

3.04.99 - Engenharia Elétrica.

## FABRICAÇÃO DE ABSORVEDORES SATURÁVEIS BASEADOS EM NANOMATERIAIS BIDIMENSIONAIS UTILIZANDO O MÉTODO DA GOTA

Rubens L. Marcondes<sup>1\*</sup>, Lúcia A. M. Saito<sup>2,3</sup>

1. Estudante de IC da Escola de Engenharia da UPM

2. Docente da Escola de Engenharia da UPM /Orientadora

3. Pesquisadora-MackGraphe (Centro de Pesquisas em Grafeno e Nanomateriais) da UPM

### Resumo:

Neste artigo científico são apresentados resultados da fabricação de filmes finos à base de compósitos de nanomateriais bidimensionais, transferência e caracterização destes para serem utilizados como absorvedores saturáveis. O estudo teve dois principais materiais, óxido de grafeno reduzido (r-GO – *Reduced Graphene Oxide*) e fósforo negro (BP – *Black Phosphorus*).

Os filmes foram feitos e transferidos através do método da gota, que a partir da suspensão de uma microgota do nanomaterial imerso em adesivo óptico é colocado sobre a face de conectores de fibra óptica com o auxílio de uma micropipeta. O objetivo é a obtenção de moduladores ópticos passivos que foram incorporados entre dois conectores e testados em cavidades de lasers a fibra dopada com Érbio para atuar como absorvedores saturáveis para geração de pulsos ópticos ultracurtos. Como resultado, foram obtidos pulsos com duração de 570 e 650 fs e espectros com largura de banda de 7,30 e 4,50 nm para o r-GO e BP respectivamente.

**Palavras-chave:** materiais bidimensionais; absorvedor saturável; fibra dopada com Érbio.

**Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição:** UPM.

### Introdução:

Lasers ultrarrápidos são ferramentas essenciais para diversas aplicações, que vão desde pesquisa básica e metrologia até medicina (Gerosa, 2015). Os lasers têm uma grande área de atuação na medicina e um papel fundamental na informática, com a possibilidade de maiores capacidades de transmissão (Silfvast, 1996). A fibra óptica tem hoje uma grande importância em diversas áreas, mas é na área da telecomunicação que desempenha seu principal papel, que aliada ao laser são responsáveis por grande parte da transmissão de dados no mundo (Thorsen, 1998). Apesar de já existir tecnologia em pleno funcionamento, com o aumento da necessidade de maiores velocidades de comunicação, se fazem necessários meios mais eficientes e eficazes do que os atuais.

Foi então estudado novos materiais e explorado principalmente uma vasta gama de nanomateriais bidimensionais. Nos últimos anos têm se destacado os nanotubos de carbono (Iijima, 1991), grafeno (Sun, 2012) e seus derivados e recentemente o fósforo negro (*Black Phosphorus* - BP) (Li, 2015).

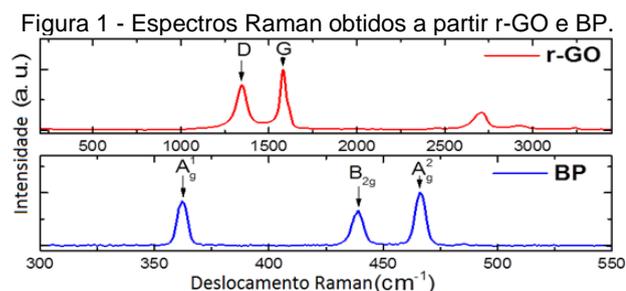
Atualmente, a esfoliação líquida (LPE - *Liquid Phase Exfoliation*) (Hernandez, 2008) tem sido um dos principais métodos para preparar nanomateriais bidimensionais para pesquisa e em grande escala para aplicações em fotônica, também é ideal para produzir dispersões em filmes finos e compósitos. Neste trabalho, o método da gota foi usado para fabricar amostras de nanomateriais bidimensionais, com esta técnica aliada ao LPE, óxido de grafeno reduzido (r-GO) e fósforo negro (BP), foram depositados diretamente na face de conectores ópticos e incorporadas à fibra óptica em uma cavidade EDFL (*Erbium-doped fiber lasers*) para gerar pulsos ultracurtos (Gerosa, 2013).

As principais relevâncias deste trabalho foi a validação do método da gota, a fim de provar sua eficiência se comparado aos tradicionais métodos de transferências. O primeiro método utiliza a esfoliação micromecânica de um floco de grafite (Novoselov, 2004), o segundo, *Wet Transfer*, o

grafeno era obtido através de deposição química de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) (Park, 2009), e o terceiro, *Dry Transfer*, tem como característica a transferência de nanomateriais totalmente a seco onde é necessário o ajuste de temperatura e pressão sobre o substrato polimérico que receberá o material (Fechine, 2015). Além de realizar a transferência para a ponta da fibra, o objetivo era a obtenção de *mode-locking* no laser a fibra dopada com Érbio e análise da largura de banda e duração do pulso.

