrado na Figura 18.2a. Ou seja, no processo de ionização multifotônica tem-se:

$$mh\nu \ge E_g,$$
 (3.5)

sendo m o número de fótons envolvidos no processo.



Figura 18.2. Absorção não linear da luz, em que um elétron é promovido da banda de valência (*BV*) para a banda de condução (*BC*) através da (a) ionização multifotônica, (b) ionização por tunelamento e (c) ionização por avalanche.

Já na ionização por tunelamento,<sup>47</sup> o intenso campo elétrico aplicado no material deforma o potencial elétrico que confina os elétrons na banda de valência, permitindo o tunelamento para a banda de condução, como ilustrado na Figura 18.2b.

Por fim, a ionização por avalanche,<sup>47</sup> ilustrada na Figura 18.2c, ocorre quando um elétron já localizado na banda de condução (geralmente originado por um dos processos anteriores), chamado de elétron semente, absorve fótons até atingir uma energia maior ou igual à energia do *gap*. Deste modo, quando este elétron energeticamente excitado na banda de condução colide com um elétron da banda de valência, acaba transferindo sua energia, resultando em dois elétrons localizados no mínimo de energia da banda de condução (ionização por impacto). Este processo se repete continuamente enquanto o material é excitado pelo laser, gerando um crescimento exponencial de elétrons na banda de condução, dando origem a um processo em avalanche.

#### 18.2.1.2 Influência de Parâmetros Experimentais

A microestruturação via pulsos ultracurtos se baseia em muitos processos da óptica não linear para a geração de dano no material de interesse, como mencionado anteriormente. Assim, a intensidade do laser é de extrema importância, uma vez que o regime da óptica não linear só é acessado em altas intensidades, da ordem de GW/cm<sup>2</sup>. Desse modo, parâmetros experimentais que induzem mudanças na intensidade do laser influenciam diretamente este processo, como a abertura numérica (AN) de uma lente objetiva, por exemplo, que focaliza o feixe em um volume focal muito pequeno, aumentando a intensidade luminosa. O comprimento de onda central do laser ( $\lambda$ ) é também de grande relevância, já que está atrelado aos diversos efeitos ópticos não lineares.

A fluência de limiar de dano, que é a energia de excitação por área mínima necessária para promover dano no material (J/cm<sup>2</sup>), é também um dos principais parâmetros a se levar em consideração no processamento de materiais via lasers de femtossegundos. Quanto mais próximo estivermos de tal valor, melhor será a resolução do processo de microfabricação, já que há uma minimização de danos colaterais, assim como uma diminuição da área do dano em si. A Figura 18.3 mostra a melhora da resolução e a diminuição dos danos em linhas micro fabricadas em GaN. Nesta se destaca um aumento da largura da linha micro fabricada e o aparecimento de imperfeições quando a fluência aplicada vai de cerca de 0,7 para 8 J/cm<sup>2</sup>.



Figura 18.3. Imagem de MEV de linhas microestruturadas em GaN utilizando um laser pulsado de Yb:KGW em 1030 nm com uma taxa de 60 pulsos aplicados por área. Cada linha foi micro fabricada em diferentes fluências, variando a fluência de 0,7 até 8 J/cm<sup>2</sup>.

Assim, parâmetros como a taxa de repetição do laser (f) e a velocidade de varredura da amostra (V) são de grande importância para definir a resolução e a minimização dos danos colaterais, uma vez que a quantidade de pulsos que atingem a amostra em uma dada área (definido como N) será controlada por uma combinação de parâmetros, sendo dada por:<sup>50</sup>

$$N = \vartheta_3 \left( 0, e^{-2\left(\frac{V}{fw_0}\right)^2} \right), \tag{3.6}$$

em que  $\vartheta_3$  é a função teta de Jacobi e  $w_0$  é a cintura do feixe laser na região focal. A relevância para o conhecimento desses parâmetros vem do chamado efeito de incubação: quanto maior for o número de pulsos por área no material, menor será a fluência limiar de dano.<sup>51–53</sup> Além disso, também foi comprovado que existe uma relação entre a duração temporal do pulso ( $\tau$ ) e a fluência de limiar.<sup>54</sup> Desta forma, uma investigação da combinação ideal dos parâmetros experimentais descritos aqui se torna imprescindível para a produção de microestruturas via microestruturação a lasers de femtossegundos.

#### 18.2.2 Métodos experimentais

O esquema experimental para a produção de estruturas por meio da técnica de microestruturação com pulsos laser ultracurtos é basicamente constituído por três componentes essenciais: o sistema laser, o estágio de translação da amostra e elementos ópticos que atuam na focalização do feixe laser na amostra, como lentes ou lentes objetivas de microscópio. Além desses, vários outros parâmetros experimentais atuam para se obter o produto final desejado, como citado na seção 18.2.1., bem como as propriedades inerentes do material de interesse.

O esquema simplificado empregado no processamento a laser de materiais, podendo ser utilizado na remoção ou na modificação do material, é ilustrado na Figura 18.4. Como podemos observar, o feixe laser é focalizado na amostra por uma lente objetiva de microscópio fixa, ao passo que a amostra está posicionada sob um estágio de translação automatizado que permite o controle, através de um computador, da posição (XYZ) da amostra em relação ao feixe laser durante o processo de fabricação. A translação do material é limitada conforme o deslocamento mínimo e máximo permitido para cada um dos eixos motorizados do aparato experimental.



Figura 18.4. Esquema simplificado da configuração experimental utilizada no processamento de materiais utilizando lasers de femtossegundos.

Neste esquema (Fig. 18.4), uma câmera CCD e uma fonte de iluminação possibilitam acompanhar em tempo real a microestruturação. A produção de arquiteturas mais elaboradas pode ser obtida com a introdução de um obturador mecânico para o feixe laser no sistema experimental. Este terá a função de bloquear o feixe em períodos controlados, previamente estabelecidos pelo operador, impossibilitando a microestruturação em determinadas regiões da amostra, criando assim regiões que não são fisicamente alteradas.

A combinação adequada dos parâmetros experimentais (seção 18.2.1.2) no processo de microfabricação pode, por exemplo, reduzir os efeitos de difusão térmica, para que a formação de zonas afetadas pelo calor seja a menor possível no entorno da região irradiada, aumentando a resolução espacial.<sup>55</sup> Os pulsos ultracurtos já são conhecidos por diminuir o aquecimento local, mas os parâmetros experimentalmente escolhidos pelo operador podem ser definidos de forma a suprimir ainda mais esse efeito.

