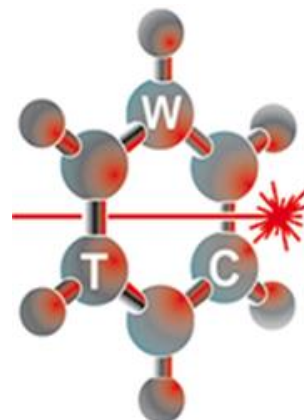


**WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA**  
**im. Jarosława Dąbrowskiego**  
**WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII**

---



## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Wytwarzanie i badanie mikrotipów polimerowych  
formowanych na końcach światłowodów  
wielomodowych**

**mgr inż. Monika ŻUCHOWSKA**

Promotor  
**dr hab. inż. Paweł Marć, prof. WAT**

**WARSZAWA – 2025**

***Pragnę serdecznie podziękować  
promotorowi dr hab. inż. Pawłowi Marciowi, prof. WAT  
oraz  
prof. dr hab. inż. Leszkowi R. Jaroszewiczowi, czł. koresp. PAN***

*za nieocenioną pomoc w pracy nad rozprawą  
za każdą cenną radę i dyskusję ciekawą*

*za wspólne analizy badań i konsultacje  
za regularną bezbolesną motywację*

*za okazaną przez lata wyrozumiałość  
i za przymrużanie oka na moją opieszałość*

*za opiekę i każde dobre słowo  
za nieustanne wspieranie duchowo oraz naukowo*

***Dziękuję wszystkim Koleżankom i Kolegom  
z Zakładu Technicznych Zastosowań Fizyki  
Instytutu Fizyki Technicznej WAT***

*za pomoc w przeprowadzeniu badań  
a także w realizacji innych zadań*

*za wieloletnią współpracę i miłą atmosferę  
za rozmowy serdeczne i szczere*

*i za to, że stanowisko przeze mnie złożone  
nie było od razu na części rozkręcone*

***Pragnę również podziękować Rodzicom***

*za wykształcenie i trud wychowania  
za niegasnącą wiarę w moje dokonania*

*za wpojenie mi najcenniejszych wartości  
i za ogrom bezinteresownej miłości*

## Spis treści

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Lista skrótów.....                                                                               | 5  |
| 1. Wstęp.....                                                                                    | 7  |
| 2. Technologia wytwarzania mikrotipów polimerowych na końcach włókien światłowodowych .....      | 23 |
| 2.1. Proces wytwarzania mikrotipów .....                                                         | 23 |
| 2.1.1. Właściwości optyczne mieszaniny fotopolimeryzowalnej.....                                 | 26 |
| 2.1.2. Charakterystyka spektralna źródeł światła .....                                           | 29 |
| 2.1.3. Podstawowe parametry techniczne wybranych światłowodów .....                              | 32 |
| 2.1.4. Parametry techniczne procesu wytwarzania .....                                            | 34 |
| 2.2. Kształtowanie geometrii mikrotipów .....                                                    | 41 |
| 2.3. Domieszkowanie mieszaniny polimerowej cząstkami tlenków metali.....                         | 45 |
| 2.4. Niepożądane zjawiska.....                                                                   | 49 |
| 2.5. Wpływ temperatury .....                                                                     | 53 |
| 2.6. Wnioski z rozdziału .....                                                                   | 54 |
| 3. Światłowodowy czujnik odbiciowy z mikrotipem polimerowym.....                                 | 56 |
| 3.1. Właściwości optyczne polimerowych przetworników, zasada pomiaru .....                       | 56 |
| 3.2. Wybór mikrotipów o optymalnych parametrach optycznych .....                                 | 58 |
| 3.3. Polimerowe mikrotipy jako przetworniki do czujnika RI .....                                 | 62 |
| 3.3.1. Mikrotipy domieszkowane materiałami nanocząstkowymi jako przetworniki do czujnika RI..... | 67 |
| 3.4. Mikrotip jako przetwornik do progowego czujnika lotnych związków organicznych .....         | 70 |
| 3.4.1. Schemat czujnika, materiały, metoda pomiaru .....                                         | 71 |
| 3.4.2. Wyniki eksperymentu.....                                                                  | 73 |
| 3.5. Wnioski z rozdziału.....                                                                    | 79 |
| 4. Właściwości transmisyjne układów z mikrotipem polimerowym.....                                | 83 |

