UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ALEXANDRE BOZOLAN DOS SANTOS

**DISPOSITIVOS BASEADOS NO PREENCHIMENTO DE
FIBRAS DE CRISTAL FOTÔNICO POR LÍQUIDOS E
MATERIAIS NANOESTRUTURADOS**

SÃO CARLOS
2012

ALEXANDRE BOZOLAN DOS SANTOS

**DISPOSITIVOS BASEADOS NO PREENCHIMENTO DE
FIBRAS DE CRISTAL FOTÔNICO POR LÍQUIDOS E
MATERIAIS NANOESTRUTURADOS**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos à obtenção do
título de Doutor em Ciências, Programa de
Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Telecomunicações

Orientador: Prof. Dr. Murilo A. Romero

Co-orientador: Prof. Dr. Christiano J. S. de Matos

SÃO CARLOS
2012

**Trata-se da versão corrigida da tese. A versão original se encontra disponível na
EESC/USP que aloja o Programa de Pós-Graduação de Engenharia Elétrica.**

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S237d Santos, Alexandre Bozolan dos
Dispositivos baseados no preenchimento de fibras de cristal fotônico por líquidos e materiais nanoestruturados. / Alexandre Bozolan dos Santos ; orientador Murilo A Romero. São Carlos, 2012.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Área de Concentração em Telecomunicações)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Óptica não-linear. 2. Fibra de cristal fotônico. 3. Fibra microestruturada. 4. Sensoriamento. 5. Fluorescência. 6. Supercontínuo. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **ALEXANDRE BOZOLAN DOS SANTOS**.

Título da tese: "Dispositivos baseados no preenchimento de fibras de cristal fotônico por líquidos e materiais nanoestruturados".

Data da defesa: 17/04/2012

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Arismar Cerqueira Sodré Junior**
(Instituto Nacional de Telecomunicações/INATEL-Santa Rita do Sapucaí)

APROVADO

Prof. Dr. **Christiano José Santiago de Matos**
(Universidade Presbiteriana Mackenzie/SP)

APROVADO

Prof. Dr. **Eduardo Fontana**
(Universidade Federal de Pernambuco/UFPE)

Aprovado

Prof. Dr. **Sidney José Lima Ribeiro**
(Instituto de Química/UNESP - campus de Araraquara)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo Cesar Lima Segantine**

AGRADECIMENTOS

A Deus, toda a honra e toda a glória para sempre.

À minha esposa Sandra pelo apoio, incentivo e conselhos nos momentos de stress.

À minha mãe por incentivar meus estudos.

Ao meu orientador Murilo A. Romero pela paciência, pelas críticas e por sempre estar disposto a ouvir as minhas “lamúrias”.

Ao meu co-orientador Christiano, pela dedicação no desenvolvimento dos experimentos.

Aos colegas do Laboratório de Fotônica do Mackenzie e os colegas da pós-graduação da Escola de Engenharia de São Carlos- EESC.

Ao pessoal da secretaria da EESC.

Às agências CAPES, REDE NANOFÓTON, CNPq, FAPESP e MACKPESQUISA, pelo suporte financeiro.

E ao meu filho Thomas por sempre me dar um motivo para sorrir em meio às turbulências.

EPÍGRAFE

*Esperei com paciência no Senhor, e
ele se inclinou para mim, e ouviu o
meu clamor.*

Salmos 40:1

RESUMO

SANTOS, A. B.; “**Dispositivos baseados no preenchimento de fibra de cristal fotônico por líquidos e materiais nanoestruturados**”, 2012 (tese de doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP – 2012.

Esta tese descreve a demonstração experimental de dispositivos baseados em fibras de cristal fotônico (PCFs), que aproveitam a flexibilidade estrutural oferecida pela matriz de capilares que compõe a seção reta da fibra, de forma a preencher estes capilares com líquidos e materiais nanoestruturados. Para o caso de materiais nanoestruturados, uma vez preenchida a fibra, os materiais nela inseridos interagem eficientemente com a luz guiada. Essa arquitetura diferenciada em relação às fibras ópticas convencionais abre novas perspectivas no desenvolvimento de aplicações como óptica não-linear e sensoriamento.

PCFs de núcleo líquido, por outro lado, impõe dificuldades para a implementação de dispositivos práticos, devido às altas taxas de evaporação dos líquidos inseridos. Por esta razão, foi desenvolvida uma nova técnica para vedar seletivamente ambas as faces externas do núcleo líquido de uma PCF, utilizando um polímero curável. Estes tampões poliméricos evitam a evaporação, causando um impacto mínimo no guiamento da luz, tornando o dispositivo usável por semanas. Esta nova técnica de vedação foi empregada em um experimento para a geração de supercontínuo em uma PCF com núcleo de água destilada, proporcionando uma estabilidade de pelo menos 1 hora.

Combinando líquidos e materiais nanoestruturados, foi também desenvolvido um sensor de temperatura baseado no preenchimento do núcleo de uma PCF por uma amostra coloidal de nanopartículas semicondutoras de CdSe/ZnS, dispersas em óleo mineral. O espectro de luminescência destes pontos quânticos coloidais é fortemente dependente da temperatura e os resultados obtidos mostraram que a grande interação entre a luz e o colóide, aliada a geometria da fibra, proporcionando uma sensibilidade ~5,5 vezes maior que a apresentada por uma rede de *Bragg* escrita em uma fibra óptica padrão, com boa relação sinal-ruído.

Palavras-chave: fibra de cristal fotônico, fibra microestruturada, sensoriamento, fluorescência, óptica não-linear, supercontínuo.

ABSTRACT

SANTOS, A. B.; “**Devices based on the filling of photonic crystal fibers by liquids and nanostructured materials**”, 2012 (doctoral thesis) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP – 2012.

This thesis describes the experimental demonstration of devices based on photonic crystal fibers (PCFs). PCFs are optical fibers whose core is surrounded by a regular matrix of holes, which runs longitudinally across its length. This singular configuration allows the insertion of liquids and nanostructured material into the fiber. Nanostructured materials embedded inside the fiber efficiently interact with the guided light, opening up possibilities of novel applications regarding the fields of non-linear optics, as well as optical sensing.

On the other hand, liquid-core PCFs suffer from some disadvantages concerning practical device applications, on account of the high evaporation of the inserted liquids. In order to address this issue, we developed a novel technique to selectively seal the external faces of a liquid-core PCF, by using a polymer plug. These polymer plugs avoid evaporation while causing a minimum impact on the light guiding characteristics of the PCF. This novel sealing technique was employed in a supercontinuum generation experiment, by using a PCF whose core was water-filled. A temporal stability of at least one-hour on the resulting spectrum was achieved.

Combining the above techniques, we also developed a temperature sensor based on the core-filling of a PCF by a colloidal ensemble of CdSe/ZnS semiconductor nanoparticles dispersed in mineral oil. Those colloidal quantum-dots display a luminescence spectrum which is strongly dependent on temperature and the experimental results indicated that the greater interaction between the guided light and the colloidal sample, provided by the fiber geometry, allowed a sensitivity which is approximately 5.5 times than possible with a conventional Bragg grating, while keeping a satisfactory signal-to-noise ratio.

Key words: photonic crystal fiber, microstructured fiber, optical sensing, luminescence, non-linear optics, supercontinuum generation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem de microscopia eletrônica da primeira fibra de cristal fotônico.....	1
Figura 2 – Estruturas em três dimensões de cristais fotônicos de látex constituídos de nanoesferas homogeneamente distribuídas com diâmetros de (a) 281 nm, (b) 294 nm, (c) 619 nm e (d) 687 nm.	7
Figura 3 – (a) Rato marinho, (b) espinhos do rato, (c) imagem de microscópio eletrônico da sessão transversal dos espinhos onde se observa uma estrutura periódica.....	8
Figura 4 – Estrutura hexagonal da seção transversal de uma fibra de cristal fotônico típica mostrando o <i>pitch</i> (Λ) e o diâmetro dos capilares (d).	8
Figura 5 – (a) Fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com alta fração de ar na casca, (b) fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com baixa fração de ar na casca	9
Figura 6 - Índice efetivo de casca em função do comprimento de onda para vários valores da relação entre o <i>pitch</i> (Λ) e o diâmetro dos capilares (d).....	11
Figura 7 – Espectro do primeiro supercontínuo gerado em uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido.....	12
Figura 8 – (a) Primeira fibra de cristal fotônico de núcleo oco, (b) fibra de cristal fotônico de núcleo oco fabricada pela NKT Photonics, (c) fibra de cristal fotônico fabricada na <i>University of Bath</i>	14
Figura 9 – Representação através da óptica geométrica da visão lateral de uma fibra de cristal fotônico de núcleo oco onde a luz se propaga através do efeito de banda proibida	15
Figura 10 – (a) Fibra de cristal fotônico totalmente sólida, (b) fibra de cristal fotônico híbrida	16

Figura 11 – Imagens de microscopia óptica da lateral de uma fibra de cristal fotônico (HC-1550-02 da NKT Photonics) Imagens de microscopia óptica da lateral de uma fibra de cristal fotônico (HC-1550-02 da NKT Photonics) antes (a) e após (b) ser aplicado um arco-voltáico que colapsa os buracos da casca fechando-os. A ponta da fibra encontra-se próxima à extremidade direita das figuras.....	17
Figura 12 – Formação de uma gota na ponta de uma PCF com núcleo preenchido.	18
Figura 13 – Imagem de microscopia óptica da seção transversal da primeira PCF utilizada para geração de espectro supercontínuo.	21
Figura 14 – (a) Pulso óptico com alta intensidade de pico antes (a) e após (b) se propagar por um meio material não linear do tipo Kerr.	23
Figura 15 – Simulação numérica da geração de supercontínuo em fibra de cristal fotônico de núcleo sólido.....	26
Figura 16 – Simulação numérica da geração de supercontínuo utilizando uma PCF com núcleo de disulfeto de carbono (CS_2).	27
Figura 17 – Ajuste (azul) e pontos obtidos experimentalmente (pontos) da dispersão cromática da água em função do comprimento de onda em micrometros.	28
Figura 18 – Espectro do coeficiente de atenuação da água.	29
Figura 19 – Montagem experimental da geração de supercontínuo em fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada.	29
Figura 20 – Espectro supercontínuo gerado em água destilada em (a) fibra de cristal fotônico com núcleo preenchido e (b) cubeta de vidro.....	30
Figura 21 – Comparação entre o alargamento espectral obtido para $\lambda=800\text{nm}$ (a) e $\lambda=976\text{nm}$ (b) com uma potência média de $\sim 60\text{ }\mu\text{W}$	31
Figura 22 – Experimento para geração de espectro supercontínuo em PCF com núcleo de água utilizando reservatórios com água.	34
Figura 23 – Experimento para óptica não-linear em fibra microestruturada preenchida por etanol utilizando reservatórios.....	35

Figura 24 – (a) Imagem microscópica da ponta da micropipeta e (b) foto da máquina da <i>Sutter Instrument</i> utilizada para a fabricação da micropipeta.....	36
Figura 25 – Esquema da montagem do experimento para vedação do núcleo de uma fibra de cristal fotônico preenchida por líquido.....	37
Figura 26 – (a) Posicionamento inicial da micropipeta com pré-polímero e fibra de cristal fotônico com núcleo líquido; (b) micropipeta em contato com o núcleo da fibra de cristal fotônico; (c) fibra de cristal fotônico com núcleo líquido vedado após aplicação de luz UV..	38
Figura 27 – Esquema de uma fibra de cristal fotônico com núcleo preenchido por líquido e vedado por polímero.....	38
Figura 28 – Imagem microscópica da seção transversal de uma fibra de cristal fotônico (HC-1550-02) com núcleo coloidal vedado por polímero.....	39
Figura 29 – Imagem da saída da fibra vedada por polímero apresentando modos de baixa (a) e alta (b) ordens e esquemas representando a superfície do polímero para cada caso.	40
Figura 30 – FFT (<i>Fast Fourier Transformed</i>) das imagens de campo próximo da saída de PCF's de núcleo líquido e vedadas.....	41
Figura 31 – Espectro de emissão do O.P.A sintonizado em $\lambda=982$ nm.	44
Figura 32 – Espectro obtido com uma fibra de cristal fotônico com núcleo vedado por polímero e preenchido com água sendo bombeada em $\lambda=982$ nm.	45
Figura 33 – Espectros alargados medidos ao longo do tempo.	46
Figura 34 – Variação da largura espectral em função do tempo.	47
Figura 35 – Comparação entre os alargamentos espectrais obtidos com a fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada com núcleo vedado (vermelho) e sem vedação (preto).	48
Figura 36 – Imagem da saída da fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada sem vedação.....	48
Figura 37 – Esquema dos múltiplos preenchimentos por polímero necessários para o processo de preenchimento seletivo do núcleo de uma fibra de cristal fotônico.	50

Figura 38 – Técnica para o preenchimento seletivo do núcleo de uma fibra microestruturada.	51
Figura 39 – Esquema do processo de selamento e preenchimento seletivo de um dos capilares de uma PCF.	52
Figura 40 – Etapas do processo de vedação e preenchimento seletivo de uma fibra de cristal fotônico.....	52
Figura 41 – Imagem de microscopia eletrônica da seção transversal da fibra de cristal fotônico NL-5.0-1065 da NKT Photonics	53
Figura 42 – Esquema representando a seção longitudinal de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com um capilar adjacente ao núcleo vedado por uma gota de polímero (a), com uma fita isolante tapando a região onde o capilar foi vedado (b) e com polímero sendo pressionado nos demais capilares da fibra, ao mesmo tempo em que luz ultravioleta cura o polímero que passa da região protegida pela fita	54
Figura 43 – Esquema representando a seção longitudinal de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com seus capilares preenchidos por polímero (a), com apenas 1 capilar preenchido por líquido e os demais por polímero (b) e com a indicação de onde deve ser clivada (c)	57
Figura 44 – Ilustração de uma PCF de núcleo sólido com um capilar adjacente ao núcleo preenchido por um líquido	57
Figura 45 – Evolução da distribuição transversal de intensidade ao longo do eixo z de um guia de onda para (a) o modo fundamental, (b) o segundo modo de propagação e (c) a superposição do modo fundamental com o segundo modo	58
Figura 46 – Espectro da luz de banda larga (ASE)	59
Figura 47 – Montagem experimental para caracterização da fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com 1 capilar preenchido por óleo mineral	60

Figura 48 – Espectro de transmissão da fibra de cristal fotônico com 1 capilar preenchido por óleo mineral	60
Figura 49 – Imagem capturada por uma CCD da saída da PCF preenchida por óleo mineral .	62
Figura 50 – Espectro de transmissão da saída da PCF preenchida pelo colóide de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) em óleo mineral	63
Figura 51 – Esquema da montagem experimental do dispositivo para chaveamento óptico...	64
Figura 52 – Sinais recebidos no fotodetector e medidos no osciloscópio.....	65
Figura 53 – (a) Volume coloidal contendo pontos quânticos esféricos (b) distribuição atômica de um ponto quântico coloidal esférico de CdSe (c) ponto quântico coloidal esférico com estrutura de núcleo-casca de CdSe/ZnS.	68
Figura 54 – Relação do Raio de <i>Bohr</i> de éxciton com a dimensão do cristal em amostra volumétrica (a) e em nanocristal semicondutor (b) e seu efeito sobre o espaçamento entre níveis de energia e sobre a energia de banda proibida.	71
Figura 55 – Espectro de absorção de várias amostras de colóides de nanocristais de CdSe com diferentes diâmetros, caracterizados pela Evident Technologies	72
Figura 56 – Processo da geração da fotoluminescência.	73
Figura 57 – Frascos contendo pontos quânticos coloidais com emissão na região visível do espectro óptico.....	74
Figura 58 – Comprimento de onda de emissão em função do diâmetro do nanocristal semicondutor.	74
Figura 59 – (a) Imagem da seção transversal da primeira fibra microestruturada preenchida com pontos quânticos coloidais de CdSe/ZnS e (b) espectro da fotoluminescência.....	75
Figura 60 – Esquemas representando fibras de núcleo oco com nanofilmes depositados externamente (a) [9] e internamente (b) e emendadas com fibras multimodo.	76

Figura 61 – Imagem da emenda entre uma fibra multimodo e uma fibra de cristal fotônico com as paredes internas dos capilares da casca revestidas por um nanofilme de nanocristais semicondutores de CdSe.....	77
Figura 62 – (a) Imagem da seção transversal da preforma da fibra de PMMA com diâmetro externo de 11 mm, (b) fibra de PMMA com núcleo preenchido por uma mistura de polímero e Rhodamina e (c) fibra de PMMA com núcleo preenchido por uma mistura de polímero e nanocristais semicondutores.	78
Figura 63 – Imagem de microscopia eletrônica de um capilar de sílica com diâmetro interno de 13 μm preenchido por polímero	78
Figura 64 – Esquema representando a montagem do experimento para investigação de características espectrais de pontos quânticos de CdSe/ZnS em função da concentração do colóide.	79
Figura 65 – Seção transversal da fibra de cristal fotônico de núcleo oco modelo HC-19-1550-01 da NKT Photonics.	80
Figura 66 – Montagem utilizada na caracterização da concentração dos pontos quânticos coloidais de CdSe/ZnS inseridos no núcleo de uma fibra de cristal fotônico	82
Figura 67 – Espectro da fotoluminescência obtida em fibras de cristal fotônico com núcleo coloidal preenchidas com diferentes concentrações de pontos quânticos dispersos em óleo mineral.	83
Figura 68 – Fotografias de fibras de cristal fotônico com núcleo coloidal sendo bombeadas pelo laser cw azul (direita para esquerda) e fluorescendo. Concentrações de (a) 200 $\mu\text{g/ml}$, (b) 250 $\mu\text{g/ml}$ e (c) 330 $\mu\text{g/ml}$ (direita para esquerda) e fluorescendo.	84
Figura 69 – Distribuição de intensidade de luminescência na saída da fibra de cristal fotônico HC-19-1550 com núcleo coloidal de CdSe/ZnS diluído em óleo mineral.	85
Figura 70 – Esquema da montagem experimental do sensor de temperatura.	85

Figura 71 – Foto do aparato utilizado na montagem e medidas do sensor de temperatura.....	87
Figura 72 – Espectro da fotoluminescência em função da temperatura aplicada em uma fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de CdSe/ZnS diluído em óleo mineral.	88
Figura 73 – Espectro da fotoluminescência em função da temperatura aplicada em uma amostra volumétrica (fora da fibra) do colóide contendo pontos quânticos de CdSe/ZnS dispersos em óleo mineral.	89
Figura 74 – Comprimento de onda do pico da fotoluminescência em função da temperatura	90
Figura 75 – Diferença entre as potências de emissão normalizadas em 638 nm e 614 nm em função da temperatura aplicada	91
Figura 76 – Espectro da fotoluminescência em função da temperatura aplicada em uma fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de CdSe/ZnS diluído em óleo mineral vedado.....	93
Figura 77 – Imagem da luz na saída da fibra de cristal fotônico HC-19-1550 com núcleo coloidal de CdSe/ZnS diluído em óleo mineral e vedado	93
Figura 78 – Comprimento de onda do pico da fotoluminescência em função da temperatura.	94
Figura 79 – Diferença entre as potências de emissão normalizadas em 624 nm e 604 nm em função da temperatura aplicada.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros básicos do semicondutor CdSe na forma volumétrica.	80
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

PCF	Photonic crystal fiber
L	Comprimento
λ	Comprimento de onda
μm	micrometros
nm	nanometros
d	Diâmetro dos capilares
Λ	Espaçamento entre o centro dos capilares (pitch)
f	Fração de ar
c	Velocidade da luz no vácuo
v	Velocidade da luz no meio
n	Índice de refração
n_{ef}	Índice efetivo
D	Dispersão cromática
α	Atenuação
β	Constante de propagação
γ	Coeficiente não-linear

SUMÁRIO

Capa.....	I
Folha de rosto.....	III
Ficha catalográfica.....	IV
Folha de julgamento.....	V
Agradecimentos.....	VII
Epígrafe.....	VIII
Resumo.....	IX
Abstract.....	X
Lista de figuras..	XI
Lista de tabelas...	XVIII
Lista de símbolos e acrônimos.....	XIX
Sumário.....	XX
1 Introdução.....	1
1.1 Propostas do trabalho	4
1.2 Descrição dos capítulos	5
2 Fibras de cristal fotônico: características e aplicações	7
2.1 Fibras de cristal fotônico de núcleo sólido	9
2.2 Fibras de cristal fotônico de núcleo oco	14
2.3 Geração de supercontínuo: um breve histórico e principais efeitos lineares e não-lineares	19
2.4 Geração de supercontínuo em fibras de cristal fotônico com núcleo líquido.....	26
3 Técnicas para o preenchimento seletivo e vedação de capilares de fibras de cristal fotônico e suas aplicações.....	33
3.1 Descrição e caracterização da técnica para vedação do núcleo de fibras de cristal fotônico com núcleo líquido.....	35
3.2 Geração de supercontínuo em fibras de cristal fotônico com núcleo vedado e preenchido por água.....	43
3.3 Técnicas para o preenchimento seletivo de capilares de fibras de cristal fotônico.....	49
3.4 Aplicação da técnica para o preenchimento seletivo de capilares de fibras de cristal fotônico.....	58

4 Fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de pontos quânticos semicondutores para aplicação como um sensor de temperatura.....	67
4.1 Pontos quânticos coloidais.....	67
4.2 Dependência da energia da banda proibida com a temperatura.....	69
4.3 Absorção em nanocristais semicondutores.....	70
4.4 Fotoluminescência.....	72
4.5 Fibras ópticas microestruturadas preenchidas por nanocristais semicondutores.....	75
4.6 Caracterização do colóide de pontos quânticos e medidas de fotoluminescência deste no núcleo de uma fibra de cristal fotônico	80
4.7 Fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de pontos quânticos semicondutores para aplicação como um sensor de temperatura	85
Conclusões.....	96
Referências bibliográficas	98
Apêndice A.....	112

Capítulo 1

Introdução

Com a invenção das fibras ópticas de cristal fotônico em 1995 pelo físico *Philip St. J. Russell* [1], perspectivas de novas aplicações para fibras foram abertas em áreas de relevante importância como metrologia de precisão, espectroscopia, óptica não-linear, telecomunicações, além do sensoriamento de parâmetros físicos, químicos e biológicos. Muitas dessas aplicações são possíveis devido à distinta estrutura destas fibras que, diferentemente das fibras convencionais, apresentam uma geometria constituída por uma matriz regular de micro-capilares que percorrem longitudinalmente todo o seu comprimento. Esses micro-capilares distribuídos regularmente possuem uma periodicidade tal que permite um controle interferométrico da luz propagante [2-4]. Na figura 1 pode ser observada a primeira fibra de cristal fotônico fabricada na *University of Southampton*, Inglaterra [5].

Figura 1 – Imagem de microscopia eletrônica da primeira fibra de cristal fotônico [5].

Dentre várias possibilidades, as fibras de cristal fotônico permitem a realização de pós-processamento, que consiste em alterar os parâmetros de sua estrutura após a fabricação.

Alguns desses parâmetros podem ser facilmente manipulados por meio do preenchimento seletivo dos capilares por materiais diversos como líquidos, gases ou colóides que interagem eficientemente com a luz guiada, alterando as propriedades do guia de onda, incluindo características modais tais como área efetiva, coeficiente não-linear e dispersão [6-8].

Um nicho de aplicação das fibras de cristal fotônico, apenas recentemente explorado, se refere ao preenchimento de seus capilares por materiais nanoestruturados como nanocristais semicondutores [9-11], nanopartículas metálicas [12-14] ou dielétricas [15]. Tal preenchimento permite a realização de experimentos na área de nanofotônica (campo da ciência que deriva da junção de duas áreas de pesquisa, a nanotecnologia e a fotônica, definida pela interação entre a luz e a matéria em escala nanométrica (1×10^{-9} m)) [16].

Dentre os vários tipos de nanopartículas, os nanocristais semicondutores, também conhecidos como pontos quânticos coloidais, destacam-se por oferecerem versáteis possibilidades de aplicação no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos [17-20], além de sensores de parâmetros físicos, entre os quais se destacam os de temperatura [10, 11, 21, 22], biológicos [23-25] e químicos [26, 27].

Entre suas principais características, os pontos quânticos coloidais apresentam dimensões nanométricas (1 nm a 12 nm), consistem de cristais semicondutores inorgânicos quimicamente sintetizados, e geralmente possuem banda proibida direta [28]. Tais nanocristais possuem um número variável de elétrons ocupando estados quânticos discretos, apresentando uma largura de banda de emissão relativamente estreita (FWHM ~15 nm a 40 nm) [29-31]).

Uma das propriedades intrínsecas que permitem a utilização dos pontos quânticos coloidais como sensores de temperatura é a dependência da sua fotoluminescência com a temperatura [32, 33]. A partir dessa característica, trabalhos anteriores, focados na criação de nanofilmes com nanocristais semicondutores nas paredes externas [9] ou internas [10, 11] de capilares e fibras microestruturadas foram reportados. Entretanto, esse arranjo possui algumas características que limitam a geração e captação da fotoluminescência. Por exemplo, a luz proveniente do bombeamento interage com os nanocristais semicondutores somente através de campo evanescente, diminuindo assim a superposição luz-material, a qual é imprescindível para a geração da fotoluminescência. Outro problema nestes trabalhos citados é que a luz gerada através da luminescência não é guiada, o que limita o comprimento utilizável de fibra, sendo necessário fazer emendas na saída destas com fibras multimodo para coletar o feixe óptico gerado.

Com igual importância em nanofotônica, as nanopartículas metálicas (prata, ouro, cobre, ferro, entre outras) são bastante utilizadas em aplicações que vão desde medicina [34-36], biologia [37, 38] e espectroscopia [39, 40], até dispositivos ópticos e óptica não-linear [41-48], além de sensoriamento [15, 49]. Muitas dessas aplicações derivam de características intrínsecas dessas nanoestruturas, decorrentes de efeitos eletromagnéticos superficiais (ressonância de plásmon de superfície), resultado da interação luz-material em escala nanométrica [50]. O efeito plasmônico de superfície pode ser descrito como uma excitação coletiva e localizada dos elétrons na banda de condução que, acoplada ao campo eletromagnético incidente, aumenta efetivamente a intensidade do campo local [51]. Esse efeito pode ser explorado de várias formas, entre elas, em experimentos que visam à geração de efeitos ópticos não-lineares. Isso ocorre como resultado da grande absorção/espalhamento da luz em dimensões nanométricas, relacionado com o diâmetro da partícula, que produz um aumento instantâneo do campo eletromagnético local.

