

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

Rubens Luiz Marcondes (IC) e Lúcia Akemi Miyazato Saito (Orientadora)

Apoio: PIVIC Mackenzie

RESUMO

Neste artigo científico, apresentamos resultados sobre a fabricação de filmes finos à base de compósitos de nanomateriais bidimensionais, transferência e caracterização dos mesmos para serem utilizados como absorvedores saturáveis. O estudo realizado teve dois principais materiais analisados, sendo eles óxido de grafeno reduzido (r-GO – *Reduced Graphene Oxide*) e fósforo negro (BP – *Black Phosphorus*). Utilizando-se de um simples e poderoso método para a fabricação do filme fino a base de polímero transferido para a ponta da fibra óptica, obteve-se absorvedores saturáveis para geração de pulsos ultracurtos em lasers a fibra dopada com Érbio. 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. Nos experimentos, a espessura do filme foi de aproximadamente 20 μm , filmes mais espessos são facilmente fabricados através da adição de mais gotículas sobre a ponta da fibra. O estudo teve como objetivo a obtenção de moduladores passivos que foram incorporados entre dois conectores e testados em cavidades de lasers a fibra dopada com Érbio para atuar como absorvedor saturável para a geração de pulsos ultracurtos. Como resultado, foram obtidos pulsos com duração de até 570 fs e espectros com largura de banda de 7,30 nm para o óxido de grafeno reduzido, 650 fs e espectros com largura de banda de 4,50 nm para o fósforo negro.

PALAVRAS-CHAVE: materiais bidimensionais, absorvedor saturável, fibra dopada com Érbio.

ABSTRACT

In this research paper, we present results of the fabrication of thin films based on two-dimensional nanomaterials composite, transfer and characterization to be used as saturable absorbers. The conducted study had two main materials analyzed, they reduced graphene oxide (r-GO) and black phosphorus (BP). Using a simple and powerful method for manufacturing the thin film polymer-based transferred to the tip of the optic fiber, saturable absorber was obtained for the generation of ultrashort pulse on erbium-doped fiber lasers. The films were made and transferred using the drop method, which from the suspension of a microdrop of the material immersed in optical adhesive is placed on the face of the optic fiber connectors with the aid of a micropipette. In the experiments the thickness of the film was

approximately 20 micrometers, thicker films are easily manufactured by adding more droplets on the tip of the fiber. The study aimed to obtain passive modulators that were incorporated between two connectors and tested into cavities of erbium-doped lasers fiber lasers to act as a saturable absorber for the generation of ultrashort pulses. As a result, pulses were obtained with a duration of 570 fs and spectra with 7.30 nm of bandwidth to a reduced graphene oxide, 650 fs and spectra with 4.50 nm of bandwidth for the black phosphorus.

KEYWORDS: two-dimensional materials, saturable absorber, erbium-doped fiber.

1. INTRODUÇÃO

Lasers ultrarrápidos são ferramentas essenciais para diversas aplicações, que vão desde pesquisa básica e metrologia até medicina, telecomunicações e processamento de materiais. A tecnologia atual está chegando a seu limite máximo de comunicação, transmissão e processamento de dados; com o crescimento desenfreado de novas tecnologia e a criação de aparelhos que necessitam mais capacidade de transmissão de dados, fez-se necessário estudarmos novos dispositivos cada vez mais eficientes (Gerosa, 2015).

A fibra óptica e laser, que foram desenvolvidos no meio do século passado, foram muito importantes para área da fotônica. Os lasers, que na década de 60 nos Estados Unidos da América foram desenvolvidos, têm uma grande área de atuação; na medicina com estimulação de tecidos moles e controle da dor, realização de novos tipos de cirurgia, e também teve um papel fundamental na informática, com a possibilidade de maiores capacidades de armazenamento, sendo responsável pela substituição dos disquetes por CD's e DVD's (Silfvast, 1996).