### Metodologia:

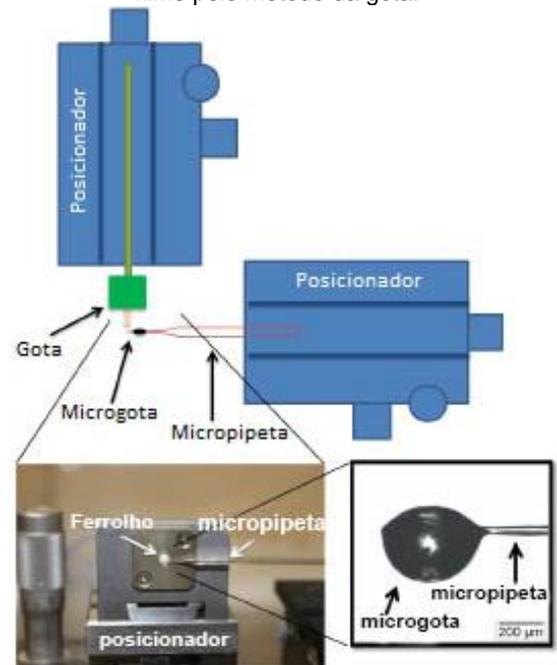
Foram realizados estudos com diversas concentrações de nanomaterial por solução, porém obtivemos melhores resultados com concentrações de 2 (r-GO) e 4 (BP) mg/ml dispersos numa solução de N-metil pirrolidona (NMP) que foram suspensos com um adesivo óptico comercial curável a base de UV baseado em polidimetilsiloxano (PDMS) (NOA73TH; índice de refração de 1,56 e 90% de transmitância em 1550 nm) à proporção de 1:3. Para a obtenção de uma dispersão apropriada, mistura-se manualmente até que esteja homogênea a olho nu, e então coloca-se num banho ultrassônico durante aproximadamente 15 minutos e, em seguida, caracteriza-a utilizando um microscópio confocal óptico Raman (Witec). Uma imagem óptica da gotícula do nanomaterial bidimensionais/polímero e os espectros de Raman do r-GO, e BP medido com um laser de 532 nm são apresentados na Figura 1.



Atualmente, há alguns métodos para se transferir o filme para a fibra tais como *Wet* e *Dry transfer*. Neste artigo, abordaremos apenas o método da gota, desenvolvido por Gerosa *et al.* Tal método consiste em coletar uma gota da suspensão CNT/polímero com uma micropipeta e transferi-la para a superfície do ferrolho de um conector de fibra FC/APC. A micropipeta tem um 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro e foi fabricada por uma redução gradual de um capilar de vidro cujo diâmetro inicial é 1 mm. Mergulhada na suspensão CNT/polímero, ela induz a formação de uma microgota, em seguida, a micropipeta é fixada a um eixo triaxial e voltada para o centro

do conector da fibra, o qual está em um outro eixo triaxial para o posicionamento, como pode ser visto no esquema da Figura 2.

Figura 2 - Configuração experimental para fabricação do filme pelo método da gota.



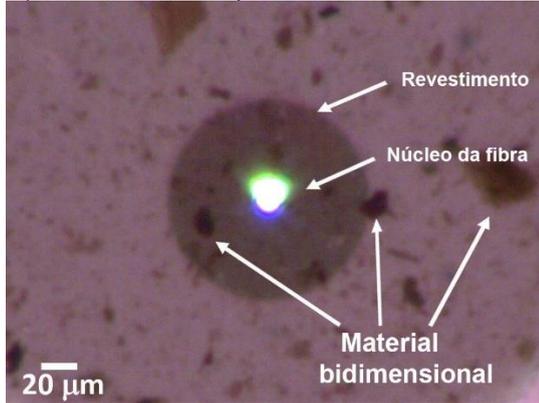
Fonte: Adaptado de Gerosa (2016).

Quando a gota toca a face do conector, esta é transferida e forma-se uma película, que na sequência é curada com radiação UV por aproximadamente 10 minutos. Pode-se notar a gota na ponta do conector conforme a Figura 3, e com uma lente de 10x é possível verificar um detalhamento maior conforme pode ser visto na Figura 4 que apresenta o núcleo iluminado. A espessura típica do filme foi determinada por interferometria para ser aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  por inspeção do espectro Fabry-Perot refletida a partir da superfície de um filme (Gerosa, 2013). Finalmente, o cabo da fibra contendo o filme depositado, é conectado a um outro FC/APC e então inserido na cavidade do laser a fibra.