|      |                                                                                                           |     |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1  | Apertura numeryczna .....                                                                                 | 83  |
| 4.2. | Charakterystyki transmisyjne wybranych mikrotipów domieszkowanych NPs<br>złota i tlenku tytanu (IV) ..... | 88  |
| 4.3. | Zastosowanie mikrotipów do integracji światłowodów specjalnych .....                                      | 91  |
| 4.4. | Wnioski z rozdziału .....                                                                                 | 96  |
| 5.   | Podsumowanie.....                                                                                         | 97  |
|      | Bibliografia .....                                                                                        | 101 |
|      | Streszczenie .....                                                                                        | 119 |
|      | Summary .....                                                                                             | 121 |

## **Lista skrótów**

APTES – (3-aminopropylo) trietoksylsilan  
ARF – (ang. Anti-Resonance Fiber) - światłowód antyrezonansowy  
DMPAP – 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon  
FBG – (ang. Fiber Bragg Grating) – światłowodowa siatka Bragga  
FOS – (ang. Fiber Optic Sensor) – czujnik światłowodowy  
FWHM – (ang. Full Width at Half Maximum) - szerokość połówkowa  
LPG – (ang. Long Period Grating) – siatka długookresowa  
LZO – lotne związki organiczne  
MDEA – metyldietanoloamina (ew. metylo dietanoloamina)  
MMF – (ang. Multi Mode Fiber) – światłowód wielomodowy  
MMF50 – światłowód wielomodowy o średnicy rdzenia 50mm  
MMF62 – światłowód wielomodowy o średnicy rdzenia 62,5mm  
MMF105 – światłowód wielomodowy o średnicy rdzenia 105mm  
MMF200 – światłowód wielomodowy o średnicy rdzenia 200mm  
NA – (ang. Numerical Aperture) – apertura numeryczna  
NIR – (ang. Near InfraRed) - bliska podczerwień  
OBR – (ang. Optical Backscatter Reflectometer) - reflektometr optyczny  
OSA – (ang. Optical Spectrum Analyzer) - optyczny analizator widma  
PETA – triakrylan pentaerytrytolu  
PCF – (ang. Photonic Crystal Fiber) – światłowód fotoniczny  
PDMS – poli(dimetylosiloksan)  
POF – (ang. Plastic Optical Fiber) – światłowód z tworzywa sztucznego  
RI – (ang. Refractive Index) – współczynnik załamania  
RL – (ang. Return Loss) - straty odbiciowe  
SEM – (ang. Scanning Electron Microscope) – skaningowy mikroskop elektronowy  
SMF – (ang. Single Mode Fiber) – światłowód jednomodowy  
SNOM – (ang. Scanning Near-field Optical Microscope) – skaningowy mikroskopu pola bliskiego  
SOF – (ang. Silica Optical Fiber) – światłowód ze szkła krzemionkowego  
TCDMA – tricyklo dekanodimetanol diakrylanu  
TEOS – tetraetoksylsilan  
THX – 1,4-tioksan

