WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA im. Jarosława Dąbrowskiego

WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII





ROZPRAWA DOKTORSKA

Hybrydowe połączenie przewężki światłowodowej z materiałem funkcjonalnym do sterowania właściwościami propagacji wiązki światła

mgr inż. Joanna Ewa Moś

Promotor:

prof. dr hab. inż. Leszek R. Jaroszewicz, czł. koresp. PAN

Promotor pomocniczy:

dr inż. Karol A. Stasiewicz

WARSZAWA 2021r.

Chciałabym szczególnie podziękować mojemu Promotorowi, Panu Profesorowi Leszkowi R. Jaroszewiczowi za chęć prowadzenia mojej pracy od pierwszych dni studiów doktorskich, cenne rady, opiekę, cierpliwość i pomoc na każdym etapie pracy badawczej. Pragnę także serdecznie podziękować mojemu Promotorowi pomocniczemu, Panu Doktorowi Karolowi A. Stasiewiczowi za cenne wskazówki techniczne i merytoryczne, wyrozumiałość, zaangażowanie i pomoc. Dziękuję wszystkim pracownikom i doktorantom Zakładu Technicznych Zastosowań Fizyki Instytutu Fizyki Technicznej WAT za współpracę, cenne uwagi oraz za wszelką życzliwość, której doświadczyłam z ich strony.

Praca częściowo finansowana z projektu PRELUDIUM nr UMO-2018/29/N/ST7/02347 otrzymanego z Narodowego Centrum Nauki (NCN) pt. "Hybrydowe połączenie przewężenia światłowodowego z dodatkowym materiałem jako aktywny element do sterowania właściwościami propagacyjnymi wiązki światła".

> N ARODOWE CENTRUM N AUKI

• Wykaz oznaczeń i skrótów5			
1. Wstęp7			
1. śv	1 Mo	dyfikacja warunków prowadzenia fali świetlnej w przewężeniu odowym	
0.	1 1 1	Przowożania światkowodowa wstan	
	1.1.1		
	1.1.2	l echnologia przewężenia światłowodowego15	
	1.1.3	Obszar przejściowy przewężki światłowodowej17	
1. ś\	2 Prz wiatłowo	ewężenia światłowodowe jako elementy bazowe czujników odowych20	
	1.2.1	Dwustronne przewężenia światłowodowe21	
	1.2.2	Światłowodowe siatki Braga i siatki długookresowe23	
	1.2.3	Interferometry26	
	1.2.4	Pętle, węzły, mikrozwoje28	
	1.2.5	Sprzęgacze	
1.	3 Zas	stosowanie materiału funkcjonalnego jako pokrycia przewężenia32	
	1.3.1	Metale, stopy i nanocząstki metali	
	1.3.2	Warstwy tlenków	
	1.3.3	Warstwy związków organicznych	
	1.3.4	Warstwy polimerów	
	1.3.5	Grafen i tlenek grafenu	
	1.3.6	Ciekłe kryształy	
	1.3.6.1	Wpływ domieszkowania nanocząstkowego na właściwości ciekłego	
	kryszta	łu41	
2.	Cel pracy		
3.	3. Badania hybrydowego połączenia przewężki światłowodowej		
z alkanami 49			

Spis treści

3.1 Możliwości modyfikacji wartości współczynnika załamania wybranej
grupy alkanów50
3.2 Technologia wytwarzania elementów hybrydowych z wykorzystaniem
alkanów53
3.3 Parametry wytworzonych elementów hybrydowych z wykorzystaniem
alkanów i nanocząstek56
3.4 Podsumowanie i wnioski75
4. Badania hybrydowego połączenia przewężki światłowodowej z ciekłymi
kryształami78
4.1 Technologia wytwarzania elementów hybrydowych
z wykorzystaniem ciekłego kryształu78
4.2 Parametry ciekłych kryształów i nanocząstek złota
4.3 Parametry wytworzonych elementów hybrydowych z wykorzystaniem
ciekłych kryształów i nanocząstek Au85
4.3.1 Hybrydowe połączenie ciekłego kryształu z przewężką
światłowodową88
4.3.2 Hybrydowe połączenie ciekłego kryształu z 0,1 wt.% domieszkowaniem
nanocząsteczkami Au i przewężki światłowodowej
4.3.3 Hybrydowe połączenie ciekłego kryształu z 0,3 wt.% domieszkowaniem
Au i przewężki światłowodowej106
4.4 Podsumowanie i wnioski113
5. Podsumowanie osiągnięć w pracy117
Spis rysunków120
Spis tabel126
Bibliografia127
Streszczenie146
Summary

Wykaz oznaczeń i skrótów

ATOF – adiabatyczne przewężenie światłowodowe (ang. Adiabatic Tapered Optical Fiber),

EF - zanikające pole modu (ang. Evanescent Field),

EW - fala zanikająca (ang. Evanescent Wave),

FOTET – stanowisko do wytwarzania przewężeń światłowodowych (ang. Fiber Optic Taper Element Technology),

FBG – światłowodowe siatki Bragga (ang. Fiber Bragg Gratings),

LPG - długo-okresowe siatki światłowodowe (ang. Long Period Gratings),

LCs - ciekłe kryształy (ang. Liquid Crystals),

LMR - rezonans modów tłumionych (ang. Lossy Mode Resonance),

LSPR – zlokalizowany powierzchniowo rezonans plazmonowy (ang. Localized Surface Plasmon Resonanse),

MFD – średnica pola modu (ang. Mode Field Diameter),

MI - interferometr Michelsona (ang. Michelson Interferometer),

MMF - włókno wielomodowe (ang. Multi-Mode Fiber),

MZI - interferometr Mach-Zehnder'a (ang. Mach-Zehnder Interferometer),

NA - apertura numeryczna (ang. Numerical Aperture),

NATOF – nieadiabatyczne przewężenie światłowodowe (ang. Non-Adiabatic Tapered Optical Fiber),

NLC – nematyczny ciekły kryształ (ang. Nematic Liquid Crystal)

NPs - nanocząstki (ang. Nanoparticles),

PMF – włókno utrzymujące polaryzację (ang. Polarization Maintaining Fiber),

POF – włókno polimerowe (ang. Polimer Optical Fiber),

PCF – włókno fotoniczne (ang. Photonic Crystal Fiber),

RI – współczynnik załamania (ang. Reflective Index),

- RIU jednostka współczynnika załamania (ang. Refractive Units Index),
- RH wilgotność względna (ang. Relative Humidity),
- SMF włókno jednomodowe (ang. Single Mode Fiber),
- SPR powierzchniowy rezonans plazmonowy (ang. Surface Plasmon Resonance),
- TIR całkowite wewnętrzne odbicie (ang. Total Internal Reflection),
- TOF przewężenie światłowodowe (ang. Tapered Optical Fiber),
- C₁₆ heksadekan,
- C17 heptadekan,
- d_p- głębokość penetracji (ang. Penetration Depth),
- nrdzenia współczynnik załamania rdzenia,
- npłaszcza współczynnik załamania płaszcza,
- notoczenia współczynnik załamania otoczenia,
- npowietrza współczynnik załamania powietrza,
- no zwyczajny współczynnik załamania (ang. Ordinary Reflective Index),
- ne nadzwyczajny współczynnik załamania (ang. Extraordinary Reflective Index),
- neff efektywny współczynnik załamania (ang. Effective Reflective Index),
- Tiso temperatura przejścia ciekłego kryształu w stan cieczy izotropowej,
- t-czas,
- ton czas włączania komórki ciekłokrystalicznej,
- torr czas wyłączania komórki ciekłokrystalicznej,
- wo promień tzw. plamki świecenia (ang. Spot Size),
- z_b droga zdudnień (ang. Beat Lenght),
- V- częstotliwość znormalizowana (ang. V- number, Normalized Frequency),
- β stała propagacji,
- ε przenikalność dielektryczna,
- λ długość fali,
- \hat{n} direktor,
- Δn dwójłomność,
- ⊥ oznaczenie dla orientacji komórki prostopadłej,
- = oznaczenie dla orientacji komórki równoległej,
- T oznaczenie dla orientacji komórki twist.

1. Wstęp

Dokładne poznanie otaczającego świata jest istotne dla prawidłowego funkcjonowania różnych przedsięwzięć związanych z działalnością człowieka, poczynając od jakości środowiska [1] po złożone procesy przemysłowe [2]. Wymaga to monitorowania i kontrolowania kluczowych parametrów otaczającego nas środowiska zarówno w zakresie parametrów fizycznych (temperatura, ciśnienie, odkształcenie, itp. [3,4]) jak i biochemicznych (obecność wybranych pierwiastków i związków, stężenie zanieczyszczeń, zagrożenia biologiczne, itp. [5-7]). W zakresie fotoniki możliwość kontroli właściwości światła prowadzonego we włóknie światłowodowym jest podstawą do wytwarzania czujników światłowodowych dedykowanych do powyższych zastosowań. Czujniki te mierzą zmiany parametrów optycznych takich jak: współczynnik załamania - RI (ang. Reflective Index), absorpcję, odbicie, fluorescencję, itp., które są bezpośrednio powiązane z wyżej wskazanymi fizycznymi i biochemicznymi parametrami zewnętrznego środowiska. Włókna światłowodowe charakteryzują się wieloma zaletami, które pozwalają je wykorzystywać w konwencjonalnych technikach czujnikowych. Z jednej strony charakteryzując się małymi stratami propagacyjnymi mogą tolerować wysoką temperaturę przy braku podatności na zakłócenia elektromagnetyczne, z drugiej zaś pozwalają na jednoczesne monitorowanie kilku mierzonych parametrów. Podczas konstruowania czujników światłowodowych istnieje wiele możliwości zaprojektowania i zbudowania różnych ich typów, co stwarza potencjał do tworzenia bardzo czułych i selektywnych sensorów do zastosowania w rzeczywistym świecie [8].

Jedną z metod wytwarzania czujników światłowodowych jest wykorzystanie przewężenia włókna światłowodowego - TOF (ang. Tapered Optical Fiber). Proces ten zapewnia bezpośredni dostęp do prowadzonej wiązki światła w postaci zanikającego pola modu - EF (ang. Evanescent Field) w obszarze tzw. przewężki właściwej [9]. Tym sposobem uzyskuje się możliwość interakcji światła z otaczającym ośrodkiem, wynikającą z czułości obszaru przewężki właściwej na zmianę RI otoczenia. W rezultacie zmiana RI wpływa na właściwości prowadzonego światła w TOF. Technologicznie TOF składa się z obszaru przewężki właściwej o zmniejszonej i jednolitej średnicy, który jest obustronnie zakończony obszarem

przejściowym, którego średnica zmienia się od średnicy przewężki właściwej do początkowych wymiarów zastosowanego włókna światłowodowego. Właściwości światła prowadzonego w tej strukturze zależą od profilu przewężki (bezpośredni wpływ na straty optyczne), średnicy przewężki właściwej (wpływ na czułość) oraz RI otoczenia. Zasadniczo moc prowadzonej wiązki światła jako EF oraz jej oddziaływanie z zewnętrznym środowiskiem rośnie wraz ze zmniejszająca się średnicą TOF i różnicą między RI włókna i otoczenia [10]. Tym samym TOF oferują wiele możliwości do poprawy parametrów czujników poprzez posiadanie dużego EF przy ogólnej miniaturyzacji struktury, jak i możliwości wytworzenia hybrydowych połączeń z materiałami funkcjonalnymi stanowiącymi otoczenie TOF. W ostatnim przypadku właściwości prowadzonej we włóknie wiązki optycznej zależą od zmian parametrów optycznych (RI) i geometrycznych wybranego materiału (grubość warstwy, wielkość nanocząstek, kształt, jednolitość), a także od jego właściwości (przejścia fazowe, absorbcja, anizotropowość, itp.).

W literaturze istnieje wiele prac na temat hybrydowego połączenia TOF z materiałami funkcjonalnymi w tym: tlenkami [11-13], warstwami polimerów warstwami metali [19], materiałami codziennego [14-18]. użytku [20]. nanocząstkami - NPs (ang. Nanoparticles) [21], nanorurkami [22], grafenem [23], tlenkiem grafenu [24], ciekłymi kryształami - LCs (ang. Liquid Crystals) [25], itp. Dwustronne TOF są elementami bazowymi wielu urządzeń pomiarowych i optoelektronicznych (filtry, polaryzatory, sprzęgacze, przełączniki optyczne, itp.). Rozwój technologii przewężania oraz wykorzystanie różnych typów włókien światłowodowych powoduje, iż istnieje jeszcze wiele możliwości ich zastosowania i zbadania nowych hybrydowych połączeń. Prace nad możliwością kontroli prowadzonej wiązki poza włóknem oraz próby oddziaływania na nią były wielokrotnie podejmowane [11,20,24,26]. Dlatego zbadanie i określenie zmian właściwości propagującej się wiązki w TOF, poprzez zastosowanie materiałów funkcjonalnych charakteryzujących się zmiennymi właściwościami fizycznymi, które tworzą płaszcz, stało się inspiracją do napisania niniejszej pracy. Rozważając taką możliwość wytworzono hybrydowe połączenia dwustronnej TOF z wyższymi alkanami i NPs siarczku cynku domieszkowanego manganem (ZnS:Mn), LCs oraz mieszaniną LCs i nanocząstek złota (AuNPs).

1.1 Modyfikacja warunków prowadzenia fali świetlnej w przewężeniu światłowodowym

1.1.1 Przewężenie światłowodowe – wstęp

Standardowe włókno telekomunikacyjne składa się z rdzenia i płaszcza. Współczynnik załamania rdzenia ($n_{rdzenia}$) jest większy niż współczynnik załamania płaszcza ($n_{plaszcza}$). Kiedy światło pada na granicę tych ośrodków, zostaje załamane w regionie płaszcza i odbite w rdzeniu zgodnie z wynikającym z prawa Snella zjawiskiem całkowitego wewnętrznego załamania – TIR (ang. Total Internal Reflection) [27] (Rysunek 1).



Rysunek 1 Zasada prowadzenia światła we włóknie na bazie prawa Snella [28]. Ilość światła odbijanego i załamywanego opisana jest przez współczynniki Frensela. Zależą one od kąta padania θ_i i RI ośrodków. Krytyczny kąt θ_c padania wiązki światła, który określa możliwość uwięzienia światła w rdzeniu wyznacza się z prawa Snella jako [29]:

$$\theta_{\rm c} = \arcsin\left(\frac{{}^{\rm n_{\rm plaszcza}}}{{}^{\rm n_{\rm rdzenia}}}\right). \tag{1.1}$$

Jeśli kąt padania θ_i jest większy niż kąt krytyczny θ_c , wówczas światło jest całkowicie wewnętrznie odbijane i prowadzone w rdzeniu. Pomimo prowadzenia światła na bazie zjawiska TIR, pole elektromagnetyczne nie może wykazać nieciągłego rozkładu na styku dwóch ośrodków. Dlatego uwzględniając prawa optyki falowej wiązka światła musi spełniać odpowiednie warunki dla pola elektrycznego padającego na granicy tych ośrodków wynikające z rozwiązania wektorowego równania Helmholtza na tej granicy [27, 29]:

$$\nabla^2 \vec{E} + n^2 k_0^2 \vec{E} = 0, \qquad (1.2)$$

gdzie: \vec{E} – pole elektryczne, *n* - RI, k_0 – liczba falowa, ∇^2 - operator Laplace'a.

Jego rozwiązanie wymaga uwzględnienia istnienia tzw. fali zanikającej – EW (ang. Evanescent Wave), która wnika do płaszcza i wykazuje wykładniczy zanik wraz ze wzrostem odległości od granicy rdzeń/płaszcz [29]. Stąd, dla pola elektrycznego na styku dwóch powierzchni (rdzeń/płaszcz), gdzie płaszcz włókna ma mniejszą wartość RI (spełnienie warunku TIR) EW może być wyrażona jako [29]:

$$E = E_{o} \exp(-\frac{x}{d_{p}}), \qquad (1.3)$$

gdzie d_p to głębokość penetracji (ang. Penetration Depth), czyli wnikania pola prowadzonego w płaszcz lub inaczej odległość od styku pomiędzy ośrodkami w której natężenie pola spada do 1/e jego wartości początkowej. Wartość ta matematycznie wyrażona jest jako (Rysunek 2) [10]:

$$d_{\rm p} = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_{\rm rdzenia}^2 \sin^2 \theta_{\rm i} - n_{\rm plaszcza}^2}},$$
(1.4)

gdzie: θ_i – kąt padania światła na granicę rdzeń/płaszcz, λ - długość fali.



Rysunek 2 Głębokość penetracji. EW zanika do 1/e swojej wartości po odbiciu na styku powierzchni płaszcza i rdzenia [26].

Technologicznie istnieją możliwości kontroli głębokości penetracji wiązki światła. Jedną z nich jest, interesujący z punktu widzenia niniejszej rozprawy, proces przewężania włókna światłowodowego. Technologia TOF polega na podgrzaniu odcinka włókna do temperatury mięknienia szkła i symetrycznym wyciagnięciu włókna z dwóch stron tego obszaru do powstania kontrolowanego TOF [30]. Efektem tego jest wzrost głębokości penetracji światła w poprzek struktury włókna, a tym samym większa część mocy jest prowadzona jako EF [31] [32]. Przy odpowiednio dobranych parametrach technologicznych można wytworzyć TOF o średnicy kilku mikrometrów, a nawet nanometrów, a tym samym uzyskać możliwość oddziaływania zewnętrznymi czynnikami na prowadzoną w strukturze

wiązkę światła [33]. Wynika to ze zmiany warunków brzegowych - duża część mocy prowadzona jest poza obszarem rdzenia w płaszczu. Przy odpowiednio małych średnicach przewężenia, rzędu kilku mikrometrów, osiąga się punkt, gdy światło prowadzone jest w całej strukturze TOF (Rysunek 3). Wiązka światła nie jest prowadzona na granicy ośrodków rdzeń/płaszcz, lecz płaszcz/otoczenie (powietrze) [34] co umożliwia efektywne na nią oddziaływanie.



Rysunek 3 Symulacje prowadzonej wiązki światła - modu podstawowego w strukturze światłowodu jednomodowego SMF i TOF dla przewężenia stanowiącego odpowiednio 50 %, 20 % i 10 % standardowych wymiarów SMF [35].

Prowadzenie światła we włóknie standardowym bazuje na słabej falowodowości wynikającej z małej różnicy pomiędzy RI. Różnica ta wynosząca ($n_{rdzenia}/n_{plaszcza} \approx 1,0035$) ulega w przypadku TOF otoczonej powietrzem znacznemu zwiększeniu ($n_{plaszcza}/n_{powietrza} \approx 1,5$) [36] (Rysunek 4 a,b), co umożliwia efektywne oddziaływanie z dużą grupą materiałów o szerokim zakresie wartości względnego RI.



Rysunek 4 a) Zmiana warunków brzegowych b) TOF pokazujące prowadzenie modu we włóknie i w obszarze TOF [36].

W praktycznym zastosowaniu, takim jak czujniki światłowodowe, bazujące na EF, bardzo ważnym parametrem jest moc optyczna prowadzonej w strukturze TOF oraz poza nią. Stosunek mocy optycznej w TOF do całkowitej prowadzonej przez mod η jest opisana jako [37, 38]:

$$\eta = \frac{P_{\text{włókna}}}{P_{\text{włókna}+P_{\text{otoczenia}}}} = \frac{\int_{0}^{a} S_{z} dA}{\int_{0}^{a} S_{z} dA + \int_{a}^{\infty} S_{z} dA},$$
(1.5)

gdzie: *P*_{włókna} - moc prowadzona w strukturze TOF, *P*_{otoczenia} – moc optyczna poza TOF, *S*_z składowa wektora Poytinga w kierunku z, zaś d*A* pole powierzchni opisane wyrażeniem:

$$\mathrm{d}A = r \ast dr \ast d\emptyset, \tag{1.6}$$

gdzie: r - kierunek radialny, Ø - kierunek azymutalny.

Numeryczne obliczenia wektora Poyntinga pozwalające uzyskać rozkład pola modu wewnątrz i na zewnątrz przewężenia dla różnych średnic TOF są szeroko opisane w literaturze przez zespół Zhang'a [37, 38], co obrazuje Rysunek 5.



Rysunek 5 Symulacje EF dla TOF o różnej średnicy [37].

W TOF pokrytych/otoczonych dodatkowym materiałem w obszarze właściwym, zachodzi oddziaływanie EF z ośrodkiem zewnętrznym. Wyjściowa transmisja światła czujnika opartego na tego typu połączeniach zależy od RI zewnętrznego materiału, jego absorpcji oraz ułamka całkowitej mocy generowanej, jako EF. Zjawisko absorpcji w TOF opisuje równanie wynikające z prawa Lamberta-Beer'a [24]:

$$I = I_0 exp \left[-q\alpha LC\right],\tag{1.7}$$

gdzie: *I* i l_0 to wejściowa i wyjściowa moc prowadzonego światła, *C* – stężenie analitu, *L* – długość TOF, α – współczynnik absorpcji, zaś q – parametr redukcji związany ze startami we włóknie światłowodowym opisany jako [24]:

$$q = \frac{n_{\text{materialu}}}{n_{\text{eff}}} \eta_{\text{EW}},\tag{1.8}$$

gdzie: $n_{\text{materiału}}$ - RI materiału otoczenia przewężki, n_{eff} – RI prowadzonego modu, η_{EW} – ułamek całkowitej mocy EF, która oddziałuje z materiałem.

Zmiana wymiarów włókna i warunków brzegowych łączy się także z parametrem częstotliwości znormalizowanej - V (ang. normalized frequency), która pozwala określić ilość modów prowadzonych w strukturze włókna [40]:

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{n_{rdzenia}^2 - n_{plaszcza}^2},$$
(1.9)

gdzie: a – promień rdzenia włókna, λ – długość fali.

W światłowodach jednomodowych SMF (ang. Single Mode Fiber) V mniejsza jest od 2,405 co zapewnia jednomodowość dla określonych długości fal. W tym przypadku prowadzony jest jeden mod podstawowy. Po przekroczeniu tej wartości w strukturze pojawiają się kolejne mody wyższego rzędu. Proces przewężania włókna światłowodowego powoduje zmianę parametrów geometrycznych (średnicy rdzenia) oraz właściwości optycznych (RI), a w efekcie zmienia się V tak, że w obszarze przewężonym prowadzone jest wiele modów. Wynikiem tego jest sprzęganie się modu podstawowego prowadzonego w nieprzewężonej strukturze z modami z obszaru TOF, co w efekcie daje zmiany właściwości propagującej się wiązki. W praktyce, z powodu kołowej geometrii światłowodu, rozkład pola modu podstawowego można określić za pomocą parametru znanego jako średnica pola modowego – MFD (ang. Mode Field Diameter), a rozkład pola elektrycznego można często przyjąć jako gaussowski [41, 42]:

$$E(a) = E_0 exp \ (-\frac{a^2}{w_0^2}), \tag{1.10}$$

gdzie: *a* – promień rdzenia, E_0 - amplituda pole elektrycznego, w_0 – promień tzw. plamki świecenia (ang. Spot Size). MFD dla przybliżenia gaussowskiego definiowane jest jako 2w₀ (Rysunek 6) [42], gdzie:



Rysunek 6 a) Rozkład modu podstawowego w SMF b) Definicja MFD w przybliżeniu gaussowskim [42].

Z powyższego można wyprowadzić wzór Marcusa pozwalający określić, jak zmienia się wielkość *w*₀ wraz ze zmianą promienia rdzenia włókna *a* oraz *V* [41, 43]:

$$w_0 = a(0.65 + 1.619V^{-1.5} + 2.879V^{-6}).$$
 (1.12)

Mając na uwadze, iż *V* określa efektywność prowadzenia modów w rdzeniu włókna, to dla *V*»2 mody są słabo związane z rdzeniem i duża część mocy propaguje się jako EW. Zależność pomiędzy w_o , a *V* dla SMF przedstawia Rysunek 7 [39, 40]. Kiedy rdzeń SMF maleje (zmniejsza się w_o) i zmienia się także *V*, aż do punktu B, gdzie światło nie jest prowadzone przez rdzeń, lecz przez płaszcz włókna. Plamka świecenia rośnie do maksimum w związku ze zmianą roli płaszcza, który teraz prowadzi wiązkę światła i osiąga maksimum uwięzienia wiązki wewnątrz struktury w punkcie C. Gdy średnica włókna dalej maleje do wielkości nanometrycznych i osiąga punkt A mody są słabo związane ze struktura i duża część mocy propaguje się jako EF [40].



Rysunek 7 a) Zależność pomiędzy w_o, a V. V_{cl} – częstotliwość znormalizowana dla płaszcza, V_{co} – częstotliwość znormalizowana dla rdzenia [40],
b) Zmiana prowadzenia wiązki wraz ze zmniejszającą się średnica włókna [44].

1.1.2 Technologia przewężenia światłowodowego

Jak pokazano powyżej TOF umożliwia bezpośredni dostęp do światła rozchodzącego się w strukturze włókna i tym samym umożliwia oddziaływanie z otaczającym ośrodkiem wykorzystując zjawisko EF. W praktyce do wykonywania TOF wykorzystuje się różne technologie. Technologie takie jak: polerowanie [8], trawienie chemiczne kwasem HF [45] oraz trawienie wiązką zjonizowaną [46] pozwalają na uzyskanie cienkiej warstwy płaszcza na małym odcinku włókna. Jednak dla potrzeb czujników optycznych, najbardziej rozpowszechnione są technologie przewężenia włókna wykonane za pomocą podgrzania odcinka światłowodu i jego wyciagnięcia, gdyż umożliwią one otrzymanie struktury charakteryzującej się większą czułością na zmiany otoczenia [8].

Standardowe stanowisko (Rysunek 8 a) służące do wytworzenia TOF składa się z elementu grzewczego podgrzewającego włókno do temperatury mięknienia szkła oraz silników, które symetrycznie wyciągają ten odcinek włókna powodując, iż podczas wytwarzania TOF średnica rdzenia i płaszcza maleje współmiernie. Elementem grzewczym może być: płomień [47, 48] laser CO₂ [49, 50], łuk elektryczny [51], mikro-grzejniki [52, 53]. Kluczowym parametrem technologicznym jest odpowiednio dobrana temperatura. Standardowy światłowód telekomunikacyjny typu SMF charakteryzuje się średnicą rdzenia około 8-9 µm oraz średnicą płaszcza rzędu 125 µm. Rdzeń i płaszcz są wytworzone z krzemionki SiO2, przy czym rdzeń włókna jest odpowiednio domieszkowany np. germanem (Ge), aby uzyskać wyższy RI. Zmiany termiczne w trakcie wytwarzania TOF skorelowane sa ze zmianami lepkości, które dla czystej krzemionki przedstawia Rysunek 8 b [54]. Punktem, przy którym włókno ma największe naprężenia wewnętrzne jest temperatura około 1025 °C, co odpowiada lepkości 10^{14,5} P. Przy tych parametrach szkło nie może zostać poddane odkształceniom zewnętrznym, ponieważ bardzo łatwo ulega pękaniu. Kolejną ważną temperaturą jest 1120 °C (10¹³ P), czyli punkt odprężenia, do którego ogrzewa się włókno w celu zmniejszenia naprężeń wewnętrznych. Kolejnymi zakresami temperatury są temperatura mięknienia krzemionki - około 1670 °C (10^{7.6} P) oraz temperatura topnienia 1670-2350 °C (lepkość 10⁴-10⁸ P). Podczas procesu wytwarzania przewężki, temperaturowy obszar jej kształtowania znajduje sie powyżej temperatury – 1120 °C, aż do temperatury mięknienia – 1670 °C [54].



Rysunek 8 a) Standardowe stanowisko do wyciągania TOF, b) Krzywa zależności pomiędzy temperaturą i lepkością dla włókna światłowodowego [54].

Podczas procesu wyciągania światłowodu kształtują się trzy charakterystyczne obszary: obszar przewężenia właściwego z jednolitą średnicą, dwa stożkowe obszary przejściowe ze stopniowo zmniejszającą się średnicą oraz obszar włókna nieprzewężonego (Rysunek 9) [10].



Rysunek 9 TOF - obszary powstałe w wyniku procesu technologicznego [10].

Teoretyczne zmiany struktury TOF opisane zostały szczegółowo w literaturze, zwłaszcza przez T.A. Birks'a oraz Li [55]. Głównym założeniem przyjętym przy jej wyprowadzaniu jest symetryczne wyciąganie światłowodu z dwóch stron z tą samą prędkością, zachowujące niezmienioną objętość materiału. Jednocześnie zmniejszanie wymiarów powoduje konwersję modów i przepływ energii z modu podstawowego do modów wyższych rzędów [34]. Mody wyższych rzędów są bardziej narażone na utratę mocy. Ten niepożądany efekt można zniwelować, poprzez odpowiednie uformowanie obszarów przejściowych wytworzonych TOF. Stąd zależnie od szybkości zmian średnicy włókna, określa się dwa typy TOF: adiabatyczne – ATOF (ang. Adiabatic Tapered Optical Fiber) oraz nieadiabatyczne - NATOF (ang. Non-Adiabatic Tapered Optical Fiber) (Rysunek 10). Pierwsze z nich zasadniczo jest nisko stratnym TOF zaś drugie nie [55].



Rysunek 10 Przewężenie światłowodowe a) adiabatyczne ATOF b) nieadiabatyczne NATOF [56].

Jak stwierdzono oprócz długości poszczególnych obszarów, również geometria TOF odgrywa istotną rolę w działaniu tego elementu. Typowe profile uzyskiwane podczas procesów technologicznych pokazane są na Rysunek 11. Jednocześnie stwierdzono, że dla danego elementu grzewczego kształt TOF jest niezależny od właściwości materiału oraz warunków wyciągania [57]. Aby kontrolować kształt TOF należy użyć różnych profili grzewczych, np. stosując skanowanie źródła ciepła wzdłuż odcinka, który ma zostać przewężony [8].



a - promień rozenia , b - promień plaszcza, a(z)- zmiana promienia rozenia wzoruż przewężki, b(z)- zmiana promienia plaszcza wzoruż przewężki, ao - promień rdzenia przewężki właściwej, bo - promień plaszcza przewężki właściwej, n1 - współczynnik załamania rdzenia, n2 - współczynnik załamania plaszcza

Rysunek 11 Profile TOF a) paraboliczny b) liniowy c) ekspotencjalny [57].

1.1.3 Obszar przejściowy przewężki światłowodowej

Jak wspominano powyżej obszar przejściowy, łączący nieprzewężoną oraz przewężoną część włókna, powinien charakteryzować się minimalnymi stratami optycznymi, co osiąga się dla zachowania warunku adiabatyczności opisanego przez Love [58]. Analiza przekształcenia modów w obszarze przejściowym uwzględnia dwa główne parametry struktury: długość zdudnień z_b (ang. Beat Lenght) oraz kąt TOF Ω . Długość zdudnień definiowana jest ogólnie jako odległość

wzdłuż włókna na której następuje wymiana mocy pomiędzy wybranymi modami prowadzonymi w strukturze. Natomiast, dla idealnie adiabatycznego obszaru przejściowego, kąt TOF Ω jest wystarczająco mały, tak by mody LP₀₁, LP₁₁ prowadzone w rdzeniu włókna mogły bez wymiany mocy przejść przemianę z modu prowadzonego w rdzeniu do modu prowadzonego w płaszczu [59]. Wówczas, w strukturze ATOF, mod podstawowy LP₀₁ może być prowadzony w strukturze z efektywnością 99,5%, zaś udział wyższych modów jest niewielki. Gdy warunek ten nie jest spełniony to mod prowadzony w rdzeniu sprzęga się z modami prowadzonymi w płaszczu, które mają tą samą azymutalną symetrię (Rysunek 12 a) [10]. Natomiast w NATOF mody LP₀₁ oraz LP₁₁ interferują ze sobą w pierwszym obszarze przejściowym i sprzęgają się ze sobą na końcu drugiego obszaru przejściowego ponownie w mod podstawowy (Rysunek 12 b) [10]. Wówczas część energii świetlnej generowana jest jako zanikające pole modu i pierwsze dwa mody sprzężone z jednego nieadiabatycznego regionu przejściowego rozprzestrzeniają się w powietrznym płaszczu, następnie łączą się w mod podstawowy.



Rysunek 12 a) Przekształcenie modów z prowadzonych w rdzeniu do prowadzonych w płaszczu i *vice versa* dla ATOF, b) konwersja mocy pomiędzy modami w NATOF [40, 59]

Teoretycznie, warunkiem adiabatyczności jest by długość zdudnień z_b pomiędzy dwoma modami, których stałe propagacji wynoszą odpowiednio β_1 oraz β_2 dla

włókna o bieżącym promieniu r(z) była mniejsza niż miejscowa długość TOF z_t (Rysunek 13), co matematycznie opisuje warunek [60]:

$$z_{\rm b} = \frac{2\pi}{\beta_1 - \beta_2} \,, \tag{1.13}$$

$$z_{\rm t} \approx \frac{\rm r}{\Omega} \,,$$
 (1.14)

$$\Omega_{\rm a} = \frac{r}{z_{\rm b}} = \frac{r(\beta_1 - \beta_2)}{2\pi} , \qquad (1.15)$$

gdzie Ω_a – adiabatyczny kąt TOF.



Rysunek 13 Obszar przejściowy TOF [60].

Ogólnie dla $\Omega < \Omega_a$ TOF są adiabatyczne, zaś dla $\Omega \ge \Omega_a$ - nieadiabatyczne [39]. Można zdefiniować krytyczną wartość nachylenia TOF $\Omega_{\text{krytyczne}}$, przy którym następuje odcięcie modu z rdzenia [60]:

$$\Omega_{\rm krytyczne} = \arccos\left(\frac{n_{\rm plaszcz}}{n_{\rm rdze\acute{n}}}\right) - \arccos\left(\frac{\beta}{k_0 n_{\rm rdze\acute{n}}}\right),\tag{1.16}$$

gdzie: β – stała propagacji, k_0 – wektor falowy.

