

CARACTERIZAÇÃO DE FÓSFORO NEGRO PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTÔNICOS

Romário Manoel dos Santos (IC) e Lúcia Akemi Miyazato Saito (Orientadora)

Apoio: PIBIT Mackenzie CNPq/Funttel

RESUMO

Neste artigo científico, apresentamos resultados sobre a fabricação, transferência e caracterização de fosforeno para aplicações fotônicas em fibras ópticas, com o intuito de estudar as propriedades ópticas do fosforeno e sua aplicação como absorvedor saturável em laser a fibra. Este trabalho foi desenvolvido em duas partes, sendo a primeira focada na automação do sistema de caracterização de fósforo negro sendo implementados programas no Arduino e Python para controle do mini monocromador, um dos equipamentos para medida de luminescência. As medidas foram feitas por meio de controle da variação do ângulo do espelho que está dentro do mini monocromador que recebe um feixe de luz de um laser específico para fins de análises relacionando a resposta do material quanto as características que se buscam. A segunda parte envolveu o estudo da deposição de fósforo negro esfoliado na ponta da fibra óptica. As amostras foram fabricadas pela técnica conhecida como termoforese, utilizando um laser infravermelho conectado a um cordão óptico com seu conector imerso na dispersão de fósforo negro esfoliado em NMP. O estudo aqui desenvolvido envolveu o controle de potência óptica incidida e tempo de exposição ao material, estimulando a aderência gradual de material na face do conector óptico, especialmente na região do núcleo da fibra. Essas amostras com multicamadas de fósforo negro transferidas para a ponta da fibra passaram por verificações utilizando microscópios e medidas de atenuação além de análises com relação a qualidade da cobertura superficial. Para analisar a possível aplicação, as amostras foram testadas em um laser a fibra dopada com Érbio.

PALAVRAS-CHAVE: fósforo negro, termoforese, absorvedor saturável.

ABSTRACT

In this scientific article, we present results on the manufacture, transfer and characterization of phosphorene for photonic applications in optical fibers in order to study the optical properties of phosphorene and its application as a saturable absorber in the fiber laser. This work was developed in two parts, the first focused on the automation of black phosphorus characterization system that was implemented by Arduino and Python programs to control the mini monochromator, one of the equipment for luminescence measurements. The measurements were made by mirror angle variation control that is inside the mini

monochromator, receiving a light beam of a specific laser for the purpose of analysis relating the response and characteristics of the material. The second part involved the study of exfoliated black phosphorus deposition at the tip of the optical fiber. Samples were manufactured by the technique known as thermophoresis using an infrared laser connected to an optical cord with its connector immersed in black phosphor exfoliated dispersion in NMP. The study developed and presented here are the optical power control and time of exposure to the material, stimulating the gradual adhesion material on the surface of the optical connector, especially in the fiber core region. These samples with multilayer black phosphorus transferred to the tip of the fiber were analyzed by using microscopes and attenuation measurements as well as analyzes regarding the quality of surface coverage. To analyze the possible application, the samples were tested in an Erbium Doped Fiber Laser.

KEYWORDS: black phosphorus, thermophoresis, saturable absorber.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos dispositivos para comunicações ópticas, os quais permitam a integração entre os já existentes circuitos de silício e os futuros circuitos baseados em materiais 2D está diretamente relacionado com uma maior demanda por velocidade e capacidade de transmissão. Além de uma constante necessidade de se aperfeiçoar os recursos necessários à construção e manutenção dessas novas tecnologias de forma a torná-las acessíveis e economicamente viáveis a aplicações na indústria.

Recentemente, o surgimento de um novo material, com propriedades ópticas, elétricas, térmicas e mecânicas, vem sendo destaque nas atuais linhas de investigação. O grafeno promete revolucionar sistemas e mercados de diversas áreas, principalmente na fotônica e eletrônica, devido às suas características particulares e únicas. Este cristal bidimensional de átomos de carbono em estrutura hexagonal já é utilizado na ponta de fibras ópticas para geração de pulsos ultrarrápidos, dentre outras aplicações em estudo. Entretanto, o *band gap* zero do grafeno limita alguma de suas aplicações. Em razão disso, o fosforeno ou *Black Phosphorus*, um alótropo do fósforo, bidimensional, semicondutor em camada que possui um grande potencial em aplicações ópticas e eletrônicas, será o foco dessa pesquisa. O fosforeno apresenta uma maior estabilidade química, não entrando em combustão em contato com o ar. Apesar disso, em contato com o oxigênio o mesmo apresentou oxidação em sua superfície. Até o momento, estudos indicam que o fosforeno puro pode ser considerado um material quimicamente estável. Mas resquícios de fósforo vermelho, os quais não sofreram uma completa reação durante a síntese do fosforeno, são apontados como os responsáveis pela oxidação da superfície deste material.