TMP – fosforan trimetylu

UV LED – źródło światła z zakresu UV użyte do polimeryzacji

UV PETA – mieszanina z monomerem PETA utwardzana światłem ultrafioletowym

UV TCDMA – mieszanina z monomerem TCDMA utwardzana światłem ultrafioletowym

VIS LED – źródło światła z zakresu widzialnego użyte do polimeryzacji

VIS PETA – mieszanina z monomerem PETA utwardzana światłem widzialnym

VIS TCDMA – mieszanina z monomerem TCDMA utwardzana światłem widzialnym

## 1. Wstęp

Inżynieria materiałowa w zakresie materiałów fotonicznych to jedna z najszybciej rozwijających się dyscyplin naukowych. Potencjał drzemący w możliwościach projektowania i wytwarzania materiałów o specjalnych właściwościach optycznych pozwala klasyfikować ją w czołówce nowych technologii. Badania naukowe prowadzone na tym polu nabierają coraz bardziej interdyscyplinarnego charakteru, co wpływa znacząco na postęp w wielu gałęziach przemysłu takich jak: transport, budownictwo, rolnictwo, a także medycyna czy ochrona środowiska. W nowoczesnych systemach optycznych materiały funkcjonalne są wykorzystywane przede wszystkim do budowy źródeł światła, elementów detekcyjnych oraz różnego typu przetworników. Osiągnięcia w tym zakresie rewolucjonizują optoelektronikę, elektronikę, telekomunikację oraz szeroko pojętą fotonikę. W niniejszej pracy badania materiałów fotonicznych zostały nakierowane na ich wykorzystanie w technice światłowodowej.

Obecnie technika światłowodowa wiąże się przede wszystkim z wykorzystaniem światłowodów jako medium do szybkiej transmisji danych, powszechnie stosowanych w telekomunikacji [1, 2]. Postępom w obszarze nauk technicznych nieustannie towarzyszy rozwój technologii czujników światłowodowych [3-5]. Początkowo technologie te opierały się na wykorzystaniu standardowych włókien jednomodowych (SMF z ang. Single-Mode Fiber) oraz wielomodowych (MMF z ang. Multi-Mode Fiber), ale wraz z pojawieniem się nowych rodzajów światłowodów, w tym przede wszystkim fonicznych (PCF z ang. Photonic Crystal Fiber), zaczęto stosować również te włókna [6]. Podstawowymi zaletami czujników światłowodowych są m.in.: odporność na zakłócenia elektromagnetyczne, stosunkowo niewielka waga i rozmiary, wysoka czułość, możliwość pracy w wysokich temperaturach, odporność na korozję oraz duża przepustowość [7]. W porównaniu do konwencjonalnych czujników mechanicznych, czy też elektronicznych, są one także bardziej odporne na niekorzystny wpływ czynników zewnętrznych. Ponadto, ze względu na powszechną dostępność komponentów światłowodowych oraz ich coraz niższe ceny, obserwuje się tendencję do zastępowania tradycyjnych czujników elektrycznych czujnikami światłowodowymi.

W ostatnich latach największy postęp związany z wdrażaniem tego rodzaju czujników dokonał się w zastosowaniach przemysłowych, wojskowych i medycznych. Zastosowania przemysłowe obejmują rozwiązania stosowane w budownictwie, energetyce, transporcie oraz przemyśle wydobywczym. W budownictwie czujniki te wykorzystywane

są do monitorowania stanu konstrukcji budynków [8-10], w energetyce do monitorowania przepływu prądu elektrycznego w liniach wysokiego napięcia [11] oraz warunków panujących w otoczeniu turbin wiatrowych [12]. W obszarze transportu lądowego, wodnego i powietrznego czujniki światłowodowe są instalowane na mostach, wiaduktach, tamach, liniach kolejowych, jak również są integrowane w skrzydłach samolotów [13-16]. W przemyśle wydobywczym ropy naftowej i gazu są wykorzystywane jako systemy monitorowania rurociągów i szybów naftowych [17, 18]. Co więcej, odpowiednio zaimplementowane stają się systemami ostrzegawczymi wykrywając potencjalne zagrożenia zapobiegające katastrofom [19]. Technologia światłowodowa odgrywa także znaczącą rolę w przemyśle obronnym. Oprócz podstawowego zastosowania do transmisji sygnałów audio i wideo w czasie rzeczywistym, stosuje się ją także do transmisji danych połączonej z zasilaniem elektrycznym w kablach hybrydowych [20] oraz do obsługi systemów czujnikowych. Najczęściej wykorzystywane są czujniki akustyczne w postaci hydrofonów instalowanych na okrętach celem wykrywania obcych jednostek morskich [21, 22] oraz czujniki ochrony perymetrycznej do monitorowania obiektów o ograniczonym dostępie [23]. W środowiskach zagrożonych wybuchem wykorzystywany jest system zdalnego monitoringu na bazie czujników światłowodowych określających obecność substancji niebezpiecznej. Czujniki tego typu mogą być przystosowane do wykrywania materiałów niebezpiecznych [24]. Dzięki technologiom światłowodowym rozwija się też medycyna, biomedycyna i przemysł farmaceutyczny, gdzie czujniki te są używane głównie w diagnostyce [25, 26]. Służą one między innymi do kontrolowania poziomu takich parametrów jak: temperatura ciała, ciśnienie krwi, tętno, ponadto do pomiaru stężenia substancji biochemicznych, m.in.: glukozy, lipidów, białek, enzymów, elektrolitów, hormonów, przeciwciał, do badania zawartości pestycydów i poziomu wilgotności [27], a także do monitorowania podstawowych funkcji życiowych pacjentów [28] oraz do charakteryzacji leków [29]. Specjalnie sfunkcjonalizowane materiały przetworników światłowodowych zdolne są do wychwytywania patogenów w zastosowaniach biomedycznych [30, 31]. Nowoczesne techniki obrazowania wykorzystujące światłowody pozwalają także na badanie tkanek wewnętrznych [32, 33]. Ponadto są one wykorzystywane w wielu innych ważnych obszarach życia człowieka, takich jak rolnictwo, czy ochrona środowiska [24].