Rysunek 14 pokazuje zasadę dobru kąta TOF dla otrzymania ATOF lub NATOF ekspotencjalnego profilu TOF na bazie równania (1.15). Przejście jest adiabatyczne, jeśli profil rzeczywisty TOF (linia niebieska przerywana) jest umieszczony poniżej krzywej adiabatyczności dla danego modu (linia czarna i czerwona, odpowiednio dla modu LP₁₁ i LP₀₁). Dla modu LP₁₁, zmniejszający się ekspotencjalnie profil TOF przecina krzywą adiabatyczności w przedziale r(z)/r=0,65-0,8. Zatem dla modu LP₁₁ nie jest on adiabatyczny w tym zakresie. Mod ten jest sprzęgany w mod LP_{1m}, m>1. Jednocześnie ze względu na fakt, iż prezentowany na Rysunku 14 profil nie przecina krzywej adiabatyczności LP₀₁ to mod ten prowadzony jest jako adiabatyczny. Warto zauważyć, że mody wyższego rzędu wymagają mniejszego kąta Ω [39].



Rysunek 14 Stosunek promienia TOF do kąta TOF, aby uzyskać ATOF i NATOF [39].

1.2 Przewężenia światłowodowe jako elementy bazowe czujników światłowodowych

Rozwój technologii bazującej na TOF w latach 70-tych XX w., dotyczył struktur o mikronowej średnicy o kontrolowanym przekazie mocy pomiędzy modami i minimalnych stratach [9]. Tego typu TOF znajdowały i znajdują zastosowanie telekomunikacyjne jako: filtry optyczne [61], wzmacniacze [62], sprzęgacze światłowodowe [63, 64], polaryzatory in-line [65]. Ponadto dzięki możliwości sterowania wartością dyspersji światłowodowej [40] wykorzystuje się je także do generowania efektu supercontinuum [66] oraz generowania trzeciej harmonicznej [67].

Kolejnym krokiem było wykorzystanie TOF jako efektywnych przetworników sensorycznych dzięki wykorzystaniu EF [68] jak i wpływu na propagację fali zjawiska zginania TOF [69]. W tym zakresie jako bazowe badania należy wymienić pracę [70], opisującą fizykę generacji EF jak i pokazującej jego bezpośredni pomiar za pomocą skaningowego mikroskopu pola bliskiego [70]. Pod koniec lat 90-tych rozszerzono badania, początkowo teoretyczne - Bures i inni [71], o TOF o nanometrycznej średnicy (ang. Nanofibers). Przełomową pracą okazało się wytworzenie tej struktury przez zespół Tong i innych w 2003 [72]. Tego rodzaju TOF znalazły zastosowane w czujnikach ciśnienia, temperatury, RI, siły, pola magnetycznego, itp [37, 39]. Charakteryzują się one wysoką czułością, związaną przede wszystkim z dużym ułamkiem mocy prowadzonej jako EF [34, 44]. Ponadto otworzyło to drogę do kolejnych zastosowań, takich jak pułapkowanie atomów

(ang. Atom Trap) oraz manipulacja cząsteczkami (ang. Manipulation Particle) [39,73,74].

Obecnie w literaturze można znaleźć informacje o wykorzystaniu TOF o dowolnej średnicy, wytworzonych z różnych typów włókien w tym: SMF, MMF, włókien mikrostrukturalnych – PCF (ang. Photonic Crystal Fiber) czy też TOF wytworzonych na włóknach plastikowych – POF (ang. Polymier Optical Fiber).

Czujniki oparte na TOF dzięki wykorzystaniu EF mogą działać na bazie wykorzystania różnych zjawisk takich jak: absorbcja, odbicie, fluorescencja [75], powierzchniowy rezonans plazmonowy - SPR (ang. Surface Plasmon Resonance) [76], rezonans modów tłumionych – LMR (ang. Lossy Mode Resonance) [77]. Ze względów sensorycznych, związanych z tematem pracy, poniżej po krótce zostaną omówione istniejące główne rozwiązania funkcjonalne takie jak: dwustronne TOF, siatki FBG oraz LPG, interferometry: Michelsona, Macha-Zehndera oraz pętlowy, sprzęgacze oraz rezonatory (wliczając pętle, węzeł czy mikrozwoje).

1.2.1 Dwustronne przewężenia światłowodowe

Pole zanikające w obszarze TOF właściwego efektywnie oddziałuje z otoczeniem poprzez wartość jego RI. Współczynnik ten jest podstawową wielkością charakteryzującą każdy materiał optyczny i zależy od takich parametrów fizykochemicznych jak: temperatura, ciśnienie, wilgotność oraz stężenia występujących związków chemicznych. Tym samym możliwość pomiaru RI przy zmianie jednego z wyżej wymienionych parametrów pozwala na tworzenie rozwiązań czujnikowych [78]. Generalnie zmiana wartości RI otoczenia TOF obserwowana jest jako zmiana widma transmisyjnego wynikającą z absorpcji przez otoczenie EF. Absorpcja EF może być dwojakiego rodzaju. Bezpośrednia, związana z absorpcją analitów przez EF (Rysunek 15 a). Przykładem jej wykorzystania jest spektrofotometr do badań stężenia barwników opracowany przez grupę Vishnoi, który działał w zakresie widzialnym od 400 nm do 700 nm [79]. Drugi rodzaj określany jest jako pośredni, albowiem mierzy absorpcję EF przez materiał pokrywający TOF. Gdy anality wchodzą w interakcje z materiałem funkcjonalnym, zmiany transmisji są zaobserwowane na charakterystyce widmowej (Rysunek 15 b) [75]. Baldini i inni przedstawili czujnik pH z użyciem sfunkcjonalizowanej TOF.

Materiałem pokrywającym TOF był błękit tymolowy stanowiący wskaźnik kwasowozasadowy. Powierzchnia włókna została zmodyfikowana wzdłuż 8 mm odcinka TOF. W porównaniu z gołym włóknem, uzyskano w ten sposób sześciokrotnie wyższą czułość [80].



Rysunek 15 Absorpcja: a) bezpośrednia b) pośrednia przez dodatkowy materiał [75].

Wzmocnienie powyższego mechanizmu, a tym samym możliwość pomiaru stężenia substancji chemicznych z wysoką czułością, może być osiągnięte poprzez wykorzystanie zjawiska fluorescencji. Ogólnie dla TOF, istnieją dwa podejścia budowy czujnika z wykorzystaniem fluorescencji. W pierwszym przypadku, tzw. bezpośrednim, fluorescencja jest wzbudzana przez EF na zewnątrz TOF, a następnie sprzęgana ponownie do włókna. W tym wypadku EF służy do wzbudzenia promieniowania i zebrania promieniowania emisyjnego. I tak na przykład, gdy do TOF o średnicy 3,69 µm otoczonej fluorescencyjnym roztworem o stężeniu 10-60 µM wprowadzić światło o długości fali 460 nm, fala fluorescencyjna o długości 516 nm jest zbierana przez tą samą TOF, zaś zmiana sygnału jest proporcjonalna do stężenia fluoresceiny. Wyniki pokazują wykonalność pomiaru przez i możliwości wykorzystania fluorescencji EF TOF, jako czujniki fluorescencyjne substancji chemicznych i biologicznych [81].

W drugim podejściu tzw. pośrednim, powłoką TOF są nanowarstwy materiału fluorescencyjnego co umożliwia pośredni pomiar intensywności fluorescencji. Dla bardziej efektywnej detekcji często wykorzystuje się połowę dwustronnej TOF o nieadiabatycznych obszarach przejściowych – tzw. tipy. Tipy powstają poprzez standardowe wyciagnięcie TOF, a następnie jej przecięcie w połowie długości [82]. Zasada działania polega na interferometrycznej odpowiedzi w wyniku

oddziaływania światła prowadzonego przez włókno, a odbijanym na końcu tipa. Struktura ta jest często wykorzystywana w czujnikach biologicznych [83] lub chemicznych [84]. Dla poprawy parametrów tego rodzaju czujników często stosuje się dodatkowe pokrycie końcówki tipa, np. metalami lub membranami polimerowymi [37, 40]. Przykładem zastosowania tipa i warstwy fluorescencyjnej jest czujnik amoniaku (NH₃). Warstwa materiału wskazującego pH była osadzona na końcu tipa. Gdy stężenie amoniaku rosło i reagowało z dodatkowym materiałem, wzrastała intensywność fluorescencji [85].

1.2.2 Światłowodowe siatki Braga i siatki długookresowe

Periodyczna zmiana RI w rdzeniu włókna wzdłuż światłowodu powoduje modulację intensywności prowadzonego w strukturze światła. Struktura takiej siatki wykonana na TOF daje możliwość rozwoju metod pomiarowych, co wynika z silnego oddziaływania z otoczeniem takiej TOF przy jednoczesnej wysokiej odporności mechanicznej oraz zapewnienia wysoką czułość i szybkość odpowiedzi na zmiany mierzonego parametru [37].

Istniejące siatki światłowodowe, pracujące w modzie transmisyjnym bądź odbiciowym, dzieli się zasadniczo na dwie kategorie: siatki Bragga - FBG (ang. Fibre Bragg Grating) oraz siatki długookresowe - LPG (ang. Long Period Grating) (Rysunek 16). Fizyczna różnica pomiędzy nimi polega na tym, iż w FBG oddziaływanie zachodzi wyłącznie w rdzeniu włókna zaś LPG bazuje na interferencji pomiędzy modem rdzeniowym, a modami płaszczowymi [86, 87].



Rysunek 16 Schemat działania: a) siatki Bragga FBG, b) siatki długookresowej LPG [86].

Siatki Bragga są szeroko wykorzystywane jako czujniki naprężenia i temperatury [88, 89]. Dopóki w FBG cała moc prowadzona jest przez rdzeń, są one nie czułe na zmiany RI. Aby uczulić FBG na zmiany zewnętrznego RI, trzeba wykonać dodatkową operację technologiczną, taką jak: polerowanie płaszcza, trawienie płaszcza czy przewężenie włókna [86]. Wówczas zmiany RI otoczenia widoczne są w widmie jako przesunięcia i modulacje odbitej mocy. Wiele TOF z FBG zostało wykorzystanych w czujnikach RI [90-93]. Średnica TOF w tych zastosowaniach wahała się w granicach 2-6 µm. Oprócz czujników RI opracowano czujnik temperatury [94] oraz czujnik naprężeń [95]. Zostały także opracowane czujniki zbudowane z połączenia FBG zapisanym w standardowym włóknie i TOF, jako czujnika kompozytowego. Na podstawie tej konfiguracji zbudowano czujnik naprężeń [96] i akcelerometr [97, 98]. Innym przykładem zbadanego eksperymentalnie czujnika może być sensor RI i niewielkich objętości płynów z zastosowaniem FBG w TOF o średnicy 30 µm [99].

Zastosowanie LPG wywołuje wystąpienie okresowych zmian w widmie, które to uzależnione jest od okresowości LPG oraz różnicy pomiędzy RI rdzenia i płaszcza, co bezpośrednio wpływa na wrażliwość tego rodzaju siatki na RI otoczenia. LPG's są dodatkowo czułe na zmiany naprężenia i temperatury. Połączenie LPG z TOF oferuje wzrost czułości i funkcjonalności czujnika w związku z większym oddziaływaniem EW poprzez wykorzystanie zjawiska interferencji modów. LPG zapisane w TOF pobudzają wybrane mody płaszczowe, które interferują w drugim obszarze przejściowym TOF z prowadzonym światłem w rdzeniu. LPG otrzymuje się poprzez periodyczne przewężania włókna laserem CO₂, z użyciem spawarki [100] oraz za pomocą palnika. Xuan i inni opracowali technologie zapisu LPG w TOF za pomocą lasera CO₂. Na tej podstawie zbudowano czujnik temperatury i RI [101]. Kolejnym krokiem było opracowanie nowej metody wytworzenia LPG na TOF o średnicy 5,5µm na bazie teflonu. TOF jest modyfikowana poprzez periodyczne nałożenie warstwy teflonu wywołane przez niestabilność Plateau-Rayleigh (PRI) (Rysunek 17). LPG wytworzone za pomocą tej metody mogą wykorzystywać różne polimery co daje im potencjalne możliwości do stosowania w czujnikach optycznych i biologicznych [102].



Rysunek 17 a) Schemat do wytwarzania LPG na TOF b) TOF pokryte warstwą teflonu, c) schemat TOF z nałożonymi okresowymi warstwami teflonu [102].

Kolejnym przykładem jest połączenie LPG o okresie 400 μm i długości 5 cm oraz TOF o średnicy 34 μm i długości 3,2 m wykonanych na standardowym SMF [103]. Struktura taka wykazuje efekt interferencji, podobny jak w interferometrze Macha-Zehndera – MZI (ang. Mach-Zehnder interferometer). To samo zjawisko zostało zademonstrowane dla połączenia LPG o periodzie większym niż 30 μm z TOF o średnicy około 25 μm [104].

Ciekawym rozwiązaniem jest zestawienie w jednym światłowodzie struktury LPG– TOF–LPG (Rysunek 18). Czujnik RI oparty na takiej strukturze przedstawiła grupa Ding'a [105]. Dzięki takiemu zestawieniu uzyskano podobny efekt interferencji, jak w MZI - światło sprzężone z modami płaszczowymi w pierwszej LPG jest ponownie sprzężone do rdzenia w drugiej LPG, by interferować z modem podstawowym prowadzonym w rdzeniu. Taką samą konfigurację do jednoczesnego pomiaru temperatury i zewnętrznego RI zastosowała grupa Shoa [106].



Rysunek 18 Schemat konfiguracji LPG-TOF-LPG [105].

1.2.3 Interferometry

Interferometry światłowodowe są szeroko wykorzystywane jako czujnik ze względu na ich wysoką czułość fazową na zmiany zewnętrznych parametrów w tym RI. Tym samym poprzez połączenie właściwości TOF z MZI lub interferometrem Michelsona – MI (ang. Michelson Interferometer), można uzyskać kompaktowe i wysokiej czułości czujniki optyczne [107].

Do tej pory opracowano kilka czujników tego typu. Lou i inni przedstawili numeryczną symulację połączenia TOF i MZI. Wykazali, że teoretyczna czułość takiego czujnika jest wyższa niż w konwencjonalnych MZI w oparciu o zastosowanie zintegrowanych falowodów planarnych [108]. Następnie zespół Wo i inni [109] zrealizowali takie rozwiązanie w praktyce poprzez umieszczenie w ramieniu pomiarowym 2 µm TOF oraz wykorzystaniu do kompensowania różnicy drogi optycznej przestrajalnego opóźniacza optycznego – TODL (ang. Tunable Optical Delay Line) (Rysunek 19).



Rysunek 19 Schemat światłowodowego MZI z TOF [109].

Prostszym rozwiązaniem ideowym, o porównywalnej czułości, jest wykorzystanie TOF na bazie SMF w konfiguracji MI, zakończonego warstwą złota o grubości 500 nm (Rysunek 20) [51].



Rysunek 20 Schemat układu na bazie MI z TOF [51].

Rozwiązaniem hybrydowym jest wykorzystanie MZI, na bazie dwóch TOF, zakończonego na końcu włókna warstwą metalu (Rysunek 21). Warstwa metalu tworzy lustro zapewniające podwójne przejściem światła – TOF wzbudza mody płaszczowe na długości włókna oddzielonego dwoma TOF, w ten sposób tworząc różne drogi optyczne dla modów wyższego rzędu prowadzonych w płaszczu i modu podstawowego prowadzanego w rdzeniu. Dla takiej konfiguracji odnotowano czułość: na RI równą 3,05·10⁵ dBm/RIU, zaś na zmiany temperatury równą 382,7 dBm/°C [110]. W powyższym zapisie RIU (ang. Refractive Index Unit) jest jednostką współczynnika załamania, która z definicji określa minimalną wykrywalną zmianę RI używaną w czujnikach optycznych wykorzystujących zjawisko EW [111].



Rysunek 21 Schemat konfiguracji hybrydowej [110].

Kolejnym przykładem zastosowania konfiguracji MZI jest układ zawierający TOF na PCF o długości 29 mm, znajdującą się pomiędzy dwoma włóknami SMF. Rozwiązanie to zapewniło czułość 1529 nm/RIU dla zakresu zmian RI od 1,3355 do 1,4130 [112].

1.2.4 Pętle, węzły, mikrozwoje

Przewężenia światłowodowe rzędu nanometrów charakteryzują się dużym EF oraz wystarczającą wytrzymałością mechaniczną pozwalającą na ich formowanie w strukturę pierścieni rezonansowych o różnej konfiguracji (pętli i węzłów), przykładowo pokazanych na Rysunek 22.



Rysunek 22 Typowe rodzaje pierścieni rezonatorowych a) pojedyncza pętla b) węzeł c) mikropętle [113].

Podstawowymi parametrami tak wytworzonych pierścieni rezonansowych są: dobroć - Q (ang. Q-factor), zakres spektralny - FSR (ang. Free Spectral Range) oraz tzw. ostrość/smukłość rezonatora - f (ang. Finesse).

Parametr Q definiowany jest jako (Rysunek 23) [40]:

$$Q = \frac{\lambda_{\rm res}}{{\rm FWHM}}, \qquad (1.17)$$

gdzie λ_{res} – długość fali, której odpowiada maksimum piku rezonansowego, FWHM – spektralna szerokość połówkowa piku rezonansowego. W zależności od wielkości i geometrii pierścienia – parametr Q mieści się w granicach 10²-10⁶ [39].



Rysunek 23 Schemat charakterystyki widmowej rezonatora pierścieniowego z zaznaczonymi charakterystycznymi wartościami dla tej struktury [40].

Szerokość spektralna określająca periodyczność widmową struktury określana jest jako [39]:

$$FSR \approx \frac{c}{2n_{\text{eff}}L}, \qquad (1.18)$$

gdzie: *c* - prędkość światła, *n*_{eff} – efektywny współczynnik modu prowadzonego w strukturze nanoprzewężki, *L*- długość pętli.

Natomiast parametr f definiowany jest jako [39]:

$$f = \frac{FSR}{FWHM} \,. \tag{1.19}$$

Pierwszy rezonator pętlowy (określany także, jako rezonator pierścieniowy) został zaproponowany przez Caspara i Bauchusa w 1989 poprzez utworzenie pętli przy użyciu TOF z włókna SMF o średnicy 8,5 µm [114]. Późniejsze prace teoretycznoeksperymentalne zespołu Sumetsky prowadzą do rezonatorów pętlowych o wysokiej wartości parametru Q rzędu 10⁵, co pozwoliło z sukcesem zastosować tą strukturę jako czujnik temperaturowy [115]. Kolejne zastosowanie tego rodzaju struktury jako czujnika RI zostało opisane teoretycznie w pracy Shi [116], gdzie określono możliwość uzyskania czujnika z granicą wykrywalności 10⁻⁵ RIU. W następnym roku Guo i inni przeprowadzili eksperymentalną realizację takiego czujnika z dodatkowym miedzianym elementem [117]. Wykorzystano TOF o średnicy 2,8 µm nawinięty wokół miedzianego pręta. Badania eksperymentalne w zakresie pomiaru RI cieczy wykazały czułość na poziomie 1,8.10⁻⁵. Wada powyższych układów jest słaba stabilność mechaniczna, albowiem geometria pętli jest utrzymywana przez słabą siłę oddziaływania elektrostatycznego między zachodzącymi na siebie sekcjami TOF. Stabilność ta może być poprawiona poprzez zatopienie rezonatora pętlowego w materiale (np. polimerze) charakteryzującym się niskim RI [118].

Dalszym krokiem poprawy właściwości mechanicznych była modyfikacja pętli w węzeł [48]. W porównaniu z pętlą, geometria rezonatora jest utrzymywana przez siłę elektrostatyczną i tarcie pomiędzy odcinkami węzła. Pierwszy raz struktura ta została opisana w 2003. Na podstawie tej struktury opracowano szereg czujników. Przykłady obejmują czujniki: temperatury [119], wilgotności [120], pola magnetycznego [121], pola akustycznego [122] oraz RI [123].

Kolejną ważną strukturą bazującą na nanometrowych TOF są mikopętle uzyskane poprzez owinięcie TOF wokół pręta. Dzięki temu, cyrkulujące w strukturze światło może się sprzęgać między sąsiednimi zwojami co pozwala na osiągnięcie wysokiej wartości parametru *Q*, teoretycznie nawet rzędu 10⁹. Pierwszy raz teoretycznie struktura ta została opisana przez zespół Sumetsky i inni [124]. Xu i jego zespół przeprowadzili wiele badań w celu zoptymalizowania teoretycznego opisu i wytworzenia takiej struktury eksperymentalnie [125]. Na tej podstawie zbudowano czujnik RI. Autorzy zasugerowali także, że tego typu struktury mają potencjał do zastosowań bioczujnikowych. Yung i inni opracowali sposób wytwarzania mikropętli z TOF i eksperymentalnie osiągnęli Q na poziomie 10⁶ [126]. Natomiast w pracy Xu i Junga Ismaeel [127] pokazano nowy typ struktury zawierającej zwinięty w mikropętle sprzęgacz na nanoprzewężeniach. Sprzęganie modów w sprzęgaczu w połączeniu z rezonansem w pętli rezonansowej spowodowało wzrost szerokości rezonansowej i wzrost czujości czujnika.

1.2.5 Sprzęgacze

Potencjał zastosowania sprzęgaczy światłowodowych w czujnikach pokazało wiele grup badawczych. Fornel i inni [128] zmierzyli czułość sprzęgacza zbudowanego na bazie jednomodowych TOF na RI otoczenia. Następnie Lamont i inni przeprowadzili badania nad czułością sprzęgaczy dla różnych średnic TOF [129]. W 2007 Tazawa i inni zbudowali bioczujnik używając sprzęgacza o 9 µm średnicy, który zastosowano do detekcji protein [130]. W 2009 Jung i inni zbudowali pierwszy czujnik ze średnicą bliską długości fali transmitowanego światła wynoszącą około 1,5 µm [131]. Użycie takiej TOF jest atrakcyjne pod względem dużego EF i możliwości sprzęgania modów. Podążając za tą pracą zespół Ding'a zbudował na bazie TOF czujnik temperatury poprzez przecięcie sprzęgacza światłowodowego w obszarze właściwym tworząc tym samym tip (Rysunek 24), który jako kompaktowy czujnik pozwala na pomiar temperatury do 1280 °C [132].



Rysunek 24 a) Sprzęgacz z dwustronnych TOF. b) Tip uzyskany z przecięcia sprzęgacza światłowodowego [132].

Czujniki oparte na sprzęgaczach zostały wykorzystane także jako czujniki biologiczne do wykrywania DNA [133]. Podobnym podejściem jest umieszczenie blisko siebie dwóch TOF o bardzo małych średnicach wykorzystując siły elektrostatyczne. Grupa Liao wykorzystała to podejście i zbudowała czujnik RI o czułości 2735 nm/RIU [134].

Jedną z nowych konfiguracji jest wykorzystanie TOF do konstrukcji sprzęgacza pracującego jako lustro pętlowe – FLM (ang. Fiber Loop Mirror), które to występuje często w literaturze jako interferometr pętlowy/ Sagnaca. Układ taki może działać jako czujnik pola magnetycznego [135] lub RI [136]. Dla czujnika pola magnetycznego struktura zbudowana jest na bazie włókna utrzymującego polaryzację – PMF (ang. Polarization Maintaining Fiber) oraz specjalnego płynu. Optymalizacja średnicy obszaru właściwego TOF (~ 2,6 µm) pozwala na uzyskanie wysokiej czułości na pole magnetyczne (Rysunek 25).



Rysunek 25 Schemat sprzęgacza w konfiguracji interferometru pętlowego [136].

1.3 Zastosowanie materiału funkcjonalnego jako pokrycia przewężenia

Jak wspomniano zastosowanie dodatkowego materiału funkcjonalnego w obszarze TOF, pozwala na poprawę parametrów czujnikowych [2]. Otwiera to drogę do szerokiej gamy nowych hybrydowych rozwiązań poprzez stosowanie np.: kropek kwantowych [137], nanorurek, NPs, grafenu, pokryć metalowych, tlenkowych, polimerowych czy LC (Rysunek 26).



Materiał funkcjonalny

Rysunek 26 Czujniki na bazie TOF wykorzystujące różne struktury geometryczne oraz materiały funkcjonalne [138, 139].

Dobór materiału funkcjonalnego na pokrycie TOF powinien spełniać kilka warunków: zapewniać niską stratność optyczną dla określonego zakresu długości fal, efektywnie wpływać na zmiany właściwości wiązki świetlnej prowadzonej przez włókno poprzez odpowiednie modyfikacje właściwości materiałowych, zapewniać szybką odpowiedź na zmiany badanego parametru, posiadać prostą technologię połączenia ze szkłem oraz być niedrogim dla zastosowań praktycznych. Dodatkowo na czułość i selektywność czujników opartych na TOF ma wpływ RI rdzenia i otoczenia oraz parametry TOF: długość, średnica, geometria TOF [140-142] oraz grubość i jednolitość warstwy zastosowanego materiału funkcjonalnego. W praktyce na dokładność pomiarów ma wpływ także moc źródła światła, pasmo detekcji czy stabilność mechaniczna czujnika [110]. Obecnie istnieje szeroka gama technik osadzania powłok: powlekanie zanurzeniowe i spinowe (ang. dip-coating method), osadzanie warstwa po warstwie (ang. layer-by-layer deposition), osadzanie warstw atomowych (ang. atomic layer deposition) [11, 12, 145].

samoorganizacja elektrostatyczna (ang. electrostatic self-asembly), osadzanie Langmuira–Blodgetta, rozpylanie warstwy (ang. sputtering technique), oraz chemiczne i fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. chemical and physical vapour deposition) [14, 16 143, 144]. Dodatkowo, praktyczne wykorzystanie powyższych hybrydowych struktur wymaga odpowiedniego zabezpieczenia obszaru TOF pokrytego materiałem funkcjonalnym celem zapewnienia stabilności i odporności mechanicznej czujnika.

1.3.1 Metale, stopy i nanocząstki metali

Pokrycie obszaru TOF warstwą metalu zapewnia silne oddziaływanie pomiędzy modami prowadzonymi we włóknie a otoczeniem dzięki zjawisku powierzchniowego rezonansu plazmonowego - SPR (ang. Surface Plasmon Resonance). Wynika to z oddziaływania dielektryka (włókno optyczne) którego przenikalność elektryczna jest większa od zera i warstwy metalu o zespolonej wartości przenikalności dielektrycznej (składającej się z ujemnej części rzeczywistej i części urojonej). Stąd na granicy metal-dielektryk rzeczywiste części stałych dielektrycznych są przeciwnych znaków — co umożliwia prowadzenie plazmonowych polarytonów powierzchniowych - SPP (ang. Surface Plasmon Polaritions).

W czujnikach SPR jako pokrycie TOF na ogół wykorzystuje się warstwy złota (Au) i srebra (Ag). Zaletą Au jest fakt, iż powoduje ono większe niż srebro przesunięcie piku rezonansowego w zależności od zmian zewnętrznego RI. Natomiast zaletą srebra jest zapewnienie docelowo mniejszego stosunku sygnału do szumu - SNR (ang. Signal to Noise Ratio). Oprócz wyżej wymienionych Au i Ag w literaturze opisane są także inne metale takie jak glin (Al), tytan (Ti) [146] oraz miedź (Cu). Miedź ma podobne ograniczenia jak Ag. Jest chemicznie wrażliwa na utlenianie i korozję [76]. Obecnie w celu zwiększenia czułości czujnika jak i poprawy parametru SNR, stosuje się dwie warstwy metali czy stopów, będące hybrydową kombinacją. Teoretyczną analizę zmiany czułości i SNR dla różnych połączeń dwóch warstw metali przeprowadził zespół Gupta (Rysunek 27) [76]. Zespół ten stwierdził też, iż bardzo istotnym parametrem technologicznym, jest odpowiedni dobór grubości warstw, która w zależności od konfiguracji zmienia się w przedziale 20-60 nm [147].



Rysunek 27 Wartości czułości i SNR w zależności od kombinacji warstw metali [76].

Teoretyczną analizę łączenia warstw metali – Au i Ag w zależności od grubości i zastosowań TOF (Rysunek 28) można znaleźć w pracy [148].



Rysunek 28 Schemat czujnika SPR z dwoma warstwami metali - Ag-Au [148].

Bardzo efektywnym metalem służącym do detekcji wodoru jest pallad (Pd). Nazywany jest on "gąbką wodorową", ponieważ bardzo silnie absorbuje gazowy wodór. Nie ma on jednak istotnego znaczenia biologicznego [149].

Obecnie szeroko badane są także czujniki oparte na wykorzystaniu metali w skali nano, gdzie za efektywne oddziaływanie odpowiada zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy – LSPR (ang. Localized Surface Plasmon Resonance). Czujniki oparte na LSPR zapewniają niższy koszt wytworzenia, umożliwiają wytworzenie mniejszych elementów o wysokiej rozdzielczości przestrzennej jak i zapewniają lepszą czułość [147]. Tego rodzaju czujniki stosowane są głównie jako bioczujniki. I tak, wykorzystanie TOF pokrytej AuNPs

może służyć do wykrywania nowotworu [21], zaś układ z AuNPs jest zdolny do wykrywania przeciwciał [150]. W 2010 zbudowano czujnik wilgotności na bazie 10 µm TOF i AuNPs oraz palladu (PdAu) [151].

1.3.2 Warstwy tlenków

Różne tlenki takie jak: tlenek glinu (Al₂O₃) [11, 152], tlenek tytanu (TiO₂) [12], tlenek indowo-cynowy (ITO) [13, 153], tlenek cynku (ZnO), dwutlenek magnezu (MnO₂) czy trójtlenek molibdenu (MoO₃) [154] były proponowane jako pokrycie TOF. Znalazły one zastosowanie głównie jako czujniki gazów, zmian RI, a później także w czujnikach biochemicznych. Ciekawym zjawiskiem występującym w połączeniu światłowodu z pewną grupą tlenków jest rezonans modów tłumionych – LMR (ang. Lossy Mode Resonance) [12]. Czujniki oparte na tym zjawisku pokryte są warstwą tlenku charakteryzującym się wysokim współczynnikiem pochłaniania (sorpcji), którego część rzeczywista przenikalności dielektrycznej jest dodatnia i wyższa niż jej część urojona oraz materiału, który otacza tą warstwę. Światło prowadzone w TOF jest sprzęgane z modem tłumionym powstałym w warstwie tlenku (lub czasem polimeru) [155]. Przykładowymi tlenkami, przy których można obserwować to zjawisko są wspomniane powyżej: TiO₂, ITO, Al₂O₃. Zaletą LMR jest duży wybór materiałów w szerokim zakresie widmowym. Przykładowym opracowanym przez grupę Ascrobe [13], czujnikiem działającym na zasadzie LMR jest TOF pokryta jednostronnie warstwa ITO. Inna grupa opracowała czujnik wilgotności na TOF o średnicy około 35 µm [13]. Tiwari i inni [156] zademonstrowali czujnik amoniaku na bazie TOF z warstwą TiO2 działający w oparciu o LMR z czułością na zmianę stężenia 1 ppm i czasem odpowiedzi poniżej 1 minuty. Grupa Zhu i inni opracowali refraktometr na bazie ATOF i warstwy TiO₂ o grubości 50,9 nm, który wykazuje czułość na RI wynoszącą nawet 7096 nm/RIU w zakresie RI 1,3373-1,3500. Ze względu na zalety TiO₂ takie jak: wysoki RI, brak toksyczności i dobra biokompatybilność, oczekuje się, iż będzie on miał szerokie zastosowanie w dziedzinie czujników biochemicznych. Kolejnym tlenkiem zastosowanym przez ten sam zespół do pokrycia ATOF jest Al₂O₃ [152]. Yahya i inni opracowali czujnik wodoru (H₂) na bazie TOF pokrytej nanostruktura dwutlenku manganu (MnO₂) oraz napyloną warstwą palladu (Pd) [154].

1.3.3 Warstwy związków organicznych

Jednym z wybieranych związków organicznych dla połączenia z TOF jest porfiryna, która zarówno intensywnie absorbuje promieniowanie elektromagnetycznie jak i fluoryzuje w świetle UV. Powłokę z tetrakis-(4 sulfofenylu) porfiryny i poli (chlorowodorek alliloaminy) z TOF z włókna SMF o średnicy 10 µm, wykorzystano, jako czujnik amoniaku (NH₃) [157]. Inna grupa pod kierunkiem Tiwari zbudowała czujnik NH₃ z powłoką złożoną z dwutlenku tytanu i porfiryny [158].

Z kolei chinolina jest związkiem heterocyklicznym, silnie załamującym światło, rozpuszczalnym w alkoholu i eterze oraz charakteryzującym się właściwościami zasadowymi. Jej właściwości wykorzystane były przy konstruowaniu czujnika pH na bazie TOF o średnicach 4,7 µm oraz 37,4 µm co pozwoliło na detekcję pH w zakresie 5-9 [159].

Innym przykładem jest lofina charakteryzująca się zarówno właściwościami luminescencyjnymi jak i termochromowymi (zmiana koloru przy zmianie temperatury) stąd warstwa leofiny naniesiona na TOF była wykorzystana do pomiaru temperatury [160].

1.3.4 Warstwy polimerów

Materiałem funkcjonalnym stosowanym jako pokrycie TOF są także związki organiczne należące do grupy polimerów [161]. Znajdują one zastosowanie jako: chemiczne czujniki gazów, czujniki biochemiczne, czujniki wilgotności [162], ciśnienia [163], itp. Zasadniczo wykorzystują one zjawisko sorpcji ale są też takie, które wykorzystują opisane wcześniej zjawisko rezonansu modu tłumionego - LMR, np. polimerowa warstwa: chlorowodorku poli(alliloaminy) (PAH), poli(kwasu akrylowego) (PAA) lub poly(sulfonian styrenu) (PSS) [77]. W tym ostatnim przypadku symulacje wykazały, że taka struktura z powodzeniem może być zastosowane do wykrywania przeciwciał anty-gliadyny (AGA) w stężeniu 5 ppm, co można wykorzystać do diagnozowania nietolerancji glutenu i pokazuje potencjał tej technologii do zastosowania w aplikacjach bioczujników.
Kolejnym przykładem jest czujnik wilgotności na bazie TOF pokrytej hydrofilową warstwą agarozy (polisacharyd będący polimerem galaktozy) [18]. Agaroza jest niedrogim materiałem wykazujący powtarzalność przy niewielkiej histerezie, a połączenie go z TOF daje możliwość w zastosowaniach komercyjnych ze względu na fakt, iż cechuje ją duża stabilność czasowa. Inny czujnik wilgotności został opracowany na bazie 11 µm TOF z warstwą polimeru Poly (Diallymethilammonium chloride) (PDDA) i polimeru Dye R-478 (Poly-R) [14]. Czułość tego urządzenia zależała od grubości warstwy polimeru, którego RI jest wrażliwy na wilgoć. W cytowanej pracy pokazano, iż wyższą wrażliwość mają czujniki z TOF o mniejszej średnicy i warstwami polimerowymi o wyższym RI.