A fibra óptica, tem hoje uma grande importância em diversas áreas, têm estado presente cada vez mais em sensores, equipamentos hospitalares entre outros, mas é certamente na área da telecomunicação que desempenha seu principal papel, que juntamente com o laser são responsáveis por grande parte da transmissão de dados no mundo, permitindo então a internet que conhecemos (Thorsen, 1998).

Apesar de já existir estrutura tecnologia em pleno funcionamento, com o aumento da necessidade de maiores velocidades de comunicação e maiores demandas de banda na transmissão de dados, se faz necessário o aprimoramento de sistemas mais eficientes e eficazes do que os atuais. Assim, novas fibras ópticas estão sendo desenvolvidas, e é de grande interesse da comunidade científica, não apenas por suas propriedades, mas porque atreladas a técnicas de pós-processamento, estas permitem a incorporação de novos materiais e também permitem que suas estruturas sejam alteradas após a fabricação. Estas propriedades permitem que novos dispositivos possam ser desenvolvidos e as técnicas já conhecidas possam ser utilizadas de maneira mais eficiente.

O desenvolvimento de novos dispositivos para comunicações ópticas, os quais permitissem a integração entre os já existentes circuitos de silício e os futuros circuitos baseado em nanomateriais bidimensionais se fez necessário, e o uso de fibras especiais que possuíam capilares ao longo de sua estrutura e sua integração com as fibras comuns permitiram o desenvolvimento de sistemas opto fluídicos totalmente integrados a fibra (Gerosa, 2015). Esses novos sistemas permitem melhores interações entre a luz e fluidos inseridos nos capilares, tais como líquidos, gases e coloides contendo nanomateriais.

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) e recentemente o grafeno (Sun, 2012) e seus derivados, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido (Sobon, 2012), transição de metal dicalcogênio (Wang, 2012), isolantes topológicos (Zhao, 2012) e recentemente do fósforo negro (*Black Phosphorus* - BP) (Li, 2015). O estudo de propriedades destes nanomateriais tem permitido o desenvolvimento de dispositivos como fotodetectores, modulares e polarizadores além de absorvedores saturáveis (SA – Saturable Absorbers) para a geração de pulsos ultrarrápidos através de operação *mode-locking* de lasers a fibra (Bao, 2011).

O grafeno e seus derivados prometem revolucionar os sistemas e mercados de diversas áreas, principalmente na área da comunicação por possuir características únicas que viabilizam este tipo de aplicação. Este cristal bidimensional de átomos de carbono em estrutura hexagonal pode ser aplicado na ponta de fibra, e nesta pesquisa faremos aplicações de grafeno e seus derivados além do fósforo negro na ponta da fibra (Bauer, 2013).

Atualmente, a esfoliação líquida (LPE - *Liquid Phase Exfoliation*) (Hernandez, 2008) tem sido um dos principais métodos para produzir 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 simples e robusto da gota foi usado para fabricar amostras de nanomateriais bidimensionais absorvedores saturáveis. Com esta rápida técnica aliada com LPE, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (r-GO) e fósforo negro (BP), polímeros baseados em filmes finos, foram depositados diretamente na face de conectores ópticos utilizando-se do método da gota e incorporadas à fibra óptica a base de amostra SA 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 utilizava-se a esfoliação micromecânica de um floco de grafite, este método porém produz o material com pequenas dimensões transversais, próximo a dezenas ou centenas de micrômetros (Novoselov, 2004). Posteriormente, foi desenvolvido o *Wet Transfer* em que o grafeno era obtido através de deposição química de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) (Park, 2009), que permite obter material com áreas superiores a centímetros quadrado; ambos métodos requerem um tempo maior para a preparação dos filmes na ponta da fibra e seu processo é muito lento e complicado. O terceiro método chamado de *Dry Transfer*, tem como característica a transferência de nanomateriais totalmente a seco onde é necessário o ajuste de temperatura e pressão sobre o substrato que estará recebendo o material bidimensional preparado sobre o polímero (Fechine, 2015). Esse método não é possível ser utilizado na fibra

óptica devido a necessidade de uma área superficial plana de forma a incorporar o processo dentro de um sistema de prensa.