Najczęściej mierzone wielkości fizyczne, to: temperatura, naprężenia, ciśnienie, rotacja, drgania, tłumienia, skręcenia, zgięcia, natężenie prądu, a także obecność i stężenie

różnego typu gazów. Temperaturę oraz naprężenia można badać za pomocą czujników wykorzystujących interferencję międzymodową stosując różne układy włókien, najczęściej w konfiguracji ze światłowodami jednomodowymi i wielomodowymi [34], a także opartych na interferometrach Fabry–Pérot’a i Macha–Zehndera, w tym np. z włóknem z tworzywa sztucznego (POF), które ze względu na dużą elastyczność i odporność na złamania coraz częściej zastępują szklane odpowiedniki [35]. Jednak najczęściej spotykane sensory tych wielkości fizycznych oparte są na światłowodowych siatkach Bragga (z ang. Fiber Bragg Grating - FBG) [36, 37]. Światłowody te w procesie wytwarzania w zależności od źródła światła wykorzystywanego do ich zapisu mogą podlegać tzw. wodorowaniu lub być wykonywane bez tego procesu [38].

Czujniki ciśnienia, na bazie interferometru Fabry–Pérot’a wykorzystują m.in. wielomodowe włókno borokrzemowe [39], włókno SMF łączone z krótkim odcinkiem włókna MMF [40, 41] lub odcinkiem włókna PCF z powietrznym rdzeniem [42]. Czujnik jest zwykle zakończony membraną, której ruch powoduje zmiany w odbiciu światła wewnątrz wnęki Fabry–Pérot’a.

Podstawę działania wszystkich światłowodowych czujników ruchu obrotowego stanowi efekt Sagnac’a [43, 44]. Różnica długości dróg optycznych wiązek świetlnych propagowanych we włóknie interferometru jest proporcjonalna do obrotu bezwzględnego. Efekt ten jest wykorzystywany do konstruowania żyroskopów światłowodowych instalowanych np. w samochodach [45, 46] oraz stanowi podstawę działania czujników rotacyjnych fal sejsmicznych [47]. W zakresie tego zastosowania pojawiają się nieustannie nowatorskie rozwiązania, implementujące fotoniczne światłowody antyrezonansowe (ARF – z ang. Anti-Resonant Fiber) [48].

Czujniki zgięcia bazują na metodach pomiarowych wykorzystujących siatki długookresowe (z ang. Long Period Grating - LPG), siatki Bragga oraz interferencję międzymodową w układach zawierających krótkie odcinki włókien wielordzeniowych lub PCF wspawanych pomiędzy SMF [49], a także, coraz częściej, jedynie przetworniki ze światłowodów wielordzeniowych [50].