Outra propriedade marcante, é o seu estreito *band gap*, aproximadamente 0,3 eV em material *bulk* até 1,5 eV para uma única camada, preenchendo o espaço entre o *gap* zero do grafeno e o *band gap* dos TMDCs (*Transition Metal Dichalcogenide*) que possuem valores acima de 1 eV. Tal característica faz do fosforeno um candidato ideal para diversas aplicações optoeletrônicas em regiões do infravermelho (0,76 a 1,5 μm).

Quando falamos em circuitos ópticos, percebemos que esta é uma definição errônea, pelo menos até o momento. Isto porque os componentes eletrônicos, mesmo que em pequenas quantidades, estão presentes em qualquer aplicação óptica. Seja durante a emissão, modulação, recepção, ou a medição dos feixes de luz. A regeneração do sinal e a conversão do comprimento de onda, por exemplo, são quase sempre realizadas no domínio elétrico (RAMASWAMI, 2003), (SALEH, 2012). Neste instante, percebe-se, a necessidade de desenvolver técnicas capazes de integrar todas as vantagens que os circuitos integrados baseados em silício possam oferecer, já que estes remontam um processo de mais de 50

anos de constante evolução. Ao mesmo tempo, é de extrema necessidade a criação e o estudo de materiais híbridos, ou seja, materiais que atuem de forma conjunta com os já existentes, de forma a suprir suas limitações além de proporcionar um aumento no rendimento e eficiência dos processos em que os mesmos serão utilizados. O estudo e a caracterização do fosforeno durante esta pesquisa tem como finalidade principal a aplicação das suas propriedades elétricas e ópticas no desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos.

a) Principais relevâncias na análise dos problemas de pesquisa:

As principais relevâncias deste trabalho foi a automação do mini monocromador e o estudo de propriedades ópticas do fosforeno. Os problemas de pesquisa foram: como automatizar de maneira eficiente, rápida, precisa e armazenar os dados medidos com o equipamento além de analisar os processos de fabricação e caracterização de amostras com fósforo negro.

b) Objetivo geral

Estudar as características eletrônicas e ópticas do fosforeno de forma a desenvolver e projetar dispositivos optoeletrônicos tais como fotodetectores e moduladores para aplicação em comunicações ópticas.

c) Objetivos específicos

- Desenvolver de técnicas de esfoliação mecânica de fosforeno a partir do cristal de fósforo negro (*Black Phosphorus*);
- Estudar a transferência de fosforeno para os diversos substratos e fibra óptica.
- Caracterizar o material bidimensional utilizando espectroscopia e microscopia;
- Identificar as propriedades ópticas do fosforeno quanto ao número de camadas;
- Avaliar as propriedades optoeletrônicas do material para a construção de dispositivos.

2. MÉTODO

Todos os estudos foram realizados nas dependências do Campus, mais especificamente, nos laboratórios da Fotônica, Elétrica/Eletrônica, Materiais, Química e no novo prédio do MackGrappe

O projeto foi desenvolvido sobre duas frentes principais: automação do mini monocromador para realizar o aferimento das medidas importantes nas amostras produzidas; e a transferência do fosforeno para a ponta da fibra. Estes procedimentos serão definidos nesta seção.

- **Parte 1: Programação/controlado do monocromador**

A automatização do procedimento de variação do passo do motor controlava o mini monocromador com faixa de 600 a 1300nm e por sua vez o mini monocromador seria acoplado a um detector que converte o sinal óptico em sinal elétrico sendo medido por um osciloscópio também automatizado e sincronizado com o mini monocromador.

Foi utilizado para isso um micro controlador para aplicar a programação que foi implementada no IDE Arduino e gerenciar os comandos solicitados para obtenção dos parâmetros almejados. Logo de maneira específica foi utilizado um fonte CC, um notebook, mini monocromador PFD10C/M da THORLABS com faixa de comprimento de onda 800-1700nm, motor de passo, micro controlador ATMEGA 328 Arduino UNO R3, placa protoboard e resistores também foi criado um executável utilizando a linguagem Python, este por sua vez realizava a interface com o usuário solicitando o nome do usuário, a posição inicial e em seguida a posição final do motor de passo, o passo desejado e de modo geral quando rodava o programa ele realizava os seguintes procedimentos: mudar posição do motor de passo, ler o valor de tensão, escrever em um txt e salvar o arquivo, passando para o processo inicial de mudar a posição do motor de passo e assim sucessivamente até que fosse concluído a faixa de estudo solicitada. A Figura 1 apresenta o esquema de montagem do sistema de automação do mini monocromador sendo composto por fonte de tensão contínua ajustada em 8V, computador com os seguintes software: “python 3.4.2” e “pyserial 2.7”, disponíveis para os principais sistemas operacionais. Para o início do procedimento deve-se:

- Regular a posição inicial do Mini monocromador;
- Efetuar as ligações elétricas de acordo com a Figura 1;
- E executar o arquivo que fará a interface com o usuário, definindo:
 1. O nome do usuário.
 2. A posição inicial e em seguida a posição final.

3. O passo.
4. E aguarde o término do programa.

Ao término deste roteiro o programa armazena os valores exibidos na tela em um arquivo txt em diretório definido na programação. Os resultados anteriores são mantidos e os novos são salvos na sequência.

