
FIBRAS PLASMÔNICAS: DISPOSITIVOS FOTÔNICOS PARA COMUNICAÇÕES ÓPTICAS¹

Tamiris Gomes Suarez

Christiano José Santiago de Matos

Anamaria Dias Pereira Alexiou

Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo preliminar sobre a obtenção de fibras plasmônicas pela incorporação de nanopartículas metálicas em fibras ópticas especiais via deposição eletrostática. Pela síntese de Turkevitch, foram sintetizadas nanopartículas de ouro com aproximadamente 50 nm de diâmetro, com pico de absorção em 535 nm (70 nm de largura). As nanopartículas foram aderidas a fibras do tipo D (distância núcleo-superfície de 750 nm); essas amostras foram caracterizadas para mostrar que se observam plásmons que podem ser usados para o controle da luz transmitida. Uma amostra feita com duas aplicações da suspensão de nanopartículas apresentou pico de absorção de plásmon em 575 nm.

Palavras-chave: Fibra óptica. Plasmônica. Dispositivos fotônicos.

¹ Este trabalho foi parcialmente apoiado pelo CNPq, pelo INCT Fotonicom e pelo MackPesquisa. A fibra D foi gentilmente cedida pelo Prof. Walter Margulis (ACREO, Suécia).

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o tráfego de informações em redes de telecomunicação cresce de maneira exponencial, o que exige grande avanço tecnológico e a criação de novos dispositivos para suprir a demanda por altas taxas de processamento e transmissão de dados. A tecnologia das fibras ópticas é a que melhor atende às necessidades estruturais evolutivas das telecomunicações, e o uso de fibras é hoje indispensável. Dessa forma, é essencial criar novas linhas de pesquisa e/ou desenvolvimento nessa área tecnológica, de modo que seja possível acompanhar a demanda por banda.

O desempenho de dispositivos a base de fibra óptica ainda pode, no entanto, ser melhorado. Uma maneira de fazer isso é usar a funcionalização do guia de onda dielétrico, para que ele passe a ter propriedades novas e deixe de ser apenas um condutor passivo de dados. Nesse contexto, é possível tornar uma fibra um dispositivo fotônico mais eficiente ao introduzir uma resposta plasmônica, resultante da interação da luz com nanopartículas metálicas, para produzir efeitos ópticos não lineares mais eficientes.

Em nanopartículas metálicas, a excitação de plásmons aumenta localmente a intensidade de luz, o que facilita o controle de luz pela luz, através de efeitos ópticos não lineares (PRASAD, 2004), seja de origem térmica, seja eletrônica. Esse controle pode ser explorado em diversas áreas de aplicação, principalmente quando as nanopartículas estão aderidas em fibras ópticas, isto é, quando fibras plasmônicas são implementadas como dispositivos fotônicos. Esses dispositivos têm encontrado um nicho especial como sensores químicos e de índice de refração de alta sensibilidade (GOUVÊA et al., 2011). Há dispositivos plasmônicos que foram desenvolvidos para a detecção de contaminantes na água (visando à proteção ambiental); para a análise de fluidos corporais (para agilizar diagnósticos de saúde); e para rastreamento de controle de qualidade, na linha de medições de produtos químicos (HAN et al., 2010).

Foram demonstradas também aplicações de fibras plasmônicas como chaveadores totalmente ópticos para telecomunicações (LIN; HAN, 2008). Os autores demonstraram um sistema que utiliza uma potência de bombeio de intensidade menor do que $7,64 \text{ GW/cm}^2$ para obter um deslocamento de fase completo (π radianos) em um arranjo interferométrico contendo uma fibra com nanopartículas de prata. É mostrado, ainda, que fibras contendo nanopartículas de prata e de ouro são, respectivamente, 13,5 e 6,2 vezes mais não lineares do que fibras de referência, comprovando que é possível utilizar nanopartículas metálicas para atingir alta não linearidade óptica.

Nesse caso, as partículas foram criadas durante o processo de fabricação da fibra, o que é mais difícil e complexo. No presente trabalho, um estudo preliminar foi

desenvolvido visando criar a fibra plasmônica de maneira mais simples. Nanopartículas metálicas foram sintetizadas quimicamente e incorporadas à superfície plana lateral de uma fibra óptica especial via deposição eletrostática. A vantagem obtida com a utilização da fibra desenvolvida é que, por apresentar resposta plasmônica, os efeitos ópticos não lineares são maximizados. Já a geometria da fibra permite um comprimento relativamente longo de interação entre a luz e as nanopartículas.

As amostras produzidas foram caracterizadas opticamente para mostrar que se observam plásmons localizados. Com a criação da fibra aqui proposta é, em princípio, possível desenvolver um dispositivo fotônico/plasmônico melhorado, que atue como um chaveador totalmente óptico. O dispositivo teria o mesmo princípio de funcionamento de chaveadores plasmônicos reportados na literatura (LIN; HAN, 2008), utilizando uma montagem interferométrica em que um feixe de controle ressonante com a absorção de plásmon, em geral na faixa do visível, chaveia um sinal na faixa de telecomunicações, no infravermelho. A montagem interferométrica também pode, em princípio, ser utilizada na produção de filtros interferométricos a fibra.