Explorando o efeito plasmônico, alguns trabalhos baseados no preenchimento de fibras ópticas microestruturadas podem ser destacados como, por exemplo, o revestimento interno através de deposição química dos capilares de uma fibra microestruturada por um nanofilme contendo nanopartículas de prata [12], ou ainda o preenchimento seletivo e fixação de nanopartículas de prata ou ouro nas paredes internas dos capilares de dois tipos de fibras microestruturadas [13]. Em outro trabalho, o efeito plasmônico é produzido em uma fibra microestruturada tipo “Y”, por meio da deposição de um filme fino de ouro com espessura nanométrica (40 nm) em suas paredes internas [52]. Embora nesses trabalhos a interação entre a luz e o material tenha ocorrido por campo evanescente, em alguns casos específicos deseja-se a obtenção de uma maior interação (superposição) entre a luz e o material depositado na fibra, e, conseqüentemente, o aumento da geração de alguns fenômenos físicos. Uma maneira de aumentar consideravelmente a interação luz-material é a inserção das nanopartículas em suspensão em um líquido diretamente no núcleo de uma fibra de cristal fotônico de núcleo oco, fazendo com que a luz seja guiada pelo núcleo coloidal da fibra através da diferença entre os índices de refração de núcleo e de casca.

Porém, em se tratando especificamente do preenchimento seletivo de líquidos nos capilares de fibras de cristal fotônico há muitos desafios a serem superados como, por exemplo, a evaporação. Nesse contexto menciona-se um trabalho do autor dessa tese, em que foi realizada a geração de espectro supercontínuo em uma fibra de cristal fotônico de núcleo oco fabricada na *University of Bath*, Inglaterra, com aproximadamente 5 cm de comprimento, com o núcleo preenchido por água destilada. O resultado foi a obtenção de um alargamento

espectral de aproximadamente 500 nanômetros medidos a -20dB do pico do espectro [53]. No entanto, os experimentos realizados nesse trabalho demonstraram uma rápida evaporação da água no núcleo da fibra, impedindo o guiamento da luz, inviabilizando medidas para tempos maiores do que aproximadamente 10 minutos, tornando o dispositivo limitado quanto a aplicações práticas.

De fato, em outro trabalho, realizado por *J. S. K. Ong et. al.* [54], foi demonstrado que o aumento da perda na transmissão da luz, também em uma fibra de cristal fotônico (NKT Photonics HC-1550-02) com ~5 cm de comprimento e com núcleo de água deionizada, foi de ~3dB em apenas algumas dezenas de minutos. Assim, fica evidente a necessidade de desenvolver um dispositivo robusto, a fim de se evitar a evaporação de líquidos inseridos nos capilares das fibras.

1.1 Propostas do trabalho

Visando explorar as oportunidades em aberto no que se refere ao preenchimento seletivo de PCFs por líquidos e colóides, assim como o desenvolvimento de técnicas que tornem dispositivos utilizando fibras de cristal fotônico preenchidas mais práticos e robustos, esse trabalho tem como um de seus focos a proposição de métodos para sanar problemas que limitam a utilização de fibras preenchidas em sensoriamento e na geração de efeitos não-lineares.

Na primeira vertente, foca-se na continuidade do trabalho realizado pelo autor desta tese em sua dissertação de mestrado, onde foi obtido um espectro de luz supercontínua em uma fibra de cristal fotônico de núcleo líquido (água destilada) [53]. Como citado, a evaporação do líquido no interior da fibra é um fator limitante no desenvolvimento prático desse experimento, de maneira que para superar essa limitação foi desenvolvida uma nova técnica para solucionar tal problema. Essa técnica de vedação consiste na utilização de uma micropipeta para depositar um adesivo óptico (*Norland Optical Adhesive* - 61) diretamente nas extremidades do núcleo preenchido de uma fibra de cristal fotônico, criando-se assim uma parede entre o ambiente externo e o líquido. A partir da implantação dessa técnica de vedação, é descrito um experimento para verificação da estabilidade do espectro de luz supercontínua ao longo do tempo.

Também utilizando uma micropipeta é empregada uma técnica, previamente desenvolvida [55], para o preenchimento seletivo de um único capilar adjacente ao núcleo

sólido de uma fibra de cristal fotônico por um líquido. Nesta tese, é apresentado um método desenvolvido para se obter controle do comprimento preenchido. A aplicação almejada para esta configuração de fibra preenchida é a proposição de chaves ópticas baseadas em modulação de fase cruzada em um líquido não-linear, ocorrida entre um feixe de sinal e um feixe de controle. Um experimento bastante preliminar foi realizado, utilizando-se um colóide de nanopartículas dielétricas de óxido de ferro (Fe_2O_3) [56] em um capilar adjacente ao núcleo sólido de uma fibra de cristal fotônico (NKT NL-5.0-1065).

Em outra vertente do trabalho é demonstrada uma versão alternativa para sensores de temperatura baseados em fibras preenchidas com pontos quânticos coloidais. Nesse experimento obtém-se aumento da fotoluminescência a partir de uma maior interação luz-material (nanocristais semicondutores), inserindo-se um colóide de pontos quânticos de CdSe/ZnS (núcleo de seleneto de cádmio e casca de sulfeto de zinco) dispersos em óleo mineral diretamente no núcleo de uma fibra de cristal fotônico (NKT HC-19-1550-01). O objetivo é desenvolver um dispositivo para sensoriamento de temperatura baseando-se nas propriedades intrínsecas dos nanocristais semicondutores, como a dependência de sua fotoluminescência com a temperatura [57]. Diferentemente dos trabalhos anteriores, tanto a luz do bombeamento quanto a luz gerada pela fotoluminescência são guiadas pelo núcleo da fibra por reflexão interna total, permitindo a detecção de potências relativamente altas, se comparadas às obtidas em esquemas onde a excitação dos nanocristais ocorre por campo evanescente.

1.2 Descrição dos capítulos

O presente texto está subdividido como segue: no capítulo 2 é apresentada uma revisão básica sobre os principais conceitos e características das fibras ópticas de cristal fotônico assim como as motivações para a utilização destas fibras preenchidas por líquidos e colóides. Neste capítulo também é feita uma breve revisão de alguns efeitos ópticos lineares e não-lineares envolvidos no processo de geração de luz supercontínua, além da apresentação de alguns resultados obtidos anteriormente pelo autor desta tese em uma fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada.

No capítulo 3 é apresentada uma nova técnica para vedação de ambas as faces do núcleo de fibras de cristal fotônico preenchidas por líquidos ou colóides, evitando-se assim que ocorra a evaporação. Baseando-se na utilização da técnica de vedação também foi obtido um dispositivo prático e robusto para geração de luz supercontínua em fibras de cristal fotônico

com núcleo líquido. Neste capítulo também é demonstrado o aprimoramento de uma técnica para o preenchimento seletivo de capilares de fibras de cristal fotônico por líquidos ou colóides com um controle do capilar e do comprimento a ser preenchido. É apresentado, também, um experimento preliminar que aplica esta técnica em chaveamento óptico, utilizando colóides de nanopartículas de óxido de ferro dispersas em óleo mineral.

No capítulo 4 são apresentados os pontos quânticos coloidais, com suas principais características e algumas aplicações em áreas de pesquisa básica, assim como no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Nesse capítulo também é apresentado o desenvolvimento de um sensor de temperatura utilizando uma fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de CdSe/ZnS.

No último capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho bem como são delineados os trabalhos futuros.

Capítulo 2

Fibras de cristal fotônico: características e aplicações

As fibras de cristal fotônico foram inspiradas e idealizadas a partir das estruturas de cristal fotônico propostas em 1987 pelo físico *Eli Yablonovitch* [58, 59]. Os cristais fotônicos são constituídos por matrizes regulares de materiais com variações periódicas em seu índice de refração [60, 61]. Nessas estruturas a periodicidade é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda óptico, o que permite um controle interferométrico da propagação da luz. Na figura 2 é possível se observar quatro estruturas em três dimensões de cristais fotônicos de látex [62].

Figura 2 – Estruturas em três dimensões de cristais fotônicos de látex constituídos de nanoesferas homogeneamente distribuídas com diâmetros de (a) 281 nm, (b) 294 nm, (c) 619 nm e (d) 687 nm [62].

Estruturas periódicas com períodos próximos ao comprimento de onda da luz visível não são exclusividade da invenção humana. Na natureza algumas dessas estruturas também podem ser encontradas em alguns insetos como borboletas ou mesmo em animais como, por exemplo, o rato marinho, que pode ser visto na figura 3 [63].

Figura 3 – (a) Rato marinho, (b) espinhos do rato, (c) imagem de microscópio eletrônico da seção transversal dos espinhos onde se observa uma estrutura periódica [63].

Em se tratando dos parâmetros geométricos das fibras de cristal fotônico, as mesmas apresentam, na maioria das vezes, um arranjo hexagonal de capilares distribuídos em sua casca microestruturada, como observado na figura 4, com dois parâmetros geométricos principais: o diâmetro dos capilares (d) e espaçamento entre eles, conhecido como *pitch* (Λ). Como veremos, uma série de propriedades ópticas da fibra dependem da razão entre estes parâmetros: d/Λ [64].

Figura 4 – Estrutura hexagonal da seção transversal de uma fibra de cristal fotônico típica mostrando o *pitch* (Λ) e o diâmetro dos capilares (d) [6].

A partir da relação entre o diâmetro dos capilares e o *pitch* é possível obter a definição de fração de preenchimento por ar (*air filling fraction*) da seção reta da estrutura de casca de uma fibra de cristal fotônico, dada, para uma estrutura hexagonal, por [64]

$$f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{d^2}{\Lambda^2} \quad (1)$$

De forma geral, e do ponto de vista geométrico e de guiamento da luz, as fibras ópticas de cristal fotônico podem ser classificadas em duas categorias básicas, que são as fibras de cristal fotônico de núcleo oco (do inglês *Hollow-Core Photonic Crystal Fibers*), conhecidas também como fibras de cristal fotônico de banda proibida (do inglês *Photonic Bandgap Fibers*) e as fibras de cristal fotônico de núcleo sólido (do inglês *Solid-Core Photonic Crystal Fibers*) conhecidas também como fibras de cristal fotônico de guiamento por índice (do inglês *Index-Guiding Photonic crystal fibers*). Algumas de suas propriedades e características específicas são discutidas nas seções 2.1 e 2.2.

2.1 Fibra de cristal fotônico de núcleo sólido

A fibra de cristal fotônico de núcleo sólido é composta geralmente por um núcleo de sílica envolto por uma matriz de capilares periodicamente distribuídos em sua seção transversal, percorrendo longitudinalmente todo o seu comprimento [7]. Na figura 5 é possível se observar dois modelos diferentes de fibras de cristal fotônico de núcleo sólido.

Figura 5 – (a) Fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com alta fração de ar na casca [65], (b) fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com baixa fração de ar na casca [66].

Assim como nas fibras ópticas convencionais, a propagação da luz nesse tipo de fibra ocorre por reflexão interna total, onde o confinamento da luz ao núcleo da fibra ocorre devido à diferença entre os índices de núcleo e casca.

Uma característica importante que deve ser levada em consideração, e que diferencia uma fibra de cristal fotônico das fibras convencionais, é o contraste entre os índices de refração de núcleo e casca. Para fibras de cristal fotônico o contraste entre índices de refração pode ser, em alguns casos, aproximadamente duas ordens de magnitude maior em comparação ao normalmente encontrado em outras fibras ópticas tradicionais [67]. Isso ocorre porque a casca apresenta um índice de refração efetivo (n_{ef}) correspondente a um valor intermediário entre os índices de refração do ar e da sílica. Assim, para altos valores de f (*air filling fraction*), e para comprimentos de onda longos, o n_{ef} tende ao índice do ar (~ 1). Além disso, o índice de refração da casca não é constante, dependendo significativamente do comprimento de onda da luz propagante.

O índice de refração efetivo da casca (n_{ef}) pode ser matematicamente definido por [68]

$$n_{ef} = \frac{\beta_{fsm}}{k} \quad (2)$$

onde k é o número de onda no vácuo e β_{fsm} ($fsm = \text{fundamental space-filling mode}$) é a constante de propagação do modo de mais baixa ordem propagante pela microestrutura que forma a casca [64].

A figura 6 mostra um cálculo numérico da variação do índice efetivo de casca em função do comprimento de onda da luz propagante (λ), para estruturas com diferentes valores de d/Λ [64]. Essa variação em função de λ ocorre porque em comprimentos de onda maiores a luz tende a uma maior interação com o ar, ou seja, uma fração maior do campo torna-se evanescente (índice de refração menor, portanto índice efetivo menor). Também é possível notar que, na medida em que d/Λ aumenta, o índice efetivo diminui. Isso ocorre devido ao aumento da razão entre as áreas ocupadas pelo ar e pela sílica na casca; quanto maior a quantidade de ar na casca, menor será o índice efetivo [64]. Vale ressaltar aqui que em fibras de núcleo sólido [6] onde as estruturas de casca não são periódicas o guiamento é similar, ou seja, por reflexão interna total, entretanto para esses casos os parâmetros d , Λ e f , conforme definidos acima, não são válidos.

Figura 6 – Índice efetivo de casca em função do comprimento de onda para vários valores da relação entre o *pitch* (Λ) e o diâmetro dos capilares (d) [64].

As fibras de cristal fotônico de núcleo sólido têm sido muito utilizadas para várias finalidades, desde estudos básicos como preenchimento de seus capilares por materiais assim como no desenvolvimento de dispositivos práticos como, por exemplo, amplificadores ópticos baseados em um núcleo dopado por elementos terra-rara (Érbio e Itérbio), amplificando o sinal em pulsos de femtossegundos em 1,55 μm [69]. Também em telecomunicações estas fibras vêm sendo propostas como compensadoras de dispersão em redes ópticas devido ao controle e flexibilidade da dispersão cromática obtida em sua fabricação [70].

O incremento na utilização das fibras de cristal fotônico de núcleo sólido também se deve à sua importância na geração de efeitos ópticos não-lineares, entre os quais se destacam principalmente a auto-modulação de fase (SPM), a modulação de fase cruzada (XPM), o espalhamento Raman estimulado (SRS), a geração de sólitons, a mistura de quatro ondas (FWM), entre outros [64, 71]. Tais efeitos ocorrem mais facilmente em fibras de cristal fotônico, pois estas podem apresentar um diâmetro de núcleo muito pequeno (~ 1 a $3 \mu\text{m}$), além de valores altos para a relação d/Λ , de maneira que uma grande intensidade de luz interagindo com a sílica do núcleo é obtida. Além disso, é possível se obterem fibras com zero de dispersão muito próximo ao comprimento de onda da luz do bombeamento, promovendo eficientemente a geração desses efeitos não-lineares [64], abordados com mais detalhes nas seções 2.3 e 2.4 desta tese.

Um trabalho importante baseado na geração de efeitos não-lineares em uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido descreve seu emprego nos experimentos de metrologia óptica

de precisão desenvolvido pelo físico *Theodor W. Hansch*, ganhador do prêmio Nobel de física em 2005. Nesse trabalho foi possível medir, utilizando um pente de frequências ópticas gerado em uma fibra de cristal fotônico, a frequência, acima de 10^{15} Hertz, de um laser, o que era impossível quando se utilizavam relógios de Césio [72]. A geração do pente de frequências utilizado nesse trabalho foi possível devido à geração de luz supercontínua, que é um fenômeno baseado em um conjunto de efeitos ópticos não-lineares no qual a dispersão cromática também é importante. A geração de luz supercontínua ocorre quando pulsos de banda relativamente estreita interagem não-linearmente com um meio material, sofrendo um forte alargamento espectral não-linear produzindo luz branca e/ou radiação de banda larga [73], conforme pode ser observado na figura 7. Maior detalhamento sobre o fenômeno da geração de supercontínuo também é apresentado nas seções 2.3 e 2.4.

Figura 7– Espectro do primeiro supercontínuo gerado em uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido [74].

Ao serem preenchidos, os capilares da casca da fibra de cristal fotônico de núcleo sólido permitem que ocorra a interação da luz guiada pelo núcleo com o material depositado na casca através do campo evanescente, contanto que o n_{ef} (índice efetivo da casca) permaneça menor que o n_{co} (índice do núcleo).

Um exemplo típico da aplicação dessa interação da luz por campo evanescente é a medida da concentração de gases poluentes em um volume de gás através da absorção decorrida da propagação de uma fonte de luz de banda larga pelo núcleo da fibra [75]. Outro exemplo é a medida da constante de difusão de um gás (acetileno) também inserido na casca microestruturada da fibra [76].

Uma das maiores vantagens das fibras de cristal fotônico, no que diz respeito ao preenchimento por materiais, deriva da possibilidade de trabalhar com volumes muito pequenos de líquidos (nanolitros) inseridos em seus capilares. Além disso, essa possibilidade proporciona um longo comprimento (de centímetros a alguns metros) de interação entre luz e material, muito difícil de ser obtido em amostras volumétricas devido ao volume necessário para uma análise equivalente [77, 78].

Existem vários exemplos de inserção de líquidos, polímeros ou colóides em fibras de cristal fotônico de núcleo sólido como, por exemplo, cristais líquidos inseridos na casca microestruturada, podendo ser utilizados para modulação do índice de refração efetivo do meio. Isso é feito, por exemplo, aplicando-se um campo óptico externo lateralmente à fibra, com uma fonte de luz laser ultravioleta, que modifica a orientação do cristal líquido em seu interior alterando assim seu o índice de refração [79]. Ou ainda, fontes de luz laser obtidas através da inserção de corantes, com bombeamento com luz laser em $\lambda=532$ nm, gerando emissão sintonizável na faixa do vermelho do espectro óptico [80].

Foi também demonstrada a possibilidade de se depositarem nanopartículas esféricas de prata dispersas em etanol, com diâmetros de aproximadamente 7 nm, na casca microestruturada de dois diferentes tipos de fibras microestruturadas (fibra de cristal fotônico de núcleo sólido e fibra microestruturada do tipo “Y”) [13]. Esse experimento foi realizado inserindo, por pressão, um colóide com nanopartículas metálicas dispersas em etanol na casca microestruturada das fibras, onde após a evaporação do etanol, as nanopartículas se fixavam nas paredes internas da mesma. Logo em seguida, era acoplada luz de banda larga (fonte de luz supercontínua) no núcleo da fibra, onde a luz através de campo evanescente interagiu com as partículas metálicas fixas na casca da fibra. O experimento tinha o objetivo de verificar a ressonância de plásmon de superfície.

Outra categoria de fibra de cristal fotônico muito utilizada para inserção de materiais é a fibra de núcleo oco, atrativa devido à versatilidade de preenchimento não só da casca microestruturada como também de seu núcleo, como é descrito na seção 2.2, a seguir.

2.2 Fibras de cristal fotônico de núcleo oco

As fibras de cristal fotônico de núcleo oco foram originalmente desenvolvidas em 1999 [1] também pelo grupo de pesquisa do físico *Philip Russell*, na *University of Bath*, sendo a primeira fibra fabricada constituída de uma casca com uma matriz regular de capilares percorrendo longitudinalmente todo seu comprimento e um núcleo oco constituído por um capilar de diâmetro maior. A presença deste capilar introduz uma região de “defeito”, quebrando a simetria da estrutura da fibra, permitindo a propagação de um número finito de modos pelo núcleo [81].

Na Figura 8 é possível observar três diferentes modelos de fibras de cristal fotônico de núcleo oco, dentre elas a primeira a ser fabricada (Fig. 8a).

Figura 8 – (a) Primeira fibra de cristal fotônico de núcleo oco, (b) fibra de cristal fotônico de núcleo oco fabricada pela NKT Photonics, (c) fibra de cristal fotônico fabricada na *University of Bath* [82, 83, 66].

Diferentemente das fibras de cristal fotônico de núcleo sólido que guiam a luz pelo núcleo por meio de contraste de índice de refração, o guiamento da luz nas fibras de núcleo oco ocorre pela formação, na casca, de uma banda fotônica proibida, gerada através de interferência entre as múltiplas refrações e reflexões parciais da luz na microestrutura [82]. Esse fenômeno pode ser explicado através da comparação com o efeito de banda eletrônica proibida de um cristal semiconductor.

Assim como um material semiconductor apresenta uma região de energia eletrônica proibida entre as bandas de condução e valência, conhecida como banda eletrônica proibida, em um cristal fotônico também existe uma região proibida para certas frequências de fótons que é denominada de banda fotônica proibida. Similarmente à banda eletrônica proibida, nenhum fóton em certas faixas de frequências dispõe de estados (componentes transversais do

vetor de onda) permitidos, de maneira que os fótons nessa faixa determinada não podem se propagar ao longo da estrutura do cristal fotônico [84, 85].

Alternativamente, é possível entender o guiamento da luz por banda fotônica proibida de forma simplificada e qualitativa por meio da análise da óptica de raios. Na Figura 9 pode ser visualizada uma ilustração esquemática de uma seção longitudinal de uma fibra de cristal fotônico de núcleo oco onde ocorre o efeito de guiamento de luz por banda proibida, sendo a cor cinza, a representação da sílica e a cor branca a representação do ar.

Figura 9 – Representação através da óptica geométrica da visão lateral de uma fibra de cristal fotônico de núcleo oco onde a luz se propaga através do efeito de banda proibida [85].

Com uma análise através da óptica de raios temos que, como o núcleo dessa fibra é oco, a casca microestruturada possui um índice efetivo (n_{ef}) maior que 1, a luz lançada no núcleo tenderá a se perder rapidamente para a casca. Porém, devido à periodicidade da estrutura das fibras de cristal fotônico, a luz que é inicialmente acoplada ao núcleo atinge múltiplas interfaces (vidro-ar) na casca microestruturada sofrendo em cada interface reflexão parcial e refração. Dessa maneira, a condição de banda proibida corresponde aos múltiplos raios refletidos de volta ao núcleo sofrerem atrasos tais que a interferência é construtiva, e os raios que se afastam do núcleo sofrerem atrasos tais que a interferência é destrutiva. Para que isto seja possível deve existir uma relação específica entre o comprimento de onda do sinal (λ) e a periodicidade da estrutura [86, 87].

Além das fibras de cristal fotônico de núcleo oco, há também outros tipos de fibras que guiam a luz através de banda fotônica proibida, como as fibras totalmente sólidas (*all-solid*

photonic crystal fibers) desenvolvidas em 2004 [88]. Essas fibras possuem um núcleo constituído de sílica e uma casca com seus capilares preenchidos por bastões sólidos de sílica dopada geralmente por germânio (figura 10a). Em se tratando de aplicações, essas fibras podem ser, por exemplo, utilizadas para o sensoriamento de parâmetros físicos (temperatura) [89].

Também há as fibras de cristal fotônico híbridas (*hybrid photonic crystal fibers*), desenvolvidas em 2006 [90], que guiam simultaneamente a luz por reflexão interna total, através de uma estrutura de capilares na casca microestruturada, e também por banda proibida, através de bastões de índice de refração maior, situados lateralmente ao núcleo de sílica (figura 10b). Essas fibras vêm sendo utilizadas principalmente como mantenedoras de polarização e em óptica não-linear [91-93].

Figura 10 – (a) Fibra de cristal fotônico totalmente sólida [89], (b) fibra de cristal fotônico híbrida [90].

Em se tratando de aplicações, uma possibilidade bastante explorada utilizando as fibras de cristal fotônico de núcleo oco é a inserção de materiais como gases, líquidos, colóides ou polímeros nos capilares das fibras, inclusive em seu núcleo, tornando a luz guiável por meio de reflexão interna total. Note que nesse caso específico o material introduzido no núcleo deve possuir índice de refração maior do que o índice efetivo da casca microestruturada [94].

Algumas técnicas para obter o preenchimento seletivo dos capilares de fibras microestruturadas já foram reportadas na literatura [95-100]. Especificamente no trabalho aqui apresentado sobre a geração do supercontínuo é utilizado o método de Xiao, *et. al.* [95], utilizado na dissertação de mestrado do autor dessa tese, apresentando resultados satisfatórios.

A técnica consiste inicialmente em colapsar localmente os capilares da casca microestruturada na entrada de uma fibra de cristal fotônico, deixando somente o capilar do

núcleo aberto, possibilitando assim a inserção do material desejado. Para isso, a ponta clivada de uma PCF, figura 11a, é submetida a um arco-voltáico de uma máquina para emendas de fibras ópticas. O arco-voltáico aplicado na ponta da fibra deve ter a duração e potência controlados a fim de amolecer somente os capilares da microestrutura de sílica da casca da fibra, fechando-a completamente, deixando o buraco do núcleo aberto e pronto para a inserção do líquido, figura 11b.

Figura 11 – Imagens de microscopia óptica da lateral de uma fibra de cristal fotônico (HC-1550-02 da NKT Photonics) antes (a) e após (b) ser aplicado um arco-voltáico que colapsa os buracos da casca fechando-os. A ponta da fibra encontra-se próxima à extremidade direita das figuras.

Após o fechamento dos capilares da casca, a ponta da fibra é inserida e colada na agulha de uma seringa, utilizando-se um adesivo óptico (NOA-68) curável pela incidência de luz ultravioleta, que veda a passagem de ar ou de líquidos por fora da fibra. Em seguida, o material a ser inserido, que pode ser um líquido ou um colóide, é inserido na seringa. Finalmente, aplicando-se pressão no êmbolo da seringa por alguns segundos ou minutos (dependendo da viscosidade do líquido), o líquido preenche todo o interior do núcleo da fibra, formando uma gota na extremidade oposta da mesma (figura 12), indicando que a fibra pode ser retirada e clivada para utilização no experimento.

Figura 12 – Formação de uma gota na ponta de uma PCF com núcleo preenchido.

A inserção de materiais no núcleo e/ou capilares da casca de fibras de cristal fotônico abre uma enorme perspectiva da utilização destas fibras em diversas aplicações. Alguns exemplos da inserção de líquidos ou gases em fibras de cristal fotônico de núcleo oco cobrem áreas que vão desde a geração de efeitos não-lineares [53, 101-107] até a aplicação em sensoriamento [108, 109]. Por exemplo, a inserção de etanol [101] ou hidrogênio [110] nos capilares de fibras de cristal fotônico foi realizada para o estudo do espalhamento *Raman estimulado*. Outro estudo caracterizou as linhas de absorção dos gases acetileno e hidrogênio inseridos individualmente na fibra de cristal fotônico de núcleo oco [111]. As medições foram feitas acoplando luz de um laser sintonizável através do núcleo da fibra onde a luz transmitida resultante dessa propagação foi medida, caracterizando os picos de absorção do material.

Também podem ser citados trabalhos referentes à inserção de soluções aquosas fluorescentes de Cyanina (Cy5) depositadas por capilaridade na casca microestruturada de uma fibra de cristal fotônico de núcleo oco para detecção de biomoléculas de proteínas como Fluorophore [112] e também a inserção de corante Rodamina 6G para o desenvolvimento de sensores baseados nas medidas de absorção e fluorescência desse corante [113].