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 então fazer medidas, anotações e análises sobre a potência do laser na saída, largura de banda e duração do pulso.

2. METODOLOGIA

Todos os estudos foram realizados nas dependências do Campus da Universidade Presbiteriana Mackenzie em São Paulo, mais especificamente, nos Laboratórios da Fotônica, Elétrica/Eletrônica, Materiais, Química e no novo prédio do MackGraphe.

Foram realizados estudos com diversas concentrações, porém obtivemos melhores resultados com as concentrações de 2 (r-GO) e 4 (BP) mg/ml dispersos numa solução de N-metil pirrolidona (NMP) 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 uma dispersão homogênea, 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 GO, r-GO, e BP medido com um laser de 532 nm são apresentados na Figura 1.

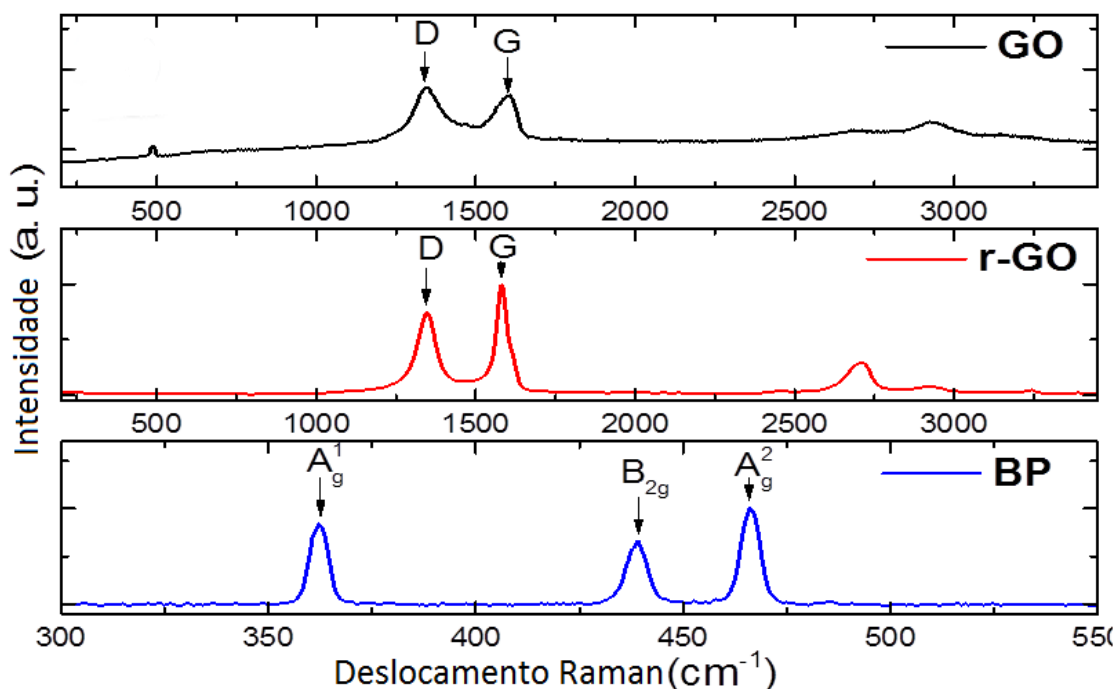


FIG. 1. Espectros Raman obtidos a partir GO, r-GO e BP.

Atualmente, há alguns métodos para se transferir o filme para a fibra tais como *Wet transfer* e *Dry transfer*. Neste artigo iremos abordar apenas o método da gota, desenvolvido pelo Dr. Rodrigo M. Gerosa durante seu doutorado no Laboratório de Fotônica do Mackenzie.

O método da gota 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 / APC FC. A micropipeta tem um 1 μm de diâmetro e foi fabricado por uma redução gradual de um capilar de vidro cujo diâmetro é de 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 podemos perceber no esquema da Figura 2.

