

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Bruno da Silva Lima

**Desenvolvimento do processo de obtenção de grafeno a partir da
irradiação por laser de PDMS para aplicações em dispositivos fotônicos**

São Paulo

2023

Bruno da Silva Lima

**Desenvolvimento do processo de obtenção de grafeno a partir da
irradiação por laser de PDMS para aplicações em dispositivos fotônicos**

Versão Corrigida

Dissertação de Mestrado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo como requisito para a
obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadores:

Prof. Dr. Marco Isaías Alayo Chávez

Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Lima, Bruno

Desenvolvimento do processo de obtenção de grafeno a partir da irradiação por laser de PDMS para aplicações em dispositivos fotônicos / B. Lima -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

62 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Grafeno 2.PDMS 3.Laser 4.Irradiação 5.Raman I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades concedidas e pela possibilidade que me concedeu de realizar um mestrado.

À minha família, meu pai Marcos, minha mãe Elizabeth e a minha irmã Camila, obrigado por todo companheirismo e apoio ao longo dessa jornada.

Ao meu melhor amigo, Eronildo, obrigado por sempre me ouvir e apoiar minhas decisões.

Ao Prof. Dr. Marco Isaías Alayo Chávez, obrigado por ter me aceitado como aluno, pelos conhecimentos e pela orientação.

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva, obrigado por essa jornada que começou na iniciação científica, obrigado pelo apoio e por todo ensinamento passado.

Aos meus amigos, em especial a mestre Ana, obrigado por estar comigo nessa jornada desde a faculdade, obrigado pelo apoio e pelas risadas.

À FATEC-SP, pelos espaços cedidos pelo Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) e pelo Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM).

À CAPES pela disponibilização da bolsa de mestrado.

Ao Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad, Centro de Laser e aplicações- IPEN, pelas análises de absorção saturável.

Ao Prof. Dr. Silvano Leal dos Santos, Universidade Federal do ABC, pelas medidas de microscopia confocal.

A todos que contribuíram em minha jornada, muito obrigado.

*Drowning madly in deep blue seas,
Waves of sadness swallow me,
No soul can hear me beneath the
weight, no gods or saviors, no hands of
fate”.*

The Pretty Reckless

RESUMO

O desenvolvimento de técnicas de processamento assistido por laser possibilitou diversos avanços na fabricação de novos produtos. Uma das possibilidades que surgiram através do processamento assistido por laser foi a possibilidade de realizar a obtenção de grafeno poroso tridimensional, também chamado de grafeno induzido por laser (LIG). O LIG foi demonstrado pela primeira vez em 2014 e consiste em uma rede porosa 3D, com grande área superficial ($\sim 340 \text{ m}^2/\text{g}$), alta estabilidade térmica ($> 900 \text{ }^\circ\text{C}$) e excelente condutividade ($5\text{-}25 \text{ S/cm}$). O processo consiste na conversão de um precursor orgânico em grafeno, por irradiação a laser, sendo o processo chamado de grafenização. Neste trabalho o LIG foi obtido a partir da irradiação de polidimetilsiloxano (PDMS) com um laser de diodo CW de 405 nm e potência de 500 mW. O PDMS foi inicialmente depositado em um substrato de vidro por spin-coating, utilizando velocidades variando de 1000 a 4000 rpm, para dar origem a filmes poliméricos com diferentes espessuras. A grafenização do PDMS foi realizada em uma máquina CNC de 3 eixos, na qual a amostra foi irradiada por um feixe de laser focalizado com potência de 500 mW. A estrutura do LIG apresentou uma rede porosa 3D, contendo nanopartículas de SiO_2 que provavelmente foram geradas durante o processo de irradiação do polímero, como subproduto da degradação térmica do PDMS. A morfologia da estrutura do grafeno foi investigada por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A transmitância óptica das amostras foi medida com um laser de diodo CW de 980 nm em função da intensidade do feixe. Absorção saturável foi observada para todas as amostras, em aproximadamente $0,6 \text{ MW/cm}^2$. É a primeira vez que a absorção saturável é relatada para estruturas de LIG desordenadas. Os resultados aqui relatados podem ser aplicados para o desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos, envolvendo lasers randômicos e moduladores ópticos.

Palavras-chave: Grafeno. PDMS. Irradiação. Laser. Raman.

ABSTRACT

The development of laser-assisted processing techniques enabled several advances in the manufacture of new products. One of the possibilities that arose through laser-assisted processing was the possibility of obtaining three-dimensional porous graphene, also called laser-induced graphene (LIG). LIG was demonstrated for the first time in 2014 and consists of a 3D porous network, with a large surface area ($\sim 340 \text{ m}^2/\text{g}$), high thermal stability ($> 900 \text{ }^\circ\text{C}$) and excellent conductivity ($5\text{-}25 \text{ S/cm}$). The process consists of the conversion of an organic precursor into graphene, by laser irradiation, the process being called graphenization. In this work, the LIG was obtained from the irradiation of polydimethylsiloxane (PDMS) with a CW diode laser of 405 nm and power of 500 mW. The PDMS was initially deposited on a glass substrate by spin-coating, using speeds ranging from 1000 to 4000 rpm, to give rise to polymeric films with different thicknesses. PDMS graphenization was performed on a 3-axis CNC machine, in which the sample was irradiated by a focused laser beam with a power of 500 mW. The LIG structure presented a 3D porous network, containing SiO₂ nanoparticles that were probably generated during the polymer irradiation process, as a by-product of the thermal degradation of the PDMS. The morphology of the graphene structure was investigated by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The optical transmittance of the samples was measured with a 980 nm CW diode laser as a function of beam intensity. Saturable absorption was observed for all samples, at approximately 0.6 MW/cm^2 . It is the first time that saturable absorption is reported for disordered LIG structures. The results reported here can be applied to the development of new photonic devices, involving random lasers and optical modulators.

Keywords: Graphene. PDMS. Irradiation. Laser. Raman.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação dos alótropos do carbono. Em (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) e (e) nanotubos de carbono e (f) grafeno. Fonte: [1]	11
Figura 2 – Grafeno como um modelo teórico para a explicação da formação das outras formas alotrópicas do carbono. Fonte: [3].....	17
Figura 3 – Rede hexagonal em forma de favo de mel do grafeno incluindo dois átomos (A e B) que formam uma célula unitária. Fonte: [36]	18
Figura 4 – Representação dos tipos de ligações formadas no grafeno. (a) ligações do tipo sigma. (b) ligações do tipo π . Fonte: [35].....	19
Figura 5 – Dispersão eletrônica na rede do grafeno, na qual a banda de condução e a banda de valência se encontram em seis pontos de Dirac (esquerda). No detalhe à direita, é mostrado uma visão próxima das bandas de energia próximas a um dos pontos de Dirac. Fonte: [36]. 20	
Figura 6 – Telas sensíveis ao toque, com grafeno em sua composição. Em (a), painel sensível ao toque, com excelente flexibilidade. Em (b) tela sensível ao toque a base de grafeno, conectada a um computador. Fonte: [39].	22
Figura 7 – Exemplo de uma curva de transmissão de um absorvedor saturável.....	24
Figura 8 – Representação da transferência de elétrons da banda de valência, para a banda de condução. Fonte: [41].	25
Figura 9: Integração do grafeno em lasers de fibra. (a) A fibra óptica é montada em um suporte. Uma membrana de grafeno/polímero é deslizada e alinhada no núcleo da fibra óptica. (b) Floco de grafeno original depositado em SiO ₂ /Si. (c) O mesmo floco de grafeno após posicionamento na fibra e dissolução do polímero. (d) Laser ultrarrápido de travamento de modos com grafeno: um absorvedor saturável (SA) de grafeno é inserido entre os conectores de duas fibras ópticas. Uma fibra dopada com érbio (EDF) é o meio de ganho, bombeada por um laser de diodo (LD) por meio de um multiplexador por divisão de comprimento de onda (WDM). Um isolador óptico (ISO) mantém a operação unidirecional e o controlador de polarização (PC) otimiza o travamento de modos.	26
Figura 10 – Esquema para a obtenção de óxido de grafeno. Fonte: [51]	28
Figura 11 – Técnica de escrita a laser para a obtenção de grafeno através do efeito fototérmico, em que a quebra das ligações C e -OH ocorrem de forma térmica. Fonte: [55] ..	31
Figura 12 – Técnica de escrita a laser para a obtenção de grafeno através do efeito fotoquímico, com a quebra das ligações C e -OH ocorrendo de forma dissociada, devido ao fóton induzido. Fonte: [55]	32
Figura 13 - Espectros Raman para o grafite, grafeno de 1 (1LG) e 3 (3LG) camadas, grafeno desordenado, óxido de grafeno e nanografeno. Fonte: [68].....	34
Figura 14 Banda 2D, medida sob excitação com laser de 514 nm para grafenos de (a) 1 camada, (b) 2 acamadas, (c) 3 camadas, (d) 4 camadas e (e) grafite pirolítico altamente ordenado. Fonte: [69].....	37
Figura 15 - Fluxograma para a produção de filmes de Grafeno a partir de PDMS	38
Figura 16 – Imagens dos produtos e equipamento utilizados nessa etapa do trabalho. (a) agentes utilizados na fabricação do PDMS. (b) “ <i>spinner</i> ” utilizado para produzir um filme de PDMS. Fonte: [64]	39
Figura 17 – (a) Representação do sistema de escrita a laser. (b) padrões de linha LIG escritos em PDMS. A seta indica a localização da fita de galvanoplastia. (c) padrão quadrado.	41
Figura 18 – Bancada de trabalho. Em (a), vista superior da mesa CNC. Em (b), vista lateral da mesa CNC.	41

Figura 19 – Espectroscopia Raman. Fonte: [72].....	43
Figura 20 – Arranjo óptico para as medidas de transmitância óptica não linear.	44
Figura 21 – Arranjo experimental para realização das medidas de retroespalhamento coerente.	45
Figura 22- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de baixa e alta ampliação obtidas de PDMS com espessuras de (a) 77 μm . (b) 52 μm . (c) 28 μm . (d) 19 μm	47
Figura 23- Perfis da profundidade obtidos por microscopia confocal da região irradiada pelo laser de 405nm, nas amostras com espessura de PDMS de (a) 36 μm (b) 28 μm (c) 19 μm	47
Figura 24 – Espectro raman de PDMS.....	48
Figura 25(a) – Espectros raman de LIG obtido do PDMS. (b) razões médias ID/IG e I2D/IG em função das espessuras dos filmes.	48
Figura 26- Gráficos das razões ID/IG e I2D/IG, em função da distância de trabalho. (a) 36 μm e (b) 28 μm	50
Figura 27- Gráficos das razões (a) ID/IG e (b) I2D/IG, em função da velocidade de escrita. As curvas pretas e vermelhas indicam as amostras que foram escritas com distâncias de trabalho de -25 e -75 μm , respectivamente.	51
Figura 28 – (a) Transmitância óptica normalizada a 980 nm em função da intensidade de entrada.	52
Figura 29- Medidas CBS realizadas em 808 nm para as amostras de LIG produzidas a partir de filmes de PDMS com diferentes espessuras.	53
Figura 30 – (a) vista frontal da caixa de simulação usada para a análise de Monte Carlo. (b) Transmitância simulada vs curvas de intensidade de entrada para absorvedores saturáveis desordenados.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das propriedades entre grafeno e outros materiais semicondutores	17
Tabela 2- Comparações entre as diferentes técnicas para obtenção de grafeno	30
Tabela 3 - Parâmetros de processo utilizados neste trabalho na obtenção de grafeno induzido por laser.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
Ar	Argônio
CNC	Controle numérico por computador
CO₂	Dióxido de Carbono
CVD	Deposição química à vapor
CW	Onda Contínua
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FEG	Canhão de efeito de campo
H₂	Hidrogênio molecular
He	Hélio
IR	Laser Infravermelho
ITO	Índio-estanho
LIG	Grafeno Induzido por Laser
LME	Laboratório de Microeletrônica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIR	Espectroscopia de Infravermelho
N₂	Nitrogênio molecular
Nd³⁺	Íon de Neodímio
PDMS	Polidimetilsiloxano
PML	Travamento de modo passivo
PI	Poliimida
SA	Absorção saturável
SiC	Carbeto de Silício
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	Revisão Bibliográfica	16
2.1	Grafeno.....	16
2.2	Propriedades Ópticas do Grafeno	20
2.2.1	Propriedades Ópticas Lineares.....	21
2.2.2	Propriedades Ópticas Não lineares do Grafeno.....	22
2.3	Métodos de síntese de Grafeno.....	27
2.3.1	Produção de Grafeno por Irradiação à Laser	30
2.3.2	Aplicações do Grafeno por Irradiação à Laser.....	33
2.4	Espectroscopia Raman no Grafeno	34
2.4.1	Banda G	35
2.4.2	Banda D	35
2.4.3	Banda 2D	36
3	Materiais e Métodos	38
3.1	Preparação de PDMS.....	38
3.2	Produção dos filmes de Grafeno.....	39
3.3	Caracterização do grafeno induzido por Laser.....	43
3.3.1	Microscopia Raman	43
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
3.3.3	Caracterização Óptica	44
4	Resultados e Discussões.....	46
4.1.1	Verificação da influência da espessura do filme de PDMS na produção do LIG .	46
4.1.2	Verificação da influência da distância de trabalho na produção do LIG	49
4.1.3	Verificação da influência da velocidade de escrita na produção do LIG.....	50
4.1.4	Caracterização óptica não linear das amostras de LIG.....	51
5	Conclusões.....	56
6	Participações e Publicações	57
7	Referências bibliográficas	58

1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais de carbono são alguns dos muitos produtos da nanotecnologia. Pode-se dizer que os mais representativos são os nanotubos de carbono e o grafeno, ambos alótropos do carbono [1]. O grafeno é um material bidimensional, descoberto em 2004, que consiste em uma folha plana, monoatômica de átomos de carbono [1,2]. A estrutura eletrônica do grafeno resulta em propriedades distintas, como uma elevada resistência mecânica (maior que a do aço), mobilidade eletrônica mais elevada que no silício, alta condutividade térmica quando comparado ao cobre, área superficial maior que a do grafite, e alta transmitância óptica para uma larga faixa de comprimentos de onda, se estendendo desde o UV até o infravermelho [3,4]. O grafeno apresenta ainda uma baixa densidade, possibilitando a produção de produtos compósitos mais leves no futuro [3].

Na figura 1 são representadas algumas estruturas alotrópicas do carbono. Vale observar que há pouco tempo, a referida imagem estaria no máximo com as representações do grafite (fig. 1a) e do diamante (fig. 1b), visto que muitas das formas alotrópicas do carbono eram desconhecidas [1].

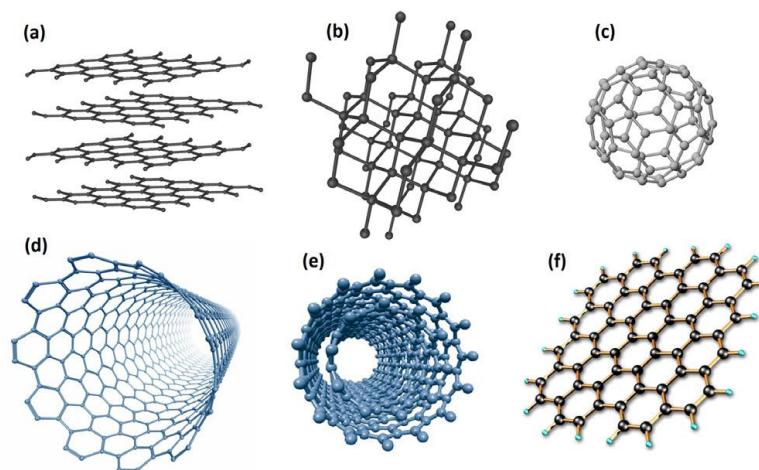


Figura 1 – Representação dos alótropos do carbono. Em (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) e (e) nanotubos de carbono e (f) grafeno. Fonte: [1]

Na figura 1 é possível observar seis diferentes estruturas para materiais que derivam do carbono, sendo eles, o grafite, que possui uma estrutura lamelar de folhas de grafeno empilhadas e o diamante, que é um sólido covalente,

tridimensional e com ligações sigma. Há ainda o fulereno (fig. 1c), composto por moléculas esferoidais e os nanotubos de carbono (fig. 1d e 1e), ambos pertencentes a uma família de materiais que possuem diferentes características entre si e que são formados a partir de enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno [1]. Por fim, há o grafeno (fig. 1f), o mais recente dos alótropos do carbono. São as folhas de grafeno que, quando empilhadas, dão origem a estrutura do grafite. Isoladamente, o grafeno corresponde a um material bidimensional com espessura monoatômica. Assim como os nanotubos de carbono, o grafeno pode ser composto apenas por uma única folha, ou dar origem a materiais formados por duas, três ou mais folhas empilhadas de uma maneira organizada [1]. As excelentes características do grafeno revelam um grande potencial de aplicações em diferentes áreas, como por exemplo na melhoria do desempenho das baterias [1], na construção civil, nas telecomunicações, na saúde, entre outras [3].