A inserção de materiais nessas fibras possibilita também a utilização destas como fontes de luz laser. Por exemplo, um laser aleatório (meio de ganho com realimentação altamente desordenada) foi demonstrado, com base no preenchimento do núcleo de uma fibra de cristal fotônico de núcleo oco por um colóide contendo, como espalhadores, nanopartículas de Rutila (TiO_2) dispersas em um corante (Rodamina 6G) diluído em etileno glicol [114]. Nesse experimento a excitação do meio de ganho no interior da fibra foi feita através do

acoplamento de luz lateralmente à fibra por um laser de bombeamento de Nd:YAG operando em regime de 2º harmônico ($\lambda=532$ nm). Uma das vantagens em se utilizar uma fibra de cristal fotônico nesse experimento foi que, diferentemente de experimentos baseados no desenvolvimento de lasers aleatórios em amostras volumétricas, onde a luz é emitida isotropicamente, a inserção no núcleo da fibra fez com que a luz resultante fosse guiada ao longo de um único eixo através de reflexão interna total. Além disso, a eficiência obtida nesse experimento com fibra foi maior quando comparada com experimentos em amostra volumétrica [115].

Dentre as principais aplicações das fibras de cristal fotônico de núcleo líquido, destaca-se a geração de supercontínuo como de grande interesse atualmente. Na seção 2.3 é apresentada uma breve revisão histórica da geração de supercontínuo em amostras volumétricas e em fibras ópticas assim como um resumo dos principais efeitos ópticos envolvidos nesse processo, oferecendo assim suporte para a apresentação de alguns trabalhos envolvendo a geração de supercontínuo em fibras com núcleo líquido na seção 2.4.

2.3 Geração de supercontínuo: um breve histórico e principais efeitos lineares e não-lineares

A geração de espectro supercontínuo ocorre, geralmente, quando pulsos com alta intensidade de pico incidem em um material, sofrendo um extremo alargamento espectral não-linear, produzindo quase sempre luz branca e/ou radiação infravermelha de banda larga [73]. Esse fenômeno foi descoberto no início da década de 1970 pelos pesquisadores *Alfano* e *Shapiro* [116]. Nesse trabalho, o objetivo desses dois pesquisadores foi estudar a automodulação de fase (SPM) gerada ao incidir pulsos de luz de picossegundos e $\lambda=530$ nm com aproximadamente 5 mJ de energia em cristais e vidros. Obteve-se a geração de supercontínuo quase que por acaso, com um alargamento espectral que cobria toda a região visível, se estendendo entre 400 e 700nm.

Em se tratando dos principais fenômenos envolvidos na geração do espectro supercontínuo, uma área de grande interesse atualmente se refere ao estudo dos efeitos físicos em fibras ópticas e em amostras volumétricas. Alguns trabalhos na literatura contribuíram para a compreensão da dinâmica da geração do supercontínuo em amostras volumétricas [117-119] e em fibras ópticas [120,121], baseando-se em regime de pulsos de femtossegundos. Em amostras volumétricas, é aceito que o alargamento espectral é causado

pela auto-modulação de fase (SPM) resultante de uma onda de choque (variação abrupta e descontínua da radiação no meio de propagação) criada pela focalização espaço-temporal (focalização espacial na seção transversal devido ao termo não-linear do índice de refração, n_2 , e temporal por efeito da auto-modulação de fase atuando com a dispersão, respectivamente) e pelo efeito de *self-steepening* que induz uma assimetria no alargamento espectral gerado pela SPM [120]. A dispersão cromática nesse processo atua aumentando o limiar da auto-focalização [118, 119], mas tem pouco impacto no perfil final do espectro. Em contraste, a geração de supercontínuo em fibras ópticas emprega potências de pico bem menores, de maneira que a auto-focalização no processo é desprezível. Neste caso, a auto-modulação de fase, o espalhamento *Raman* estimulado e a dispersão cromática são os principais mecanismos envolvidos no alargamento espectral [121]. Devido aos comprimentos de interação significativamente maiores (centímetros ou metros, ao invés de milímetros) a dispersão tem um impacto fundamental na importância relativa entre os vários efeitos não-lineares, assim como no perfil espectral resultante.

Em se tratando da geração de espectro supercontínuo em fibras ópticas, o primeiro experimento foi realizado por *Lin* e *Stolen* em 1976 [122]. Nesse experimento foi utilizada uma fibra óptica monomodo padrão com 19,5 metros de comprimento, com diâmetro do núcleo de 7 μm e zero de dispersão em torno de $\sim 1300\text{nm}$. A fonte de luz utilizada foi um laser de corante com pulsos de $\sim 10\text{ns}$ e potência de pico de $\sim 20\text{kW}$, com emissão na região do visível, gerando como resultado um contínuo de 200THz , próximo ao comprimento de onda do bombeamento.

Em 2000, Ranka *et. al.* [74] realizaram o primeiro experimento da geração de supercontínuo com uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido. A seção transversal da fibra pode ser observada na figura 13, e consiste em uma estrutura com núcleo de sílica de 1,7 μm de diâmetro, casca microestruturada com capilares de 1,3 μm de diâmetro e 75 cm de comprimento. O bombeamento da PCF para a geração do alargamento espectral foi feito utilizando um laser de Titânio:Safira em $\lambda=770\text{ nm}$ e potência de pico de 1,6kW com pulsos de 100fs. Nesse trabalho, Ranka *et. al.* conseguiram obter uma largura de banda de 550 THz e um alargamento espectral de $\sim 1100\text{ nm}$, que se estendia de 400 a 1500nm, como observado na figura 7. Esse experimento foi muito importante em comparação aos experimentos anteriores, principalmente devido à utilização de pulsos de baixa energia (0,16 nJ), muito inferior à usada em outros meios de propagação, como as fibras ópticas convencionais, onde pulsos com energias entre alguns μJ e alguns mJ são necessários para obter um efetivo alargamento espectral.

Figura 13 – Imagem de microscopia óptica da seção transversal da primeira PCF utilizada para geração de espectro supercontínuo [74].

Como mencionado anteriormente, diversos são os fenômenos físicos que estão presentes na geração do supercontínuo, fazendo-se então necessária uma pequena revisão dos efeitos lineares e não-lineares envolvidos.

Entre os efeitos lineares, cita-se a atenuação e a dispersão cromática, tendo essa última um papel fundamental no alargamento espectral em fibras ópticas.

A atenuação em fibras ópticas é causada pela interação entre a luz e o meio de propagação, e é expressa por [123]

$$P_T = P_0 e^{(-\alpha L)} \quad (3)$$

onde P_0 é a potência medida na entrada, P_T é a potência medida na saída, L é comprimento do meio de propagação e α é o coeficiente de atenuação do meio.

Já a dispersão cromática, conhecida também como dispersão da velocidade de grupo, tem origem na dependência do índice do modo guiado com a frequência da luz propagante. Isso implica que diferentes comprimentos de onda da luz viajam com diferentes velocidades de grupo pelo guia [124]. Em termos de propagação da luz em um guia de onda, a dispersão da velocidade de grupo pode ser definida como sendo o alargamento temporal observado por unidade de comprimento e pela largura espectral, matematicamente definido por [71]

$$D = \frac{d\beta_1}{d\lambda} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2 = -\frac{\lambda}{c} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (4)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz, c é a velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m/s), n é o índice de refração do meio, β_1 é o atraso de grupo (derivada da constante de propagação com relação à frequência) e β_2 é a segunda derivada da constante de propagação com relação à frequência, correspondendo a uma forma alternativa para se quantificar a dispersão cromática.

A dispersão da velocidade de grupo pode ser classificada, no que diz respeito ao seu sinal, em dispersão normal ($D < 0$ ou $\beta_2 > 0$) e dispersão anômala ($D > 0$ ou $\beta_2 < 0$). Quando $D < 0$, o regime de dispersão é normal e as frequências maiores são mais lentas que as frequências menores. Quando $D > 0$ o regime de dispersão é anômala, no qual as frequências menores são mais lentas.

Tão importante quanto a dispersão, os efeitos ópticos não-lineares são imprescindíveis na geração do espectro supercontínuo. Entre os efeitos não-lineares envolvidos na geração do espectro supercontínuo, a auto-modulação de fase (SPM) desponta como sendo um dos mais importantes quando pulsos de femtossegundos são usados [121].

Na SPM, pulsos de luz, ao interagirem com o meio material, fazem com que o índice de refração passe a ser dependente da intensidade e, conseqüentemente, modulam a fase, criando novas frequências. Assim, a auto-modulação de fase pode ser descrita como o efeito físico que modifica o material por onde a luz se propaga de tal forma que este age sobre ela aumentando sua largura de banda de frequências [73]. Por meio da figura 14 é possível verificar esquematicamente o que ocorre a um pulso óptico, descrito matematicamente por:

$$E(z, t) = A(z, t) e^{i(\beta z - \omega t)} \quad (5)$$

As oscilações eletromagnéticas de um pulso óptico, sem varredura em frequência inicial (figura 14 (a)), possuem uma frequência constante, sendo apenas moduladas pela envoltória (em amarelo na figura). Um pulso com uma intensidade de pico muito alta tende a aumentar momentaneamente o índice de refração do meio material por onde se propaga em um fator proporcional a essa intensidade instantânea. À medida que o índice de refração se altera, por sua vez, a fase também é alterada, o que resulta na geração de novas frequências (oscilações em vermelho na figura 14 (b)). O efeito de alteração do índice de refração do material a partir da intensidade é conhecido como efeito *Kerr* óptico [125].

Assim, como pode ser visualizado na figura 14 (b), na metade anterior do pulso a intensidade e o índice de refração aumentam em função do tempo, de modo que as posições relativas ao pico e vales são cada vez mais retardadas, o que implica em reduzir a frequência

da onda, aumentando o comprimento de onda [73, 125]. O oposto ocorre na parte posterior do pulso.

Além da SPM, a modulação de fase cruzada (*Cross-Phase Modulation* ou XPM) também pode contribuir na geração do espectro supercontínuo em fibras ópticas [126]. A XPM ocorre quando o índice de refração de um meio é modulado por dois ou mais campos ópticos distintos que não induzem trocas de energia entre si. Assim como na SPM onde a fase do campo óptico é modulada pela intensidade, no caso da XPM, essa modulação agora também é dependente do outro campo óptico co-propagante ou contra-propagante [71].

Figura 14 – (a) Pulso óptico com alta intensidade de pico antes (a) e após (b) se propagar por um meio material não linear do tipo *Kerr* [125].

Outros fatores também devem ser levados em consideração na geração do espectro supercontínuo em fibras ópticas, como a relação entre os comprimentos típicos necessários para a observação significativa dos efeitos de dispersão (L_D) e efeitos não-lineares (L_{NL}), que são escritos matematicamente por [71]:

$$L_D = \frac{T_0^2}{|\beta_2|} \quad (6)$$

$$L_{NL} = \frac{1}{\gamma P_0} \quad (7)$$

onde T_0 é a duração do pulso, P_0 é a potência de pico e γ é o coeficiente de não-linearidade, dado por:

$$\gamma = \frac{n_2 \omega}{c A_{ef}} \quad (8)$$

onde ω é a frequência angular, c é a velocidade da luz no meio e A_{ef} é a área efetiva do modo propagado. Assim, em uma fibra de comprimento L , podem ocorrer 4 situações:

$$L \ll L_{NL} \text{ e } L \ll L_D; \quad L \ll L_{NL} \text{ mas } L \sim L_D; \quad L \sim L_{NL} \text{ mas } L \ll L_D; \quad L \sim L_D \sim L_{NL}.$$

Quando o comprimento da fibra é muito menor que L_{NL} e também muito menor que L_D , tanto os efeitos de dispersão quanto os efeitos não-lineares são desprezíveis durante a propagação do pulso óptico. Já quando $L \ll L_{NL}$, mas $L \sim L_D$, a não-linearidade se torna insignificante se comparada à dispersão. Quando $L \sim L_{NL}$, mas $L \ll L_D$, os efeitos da dispersão são insignificantes se comparados aos efeitos não-lineares. Finalmente, se $L \sim L_D \sim L_{NL}$, ambos os efeitos de dispersão e não-linearidade são importantes para propagação [71].

Da combinação entre os efeitos de dispersão e da SPM, outro efeito não-linear que pode contribuir no alargamento espectral são os sólitons. Sólitons são definidos como pulsos que correspondem a soluções estáveis da equação não-linear de *Schrödinger*, e possuem como característica a propagação pelo meio sem alteração em seus perfis temporal e espectral (soliton fundamental) ou sofrendo alterações temporais e espectrais que apresentam uma periodicidade espacial (sólitons de alta ordem) [71].

Outros efeitos não-lineares também atuam de maneira importante na geração do espectro supercontínuo como a mistura de quatro ondas (*Four-Wave Mixing*) ocasionada pela interação entre 2 comprimentos de onda distintos, que causam a criação de outros 2 comprimentos de onda, além do efeito do espalhamento *Raman* estimulado. O espalhamento *Raman* estimulado ocorre em função das interações entre a luz e vibrações moleculares presentes em um meio material, causando uma conversão de parte da luz em certa frequência para frequências menores, ou seja, para comprimentos de onda mais longos [127]. Quanticamente, parte da energia $h\nu$ do fóton incidente no material é absorvida por uma molécula, fazendo-a vibrar, criando assim um fônon de energia $h\nu_{fônon}$. A energia restante dá origem a um fóton espalhado com frequência menor do que a frequência inicial, satisfazendo à equação 9 [127]:

$$h\nu' = h\nu - h\nu_{fônon} \quad (9)$$

A frequência óptica gerada é chamada de frequência *Stokes* e este tipo de espalhamento pode ser estimulado pela presença de um fóton adicional com esta frequência $h\nu$. O espalhamento *Raman* estimulado pode ocorrer em líquidos, gases ou sólidos, desde que submetidos a pulsos laser de altas intensidades. Além disso, se o espectro de um laser pulsado é suficientemente largo, ele pode conter componentes espectrais cuja diferença de frequência é da ordem de $\nu_{\text{fônon}}$. Quando isto ocorre, pode haver uma transferência de energia entre estas componentes, que efetivamente faz com que o espectro do pulso se desloque para frequências menores à medida que este se propaga ao longo de um meio (fibra óptica). Este efeito é conhecido como espalhamento *Raman* intra-pulso e é especificamente eficiente em pulsos solitônicos. Embora o efeito *Raman* estimulado seja bastante eficiente no alargamento espectral que produz a geração do espectro supercontínuo na sílica, apresentando um deslocamento de 440 cm^{-1} , para a água, que é o meio de interação com a luz no experimento aqui apresentado, o deslocamento é bem maior, com cerca de $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ [128], fazendo com que esse efeito apresente uma contribuição menor nos resultados.

Em um trabalho de simulação numérica reportado na literatura [120] é possível entender melhor como os efeitos de dispersão e não lineares combinados atuam na geração do espectro supercontínuo. Os autores desse trabalho realizaram uma simulação computacional utilizando um laser de bombeamento com pulsos com potência de pico de 10 kW e duração de 50fs. Inicialmente, como pode ser observado na figura 15, o bombeamento está sintonizado em 600 nm, fazendo com que o espectro se alargue pouco e somente na região de dispersão normal, devido ao efeito de auto-modulação de fase. À medida que o bombeio se desloca em direção ao zero de dispersão da fibra (780 nm), é possível notar que parte do espectro alargado cruza o comprimento de onda de dispersão nula (linha tracejada) e sofre um alargamento maior na região de dispersão anômala, devido à formação de sólitons. Quando o bombeio está em 780 nm, o perfil espectral do contínuo se altera e torna-se mais largo devido à transição entre os regimes de dispersão normal para anômalo. Com o bombeio na região de dispersão anômala, além de um espectro ainda mais largo, é possível identificar picos espectrais individuais que correspondem a sólitons fundamentais. Estes sólitons são gerados quando o efeito *Raman* intra-pulso e os termos de dispersão de mais alta ordem induzem uma fissão de sólitons de ordem superior e se deslocam para comprimentos de onda maiores [120].

Figura 15 – Simulação numérica da geração de supercontínuo em fibra de cristal fotônico de núcleo sólido [120].

2.4 Geração de supercontínuo em fibras de cristal fotônico com núcleo líquido

Assim como em PCFs de núcleo sólido, também existe a possibilidade da geração de supercontínuo em PCFs com núcleo líquido, conforme mencionado anteriormente. Em um trabalho teórico, *Zhang* e co-autores [102] investigaram por simulação numérica a geração de espectro supercontínuo em uma PCF com núcleo de dissulfeto de carbono (CS_2), obtendo uma largura espectral de 1800 nm (se estendendo de 700 nm a 2500 nm), conforme pode ser visualizado na figura 16. Nesse trabalho, pulsos de 100fs com potência de pico de 10 kW e

uma fibra de 5 cm foram simulados. Um recurso utilizado, a fim de facilitar a geração de efeitos não-lineares nas simulações, foi idealizar uma estrutura de fibra de cristal fotônico com dispersão de guia de onda que, aliada à dispersão do CS₂, fazia com que o zero de dispersão da fibra estivesse próximo ao λ de bombeamento (1550 nm). Outro fator importante foi a escolha do CS₂, que possui um índice de refração de 1,63 [129], possibilitando o guiamento por diferença entre índices, e índice de refração não-linear (n_2) de $2,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ [130], sendo 1 ordens de grandeza maior do que encontrado em fibras de sílica convencionais de telecomunicações ($n_2 \sim 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$) [71]. Essa última característica contribui significativamente na obtenção do alargamento espectral devido ao aumento da geração de efeitos não-lineares. Porém, experimentalmente, a utilização do CS₂ na geração do supercontínuo apresenta uma série de desvantagens como, por exemplo, ser ~30 vezes mais volátil que a água à temperatura ambiente [131] dificultando assim a praticidade da montagem experimental, além de ser um material cancerígeno [132].

Figura 16 – Simulação numérica da geração de supercontínuo utilizando uma PCF com núcleo de dissulfeto de carbono (CS₂) [102].

Portanto, o interesse na geração de efeitos não-lineares em fibras de cristal fotônico preenchidas por líquidos tem sido uma fonte de motivação para novos experimentos nessa área de pesquisa. Baseando-se nisso, o autor desta tese, em sua dissertação de mestrado, demonstrou pela primeira vez experimentalmente, a geração de espectro supercontínuo [53] em uma fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada. A utilização da água destilada inserida no núcleo da fibra de cristal fotônico apresenta algumas vantagens em comparação

com o CS₂ simulado por *Zhang et. al.* [102], pois a água é de fácil manuseio, é encontrada em abundância na natureza e, principalmente, possui zero de dispersão em ~1 μm conforme gráfico da Figura 17 [133]. Tal fato que facilita a utilização de diversos lasers pulsados operando próximos a esse comprimento de onda, sem a necessidade de utilizar uma fibra de cristal fotônico especificamente fabricada, com perfil não convencional, como a utilizada em [102], para o ajuste da dispersão.

Figura 17 – Ajuste (azul) e pontos obtidos experimentalmente (pontos) da dispersão cromática da água em função do comprimento de onda [133].

Outro fator importante em relação à propagação da luz na água é seu espectro de absorção óptica, visualizado na figura 18. O gráfico mostra que em ~480nm a água possui seu valor mais baixo de absorção ($1,86 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Já na região do infravermelho próximo, ocorre um aumento da absorção óptica bastante acentuada, de modo que em 1,0 μm o coeficiente de absorção é de $0,416 \text{ cm}^{-1}$ [129]. Além disso, em ~976 nm a água apresenta um pico de absorção de $0,51 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 18– Espectro do coeficiente de atenuação da água [129].

Levando-se em conta os espectros de dispersão e atenuação da água, os experimentos para a obtenção do espectro supercontínuo com uma fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada foram realizados utilizando-se um oscilador paramétrico sintonizável O.P.A. (*Optical Parametric Amplifier*) da *COHERENT*, modelo OPerA, com pulsos de 60fs, largura espectral de 65 nm e taxa de repetição de 1kHz, sintonizados em $\lambda=800\text{nm}$ e em $\lambda=976\text{nm}$. Enquanto o primeiro comprimento de onda escolhido (800 nm) corresponde ao bombeio tipicamente usado para a geração de supercontínuo em água volumétrica, o segundo (976 nm) foi escolhido principalmente por estar próximo do zero de dispersão da água ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$). A Figura 19 mostra esquematicamente a montagem do experimento. A fibra de cristal fotônico utilizada nas medidas (figura 8 (c)) tinha 5,5 cm de comprimento, $10,7\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro de núcleo, período espacial dos capilares da casca (*pitch*) de $\sim 2,2\text{ }\mu\text{m}$, diâmetro médio dos capilares da casca de $\sim 1,9\text{ }\mu\text{m}$ e fração de ar na casca de $\sim 70\%$.

Figura 19 – Montagem experimental da geração de supercontínuo em fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada [53].

Inicialmente foi realizada uma comparação entre a largura do espectro supercontínuo obtido em uma fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada com a largura espectral obtida em amostra volumétrica de água. Para o mesmo comprimento de onda de bombeamento nas duas medidas ($\lambda=976$ nm), e com a mesma potência média acoplada (~ 100 μ W) e potência de pico de 1,57 MW, o espectro obtido na figura 20 (a) mostra que a largura espectral resultante com a fibra de núcleo de água foi de 503 nm (de 638 nm a 1140 nm), medido a -20dB com relação ao pico espectral, enquanto que na amostra volumétrica, mostrado na figura 20 (b), a largura espectral foi de 79 nm (de 934 nm a 1013 nm), indicando uma eficiência ~ 6 vezes menor que o obtido na fibra. Isso ocorre porque na amostra volumétrica, a geração do supercontínuo está limitada à região de maior focalização da luz (comprimento confocal) dentro da cubeta de 7 cm de comprimento, onde a água ficou depositada, enquanto que na fibra a luz acoplada se mantém colimada por toda a extensão do núcleo de água destilada, o que auxilia na intensificação dos efeitos não-lineares, contribuindo assim para a maior eficiência no alargamento espectral resultante.

Figura 20 – Espectro supercontínuo obtido em água destilada (a) fibra de cristal fotônico com núcleo preenchido e (b) cubeta de vidro [53].

Uma comparação da geração do espectro supercontínuo na fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada para diferentes comprimentos de onda de bombeamento, para

verificar a influência de sua proximidade com o zero de dispersão da água, também foi realizada. Os resultados obtidos podem ser visualizados na figura 21, onde se observa uma maior largura espectral obtida para o bombeamento com $\lambda=976$ nm (Figura 21 b), se comparado ao obtido com $\lambda=800$ nm (Figura 21 a), utilizando a mesma potência média do bombeamento nas duas medidas (60 μ W) e potência de pico de 0,94 MW. Para $\lambda=976$ nm, a largura espectral obtida foi de 463 nm (com o espectro se estendendo de 666 nm a 1129 nm) medidos a -20dB, e para $\lambda=800$ nm a largura espectral obtida foi de 145 nm (de 740 a 885 nm), também medidos a -20dB; ou seja, neste último caso o espectro é $\sim 3\times$ mais estreito que o obtido com $\lambda=976$ nm. Isso mostra como uma dispersão maior em $\lambda=800$ nm de $\beta_2=24,07\text{ps}^2/\text{km}$, comparada com $\beta_2=9,09\text{ps}^2/\text{km}$ em $\lambda=976$ nm, tem papel significativamente mais importante no desempenho final do alargamento espectral do que uma menor atenuação em $\lambda=800$ nm se comparado com $\lambda=976$ nm. O fato de que a dispersão é menor auxilia a geração de efeitos não-lineares como a auto-modulação de fase, sólitons e FWM.

Figura 21 – Comparação entre o alargamento espectral obtido para $\lambda=800$ nm (a) e $\lambda=976$ nm (b) com uma potência média de ~ 60 μ W [53].

Apesar do trabalho da geração de supercontínuo em PCFs com núcleo de água ter apresentado resultados satisfatórios, sendo o primeiro desenvolvido experimentalmente nessas condições, como citado na introdução desta tese, a evaporação de líquidos inseridos no núcleo

da fibra é um fator limitante para aplicações práticas de tais dispositivos. Para equacionar esse problema, no capítulo 3 é apresentado um novo método para a vedação do núcleo líquido de uma fibra de cristal fotônico, a fim de tornar tais dispositivos mais atraentes em aplicações práticas, evitando eficazmente a evaporação dos líquidos inseridos na mesma. Também é apresentado na seção 3.2 os resultados da aplicação dessa técnica no que se refere à estabilidade temporal da geração de supercontínuo utilizando uma PCF com núcleo de água destilada e vedado.

Capítulo 3

Técnicas para o preenchimento seletivo e vedação de capilares de fibras de cristal fotônico e suas aplicações

Neste capítulo da tese são apresentadas técnicas desenvolvidas para o preenchimento seletivo de um capilar adjacente ao núcleo de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido e também uma nova técnica para o selamento de ambas as faces do núcleo de uma fibra de cristal fotônico preenchida por líquidos ou colóides.

Iniciando pela segunda vertente, a abordagem surge da necessidade de evitar a evaporação de líquidos inseridos no núcleo de fibras microestruturadas, pois estes são justamente o meio por onde a luz é conduzida, ou seja, sem a presença dos mesmos não há guiamento por reflexão interna total. Além disso, um volume extremamente pequeno (nanolitros) de um determinado líquido como, por exemplo, tolueno, etanol, CS₂ ou mesmo água, inseridos por vários centímetros ou mesmo alguns metros nos capilares de fibras microestruturadas podem evaporar a uma taxa de 1 µm por segundo [54] como no caso da água, o que pode dificultar o acoplamento da luz em uma fibra com núcleo líquido, se a ponta da fibra estiver alguns microns vazia. Por essa razão, diversas técnicas têm sido desenvolvidas a fim de contornar o problema da evaporação de líquidos inseridos em fibras microestruturadas, inclusive utilizando reservatórios posicionados em uma ou ambas as extremidades da fibra preenchida [101, 105, 106, 134], conforme pode ser visto na figura 22.

Figura 22 – Montagem da geração de espectro supercontínuo em PCF com núcleo de água utilizando reservatórios com água, adaptado de [105].

No experimento descrito em [101], uma PCF de núcleo oco (HC-800-01 da NKT Photonics) com 7 cm de comprimento, foi preenchida com água, por capilaridade, e bombeada por pulsos de 45fs, com o objetivo de gerar um espectro supercontínuo, o que foi obtido com êxito. Porém, pode-se observar na figura 22 que ambas as extremidades da PCF foram colapsadas para impedir que a água do reservatório preenchesse todo o comprimento a casca microestruturada. Essa técnica apresenta algumas desvantagens, entre elas observa-se que essas regiões onde a casca microestruturada foi colapsada, região próxima à extremidade da fibra, podem ocasionar perdas devido ao espalhamento da luz confinada no núcleo, devido à variação entre a diferença de índices de refração e a modificação da estrutura da PCF. Em outro trabalho [134], apresentado na figura 23, além da utilização do reservatório com o líquido (etanol), foi utilizado o artifício de emendas entre a fibra microestruturada e fibras multimodo, em ambas as extremidades. Novamente, as duas extremidades da fibra microestruturada foram danificadas devido ao colapso da casca microestruturada para o ajuste da emenda com a fibra multimodo. Outro artifício utilizado nesse trabalho foi a criação de um furo com diâmetro comparável ao do núcleo (61 μm), utilizando um laser de CO_2 em uma das extremidades da fibra microestruturada para possibilitar o fluxo do líquido no interior da fibra, o que possibilita o preenchimento da fibra após as emendas.