# 18.2.3 Aplicações

Os *scaffolds* (estruturas tridimensionais com uma estrutura porosa) em membranas eletrofiadas têm sido empregados extensivamente em aplicações de engenharia de tecidos, pois oferecem um microambiente compatível com as células.<sup>56–59</sup> No entanto,

uma das principais limitações são as fibras densas, com tamanho de poro pequeno e, consequentemente, uma pobre infiltração celular. Assim, a fim de contornar essas limitações, a microfabricação a laser com pulsos de femtossegundos vem sendo aplicada para gerar estruturas micrométricas em nanofibras eletrofiadas.<sup>40,60</sup> Por exemplo, a Figura 18.5 apresenta uma ilustração de um sistema experimental empregado para a produção de estruturas de poli(ácido lático) (PLA). Neste caso, os componentes ópticos são alinhados de forma a direcionar a irradiação do feixe laser em direção ao filme posicionado no sistema motorizado. Isto é feito para se avaliar as características de ablação, e assim determinar as melhores condições de microfabricação e estruturas desejadas.<sup>40</sup> Especificamente, a microfabricação foi realizada em um sistema de laser amplificado de Ti:Safira que fornece pulsos de 150 fs, operando em 800 nm, com taxa de repetição de 1 kHz. Primeiro, usando pulsos únicos do laser de fs, a energia do laser foi alterada (combinando uma lâmina de meia onda e um polarizador) e mudancas correspondentes no tamanho das estruturas foram avaliadas. Posteriormente, usando uma energia de pulso fixa de 35  $\mu$ J, o número de pulsos foi variado para determinar as mudanças na profundidade de ablação. Após um estudo inicial, foram determinados os parâmetros de ablação, com estruturas padronizadas de diâmetros de 50, 100 e 200  $\mu$ m e espacamentos adjacentes entre as estruturas de 50 e 200 µm nos scaffolds. Assim, após a avaliação de biocompatibilidade e desempenho biológico, foi demonstrado que a ablação a laser de fs pode ser usada para aumentar a infiltração de células em estruturas eletrofiadas. Isto indica não só a possiblidade de criação de recursos desejados em escala micrométrica, mas também uma abordagem na fabricação de estruturas porosas e tridimensionais para engenharia de tecidos biológicos.



Figura 18.5. Representação da configuração experimental do processo de microfabricação em membranas de PLA eletrofiadas, incluindo os principais componentes do sistema e a ilustração da estruturação realizada.

Vale destacar agui a importância do uso de laser de pulsos de femtossegundos para modificar e padronizar a superfície de polímeros e materiais compósitos para várias aplicações, desde biomédicas a eletrônicas. Assim, a ablação utilizando laser de pulso de femtossegundos foi empregada como um método flexível, controlável e conveniente para a micro-padronização de mantas de nanofibras eletrofiadas de poliamida (PA6) modificadas com dissulfeto de molibdênio (MoS.,).61 As membranas eletrofiadas de poliamida foram microfabricadas usando um laser de Ti:Safira que fornece pulsos de 50 fs, operando em 800 nm, com taxa de repetição de 5 MHz. A microfabricação foi realizada focalizando (com o auxílio de uma objetiva de microscópio de 0,65 AN) os pulsos de laser de femtossegundos na amostra. A influência da energia de pulso do laser e da velocidade de varredura nas nanofibras foi investigada. Usando parâmetros otimizados de microfabricação (energia de pulso de 20 nJ e velocidade de varredura da amostra de 50  $\mu$ m/s), foram produzidos micropilares com diferentes periodicidades, de 40  $\mu$ m, 30  $\mu$ m, e 20  $\mu$ m. É importante ressaltar que, neste caso, a escala nanométrica das fibras foi preservada após o processamento a laser. As estruturas obtidas são apresentadas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Figura 18.6. As membranas eletrofiadas de PA6 modificadas com MoS<sub>2</sub> mostraram boas propriedades de fotoluminescência, mesmo após a microestruturação a laser de fs, mantendo uma boa distribuição de MoS, por toda a superfície da membrana. Os resultados indicaram o potencial da técnica de microfabricação para modificar a superfície das membranas eletrofiadas com propriedades luminescentes para aplicações biomédicas e optoeletrônicas.61



Figura 18.6. Imagens de MEV dos micropilares fabricados com periodicidade de (a) 40 μm com seção de topo, (b) 40 μm com inclinação de 45°, (c) 30 μm com seção de topo, e (d) 20 μm com seção de topo. Reimpressa da referência <sup>61</sup> sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY). Copyright 2019 K.T. Paula, *et al.* 

Como dito anteriormente, embora nanofibras eletrofiadas fornecam uma matriz extracelular favorável, padrões de superfície em microescalas podem ser necessários para estudos do controle da adesão, da proliferação e da migração celular. No entanto, a microfabricação com as técnicas disponíveis em nanofibras eletrofiadas combinadas com polímero/biomaterial se torna difícil devido à textura fibrosa da superfície e da presença dos biomateriais. Assim, como exemplo, foram investigados os efeitos de ablação usando pulsos de laser de femtossegundos em nanofibras eletrofiadas de policaprolactona e gelatina (PCL/gelatina) e também a taxa de crescimento resultante das células depositadas.<sup>62</sup> Para isso, foi empregado um laser de Ti:Safira amplificado, Clark-MXR, com duração de pulso de 150 fs, centrado em 775 nm e taxa de repetição de 1 kHz. Para a realização dos testes e determinação das condições ideais de fabricação, uma série de componentes ópticos foram usados para variar a energia do pulso. O feixe do laser foi focalizado com a ajuda de uma objetiva de microscópio de 0,42 AN. As linhas microfabricadas são apresentadas de forma ilustrativa na Figura 18.7; as larguras médias das linhas variaram de cerca de 15  $\mu$ m a 50  $\mu$ m, respectivamente, para energias de pulso de 0,75  $\mu$ J a 10  $\mu$ J, usando velocidade de varredura de 20 mm/s. Para a avaliação dos possíveis efeitos da ablação no crescimento celular, foram fabricados microporos com 200 µm de diâmetro na superfície das nanofibras eletrofiadas de PCL/gelatina. Além disso, nenhuma alteração das propriedades químicas das nanofibras de PCL/gelatina foi observada após a irradiação do laser de femtossegundos. Os testes de cultura de células mostraram que as taxas máximas de crescimento celular eram as mesmas dentro dos microporos ablacionados a laser e em superfícies de nanofibras eletrofiadas de PCL/gelatina, demonstrando que a microfabricação a laser de femtossegundos não alterou a biocompatibilidade da superfície das nanofibras. Como o PCL/gelatina é uma mistura de polímeros biodegradáveis com boa biocompatibilidade e propriedades mecânicas e físico-químicas interessantes, o material é promissor para fabricação de nanofibras para uso na engenharia de tecidos biológicos.62



Figura 18.7. Representação da configuração experimental do processo de microfabricação em nanofibras eletrofiadas de PCL/Gelatina, incluindo os principais componentes do sistema e uma ilustração da estruturação realizada.

# **18.3 LASER ALEATÓRIO COM FIBRAS ELETROFIADAS**

O laser aleatório é um dispositivo fascinante devido à ausência de uma estrutura de cavidade necessária nos lasers convencionais, de modo que seu mecanismo para a amplificação de luz está relacionado com o grau de espalhamento que a luz experimenta: uma característica contraintuitiva em relação à emissão de luz coerente.<sup>63</sup> Especificamente, um laser convencional utiliza os modos ressonantes de uma cavidade para obter a retroalimentação positiva no meio de ganho do sistema laser, resultando na emissão estimulada em cascata que leva à emissão laser.<sup>64</sup> Em contrapartida, a retroalimentação positiva em um laser aleatório é obtida através de múltiplos espalhamentos de luz, resultando no expressivo aumento do caminho óptico da luz no meio de ganho, fazendo com que o ganho resultante do processo de emissão estimulada seja maior que as perdas ocasionadas pelo espalhamento de luz.<sup>64</sup> Os múltiplos espalhamentos da luz podem se tornar ressonantes, ou seja, a luz pode retornar a um espalhador que já há tinha espalhado antes. Com isso, um caminho fechado se forma, o qual pode ser pensado como uma microcavidade óptica. Isso faz com que fótons com uma energia específica sofram interferência construtiva, gerando assim um modo de emissão laser aleatório.