Przewężenie światłowodowe pokryte warstwą polimeru polidimetylosiloksanem (PDMS) zostało opracowane, jako czujnik ciśnienia i związków organicznych przez grupę Dai [163]. PDMS jest materiałem wrażliwym na zmiany ciśnienia, ponieważ charakteryzuje się małym współczynnikiem Younga 7,5·10⁵ N/m² oraz jest selektywny chemicznie - pochłaniając związki lotne na bazie węglowodorów zmienia wartość RI.

Czujnik amoniaku i dwutlenku węgla został opracowany na bazie TOF i warstwy polimeru ferrocenylosilanu [(5-C₅H₄) Fe(5 C₅H₄) MePhSi]_M [15]. Zasada jego działania opiera się na zmianach RI warstwy polimeru nałożonej na NATOF na SMF. Grubość powłoki wynosiła 3,75 μ m, a średnica TOF 5 μ m. Wzrost mocy zaobserwowano w pomiarach stężenia dwutlenku węgla, natomiast dla amoniaku moc spadała wraz ze wzrostem stężenia.

W końcu grupa Chen [164] zaproponowała czujnik biologiczny czuły na anty IgG w konfiguracji MZI i MI na bazie TOF pokrytej sfunkcjonalizowaną warstwą polielektrolitu (chitozanu (CS)/polisodowego sulfonianu styrenu (PSS).

1.3.5 Grafen i tlenek grafenu

Unikalne cechy takie jak: stabilność chemiczna, sprężystość, wysoka wytrzymałość mechaniczna, przewodność cieplna oraz niski współczynnik absorpcji, powoduje, iż grafen jest jednym z materiałów idealnie pasujących do łączenia z włóknami. W skali nano cechuje go ogromny stosunek powierzchni do objętości, co czyni go atrakcyjnym kandydatem do zastosowań w czujnikach

chemicznych [24]. Alternatywnie, tlenek grafenu (GO) ma również obiecujące właściwości detekcyjne. Struktura GO to płaszczyzna węglowa związana z tlenem, która poprawia hydrofilowość, a w konsekwencji zwiększa jego czułość. Warstwy GO wykorzystywane były w czujnikach wilgotności, metali ciężkich i dwutlenku azotu (NO₂). W związku z tym, materiały na bazie grafenu mają duży potencjał do stosowania jako materiał funkcjonalny w połączeniu ze światłowodami [24] [23].

Przykładowo, TOF o średnicy 40 µm pokryte grafenem i GO może być zastosowany do wykrywania stężenia etanolu, przy czym badania pokazują, iż warstwa GO ma lepsze parametry absorpcyjne niż warstwa grafenu [24].

Opracowano także czujnik magnezu na podstawie TOF o średnicy 6 µm i warstwy grafenu. TOF ta bez powłoki grafenowej ma czułość 12,1 dBm/% z liniowością większą niż 98,31 % i rozdzielczością 0,0102 %. Dla pokrycia grafenowego jej czułość wzrasta do 19,63 dBm/% przy lepszej liniowości 99,25 % i rozdzielczości 0,0038% z jednoczesnym przesunięciem piku rezonansowego na dłuższą długość fali wraz ze wzrostem stężenia roztworu magnezu w temperaturze pokojowej [165].

Ze względu na właściwości cieplne warstwy grafenu stosowane są też w czujnikach temperatury. Pierwsze prace nad czujnikami temperaturowymi opartymi na około 2 µm TOF i grafenie pokazał zespół Shu [166]. W dalszej kolejności ten sam zespół ulepszył ten czujnik uzyskując czułość 0,1018 dB/°C w procesie grzania i 0,1052dB/°C w procesie chłodzenia przy rozdzielczości 0,0098 °C [167]. W porównaniu z TOF bez warstwy funkcjonalnej daje to 16 razy lepsze parametry. Innym przykładem jest czujnik temperatury z grafenem chrakteryzujący się czułością powyżej 2,10 dB/°C w zakresie 22–40 °C [23].

Powyższe hybrydowe połączenie jest też idealnym rozwiązaniem w czujnikach gazowych w tym amoniaku (NH₃) i pary wodnej (H₂O) zbudowanym na bazie interferometru. Przykładowo w pracy [168] przedstawiono eksperymentalne wyniki potwierdzające czułość wynoszącą ~ 0,1 ppm dla NH₃ i ~0,2 ppm dla par H₂O [168].

Ponadto w literaturze można spotkać numeryczne symulacje nowych struktur opartych na TOF i FBG wykonanych z warstw grafenu o strukturze przedstawionej na Rysunek 29 [37].



Rysunek 29 Schemat FBG z grafenu na TOF [169].

1.3.6 Ciekłe kryształy

Ciekłe kryształy - LCs (ang. Liquid Crystals) są z powodzeniem stosowane w ostatnich dziesięcioleciach w fotonice światłowodowej. Możliwość połączenia włókien światłowodowych z LCs pozwala stworzyć aktywny, funkcjonalny element składający się z elementu pasywnego - światłowodu oraz aktywnego LC. Parametrem pozwalającym na efektywne ich oddziaływanie jest odpowiednio dobrane wartości RI włókna oraz LC. Ponieważ LC charakteryzuje się różną wartością zwyczajnego (n_0) i nadzwyczajnego (n_e) RI, zatem w zależności od orientacji LC wokół włókna zostanie wykryta inna wartość tego parametru. Sterowanie orientacją molekuł LC odbywa się poprzez odpowiednie pole elektryczne lub temperaturę. Zjawisku temu poświęcone jest wiele prac, przy czym ogólnie można je podzielić na zastosowanie LC jako wypełnienia włókna np. fotonicznego (traktowanie wypełnienia jako ciekły rdzeń) lub jako otoczenie włókna np. TOF (LC traktowany jest jako płaszcz) [170].

W przypadku zastosowania LC do wypełniania włókien fotonicznych – PCF (ang. Photonics Crystals Fiber) możliwe są dwa rozwiązania – wykorzystanie włókien z pustym rdzeniem – HCF (ang. Hollow-Core Fiber) oraz włókien z rdzeniem stałym – MOF (ang. Microstructure Optical Fiber). Tego rodzaju włókna określa się mianem ciekłokrystalicznych fotonicznych włókien światłowodowych – PLCF (ang. Photonics Liquid Crystals Fiber). Znalazły one zastosowanie jako m. in. czujniki [170-172]. W dalszej kolejności zaczęto wypełniać PLCF domieszkowanymi NPs, które to poprawiają ich właściwości optyczne i fizyczne zgodnie z opisem

w kolejnym podpunkcie 1.3.6.1. Domieszkowanie NPs złota (Au) zmniejszyło czasy przełączania i zredukowało temperaturę przejścia fazowego pomiędzy nematykiem, a cieczą izotropową (T_{N-I}) [173]. Domieszkowanie NPs srebra (Ag) zmniejsza napięcie progowe i czas przełączania. Badania wykazały, że stężenie NPs ma istotny wpływ na zmiany parametrów - dla mniejszych koncentracji 0,1-0,3 wt.% uzyskiwano wynik pozytywny, zaś dla większych (0,5 wt.%) parametry pogorszały się [174].

Zastosowanie LC jako płaszcza światłowodowego jest szeroko opisane teoretycznie i eksperymentalnie. W tym podejściu stosowano zarówno TOF, jak i sprzęgacze. Tego typu połączenia hybrydowe znalazły zastosowanie jako czujniki oraz polaryzatory [43,175-179]. Wiele grup badawczych podjęło się teoretycznego opisu struktury TOF z anizotropowym (ciekłokrystalicznym) płaszczem zewnętrznym. Rozważano sposób transmisji modów HE₁₁, TE₀₁, TM₀₁ oraz HE₂₁ w takich strukturach [43, 176, 177].

Rozważając sposób transmisji światła w TOF na bazie TIR, można stwierdzić, że dla otoczenia TOF charakteryzującego się niższym RI transmisja zachodzi (*n*otoczenia< *n*płaszcza). Natomiast dla warunku, gdy *n*otoczenia> *n*płaszcza światło powinno wyciec poza strukturę TOF. Jednak udowodniono, że transmisja dla otoczenia o wyższym RI jest możliwa. Aby to zrozumieć trzeba wziąć pod uwagę rzeczywistą średnicę TOF jednomodowej i stopień uwięzienia światła w jej strukturze, co teoretycznie opisuje wyrażenie [180]:

$$\Gamma = 1 - exp \left(\frac{2a^2}{w_0^2}\right),$$
(1.20)

gdzie: *a* – promień TOF, *w*_o – promień plamki świecenia.

Grupa Veilleux [181] wyjaśniła, że dla pewnych średnic TOF (rzędu 15 μ m), nowy rdzeń, który stanowi TOF wciąż odgrywa dużą rolę w prowadzeniu światła. Wiązka świetlna jest silnie uwięziona w strukturze TOF. Dla mniejszych TOF uzyskanie transmisji byłoby niemożliwie. Analizując Rysunek 31 dla *n*otoczenia<*n*płaszcza uzyskuje się prowadzenie światła, zaś gdy *n*otoczenia*n*płaszcza zachodzi interferencja między modowa i spadek prowadzonej mocy, jednakże dla *n*otoczenia*n*płaszcza wciąż pewna część mocy jest prowadzona w strukturze (Rysunek 30).



Rysunek 30 Zmiana mocy prowadzonej w TOF w zależności od RI otoczenia [181].

Wykonano na tej podstawie eksperyment. Zbudowano komórkę LC, o grubości 200 µm z umieszczoną w środku TOF o średnicy 15 µm, charakteryzująca się napięciem progowym 350 V. Dla takich parametrów uzyskano transmisję światła pomimo, iż zastosowany LC charakteryzował się n_0 i n_e wyższym niż RI płaszcza TOF.

Prace nad hybrydowymi połączeniami TOF z LC pokazują istotny potencjał aplikacyjny tego rozwiązania zwłaszcza w przypadku modelowania pożądanych właściwości LC poprzez ich domieszkowanie NPs. Z tego powodu poniżej przedstawiono syntezę istotnych z punktu widzenia niniejszej pracy wpływu domieszkowania NPs na właściwości LC.

1.3.6.1 Wpływ domieszkowania nanocząstkowego na właściwości ciekłego kryształu

Nanomateriały, poprzez ich olbrzymią różnorodność, stanowią podstawę do wykorzystywania w wielu badaniach lub w praktycznych zastosowaniach w różnorodnych obszarach obejmujących m.in. leki, obrazowanie biomedyczne, urządzenia fotowoltaiczne, urządzeniach optoelektroniczne. Nic więc dziwnego, że znalazły zastosowanie także w technologii mieszanin LC [182]. LC domieszkowane

NPs są stałym tematem aktualnych badań naukowych, w szczególności wpływ NPs na nematyki - NCL (ang. Nematic Liquid Crystal) budzi duże zainteresowanie ze względu na produkcję wyświetlaczy LC [183]. Badania wykazują, że domieszkowanie NLC NPs obniża napięcie progowe, zmienia temperaturę przejść fazowych i czasy przełączania [184]. Modyfikacja właściwości LC jest oczywiście uzależniona od wielkości NPs, ich kształtu, koncentracji oraz materiału z których są wytworzone.

W literaturze LC są domieszkowane różnymi NPs [182, 185, 186] poczynając od tlenku tytanu (TiO₂), tlenku cynku (ZnO) [187], tlenku magnezu (MgO), seleneku kadmu (CdSe), telurku kadmu (CdTe)) [188], tytanianu baru (BaTiO₃), tlenku krzemu (SiO₂), złota (Au), srebra (Ag) itp. Przykładowo LC domieszkowane niewielkim stężeniem NPs MgO i SiO₂ pozwalają na obniżenie napięcia progowego. NPs metali zmieniają stałą sprężystości i lepkość kompozytu. Zawiesiny ferromagnetyczne i ferroelektryczne NPs zwiększają anizotropię dielektryczną LC [189]. Można wprowadzić określone funkcję, na przykład, para- i ferromagnetyczne NPs (np. żelaza, kobaltu tlenku żelaza) w NLC mogą wspomóc przestrajalność struktury na zmiany pola magnetycznego [184].

Komórka LC wypełniona jednolicie czystym LC nie ma zniekształceń direktora \hat{n} . Inaczej jest w przypadku domieszkowania LC NPs (Rysunek 31).



Rysunek 31 Schemat wypełnienia komórki LC domieszkowanych NPs. Własność samoorganizacji LC jest zaburzona przez NPs w LC [190].

Koncepcja lokalnych zakłóceń direktora \hat{n} wokół NPs często powiązana z homeotropowym zakotwiczeniem do powierzchni NPs, jest koncepcją często rozwijaną w dyskusjach na temat termicznych, elektrooptycznych i optycznych właściwości NLC domieszkowanych NPs. Przy łączeniu NLC z NPs bardzo ważne

są dwa pojęcia, a mianowicie zakotwiczenie nematycznych molekuł LC na NPs (energia kotwiczenia) oraz promień krytyczny NPs, przy czym wyróżnia się dwa podstawowe warunki zakotwiczenia: planarne i homotropowe (Rysunek 32).



Rysunek 32 Kotwiczenie nematycznych CK na powierzchni NPs: a) planarne b) homotropowe [182].

Oba parametry mają ważny wpływ na agregację cząstek rozdzielonych fazowo, a także na lokalne zniekształcenia uporządkowania LC. Mechanizm powodujący agregację cząstek rozdzielonych fazowo w obszarach o największych zniekształceniach LC można wyjaśnić następująco. Początkowo w NLC z jednolitym uporządkowaniem nie ma preferowanych miejsc agregacji NPs [191]. Gdy NLC domieszkuje się NPs o promieniu R_p następuje zaburzenie ułożenia (zmiany direktora \hat{n}) w objętości $V_p \approx R_P^3$. Zmiana energii spowodowana przez wprowadzenie sferycznych NPs o promieniu R_P w LC opisana jest jako [182, 191]:

$$\Delta E = -E_V + \Delta E_S + E_{ind}, \qquad (1.21)$$

gdzie Ev to energia sprężystości wyrażona wzorem [182, 191]:

$$E_V = \frac{2}{3} \pi K \frac{R_{\rm P}{}^3}{\zeta^2} A^2, \qquad (1.22)$$

gdzie: $\Delta E_{\rm S}$ – różnica energii zakotwiczenia na powierzchni cząstek w jednorodnym i zaburzonym polu direktora, E_{Ind} jest dodatkową energią wywołaną przez dodanie NPs do LC, *K* – średnia stała sprężystości Francka, *A* – amplituda oraz ζ – długość zniekształconego direktora. Duży wpływ na wartość energii $\Delta E_{\rm S}$ oraz E_{ind} ma promień $R_{\rm P}$ w odniesieniu do parametru $L_{\rm P}$ równego:

$$L_{\rm p=}\frac{K}{W_{\rm p}},\tag{1.23}$$

gdzie *W*_P to współczynnik kotwiczenia na styku powierzchni NPs i nematyka.

Generalnie, gdy $R_p>L_p$ ułożenie direktora zależy głównie od właściwości powierzchniowych cząsteczki. Dla $R_p<L_p$, efekt kotwiczenia nie jest kluczowy – wówczas E_v , które jest dominującym elementem w równaniu 1.21 powoduje, większe zniekształcenia direktora LC. W przypadku $R_p \approx L_p$ koalescencja cząsteczek jest ograniczona, poprzez wzrost energii kotwiczenia proporcjonalnej do $W_p R_p^2$ i odpychania direktora. Promień krytyczny R_P dla zniekształceń direktora w NLC przez quasi-sferyczne cząstki lub agregację cząstek dla większości układów, mieści się w przybliżeniu między 100 nm, a 10 µm, co jest proporcjonalne do L_P , co daje możliwość uzyskania "niewidzialności NPs" w wypełnionej komórce NLC – brak agregacji [182].

Bardzo często LC łaczy się z NPs metali, zwłaszcza złota (Au). Złote NPs charakteryzują się niezwykłymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi w zależności od wielkości. Jak dotąd mniej uwagi poświęcano innym NPs takim jak NPs: srebra, miedzi, palladu czy platyny. Jednak jest możliwość ich otrzymania w podobnej metodzie, jak dla AuNPs. Nanocząstki Au można otrzymać za pomocą różnych metod, jednak większość grup badawczych używa jednej z dwóch metod opracowanych przez Brust i Schiffrin. Metody te pozwalają na kontrolowanie wielkości NPs i polegają na redukcji jonów złota Au³⁺ poprzez wykorzystanie różnorodnych tioli (markaptanów), które łączą się ze złotem, zaś w ostatnim etapie jako reduktor stosuje się borowodorek sodu (NaBH₄) (Rysunek 33) [182, 172, 192, 193]. Dodanie AuNPs powoduje zmniejszenie stałych elastyczności i lepkości rotacyjnej LC oraz zmianę anizotropii dielektrycznej, co bezpośrednio wpływa na zmianę parametrów elektrooptycznych komórek LC. Dodatkowo dodanie NPs do LC powoduje poprawę przewodności takiego kompozytu. Przy zbyt dużym stężeniu NPs uzyskujemy niepożądane efekty związane z agregowaniem NPs i tworzeniem się sieci wewnątrz komórki. Przez to uzyskuje się duże zniekształcenia uporządkowania molekuł LC i utrudnienia w ich przeorientowaniu [194]. Bezpośrednio zmiana tych parametrów ma wpływ na czasy przełączania komórek LC, które opisane są wzorem [194]:

$$\tau_r = \frac{\eta_i}{\frac{\Delta \varepsilon E^2}{4\pi} - K_{ii}\pi^2/d^2},\tag{1.24}$$

$$\tau_f = \frac{\eta_i}{\kappa_{ii}\pi^2/d^2},\tag{1.25}$$

gdzie $\Delta \varepsilon$ – anizotropia dielektryczna, K_{ii} – stała elastyczności, η_i – lepkość rotacyjna, d – grubość komórki.



Rysunek 33 Metoda Brust-Schiffrin'a otrzymywania Au:NPs [193].

Grupa Toshima [190] zbadała wpływ NPs srebra (Ag) i palladu (Pd) oraz ich połączenia Ag-Pd na LC 5CB. NPs charakteryzowały się średnicą około 1,8–3,6 nm. W efekcie została obniżona temperatura przejścia fazowego pomiędzy fazą nematyczną, a izotropową wraz ze wzrostem ilości NPs metali. Maksymalna zmiana wynosiła 1,2 °C dla NPs Ag, około 0,1 °C dla NPs Pd oraz 0,5 °C dla mieszaniny Ag-Pd (taka sama ilość każdego z metali). Wyniki sugerują zatem większy wpływ srebra z 5CB niż palladu. Podobne wyniki otrzymano dla napięcia progowego. Napięcie sterujące wzrosło wraz ze wzrostem stężenia NPs metali. Przesunięcie jest niewielkie dla Pd i duże dla Ag. Wykazano większy wpływ Ag, co zostało wytłumaczone oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy molekułami LC 5CB i NPs (Rysunek 34).



Rysunek 34 Schemat oddziaływania Kolumbowskiego pomiędzy molekułami LC 5CB, a bimetalicznymi NPs Ag i Pd. Zielone i czerwone strzałki oznaczają odpowiednio siłę przyciągającą i odpychającą [190].

Grupa Ahmeda przedstawiła wyniki badań LC 5CB domieszkowanego NPs i siarczku kadmu (CdS). Domieszkowanie NPs poprawiło czasy przełączania z 12,5 ms dla czystego LC do 4,3 ms dla próbki z 0,05 wt.% oraz 3 ms dla domieszkowania 0,25 wt.%. Dodatkowo zmniejszyło się napięcie progowe o 40 % [185].

Tytanian baru (BaTiO₃) to kolejny bardzo atrakcyjny i intensywnie badany rodzaj NPs w NLC. Cook i inni [195] opublikowali prace na temat przejść Fréedericksz'a, w którym domieszkowanie TL205 jednofazowymi ferroelektrycznymi NPs BaTiO₃ o średnicy 9 nm zmniejszyło lub zwiększyło napięcie progowe o 0,8 V w zależności od biegunowości przyłożonego napięcia. Kolejny zespół Podoliak'a i inni przedstawili [196] wpływ ferroelektrycznych NPs na podstawowe parametry LC wykorzystujące TL205 i 18523. Pomiary stałej dielektrycznej wraz z badaniem elektrooptycznym pokazują, że domieszkowanie ferroelektrycznymi NPs powoduje znaczny wzrost anizotropii dielektrycznej ($\Delta \varepsilon$), a także zmniejszenie się stałej sprężystości (stałej Francka K_{11}) dla deformacji wachlarzowej. Zmiany te doprowadziły do obniżenia napięcia progowego (*V*_{th}). Wzrost stałych dielektrycznych wynika z charakteru cząsteczek ferroelektrycznych, natomiast spadek stałej sprężystości wynika z rozcieńczenia LC gospodarza domieszkami. Oprócz obniżenia Vth, wykazano również, że NPs ferroelektryczne, takie jak BaTiO₃ lub Sn₂P₂S₆ zwiększają temperaturę przejścia między fazami nematycznoizotropowymi (T_{N-ISO}). Przyczyną zmian parametrów jest sprzężenie elektrycznego dipolowego momentu cząstek z orientacyjnym porządkiem molekuł LC (Rysunek 35) [197].



Rysunek 35 LC domieszkowany NPs: a) cząstka bez elektrycznego momentu dipolowego, w fazie izotropowej, b) ferroelektryczna cząsteczka wytwarzająca pole elektryczne oddziaływująca z ułożeniem molekuł LC [197].

2. Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest dobór materiałów funkcjonalnych jako pokrycia przewężęk światłowodowych umożliwiający efektywne sterowanie parametrami wiązki świetlnej propagującej się w strukturze światłowodowej.

Cel pracy zostanie osiągnięty poprzez realizację poszczególnych zadań badawczych. Pierwszym z nich jest optymalizacja technologii TOF na standardowym włóknie telekomunikacyjnym dla dalszych zastosowań. Kolejnym krokiem jest opracowanie technologii efektywnego łączenia TOF z różnymi materiałami funkcjonalnymi. Powyższe zadania technologiczne stymulują dalsze prace badawcze związane z analizą zjawisk wynikających z zastosowania jako płaszcza, wybranych materiałów funkcjonalnych. Dobór materiałów ukierunkowany jest na możliwość efektywnego sterowania pramateriami wiązki świetlnej prowadzonej w strukturze w szerokim zakresie widmowym.

Niniejsza praca obejmuje pięć rozdziałów. Pierwszy rozdział zawiera opis prowadzenia wiązki świetlnej we włóknach oraz w TOF. Opisany jest także mechanizm działania różnych czujników światłowodowych opartych na TOF oraz zastosowaniu różnych materiałów funkcjonalnych. Dzięki analizie literaturowej podjęto kolejne kroki badawcze stanowiące podstawowy materiał dysertacyjny.

Badania własne, związane z tematem rozprawy, został podzielony na dwa zasadnicze etapy. Pierwszy z nich (zawarty w całości w Rozdziale 3) opisuje hybrydowe połączenia TOF z alkanami i NPs siarczku cynku domieszkowanego manganem (ZnS:Mn NPs). Natomiast etap drugi (opisany w Rozdziale 4) dotyczy hybrydowego połączenia TOF z LC oraz nanocząstkami złota (Au NPs). Oba etapy składają się z części technologicznej i badawczej oraz wniosków.

W część technologicznej opisany jest sposób wykonywania TOF na stanowisku FOTET znajdującym się w Zakładzie Technicznych Zastosowań Fizyki. Scharakteryzowane zostały parametry wytworzonych struktur oraz sposób zabezpieczenia przed uszkodzeniem włókna, zapewniające jednocześnie możliwość zastosowania materiału funkcjonalnego jako płaszcza. Zostały przedstawione także właściwości poszczególnych materiałów. Dotyczy to zarówno wybranego włókna jako podstawy wytworzenia TOF, jak i materiałów funkcjonalnych użytych jako płaszczy TOF oraz technologie ich łączenia.

47

W części badawczej przedstawiono wyniki właściwości badań transmisyjnych wytworzonych struktur. Dla wykonanych struktur z alkanami i NPs są to charakterystyki szeroko widmowe uzyskane dla różnych temperatur. Natomiast dla LC przedstawione są badania transmisyjne (550-1200 nm) dla różnych temperatur (0-50 °C) przy zmiennym zakresie napięć sterujących komórką LC (napięcia 0-200 V) oraz różnej częstotliwości (1-10 Hz). Dodatkowo dla powyższych zakresów sterowania komórką LC podano odpowiedzi czasowe struktury dla długości fali 850 nm. Oprócz połączeń TOF z LC wykonano także badania dla mieszaniny LC i AuNPs o stężeniach z zakresu 0,1-0,3 wt.%. Przedstawiono schematy układów oraz urządzenia z których korzystano podczas badań.

Rozdział ostatni zawiera podsumowanie oraz wnioski końcowe dotyczące badań wykonanych dla obu typów połączeń hybrydowych materiałów funkcjonalnych z TOF.

Badania hybrydowego połączenia przewężki światłowodowej z alkanami

Przełączniki termo-optyczne – TOS (ang. Thermo-Optical Switching) [198] są powszechnie znane i wykorzystywane w technologii światłowodowej, gdzie działanie ich bazuje na przemianie fazowej materiału w różnych zakresach temperatur. Tym samym spowodowane gradientami temperatury zmiany RI materiału wpływają na właściwości prowadzonego światła w konsekwencji prowadząc do zmiany mocy sygnału wyjściowego.

W pracy przebadano możliwość zastosowania alkanów jako ośrodka czynnego w tak konstruowanych TOS. Alkany to rodzina węglowodorów nasyconych o ogólnym wzorze C_nH_{2n+2} [199]. Alkany posiadające od 5 do 15 atomów węgla to ciecze w temperaturze pokojowej. Dla większej ilości węgli są to woski stałe [199]. Główną właściwością alkanów, która umożliwia ich wykorzystanie do budowy TOS są ich przejścia fazowe oraz możliwość magazynowania energii termicznej podczas tych przejść [200]. Alkany podczas zmiany fazy pochłaniają energię cieplną z otoczenia, aby zmienić swój stan, a w odwrotnym procesie zgromadzona energia jest uwalniana do otoczenia. Alkany charakteryzuje parametr utajonego ciepła przemiany fazowej, który odpowiada za magazynowanie energii podczas procesu topnienia. Parametr ten jest dla nich wysoki, co pozwala zastosować je w aplikacjach wykorzystujących magazynowanie energii cieplnej [199, 200]. Ogólnie alkany i należące do nich woski parafinowe jako materiały są bezpieczne, stabilne chemicznie jak i niedrażniące oraz w zależności od liczby węgli zawartych w składzie, posiadają szeroką skalę temperatury topnienia. Materiały te wykazują także niską przewodność cieplną, która zmniejsza szybkość magazynowania i uwalniania ciepła podczas przemian fazowych. Parametr ten można poprawić poprzez stosowanie różnych pasywnych technik, np. domieszkowanie innymi materiałami w tym NPs np. grafitu czy utworzenie kompozytów, itp [199]. Dodanie NPs Al₂O₃ pozwala dodatkowo na zmniejszenie temperatury topnienia [201-203]. Niepożądanym efektem w zastosowaniu praktycznym, przy wyborze materiału do TOS lub do magazynowania energii termicznej jest segregacja faz. Występuje ona bardzo często w materiałach nieorganicznych. Stąd często do takich materiałów

dodaje się substancję zwiększającą lepkość. Alkany są materiałem stabilnym podczas wielu cykli termicznych i ten efekt w nich nie występuje [203].

W opracowanym w pracy hybrydowym połączeniu TOF z alkanami utworzono rozwiązanie umożliwiające dokonanie przejścia fazowego dwukierunkowo zarówno dal procesu grzania jak i chłodzenia. Pierwszym etapem było wykonanie pomiarów dla TOF z otoczeniem czystymi alkanami, co przyjęto jako referencję do określania wpływu innych domieszek w tym NPs. Na tym etapie prac, charakterystyka transmisyjna zbudowanej struktury hybrydowej posiadała histerezę pomiędzy temperaturami przejść fazowych dla procesu grzania i chłodzenia, co wynika bezpośrednio z energii jaką należy dostarczyć do układu celem zajścia przemiany fazowej [30]. W procesie ogrzewania wzrost mocy prowadzonego światła rozpoczynał się w momencie zmiany stanu skupienia na ciekły dla całej objętości materiału, aż do struktury TOF. W procesie chłodzenia zgodnie z zasadami przejście fazowe zaczyna się od zewnętrznej granicy alkanu i podąża w stronę struktury TOF co także wpływa na wielkość powstającej histerezy. Ogólnie wielkość histerezy może być łączona z prędkością procesu grzania i chłodzenia, jednakże w przeprowadzonych badaniach objętość materiału była niewielka oraz czasy procesów były programowane. Następnie w celu zmniejszenia szerokości histerezy alkany domieszkowano NPs siarczku cynku domieszkowanego manganem ZnS:Mn. Opracowane rozwiązanie pozwala na budowę TOS typu ON-OFF dla różnych zakresów temperatur w zależności od odpowiedniego doboru mieszaniny alkanów.

3.1 Możliwości modyfikacji wartości współczynnika załamania wybranej grupy alkanów

Z punktu widzenia możliwości modyfikacji parametrów światła prowadzonego w TOF otoczonej alkanem, istotnymi parametrami tych materiałów są:

 zależny od temperatury RI zapewniający odpowiednie oddziaływanie prowadzonej wiązki świetlnej z zewnętrznym otoczeniem,

 temperatury przejść fazowych ciecz-ciało stałe i vice versa, które determinują transmisję we włóknie lub jej brak (tryb ON-OFF), przewodność cieplna określająca zdolność materiału do wymiany ciepła między układem a otaczającym środowiskiem,

 pojemność cieplna, informująca o zdolności materiału do magazynowania ciepła, na którą się składa zarówno ciepło utajone występujące podczas przemiany fazowej jak i ciepło właściwe [203].

Czyste alkany charakteryzują się skokową zmianą RI, związaną z przejściami fazowymi pomiędzy ciałem stałym, a cieczą. Efekt zmiany RI w zależności od temperatury dla grupy alkanów można przeanalizować na podstawie parafiny (Rysunek 36) [204]. Jak widać po przekroczeniu temperatury topnienia, RI tych materiałów skokowo maleje w procesie grzania. W odniesieniu do TOF pozwala to na realizację transmisji typu ON-OFF, gdzie światło jest propagowane w TOF (powyżej temperatury przemiany fazowej - ciecz o odpowiednim RI) lub całkowicie wycieka do płaszcza (poniżej temperatury przejścia fazowego - ciało stałe nie jest transparentne dla fali, absorbuje prowadzoną falę).



Rysunek 36 Temperaturowa zależność RI dla parafiny [204].

Dla aplikacji jako TOS istotne są temperatury przejść fazowych, które można dobierać stosując odpowiednie alkany. Jednakże alkany mają niską przewodność cieplną (~0,2 W/m·K) [201] oraz charakteryzują się dużą pojemnością cieplną, która opóźnia procesy termiczne [203]. W materiałach zmiennofazowych proces zmiany fazy jest związany ze zmiana energii wewnętrznej. Podczas ogrzewana materiału, następuje wzrost temperatury tego ciała w miarę dostarczania ciepła (tzw. ciepło jawne). Jednakże, aby nastąpił proces przemiany fazowej należy dostarczyć dodatkową energię w postaci ciepła charakteryzowaną jako tzw. ciepło utajone.

Energia ta wykorzystywana jest wyłącznie na zmianę fazy, zaś temperatura materiału nie wzrasta. W badaniach objawia się to jako dość istotna histereza zmiennofazowa tych materiałów. W Tabeli 1 przedstawiono parametry wykorzystywanych alkanów: wosku (firmy Pharma Cosmetic Fagron) oraz dwóch, innych (firmy Alfa Aesar by Thermo Fisher Scientific).

Alkan	Ciepło utajone (kJ/kg)	Ciepło właściwe c _p (20°C) kJ/kg	Temperatura topnienia T _M (°C)	Przewodność cieplna dla fazy ciekłej (powyżej T _M) (W/mK)	n * (20 °C, 589 nm)
C ₁₆ n-Heksadekan (C ₁₆ H ₃₄)	237	2,078	18	0,2	1,4345
C ₁₇ n-Heptadekan (C ₁₇ H ₃₆)	213	2,078	22	0,145	1,4369
Wosk	-	-	>61	0,2	1,485-1,505 [*]

Tabela 1 Parametry zastosowanych alkanów [199, 205-207].

*na wartość parametru n wpływa czystość materiału.

W celu zmiany histerezy alkany domieszkowano NPs ZnS:Mn, wykorzystując zjawisko krystalizacji heterogenicznej. Do czystej substancji wprowadzono domieszki NPs ZnS:Mn o stężeniu 1 – 5 wt.%, które mają stanowić dodatkowe centra krystalizacji i przyspieszyć wzrost kryształów, czego wynikiem jest zmniejszenie histerezy pomiędzy przejściami fazowymi. NPs zostały dodane także, aby poprawić niską przewodność cieplną alkanów celem przyspieszenia wymiany ciepła podczas procesu topnienia i krystalizacji. Wybrane NPs mieszane były z alkanami wagowo - 1% w 1 gramie. Aby wprowadzić powyższe NPs, konieczna była uprzednia funkcjonalizacja nanokryształów. Zastosowano środki pokrywające, takie jak chlorek cysteaminy w połączeniu z kwasem 4-dodecylobenzenosulfonowym. Stwierdzono, że chlorek cysteaminy, jako czynnik tiolowy jest bardzo skutecznym środkiem pokrywającym w syntezie rozproszonych nanokryształów ZnS o wąskim zakresie wielkości. Zazwyczaj przyłączanie przebiega przez tiolowe grupy ligandów do powierzchni atomów Zn i (w mniejszym stopniu) do siarki powierzchniowej poprzez mostki disiarczkowe. Kwas 4-dodecylobenzenosulfonowy ma bardzo silne właściwości hydrofobowe. Tak przygotowane NPs charakteryzowały się wielkością ok. 10 nm i były dobrze rozproszone w roztworach

[208]. Aby uniknąć aglomeracji dodany został dodatek Brij78 firmy Fluka. Nanocząstki ZnS:Mn (Rysunek 37) to półprzewodnik charakteryzujący się fosforescencją i fluorescencją (barwa żółtopomarańczowa). NPs zostały zsyntezowane na Politechnice Krakowskiej. Charakteryzowały się średnicą około 10 nm [209]. Związki z tej grupy charakteryzują się RI w zakresie 2,29-2,53 [210]. Przewodność cieplna siarczku cynku jest na poziomie 16,7 W/m·K [211].



