

## Aplicaciones de las propiedades ópticas no-lineales de nanoestructuras de carbono

### *Application of non-linear optical properties of carbon nanostructures*

Daniel Hernández-Cruz<sup>1</sup>  
Mauricio Terrones<sup>2</sup>  
Andrés Botello<sup>2</sup>  
Edgar Alvarado-Méndez<sup>3</sup>  
Mónica Trejo-Durán<sup>3</sup>  
José A. Andrade-Lucio<sup>3</sup>  
Daniel A. May-Arrijo<sup>4</sup>

#### RESUMEN

Las nanoestructuras de carbono, especialmente los nanotubos de carbono (CNT), han mostrado posibles aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, en la última década. En el caso de la fotónica, aunque ha habido muchos avances, la diversidad de las nanoestructuras (tamaño, forma y estructura de los nanotubos) ha hecho que los trabajos de investigación se hayan enfocado a los nanotubos de pared sencilla (SWNT) y no tanto a los nanotubos de pared múltiple (MWNT), debido al potencial que se puede encontrar en los primeros. Es por eso que este trabajo se enfoca al estudio de las propiedades no-lineales de los MWNT y se mencionan algunas posibles aplicaciones en fotónica como: medios de propagación de haces y como medios absorbentes saturables en láseres a fibras. De esta manera se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de composición y calidad de los nanotubos fabricados y la manera como fueron utilizados en aplicaciones fotónicas, aprovechando sus propiedades ópticas no-lineales.

**Palabras clave:** no-linealidad óptica, nanotubos de carbono, absorbente saturable.

#### ABSTRACT

Carbon nanostructures, especially carbon nanotubes (CNTs), have shown applications on different areas of science and technology. For example, in photonics, due to their diversity in morphology (size, form, and structure) and properties of CNTs, research has focused mainly on single wall nanotubes (SWNT) leaving the multi walled nanotubes (MWNT) aside, due to the potential one can find in the former. For this reason, this work focuses on the on the study of the non-linear optical properties of MWNT and some of their possible applications in photonics, such as: beam-propagation media and as saturable absorber on laser fibers. In this paper, we present the results obtained from the characterization of the composition and quality of the fabricated carbon nanotubes and the way they were used in photonic applications exploiting their non-linear optical properties.

**Key words:** optical non-linearity, carbon nanotubes, saturable absorber.

#### INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono son materiales con propiedades excepcionales que han tenido impacto en diferentes disciplinas. Durante los últimos años, las propiedades ópticas no-lineales han sido estudiadas en diferentes nuevos materiales, sobre todo orgánicos, pero ahora las nanopartículas y nanotubos de carbono (principalmente los de una sola capa –SWNT) están siendo utilizados cada vez más en aplicaciones fotónicas, debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Los materiales ópticos pueden presentar dos tipos de comportamientos, lineales y no-lineales. Las propiedades ópticas no-lineales de los materiales se deben princi-

palmente a la interacción radiación-materia; campos eléctricos muy intensos de radiación pueden ser capaces de modificar la polarización de materiales. Si la dependencia es lineal, entonces tenemos efectos ópticos lineales; pero si la dependencia es al cuadrado, al cubo o a otras potencias de orden superior del campo eléctrico, entonces produce efectos ópticos no lineales. Algunos de los fenómenos que producen son: generación de segundo armónico, efecto Kerr, no-linealidad saturable, difusión, etcétera. (Liu et al., 1999). Las no-linealidades de tercer orden se manifiestan mediante cambios en el índice de refracción dependiente de la intensidad, debido a la presencia de un campo eléctrico u óptico de alta potencia o inclusive por efecto térmico. En

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Chiapas, Facultad de Ingeniería, Boulevard Belisario Domínguez, kilómetro 1081, Sin Número, Terán. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México, C.P. 29050. Correo-e: dhernandezcruz@gmail.com

<sup>2</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica, A.C., División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa de San José No. 2055 Lomas 4ta. Sección, San Luis Potosí, S.L.P. México, C.P. 78216