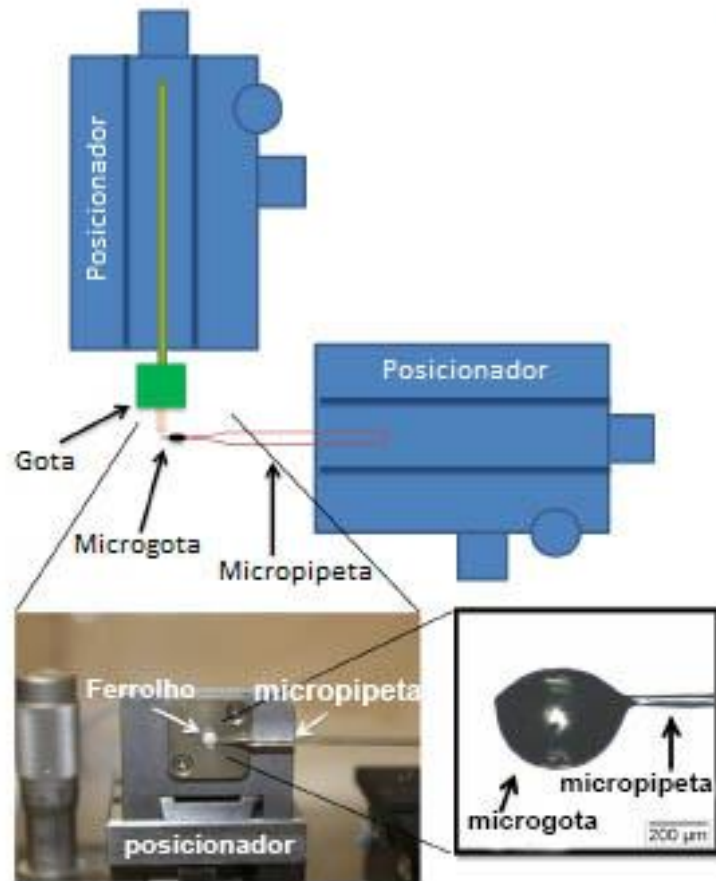


FIG.2. Configuração experimental para fabricação do filme fino pelo método da gota.
Fonte: Adaptado de Gerosa (2016).

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. Podemos notar a gota na ponta do conector conforme a Figura 3, e com uma maior riqueza de detalhamento podemos ver a Figura 4 que apresenta o núcleo iluminado.

A espessura típica do filme foi determinada por interferometria para ser aproximadamente 20 µm 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 costa com costa a um outro FC/ APC e então no restante do circuito.

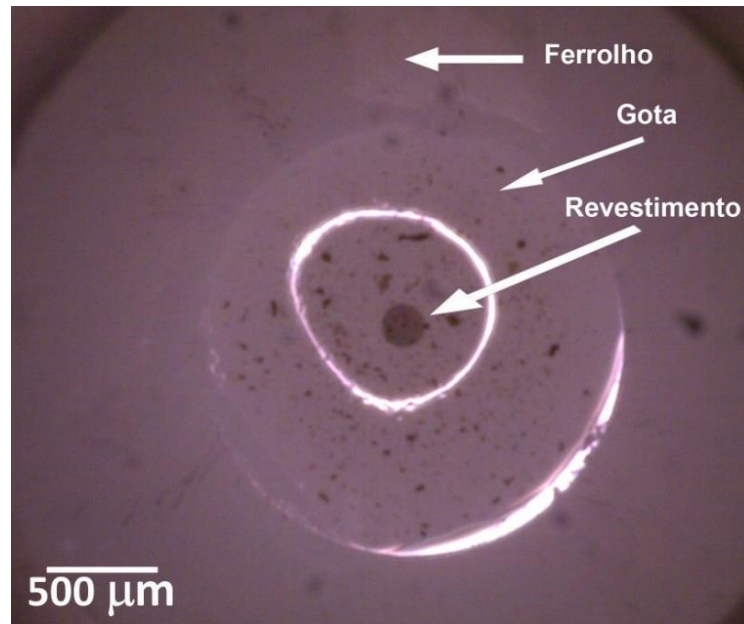


FIG.3. Imagem óptica da gota de nanomaterial / polímero bidimensional depositada na ponta do conector de fibra óptica (r-GO), feita em microscópio de bancada com lente 2.5x de aumento.