2 NANOPARTÍCULAS E MÉTODOS DE INCORPORAÇÃO

As subseções a seguir trazem uma breve revisão da literatura sobre nanopartículas metálicas e sobre as técnicas de síntese e aderência destas em fibras ópticas para a obtenção de fibras plasmônicas.

2.1 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas são estruturas de escala nanométrica cujos possíveis formatos podem ser customizados em laboratório por meio da síntese química. Essa flexibilidade na definição de sua geometria juntamente com suas propriedades ópticas únicas, que dependem do material de que são feitas, têm despertado grande interesse nos últimos anos. Essas propriedades são tão atraentes que estão sendo constantemente estudadas e aprimoradas (JI et al., 2007).

Foi escolhido trabalhar com nanopartículas metálicas porque entre as propriedades ópticas de nanopartículas de metais nobres, tais como ouro e prata, é de interesse a geração de plásmons, e esse efeito é obtido com nanopartículas desse tipo. Estudos sobre as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas revelam algumas características importantes (LINK; EL-SAYED, 1999). Para nanopartículas metálicas significativamente

menores do que comprimentos de onda ópticos, a absorção plasmônica da luz se dá em uma faixa estreita de comprimentos de onda. O comprimento de onda equivalente ao pico de absorção é dependente do tamanho e da forma das nanopartículas, assim como do meio em que estas se encontram, aumentando conforme o índice de refração do meio. Além disso, é observado o alargamento do pico quando o tamanho das nanopartículas aumenta.

Para as nanopartículas de ouro com diâmetros superiores a 25 nm, a banda de absorção apresenta desvio para o vermelho com o aumento do diâmetro. Sendo assim, é importante controlar o tamanho das nanopartículas, já que o efeito plasmônico produzido por elas depende desse parâmetro.

Existem vários métodos para realizar a síntese das nanopartículas, que podem ser de vários materiais. Esses métodos foram desenvolvidos à medida que emergiam novas aplicações de nanomateriais e surgia a necessidade de adaptações específicas dos métodos de produção, de maneira que fossem reprodutíveis e economicamente viáveis.

Recentemente, com o advento da nanociência, uma abordagem conhecida como nanoquímica começou a emergir como um método poderoso de crescimento de nanoestruturas de metal, de semicondutores orgânicos e inorgânicos – sistemas híbridos inorgânicos. A vantagem oferecida pela nanoquímica é que as nanopartículas, tanto as metálicas quanto as semicondutoras, podem ser funcionalizadas em uma ampla variedade de soluções (água, polímero ou fluidos biológicos).

Para desenvolver a fibra com a resposta plasmônica aqui proposta, as nanopartículas foram sintetizadas como uma solução coloidal, seguindo a metodologia da síntese em meio aquoso de Turkevitch, Stevenson e Hilier (1951). Com o método de Turkevitch é possível chegar ao tamanho desejado das nanopartículas através do controle da temperatura e da diluição dos reagentes. Também pode ser controlada a concentração e a natureza do agente redutor para obter nanopartículas de dimensões próximas às desejadas. As soluções finais obtidas por esse método podem apresentar diferentes colorações, que variam de rubi a roxo, o que também é um indicativo do tamanho das nanopartículas sintetizadas.

A definição dos parâmetros de controle da síntese (temperatura, agitação e diluição dos reagentes) é algo fundamental, que influencia no tamanho das nanopartículas e, consequentemente, nos efeitos que elas podem produzir. Os parâmetros utilizados para a reprodução da síntese das nanopartículas de ouro foram retirados de um trabalho que apresenta um estudo sobre essa síntese (ZAMARION, 2012). O processo para a obtenção das nanopartículas está melhor detalhado na subseção 3.1, na qual também estão detalhados os resultados obtidos com a caracterização óptica da solução de nanopartículas produzidas.

2.2 Incorporação de nanopartículas em fibras ópticas

Para que os efeitos obtidos com nanopartículas possam ser explorados por dispositivos, existe a necessidade de aderir de alguma maneira as nanopartículas a substratos de sustentação; no caso, a fibra óptica. Sendo assim, existem algumas possíveis configurações de fibras plasmônicas, definidas pelo local na fibra onde as nanopartículas serão incorporadas. Em uma fibra óptica, as nanopartículas podem ser colocadas em uma superfície ou no volume.

No volume, as nanopartículas podem ser aderidas durante o processo de fabricação da fibra. Existem três maneiras de fazer isso: por pulverização catódica (ALLSOP et al., 2009), por deposição química de vapor (*chemical vapor deposition*, CVD) (LIN et al., 2007) e por dopagem por solução (OLIVEIRA et al., 2013). Porém, essas técnicas têm restrições no tipo de material que pode ser inserido na estrutura da fibra, já que este deve resistir às altas temperaturas do processo de fabricação da fibra. Além disso, para sua reprodução são necessários equipamentos e infraestrutura específicos e de alto custo.