<sup>3</sup> Universidad de Guanajuato, Campus Irapuato-Salamanca, División de Ingenierías, Carretera Salamanca-Valle de Santiago Km 3.5+1.8 Km Comunidad de Palo Blanco, Salamanca, Guanajuato, C.P. 36885

<sup>4</sup> Universidad Autónoma de Tamaulipas, Departamento de Ingeniería Electrónica, Matamoros 8 y 9 Col. Centro Cd. Victoria Tamaulipas México, C.P. 87000.

el caso particular de los nanotubos de carbono, éstos presentan no-linealidad de tercer orden. Las nanoestructuras de carbono –en especial los nanotubos de carbono– son materiales que han sido poco estudiados en esta área, pero se consideran como materiales muy prometedores en cuanto a sus propiedades de no-linealidad. Por otra parte, en estudios preliminares, los nanotubos de carbono (CNTs) han mostrado respuestas no-lineales ultrarrápidas y ser buenos absorbentes saturables (resonadores, además de tener otras respuestas ópticas no-lineales muy interesantes (Huag, Pedrosa, Drauss, 2004), cuando son utilizados en películas delgadas o suspendidos en algún medio (acetona, isopropanol, etcétera). La no-linealidad puede ser medida utilizando un láser continuo (no-linealidad térmica) o bien con haces de luz pulsados (no-linealidad electrónica), mediante la técnica de barrido en Z (Z-scan, en inglés), utilizando láseres del orden de mW, según Shimamoto et al. (2008), por ejemplo: en cristales líquidos se han mostrado efectos no-lineales utilizando potencias de 50 mW.

En este artículo se presenta un resumen acerca del trabajo realizado sobre las propiedades ópticas de nanotubos de carbono, que se está llevando a cabo en conjunto con investigadores de otros centros de investigación. En primera instancia se presentan los resultados de las propiedades estructurales y de composición de los CNTs obtenidos por medio de la técnica micro-espectroscopía de rayos-X (STXM, por sus siglas en inglés). Así también, reportamos las propiedades de tercer orden que se manifiestan mediante anillos de auto-difracción. Por último, se reportan los resultados preliminares de la utilización de los nanotubos como medios de absorción saturable para aplicaciones en láseres a fibra.

## MATERIALES Y MÉTODOS

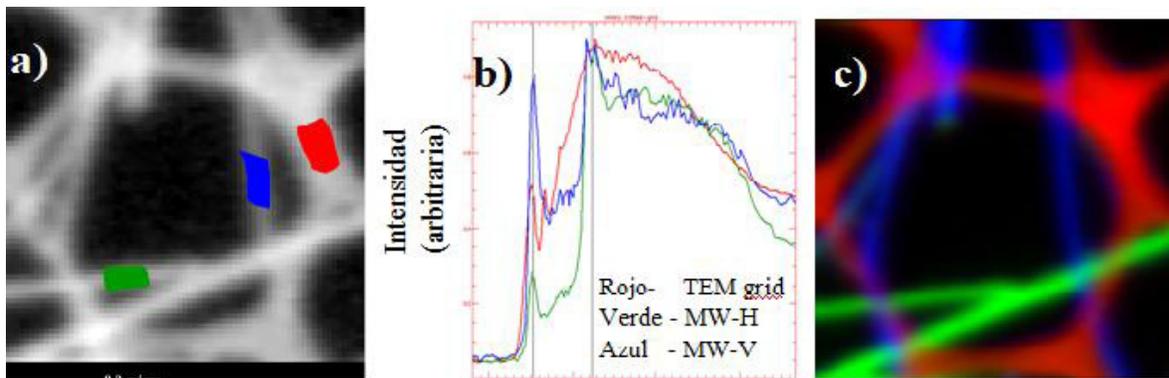
Los nanotubos de carbono estudiados y caracterizados en este trabajo, fueron fabricados en los laboratorios del grupo de Nanociencia y Nanotecnologías de la División de Materiales Avanzados del IPICYT. La técnica de síntesis o fabricación que se usa es la comúnmente llamada depósito vapor-químico (CVD, por sus siglas en inglés), siguiendo el proceso descrito por Terrones et al. (1997).