Figura 3 - Imagem óptica da gota na ponta da fibra óptica (r-GO), feita em microscópio de bancada com lente 2.5x.



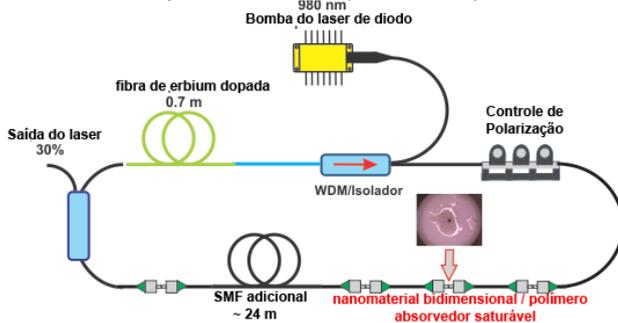
Figura 4 - Imagem óptica da fibra com o núcleo iluminado (BP), feita em microscópio de bancada com lente 10x.



### Resultados e Discussão:

Para testar os filmes de r-GO e BP como absorvedores saturáveis, uma configuração em anel de um laser a fibra dopada com Érbio (EDFL) foi usada, conforme apresentada na Figura 5, montada por Rosa *et al.* A cavidade inclui um laser de bombeamento de 980 nm, um acoplador WDM 980/1550 nm, um isolador 50 dB, um controlador de polarização, um isolador do sinal óptico e um acoplador de saída 30%. Foi utilizada uma fibra dopada com Érbio de 0,7 m de comprimento ( $D_{méd} = -48$  ps/nm.km a 1550 nm) e a fibra adicional consistiu de aproximadamente 24 m de fibra de padrão (SMF), com uma dispersão média de 17 ps/nm.km, resultando assim uma dispersão total acumulada e dispersão anômala média de + 429 fs/nm e 15,9 ps/nm /km, respectivamente.

Figura 5 - Configuração experimental do laser a fibra dopada com Érbio (Rosa, 2015).



As medidas de *mode-locking* no EDFL obtido com r-GO e BP são mostradas na Figura 6, 7, 8 e 9. Com estes nanomateriais bidimensionais como absorvedores saturáveis, o *mode-locking* foi obtido gerando largura de banda (duração do pulso) de 7,30 nm (570 fs), e 4,50 nm (650 fs) em r-GO e BP respectivamente. Estes resultados de desempenho provou a robustez e eficiência do método de gota para fabricar quaisquer amostras à base de polímero com nanomaterial bidimensional obtidos com o método LPE. No entanto, estes resultados são preliminares e

podem ser melhorados através do controle de dispersão da intracavidade no laser a fibra e ajustes de concentrações e suspensões de nanomateriais bidimensionais / polímero.