Rysunek 37 Zdjęcie NPs siarczku cynku domieszkowanego manganem ZnS:Mn (mikroskop skaningowy Quanta 3D FEG Dual Beam).

3.2 Technologia wytwarzania elementów hybrydowych z wykorzystaniem alkanów

Przewężenia światłowodowe zostały wytworzone na stanowisku FOTET - (ang. Fiber Optics Tapered Element Technology) Rysunek 38.



Rysunek 38 Układ do wykonywania TOF - FOTET: a) zdjęcie układu, b) schemat [212].

Układ ten umożliwia wytworzenie TOF (Rysunek 39) jak i sprzęgaczy. Główną zaletą urządzenia jest możliwość wykonania tych elementów zarówno z włókien SMF, MMF jak i PCF. Ponadto można wykonać ATOF lub NATOF charakteryzujące się różnymi kształtami, na przykład – długościami poszczególnych obszarów TOF. Proces przewężania jest możliwy dzięki silnikom krokowym równomiernie wyciągającymi włókno z obydwóch stron oraz dzięki wykorzystaniu palnika propanbutan-tlen, który podgrzewa mały odcinek światłowodu do temperatury mięknienia szkła. Odpowiednia proporcja gazów oraz odległość pomiędzy płomieniem i włóknem pozwala na kontrolowanie szybkości wyciągania oraz temperatury mięknienia szkła. Prędkość procesu jest sterowana przez oprogramowanie, które połączone jest z czujnikiem antygrawitacyjnym, który kontroluje prawidłowe utrzymanie włókna nad płomieniem. Główną zaletą urządzenia jest całkowita kontrola parametrów wytworzonych TOF poprzez długość wyciągnięcia włókna jak i ruch palnika. Jego ruch lub brak umożliwia wytworzenie TOF charakteryzujących się różnymi długościami poszczególnych obszarów. Przykładowo dla palnika o szerokości 5 mm, ruch palnika ustawiony na 5 mm wytwarza obszar właściwy TOF o długości około 10 mm. Podczas procesu technologicznego następuje ciągły monitoring strat optycznych wykorzystując urządzenia firmy ThorLabs: źródło laser S3FC1550 o długości fali 1550 nm, detektora S144A pracującego w zakresie długości fal 800-1700 nm oraz wyświetlacza, miernika mocy PM300E.

Przewężenie światłowodowe								
Włókno bez stripowania	Włókno nieprzewężone	Obszar przejściowy	Obszar właściwy					

Rysunek 39 TOF wykonana na stanowisku FOTET z podziałem na poszczególne obszary TOF (na zdjęciu pokazano połowę TOF) [213].

TOF wykonano na SMF o stratach 0,19-0,20 dB/km@1550nm, długości fali odcięcia 1260 nm, średnicy rdzenia 8,2 µm oraz średnicy płaszcza 125,0±0,7 µm [214]. Dla hybrydowego połączenia z mieszaniną alkanów i NPs, były wykonywane TOF charakteryzujące się ruchem palnika 5 mm, co dało: długość wyciagnięcia

28,71±0,16 mm, straty 0,35±0,04 dB oraz średnicę obszaru właściwego 6,0±0,5 μm. Efektywne oddziaływanie z prowadzoną wiązką świetlną w proponowanym rozwiązaniu hybrydowym możliwe jest także dla TOF o większej średnicy [208]. Jednak im mniejsza średnica tym czułość struktury się zwiększa, ze względu na większe EF.

Ważnym elementem technologicznym było odpowiednie zabezpieczenie struktury TOF przed uszkodzeniami mechanicznymi, które powinno także umożliwić połączenie z alkanami. Wykorzystano do tego specjalny szklany rowek w kształcie U-rowka, w którym ułożona była TOF, a w dalszej kolejności wlana mieszanina alkanów i NPs (Rysunek 40). W celu zapewniona równomiernego rozłożenia NPs w próbce wykorzystano wytrząsarkę IKA Vortex 1. Możliwe zastosowanie tego urządzenia było dla próbek, które były w stanie ciekłym. Zgodnie z Tabelą 1 zarówno C_{16} jak i C_{17} w temperaturze pokojowej są cieczami. Najtrudniejszym pod względem technologicznym wybranym materiałem bazowym jest wosk, który ma wysoką temperaturę topnienia, co uniemożliwiało zastosowanie urządzenia VORTEX poza komorą klimatyczną.





3.3 Parametry wytworzonych elementów hybrydowych z wykorzystaniem alkanów i nanocząstek

Badania eksperymentalne wytworzonych struktur hybrydowych z alkanami przeprowadzono w układzie (Rysunek 41) składającym się z lasera SuperK Extreme EXR-15 (firmy NKT Photonics) pracującego w zakresie długości fal 400-2400 nm o mocy 500 mW w całym zakresie widmowym, komory klimatycznej VCL 7010 (firmy Votsch) o zakresie temperatur -70 - +180 °C i szybkości zmian temperatury do 3,5 °C/min oraz optycznego analizatora widma AQ6373 (firmy Yokogawa) o zakresie pomiarowym 350-1200 nm. Pomiary wykonano w zakresie widmowym 500-1200 nm. Dla wybranego do badań włókna SMF jest to zakres wielomodowego działania struktury. Wybrany zakres pozwalał na sprawdzenie koncepcji działania urządzenia dla innych zakresów fal niż 1200-1310 nm. Tym samym prezentowane w pracy wyniki są kontynuacją oraz rozszerzeniem badań przeprowadzonych we wcześniejszych latach dla TOF i czystych alkanach (parafiny) dla zakresu 1200-1310 nm przy odpowiednio niskim poziomie strat optycznych [30, 215]. Uprzednie badania wykazały, możliwość budowy przełącznika optycznego na bazie TOF i alkanów. Stad powstał pomysł rozszerzenia badań dla kolejnych zakresów długości fal, alkanów i mieszaniny alkanów domieszkowanych NPs celem poprawy właściwości termo-optycznych. Istotnym parametrem umożliwiającym ich porównanie otrzymanych wyników, jest szybkość procesu grzania i chłodzenia, która był kontrolowany za pomocą odpowiedniego zaprogramowania komory. W badaniach stosowano szybkość zmian termicznych 1-2 °C/180 s, przy czym w temperaturach charakterystycznych, gdzie następowały przejścia fazowe materiałów, zmiana temperatury była spowolniona do 0,5 °C/180 s.



Rysunek 41 Układ pomiarowy do badań termicznych hybrydowego połączenia TOF z alkanami czystymi i domieszkowanymi NPs [213].

Ze względu na dużą bezwładność cieplną w stosunku do badanego materiału, konieczne było personalizowanie przebiegów pracy komory dla każdej z próbek poprzez lekką modyfikację sterowania procesem grzania i chłodzenia. W ten sposób dla kolejnych pomiarów tego samego rozwiązania uzyskano zbliżone przebiegi (Rysunek 42).



Rysunek 42 Histereza dla procesu grzania i chłodzenia – pomiar dla struktury hybrydowej z czystymi alkanami C₁₆ i C₁₇ dla pojedynczej próbki wykonany dla fali 810 nm [213].

Ograniczenie pomiaru histerezy do długości fali 810 nm wynikał z faktu, iż w tym wypadku tłumienność włókna SMF była minimalna (w stosunku do pełnego zakresu pomiarowego 550-1200 nm), gdyż długość ta odpowiada zakresowi pierwszego okna telekomunikacyjnego dla którego tłumienność włókna SMF jest niska.

Poniżej przedstawiono charakterystykę widmową (Rysunek 43, 44) oraz zachowanie termiczne (Rysunek 46) hybrydowej struktury TOF z czystym heksadekanem (oznaczenie C_{16}). Zgodnie z Tabelą 1 temperatura topnienia tego materiału to 18 °C. Podczas procesu grzania po przekroczeniu temperatury 21,6±0,3 °C rozpoczynał się proces topnienia C_{16} , co przy jednoczesnym obniżaniu jego RI prowadzi do wzrostu transmisji przez TOF na zasadzie TIR (RI C_{16} spada poniżej RI struktury TOF, *n*≈1,46 [214]). Maksimum transmisji (mocy optycznej przechodzącej przez strukturę) dla całego mierzonego zakresu otrzymywano po podgrzaniu substancji o $\Delta T_{trybON} \approx$ 1,1-1,5 °C. Jest to ważny parametr, ponieważ w trakcie badań laboratoryjnych wraz ze wzrostem domieszkowania zmieniał swoją wartość. Jest to stan ON przełącznika TOS. Zakres maksymalnej transmisji był zbliżony do wartości referencyjnej (czysta TOF bez alkanowego pokrycia). Wynika

to z faktu, że C_{16} w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej charakteryzuje się niższym RI niż RI płaszcza TOF (dane w Tabeli 1). Stąd zachodzą odpowiednie warunki do prowadzenia wiązki w strukturze na bazie zjawiska TIR.



Rysunek 43 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z *C*₁₆ - proces grzania [213].

Natomiast dla procesu chłodzenia (Rysunek 44) spadek poziomu transmisji przez badaną strukturę rozpoczynał się po przekroczeniu temperatury 15,4±0,3 °C co wiąże się z krystalizacją materiału. Proces ten wynosił około $\Delta T_{trybOFF} \approx$ 1-1,5 °C do uzyskania spadku transmisji (mocy) do zera dla całego zakresu mierzonych długości fal. Jest to stan OFF przełącznika i wiąże się on z wypromieniowaniem całkowicie światła z TOF ze względu na fakt, iż RI otoczenia (C_{16}) jest wyższy od RI TOF. Tryb OFF przypadał na temperaturę 14,3 °C.



Rysunek 44 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C₁₆- proces chłodzenia [213].

Histereza zmiennofazowa dla procesu grzania i chłodzenia została oznaczona odpowiednio przez czerwoną i niebieską linię. Różnica pomiędzy trybem ON i OFF dla badanej hybrydowej struktury TOF z czystym C_{16} dla długości fali 810 nm wynosiła około 7-8 °C (Rysunek 45). Ta zmiennofazowa histereza jest zjawiskiem niekorzystnym z punktu widzenia zastosowania układu jako TOS, stąd była przedmiotem dalszych prac ukierunkowanych na jej minimalizację poprzez odpowiednie domieszkowanie użytych alkanów za pomocą NPs.



Rysunek 45 Histereza dla czystego C_{16} dla długości fali 810 nm [213].

Proces zmiany fazy dla przetwornika TOF z C₁₆ domieszkowanym 1 wt.%. ZnS:Mn NPs przebiegał znacznie gwałtowniej. Efekt zmian szybkości fazowych widoczny jest na charakterystyce widmowej (Rysunek 46, 47) jako obserwowane "schodki". Dowodzi to, że przemiana zachodziła tak szybko, że już podczas zbierania danych za pomocą analizatora widma następowała dalsza przemiana użytego materiału. Może to dowodzić, że wprowadzone NPs stanowią dodatkowe centra krystalizacji, które poprawiają parametry termo-optyczne wytworzonego przetwornika na bazie TOF. Dla takiego hybrydowego połączenia proces przemiany fazowej podczas grzania rozpoczynał się dla temperatury 21,5±0,2 °C. Temperatura ta jest zbliżona jak dla przełącznika z czystym C_{16} . Istotną różnicą jest zmiana zakresu ΔT_{trybON} do 0,8-1 °C, co oznacza jego zmniejszenie o około 0,5 °C w stosunku do czystego alkanu.



Rysunek 46 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z *C*₁₆ i 1 wt.%. ZnS:Mn - proces grzania [213].

Rysunek 47 przedstawia charakterystykę widmową dla procesu chłodzenia, gdzie spadek mocy następował dla temperatury 15,1±0,2 °C, a parametr $\Delta T_{trybOFF}$ wynosi 0,3 °C. Biorąc pod uwagę Rysunki 46 oraz 47 poziom referencyjny (dla TOF bez dodatkowego materiału funkcjonalnego) jest wyższy niż moc wyjściowa po procesie grzania i chłodzenia. Zwiększone straty są wynikiem osadzania się NPs na TOF, charakteryzujących się wyższym RI.



Rysunek 47 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C_{16} i 1 wt.%. ZnS:Mn - proces chłodzenia [213].

Bezpośrednio zmiana szybkości zachodzenia procesów topnienia i krystalizacji wpłynęła na wartość histerezy, która zmniejszyła swoją wartość o około 1 °C (Rysunek 48) w stosunku do materiału niedomieszkowanego.



Rysunek 48 Histereza dla *C*₁₆ z 1 wt.%. domieszkowaniem NPs ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213].

Dla przełącznika TOS z mieszaniną C_{16} domieszkowanego 5 wt.%. ZnS:Mn NPs, uzyskano także przyspieszenie procesów przemian fazowych dwukierunkowo w stosunku do czystego C_{16} . Dla procesu grzania (Rysunek 49) podobnie jak przy stężeniu 1 wt.%. przejście ze stanu OFF do ON wynosiło ΔT_{TrybON} 0,4 - 0,5 °C, przy czym przełączanie na stan ON następowało dla temperatury około 21,5 ±0,2 °C. Podobny efekt uzyskano dla procesu chłodzenia (Rysunek 50) gdzie brak transmisji następował przy zmianie temperatury w zakresie $\Delta T_{TrybOFF} \approx 0,5$ °C (Rysunek 50), a proces zmiany mocy następował po przekroczeniu temperatury 14,8 ±0,2 °C.



Rysunek 49 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C₁₆ i 5 wt.%. ZnS:Mn - proces grzania [213].



Rysunek 50 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C_{16} i 5 wt.%. ZnS:Mn - proces chłodzenia [213].

Ogólnie przy dodaniu 5 wt.%. NPs histereza TOS z C_{16} zmalała o około 1,5-2 °C (Rysunek 51). Pomimo zauważalnej zmiany termicznej szybkości przejścia w stan ON i OFF, dla procesu chłodzenia przejście w stan OFF rzędu $\Delta T_{TrybOFF}$ 0,5 °C jest wolniejsze niż dla 1 wt.%. domieszkowania C_{16} NPs ZnS:Mn.



Rysunek 51 Histereza dla *C*₁₆ z 5wt.%. domieszkowaniem NPs ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213].

Analizując wykresy grzania i chłodzenia dla przetworników TOF z C_{16} z domieszką ZnS:Mn (Rysunki 46-50) należy stwierdzić, iż dla domieszkowania

1 wt.% i 5 wt.% alkanu *C*₁₆ nastąpiła zmian szybkości przełączenia z trybu OFF na ON i *vice versa* (zmiana parametru ΔT_{trybON} i ΔT_{trybOFF}) i przebiega dla niższych przedziałów temperatur niż dla czystego heksadekanu. Dla *C*₁₆ domieszkowanego 1 wt.%. ZnS:Mn NPs oraz 5 wt.% ZnS:Mn NPs parametr ΔT_{trybON} zmniejszył się odpowiednio o około 0,5 °C i 0,5 °C. Natomiast dla procesu chłodzenia dla struktury z 1 wt.%. domieszkowaniem *C*₁₆ NPs (Rysunek 47) stwierdzono najszybsze temperaturowo przełączenie z trybu ON na tryb OFF, które wyniosło około ΔT_{trybOFF} 0,3 °C. Dla *C*₁₆ z domieszką 5 wt.%. ZnS:Mn NPs, ΔT_{trybOFF} ≈0,5 °C. Porównując przebiegi histerezy (Rysunek 52) dla wytworzonych przetworników z różnym stopniem domieszkowania NPs można zauważyć przesunięcie linii procesu grzania i chłodzenia. Najefektywniejszą zmianę histerezy można odnotować dla *C*₁₆ domieszkowanego 5 wt.% ZnS:Mn NPs.



C₁₆ 0-5wt. % ZnS:Mn

Rysunek 52 Histereza zmiennofazowa dla *C*₁₆ oraz C₁₆ domieszkowanego 1 i 5 wt.%. ZnS:Mn NPs dla długości fali 810 nm [213].

Kolejnym wybranym alkanem był heptadekan (oznaczenie C_{17}). Zgodnie z danymi z Tabeli 1 charakteryzuje się on temperaturą topnienia około 21 °C. Zarówno podczas procesu grzania jak i chłodzenia dla czystego C_{17} uzyskana maksymalna transmisja jest zbliżona do wartości referencyjnej. Czysty C_{17} nie wprowadza zatem strat do struktury, gdy jest w fazie ciekłej, gdyż charakteryzuje go RI niższy od RI TOF (zgodnie z Tabelą 1). Podczas procesu grzania (Rysunek 53) temperatura, w której obserwowano wzrost transmisji wynosiła około 21,1±0,1 °C i osiągała maksimum dla około 22,5 °C. Stąd zakres temperatur przełączenia OFF-ON wynosił $\Delta T_{trybON} \approx 1,3-1,5$ °C.



Rysunek 53 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z czystym C_{17} -proces grzania [213].

Podczas procesu chłodzenia (Rysunek 54) przełączenie ON-OFF odnotowano w przedziale temperaturowym około ΔT_{trybOFF}≈ 1,5-1,7 °C – brak transmisji odnotowano dla temperatury 18,1±0,1 °C.



Rysunek 54 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z czystym C_{17} - proces chłodzenia [213].

Tym samym histereza dla długości fali 810 nm pomiędzy procesem grzania i chłodzenia wynosiła 3,0±0,2 °C (Rysunek 55). Jest to ponad dwukrotnie mniejsza wartość niż dla poprzedniego alkanu - C_{16} . Na wielkość histerezy oraz szybkość przemian miała wpływ ilość energii, która powinna być dostarczona do układu, aby zaszedł proces przemiany fazowej. Dla wybranych materiałów jest to parametr

ciepła utajonego. Zgodnie z Tabelą 1 C_{17} charakteryzuje się niższą wartością niż C_{16} .



Rysunek 55 Histereza dla czystego C_{17} dla długości fali 810 nm [213].

Domieszkowanie C_{17} 1 wt.%. ZnS:Mn NPs spowodowało nieznaczne (-10 dBm) zmniejszenie wartości transmisji w stosunku do wartości referencyjnej. Podczas procesu grzania (Rysunek 56) wzrost transmisji zaczyna się po przekroczeniu około 20,8±0,2 °C oraz osiągał maksimum dla temperatury około 22,0±0,2 °C, ΔT_{trybON} wynosi zatem około 1,1-1,3 °C, czyli o 0,3 °C mniej niż dla czystego alkanu.



Rysunek 56 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C₁₇ i 1 wt.%. domieszką ZnS:Mn - proces grzania [213].

Dla chłodzenia spadek transmisji światła w strukturze rozpoczynał się dla temperatury 20±0,2 °C, zaś całkowity brak transmisji (tryb OFF) można szacować dla temperatury około 18,4±0,1 °C (Rysunek 57). Parametr $\Delta T_{trybOFF}$ dla procesu chłodzenia C17 wynosi 1,3-1,5 °C, co daje 0,2 °C mniejszą wartość niż dla alkanu bez domieszki NPs.



Rysunek 57 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C₁₇ i 1wt.%. ZnS:Mn - proces chłodzenia [213].

W stosunku do czystego C_{17} (Rysunek 58) uzyskano zmniejszenie histerezy o 0,5 °C, która dla długości fali 810 nm wynosiła 2,5 °C.



Rysunek 58 Histereza dla C_{17} i 1 wt.%. ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213].

Zwiększenie domieszkowania C_{17} do 5 wt.%. zawartości ZnS:Mn również powoduje zmniejszenie poziomu transmisji przez strukturę w stosunku do wartości referencyjnej. Następuje także spadek temperatury przełączenia w stan ON w procesie grzania do 20±0,2 °C (Rysunek 59). Dla tego domieszkowania charakterystyka widmowa posiada także bardziej widoczny zaburzenia spowodowane przez interferencję między modową. Parametr ΔT_{trybON} wynosi około 2 °C dla całego zakresu transmisji.



Rysunek 59 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C₁₇ i 5 wt.%. domieszkowaniem ZnS:Mn - proces grzania [213].

Podczas procesu chłodzenia spadek mocy dla tego materiału następował po przekroczeniu temperatury 19,5±0,1 °C, czyli zaczynał się o około 0,5 °C wcześniej niż dla materiału domieszkowanego 1% wt. ZnS:Mn NPs (Rysunek 60). Ostatecznie całkowity brak transmisji dla tego hybrydowego połączenia przypadał na temperaturę 18,4±0,1 °C, $\Delta T_{trybOFF}$ wynosił około 1 °C, co w stosunku do czystego materiału jest mniejszą wartością o 0,5 °C.



Rysunek 60 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C_{17} i 5 wt.%. ZnS:Mn - proces chłodzenia [213].

Ostatecznie domieszkowanie C_{17} 5 wt.%. ZnS:Mn NPs pozwoliło na zmniejszenie histerezy dla długości fali 810 nm do około 2 °C (Rysunek 61) z jednoczesnym przesunięcia krzywych przemian fazowych. Proces przemian fazowych następował wcześniej, ale wolniej dla całej objętości materiału w stosunku do C_{16} z różnym stopniem domieszkowania.



Rysunek 61 Histereza dla C_{17} i 5 wt.%. ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213].

Porównując przebiegi histerezy dla wszystkich badanych przypadków uzyskano przesunięcie krzywych chłodzenia i grzania wraz ze wzrostem domieszkowania NPs (Rysunek 63). Najlepszy oczekiwany efekt, czyli zmniejszenie histerezy uzyskano dla C_{17} domieszkowanego NPs ZnS:Mn o stężeniu 5 wt.%. Zmniejszenie szerokości histerezy w stosunku do czystego materiału wynosiło około 1 °C.



Rysunek 62 Histereza zmiennofazowa dla C_{17z} 0-5 wt.%. domieszkowaniem NPs ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213].

Najtrudniejszym pod względem technologicznym materiałem badanym w pracy był wosk, który to w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym. Oznacza to trudności z mieszaniem go z NPs i uzyskaniem równomiernego rozłożenia NPs w próbce. Stąd celem wypełnienia struktury hybrydowej uruchamiany był dodatkowy proces grzania samego wosku, aby uzyskać stan ciekły, który umożliwiałby wykonanie struktury hybrydowej według technologii z Rysunku 40. Jednakże wosk bardzo szybko zmieniał swój stan skupienia przy uzupełnianiu próbki wybraną mieszaniną, nawet przy wypełnianiu z wykorzystaniem komory klimatycznej.

Dla wosku proces przemiany fazowej był dużo wolniejszy, albowiem woski charakteryzują się duża masą cząsteczkową, co w efekcie prowadzi do większych oddziaływań międzycząsteczkowych. Ogólnie dla alkanów większa masa cząsteczkowa daje wyższą temperaturę przejść fazowych, stąd dla wosku temperatura topnienia wynosi powyżej 61 °C (zgodnie z Tabelą 1). Wosk charakteryzuje się także wyższym RI, zatem jego zastosowanie wprowadzało większe straty niż dla pozostałych alkanów. Dla czystego wosku proces przełączania z fazy OFF na ON rozpoczynał się około $61\pm0,3$ °C zaś stan ON osiągnięto po około ΔT_{trybON} 3 - 3,5 °C (Rysunek 63).





Rysunek 63 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z czystym woskiem – proces grzania.

Podczas procesu chłodzenia początek wytłumiania fal odnotowano dla temperatury 57,5±0,3 °C. Różnica temperatur, która pozwoliła uzyskać całkowite wytłumienie sygnału w badanym zakresie długości fal to $\Delta T_{trybOFF}$ 3-3,5 °C (Rysunek 64). Tym samym szerokość histerezy zmiennofazowej dla czystego wosku wynosiła około 7 °C (Rysunek 65).



Rysunek 64 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z czystym woskiem – proces chłodzenia.



Rysunek 65 Histereza dla czystego wosku dla długości fali 810 nm.

Proces przemian fazowych dla wosku domieszkowanego NPs był trudny do oceny. Temperatura wzrostu temperatury do stanu ON dla procesu grzania jest zmniejszona, co jest pozytywnym efektem domieszkowania. Temperatura trybu ON przypadała na około 58±0,5 °C. Parametr ΔT_{TrybON} wynosi około 3,5 °C co jest zbliżone do przetworników z czystym woskiem (Rysunek 66).



Rysunek 66 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z woskiem i 1 wt.%. ZnS:Mn – proces grzania.

Podczas procesu chłodzenia (Rysunek 67) zmiana mocy na tryb OFF przypadała dla temperatury około 53 \pm 1 °C. $\Delta T_{TrybOFF}$ wynosi około 4 °C. Krzywa

chłodzenia przesunęła się w stronę niższych temperatur. Można szacować, iż szerokość histerezy zmniejszyła się do 4,5 °C (Rysunek 68).



Wosk 1wt.% - proces chłodzenia

Rysunek 67 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z woskiem i 1 wt.%. ZnS:Mn – proces chłodzenia.



Rysunek 68 Histereza dla wosku i 1 wt.%. ZnS:Mn dla długości fali 810 nm.

W związku ze wspominanymi problemami technologicznymi wyniki dla przetworników TOF z woskiem z domieszką NPs były trudne do uzyskania z dużą powtarzalnością. Proces zmiany mocy dla wosku z 5 wt.%. ZnS:Mn NPs przebiegał bardzo wolno w stosunku do pozostałych wykorzystywanych alkanów. Efektem zbyt dużego stężenia domieszki wosku jest wydłużenie parametrów ΔT_{TrybON} oraz $\Delta T_{TrybOFF}$ spowodowane jak opisano powyżej nierównomiernym rozłożeniem NPs, a nawet ich łączeniem się w takcie tak szybkiego procesu zmiany fazy jaka musiała
następować przy próbach uzupełnienia próbki daną mieszaniną. Jak wspomniano wosk w temperaturze pokojowej jest w stanie stałym, co zmusza do jego podgrzania i szybkiego naniesienia na strukturę TOF. Podczas tego procesu NPs mogą aglomerować co prowadzi do wyższych start, a także powolniejszego procesu termicznego przełączania, co przedstawiają histerezy zmiennofazowe oraz charakterystyki widmowe dla badanego hybrydowego połączenia TOF z woskiem domieszkowanym 1 wt.% oraz 5 wt.% ZnS:Mn NPs (Rysunek 69-71). Proces przechodzenia w stan ON rozpoczynał się w okolicach temperatury topnienia wosku około 61 °C. Aby uzyskać maksymalną moc sygnału dla całego mierzonego zakresu długości fal, temperatura w komorze musiała wzrosnąć do 70 °C, stąd ΔT_{TrybON} można szacować na około 10 °C. Podczas procesu chłodzenia (Rysunek 70) temperatura, w której transmisja zanikała (stan OFF) to około 55 °C. Dla wosku z domieszką 5 wt.% ZnS:Mn, $\Delta T_{TrybOFF}$ wynosił także około 10 °C - moc prowadzonego światła zaczynała spadać po przekroczeniu temperatury 65 °C, a stan OFF (brak mocy) uzyskano dla 55 °C.



Rysunek 69 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z woskiem i 5 wt.%. ZnS:Mn – proces grzania.



Rysunek 70 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z woskiem i 5 wt.%. ZnS:Mn – proces grzania.

W tym przypadku histereza zmiennofazowa, zgodnie z wynikiem pokazanym na Rysunku 71, miała szerokość około 4 °C. Jednak krzywe są spłaszczone co wskazuje na istotną zmianę szybkości procesu przełączania.



Rysunek 71 Histereza dla wosku i 5 wt.%. ZnS:Mn dla długości fali 810 nm.

Zbiorcza histereza zmiennofazowa dla wosku czystego oraz z dodatkiem domieszki ZnS:Mn przedstawiona jest na Rysunku 72.



Rysunek 72 Histereza zmiennofazowa dla wosku z 0-5 wt.% domieszkowaniem ZnS:Mn NPs dla długości fali 810 nm.

W wyniku domieszkowania zmieniła się szerokość histerezy co jest wynikiem pozytywnym. Warto zauważyć, że domieszkowanie 5 wt.%. ZnS:Mn NPs zmieniło kształt krzywych dla procesu grzania i chłodzenia. Proces zmiany faz trwał długo. Krzywe są wypłaszczone. Dodatkowo obserwowane były większe starty mocy dla przetworników z większymi stężeniami domieszek NPs. Może być to spowodowane osadzaniem się aglomerowanych NPs na TOF. Zmiana szerokości dla czystego oraz 5 wt.% NPs wynosiła dla wosku około 3 °C. Jednak, aby trafnie ocenić zmianę histerezy zmiennofazowej dla tego materiału powinien być opracowany dokładniejszy sposób uzupełniania próbki i zagwarantowanie równomiernego rozmieszczenia NPs w próbce.

3.4 Podsumowanie i wnioski

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki badań dowodzą, że istnieje możliwość opracowania przełącznika termo-optycznego lub progowego czujnika światłowodowego na bazie TOF z modyfikowanym płaszczem zewnętrznym poprzez zastosowanie wyższych alkanów oraz ich mieszaniny z ZnS:Mn NPs. Zastosowane domieszkowanie ZnS:Mn NPs pozwala na modyfikacje właściwości termo-optycznych proponowanego rozwiązania poprzez zmianę zarówno

temperatur ON i OFF jak i zmniejszenie niepożądanej histerezy. Badana hybrydowa struktura bazuje na połączeniu zoptymalizowanej pod względem warunków propagacji fali świetlnej TOF z wyższymi alkanami czystymi domieszkowanymi ZnS:Mn NPs, gdzie wraz ze zmianą temperatury otoczenia uzyskiwano zmiany mocy prowadzonego światła wynikające ze zmiany RI alkanu. Jak wspomniano wyżej domieszkowanie ZnS:Mn NPs pozwoliło na zmniejszenie histerezy zwłaszcza dla stężenia 5 wt.% zawartości NPs. Dodanie NPs przyspiesza procesy przemian fazowych szczególnie dla C₁₆. Oznacza to, że ZnS:Mn NPs stanowią dodatkowe centra krystalizacji, które przyspieszają zmianę fazy. Dodane NPs mogą wpływać także na zwiększenie prędkości wymiany ciepła gdyż struktura taka ma większą niż stosowane alkany wartości przewodności cieplnej. Najwolniej przemiany zachodziły dla wosku, co uzasadniono budową tego alkanu charakteryzującego się dużą masą cząsteczkową w stosunku do heksadekanu (C_{16}) czy heptadekanu (C_{17}). Ponadto wosk, charakteryzujący się wyższą temperaturą przemiany fazowej, jest w temperaturze pokojowej ciałem stałym, co znacząco utrudniało przeprowadzenie Końcowe wyniki dla przebadanych trzech rodzajów materiałów badań. funkcjonalnych zebrano w Tabeli 2. Jak wykazano w zależności od zastosowanego alkanu, a także stopnia domieszkowania NPs, można uzyskać szybsze włączanie (stan ON) i wyłączanie (stan OFF) badanych przetworników, co umożliwia ich wykorzystanie do dedykowanych zastosowań. Duża zaletą proponowanego hybrydowego połączenia jest możliwość, w zależności od doboru odpowiedniego alkanu, tworzenia wielu czujników temperaturowych typu ON-OFF na różne zakresy temperaturowe z określoną z góry histerezą czy też dedykowanych przełączników termo-optycznych na przykład dla zastosowań w telekomunikacji. Praca takiego urządzenia jest możliwa w szerokim zakresie widmowym co najmniej od 500 nm do 1150 nm. Przeprowadzone badania wskazują jednakże na dodatkowe problemy wymagające rozwiązania dla praktycznego zastosowania rozwiązania jako przełącznika ON-OFF. Pierwszym z nich jest problem osadzania NPs na TOF, a w dalszej kolejności czasowa aglomeracja NPs przy wyższych stężeniach, które wprowadza większe straty struktury. Kolejnym jest uzyskanie precyzyjnej kontroli temperatur dla stanów ON-OFF jak i dopuszczalnej wartości histerezy, co może być uzyskane poprzez dalszy dobór alkanów i ich domieszkowania. Dopracowania wymaga także technologia zapewniająca równomierne rozłożenie NPs podczas tworzenia alkanowego pokrycia, zwłaszcza dla materiałów które w temperaturze

pokojowej są ciałem stałym. Badania należy także rozszerzyć o wykorzystanie mieszanin alkanów, co pozwoli to na zmianę ciepła topnienia tych materiałów, a tym samym powodować zmianę histerezy zmiennofazowej alkanów. Niemniej jednak należy stwierdzić, iż zaprezentowane rozwiązanie hybrydowe: TOF z warstwą alkanu stanowi możliwość wytworzenia prostego, całkowicie światłowodowego przełącznika typu TOS lub progowego czujnika temperatury na różne zakresy temperatur w zależności od wykorzystanego materiału zewnętrznego tworzącego płaszcz TOF.

	Zawartość NPs ZnS:Mn (wt.%.)								
	0	1	5						
Alkan	Histereza - różnica temperatur pomiędzy stanem								
	ciekłym i stałym 810 nm [°C]								
n-Heksadekan	7-8	6-7	6-6,5						
(C ₁₆ H ₃₄)	-	-							
n-Heptadekan	3	2,5	2						
	7.0	4.5	4						
WOSK	7-8	4-5	4						
	Zakres temperaturowy przejścia pomiedzy								
	stanem OFF a ON ΔT _{Tryb ON} – proces grzania [°C]								
n-Heksadekan (C ₁₆ H ₃₄)	1,1-1,5	0,8-1	0,4-0,5						
n-Heptadekan (C ₁₇ H ₃₆)	1,3-1,5	1,1-1,3	2						
Wosk	3-3,5	3,5	10						
	Zakres temperaturowy przejścia pomiędzy stanem ON a OFF ΔT _{Tryb OFF} – proces chłodzenia [ºC]								
n-Heksadekan (C ₁₆ H ₃₄)	1-1,5	0,2-0,3	0,5						
n-Heptadekan (C17H36)	1,5-1,7	1,3-1,5	1						
Wosk	3-3.5	4	10						

Tabela 2 Zmiany temperaturowe dla czystych alkanów i alkanów z domieszką NPs podczas procesu grzania i chłodzenia na podstawie wyników pomiarów.