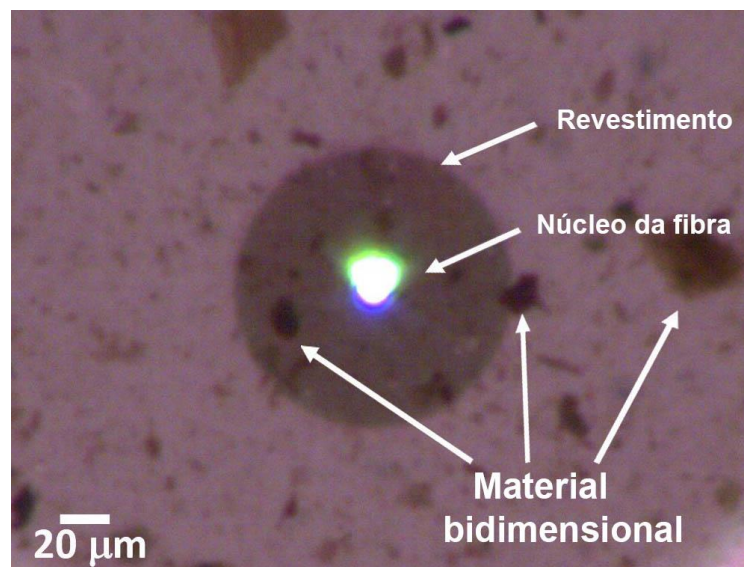


FIG.4. Imagem óptica da fibra óptica com o núcleo iluminado (BP), feita em microscópio de bancada com lente 10x de aumento.

Em contraste com outros métodos de fabricação, a principal vantagem desta técnica é a preparação prática e sua eficiência se comparada aos métodos convencionais. Mesmo se tratando de uma transferência mais simplicista e menos complexa, seus resultados são equivalentes aos dos métodos mais complexos.

A preparação da suspensão de nanomaterial / polímero leva cerca de 10 minutos, a coleta da microgota e sua deposição na face do conector de fibra, cerca de 1 minuto e a cura do filme pela exposição à radiação UV cerca de 10 minutos, resultando numa rápida

fabricação de amostra toda-fibra absorvedor saturável sem qualquer processo de transferência de filme complexo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para testar o r-GO e filmes 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 pelo Dr. Henrique G. Rosa. A cavidade inclui um laser de bombeamento de 980 nm do laser de diodo, um acoplador WDM 980/1550 nm com um isolador 50 dB do sinal integrado, 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 ($D_{\text{méd}} = -48$ ps/nm.km a 1550 nm) e a fibra adicional consistiu de aproximadamente 24 m de fibra de padrão (SMF), com um 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 (Rosa, 2015).