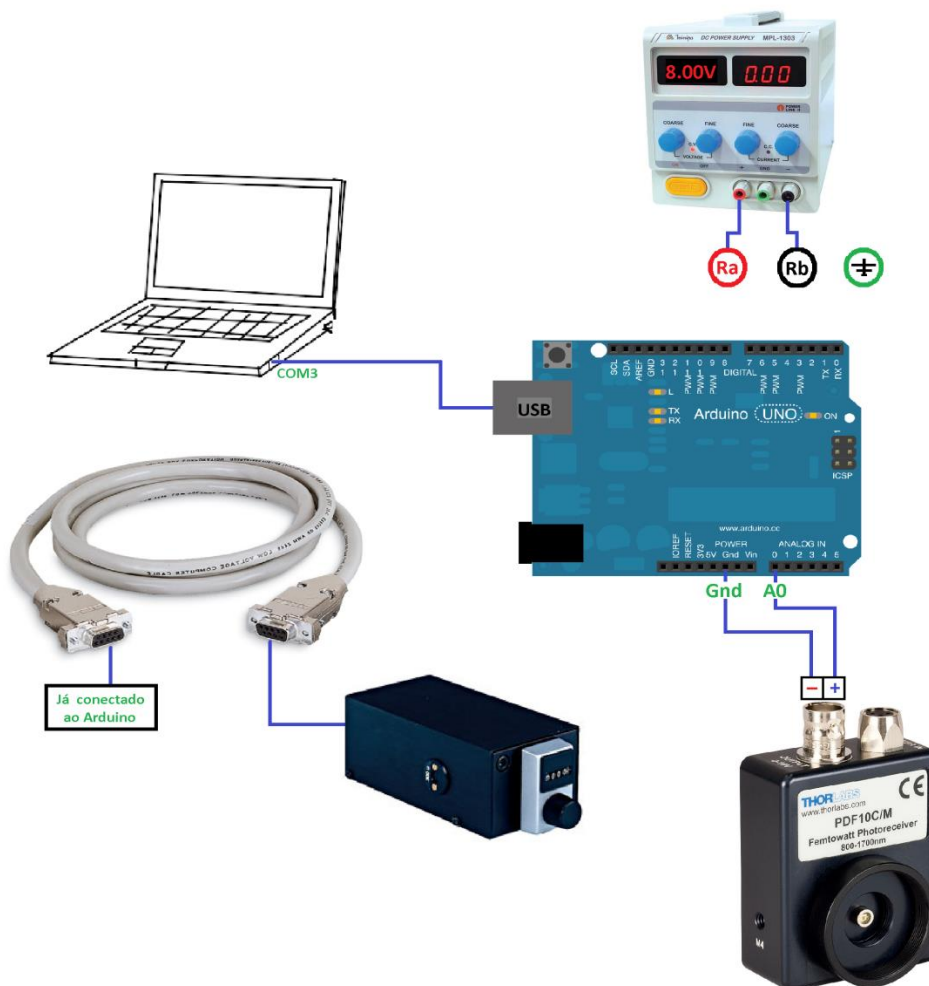


Figura 1 - Esquema da ligação Arduino-Notebook-mini monocromador

Foi implementado um circuito utilizando apenas circuitos integrados, resistores e capacitores a fim de diminuir gastos e ao mesmo tempo aprender tudo que estava por trás de todo o processo que a placa UNO R3 era responsável. Para acionar e controlar o motor de passo um driver motor foi necessário modelo ULN2003 e um temporizador o CI LM555. Uma ponte H foi montada para fazer a inversão do sentido de rotação do motor, conforme Figura 2, que mostra os componentes e suas ligações elétricas a fim de gerar os pulsos que controlaram o motor de passo.