4. Badania hybrydowego połączenia przewężki światłowodowej z ciekłymi kryształami

Do interesujacych materiałów. które szeroko sa wykorzystywane w zastosowaniach optoelektronicznych zaliczyć należy LC. Wynika to z ich anizotropowych właściwości możliwych do kontroli za pośrednictwem zewnętrznego pola. Hybrydowa kombinacja TOF z LC pozwala stworzyć aktywny, funkcjonalny element składający się z elementu pasywnego – TOF i aktywnego ośrodka LC, sterować za pomocą pola których właściwości można elektrycznego, magnetycznego lub temperatury. W pracy została opracowana technologia hybrydowego połączenia TOF z czystym materiałem LC, jak i LC domieszkowanym nanocząstkami złota (Au:NPs). Z analizy teoretycznej wynika, iż modyfikacja właściwości LC jest uzależniona od wielkości NPs, ich kształtu oraz stężenia. Warto zaznaczyć, że NPs wpływają na właściwości fizyko-chemiczne materiałów ciekłokrystalicznych. Z punktu widzenia pracy najbardziej interesujący jest wpływ domieszkowania LC Au:NPs. W pracy mierzono moc wiązki świetlnej prowadzonej przez TOF i jej zmiany wynikające ze zmiany RI otoczenia pod wpływem zmiany orientacji molekuł LC wokół TOF dla różnych napięć. W tym celu wykonano badania dla przetworników TOF z zewnętrznym materiałem, którym był czystym LC (jako referencja) oraz mieszanina LC z 0,1 wt.%. oraz 0,3 wt.%. domieszką Au:NPs.

4.1 Technologia wytwarzania elementów hybrydowych z wykorzystaniem ciekłych kryształów

Przewężenia światłowodowe wykorzystywane do badania hybrydowego połączenia z LC zostały wykonane na stanowisku FOTET (opisany w rozdziale 3.2) z SMF [216]. Ostatecznie zastosowane TOF charakteryzowały się wydłużeniem 19,94±0,19 mm, średnicą obszaru właściwego 14,5±0,5 µm oraz stratami poniżej 0,25 dB@1550 nm. Ruch palnika wynosił 5 mm, co zapewniło wytworzenie TOF długiej – charakteryzującym się dużym obszarem właściwym, co w badaniach jest istotnym elementem ze względu na możliwość oddziaływania fali z zewnętrznym materiałem [217].

Ponadto na stanowisku FOTET zabezpieczano TOF mechanicznie, budując specjalną komórkę ciekłokrystaliczną, która w dalszej kolejności wypełniana była wybraną mieszaniną LC z wykorzystaniem sił kapilarnych. Komórka składała się z dwóch szkieł z warstwą orientującą LC oraz warstwą przewodzącą - ITO (tlenek indowo cynowy) (Rysunek 73). Naniesienie warstw orientujących LC umożliwiło wytworzenie komórek charakteryzujących się orientacją planarną, homeotropową Warstwa przewodząca lub twist (skręconą). umożliwiała zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego, które pozwoliło na zmianę orientacji (zmianę direktora), a w efekcie zmianę RI LC widzianego przez falę propagującą się w strukturze TOF. Zastosowane dystansery charakteryzowały się grubością 40 µm i taką grubość przyjęto, jako grubość komórki. Do połączenia szkieł i TOF stosowano klej optyczny NOA76 (firmy Norland Optical Adhesive), utwardzany pod wpływem działania promieniowania ultrafioletowego.



a)



b)

Rysunek 73 a) Schemat komórki z TOF i LC [218] b) Przykładowe zdjęcia komórek.

Istotnym elementem technologicznym było odpowiednie usytuowanie TOF w komórce, tak by uniknąć dodatkowych strat oraz aby obszar właściwy był zamknięty w komórce. Dla kontroli prawidłowego usytuowanie TOF w obszarze

komórki wykorzystano kamerę CCD wraz z obiektywami o długiej ogniskowej (Rysunek 74).



b)

Rysunek 74 Ułożenie TOF nad płytką szklana podczas budowy komórki do wypełnienia LC: a) widok całości, b) dwukrotne powiększenie.

Badania nad zmianą właściwości prowadzonego światła w TOF otoczonej LC wykonywano w następujących etapach. W pierwszym etapie zbudowano komórkę o dużej szerokości 15 mm, która pozwoliła na otoczenie TOF (obszar właściwy i częściowo obszar przejściowy) LC. Stwierdzono, że dla TOF o średnicy około 10 µm nie uzyskiwano transmisji, co zgodnie z wcześniej podaną teorią świadczyć może, iż dla takiego TOF rdzeń przestaje prowadzić światło, a prowadzi je struktura, która charakteryzuje się wyższym RI. Następnie strukturę wypełniono mieszaniną LC 1550* (zsyntezowaną w *Instytucie Chemii WAT*) i przeprowadzono badania dla orientacji prostopadłej (ozn. - \perp) oraz równoległej (ozn. - =) [219]. W omawianych przypadkach orientacja odnosi się do usytuowania kierunku rubbingu warstwy orientującej płytki szklanej w stosunku do osi włókna/TOF. Badania wstępne dla takiej komórki (o szerokości 15 mm) wykazały, iż zgodnie z założeniami istnieje

możliwość sterowania właściwościami prowadzonego światła w TOF za pomocą zmian ułożenia LC 1550* (pkt. 4.3.1).

W dalszej kolejności zredukowano szerokość komórki do 5 mm, co zapewniło otoczenie LC tylko obszaru właściwego TOF. Zdecydowano się na ten krok, aby zoptymalizować wielkość strat, które dla całej zbudowanej komórki wynosiły (przed wypełnieniem LC 1550* komórki) 0,35±0,15 dB@1550nm. W kolejnym kroku przeprowadzono badania dla orientacji prostopadłej, równoległej oraz twist (ozn. - *T*) (Rysunek 75), wypełnionych czystym LC jak i jego mieszaniną z Au:NPs. Sprawdzono wpływ domieszkowania LC Au:NPs o stężeniu 0,1 wt.%. i 0,3 wt.%, na zmiany transmisyjne jak i czasy przełączania [218].



Rysunek 75 Rodzaje wykorzystywanych typów rubbingu przy budowie komórki ciekłokrystalicznej z TOF.

4.2 Parametry ciekłych kryształów i nanocząstek złota

Zastosowana do badań mieszanina LC 1550* posiada dobrze opisane właściwości i była stosowana do wypełniania otworów powietrznych we włóknach PCF [172]. W niniejszej pracy zastosowano tę mieszaninę w innym podejściu – LC nie jest w środku światłowodu, lecz stanowi płaszcz TOF, który pozwala na modyfikację właściwości prowadzonej wiązki w strukturze włókna poprzez zmianę parametrów takich jak temperatura i napięcie. Wybrana mieszanina charakteryzuje się parametrami podanymi w Tabeli 3.

LC		Struktura zaw. % składników	N e (589nm)	П о (589nm)	∆ n (589nm)	ε. (1kHz)	ξ II (1kHz)	<i>T</i> iso [°C]	<i>T</i> , dla <i>n</i> ₀< 1,459
1550*	23.93	C ₃ H ₇	1,528	1,462	0,066	2,15	5,25	79,8	34
	18.24	C ₅ H ₁₁ OCOO CH ₃							
	34.55	C ₅ H ₁₁ OCOO C ₂ H ₅							
	23.28	C ₃ H ₇ CN							

Tabela 3 Właściwości wybranej mieszaniny LC 1550* [220].

Zmiana RI dla mieszaniny LC 1550* w porównaniu do innych mieszanin LC z grupy 1550 (1550D, 1550F, 1550C) w zależności od temperatury przedstawiona jest na Rysunku 76. Jej zwyczajny RI (n_0) oscyluje w granicach RI płaszcza światłowodu. Po przekroczeniu temperatury 34 °C, no charakteryzuje się niższą wartością niż RI TOF. Natomiast nadzwyczajny RI (n_e) tej mieszaniny jest wyższy niż płaszcza włókna. Wraz ze wzrostem temperatury oba RI maleją, a LC przechodzi w stan izotropowy (>79,8°C), którego RI (n_i) ma wartość niższą niż płaszcz TOF. Wartość RI użytego materiału jest bardzo istotnym parametrem podczas hybrydowego połączenia z TOF. Pomimo, iż wartość ne jest wyższa niż RI wybranego włókna SMF uzyskano transmisję światła przez TOF otoczonego LC. Uzyskana transmisja jest wynikiem prawidłowo dobranych parametrów geometrycznych TOF, a także może wynikać z budowy komórki, która składa się ze szklanych płytek, które ograniczają światło i powodują wewnętrzne odbicie światła w strukturze. Należy założyć także, że TOF wykrywa średni RI w obszarze właściwym TOF wynikający z ułożenia molekuł LC wokół cylindrycznego włókna. Uprzednio na Rysunku 74b (rozdział 4.1) pokazano zdjęcia komórek wraz z TOF wypełnionych wybraną mieszaniną LC. Widać na nich, że światło w obszarze przewężonym wycieka do płaszcza ciekłokrystalicznego (zmiana zasady propagacji z TIR na prowadzenie światła na bazie przerwy wzbronionej (ang. band gap) lub propagacja mieszaną). Zmiana właściwości propagowanego światła jest spowodowana sprzęganiem się modów

prowadzonych przez TOF i modów płaszczowych. W zależności od zastosowanego napięcia kąt rozproszenia światła się zmieniał.



Rysunek 76 Zmiana RI zwyczajnego i nadzwyczajnego w zależności od temperatury dla grupy mieszanin LC 1550 [220].

Stosowane Au:NPs były uzyskane metodą Brust-Schoffrin. Jednak zamiast toulenu w metodzie zastosowano chloroform. Po syntezie i oczyszczeniu otrzymano zawiesinę Au:NPs w chloroformie z koncentracja 1,2 mg/mL. NPs charakteryzowały się średnicą w granicach 1-3 nm. Aby otrzymać zawiesinę NPs w LC zmieszano odpowiednie objętości koloidalnej zawiesiny z LC, a następnie odparowano chloroform w 50 °C przez 48 godzin [172].

Jako początkowe badania, dokonano analizy orientacji LC wokół TOF w komórce wypełnionej czystym LC oraz LC domieszkowanym Au:NPs. Teoretycznie ułożenie wokół TOF charakteryzuje molekuł sie dużymi (Rysunek 77). NPs także wpływają na zniekształceniami direktora (î) zniekształcenia w objętości komórki. Ułożenie wokół TOF molekuł odzwierciedla powierzchnię włókna. Najczęściej dla takich powierzchni występuje ułożenie homeotropowe. Energia kotwiczenia przy powierzchni jest wysoka stąd, aby móc wpływać na orientację molekuł wokół TOF wykorzystuje się wysokie napięcia (w zakresie 20-200 V), które pozwalają na przeorientowanie molekuł LC i tym sposobem wpływają na zmiany parametrów prowadzonego światła.



Rysunek 77 Schemat ułożenia molekuł LC w całej objętości komórki: a) dla czystego LC, b) dla LC z domieszką NPs [218].

Zmiany orientacji molekuł LC pod wpływem zmiany napięcia przestawiono schematycznie na Rysunku 78 dla trzech wykorzystywanych orientacji.



Rysunek 78 Schemat ułożenia molekuł LC w całej objętości komórki z TOF w środku dla różnych orientacji komórki [221].

Poniżej przestawiono zdjęcia z mikroskopu polaryzacyjnego dla powyższych trzech orientacji, na których widać zmianę uporządkowania molekuł LC wokół TOF (Rysunek 79). Zdjęcia wykonane były przy dwóch polaryzatorach ustawionych równolegle do siebie (kąt 0°). Jak można zauważyć, w każdym przypadku, niezależnie od orientacji pierwotnej, widoczne są strefy o różnej barwie wokół TOF. Potwierdza to, iż w objętości komórki występują strefy warstw ciekłokrystalicznych o dużym zniekształceniu parametru uporządkowania. Jest to efekt niepożądany i wymagający użycia większych napięć do przeorientowania warstw wokół TOF.



Rysunek 79 Zdjęcia z mikroskopu polaryzacyjnego dla TOF otoczonego LC dla trzech orientacji: a) prostopadłej, b) równoległej, c) twist (mikroskop Quanta 3D FEG Dual Beam).

4.3 Parametry wytworzonych elementów hybrydowych z wykorzystaniem ciekłych kryształów i nanocząstek Au

Badania transmisyjne przeprowadzono w zakresie widmowym 500-1200 nm. Dla pozostałych długości fal nie uzyskano transmisji. Zbudowano układ składający się z lasera SuperK Extreme EXR-15 (firmy *NKT Photonics*) pracującego w zakresie długości fal 400-2400 nm ustawianego na 12 % mocy, optycznego analizatora widma AQ6373 (firmy *Yokogawa*) pracującego w zakresie 350-1200 nm, generatora sygnałowego DG1022 (firmy *RIGOL*) oraz wzmacniacza napięcia A400D (firmy *FLC Electronics*). LC sterowano napięciem zmiennym o częstotliwości 2 kHz. W dalszej kolejności sygnał modulowany był poprzez zmianę przebiegu (kształt prostokątny, sinusoidalny, trójkątny) o częstotliwości z zakresu 1-10 Hz. Podczas badań stosowano napięcia w zakresie 0-200 V (Rysunek 80).



Rysunek 80 a) Schemat układu pomiarowego wykorzystany do charakterystyki widmowej komórki LC z TOF [218] b) zdjęcie układu.

W kolejnym etapie dla badań transmisyjnych wykonanych dla różnych temperatur z zakresu 0-50 °C, do układu została dołączona komora klimatyczna VCL 7010 (firmy *Votsch Industrietechnik*) (Rysunek 81).



Rysunek 81 Schemat układu pomiarowego wykorzystany do charakterystyki widmowej dla różnych temperatur LC z TOF.

Przeprowadzono badania szybkości przełączania struktury celem wyznaczenia czasu włączenia i wyłączenia komórki LC w różnych temperaturach, dla napięć w zakresie 0-200 V oraz częstotliwości sygnału prostokątnego 1-10 Hz. Jako czas włączenia *t*oN (wyłączenia *t*OFF) przyjęto czas wymagany na zmianę transmisji światła przez badaną komórkę LC od 10 % do 90 % (lub odwrotnie) jego maksymalnej wartości, kiedy napięcie sterujące jest włączone (lub wyłączone) (Rysunek 82).



Rysunek 82 Sposób określania czasów włączenia ton i wyłączenia - toff.

Zastosowany układ do badań czasowych (Rysunek 83) składał się z generatora sygnałowego DG1022 (firmy *RIGOL)*, wzmacniacza napięcia A400D (firmy *FLC Electronics*), lasera 846 nm LP852-SF30 (firmy *ThorLabs*), detektora PDA36A-EC

(firmy *ThorLabs*) działającego w zakresie 350-1100 nm, komory klimatycznej VCL 7010 (firmy *Votsch Industrietechnik*) oraz oscyloskopu DSO-X 2012A (firmy *Agilent Technologies*). Moc lasera wynosiła 0,30 mW. Wykorzystywany w układzie fotodetektor miał możliwość zmiany wzmocnienia sygnału. Podczas badań funkcja ta była stosowana w celu uzyskania efektywnego pomiaru, w związku ze zmianami mocy wiązki świetlnej prowadzonej przez TOF dla różnych materiałów zewnętrznych przy stałej mocy wejściowej.



a)



Rysunek 83 Schemat układu pomiarowego wykorzystany do pomiarów przebiegów czasowych dla różnych temperatur dla komórki LC z TOF [218] b) zdjęcie układu.

4.3.1 Hybrydowe połączenie ciekłego kryształu z przewężką światłowodową

Pierwszy etap badań dotyczył dopracowania szczegółów technologicznych umożliwiający prawidłowe zbudowanie komórki z TOF. Dotyczył on badań komórki LC z TOF o szerokości szklanych płytek 15 mm dla orientacji prostopadłej i równoległej [219, 222-224]. W tym przypadku LC występował zarówno na obszar właściwym, jak i częściowo obszarze przejściowym TOF. Dwa rodzaje rubbingu nadają początkową orientację direktora, która determinuje różny efektywny RI, jaki "widzi" wiązka świetlna prowadzona przez TOF. Charakterystyki widmowe (Rysunek 84) pokazują, że transmisja światła jest możliwa w zakresie długości fal 550-1150 nm. Pozostałe długości fal są efektywnie wytłumiane/absorbowane przez otaczający TOF LC. Wraz ze wzrostem napięcia widoczny jest zarówno wzrost transmisji jak i poszerzenie zakresu fal, które są transmitowane w strukturze. Związane jest to ze zmianą średniego ułożenia direktora LC w objętości komórki, a tym samym zmianą efektywnego RI (n_{eff}), jaki wykrywa TOF.



Rysunek 84 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC dla napięć z zakresu 20 - 200 V o orientacji: a) prostopadłej, b) równoległej [219].

Jak można zauważyć w orientacji prostopadłej następuje zwiększenie mocy propagowanej przez włókno bez znacznego wzrostu zakresu [219]. Dla orientacji równoległej można zauważyć przede wszystkim znaczne poszerzenie zakresu widmowego (o ponad 100 nm pomiędzy 0 - 200 V) przyjmując jako minimum moc wyjściową powyżej szumu analizatora (> 60 dBm). Ponadto, hybrydowe połączenie TOF z LC pozwala na kontrolowanie strat dla określonych zakresów długości fal, które to można sterować poprzez zastosowanie odpowiedniej modulacji sygnału elektrycznego (Rysunek 85) [225].



Rysunek 85 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej i równoległej dla napięć z zakresu 20 - 180 V z modulacją prostokątną 2 Hz [212].

Istotnym elementem tego rozwiązania jest konieczność osiągnięcia napięcia progowego, powyżej którego efekt jest obserwowalny. Napięcie progowe wyniosło 80 V i jest stosunkowo wysokie, w porównaniu do napięcia sterującego stosowanego dla komórek wypełnionych LC bez TOF. Według przeprowadzonych badaniach, na jego wartość zasadniczy wpływ, obok grubości komórki LC, ma zniekształcenie ułożenia LC wokół TOF, co wymaga dodatkowej siły celem zmiany orientacji direktora, a tym samym zmianę RI wykrywanej przez TOF. Na bazie przedstawionych wyników eksperymentalnych można stwierdzić, iż badana struktura pozwala na odwzorowanie w charakterystyce widmowej każdego typu modulacji sygnału elektrycznego zarówno sinusoidalnego, prostokątnego jaki i trójkątnego dla różnych napięć (Rysunek 85) i częstotliwości (Rysunek 86, 87) o ile zostanie osiągnięte napięcie progowe [25, 219].



Rysunek 86 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej dla napięcia 160 V dla częstotliwości 1, 5, 10 Hz z modulacją: a) prostokątną, b) sinusoidalną, c) trójkątną [212].



Rysunek 87 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC o orientacji równoległej dla napięcia 160 V z częstotliwością 1, 5, 10 Hz: a) prostokątną, b) sinusoidalną, c) trójkątną [25].

Na Rysunku 88 porównane są charakterystyki spektralne dla dwóch orientacji prostopadłej i równoległej w różnych temperaturach w zakresie 20-50 °C dla modulacji 2 Hz. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie moc transmitowanego światła wynikająca ze zmniejszania się RI otoczenia, czyli n_0 i n_e LC. Jak można zauważyć badane hybrydowe połączenia LC z TOF przenoszą zastosowaną modulację, jednakże wraz ze wzrostem temperatury jest ona mniejsza (różnice między maksimum, a minimum mocy są słabiej obserwowane). Analizując wartości n_0 i n_e w różnych temperaturach zauważalny jest ich spadek. TOF wykrywa mniejszą różnicę pomiędzy n_o i n_e – co przede wszystkim odpowiada za starty w strukturze. Im bardziej RI LC obniża się poniżej wartości RI TOF (≈1,46) [214] tym straty są mniejsze, gdyż otrzymuje się wówczas idealne warunki brzegowe do prowadzenia światła za pomocą TIR. Zbliżając się do temperatury przejścia LC w ciecz izotropową (zgodnie z Tabelą 3 Tiso= 79,8 °C) efekt obserwowania modulacji zanika, a po przekroczeniu T_{ISO} jest niemożliwy. Badania wstępne pozwalają na stwierdzenie możliwości wzmocnienia lub wytłumienia wybranych pasm długości fal [25], tym samym takie hybrydowe połączenie może stanowić podstawę do budowy światłowodowego filtru pasmowego typu in-line dla zakresu transmisji 550-1100 nm [219] lub przełącznika elektro-optycznego.



Rysunek 88 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 - 50 °C dla komórki LC dla napięcia 180 V z modulacją prostokątną 2 Hz [219].

W kolejnym etapie zbudowano komórkę o szerokości 5 mm, gdzie LC pokrywał wyłącznie obszar właściwy TOF. Pozwoliło to na uzyskanie mniejszych strat oraz zmniejszenie napięcia progowego z 80 V do 60 V. Dodatkowo

wykorzystano komórkę o orientacji twist. Na Rysunku 89 przedstawione są charakterystyki widmowe dla trzech typów orientacji w temperaturze 20 °C. Dla każdej z nich wraz ze wzrostem napięcia rośnie zarówno transmisja jak i następuje poszerzenie zakresu transmitowanych długości fal. Maksymalna transmisja dla wszystkich orientacji przypada na zakres 550-750 nm i jest wynikiem silnego uwięzienia krótszych długości fal w strukturze TOF, gdyż fale o tych długościach głębokością charakteryzują się mniejszą penetracji. Największe straty zaobserwowano dla komórki typu twist bez zastosowania napięcia. Jednak wraz ze wzrostem jego wartości uzyskano efekt podobny jak dla dwóch pozostałych orientacji.



Rysunek 89 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* dla napięć z zakresu 0 - 200 V o orientacji: a) prostopadłej, b) równoległej, c) twist.

Analizując charakterystyki widmowe dla trzech orientacji w temperaturze 40 °C (Rysunek 90) należy stwierdzić, iż różnice pomiędzy mocą przy napięciu 20 V i 200 V malały w stosunku do 20 °C. Jak opisywano powyżej wynika to ze zmniejszającej się różnicy pomiędzy RI LC, czyli zmianą efektywnego

współczynnika (*n*_{eff}) jaki wykrywa TOF. Biorąc pod uwagę fakt, że dla temperatury powyżej 34 ° C *n*_o LC jest niższy niż RI płaszcza TOF, zaobserwowano wzrost mocy i mniejszy wpływ przyłożonego napięcia na zmiany transmisyjne. Porównanie zmian mocy dla charakterystyk widmowych dla różnych temperatur i napięć jest ważne, ponieważ stanowić będzie odniesienie do stwierdzenia roli wprowadzania do struktury NPs o różnym stężeniu na zmiany transmisyjne tych struktur.



Rysunek 90 Charakterystyka widmowa w temperaturze 40 °C dla komórki z czystym LC 1550* dla napięć z zakresu 0 - 200 V o orientacji prostopadłej, równoległej i twist.

Zbudowane układy hybrydowe poddano badaniom termicznym, co przedstawiają poniżej przedstawione na Rysunkach 91 - 93 charakterystyki zmiany mocy dla różnych temperatur dla napięć 80 V i 180 V. Jak łatwo zauważyć wraz ze wzrostem temperatury maleją RI otaczającego TOF LC, co bezpośrednio przenosi się na badanych właściwości transmisyjnych poprawe struktur (wzrost mocv prowadzonego światła). Kluczową temperatura iest zakres pomiędzy 30-40 °C, gdzie współczynnik zwyczajny LC (n_0) jest mniejszy niż RI płaszcza. Wtedy też dla wszystkich orientacji występuje wzrost transmitowanej mocy.



Rysunek 91 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 - 50 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji prostopadłej dla napięcia 80 V i 180 V.







Rysunek 93 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 – 50 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji twist dla napięcia 80 V i 180 V.

W każdym przypadku, niezależnie od napięcia, wraz ze wzrostem temperatury obserwowano wzrost transmisji wiązki światła w strukturze TOF, a ponadto dla orientacji twist obserwowano znaczne poszerzenie zakresu widmowego. Jednocześnie należy stwierdzić, iż najmniejsze zmiany obserwowano dla komórki prostopadłej. Podczas prowadzonych badań dokonywano zmiany częstotliwości oraz napięcia sygnału sterującego. Wprowadzana zmiana modulacji sygnału, powodowała odpowiednie zmiany charakterystyki widmowej dla każdej z trzech orientacji struktury LC-TOF (Rysunek 94 - 96).



Rysunek 94 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 – 40 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji prostopadłej dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz.







Rysunek 96 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 - 40 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji twist dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz.

Wzrost częstotliwości sygnału modulującego powodował zagęszczenie zmian sygnału dla pewnych zakresów długości fal (na Rysunkach 94-96 zmiany pokazano dla 5 Hz), co jest zgodne z wynikami badań wstępnych. Tym samym uzyskano możliwość wzmacniania i wygaszania pewnych zakresów fal w zależności od zastosowanej częstotliwości. Jednakże badane struktury były czułe termicznie. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie poziom transmisji w całym paśmie jednakże jednoczesne malenie wartości dwójłomności LC skutkują zmniejszeniem efektywności modulacji sygnału wyjściowego. Dla każdej z trzech badanych orientacji, modulacja sygnału była najefektywniejsza dla temperatury 20 °C.

Pomiary czasów przełączania według schematu z Rysunku 82 w temperaturze 20 °C dla badanych trzech orientacji komórek przedstawiają zbiorcze wykresy na Rysunkach 97 - 99. Zgodnie z przewidywaniami, wraz ze wzrostem częstotliwości sygnału modulującego czasy przełączania komórki *t*_{ON} i *t*_{OFF} (odpowiedź TOF na zmiany sygnału elektrycznego) maleją. Tym samym TOF może wykryć zmiany RI otoczenia zadawane z różną częstotliwością. Napięcie sygnału modulującego ma pozytywny wpływ na kształtowanie charakterystyki wyjściowej - wraz ze wzrostem napięcia sygnał rośnie, następuje stabilizacja sygnału i spadek mocy związany, także z relaksacją LC powodującą powrót molekuł do ułożenia pierwotnego. Odchylenia od pierwotnego prostokątnego kształtu sygnału widoczne zwłaszcza przy częstotliwości 1 Hz (zaznaczone okręgiem) dla wysokich napięć powyżej 140 V są wynikiem relaksacji wstecznej LC (ang. back-flow effect). Szczególnie efekt ten jest obserwowany dla orientacji równoległej i twist. Rozwiązaniem tego problemu może być stopniowe zwiększanie napięcia.



Rysunek 97 Przebieg czasowy dla komórki o orientacji prostopadłej z czystym LC 1550* w temperaturze 20 °C dla częstotliwości 1, 5, 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 - 200 V.



Rysunek 98 Przebieg czasowy dla komórki o orientacji równoległej z czystym LC 1550* w temperaturze 20 °C dla częstotliwości 1, 5, 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 - 200 V.



Rysunek 99 Przebieg czasowy dla komórki o orientacji twist z czystym LC 1550* w temperaturze 20 °C dla częstotliwości 1, 5, 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego o, dla napięć z zakresu 20 - 200 V.

Stwierdzono, iż ze wzrostem częstotliwości czasy przełączania komórki maleją niezależnie od wartości zastosowanego napięcia jak i typu orientacji. Orientacja prostopadła charakteryzuje się najdłuższym czasem włączania i najkrótszym wyłączania. Dla orientacji twist i równoległej wyniki są zbliżone (Rysunek 100).





Jednocześnie w temperaturach powyżej 40 °C nie udało się prawidłowo zarejestrować czasów przełączania komórki, gdyż obserwowany na oscyloskopie sygnał tracił kształt, co może świadczyć o niestabilności przebiegów. Zdaniem autorki jest to spowodowane w głównej mierze przez opisany powyżej spadek dwójłomności LC, a tym samym zmniejszenie warunku falowodowości badanej struktury. Ogólnie można jednak stwierdzić, iż dla rosnących temperatur czasy włączania malały, a czasy wyłączania rosły. Związane jest to głównie ze zmniejszającą się lepkością i mniejszymi oddziaływaniami między cząsteczkami, na co wpływa bezpośrednio zmiana struktury LC.

4.3.2 Hybrydowe połączenie ciekłego kryształu z 0,1% wt. domieszkowaniem nanocząsteczkami Au i przewężki światłowodowej

Jak wspomniano przy przeglądzie literatury Au:NPs są jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów do wytworzenia kompozytu z LC, gdyż liczne badania wskazują, iż generowana przez nie zmiana anizotropii dielektrycznej, stałych sprężystości oraz lepkości rotacyjnej wpływa na poprawę parametrów struktury hybrydowej w tym czasu przełączania i napięcia progowego [194]. Stąd w pierwszej kolejności zdecydowano się na pomiary komórki wypełnionej mieszaniną LC 1550* z domieszką Au:NPs o stężeniu 0,1 wt.%. Rysunek 101 przedstawia charakterystykę widmową zmian transmisji dla zmiennego pola sterującego 0 – 200 V w temperaturze 20 °C. Jak widać wraz ze wzrostem napięcia rośnie poziom transmisji przez badaną strukturę, zaś jej maksimum przypada dla długości fal w zakresie 550 – 750 nm (podobnie jak dla czystego LC 1550*). Spośród trzech typów orientacji, największe straty zaobserwowano dla komórki twist (dla 0 V). Dla 1 wt.%. domieszkowania Au:NPs zaobserwowano także zmniejszenie wpływu zmiany napięcia dla wyższej temperatury tj. 40 °C (Rysunek 102). Porównując otrzymane charakterystyki widmowe dla obu powyższych temperatur można zauważyć, iż wpływ napięcia na charakterystykę widmową jest silniejszy dla niższych temperatur - dla temperatur powyżej 34 °C zmiany te są nieznaczne. Jest to zachowanie podobne jak dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* i jak opisano to w poprzednim podpunkcie jest to bezpośrednio związane ze zmianami pod wpływem temperatury RI tej mieszaniny stanowiącej hybrydowe pokrycie TOF. Efekt ten jest obserwowany dla wszystkich orientacji.



Rysunek 101 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC z 0,1 wt.% Au dla napięć z zakresu 0 – 200 V o orientacji: a) prostopadłej, b) równoległej, c) twist.



Rysunek 102 Charakterystyka widmowa w temperaturze 40 °C dla komórki LC z 0,1 wt.%. Au dla napięć z zakresu 20 - 200 V o orientacji prostopadłej, równoległej i twist.

W dalszej kolejności badano charakterystyki widmowe dla tego samego napięcia (80 V i 180 V) w różnych temperaturach w zakresie 20 – 50 °C. Zaobserwowano, że, wraz ze wzrostem temperatury rośnie poziom transmisji dla różnych napięć (Rysunek 103-105). W nawiązaniu do charakterystyk z czystym LC ponownie komórka o orientacji prostopadłej wykazuje najmniejsze zmiany pod wpływem temperatury w stosunku do komórek o orientacji twist i równoległej.



Rysunek 103 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 50 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 18 V.



Rysunek 104 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 50 °C dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V.



Rysunek 105 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 50 °C dla komórki LC o orientacji twist z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V.

Podobnie jak dla struktury z czystym LC 1550* w kolejnych badaniach określono wpływ domieszkowania 0,1 wt.%. Au:NPs na aktywną odpowiedź układu, tj. przenoszenie modulacji prostokątnej o różnej częstotliwości i napięciu. Ogólne zachowanie komórek jest zbliżone do komórek z czystym LC 1550*. Wraz ze wzrostem temperatury głębokość modulacji maleje i ostatecznie zanika ze względu na malejącą różnicę RI anizotropowej struktury LC. Dla temperatury 20 °C kształt sygnału jest najlepiej odwzorowany. Z poniższych charakterystyk (Rysunek 106 - 108) widać, iż wraz ze wzrostem temperatury następuje wzrost transmisji w całym zakresie widmowym, dodatkowo wraz ze wzrostem przykładanego napięcia obserwuje się poszerzenie zakresu widmowego o około 20 – 30 nm.



Rysunek 106 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 40 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz.



Rysunek 107 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 40 °C dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz.



Rysunek 108 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 40 °C dla komórki LC o orientacji twist z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz.

Przebiegi czasowe dla różnych częstotliwości oraz orientacji struktury w temperaturze 20 °C dla domieszkowania 0,1 wt.%. LC 1550* przedstawione są na Rysunkach 109 - 111. Ogólnie wzrost napięcia skutkuje wzrostem poziomu transmisji. Jak można zauważyć, w porównaniu do przebiegów czasowych dla czystego LC 1550*, domieszkowanie NPs powoduje zmianę przebiegów i widoczne fluktuacje, co może być związane z drganiami w jakie mogą wpaść NPs i zakotwiczone wokół nich molekuły LC. Na wykresach przebiegów czasowych widoczna jest także relaksacja wsteczna LC - podobnie jak dla komórek wypełnionych czystym LC 1550*, obserwowana także dla orientacji równoległej i twist.



Rysunek 109 Przebieg czasowy dla komórki LC o orientacji prostopadłej z 0,1 wt.%. Au w temperaturze 20 °C dla częstotliwości w zakresie 1 - 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 – 200 V.



Rysunek 110 Przebieg czasowy dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,1 wt.%. Au w temperaturze 20 °C dla częstotliwości w zakresie 1 - 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 - 200 V.



Rysunek 111 Przebieg czasowy dla komórki LC o orientacji twist z 0,1 wt.%. Au w temperaturze 20 °C dla częstotliwości w zakresie 1 – 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 – 200 V.