Figura 6 – Espectro do sinal de saída obtido com r-GO

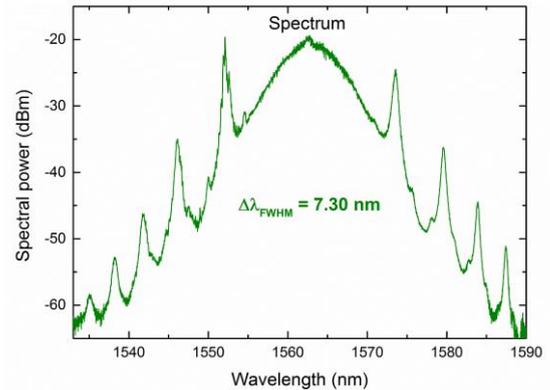


Figura 7 – Figura de autocorrelação obtida com r-GO

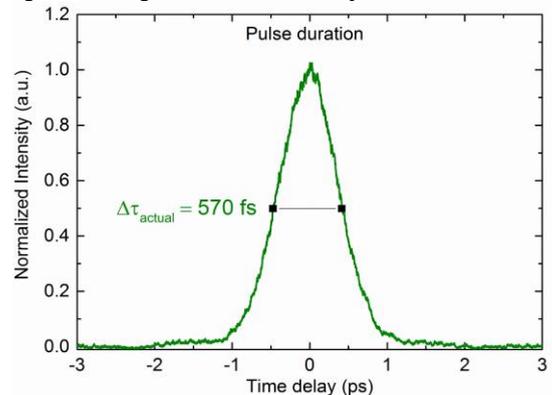


Figura 8 - Espectro do sinal de saída obtido com BP

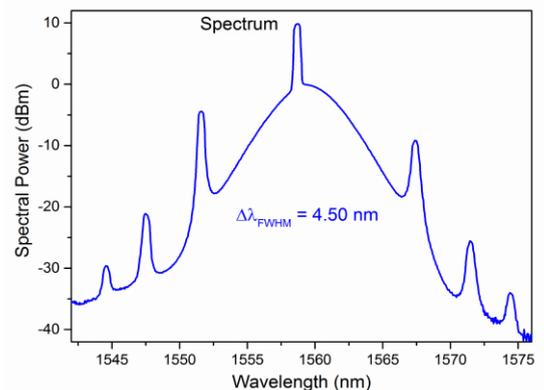
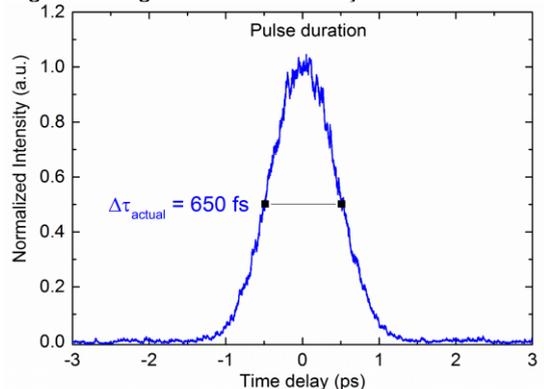


Figura 9 - Figura de autocorrelação obtida com BP



## Conclusões:

Apresentamos a fabricação de absorvedores saturáveis a base de nanomateriais bidimensionais usando o método da gota para serem inseridos em lasers a fibra dopada com Érbio. Preparados por meio de LPE, o óxido de grafeno reduzido e o fósforo negro disperso em polímero foram preparados e montados de modo integrado à fibra formando absorvedores saturáveis de uma cavidade EDFL. Largura de banda de aproximadamente 7,3 nm e duração de pulso de cerca de 570 fs para o r-GO e espectros com largura de banda de 4,50 nm para o fósforo negro com duração de 650 fs foram gerados para os dois nanomateriais descritos, provando a simplicidade, robustez e eficiência do método da gota na fabricação de todas as amostras à base nanomateriais bidimensionais para uso em aplicações fotônicas.

O estudo sobre os materiais mencionados neste artigo infere em melhorias no seguimento da pesquisa em fotônica, evidenciando o avanço que futuramente pode-se obter com possíveis desenvolvimentos de aplicações em comunicações ópticas. Muitos aspectos ainda poderiam ser abordados, mas o foco foi analisar as propriedades de um novo material tão revolucionário quanto o grafeno com novas propriedades fotônicas, elétricas e mecânicas para comparação com os atuais que estão tecnologicamente estabelecidos. Pode-se afirmar que futuramente estes materiais bidimensionais poderão conduzir a novas fronteiras do conhecimento e ao desenvolvimento de aplicações ainda a serem descobertas.

Além do que, pudemos comprovar a robustez do método aplicado nesta pesquisa e realizamos as medidas que eram esperadas para cada tipo de material.

## Referências bibliográficas

Fechine, G. J. M. et al **Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates**. Carbon 83: 224-231 (2015).

Gerosa, R. M. et al., **CNT Film Fabrication for Mode-Locked Er-Doped Fiber Lasers: The Droplet Method**, IEEE Photonics Lett. 25, 1007–1010 (2013).

Gerosa, R. M. **Dispositivos fotônicos a partir da micromanipulação das propriedades de fibras ópticas**. 2015. 117 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo (2015).

Gerosa, R. M et al., **2D nanomaterials**

**saturable absorbers fabrication using the droplet method for Erbium-doped fiber lasers**. CLEO: Applications and Technology. Optical Society of America, JTU5A.81 (2016).

Hernandez, Y. et al., **High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite**, Nature Nanotech. 3, 563-568 (2008).

Iijima, S.; **Helical microtubules of graphitic carbon**, Nature vol. 354, pp. 56–58, 1991.

Li, D. et al., **Ultrafast pulse generation with black phosphorus**, Scientific Reports 5, 15899 (2015).

Novoselov, K. S. et al, **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**. Science, vol. 306, pp. 666-669 (2004).

Park, S.; Ruoff, R. S., **Chemical Methods for the Production of Graphenes**. Nat. Nanotechnol., vol. 5, pp. 309–309 (2009).

Rosa, H. G.; **Estudo das propriedades ópticas do grafeno e sua aplicação como absorvedor saturável em lasers à fibra dopada com érbio**. 2015. 128 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo (2015).

Silfvast, W. T. **Laser fundamentals**, Cambridge: Cambridge University Press (1996).

Sun, Z.; Hasan, T; Ferrari, A. C., **Ultrafast lasers mode-locked by nanotubes and graphene**, Physica E: Low-dimens. Syst. Nanostruct. 44, 1082–1091 (2012).

Thorsen, N., **Fiber optics: and the telecommunications explosion**, Prentice-Hall (1998).

Zhao, C. et al., **Ultra-short pulse generation by a topological insulator based saturable absorber**, Appl.Phys. Lett. 101, 211106 (2012).