Efeitos similares aos gerados com essa configuração volumétrica podem ser conseguidos com coloides, nos quais nanopartículas estão suspensas em polímeros ou líquidos e estes são inseridos em um núcleo oco ou nos capilares da casca de fibras microestruturadas após o processo de fabricação da fibra (BOZOLAN et al., 2012). Uma vantagem dessa configuração em relação à citada anteriormente é que há maior variedade de nanomateriais que podem ser usados para a produção da fibra, porque a fibra não necessita ser alterada na fabricação. Porém, um ponto desfavorável é o uso de um líquido, susceptível à evaporação, ou de um polímero, cuja aderência imperfeita à superfície do vidro induz altas perdas.

Processos de incorporação de nanopartículas na superfície de uma fibra são mais simples e também podem ser realizados após a fabricação. É possível, por exemplo, nuclear partículas metálicas a partir de aquecimento de um filme nanométrico depositado na extremidade de fibras ópticas (GOUVÊA et al., 2011), na ponta da fibra ou na superfície lateral.

Para o caso específico das fibras de cristal fotônico (*photonic crystal fibers* – PCFs), é possível fixar nanopartículas na superfície de capilares presentes em sua estrutura preenchendo esses buracos com materiais que contêm as nanopartículas (HAN et al., 2010), tais como polímeros. Os autores demonstram a incorporação no núcleo e nos capilares de uma PCF de núcleo oco.

Para a incorporação, primeiro a PCF foi preenchida com um polieletrólito poli(alilamina hidroclorada) (PAH), depois foi submetida à solução de nanopartículas. Trata-se de uma deposição eletrostática em meio aquoso, já que tanto o PAH quanto as nanopartículas metálicas são aderidos eletrostaticamente.

O processo utilizado no presente trabalho é uma adaptação desse método e está melhor detalhado a subseção 3.3. A fibra D não é preenchida, mas sim coberta por PAH e depois por nanopartículas, já que se trata de uma incorporação na superfície externa da fibra.

Aprimoramentos na deposição de partículas podem ser conseguidos, ainda, usando a técnica de deposição eletrostática de múltiplas camadas de nanopartículas (*layer-by-layer*, LBL) (CSAKI et al., 2010; LARRIÓN et al., 2009).

3 DESENVOLVIMENTO DE FIBRAS PLASMÔNICAS

Nesta seção são descritos o preparo das amostras, a síntese e caracterização de nanopartículas metálicas, a incorporação das partículas na fibra escolhida e a caracterização óptica das fibras plasmônicas desenvolvidas.

3.1 Obtenção de nanopartículas de ouro

A síntese das nanopartículas utilizadas foi feita pelo método de Turkevitch, Stevenson e Hilier (1951), que consiste em reduzir com citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) em meio aquoso, na proporção de 10:1, respectivamente. O agente redutor tem como produto de sua oxidação uma molécula que estabiliza as nanopartículas de ouro, fazendo com que o processo necessite de poucos reagentes e seja de fácil controle e reprodução.

Para dar início à síntese, foram pesados 10 mg de ácido tetracloroáurico, que eram colocados em um erlenmeyer de 200 ml. Nesse frasco eram adicionados 50 ml de água deionizada, mediante vigorosa agitação e aquecimento até ebulição (100 °C), para obter, assim, uma solução de ácido tetracloroáurico de concentração igual a $5,88 \times 10^{-4}$ mol/l.

Um agitador eletromagnético com aquecimento foi usado para manter a solução em movimento enquanto era aquecida até a ebulição. A essa solução eram adicionados 2 ml de uma solução aquosa de citrato de sódio (0,034 mol/l de concentração) e, para finalizar a síntese das nanopartículas de ouro, a agitação era mantida por mais 5 minutos.

A solução final passava, então, de incolor a azul-escura, a roxa e, por fim, apresentava coloração vermelha-escura. Depois de atingir a coloração desejada, o aquecimento era desligado, porém a agitação era mantida por mais 5 minutos. A solução final

era, então, resfriada até a temperatura ambiente e depois mantida sob refrigeração. No detalhe da Figura 1 pode ser vista a coloração da solução produzida.

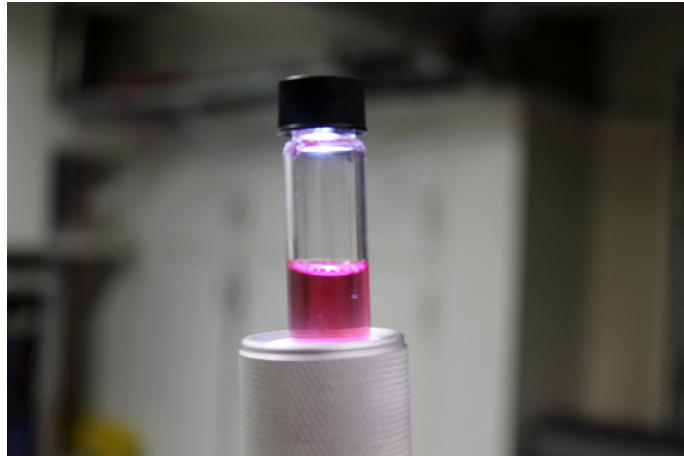


Figura 1 Suspensão de nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Turkevitch

O citrato deixa a superfície das partículas carregada negativamente. A força coulombiana de repulsão resultante das partículas produzidas depende do tamanho da dupla camada elétrica proveniente do cloreto e citrato (e possíveis produtos da oxidação do citrato) que a circunda e previne floculação, agregação e coalescência (LARRIÓN et al., 2009). Outra vantagem da carga negativa na superfície é viabilizar a deposição eletrostática das partículas sobre a fibra D.