São por todas as características citadas que cientistas de todas as partes do mundo têm se interessado em estudar e encontrar métodos de produção em larga escala para o grafeno [5]. Há também diversas iniciativas de empresas que buscam tornar o processo de fabricação do grafeno uma realidade. Na Europa, por exemplo, há uma parceria entre o instituto Hohenstein e três empresas alemãs, que vêm trabalhando no desenvolvimento de um método para a utilização do grafeno na área têxtil, denominada de GRAFAT [5]. Nos Estados Unidos, pode-se destacar uma empresa fundada em 2010, chamada de “*Applied Graphene Materials*” [5], que produz grafeno em pó em escala comercial e com uma alta pureza, através de um processo sustentável e contínuo. Já o Brasil, embora possua um grande potencial para a produção de novas tecnologias, deixa esse desenvolvimento em segundo plano. Mesmo assim, existem algumas iniciativas acadêmicas no país, como a criação do MackGrafe, pelo Mackenzie, com o objetivo de sintetizar e caracterizar o grafeno, a fim de desenvolver dispositivos, com foco em diversos setores, entre eles, a fotônica [5]. Além do MackGrafe, há ainda um grupo da UFMG que também pesquisa grafeno e ainda outras iniciativas, como a Gerdau que investe no desenvolvimento de materiais baseados em grafeno [6] e uma iniciativa do ministério da ciência e tecnologia que incentiva a pesquisa de grafeno [7].

A produção do grafeno em larga escala é ainda hoje um desafio a ser superado. Neste contexto, o desenvolvimento de técnicas de processamento assistido por laser possibilitou diversos avanços na fabricação de novos produtos [8,9]. Uma das possibilidades que surgiram através do processamento assistido por laser foi a obtenção de grafeno poroso tridimensional, também chamado de grafeno induzido por laser – *laser induced graphene* (LIG). Nesse sentido, o LIG pode atender os requisitos de produção econômica de grafeno em larga escala, permitindo o surgimento de novos produtos [8,9].

O LIG foi demonstrado a primeira vez em 2014 [10], e consiste em uma rede porosa 3D, com grande área superficial ($\sim 340 \text{ m}^2/\text{g}$), alta estabilidade térmica ($> 900 \text{ }^\circ\text{C}$) e excelente condutividade ($5\text{-}25 \text{ S/cm}$) [3]. O processo consiste na conversão de um precursor orgânico em grafeno, por irradiação a laser, sendo o processo chamado de grafenização [11]. Vários materiais já foram utilizados como precursores para LIG, como a políimida [12], polieterimida [13], madeira [14], entre outros.

Os primeiros trabalhos empregavam lasers comerciais de gás CO_2 para produção de LIG [14]. Trabalhos recentes também empregaram irradiação com lasers contínuos (CW) de 405 nm para processamento de LIG [12], ou lasers pulsados na faixa do UV. Em todos os casos o feixe de laser induz modificações fototérmicas e/ou fotoquímicas localizadas em materiais orgânicos, com alta precisão espacial [15].

O LIG já foi empregado em diferentes aplicações, como em eletrocatalise [15] microsupercapacitores [16] e sensores [12]. Porém, há uma carência de estudos sobre as propriedades ópticas do LIG em relação à sua aplicação em fotônica. No entanto, os nanomateriais de carbono já provaram ser interessantes para o desenvolvimento de lasers operando em travamento de modos passivo – *passive mode locking* (PML) [17–19].

Isso ocorre porque o grafeno apresenta absorção saturável – *saturable absorption* (SA) ressonante de banda larga em intensidades de luz muito baixas [20]. SA é um fenômeno não linear que consiste na redução da absorção óptica sob iluminação de alta intensidade, e é um elemento chave para PML [17–

19], onde bandas contínuas são quebradas em um trem de pulsos ópticos ultracurtos [17].

Os lasers ultrarrápidos fornecem pulsos com uma duração de alguns femtosegundos ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$) a alguns picosegundos ($1\text{ps} = 10^{-12}\text{ s}$). Esses lasers ganharam muita atenção na consolidação de muitas técnicas de microfabricação [21]. Os curtos tempos de interação minimizam danos térmicos e mecânicos o que possibilita o processamento de metais sem ocorrência de fusão e possibilitando precisão sub-micrométrica. As altas intensidades alcançadas quando pulsos de lasers ultrarrápidos são focalizados, mesmo com energias moderadas permitem o surgimento de processos de interações não lineares, que são a base do processamento de materiais transparentes. Alguns exemplos de aplicação são o corte de estrutura frágeis para displays, estruturação de filmes finos em células fotovoltaicas, fabricação de Leds e circuitos integrados. Há também muitas possibilidades de aplicações no campo da medicina. Entre elas a realização de cortes com alta precisão e mínimo dano no interior do olho humano possibilitam novas oportunidades de terapias para o tratamento de catarata e presbiopia [21].

Normalmente, espelhos SA baseados em semicondutores são rotineiramente empregados para lasers PML [17]. No entanto, esses espelhos operam em faixas espectrais muito estreitas e requerem técnica de fabricação sofisticadas [17]. Porém, a SA ressonante de banda larga em baixas intensidades de luz pode ser alcançada no grafeno graças à sua peculiar estrutura de banda cônica [17].

O grafeno obtido após irradiação a laser apresenta uma estrutura desordenada, baseada em uma rede de grafeno 3D porosa [4]. Porém, os dispositivos fotônicos convencionais são frequentemente baseados em meios transparentes homogêneos, como monocristais, vidros e filmes finos, que são empregados para a fabricação de lasers convencionais, guias de onda, limitadores ópticos, fibras ópticas e moduladores ópticos [22]. Isso se deve ao espalhamento da luz e absorção da luz, minimizados nestes materiais estruturados, que pode impor efeitos deletérios que afetam diretamente o desempenho dos dispositivos fotônicos convencionais. Por outro lado, meios

desordenados como suspensões coloidais e sistemas de partículas tem atraído a atenção no campo da fotônica devido à possibilidade de obtenção de lasers aleatórios [23], aplicações em imageamento [24], e energia solar [25], bem como investigações em tópicos fundamentais como a localização de Anderson e outros fenômenos de transporte [22]. Nesse sentido, o LIG é um novo material promissor no campo da fotônica desordenada.

Este trabalho tem por objetivo realizar a fabricação e a caracterização das propriedades ópticas do LIG obtido a partir do polidimetilsiloxano (PDMS). O PDMS é um material elastomérico popular que possui propriedades físicas e químicas atraentes, como transparência óptica até 220 nm, química de superfície ajustável, baixa permeabilidade à água, mas alta permeabilidade a gases [11,26]

O PDMS também é um material atraente para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos flexíveis [11,26]. Além disso, é um material econômico e permite o desenvolvimento de técnicas confiáveis de replicação em massa. Alguns autores já demonstraram a fabricação de LIG a partir do PDMS, mas sua manufatura é geralmente baseada em processos de várias etapas [11,26]. Nesse trabalho, propomos um processo simples de uma etapa para a grafenização de PDMS para obter LIG para aplicações relacionadas a dispositivos ópticos não lineares, como absorvedores saturáveis desordenados de banda larga.

A seção 2 apresenta a revisão bibliográfica, onde serão apresentados os conceitos básicos envolvidos na obtenção do LIG e suas principais aplicações. Serão também apresentados maiores detalhes sobre as propriedades ópticas lineares e não lineares do grafeno, em especial, conceitos sobre absorção saturável. Já a seção 3 apresenta a metodologia empregada para a produção do LIG, a partir do PDMS e as técnicas de caracterização empregadas no presente estudo. A seção 4 apresenta os resultados obtidos nesse trabalho e as discussões pertinentes. Finalmente, a seção 5 apresenta as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica

Esta seção apresenta uma revisão da literatura, compreendendo os principais temas abordados nesta dissertação. São apresentados detalhes sobre o grafeno e suas características. Também são discutidos os mecanismos de obtenção do grafeno induzido por laser. Por fim, são apresentados detalhes das propriedades ópticas do grafeno, que foram explorados na parte experimental deste trabalho.

2.1 Grafeno

A descoberta do grafeno ocorreu no ano de 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov, ambos da universidade de Manchester [2]. Porém, o termo grafeno vem sendo utilizado desde 1962 [3], por meio da junção de grafite com o sufixo *-eno*, devido a dupla ligação existente no material. O grafeno consiste de uma monocamada plana de átomos de carbono, com uma organização hexagonal, em que átomos hibridizados na forma sp^2 estão presentes [27].

O resultado da referida configuração é um elétron livre por átomo de carbono no orbital p , o que torna o grafeno um material com aplicações nas mais diversas áreas [3]. Antes de sua descoberta, o grafeno era considerado um material apenas teórico, que servia para explicar a formação das outras formas alotrópicas do carbono, como por exemplo os fulerenos, nanotubos ou grafite (conforme mostra figura 2), pois, acreditava-se que a estrutura bidimensional não seria estável [3].

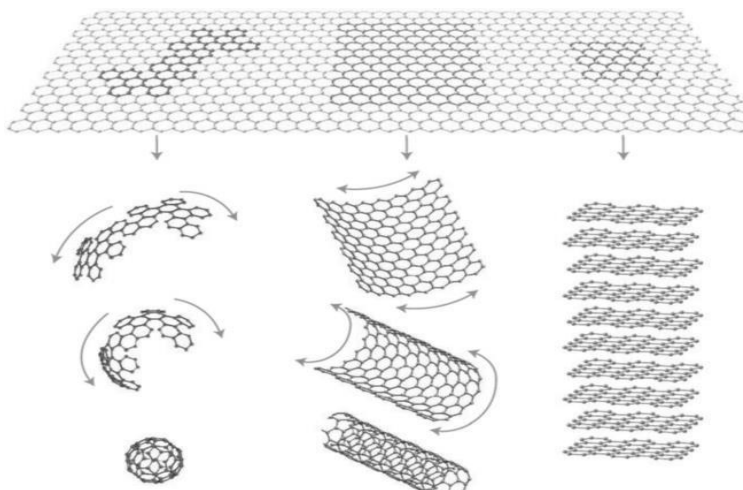


Figura 2 – Grafeno como um modelo teórico para a explicação da formação das outras formas alotrópicas do carbono. Fonte: [3]

Devido a sua hibridização sp^2 , o grafeno possui em sua configuração uma rede hexagonal e fortes ligações covalentes, o que lhe permite combinar no mesmo material alta flexibilidade e elevada rigidez [28]. Como exemplo, segundo um estudo de 2008, o módulo de Young de uma monocamada de grafeno é de 1,5 TPa e seu limite de resistência à tração é de 130 GPa, com uma deformação máxima de 0,25, o que comprova o quão forte e resistente é o material [29,30]. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre a condutividade térmica e módulo de Young para diversos materiais.

Tabela 1: Comparação das propriedades entre grafeno e outros materiais semicondutores

Material	Condutividade térmica (W/cm.K)	Módulo de Young (MPa)
Grafeno	50	1500
Nanotubos de carbono	35	1000
Diamante	10-22	1050-1200
Silício	1,4	131
Carbeto de silício	4,1	450

Fonte: [31]

Além destas características, as ligações covalentes do tipo sp^2 interatômicas são as responsáveis pela configuração que permite ao grafeno ser

mais duro que o diamante, e mesmo assim, permitem que ocorra uma curvatura nos planos quando uma força externa é aplicada [32]. Além disso, por conta dos elétrons deslocalizados que se movem no chamado plano p ao redor da estrutura, o grafeno possui excelentes propriedades elétricas, térmicas, e ópticas [30]. Todas essas características fazem do grafeno um excelente material para aplicações como na indústria eletrônica, por exemplo. Quando o grafeno apresenta baixa densidade de defeitos em sua estrutura cristalina, a possibilidade ocorrer uma dispersão eletrônica é minimizada, melhorando a mobilidade de portadores de carga para valores de até 200.000 cm^2/V em temperatura ambiente [32].

Também é interessante ressaltar a alta transparência de uma única camada de grafeno. Apenas 2,3% da luz incidente é absorvida por uma folha de grafeno. Esta propriedade, ao estar em conjunto com a alta condutividade e a sua excelente força mecânica, torna esse material excelente para aplicações em células solares, displays, eletrodos transparentes, entre outras diversas aplicações [4].

A estrutura do grafeno é composta por hexágonos de átomos de carbono, formando uma estrutura semelhante a um “favo de mel”, como mostrado na Figura 3. Ao estudar o grafeno, é importante ter em mente a sua configuração eletrônica e os tipos de ligação que são realizados entre os átomos de carbono, [33,34].

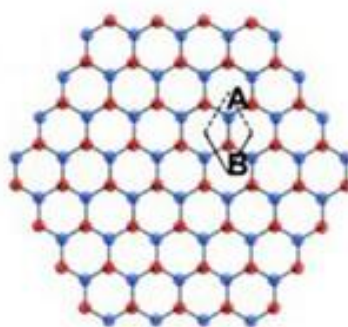


Figura 3 – Rede hexagonal em forma de favo de mel do grafeno incluindo dois átomos (A e B) que formam uma célula unitária. Fonte: [35]

Uma vez que sua estrutura é composta por carbonos, o grafeno herda parte das configurações eletrônicas do carbono. Essa é a razão de o grafeno possuir hibridização do tipo sp^2 , na qual ocorre uma combinação entre um orbital $2s$ e dois orbitais $2p$, resultando em três orbitais equivalentes, ou seja, orbitais híbridos [34]. É graças à essa configuração, que há a formação de ligações do tipo sigma, que é criada pela sobreposição de dois orbitais híbridos sp^2 sobre um eixo que é comum, como mostrado na Figura 4(a) [34]. É essa configuração que resulta em uma estrutura hexagonal, permitindo que os orbitais fiquem dispostos em uma estrutura planar que forma um ângulo de 120° entre si, com um comprimento de ligação de $1,42 \text{ \AA}$ [30]. Há ainda os orbitais $2p$, que são remanescentes de todos os átomos de carbono no plano de grafeno, que são paralelos aos orbitais $2p$ de todos os demais átomos de carbono. O resultado é uma sobreposição e a formação de ligações do tipo π , ilustradas na Figura 4(b) e portanto, a superfície plana do grafeno é composta por orbitais π vazios, que interagem entre si [34].

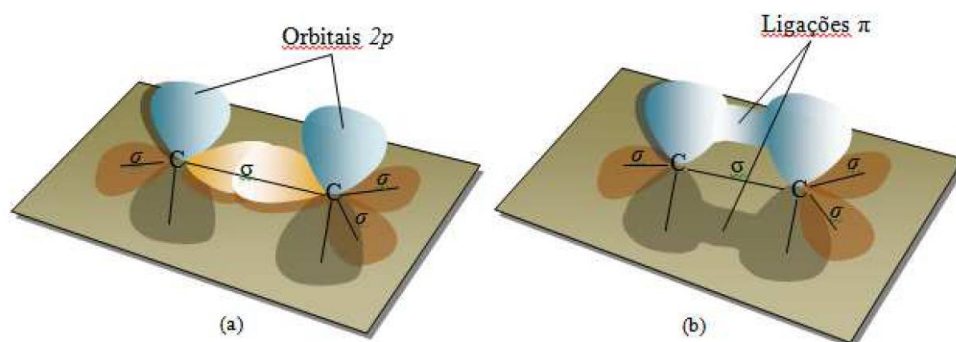


Figura 4 – Representação dos tipos de ligações formadas no grafeno. (a) ligações do tipo sigma. (b) ligações do tipo π . Fonte: [34]

A configuração eletrônica do grafeno é a responsável por suas propriedades. As ligações do tipo σ determinam as propriedades mecânicas e elásticas do grafeno. Já nas ligações do tipo π , os elétrons estão mais fracamente ligados aos átomos, logo, conseguem se mover por toda estrutura cristalina, e a energia necessária para serem excitados para níveis mais energéticos é menor em relação aos elétrons nas ligações sigma. São os

elétrons π os principais responsáveis pelas propriedades ópticas e elétricas no grafeno [34].

Um outro ponto a ser considerado ao estudar grafeno, é a chamada dispersão eletrônica, que é linear para baixas energias nas proximidades do ponto K (na primeira zona de Brillouin). A estrutura eletrônica do grafeno, ilustrada na Figura 5, apresenta um gap que é nulo nos pontos K, o que resulta em uma massa efetiva nula para os elétrons e para as lacunas [34]. Como resultado disso, os elétrons podem se mover com perda de energia desprezível no nível de Fermi. Logo, os elétrons se movem como se fossem partículas praticamente sem massa, o que permite uma descrição pela equação relativística de Dirac [34]. Portanto, elétrons e lacunas podem ser considerados como Férmions de Dirac, enquanto que os pontos K podem ser identificadas como pontos de Dirac [34].