Wymienione czujniki standardowo dzieli się ze względu na miejsce przetwarzania sygnału na wewnętrzne i zewnętrzne [11]. W przypadku czujników z przetwornikiem wewnętrznym modulacja parametrów fali elektromagnetycznej zachodzi w światłowodzie. Najważniejsze parametry rozchodzącej się w światłowodzie fali elektromagnetycznej to: amplituda, długość fali, faza i polaryzacja [51, 52]. Każdy z tych parametrów może być

wykorzystany jako wielkość fizyczna opisująca zmiany sygnału odbieranego ze środowiska. W czujnikach zewnętrznych modulacja zachodzi poza światłowodem - w zewnętrznym przetworniku, a włókno światłowodowe stanowi jedynie medium transmisyjne. Takie rozwiązania są spotykane w telekomunikacji, do monitorowania i kontroli włókien znajdujących się w sieci teleinformatycznej [51]. Informacje przesyłane torem światłowodowym docierają do systemów odbiorczych nawet z bardzo dużych odległości w czasie rzeczywistym.

Najbardziej rozpowszechnioną technologią stosowaną w czujnikach światłowodowych jest technologia wykorzystująca siatki Bragga [53 – 57] oraz siatki długookresowe [58 - 61]. Przetwornik tego typu powstaje przez wykonanie modyfikacji materiału w rdzeniu lub płaszczu włókna światłowodowego. Większość badanych czujników to czujniki oparte na takich rozwiązaniach [62]. Ze względu na ilość proponowanych rozwiązań oraz komercyjnych aplikacji, na drugim miejscu znajdują się czujniki rozłożone, w których wykorzystuje się efekty rozproszenia Rayleigha, Brillouina lub Ramana [63, 64]. W przypadku tego typu rozwiązań przetwornikiem jest włókno światłowodowe, z którego wykonany jest układ pomiarowy. Wśród tych czujników, najbardziej rozpowszechnione są systemy oparte na metodzie Brillouina, ze względu na duże odległości, na jakich mogą działać. Pozwalają zapewnić bezpieczeństwo oraz integralność rurociągów naftowych i gazowych, służąc głównie do monitorowania i wykrywania wycieków [65]. Instalowane na mostach, w tunelach i budynkach, a także w samolotach monitorują w czasie rzeczywistym stan konstrukcji, co wpływa na bezpieczeństwo i niezawodność [66 - 68]. Służą również jako czujniki przeciwpożarowe w zakładach przemysłowych w strefach szczególnego zagrożenia ogniem [69]. Kolejnym zastosowaniem rozłożonych czujników Brillouina są sieci telekomunikacyjne, gdzie za ich pomocą monitoruje się stan danej sieci wzdłuż aktywnych kabli transmisyjnych ułożonych np. na dnie morza [70].

Oprócz wyżej opisanych, powszechnie stosowane są czujniki wykorzystujące zjawiska interferencji [71 - 75]. Bardzo ciekawe są również zastosowania w tego rodzaju czujników wykorzystujących efekty: fluorescencji [78, 79], luminescencji [80, 81], Faradaya [62], czy plazmonowego rezonansu powierzchniowego do wykrywania np. tyreoglobuliny, związku z grupy białek hormonalnych, w surowicy krwi [82].

W tym miejscu warto również zwrócić uwagę na grupę czujników światłowodowych umożliwiających pomiar współczynnika załamania (RI, ang. Refractive Index) lub jego