Analiza zmiany czasów przełączania w funkcji zmiany temperatury wskazuje na tendencję skrócenia czasu włączania oraz wydłużenia czasu wyłączania wraz ze wzrostem temperatury (Rysunek 112). Jest to wynik zmniejszającej się lepkości rotacyjnej oraz sztywności LC, co w rezultacie daje dłuższy czas relaksacji molekuł, czyli powrotu do pierwotnego ułożenia direktora. Spośród trzech orientacji komórki o orientacji prostopadłej charakteryzowały się najdłuższym czasem włączania.



Rysunek 112 Zmiana czasów przełączania dla komórki LC z 0,1 wt.%. Au w temperaturze 20 - 40 °C dla częstotliwości 5 Hz dla napięcia 160 V.

Jednocześnie, zgodnie z oczekiwaniami, czas odpowiedzi wykazuje tendencję spadkową wraz ze wzrostem częstotliwości (Rysunek 113).



Rysunek 113 Czasy włączania i wyłączania dla różnych orientacji dla komórki LC 1550* z 0,1 wt.%. Au dla 160 V.

Z literatury [172, 174] znane są wyniki badań, gdzie metaliczne NPs zwłaszcza Au i Ag skracają czas przełączania komórki ciekłokrystalicznej. Celem niniejszych badań było sprawdzenie i uzyskanie podobnego efektu, ale w innej konfiguracji jako przetwornika na bazie TOF i jego aktywnej odpowiedzi. Porównując wyniki czasów przełączania komórki na Rysunku 115 i 116 można zauważyć, że komórka wypełniona LC 1550* z domieszką Au:NPs o stężeniu 0,1 wt.%. charakteryzuje się lepszymi parametrami czasowymi t_{ON} i t_{OFF} (Rysunek 114 - 115). Obserwowany efekt jest wynikiem tego, że Au:NPs charakteryzują się dobrą przewodnością, która poprawia parametry elektro-optyczne materiału otaczającego TOF. Analizując zmianę stężenia metalicznych NPs w LC, można stwierdzić, iż przy małych stężeniach NPs mogą wpływać na właściwości elektryczne NLC. Tym samym zarówno parametr uporządkowania molekuł LC jak i anizotropia dielektryczna ulegają zmianie. Odpowiednie stężenie NPs poprawia więc powyższe parametry. Gdyby zastosowane stężenie byłoby za wysokie, mogłoby to wpływać na czasy przełączania ze względu na jonizację materiału macierzystego wynikającej z wysokiej przewodności Au. W efekcie wzrosła by gęstość prądu na powierzchni NPs i wzrastałby czas związany z powrotem molekuł do pierwotnego położenia. Jonizacja może wpływać na warunki kotwiczenia molekuł LC, a tym samym pośrednio na wartości stałych sprężystych. Tym samym wpływa ona na zmiany kształtu charakterystyk dynamicznych które odpowiadają za czasy przełączania. Biorąc pod uwagę wykresy przebiegów czasowych i zarejestrowaną tendencję zmniejszenia parametrów czasowych dla przetworników z 0,1 wt.%. Au:NPs, należy stwierdzić, iż jonizacja dla tego stężenia NPs w LC nie miała miejsca.



Rysunek 114 Czas włączania dla różnych orientacji dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* i LC 1550* z 0,1 wt.%. Au dla 160V.



Rysunek 115 Czas wyłączania dla różnych orientacji dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* i LC 1550* z 0,1 wt.%. Au dla 160V dla częstotliwości z zakresu 1 – 10 Hz.

Podsumowując połączenia LC 1550* z Au:NPs w stężeniu 0,1 wt. %. nie wprowadziło dodatkowych strat w strukturze TOF w stosunku do przetwornika z czystym LC. Zakres transmitowanych długości fal zmieniał się wraz ze zwiększeniem temperatury do maksymalnego zakresu 550 - 1150 nm dla napięcia

200 V. Zastosowanie stężenia 0,1 wt.%. Au:NPs poprawiło czasy włączania w porównaniu z przetwornikiem wypełnionym czystym LC.

4.3.3 Hybrydowe połączenie ciekłego kryształu z 0,3% wt. domieszką Au i przewężki światłowodowej

W kolejnym etapie badań zastosowano do wypełnienia komórki ciekłokrystalicznej z TOF mieszaninę LC 1550* z 0,3 wt.%. domieszką Au:NPs, co generalnie spowodowało wzrost strat w porównaniu do układu z czystym LC 1550* czy LC 1550* z 0,1 wt.%. Au. Wiadomo, że wprowadzenie NPs do LC powoduje lokalne zniekształcenia direktora – stad im więcej dodanych NPs tym większe zakłócenia ułożenia molekuł w objętości komórki. Tym samym można uzyskać efekt, "utraty dwójłomności" ze względu na duże zaburzenia orientacji (parametru uporządkowania) molekuł LC w komórce. W tym wypadku NPs utrudniają przeorientowanie struktury zgodnie z zastosowanym zewnętrznym polem. Jak pokazano poniżej wraz ze wzrostem napięcia rośnie transmisja przez strukturę jednak zmiany w stosunku do poprzednich komórek są mniejsze. Maksymalna transmisja przypada również na zakres 550 - 750 nm dla wszystkich trzech orientacji. Problemem napotkanym dla tej koncentracji jest aglomeracja NPs. Wynika z tego silna absorpcja oraz pojawiający się problem z zniekształconym direktorem wynikającym z dużych skupisk NPs. Przy dużych NPs molekuły LC układają się na powierzchni NPs i powodują kolejne zniekształcenia direktora, które wpływają bezpośrednio na straty. Aby móc wpływać na zmiany direktora trzeba pokonać energię kotwiczenia, która wynika z ułożenia molekuł LC na powierzchni aglomerowanych NPs. Wykonane zdjęcie pod mikroskopem polaryzacyjnym (OLYMPUS BX51) pokazują (Rysunek 116), że jest to struktura wielodomenowa – stąd połączenie LC z 0,3 wt.%. Au powoduje zmiany w całej objętości komórki [226].



Rysunek 116 Struktura wielodomenowa dla komórki z TOF, wypełnionej LC z 0,3 wt.%. domieszkowaniem Au.

Domieszkowanie LC Au:NPs sprzyja homeotropowemu zakotwiczeniu NLC na powierzchni NPs (deformacja przypominająca deformacje wachlarzową) [226]. W rezultacie cząstki tworzą defekty topologiczne lub dipol. Te dipolowe topologie utworzone przez złote koloidy i towarzyszące im defekty topologiczne wytwarzają w NLC siły sprężyste, które prowadzą do tworzenia agregatów cząstek podobnych do łańcucha. Agregaty te są następnie odpowiedzialne za dwójłomne domeny – Rysunek 117.



Rysunek 117 Model 3D ułożenia molekuł LC domieszkowanych NPs w objętości komórki ciekłokrystalicznej [226].

Jak wspomniano na wstępie otrzymane charakterystyki widmowe dla mieszaniny domieszkowanej 0,3 wt.%. Au:NPs wykazują duże straty mocy w stosunku do przetworników z czystym LC czy domieszkowaniem 0,1 wt.%. Wzrost poziomu transmisji wraz ze wzrostem napięcia jest niewielki nawet dla 200 V, dotyczy to także różnych temperatur (20 °C i 40 °C) - Rysunek 118, 119. Obserwowane zmiany poziomu transmisji dla temperatury 40 °C dla 0,3 wt.%. mają inny charakter niż uprzednio dla czystego LC oraz LC domieszkowanego 0,1 wt.%. W poprzednich badaniach, obserwowano spadek transmisji wraz ze wzrostem temperatury dla zastosowanych zmian przyłożonego napięcia (pomiędzy 20-200 V). Powyżej temperatury 34 °C obserwowane charakterystyki widmowe dla różnych napięć miały

podobny przebieg. W przypadku domieszkowania 0,3 wt.%. Au:NPs zmiana temperatury (od 20 °C do 40 °C) nie wpływała znacząco na zmianę poziomu transmisji dla napięcia 20 V.



Rysunek 118 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC z 0,3 wt.%. Au dla napięć z zakresu 0 - 200 V o orientacji: a) prostopadłej, b) równoległej, c) twist.



Rysunek 119 Charakterystyka widmowa w temperaturze 40°C dla komórki LC z 0,3 wt.%. Au dla napięć z zakresu 0 - 200 V o orientacji prostopadłej, równoległej i twist.
Kolejne badania dotyczyły zachowania badanej struktury dla temperatur w zakresie 20 - 50 °C. Stwierdzono, że przy tym stężeniu dla wszystkich orientacji wzrost temperatury powoduje nieznaczne zmiany transmisji lub transmisja jest na tym samym poziomie (Rysunek 120 - 122). Temperatura nie wpływa, więc znacząco na transmisję pomimo zmiany RI LC i lepkości, co miało miejsce w poprzednich przypadkach. Zarówno w temperaturze 20 °C jak i 50 °C zmiana napięcia od 20 V do 200 V w podobny sposób zmienia transmisję dla wszystkich trzech orientacji. Stwarza to możliwość praktyczne konstrukcji czujnika światłowodowego nie czułego na zmiany termiczne. Także modulacja dla wszystkich orientacji komórek niezależnie od temperatury jest na jednym poziomie.



Rysunek 120 Charakterystyka widmowa w zakresie temperaturze 20 – 50 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej z 0,3 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V.



Rysunek 121 Charakterystyka widmowa w zakresie temperaturze 20 – 50 °C dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,3 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V.



Rysunek 122 Charakterystyka widmowa w zakresie temperaturze 20 – 50 °C dla komórki LC o orientacji twist z 0,3 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V.

Odwzorowanie kształtu modulacji na charakterystykach widmowych jest zniekształcone, co przedstawiono na poniższych wykresach (Rysunek 123 - 125). Bezpośredni wpływ na widoczne fluktuacje i zmiany ma, jak wspomniano powyżej, zbyt duże zastosowane stężenie NPs dla tego przetwornika i wynikające z tego zaburzenia parametru uporządkowania molekuł LC, co powoduje aglomerację. W tym wypadku możliwa jest także jonizacja materiału macierzystego. Jonizacja może wynikać z dodania zbyt dużej ilości NPs, które charakteryzują się wysoką przewodnością i zwiększają gęstość prądu na powierzchni. Wynikiem czego jest zmiana czasu przełączania molekuł, która na charakterystyce widmowej obserwowana jest jako widoczne zaburzenia kształtu sygnału.



Rysunek 123 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 – 40 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej z 0,3 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz.



Rysunek 124 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 – 40 °C dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,3 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz.



Rysunek 125 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 – 40 °C dla komórki LC o orientacji twist z 0,3 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz.

Otrzymane przebiegi czasowe charakteryzowały się dużymi fluktuacjami, co pokazują przebiegi pokazane na Rysunkach 126 - 128. Pomiary wykonano dla różnych wzmocnień fotodetektora, aby móc otrzymać wyniki dla stałej mocy lasera. Dla komórki z 0,3 wt.%. Au:NPs stosowano największe wzmocnienie, ponieważ NPs powodowały duże straty sygnału. Jak opisano w rozdziale 4.3 sygnał wyjściowy wynosił 0,3 mW. Fluktuacje widoczne na przebiegach czasowych są zatem wynikiem wysokiego poziomu szumu pojawiającego się dla wysokiego wzmocnienia przy niskim poziomie sygnału. Tym samym ustawienie wzmocnienia na fotodetektorze powoduje utratę liniowej charakterystyki pracy tego urządzenia. Ze względu na bardzo duże zniekształcenia i możliwość popełnienia błędu wyliczeń nie liczono czasów przełączania dla tych próbek. Należy stwierdzić, iż badanie przetworników w LC z domieszkowaniem 0,3 wt.%. Au:NPs napotkano wiele trudności technologicznych. Z e względu na proces starzenia, z czasem próbka LC z NPs o stężeniu 0,3 wt.%. utrzymana w temperaturze pokojowej, zaczynała przybierać konsystencję żelu. Aby móc wykonać pomiary, próbkę wygrzewano w cieplarce C-100G przez kilka godzin w temperaturze 50 °C, następnie rozbijano aglomeraty za pomocą płuczki sonicznej SONO SWISS SW1H w temperaturze 30 °C oraz za pomocą wytrząsarki IKA Vortex 1. Biorąc pod uwagę widoczne na wykresach odchylenia od pierwotnego prostokątnego kształtu sygnału (zaznaczone okręgiem) należy stwierdzić, że LC domieszkowany 0,3 wt.%. Au:NPs jest materiałem, który znacznie wolniej od uprzednich mieszanin reaguje na zmiany częstotliwości (Rysunek 126 - 128).



Rysunek 126 Przebieg czasowy dla komórki LC o orientacji prostopadłej z 0,3 wt.%. Au w temperaturze 20 °C dla częstotliwości w zakresie 1 – 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 120 – 200 V.



Rysunek 127 Przebieg czasowy dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,3 wt.%. Au w temperaturze 20 °C dla częstotliwości w zakresie 1 - 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 120 - 200 V.



Rysunek 128 Przebieg czasowy dla komórki LC o orientacji twist z 0,3 wt.%. Au w temperaturze 20 °C dla częstotliwości w zakresie 1 - 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 120 - 200 V.

4.4 Podsumowanie i wnioski

Badania opisane w niniejszym rozdziale dowodzą, możliwości budowy przetwornika światłowodowego na bazie TOF z modyfikowanym płaszczem zewnętrznym poprzez zastosowanie LC oraz ich mieszaniny z Au:NPs.

Współczynnik załamania jaki "widzi" światło propagujące się w strukturze TOF, jest średnią RI pomiędzy $n_{\rm e}$ i $n_{\rm o}$ LC wynikającą z ułożenia i zmiany orientacji direktora LC wokół TOF. Zmiany tego współczynnika bezpośrednio wpływają na transmisję światła przez TOF, ponieważ parametr ten jest bazowy dla warunków propagacji światła w badanym elemencie światłowodowym. Widoczny wzrost transmitowanej przez strukturę mocy optycznej w danym zakresie widmowym jest wynikiem zmiany ułożenia direktora LC pod wpływem przyłożonego napięcia, które umożliwiało przeorientowanie ułożenia molekuł zakotwiczonych na powierzchni TOF. Podczas prac technologicznych zredukowano szerokość komórki z 15 mm (w której TOF otoczona była przez LC w obszarze przejściowym i właściwym), do 5 mm (obszar właściwy TOF otoczony był LC) w wyniku czego zmniejszyły się straty wprowadzane do struktury. Opisane w rozdziale prace technologiczne miały wstępny charakter, jednakże pokazały możliwość zastosowania LC jako aktywnego ośrodka umożliwiającego zmianę właściwości prowadzonej przez TOF wiązki świetlnej. Wykazano, że istnieje praktyczna możliwość sterowania prowadzeniem wiązki świetlnej w strukturze poprzez zmianę parametrów takich jak częstotliwość, kształt sygnału, temperatura, napięcie.

Przeprowadzone badania dla komórek wypełnionych czystym LC 1550* oraz mieszaniną LC 1550* z domieszką 0,1 wt.%. i 0,3 wt.%. Au:NPs pokazują, iż domieszka 0,1 wt.%. nie wprowadziła dodatkowych strat w badanym hybrydowym przetworniku TOF. Większe straty otrzymano dla przetwornika z domieszką 0,3 wt.%. Au:NPs, co można zaobserwować na charakterystykach widmowych. Cechą wspólną dla tych przetworników z różnym modyfikowanym płaszczem jest wzrost poziomu transmisji wraz ze wzrostem przyłożonego napięcia. Zakres transmisyjny przypada na długość fal około 550 -1150 nm dla 200 V w temperaturze 20 °C. Zakres maksymalnej transmisji przypada na długości fal w zakresie około 570 - 750 nm niezależnie od stopnia domieszkowania struktury. Maksymalna transmisja może być wytłumaczona tym, że zastosowany LC ma RI większe niż RI płaszcza TOF w temperaturze pokojowej, stopień uwięzienia wiązki w TOF (nowym rdzeniu struktury z zewnętrznym materiałem) odgrywa tu istotna rolę. Dla mniejszych długości fal, wiązka świetlna jest uwięziona w środku TOF (tak jak w rdzeniu przy standardowym światłowodzie prowadzącym wiązkę na zasadzie na zasadzie TIR). Mniejsza jest także głębokość penetracji, co w efekcie daje mniejsze oddziaływanie światła z zewnętrznym ośrodkiem i mniejsze straty jakie może wywołać otaczający materiał o wyższym RI. Warto zaznaczyć, że pomimo obserwowanego wzrostu poziomu transmisji wraz ze wzrostem napięcia dla przetworników z domieszką 0,3 wt.%. przyrost transmisji jest niewielki w stosunku do zmian obserwowanych w pozostałych przypadkach.

Dla zastosowanych mieszanin LC wraz ze wzrostem temperatury zmniejszała się różnica pomiędzy jego zwyczajnym i nadzwyczajnym RI, zaś dla temperatury powyżej 34 °C jeden z RI charakteryzował się niższą wartością niż RI TOF (płaszcza włókna). Wpłynęło to zasadniczo na charakterystyki widmowe, gdzie wraz ze wzrostem temperatury obserwowano wzrost poziomu transmisji, jednakże tylko dla TOF z czystym LC oraz LC z 0,1 wt.%. domieszką Au:NPs. Domieszkowanie 0,3 wt.%. powoduje, że temperatura nie wpływa znacząco na wzrost poziomu transmisji. Głównym powodem jest tu aglomeracja NPs powodująca zmianę parametru uporządkowania molekuł LC w komórce - molekuły LC nie mają swobodnego ruchu pomimo przyłożonego napięcia.

W ciągu ostatnich kilku lat stwierdzono, iż NPs poprawiają elektrooptyczne właściwości LC, ponieważ mogą wpływać na czasy odpowiedzi LC i obniżenie

napięcia progowego. Jednakże, jak stwierdzono w niniejszym rozdziale, stężenie NPs LC może silnie wpływać na wewnętrzne właściwości tak domieszkowanego LC. Analizując poszczególne przypadki, należy stwierdzić, iż domieszkowanie Au:NPs o stężeniu 0,1 wt.%. jest najlepszym rozwiązaniem. Charakteryzuje się najlepszymi parametrami zarówno transmisyjnymi jak i czasowymi w różnych temperaturach. Domieszkowanie LC 0,3 wt.%. Au:NPs dla przetworników na bazie TOF powoduje pogorszenie się parametrów transmisyjnych. Jednocześnie stosowanie domieszek NPs o wyższym stężeniu wprowadza dodatkowe problemy technologiczne. Jednym z kluczowych zagadnień jest agregacja NPs, zwłaszcza w mieszaninach, a także możliwa jonizacja. Przedstawione wyniki pokazują duże straty oraz trudności technologiczne w hybrydowym połączeniu LC 1550* o stężeniu 0,3 wt.%. Au:NPs z TOF.

W przyszłości badania nad przetwornikami na bazie TOF i LC z domieszką Au:NPs będą kontynuowane i pozwolą na uzupełnienie wyników już otrzymanych i przestawionych w niniejszej pracy. Przewidywane jest dokładniejsze zbadanie przyczyn zjawisk jakie są obserwowane w przetwornikach tego typu. Konieczne jest także dopracowanie budowy komórki, ze względu na to, że LC są materiałami higroskopijnymi oraz charakteryzują się procesem starzenia, który wpływa na ich właściwości. Dodatkowo należy zauważyć, iż absorbowane jony OH wpływają destrukcyjnie na właściwości szkła, z którego wykonane są włókna. Stąd jednym z kolejnych elementów technologicznych powinno być wytworzenie komórki, która jest hermetycznie zamknięta. Konieczne jest także zsyntezowanie nowych materiałów LC charakteryzujący się RI poniżej RI płaszcza, co gwarantowałby transmisję światła na zasadzie TIR. Możliwe, że w dalszym procesie będzie uzyskać mniejszą grubość komórki co technologicznym można bezpośrednio wpłynie na obniżenie wartości napięcia progowego. Dodatkowo ważnym elementem będzie nałożenie warstwy orientującej LC wokół TOF, która powinna także zmniejszyć napięcie potrzebne do zmiany orientacji direktora. Sposobów nałożenia takiej warstwy na powierzchnie szklane jest wiele (rubbing, fotopolimeryzacja, itp.). Jednak trzeba uwzględnić parametry optyczne takiej warstwy, a także sposób jej nałożenia. Warstwa nie powinna wpływać znacząco na straty oraz nie powinna ograniczać efektów na charakterystykach widmowych, które są obserwowane dla takich przetworników. Metoda nałożenia warstwy powinna

uwzględniać także niską wytrzymałość mechaniczną TOF. Z powyższego powodu najprawdopodobniej rubbing nie będzie mógł być stosowany. Kolejnym krokiem jest zastosowanie innych LC, które mogą działać na szerszy zakres widmowy, a także wybór LC, które charakteryzują się krótszymi czasami przełączania.

Hybrydowe połączenie TOF z LC może być w przyszłości znaleźć bezpośrednie zastosowanie jako filtry pasmowe, czujniki światłowodowe czy przełączniki termo-, elektro-optyczne.

5. Podsumowanie osiągnięć w pracy

Głównym celem niniejszej pracy był dobór materiałów funkcjonalnych jako pokrycia TOF, umożliwiający efektywne sterowanie parametrami wiązki świetlnej prowadzonej w strukturze światłowodowej. Tak postawiony cel pracy wymagał w pierwszej części pracy (rozdział 1) analizy literaturowej dotyczącej możliwości modyfikacji warunków prowadzenia światła w strukturze światłowodu poprzez jego przewężenie i możliwości łączenia tych TOF z materiałami funkcjonalnymi. Cel pracy został zrealizowany w rozdziałach 3 i 4, które stanowią oryginalny wkład autorki rozprawy. Zostały opracowane parametry technologiczne umożliwiające budowę przetworników światłowodowych na bazie TOF i odpowiednio dobranych materiałów funkcjonalnych (rozdział 3.1, 3.2, 4.1, 4.2). Przeprowadzone zostały badania laboratoryjne przedstawione w rozdziale 3.3, 4.3, które dowodzą, że możliwe jest zbudowanie przetwornika światłowodowego na bazie hybrydowego połączenia TOF i materiału funkcjonalnego, umożlwiającego modyfikację parametrów prowadzonej wiązki świetlnej w strukturze światłowodowej.

Podczas realizacji pracy przebadano możliwości hybrydowego połączenia optymalizowanych TOF z dwoma rodzajami materiałów funkcjonalnych. Pierwszy z nich to alkany i mieszaniny alkanów oraz ZnS:Mn NPs (rozdział 3). W połączeniu tym wykorzystano właściwość alkanów związaną z przejściami fazowymi, które wpływały bezpośrednio na zmianę transmisji prowadzonego światła w trybie ON-OFF. W rozdziale 3.1 opisano właściwości alkanów. Materiały te charakteryzują się niskim przewodnictwem cieplnym oraz dużym ciepłem utajonym, co na eksperymentalnych charakterystykach objawia się dla czystych alkanów istotną histerezą temperaturową. Celem jej czyste alkany zostały domieszkowane ZnS:Mn NPs o stężeniu 1 wt.% oraz 5 wt.%. Dodanie NPs powodowało poprawę parametru przewodności cieplnej. Ponadto NPs stanowiły dodatkowe centra krystalizacji, co bezpośrednio wpływało na szybkość tego procesu i w konsekwencji powodowało zmniejszenie histerezy temperaturowej. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia NPs istnieje możliwość kontroli szybkości procesu przełączania struktury pomiędzy stanem transmisji lub jej brakiem (tryby ON-OFF). Efekt ten może być dodatkowym atutem w wykorzystaniu badanej struktury hybrydowej, jako czujnik temperatury na różne zakresy lub przełącznik termo-optyczny

dla telekomunikacji. Wykazano, że praca takiego urządzenia jest możliwa w szerokim zakresie widmowym 550 - 1150 nm.

Kolejnym etapem badań było scharakteryzowanie przetworników światłowodowych na bazie TOF oraz 1550* LC i jego mieszaninie z Au:NPs o różnym stężeniu (rozdział 4). Zważając na to, że TOF jest czułe na zmiany zewnętrznego RI, dobór materiału, podyktowany był wykorzystaniem właściwości anizotropowych LCs, których RI mogą być dynamicznie zmieniane poprzez zastosowanie zewnętrznego pola elektrycznego, magnetycznego lub poprzez zmiany temperatury. Wybrany materiał 1550* LC jest szeroko wykorzystywanym materiałem, uprzednio stosowanym jako wypełnienie światłowodów fotonicznych, jednak hybrydowe połączenie 1550* LC z TOF nie zostało jeszcze opracowane pod względem technologicznym i badawczym. W pracy zostały przedstawione charakterystyki widmowe oraz czasowe dla połączeń LC z różną domieszką Au: NPs, uzależnione od zastosowanego napięcia, temperatury oraz sygnału sterującego (częstotliwość, kształt sygnału. Wskazano, że domieszkowanie 1550* LC Au:NPs wpływa na zmianę parametrów w stosunku do komórek wypełnianych czystym LC, takich jak czasy przełączania, straty. Najważniejszym elementem, z punktu widzenia prawidłowości konstrukcji przetwornika, jest odpowiednie dobranie stężenie NPs, tak aby uniknąć aglomeracji oraz wynikających z tego pogarszania parametrów elektrooptycznych zbudowanej komórki. Przedstawione wyniki badań wykazują pozytywny wpływ na zmiany parametrów elektrooptycznych zbudowanych przetworników dla domieszkowania 0,1 wt.%. Au:NPs. Stężenie 0,3 wt.%. Au:NPs wprowadza duże straty i znacząco ogranicza pracę komórki. Zbyt duże stężenie NPs w komórce z TOF, powoduje duże zniekształcenie direktora i ograniczenie zmiany orientacji molekuł pod wpływem pola elektrycznego, co bezpośrednio przekłada się na straty i zmniejszoną reakcję TOF na zmiany temperaturowe w stosunku do komórek z czystym LC i z domieszkowaniem 0,1 wt.%. Praca takiego przetwornika jest możliwa w zakresie widmowym 550-1100 nm w zależności od przyłożonego napięcia.

Jako oryginalny wkład doktorantki należy przyjąć następujące elementy pracy:

opracowanie wytycznych konstrukcyjnych oraz określenie parametrów technologicznych TOF, przeznaczonych do połączenia z wybranym materiałem funkcjonalnym,

- zbudowanie i scharakteryzowanie temperaturowych przetworników światłowodowych na bazie TOF z zewnętrznym płaszczem utworzonym przez wyższe alkany oraz ich mieszanin z ZnS:Mn NPs,
- zbadanie wpływu domieszkowania alkanów i ZnS:Mn NPs o różnym stężeniu na charakterystyki widmowe w przetwornikach na bazie TOF,
- scharakteryzowanie wrażliwości przetwornika światłowodowego na bazie TOF z modyfikowanym płaszczem zewnętrznym poprzez zastosowanie LC oraz jego mieszaniny z Au:NPs, na zewnętrzne zmiany temperatury oraz napięcia,
- określenie wpływu domieszkowania LC Au:NPs na właściwości optyczne przetworników na bazie hybrydowego połączenia TOF i LC,
- wykazanie, iż dobrane materiały funkcjonalne pozwalają na sterowanie właściwościami propagacyjnymi wiązki świetlnej prowadzonej przez wytworzone TOF.

Praca obrazuje szeroki zakres możliwych zastosowań TOF jako podstawowego elementu do budowy urządzeń optoelektronicznych. Przeprowadzone badania pozwoliły na zgłębienie wiedzy na temat oddziaływania wiązki światła prowadzonej w pasywnej strukturze TOF z różnymi funkcjonalnymi materiałami. Tym samym pokazuje rozwój najnowszych badań na styku technologii światłowodowej i inżynierii materiałowej, które w przyszłości mogą przyczynić się do postępu w wykorzystaniu nowych materiałów i ich hybrydowych połączeń. Uzyskane wyniki badawcze stanowią potencjał dla rozwoju urządzeń optoelektronicznych typu inline. Pokazuja jednocześnie, że hybrydowe kombinacje elementów światłowodowych z dodatkowymi materiałami funkcjonalnymi mogą być stosowane w różnych dziedzinach efektywnie wykorzystujących właściwości światła.

Spis rysunków

Rysunek 1 Zasada prowadzenia światła we włóknie na bazie prawa Snella [28]9
Rysunek 2 Głębokość penetracji. EW zanika do 1/e swojej wartości po odbiciu na styku powierzchni płaszcza i rdzenia [26]10
Rysunek 3 Symulacje prowadzonej wiązki światła - modu podstawowego w strukturze światłowodu jednomodowego SMF i TOF dla przewężenia stanowiącego odpowiednio 50 %, 20 % i 10 % standardowych wymiarów SMF [35]11
Rysunek 4 a) Zmiana warunków brzegowych b) TOF pokazujące prowadzenie modu we włóknie i w obszarze TOF [36]11
Rysunek 5 Symulacje EF dla TOF o różnej średnicy [37] 12
Rysunek 6 a) Rozkład modu podstawowego w SMF b) Definicja MFD w przybliżeniu gaussowskim [42]
Rysunek 7 a) Zależność pomiędzy w_0 , a V. V_{cl} – częstotliwość znormalizowana dla płaszcza, V_{co} – częstotliwość znormalizowana dla rdzenia [40], b) Zmiana prowadzenia wiązki wraz ze zmniejszającą się średnica włókna [44]14
Rysunek 8 a) Standardowe stanowisko do wyciągania TOF, b) Krzywa zależności pomiędzy temperaturą i lepkością dla włókna światłowodowego [54]
Rysunek 9 TOF - obszary powstałe w wyniku procesu technologicznego [10]16
Rysunek 10 Przewężenie światłowodowe a) adiabatyczne ATOF b) nieadiabatyczne NATOF [56].
Rysunek 11 Profile TOF a) paraboliczny b) liniowy c) ekspotencjalny [57]17
Rysunek 12 a) Przekształcenie modów z prowadzonych w rdzeniu do prowadzonych w płaszczu i <i>vice versa</i> dla ATOF, b) konwersja mocy pomiędzy modami w NATOF [40, 59] 18
Rysunek 13 Obszar przejściowy TOF [60] 19
Rysunek 14 Stosunek promienia TOF do kąta TOF, aby uzyskać ATOF i NATOF [39]20
Rysunek 15 Absorpcja: a) bezpośrednia b) pośrednia przez dodatkowy materiał [75]22
Rysunek 16 Schemat działania: a) siatki Bragga FBG, b) siatki długookresowej LPG [86]23
Rysunek 17 a) Schemat do wytwarzania LPG na TOF b) TOF pokryte warstwą teflonu, c) schemat TOF z nałożonymi okresowymi warstwami teflonu [102]25
Rysunek 18 Schemat konfiguracji LPG-TOF-LPG [105]25
Rysunek 19 Schemat światłowodowego MZI z TOF [109]26
Rysunek 20 Schemat układu na bazie MI z TOF [51]
Rysunek 21 Schemat konfiguracji hybrydowej [110]27
Rysunek 22 Typowe rodzaje pierścieni rezonatorowych a) pojedyncza pętla b) węzeł c) mikropętle [113]
Rysunek 23 Schemat charakterystyki widmowej rezonata pierścieniowego z zaznaczonymi charakterystycznymi wartościami dla tej struktury [40]
Rysunek 24 a) Sprzęgacz z dwustronnych TOF. b) Tip uzyskany z przecięcia sprzęgacza światłowodowego [132]
Rysunek 25 Schemat sprzęgacza w konfiguracji interferometru pętlowego [136]
Rysunek 26 Czujniki na bazie TOF wykorzystujące różne struktury geometryczne oraz materiały funkcjonalne [138, 139]
Rysunek 27 Wartości czułości i SNR w zależności od kombinacji warstw metali [76]34
Rysunek 28 Schemat czujnika SPR z dwoma warstwami metali - Ag-Au [148]

Rysunek 29 Schemat FBG z grafenu na TOF [169]
Rysunek 30 Zmiana mocy prowadzonej w TOF w zależności od RI otoczenia [181]41
Rysunek 31 Schemat wypełnienia komórki LC domieszkowanych NPs. Własność samoorganizacji LC jest zaburzona przez NPs w LC [190]42
Rysunek 32 Kotwiczenie nematycznych CK na powierzchni NPs: a) planarne b) homotropowe [182]. 43
Rysunek 33 Metoda Brust-Schiffrin'a otrzymywania AuNPs [193]45
Rysunek 34 Schemat oddziaływania Kolumbowskiego pomiędzy molekułami LC 5CB, a bimetalicznymi NPs Ag i Pd. Zielone i czerwone strzałki oznaczają odpowiednio siłę przyciągającą i odpychającą [190]
Rysunek 35 LC domieszkowany NPs: a) cząstka bez elektrycznego momentu dipolowego, w fazie izotropowej, b) ferroelektryczna cząsteczka wytwarzająca pole elektryczne oddziaływująca z ułożeniem molekuł LC [197]
Rysunek 36 Temperaturowa zależność RI dla parafiny [204]51
Rysunek 37 Zdjęcie NPs siarczku cynku domieszkowanego manganem ZnS:Mn (mikroskop skaningowy Quanta 3D FEG Dual Beam)53
Rysunek 38 Układ do wykonywania TOF – FOTET: a) zdjęcie układu, b) schemat [212]
Rysunek 39 TOF wykonana na stanowisku FOTET z podziałem na poszczególne obszary TOF (na zdjęciu pokazano połowę TOF) [213]
Rysunek 40 Technologia hybrydowego TOF: a) sposób zabezpieczenia hybrydowej struktury [213], b) zdjęcie zabezpieczonej struktury TOF w U-rowku
Rysunek 41 Układ pomiarowy do badań termicznych hybrydowego połączenia TOF z alkanami czystymi i domieszkowanymi NPs [213]56
Rysunek 42 Histereza dla procesu grzania i chłodzenia – pomiar dla struktury hybrydowej z czystymi alkanami C_{16} i C_{17} dla pojedynczej próbki wykonany dla fali 810 nm [213]
Rysunek 43 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C ₁₆ - proces grzania [213]
Rysunek 44 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z <i>C</i> ₁₆ - proces chłodzenia [213]
Rysunek 45 Histereza dla czystego C ₁₆ dla długości fali 810 nm [213]59
Rysunek 46 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z <i>C</i> ₁₆ i 1 wt.%. ZnS:Mn - proces grzania [213]60
Rysunek 47 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z <i>C</i> ₁₆ i 1 wt.%. ZnS:Mn - proces chłodzenia [213]60
Rysunek 48 Histereza dla C ₁₆ z 1 wt.%. domieszkowaniem NPs ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213]61
Rysunek 49 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z <i>C</i> ₁₆ i 5 wt.%. ZnS:Mn - proces grzania [213]61
Rysunek 50 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z <i>C</i> ₁₆ i 5 wt.%. ZnS:Mn - proces chłodzenia [213]62
Rysunek 51 Histereza dla <i>C</i> ₁₆ z 5wt.%. domieszkowaniem NPs ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213]
Rysunek 52 Histereza zmiennofazowa dla C ₁₆ oraz C ₁₆ domieszkowanego 1 i 5 wt.%. ZnS:Mn NPs dla długości fali 810 nm [213]63
Rysunek 53 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z czystym <i>C</i> ₁₇ - proces grzania [213]