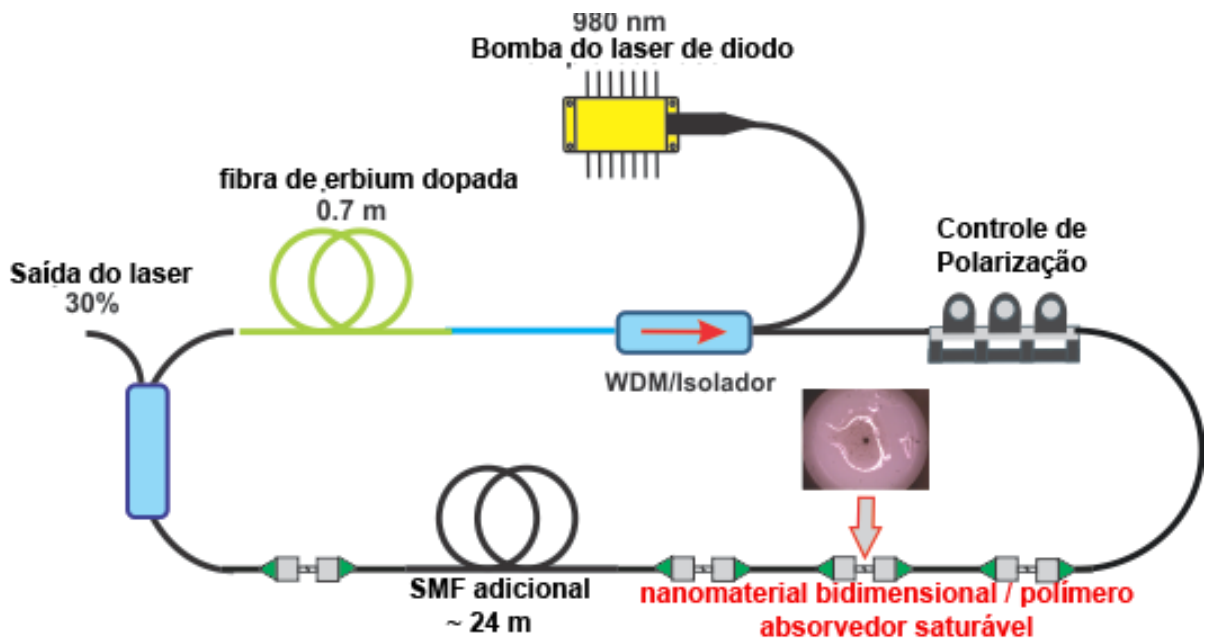


FIG. 5. Configuração experimental do laser a fibra dopada com Érbio.

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

preliminares e podem ser melhorados através do controle de dispersão da intra-cavidade EDFL e ajustes de concentrações e suspensões de nanomaterial / polímero bidimensionais.

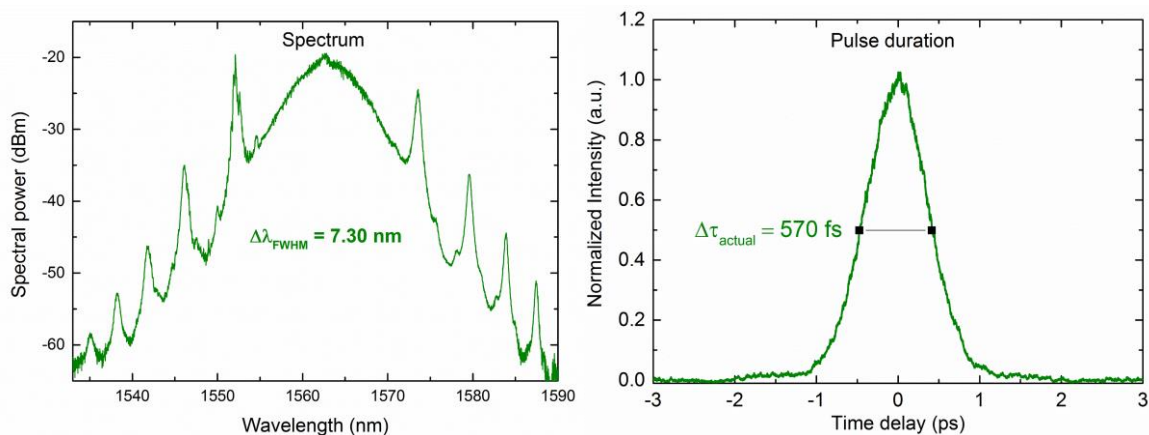


FIG. 6. Largura de Banda e Duração do Pulso obtidos com r-GO.