zmian. Najczęściej stosowane rozwiązania do budowy takich sensorów wykorzystują technologię siatek długookresowych [58, 59, 83 - 85], siatek Bragga [55, 86], przewężki światłowodowej [87 - 90] oraz efekt interferencji międzymodowej [74, 75]. Dodatkowo, w niektórych zastosowaniach zwiększenie czułości i selektywności wymaga wytwarzania specjalnych cienkich warstw absorbentu, zdolnego do selektywnego przyciągania określonych czynników chemicznych lub biologicznych [91 - 94]. Większość tego typu czujników pozwala na pomiar RI na podstawie zmian intensywności sygnału transmitowanego światłowodem od źródła do detektora, lub też poprzez zmianę wybranego parametru przetwornika w przypadku czujników działających w konfiguracji odbiciowej. Przetwornikiem takiego czujnika może być SMF otoczony cieczą immersyjną [95], bezrdzeniowy światłowód pokryty na czole cienką warstwą złota [96], przewężka światłowodowa [97], cienko-rdzeniowy światłowód bez pokrycia akrylowego [98], czy też elipsoidalnie zakończony światłowód SMF z siatką Bragga [99]. RI lub jego zmiany są określane na podstawie mierzonej zmiany: natężenia - spowodowanej zmianami odbicia Fresnela [95], a także amplitudy sygnału wejściowego interferującego z sygnałem odbitym [96, 97] oraz interferencji międzymodowej np. modu podstawowego i modów płaszczowych wzbudzonych w światłowodzie cienkordzeniowym i filtrowanych siatką Bragga [99]. Ponadto matryce szklanych nanorurek tworzone na czołowej powierzchni włókna wielordzeniowego metodą wytrawiania [100] także formują przetwornik możliwy do wykorzystania w tej grupie czujników. Budowa większości opisywanych czujników opiera się na włóknach SMF, jednakże w miarę rozwoju badań własnych, stwierdzono, że również MMF z polimerowym elementem na jego końcu może być z powodzeniem stosowany jako sensor [101].

W ogromnej większości wskazanych zastosowań działanie czujnika światłowodowego bazuje na wykorzystaniu efektów fizycznych zmieniających właściwości optyczne przetwornika. Zmiany czynników zewnętrznych wpływają na materiał przetwornika, co skutkuje zmianami mierzalnego parametru systemu czujnikowego związanego z modulacją parametrów światła go oświetlającego. Przetwornikiem może być materiał, z którego wykonano światłowód, lub też hybrydowa struktura, łącząca właściwości optyczne dwóch lub więcej materiałów zintegrowana ze światłowodem. Dlatego też, badanie możliwości stosowania zaawansowanych materiałów do funkcjonalizacji powierzchni światłowodu stało się jednym z wiodących trendów w technologii światłowodowej. Materiały funkcjonalne, charakteryzujące się specyficznymi właściwościami fizycznymi,

chemicznymi czy biologicznymi, mogącymi zmieniać się pod wpływem czynników zewnętrznych, wykorzystano do integracji z SMF i MMF [102] oraz PCF [103]. Możliwość hybrydyzacji właściwości optycznych światłowodu oraz właściwości materiału funkcjonalnego stały się wyznacznikiem innowacyjności w tej interdyscyplinarnej dziedzinie nauki. Ciekłe kryształy, ciecze magnetyczne oraz grafen i jego pochodne stosowano w celu uzyskania szczególnych właściwości transmisyjnych we włóknach PCF [103]. Wypełnianie otworów powietrznych w tego typu włóknach specjalnie dobranymi materiałami stworzyło szerokie możliwości ich zastosowań, między innymi do generacji supercontinuum [104 - 106], przemieszczania atomów wewnątrz światłowodu PCF z powietrznym rdzeniem [107, 108], wprowadzanie do włókna fotonicznego kondensatu Bosego-Einsteina [109, 110], a także do udoskonalania urządzeń pomiarowych i czujnikowych [111]. Jednym z interesujących sposobów łączenia właściwości światłowodów i polimerów opisano w pracy [102], gdzie przedstawiono innowacyjną metodę przekształcania konwencjonalnych polimerów w funkcjonalne powłoki światłowodów. Rozwój badań nad tego typu materiałami doprowadził do wzrostu zainteresowania ich szczególną podgrupą, jaką są nanomateriały funkcjonalne stosowane w fotonice [112 - 114].