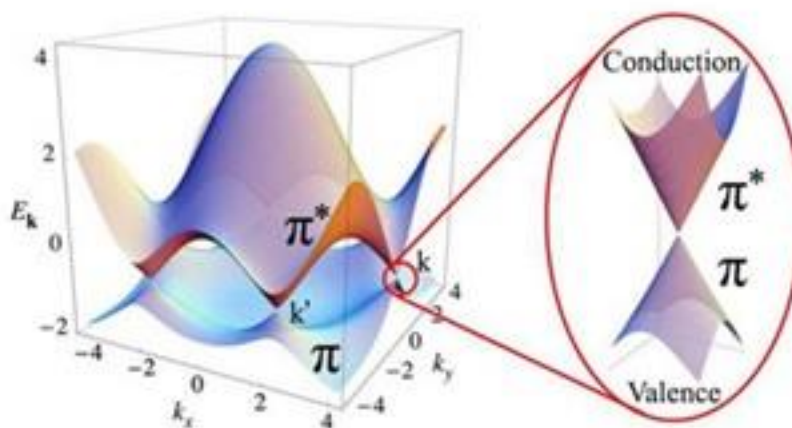


Figura 5 – Dispersão eletrônica na rede do grafeno, na qual a banda de condução e a banda de valência se encontram em seis pontos de Dirac (esquerda). No detalhe à direita, é mostrado uma visão próxima das bandas de energia próximas a um dos pontos de Dirac. Fonte: [35]

2.2 Propriedades Ópticas do Grafeno

O grafeno exibe propriedades ópticas bastante interessantes. Por exemplo, é possível observar o grafeno, mesmo ele sendo composto por apenas uma camada de átomos. Absorção saturável pode ser observada devido ao bloqueio de Pauli (cf. seção 2.2.2). Além disso, tratamentos físicos e químicos podem possibilitar a geração de luminescência. Desta forma, as propriedades

ópticas do grafeno o tornam um material fotônico e optoeletrônico de grande interesse. A seguir serão destacadas algumas destas propriedades dos materiais baseados no grafeno e suas possíveis aplicações em dispositivos fotônicos.

2.2.1 Propriedades Ópticas Lineares

Ao estudar as propriedades ópticas do grafeno, é necessário primeiro citar alguns importantes conceitos. O primeiro deles é a transmitância óptica T , que pode ser descrita pela relação a seguir:

$$T(\lambda) = \frac{I_t}{I_0}, \quad (1)$$

onde I_t é a intensidade luminosa transmitida e I_0 é a intensidade luminosa incidente no material.

O segundo conceito é a refletância, que é razão entre a Intensidade de luz refletida pelo material, I_r , e a intensidade incidente no material.

$$R(\lambda) = \frac{I_r}{I_0}. \quad (2)$$

No grafeno de camada única, a transmitância óptica é de aproximadamente 97,707 %, enquanto o valor para a refletância é de 0,013 %. Portanto, a absorção óptica observada para o grafeno é de aproximadamente 2,28 %, sendo que, esse valor é praticamente constante de 300 a 2500 nm [4].

A transparência do grafeno, aliada a sua alta condutividade elétrica fazem dele um excelente material óptico para aplicações optoeletrônicas, como por exemplo em telas sensíveis ao toque [4], muito utilizadas atualmente em dispositivos eletrônicos, como *smartphones*, *tablets*, *notebooks*, entre outros. Para que o grafeno possa ser utilizado nesse tipo de aplicação, é necessário cumprir alguns requisitos, como ter uma resistência entre 300 e 1500 Ω/cm^2 e uma transmitância de 86 a 90 % [4]. Após a fabricação de folhas de grafeno que atendam esses requisitos, o material é incorporado em telas que são sensíveis ao toque. Dispositivos que utilizam o grafeno em sua composição se mostram

superiores aos que são baseadas em óxido de índio-estanho (ITO), uma vez que podem lidar com o dobro de tensão e resistem a uma deformação de até 6% (o dobro do ITO) [4]. A figura 6 mostra telas sensíveis ao toque com grafeno em sua composição, e a figura 6(b) exibe uma tela sensível ao toque a base de grafeno, conectada a um computador. Fonte: .

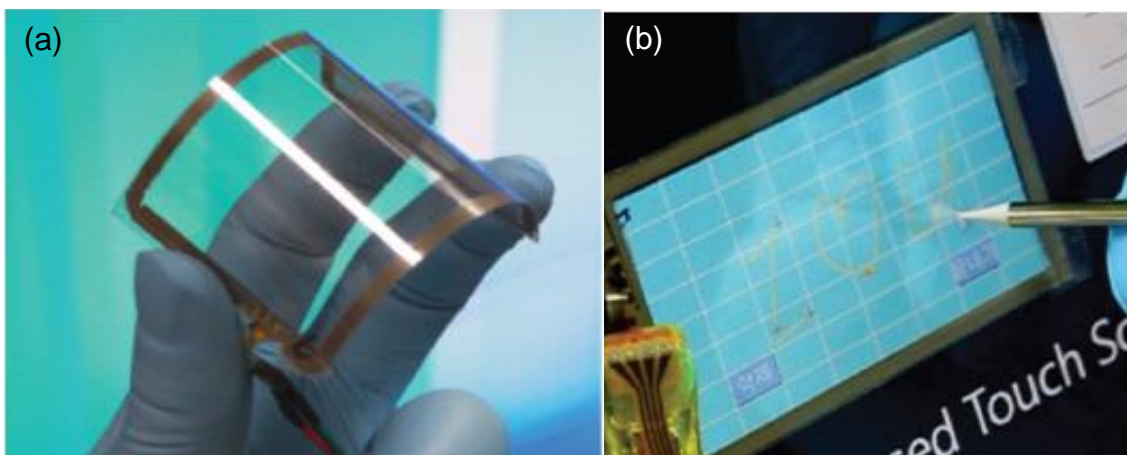


Figura 6 – Telas sensíveis ao toque, com grafeno em sua composição. Em (a), painel sensível ao toque, com excelente flexibilidade. Em (b) tela sensível ao toque a base de grafeno, conectada a um computador. Fonte: .

2.2.2 Propriedades Ópticas Não lineares do Grafeno

O campo elétrico associado à radiação eletromagnética da luz exerce uma ação polarizadora sobre as cargas elétricas do meio no qual a luz se propaga. A polarização é mais efetiva sobre os elétrons das camadas de valência dos átomos, já que esses são mais fracamente ligados ao núcleo [37].

Fontes luminosas convencionais, como lâmpadas e leds, produzem campos elétricos ópticos muito menores que os campos que ligam os elétrons aos átomos. Neste caso, a polarização induzida é proporcional ao campo elétrico da radiação incidente, que atua como uma pequena perturbação no meio.

Contudo, na presença de grandes campos elétricos ópticos, tipicamente acima de 10^8 V/m, como os produzidos por lasers, a amplitude do campo elétrico é comparável ao campo elétrico atômico (aproximadamente 10^{11} V/m). Neste

caso, a relação entre a polarização induzida e o campo elétrico externo, já não é mais linear [37]. Temos assim, para um meio anisotrópico:

$$P(E) = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (3)$$

onde P é a polarização, E é o campo elétrico e $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ são tensores que representam as susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordens. O tensor $\chi^{(1)}$ representa a susceptibilidade óptica linear do meio. Geralmente, a contribuição linear é muito maior do que a dos coeficientes não lineares. São exemplos de fenômenos associados à susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ a geração de segundo harmônico e a geração paramétrica. Já a geração de terceiro harmônico, a mistura de quatro ondas e o efeito Kerr, utilizado para travamento de modos passivos, são fenômenos associados à susceptibilidade óptica de terceira ordem $\chi^{(3)}$ [37].

Quanto maior for a susceptibilidade óptica não linear $\chi^{(n)}$, $n \geq 2$, de um determinado material, menor será a intensidade luminosa necessária para a observação dos fenômenos ópticos não lineares. O fato de o grafeno apresentar uma alta susceptibilidade óptica não linear [4,38] é de grande interesse para a obtenção de dispositivos fotônicos, como moduladores e limitadores ópticos. O grande interesse em fenômenos envolvendo óptica não linear, decorre de eles possibilitarem a obtenção de dispositivos como moduladores completamente ópticos, limitadores ópticos e outros dispositivos fotônicos ultrarrápidos [4,38].

A absorção saturável é uma das características ópticas não lineares do grafeno que merece destaque. Em um absorvedor saturável, a absorção óptica do material sofre um decréscimo à medida que a intensidade incidente de luz é elevada. As principais aplicações dos absorvedores saturáveis estão relacionadas a geração de pulsos ópticos ultrarrápidos e no processamento de sinais ópticos [4].

As principais características de absorvedores saturáveis são elencadas a seguir [39–41]:

- **Profundidade de modulação:** também chamada de absorção saturável, representa a máxima variação de absorção óptica;

- **Absorção não saturável:** parte da absorção óptica que não pode ser saturada;
- **Intensidade de saturação:** intensidade óptica necessária para reduzir a absorção para metade de seu valor;
- **Tempo de recuperação:** tempo necessário para que a absorção óptica do material seja reestabelecida ao seu valor inicial, após um pulso;
- **Faixa de operação:** faixa de comprimentos de onda na qual o absorvedor saturável opera.

A Figura 7 mostra um exemplo de curva de transmissão óptica de um absorvedor saturável. Nela é possível verificar os valores de Intensidade de saturação I_{sat} , absorção não saturável α_{ns} e profundidade de modulação ΔT .

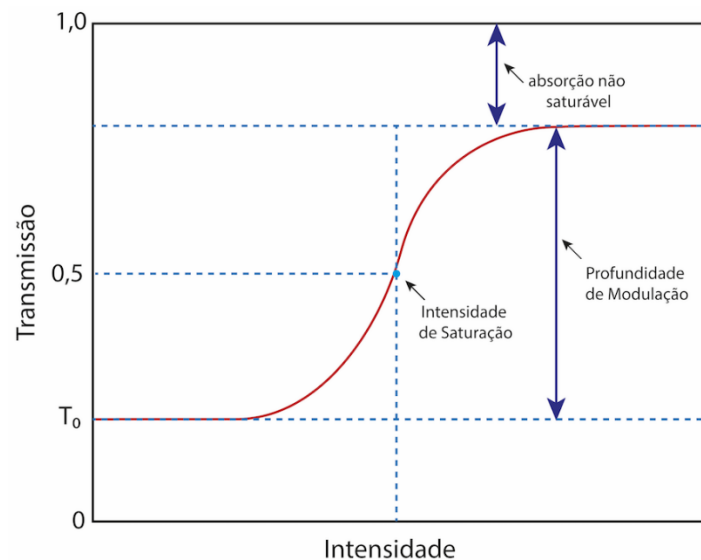


Figura 7 – Exemplo de uma curva de transmissão de um absorvedor saturável.

A grande maioria dos materiais pode apresentar absorção saturável, porém o fenômeno geralmente ocorre para intensidades de excitação muito altas, superando muitas vezes o limite de dano óptico [42]. Materiais semicondutores geralmente são utilizados como absorvedores saturáveis para aplicações na geração de lasers ultrarrápidos [42]. No entanto, sua faixa de operação espectral é bastante limitada [42]. O grafeno, por outro lado, apresenta

absorção saturável para intensidades de saturação baixas (da ordem de MW/cm^2) e ainda exibe o fenômeno para uma larga faixa de comprimentos de onda [38].

A Figura 8 ilustra o mecanismo associado à ocorrência de absorção saturável no grafeno de camada única. A dispersão linear dos elétrons de Dirac e a ausência de bandgap permitem que haja excitação eletrônica para qualquer frequência óptica de excitação. Em baixas intensidades de excitação, a transição eletrônica linear resulta em um equilíbrio na distribuição de pares elétron-lacuna. À medida que a intensidade de excitação é aumentada, o número de portadores fotogerados também aumenta, resultando no preenchimento das bandas de valência e condução. Quando a intensidade de excitação se torna intensa o suficiente, a excitação dos elétrons na banda de valência não é mais possível, devido ao princípio de exclusão de Pauli. Assim, para altas intensidades de excitação óptica, a absorção luminosa diminui, permitindo que os fótons sejam transmitidos sem grandes perdas. Esse fenômeno é comumente chamado de bloqueio de Pauli [38]. A figura 8 exemplifica essa descrição.

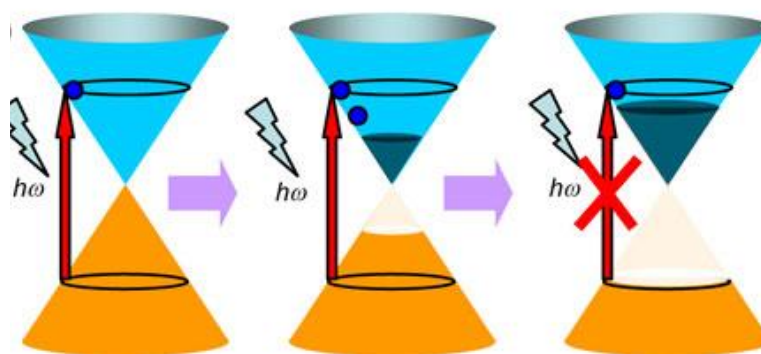


Figura 8 – Representação da transferência de elétrons da banda de valência, para a banda de condução. Fonte: [38].

O grafeno pode, portanto, ser utilizado como um absorvedor saturável no interior de um ressonador laser transformando a saída de onda contínua (CW) em pulsos ópticos ultracurtos. Uma técnica para a implementação de absorvedores saturáveis de grafeno em cavidades de laser envolve a utilização de lasers de fibra óptica. Neste caso, o grafeno é posicionado entre dois

conectores de fibra, em um ressonador contendo uma fibra óptica dopada com érbio, que opera a faixa de $1,5 \mu\text{m}$, como mostra a Figura 9. No referido estudo, a transmitância do grafeno aumenta em até 1,3 %, aproximadamente, para potências de bombeamento acima de 10 mW [43].

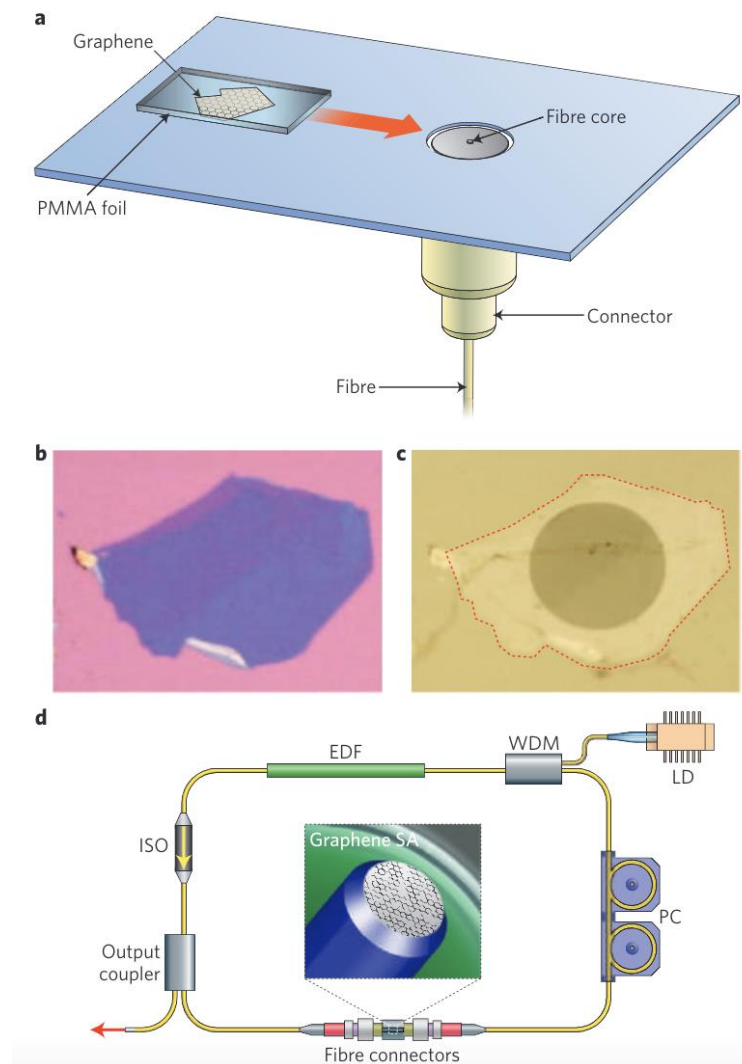


Figura 9: Integração do grafeno em lasers de fibra. (a) A fibra óptica é montada em um suporte. Uma membrana de grafeno/polímero é deslizada e alinhada no núcleo da fibra óptica. (b) Floco de grafeno original depositado em SiO₂/Si. (c) O mesmo floco de grafeno após posicionamento na fibra e dissolução do polímero. (d) Laser ultrarrápido de travamento de modos com grafeno: um absorvedor saturável (SA) de grafeno é inserido entre os conectores de duas fibras ópticas. Uma fibra dopada com érbio (EDF) é o meio de ganho, bombeada por um laser de diodo (LD) por meio de um multiplexador por divisão de comprimento de onda (WDM). Um isolador óptico (ISO) mantém a operação unidirecional e o controlador de polarização (PC) otimiza o travamento de modos.

2.3 Métodos de síntese de Grafeno

Ao longo dos últimos anos, tem-se desenvolvido algumas técnicas para a obtenção do grafeno, sendo que, entre elas estão, a esfoliação mecânica [2], esfoliação química [1], sublimação de carbetos [44] e as mais variadas técnicas por Deposição Química à Vapor (CVD) [45]. Cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens, como por exemplo o custo para a obtenção, rendimento, dificuldades em controlar a espessura, alterações nas propriedades do grafeno, entre outras [45].

A técnica de esfoliação mecânica foi desenvolvida no ano de 2004 por Novoselov et al [46]. Tal método consiste em utilizar uma fita adesiva para esfoliar grafite com alta pureza, repetindo-se o processo por no mínimo 10 vezes, pois, dessa forma, a amostra do grafeno fica presa à fita [46]. A obtenção de grafeno por esse método só possível, graças a propriedade do grafite que faz com que suas camadas sofram clivagem preferencial nos planos cristalinos. Isso resulta em uma exposição dos planos atômicos [47]

Após a realização desse processo, o grafeno preso à fita deve ser transferido a um substrato de silício previamente oxidado. Para que ocorra essa transferência, a fita é pressionada com o auxílio de uma pinça por alguns segundos e, após esse período, retira-se a fita com cuidado para que não ocorra nenhum dano a amostra de grafeno [48,49]. A vantagem desse método está em seu baixo custo e na sua praticidade. No entanto, como desvantagem, está a sua não reprodutibilidade em larga escala. Assim, o método descrito se restringe mais para analisar as propriedades do grafeno [48,49].