Depois da síntese, foi obtido o espectro de transmissão da suspensão de nanopartículas de ouro. A medição foi feita lançando-se a luz branca de um LED em uma face de uma cubeta de 1 mm de espessura que continha a suspensão de nanopartículas. Do outro lado da cubeta, a luz era coletada com uma fibra multimodo conectada a um analisador de espectro óptico (OSA) para a determinação do comprimento de onda da ressonância de plásmom.

O Gráfico 1 mostra uma comparação entre espectros obtidos seis e oito meses após a realização da síntese. Observa-se um leve alargamento do pico de absorção das nanopartículas com o tempo (de aproximadamente 50 nm para 70 nm) que pode ter ocorrido devido a certo grau de aglomeração das nanopartículas – processo natural que ocorre com o passar do tempo. Além do alargamento do pico, houve redução geral da transmissão, que também pode ser resultado de aglomeração das nanopartículas.

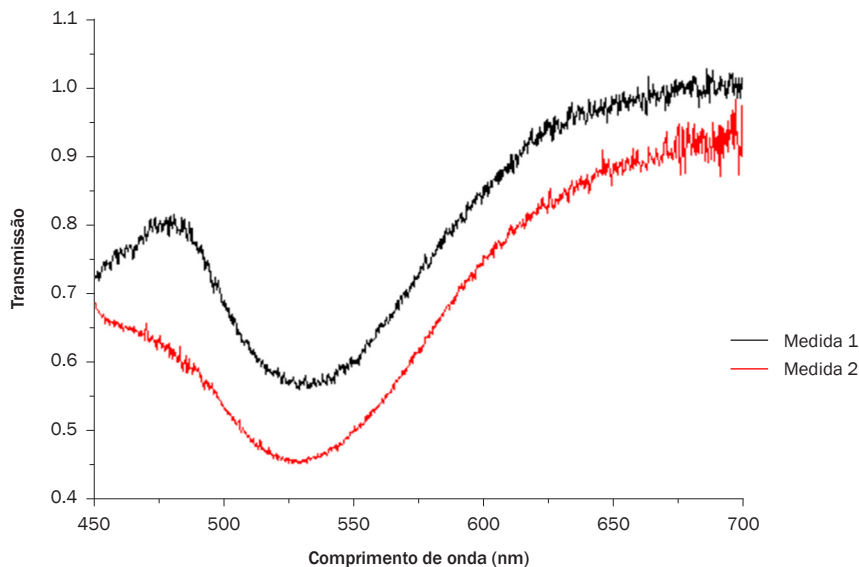


Gráfico 1 Espectros de transmissão da suspensão de nanopartículas de ouro sintetizadas, obtidos seis meses (Medida 1) e oito meses (Medida 2) após a síntese

Comparando os espectros de transmissão do Gráfico 1 com espectros já reportados na literatura (PRASAD, 2004), é possível dizer que as nanopartículas de ouro sintetizadas têm dimensões próximas a 50 nm. Isso porque o pico de absorção obtido está centrado em 535 nm, tem 70 nm de largura e seu aspecto se assemelha ao reportado na literatura para nanopartículas de 48 nm de diâmetro em água, centrado em 530 nm e com 60 nm de largura espectral (PRASAD, 2004). Para a determinação exata do tamanho, do formato e da distribuição das nanopartículas, uma análise por microscopia eletrônica deveria ser realizada; porém um equipamento com resolução adequada não estava disponível.

3.2 Configuração da fibra plasmônica desenvolvida

A fibra óptica escolhida para ser utilizada é do tipo D, uma fibra de geometria particular em forma de calha. A forma geométrica de sua seção transversal se assemelha à letra D, daí seu nome. A Figura 2a mostra a geometria dessa fibra, em que L é o comprimento da fibra e h é a distância do núcleo à superfície plana da fibra.

A principal característica desse guia de onda é que o núcleo da fibra fica muito próximo à superfície plana da fibra, permitindo que o campo evanescente do modo guiado atinja o exterior. Por isso, é dito que seu núcleo está exposto, característica que

é explorada em suas aplicações. A configuração representada na Figura 2b foi utilizada para a interação da luz guiada com as nanopartículas, viabilizando o dispositivo plasmônico.