Os lasers aleatórios podem ser divididos em duas categorias que se diferem na disposição do meio de ganho e dos espalhadores. Como comparação, a Figura 18.8a mostra um laser convencional, composto de um meio de ganho entre dois espelhos paralelos que compõem a cavidade. Nesse caso, há uma retroalimentação localizada dos fótons dentro da cavidade. No caso da Figura 18.8b, a relação entre o meio de ganho e o elemento gerador da retroalimentação dos fótons ainda é ordenada, porém disposta de forma periódica com relação aos dois componentes. Já o laser aleatório é obtido no momento que não há ordem no elemento reflexivo e passa a atuar como elemento espalhador. Tais espalhadores podem estar separados do meio de ganho (Fig. 18.8c) ou no próprio interior do meio de ganho (Fig. 18.8d).



Figura 18.8. (a) Esquema de laser com retroalimentação localizada, (b) esquema de laser com retroalimentação distribuída, (c) esquema de laser aleatório com retroalimentação localizada e (d) esquema de laser aleatório com retroalimentação distribuída.

A ausência de uma cavidade óptica para esse tipo de emissão laser levou a uma aplicação direta ainda hoje explorada em diversas áreas: dispositivos emissores de luz miniaturizados com característica laser. Um dos primeiros trabalhos, reportado por Cao e colaboradores,<sup>65</sup> utilizou pó de semicondutor para geração de lasers aleatórios. Especificamente, os autores empregaram filmes de 6 µm de espessura com pó de óxido de zinco (ZnO) com diâmetro médio em torno de 100 nm. Nesse caso, as partículas de ZnO atuaram como o meio de ganho (excitação do ZnO) e também como o meio espalhador

(alto índice de refração). Através da excitação do filme fino, foi observado o surgimento de picos no espectro de emissão dos filmes de largura de linha ultrafinos (~ 0.3 nm), típicos de emissão laser com cavidade. Observou-se que vários desses picos surgiam com o aumento da energia de excitação em diferentes posições do espectro de emissão, cujo comportamento foi explicado através de espalhamentos múltiplos da luz em diferentes caminhos fechados nas partículas de ZnO, levando a uma interferência construtiva dos fótons nestes caminhos.

A possibilidade de emissão laser em estruturas microscópicas abriu portas para o surgimento de sensores baseados em lasers aleatórios. Tais sensores, em sua maioria, se utilizam das diferenças nas características de espalhamento entre dois estados do ambiente a ser avaliado pelo sensor.<sup>64</sup> Por exemplo, na área da saúde já foi demonstrado a aplicação de corante em tecido humano para diferenciação entre tecidos saudáveis e cancerígenos.<sup>66</sup> O tecido saudável apresenta uma distribuição com um leve grau de aleatoriedade nas células que o compõe, que nesse caso, serão os centros espalhadores. Com a adição de rodamina 6G, um corante orgânico altamente emissor, a excitação do corante leva a emissão laser aleatório com alguns poucos picos característicos. Em contrapartida, quando se excita a rodamina 6G presente em um tecido cancerígeno, em que as células se multiplicam e/ou crescem de forma desordenada, o grau de espalhamento é maior, refletindo no perfil do espectro de emissão laser aleatório, que passou a conter um número maior de picos de emissão laser devido a maior possibilidade de espalhamentos múltiplos aumentando a retroalimentação dos fótons.

#### 18.3.1 Fundamentos

Como um laser aleatório possui características muito semelhantes a de um laser convencional, para um melhor entendimento dos fundamentos de um laser aleatório, primeiro veremos alguns princípios básicos a respeito de um laser convencional, em seguida um breve resumo dos mecanismos de interação da luz com a matéria.

#### 18.3.1.1 Laser convencional

A teoria do laser convencional e seus mecanismos de amplificação utilizando uma cavidade ótica foram demonstrados por Theodore Maiman<sup>67</sup> em 1960. Desde então, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuíto de se encontrar novos materiais que aumentem a eficiência de energia na geração de lasers. A palavra LASER, é um acrônimo originado na língua inglesa: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação de luz por emissão estimulada de radiação). A luz gerada por um laser possui características especiais, tais como: é extremamente colimada e direcional, monocromática (uma única cor) e coerente (os fótons possuem mesma frequência, direção e fase). Na Figura 18.9, uma representação esquemática dos componentes básicos de um laser convencional são ilustrados.<sup>68,69</sup> Nesta, se observa uma fonte externa de energia (FE), responsável por excitar o sistema e popular os níveis metaestáveis do meio ativo, ou seja, elevando os elétrons que se encontram no estado fundamental para um estado excitado de energia. Existem diferentes tipos de fontes externas: fontes óticas (lasers ou lâmpada), de descarga elétrica e reação química. O meio de ganho (MG) pode ser composto de vários tipos de materiais (sólidos, líquidos ou gasosos), em que sua eficiência depende de sua estrutura atômica, a qual deve possuir elétrons que, em alguns casos, possam ser excitados em níveis de energia metaestáveis.<sup>70</sup> Além disso, é importante que o meio de ganho esteja entre dois espelhos paralelos (E1, E2), os guais definem a cavidade ressonante do laser, e a direcão de retroalimentação. Por exemplo, o espelho E1 possui reflexividade de 100%, enquanto o espelho E2 é ligeiramente menos reflexivo, permitindo a saída de uma pequena porcentagem da radiação laser da cavidade. Esses elementos são responsáveis pelo mecanismo de retroalimentação positiva e, quando estão em perfeito alinhamento, criam as condições necessárias para que a emissão espontânea do meio de ganho seja refletida, retornando ao meio de ganho novamente. Isto irá induzir uma emissão estimulada em cascata, a qual ao atingir um certo limiar de intensidade, faz com que os fótons que deixam a cavidade através do espelho E2 tenham características de um feixe de luz laser.



Figura 18.9. Representação esquemática e simplificada de um laser convencional: dois espelhos paralelos, em que E1 possui refletância total e E2 refletância parcial. Entre os espelhos se encontra o meio de ganho (MG), o qual é excitado por uma fonte externa de energia FE.

#### 18.3.1.2 Mecanismos de interação da Luz com a Matéria

Um novo conceito proposto por Albert Einstein em 1917 veio ser a base fundamental de funcionamento de um laser: emissão estimulada, que além da emissão espontânea de fótons, poderia ocorrer induzida por outros fótons de mesma energia.

Na Figura 18.10 são ilustrados os efeitos de absorção, emissão espontânea e emissão estimulada em um sistema atômico composto de dois níveis de energia, para um

átomo hipotético qualquer, em que se tem os níveis designados por n1 e n2, e a energia correspondente de cada nível designados por E1 e E2.



Figura 18.10. Diagrama esquemático representando os mecanismos de (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada.

Na Figura 18.10a, temos a representação do mecanismo de absorção,<sup>66,70</sup> que ocorre quando o sistema atômico está no estado fundamental e absorve uma certa quantidade de energia, fazendo com que o elétron passe para um nível de maior energia, mudando assim o sistema para o estado excitado. A energia necessária para excitar esse sistema é dada por: E2 - E1 = hv, em que *h* é a constante de Planck (6.626 × 10<sup>-34</sup> J.s) e *v* é a frequência do fóton de excitação. Um sistema atômico excitado não permanece neste estado por muito tempo, ou seja, os elétrons tendem a voltar para o nível de menor energia (estado fundamental), podendo emitir fótons com energia *hv*. Temos então o mecanismo de emissão espontânea,<sup>68,70</sup> representado na Figura 18.10b, em que os fótons provenientes desse mecanismo possuem fases e frequências aleatórias. Na Figura 18.10c, podemos observar o mecanismo de emissão estimulada,<sup>66,70</sup> em que o sistema já se encontra no estado excitado e a transição para o estado fundamental é induzida por outro fóton que apresenta a diferença de energia entre os estados eletrônicos do átomo hipotético, gerando assim dois fótons. Este sistema estimula o surgimento de um fóton com as mesmas características do fóton que estimulou o decaimento, possuindo a mesma fase, frequência e energia *hv*.