La microscopía y espectroscopía son las principales herramientas que se utilizan para analizar

las nanoestructuras, además de la técnica de difracción de rayos-X. Estas tres técnicas permiten conocer a fondo la forma en que los nanomateriales están estructurados y conformados químicamente. Una de las técnicas que se ha utilizado recientemente es la llamada micro-espectroscopía de rayos-X (STXM), la cual permite conocer cuantitativamente la composición a la muestra bajo estudio y a la vez nos da una visión más cualitativa (permitiendo conocer la pureza del material bajo estudio) y cuantitativa de los resultados. Esta primera etapa de análisis reportada aquí se llevó a cabo en el Advanced Light Source – LBNL en Berkeley, California. En la segunda parte se presentan resultados preliminares sobre el estudio de la no-linealidad observada en las suspensiones preparadas con nanotubos multicapa (MWNT) en diferentes soluciones (agua, etanol, isopropanol y acetona). En este caso, la no-linealidad es por efecto térmico y se produce porque altas intensidades de energía –sobre todo en líquidos– generan cambios de índice de refracción. Estos cambios generan, a su vez, gradientes de temperatura locales que son proporcionales al cuadrado del campo eléctrico. El principal efecto mostrado son los llamados anillos de auto-difracción que se producen por la dependencia de la no-linealidad óptica respecto a la intensidad del láser aplicado. Finalmente, se presentan los estudios de los nanotubos depositados directamente sobre fibras ópticas monomodales y multimodales para ser utilizados como medios absorbentes saturables en láseres a fibra (Yamashita et al., 2004).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

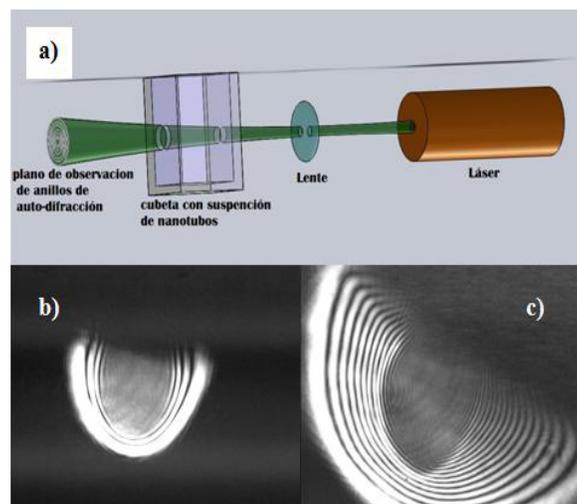
La Figura 1 muestra el tipo de resultados que son obtenidos por la técnica de micro-espectroscopía de transmisión de rayos-X (STXM). El análisis consta de tomar una serie de imágenes en un rango de energías definidas, en este caso, de 280 eV a 320 eV, que corresponde a la región C1s. Después se extraen áreas específicas (Figura 1a), con el fin de obtener los espectros de absorción (Figura 1b) de la muestra estudiada; en rojo, la sección de la rejilla de soporte (del tipo: lacey carbon coated), en azul y verde la sección de nanotubos, en posiciones vertical y horizontal respectivamente, estos espectros son utilizados para realizar el mapeo químico-espectroscópico de composición de la muestra (Figura 1c) siguiendo el procedimiento descrito por Hitchcock



**Figura 1.** a) Imagen tomada a 291eV con el STXM, donde se indican las regiones de donde se extrajeron los espectros graficados en b) donde podemos observar la rejilla de soporte (en rojo), los nanotubos en posición horizontal (en verde) y los nanotubos en posición vertical (en azul). Estos espectros fueron utilizados para obtener c) la imagen del mapeo de composición. En esta última imagen observamos, en colores azul y verde los nanotubos de carbono en posición vertical y en posición horizontal, respectivamente. Y en color rojo se observa la rejilla TEM tipo "lacey carbon".