Figura 23 – Experimento para óptica não-linear em fibra microestruturada preenchida por etanol utilizando reservatórios [134].

Em outro trabalho [80] uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido teve seus capilares da casca microestruturada preenchidos por um corante, sendo em seguida mergulhada em um polímero altamente viscoso, isolando ambas as extremidades da fibra. Uma desvantagem dessa técnica é que um grande volume de polímero é usado para vedar os capilares da fibra ao invés de seletivamente vedar apenas os canais preenchidos (caso em que microgotas de polímero seriam suficientes). Além disso, a qualidade do acoplamento da luz na fibra pode ficar comprometida devido a possíveis deformações do polímero ao polimerizar-se.

Como apresentado, tais técnicas geralmente exigem o colapso da estrutura da casca microestruturada da fibra a fim de evitar que haja líquido inserido fora do núcleo da fibra. Esses colapsos geralmente causam perdas ópticas, principalmente devido ao espalhamento da luz guiada ao atravessar tais regiões onde a estrutura da fibra foi danificada e o contraste entre índices foi alterado. Alternativamente, foi desenvolvida uma nova técnica para a vedação de ambas as faces do núcleo de uma fibra de cristal fotônico preenchida por líquido, descrita na seção 3.1.

3.1 Descrição e caracterização da técnica para vedação do núcleo de fibras de cristal fotônico com núcleo líquido

No presente trabalho, foi desenvolvida uma técnica para a vedação de ambas as faces do núcleo de uma fibra de cristal fotônico preenchido por líquido, utilizando um pré-polímero (*Norland Optical Adhesives NOA-61*), com índice de refração de $\sim 1,56$, curável com luz ultravioleta. A técnica é baseada na utilização de uma micropipeta de Borosilicato, visualizada na figura 24 (a), que deposita o pré-polímero diretamente nas extremidades do

núcleo preenchido. A micropipeta é fabricada por um equipamento que geralmente é utilizado para pesquisa em biologia intra-celular (*Sutter Instrument* modelo P97), visualizado na figura 24 (b). Durante a fabricação da micropipeta é possível manter um controle minucioso a fim de garantir diâmetros internos e externos muito pequenos, de acordo com a necessidade do experimento a ser realizado. Para o experimento da vedação aqui demonstrado, a micropipeta utilizada possuía diâmetro externo de aproximadamente 4 μm e diâmetro interno em torno de 1 μm .

Figura 24 – (a) Imagem microscópica da ponta da micropipeta e (b) foto da máquina da *Sutter Instrument* utilizada para a fabricação da micropipeta.

Após a fabricação da micropipeta, a mesma é colada à ponta de uma seringa, que por sua vez é fixada a um posicionador triaxial XYZ com piezoelétricos com precisão de centenas de nanômetros (*Newport NanoPZ*), conforme esquematizado na figura 25. O pré-polímero a ser usado para vedar o núcleo da fibra de cristal fotônico é então inserido na micropipeta em um dispositivo responsável por aplicar pressão, que o empurra para a micro-ponta. Na figura 25 também é possível verificar outro posicionador XYZ, que suporta a fibra de cristal fotônico, já preenchida com o líquido, e é posicionado à frente da micropipeta. Também é utilizado um microscópio e uma objetiva de 10x, lateralmente à montagem, para fornecer imagens em tempo real da posição da fibra de cristal fotônico e da micropipeta.

Com a utilização do posicionador XYZ com piezoelétrico e com o auxílio da imagem do microscópio, a micropipeta é direcionada para o capilar da fibra de cristal fotônico a ser vedado, que, no caso desse experimento, é o núcleo, como pode ser visualizado na figura 26(a). O controle sub-micrométrico da micropipeta permite introduzi-la por alguns microns

no interior do capilar do núcleo da fibra preenchida e ajustar o contato da ponta da micropipeta com uma das paredes internas do capilar, a fim de evitar que, ao preencher a ponta do capilar, bolhas de ar sejam aprisionadas na interface entre o pré-polímero e o líquido inserido (figura 26(b)).

Figura 25 – Esquema da montagem do experimento para vedação do núcleo de uma fibra de cristal fotônico preenchida por líquido.

Com essa técnica é possível também obter um controle da quantidade de polímero que irá preencher o espaço vazio encontrado na fibra com núcleo líquido após sua clivagem, de modo que, na maioria dos casos, uma tampa com apenas algumas dezenas de microns seja obtido. Finalmente, utilizando uma lâmpada de UV, o pré-polímero é polimerizado na ponta da fibra preenchida, criando uma barreira entre o líquido e o meio externo que evita a evaporação do líquido (figura 26c). Esse procedimento é repetido na outra extremidade da fibra preenchida.

Figura 26 – (a) Posicionamento inicial da micropipeta com pré-polímero e fibra de cristal fotônico com núcleo líquido; (b) micropipeta em contato com o núcleo da fibra de cristal fotônico; (c) fibra de cristal fotônico com núcleo líquido vedado após aplicação de luz UV.

O esquema da disposição final do líquido e do polímero na fibra de cristal fotônico pode ser visualizado pela figura 27. A imagem microscópica da seção transversal de uma fibra com núcleo coloidal de CdSe/ZnS vedado pela técnica aqui descrita pode ser observada na figura 28. Nessa figura, o tom avermelhado observado na região do núcleo corresponde à fotoluminescência obtida a partir de bombeamento fornecido pela própria iluminação do microscópio.

Figura 27 – Esquema de uma fibra de cristal fotônico com núcleo preenchido por líquido e vedado por polímero.

Figura 28 – Imagem microscópica da seção transversal de uma fibra de cristal fotônico (HC-1550-02) com núcleo coloidal vedado por polímero.

Concluída a etapa de vedação do núcleo da fibra, esta foi caracterizada opticamente utilizando um laser de He-Ne ($\lambda=633$ nm), com potência média de ~ 2 mW, a fim de avaliar o formato da superfície do polímero após ter sido curado com luz ultravioleta. Isso se faz necessário, pois após ser inserida no núcleo, a gota do pré-polímero pode se posicionar (controladamente) interface plana, um pouco para fora ou um pouco para dentro do núcleo da fibra. Com isso, ao se polimerizar, a tampa pode apresentar um efeito de lente.

Assim, os resultados obtidos mostraram que, quando a tampa de polímero foi polimerizado com uma interface plana ou com uma pequena protuberância para fora da interface do núcleo da fibra, observou-se que a superfície adquiria uma forma convexa. Nestes casos, quando a luz é inserida a partir da entrada da fibra com esta tampa, modos de ordem superior são excitados, o que pode ser constatado a partir da imagem da luz que deixa a fibra pelo lado oposto (figura 29 (b)), que apresenta uma alta frequência espacial. Em outro caso, quando a tampa foi polimerizado um pouco para dentro do núcleo oco, uma aparência côncava era observada, e modos de mais baixa ordem (menor frequência espacial) eram observados deixando a fibra, conforme mostrado na figura 29 (a).

Figura 29 – Imagem da saída da fibra vedada por polímero apresentando modos de baixa (a) e alta (b) ordens e esquemas representando a superfície do polímero para cada caso.

Uma maneira de analisar as imagens das figuras 29 (a) e 29 (b) no domínio da frequência espacial é a aplicação de alguma técnica de processamento de imagens. Para isso foi utilizada uma implementação em MATLAB da transformada rápida de *Fourier* (FFT), que permite, de maneira simplificada, realizar análise das frequências espaciais presentes na imagem. Sabendo que as frequências espaciais aumentam em função da ordem dos modos, este procedimento permite uma comparação entre as ordens dos modos presentes nas duas figuras. O procedimento foi realizado capturando os pixels da faixa central do eixo horizontal das duas figuras, separadamente e os resultados podem ser observados através da figura 30. Pode-se observar que a curva (a), associada à figura 29 (a), apresenta frequências espaciais menores do que a curva (b), associada à figura 29 (b). Pode-se então concluir que no processo de vedação do núcleo da PCF, quando a tampa de polímero é polimerizado com uma interface plana ou com uma pequena protuberância para fora da interface do núcleo da fibra, os modos gerados tendem a ser de mais alta ordem; já quando a tampa foi polimerizado um pouco para dentro do núcleo oco, com uma aparência côncava, os modos observados foram de mais baixa ordem.

Figura 30 – FFT (*Fast Fourier Transformed*) das imagens de campo próximo da saída de PCFs de núcleo líquido vedadas.

Uma análise da transmissão da luz também foi realizada considerando-se perdas de acoplamento, de guiamento e perdas de inserção introduzidas pelos tampões de polímero. Para esta medida, uma fibra de cristal fotônico (HC-1550-02) de ~7 cm de comprimento, vedada e com núcleo preenchido por água foi utilizada, assim como um laser de He-Ne. Vale ressaltar aqui que as perdas por absorção da água para o comprimento de onda utilizado nessa medida são desprezíveis. Os resultados obtidos demonstraram uma transmissão para a luz de aproximadamente 15%, correspondendo a uma perda total de 8,2dB para tampões com formato convexo, levando-se em consideração a perda por inserção, por acoplamento, além das perdas inseridas pelos dois tampões, estimadas em ~2dB para cada um. Para tampões com formato côncavo as perdas apresentaram 1 ordem de grandeza maior, porém para aplicações como a geração de supercontínuo, como será abordado a seguir, esse tipo de formato é desejável devido ao acoplamento de modos de mais baixa ordem.

Em ambos os casos (tampões côncavos ou convexos) as perdas ópticas se devem principalmente à falta de planicidade nas superfícies das tampas. Vale ressaltar também que em uma comparação entre fibras com e sem tampa, as perdas apresentaram valores comparáveis, durante os primeiros minutos após o preenchimento, indicando que a técnica de vedação é realmente útil.

Também foi realizada a caracterização da transmissão para fibras vedadas utilizando um laser pulsado em $\lambda=980$ nm, o mesmo utilizado nos experimentos supercontínuo. Porém, para esse comprimento de onda a atenuação da água já é considerável, conforme visualizado na figura 18. Os resultados mostraram que para esse comprimento de onda as perdas de acoplamento foram menores, apresentando uma eficiência de acoplamento de 17% para PCFs com núcleo de água e vedadas com tampões no formato côncavo. O melhor acoplamento nesse comprimento de onda, que também foi observado para fibras com núcleo de água e sem selamento, pode ser atribuído ao aumento do contraste entre os índices de refração de núcleo e de casca, resultando em uma maior abertura numérica.

Além da fibra com núcleo de água, uma fibra de cristal fotônico (HC-19-1550-01) com ~5 cm de comprimento e núcleo preenchido por tolueno também foi selada e a transmissão da luz foi medida. O tolueno, que possui índice de refração de $n=1,49$ e que possibilita o guiamento da luz por diferença entre índices, assim como o CS_2 é um líquido altamente volátil (~12 vezes mais volátil que a água à temperatura ambiente) [131], evaporando rapidamente em apenas alguns segundos, de maneira que a vedação nesse caso é extremamente útil. Os resultados obtidos para a transmissão da luz em $\lambda=633$ nm foram de 0,5%. Esse resultado é inferior ao apresentado para fibra preenchida por água possivelmente por causa da maior volatilidade do tolueno, que durante o processo de vedação pode ter induzido a criação inevitável de uma região de ar entre a tampa e o líquido. Apesar da alta perda apresentada nesse caso, o método é bastante atrativo para aplicações utilizando líquidos altamente voláteis como o tolueno, xileno, CS_2 , entre outros, pois viabiliza que as medidas sejam feitas por horas, ou mesmo dias, quando estas deveriam ser feitas em segundos se a tampa não fosse usada. O aspecto mais importante da técnica é que em todos os casos de fibras com núcleo líquido caracterizadas aqui as propriedades de guiamento (por TIR) não foram alteradas mesmo após seis semanas do selamento.

Como se pode observar, os resultados obtidos mostraram que a técnica de vedação pode eficazmente sanar o problema da evaporação de líquidos em fibras preenchidas, como é de interesse dessa tese.

Após a caracterização do selamento de PCFs com núcleo líquido, torna-se evidente a aplicação imediata dessa técnica proposta na geração do espectro supercontínuo em uma PCF com núcleo de água para verificação da estabilidade temporal em comparação com o experimento anterior com a fibra sem vedação. Vale ressaltar também que a técnica de vedação apresenta resultados interessantes como o controle dos modos excitados pelo núcleo. Modos de baixa ordem são desejados na geração de supercontínuo devido ao maior controle

da dispersão obtida, que influencia diretamente no alargamento espectral que será observado. Porém, para experimentos como o sensoriamento de temperatura com fibras de cristal fotônico de núcleo coloidal (apresentado no capítulo 4) a obtenção de perdas menores é a prioridade, o que, conforme visto, é obtido com a excitação de modos de mais alta ordem. Além disso, a técnica de vedação propicia uma maior robustez ao aparato, levando em consideração a evaporação do colóide no interior da fibra.

3.2 Geração de supercontínuo em fibras de cristal fotônico com núcleo vedado e preenchido por água

Com uma configuração experimental semelhante à utilizada na seção 2.4 para a geração do espectro supercontínuo em uma fibra de cristal fotônico com núcleo de água, o experimento aqui descrito foi realizado com uma fibra de cristal fotônico comercial (HC-1550-02 da NKT Photonics), visualizada na figura 8 (b) no capítulo 2, com ~7 cm de comprimento e núcleo de 10,9 μm de diâmetro, vedado e preenchido por água. Os capilares da microestrutura da casca possuem um diâmetro de ~4 μm .

O O.P.A., gerando pulsos de 60fs e com taxa de repetição de 1kHz, foi sintonizado para $\lambda=982\text{ nm}$, apresentando uma largura espectral de 76 nm medida a -20dB do pico. A figura 31 mostra o espectro de emissão do O.P.A. Vale ressaltar que a potência na figura apresenta baixos valores devido à atenuação necessária no momento da medida espectral para evitar que ocorresse alargamento espectral não-linear causado na fibra multimodo conectada ao OSA. A potência média na saída do O.P.A. era de 12 mW (potência de pico de 187 MW), sendo em seguida atenuada para valores iguais ou inferiores a 3 mW (potência de pico=46 MW) para não danificar a tampa de polímero na entrada da fibra.

Figura 31 – Espectro de emissão do O.P.A sintonizado em $\lambda=982$ nm.

Uma potência média acoplada de 504 μ W (7,9 MW de potência de pico) foi estimada, com base na medida da potência na saída da fibra e levando-se em conta a atenuação da água em 980 nm, para uma potência média de 3 mW antes do acoplamento óptico. A partir destes dados, pode-se estimar uma eficiência de acoplamento de ~17%, um resultado bastante satisfatório considerando que, para o mesmo experimento com a fibra sem vedação, o resultado foi de ~14%, mais baixo devido a problemas de evaporação e do menisco formado nas extremidades da fibra, que ocasionavam constantes desalinhamentos no acoplamento do laser de bombeamento. A largura espectral resultante foi de 278 nm (a -20 dB do pico), que se estendia de 829 a 1107 nm, como visualizado na figura 32.

Figura 32 – Espectro obtido com uma fibra de cristal fotônico com núcleo vedado por polímero e preenchido com água sendo bombeada em $\lambda=982$ nm.

A partir da obtenção desta medida espectral inicial, foram realizadas medidas para verificação da estabilidade temporal do supercontínuo, realizadas com intervalos de 5 minutos. Como o alargamento espectral se manteve estável por 30 minutos desde o início das medidas, decidiu-se a partir da sétima medida (após meia hora) aumentar o intervalo para 15 minutos. Após 1 hora do início das medidas verificou-se que houve um estreitamento no espectro de 45 nm, decorrente de alguma instabilidade no O.P.A., pois a potência média atenuada deste passou de 3 mW para 2,5 mW, resultando em uma potência média na saída da fibra de 10 μ W (potência de pico de 156 kW), sendo inicialmente de 15 μ W (potência de pico de 235 kW).

A figura 33 mostra os espectros obtidos ao longo do tempo. Vale observar que em alguns espectros medidos ocorreram oscilações, causando deslocamentos espectrais para o vermelho, retornando posteriormente à distribuição espectral original. Essa flutuação espectral talvez tenha sido causada também por uma oscilação de potência no O.P.A. Ao final das medidas (medida 9) o espectro apresentava uma largura espectral de 270 nm medido a -20dB do pico.

Figura 33 – Espectros alargados medidos ao longo do tempo.

O gráfico apresentado na figura 34 mostra a variação da largura espectral ao longo do tempo para as medidas apresentadas na figura 33. Os resultados obtidos mostram que para um período de 1 hora de medidas o alargamento espectral pouco se alterou, demonstrando a funcionalidade dos tampões para vedação do núcleo líquido da PCF. Após 1 hora de medidas pôde ser observado um estreitamento do espectro (de 45 nm) que, como mencionado acima, foi decorrente de alterações nas condições da fonte de bombeamento.

Figura 34 – Variação da largura espectral do supercontínuo em função do tempo.

Uma comparação (figura 35) entre as larguras espectrais obtidas com uma fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada sem vedação e com vedação também foi realizada. Os espectros resultantes para os dois casos, com uma mesma potência média antes da entrada da fibra de $500 \mu\text{W}$ (potência de pico de $7,83 \text{ MW}$). A largura espectral obtida para a fibra com núcleo vedado foi de $\sim 180 \text{ nm}$ a -20dB , enquanto que a largura espectral obtida para a fibra com núcleo não vedado foi de $\sim 190 \text{ nm}$ a -20dB , não considerando o pico gerado na região do vermelho ($\sim 690 \text{ nm}$), observado na figura 35 para a fibra não vedada. Esse pico coincide com a posição esperada para o anti-Stokes do espalhamento *Raman* espontâneo. Observa-se que a perda por absorção nesse comprimento de onda ($\sim 690 \text{ nm}$) é cerca de $10,8 \text{ dB}$ menor do que para o bombeio ($\sim 980 \text{ nm}$) e cerca de $23,1 \text{ dB}$ menor do que para a posição esperada do *Stokes* ($\sim 1260 \text{ nm}$), já que para esse comprimento de onda as perdas por atenuação da água são muito maiores. Isso possivelmente explica a amplitude relativamente alta do processo *Raman* espontâneo.

Na figura 36 observa-se a imagem da saída da fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada sem vedação, onde pode-se visualizar luz vermelha com pico em $\sim 690 \text{ nm}$ sendo gerada no núcleo da fibra, como pôde ser observado no espectro da figura 35.

Figura 35 – Comparação entre os alargamentos espectrais obtidos com a fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada com núcleo vedado (vermelho) e sem vedação (preto).

Os resultados com a fibra vedada se mostraram bastante satisfatórios, apresentando uma diferença de apenas 10 nm na largura espectral com relação à fibra não vedada. Como visto anteriormente, a fibra com núcleo vedado apresenta perdas que podem chegar a ~2dB em cada tampa. Entretanto, nas medidas com a fibra com núcleo de água sem vedação, a rápida evaporação da água nas extremidades da fibra faz com que o acoplamento da luz se perdesse seguidamente, de modo que o alargamento espectral fosse extinto em apenas 5 minutos, mostrando mais uma vez a vantagem da vedação do núcleo da fibra para permitir um experimento robusto e prático

Figura 36 – Imagem da saída da fibra de cristal fotônico com núcleo de água destilada sem vedação.

Além da possibilidade do selamento do núcleo de uma PCF preenchida por líquidos ou colóides, o uso de técnicas utilizando a micropipeta abre novas perspectivas também no que se refere ao preenchimento seletivo dos capilares de uma PCF por líquidos ou colóides, conforme descrito em [55]. Porém, em trabalhos anteriores, o comprimento do capilar preenchido era em geral limitado a alguns milímetros, já que o preenchimento ocorria por capilaridade e o líquido precisava ser lentamente colocado no capilar para evitar que esse transbordasse. No seguinte trabalho apresentado nessa tese é demonstrada uma técnica para obter melhor controle do comprimento preenchido neste processo.

3.3 Técnicas para o preenchimento seletivo de capilares de fibras de cristal fotônico

Várias técnicas para o preenchimento seletivo de capilares de fibras de cristal fotônico já foram reportadas na literatura. Entre elas, uma das primeiras foi a de Huang, *et al.* [96]. O processo se inicia preenchendo-se todos os capilares de uma PCF de núcleo oco com um polímero curável à luz ultravioleta (NOA-73), através de pressão utilizando uma seringa. Como pode ser visualizado no esquema da figura 37 (a), como o diâmetro do capilar do núcleo é maior que o diâmetro dos capilares da casca, o núcleo terá um comprimento maior preenchido que os demais. Então luz ultravioleta é irradiada lateralmente à fibra curando o polímero inserido. No passo seguinte, cliva-se a região onde o polímero preencheu tanto os capilares da casca quanto o núcleo, deixando somente o núcleo tampado. Isso possibilita então que a casca seja preenchida novamente por polímero (figura 37 (b)), agora por um comprimento maior do que o anterior. Após a inserção do polímero na casca, luz ultravioleta é irradiada e novamente a extremidade da fibra é clivada, removendo o polímero que havia preenchido o núcleo, fazendo com que a estrutura tenha uma região com a casca fechada e o núcleo aberto. Na figura 38 (c) observa-se agora que o líquido desejado pode ser inserido por pressão somente no núcleo. Após o preenchimento, outra vez a extremidade da fibra é clivada removendo-se a região onde ainda existe o polímero na casca microestruturada. Enfim, na figura 37 (d) a estrutura final da fibra pode ser observada, onde somente o núcleo está preenchido pelo líquido.

Figura 37 – Esquema dos múltiplos preenchimentos por polímero necessários para o processo de preenchimento seletivo do núcleo de uma fibra de cristal fotônico [96].

Outra técnica para o preenchimento seletivo é a técnica de Xiao, *et. al.* [95] já descrita na seção 2.2, que consiste em colapsar localmente os capilares da casca microestruturada da fibra de cristal fotônico utilizando uma máquina para emendas, deixando somente o capilar do núcleo aberto, habilitando seu preenchimento. Vale ressaltar que nas técnicas descritas em [95] e [96] só funcionam para o preenchimento de capilares que tenham diâmetro maior do que os demais capilares. Por isso, geralmente são utilizadas para o preenchimento do núcleo da fibra. Entretanto nas demais técnicas descritas a seguir podem ser utilizadas para o preenchimento de qualquer capilar, independentemente de possuírem diferentes diâmetros entre si.

Em outro trabalho realizado por Martelli *et. al.* [100] é apresentada uma técnica para o preenchimento seletivo do núcleo de fibras microestruturadas através da utilização de uma fibra de sílica contendo um único capilar no centro de sua seção transversal. O processo consiste em se realizar uma emenda da fibra microestruturada de núcleo oco com a fibra capilar, conforme pode ser observado na figura 38. Após a emenda o capilar é clivado próximo à região de emenda, restando uma “tampa” na casca microestruturada de apenas alguns microns de comprimento, que possibilitará que o líquido seja inserido somente no núcleo da fibra, impedindo o preenchimento da casca.

Figura 38 – Técnica para o preenchimento seletivo do núcleo de uma fibra microestruturada [100].

Em outra técnica, desenvolvida por Wang *et al.* [97], são necessários 3 passos para o preenchimento seletivo de um dos capilares de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido, modelo LMA-10 da NKT Photonics. No primeiro passo é realizada uma emenda utilizando uma máquina de fusão convencional em uma das extremidades da PCF com uma fibra convencional de telecomunicações (SMF), bloqueando assim todos os capilares da PCF conforme ilustrado na figura 39 (a). Após a emenda, um laser em 800 nm, com pulsos de 120 femtosegundos de alta energia (5 μ J) e taxa de repetição de 1 kHz é utilizado para clivar a fibra convencional, deixando aproximadamente 10 μ m de comprimento da SMF próxima da região de emenda com a PCF. No passo seguinte, conforme esquematizado na figura 39 (b), utiliza-se uma lente de 60x para focalizar os pulsos de femtosegundos na seção reta da SMF, abrindo um canal na região desejada que permita o acesso e posteriormente o preenchimento dos capilares da PCF, conforme se observa na figura 39 (c). Na figura 39 (d) é possível observar o aparato utilizado nos experimentos, inclusive a imagem da seção transversal da PCF no início do processo de acesso ao capilar pelo laser e o resultado final da fibra com o capilar já desobstruído.

Figura 39 – Esquema do processo de selamento e preenchimento seletivo de um dos capilares de uma PCF [97].

Já no método desenvolvido por Vieweg *et al.* [99], inicialmente a ponta clivada de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido (NL-2.3-790) é totalmente recoberta por um polímero fotoresistivo (SU-8). Em seguida, como observado na figura 40 (a), focalizando-se um laser de femtosegundos em 800 nm nos capilares desejados o polímero é então curado através de um processo não-linear de absorção de dois fótons. Após essa etapa a fibra recebe um tratamento químico para retirar o polímero nos capilares que não sofreram o processo de polimerização, a fim de desobstruí-los para uma futura inserção do líquido desejado, conforme pode ser visualizada na figura 40 (b). Por fim, a fibra é mergulhada em um reservatório com o líquido (no caso, tolueno) e os capilares desobstruídos são preenchidos por capilaridade (figura 40 (c)).

Figura 40 – Etapas do processo de vedação e preenchimento seletivo de uma fibra de cristal fotônico [99].

Diferentemente das demais técnicas apresentadas nessa seção, a técnica descrita nessa tese constitui uma variação da técnica utilizada para o preenchimento seletivo de capilares desenvolvida por Gerosa *et al.* [55], baseada na montagem mostrada no esquema da figura 25,

já descrita nessa tese no contexto do selamento do núcleo líquido de uma PCF. Porém, nessa variante visa-se obter um controle do comprimento preenchido pelo líquido no capilar, o que não era possível anteriormente.

Da mesma forma como descrito em [55], é de interesse no experimento desenvolvido nessa tese e descrito na seção 3.4 que, ao se inserir luz na fibra, parte da luz acoplada ao núcleo se acople posteriormente a um capilar preenchido por líquido, localizado ao lado do núcleo. Se o líquido inserido possuir índice de refração igual ao do núcleo, a seção transversal do guia na região preenchida é efetivamente alterada, o que ocasionará a criação de um núcleo composto formado pelo núcleo sólido da fibra e pelo capilar preenchido. Assim, como será abordado mais adiante, ao longo da propagação a distribuição transversal de campos da luz se alternará entre o núcleo sólido e o canal preenchido, até seu preenchimento se extinguir. Neste ponto, a parcela da luz que se encontra no canal, se acoplará a modos de radiação e se perderá para a casca microestruturada, permanecendo somente os modos do núcleo sólido. Como descrito em [55], isso propicia a criação de um interferômetro modal dentro da fibra.

A técnica utilizada consiste em primeiramente vedar a entrada de um capilar adjacente ao núcleo por uma gota de polímero, utilizando-se uma micropipeta (figura 24(a)). A fibra utilizada foi a fibra de cristal fotônico de núcleo sólido da NKT Photonics modelo NL-5.0-1065, visualizada na figura 41, com diâmetro do núcleo de 5 μm e casca microestruturada com capilares de 1,5 μm de diâmetro. O capilar vedado é aquele que será posteriormente preenchido, utilizando-se uma sequência de passos (descrita em seguida) similar aos da figura 37.