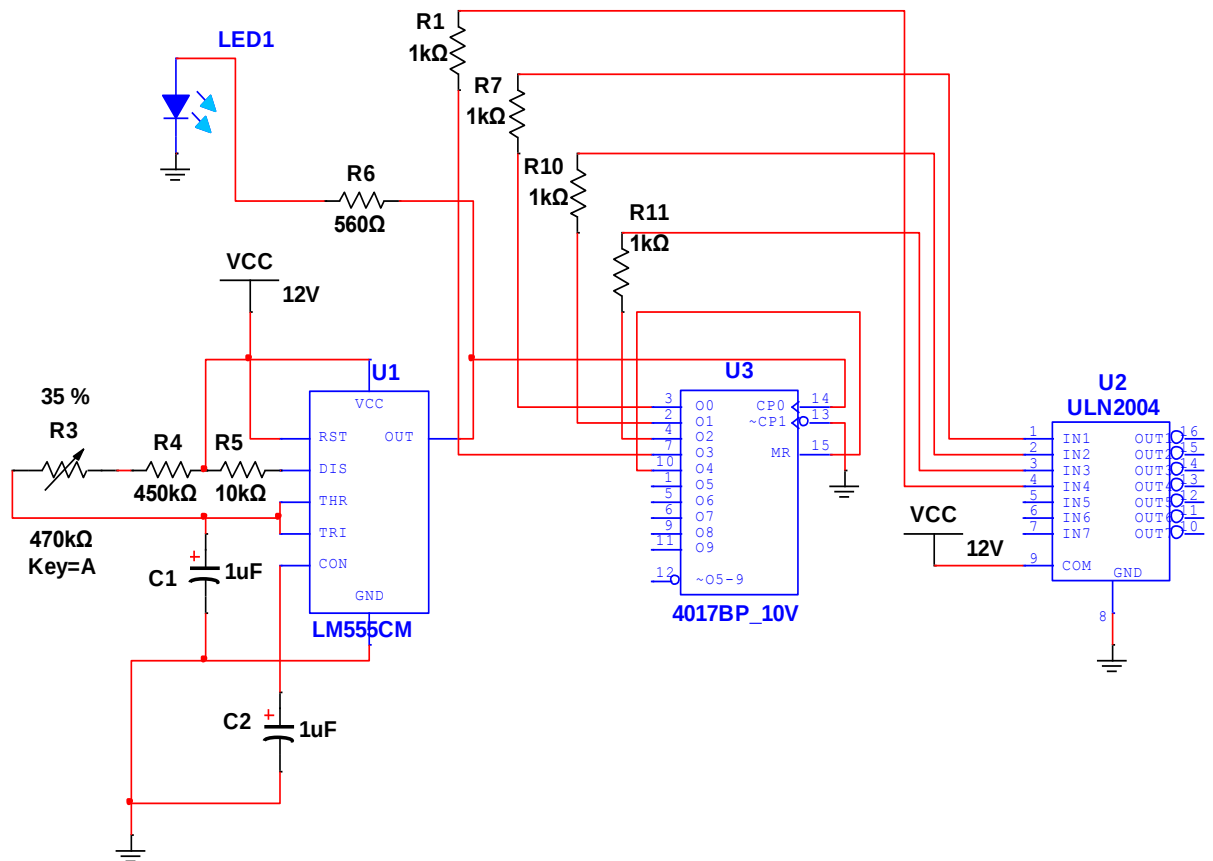


Figura 2 - Circuito montado para a substituição do Arduino UNO R3, utilizando apenas Circuitos Integrados.

- **Parte 2: BP na ponta da fibra:**

O processo chamado de termoforese, fenômeno que quando induzido cria um gradiente de temperatura que induz uma movimentação em partículas da ordem de micrometros. Depois calibrado todos os equipamentos necessários, a ponta da fibra é introduzida num recipiente contendo determinado solvente com suspensão de BP (Black Phosphorus), o intuito é transportar pequenas partículas de BP, que estão suspensas neste solvente, para a ponta do núcleo da fibra óptica. Isso acontece com a utilização de um laser com os parâmetros: potência (50mw a 100mw), tempo (1h a 3h), comprimento de onda (980nm a 1550nm) e temperatura (23°C).

Uma das principais dificuldades era o do controle do procedimento de transporte das pequenas partículas de BP para o núcleo da fibra óptica em que os parâmetros como potência e tempo de incidência do laser sobre o solvente quando em uma configuração específica ocorria a formação de carbono amorfo, ou seja, não só existia o BP, mas também o carbono queimado na região transversal da fibra. Tendo então a necessidade de controle deste efeito nas amostras para a obtenção de melhores resultados.

O BP é um material oxidável por isso seu manuseio e armazenamento deve ser em um ambiente inerte para o seu melhor aproveitamento. Para a fabricação das amostras este

fato foi desconsiderado o que por vários fatores ocasionaria em amostras não tão boas, pois haveria a influência do oxigênio. Mas para fins de verificação, os resultados foram um tanto peculiares. E por outro aspecto foi possível a confirmação do método de transferência por termoforese mesmo que em pequenas quantidades.

A solução que continha BP e o solvente eram preparados no Laboratório da Química. Os solventes eram o DMF (Dimetilformamida) e o DMSO (Dimetilsulfóxido) que eram passavam por diferentes tratamentos junto ao equipamento ultrassônico:

- DMF (1h, 2h, 4h, 6h, 8h)
- DMSO (6h, 8h)

Quanto mais tempo no ultrassônico mais pequenas ficariam as partículas de BP e por conta disso foram preparadas diversas amostras e ao fim das produções constatar e analisar se é viável e se pode ser otimizado o processo. Em um procedimento de produção de uma amostra é necessário:

- 1 Cordão de fibra óptica da PETCOM
- 1 LASER DIODE CONTROLLER
- LASER PUMP
- POWERMETER
- ATENUADOR - VIS-NIR x10 – 650-1050nm – THORLABS
- MICROSCÓPIO ÓPTICO
- RAMAN
- SUSPENSÃO de BP em solvente (DMF ou DMSO)