Os fótons gerados durante a emissão estimulada, ao se propagarem pelo meio de ganho do laser, vão estimular o decaimento de outros elétrons que estiverem no estado excitado, e assim repetidamente. Portanto, esse processo em cascata será o responsável pela amplificação da luz dentro de uma cavidade laser. Os três mecanismos descritos anteriormente ocorrem simultaneamente dentro da cavidade de um laser; contudo para que seja eficiente, a contribuição da emissão estimulada deve superar a contribuição da emissão estimulada e

atinge um valor de limiar de intensidade, o fenômeno laser acontece, resultando em um feixe de luz coerente, monocromático e colimado.

# 18.3.1.3 Laser Aleatório

Da mesma maneira que os lasers convencionais, o laser aleatório obedece aos mesmos princípios físicos da interação da luz com a matéria, tal como a sua constituição. Possuem um meio de ganho (MG), o qual usualmente é composto por um corante, e no interior desse meio de ganho existem partículas (ou sistemas) que constituem os centros espalhadores (Ce) para a luz. Também existe uma fonte externa de excitação para o meio ativo, frequentemente chamada de Bombeio (Bo). Ao contrário dos lasers convencionais, os lasers aleatórios não possuem cavidade externa, sendo esta substituída por partículas responsáveis pelos múltiplos espalhamentos da luz, como ilustrado na Figura 18.11.



Figura 18.11. Ilustração de um Laser Aleatório e seus principais elementos de funcionamento. No volume temos o meio de ganho (MG) (representado pela cor avermelhada), distribuído uniformemente, e os centros espalhadores (Ce). As setas de (a) cor laranja demonstram a luz incoerente gerada (LI) e as (b) de cor vermelha a retroalimentação coerente (LC) gerada por um caminho fechado para o espalhamento da luz.

Os centros espalhadores têm uma grande importância na determinação dos regimes de funcionamento dos lasers aleatórios, pois estes determinarão o tipo de espalhamento que a luz, tanto a de bombeio quanto a da emissão do meio ativo, vão sofrer.<sup>71</sup> No caso dos distintos espalhamentos de luz que ocorrem em um laser aleatório, estes estão diretamente ligados ao tamanho das partículas utilizadas e podem ser explicados em três modelos diferentes. O espalhamento *Rayleigh*<sup>72</sup> considera que as partículas devem ter um tamanho muito menor que o comprimento de onda da luz incidente. Esse modelo é utilizado para explicar os fenômenos de espalhamento que ocorrem em sólidos e líquidos transparentes, mas usualmente é muito utilizado nos fenômenos de espalhamento em gases e não é um

dos espalhamentos principais que atuam no laser aleatório. No caso de partículas com tamanho da ordem de comprimento de onda da luz incidente, o espalhamento *Mie*<sup>73</sup> é o modelo mais utilizado para explicar os regimes de laser aleatório, em que são empregadas as equações de Maxwell com as devidas condições de contorno. Quando temos partículas com tamanhos muito maiores que o comprimento de onda da luz, podemos utilizar a *óptica geométrica* para calcular a propagação da luz, utilizando os princípios básicos de propagação retilínea da luz e a lei de Snell (reflexão e refração), e também as equações de Fresnel.<sup>69,70</sup>

Devido ao padrão aleatório dos múltiplos espalhamentos no interior do meio de ganho, dois tipos de laser aleatório podem ser gerados: o laser aleatório incoerente e o coerente. Na Figura 18.11a, temos o perfil de emissão espectral resultante de um laser aleatório do tipo incoerente, em que podemos observar no interior do material o trajeto da luz representada pelas setas de cor laranja. Neste caso, os múltiplos espalhamentos se propagam no interior do meio de ganho em caminhos aleatórios guaisguer antes de sair do material. Esse aumento do caminho óptico da luz, ocasionada pelos espalhamentos, é responsável pelo aumento da amplificação da luz. Com isso, a partir de um certo limiar de intensidade de bombeio, temos como resultado um espectro de emissão com um único pico estreito e intenso. Devido a certas particularidades nas propriedades do comprimento do espalhamento no meio de ganho, no caminho livre dos fótons e no comprimento de onda da emissão, pode-se dizer que a propagação da luz é difusa. Com isso, o laser incoerente apresenta uma contribuição mínima de retroalimentação. Em contrapartida, a Figura 18.11b mostra o perfil de emissão espectral de um laser aleatório do tipo coerente. Neste caso, representado pelas setas vermelhas, a luz espalhada no meio ativo pode se tornar ressonante, ou seja, a luz retorna a um centro espalhador que já a tinha espalhado antes. Esta retroalimentação pode ser pensada como uma microcavidade, em que efeitos de interferência construtiva acabam resultando em um espectro de emissão com picos extremamente finos, comumente chamados de "spikes". Este comportamento está relacionado ao caminho livre dos fótons ser igual ao comprimento de onda da emissão. O surgimento destes picos (spikes) é algo que diferencia os dois tipos de lasers aleatórios.

#### 18.3.2 Métodos experimentais

Para os estudos do fenômeno de laser aleatório, um aparato experimental relativamente simples é utilizado. Neste, são realizados testes para avaliar se o material em estudo possui ou não as características de um laser aleatório, tais como: limiar de intensidade e estreitamento da largura de linha espectral em função do aumento da energia de bombeio.<sup>74,75</sup> Pode-se observar na Figura 18.12 uma representação esquemática do aparato experimental e dos componentes ópticos típicos utilizados. Por possuir alta energia por pulso, para a grande maioria dos experimentos são utilizados lasers de Nd:YAG

Q-*switched* pulsado como fonte de bombeio, com comprimentos de ondas centrados em 1064, 532, 355 e 266 nm, dependendo da curva de absorção do meio ativo a ser utilizado.<sup>76</sup> Normalmente, esses lasers apresentam pulsos de largura temporal de alguns nanossegundos e taxa de repetição baixa, de 10 a 20 Hz.



Figura 18.12. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado em medidas de laser aleatório.

Para o controle da energia de bombeio, utiliza-se um conjunto composto de uma lâmina de meia onda, a qual apresenta um controle de rotação computadorizado, e um polarizador fixo. Logo em seguida, o feixe laser é focalizado por uma lente convergente, a qual possui a possibilidade de translação, visando controlar o diâmetro do feixe de excitação na amostra. Para a coleta da emissão, normalmente é utilizado um conjunto de lentes na configuração de telescópio, em que boa parte da emissão é colimada e enviada a um espectrômetro portátil, o qual é interligado ao computador para o armazenamento dos espectros e posterior análise dos dados.

Os resultados e gráficos apresentados na Figura 18.13 foram obtidos em uma amostra polimérica contendo um corante orgânico (rodamina B) como meio ativo, que é utilizado na calibração do aparato experimental de laser aleatório. Esses resultados refletem muito bem os efeitos de emissão de laser aleatório e podem ser utilizados para exemplificar como os espectros de emissão são analisados. A análise dos espectros de emissão para diferentes energias de bombeio possibilitam a construção dos gráficos de intensidade de emissão espectral e o da largura a meia altura do espectro principal de emissão laser aleatório, ambos em função da energia de bombeio.