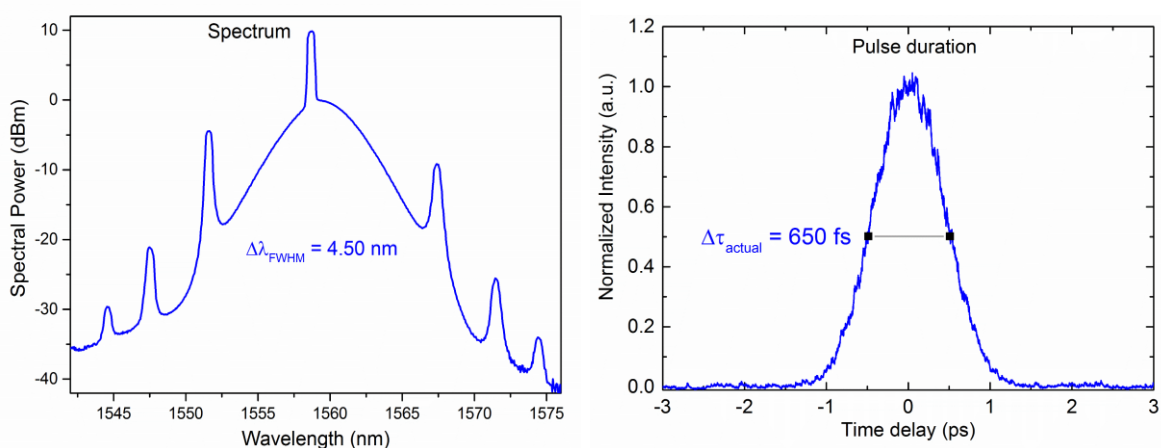


FIG. 7. Largura de Banda e Duração do Pulso obtidos com BP.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apresentamos a fabricação de nanomateriais bidimensionais absorvedores saturáveis usando o método da gota por lasers a fibra dopada com Érbio. Aliado com LPE, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e amostras à base de polímero de fósforo negro foram fabricados e montados de modo integrado à fibra absorvedora saturável em 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 três nanomateriais descritos, provando a simplicidade,

robustez e eficiência do método da gota na fabricação de todas as amostras à base de polímero nanomaterial bidimensionais para uso em aplicações fotônicas.

O estudo sobre o material mencionado 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

Bao, Q.; Loh, P. K.; **Graphene Photonics, Plasmonics, and Broadband Optoelectronic Devices**. *Proceeding of the ACS Nano*, [S.1], v. 06, n. 05, p.3677-3694, 2012.

Bauer, W; Westfall, G. D.; Dias, H.; **Física para Universitários - Relatividade, Oscilações, Ondas e Calor**, AMGH, São Paulo, 2013.

Bourzac; K. **A New Use for Phosphorus in Flexible Circuits and Optoelectronics**. *Materials Research Society*. Disponível em: <http://www.ifsc.usp.br/~ineo/news/index.php?pos_id=1034>. Acesso em: 20 Abr. 2016.

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

Fengnian, X.; HANHan, W.; YICHENYichen, J.; **Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics**. *Nature Communications*, DOI: 10.1038/ncomms5458, 21 Jul. 2014.

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, 2016. p. JTu5A. 81.

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

Ramaswami, R.; Sivarajan, K. N.; **Optical Networks: a practical perspective**. 2. ed., Morgan Kaufmann Publishers, 2003. 831 p.

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.

Saleh, A. M.; Simmons, J. M.; **All-optical networking: evolution, benefits, challenges, and future vision**. Proceedings of the IEEE, [S. l.], v. 100, n. 5, p.1105-1117, May/Mai. 2012.

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

Sobon, G. et al., **Graphene Oxide vs. Reduced Graphene Oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser**, Opt. Express. 20, 19463-19473 (2012)

Sotor, J. **Black phosphorus – a new saturable absorber material for ultrashort pulse generation**. Wrocław University Of Technology, Poland, nov. 2007.

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, INC March 1998

Wang, Q. H. et al., **Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides**. Nat. Nanotechnol. 7, 699–712 (2012).

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

Contatos: rubens.marcondes@hotmail.com e lucia.saito@mackenzie.br