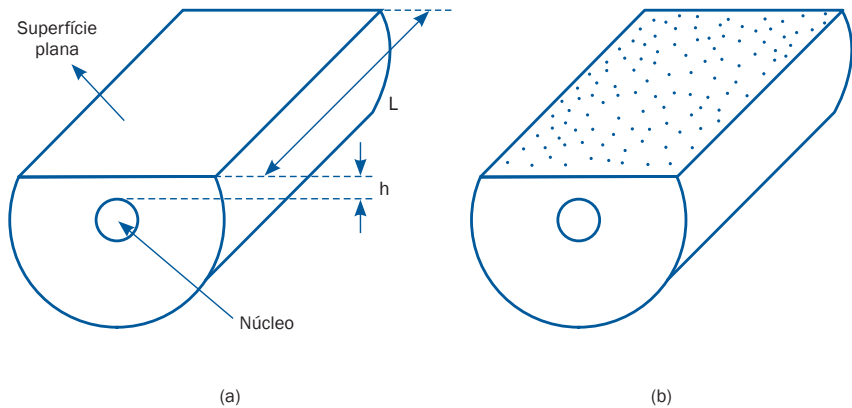


Figura 2 Desenho esquemático da fibra óptica tipo D (a) e de nanopartículas metálicas (pontilhado) incorporadas à face plana de uma fibra óptica tipo D (b)

A Figura 3 é a visão frontal da seção transversal de uma das fibras D, em imagem captada por microscópio óptico, onde pode ser visto que o núcleo elíptico (região mais clara; dimensões de $4,5 \times 7,3 \mu\text{m}^2$) é bastante próximo à seção reta ($h = 1,54 \mu\text{m}$), e o diâmetro da casca tem dimensões próximas ao de fibras convencionas ($125 \mu\text{m}$).

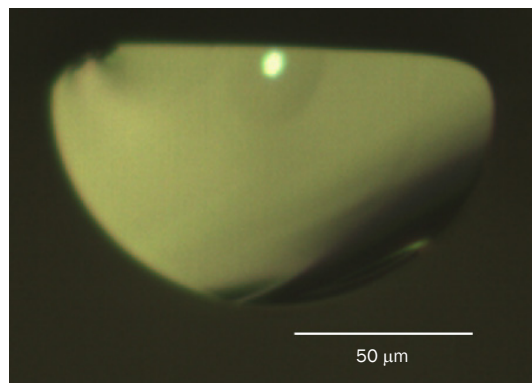


Figura 3 Visão frontal da seção transversal de uma fibra D, em imagem captada por microscópio óptico

Para produzir as amostras de fibras com nanopartículas foram utilizadas seções de 15 cm de extensão de fibras, dos quais os 5 cm centrais foram preparados para a deposição, tendo o revestimento plástico de proteção sido removido e a seção, limpa. Nessa região central, as fibras foram, ainda, corroídas com ácido fluorídrico (40%), que ataca a sílica e, por consequência, diminui a distância núcleo-superfície. Dessa forma, a sensibilidade da fibra ao ambiente externo passa a ser maior e a luz interage mais eficientemente com as nanopartículas.

O tempo de ataque foi determinado empiricamente e chegou-se à conclusão de que um bom tempo de corrosão é de 1 minuto, já que a estrutura da fibra não é danificada e o núcleo ainda não é corroído durante esse período. A distância entre a região plana e o núcleo da fibra depois da corrosão passa a ser de 750 nm, conforme determinado com um microscópio óptico. Depois do ataque, as fibras foram presas sobre lâminas de microscópio com a parte plana fixada para cima, sem entrar em contato com a lâmina.

3.3 Deposição eletrostática

O procedimento para a deposição eletrostática das nanopartículas na fibra foi realizado com base no artigo que apresenta a incorporação de nanopartículas em fibras microestruturadas (HAN et al., 2010). Para o processo de imobilização das nanopartículas, o polieletrólito PAH foi diluído em 10 ml de água deionizada (70000 g/mol) e foram preparados 500 ml de água deionizada com o mesmo pH da solução de PAH (3,58). Para a preparação da solução ácida de água deionizada, gotas de ácido clorídrico foram adicionadas aos 500 ml de água deionizada e, durante esse processo, o ajuste do pH foi feito com um pHmetro.

A deposição foi realizada nas amostras de fibra D coladas em lâminas de microscópio. Na primeira etapa, a solução de PAH era colocada sobre a amostra, de maneira que a fibra ficasse completamente imersa, permanecendo assim por 30 minutos. Em seguida, a amostra era lavada em água corrente, com a água deionizada que foi preparada com o mesmo pH do PAH, para que as moléculas de PAH que não foram aderidas à fibra fossem completamente removidas.

Dessa forma, a fibra estava preparada para receber a suspensão de nanopartículas, que então era colocada sobre a amostra da mesma maneira como foi feito com o PAH, mas permanecendo sobre a fibra por 1 h. Passado esse tempo, a amostra era lavada com água deionizada corrente para eliminar o excesso de nanopartículas que não foram aderidas.

3.4 Caracterização óptica

O aparato experimental para caracterização óptica das amostras preparadas pode ser visto na Figura 4. A luz branca de um LED superluminescente (400-700 nm),

Gráfico 2, era lançada em 1 m de uma fibra padrão de telecomunicações (SMF) com uma lente objetiva de 20 vezes. Isso era feito para garantir que a luz estava totalmente confinada ao núcleo. A SMF era permanentemente fixada na montagem e sua saída era alinhada com a entrada da fibra D, que estava presa a um estágio de translação triaxial.