O procedimento se resumia em limpar os cordões antes da inserção na solução, pre-configurar o medidor de potência e o laser de bombeio para os valores de potência convenientes, não esquecendo que o medidor de potência não poderia ler valores acima de 40mW de potência sendo necessário a utilização de um atenuador de x10 (10 vezes). O estudo do tempo de exposição também era importante, pois poderia levar a queima que não só se dava por valores altos de potência incidência, mas poderia também ocorrer por tempos prolongados mesmo que com valores menores de potência. Portanto, era necessário encontrar o equilíbrio perfeito para a se chegar a um bom resultado. Na seção Resultados e Discursões serão analisadas 2 amostras produzidas de com o Método apresentado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Amostra 1 foi feita com uma potência de ~50,1 mW ao se passar um tempo de 3 horas foi retirada da solução esperou-se um breve tempo de secagem e logo em seguida foi aferida a potência verificando uma queda para ~37,3 mW o que a princípio pode indicar que BP pode ter sido transferido para a ponta da fibra. A olho nu não é possível nenhuma afirmação sendo requerido o auxílio de um microscópio óptico para visualização apenas, pois a constatação se realmente é o material desejado e feita com a utilização de um microscópio de espectroscopia Raman.

Amostra 1

Solvente: DMF 8h

$\lambda = 980\text{nm}$

$\Delta t = 3$ horas

	Início	Fim
Potência (mW)	50,1	37,3
Corrente (mA)	110,7	110,7

Na Figura 3 temos o resultado do processo de transferência. Neste caso até parecia com BP, mas o que aconteceu, provavelmente, foi a queima do material no local de incidência do laser. As partes brilhantes vistas na imagem da esquerda indicam que é BP, no Raman é confirmado, mas o BP para a necessidade em questão deveria estar mais próxima do núcleo.

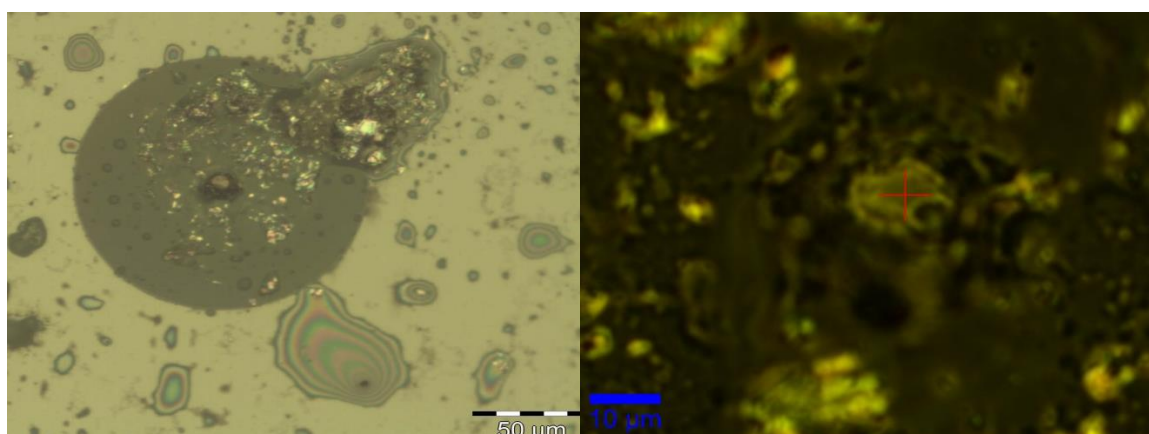


Figura 3 – (a) Imagem obtida no microscópio óptico com lente 100x (à esquerda). (b) Imagem no microscópio com focal Raman. Ambas com iluminação no núcleo (à direita).

A Amostra 2, foi a melhor, nesta remessa foram feitas amostras variando o tempo em 20, 30 e 45 min deixando a potência constante, foi concluído que antes de 20 min não ocorre a adesão de BP na ponta da fibra ou ocorre muito pouco; em 45 min ocorre uma mudança no material depositado no núcleo, motivos hipotéticos: fixou e queimou ou fixou, queimou e desprende da ponta da fibra. E que 30 min para uma potência de 50 mW já obtemos resultados satisfatórios, mas que podem ser otimizados. Dados da amostra:

Amostra 2

Solvente: DMSO 6h

$\lambda = 980\text{nm}$

$\Delta t = 30\text{ min}$

	Início	Fim
Potência (mW)	50,1	37,4
Corrente (mA)	107,8	107,8

É evidente que para um resultado melhor teríamos que fazer todo o processo em um ambiente inerte e livre de qualquer poluente, ou seja, um sistema isolado. E posteriormente, levaríamos em consideração outros valores de potência e variações periféricas do tempo, pois, algo em torno de $\Delta t = 30\text{ min}$ é bom começo, pois boa parte das amostras produzidas que tiveram uma característica interessante e considerável se não foram com este tempo foram bem próximas. Na figura 4, é possível verificar o que foi depositado na ponta da fibra.