Kluczowym elementem każdego czujnika jest przetwornik. Jego podstawowe zadanie to wychwytywanie z otoczenia informacji o mierzonych parametrach i przetwarzanie jej na odpowiedni sygnał optyczny. Podstawą funkcjonowania przetwornika jest jednoznaczne przyporządkowanie wielkości zmiany mierzonego sygnału z wielkością czynnika zewnętrznego. Dlatego istotne jest wykonywanie zarówno jakościowych, jak i ilościowych badań takiego elementu. Co więcej, badania pokazują, iż możliwe jest zwiększenie czułości i zakresu pomiarowego czujnika poprzez wykorzystanie dodatkowego materiału lub zmianę geometrii samego przetwornika. Ten kierunek rozwoju czujników światłowodowych doprowadził do powstania technologii „lab-on-fiber”, która stała się źródłem nowej klasy czujników [115, 116]. W tej technologii czoło światłowodu stanowi platformę czujnika, która może być pokrywana materiałami funkcjonalnymi będącymi kombinacją np. warstw metalu i polimeru uformowanych w mikro- lub nanostruktury [116]. Technologicznie możliwe jest wytwarzanie cienkich warstw polimerowych, a przy wykorzystaniu metody nanodruku UV, także nanostruktur metalicznych, które mogą być przenoszone na polimer [117]. Przetworniki tego typu również pozwalają na pomiar wartości oraz zmian RI [118].

Pozostając w temacie przetworników należy wspomnieć o możliwości przekształcania końcówki światłowodu w szklany mikroelement (mikrotip), co wykorzystuje się m.in. do budowy skaningowego mikroskopu pola bliskiego (SNOM z ang. scanning near-field optical microscope) [119], czy też w celu poprawy jakości sprzężenia włókien SMF z laserem lub diodą laserową [120 - 124] oraz do łączenia par włókien SMF [125]. Szklane mikrotipy o kształtach eliptyczno-stożkowych, stożkowo-skośnych lub klinowych są wytwarzane w procesach, takich jak: szlifowanie [120], polerowanie [126], mikroobróbka laserem CO<sub>2</sub> [119, 122], szlifowanie i polerowanie z wygrzewaniem w spawarce światłowodowej [123] oraz chemiczne wytrawianie [119, 124].

Inną koncepcją produkcji takich mikroelementów na czołach światłowodów jest wykorzystanie zjawiska fotopolimeryzacji. Pierwotnie proces ten został wykorzystany do wytwarzania powłoki ochronnej na światłowodzie. Na boczną powierzchnię światłowodu nakładano cienką warstwę ciekłej mieszaniny fotopolimeryzującej, którą następnie utwardzano światłem UV podczas procesu wyciągania. Niezawodność procesu fotopolimeryzacji sprawiła, że jest on stosowany do tej pory w procesie produkcji światłowodów [127].

Proces ten został także zaimplementowany w celu wytworzenia polimerowego mikrotipu na powierzchni czołowej włókna jako przedłużenie jego rdzenia, który może służyć jako przetwornik lub jako element efektywnie łączący pary światłowodów. Pierwszy raz technikę tę opisali L. G. Cohen i M. V. Schneider w 1974 roku [128]. Wykorzystywali oni metodę fotolitografii, w której światłoczuły fotorezyst, nałożony na koniec włókna SMF o rdzeniu 4  $\mu\text{m}$ , był oświetlany światłem UV z lampy rtęciowej. Ulepszoną technologię pokazano kilka lat później, zanurzając w kropli fotorezystu sprzężony z laserem HeNe (632,8 nm) światłowod jednomodowy [129]. Rozmiar tego mikroelementu, spełniającego rolę mikrosoczewki, regulowano poprzez zmianę liczby warstw fotorezystu. Wytworzone mikrosoczewki służyły do łączenia włókien z falowodami cienkowarstwowymi. Niemniej jednak opisywane metody były czasochłonne i wymagały skomplikowanych etapów produkcyjnych. Nową ideą stało się wytwarzanie polimerowych elementów na czole włókna światłowodowego z wykorzystaniem fotopolimeryzacji wolnorodnikowej. Jej niewątpliwymi zaletami były: szybkość i łatwość przebiegu procesu oraz brak konieczności zapewnienia specjalnych warunków laboratoryjnych. Wytworzone z pomocą tej technologii mikrotipy na włóknach jednomodowych oraz wielomodowych jako pierwsi w 2001 roku przedstawili Bachelot i inni [130].