O estágio triaxial era ajustado para o melhor acoplamento da luz, vinda da SMF, no núcleo da fibra D. Esse posicionamento era feito com o auxílio de um microscópio óptico de bancada sobre as fibras. Primeiro, com uma lente objetiva de 20 vezes seguida de uma câmera, era feita a imagem da saída da fibra D para garantir que a luz estava no núcleo. Em seguida, novamente na saída da fibra D, com uma lente objetiva de 20 vezes, a luz era lançada em uma fibra multimodo ligada a um espectrômetro. Espectros eram, então, adquiridos antes e depois do processo de aderência de nanopartículas.

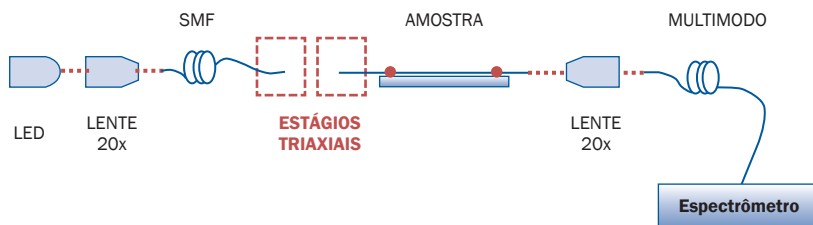


Figura 4 Aparato experimental para a caracterização óptica das amostras de fibras com resposta plasmônica produzidas

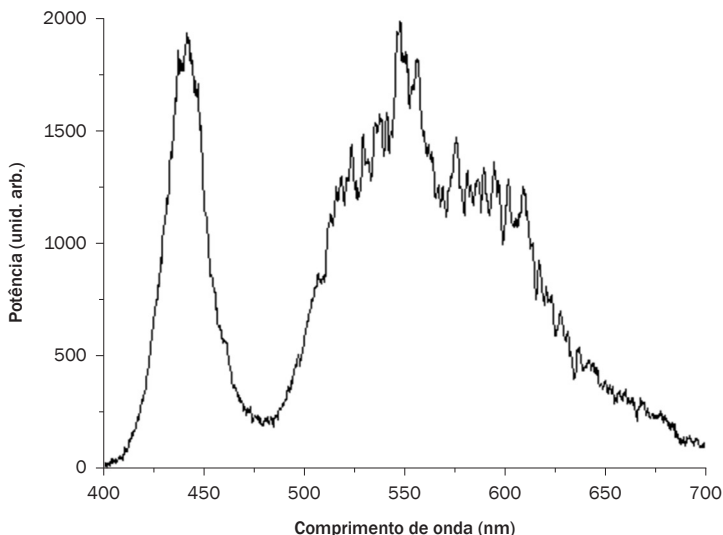


Gráfico 2 Espectro do LED captado via fibra monomodo acoplada a um espectrômetro

Com esse método, observou-se que as amostras produzidas de acordo com o método descrito na seção 3.3 e para as quais a secagem completa para adquirir o segundo espectro não levaram a resultados conclusivos. Os espectros obtidos não apresentavam reprodutibilidade e/ou um pico bem definido na região esperada. Atribui-se essa observação ao fato de ser necessário esperar um tempo significativo, de aproximadamente duas horas, entre as duas aquisições, durante o qual a montagem experimental não apresentava níveis adequados de estabilidade.

Entre as amostras produzidas, a que apresentou melhor resultado consiste em uma fibra D funcionalizada com PAH, que recebeu duas aplicações da suspensão de nanopartículas e na qual o primeiro espectro foi tomado após a primeira aplicação (seguida da lavagem e secagem usual) e o segundo espectro foi adquirido ainda com a segunda suspensão líquida sobre a amostra. O Gráfico 3 traz esses dois espectros em azul e vermelho, respectivamente. A curva preta (transmissão normalizada) corresponde à razão entre a curva vermelha e a azul, indicando, portanto, a alteração na transmissão ocorrida devido à segunda aplicação.

Menciona-se que o espectro de transmissão que compara a primeira aplicação da solução de nanopartícula com a fibra sem nanopartícula não apresentou, como em outras amostras, pico de absorção definido. Porém, no Gráfico 3 é possível observar um pico de absorção semelhante ao de plásmons na transmissão normalizada que se refere à segunda aplicação da suspensão de nanopartículas.