Na Figura 18.13 são apresentados espectros de emissão em função da energia de bombeio do laser. Podemos observar que os espectros para energias menores que 100  $\mu$ J

apresentam apenas uma banda larga, a qual está relacionada à emissão de fluorescência da Rodamina, ou seja, apenas à emissão espontânea do meio de ganho. Para energias superiores a 120  $\mu$ J, tem-se o aparecimento de um pequeno pico estreito nos espectros, em aproximadamente 560 nm, este relacionado à emissão de laser aleatório. Observa-se que com o aumento da energia de bombeio, o pico da emissão laser fica cada vez mais intenso e com uma largura mais estreita.



Figura 18.13. Espectros de emissão de um laser aleatório em função da energia do bombeio.

A partir dos espectros de emissão (Fig. 18.13) é possível observar dois comportamentos importantes para a confirmação de uma emissão com características de laser aleatório; a curva de intensidade de emissão e o estreitamento da largura a meia altura dos espectros. Com a ajuda de uma rotina matemática programada, é possível compor os espectros de emissão com funções do tipo Gaussianas, em que importantes parâmetros são fornecidos. Para a análise do comportamento de lasers aleatórios, pode-se apenas utilizar o valor máximo da intensidade da Gaussiana principal que descreve o pico estreito particular do espectro, representado por "h" na Figura 18.14, e o valor da largura completa a meia altura, descrito como "FWHM" (*Full Width at Half Maximum*). Este parâmetro é muito utilizado em medidas de duração temporal de pulsos e larguras espectrais.



Figura 18.14. Demonstração do valor máximo de intensidade (h) e da largura completa a meia altura (FWHM) de um típico espectro de emissão de laser aleatório através de um ajuste usando uma única função Gaussiana.

Na Figura 18.14 se observa na cor azul o espectro experimental de emissão de laser aleatório, com pontos compondo a curva, e sobreposto a este, uma curva vermelha proveniente do ajuste utilizando uma função Gaussiana. Além do método matemático para obtenção desses parâmetros, pode-se utilizar também a análise geométrica do gráfico, traçando linhas verticais (setas tracejadas em vermelho) até o eixo de comprimento de onda, permitindo a largura do espectro em sua meia altura completa. Em seguida, com os dados obtidos da função Gaussiana para cada espectro independente, é possível construir gráficos característicos para a caracterização de laser aleatórios. Por exemplo, na Figura 18.15, observa-se o comportamento típico de um laser aleatório, em que a largura espectral (círculos pretos) sofre um estreitamento significativo com o aumento da energia de bombeio.



Figura 18.15. Comportamento típico de um laser aleatório em que ocorre uma redução significativa da largura do espectro e um aumento exponencial da intensidade de emissão, ambos em função do aumento da energia de bombeio.

Também na Figura 18.15 é possível ver, a partir de um certo valor de energia do bombeio (160  $\mu$ J), um aumento expressivo da intensidade de emissão dos espectros. A partir dessa energia de bombeio, ocorre uma mudança brusca da inclinação da curva de intensidade. Em torno desse valor de energia do bombeio, é definido o limiar de energia de emissão laser, no qual podemos distinguir dois diferentes comportamentos, ou seja: antes deste limiar, a luz emitida pelo sistema é composta praticamente pela emissão espontânea do meio ativo; e depois deste limiar de energia, em grande parte, a luz é composta por processo chaveados pela emissão estimulada do sistema.

#### 18.3.3 Aplicações

Recentemente, as fibras eletrofiadas vem sendo amplamente estudadas como materiais promissores para emissão laser aleatório. Isso se deve pela grande possibilidade de escolha de parâmetros geométricos das fibras eletrofiadas. Além disso, elas podem ser facilmente dopadas, principalmente com corantes orgânicos de alta eficiência quântica de fluorescência com emissão em todo o espectro visível. As fibras eletrofiadas também podem ser obtidas com a introdução de nanopartículas no volume da amostra, pois apresentam alto índice de refração e, portanto, aumentam a intensidade de espalhamento. Por exemplo, fibras flexíveis de acetato de celulose reforçadas mecanicamente pela adição de óxido de polietileno contendo nanopartículas de ZnO foram eletrofiadas com e sem a adição de nanopartículas de ZnO funcionam como o meio de ganho através de sua excitação em 355 nm e respectiva emissão em 387 nm. Os resultados mostraram que as partículas

de prata diminuíram o limiar de ação laser em até 80% devido à ressonância de plasma da prata. Uma vantagem do uso de nanopartículas como meio de ganho é a fotoestabilidade. Nesse trabalho, não foi reportado pelos autores uma degradação observável por mais de 10000 pulsos do laser de bombeio.

Laser aleatório em fibras eletrofiadas se destaca por sua versatilidade em modos de explorar a miniaturização dos emissores com características laser. Chen e colaboradores<sup>78</sup> produziram fibras eletrofiadas de álcool polivinílico (PVA) com adição de nanopartículas de prata de diferentes tamanhos, o que ocasionou um deslocamento do máximo de absorção dessas partículas, de 400 nm para 570 nm. Além disso, as fibras foram dopadas com um corante orgânico como meio ativo de amplificação. A excitação desse material levou a um acoplamento do campo elétrico da luz emitida pelo corante com a ressonância de plasma das nanopartículas de prata. O acoplamento leva a uma diminuição do caminho livre médio de espalhamento da luz, aumentando assim a possibilidade de emissão do laser aleatório.

A fibra eletrofiada com nanopartículas de prata foi usada para a fabricação de um protótipo de LED de emissão de luz branca. Para isso, foi utilizado um LED azul com uma camada de nanofibras de perovskita emitindo na região do verde e por fim uma camada com a fibra dopada com o corante orgânico, este emitindo na região do vermelho com as nanopartículas de prata. Através do controle da espessura da camada de fibras eletrofiadas foi possível obter um emissor de luz branca com estabilidade térmica.

Outra característica interessante dos lasers aleatórios em nanofibras eletrofiadas desordenadas é a forma como os múltiplos espalhamentos da luz podem ocorrer. Por exemplo, o retroespalhamento da luz nesse tipo de material pode ser devido ao espalhamento da luz entre fibras próximas e, portanto, gerar um estado de múltiplo espalhamento localizado<sup>79,80</sup>. Por outro lado, a luz pode ser guiada pela nanofibra, gerando assim um modo laser espacialmente expandido.<sup>79</sup> Uma vez que os vários modos de emissão laser aleatório estão espacialmente separados, o conjunto de nanofibras eletrofiadas é um potencial material para laser aleatórios com seletividade de modo e, portanto, seletividade de comprimento de onda do laser aleatório.

Camposeo *et al.*<sup>56</sup> estudaram fibras eletrofiadas composta de poliestireno (PS) dopadas com 1% em massa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que aumentam o efeito do espalhamento da amostra. Além disso, foi adicionado 5% em massa de corante orgânico baseado em fluoreno e carbazol. Eles mostraram que, excitando as fibras micrométricas, de diâmetro típico entre 2 a 5  $\mu$ m, modos de emissão de até 200  $\mu$ m de extensão espacial surgiam e com largura espectral de 0.15 nm. Tal evidência pode abrir caminho para aplicações em microsensores químicos através da detecção de agentes que alterariam o perfil espectral da emissão laser aleatório através do múltiplo espalhamento entre as fibras. Neste caso, tal informação pode ser rapidamente transmitida para outras localizações da amostra através dos modos estendidos que ocorrem nesse tipo de material até chegar em um sensor acoplado nessa região da amostra.