Rysunek 54 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z czystym <i>C</i> ₁₇ - proces chłodzenia [213]64
Rysunek 55 Histereza dla czystego C17 dla długości fali 810 nm [213]65
Rysunek 56 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C ₁₇ i 1 wt.%. domieszką ZnS:Mn - proces grzania [213]65
Rysunek 57 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C ₁₇ i 1wt.%. ZnS:Mn - proces chłodzenia [213]66
Rysunek 58 Histereza dla C ₁₇ i 1 wt.%. ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213]66
Rysunek 59 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z C_{17} i 5 wt.%. domieszkowaniem ZnS:Mn - proces grzania [213]67
Rysunek 60 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z <i>C</i> ₁₇ i 5 wt.%. ZnS:Mn - proces chłodzenia [213]
Rysunek 61 Histereza dla C ₁₇ i 5 wt.%. ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213]68
Rysunek 62 Histereza zmiennofazowa dla C _{17 z} 0-5 wt.%. domieszkowaniem NPs ZnS:Mn dla długości fali 810 nm [213]69
Rysunek 63 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z czystym woskiem – proces grzania
Rysunek 64 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z czystym woskiem – proces chłodzenia
Rysunek 65 Histereza dla czystego wosku dla długości fali 810 nm
Rysunek 66 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z woskiem i 1 wt.%. ZnS:Mn – proces grzania
Rysunek 67 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z woskiem i 1 wt.%. ZnS:Mn – proces chłodzenia
Rysunek 68 Histereza dla wosku i 1 wt.%. ZnS:Mn dla długości fali 810 nm
Rysunek 69 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z woskiem i 5 wt.%. ZnS:Mn – proces grzania
Rysunek 70 Charakterystyka widmowa dla hybrydowego połączenia TOF z woskiem i 5 wt.%. ZnS:Mn – proces grzania
Rysunek 71 Histereza dla wosku i 5 wt.%. ZnS:Mn dla długości fali 810 nm
Rysunek 72 Histereza zmiennofazowa dla wosku z 0-5 wt.% domieszkowaniem ZnS:Mn NPs dla długości fali 810 nm
Rysunek 73 a) Schemat komórki z TOF i LC [218] b) Przykładowe zdjęcia komórek
Rysunek 74 Ułożenie TOF nad płytką szklana podczas budowy komórki do wypełnienia LC: a) widok całości, b) dwukrotne powiększenie80
Rysunek 75 Rodzaje wykorzystywanych typów rubbingu przy budowie komórki ciekłokrystalicznej z TOF
Rysunek 76 Zmiana RI zwyczajnego i nadzwyczajnego w zależności od temperatury dla grupy mieszanin LC 1550 [220]83
Rysunek 77 Schemat ułożenia molekuł LC w całej objętości komórki: a) dla czystego LC, b) dla LC z domieszką NPs [218]
Rysunek 78 Schemat ułożenia molekuł LC w całej objętości komórki z TOF w środku dla różnych orientacji komórki [221]
Rysunek 79 Zdjęcia z mikroskopu polaryzacyjnego dla TOF otoczonego LC dla trzech orientacji: a) prostopadłej, b) równoległej, c) twist (mikroskop Quanta 3D FEG Dual Beam)
Rysunek 80 a) Schemat układu pomiarowego wykorzystany do charakterystyki widmowej komórki LC z TOF [218] b) zdjęcie układu

Rysunek 81 Schemat układu pomiarowego wykorzystany do charakterystyki widmowej dla różnych temperatur LC z TOF
Rysunek 82 Sposób określania czasów włączenia t_{ON} i wyłączenia - t_{OFF}
Rysunek 83 Schemat układu pomiarowego wykorzystany do pomiarów przebiegów czasowych dla różnych temperatur dla komórki LC z TOF [218] b) zdjęcie układu
Rysunek 84 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC dla napięć z zakresu 20 - 200 V o orientacji: a) prostopadłej, b) równoległej [219]
Rysunek 85 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej i równoległej dla napięć z zakresu 20 - 180 V z modulacją prostokątną 2 Hz [212]89
Rysunek 86 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej dla napięcia 160 V dla częstotliwości 1,5, 10 Hz z modulacją: a) prostokątną, b) sinusoidalną, c) trójkątną [212]90
Rysunek 87 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC o orientacji równoległej dla napięcia 160 V z częstotliwością 1,5, 10 Hz: a) prostokątną, b) sinusoidalną, c) trójkątną [25]90
Rysunek 88 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 - 50 °C dla komórki LC dla napięcia 180 V z modulacją prostokątną 2 Hz [219]91
Rysunek 89 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* dla napięć z zakresu 0 - 200 V o orientacji: a) prostopadłej, b) równoległej, c) twist
Rysunek 90 Charakterystyka widmowa w temperaturze 40 °C dla komórki z czystym LC 1550* dla napięć z zakresu 0 - 200 V o orientacji prostopadłej, równoległej i twist
Rysunek 91 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 – 50 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji prostopadłej dla napięcia 80 V i 180 V94
Rysunek 92 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 – 50 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji równoległej dla napięcia 80 V i 180 V94
Rysunek 93 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 – 50 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji twist dla napięcia 80 V i 180 V
Rysunek 94 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 – 40 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji prostopadłej dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz95
Rysunek 95 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 - 40 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji równoległej dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz
Rysunek 96 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 - 40 °C dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* o orientacji twist dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz
Rysunek 97 Przebieg czasowy dla komórki o orientacji prostopadłej z czystym LC 1550* w temperaturze 20 °C dla częstotliwości 1, 5, 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 - 200 V
Rysunek 98 Przebieg czasowy dla komórki o orientacji równoległej z czystym LC 1550* w temperaturze 20 °C dla częstotliwości 1, 5, 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 - 200 V
Rysunek 99 Przebieg czasowy dla komórki o orientacji twist z czystym LC 1550* w temperaturze 20 °C dla częstotliwości 1, 5, 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 - 200 V
Rysunek 100 Czasy włączania i wyłączania dla różnych orientacji dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* dla 160 V97
Rysunek 101 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC z 0,1 wt.% Au dla napięć z zakresu 0 – 200 V o orientacji: a) prostopadłej, b) równoległej, c) twist

Rysunek 102 Charakterystyka widmowa w temperaturze 40 °C dla komórki LC z 0,1 wt.%. Au dla Rysunek 103 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 50 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłei Rysunek 104 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 50 °C dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V...... 100 Rysunek 105 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 50 °C dla komórki LC o orientacji twist z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V. 100 Rysunek 106 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 40 °C dla komórki LC o orientacii prostopadłej z 0,1 wt.%. Au dla napiecia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz. Rysunek 107 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 40 °C dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz. 101 Rysunek 108 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 - 40 °C dla komórki LC o orientacji twist z 0,1 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz. 102 Rysunek 109 Przebieg czasowy dla komórki LC o orientacji prostopadłej z 0,1 wt.%. Au w temperaturze 20 °C dla częstotliwości w zakresie 1 - 10 Hz, prostokątny kształt sygnału Rysunek 110 Przebieg czasowy dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,1 wt.%. Au w temperaturze 20 °C dla częstotliwości w zakresie 1 - 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 - 200 V...... 103 Rysunek 111 Przebieg czasowy dla komórki LC o orientacji twist z 0,1 wt.%. Au w temperaturze 20 °C dla częstotliwości w zakresie 1 – 10 Hz, prostokątny kształt sygnału modulującego, dla napięć z zakresu 20 – 200 V. 103 Rysunek 112 Zmiana czasów przełaczania dla komórki LC z 0,1 wt.%. Au w temperaturze 20 - 40 °C dla częstotliwości 5 Hz dla napięcia 160 V. 103 Rysunek 113 Czasy włączania i wyłączania dla różnych orientacji dla komórki LC 1550* Rysunek 114 Czas włączania dla różnych orientacji dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* i LC Rysunek 115 Czas wyłaczania dla różnych orientacji dla komórki wypełnionej czystym LC 1550* i LC 1550* z 0,1 wt.%. Au dla 160V dla częstotliwości z zakresu 1 – 10 Hz...... 105 Rysunek 116 Struktura wielodomenowa dla komórki z TOF, wypełnionej LC z 0,3 wt.%. Rysunek 117 Model 3D ułożenia molekuł LC domieszkowanych NPs w objętości komórki Rysunek 118 Charakterystyka widmowa w temperaturze 20 °C dla komórki LC z 0,3 wt.%. Au dla Rysunek 119 Charakterystyka widmowa w temperaturze 40°C dla komórki LC z 0,3 wt.%. Au dla Rysunek 120 Charakterystyka widmowa w zakresie temperaturze 20 - 50 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej z 0,3 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V......109 Rysunek 121 Charakterystyka widmowa w zakresie temperaturze 20 - 50°C dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,3 wt.%. Au dla napiecia 80 V i 180 V...... 109 Rysunek 122 Charakterystyka widmowa w zakresie temperaturze 20 - 50 °C dla komórki LC o orientacji twist z 0,3 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V. 110 Rysunek 123 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 – 40 °C dla komórki LC o orientacji prostopadłej z 0.3 wt.%. Au dla napiecia 80 V i 180 V z modulacja prostokatna 5 Hz...110

Rysunek 124 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 – 40 °C dla komórki LC o orientacji równoległej z 0,3 wt.%. Au dla napięcia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz.111

Rysunek 125 Charakterystyka widmowa w zakresie temperatur 20 – 40 °C dla komórki LC o orientacji twist z 0,3 wt.%. Au dla napiecia 80 V i 180 V z modulacją prostokątną 5 Hz. 111

Spis tabel

Tabela 1 Parametry zastosowanych alkanów [198, 204-206]	
Tabela 2 Zmiany temperaturowe dla czystych alkanów i alkanów z NPs podczas pro i chłodzenia na podstawie wyników pomiarów.	cesu grzania 77
Tabela 3 Właściwości wybranej mieszaniny LC 1550* [218]	82

Bibliografia

- [1] G. Morris, P. Saunders, "The Environment in Health Well-Being," *Oxford University Press: Oxford,* vol. 1, 2017.
- [2] H.-E. Joe, H. Yun, S.-H. Jo, M. B. G. Jun, B.-K. Min, "A review on Optical Fiber Sensors for Environmental Monitoring," *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol.*, vol. 5, str. 173-191, 2018.
- [3] A. Gaston, I. Lozano, F. Perez, F. Auza, J. Sevilla, "Evanescent wave optical-fiber sensing (temperature, relative humidity and pH sensors)," *IEEE Sens. J*, vol. 3, no. 6, str. 806-811, 2003.
- [4] L. Xu, J. C. Fanguy, K. Soni, S. Tao, "Optical fiber humidity sensor based on evanescent-wave scattering," *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 11, str. 1191-1193, 2004.
- [5] H. Helmers, P. Greco, R. Rustad, R. Kherrat, G. Bouvier, P. Benech, "Performance of a compact hybrid optical evanescent- wave sensor for chemical and biological applications," *Appl. Opt.*, vol. 35, no. 4, str. 676-680, 1996.
- K. Li, W. Zhou, S. Zeng, "Optical Micro/Nanofiber-Based Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors: Fiber Diameter Dependence," *Sensors*, vol. 18, no. 10, str. 3295, 2018.
- [7] P. Wang, L. Bo, Y. Semenova, G. Farrell, G. Brambilla, "Optical Microfibre Based Photonic Components and Their Applications in Label-Free Biosensing," *Biosensors*, vol. 5, str. 471-499, 2015.
- [8] S. Korposh, S. James, S. Lee, R. Tatam, "Tapered Optical Fiber Sensor: Current Trends and Future Perspectives," *Sensors,* vol. 19, no. 2294, str. 1- 39, 2019.
- [9] G. Rajan, "Optical Fiber Sensors: Advanced Techniques and Applications," w Optical Fiber Sensors: Advanced Techniques and Applications, Londyn, CRC Press, 2015, str. 413-425.
- [10] Y. Tian, W. Wang, N. Wu, X. Zou, X. Wang, "Tapered Optical Fiber Sensor for Label-Free Detection of Biomolecules," *Sensors*, vol. 11, str. 3780-3790, 2011.
- [11] S. Zhu, F. Pang, J. Wen, Z. Zhao, T. Wang, "Temperature sensor nased on a tapered optical fiber with ALD nanofilm," *Proc. of SPIE,* vol. 9634, str. 963474, 2005.
- [12] S. Zhu, F. Pang, S. Huang, F. Zou, Q. Guo, J. Wen, T. Wang, "High Sensitivity Refractometer Based on TiO2-Coated Adiabatic Tapered Optical Fiber via ALD Technology," *Sensors*, vol. 16, no. 8, str. 1-11, 2016.

- [13] J. Ascorbe, F. Arregui, J. Corres, I. Matias, "Optical Fiber Humidity Sensor Based on a Tapered optical fiber Asymmetrically coated with Indum Tin Oxide," *Proc. of IEEE Sensors*, str. 1-4, 2014.
- [14] J. Corres, J. Bravo, I. Matias, F. Arregui, "Nonadiabatic tapered single mode fiber coated with humidity sensitive nanofilms," *IEEE Photon. Techn. Lett.*, vol. 18, no. 8, str. 935-937, 2006.
- [15] L. Espada, M. Shadaram, J. Robillard, K. Pannell, "Ferrocenylenesilylene Polymers as Coatings for Tapered Optical Fiber Gas Sensors," *J. of Inorganic and Organomet. Polym.*, vol. 10, str. 169-176, 2000.
- [16] J. Corres, F. J. Arregui, I. Matias, "Sensitivity optimization of tapered optical fiber humidity sensors by means of tuning the thickness of nanostructured sensitive coatings," *Sensor. Actuat. B,* vol. 122, str. 442-449, 2007.
- [17] M. Shadaram, L. Espada, J. Martinez, F. Garcia, "Modeling and performance evaluation of ferrocene-based polymer clad tapered optical fiber gas sensors," *Opt. Eng.*, vol. 37, no. 4, str. 1124–1129, 1998.
- [18] C. Bariain, I. Matias, J. Arregui, M. Lopez-Amo, "Optical fiber humidity sensor based on a tapered optical fiber coated with agarose gel," *Sensor. Actuat. B*, vol. 69, str. 127-131, 2000.
- [19] A. Urrutia, K. Bojan, L. Marques, K. Mullaney, J. Goicoechea, S. James, M. Clark, R. Tatam, S. Korposh, "Novel Highly Sensitive Protein Highly Sensitive Sensors Based on Tapered Optical Fibers Modified with Au-Based Nanocoatings," *J. Sens.*, vol. 2016, str. 1-11, 2016.
- [20] L. Zhang, F. Gu, J. Lou, X. Yin, L. Tong, "Fast detection of humidity with a subwavelength-diameter fiber taper coated with gelatin film.," *Opt. Express,* vol. 16, no. 17, str. 13349-53, 2008.
- [21] K. Li, G. Liu, Y. Wu, P. Hao, P. Zhou, Z. Zhang, "Gold nanoparticle amplifield optical microfiber evanescent wave absorption biosensor for cancer biomarker detection in spectrum," *Talanta*, vol. 120, str. 419-424, 2014.
- [22] A. Shabaneh, S. Girei, P. Arasu, M. Mahdi, S. Rashid, S. Paiman, M. Yaacob, "Dynamic response of Taperede Optical Multimode Fiber Coated with Carbon Nanotubes for Ethanol Sensing Application," *Sensors,* vol. 15, no. 5, str. 10452-10464, 2015.
- [23] S. Wang, M. Feng, S. Wu, Q. Wang, L. Zhang, "Highly Sensitive Temperature Sensor Based on Gain Competition Mechanism Using Graphene Coated Microfiber," *IEEE Photon. J.*, vol. 10, no. 3, str. 6802008, 2018.

- [24] S. H. Girei, A. A. Shabaneh, H. Ngee-Lim, M. N. Hamidon, M. A. Mahdi, M. H. Yaacob, "Tapered optical fiber coated with graphene based nanomaterials for measurement of etanol concentrations in water," *Opt. Rev.*, vol. 22, str. 385-392, 2015.
- [25] J. Moś, K. Stasiewicz, L.R. Jaroszewicz, "Liquid crystal cell with a tapered optical fiber as an active element to optical applications," *Photonics Lett. Pol.*, vol. 11, no. 1, str. 13-15, 2019.
- [26] A. Leunga, P. Mohana Shankar, R. Mutharasana, "A review of fiber-optic biosensors," Sensor. Actuat. B,: Chem. vol. 125, no. 2, str. 688-703, 2007.
- [27] O. Katsunari, "Wave Theory of Optical Waveguides," w *Fundamentals of Optical Waveguides*, Londyn, Academic Press, 2006.
- [28] C. Ye, J. Koponen, V. Aallos, T. Kokki, "Mode coupling in large-diameter multi-mode silica optical fibers," *Proc. of SPIE*, vol. 8601, str. 86012B-1-7, 2013.
- [29] M. Milosevic, "Nature of the evanescent Wave," Appl. Spectr., vol. 67, no. 2, str. 126-131, 2013.
- [30] K. A. Stasiewicz i J. Musiał (Moś), "Threshold temperature optical fibre sensors," Opt. Fiber Techn., vol. 32, str. 111-118, 2016.
- [31] F. Fornel, "Total Internal Reflection," w *Evanescent Waves*, Berlin, Springer, 2000, str. 1-30.
- [32] M. Ahmad, L. L. Hench, "Effect of taper geometries and launch angle on evanescent wave penetration depth in optical fibers," *Biosens. and Bioelectron.*, vol. 20, str. 1312-1319, 2005.
- [33] M. Sumetsky, . L. Tong, "Subwavelenght and Nanometer Diameter Optical Fibers," Jointly published with Zhejiang University Press, 2010.
- [34] L. Tong, J. Lou,, E. Mazur, "Single-mode guiding properties of subwavelenghtdiameter silica and silicon wire waveguides," *Opt. Express*, vol. 12, no. 6, str. 1025-1035, 2004.
- [35] K. Stasiewicz, J. Moś, "Influence of a thin metal layer on a beam propagation in a biconical optical fibre taper," *Opto-Electron. Rev.*, vol. 24, no. 4, str. 196-208, 2016.
- [36] R. Garcia-Fernandez, W. Alt, F. Bruse, C. Dan, K. Karapetyan, O. Rehband, A. Stiebeiner, U. Wiedemann, D. Meschede, A. Rauschenbeutel, "Optical nanofibres and spectroscopy," *Appl. Phys. B*, vol. 105:3, no. 15, str. 4-14, 2011.

- [37] L. Zhang, Y. Tang, L. Tong, "Micro-/Nanofiber Optics: Merging Photonics and Material Science on Nanoscale for Advanced Sensing Technology," *iSciene*, vol. 23, no. 100810, str. 1-23, 2020.
- [38] L.Tong, J.Lou, E.Mazur, "Single-mode guiding properties of subwavelenghtdiameter silica and silicon wire waveguides," *Opt. Express vol. 12, no. 6,* str. 1025-1035, 2004.
- [39] G. Brambilla, F. Xu, P. Horak, Y. Jung, F. Koizumi, N. P. Sessions, E. Koukharenko, X. Feng, G. S. Murugan, J. S. Wilkinson, D. J. Richardson, "Optical fiber nanowires and microwires: fabrication and applications," *Advan. in Opti. and Photon.*, vol. 1, str. 107-161, 2009.
- [40] G. Brambilla, "Optical fibre nanowires and microwires: a review," *J. Opt.*, vol. 12, str. 1-10, 2010.
- [41] D. Marcuse, "Gaussian approximation of the fundamental modes of graded-index fibers," *J. Opt. Soc. Am. A,* vol. 68, no. 1, str. 103-109, 1978.
- [42] R. Hui, M. O'Sullivan, "Fiber Optic Measurement Techniques," w Optical Fiber Measurement, Academic Press, 2009, str. 365-479.
- [43] J.-F. Henninot, D. Louvergneaux, N. Tabiryan, M. Warenghem, "Controlled Leakage of a Tapered Optical Fiber with Liquid Crystal Cladding," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 282, str. 297-308, 1996.
- [44] W. Talataisong, G. Brambilla, R. Ismaeel, "A Review of Microfiber-Based Temperature Sensors," *Sensors*, vol. 18, no. 461, str. 1-26, 2018.
- [45] H. Kbashi, "Fabrication of Submicron-Diameter and Taper Fibers Using Chemical Etching," J. Mater. Sci. Technol., vol. 28, no. 4, str. 308–312, 2012.
- [46] Y. Zhang, A. Dhawan, T. Vo-dinh, "Design and Fabrication of Fiber Optic Nanopobrs for Optical Sensing," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 18, str. 1-6, 2011.
- [47] K. Stasiewicz, Z. Krajewski, L.R. Jaroszewicz, M. Kujawińska, R. Świłło, "Influence of tapering process on changes of optical fiber refractive index distribution a long a structure," *Opto-Electron. Rev.*, vol. 18, no. 1, str. 102-109, 2010.
- [48] X. Wu, L. Tong, "Optical microfibers and nanofibers," *Nanophotonic*, vol. 2, str. 407-428, 2013.
- [49] K. Mullane, R. Correia, S. Staine, S. James, R. Tatam, "Monitoring Techniques for the Manufacture of Tapered Optical Fibres," *Appl. Opt.*, vol. 54, no. 28, str. 8531-8536, 2015.

- P. Wang, M. Ding, L. Bo, C. Guan, Y. Semenova, Q. Wu, G. Farrell,
 G. Brambilla, "Fiber-tip high-temperature sensor based on multimode interference" *Opt. Lett.*, vol. 38, str. 4617–4620, 2013.
- [51] Z. Tian, S. S.-H. Yam, H.-P. Loock, "Refractive index sensor based on an abrut taper Michelson interferometer in single mode siber," *Opt. Lett.*, vol. 33, no. 10, str. 1105-1107, 2008.
- [52] L. Shi, X. Chen, H. Liu, Y. Chen, Z. Ye, W. Liao, Y. Xia, "Fabrication of submicrondiameter silica fibers using electric strip heater," *Opt. Express*, vol. 14, no. 12, str. 5055-60, 2006.
- [53] D. Lu, C. Belacel, S. Ducci, G. Leo, I. Favero, "Ultralow loss single-mode silica tapers manufactured by a microheater," *Appl. Opt.*, vol. 49, str. 2441–2445, 2010.
- [54] H. Yu, Q. Huang, J. Zhao, "Fabrication of an Optical Fiber Micro-Sphere with a Diameter of Several Tens of Micrometers," *Materials*, vol. 7, str. 4878-4895, 2014.
- [55] T. Birks, Y. Li, "The shape of fiber tapers," *J. of Light. Techn.*, vol. 10, no. 4, str. 432
 438, 1992.
- [56] H. Latifi, M. I. Zibaii, S. M. Hosseini, P. Jorge, "Nonadiabatic Tapered Optical Fiber for Biosensor Applications," *Photonic Sensors*, vol. 2, no. 4, str. 340-356, 2012.
- [57] C. Singh, Y. Shibata, M. Ogita, "A theoretical study of tapered, porous clad optical fibers for detection of gases," *Sens. Actuator B-Chem.*, vol. 92, no. 1-2, str. 44-48, 2003.
- [58] J. Love, W. Henry, W. Stewart, R. Black, S. Lacroix, F. Gonthier, "Tapered singlemode fibers and devices Part1: Adiabaticity criteria," *IEE Proceedings-J*, vol. 138, no. 5, str. 343-352, 1991.
- [59] Y. Jung, G. Brambilla, D. J. Richardson, "Broadband single-mode operation of standard optical fibers by using a su-wavelenght optical wire filter," *Opt. Express*, vol. 16, no. 19, str. 14661-14667, 2008.
- [60] K.-S. Lim, H. Ahmad, S. W. Harun, "Fabrication and Applications of Microfiber w Selected Topics on Optical Fiber Technology," str. 473-508, 2012.
- [61] S. Lacroix, F. Gonthier, J. Bures, "All-fiber wavelenght filter from successive biconical tapers," Opt. Lett., vol. 11, no. 10, str. 671-673, 1986.
- [62] H. MacKenzie, F. Payne, "Evanescent field amplification in a tapered single-mode optical fiber," *Eletron. Lett.*, vol. 26, no. 2, str. 130-132, 1990.
- [63] B. Kawasaki, K. Hill, "Low-loss access coupler for multimode fiber distribution networks," *Appl. Opt.*, vol. 16, no. 7, str. 1794-1795, 1977.

- [64] B. Kawasaki, K. Hill, R. Lamont, "Biconical- taper single-mode fiber coupler," Opt. Lett., vol. 6, no. 7, str. 327-328, 1981.
- [65] L.R. Jaroszewicz, A. Kieżun, N. Pałka, "Polaryzator światłowodowy wytwarzany na bazie włókien krajowych," Światłowody i ich zastosowania, IZT Instytut Zastosowań Techniki, str. 72-78, 1999.
- [66] T. Birks, W. Wadsworth, "Supercontinuum generation in tapered fibers," Opt. Lett., vol. 25, no. 19, str. 1415-1417, 2000.
- [67] V. Grubsky, A. Savchenko, "Glass micro-fibers for efficient bthird harmonic generation," Opt. Express, vol. 13, no. 18, str. 6798-6805, 2005.
- [68] Z. Hale, F. Payne, "Demonstration of an optimised evanescent field optical fiber sensor," *Anal. Chem. Acta*, vol. 293, no. 1, str. 49-54, 1994.
- [69] L. Bobb, P. Shankar, H. Krumboltz, "Bending effects in biconically tapered singlemode fibers," J. Light. Technol., vol. 8, no. 7, str. 10-84-1090, 1990.
- [70] P. Moar, S. Huntington, J. Katsifolis, L. Cahill, A. Roberts, K. Nugent, "Fabrication, modeling and direct evanescent field measurement of tapered optical fiber sensors," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 7, str. 3395-3398, 1999.
- [71] J. Burnes, R. Gosh, "Power density of the evanescent field in the vicinity of a tapered fiber," *J. Opt. Soc. AM. A,* vol. 16, no. 8, str. 1992-1996, 1999.
- [72] L. Tong, R. Gattass, J. Ashcom, S. He, J. Lou, M. Shen, I. Maxvell, E. Mazur, "Subwavelenght-diameters silica wires for low-loss optical wave guiding," *Nature*, vol. 426, no. 6968, str. 816-819, 2003.
- [73] V. Balykin, K. Hakuta, F. Le Kien, J. Liang, M. Morinaga, "Atom trapping and guiding with a subwavelenght-diameter optical fiber," *Phys. Rev. A*, vol. 70, no. 1, str. 011401, 2004.
- [74] A. Armani, R. Kulkarni, S. Fraser, R. Flagan, K. Vahala, "Label-free single molecule detection with optical microcavities," *Science*, vol. 317, no. 5839, str. 783-787, 2007.
- [75] L. Zhang, J. Lou, L. Tong, "Micro/Nanofiber Optical Sensors," *Photonics Sensor*, vol. 1, no. 1, str. 31-42, 2011.
- [76] B. Gupta, R. Verma, "Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic Sensors: Principle, Probe Designs, and Some Applications," *J. of Sensors*, vol. 2009, str. 1-12, 2009.
- [77] A. Socorro, I. Del Villar, J. Corres, J. Arregui, I. Matias, "Spectral width reduction in lossy mode resonance-based sensors by means of tapered optical fibre structures.," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 200, str. 53–60, 2014.

- [78] P. Wang , H. Zhao, X. Wang, G. Brambilla, "A Review of Multimode Interference in Tapered Optical Fibers and Related Applications," *Sensors*, vol. 18, no. 858, str. 1-29, 2018.
- [79] G. Vishnoi, T. Goel, P. K. C. Pillai, "Spectrophotometric studies of chemical species using tapered core multimode optical fiber," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 45, no. 1, str. 43-48, 1997.
- [80] F. Baldini, L. Ciaccheri, A. Falai, "Thymol blue immobilized on tapered fibres as an optical transducer for pH sensing," *Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors*, vol. 3540, str. 28-33,, 1999.
- [81] P. Wiejata, P. Shankar, R. Mutharasan, "Fluorescent sensing using biconical tapers," Sens. Actuators B Chem., vol. 96, no. 1-2, str. 315-320, 2003.
- [82] P. Wang, M. Ding, L. Bo, C. Guan, Y. Semenova, Q. Wu, G. Farrell, G. Brambilla, "Fiber-tip high-temperature sensor based on multimode interference," *Opt. Lett.*, vol. 28, no. 22, str. 4617-4620, 2013.
- [83] T. Vo-Dinh, P. Kasili, "Fiber-optic nanosensors for single-cell monitoring," Anal. Bioanal. Chem., vol. 382, str. 918-925, 2005.
- [84] I. Koronczi, J. Reichert, G. Heinzmann, H. J. Ache, "Development of a submicron optochemical potassium sensor with enhanced stability due to internal reference," *Sens. Actuators B Chem.* vol. 51, no. 1-3, str. 188-195, 1998.
- [85] K. Waich, T. Mayr, I. Klimant, "Microsensors for detection of ammonia at ppbconcentration levels," *Meas. Scie. Techn.*, vol. 18, no. 10, str. 3195-3201, 2007.
- [86] R. Correia, S. James, S. Lee, S. Morgan, S. Korposh, "Biomedical application of optical fibre sensors.," J. Opt, vol. 20, str. 073003, 2018.
- [87] T. Erdogan, "Cladding-mode resonances in short- and long-period fiber grating filters," JOSA, str. 2113, 2007.
- [88] S. Vohra, "Fiber Bragg grating sensor system for civil structure monitoring: Applications and field tests," *Proc. of SPIE*, vol. 3746, str. 107, 1999.
- [89] R. Schroeder, "High pressure and temperature sensing for the oil industry using fiber Bragg gratings written onto side hole single mode fiber," *Proc. of SPIE*, vol. 3746, str. 109, 1999.
- [90] Y. Zhang, B. Lin, S. Tjin, H. Zhang, G. Wang, P. Shum, X. Zhang, "Refractive index sensing based on higher - order mode reflection of a microfiber Bragg grating," *Opt. Express*, vol. 18, no. 25, str. 26345-26350, 2010.

- [91] Y. Liu, C. Meng, A. Zhang, Y. Xiao, H. Yu, L. Tong, "Compact microfiber Bragg gratings with hight- index contrast," *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 16, str. 3115-3117, 2011.
- [92] Y. Ran, Y.-N. Tan, L.-P. Sun, S. Gao, J. Li, L. Jin, B.-O. Guan, "193 nm excimer laser inscribed Bragg gratings in microfibers for reflactive index sensing," *Opt. Express*, vol. 19, no. 19, str. 18577-18583, 2011.
- [93] L. Liao, K. Yang, J. Wang, Z. Bai, Z. Gan, Y. Wang, "Helical microfiber Bragg grating printed by femtosecond laser for refrective index sensing," *IEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 31, str. 971-974, 2019.
- [94] J. Kou, S. Qiu, F. Xu, y. Lu, "Demonstration of a compact temperature senmsor based on first order Bragg grating in a tapered fiber probe," *Opt. Express,* vol. 19, no. 19, str. 18452-18457, 2011.
- [95] T. Wieduwilt, S. Bruckner, H. Bartelt, "Hight force measurement sensitivity with fiber Bragg gratings fabricated in uniform waist fiber tapers," *Meas. Sci Technol.*, vol. 22, no. 7, str. 075201, 2011.
- [96] O. Frazao, S. Silva, A. Guerreiro, J. Santos, L. Ferreira, F. Araujo, "Strain sensitivity control of fiber Bragg grating structures with fused tapers," *Astr. Opt.,* vol. 46, no. 36, str. 410-413, 2007.
- [97] K. Ni, C. Chan, X. Dong, L. Li, "Temperature independent accelerometer using a fiber Bragg grating incorporating a biconical taper," *Opt. Fiber Technol.*, vol. 19, no. 5, str. 410-413, 2013.
- [98] T. Wieduwilt, S. Brückner, H. Bartelt, "High force measurement sensitivity with fiber Bragg gratings fabricated in uniform-waist fiber tapers," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 22, str. 075201, 2011.
- [99] D. Grobnic, S. Mihailov, H. Ding, C. Smelser, "Bragg grating evanescent field sensor made in biconical tapered fiber with femtosecond IR radiation," *IEEE Photon. Techn. Lett.*, vol. 18, no. 1, str. 160 - 162, 2006.
- [100] P. Fan, L. Sun, Z. Yu, J. Li, C. Wu, B. Guan, "Higher-order diffraction of long period gratings realized by arc discharge method," *Opt. Express,* vol. 24, str. 25380-25388, 2016.
- [101] H. Xuan, W. Jin, M. Zhang, "CO2 laser induced long period gratings in optical microfibers," Opt. Express, vol. 17, no. 24, str. 21882-21890, 2009.
- [102] B. Li, J. Chen, F. Xu, Y. Lu, "Periodic micro-structures in optical microfibers ancluded by Plateau-Rayleigh instability and its applications," *Opt. Express*, vol. 25, str. 4326-4334, 2017.