(2001), Wall et al. (2003) y Bouchet-Fabre et al. (2007). Esto nos permitió demostrar la calidad de las muestras analizadas, comprobando que no existen impurezas (nanopartículas de carbón u otros elementos), ya que durante el proceso de síntesis, no solamente se generan nanotubos de carbono sino también partículas que podrían interferir en los resultados; es por esto que, después de la síntesis, los nanotubos de carbono siguen un proceso de limpieza o filtrado. Podemos también apreciar la presencia de radicales OH que son intrínsecos a este tipo de nanoestructuras y pueden observarse debido a los pequeños picos o protuberancias que se encuentran entre 287eV y 288.6eV. Resultados similares han sido presentados por otros grupos de investigación por Felten, et al. (2007) y Najafi, (2008).

En cuanto a los análisis de las propiedades ópticas no-lineales de suspensiones de nanotubos de carbono, las cuales se realizaron en los laboratorios Optoelectrónica de la Universidad de Guanajuato, se observó la generación de anillos de auto-difracción como resultado de la dependencia del índice de refracción en función de la intensidad del láser. Para llevar a cabo estas pruebas se preparó una suspensión de nanotubos de carbono multicapa (MWNT) en acetona en proporción 10:1 y fue analizada con el arreglo óptico presentado en la Figura 2. Lo interesante en esta prueba, fue el incremento de los anillos de auto-difracción que son generados con el incremento de la potencia del láser (de 6 mW a 55 mW con un láser Argon a 514 nm) utilizado en el sistema, lo que es característico de una no-linealidad del tercer orden. Además del efecto



**Figura 2.** a) Arreglo experimental (técnica de barrido en Z) para la medición del efecto óptico no-lineal con el cual, después de que el haz láser se propaga a través de la suspensión de nanotubos (en acetona), se observan los anillos de auto-difracción (en el plano de observación) generados a b) 100 mW y c) 500 mW de potencia del láser.

de auto-difracción observado, se están estudiando otros efectos que se generan al momento de presentarse la no-linealidad, por ejemplo: la cavitación y la propagación de haces en medios no-lineales, algunos resultados relacionados con estas observaciones han sido reportados por Alvarado et. al. (2007) y otros resultados están por presentarse en futuras publicaciones.

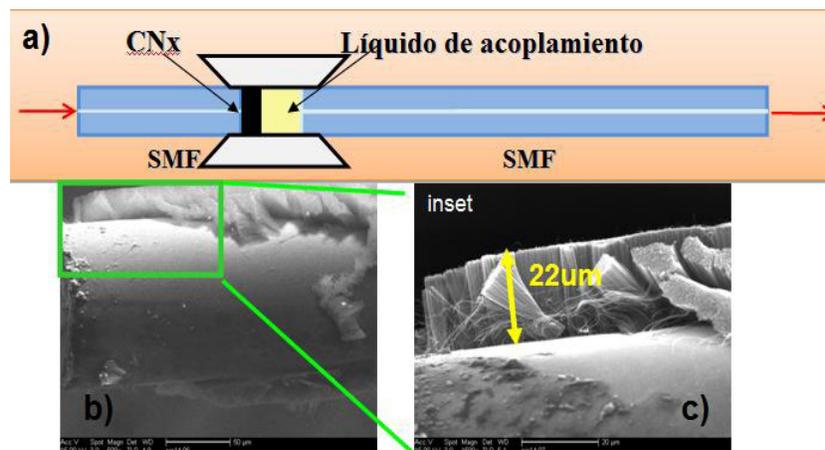
Finalmente, en los laboratorios de óptica del INAOE y de la Universidad Autónoma de Tamaulipas se realizaron estudios similares a los antes mencionados, enfocados a la aplicación de las propiedades ópticas de estas nanoestructuras, en láseres a fibra (Yashimita et al., 2004). Estos estudios implican la utilización de los nanotubos, normalmente en forma de membranas formadas con compositos poliméricos y que se colocan en la cara frontal de la fibra óptica, las cuales son utilizadas como medios de absorción saturable. Estos medios permiten "el control" de los pulsos generados en un láser a fibra óptica, es decir, se puede sintonizar la frecuencia y la amplitud de los pulsos (Mishra 2000; Lim 2006; Jena 2007).