Figura 41 – Imagem de microscopia eletrônica da seção transversal da fibra de cristal fotônico NL-5.0-1065 da NKT Photonics.

Para esta vedação, a fibra com a ponta clivada é colocada sobre um posicionador triaxial, posicionado de frente para a micropipeta, que está em outro posicionador triaxial com controle piezoelétrico. Direcionando-se a micropipeta ao capilar desejado, uma gota de polímero curável com luz ultravioleta (NOA-73) é inserida, formando uma parede que impossibilitará que algum líquido entre especificamente nesse capilar, e deixando os demais livres para o preenchimento posterior, conforme pode ser visualizado através do esquema da figura 42 (a). O processo de preenchimento segue, introduzindo-se a ponta da PCF já vedada com a gota de polímero em uma seringa, colando-a a esta também com um polímero curável com luz UV (NOA-68T). Obtém-se, assim, um esquema semelhante ao observado na figura 12. A seguir, uma fita isolante é utilizada para bloquear opticamente a lateral da região da fibra imediatamente fora da seringa (figura 42(b)). No próximo passo, insere-se, pressionando o êmbolo da seringa, um polímero curável com UV (NOA-73) em todos os capilares da PCF, exceto aquele previamente vedado. Simultaneamente ao preenchimento com o polímero, luz UV é irradiada lateralmente na fibra, atingindo apenas a região após a fita isolante. Desta forma, o polímero, ainda líquido, percorre a região protegida pela fita isolante, apenas sendo curado ao final desta (figura 42 (c)).

Figura 42 – Esquema representando a seção longitudinal de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com um capilar adjacente ao núcleo vedado por uma gota de polímero (a), com uma fita isolante tapando a região onde o capilar foi vedado (b) e com polímero sendo pressionado nos demais capilares da fibra, ao mesmo tempo em que luz ultravioleta cura o polímero que passa da região protegida pela fita.

Seguindo com o processo, após o preenchimento com o polímero, a fita isolante é totalmente removida e novamente luz UV é irradiada para curar todo o polímero que adentrou os capilares da PCF. A estrutura que se forma pode ser visualizada no esquema na figura 43

(a), onde o polímero preencheu alguns milímetros dos capilares da PCF, deixando vazio apenas o capilar que se pretende preencher com o líquido. Após o processo de cura, a ponta da fibra é clivada, removendo a tampa de polímero depositado no capilar adjacente ao núcleo, deixando esse capilar pronto para o preenchimento com o líquido desejado, enquanto os demais capilares permanecem bloqueados. A partir daí, para preencher toda a extensão do capilar selecionado, basta pressurizar o líquido desejado através do uso de uma seringa.

Como mencionado anteriormente é de interesse que somente parte do capilar seja preenchido e não a sua totalidade. Só assim a parcela da luz irradiada ao final da região preenchida é significativamente suprimida, resultando em um padrão interferométrico apresentando modulação espectral, conforme pode ser visto na seção 3.4. Para que se obtenha controle e reprodutibilidade no comprimento preenchido, foi desenvolvido o método descrito nessa tese. Nele, antes de se iniciar o preenchimento com o líquido, colapsam-se os capilares da casca da outra extremidade da fibra, utilizando a técnica já descrita na seção 2.2 (figura 11). Assim após a inserção do líquido a partir da extremidade com apenas um capilar aberto existirá uma região que permanecerá vazia, devido ao aumento da pressão criada no interior do capilar devido à entrada do líquido.

Para a inserção do líquido, a extremidade da PCF com um capilar aberto é colada em uma nova seringa que irá finalmente preencher somente o capilar desejado, conforme visualizado no esquema da figura 43 (b).

Assumindo que o ar é um gás ideal e considerando a temperatura como parâmetro fixo, pode-se utilizar a equação de *Boyle-Mariotte* [135] para prever tanto o aumento de pressão na seringa devido ao deslocamento do êmbolo, quanto o comprimento ocupado por ar no interior do capilar da fibra, após o preenchimento. A equação é dada por:

$$P_i V_i = P_f V_f \quad (10)$$

onde P_i é a pressão inicial, V_i é o volume inicial, P_f é a pressão final e V_f é o volume final. Assim, para encontrar a pressão final na seringa após o movimento do êmbolo temos:

$$P_f = \frac{P_i V_i}{V_f} \quad (11)$$

Utilizando a pressão atmosférica como pressão inicial, e os volumes inicial e final ocupados por ar na seringa no experimento, temos:

$$P_f = \frac{(1atm)(4,9ml)}{2,9ml} = 1,69atm \quad (12)$$

A partir deste valor de pressão, podemos utilizar a equação 10, com algumas modificações, agora para calcular o comprimento preenchido esperado do capilar. Considerando a área transversal do capilar um parâmetro fixo, a equação 10 se reduz a:

$$P_i L_i = P_f L_f \quad (13)$$

onde L_i é o comprimento inicial e L_f é o comprimento final da parcela do capilar que é preenchida por ar. Como o fim do preenchimento do capilar se dá quando a pressão no interior deste se iguala à pressão na seringa, substituímos a equação 11 na equação 13:

$$L_f = \frac{P_i L_i}{P_f} \Rightarrow L_f = \frac{P_i L_i}{P_i V_i^{seringa} / V_f^{seringa}} \Rightarrow L_f = L_i \frac{V_f^{seringa}}{V_i^{seringa}} \quad (14)$$

Substituindo os valores experimentais, temos:

$$L_f = 15cm \frac{2,9ml}{4,9ml} \Rightarrow L_f \approx 9cm \quad (15)$$

O resultado acima (9 cm) dá o comprimento final do capilar que permanecerá preenchido por ar. Como a fibra inicialmente utilizada tinha 15 centímetros, podemos concluir que 6 cm do capilar estarão agora preenchidos pelo líquido, resultado que é confirmado logo abaixo.

Para testar o método proposto para controle do comprimento preenchido, e permitir um monitoramento do comprimento preenchido do capilar, foi adicionado ao líquido inserido (óleo mineral) nanopartículas semicondutoras de CdSe/ZnS, que luminescem na cor vermelha quando excitadas por luz de maior frequência que a emitida. Para excitar as nanopartículas e poder observar em tempo real o comprimento preenchido, um laser cw em $\lambda=473$ nm incidia sobre a lateral da fibra. Para uma fibra de comprimento $L=15$ cm, e utilizando uma pressão no êmbolo da seringa de aproximadamente de 1,69 atm, foi observado que após 4 horas de

pressão o comprimento preenchido do capilar se estabilizava em um total de 6 cm. Neste ponto, a pressão no êmbolo foi reduzida de 1,69 atm para aproximadamente 1,25 atm da pressão no êmbolo e então a extremidade final da fibra (que possui todos os capilares colapsados) era cortada. A redução da pressão visava a se evitar que, sem a contra-pressão, exercida pelo ar na extremidade final da fibra, a pressão da seringa preenchesse totalmente o capilar. A seguir a fibra era cortada na região próxima à colagem na seringa. Na figura 43 (c) pode-se observar que após o preenchimento controlado do capilar adjacente ao núcleo, novamente as pontas da fibra são clivadas, formando uma estrutura onde apenas 1 capilar ficará preenchido e os demais estarão vazios. A estrutura resultante pode ser observada na ilustração da figura 44, apresentando um comprimento total de fibra, após as clivagens, de 13cm, com 4 cm do capilar preenchidos pelo líquido.

Figura 43 – Esquema representando a seção longitudinal de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com seus capilares preenchidos por polímero (a), com apenas 1 capilar preenchido por líquido e os demais por polímero (b) e com a indicação de onde deve ser clivada (c).

Figura 44 – Ilustração de uma PCF de núcleo sólido com um capilar adjacente ao núcleo preenchido por um líquido [55].

3.4 Aplicação da técnica para o preenchimento seletivo de capilares de fibras de cristal fotônico

Uma das várias possibilidades de aplicação da técnica de preenchimento descrita na seção anterior para o desenvolvimento de dispositivos se baseia no trabalho realizado por Gerosa *et al.* [55], onde o preenchimento de parte do comprimento de um capilar adjacente ao núcleo sólido de uma PCF permitia o acoplamento de luz entre o núcleo e o líquido. Para que esse processo de acoplamento ocorra é necessário que o líquido inserido no canal adjacente ao núcleo possua índice de refração idealmente igual ao da sílica. Isso ocasionará efetivamente uma alteração na seção transversal do guia na região que contém líquido, criando um núcleo composto que engloba as áreas do núcleo original de sílica, do canal preenchido pelo líquido e da sílica em volta do canal [136]. A partir daí o modo que foi inicialmente acoplado ao núcleo de sílica (figura 45 (a)), ao encontrar a região modificada (capilar preenchido pelo líquido) deixa de ser um modo guiado para ser uma superposição dos modos da estrutura preenchida. Assim, como cada modo possui uma constante de propagação diferente, ocorrerá a defasagem entre eles, resultando em uma evolução da distribuição transversal de intensidade semelhante à mostrada na figura 45 (c).

Figura 45 – Evolução da distribuição transversal de intensidade ao longo do eixo z de um guia de onda para (a) o modo fundamental, (b) o segundo modo de propagação e (c) a superposição do modo fundamental com o segundo modo [137].

No trabalho aqui apresentado o líquido utilizado é o óleo mineral fabricado pela União Química, lote 1006596 [138], composto por hidrocarbonetos derivados de petróleo, que possui baixa volatilidade e, o mais importante, possui índice de refração $n=1,444$, imprescindível para criar o núcleo composto (núcleo da PCF + capilar preenchido). A aplicação aqui almejada é a criação de uma chave óptica baseada no efeito não linear de XPM. Esta chave se baseia na alteração não linear, por um feixe de controle, da transmitância do interferômetro modal criado pela inserção do líquido. Para este experimento, inicialmente preenche-se um comprimento pré-determinado de um capilar adjacente ao núcleo, utilizando a técnica descrita anteriormente, por um colóide com nanopartículas de óxido de ferro (altamente não lineares) em óleo mineral. Para se maximizar a sensibilidade da chave ao feixe de controle, o sinal a ser chaveado deve idealmente ser posicionado na região de maior inclinação do espectro de transmissão do interferômetro.

Assim, após o processo de preenchimento do canal adjacente ao núcleo sólido da PCF, conforme reportado na seção 3.3, a fibra foi caracterizada quanto à transmissão óptica acoplando-se, em seu núcleo, luz de banda larga consistindo da emissão espontânea amplificada (ASE) de um amplificador a fibra dopada com érbio (*Keopsys*), com 12 mW de potência. O espectro da ASE pode ser visualizado na figura 46. O esquema com a montagem experimental para a caracterização da PCF pode ser visualizado na figura 47.

Figura 46 – Espectro da luz de banda larga (ASE).

Figura 47 – Montagem experimental para caracterização da fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com 1 capilar preenchido por óleo mineral.

A ASE foi inicialmente acoplada, utilizando-se uma lente de 20x, ao núcleo sólido da fibra, pela extremidade onde o capilar da PCF foi preenchido por óleo mineral. Na saída a luz resultante da propagação, com uma potência de 20 μ W, foi coletada com uma lente de 40x e acoplada a uma fibra multimodo de aproximadamente 1,5 metros de comprimento, cuja saída é conectada a um analisador de espectro óptico (OSA), onde foi obtido o espectro resultante, a partir do qual o espectro de transmissão da fibra, visualizado na figura 48, pode ser obtido.

Figura 48 – Espectro de transmissão da fibra de cristal fotônico com 1 capilar preenchido por óleo mineral.

Como pode ser observado na figura 48, o espectro apresenta um aspecto modulado. Isso ocorre devido à dependência espectral das constantes de propagação dos modos excitados e, conseqüentemente, da periodicidade espacial com que a distribuição transversal de intensidade de luz evolui ao longo da região preenchida. Esta periodicidade é dada pela equação 16 [55]:

$$L_1 = \frac{\lambda}{\Delta n_{ef}}, \quad (16)$$

onde Δn_{ef} é a diferença entre os índices de refração efetivos dos modos envolvidos. Isso leva à modulação observada porque faz com que apenas parte do espectro chegue ao final da fibra com o pico de intensidade localizado em seu núcleo [55]. A partir da equação 16 também é possível determinar a periodicidade da modulação encontrada no espectro, dada por [55]:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\Delta n_{ef} L}, \quad (17)$$

onde L é o comprimento do canal preenchido por óleo na fibra, que no experimento apresentado foi de 4 cm. Resolvendo a equação, utilizando a diferença entre índices de refração modais dos dois primeiros modos de $\sim 3 \times 10^{-3}$ em $\lambda = 1550$ nm, obtidos em [55] para o mesmo modelo de PCF utilizada nos experimentos (NL-5.0-1065). O resultado é um período

esperado de 20 nm, razoavelmente próximo à periodicidade de 12 nm encontrada na figura 49.

Outro parâmetro importante da figura 48 é a profundidade de modulação, fator importante para se realizar o chaveamento óptico, pois é necessário que o sinal esteja posicionado em uma posição no espectro onde ocorra uma grande derivada espectral. Assim, a alteração do índice de refração, por XPM, será mais efetiva na presença do bombeio, como será visto adiante. Nessa caracterização foi acoplada luz pelo lado preenchido, o que resultou numa maior profundidade de modulação se comparada à caracterização realizada acoplando-se a luz pelo lado da fibra que não foi preenchido. Isso ocorre porque quando a luz propagada chega à região onde o óleo mineral se extingue, somente a parcela da distribuição de intensidade que corresponde à distribuição do modo fundamental da fibra vazia se acopla ao núcleo sólido, com o restante se perdendo para a casca, resultando nos padrão de máximos e mínimos apresentados no espectro. O fato de a luz ainda se propagar por vários centímetros antes de ser detectada elimina a luz acoplada à casca, resultando na grande profundidade de modulação observada. Quando o inverso ocorre, ou seja, quando o canal preenchido está posicionado na extremidade da saída da fibra, ainda é possível observar luz que deixa a fibra tanto pelo núcleo como pelo canal, conforme visualizado na figura 49. Consequentemente, um espectro menos modulado é observado.

Figura 49 – Imagem capturada por uma CCD da saída da PCF preenchida por óleo mineral.

A partir dessa caracterização, a possibilidade da aplicação imediata do dispositivo para chaveamento foi proposta e preliminarmente caracterizada. Como foi observado, devido à luz

se propagar na fibra tanto pelo seu núcleo como pelo capilar preenchido, existe a possibilidade de inserção de um colóide com alta não-linearidade óptica nesse capilar que poderá influenciar diretamente na propagação do sinal óptico, variando, por exemplo, sua fase ou amplitude. Uma forma para se obter tais variações de forma controlada, é inserir um laser pulsado de controle, de alta potência, na extremidade oposta da fibra, que produzirá o efeito de modulação de fase cruzada. As partículas utilizadas com esse propósito foram nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) [56] originalmente dispersas em tolueno, gentilmente cedidas pelo Dr. Antonio Marcos Brito Silva, do Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco. Tais nanopartículas possuem formato esférico, com diâmetro de 4,2 nm, banda de absorção se estendendo entre 400 e 600 nm e, o mais importante, possuem n_2 medido em $\lambda=532$ nm de 8×10^{-14} cm²/W [56], ~3 ordens de grandeza maior do que o encontrado na sílica, além de apresentar valores próximos aos obtidos em outras amostras de nanopartículas de óxido de ferro encontrados na literatura [139-141], o que contribui efetivamente na eficiência dos efeitos não-lineares. No experimento para o chaveamento óptico descrito nessa tese é de interesse que a não-linearidade seja oriunda de efeitos eletrônicos, com respostas muito mais rápidas ao campo externo aplicado, da ordem de picosegundos.

As nanopartículas caracterizadas aqui foram originalmente dispersas em tolueno, apresentando uma fração de preenchimento de $3,9 \times 10^{-5}$. Para a realização do experimento foi necessária a mistura do colóide original (nanopartículas dispersas em tolueno) em óleo mineral, que possui as propriedades de interesse no experimento (índice de refração próximo ao da sílica e baixa volatilidade). A mistura foi realizada com 1 parte de óleo mineral para 1 parte do colóide de nanopartículas dispersas em tolueno. O tolueno foi então eliminado esperando-se, após a mistura, que o mesmo evaporasse. Após o processo de preenchimento seletivo do capilar da fibra (NL-5.0-1065) pelo colóide (por uma extensão de aproximadamente 4 cm), esta foi caracterizada utilizando-se a montagem experimental mostrada na figura 47. O resultado pode ser visualizado na figura 50.

Figura 50 – Espectro de transmissão da saída da PCF preenchida pelo colóide de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) em óleo mineral.

Note que a potência transmitida é menor ($4 \mu W$), se comparada ao capilar preenchido somente com óleo mineral ($20 \mu W$). A profundidade de modulação espectral também é menor (6 dB), o que é causado, possivelmente, devido ao espalhamento introduzido pelas nanopartículas. Também é possível observar uma menor periodicidade obtida (10 nm), se comparada à periodicidade apresentada anteriormente (12 nm). Isto se deve, possivelmente, a um comprimento de preenchimento um pouco maior. Após esta caracterização do dispositivo, o objetivo foi escolher a posição espectral para o sinal, de modo a obter a máxima variação de intensidade ao modular a fase com o bombeio contrapropagante excitando as nanopartículas. Nesse caso foi escolhido um comprimento de onda de 1553 nm, conforme indicado na figura 50.

Figura 51 – Esquema da montagem experimental do dispositivo para chaveamento óptico.

O experimento de chaveamento não-linear foi realizado com a montagem esquematizada na figura 51. Como sinal, foi utilizado um laser cw (Anritsu modelo MG9541A) sintonizável na faixa de 1510 nm a 1640 nm, sintonizado em $\lambda=1553$ nm, com potência de 2,7 mW. O sinal foi acoplado na fibra de cristal fotônico que possuía o capilar preenchido com o colóide, resultando em 1,5 μ W de potência coletada na saída da fibra. Simultaneamente, um laser pulsado em $\lambda=532$ nm da TEEM Photonics com pulsos de 300 ps, taxa de repetição de 1kHz, potência média de 5mW e potência de pico de 15 kW foi acoplado ao lado oposto da fibra, utilizando um filtro do tipo *notch* (em $\lambda=532$ nm) que refletia o bombeio em 532 nm e transmitia os demais comprimentos de onda. Também foi utilizado na saída da fibra outro filtro (*notch* filter $\lambda=1064$ nm) para cortar resquícios de luz nesse comprimento de onda oriundo do laser de bombeio. Para não danificar o laser sintonizável com a luz contrapropagante, um filtro passa longo (RG850) foi posicionado após a saída do laser sintonizável. O sinal resultante da propagação, em $\lambda=1553$ nm, foi acoplado a uma fibra monomodo com 2 metros de comprimento utilizando-se uma lente de 20x e inserido em um amplificador a fibra dopada com érbio. Após o sinal ser amplificado, outra fibra monomodo com 2 metros de comprimento foi ligada na saída do amplificador, conduzindo o sinal a um filtro sintonizável com largura de banda de 0,6 nm (Koshin Kogaku modelo TFM-1550-S-FS) ajustado para 1553nm, usado com o objetivo de cortar parte da ASE gerada pelo amplificador. Finalmente, uma outra fibra monomodo conduzia o sinal ao fotodetector. O fotodetector utilizado (Newport modelo AD-40ir-FC), apropriado para a faixa espectral de 950 a 1650 nm, tinha resolução temporal de 8 ps. O fotodetector foi ligado a um osciloscópio de 1GHz e as

medidas foram realizadas. Pulsos foram detectados apenas quando ambos o feixe de sinal e o feixe de controle incidiam simultaneamente sobre a fibra. O perfil temporal observado no osciloscópio dependia do alinhamento, e dois dos sinais gerados no osciloscópio podem ser visualizados na figura 52.

Figura 52 – Sinais recebidos no fotodetector e medidos no osciloscópio.

Os resultados obtidos mostraram que a duração dos pulsos medidos foi de 64 μs para a primeira medida (figura 52 (a)) e de 320 μs na segunda medida (figura 52 (b)). Em ambos os casos, trens de pulsos com uma taxa de repetição de 1kHz foram observados, mesmo valor da taxa de repetição do feixe de controle (bombeio), como esperado. Como observado, os dois valores de duração dos pulsos são muito maiores do que a duração dos pulsos do bombeio (300 ps). Este fato indica que o chaveamento ocorre principalmente devido a efeitos térmicos obtidos a partir da absorção do feixe de bombeio. Para esse experimento, respostas mais rápida eram esperadas visto que o bombeio, ao interagir com as nanopartículas, tende a exibir respostas eletrônica (rápida) e térmica (lenta). Porém, somente essa última pôde ser observada. Para que o chaveador seja útil, a resposta deveria ser mais rápida, da ordem de picosegundos, o que ainda não foi obtido. Assim, para a obtenção de um dispositivo mais eficaz seria de interesse nesse experimento poder separar a resposta eletrônica da resposta térmica.

Além disso, por limitações de tempo para o desenvolvimento desta tese, não se quantificou a resposta não-linear no sistema, visto que não foi possível medir exatamente a potência do bombeio em $\lambda=532\text{ nm}$ acoplada no sistema, ou mesmo o valor absoluto da alteração de transmitância obtida com o feixe de controle. Também não foi possível realizar um experimento de controle, onde o capilar seria preenchido somente com óleo mineral (apesar de se esperar que, neste experimento, o chaveamento, sendo térmico, seja

significativamente menos eficiente, já que o óleo mineral é transparente em 532 nm). Espera-se em um trabalho futuro realizar novas medidas com a fibra com e sem nanopartículas a fim de sanar tais dúvidas.

Conforme demonstrado, nesse capítulo, várias são as possibilidades no que se refere à inserção de materiais como líquidos ou colóides no núcleo ou casca de fibras de cristal fotônico. Aproveitando essa possibilidade também foi proposto e desenvolvido, no capítulo 4, um sensor de temperatura baseado em uma fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal com pontos quânticos. Preliminarmente, é apresentada uma discussão sobre os pontos quânticos coloidais e sobre as características que viabilizam a utilização desses como sensores de temperatura, assim como uma breve revisão de trabalhos reportados na literatura com essa proposta.

Capítulo 4

Fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de pontos quânticos semicondutores para aplicação como um sensor de temperatura

Neste capítulo é apresentado um sensor de temperatura baseado no preenchimento do núcleo de uma fibra de cristal fotônico por um colóide de pontos quânticos (nanocristais semicondutores). Os pontos quânticos, por si só, apresentam algumas singularidades que podem ser utilizadas em experimentos de ciência básica (física, química ou biologia), além de dispositivos práticos em engenharia. Inicialmente, neste capítulo, uma breve discussão sobre os principais efeitos físicos envolvidos em pontos quânticos coloidais se faz necessária, principalmente como auxílio no entendimento do experimento proposto, além de uma revisão literária referente aos trabalhos de sensores de temperatura baseados no preenchimento de fibras por nanopartículas já reportados.

4.1 Pontos quânticos coloidais

Recentemente, experimentos utilizando pontos quânticos coloidais, também conhecidos como nanocristais semicondutores, vêm obtendo destaque no cenário científico mundial devido às propriedades destes materiais, que combinam algumas características atômicas, como espectro de energia discreto, com versatilidade e possibilidade de integração em dispositivos optoeletrônicos.

Com relação ao seu formato, pontos quânticos coloidais podem ser esféricos, triangulares ou cúbicos, entre outros, sendo que sua geometria e tamanho estão intimamente relacionados com sua resposta ao campo eletromagnético aplicado [142]. A Figura 53 (a) mostra a imagem obtida através de um microscópio de transmissão eletrônica de um volume coloidal contendo pontos quânticos esféricos de CdSe (seleneto de cádmio) com aproximadamente 8,5 nm de diâmetro. Na figura 53 (b) é ilustrada a distribuição atômica em

um nanocristal semiconductor de CdSe e na figura 53 (c) é ilustrado um ponto quântico esférico com estrutura núcleo-casca de CdSe/ZnS (seleneto de cádmio/sulfeto de zinco).

Figura 53 – (a) Volume coloidal contendo pontos quânticos esféricos [143]; (b) distribuição atômica de um ponto quântico coloidal esférico de CdSe [144]; (c) ponto quântico coloidal esférico com estrutura de núcleo-casca de CdSe/ZnS [144].

A eficiência na emissão de luz nos pontos quânticos coloidais é bastante dependente do meio hospedeiro em que os mesmos estão dispersos, de modo que podem ocorrer degradações na fotoluminescência à medida que moléculas orgânicas aderem à superfície dos pontos quânticos coloidais [144]. Para reduzir a ocorrência desse problema, os pontos quânticos podem ser fabricados com uma estrutura de núcleo-casca, conforme observado na figura 53 (c), aumentando assim a estabilidade do material de núcleo, diminuindo a fotodegradação e também minimizando problemas referentes a defeitos de superfície da partícula.

Em se tratando de aplicações, os pontos quânticos coloidais apresentam diversas características e vantagens em comparação com amostras volumétricas semicondutoras, entre as quais está principalmente seu diâmetro nanométrico, que permite a integração dos pontos quânticos coloidais em diversas estruturas, incluindo no preenchimento de capilares de fibras ópticas microestruturadas, que é o foco do estudo apresentado na seção 4.5. Além disso, propriedades como seu espectro de absorção quantizado, fotoluminescência dependente de seu diâmetro e a dependência entre temperatura e fotoluminescência são amplamente utilizadas no desenvolvimento de dispositivos.

4.2 Dependência da energia da banda proibida com a temperatura

Uma das principais características dos pontos quânticos coloidais exploradas nesse trabalho é a dependência da posição espectral da fotoluminescência com a temperatura [33, 142, 145], descrita através da equação de *Varshni* [57]. Estudos empíricos [21, 146-148] mostram que a equação de *Varshni* se aplica tanto para semicondutores volumétricos (*bulk*) quanto para nanocristais semicondutores, embora deva-se ressaltar que o valor absoluto da energia do *bandgap* em cada temperatura não é o mesmo nos dois casos. A equação de *Varshni* é dada por:

$$E_g(T) = \frac{E_g(0) - \alpha T^2}{(T + \beta)} \quad (18)$$

onde T é a temperatura, $E_g(0)$ é a energia da banda proibida na temperatura do zero absoluto ($\sim -273^\circ\text{C}$), α é o coeficiente de temperatura e β é a temperatura de *Debye*, que para o nanocristal de CdSe/ZnS é de -33°C [149], muito próximo do valor de *Debye* para amostras volumétricas de CdSe [150]. Vale ressaltar aqui que nanocristais de CdSe já foram testados em temperaturas de até 627°C [151] exibindo um comportamento espectral linear com a temperatura.