Uma outra técnica bastante utilizada é a chamada esfoliação química do grafite, que visa a obtenção do óxido de grafeno. É um processo que vem sendo desenvolvido ao longo dos anos e que foi aprimorado por diversos pesquisadores, como Staudenmaier, Hummers, Offeman, entre outros [48,49]. É um processo que consiste de três etapas, conforme mostra a figura 10.

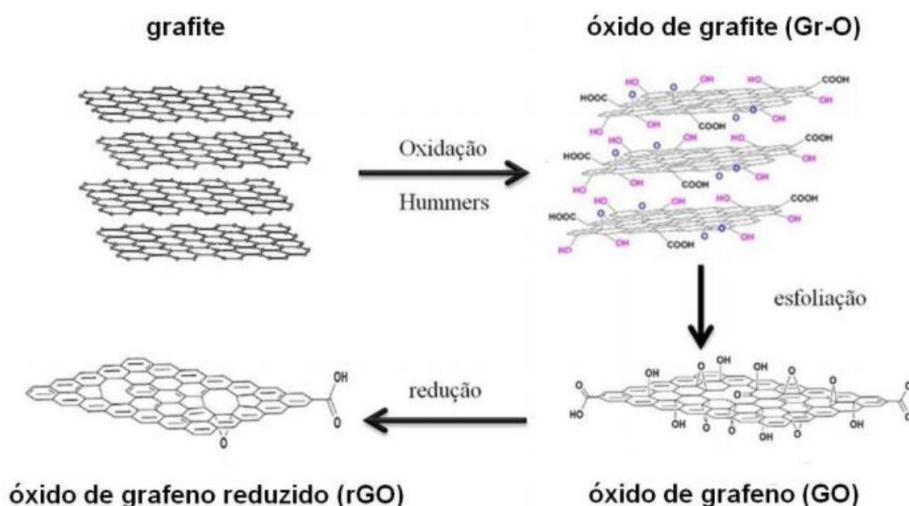


Figura 10 – Esquema para a obtenção de óxido de grafeno. Fonte: [48]

O processo se inicia com a oxidação química do grafite. A etapa tem por objetivo reduzir as forças de Van der Waals entre as camadas de grafite [48,49]. A segunda etapa tem por objetivo obter folhas bidimensionais de óxido de grafeno e, para tal, é realizada uma esfoliação em água para separar o grafite oxidado. Por fim, a última etapa é realizada, em que o óxido de grafeno é reduzido quimicamente para que ocorra a redução dos grupos oxigenados. Vale observar que, mesmo após a realização dessa última etapa, alguns grupos oxigenados permanecem na estrutura do grafeno, o que resulta na obtenção de óxido de grafeno reduzido [48].

Esse método possui como vantagens a produção de grafeno com um custo relativamente baixo e a obtenção de grandes quantidades de grafeno em pó [48]. No entanto, ao longo do processo, defeitos podem ser criados na estrutura cristalina do grafeno, o que resulta na alteração de algumas das propriedades do material, como por exemplo a diminuição da condutividade elétrica [48,49].

Uma outra técnica para a obtenção de grafeno é a chamada decomposição térmica de Carbetto de Silício (SiC) [48]. É um método que requer altas temperaturas, e deve ser realizado em vácuo ou em pressão atmosférica com atmosfera inerte. São necessárias temperaturas próximas a 1000 °C (para a realização do processo em vácuo) e de aproximadamente 1650-2000 °C (para

o caso em que o processo é feito em pressão atmosférica) [48] Essas temperaturas elevadas são necessárias, pois ao atingi-las, os átomos de silício da superfície evaporam, restando os átomos de carbono, que se organizam e formam camadas de grafeno, que são de excelente qualidade, com dimensões que podem chegar à ordem de dezenas de microns. A técnica descrita se diferencia das técnicas mostradas anteriormente, que são limitadas pelo tamanho inicial dos precursores. A referida técnica ainda possui como vantagem a eliminação da etapa de transferência do grafeno, o que possibilita a utilização do Grafeno/SiC em aplicações de nanoeletrônica. No entanto, entre suas desvantagens estão a presença de impurezas na estrutura do grafeno, o baixo controle da espessura e da uniformidade dos filmes, e seu alto custo de produção [48].

Uma quarta técnica utilizada para a obtenção de grafeno é a deposição química a vapor (CVD – “*Chemical Vapor Deposition*”) [48], que consiste no crescimento de grafeno sobre metais catalisadores. Para tal, é necessário a mistura de três gases, sendo que um deles deve ser o precursor do carbono, em geral um hidrocarboneto, que pode ser metano, etano, propanol, entre outros. Esse gás é o responsável em fornecer o carbono que vai ser depositado sobre o substrato, devido a interação com o catalisador [48]. Para que a atmosfera seja inerte, é necessário a adição de um segundo gás, que pode ser Argônio (Ar), Hélio (He) ou Nitrogênio (N₂), que também auxilia na diluição do gás hidrocarboneto, no controle de velocidade do processo e na remoção dos subprodutos da decomposição do gás precursor. É importante destacar que a eliminação de impurezas e a velocidade do processo dependem fortemente da presença do gás inerte. O terceiro gás utilizado no processo é o hidrogênio (H₂), que facilita e acelera o processo de decomposição do gás hidrocarboneto. O H₂ também auxilia na redução de concentração de carbono na superfície do Catalisador. Todos esses gases são submetidos a uma temperatura de aproximadamente 1000 °C, o que resulta na quebra das ligações do hidrocarboneto na superfície do catalisador [48] Vale observar que, a separação que ocorre do carbono do gás que foi utilizado como precursor está diretamente dependente das diferenças da energia livre de Gibbs (ΔG) entre o gás e o catalisador, sendo que, cada uma dessas energias livres varia conforme alguns

parâmetros, como por exemplo, o tipo de catalisador utilizado, o gás precursor, a pressão e temperatura do sistema, entre outros [48]. Entre as principais vantagens dessa técnica estão o menor custo, elevada qualidade e dimensões do grafeno, que podem chegar na ordem de dezenas de centímetros [48]. Porém, uma de suas desvantagens é a possibilidade de contaminação e fragmentação do filme, que pode ocorrer durante o processo de transferência [48].

Há ainda outras técnicas para a obtenção de grafeno, que serão apenas citadas e que são baseadas em variações de técnicas *top-down*, como por exemplo a esfoliação mecânica em fase líquida [50], ou ainda, variações da técnica de esfoliação química [50]. Há ainda a possibilidade de realizar a obtenção de grafeno por meio das sínteses químicas *bottom-up* [50]. A Tabela 2 mostra uma comparação entre todas essas técnicas tratadas, apresentando suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2- Comparações entre as diferentes técnicas para obtenção de grafeno

Método	Vantagens	Desvantagens
Top-down: Esfoliação mecânica (fase sólida)	Custo Simplicidade	Produção em escala Dimensão estrutural
Top-down: Esfoliação mecânica (fase líquida)	Custo Simplicidade	Produção em escala Dimensão estrutural
Top-down: Esfoliação química	Custo Alta produção	Dimensão estrutural Baixa condutividade
Bottom-up: Decomposição térmica de SiC	Dimensão estrutural Substrato isolante	Custo Equipamento específico
Bottom-up: CVD	Dimensão estrutural Folhas únicas	Custo Contaminação
Bottom-up: Síntese química	Simplicidade Precisão atômica	Produção em escala

Fonte: [50]

2.3.1 Produção de Grafeno por Irradiação à Laser

Visando o baixo custo de produção, a possibilidade de um processo reprodutível e ecologicamente correto, a técnica utilizada nesse trabalho não é nenhuma das discutidas anteriormente, mas, uma que produz grafeno a partir da

irradiação à laser, com a utilização de precursores poliméricos. Com essa técnica, chamada de **indução de grafeno por laser (LIG)**, é possível a realização da síntese do grafeno a partir de materiais poliméricos, como o dimetil polissiloxano (PDMS) ou a poliimida (PI) [51] [52], a partir do óxido de grafeno [43] ou ainda, em materiais que contenham lignina em sua estrutura [53], [54].

Nesse tipo de processo, as condições do laser, como a cintura do feixe no foco (que define a resolução do processo de escrita), a intensidade, a velocidade de gravação e o comprimento de onda, precisam estar otimizados para que a estrutura do grafeno obtida seja de melhor qualidade. Por ser uma técnica que permite diferentes precursores, as condições citadas variam de acordo com o material de partida utilizado [51].

A formação do LIG pode ocorrer por dois tipos de mecanismos distintos. No primeiro caso, a formação de grafeno pode ocorrer devido a **efeitos fototérmicos**. Neste caso a síntese do grafeno ocorre diretamente por meio de um aquecimento térmico induzido pelo laser, ocasionando uma reorganização térmica dos átomos de carbono presentes para estrutura do material precursor [52,55]. Esse é um caso em que o grafeno pode ser sintetizado da maneira direta a partir de uma fonte de carbono, desde que essa esteja sob aquecimento a laser [52,55]. Geralmente o efeito fototérmico é comum quando o processo é realizado com lasers que operam na faixa do infravermelho (IR), como lasers de CO₂, que operam em 10,6 μm.

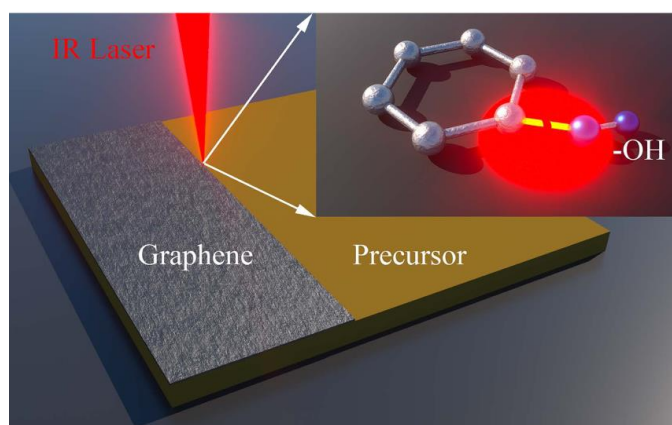


Figura 11 – Técnica de escrita a laser para a obtenção de grafeno através do efeito fototérmico, em que a quebra das ligações C e -OH ocorrem de forma térmica. Fonte: [52]

A síntese de grafeno usando o laser de dióxido de carbono (CO_2) apresenta vantagens, pois este é um laser de baixo custo e com uma manutenção fácil de ser realizada. É um dos lasers mais utilizados, para a produção de grafeno [52]. Esse laser emite luz na região do infravermelho médio (MIR), em $10,6 \mu\text{m}$. É possível obter lasers de CO_2 com altas potências, tornando-o excelente para produção de grafeno a partir de precursores como o óxido de grafeno, políimida e outras fontes de carbono, pois essas possuem uma grande absorção no IR [52]. Por outro lado, a alta absorção no IR impede que o laser incidente atinja camadas mais profundas do precursor, e que apenas a sua superfície seja convertida em grafeno. Nestes casos, podem ser necessárias etapas adicionais para a transferência do grafeno para outros substratos [52].

O segundo mecanismo de formação do grafeno envolve **efeitos fotoquímicos**. Isto geralmente ocorre quando os lasers utilizados operam na região do ultravioleta (UV), como por exemplo, por meio da utilização de lasers excímeros [52]. Quando a energia do fóton é maior do que a energia de dissociação, a energia absorvida pelo material pode induzir a quebra de ligações químicas de forma direta. Esses efeitos são representados na figura 12 [52].

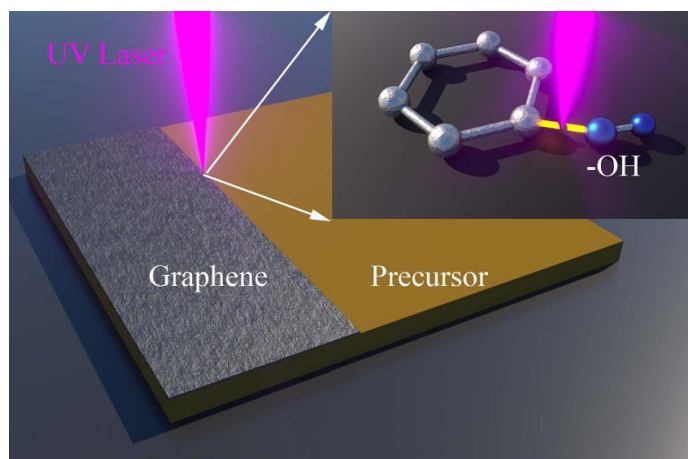


Figura 12 – Técnica de escrita a laser para a obtenção de grafeno através do efeito fotoquímico, com a quebra das ligações C e -OH ocorrendo de forma dissociada, devido ao fóton induzido. Fonte: [52]

Para laser que operam no visível, tanto reações fototérmicas quanto fotoquímicas podem promover a formação do LIG [56]. Lasers em 405 nm foram

usados recentemente para a conversão de polímeros em estruturas de grafeno de dimensões muito pequenas (resolução espacial de $\sim 12 \mu\text{m}$ e espessura inferior a $5 \mu\text{m}$ [56]. Cabe salientar que a utilização de lasers que operam no visível e, principalmente no UV, podem permitir a fabricação de estruturas menores e maior resolução espacial, em comparação com lasers que operam no infravermelho, uma vez que o limite de difração é inversamente proporcional ao comprimento de onda [57]. Também cabe salientar que lasers de diodo de regime de onda contínua (CW) em 405 ou 450 nm, com uma potência de saída que pode variar de 15 até 1000 mW, possuem baixo custo e podem induzir a carbonização dos materiais percursores sem grandes dificuldades, o que facilita a produção do LIG [52].

Como comentado anteriormente, a maioria das técnicas por escrita a laser apresenta como vantagem o baixo custo de produção, alta reprodutibilidade e baixo impacto ambiental [52]. No entanto, o controle da microestrutura do grafeno obtido ao longo do processo de irradiação laser ainda é um desafio neste processo [52].

2.3.2 Aplicações do Grafeno por Irradiação à Laser

Desde a descoberta do LIG, muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de melhorar o processo de obtenção do grafeno e aplicá-lo nos mais variados campos. A estrutura 3D porosa do LIG, torna o material um excelente candidato para aplicações em sensoriamento de sinais. Há uma grande quantidade de trabalhos nos quais sensores baseados em LIG foram desenvolvidos, como sensores de deformação, pressão, temperatura, umidade, gás e bioquímicos [56].

A estrutura porosa do LIG e sua alta área de superfície específica também são interessantes para aplicações envolvendo proteção ambiental. Recentemente o LIG foi considerado um material promissor para aplicações envolvendo filtros de ar [58]. O LIG poroso dopado com enxofre também já demonstrou efeitos antimicrobianos e anti-incrustantes [59].

Há também uma grande variedade de investigações envolvendo o LIG em armazenamento de energia. Aplicações envolvendo o LIG em supercapacitores e microsupercapacitores são comuns na literatura [60,61]. A excelente condutividade elétrica do LIG e o controle preciso no seu processo de fabricação também permitiram aplicações envolvendo baterias de lítio metálico e células à combustível [62,63].

2.4 Espectroscopia Raman no Grafeno

Uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização do grafeno é a espectroscopia Raman [64]. A partir desta técnica, é possível observar bandas associadas aos diferentes modos vibracionais do grafeno e, com isso, avaliar a qualidade do grafeno, presença de defeitos, estimar o número de camadas, entre outras coisas.

A figura 13 mostra o espectro Raman do grafite e de diferentes tipos de grafenos [64]. É possível observar que o espectro Raman do grafeno puro apresenta duas bandas típicas, localizadas aproximadamente em 1580 e 2650 cm^{-1} , correspondendo às chamadas bandas G e 2D, respectivamente. Nos casos em que o grafeno apresenta defeitos estruturais, é possível observar também a presença de uma terceira banda, geralmente localizada em torno de 1350 cm^{-1} , conhecida como banda D.

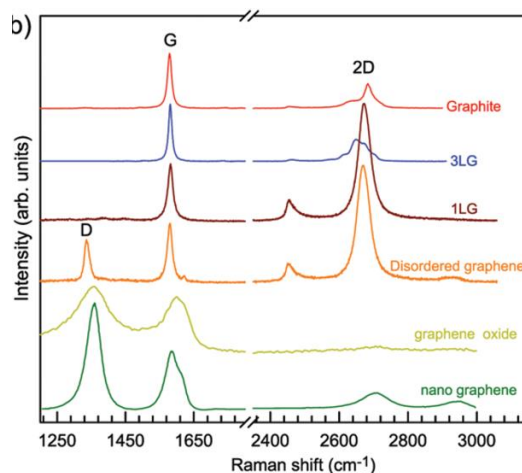


Figura 13 - Espectros Raman para o grafite, grafeno de 1 (1LG) e 3 (3LG) camadas, grafeno desordenado, óxido de grafeno e nanografeno. Fonte: [64]

2.4.1 Banda G

A banda G é o modo vibracional primário no grafeno e no grafite [64]. Ele representa a configuração planar do carbono sp^2 que constitui o grafeno. A banda G é ressonante, o que significa que é muito mais intensa do que bandas Raman não ressonantes. A posição da banda G é praticamente independente da frequência do laser de excitação, diferentemente das outras bandas do grafeno que são discutidas a seguir. A posição da banda e, até certo ponto, a sua forma podem fornecer mais informações sobre a estrutura do grafeno. Uma aplicação comum para a banda G é auxiliar na determinação da espessura da camada de grafeno. A posição da banda G também é bastante sensível a presença de dopantes na rede e até mesmo devido a tensões mecânicas muito pequenas [64]. Isso precisa ser considerado ao tentar usar a posição da banda para determinar a espessura da camada de grafeno.