Essa característica distinta do comportamento dos modos emissores em nanofibras eletrofiadas levou a novas pesquisas sobre a relação entre os modos. Por exemplo, Sciuti *et al.*<sup>81</sup> estudou a interação desses modos em fibras eletrofiadas como função do tempo. Para isso, vários espectros de emissão consecutivos foram obtidos para uma mesma energia de excitação em uma posição fixa da amostra. As fibras eletrofiadas eram compostas de polimetilmetacrilato (PMMA) e dopada com 5% em massa de rodamina B, um corante orgânico com alta eficiência quântica de fluorescência. O diâmetro médio das fibras foi de aproximadamente 480 nm. Observou-se que a emissão de laser aleatório pelas fibras dopadas pode ser tanto coerente, ou seja, apresenta vários modos estreitos emissores, quanto incoerentes, ou seja, apresenta um perfil espectral de emissão típico de um laser com baixa realimentação, dependendo da posição da amostra em que a excitação ocorria. Isso foi relacionado com a densidade de fibras variável no espaço que pode levar ao surgimento de diferente número de modos.

Outra característica interessante observada é a mudança da correlação entre os modos como função do tempo. Para isso, foi analisada a correlação entre espectros de emissão obtidos em diferentes tempos, mas com a excitação fixa em uma mesma área da amostra. A variação da correlação entre modos mostra a influência entre a intensidade de emissão de pares de modos emissores, como mostrado na Figura 18.16. Esse efeito está relacionado com a sobreposição espacial desses modos na fibra.<sup>82</sup> Com isso, esse trabalho mostra que por mais que a área de excitação seja sempre a mesma, os modos tendem a se sobrepor dinamicamente no tempo devido a pequenas mudanças tanto na conformação das fibras quanto na interação da luz com o corante orgânico.



Figura 18.16. Mapas de correlação temporal para emissão coerente para cada 100 pulsos de excitação com 2 μJ de energia: (a) 100, (b) 200, (c) 300, (d) 400 e (e) 500 pulsos. Dinâmica de competição de modos é evidenciado pela variação da correlação em função do tempo.

# **18.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS**

Fibras eletrofiadas são materiais extremamente versáteis no que se refere ao processo de fabricação; podem ser produzidas com distintos materiais aos guais pode-se incorporar componentes ativos, possibilitando sua funcionalização. Neste capítulo foi feita, inicialmente, uma descrição de aspectos fundamentais relevantes ao processamento de fibra eletrofiadas com pulsos laser de femtossegundos, e que permite uma estruturação controlada e com alta resolução para a obtenção de padrões que podem ser utilizados em diversas aplicações como, no desenvolvimento de sensores e de estruturas que permitem o controle do crescimento celular. Fibras eletrofiadas apresentam também características interessantes que vêm sendo exploradas no desenvolvimento de lasers aleatórios. Portanto, neste capítulo apresentamos aspectos fundamentais a respeito de lasers aleatórios, bem como alguns resultados obtidos para esse tipo de dispositivo em fibras eletrofiadas. A associação de nanofibras eletrofiadas e lasers aleatórios tem potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos para o sensoriamento de processos físicos. químicos e biológicos. Finalmente, as perspectivas do uso de fibras eletrofiadas em Fotônica são bastante promissoras, tendo em vista que há ainda a possibilidade de serem exploradas em outros aspectos como, por exemplo, em processos não lineares.

# REFERÊNCIAS

1. Xie, S.; Li, H.; Li, B. ; Sci. China Ser. G Physics, Mech. Astron. 2009, 52, 856.

2. Keiser, G.; Xiong, F.; Cui, Y.; Shum, P. P. ; J. Biomed. Opt. 2014, 19, 080902.

3. Ertman, S.; Rutkowska, K.; Wolinski, T. R.; J. Light. Technol. 2019, 37, 2516.

4. Alexander Schmidt, M.; Argyros, A.; Sorin, F. ; Adv. Opt. Mater. 2016, 4, 13.

5. Son, G.; Han, S.; Park, J.; Kwon, K.; Yu, K. ; Nanophotonics 2018, 7, 1845.

6. Zhang, Y. Z.; Venugopal, J.; Huang, Z.-M.; Lim, C. T.; Ramakrishna, S. ;*Biomacromolecules* 2005, *6*, 2583.

7. Ishii, D.; Ying, T.; Yamaoka, T.; Iwata, T.; Materials (Basel). 2009, 2, 1520.

8. Rodríguez, K.; Gatenholm, P.; Renneckar, S.; Cellulose 2012, 19, 1583.

9. Panthi, G.; Park, M.; Kim, H.-Y.; Lee, S.-Y.; Park, S.-J. ; J. Ind. Eng. Chem. 2015, 21, 26.

10. Camposeo, A.; Di Benedetto, F.; Stabile, R.; Cingolani, R.; Pisignano, D. ;*Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 143115.

11. Son, W. K.; Youk, J. H.; Park, W. H. ; Carbohydr. Polym. 2006, 65, 430.

12. Jin, W.-J.; Jeon, H. J.; Kim, J. H.; Youk, J. H.; Synth. Met. 2007, 157, 454.

13. Wang, H.; Li, Y.; Sun, L.; Li, Y.; Wang, W.; Wang, S.; Xu, S.; Yang, Q. ;*J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*, 396.

14. Malinauskas, M.; Žukauskas, A.; Hasegawa, S.; Hayasaki, Y.; Mizeikis, V.; Buividas, R.; Juodkazis, S. ;*Light Sci. Appl.* **2016**, *5*, e16133.

15. He, J.; Xu, B.; Xu, X.; Liao, C.; Wang, Y. ; Photonic Sensors 2021, 11, 203.

16. Minoshima, K.; Kowalevicz, A. M.; Hartl, I.; Ippen, E. P.; Fujimoto, J. G.; Opt. Lett. 2001, 26, 1516.

17. Della Valle, G.; Osellame, R.; Laporta, P.; J. Opt. A Pure Appl. Opt. 2009, 11, 013001.

18. Vorobyev, A. Y.; Guo, C. ; Appl. Surf. Sci. 2007, 253, 7272.

19. Ovsianikov, A.; Ostendorf, A.; Chichkov, B. N. ; Appl. Surf. Sci. 2007, 253, 6599.

20. Flamini, F.; Magrini, L.; Rab, A. S.; Spagnolo, N.; D'Ambrosio, V.; Mataloni, P.; Sciarrino, F.; Zandrini, T.; Crespi, A.; Ramponi, R.; Osellame, R.; *Light Sci. Appl.* **2015**, *4*, e354.

21. Sugioka, K.; Cheng, Y.; Light Sci. Appl. 2014, 3, e149.

22. Gattass, R. R.; Mazur, E. ; Nat. Photonics 2008, 2, 219.

23. Piqué, A.; Auyeung, R. C. Y.; Kim, H.; Charipar, N. A.; Mathews, S. A.; *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2016, *49*, 223001.

24. Santos, S. N. C.; Almeida, G. F. B.; Almeida, J. M. P.; Hernandes, A. C.; Mendonça, C. R. ; *Opt. Laser Technol.* **2021**, *140*, 107030.