Os principais parâmetros que relacionam a energia da banda proibida com a temperatura são, portanto, intrínsecos ao material semicondutor, de maneira que características relacionadas ao tamanho ou formato do mesmo não influenciam sua dependência com a temperatura. Poucos trabalhos na literatura discutem os efeitos físicos envolvidos na dependência da variação da largura de banda proibida com a temperatura. Basicamente, a maioria deles cita [57, 142, 152] que a dependência decorre de 2 efeitos distintos: expansão da rede cristalina do semicondutor e aumento da interação elétron-fônon, sendo este último o efeito dominante [57]. Essa interação elétron-fônon pode ocorrer de forma que há troca de energia entre ambos. Isto resulta em uma transição inter-banda que requer menos energia eletrônica, reduzindo efetivamente a energia do fóton necessária para realizar a transição entre os níveis de energia, reduzindo também na prática a largura do *bandgap*. Assim, o aquecimento do material semicondutor faz com que mais fônons sejam criados, aumentando a probabilidade dessa interação ocorrer [145].

4.3 Absorção em nanocristais semicondutores

Algumas características dos pontos quânticos coloidais derivam do seu tamanho e formato, o que os diferenciam em relação à absorção e emissão (fotoluminescência) encontrada nas amostras volumétricas de semicondutores. Enquanto uma amostra volumétrica semicondutora apresenta frequências contínuas de absorção, nos pontos quânticos coloidais o espectro de absorção apresenta picos localizados nas frequências associadas à transição entre níveis discretos (ou quase discretos) de energia [153].

Observa-se, ainda, que a energia da banda proibida aumenta com a redução do tamanho da nanopartícula. Em se tratando especificamente de nanocristais semicondutores esféricos com raio R , a dependência de sua energia de banda proibida com o tamanho da nanopartícula é proporcional a $1/R^2$, o que leva a um deslocamento dos comprimentos de onda de absorção e de emissão (fotoluminescência) para as regiões de maiores frequências (azul) [28]. Isso ocorre devido ao efeito de confinamento quântico, que altera significativamente as propriedades dos materiais em função do seu tamanho. Para entendimento do confinamento quântico pode-se modelar o ponto quântico como um poço de potencial finito cuja variação dimensional (estreitamento ou alargamento) faz com que os estados de energia permitidos sofram deslocamentos entre si, aproximando-se ou afastando-se. Para o caso abordado aqui, utilizando nanocristais semicondutores, conforme o poço diminui, maior será o afastamento entre os níveis de energia, como observado na figura 54. A figura 54 também ilustra esquematicamente o tamanho do raio de *Bohr* em comparação com o diâmetro do nanocristal [28]. O raio de *Bohr* é uma medida característica para o comprimento da função de onda do éxciton e define um raio em um sistema elétron-lacuna (modelo semi-clássico). Éxciton é um par elétron-lacuna, não-dissociado, ligado através de uma atração Coulombiana e que, em geral, está livre para se mover no interior do cristal semicondutor [28]. Observa-se, portanto, que o confinamento quântico se torna apreciável quando o diâmetro do ponto quântico se torna da ordem do raio de *Bohr*.

Figura 54 – Relação do Raio de *Bohr* de éxciton com a dimensão do cristal em amostra volumétrica (a) e em nanocristal semicondutor (b) e seu efeito sobre o espaçamento entre níveis de energia e sobre a energia de banda proibida [144].

Como esquematizado na figura 54, conforme o diâmetro da nanopartícula diminui, a energia da banda proibida aumenta, aumentando também a energia do fóton necessário para que ocorra a absorção. Dessa maneira, durante o processo de fabricação dos pontos quânticos coloidais é preciso existir um controle sobre seu formato e tamanho a fim de produzir partículas que atendam aos requisitos específicos dos experimentos e aplicações almejados.

Na figura 55 pode-se observar o espectro de absorção de várias amostras de colóides de nanocristais de CdSe fabricados pela *Evident Technologies*, entre eles o espectro de absorção dos nanocristais semicondutores esféricos com núcleo de CdSe e casca de ZnS, com diâmetro de 5,8 nm, utilizados nos experimentos descritos nas seções 4.6 e 4.7. Neste espectro é possível observar o 1º pico de éxciton situado em ~580 nm. Como pode ser visto, a absorção de luz ocorre para comprimentos de onda menores ou iguais ao primeiro pico de éxciton para cada tipo de nanopartícula.

Figura 55 – Espectro de absorção de várias amostras de colóides de nanocristais de CdSe/ZnS com diâmetros variando entre 1,9 nm (roxo) à 5,2 nm (vermelho escuro), caracterizados pela Evident Technologies [144].

4.4 Fotoluminescência

O processo de emissão de luz em nanocristais ocorre quando um elétron, excitado para um nível mais energético através da absorção de um fóton, segue-se o decaimento não radiativo (termalização) desse elétron do nível mais energético para um nível de menor energia na banda de condução. Esse decaimento não-radiativo é causado principalmente pela criação de fônons. Posteriormente ao decaimento não radiativo ocorre o decaimento espontâneo da banda de condução para a banda de valência emitindo um fóton de comprimento de onda igual à energia da banda proibida (radiação *Stokes*) [143, 154]. Essa emissão é conhecida como fotoluminescência e deve conservar energia e momento linear, ou seja, a energia e o momento do elétron na banda de condução deverá ser a mesma que a soma da energia e do momento do elétron que retornou para a banda de valência e do fóton emitido [143]. O diagrama de bandas demonstrando o processo de absorção e emissão de um fóton pode ser observado através da figura 56.

Figura 56 – Processo de absorção e emissão espontânea (fotoluminescência) [155].

Nos pontos quânticos coloidais, como citado anteriormente, além da dependência com a temperatura, o comprimento de onda da fotoluminescência está intimamente ligado ao diâmetro e ao formato da partícula, além, claro, de depender do tipo de material semicondutor. Para uma amostra volumétrica semicondutora, que possui dimensões lineares bem maiores do que o raio de *Bohr* do éxciton, o comprimento de onda de emissão é um parâmetro fixo, determinado apenas pelo tipo de material utilizado. Em pontos quânticos coloidais essa situação se torna diferente, devido ao regime do confinamento quântico, já que o raio de *Bohr* é comparável às dimensões espaciais da nanopartícula [156].

A figura 57 mostra 10 frascos contendo pontos quânticos coloidais de CdSe/ZnS com diferentes diâmetros, variando de 2 nm a 10 nm, dispersos em tolueno e iluminados por luz ultravioleta, com emissão de luz em toda a faixa da região visível do espectro óptico.

Figura 57 – Frascos contendo pontos quânticos coloidais com emissão na região visível do espectro óptico [157].

Embora os pontos quânticos coloidais apresentem uma banda de emissão relativamente estreita, com apenas alguns nanômetros de largura, a variação na distribuição do tamanho, formato, concentração, impurezas e defeitos encontrados nesses nanocristais ocasiona uma pequena variação do pico de emissão. Dessa forma, a emissão e a absorção apresentam um certo alargamento não homogêneo [28]. A figura 58 mostra o espectro de emissão para nanocristais semicondutores de CdSe/ZnS, com diferentes diâmetros, excitados por luz ultravioleta (350 nm).

Figura 58 – Comprimento de onda de emissão em função do diâmetro do nanocristal semicondutor [158].

Na seção 4.5 são descritos alguns trabalhos que utilizam nanocristais semicondutores para o desenvolvimento de sensores de temperatura baseando-se na dependência de sua fotoluminescência com a temperatura. Na seção 4.6 é, então, apresentado um trabalho experimental do autor dessa tese que resultou no desenvolvimento de um sensor de temperatura baseado na utilização dos pontos quânticos coloidais de CdSe/ZnS no núcleo de uma fibra de cristal fotônico.

4.5 Fibras ópticas microestruturadas preenchidas por nanocristais semicondutores

O preenchimento de fibras ópticas microestruturadas por um colóide com nanocristais semicondutores foi primeiramente abordado no trabalho de Meissner, *et al.* [159]. Nesse experimento os capilares da casca microestruturada de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido foram preenchidos por capilaridade por um colóide contendo pontos quânticos de CdSe/ZnS dispersos em Heptano. Após o preenchimento da fibra, um feixe de um laser CW de Argônio em $\lambda=488$ nm e potência média de 10mW propagou-se pelo núcleo da fibra, excitando os pontos quânticos na casca microestruturada através de campo evanescente, resultando em uma fotoluminescência em $\lambda=594$ nm de 20 μ W de potência média na saída da fibra. A seção transversal da fibra preenchida nesse trabalho pode ser vista na figura 59 (a), assim como o espectro de emissão da fotoluminescência na figura 59 (b).

Figura 59 - (a) Imagem da seção transversal da primeira fibra microestruturada preenchida com pontos quânticos coloidais de CdSe/ZnS e (b) espectro da fotoluminescência [159].

Outros trabalhos reportados na literatura também abordam o preenchimento de fibras microestruturadas e fibras capilares por nanocristais semicondutores, inclusive no desenvolvimento de sensores de temperatura [10], porém com foco na criação de nanofilmes. Em uma série de trabalhos, as paredes externas [9] ou internas [10] de fibras capilares foram revestidas, conforme pode ser observado na figura 60. Nesses dois experimentos a luz responsável pela excitação dos nanocristais semicondutores para a geração da fotoluminescência é guiada por reflexão interna total através de uma fibra multimodo, emendada na extremidade esquerda da fibra revestida pelo filme (figuras 60 (a) e 60 (b)). Na outra extremidade da fibra capilar (lado direito das figuras 60 (a) e 60 (b)) outra fibra multimodo é emendada, coletando, assim, parte da luz gerada através da fotoluminescência.

Uma desvantagem encontrada nesses dois experimentos é que a interação entre luz e nanocristais semicondutores é pequena, ocorrendo através de campo evanescente. Além disso, a luz gerada através da fotoluminescência não é guiada por um núcleo isolado do ambiente externo, limitando o comprimento utilizável do capilar e tornando necessário fazer emendas na saída do mesmo com fibras multimodo para coletar o feixe óptico de saída.

Figura 60 - Esquemas representando fibras de núcleo oco com nanofilmes depositados externamente (a) [9] e internamente (b) [10] e emendadas com fibras multimodo.

Em outro trabalho referente ao revestimento de fibras com pontos quânticos, o foco foi o desenvolvimento de um sensor de temperatura baseado no revestimento interno das paredes dos capilares da casca de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido (LMA-20 da NKT Photonics) por um nanofilme com nanocristais semicondutores de CdSe [11]. Nesse trabalho fibras multimodo também foram emendadas em ambas as extremidades da fibra microestruturada preenchida com os nanocristais semicondutores, como pode ser observado na figura 61. Embora a sensibilidade à temperatura obtida nesse experimento ($145 \text{ pm}/^{\circ}\text{C}$) tenha sido aproximadamente 11 vezes maior do que a obtida com redes de Bragg escritas em fibras convencionais ($13 \text{ pm}/^{\circ}\text{C}$), novamente a interação entre luz e o material (nanocristais semicondutores) é pequena, ocorrendo através de campo evanescente, e a fotoluminescência não é guiada pelo núcleo da fibra de cristal fotônico. Vale observar também que a elevada sensibilidade obtida nesse experimento deve-se tão somente a sensibilidade intrínseca dos nanocristais e não devido ao tipo de montagem experimental.

Figura 61 – Imagem da emenda entre uma fibra multimodo e uma fibra de cristal fotônico com as paredes internas dos capilares da casca revestidas por um nanofilme de nanocristais semicondutores de CdSe [11].

Outros experimentos utilizam fibras microestruturadas de polímero seja com nanocristais semicondutores incorporados à sua estrutura [160], seja com um núcleo originalmente oco e preenchido por uma mistura de um polímero (PMMA) e nanocristais semicondutores [161], como pode ser visualizado na figura 62. Outros autores reportam o preenchimento do núcleo de uma fibra de cristal fotônico de sílica por uma solução com pontos quânticos dispersos em sol-gel [162], [163] ou polímero [164], para medidas do espectro de emissão da fotoluminescência.

Figura 62 – (a) Imagem da seção transversal da preforma da fibra de PMMA com diâmetro externo de 11 mm, (b) fibra de PMMA com núcleo preenchido por uma mistura de polímero e Rodamina e (c) fibra de PMMA com núcleo preenchido por uma mistura de polímero e nanocristais semicondutores [161].

No entanto, alguns problemas podem ocorrer quando um polímero é inserido no núcleo e/ou nos capilares de uma fibra de cristal fotônico, o que afeta diretamente a propagação da luz. Entre eles está a variação do índice de refração do polímero ao longo da fibra preenchida, devido à não homogeneidade durante o processo de polimerização. Além disso, ao curar, o polímero tende a se contrair e desprender das paredes internas dos capilares, como pode ser visto em imagem da figura 63. Bolhas de ar também podem ser criadas, gerando espalhamento da luz guiada.

Figura 63 – Imagem de microscopia eletrônica de um capilar de sílica com diâmetro interno de 13 μm preenchido por polímero.

Em outro trabalho um capilar foi preenchido por um colóide de nanopartículas semicondutoras em tolueno com o objetivo de estudar as variações espectrais de pontos quânticos de CdSe/ZnS para baixas concentrações de colóide ($0,33\text{-}2,5 \times 10^{-2}$ mg/ml) [165]. O arranjo experimental, conforme visualizado na figura 64, consistia em um capilar de sílica com um diâmetro interno de 132 μm além de duas fibras especiais com diâmetro externo de 125 μm . Após o preenchimento do capilar pelo colóide, as duas fibras especiais foram inseridas nas duas extremidades preenchidas do capilar a fim de evitar a evaporação do colóide inserido. Sílica-gel também foi utilizada para vedar a região entre o capilar e as fibras especiais. Apesar dessa montagem permitir a propagação do bombeamento diretamente pelos pontos quânticos inseridos, através da diferença entre índices (índice do tolueno=1,49), novamente se faz necessário a utilização de fibras multimodo para coletar a luz gerada através da fotoluminescência, assim como para o acoplamento do bombeamento.

Figura 64 – Esquema representando a montagem do experimento para investigação de características espectrais de pontos quânticos de CdSe/ZnS em função da concentração do colóide [165].

No trabalho desenvolvido e apresentado nessa tese, optou-se pelo preenchimento seletivo diretamente do núcleo de uma fibra de cristal fotônico (HC-19-1550-01 da NKT Photonics, diâmetro do núcleo = 20 μm e diâmetro dos capilares = 4 μm), figura 65, por um colóide com pontos quânticos, para o desenvolvimento de um sensor de temperatura. Uma das vantagens em relação aos trabalhos reportados na literatura é que, devido ao núcleo da fibra ser preenchido pelos pontos quânticos coloidais, a interação entre luz e material é aumentada, visto que o meio de propagação da luz de bombeamento é o próprio colóide inserido no núcleo da fibra. Além disso, tanto a luz do bombeamento quanto a luz gerada pela fotoluminescência são guiadas pelo núcleo da fibra através de reflexão interna total.

Figura 65 – Seção transversal da fibra de cristal fotônico de núcleo oco HC-19-1550-01 da NKT Photonics.

4.6 Caracterização do colóide de pontos quânticos e medidas da fotoluminescência deste no núcleo de uma fibra de cristal fotônico

Para o desenvolvimento do experimento do sensor de temperatura dessa tese foram utilizados pontos quânticos coloidais esféricos (diâmetro de 5,8 nm), produzidos e comercializados pela Evident Technologies, compostos por um núcleo de seleneto de cádmio (CdSe) e uma casca de sulfeto de zinco (ZnS). Estes pontos quânticos estavam originalmente dispersos em tolueno, e apresentam fotoluminescência em ~615 nm (vermelho). A tabela 1 mostra algumas propriedades fundamentais do semicondutor CdSe, válidos para amostras volumétricas.

Tabela 1 – Parâmetros básicos do semicondutor CdSe na forma volumétrica [28].

Classificação na tabela periódica	Energia da banda proibida (eV)	Comprimento de onda da banda proibida (nm)
II-VI	1,89	670

Igualmente importante, também se faz necessária a escolha do meio hospedeiro para a diluição dos pontos quânticos coloidais. Como citado, os pontos quânticos coloidais estavam originalmente dispersos em tolueno, que é um líquido altamente volátil à temperatura ambiente (~12 vezes mais volátil do que a água [131]), inviabilizando o guiamento da luz pelo núcleo da fibra através da diferença entre índices, como é de interesse no experimento,

devido à rápida evaporação. A partir disso, foram testados alguns líquidos que apresentam características semelhantes às do tolueno, como ser apolar, já que os nanocristais foram revestidos com surfactantes (agente químico ativo na superfície do material) que os tornam solúveis nesse tipo de líquido, mas que apresentam menores taxas de evaporação, facilitando a permanência do colóide no núcleo da fibra. Após testes com xileno e com óleo mineral [135], este último foi escolhido por atender às características citadas anteriormente, o que permitiu que o aparato (fibra com núcleo preenchido com o colóide) ficasse estável por mais de 1 mês para a realização das medidas. Além disso, o óleo mineral apresenta uma excelente transmissividade na região visível do espectro óptico, que é a região de interesse no experimento, e também possui índice de refração próximo ao da sílica (1,444).

Após a escolha do meio hospedeiro, outro importante fator a ser determinado é a concentração ideal dos pontos quânticos em óleo mineral, para que se obtenha uma relação otimizada entre a absorção do bombeamento por todo o comprimento de fibra preenchida e a amplitude da fotoluminescência. Para obter essa otimização várias concentrações foram testadas em diversas amostras de fibra de cristal fotônico modelo HC-19-1550-01 com ~10 cm de comprimento. A partir da concentração original dos pontos quânticos em tolueno (10 mg/ml), os mesmos foram re-dispersos em óleo mineral nas seguintes concentrações: 500 µg/ml (20 partes de óleo mineral para 1 parte de pontos quânticos em tolueno), 330 µg/ml (30 partes de óleo mineral para 1 parte de pontos quânticos em tolueno), 250 µg/ml (40 partes de óleo mineral para 1 parte de pontos quânticos em tolueno) e 200 µg/ml (50 partes de óleo mineral para 1 parte de pontos quânticos em tolueno). A re-dispersão é feita despejando-se centenas de microlitros (o valor exato dependendo da concentração desejada) do óleo mineral em um recipiente juntamente com o colóide dos pontos quânticos em tolueno. No processo da mistura entre o óleo mineral e o colóide de pontos quânticos é importante salientar que é necessário esperar alguns minutos para evaporação do tolueno para a inserção no núcleo da fibra, evitando que a inserção do tolueno na fibra varie o volume do colóide.

Para a caracterização da fotoluminescência foi utilizada a montagem esquematizada na figura 66, utilizando um laser de estado sólido em regime CW com comprimento de onda de $\lambda=473$ nm e potência média de ~3,5 mW. A luz proveniente do laser foi acoplada ao núcleo das fibras de cristal fotônico preenchidas com as diferentes concentrações do colóide. Para garantir que a luz proveniente do bombeamento fosse acoplada somente no núcleo da fibra, foram utilizadas uma objetiva e uma câmera CCD na saída da mesma para monitoramento do alinhamento. Após, o espectro da fotoluminescência resultante na saída da fibra foi primeiramente coletada por uma fibra multimodo com 1 metro de comprimento, conectada a

um espectrômetro da Ocean Optics modelo HR-4000-CG, e também foi medida a potência da fotoluminescência utilizando-se um medidor de potência óptica. Vale ressaltar que para se certificar que somente a luz proveniente da fotoluminescência era mensurada, foram utilizados após a saída da fibra, e antes do acoplamento com a fibra multimodo, um filtro passa longo (Newport FSQ-RG610), com corte abaixo de $\lambda=610\text{nm}$, para remover a luz remanescente do bombeamento, assim como uma íris, para captar luz proveniente somente do núcleo da fibra.

Figura 66 – Montagem utilizada na caracterização da concentração dos pontos quânticos coloidais de CdSe/ZnS inseridos no núcleo de uma fibra de cristal fotônico.

Os resultados dessa caracterização são apresentados na figura 67 e mostram uma variação na amplitude da fotoluminescência em função da diluição utilizada. O melhor resultado apresentado foi obtido para a concentração de $250\text{ }\mu\text{g/ml}$ (curva em azul), gerando uma potência média de fotoluminescência coletada, considerando luz somente do núcleo da fibra, de $9\text{ }\mu\text{W}$ ($16\text{ }\mu\text{W}$ considerando luz proveniente do núcleo e da casca). Esse resultado se mostrou satisfatório visto que a potência média da fotoluminescência obtida por Meissner *et al.* [159] foi de $20\text{ }\mu\text{W}$, com a desvantagem de, naquele caso, não haver guiamento pelo núcleo da fibra por reflexão interna total.

Figura 67 – Espectro da fotoluminescência obtida em fibras de cristal fotônico com núcleo coloidal preenchidas com diferentes concentrações de pontos quânticos dispersos em óleo mineral.

Outro aspecto interessante no espectro obtido da figura 67 é que, na medida em que a concentração dos pontos quânticos aumenta, existe uma tendência de que o pico de emissão da fotoluminescência sofra um deslocamento para o vermelho, possivelmente devido ao processo de reabsorção de fótons de comprimentos de onda mais curtos, emitidos no início da fibra, pelo colóide localizado nos últimos centímetros da mesma [165].

Na figura 69 são mostradas fotografias do aparato experimental, nas quais se observam o bombeamento e a fotoluminescência irradiada lateralmente, para diferentes concentrações do colóide de pontos quânticos de CdSe/ZnS. Na figura 68 (a) é possível observar que, para a concentração de 200 µg/ml, há poucos pontos quânticos inseridos na fibra, de maneira que a fotoluminescência gera potências muito baixas, não detectáveis pelo espectrômetro. Também pode-se verificar que, para a situação da diluição de 250 µg/ml (figura 68 (b)), a fotoluminescência está sendo gerada em todo o comprimento da fibra, indicando uma eficiente relação diluição/fotoluminescência. Já na figura 68 (c), obtida com a concentração de 330 µg/ml, o bombeamento excita os pontos quânticos no início da fibra, porém é fortemente absorvido ao longo da fibra. Nos centímetros finais a intensidade da luz da fotoluminescência diminui, sendo possivelmente reabsorvida pelos pontos quânticos.

Figura 68 – Fotografias de fibras de cristal fotônico com núcleo coloidal sendo bombeadas pelo laser CW azul (da direita para a esquerda) e luminescendo. Concentrações de (a) 200 $\mu\text{g/ml}$, (b) 250 $\mu\text{g/ml}$ e (c) 330 $\mu\text{g/ml}$.

Nesta caracterização, os estudos empíricos mostram que uma otimização da concentração deve levar em consideração não somente a diluição dos pontos quânticos em óleo mineral, mas também o comprimento de fibra preenchida utilizada. Obviamente, diferentes comprimentos produzirão diferentes resultados de intensidade e deslocamento espectral da fotoluminescência [165]. No caso deste trabalho, devido aos componentes da montagem experimental utilizada se adequarem a fibras com comprimento de 10 centímetros, somente tal comprimento foi analisado.

A figura 69 mostra a distribuição de intensidade da luz que deixa a fibra preenchida com o colóide com concentração de 250 $\mu\text{g/ml}$. A luz guiada pelo núcleo na imagem corresponde somente à fotoluminescência, já que um filtro passa longo (*Newport* FSQ-RG610) foi utilizado. Esta imagem demonstra a principal vantagem da abordagem aqui empregada diante daquelas descritas em trabalhos anteriores [9, 10, 11, 159], já que a fotoluminescência é guiada pelo núcleo, podendo posteriormente ser acoplada a uma fibra monomodo. Porém é preciso ressaltar que as perdas de acoplamento com uma fibra monomodo seriam bem altas já que muitos modos são excitados simultaneamente e possivelmente se perderiam nesse acoplamento.

Figura 69 – Distribuição de intensidade de luminescência na saída da fibra de cristal fotônico HC-19-1550-01 com núcleo coloidal de CdSe/ZnS em óleo mineral.

4.7 Fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de pontos quânticos semicondutores para aplicação como um sensor de temperatura

Nessa seção é descrito o experimento baseado no preenchimento seletivo de uma fibra de cristal fotônico de núcleo oco com pontos quânticos de CdSe/ZnS suspensos em óleo mineral para aplicação como um sensor de temperatura.

O esquema do experimento é mostrado na figura 70, e utiliza um laser de estado sólido CW, com emissão em 473 nm e potência média de ~3,5 mW como fonte de bombeamento. A luz proveniente do laser foi focalizada, com uma objetiva de 20X e abertura numérica de 0,40, no núcleo de uma fibra de cristal fotônico de ~10 cm de extensão (figura 65) com núcleo coloidal utilizando a concentração otimizada de 250 $\mu\text{g/ml}$.

Figura 70 – Esquema da montagem experimental do sensor de temperatura.

Após propagar pelo núcleo coloidal da fibra, a luz era direcionada para outra objetiva de 20X, que a focalizava em uma fibra multimodo conectada a um espectrômetro (*Ocean Optics HR-4000-CG*). A fim de que somente a luz proveniente da fotoluminescência fosse acoplada à fibra multimodo, um filtro passa-banda era posicionado após a objetiva de 20X na saída da fibra, bloqueando a luz de bombeamento. Além disso, uma íris era usada para que se coletasse luz somente do núcleo da fibra.

Na montagem do experimento, vista na figura 71 (e esquematicamente na figura 70), a fibra com núcleo coloidal ficava posicionada na face superior de um dispositivo termoelétrico (*Peltier*), com dimensões espaciais de 50 mm x 50 mm x 5 mm. O objetivo da utilização desse dispositivo era variar a temperatura na fibra através de corrente elétrica aplicada ao *Peltier*. Uma diferença de potencial causa a passagem de uma corrente elétrica, gerando um gradiente de temperatura, de maneira que em uma das faces do *Peltier* a temperatura aumenta enquanto que na face oposta a temperatura diminui. Isso ocorre porque os portadores de carga do semicondutor se difundem do lado quente para o lado frio devido a variação na tensão [142].

Para monitorar a variação da temperatura gerada pelo *Peltier*, e calibrar o sensor, utilizaram-se duas redes de *Bragg*, escritas em uma fibra padrão de telecomunicações posicionada ao lado da fibra de cristal fotônico, na face superior do *Peltier*. Duas lâminas de microscópio colocadas sobre as fibras foram utilizadas para protegê-las de contatos mecânicos externos e também para auxiliar na isolamento térmica. Para auxiliar no processo de dissipação do calor produzido na face oposta do *Peltier*, foi utilizada uma pasta térmica e uma placa de alumínio dissipadora de calor, além de uma ventoinha posicionada na parte inferior da placa dissipadora, conforme pode ser observado na figura 71.

Figura 71 – Foto do aparato utilizado na montagem e medidas do sensor de temperatura.