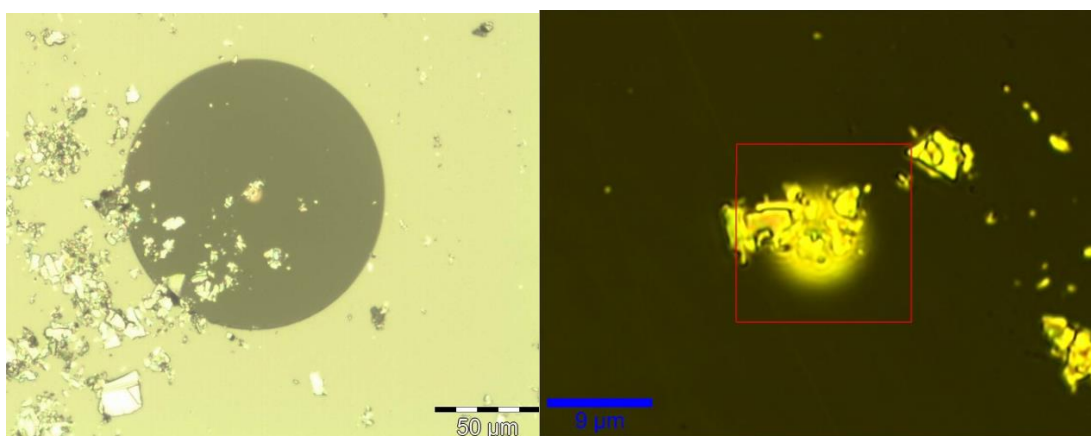


Figura 4 - Imagem óptica com núcleo iluminado, a da esquerda do microscópio óptico e direita do Microscópio de espectroscopia.

Buscando analisar mais a fundo do que estaria realmente depositado sobre a ponta da fibra foi realizado um análise com o microscópio com focal Raman. Constando os picos nas regiões específicas caracterizando o BP, picos em aproximadamente 360, 440 e 460 $[1/\text{cm}]$, de acordo com a figura 5.

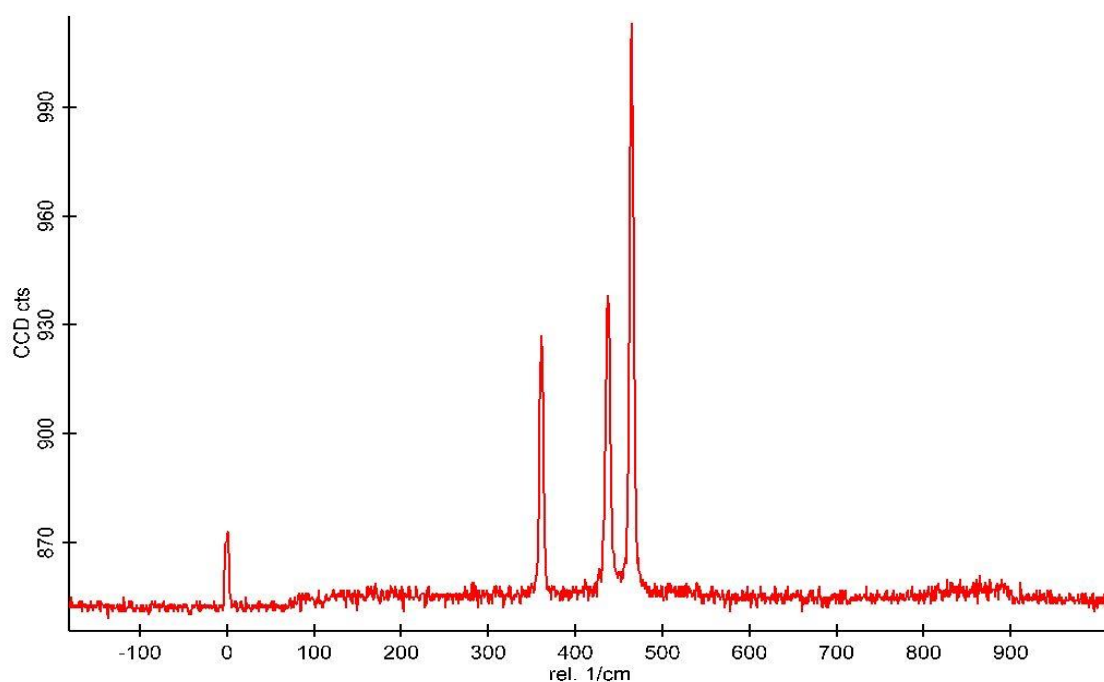


Figura 5 – Medida de espectroscopia Raman apresentando os picos de deslocamento em frequência típicos do fósforo negro. A medida foi realizada na região identificada na Fig.3(b).

O que se buscava era um absorvedor saturável capaz de gerar pulsos ultracurtos na ordem de femtossegundos ($1 \times 10^{-15} s$). Então utilizando um circuito montado no laboratório da Fotônica e inserindo neste circuito para fechar o trajeto o cordão (com BP na ponta) é possível analisar quão ótima seria esta amostra em relação a outras amostras com outros materiais, como por exemplo, o grafeno, óxido de grafeno, dentre outros. A seguir mostra-se o esquema do laser utilizado. A Figura 6 apresenta a configuração experimental do laser à fibra dopada com Érbio com a amostra de fósforo negro inserida na cavidade para teste de absorção saturável (ROSA, 2015).