25. Kanehira, S.; Si, J.; Qiu, J.; Fujita, K.; Hirao, K.; Nano Lett. 2005, 5, 1591.

26. Almeida, G. F. B.; Martins, R. J.; Otuka, A. J. G.; Siqueira, J. P.; Mendonca, C. R. ; *Opt. Express* **2015**, *23*, 27597.

27. Yang, H.; Xu, K.; Xu, C.; Fan, D.; Cao, Y.; Xue, W.; Pang, J.; Nanoscale Res. Lett. 2019, 14, 333.

28. Almeida, J. M. P.; Barbano, E. C.; Arnold, C. B.; Misoguti, L.; Mendonça, C. R. ; *Opt. Mater. Express* **2017**, *7*, 93.

29. Nolasco, L. K.; Almeida, G. F. B.; Voss, T.; Mendonça, C. R. ; J. Alloys Compd. 2021, 877, 160259.

30. Almeida, G.; Martins, R. J.; Siqueira, J.; Almeida, J. M.; Rodrigues, J.; Mendonça, C. ; *Opt. Mater. (Amst).* **2018**, *83*, 229.

31. Paula, K. T.; Gaál, G.; Almeida, G. F. B.; Andrade, M. B.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; Riul, A.; Rodrigues, V.; Mendonça, C. R. ; *Opt. Laser Technol.* **2018**, *101*, 74.

32. Paula, K. T.; Silva, K. L. C.; Mattos, A. V. A.; de Andrade, M. B.; Sanfelice, R. C.; Balogh, D. T.; Mendonça, C. R. ; *Opt. Mater. (Amst).* **2021**, *116*, 111083.

33. Avila, O. I.; Almeida, J. M. P.; Henrique, F. R.; Fonseca, R. D.; Almeida, G. F. B.; Balogh, D. T.; Mendonça, C. R.; *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 3579.

34. Roth, G.-L.; Hessler, S.; Kefer, S.; Girschikofsky, M.; Esen, C.; Hellmann, R. ; *Opt. Express* **2020**, *28*, 18077.

35. Yuan, W.-H.; Lv, J.-M.; Cheng, C.; Hao, X.-T.; Chen, F. ; Opt. Mater. (Amst). 2015, 49, 110.

36. Ma, Y.; Jiang, L.; Hu, J.; Liu, H.; Wang, S.; Zuo, P.; Ji, P.; Qu, L.; Cui, T. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 17155.

37. Sato, Y.; Tsukamoto, M.; Shinonaga, T.; Kawa, T. ; Appl. Phys. A 2016, 122, 184.

38. Götze, M.; Farhan, A. M.; Kürbitz, T.; Krimig, O.; Henning, S.; Heilmann, A.; Hillrichs, G.; *J. Laser Micro/Nanoengineering* **2017**, *12*, 286.

39. Rebollar, E.; Cordero, D.; Martins, A.; Chiussi, S.; Reis, R. L.; Neves, N. M.; León, B. ;*Appl. Surf. Sci.* 2011, *257*, 4091.

40. Lee, B. L.-P.; Jeon, H.; Wang, A.; Yan, Z.; Yu, J.; Grigoropoulos, C.; Li, S. ;*Acta Biomater.* **2012**, *8*, 2648.

41. Bulgakova, N. M. ; J. Laser Micro/Nanoengineering 2007, 2, 76.

42. Cerami, L.; Mazur, E.; Nolte, S.; Schaffer, C. B. In *Ultrafast Nonlinear Optics*; Thomson, R.; Leburn, C.; Reid, D., Eds.; Springer International Publishing: Heidelberg, 2013; pp. 287–321.

43. Quinto-Su, P. A.; Venugopalan, V. In Methods in Cell Biology; 2007; Vol. 82, pp. 111–151.

44. Kanavin, A. P.; Smetanin, I. V.; Isakov, V. A.; Afanasiev, Y. V.; Chichkov, B. N.; Wellegehausen, B.; Nolte, S.; Momma, C.; Tünnermann, A. ;*Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 14698.

45. Anisimov, S. I.; Kapeliov.BI; Perelman, T. L. ; Zhurnal Eksp. I Teor. Fiz. 1974, 66, 776.

46. Elgul, R.; Matiolli, L.; Vieira Junior, N. D.; De, W. In *Laser Pulses - Theory, Technology, and Applications*; Peshko, I., Ed.; InTech, 2012.

47. Boyd, R. W. In Nonlinear Optics; Elsevier, 2008; pp. 1-67.

48. Ams, M.; Marshall, G. D.; Dekker, P.; Dubov, M.; Mezentsev, V. K.; Bennion, I.; Withford, M. J. ;*IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2008**, *14*, 1370.

49. Boyd, R. W. In Nonlinear Optics; Elsevier, 2008; pp. 135-206.

50. Machado, L. M.; Samad, R. E.; de Rossi, W.; Junior, N. D. V.; Opt. Express 2012, 20, 4114.

51. Jee, Y.; Becker, M. F.; Walser, R. M. ; J. Opt. Soc. Am. B 1988, 5, 648.

52. Ashkenasi, D.; Lorenz, M.; Stoian, R.; Rosenfeld, A. ; Appl. Surf. Sci. 1999, 150, 101.

53. Martin, S.; Hertwig, A.; Lenzner, M.; Kruger, J.; Kautek, W. ;*Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2003**, 77, 883.

54. Terasawa, E.; Shibuya, T.; Satoh, D.; Moriai, Y.; Ogawa, H.; Tanaka, M.; Kuroda, R.; Kobayashi, Y.; Sakaue, K.; Washio, M. ;*Appl. Phys. A* **2020**, *126*, 446.

55. Sugioka, K.; Cheng, Y. *Femtosecond Laser 3D Micromachining for Microfluidic and Optofluidic Applications*; SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology; 1st ed.; Springer London: London, 2014.

56. Niemczyk-Soczynska, B.; Gradys, A.; Sajkiewicz, P. ; Polymers (Basel). 2020, 12, 2636.

57. Zhang, X.; Li, L.; Ouyang, J.; Zhang, L.; Xue, J.; Zhang, H.; Tao, W. ; Nano Today 2021, 39, 101196.

58. Yoo, H. S.; Kim, T. G.; Park, T. G. ; Adv. Drug Deliv. Rev. 2009, 61, 1033.

59. Venkatakrishnan, K.; Vipparty, D.; Tan, B. ; Opt. Express 2011, 19, 15770.

60. Adomavičiūtė, E.; TAMULEVIČIUS, T.; ŠIMATONIS, L.; FATARAITĖ-URBONIENĖ, E.; STANKEVIČIUS, E.; TAMULEVIČIUS, S. ;*Mater. Sci.* **2015**, *21*, 44.

61. Paula, K.; Mercante, L.; Schneider, R.; Correa, D.; Mendonca, C. ; Photonics 2019, 6, 3.

62. Lim, Y. C.; Johnson, J.; Fei, Z.; Wu, Y.; Farson, D. F.; Lannutti, J. J.; Choi, H. W.; Lee, L. J. ;*Biotechnol. Bioeng.* **2011**, *108*, 116.

63. Sapienza, R. ; Nat. Rev. Phys. 2019, 1, 690.

64. Wiersma, D. S. ;Nat. Phys. 2008, 4, 359.

65. Cao, H.; Waves in Random Media 2003, 13, R1.

66. Polson, R. C.; Vardeny, Z. V. ; Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 1289.

67. Maiman, T. H. ; Nature 1960, 187, 493.

68. Young, M. *Optics and Lasers*; Springer Series in Optical Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1984; Vol. 5.