En la Figura 3a se puede observar la forma en que el "tapón o membrana" de nanotubos de carbono es formado por capilaridad y fijado sobre la cara frontal de la fibra óptica para ser utilizado como una membrana de absorción saturable. Mientras que en las imágenes (Fig. 3b, c) de microscopía de barrido electrónico (SEM) se observan los nanotubos crecidos directamente sobre la superficie de la fibra óptica. Esto último permitirá tener un mejor control sobre el tamaño de la capa de nanotubos sobre la fibra, pues no hay ningún

otro material de por medio y, por lo tanto, se tendrá un mejor control sobre los efectos no lineales y así también de los pulsos generados por el láser a fibra. Resultados similares han sido publicados por Consoles et al. (2008) y Scardacia et al. (2007).

## CONCLUSIONES

Se fabricaron nanotubos de carbono del tipo multicapas (MWNT) por la técnica CVD, los cuales fueron analizados por Microscopía de Barrido Electrónico y por la técnica STXM, donde pudimos constatar la buena calidad (en estructura y composición) de los nanotubos que fueron empleados en el estudio de los fenómenos ópticos no-lineales y sus aplicaciones en la fotónica, ya que son muy variadas, tales como: sensores a fibras ópticas, propagación de haces en medios no-lineales (propagación de estructuras periódicas oscuras en líquidos no-lineales dopados con nanotubos de carbono), interruptores todo óptico en comunicaciones ópticas, o como dispositivos de sintonización en láseres a fibras. Se observó que al irradiar con un láser continuo, una suspensión con nanotubos de carbono en acetona, con potencias a partir de 20 mW, se pueden generar anillos de auto-difracción, los cuales indican la presencia de efectos ópticos no-lineales del tercer orden, además, estos anillos pueden ayudar a obtener un valor preliminar del grado de no-linealidad obtenida. Además de lo presentado en este artículo, en la UNACH se está elaborando una nueva versión de sensores de pH usando CNTs y fibras ópticas. Para esto,



**Figura 3.** a) Esquema de la sección del dispositivo "mode locker" utilizado para un láser a fibra, mostrando el "tapón o membrana" de nanotubos de carbono (CNx) y b) las imágenes SEM de la sección de una fibra con depósitos de nanotubos directamente sobre su superficie.

se está investigando cómo mejorar el tiempo de respuesta del sensor, implementando materiales compósitos (polímeros-nanotubos).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo brindado por el personal del laboratorio de optoelectrónica de la Universidad de Guanajuato, al personal del laboratorio de Fotónica del INAOE, al personal del laboratorio de Microscopia de la División de Materiales Avanzados del IPICYT, así como al personal del Advance Light Source del Lawrence Berkeley National Laboratory; este proyecto fue apoyado parcialmente con recursos otorgados por el CONACYT, durante la estancia posdoctoral que el primer autor realizó en la División de Materiales Avanzados del IPICYT.