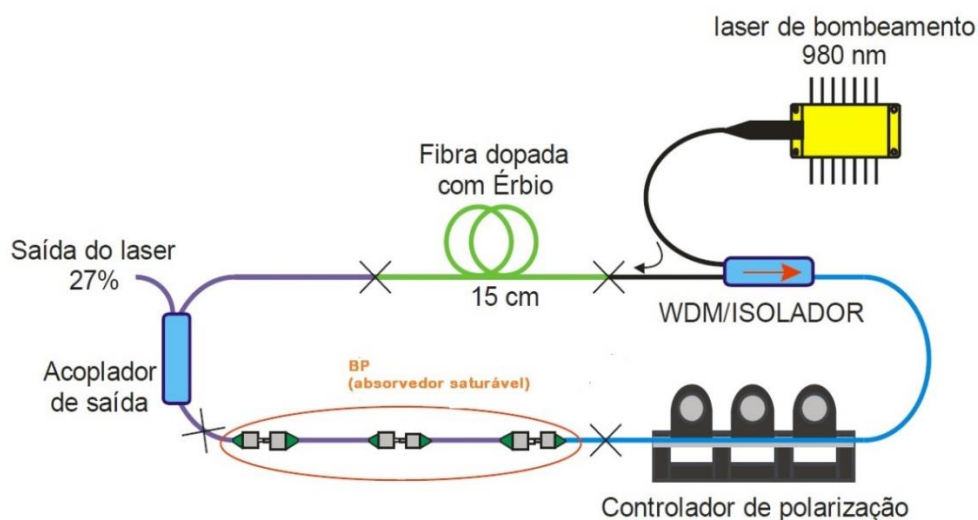


Figura 6 – Configuração experimental do laser a fibra dopada com Érbio. Amostra de fósforo negro inserido na cavidade para teste de absorção saturável.

Para tanto, é necessário a realização da caracterização do laser de bombeio a fim de ter uma relação mais exata entre os valores de Potência e corrente do mesmo. A Figura 7 expõe a caracterização feita.

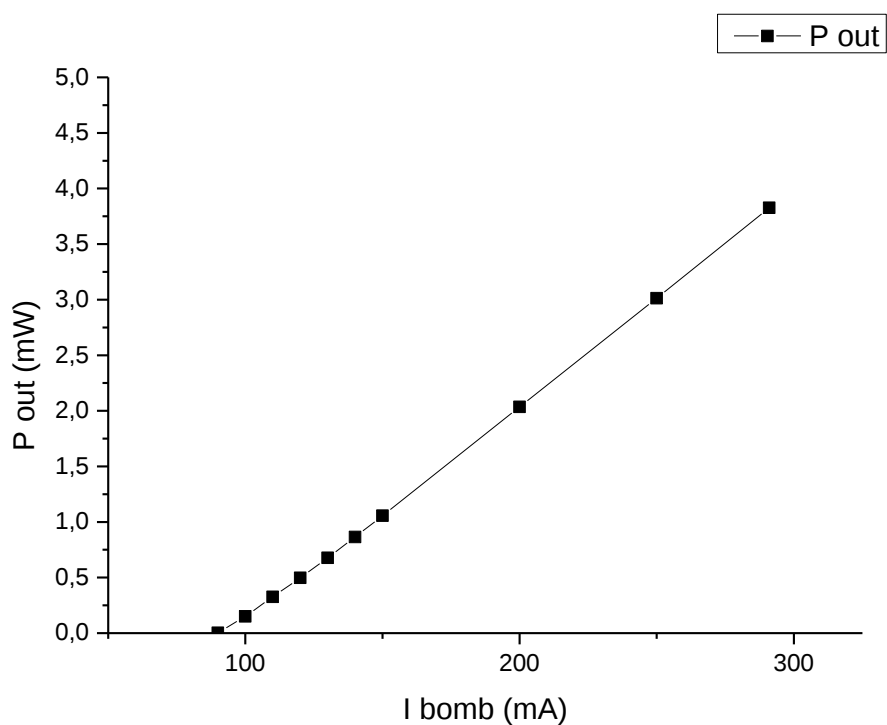


Figura 7 – Caracterização da potência de saída do laser em função da corrente do laser de bombeamento.

Utilizando o OSA (*Optical Spectrum Analyser*), aparelho que realiza a análise de espectro óptico, foram realizados testes das amostras variando a polarização da luz propagando pela fibra dentro da cavidade do laser. Não obtivemos sinal de geração de pulsos ópticos indicando a necessidade de prosseguimento dos estudos de otimização do processo de fabricação. A figura 8 mostra o resultado desta tentativa.