2.4.2 Banda D

A banda D é conhecida como banda de desordem ou banda de defeito. Ele representa um modo de respiração dos anéis de carbono sp^2 [64]. No entanto, para ser um modo ativo, o anel deve estar adjacente a borda do grafeno ou a um defeito na estrutura. A banda é resultante de um processo vibracional da rede envolvendo um fônon. A intensidade da banda D é tipicamente muito baixa no grafite e no grafeno puro. O aparecimento de uma banda D de alta intensidade pode indicar que há muitos defeitos no material. A intensidade da banda D é diretamente proporcional ao nível de defeitos na amostra.

A banda D também é ressonante, como a banda G. No entanto, a banda D exibe o que é conhecido como comportamento dispersivo. Isso significa que há uma série de modos muito fracos associados a esta banda e a escolha do laser de excitação pode influenciar quais modos serão observados. A consequência disso é que tanto a posição quanto a forma da banda D podem variar significativamente com diferentes frequências de laser de excitação.

2.4.3 Banda 2D

A banda 2D às vezes é chamada de banda G', principalmente em discussões que envolvem materiais semelhantes ao grafeno, como os nanotubos de carbono. A banda 2D é a segunda ordem da banda D, às vezes chamada de harmônico da banda D. É o resultado de um processo vibracional de rede envolvendo dois fônons, mas ao contrário da banda D, não precisa ser ativado pela proximidade com um defeito. Como resultado, a banda 2D é sempre uma banda intensa no grafeno, mesmo quando nenhuma banda D está presente [64]. Desta forma, a banda 2D não está associada a defeitos estruturais. Essa banda também pode ser usada para a determinação da espessura da camada de grafeno; no entanto, as diferenças entre grafeno de camada única e bicamada nesta banda são mais complexas do que um simples deslocamento de banda, como foi observado com a banda G.

A Figura 14 demonstra o efeito do aumento do número de folhas na banda 2D [65]. Observe que, embora haja uma mudança geral para números de onda mais altos à medida que a espessura da camada aumenta, as mudanças mais perceptíveis têm a ver com o formato da banda. As mudanças na forma da banda relacionam-se a mudanças nos componentes ativos da vibração da rede. No grafeno de camada única, há apenas um componente para a banda 2D, mas com grafeno de camada dupla, existem quatro componentes para a banda 2D. É por isso que a forma da banda é tão diferente. Assim como a banda D, a banda 2D é ressonante. Ela exibe forte comportamento dispersivo, de modo que a posição e a forma da banda podem ser significativamente diferentes a depender da frequência do laser de excitação.

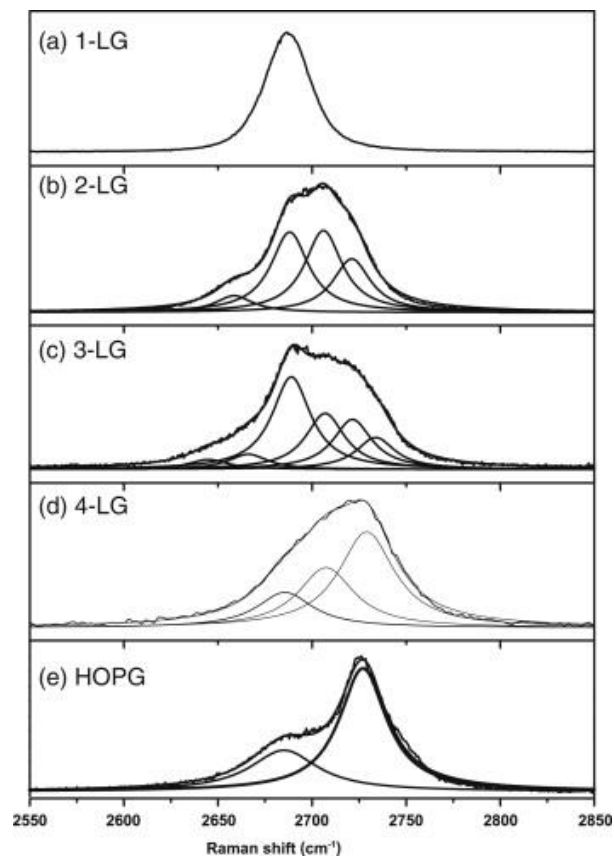


Figura 14 Banda 2D, medida sob excitação com laser de 514 nm para grafenos de (a) 1 camada, (b) 2 acamadas, (c) 3 camadas, (d) 4 camadas e (e) grafite pirolítico altamente ordenado. Fonte: [65]

3 Materiais e Métodos

Essa seção tem por objetivo apresentar o método de fabricação que foi utilizado nesse trabalho para a obtenção de grafeno através da escrita a laser [63]. A seção abordará todas as etapas, iniciando pela deposição de PDMS até a obtenção e caracterização dos filmes de grafeno. Todo o processo está representado na figura 15, que apresenta um fluxograma de todas as etapas, bem como os equipamentos utilizados.

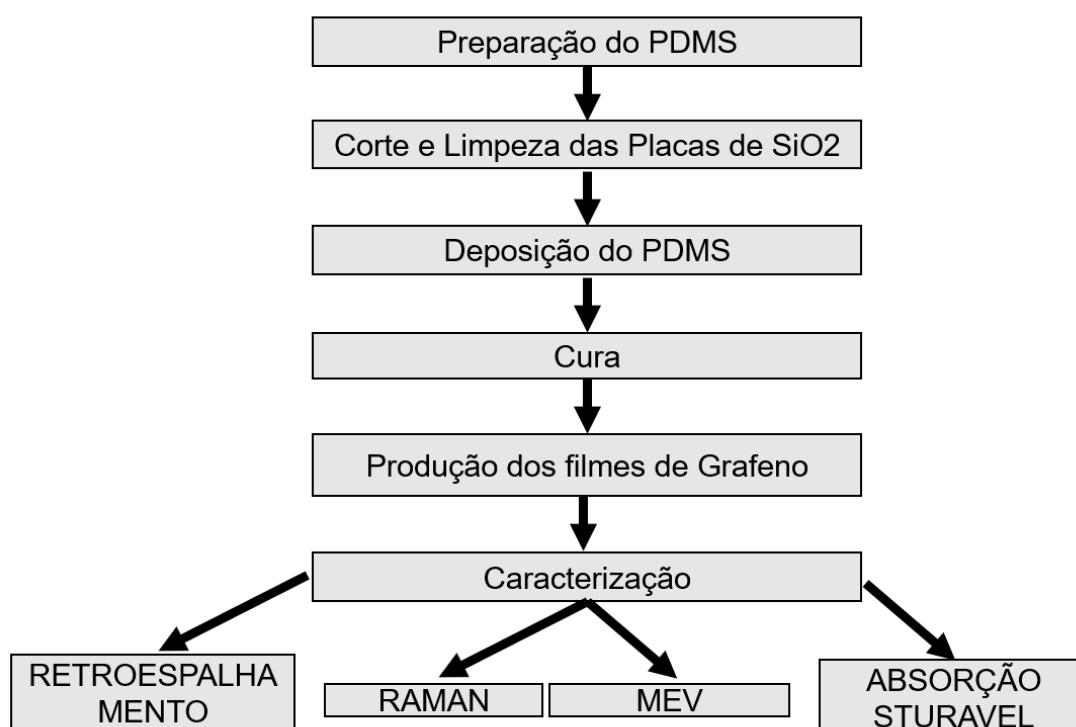


Figura 15 - Fluxograma para a produção de filmes de Grafeno a partir de PDMS

3.1 Preparação de PDMS

A primeira etapa desse trabalho foi a preparação da resina de PDMS, que consiste em misturar, por três minutos, 10 partes de elastômero para uma parte de agente de cura (SYLGARD 184). Em seguida, o PDMS é degaseificado em vácuo por 30 minutos.

Lâminas de vidro são cortadas no tamanho de 25,4 mm por 25,4 mm (1X1 pol²). Posteriormente, as lâminas de vidro são colocadas em um béquer contendo o álcool isopropílico aquecido por 10 minutos, para limpeza.

Após esse tempo, as lâminas são retiradas e secas com auxílio de um jato de nitrogênio. Posteriormente, as lâminas de vidro e o PDMS são transportados para a sala limpa. Nesse ambiente, uma gota de PDMS é depositada sobre as lâminas (uma por vez) e rotacionada no *spinner* por um minuto. A rotação utilizada no *spinner* foi uma das variáveis neste trabalho. Foram utilizadas velocidades de 1000 e 4000 RPM. Logo após depositar o PDMS sobre as lâminas, elas foram levadas a uma placa aquecedora, a 80°C por uma hora para realização da cura do filme polimérico. A figura 16 apresenta os agentes utilizados para produzir o PDMS (16-a) e o *spinner* (16-b). As espessuras dos filmes de PDMS foram determinadas por espectroscopia de reflexão (Nanocalc-XR-Ocean Optics).



(a)



(b)

Figura 16 – Imagens dos produtos e equipamento utilizados nessa etapa do trabalho. (a) agentes utilizados na fabricação do PDMS. (b) “*spinner*” utilizado para produzir um filme de PDMS. Fonte: [64]

3.2 Produção dos filmes de Grafeno

A lâmina de vidro com o PDMS é transportada até a mesa CNC onde é realizada a conversão do PDMS para o grafeno. Para que a escrita a laser seja possível, são utilizados uma mesa CNC (figura 19-a e b) e um computador, em

que são utilizados três softwares: Auto Cad, ArtCam e Mach3. O primeiro auxilia no desenho exato da estrutura a ser criada. O ArtCam é o responsável por transformar esse desenho em uma linguagem de programação capaz de acionar o movimento preciso da mesa que contém o material a ser transformado em grafeno. Por fim, o Mach3, que é o responsável por interpretar essa linguagem e acionar a mesa CNC conforme os movimentos pré-estabelecidos. Cabe ressaltar que o sistema foi montado em trabalhos anteriores do grupo.

Além dos equipamentos já mencionados, foi utilizado também um laser de diodo CW, de 405 nm e potência máxima de operação de 500 mW, para realizar a escrita a laser no PDMS depositado sobre a lâmina de vidro. Vale mencionar que, como o PDMS é transparente, sua grafenização pode ser difícil. Portanto, para possibilitar o início do processo de escrita, utilizou-se também de uma fita para galvanoplastia da marca 3M, que foi posicionada sobre o PDMS, de forma a atuar como material absorvedor na região de 405 nm.

O feixe do laser foi focalizado no substrato com uma lente de distância focal de 12 cm. No foco, a cintura do feixe (observado em $1/e^2$) era de aproximadamente 80 μm , medido com uma câmera CCD (LBP-4-NewPort) A figura 17 (a) apresenta um esquema do arranjo para a escrita a laser. Já as figuras 17(b) e 17(c) apresentam fotos de linhas e áreas de grafeno, obtidas após o processo de grafenização do PDMS. As escritas das linhas de grafeno foram realizadas inicialmente para o estudo da influência dos parâmetros de processamento na obtenção do grafeno. Para as caracterizações ópticas, foram preparadas laminas contendo estruturas quadradas de grafeno de 10 X 10 mm^2 .

Aa Figuras 18 (a) e (b) mostram fotos do sistema utilizado para a obtenção do grafeno induzido por laser.

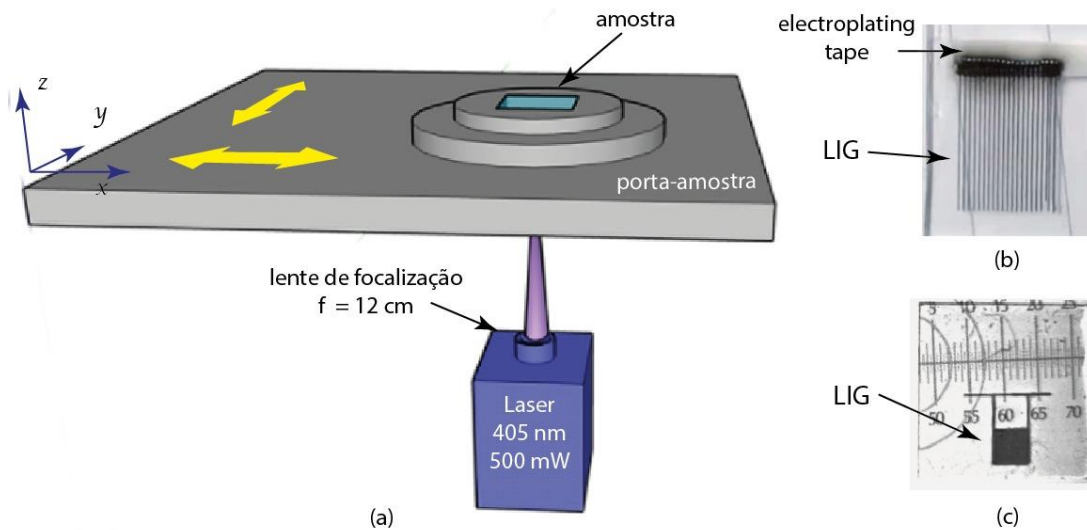


Figura 17 – (a) Representação do sistema de escrita a laser. (b) padrões de linha LIG escritos em PDMS. A seta indica a localização da fita de galvanoplastia. (c) padrão quadrado.

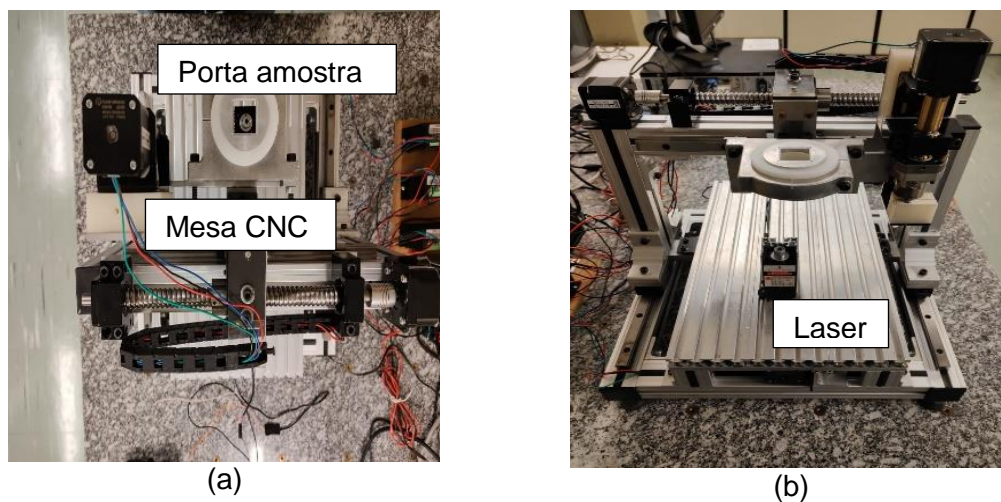


Figura 18 – Bancada de trabalho. Em (a), vista superior da mesa CNC. Em (b), vista lateral da mesa CNC.

Na primeira parte deste trabalho foram realizados testes preliminares que permitiram verificar os melhores parâmetros de processo para a obtenção de grafeno, a partir do PDMS. Foram investigadas a influência dos seguintes parâmetros de processo:

- **Distância de trabalho:** distância entre a amostra e o foco do laser responsável pela gravação dos filmes de grafeno; Neste caso, uma

distância igual a zero, significa que a amostra foi posicionada aproximadamente na distância focal do laser de escrita;

- **Velocidade de escrita:** velocidade de translação do filme de PDMS em relação ao feixe de escrita.
- **Espessura do filme de PDMS:** espessura do filme de PDMS obtida após a deposição usando a técnica de *spin-coating*. A espessura do filme polimérico foi modificada a partir da variação da velocidade de rotação do *spin-coater*, que variou entre 1000 e 4000 rpm.

Em um primeiro momento, foram feitos testes para verificar como a qualidade do grafeno obtido e influenciada pela distância de trabalho e pela espessura do filme precursor de PDMS. Foram obtidas 5 lâminas para cada processo. Em cada lâmina foram escritas 21 linhas correspondentes a diferentes distâncias de trabalho, que variaram de -250 até +250 μm , com um passo de 25 μm , ou seja, +250, +225, +200, e assim por diante. O processo foi repetido para espessuras de PDMS que variaram de 19 a 77 μm . A Tabela 3 mostra os parâmetros de processo utilizados nos testes preliminares. Os parâmetros iniciais foram estabelecidos com base em trabalhos anteriores do grupo.

Tabela 3 - Parâmetros de processo utilizados neste trabalho na obtenção de grafeno induzido por laser.