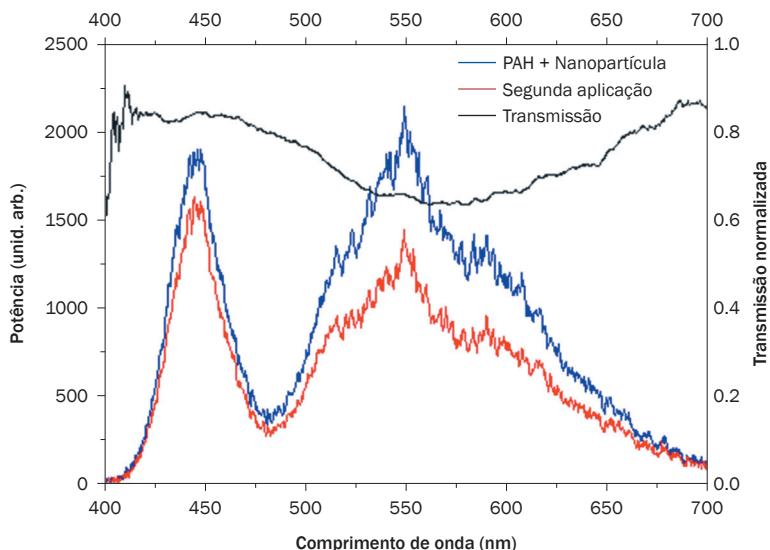


Gráfico 3 Espectro transmitido pela fibra D com PAH e uma aplicação de nanopartículas (azul), com a segunda aplicação da suspensão de nanopartículas antes da secagem (vermelho); e curva de transmissão normalizada da amostra suavizada com média adjacente de 50 pontos (preto)

Os espectros de transmissão antes e depois da segunda aplicação da suspensão de nanopartículas, usados para traçar a curva de transmissão normalizada da amostra, foram obtidos em curto intervalo de tempo. Ou seja, há menor possibilidade de a fonte ter desalinhado significativamente como ocorreu com as outras amostras.

Outro ponto importante é que, quando a suspensão sobre a amostra ainda está líquida, o resultado é melhor do que quando seca, porque a fibra D está, em grande parte, em contato com a água, que está presente em maior proporção na solução de nanopartículas. A água aumenta o índice de refração na região (1,33), aumentando o campo evanescente e proporcionando um pico de absorção mais definido. Acredita-se que é essa (o aumento do campo evanescente) a principal função da segunda aplicação da suspensão, e não o aumento da concentração das nanopartículas.

No Gráfico 4 está o espectro de transmissão das nanopartículas em suspensão (mostrado também no Gráfico 1) em comparação com o espectro de transmissão normalizada apresentado no Gráfico 3). O espectro da amostra de fibra mostra-se mais largo que o das nanopartículas em suspensão, e seu pico de absorção está deslocado para o vermelho.

A existência de nanopartículas de diferentes tamanhos gera uma distribuição específica que determina uma largura característica do pico de absorção. Ao serem aderidas na fibra, as partículas podem ter se aglomerado, e o aglomerado na fibra equivale a uma nanopartícula de tamanho maior do que as que estão na cubeta. Ou seja, há maior distribuição de tamanhos efetivos de partículas após a deposição, e, por isso, observa-se o alargamento no Gráfico 4.

Ao mudar o material que envolve as nanopartículas, há a mudança do índice de refração, o que pode deslocar os picos de absorção de plásmom. No Gráfico 4, um deslocamento para o vermelho (de 535 para 575 nm) ocorre na fibra porque, além da aglomeração, nesta as partículas estão em contato com a sílica, com índice de refração (1,44) maior do que o da água (1,33).

Essas características observadas (alargamento e deslocamento do pico de absorção) parecem comprovar que o efeito plasmônico foi visto e ocorreu devido à interação da fonte com as nanopartículas sintetizadas que foram aderidas na fibra D com o uso do PAH. Nota-se que o alargamento é acompanhado de uma redução na absorção, o que levaria a uma redução na não linearidade óptica efetiva. Portanto, é necessário um melhor controle da deposição, para evitar aglomeração.

Além disso, observa-se que é necessário ter um índice de refração maior do que o do ar do lado de fora da fibra para aumentar o campo evanescente e fazer com que a interação com as nanopartículas seja forte o suficiente. Sendo assim, uma distância ainda menor que 750 nm, entre a região plana e o núcleo da fibra D, seria necessária para trabalhar com a amostra seca e com nanopartículas de ouro aderidas.

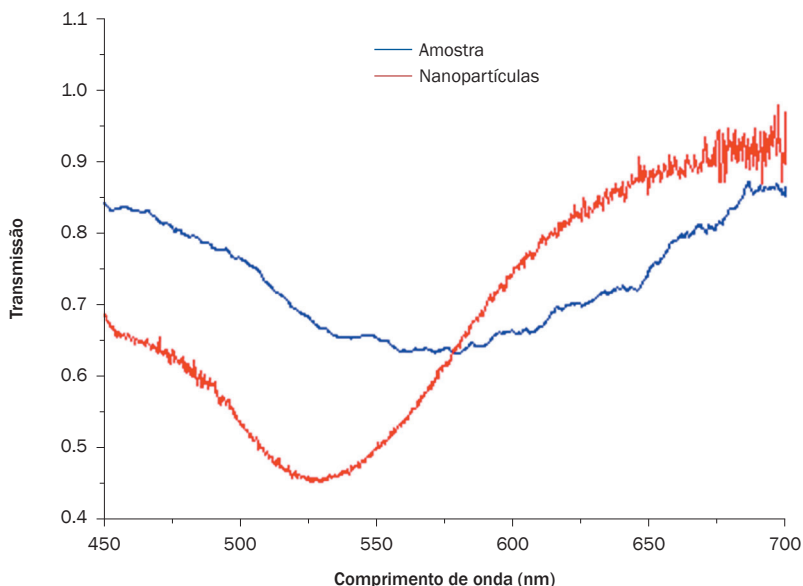


Gráfico 4 Curva de transmissão normalizada (suavizada com média adjacente de 50 pontos) da amostra de fibra D com uma camada de PAH e de nanopartículas e com suspensão, ainda líquida, de nanopartículas (azul) e espectro de transmissão da suspensão de nanopartículas em uma cubeta (vermelho)