A figura 72 mostra os espectros de emissão normalizados para diversas temperaturas entre 5°C e 89°C. O pico de emissão à temperatura ambiente (23°C) se localizava em torno de $\lambda=625$ nm e a largura à meia altura era de aproximadamente 24 nm. Como esperado, quando a temperatura foi reduzida, houve um deslocamento espectral para o azul. Quando a temperatura era aumentada, um deslocamento para o vermelho foi observado [33]. A potência de saída referente à fotoluminescência foi de aproximadamente 9 μ W. Essa montagem experimental permite obtenção de uma alta relação sinal-ruído tanto para medidas de potência quanto para medidas espectrais, se comparadas a experimentos em amostras volumétricas, onde a luz da fotoluminescência é irradiada para todos os lados, tornando as medidas altamente ruidosas, conforme abordado a seguir.

Figura 72 – Espectro da fotoluminescência em função da temperatura aplicada em uma fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de CdSe/ZnS em óleo mineral.

Para efeito de comparação dois experimentos de controle foram realizados; o primeiro consistiu em utilizar uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido, modelo SC-5.0-1065 NKT Photonics, com diâmetro do núcleo de 5 μm (figura 41) com as paredes internas de seus capilares da casca microestruturada (diâmetro de 1,5 μm) revestidos pelos mesmos pontos quânticos de CdSe/ZnS. Neste caso obteve-se uma potência de fotoluminescência de apenas 0,28 μW . Como demonstrado, a eficiência no caso do preenchimento do núcleo da PCF foi da ordem de 32 vezes, pois tanto a excitação como a coleta da fotoluminescência são feitas pelo núcleo da fibra.

No segundo experimento, uma gota do colóide foi posicionada sobre uma lâmina de microscópio e iluminada a um ângulo de 45° pela mesma fonte de luz (laser cw em 473 nm), resultando em um pico de emissão da fotoluminescência em $\lambda=612$ nm e uma sensibilidade de 68 pm/°C, muito próxima daquele obtida no experimento com a fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal, descrito a seguir, indicando novamente que a sensibilidade é intrínseca aos nanocristais e não a montagem experimental. Além disso, foi observado que houve um deslocamento para o vermelho no espectro de emissão à temperatura ambiente em relação à medida realizada em uma amostra de colóide fora da fibra (figura 73). Esse deslocamento

pode ser entendido considerando que a fotoluminescência na fibra se propaga ao longo da mesma, favorecendo assim uma reabsorção seguida de uma reemissão com menos energia da dos fótons gerados pelos pontos quânticos. Vale ressaltar aqui também que os espectros resultantes da fotoluminescência obtidos para os dois experimentos de controle (amostra volumétrica e PCF de núcleo sólido) foram bastante ruidosos, o que dificulta a caracterização para um sensor de temperatura baseado em medidas de deslocamento espectral.

Figura 73 – Espectro da fotoluminescência em função da temperatura aplicada em uma amostra volumétrica (fora da fibra) do colóide de pontos quânticos de CdSe/ZnS em óleo mineral.

Como mencionado anteriormente, em princípio, tanto a variação na intensidade da fotoluminescência quanto o deslocamento espectral podem ser explorados em um sensor de temperatura. Entretanto, este último é geralmente preferível devido à sua imunidade a variações no tempo das perdas na fibra ou a flutuações de intensidade do bombeamento. A figura 74 mostra o deslocamento do pico da fotoluminescência em função da temperatura. Um ajuste linear foi realizado e o resultado indicou uma sensibilidade de 70 pm/°C, sendo ~5x maior do que a sensibilidade obtida em redes de *Bragg* (~13 pm/°C). Todavia, é importante também reconhecer que a precisão em se determinar a posição espectral de uma rede de *Bragg* é significativamente maior devido à sua menor largura espectral.

Em outros trabalhos descritos na literatura, referente ao desenvolvimento de sensores de temperatura baseados em pontos quânticos, são apresentados diferentes valores para a sensibilidade à temperatura. Utilizando pontos quânticos de CdSe/ZnS em experimentos em amostras volumétricas e em fibras de cristal fotônico, valores de 200pm/°C e 145pm/°C, respectivamente, foram apresentados [166, 11]. Além disso, a sensibilidade de pontos quânticos de CdTe depositados na ponta de uma fibra óptica convencional foi reportada em 200pm/°C [167]. Novamente é possível observar que os diferentes valores obtidos para a sensibilidade indicam que, independentemente da montagem experimental, a variação da fotoluminescência em função da temperatura aplicada é resultante de características intrínsecas dos pontos quânticos. Isso fica evidente na caracterização apresentada nessa tese, realizada em uma amostra de colóide fora da fibra (figura 73), onde o valor obtido para a sensibilidade foi de 68pm/°C, muito próximo ao obtido na PCF de núcleo coloidal.

Figura 74 – Comprimento de onda do pico da fotoluminescência em função da temperatura.

Em aplicações práticas, é conveniente substituir o espectrômetro por uma configuração mais simples, baseado em fotodetectores. Esse esquema pode apresentar imunidade a oscilações de potência, enquanto detecta diretamente a variação espectral da fotoluminescência, se a diferença normalizada entre a potência em dois comprimentos de onda dentro do espectro for medida, com o uso de dois filtros passa-banda ou redes de Bragg.

O gráfico da figura 75 mostra esta diferença normalizada em função da temperatura, obtida tomando-se as potências (P1 e P2) medidas nos comprimentos de onda de 638 nm e 614 nm, escolhidos devido à alta inclinação do espectro nestes pontos em temperatura ambiente. A diferença normalizada é então obtida através de $(P2-P1)/(P1+P2)$, de acordo com [168]. Para emular o uso de filtros passa-banda de 1 nm, os espectros da Figura 75 foram integrados em torno dos pontos escolhidos, em uma faixa de 1 nm. Os resultados revelam novamente uma variação linear com a temperatura, com uma inclinação de $5 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Vale ressaltar também que a potência em uma banda filtrada do espectro da figura 75 com 1nm de largura é de 125 nW, suficiente para ser detectada por fotodetectores comerciais.

Figura 75 – Diferença entre as potências de emissão normalizadas em 638 nm e 614 nm em função da temperatura aplicada.

Como pôde ser observado na figura 74, a resposta do sensor de temperatura utilizando uma fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de CdSe/ZnS demonstrou sensibilidade de (70pm/°C) sendo ~5x maior do que o obtido em redes de Bragg escritas em fibras convencionais, além de produzir uma potência de fotoluminescência de 9 μW, o que permitiu uma alta relação sinal-ruído nas medidas se comparada a experimentos em amostras volumétricas, demonstrando a viabilidade do dispositivo proposto. Medidas para caracterização da variação da fotoluminescência no tempo, em escalas de tempo longas, também foram realizadas incidindo-se continuamente o laser de bombeamento por 4 horas,

após o qual a fibra apresentou um decréscimo de 10% da potência de luminescência transmitida, muito próximo ao obtido em [10], de 6,3%. Em um sensor real, a excitação dos pontos quânticos não precisa ser contínua, aumentando o tempo de vida destes. Como principal contribuição desse experimento cita-se o fato de que a fotoluminescência é gerada e guiada no próprio núcleo da fibra, permitindo a detecção de potências relativamente altas, se comparadas a esquemas onde a excitação dos nanocristais ocorre por campo evanescente.

A partir do desenvolvimento da técnica de vedação da fibra de cristal fotônico de núcleo líquido, descrito na seção 3.1, o experimento do sensor de temperatura utilizando uma fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de CdSe/ZnS foi repetido, agora vedando-se seu núcleo.

A figura 76 mostra os espectros de emissão normalizados resultantes para diversas medidas realizadas variando-se a temperatura. Nesse experimento, o pico de emissão à temperatura ambiente (23°C) se localizava em torno de $\lambda=613$ nm, com largura à meia altura de aproximadamente 20 nm. Esse deslocamento para o azul do pico de emissão em comparação com a emissão da fibra sem vedar pode ser explicado devido ao efeito de “lente” causado pela tampa de polímero, que neste caso induzia a excitação de mais modos transversais de ordem superior. Quando a fibra não está vedada e a luz se propaga pelo seu núcleo coloidal, o acoplamento de um feixe Gaussiano excita preferencialmente o modo fundamental, o que pode induzir a não excitação de uma grande quantidade de pontos quânticos localizados próximos à região da borda entre núcleo e casca (figura 69). Isto aumenta a taxa de absorção e re-emissão da luz, produzindo um deslocamento para o vermelho e um alargamento espectral, em comparação com a fibra vedada. Em contraste, para a fibra com núcleo vedado, o efeito de “lente” efetivamente aumenta a distribuição espacial do bombeamento e, conseqüentemente, da emissão, como pode ser observado na figura 78. Isto aumenta a quantidade de pontos quânticos excitados em volta do núcleo da fibra, diminuindo assim a absorção e re-emissão ao longo da mesma.

Figura 76 – Espectro da fotoluminescência em função da temperatura aplicada em uma fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal de CdSe/ZnS diluído em óleo mineral vedado.

Figura 77 – Imagem da luz na saída da fibra de cristal fotônico HC-19-1550 com núcleo coloidal de CdSe/ZnS diluído em óleo mineral e vedado. Comparar com a figura 70.

A figura 78 mostra o deslocamento do pico da fotoluminescência em função da temperatura. Para as medidas com a fibra com núcleo vedado, o ajuste linear resultou em uma sensibilidade de 69 pm/°C, muito próxima àquela obtida para a fibra sem vedação, que foi de 70pm/°C, indicando a reprodutibilidade do sistema proposto.

Figura 78 – Comprimento de onda do pico da fotoluminescência em função da temperatura.

Utilizando o mesmo recurso para a obtenção do gráfico da figura 75, a figura 79 mostra a diferença normalizada das potências medidas em 624 nm e 604 nm. Nesse caso, acredita-se que a maior inclinação obtida ($7 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) está diretamente relacionada ao estreitamento espectral da fotoluminescência.

Figura 79 - Diferença entre as potências de emissão normalizadas em 624 nm e 604 nm em função da temperatura aplicada.

Neste capítulo da tese, um sensor de temperatura baseado no preenchimento e vedação do núcleo de uma fibra de cristal fotônico com um colóide de pontos quânticos de CdSe/ZnS foi desenvolvido com sucesso, oferecendo resultados de sensibilidade de aproximadamente 69 pm/°C, bastante semelhante à do experimento utilizando a fibra de cristal fotônico com núcleo coloidal sem vedar (70 pm/°C). O sistema para vedação do núcleo de uma fibra com líquido se mostrou bastante eficaz nesse experimento tornando o dispositivo mais prático e robusto. Ainda assim existem possibilidades futuras para o aperfeiçoamento desse experimento como, por exemplo, uma maior integração com dispositivos totalmente à fibra através de “emendas” com fibras convencionais de telecomunicações, utilizando-se polímeros curáveis. Também existe a possibilidade da fabricação destes dispositivos em larga escala com o preenchimento do colóide no núcleo da PCF por alguns metros, cortando sempre que necessário a PCF no tamanho desejado. Neste caso o maior obstáculo seria o processo de vedação manual que demandaria um conhecimento técnico apurado para realizar as vedações do núcleo da PCF preenchida.

Conclusões

Esta tese apresentou resultados relevantes no que se refere ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos baseados na inserção seletiva de materiais, como líquidos e colóides de nanopartículas nos capilares de fibras de cristal fotônico, em áreas que abrangem nanofotônica, sensoriamento e óptica não-linear. Também foram desenvolvidos métodos para a obtenção de fibras preenchidas, como uma variante para o preenchimento seletivo de líquidos em capilares de fibras de cristal fotônico com o controle do comprimento a ser preenchido, e uma técnica para vedação de ambas as faces do núcleo de uma fibra de cristal fotônico com núcleo líquido para prevenir a evaporação.

Na primeira abordagem dessa tese foi realizado um experimento baseado no preenchimento do núcleo de uma de uma fibra de cristal fotônico por um líquido (água destilada) objetivando a geração de luz supercontínua, explorando propriedades da água como a dispersão nula próximo de $1\text{ }\mu\text{m}$. Problemas em experimentos anteriores como a evaporação do líquido inserido inviabilizavam a praticidade desse tipo de experimento, tornando necessária a criação de uma nova técnica para a vedação de ambas as faces do núcleo de fibras com núcleo líquido. Resultados anteriores sem a utilização da técnica apresentaram uma estabilidade temporal de aproximadamente 10 minutos. Nessa tese foi obtida uma estabilidade temporal na geração do espectro supercontínuo de mais de 1 hora, além de um alargamento espectral máximo de $\sim 280\text{ nm}$, medido a -20 dB do pico do espectro. As perdas na fibra vedada foram de até $8,2\text{ dB}$, com uma estimativa de 2 dB por tampa, apresentando também uma eficiência no acoplamento de até 17% , bastante satisfatório considerando que para o mesmo experimento com a fibra sem vedação o resultado foi de $\sim 14\%$.

Baseando-se na técnica para o preenchimento seletivo de líquidos em fibras de cristal fotônico apresentada em [55] e também se valendo da utilização da técnica para a vedação de capilares utilizando uma micropipeta, nessa tese foi apresentada uma variante para essa técnica, objetivando o controle do comprimento do capilar a ser preenchido. Os resultados obtidos demonstraram que é possível, inclusive através de cálculos simples, garantir controle e reprodutibilidade do comprimento a ser preenchido pelo líquido no capilar. No trabalho apresentado aqui foi obtido um comprimento total do capilar preenchido pelo líquido de 6 cm , igual ao previstos analiticamente, para uma fibra com comprimento total de 15 cm .

Também aproveitando a técnica para o preenchimento controlado dos capilares de fibras de cristal fotônico foi preliminarmente desenvolvido nessa tese um dispositivo para chaveamento óptico totalmente à fibra. O experimento baseou-se no preenchimento de um comprimento pré-determinado de um capilar adjacente ao núcleo por um colóide de nanopartículas de óxido de ferro em óleo mineral, objetivando a obtenção de modulação de fase cruzada. Os resultados obtidos mostraram oscilações espectrais apresentando máximos e mínimos passíveis de serem modulados temporalmente. Também foi observado que, ao se ligar o bombeio, foram obtidos pulsos com duração da ordem de dezenas ou centenas de microsegundos, muito maior do que a duração esperada, da ordem de centenas de picosegundos (duração dos pulsos de controle). Este resultado sugere que a resposta do sistema seja predominantemente térmica.

Por fim, um sensor de temperatura baseado no preenchimento do núcleo de uma fibra de cristal fotônico com um colóide de nanocristais semicondutores de CdSe/ZnS em óleo mineral foi apresentado, fornecendo como resultado uma sensibilidade de 70 pm/°C no espectro de emissão, que é aproximadamente 5,5 vezes maior que a apresentada por uma rede de *Bragg* escrita em uma fibra óptica padrão de telecomunicações. Nesse experimento também foi possível empregar a nova técnica de vedação do núcleo líquido da fibra de cristal fotônico. A técnica, além de tornar o dispositivo mais prático e robusto obteve resultados semelhantes de sensibilidade (69 pm/°C) em comparação com a fibra com núcleo coloidal sem vedação, indicando uma reprodutibilidade do sistema proposto. Essa técnica torna possível a aplicação prática do sensor de temperatura, evitando problemas com a evaporação do colóide inserido na fibra, possibilitando assim que o mesmo fique estável durante longos períodos.

Como apresentado, a contribuição dessa tese foi demonstrar e tornar práticos alguns dispositivos baseados em fibras de cristal fotônico preenchidas por líquidos ou colóides. Além disso, também é necessário dar-se continuidade ao trabalho para o chaveamento óptico baseado em modulação de fase cruzada, objetivando-se respostas mais rápidas.

Referências bibliográficas

- [1] RUSSEL, P. St. J; “*Photonic crystal fibers: A historical account*”, IEEE Leos Newsletter, v. 21, n. 5, p. 11-15, outubro 2007.
- [2] BROENG, J; MOGILEVSTEV, D; BARKOU, S. E, and BJARKLEV A; “*Photonic crystal fibers: A new class of optical waveguides*”, Optical Fiber Technology, v. 5, n. 3, p. 305-330, julho 1999.
- [3] RUSSEL, P. St. J; “*Photonic crystal fibers*”, Science, v. 299, p. 358-362, janeiro 2003.
- [4] KNIGHT, J. C; “*Photonic crystal fibres*”, Nature, v.424, p. 847-851, agosto 2003.
- [5] BIRKS, T. A; KNIGHT, J. C; AND RUSSEL, P. St. J; “*Endlessly single-mode photonic crystal fiber*”, Optics Letters, v. 22, n. 13, p. 961-963, julho1997.
- [6] LAEGSGAARD, J. and BJARKLEV, A; “*Microstructured optical fibers: fundamentals and applications*”, Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 1, p. 2-12, janeiro 2006.
- [7] RUSSEL, P. St. J; “*Photonic-Crystal Fibers*”, Journal of Lightwave Technology, v. 24, n. 12, p. 4729-4749, dezembro 2006.
- [8] CERQUEIRA, A; “*Recent progress and novel applications of photonic crystal fibers*”, Report on Progress in Physics, v. 73, n. 2, p. 1-21, janeiro 2010.
- [9] BRAVO, J; MATÍAS, I. R; VILLAR, I. D; CORRES, J. M. and ARREGUI, F. J; “*Nanofilms on hollow core fiber-based structures: an optical study*”, Journal of Lightwave Technology, v. 24, n. 5, p. 2100-2107, maio 2006.
- [10] BRAVO, J; *et. al*; “*Encapsuled quantum dot nanofilms inside hollow core optical fibers for temperature measurement*”, IEEE Sensors Journal, v. 8, n. 7, p. 1368-1374, julho 2008.
- [11] LARRIÓN, B; HERNÁEZ, M; ARREGUI, F. J; GOICOECHEA, J; BRAVO, J. and MATÍAS, I. R; “*Photonic crystal fiber temperature sensor based on quantum dot nanocoatings*”, Journal of Sensors, v. 2009, n. 1, p. 1-6, abril 2009.
- [12] AMEZCUA-CORREA, *et. al*; “*Surface-enhanced Raman scattering using microstructured optical fiber substrates*”, Advanced Functional Materials, v. 17, n. 13, p. 2024-2030, setembro 2007.
- [13] de MATOS, C. J. S; *et. al*; “*Creating and fixing a metal nanoparticles layer on the holes of microstructured fibers for Plasmonic applications*”, Proc. CLEO/QELS, EUA, Baltimore, maio 2008.

- [14] AMEZCUA-CORREA, *et. al*; “Loss measurement of microstructured optical fibres with metal-nanoparticle inclusions”, *Electronics Letters*, v. 44, n. 13, p. 795-796, junho 2008.
- [15] MIAO, Y; LIU, B; ZHANG, K; LIU, Y. and ZHANG, H; “Temperature tunability of photonic crystal fiber filled with Fe_3O_4 nanoparticle fluid”, *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 2, p. 021103-01 021103-3, janeiro 2011.
- [16] GAPONENKO, S. V; “*Introduction to nanophotonics*”, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2010.
- [17] KLIMOV, V. I; “Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots”, *Science*, v. 290, n. 5490, p. 314-317, outubro 2000.
- [18] PAVESI, L; DAL NEGRO, L; FRANZO, G. and PRIOLO, F; “Optical gain in silicon nanocrystals”, *Nature*, v. 408, n. 23, p. 440-444, novembro 2000.
- [19] EISLER, H. J; *et. al*; “Color-selective semiconductor nanocrystal laser”, *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 24, p. 4614-4616, junho 2002.
- [20] KLEM, E. J. D; LEVINA, L. and SARGENT, E. H. “PbS quantum dot electroabsorption modulation across the extended communications band 1200-1700 nm”, *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 5, p. 53101-53103, julho 2005.
- [21] VALERINI, D; CRETI, A; LORNASCOLO, M; MANNA, L; CINFOLANI, R, and ANNI, M; “Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix”, *Physical Review B*, v. 71, n. 23, junho 2005.
- [22] DUONG, H. D. and RHEE, J. L; “Enhancement of the sensitivity of a quantum dot-based fiber optic temperature sensor using the sol-gel technique”, *Sensors and Actuators B*, v. 134, n. 2, p. 423-426, setembro 2008.
- [23] ALIVISATOS, P; “The use of nanocrystals in biological detection”, *Nature Biotechnology*, v. 22, n. 1, p. 47-52, janeiro 2004.
- [24] DUBERTRET, B; “DNA detectives”, *Nature Materials*, v.4, n. 1, p. 797-798, novembro 2005.
- [25] FARIAS, P. M. A; *et. al*; “Colloidal semiconductor quantum dots: Potential tools for new diagnostic methods”, *Applied Surface Science*, v. 255, n. 3, p. 691-693, novembro 2008.
- [26] TOMASULO, M; YILDIZ, I; KANUMALLE, S. L. and RAYAMO, F. M; “pH-sensitive ligand for luminescent quantum dots”, *Langmuir*, v. 22, n. 24, p. 10284-10290, outubro 2006.
- [27] VINAYAKA, A. C; BASHEER, S. and THAKUR, M. S; “Bioconjugation of CdTe quantum dot for detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by competitive

fluoroimmunoassay based biosensor", Biosensors Bioelectron, v. 24, n. 6, p. 1615-1620, setembro 2009.

[28] GAPONENKO, S. V; "*Optical properties of semiconductor nanocrystals*", Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998.

[29] HARRISON, P; "*Quantum wells, wires and dots: Theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*", John Wiley & Sons, segunda edição, West Sussex, UK, 2005.

[30] GUYOT-SIONNEST, P; "*Colloidal quantum dots*", Comptes Rendus Physique, v. 9, n.8, p. 777-787, novembro 2008.

[31] SMITH, A, M, and NIE, S; "*Semiconductor nanocrystals: Structure, properties and band gap engineering*", Accounts of Chemical Research, v. 43, n. 2, p. 190-200, fevereiro 2010.

[32] WU, Y; ARAI, K, and YAO, T; "*Temperature dependence of the photoluminescence of ZnSe/ZnS quantum-dot structures*", Physical Review B, v. 53, n. 16, p. 10485-10488, abril 1996.

[33] WALKER, G. W; *et. al*; "*Quantum-dot optical temperature probes*", Applied Physics Letters, v. 83, n. 17, p. 3555-3557, outubro 2003.

[34] HIRSCH, L. S; *et. al*; "*Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance*", Proc. of the National Academy of Science of the United States of America, v. 100, n. 23, p. 13549-13554, novembro 2003.

[35] QIAN, X.-M. and NIE, S. M; "*Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications*", Chemical Society Reviews, v. 37, n. 5, p. 912-920, março 2008.

[36] AARON, J. S; *et. al*; "*Increased optical contrast in imaging of epidermal growth factor receptor using magnetically actuated hybrid gold/iron oxide nanoparticles*", Optics Express, v. 14, n. 26, p. 12930-12943, dezembro 2006.

[37] SHARMA, P; BROWN, S; WALTER, G; SANTRA, S. and MOUDGIL, B; "*Nanoparticles for bioimaging*", Advances in Colloid and Interface Science, v. 123-126, p. 471-482, agosto 2006.

[38] ANKER, J. N; *et. al*; "*Biosensing with plasmonic nanosensors*", Nature Materials, v. 17, p. 442-453, junho 2008.

[39] MUSKENS, O. L; *et. al*; "*Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization*", Applied Physics Letters, v. 88, n. 6, p. 63109-1 63109-3, fevereiro 2006.

- [40] WILLETS, K. A. and DUYNE, R. P. V; “*Localized surface Plasmon resonance spectroscopy and sensing*”, Annual Review of Physical Chemistry, v. 58, p. 267-297, outubro 2006.
- [41] BRONGERSMA, M. L; HARTMAN, J. W. and ATWATER, H. A; “*Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit*”, Physical Review B, v. 62, n. 27, p. 16356-16359, dezembro 2000.
- [42] MAIER, S. A; *et. al*; “*Plasmonic – A route to nanoscale optical devices*”, Advanced Materials, v. 13, n. 19, p. 1501-1505, outubro 2001.
- [43] DRAGOMAN, M. and DRAGOMAN, D; “*Plasmonics: Applications to nanoscale terahertz and optical devices*”, Progress in Quantum Electronics, v. 32, n. 1, p. 1-41, dezembro 2007.
- [44] GANEEV, R. A; BABA, M; RYASNYANSKY, A. I; SUZUKI, M. and KURODA, H; “*Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids*”, Optics Communications, v. 240, n. 4-6, p. 437-448, junho 2004.
- [45] JAYABALAN, J; SINGH, A; CHARI, R. and OAK, S; “*Ultrafast third-order nonlinearity of silver nanospheres and nanodiscs*”, Nanotechnology, v. 18, n. 31, p. 1-6, julho 2007.
- [46] SOUZA, R. F; ALENCAR, A. R. C; da SILVA, E. C; MENEGHETTI, M. R. and HICKMANN, J. M; “*Nonlinear optical properties of Au nanoparticles colloidal system: Local and nonlocal responses*”, Applied Physics Letters, v. 92, n. 20, p. 201902-1 201902-3, maio 2008.
- [47] RATIVA, D; de ARAÚJO, R. E. and GOMES, A. S. L; “*One photon nonresonant high-order nonlinear optical properties of silver nanoparticles in aqueous solution*”, Optics Express, v. 16, n. 23, p. 19244-19252, novembro 2008.
- [48] GÓMEZ, L. A; de ARAÚJO, C. B; BRITO-SILVA, A. M. and GALEMBECK, A; “*Solvent effects on the linear and nonlinear response of silver nanoparticles*”, Applied Physics B: Lasers and Optics, v. 92, n. 1, p. 61-66, junho 2008.
- [49] LAL, S; LINK, S. and HALAS, N. J; “*Nano-optics from sensing to waveguiding*”, Nature Photonics, v. 1, p. 641-648, novembro 2007.
- [50] MAIER, S. A; “*Plasmonics*”, Springer, Bath, U.K., 2007.
- [51] PELTON, M; AIZPURUA, J. and BRYANT, G; “*Metal-nanoparticle plasmonics*”, Laser & Photonics Review, v. 2, n. 3, p. 136-159, abril 2008.