69. Tipler, P. A.; Mosca, G. Physics for scientists and engineers 2007, 1328.

70. Serway, R. A.; Jewett, J. W. *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*; 9th ed.; 2014.

71. Andreasen, J.; Asatryan, A. A.; Botten, L. C.; Byrne, M. A.; Cao, H.; Ge, L.; Labonté, L.; Sebbah, P.; Stone, A. D.; Türeci, H. E.; Vanneste, C. ;*Adv. Opt. Photonics* **2011**, *3*, 88.

72. Piazza, R.; Degiorgio, V. In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*; Elsevier, 2005; pp. 234–242.

73. Wriedt, T. In Springer Series in Optical Sciences; 2012; Vol. 169, pp. 53–71.

74. Sciuti, L. F.; Gonçalves, T. S.; Tomazio, N. B.; de Camargo, A. S. S.; Mendonça, C. R.; De Boni, L. ; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 16747.

75. Alves, C. C.; Mendonça, C. R.; de Boni, L.; Caiut, J. M. A. ; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 16849.

76. Theerthagiri, J.; Karuppasamy, K.; Lee, S. J.; Shwetharani, R.; Kim, H.; Pasha, S. K. K.; Ashokkumar, M.; Choi, M. Y. ;*Light Sci. Appl.* **2022**, *11*, 250.

77. da Silva-Neto, M. L.; de Oliveira, M. C. A.; Dominguez, C. T.; Lins, R. E. M.; Rakov, N.; de Araújo, C. B.; Menezes, L. de S.; de Oliveira, H. P.; Gomes, A. S. L. ;*Sci. Rep.* **2019**, *9*, 11765.

78. Chen, W.-C.; Shiao, J.-H.; Tsai, T.-L.; Jiang, D.-H.; Chen, L.-C.; Chang, C.-H.; Lin, B.-H.; Lin, J.-H.; Kuo, C.-C. ;*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 2783.

79. Resta, V.; Camposeo, A.; Montinaro, M.; Moffa, M.; Kazlauskas, K.; Jursenas, S.; Tomkeviciene, A.; Grazulevicius, J. V.; Pisignano, D. ;*Opt. Express* **2017**, *25*, 24604.

80. Albuquerque de Oliveira, M. C.; de Souza Menezes, L.; Pincheira, P. I. R.; Rojas-Ulloa, C.; Gomez, N. R.; de Oliveira, H. P.; Leônidas Gomes, A. S. ;*Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 728.

81. Sciuti, L. F.; Mercante, L. A.; Correa, D. S.; De Boni, L.; J. Lumin. 2020, 224, 117281.

82. Leonetti, M.; Conti, C.; Lopez, C. ;Nat. Photonics 2011, 5, 615.

# **SOBRE OS AUTORES**



LEONARDO DE BONI: Formou-se em Bacharelado em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1998) e Licenciatura em Física pela Universidade Federal de São Carlos (2001). Fez seu Mestrado (2000) e Doutorado (2004) no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo. Em seu doutorado, suas atividades de pesquisa tinham como foco o estudo de absorcões multifotônicas e de estados excitados em materiais. Realizou Pós-doutoramento (2005-2007) no Instituto de Física de São Carlos. Em 2007 até 2009, fez um Pós-Doutorado no na Universidade Central da Flórida - EUA. Atualmente, é Prof. Dr. no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. Seus interesses de pesquisa incluem o desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas não-lineares resolvidas ou não no tempo para o estudo dos efeitos não lineares e suas dinâmicas em novos materiais fotônicos. Além disso, paralelamente, desenvolve estudos em laser aleatórios.

http://lattes.cnpq.br/2401618350456850



SABRINA N. C. SANTOS: Possui bacharelado em Física pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP) - Campus Rio Claro (2012). Mestrado em Ciências (2015) no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) na Universidade de São Paulo onde realizou a caracterização estrutural e de superfície de materiais poliméricos naturais. Doutorado em Ciências (2019) no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo no Grupo de Fotônica onde investigou as não linearidades ópticas de terceira-ordem e a produção de guias de ondas tridimensionais. Seus interesses de pesquisa incluem microfabricação com pulsos ultracurtos em materiais e óptica não linear.

http://lattes.cnpq.br/1841639813971267



**KELLY T. PAULA:** Possui bacharelado em Física pela Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Campus Rio Claro (2013). Mestrado em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho (UNESP) (2016) onde desenvolveu pesquisas no Laboratório de Novos Materiais e atuou na área de caracterização óptica de materiais preparados pelo processo sol-gel dopados com azocorantes. Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo (2020) onde desenvolveu pesquisa na área de óptica não linear utilizando a técnica de microfabricação com pulsos ultracurtos para estudar as condições de processamento em materiais. http://lattes.cnpq.br/5512994938633339



LUCAS F. SCIUTI: Possui bacharelado em Física com habilitação Teórico-Experimental pela Universidade de São Paulo no Instituto de Física de São Carlos (2016). Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo na Escola de Engenharia de São Carlos (2019) através do estudo de propriedades fotônicas de lasers aleatórios em diferentes materiais orgânicos. Atualmente é doutorando em Física na mesma instituição, onde estuda propriedades de espalhamento não linear em moléculas orgânicas através de técnicas experimentais e modelagem fenomenológica. http://lattes.cnpq.br/6633590141687955



LUCAS K. NOLASCO: Formou-se em Física com habilitação em Óptica e Fotônica pela Universidade de São Paulo no Instituto de Física de São Carlos (2018), possui Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo na Escola de Engenharia de São Carlos (2021) onde estudou a microfabricação com pulsos ultracurtos no GaN e diamante CVD, e atualmente é doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais na mesma instituição, onde estuda o processamento de materiais poliméricos em escala micro/ nanométrica com pulsos laser de femtossegundos. http://lattes.cnpq.br/2708642784722823



ANDRÉ L. S. ROMERO: Possui graduação em Análise e Desenvolvimento de Sistemas pelo Centro Universitário Estácio, polo Ribeirão Preto (2018). Como Técnico responsável pelo Grupo de Fotônica desde 2001 desenvolve projetos nas áreas de Instrumentação Eletrônica e de programas para controle de processos e aquisição de dados. Atualmente faz mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo na Escola de Engenharia de São Carlos, onde desenvolve pesquisas com lasers aleatórios em materiais poliméricos na aplicação de sensores.

http://lattes.cnpq.br/0020417733819467



CLEBER R. MENDONÇA: Recebeu seu doutorado em Física em 2000 pela Universidade de São Paulo (USP). Em 2001 ele trabalhou como pós-doutorado no The College of Optics and Photonics (CREOL), EUA. Ingressou como docente no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da USP em 2001, onde atualmente é Professor Titular. Em 2003, juntamente com os professores Sergio C. Zílio e Máximo Siu Li fundou o Grupo de Fotônica do IFSC. De 2005 a 2007, ele trabalhou em microfabricação com pulsos ultracurtos e dinâmica ultrarrápida como pesquisador visitante na Universidade Harvard. Ele recebeu o prêmio ICO/ICTP Gallieno Denardo em 2010 e foi designado membro sênior da OSA em 2013. Seus interesses atuais de pesquisa são processos ópticos não lineares e microfabricação com pulsos laser de femtossegundos. http://lattes.cnpq.br/9208665857677299