4 CONCLUSÃO

Foi feito um estudo preliminar para a produção de fibras que apresentem absorção plasmônica pela incorporação de nanopartículas de ouro em fibras D via deposição eletrostática. As nanopartículas foram sintetizadas via síntese de Turkevitch e apresentaram aproximadamente 50 nm de diâmetro, seu pico de absorção de plásmom estava centrado em 535 nm e tinha 70 nm de largura a meia altura.

Amostras de fibra D foram atacadas quimicamente com ácido fluorídrico (durante 1 min) fazendo com que a distância núcleo-superfície nos experimentos fosse de 750 nm. Em seguida, as nanopartículas foram aderidas eletrostaticamente à superfície, utilizando-se PAH como camada intermediária.

Na caracterização óptica das amostras preparadas, notou-se que um pico de absorção de plásmom bem definido apenas foi observado com a produção de uma amostra com PAH e duas aplicações da suspensão de nanopartículas, sendo a transmissão

avaliada enquanto a segunda aplicação ainda estava líquida. Desse resultado, pode-se concluir que é necessário ter um índice de refração maior na região externa à fibra; nesse caso, 1,33, que é o índice de refração da água.

É possível inferir também que, para trabalhar com a amostra seca, ou seja, feita com PAH e com as nanopartículas aderidas permanentemente depois de secas, é necessário uma distância entre a região plana e o núcleo da fibra D ainda menor que 750 nm, que pode ser obtida com um tempo maior de corrosão da fibra D.

PLASMONIC FIBERS: PHOTONICS DEVICES FOR OPTICAL COMMUNICATIONS

Abstract

This work presents a preliminary study on the production of plasmonic fibers by incorporating metal nanoparticles in special optical fibers through electrostatic deposition. Gold nanoparticles with approximately 50 nm in diameter were synthesized via the Turkevitch synthesis, with an absorption peak at 535 nm (70 nm wide). The nanoparticles were adhered to D-shaped fibers (core-to-surface distance of 750 nm); these samples were characterized to show that plasmons could be observed, which can be used to control the transmission of light. A sample made with two applications of nanoparticle suspension showed a wide plasmon absorption peak at 575 nm.

Keywords: Optical Fibers. Plasmonics. Photonic devices.

REFERÊNCIAS

- ALLSOP, T. et al. Gas sensing using a surface plasmon resonance fibre device. *Proc. of SPIE*, v. 7503, 2009.
- BOZOLAN, A. et al. Temperature sensing using colloidal-core photonic crystal fiber. *IEEE Sensors Journal*, v. 12, n. 1, p. 195-200, 2012.
- CSAKI, A. et al. Nanoparticle layer deposition for plasmonic tuning of microstructured optical fibers. *Journal Small*, v. 6, n. 22, p. 2584-2589, 2010.
- GOUVÊA, P. M. P. et al. Internal specular reflection from nanoparticle layers on the end face of optical fibers. *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 103114-103114, 2011.
- HAN, Y. et al. Towards full-length accumulative surface-enhanced raman scattering-active photonic crystal fibers. *Advanced Materials*, v. 22, p. 2647-2651, 2010.

JI, X. et al. Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 129, p. 13939, 2007.

LARRIÓN, B. et al. Photonic crystal fiber temperature sensor based on quantum dot nano-coatings. *Journal of Sensors*, p. 932471, 2009.

LIN, A. et al. Cu²⁺-doped germano-silicate glass fiber with high resonant nonlinearity. *Optics Express*, v. 15, n. 7, 2007.

LIN, A.; HAN, W. T. *Recent progress in development and nonlinear optical device application of optical fibers incorporated with noble metal nanoparticles*. Proc. of SPIE, 70950G, v. 7095, 2008.

LINK, S.; EL-SAYED, M. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. Phys. Chem. B.*, v. 103, p. 8410-8426, 1999.

OLIVEIRA, R. E. P. et al. *Fabrication and Electro-Optical Characterization of Aluminum Silicate Fiber Doped with Gold Nanoparticles*. Workshop on Specialty Optical Fibers and their Applications (Optical Society of America), Sigtuna, Sweden, paper F5.3, 2013.

PRASAD, P. N. *Nanophotonics*. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

TURKEVITCH, J.; STEVENSON, P. C.; HILIER, J. Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. *Discuss Faraday Soc.*, v. 11, p. 55, 1951.

ZAMARION, V. M. *Funcionalização de nanopartículas plasmônicas para o desenvolvimento de sensores SERS*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012.

Contato

Tamiris Gomes Suarez
tamiris.gs@hotmail.com

Tramitação

Recebido em dezembro de 2013
Aprovado em novembro de 2014