Processo	Distância de Trabalho (μm)	Velocidade de Escrita (mm/min)	Velocidade da Deposição de PDMS (rpm)	Espessura do Filme de PDMS (μm)
A	+250 até -250	150 mm/min	1000	77
B	+250 até -250	150 mm/min	1500	52
C	+250 até -250	150 mm/min	2000	36
D	+250 até -250	150 mm/min	3000	28
E	+250 até -250	150 mm/min	4000	19

Fonte: [Próprio Autor]

Também foram realizados testes para verificar como a velocidade de escrita influencia a qualidade do grafeno obtido. Nesse teste, foram obtidas doze linhas, cada uma escrita com diferentes velocidades de escrita. Neste teste, a

velocidade variou de 50 até 600 mm/min, sendo que, de uma linha para a outra, a variação foi de 50 mm/min, ou seja, iniciou-se em 50 mm/min, depois 100 mm/min, 150 mm/min e assim por diante, até a velocidade de 600 mm/min. O teste foi realizado em duas lâminas, posicionadas em diferentes distâncias de trabalho (-25 e -75 μm). Este teste foi realizado somente para a amostra com PDMS de 28 μm de espessura.

3.3 Caracterização do grafeno induzido por Laser

3.3.1 Microscopia Raman

O Grafeno induzido por Laser obtido neste trabalho foi primeiramente analisado por microscopia Raman (*WiTec, Confocal Raman Microscope Alpha 300 R*), com um feixe de excitação de 532 nm, potência máxima de 45 mW e focalizado na amostra com uma objetiva de 50x / NA 0,7. O espectrômetro Raman foi previamente calibrado com o auxílio de uma lâmina de silício. As lâminas contendo as linhas de grafeno induzido por Laser foram posicionadas no porta amostras. Com auxílio da imagem obtida no microscópio, foi possível obter espectros Raman de regiões selecionadas das amostras. A figura 19 mostra o espectrômetro Raman utilizado nesse mestrado. As análises de microscopia RAMAN foram realizadas no Laboratório de Microeletrônica (LME) da escola politécnica da USP



Figura 19 – Espectroscopia Raman. Fonte: [68]

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras obtidas também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com canhão de efeito de campo (FEG), com detectores de elétrons secundários, retroespalhados, espectrômetro EDS de raios-X e câmara EDAX de difração de elétrons retroespalhados EBSD-TEAM, com a finalidade de analisar a influência dos parâmetros de processo sobre a microestrutura do grafeno obtido. Para a realização da análise, ouro é depositado nas lâminas contendo o filme de grafeno, de forma a evitar o efeito de carregamento devido ao uso de substrato de vidro. As micrografias de MEV foram obtidas no Laboratório de Materiais da Escola Politécnica da USP.

3.3.3 Caracterização Óptica

Experimentos de transmitância óptica não linear também foram realizados nas amostras de LIG. Foi utilizado um laser CW em 980 nm, operando até 1 W. O feixe de laser foi focalizado no LIG com uma lente objetiva de 10x (NA 0,25). A área do ponto focal foi medida com um laser *Beam Profiler* (Newport LBP-4USB), e foi de $130 \mu\text{m}^2$. A luz transmitida pelo LIG foi direcionada para um fotodiodo de Si (Newport 918D-IR). Um sinal de referência também foi medido para uma região do substrato sem LIG, para cada amostra, e foi subtraído do sinal transmitido pelo LIG. A figura 20 mostra a configuração óptica para os experimentos de transmitância não linear.

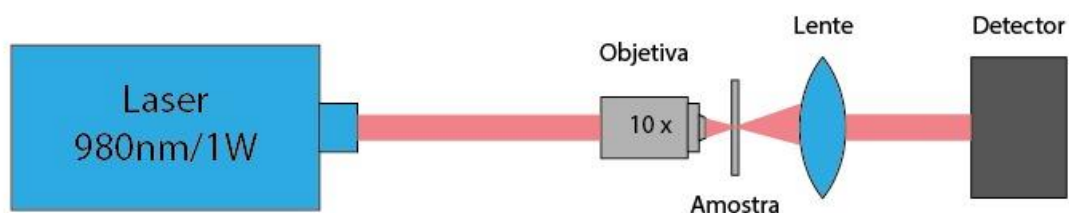


Figura 20 – Arranjo óptico para as medidas de transmitância óptica não linear.

Como as amostras de LIG obtidas possuem estrutura 3D porosa, era esperado que os materiais obtidos fossem se comportar como espalhadores de luz. Para verificar o livre caminho médio dos fótons incididos sobre o material, foram realizadas análises de Retroespalhamento Coerente (CBS) para cada

uma das amostras obtidas. A Figura 21 mostra o arranjo óptico que foi montado para as medidas de CBS.

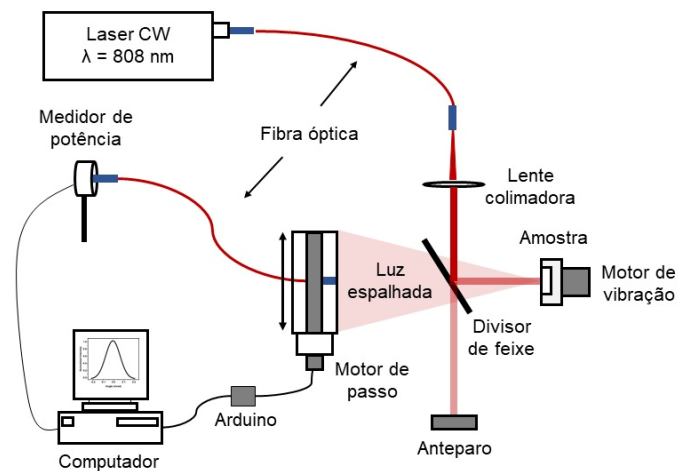


Figura 21 – Arranjo experimental para realização das medidas de retroespalhamento coerente.

O caminho médio de transporte dos fótons, l_t , pode ser estimado através da equação:

$$l_t = 0,7\lambda / 2\pi W, \quad (4)$$

onde λ é o comprimento de onda de laser e W é a largura total à meia altura (FWHM) dos cones CBS. Para as medições CBS, um laser CW operando a 808 nm e 5 mW foi empregado.

4 Resultados e Discussões

Essa seção apresenta os resultados obtidos nesse trabalho. Resultados de Espectroscopias Raman são correlacionados com os processos de obtenção do LIG. Micrografias obtidas no MEV também são apresentadas. Por fim, são apresentados resultados referentes ao comportamento óptico não linear das amostras obtidas.

4.1 Verificação da influência da espessura do filme de PDMS na produção do LIG

Primeiramente foi realizada a produção e caracterização de amostras de LIG, a partir de filmes de PDMS de diferentes espessuras. Os resultados mostrados a seguir se referem a amostras de LIG depositadas com uma distância de trabalho de 0 μm (a amostra foi posicionada na distância focal do laser) e velocidade de escrita de 150 mm/min.

A figura 22 mostra as imagens da microscopia eletrônica de varredura das referidas amostras. Ao comparar as imagens de MEV de alta magnificação obtidas neste trabalho com as apresentadas a literatura [69], é possível observar uma microestrutura bem semelhante à de um grafeno esponjoso tridimensional. Cabe salientar que, na literatura, o PDMS geralmente é modificado por dopagem ou pela inserção de outros materiais [70,71], de forma a absorver melhor a energia do laser de escrita. Contudo, neste trabalho, foi possível obter grafeno com um processo relativamente mais simples e de menor custo, uma vez que não foi necessária nenhuma modificação do filme precursor, além da introdução da fita sacrificial de galvanoplastia.

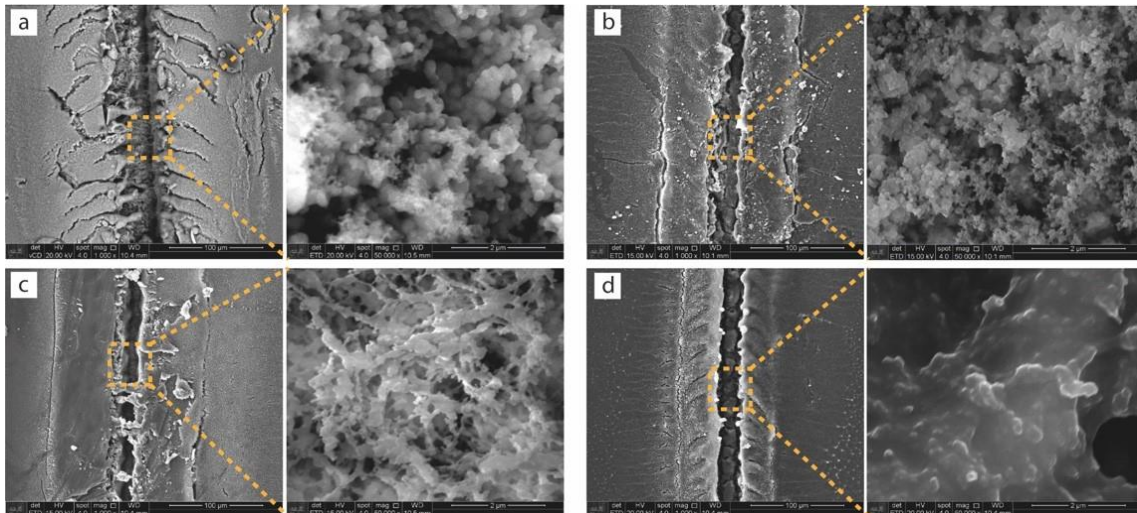


Figura 22- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de baixa e alta ampliação obtidas de PDMS com espessuras de (a) 77 μm . (b) 52 μm . (c) 28 μm . (d) 19 μm .

As imagens de MEV de baixa ampliação mostram uma região oca no meio da linha escrita em todas as amostras. Esse efeito se deve à ablação parcial do PDMS pelo feixe do laser e é comum nessa técnica [70,71]. A profundidade da região afetada pelo laser foi estimada por microscopia confocal a laser (Olympus LEXT-OLS 4100) e ficou entre 10 e 15 μm para todas as amostras, como pode ser visto nos perfis mostrados na Figura 23. Os efeitos térmicos do processo de escrita são os responsáveis pelas rachaduras e detritos observados nas imagens de baixa ampliação.

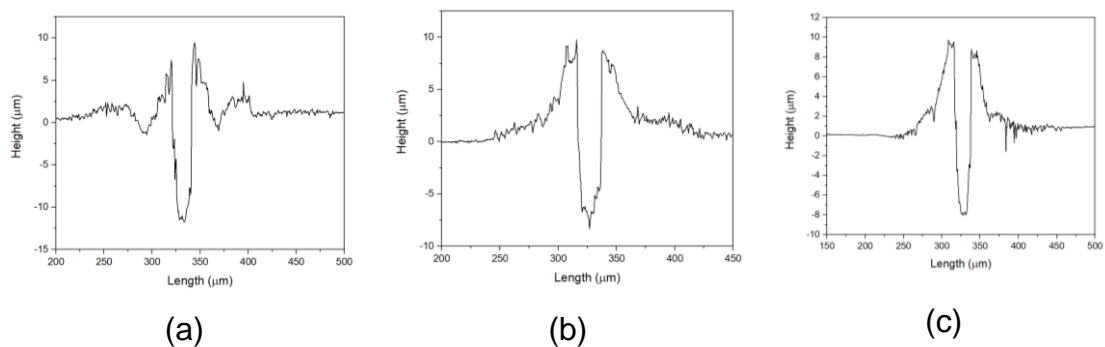


Figura 23- Perfis da profundidade obtidos por microscopia confocal da região irradiada pelo laser de 405nm, nas amostras com espessura de PDMS de (a) 36 μm (b) 28 μm (c) 19 μm

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) revelou que nanopartículas de SiO_2 também estão presentes na região modificada do laser. Isso é esperado, uma vez que SiO_2 é um produto da degradação térmica do PDMS [72]. Porém,

em trabalhos anteriores, não há relatos da presença de partículas de SiO_2 com LIG na microestrutura do polímero modificado a laser [70,71]. No entanto isso era esperado, uma vez que PDMS e Si-O-Si não evaporam. Em todos os casos, foi observada uma microestrutura com estrutura esponjosa tridimensional. Essa microestrutura já foi relatada na literatura em outras amostras de LIG [68].

A Figura 24 mostra o espectro Raman de uma região do filme de PDMS que não foi submetida ao processo de grafenização, a partir da irradiação com laser.

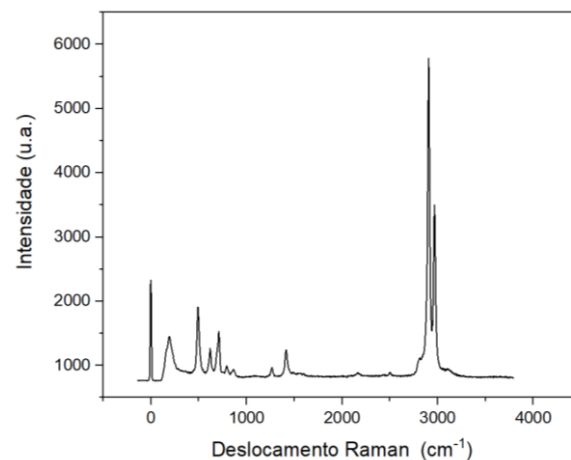


Figura 24 – Espectro raman de PDMS

A Figura 25 mostra espectros Raman obtidos das regiões submetidas à irradiação com o laser de escrita, para filmes de PDMS de diferentes espessuras.

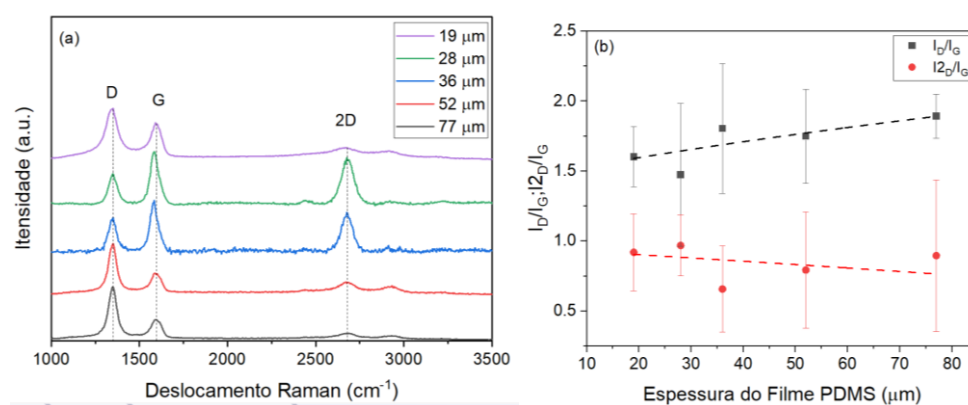


Figura 25(a) – Espectros raman de LIG obtido do PDMS. (b) razões médias I_D/I_G e I_{2D}/I_G em função das espessuras dos filmes.

Em todos os casos, foram observadas bandas localizadas aproximadamente em 1200 , 1600 e 2700 cm^{-1} , associadas às bandas D, G e 2G

do grafeno. De forma geral, os espectros obtidos são semelhantes ao do grafeno multicamadas [64].

Em um grafeno puro, a banda D é inexistente, já que ela está associada à presença de defeitos na rede. Mesmo assim, é possível observar a banda D nas regiões de borda de um grafeno puro [74]. Ainda, no grafeno puro de camada única, a intensidade da banda 2G é aproximadamente o dobro da banda G, para excitação em 532nm [74]. Desta forma, é possível avaliar a qualidade do grafeno obtido pelas intensidades de suas bandas Raman. A intensidade da banda D, por exemplo, pode ser associada à distância média entre possíveis defeitos no grafeno (sejam eles defeitos pontuais, ou defeitos de linha) [38]. A largura das bandas também é um indício da qualidade do material. A largura da banda G, por exemplo, está associada ao tamanho dos cristalitos [74]. Por outro lado, a intensidade e o alargamento da banda 2D pode estar associado ao número de folhas presentes no grafeno [74].

Na figura 25 (b) são mostradas as razões das intensidades das bandas ID/IG e I2D/IG em função da espessura dos filmes precursores, obtidos a partir de vários espectros Raman, medidos em diferentes localizações da região modificada pelo laser de escrita. Valores menores de ID/IG foram observados para as amostras com uma camada mais fina de PDMS. Essas amostras também apresentam maiores razões I2D/IG. Esses resultados sugerem que o grafeno com menos defeitos e menos camadas são obtidos para PDMS com espessuras iniciais entre 10 – 30 μm .

4.2 Verificação da influência da distância de trabalho na produção do LIG

A figura 26 apresenta os resultados para as amostras em que a velocidade se manteve constante em 150 mm/min, enquanto a distância entre o filme e a distância focal do laser (distância de trabalho) foi variada. Observou-se que o filme precursor de PDMS de 28 μm , depositado a 2000 RPM possibilitou um grafeno de melhor qualidade, para distâncias de trabalho entre -100 e +100 μm . Por outro lado, o grafeno obtido a partir do PDMS depositado a 3000 RPM, com espessura de 36 μm , não apresentou variações significativas nas razões ID/IG e

I2D/IG, para diferentes distâncias de trabalho. Os resultados sugerem que os filmes de PDMS mais finos são menos sensíveis a pequenas variações do diâmetro do feixe de escrita, o que pode estar relacionado à sua maior facilidade de dissipar o calor gerado no processo de escrita. Cabe salientar que o diâmetro do feixe de escrita deve variar pouco dentro das distâncias de trabalho investigadas neste estudo.