- [52] HAUTAKORPI, M; MATTINEN, M. and LUDVISEN, H; “*Surface-plamon sensor based on three-hole microstructured optical fiber*”, Optics Express, v. 16, n. 12, p. 8427-8432, junho 2008.
- [53] BOZOLAN, A; de MATOS, C. J. S; CORDEIRO, C. M. B; SANTOS, E. M. and TRAVERS, J; “*Supercontinuum generation in a water-core photonic crystal fibers*”, Optics Express, v. 16, n. 13, p. 9671-9676, junho 2008.
- [54] ONG, J. S. K; FACINCANI, T. and de MATOS, C. J. S; “*Evaporation in water-core photonic crystal fibers*”, Proc. 1st Workshop on Specialty Optical Fibers and Their Applications, São Pedro, Brazil, p. 152-154, agosto 2008.
- [55] GEROSA, R. M; SPADOTI, D. H; de MATOS, C. J. S; MENEZES, L. de S. and FRANCO, M. A. R; “*Efficient and short-range light coupled to index matched index-filled hole in a solid-core photonic crystal fiber*”, Optics Express, v. 19, n. 24, p. 24687-24698, novembro 2011.
- [56] OLIVEIRA, T. R; BRITO-SILVA, A. M; GALEMBECK, A. and de ARAÚJO, C. B; “*Optical nonlinearity of iron oxide nanoparticles in the picosecond regime*”, XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, São Paulo, maio 2010.
- [57] VARSHNI, Y. P, “*Temperature dependence of energy gap in semiconductors*”, Physica, v. 34, p. 149-154, janeiro 1967.
- [58] YABLONOVITCH, E; “*Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*”, Physical Review Letters, v. 58, n. 20, p. 2059-2062, maio 1987.
- [59] YABLONOVITCH, E; “*Photonic band-gap structures*”, Journal of Optical Society of America B, v. 10, n. 2, p. 286-295, fevereiro 1993.
- [60] SOKODA, K; “*Optical properties of photonic crystals*”, Springer, 2001.
- [61] VUKUSIC, P; “*Manipulating the flow of light with photonic crystals*”, Physics Today, v. 59, n. 10, p. 82-83, outubro 2006.
- [62] SILVA, A. O; BERTHOLDO, R; SCHIAVETTO, M. G; BORGES, B. V; RIBEIRO, S. J. L; MESSADDEQ, Y; ROMERO; M. A, “*Comparative analysis between experimental characterization results and numerical FDTD modeling of self-assembled photonic crystals*”, Progress In Electromagnetics Research B (PIER B), v. 23, p. 329-342, julho 2010.
- [63] McPHEDRAN, R. C; et. al; “*The sea mouse and the photonic crystal*”, Australian Journal of Chemistry, p.241-244, julho 2001.
- [64] POLI, F; CUCINOTTA, A; SELLERI, S, “*Photonic Crystal Fibers*”, Springer, 2007.

- [65] CORDEIRO, C. M. B; SANTOS, E. M; CRUZ, C. H. B; MATOS, C.J. S; FERREIRA, D. S; “*Lateral access to the holes of photonic crystal fibers – selective filling and sensing applications*”, Optics Express, v. 14, n. 18, p 8403-8412, setembro 2006.
- [66] RINDORF, L; *et. al*; “*Photonic crystal fiber long-period gratings for biochemical sensing*”, Optics Express, v. 14, n. 18, p. 8224-8231, setembro 2006.
- [67] KNIGHT, J.C; BIRKS, T; MANGAN. B. and RUSSEL, P. St. j; “*Photonic crystal fibers: new solutions in fiber optics*”, Optics & Photonics News, v. 13, n. 3, p. 26-30, março 2002.
- [68] BJARKLEV, A; BROENG, J. and BJARKLEV, A. S; “*Photonic cristal fibres*”, Springer, New York, EUA, 2003.
- [69] SHIRAKAWA, A, *et. al*; “*Large-mode-area erbium-ytterbium-doped photonic-crystal fiber amplifier for high-energy femtosecond pulses at 1.55 μm* ”, Optics Express, v. 13, n. 4, p. 1221-1227, fevereiro 2005.
- [70] ZHAO, X; ZHOU, S. L; LIU, Z; WEI, D; HOU, Z. and HOU, L; “*Photonic crystal fiber for dispersion compensation*”, Applied Optics, v. 47, n. 28, p. 5190-5196, setembro 2008.
- [71] AGRAWAL, G. P; “*Nonlinear fiber optics*”, Terceira edição, Academic Press, EUA, New York 2001.
- [72] UDEM, T; HOLZWARTH, R and HANSCH, T. W; “*Optical frequency metrology*”, Nature, v. 416, n. 14, p. 233-237, março 2002.
- [73] ALFANO, R. R; “*The supercontinuum laser source: Fundamentals with updated references*”, Springer, segunda edição, New York, USA, 2006.
- [74] RANKA, J. K; WINDELER, R. S; STENTZ, A. J; “*Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800nm*”, Optics Letters, v. 25, n. 1, p. 25-27, janeiro 2000.
- [75] MONRO, T. M; *et. al*; “*Sensing with microstructured optical fibres*”, Measurement Science and Technology, v. 12, p. 854-858, abril 2001.
- [76] HOO, Y. L; JIN, H. L. and WANG, D. N; “*Measurement of gas diffusion coefficient using photonic crystal fiber*”, IEEE Photonics Technology Letters, v. 15. N. 10, p. 1434-1436, outubro 2003.
- [77] FINI, J. M; “*Microstructure fibres for optical sensing in gases and liquids*”, Measurement Science and Technology, v. 15, p. 1120-1128, maio 2004.
- [78] FRAZÃO, O; SANTOS, J. L; ARAÚJO, F. M and FERREIRA, L. A; “*Optical sensing with photonic crystal fibers*”, Laser & Photonics Review, v. 2, n. 6, p. 449-459, novembro 2008.

- [79] HSIAO, V. S; KO, C. Y; “*Light-controllable photoresponsive liquid-crystal photonic crystal fiber*”, Optics Express, v. 16, n. 17, p. 12670-12676, agosto 2008.
- [80] VASDEKIS, A. E; TOWN, G. E; TURNBULL, G. A. and SAMUEL, I. D; “*Fluidic fibre dye lasers*”, Optics Express, v. 15, n. 7, p. 3962-3967, 2007.
- [81] BROENG, J; SONDERGAARD, T; BARKOU, S. E; BARBEITO, P. M. and BJARKLEV, A; “*Waveguidance by the photonic bandgap effect in optical fibres*”, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, v. 1, p. 477-482, março 1999.
- [82] CREGAN, R. F; *et. al*; “*Single-mode photonic band gap guidance of light in air*”, Science, v. 285, n. 3, p. 1537-1539, setembro 1999.
- [83] NKT Photonics, disponível em (<http://www.nktphotonics.com/files/files/HC-1550-02-100409.pdf>) acessado em 29/11/2010.
- [84] PRASAD, P. N; “*Nanophotonics*”, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2004.
- [85] VUKUSIC, P; “*Manipulating the flow of light with photonic crystals*”, Physics Today, v. 59, n. 10, p. 82-83, outubro 2006.
- [86] KNIGHT, J. C; BROENG, J; BIRKS, T. A. and RUSSEL, P. St. J; “*Photonic band gap guidance in optical fibers*”, Science, v. 282, n. 5393, p. 1476-1478, novembro 1998.
- [87] DIGONNET, M. J. F; KIM, H. K; KINO G. S. and FAN, S; “*Understanding air-core photonic-bandgap fibers: analogy to conventional fibers*”, Journal of Lightwave Technology, v. 23, n. 12, p. 4169-4177, dezembro 2005.
- [88] LUAN, F; *et. al*; “*All-solid photonic bandgap fiber*”, Optics Letters, v. 29, n. 20, p. 2369-2371, outubro 2004.
- [89] de OLIVEIRA, R. E. P; de MATOS, C. J. S; KNIGHT, J. C; TARU, T. and CERQUEIRA, A; “*Temperature response of photonic bandgap fibers based on high-index inclusions*”, Proc. CLEO/QELS, Baltimore, EUA, maio 2009.
- [90] CERQUEIRA, A; LUAN, F; CORDEIRO, C. M. B, GEORGE, A. K. and KNIGHT J. C; “*Hybrid photonic crystal fiber*”, Optics Express, v. 14, n. 2, p. 926-931, janeiro 2006.
- [91] LYNGSO, J, K; MANGAN, B. V, and ROBERTS, P. J; “*Polarization maintaining hybrid TIR/Bandgap all-solid photonic crystal fiber*”, Proc. CLEO/QELS, San José, EUA, maio 2008.
- [92] LYNGSO, J, K; MANGAN, B. V; OLAUSSON. C. B, and ROBERTS, P. J; “*Stress induced birefringence in hybrid TIR/PBG guiding solid photonic crystal fibers*”, Optics Express, v. 18, n. 13, p. 14031-14040, junho 2010.
- [93] CERQUEIRA, A; CORDEIRO, C. M. B; BIANCALANA, F; ROBERTS, P. J; HERNANDEZ-FIGUEROA, H. E. and CRUZ, C. H; “*Nonlinear interaction between two*

different photonic bandgaps of a hybrid photonic crystal fiber”, Optics Letters, v. 33, n. 18, p. 2080-2082, setembro 2008.

[94] de MATOS, C. J. S; CORDEIRO, C. M. B; dos SANTOS, E. M; ONG, J. S. K; BOZOLAN, A. and CRUZ, C. H. B; “*Liquid-core, liquid-cladding photonic crystal fibers*”, Optics Express, v. 15, n. 18, p. 1207-11212, setembro 2007.

[95] XIAO, L; *et. al*; “*Fabrication of selective injection microstructured optical fibers with a conventional fusion splicer*”, Optics Express, v. 13. n. 22, p. 9014-9022, outubro 2005.

[96] HUANG, Y; XU, YOUNG; YARIV, A; “*Fabrication of functional microstructured optical fibers through a selective-filling technique*”, Applied Physics Letters, v. 85, n. 22, p. 5182-5184, novembro 2004.

[97] WANG, Y; LIAO, C. R. and WANG, D. N; “*Femtosecond laser-assisted selective infiltration of microstructured optical fibers*”, Optics Express, v. 18, n. 17. p. 18056-18060, agosto 2010.

[98] CORDEIRO, C. M. B; SANTOS, E. M; CRUZ, C. H. B; MATOS, C. J. S; “*Lateral Access to the Holes of Photonic Crystal Fibers – Selective filling and sensing applications*”, Optics Express, v. 14, n. 8, p. 8403-8412, setembro 2006.

[99] VIEWEG, M; GISSIBL, T; PRICKING, S; KUHLMHEY, B. T; WU, D. C; EGGLETON, B. J. and GIESSEN, H; “*Ultrafast nonlinear optofluidics in selectively liquid-filled photonic crystal fibers*”, Optics Express, v. 18, n. 24, p. 25232-25240, novembro 2010.

[100] MARTELLI, C; CANNING, J; LYYTIKAINEN, K, and GROOTHOFF, N; “*Water-core Fresnel fiber*”, Optics Express, v. 13, n. 10, p. 3890-3895, maio 2005.

[101] YIOU, S; *et. al*; “*Stimulated Raman Scattering in an ethanol core microstructured optical fiber*”, Optics Express, v. 13, n. 12, p. 4786-4791, junho 2005.

[102] ZHANG, R; TEIPEL, J. and GIESSEN, H; “*Theoretical design of a liquid-core photonic crystal fiber for supercontinuum generation*”, Optics Express, v. 14, n. 15, p. 6800-6812, julho 2006.

[103] DUDLEY, J. M, and TAYLOR, J. R; “*Ten years of nonlinear optics in photonic crystal fibre*”, Nature Photonics, v. 3, n. , p. 85-90, fevereiro 2009.

[104] VORONIN, A. A; *et. al*; “*Understanding the nonlinear-optical response of a liquid-core photonic-crystal fiber*”, Laser Physics Letters, v. 7, n. 1, p. 46-49, janeiro 2010.

[105] BETHGE, J; *et. al*; “*Two-octave supercontinuum generation in a water-filled photonic crystal fiber*”, Optics Express, v. 18, n. 6, p. 6230-6240, março 2010.

- [106] HUY, M. C. P; BARON, A. LEBRUN, S. FREY, L. and DELAYE, P; “Characerization of self-phase modulation in liquid filled hollow core photonic bandgap fibers”, Journal of Optical Society of America B, v. 27, n. 9, p. 1886-1893, setembro 2010.
- [107] RAJA, R. V. J; HUSALOU, A, HERMANN, J. and PORSEZIAN, K; “Supercontinuum generation in liquid-filled photonic crystal fiber with slow nonlinear response”, Journal of Optical Society of America B, v. 27, n. 9, p. 1763-1768, setembro 2010.
- [108] YU, Y; *et. al*; “Some features of the photonic crystal fiber temperature sensor with liquid ethanol filling”, Optics Express, v. 18, n. 15, p. 15383-15388, julho 2010.
- [109] MENDEZ, A. and MORSE, T. F; “*Specialty optical fibers handbook*”, Elsevier, 2007.
- [110] BENABID, F; COUNY, F; KNIGHT, J. C; BIRKS, T. A. and RUSSEL, P. St. J; “Compact, stable and efficient all-fibre gas cells using hollow-core photonic crystal fibres”, Nature, v. 434, n. 24, p. 488-491, abril 2005.
- [111] RITARI, T; *et. al*; “Gas sensing using air-guiding photonic bandgap fibers”, Optics Express, v. 12, n. 17, p. 4080-4087, agosto 2004.
- [112] JENSEN, J. B; *et. al*; “Photonic crystal fiber based evanescent-wave sensor for detection of biomolecules in aqueous solutions”, Optics Letters, v. 29, n. 17, p. 1974-1976, setembro 2004.
- [113] SMOLKA, S; BARTH, M. and BENSON, O; “Highly efficient fluorescence sensing with hollow core photonic crystal fibers”, Optics Express, v. 15, n. 20, p. 12783-12791, setembro 2007.
- [114] de MATOS, *et. al*; “Random fiber laser”, Physical Review Letters, v. 99, n. , p. 153903-1 à 153903-4, outubro 2007.
- [115] LAWANDI, N. M; BALACHANDRAN, R. M; GOMES, A. S. L, and SAUVAIN, E; “Laser action in strongly scattering media”, Nature, v. 368, n. 1, p. 436-438, março 1994.
- [116] ALFANO, R. R; SHAPIRO, S. L; “Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses”, Physical Review Letters, v. 24, p. 592-594, outubro 1970.
- [117] BRODEUR, A and CHIN S. L; “Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media” Journal of Optical Society of America B, v. 16, n. 4, p. 637-650, abril 1999.
- [118] GAETA, A. L; “Catastrophic collapse of ultrashort pulses” Physics Review Letters, v. 84, n. 16, p. 3582-3585, abril 2000.

- [119] KOLESIK, M; KATONA, G; MOLONEY, J. V. and WRIGHT, E. M; Wright, “*Physical factors limiting the spectral extent and band gap dependence of supercontinuum generation*” Physics Review Letters, v. 91, n. 4, p. 43905-1 40905-4, julho 2003.
- [120] DUDLEY, J. M; GENTY, G; COEN, S; “*Supercontinuum generation in photonic crystal fiber*”, Reviews of Modern Physics, v. 78, n. 4, p. 1135-1184, dezembro 2006.
- [121] DUDLEY, J. M. and TAYLOR, J. R; “*Supercontinuum generation in optical fibers*”, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2010.
- [122] LIN, C; STOLEN, R. H; “*New nanosecond continuum for excited-state spectroscopy*”, Applied Physics Letters, v. 28, p. 216-218, fevereiro 1976.
- [123] OKAMOTO, K; “*Fundamentals of optical waveguides*”, Academic Press, California, EUA, 2000.
- [124] GHATAK, A; THYAGARAJAN K; “*Introduction to fiber optics*”, Cambridge University Press, EUA, New York, 1998.
- [125] ALFANO, R. R; “*Deslumbrante luz branca*”, Scientific American Brasil, Duetto Editorial, n. 56, janeiro 2007.
- [126] GENTY, G; LEHTONEN, M. and LUDVIGSEN, H; “*Effect of cross-phase modulation on supercontinuum generated in microstructured fiber with sub-30 fs pulses*”, Optics Express, v. 12, n. 19, setembro 2004.
- [127] HECHT, E; “*Óptica*”, segunda edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, Lisboa 2002.
- [128] SANTA, I; FOGGI, P; RIGHINI, R. and WILLIAMS, J. H; “*Time-resolved optical Kerr effect measurements in aqueous ionic solutions*” Journal of Physical Chemistry, v. 98, n. 31, p. 7692-7701, agosto 1994.
- [129] WEBER, M. J; “*Handbook of Optical Materials*”, CRC Press, California, EUA, 2003.
- [130] GOMES, A. S. L; et. al; “*Thermally managed eclipse Z-scan*”, Optics Express, v. 15, n. 4, fevereiro 2007.
- [131] LIDE, D. R; “*Handbook of Chemistry and Physics*”, CRC PRESS, octagésima quarta edição, Florida, EUA, 2004.
- [132] U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES “*Toxicological profile of Carbon Disulfide*”, Georgia, EUA, agosto 1996.
- [133] ENGEN, A. G. V; DIDDAMS, S. A; CLEMENT, T. S; “*Dispersion measurements of water with white-light interferometry*”, Applied Optics, v. 37, n. 24, p. 5679-5686, agosto 1998.

- [134] MENEGHINI, C; *et. al*; “*Determination of ethanol concentration by Raman spectroscopy in liquid-core microstructured optical fiber*”, IEEE Sensors Journal, v. 8, n. 7, p. 1250-1255, julho 2008.
- [135] CASTELLAN, G; “*Fundamentos de físico-química*”, LTC, Rio de Janeiro, 1995.
- [136] GEROSA, R. M; “*Técnicas de pós-processamento em fibras de cristal fotônico*”, dissertação de mestrado, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2011.
- [137] SALEH, B. E. A, and TEICH, M. C; “*Fundamentals of Photonics*”, Wiley & Sons, segunda edição, New Jersey, USA, 2007.
- [138] <http://www.uniaoquimica.com.br/ras/secao/produto/bulaPDF/Oleo%20Mineral%20-%20023614D.pdf>, acessado em 18/03/2011.
- [139] YU, B; *et. al*; “*Optical nonlinearities of Fe₂O₃ nanoparticles investigated by Z-scan technique*”, Optical Materials, v. 8. N. 4, p. 249-254, novembro 1997.
- [140] YU, B; ZHU, C. and GAN, F; “*Large nonlinear optical properties of Fe₂O₃ nanoparticles*”, Physica E, v. 8, n. 4, p. 360-364, dezembro 2000.
- [141] ANDO, M; KADONO, K; HARUTA, M; SAKAGUCHI, T. and MIYA, M; “*Large third-order optical nonlinearities in transition-metal oxides*”, Nature, v. 374, p. 625-627, abril 2002.
- [142] GRUNDMAN, M; “*The physics of semiconductors: An introduction including devices and nanophysics*”, Springer, Berlin, Germany, 2006.
- [143] KLIMOV, V. I; “*Semiconductor and metal nanocrystals: Synthesis and electronic and Optical properties*”, Marcel Dekker, New Mexico, USA, 2004.
- [144] Evident Technologies: “*How Quantum dots work*”, disponível em 01/12/2010 pelo link:<http://www.evidenttech.com/quantum-dots-explained/how-quantum-dots-work.html>.
- [145] O’DONNELL, K. P, and CHEN, X; “*Temperature dependence of semiconductor band gaps*”, Applied Physics Letters, v. 58, n. 25, p. 2924-2926, junho 1991.
- [146] YU, W. W; Qu, L; GUO, L. and PENG, X; “*Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals*”, Chemistry of Materials, v. 15, n. 14, p. 2854-2860, julho 2003.
- [147] DAI, Q; *et. al*; “*Temperature dependence of band gap in CdSe nanocrystals*”, Chemical Physics Letters, v. 439, n. 1-3, p. 65-68, maio 2007.
- [148] PUGH-THOMAS, D; WALSH, B. M. and GUPTA, M. C; “*CdSe(ZnS) nanocomposite luminescent high temperature sensor*”, Nanotechnology, v. 22, n. 18, pp. 185503-1 185503-8, março 2011.

- [149] ANTIPOV, A; *et. al*; “*Luminescence of colloidal CdSe/ZnS nanoparticles: high sensitivity to solvent phase transitions*”, Nanoescale Research Letters, v. 6, n. 142, pp. 1-7, fevereiro 2011.
- [150] BARMENKOV, Y. O; STARODUMOV, A. N. and LIPOVSKII, A. A; “*Temperature fiber sensor based on semiconductor nanocrystallite-doped phosphate glasses*”, Applied Physics Letters, v. 73, n. 541, julho 1998.
- [151] YUKSELICI, H. and PERSANS, P. D; “*High temperature optical properties of CdS crystals in borosilicate glass*”, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 203, n. 1, pp. 206-210, agosto 1996.
- [152] JORGE, P; MARTINS, M. A; TRINDADE, T; SANTOS, J. L. and FARAHI, F; “*Optical fiber sensing using quantum dots*”, Sensors, v. 2007, n. 7, p. 3489-3534, dezembro 2007.
- [153] KITTEL, C; “*Introdução à física do estado sólido*”, LTC, oitava edição, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- [154] SVELTO, O; “*Principles of lasers*”, Springer, quarta edição, New York, USA, 1998.
- [155] UHRENHOLT, T, R; MADSEN, O, and RASMUSSEN, T. E; “*Fluorescence microscopy: a brief explanation*”, Bioimaging, v. 10, n.1, p. 3, outubro 2010.
- [156] PRASAD, P. N; “*Nanophotonics*”, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2004.
- [157] SANDERSON, K; “*Quantum dots go large*”; Nature, v. 459, n. 1, p. 760-761, junho 2009.
- [158] FRASCO, M. F, and CHANIOTAKIS, N; “*Semiconductor quantum dots in chemical sensors and biosensors*”, Sensors, v. 9, n. 9, p. 7266-7289, setembro 2009.
- [159] MEISNER, K, E; HOLTON, C, and SPILLMAN Jr, W.B; “*Optical characterization of quantum dots entrained in microstructured optical fibers*”, Physica E, v. 26, n. 1, p. 377-381, fevereiro 2005.
- [160] YU, H. C. Y; BARBE, C; FINNIE, K; LADOUCEUR, F; NG, D. and EIJKELNBORG, M. A. van; “*Fluorescence from nano-particle doped optical fibres*”, Electronics Letters, v. 42, n. 11, p. 620-621, maio 2006.
- [161] YU, H. C. Y; *et. al*; “*Quantum dot and sílica nanoparticle doped polymer optical fibers*”, Optics Express, v. 15, n. 16, p. 9989-9994, agosto 2007.
- [162] KAWANISHI, S; OHMORI, M; TANAKA M. and SAKAI, H; “*Observation of photoluminescence of semiconductor nanocrystal quantum dots in the core of photonic bandgap fiber*”, Proc. LEOS, Montreal, Canadá, 2006, p. 831-832.

- [163] KAWANISHI, S. and KOMUKAI, T; “*Photoluminescence of semiconductor nanocrystal quantum dots at 1550 nm wavelength in the core of photonic bandgap fiber*”, Proc. CLEO, Baltimore, 2007, CTuII4.
- [164] ONG, J. S. K. and de MATOS, C. J. S; “*Loss mechanisms and fluorescence in photonic crystal fibers filled with liquids and polymers*”, Proc. RIAO/OPTILAS, Campinas, Brasil, 2007, p. 237-241.
- [165] CHENG, C. and PENG, X; “*Spectral characteristics of a quantum-dot (CdSe/ZnS)-doped fiber in low concentrations*”, Journal of Lightwave Technology, v. 27, n.10, pp. 1362-1368, maio 2009.
- [166] JORGE, P. A. S; MAYEH, M; BENRASHID, R; CALDAS, P; SANTOS, J. L. and FARAHI, F; “*Quantum dots as self-referenced optical fibre temperature probes for luminescent chemical sensors*”, Measurement Science and Technology, v. 17, n. 5. P. 1032-1038, abril 2006.
- [167] BATISDA, G; ARREGUI, F. J; GOICOECHEA, J. and MATIAS, I. R; “*Quantum dots-based optical fiber temperature sensors fabricated by layer-by-layer*”, IEEE Sensors Journal, v. 6, n. 6, dezembro 2006.
- [168] PATRICK, H. J; WILLIAMS, G. M; KERSEY, A. D; PEDRAZZANI J. R. and VENGSARKAR, A. M; “*Hybrid fiber Bragg grating/long period fiber grating sensor for strain/temperature discrimination*”, IEEE Photonics. Technology Letters, v. 8, n. 9, p. 1223-1225, setembro 1996.

Apêndice A

LISTA DE PUBLICAÇÕES

PERIÓDICOS:

GEROSA, R; BOZOLAN, A; de MATOS, C. J. S; ROMERO, M. A and CORDEIRO, C. M. B; “*Novel Sealing Technique for Practical Liquid-Core Photonic Crystal Fibers*”; IEEE Photonics Technology Letters, v. 24, n. 3, fevereiro 2012.

BOZOLAN, A; GEROSA, R; de MATOS, C. J. S. and ROMERO, M; “*Temperature sensing using colloidal-core photonic crystal fiber*”; IEEE Sensors Journal, v.12, n.1, janeiro 2012.

CONGRESSOS INTERNACIONAIS:

BOZOLAN, A; de MATOS, C. J. S. and ROMERO, M. A; “*Colloidal-core photonic crystal fiber incorporating CdSe quantum dots for temperature sensing*”, 4º European Whorkshop on optical fibre sensors, Porto, Portugal, 2010.

BOZOLAN, A; GEROSA, R. M; de MATOS, C. J. S; ROMERO, M. A. and CORDEIRO, C. M. B; “*Sealed liquid-core photonic crystal fibers for practical nonlinear optics, nanophotonics and sensing applications*”, 2st Workshop on Specialty Optical Fibers and Their Applications, Oaxaca, México, 2010.

BOZOLAN, A; [de MATOS, C. J. S](#); CORDEIRO, C. M. B; ROMERO, M. A; Brito-Silva, A. M; BROLO, A. G; GALEMBECK, A; de ARAÚJO, C. B; “*Filled microstructured optical fibers for applications in nonlinear optics and nanophotonics*”, International Workshop on Nanophotonics and Biophotonics, Recife, Brasil 2009.

BOZOLAN, A; de MATOS, C. J. S; MARTINS, E. R; SPADOTI, D. H; ROMERO, M. A; BORGES, B.-H. V. and CORDEIRO, C. M. B; “*Theoretical and experimental study of*

supercontinuum generation in a water-core PCF”, 1st Workshop on Specialty Optical Fibers and Their Applications, São Pedro, Brasil, 2008.

CONGRESSOS NACIONAIS:

BOZOLAN, A; GEROSA, R. M; de MATOS, C. J. S; MENEZES, L. S; CORDEIRO, C. M. B. and ROMERO, M. A; “*Recent Progress on Liquid-Filled Photonic Crystal Fibers*”, Encontro de Física, Foz do Iguaçu 2011.

BOZOLAN, A; ROMERO, M. A. and de MATOS, C. J. S; “*Fibra de cristal fotônico com núcleo preenchido com colóide de nanocristais de CdSe para aplicação como sensor de temperatura*”, 14º Simpósio brasileiro de Microondas e optoeletrônica - MOMAG, Espírito Santo 2010.

GEROSA, R. M; SPADOTI, D. H; de MATOS, C. J. S. and BOZOLAN, A; “*Técnica de pós-processamento de fibras de cristal fotônico baseada em preenchimento seletivo ou selamento seletivo de buracos*”, 14º Simpósio brasileiro de Microondas e optoeletrônica - MOMAG, Espírito Santo 2010.

BOZOLAN, A; de MATOS, C. J. S; MARTINS, E. R; SPADOTI, D. H; ROMERO, M. A; BORGES, B.-H. V and CORDEIRO, C. M. B; “*Geração de supercontínuo em fibra óptica com núcleo de água: experimento e simulação*”, 13º Simpósio brasileiro de Microondas e optoeletrônica - MOMAG, Florianópolis 2008.