- [103] T. Allsop, F. Floreani, K. Jedrzejewski, R. Rome, P. Marques, D. Webb, I. Bennion, "Tapered fiber LPG device as a sensing element for refractive index," *Proc. of SPIE*, vol. 5855, str. 443, 2005.
- [104] T. Allsop, F. Floreani, K. Jedrzejewski, P. Marques, R. Romero, D. Webb, I. Bennion, "Spectral characteristics of tapered LPG device as a sensing element for refractive index and temperature," *J. of Light. Technol.*, vol. 24, str. 870–878, 2005.
- [105] J.-F. Ding, A. Zhang, L.-Y. Shao, J.-H. Yan, S. He, "Fiber-taper seeded long-period grating pair as a highly sensitive refractive-index sensor," *IEEE Photon. Techn. Lett.*, vol. 17, no. 6, str. 1247 - 1249, 2005.
- [106] L.-Y. Shao, A. Zhang, W. Liu, H.-Y. Fu, S. He, "Optical Refractive-Index Sensor Based on Dual Fiber-Bragg Gratings Interposed with a Multimode-Fiber Taper.," *IEEE Photonics Technol. Lett*, vol. 19, no. 1, str. 30 - 32, 2007.
- [107] R. Wonko, J. Moś, K. Stasiewicz, L.R. Jaroszewicz, "Improved vibration sensor based on a biconical tapered single mode fiber, using an in-fiber Mach-Zehnder interferometer," *Proc. of SPIE*, vol. 10231, str. 1023123-1-6, 2017.
- [108] J. Lou, L. Tong, Z. Ye, "Modeling of silica nanowire for optical sensing," Opt. Express, vol. 13, str. 2135-2140, 2005.
- [109] J. Wo, G. Wang, Y. Cui, Q. Sun, R. Liang, P. Shun, D. Liu, "Reflactive index sensor using microfiber based Mach Zendher interferometer," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 1, str. 67-69, 2012.
- [110] Y. Li , L. Chen , E. Harris, X. Bao, "Double-Pass In-Line Fiber Taper Mach–Zehnder Interferometer Sensor," *IEEE Photon. Techn. Lett.*, vol. 22, no. 23, str. 1750-1752, 2010.
- [111] I. White, X. Fan, "On the performance quantification of resonant refractive index sensors," *Opt. Express,* vol. 16, no. 2, str. 1020-1028, 2008.
- [112] K. Ni , C. Chiu, X. Dong, C. Poh, T. Li, "Temperature-independent refractometer based on a tapered photonic crystal fiber interferometer," *Opti. Commun.*, vol. 291, str. 238-241, 2013.
- [113] M. Sumetsky, Y. Dulashko, M. Fishteyn, "Demonstration of a Multi-Turn Microfiber Coil Resonator," w Optical Fiber Communication Conference and Exposition and The National Fiber Optic Engineers Conference, USA, 2007.
- [114] C. Caspar, E.-J. Bachus, "Fiber-optic micro-ring resonator with 2 diameter," *Electron. Lett.,* vol. 25, no. 22, str. 1506-1508, 1989.

- [115] M. Sumesky, Y. Dulashko, J. Fini, D. DiGiovanni, "The microfiber loop resonator: theory, experiment and application," *J. Light. Technol.,* vol. 24, str. 242-250, 2006.
- [116] L. Shi, Y. Xu, W. Tan, X. Chen, "Simulation of optical fiber loop resonator for ambient refractive index sensing," *Sensors*, vol. 7, no. 5, str 689–696, 2007.
- [117] X. Guo, L. Tong, "Supported microfiber loop for optical snesing," *Opt. Express,* vol. 16, no. 19, str. 14429-14434, 2008.
- [118] F. Xu, V. Pruneri, V. Finazzi, G. Brambilla, "Hight sensitivity refractometric sensor nased on embedded optical microfiber loop resonator," *Lasers and Electro-Optics*, str. 1-2, 2008.
- [119] Y. Wu, Y. Rao, Y. Chen, Y. Gong, "Miniature fiber-optic temperature sensors based on silica/polymer microfiber knot resonators," *Opt. Express*, vol. 17, no. 20, str. 18142-18147, 2009.
- [120] Y. Wu, T. Zhang, Y. Rao, Y. Gong, "Mminiature interferometric humidity sensors based on silica/polymer microfiber knot resonators," Sens. Actuators B. Chem., vol. 155, no. 1, str. 258-263, 2011.
- [121] X. Li, H. Ding, "All-fiber magnetic field sensor based on microfiber knot resonator and magnetic filuid," *Opt. Lett.,* vol. 37, no. 24, str. 5187-5189, 2012.
- [122] A. Sulaiman, M. Muhannad, S. Harun, H. Arof, H. Ahmad, "Demonstration of acoustic vibration sensor based on microfiber knot resonator," *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 55, no. 5, str. 1138-1141, 2013.
- [123] W. Li, H. Ding, "A stable evanescent field based microfiber knot resonator refrective index sensor," *IEEE Photonic Technol. Lett.*, vol. 26, no. 16, str. 1625-16.28, 2014.
- [124] M. Sumetsky, "Uniform coil optical resonator and waveguide" transmission spectrum eigenmodes and dispersion relation," *Opt. Express*, vol. 13, no. 11, str. 4331-4340, 2005.
- [125] F. Xu, G. Brambilla, J. Feng, Y. Lu, "Mathematical model for manufacturing microfiber coil resonator," Opt. Eng, vol. 49, no. 4, str. 044001-04001-4, 2010.
- [126] Y. Jung, G. Senthil Murugan, G. Brambilla, D. Richardson, "Embedded optical microfiber coil resonator with enhanced high-Q," *IEEE Photon. Technol. Lett*, vol. 22, no. 22, str. 1638-1640, 2010.
- [127] R. Ismaeel, T. Lee, F. Al-Sabb, Y. Jung, G. Brambilla, "A self coupling multi port microcoil resonator," Opt. Express, vol. 20, no. 8, str. 8568-8574, 2012.
- [128] F. de Fornel, C. Ragdale, R. Mears, "Analysis of single mode fused tapered fiber couplers," *Micro. Opt. Antennas IEE Proc H*, vol. 131, no. 4, str. 221-227, 1984.

- [129] G. Lamont, D. Johnson, K. Hill, "Power transfer in fused biconical tapered single mode fiber couplers: dependence on external refractive index," *Appl. Opt.*, vol. 24, no. 3, str. 327-332, 1985.
- [130] H. Tazawa, T. Kanie, M. Katayma, "Fiber optic coupler based refrective index sensor and its appliction to biosensing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 11, str. 113901, 2007.
- [131] Y. Jung, G. Brambilla, D. Richardson, "Optical microfiber coupler for broad band single-mode operation," *Opt. Express,* vol. 17, no. 7, str. 5273-5278, 2009.
- [132] M. Ding, P. Wang, G. Brambilla, "A microfiber coupler tip thermometer," *Opt. Express,* vol. 20, no. 5, str. 5402-5408, 2012.
- [133] Y. Chen, S. Yan, X. Zheng, F. Xu, Y. Lu, "Aminiature reflective micro-force sensor based on a microfiber coupler," *Opt. Express*, vol. 22, no. 3, str. 24443-2450, 2014.
- [134] C. Liao, D. Wang, X. He, M. Yang, "Twisted optical microfibers for refractive index sensing," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 23, no. 13, str. 848-850, 2011.
- [135] F. Wei , A. Mallik, D. Liu, Q. Wu, G.-D. Peng, G. Farrell, Y. Semenova, "Magnetic field sensor based on a combination of a microfiber coupler covered with magnetic fluid and a Sagnac loop," *Scientific Reports,* vol. 7, no. 4725, str. 1-9, 2017.
- [136] S. Pu, L. Luo, J. Tang, L. Mao, X. Zeng, "Ultrasensitive refractive-index sensors based on a tapered fiber coupler with Sagnac loop.," *IEEE Photon. Lett.*, vol. 28, str. 1073-1076, 2016.
- [137] H. Lima, P. Antunes, J. Pinto, R. Nogueira, "Simultaneous Measurement of Strain and Temperature with Single Fiber Bragg Gratings Written in a Tapered Optical Fiber," *IEEE Sens. J.*, vol. 10, str. 269-273, 2010.
- [138] L. Tong, "Micro/Nanofibre Optical Sensors: Challenges and Prospects," Sensors, vol. 18, no. 3, str. 903, 2018.
- [139] C. Elosua, F. Arregui, I. Del Villar, C. Ruiz-Zamarreño, J. Corres, C. Bariain, J. Goicoechea, M. Hernaez, P. Rivero, A. Socorro, A. Urrutia, P. Sanchez, P. Zubiate, D. Lopez-Torres, N. De Acha, J. Ascorbe, A. Ozcariz, I. Matias, "Micro and Nanostructured Materials for the Development of Optical Fibre Sensors," *Sensors*, vol. 17, no. 2312, str. 1-38, 2017.
- [140] H. Latifi , M. Zibaii, S. Hoseini, P. Jorge, "Nonadiabatic Tapered Optical Fiber for Biosensor Applications," *Photonic Sensors*, vol. 2, no. 4, p. 340–356, 2012.
- [141] R. Jarzębińska, C. S. Cheunga, S. W. Jamesa, G. J. Ashwellb, R. P. Tatama, "Response of the transmission spectrum of tapered optical fibres to the eposition of a nanostructured coating," *Proc. of SPIE, vol. 7004, str. 70045L,* 2008.

- [142] M. Ahmad, L. Hench, "Effect of taper geometries and launch angle on evenecsent wave penetration depth in optical fibers," *Biosensors and Bioelectronics vol. 20, no. 7,* str. 1312–1319, 2005.
- [143] P. Pilla, V. Malachovska, A. Borriello, A. Buosciolo, M. Giordano, L. Ambrosio,
 A. Cutolo, A. Cusano, "Transitions mode long period grating biosensor with funcional multilayer coatings," *Opt. Express,* vol. 19, str. 512-526, 2011.
- [144] P. Zubiate, C. Zammareno, I. Del Villar, I. Matias, F. Arregui, "Hight sensitive refractometers based on lossy mode resonance supported by ITO coated D-shape optical fibers," *Opt. Express,* vol. 23, str. 8045-8050, 2015.
- [145] M. Śmietana, M. Mysliwiec, P. Mikulic, B. Witkowski, W. Bock, "Capability for fine tuning of the refractive index sensing properties of long period gratings by atomic layer deposited Al2O3 overlaps," *Sensors*, vol. 13, str. 16372-16383, 2013.
- [146] S. Ju, S. Jeong, Y. Kim, P. Jeon, M. Park, H. Jeong, S. Boo, J.-H. Jang, W.-T. Han, "Experimental demonstration of surface plasmon resonance enhancement of the tapered optical fiber coated with Au/Ti thin film," *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 383, str. 146-152, 2014.
- [147] E. Klantsataya, P. Jia, H. Ebendorff-Heidepriem, T. Monro, A. François, "Plasmonic Fiber Optic Refractometric Sensors: From Conventional Architectures to Recent Design Trends," Sensors, vol. 17, no. 1, str. 1-23, 2017.
- [148] H. Moayyed, I. Teixeira Leite, L. Coelho, J. Santos, D. Viegas, "Analysis of Phase Interrogated SPR Fiber Optic Sensors with Biometallic Layers," *IEEE Sens. J.*, vol. 14, no. 10, str. 3662 - 3668, 2014.
- [149] S. Silva, L. Coelho, O. Frazão, J. Santos, F. Malcata, "A Review of Palladium-Based Fiber-Optic Sensors," *IEEE Sens. J. vol. 12, no. 1,* vol. 12, no. Nr. 1, str. 93-102, 2012.
- [150] H.-Y. Lin, C.-H. Huang, G.-L. Cheng, H.-C. Chui, "Tapered optical fiber sensor based on localized surface plasmon resonance," *Opt. Express*, vol. 20, no. 19, str. 21693-21701, 2012.
- [151] D. Monzon-Hernandez, D. Luna-Moreno, D. Escobar, J. Villatoro, "Optical microfibers decorated with PdAu nanoparticles for fast hydrogen sensing," Sens. Actuators B Chem., vol. 151, str. 219–222, 2010.
- [152] S. Zhu, F. Pang, S. Huang, F. Zou, Y. Dong, T. Wang, "Hight Sensitivity refractive index sensor based on adiabatic tapered optical fiber deposited with nanofilm by ALD," Opt. Express, vol. 23, no. 11, str. 13880-8, 2015.

- [153] P. Zubiate, C. Zamarreño, I. Del Villar, I. Matías, F. Arregui, "High sensitive refractometers based on lossy mode resonances (LMRs) supported by ITO coated D-shaped optical fibers," *Opt. Express*, vol. 23, str. 8045–8050, 2015.
- [154] N. Akmar, M. Yahyaa, M. Rash, Y. Hamidc, S. Ibrahim, B. Ongc, N. Rahmanb, A. Md Zainf, M. Mahdia, M. Yaacob, "H₂ sensor based on tapered optical fiber coated with MnO₂ nanostructure," *Sensor. Actuat. B-Chem.* vol. 246, str. 421–427, 2017.
- [155] A. Socorro, I. Del Villar, J. Corres, I. Matias, F. Arregui, "Lossy mode resonance dependence on the geometry of a taperedmonomode optical fiber," *Sens. Actuator A Phys.,* vol. 180, str. 25-31, 2012.
- [156] D. Tiwari, K. Mullaney, S. Korposh, S. James, "Ammonia sensing using lossy mode resonance in a tapered optical fiber coated wth porphyrin-incorporated titanium dioxide," *Proc. of SPIE*, vol. 9916, str. 99161H-1-4, 2016.
- [157] R. Jarzębińska, S. Korposh, S. James, W. Batty, R. Tatam, S.-W. Lee, "Optical Gas Sensor Fabrication Based on Porphyrin-Anchored Electrostatic Self-Assembly onto Tapered Optical Fibers," *Anal. Lett.*, vol. 45, no. 10, str. 1297-1309, 2012.
- [158] D. Tiwari , K. Mullaney , S. Korposh, S. James, S. Lee, "Ammonia sensing using lossy mode resonances in a tapered optical fibre coated with porphyrin-incorporated titanium dioxide," *Proc. of SPIE*, vol. 9916, str. 99161H, 2016.
- [159] R. Jarzebinska, C. Cheung, S. James, R. Tatam, "Response of the transmission spectrum of tapered optical fibers to deposition of nanostructured coating," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 20, str. 034001, 2009.
- [160] D. Herrera, N. Navarrete, O. Esteban, A. Gonzalez-Cano, "A fiber-optic temperature sensor based on termochromic material on a adiabatic taper," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 15, str. 353, 2004.
- [161] I. Jakubowska, P. Marć, S. Popiel, M. Chruściel, K. Stasiewicz, L.R. Jaroszewicz, "Photopolymer coating of tapered optical fiber for chemical sensors," *Proc. of SPIE,* vol. 11199, str. 1119910, 2019.
- [162] T. Li, X. Dong, C. Chan, C. Zhao, P. Zu, "Humidity Sensor Based on a Multimode Fiber Taper Coated with Polyvinyl Alcohol Interacting with a Fiber Bragg Gratings," *IEEE Sens. J.*, vol. 12, str. 2205-2208, 2012.
- [163] X. Dai, H. Ding, C. Blanchetiere, S. Mihailov, "Chemical and Pressure Sensors Using Tapered Optical Fiber with Polymer Layer," *Proc. of SPIE*, vol. 8412G, str. 8412, 2012.

- [164] L. Chen, C. Chan, K. Ni, P. Hu, T. Li, W. Wong, K. Leong, "Label-free fiber-optic interferometric immunosensors based on waist-enlarged fusion taper.," Sens. Actuators B Chem., vol. 178, str. 176–184, 2013.
- [165] M. Yasin, N. Irawati, M. Isa, S. Harun, F. Ahmad, "Graphene coated silica microfiber for highly sensitive magnesium sensor," *Sens. Actuator A. Phys.*, vol. 273, str. 67-71, 2018.
- [166] X. Sun, Q. Sun, W. Jia, Z. Xu, J. Wo, D. Li, L. Zhang, "Graphene coated microfiber for temperature sensor," *Proc. Fiber Based Technol. Appl. Opt. Soc.*, vol. FF4B.3, 2014.
- [167] Q. Sun, X. Sun, W. Jia, Z. Xu, H. Luo, D. Li, L. Zhang, "Graphene-Assisted Microfiber for Optical-Power-Based Temperature Sensor," *IEEE Photon. Techn. Lett.*, vol. 28, no. 4, str. 383-386, 2016.
- [168] B. Yao, Y. Wu, A. Zhang, Y. Rao, Z. Wang, Y. Cheng, Y. Gong, W. Zhang, K. Chiang, "Graphene enhanced evanescent field in microfiber multimode interferometer for highly sensitive gas sensing," *Opt. Express*, vol. 22, no. 23, str. 28154-28162, 2014.
- [169] B. C. Yao, Y. Wu, A. Q. Zhang, F. Wang, Y. Rao, M. Sumesky, "Graphene Bragg gratings on microfiber," Opt. Express, vol. 22, no. 20, str. 23829-23835, 2014.
- [170] S. Ertman, K. Rutkowska, T. Woliński, "Recent progress in liquid-crystal optical fibers and their applications in photonics," *J.of Light. Techn.*, vol. 37, no. 11, str. 2516-2526, 2019.
- [171] F. Du, Y. Lu, S. Wu, "Electrically tunable liquid-.crystal photonic crystal fiber," Appl. Phys. Lett, vol. 85, str. 2181-2183, 2004.
- [172] D. Budaszewski, M. Chychłowski, A. Budaszewska, B. Bartosewicz, B. Jankiewicz, T. Woliński, "Enhanced efficiency of electric field tunability in photonic liquid crystal fibers doped with gold nanoparticles," *Opt. Express,* vol. 27, no. 10, str. 14260-14269, 2018.
- [173] A. Siarkowska, M. Chychłowski, D. Budaszewski, B. Jankiewicz, B. Bartosewicz, T. Woliński, "Thermo and electro- optical properties of photonics liquid crystals fibers doped with gold nanoparticles," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 1, str. 2790-2801, 2017.
- [174] D. Budaszewski, A. Siarkowska, M. Chychlowski, B. Jankiewicz, B. Bartosewicz, R. Dąbrowski, T. Woliński, "Nanoparticles-enhanced photonic liquid crystal fibers," *J. of Mol. Liq.*, vol. 267, str. 271-278, 2018.

- [175] E. Goldburt, P. 5. J. Russell, "Nonlinear single-mode fiber coupler using liquid crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 4, str. 338-340, 1984.
- [176] T.-J. Chen, S.-H. Chen, "Propagation of Lower-Order Modes in a Radially Anisotropic Cylindrical Waveguide with Liquid Crystal Cladding," *J. of Light. Techn.*, vol. 13, no. 8, str. 1698-1705, 1995.
- [177] P. Choudhury, W. Soon, "On the tapered optical fibers with radially anisotropic liquid crystal clad," *Prog. in Electrom. Res.,* vol. 115, str. 461-475, 2011.
- [178] L. R. Jaroszrewicz, S. Kłosowicz, K. Czupryński, A. Kieżun, E. Nowinowski-Kruszelnicki, T. Niedziela, "Tunable Liquid Crystal Fiber Optic Polarizer and Relateg Elements," *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, vol. 368, str. 17-24, 2001.
- [179] C. Veilleux, R. Black, J. Lapierre, "Nematic liquid crystal clad tapered optical fiber with temperature sensing properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 11, str. 6648-6653, 1990.
- [180] A. Badru, Optical Fibre Evanescent Field Techniques for Gas Detection, The University of Heriot-Watt and St Andrews University, 2008..
- [181] C. Veilleux, J. Lapierre, J. Bures, "Liquid crystal clad tapered fibers," *Opt. Lett.*, vol. 11, no. 11, str. 733-735, 1986.
- [182] O. Stamatoiu, J. Mirzaei, X. Feng, T. Hegmann, "Nanoparticles in Liquid Crystals and Liquid Crystalline Nanoparticles," in *Topics in Current Chemistry in Liquid Crystal (318)*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2012, str. 331–394.
- [183] M. Urbanski, J. Lagerwall, "Nanoparticles dispersed in liquid crystals: impact on conductivity, low-frequency relaxation and electro-optical performance," *J. Mat. Chem. C,* vol. 16, no. 4, str. 3485-3491, 2016.
- [184] S. Orlandi, E. Benini, I. Miglioli, D. Evans, V. Reshetnyak, C. Zannoni, "Doping liquid crystals with nanoparticles. A computer simulation of the effects of nanoparticle shape," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 4, str. 2428-2441, 20167.
- [185] S. S. Ahmed, R. K. Ibrahim, K. Al-Naimee, A. N. Naje, O. A. Ibrahim, K. A. Majeed, "Enhance the performance of liquid crystal as an optical switch by doping CdS quantum dots," *J. Phys.: Conf. Ser. vol. 1003, str. 012093,* 2018.
- [186] L. Marino, K. H. Krishna, S. Marino, P. F. Marina, D. Wang, R. Dąbrowski, N. Scaramuzza, "Comparisons on Dofferent Liquid Crystals Doped with Various Size Gold Nanoparticles for Nanovolatile Memory Effects," *Nanoscience* & *Technology*, vol. 4, no. 1, str. 1-10, 2017.

- [187] P. Tripathi, A. Misra, S. Manohar, S. Gupta, R. Manohar, "Improved dielectric and electro-optical parameters of ZnO nano-particle (8% Cu2+) doped nematic liquid crystal," *J. of Mol. Struc.*, vol. 1035, str. 371–377, 2013.
- [188] B. Kinkeada, T. Hegmann, "Effects of size capping agent and concentration of CdSe and CdTe quantum dots doped into a nematic liquid crystal on the optical and electro-optic properties of the final colloidal liquid crystal mixture," *J. Mater. Chem.,* vol. 3, no. 20, str. 448-458, 2010.
- [189] M. Munna, F. Anwar, R. Cout, "Nematic Liquid Crystal Composite Materials for DC and RF Switching," *Technologies*, vol. 7, no. 32, str. 1-28, 2019.
- [190] N. Nishida, Y. Shiraishi, S. Kobayashi, N. Toshima, "Fabrication of Liquid Crystal Sol Containing Capped Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles and Their Electro-Optic Properties," J. Phys. Chem., vol. 112, no. 51, str. 20284-20290, 2008.
- [191] D. Voloschenko, O. Pishnyak, S. Shiyanovskii, O. Lavrentovich, "Effect of director distortions on morphologies of phase separation in liquid crystals," *Physical Rev. E,* vol. 65, str. 060701-1-4, 2002.
- [192] J. Siemieniec, P. Kruk, "Synteza nanoczastek srebra oraz żłota metodami zielonej chemii," *Chemik*, vol. 10, no. 67, str. 842-844, 2013.
- [193] S. Perala, S. Kumar, "On the mechanism of metal nanoparticle synthesis in the Brust-Schiffrin method," *Langmuri*, vol. 29, no. 31, str. 9863-9873, 2013.
- [194] C.-J. Hsu, L.-J. Lin, C.-Y. Huang, "Electro-optical effect of gold nanoparticle dispersed in nematic liquid crystals," *Crystals*, vol. 7, no. 287, str. 1-10, 2017.
- [195] G. Cook, V. Y. Reshetnyak, R. F. Ziolo, S. Basun, P. Banerjee, D. Evans, "Asymmetric Freedericksz transitions from symmetric liquid crystal cells doped with harvested ferroelectric nanoparticles," *Opt. Express*, vol. 18, no. 16, 2010.
- [196] N. Podoliak, O. Buchnev, M. Herrington, E. Mavrona, M. Kaczmarek, A. Kanaras, E. Stratakis, J.-F. Blach, J.-F. Henn, M. Warenghem, "Elastic constants, viscosity and response time innematic liquid crystals doped with ferroelectricnanoparticles," *RSC Advances,* vol. 4, str. 46068–4607, 2014.
- [197] L. Lopatina, J. Selinger, "Theory of Ferroelectric Nanoparticles in Nematoc Liquid Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 197802, str. 197802-1-4, 2009.
- [198] M. Stegmaier, C. Rió, H. Bhaska, "Thermo-optical Effect in Phase-Change Nanophotonics," ACS Photonics, vol. 3, str. 828-835, 2016.
- [199] A. Vakhshouri, "Paraffin as Phase Change Material," in *Paraffin an Overview*, IntechOpen, 2019, str. 1-22.

- [200] B. He, V. Martin, F. Setterwall, "Phase transitions temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials," *Energy*, vol. 29, str. 1785-1804, 2004.
- [201] A. Said, A. Salah, G. A. Fattah, "Enhanced Thermo-Optical Switching of Paraffin-Wax Composite Spots under Laser Heating," *Materials*, vol. 10, no. 5, str. 1-19, 2017.
- [202] M. Zaidan, M. H. Alhamdo, "Improvement in Heat Transfer Inside a phase change Energy System," International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering, vol. 18, no. 5, str. 33-46, 2018.
- [203] A. Melcer, E. Klugmann-Radziemska, W. Lewandowski, "Materiały zmiennofazowe. Właściwości, klasyfikacja, zalety i wady.," *Przemysł chemiczny*, vol. 91, no. 7, str. 1000-1011, 2012.
- [204] M. Freund, R. Csikds, S. Keszthelyi, G. Mozes, "Optical properties," w Paraffin products Properties, technologies, applications, New York, Elservier, 1982, str. 102-107.
- [205] "n-Heksadekan https://www.fishersci.co.uk/shop/products/n-hexadecane-99-alfaaesar-2/11434093," 06.06.2020. [Online].
- [206] "n-Heptadecane, 99.5% https://www.fishersci.com/shop/products/n-heptadecane-99-5-3/AA4451403," 06.06.2020. [Online].
- [207] "https://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx," 12.05.2020. [Online].
- [208] I. Jakubowska, J. Korec, J. Moś, K. Stasiewicz, K. Matras-Postołek, L.R. Jaroszewicz, "Optical fiber taper sensor with a nanoparticles' mixture cladding," *Proc. of SPIE*, vol. 11045, str. 110450F-1-7, 2019.
- [209] K. Matras, M. Bredol, O. Sakhnov, J. Stumpe, D. Bogdal, A. Szatkowski;, "Composites from luminescent nanosized ZnS, optical polymer," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 485, str. 776-779, 2008.
- [210] Muslimin, E. Sesa, S. Sahala, A. Kade, Badaruddin, "Optimization of Optical Properties of ZnS:Mn Thin Films Deposited by Co-evaporation Electron Beam," *Asian Journal of Scientific Research*, vol. 12, no. 1, str. 60-64, 2019.
- [211] "https://www.crystran.co.uk/optical-materials/zinc-sulphide-flir-zinc-sulfide-zns," 08.06.2020. [Online].
- [212] M. Florek, K. Stasiewicz, J. Korec, J. Moś, O. Strzeżysz, "Tapered fiber optic devices with liquid crystal cladding," *Proc. of SPIE*, vol. 11045, str. 110450E-1-6, 2018.

- [213] J. Moś, K. Stasiewicz, K. Matras-Postołek, L.R. Jaroszewicz, "Thermo-Optical Switching Effect Based on a Tapered Optical Fiber and Higher Alkanes Doped with ZnS:Mn," *Materials*, vol. 13, no. 21, str. 1-14, 2020.
- [214] "www.tlc.unipr.it > datasheet_SMF28e," Corning, 14 05 2020. [Online].
- [215] J. Moś, K. Stasiewicz, L.R. Jaroszewicz, "The influence of materials phase changes on spectral characteristic in optical fiber taper," in 6th Young Engineers Conference 2017, Warszawa, 2017.
- [216] J. Korec, K. Stasiewicz, O. Strzeżysz, P. Kula, J. Moś, L.R. Jaroszewicz, "Tapered fibre liquid crystal optical device," *Proc. of SPIE*, vol. 10681, str. 106810G-1-6, 2018.
- [217] K. Stasiewicz, Z. Krajewski, L.R. Jaroszewicz, M. Kujawińska, R. Świłło, "Influence of tapering process on changes of optical fiber refractive index distribution a long a structure," *Opto-Electron. Rev.*, vol. 18, no. 1, str. 102-109, 2010.
- [218] J. Moś, J. Korec, K. Stasiewicz, B. Jankiewicz, B. Bartosewicz, L.R. Jaroszewicz, "Research on Optical Properties of Tapered Optical Fibers with Liquid Crystal Cladding Doped with Gold Nanoparticles," *Crystals*, vol. 9, no. 306, str. 1-14, 2019.
- [219] J. Moś, K. Stasiewicz, K. Garbat, P. Morawiak, W. Piecek, L.R. Jaroszewicz, "Tapered fiber liquid crystal hybrid broad band device," *Phys. Scr.*, vol. 93, no. 12, str. 125002, 2018.
- [220] R. Dąbrowski, K. Garbat, S. Urban, T. Woliński, J. Dziaduszek, T. Ogrodnik, A. Siarkowska, "Low-birefringence liquid crystal mixtures for photonic liquid crystal fibres application," *Liq. Cryst.*, vol. 44, no. 12-13, str. 1911–1928, 2017.
- [221] J. Korec, K. Stasiewicz, O. Strzeżysz, P. Kula, L.R. Jaroszewicz, "Electro-Steering Tapered Fiber-Optic Device with Liquid Crystal Cladding," J. Sens., vol. 2019, str. 1-11, 2019.
- [222] J. Moś, M. Florek, K. Grabat, K. Stasiewicz, N. Bennis, L.R. Jaroszewicz, "In-Line Tunable Nematic Liquid Crystal Fiber Optic Device," *J. of Light. Techn.*, vol. 36, no. 4, str. 891-897, 2018.
- [223] J. Moś, M. Florek, K. Garbat, K. Stasiewicz, N. Bennis, L.R. Jaroszewicz, "Tunable liquid crystal fibre optic filter," *Proc. of Spie*, vol. 10323, str. 1032363-1-4, 2017.
- [224] J. Moś, M. Florek, R. Wonko, K. Stasiewicz, L.R. Jaroszewicz, "Influence temperature and electric field on propagation properties of a nematic liquid crystals optical fiber device," *Proc. of SPIE*, vol. 10325, str. 103250F-1-6, 2017.
- [225] J. Moś, K. Stasiewicz, M. Florek, L.R. Jaroszewicz, "Influence of liquid crystal cladding on light propagation in a tapered optical fiber," *Proc. of SPIE, vol.* 11045, str. 110450H-1-5, 2019.
- [226] H. Qi, T. Hegmann, "Formation of periodic stripe patterns in nematic liquid crystals doped with functionalized gold nanoparticles," J. Mater. Chem, vol. 16, str. 4197– 4205, 2006.

Streszczenie

Celem pracy był dobór materiałów funkcjonalnych jako pokrycia przewężęk światłowodowych umożliwiający efektywne sterowanie parametrami wiązki świetlnej propagującej się w tak powstałej hybrydowej strukturze światłowodowej.

Opracowany przegląd literaturowy pozwolił na syntezę wiadomości odnośnie fizyki działania przewężek światłowodowych i ich oddziaływania z otaczającym ośrodkiem. Szeroka analiza istniejących w literaturze rozwiązań technologicznych w zakresie badanych struktur hybrydowych pozwoliła na wybór grupy materiałów funkcjonalnych przewidzianych do wykorzystania w pracy obejmujący ciekłe kryształy, alkany oraz odpowiednie dla nich domieszki jako nanocząstki: złota (Au) oraz siarczku cynku domieszkowanego manganem (ZnS:Mn). Wykorzystując właściwości wybranych materiałów funkcjonalnych dokonano badań wpływu na warunki propagacji w zbudowanych hybrydowych strukturach zewnętrznych czynników takich jak temperatura oraz napięcie.

W zakresie badań nad hybrydowym połączeniem przewężeń światłowodowych z alkanami oraz nanocząstkami ZnS:Mn, przebadano wyselekcjonowaną grupę trzech alkanów. Jako właściwość umożliwiającą kontrolę właściwości prowadzonej wiązki światła wykorzystano przemiany fazowe alkanów co bezpośrednio wpływało na straty w strukturze przewężki i transmisję, tym samym stanowiło podstawę budowy światłowodowego przełącznika termicznego in-line typu ON-OFF.

Drugim etapem pracy była analiza oddziaływania wiązki światła w przewężce z ośrodkiem charakteryzującym się anizotropowymi właściwościami – ciekłymi kryształami oraz mieszaniną ciekłego kryształu i nanocząstek złota o stężeniu 0,1 oraz 0,3 wt.%. Przeprowadzono badania transmisyjne w zależności od różnych wartości napięcia sterującego z zakresu 0-200 V w temperaturach 20-50 °C. Zbadano także czasy przełączania komórek o różnym typie orientacji wypełnionych badanymi mieszaninami ciekłokrystalicznymi w funkcji zastosowanej częstotliwości prostokątnego sygnału sterującego.

Zaprezentowane w pracy wyniki były tematem 5 publikacji w czasopismach naukowych z bazy JCR, 5 materiałów pokonferencyjnych oraz 14 wystąpień konferencyjnych, w których doktorantka jest współautorem.

Summary

The aim of this work was to select functional materials as a cover for tapered optical fibers enabling effective control of parameters of the light beam propagating in the resulting hybrid optical fiber structure.

The prepared literature review allowed for the synthesis of knowledge on the physics of the operation of the tapered optical fiber and their interaction with the surrounding medium. A wide analysis of existing technological solutions existing in the literature in the area of optical devices based on hybrid combinations allowed to select a group of functional materials intended for use in the work, including liquid crystals, alkanes and nanoparticles of gold (Au), as well and manganese-doped zinc sulphide (ZnS:Mn). Using the specific properties of the selected functional materials and external factors such as temperature or voltage, the purpose of the work was achieved.

The work presents experimental tests of tapered optical fibers connected with alkanes and a mixture of alkanes and ZnS:Mn nanoparticles with different concentrations. A group of three alkanes was selected. Phase transitions of alkanes were used as a property enabling the control of the guided light beam properties which directly influenced the losses in the tapered optical fiber and ON-OFF transmissions.

The second stage of the work was the analysis of the interaction of the light beam propagating in a tapered optical fiber with a medium characterized by anisotropic properties – liquid crystals and a mixture of liquid crystal and gold nanoparticles with a concentration of 0.1 wt.% and 0.3 wt.%. Transmission tests were carried out depending on various voltages in the range of 0-200 V, at temperatures of 20-50 °C. Switching times of cells filled with different mixtures were also investigated.

The results presented in the study were the subject of 5 publications in scientific journals from JCR database, 5 post-conference materials and over 14 conference presentations in which the PhD student is a co-author.