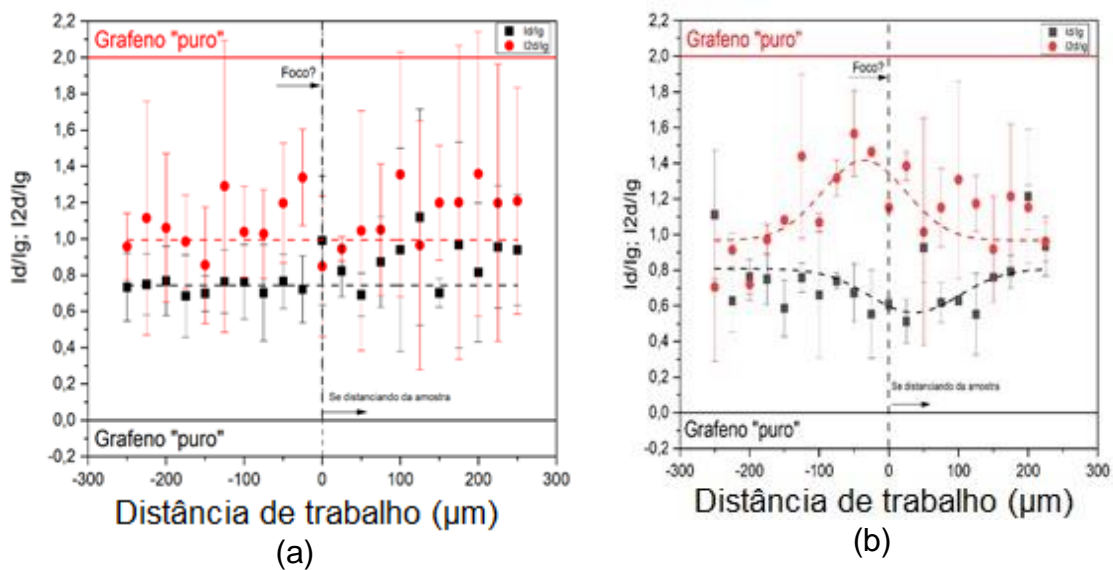


Figura 26- Gráficos das razões ID/IG e I2D/IG, em função da distância de trabalho. (a) 36 μm e (b) 28 μm

4.3 Verificação da influência da velocidade de escrita na produção do LIG

A figura 27 mostra as razões ID/IG e I2D/IG para as amostras em que a distância de trabalho se manteve constante em -25 e -75 μm e a velocidade foi variada. Estas análises foram realizadas somente para os filmes de PDMS com 28 μm de espessura, depositados com 3000 RPM. É interessante notar que, para todas as velocidades de escrita estudadas, foi possível obter o LIG. No entanto, os resultados não indicaram com clareza se a velocidade de escrita influenciava de forma significativa a qualidade do grafeno obtido. Mais estudos sobre esse parâmetro de processo são sugeridos para trabalhos futuros.

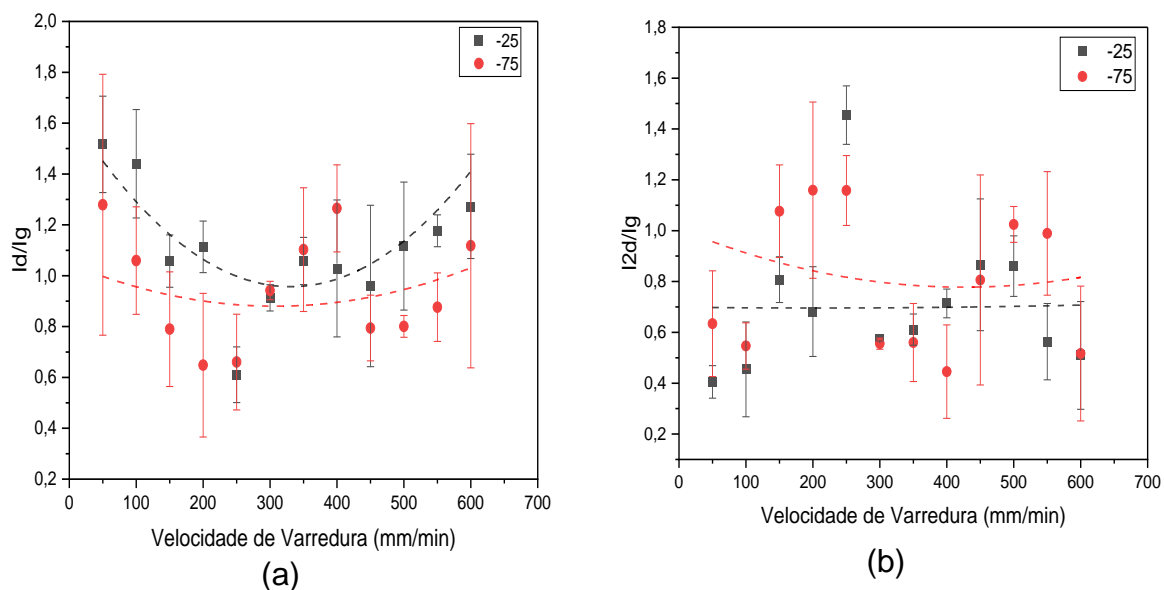


Figura 27- Gráficos das razões (a) I_d/I_g e (b) I_{2d}/I_g , em função da velocidade de escrita. As curvas pretas e vermelhas indicam as amostras que foram escritas com distâncias de trabalho de -25 e -75 μm , respectivamente.

4.4 Caracterização óptica não linear das amostras de LIG

A figura 28 mostra a transmitância normalizada do LIG em função da intensidade do feixe de laser para diferentes espessuras. A transmitância das amostras de LIG exibem aumento em uma intensidade de saturação de entrada I_s entre 0,3 e 0,6 MW/cm^2 . As amostras de LIG produzidas com filmes mais espessos de PDMS apresentaram maior intensidade de saturação, o que pode estar associado a maior quantidade de grafeno produzida. De qualquer forma, os resultados indicam a possibilidade de obter absorção saturável (SA) para as amostras de LIG, para baixas energias de excitação, no regime CW [17].

A intensa SA do grafeno puro pode ser atribuído à sua estrutura eletrônica de bandas e à sua relação de dispersão linear e ainda, ao desaparecimento da densidade de estados no ponto de Dirac [17]. Já o grafeno multicamadas também pode apresentar SA em baixas intensidades e para uma ampla faixa de frequências ópticas, mesmo que possua defeitos ou múltiplas camadas [17].

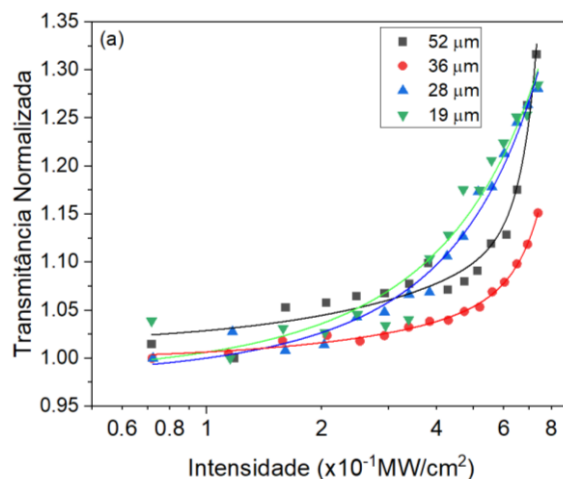


Figura 28 – (a) Transmissão óptica normalizada a 980 nm em função da intensidade de entrada.

Vale observar que, LIG possui um meio desordenado, logo, é esperado que o espalhamento de luz também desempenhe um papel significativo para os fenômenos observados. Na morfologia porosa 3D, a luz transmitida é composta de fótons que foram submetidos a múltiplos eventos de espalhamento. Para acessar o comprimento médio de transporte de fótons dentro das amostras de LIG, medições CBS foram realizadas e os resultados são mostrados na figura 29. O FWHM dos cones CBS W foi aproximadamente 260 mrad para todas as amostras. O livre caminho médio dos fótons é de aproximadamente 360 nm para todas as amostras de LIG, independente da espessura inicial do filme precursor. O livre caminho médio está relacionado a reflexão da luz na superfície das partículas de SiO_2 e nas folhas de grafeno. O fato de o livre caminho médio dos fótons ser constante para todas as amostras indica que o tamanho das partículas formadas independe da espessura inicial do filme precursor.

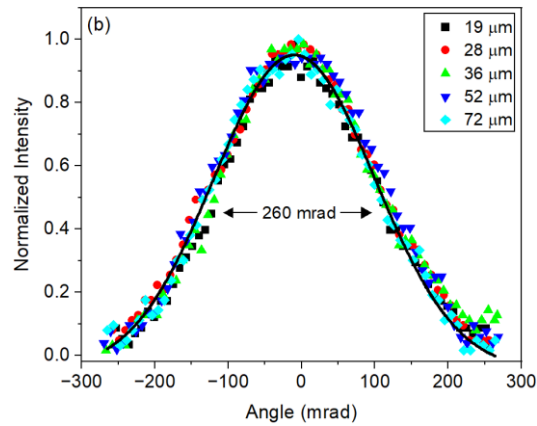


Figura 29- Medidas CBS realizadas em 808 nm para as amostras de LIG produzidas a partir de filmes de PDMS com diferentes espessuras.

As medições CBS foram realizadas no regime de baixa potência ($I < I_S$) no qual o comprimento de transporte dos fótons é governado pela reflexão da luz na superfície das folhas de grafeno e das nanopartículas de SiO_2 . No regime de baixa potência a absorção da luz pelas camadas de grafeno também devem ser consideradas, principalmente devido às transições interbandas.

Para o regime de alta potência ($I > I_S$) é observada a saturação de absorção, devido ao bloqueio de Pauli [17]. Para esse caso, a contribuição da absorção de luz pelas camadas de grafeno é extinta, o que aumenta a possibilidade de transmissão de fótons pela amostra LIG.

Uma simulação de Monte Carlo foi realizada para comparar o comportamento de um absorvedor saturável convencional com um desordenado, como o produzido nesse trabalho. A absorção saturável no grafeno pode ser descrita pela lei de absorção não linear $\alpha(I)$ [17]:

$$\alpha(I) = \alpha_{NS} + \frac{\alpha_0}{\sqrt{1 + \frac{3I}{I_S}}} \quad (5)$$

onde α_{NS} é absorção não saturável, α_0 é o coeficiente de absorção linear, I e I_S são as intensidades incidente e de saturação, respectivamente. O algoritmo da simulação de Monte Carlo considerou cada fóton incidente seguiria um caminho aleatório 3D dentro da amostra, com uma distribuição exponencial para os comprimentos de caminho livre entre eventos sucessivos de espalhamento. A

espessura da caixa de simulação foi definida como 10 μm , baseada na espessura do LIG medida por microscopia confocal.

Não houve restrições para o tamanho laterais da caixa de simulação. Para a simulação de um fóton incidindo sobre a amostra, os ângulos polares e azimutais iniciais do vetor de deslocamento do fóton são escolhidos para serem $(\theta_0, \varphi_0) = (0, 0)$, onde θ e φ são os ângulos polar e azimutal, respectivamente. No modelo, o fóton de entrada pode ser espalhado pela amostra ou absorvido pelas camadas de grafeno. A probabilidade absorção do fóton foi calculada de acordo com a equação 2.

A cada evento de espalhamento, a direção de propagação dos fótons muda de forma aleatória por meio de θ e φ . A simulação foi repetida para 10.000 fótons. A simulação era encerrada se os fótons deixassem a caixa pelo seu plano de incidência (fóton retroespalhado) ou pelo plano de saída (fóton transmitido), ou se o número de eventos de espalhamento fosse maior que 10.000.

A figura 30 mostra as curvas de transmitância versus a intensidade de entrada obtidas pela simulação de Monte Carlo. É observado que as curvas obtidas pela simulação são bastante semelhantes aos resultados experimentais mostrados na figura 28. É também observado que as transmitâncias lineares são afetadas pelo livre caminho médio dos fótons dentro da estrutura. Um livre caminho médio menor reduz a transmitância linear de LIG e aumenta a intensidade de saturação, que são necessárias para a observação de SA.

Nesse trabalho, o livre caminho médio dos fótons é governado por reflexões de luz na superfície das camadas de grafeno, bem como na superfície das nanopartículas de SiO_2 . Logo, o ajuste dos tamanhos dos poros, bem como a presença de partículas dielétricas dentro da estrutura, podem afetar diretamente o desempenho do SA. O ajuste fino da morfologia do LIG pode ser alcançado escolhendo seus parâmetros de fabricação, como a potência do feixe incidente durante a gravação do LIG e a composição química do precursor e sua espessura inicial.

As propriedades ópticas de meios desordenados vêm sendo bastante investigadas na literatura para aplicações relacionadas à geração de lasers aleatórios [75–77]. O laser aleatório de limiar ultrabaixo já foi demonstrado para

nanopartículas semicondutoras embutidas em nanoparedes verticais de grafeno altamente porosas [78]. Logo, estruturas LIG porosas 3D podem dar origem a novos materiais ópticos a serem empregados como meios de dispersão para ação de laser aleatório.

A absorção saturável de estruturas LIG pode abrir novos caminhos, como a investigação de bloqueio de modo em lasers aleatórios e fabricação de moduladores totalmente ópticos e ultrarrápidos [79].

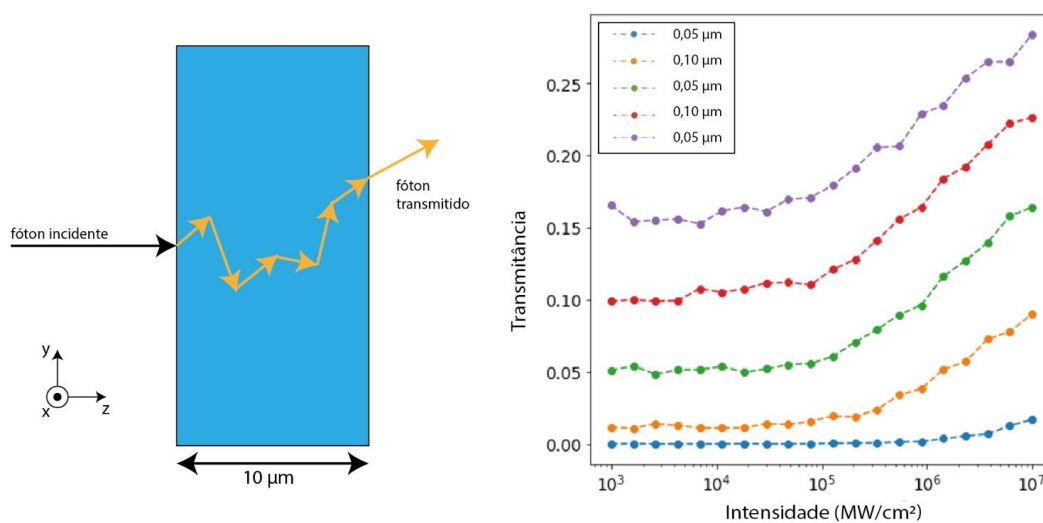


Figura 30 – (a) vista frontal da caixa de simulação usada para a análise de Monte Carlo. (b) Transmittância simulada vs curvas de intensidade de entrada para absorvedores saturáveis desordenados para diferentes valores de livre caminhos médios dos fótons.

5 Conclusões

Demonstramos pela primeira vez a fabricação de absorvedores saturáveis baseados em estruturas LIG obtidas de filmes de PDMS. A LIG apresentou uma morfologia porosa 3D contendo nanopartículas de SiO_2 , que foram geradas durante a degradação térmica do polímero, sob irradiação com laser CW de 405 nm. A espectroscopia Raman mostrou que folhas de grafeno multicamadas foram obtidas para todas as amostras, independentemente das condições de processamento. De forma geral, os resultados de espectroscopia Raman demonstram que a espessura do filme precursor de PDMS tem influência na qualidade do LIG obtido. Os resultados indicaram que filmes de PDMS de menores espessuras apresentam maiores valores para a razão I_{2D}/I_G e minimizam a razão I_D/I_G . Portanto os filmes de PDMS de menores espessuras produzem LIG com menor densidade de defeitos estruturais.

As medidas de transmitância óptica não linear mostraram que a saturação da absorção foi observada em aproximadamente $0,6 \text{ MW/cm}^2$ para todas as amostras, quando irradiadas por um laser CW, em 980 nm. A simulação de Monte Carlo mostrou que a distribuição do tamanho dos poros e das partículas de SiO_2 dentro da estrutura podem alterar o livre caminho médio dos fótons e afetar o desempenho dos absorvedores saturáveis.

Cabe salientar que mais estudos envolvendo os parâmetros de obtenção do LIG ainda podem ser realizados. Mais estudos envolvendo a verificação da influência da velocidade de escrita podem ser realizados. Também pode ser interessante modificar a lente de focalização para melhorar a resolução espacial do sistema de escrita. Por fim, a caracterização óptica do LIG pode ser realizada com laser ultrarrápidos, como é feito usualmente na caracterização óptica não linear de materiais fotônicos.

De qualquer forma, o presente trabalho demonstrou a viabilidade em realizar a grafenização do PDMS a partir da irradiação laser e ainda mostrou que o LIG pode ser um material promissor para aplicações relacionadas a novos dispositivos fotônicos, incluindo lasers aleatórios e moduladores ópticos.