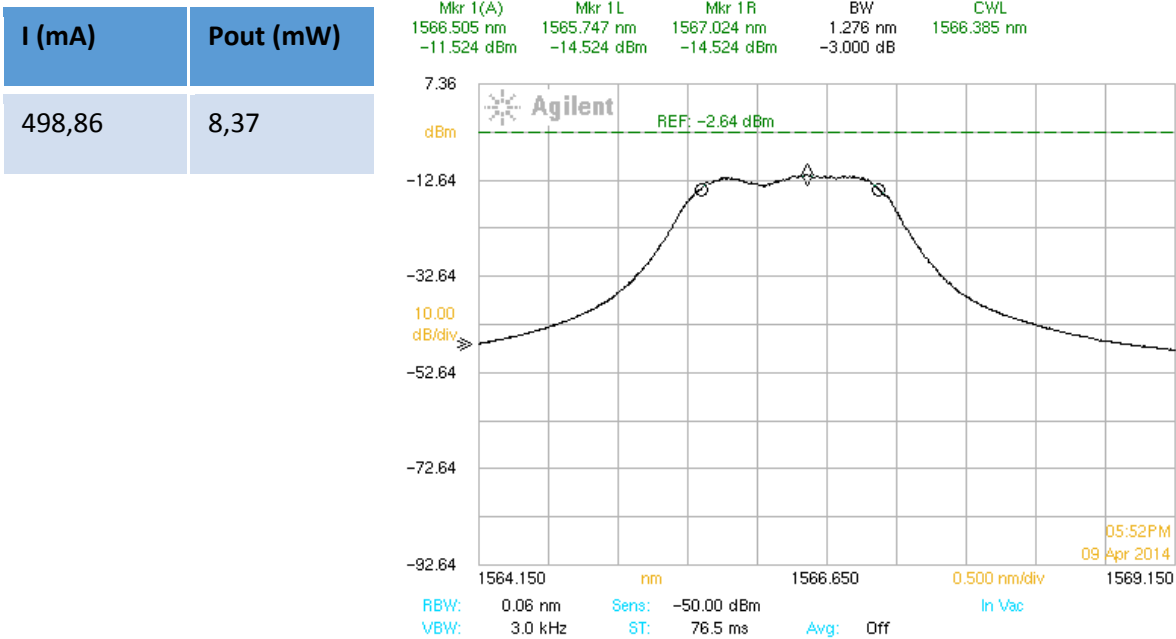


Figura 8 - Imagem do OSA. Não obtivemos sinal no tempo.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

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.

Com a pesquisa foi possível automatizar de maneira eficiente o equipamento que realizava as medições tendo como consequência um processo que minimiza erros e agiliza o método, pois não necessariamente temos que ficar sob supervisão contínua no processo de medida. Foram caracterizadas amostras com resultados interessantes, pois o BP que foi identificado pelo microscópio apresentava uma boa transferência. Algumas características puderam ser previstas já a partir da 3ª amostra. A potência era um fator relativo, uma boa amostra tem um tempo e uma potência certa, deixando claro que se podem agrupar infinitas pré-configurações e obter resultados bons. Na geração de pulsos ultracurtos não se conseguiu controlar a polarização da luz na fibra óptica de maneira a se ter uma curva que representasse bem a eficiência da transferência, e isto é um fator que pode ser abordado em trabalhos futuros. Como sugestão para futuros trabalhos: analisar as propriedades do fosforeno em outros substratos, mais especificamente na fibra óptica de perfil D; desenvolvimento de processos de deposição para estes substratos; análise de condutividade do fosforeno sob substratos diversos; eficiência do fosforeno em relação aos outros materiais bidimensionais.

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.

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.

BRIDGMAN, P. W.; **Two New Modifications of Phosphorus**, Journal of the American Chemical Society, 36, 1344–1363, 1914.

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

LIU, H.; DU, Y.; DENG, Y.; YE, D. P.; **Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications**. Chem. Soc. Rev. DOI: 10.1039/c4cs 00257a, 29 Jul. 2014.

MORAIS, T. L.; **Transistor de efeito de campo**. Universidade Federal São José Del Rei. 2012. Disponível em: <<http://www.cear.ufpb.br/~asergio/Eletronica/Componentes/Transistor %20FET.pdf>>. Acesso em: 10 Mar. 2016.

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

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

SOUZA, U. L.; PEREIRA, T. R., **Fotodiodos e Fototransistores**. Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <<http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/Uilian&Thiago.pdf>>. Acesso em: 10 Mar. 2016.

ZHANG, S.; YANG, J.; XU, R.; WANG, F.; LI W.; GHUFRAN, M.; ZHANG Y.-W.; YU, Z.; ZHANG, G.; QIN, Q.; LU, Y.; **Extraordinary Photoluminescence and Strong Temperature/Angle-Dependent Raman Responses in Few-Layer Phosphorene**. ACS Nano Vol. 8, no. 9, 9590-9596, 2014.

Contatos: romariomanoel22@gmail.com e lucia.saito@mackenzie.br