## REFERENCIAS

- Terrones, M., Grobert, N., Olivares, J., Zhang, J.P., Terrones, H., Kordatos, K.W., Hsu, K., Hare, J.P., Townsend, P.D., Prassides, K., Cheetham, A.K., Kroto, H.W. & Walton, D.R.M. (1997). Controlled production of single aligned-nanotube bundles. *Nature*, 388, 52-55.
- Liu, X., Si, J., Chang, B., Xu, G., Yang, Q., Pan, Zh., Xie, S., & Ye, P. (1999). Third-order optical nonlinearity of the carbon nanotubes. *Applied Physics Letter*, 74, 164-166.
- Shimamoto, D., Sakurai, T., Itoh, M., Kim, Y.A., Hayashi, T., Endo, M. & Terrones, M. (2008). Nonlinear optical absorption and reflection of single wall carbon nanotube thin films by Z-scan technique. *Applied Physics Letters*, 92, 081902 1-2.
- Huang, L., Pedrosa, H. & Kraus, T. (2004). Ultrafast Ground-State Recovery of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 017403-406.
- Ostojic, G.N., Zaric, S., Kono, J., Strano, S., Moore, V. C., Huage, R.H. & Smalley, R.E. (2004). Interband Recombination Dynamics in Resonantly Excited Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 92, 117402-405.
- Wall, M.E., Rechtsteiner, A. & Rocha, L.M. (2003). Singular value decomposition and principal component analysis. en *A Practical Approach to Microarray Data Analysis*. D.P. Berrar, W. Dubitzky, M. Granzow, eds., 91-109, Kluwer: Norwell, MA (2003). LANL LA-UR-02-4001.
- Hitchcock, A. (2001), Chemical mapping with soft X-ray spectromicroscopy, *American Laboratory*, 33, 30-36.
- Bouchet-Fabre, B., Pinault, M., Pichot, V., Launois, P., Mayne-L'Hermite, M., Parent, Ph., et al. (2005). NEXAFS and X-ray scattering study of structure changes afterpost-annealing treatments of aligned MWNTs. *Diamond & Related Materials*, 14, 881-886.
- Felten, A., Bittencourt, C., Pireaux, J.-J., Reichelt, M., Mayer, J., Hernández-Cruz D., et al. (2007). Individual multi-wall carbon nanotubes Spectroscopy by Scanning Transmission X-ray Microscopy. *NANO LETTERS*, 7 (8), 2435-40.
- Najafi, E., Hernández Cruz, D., Obst, M., Hitchcock, A.P., Dohard, B., Pireaux, J.-J., et al. (2008). Polarization dependence of the C 1s X-ray absorption spectra of individual multi-walled carbon nanotubes. *Small*, 4(12), 2279-85.
- Alvarado-Méndez, E., Trejo-Durán, M., Cano-Lara, M., Huerta-Mascotte, E. & Castaño, V. (2007). Dark periodic lattices in nonlinear liquid media. *Applied Physics Letters*, 91, 191101-103.
- Mishra, S.R., Rawat, H.S., Mehendale, S.C., Rustagi, K.C., Sood, A.K., Bandyopadhyay, R., et al. (2000). Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions. *Chemical Physics Letters*, 317, 510-514.
- Lim, S.H., Elim, H.I., Gao, X.Y., Wee, A.T.S., Ji, W., Lee, J. Y., et al. (2006). Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73, 045402-407.
- Jena, K.C., Bisht, P.B., Shaijumona, M.M. & S. Ramaprabhu. (2007). Study of optical nonlinearity of functionalized multi-wall carbon nanotubes by using degenerate four wave mixing and Z-scan techniques. *Optics Communications*, 273, 153-158.
- Yamashita, S., Inoue Y., Maruyama, S., Murakami, Y., Yaguchi, H., Jablonski, M. & Set, S.Y. (2004). Saturable absorbers incorporating carbon nanotubes directly synthesized onto substrates and fibers and their application to mode-locked fiber lasers. *Optics Letters*, 29, 14, 1581-1583.
- Consales, M., Cutolo, A., Penza, M., Aversa, P., Giordano, M. & Cusano, A. (2008). Review Article, Fiber Optic Chemical Nanosensors Based on Engineered Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of sensors*, doi:10.1155/2008/936074 29 p.
- Scardacia, V., Rozhina, A.G., Hennrich, F., Milnea, W.I. & Ferraria, A.C. (2007). Carbon nanotube-polymer composites for photonic devices. *Physica E* 37 (2007) 115-118.