6 Participações e Publicações

Participação no XIX Brazilian MRS Meeting and the 2021 IUMRS ICEM, com apresentação do banner intitulado: **Graphene synthesis from laser irradiation of organic materials for applications in photonic devices.**

Submissão de artigo científico para a revista *Applied Optics*.

7 Referências bibliográficas

- [1] A. J. G. Zarkin and M. M. Oliveira, *NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS?*, Quim. Nova **36**, 1533 (2013).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Phys. Rev. Lett **404**, 3824 (2000).
- [3] J. E. D. Vieira Segundo and E. O. Vilar, *Grafeno: Uma Revisão Sobre Propriedades, Mecanismos de Produção e Potenciais Aplicações Em Sistemas Energéticos*, Revista Eletrônica de Materiais e Processos **11**, 54 (2016).
- [4] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, *Graphene Photonics and Optoelectronics*, Nat Photonics **4**, 611 (2010).
- [5] N. M. Hasan and B. D. G. Marion, *Grafeno: Inovações, Aplicações e Sua Comercialização*, Interfaces Científicas - Exatas e Tecnológicas **2**, 29 (2016).
- [6] *Gerdaug Graphene*, 2023. Disponível em: <https://www.gerdaugraphene.com/pt.html>. Acesso em 21/07/2023.
- [7] Brasil. *Portaria MCTI Nº 5.109, de 16.08.2021*, Define as prioridades, no âmbito do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações para o período 2021 a 2023. Diário oficial da união Ed 155, Seção 1, Página 5.
- [8] R. Ye, D. K. James, and J. M. Tour, *Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation*, Advanced Materials **31**, 1 (2019).
- [9] R. Ye, D. K. James, and J. M. Tour, *Laser-Induced Graphene*, Acc Chem Res **51**, 1609 (2018).
- [10] J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, E. L. G. Samuel, M. J. Yacaman, B. I. Yakobson, and J. M. Tour, *Laser-Induced Porous Graphene Films from Commercial Polymers*, Nat Commun **5**, 5 (2014).
- [11] P. Zaccagnini, C. Ballin, M. Fontana, M. Parmeggiani, S. Bianco, S. Stassi, A. Pedico, S. Ferrero, and A. Lamberti, *Laser-Induced Graphenization of PDMS as Flexible Electrode for Microsupercapacitors*, Adv Mater Interfaces **8**, (2021).
- [12] A. F. Carvalho, A. J. S. Fernandes, C. Leitão, J. Deuermeier, A. C. Marques, R. Martins, E. Fortunato, and F. M. Costa, *Laser-Induced Graphene Strain Sensors Produced by Ultraviolet Irradiation of Polyimide*, Adv Funct Mater **28**, 1 (2018).
- [13] Z. Peng, J. Lin, R. Ye, E. L. G. Samuel, and J. M. Tour, *Flexible and Stackable Laser-Induced Graphene Supercapacitors*, ACS Appl Mater Interfaces **7**, 3414 (2015).
- [14] R. Ye, Y. Chyan, J. Zhang, Y. Li, X. Han, C. Kittrell, and J. M. Tour, *Laser-Induced Graphene Formation on Wood*, Advanced Materials **29**, 1 (2017).
- [15] D. Xu, K. C. Chan, H. Guo, H. Zhong, and L. Lu, *One-Step Fabrication of a Laser-Induced Forward Transfer Graphene/Cu: XO Nanocomposite-Based Electrocatalyst to Promote Hydrogen Evolution Reaction*, J Mater Chem A Mater **9**, 16470 (2021).

- [16] Z. Peng, R. Ye, J. A. Mann, D. Zakhidov, Y. Li, P. R. Smalley, J. Lin, and J. M. Tour, *Flexible Boron-Doped Laser-Induced Graphene Microsupercapacitors*, *ACS Nano* **9**, 5868 (2015).
- [17] A. Marini, J. D. Cox, and F. J. García De Abajo, *Theory of Graphene Saturable Absorption*, *Phys Rev B* **95**, 1 (2017).
- [18] R. Paschotta and U. Keller, *Passive Mode Locking with Slow Saturable Absorbers*, *Appl Phys B* **73**, 653 (2001).
- [19] E. P. Ippen, *Principles of Passive Mode Locking*, *Appl. Phys. B* **58**, 159 (1994).
- [20] A. Marini, J. D. Cox, and F. J. García De Abajo, *Theory of Graphene Saturable Absorption*, *Phys Rev B* **95**, (2017).
- [21] S. Nolte, F. Schrepel, and F. Dausinger, *Ultrashort Pulse Laser Technology- Laser Sources and Applications*, 1st ed. (Springer Cham, Heidelberg, 2016).
- [22] E. Jiménez-Villar, I. F. Da Silva, V. Mestre, N. U. Wetter, C. Lopez, P. C. De Oliveira, W. M. Faustino, and G. F. De Sá, *Random Lasing at Localization Transition in a Colloidal Suspension (TiO₂@Silica)*, *ACS Omega* **2**, 2415 (2017).
- [23] A. S. L. Gomes, A. L. Moura, C. B. de Araújo, and E. P. Raposo, *Recent Advances and Applications of Random Lasers and Random Fiber Lasers*, *Prog Quantum Electron* **78**, (2021).
- [24] B. Redding, M. A. Choma, and H. Cao, *Speckle-Free Laser Imaging Using Random Laser Illumination*, *Nat Photonics* **6**, 355 (2012).
- [25] M. N. Mustafa, S. Shafie, M. H. Wahid, and Y. Sulaiman, *Light Scattering Effect of Polyvinyl-Alcohol/Titanium Dioxide Nanofibers in the Dye-Sensitized Solar Cell*, *Sci Rep* **9**, 1 (2019).
- [26] M. Parmeggiani, P. Zaccagnini, S. Stassi, M. Fontana, S. Bianco, C. Nicosia, C. F. Pirri, and A. Lamberti, *PDMS/Polyimide Composite as an Elastomeric Substrate for Multifunctional Laser-Induced Graphene Electrodes*, *ACS Appl Mater Interfaces* **11**, 33221 (2019).
- [27] A. Eduardo and S. Delano, *Processos de Obtenção Do Grafeno, Suas Aplicações e Sua Importância Para o Brasil*, *Revista Acadêmica Oswaldo Cruz* **4**, 1 (2017).
- [28] D. Wei and J. Kivioja, *Graphene for Energy Solutions and Its Industrialization*, *Nanoscale* **5**, 10108 (2013).
- [29] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, *Science* (1979) **321**, 385 (2008).
- [30] M. O. de Castro, *SÍNTESE DE GRAFENO PELO MÉTODO CVD*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2011.
- [31] R. Singh, D. Kumar, and C. C. Tripathi, *Graphene: Potential Material for Nanoelectronics Applications*, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* **53**, 501 (2015).
- [32] M. A. Pedreira Araujo Junior and A. Katerine de Carvalho Lima Lobato, *O Grafeno: Meios De Obtenção E Possíveis Aplicações Na Indústria Automotiva*, XVI SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, UNIFACS, 2017 2 (2017).

- [33] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *The Electronic Properties of Graphene*, *Rev Mod Phys* **81**, 109 (2009).
- [34] D. B. de Lima, VARIÇÕES DO GRAFENO: UMA ABORDAGEM AB-INITIO DE NOVAS ESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2012.
- [35] P. Avouris, *Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices*, *Nano Lett* **10**, 4285 (2010).
- [36] D. B. D. E. Lima, *Varições No Grafeno: Uma Abordagem Ab-Initio de Novas Estruturas Bidimensionais*, 170 (2012).
- [37] F. Zernike and J. E. Midwinter, *Applied Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1973).
- [38] Z. B. Liu, X. L. Zhang, X. Q. Yan, Y. S. Chen, and J. G. Tian, *Nonlinear Optical Properties of Graphene-Based Materials*, *Chinese Science Bulletin* **57**, 2971 (2012).
- [39] B. K. Garside and T. K. Lim, *Laser Mode Locking Using Saturable Absorbers*, *J Appl Phys* **44**, 2335 (1973).
- [40] U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kärtner, D. Kopf, B. Braun, I. D. Jung, R. Fluck, C. Hönninger, N. Matuschek, and J. Aus Der Au, *Semiconductor Saturable Absorber Mirrors (SESAM's) for Femtosecond to Nanosecond Pulse Generation in Solid-State Lasers*, *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* **2**, 435 (1996).
- [41] R. P. Enciclopédia, 2023 *Saturable Absorption*, Disponível em: https://www.rp-photonics.com/saturable_absorbers.html. Acesso em: 21/07/2023.
- [42] A. Marini, J. D. Cox, and F. J. García De Abajo, *Theory of Graphene Saturable Absorption*, *Phys Rev B* **95**, (2017).
- [43] Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, F. Bonaccorso, D. M. Basko, and A. C. Ferrari, *Graphene Mode-Locked Ultrafast Laser*, *ACS Nano* **4**, 803 (2010).
- [44] M. Sprinkle et al., *Multilayer Epitaxial Graphene Grown on the SiC (0001) Surface; Structure and Electronic Properties*, *J Phys D Appl Phys* **43**, (2010).
- [45] D. J. F. Garnica, *Síntese e Caracterização de Grafeno Por CVD Catalítico Em Filmes Finos de Ni e Cu*, (2017).
- [46] J. Ortiz Balbuena, P. Tutor De Ureta, E. Rivera Ruiz, and S. Mellor Pita, *Enfermedad de Vogt-Koyanagi-Harada*, *Med Clin (Barc)* **146**, 93 (2016).
- [47] G. L. Cordeiro, *SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: ABORDAGENS NO DESENVOLVIMENTO DE ELETROCATALISADORES SUPORTADOS PARA OXIDAÇÃO DE ETANOL*, 283 (2018).
- [48] DEISSY JOHANNA FERIA GARNICA, *Síntese e Caracterização de Grafeno Por CVD Catalítico Em Filmes Finos de Ni e Cu*, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2017.
- [49] G. L. Cordeiro, ; R R Oliveira, N. A. M. Ferreira, ; G L Xavier, ; W K Yoshito, ; N B Lima, ; D R R Lazar, and ; V Ussui, *SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO*, in *59° Congresso Brasileiro de Cerâmica* (2015), pp. 2323–2332.

- [50] G. L. Cordeiro, SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO: ABORDAGENS NO DE ELETROCATALISADORES SUPOSTADOS PARA OXIDAÇÃO DE, Tese de doutorado, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2018.
- [51] M. G. Bonando, *Estudo Da Redução Do Óxido de Grafeno Assistido Por Laser Para Aplicações Em Eletrônica Flexível*, J Chem Inf Model **43**, 7728 (2020).
- [52] G. Li, *Direct Laser Writing of Graphene Electrodes*, J Appl Phys **127**, (2020).
- [53] Y. Chyan, R. Ye, Y. Li, S. P. Singh, C. J. Arnusch, and J. M. Tour, *Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food*, ACS Nano **12**, 2176 (2018).
- [54] M. F. El-Kady and R. B. Kaner, *Scalable Fabrication of High-Power Graphene Micro-Supercapacitors for Flexible and on-Chip Energy Storage*, Nat Commun **4**, (2013).
- [55] S. Lee et al., *Laser-Synthesized Epitaxial Graphene*, ACS Nano **4**, 7524 (2010).
- [56] Y. Guo, C. Zhang, Y. Chen, and Z. Nie, *Research Progress on the Preparation and Applications of Laser-Induced Graphene Technology*, Nanomaterials **12**, (2022).
- [57] N. I. Zheludev, *What Diffraction Limit?*, Nat Mater **7**, 420 (2008).
- [58] M. G. Stanford, J. T. Li, Y. Chen, E. A. Mchugh, A. Liopo, H. Xiao, and J. M. Tour, *Self-Sterilizing Laser-Induced Graphene Bacterial Air Filter*, ACS Nano **13**, 11912 (2019).
- [59] S. P. Singh, Y. Li, J. Zhang, J. M. Tour, and C. J. Arnusch, *Sulfur-Doped Laser-Induced Porous Graphene Derived from Polysulfone-Class Polymers and Membranes*, ACS Nano **12**, 289 (2018).
- [60] F. Clerici, M. Fontana, S. Bianco, M. Serrapede, F. Perrucci, S. Ferrero, E. Tresso, and A. Lamberti, *In Situ MoS₂ Decoration of Laser-Induced Graphene as Flexible Supercapacitor Electrodes*, ACS Appl Mater Interfaces **8**, 10459 (2016).
- [61] Z. Peng, J. Lin, R. Ye, E. L. G. Samuel, and J. M. Tour, *Flexible and Stackable Laser-Induced Graphene Supercapacitors*, ACS Appl Mater Interfaces **7**, 3414 (2015).
- [62] J. Yi, J. Chen, Z. Yang, Y. Dai, W. Li, J. Cui, F. Ciucci, Z. Lu, and C. Yang, *Facile Patterning of Laser-Induced Graphene with Tailored Li Nucleation Kinetics for Stable Lithium-Metal Batteries*, Adv Energy Mater **9**, (2019).
- [63] A. Tiliakos, A. M. I. Trefilov, E. Tanasă, A. Balan, and I. Stamatini, *Laser-Induced Graphene as the Microporous Layer in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Appl Surf Sci **504**, (2020).
- [64] J. Bin Wu, M. L. Lin, X. Cong, H. N. Liu, and P. H. Tan, *Raman Spectroscopy of Graphene-Based Materials and Its Applications in Related Devices*, Chem Soc Rev **47**, 1822 (2018).
- [65] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene*, Phys Rep **473**, 51 (2009).
- [66] Y. Zhu, H. Cai, H. Ding, N. Pan, and X. Wang, *Fabrication of Low-Cost and Highly Sensitive Graphene-Based Pressure Sensors by Direct Laser Scribing Polydimethylsiloxane*, ACS Appl Mater Interfaces (2019).
- [67] J. M. Industries, *Spin-Coater*, <https://www.jmind.com/equipment/Specialty-Coating-Systems-P-6000-Spin-Coater-Stainless-Steel-Version/>.

- [68] Witec, 2023 *Alpha300 RA – Combination of Chemical and Nanoscale Structural Imaging in One System*, Disponível em: <https://www.witec.de/products/correlative-microscopes/alpha300-ra/>. Acesso em: 21/07/2023.
- [69] K. Zhao, T. Zhang, H. Chang, Y. Yang, P. Xiao, H. Zhang, C. Li, C. Sekhar Tiwary, P. M. Ajayan, and Y. Chen, *Super-Elasticity of Three-Dimensionally Cross-Linked Graphene Materials All the Way to Deep Cryogenic Temperatures*, *Sci. Adv* **5**, (2019).
- [70] M. Parmeggiani, P. Zaccagnini, S. Stassi, M. Fontana, S. Bianco, C. Nicosia, C. F. Pirri, and A. Lamberti, *PDMS/Polyimide Composite as an Elastomeric Substrate for Multifunctional Laser-Induced Graphene Electrodes*, *ACS Appl Mater Interfaces* **11**, 33221 (2019).
- [71] P. Zaccagnini, C. Ballin, M. Fontana, M. Parmeggiani, S. Bianco, S. Stassi, A. Pedico, S. Ferrero, and A. Lamberti, *Laser-Induced Graphenization of PDMS as Flexible Electrode for Microsupercapacitors*, *Adv Mater Interfaces* **8**, 2101046 (2021).
- [72] M. Zielecka, A. Rabajczyk, Ł. Pastuszka, and L. Jurecki, *Flame Resistant Silicone-Containing Coating Materials*, *Coatings* **10**, 479 (2020).
- [73] K. Zhao, T. Zhang, H. Chang, Y. Yang, P. Xiao, H. Zhang, C. Li, C. S. Tiwary, P. M. Ajayan, and Y. Chen, *Super-Elasticity of Three-Dimensionally Cross-Linked Graphene Materials All the Way to Deep Cryogenic Temperatures*, **1** (2019).
- [74] D. Lopes Mafra, *Dispersão de Fônons Na Vizinhança Do Ponto de Dirac Do Grafeno Por Espalhamento Raman*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- [75] A. S. L. Gomes, A. L. Moura, C. B. de Araújo, and E. P. Raposo, *Recent Advances and Applications of Random Lasers and Random Fiber Lasers*, *Prog Quantum Electron* **78**, 100343 (2021).
- [76] J. Azkargorta, I. Iparraguirre, J. Fernández, R. Balda, S. García-Revilla, and M. Barredo-Zurriarrain, *Random Laser Properties of Nd 3+ Crystal Powders*, *Opt Express* **26**, 11787 (2018).
- [77] A. L. Moura, L. J. Q. Maia, A. S. L. Gomes, and C. B. de Araújo, *Optimal Performance of NdAl₃(BO₃)₄ Nanocrystals Random Lasers*, *Opt Mater (Amst)* **62**, 593 (2016).
- [78] P. K. Roy, G. Haider, H. I. Lin, Y. M. Liao, C. H. Lu, K. H. Chen, L. C. Chen, W. H. Shih, C. Te Liang, and Y. F. Chen, *Multicolor Ultralow-Threshold Random Laser Assisted by Vertical-Graphene Network*, *Adv Opt Mater* **6**, 1800382 (2018).
- [79] W. Li et al., *Ultrafast All-Optical Graphene Modulator*, *Nano Lett* **14**, 955 (2014).