Metoda integracji tych polimerowych mikroelementów ze światłowodem stanowiła alternatywę do innych, wcześniej stosowanych rozwiązań, w których mikrosoczewka na końcu włókna była uzyskiwana poprzez: termiczne topienie szkła łukiem elektrycznym [131], obróbkę laserową, czyli jednoczesne cięcie i nagrzewanie włókna [132], a także selektywne wytrawianie chemiczne końca włókna w celu wytworzenia soczewki stożkowej, której podstawa pokrywała się z rdzeniem [124]. Pierwsze mikrotipy wytwarzane metodą fotopolimeryzacji uzyskano na standardowych SMF o średnicach rdzenia: 1,5  $\mu\text{m}$  [130], 4  $\mu\text{m}$  [128] oraz 4,5  $\mu\text{m}$  (włókno to miało 4-5 modów dla  $\lambda=514\text{ nm}$  i było jednomodowe dla  $\lambda=1550\text{ nm}$ ) [130]. Wraz z dalszym rozwojem badań w tym zakresie zaczęto kształtować mikrotipy na SMF o średnicach rdzenia 3,5  $\mu\text{m}$  (SM-450) i 8,2  $\mu\text{m}$  (SMF-28e+) oraz na wielomodowych POF [101]. W roku 2014 sprawdzono możliwość wytwarzania mikrotipów na włóknie fonicznym. Proces ten został poprzedzony wypełnieniem otworów powietrznych włókna LMA-10 substancją o odpowiednim współczynniku załamania, po to aby wyeliminować niepożądany efekt zaciągania mieszaniny fotopolimeryzującej do otworów [133]. Rok później udało się uzyskać mikrotip na włóknie z tworzywa sztucznego, GIPOF-62 o gradientowym rozkładzie współczynnika załamania [101], co dało podstawy do opracowania technologii wytwarzania niskostratnych połączeń pomiędzy włóknami różnego typu [134].

Jednym z ważnych parametrów funkcjonalnych mikrotipu jest rozkład wiązki wyjściowej w obszarze pola dalekiego, który zależy między innymi od właściwości geometrycznych mikroelementu, rozkładu współczynnika załamania w obrębie struktury, a także od parametrów wytwarzania tj. mocy optycznej i czasu ekspozycji. Zostały przeprowadzone badania tomograficzne trójwymiarowego rozkładu RI w mikrotipie przy wykorzystaniu systemu optycznej tomografii dyfrakcyjnej opartej na cyfrowym mikroskopie holograficznym z poprzecznym ścinaniem. W celu uzyskania pożądanej propagacji wiązki wyjściowej dopasowano odpowiedni kształt oraz właściwości materiałowe rzeczywistej mikrostruktury, dzięki kontrolowanej modyfikacji procesu wytwarzania oraz parametrów technologicznych wspomaganej modelowaniem numerycznym oraz badaniami tomograficznymi [135].

W ramach kontynuacji tych badań zastosowano nowy rodzaj elementów: mikrotip z otaczającą go quasi-półkulą wykonaną z materiału o wyższym współczynniku załamania. Takie rozwiązanie pozwoliło na uzyskanie wiązki wyjściowej o założonym kształcie, porównywalnym z rozkładem gaussowskim [136]. Dzięki tym badaniam udało się uzyskać

trójwymiarowy rozkład współczynnika załamania wewnątrz mikrotipu. Badania tomograficzne w pełni odpowiadały wynikom otrzymanym z symulacji. Ponadto określono zależności pomiędzy rozkładem RI a parametrami wytwarzania, takimi jak: skład mieszaniny, natężenie światła oraz czas ekspozycji [136].

Technologia wykorzystująca fotopolimeryzację została zaadoptowana do łączenia par włókien jako alternatywa: do spawania światłowodów krzemionkowych oraz do efektywnych połączeń klejonych łączących włókna z tworzywa sztucznego [137]. Polimerowy mikroelement wytworzony pomiędzy dwoma włóknami, stanowiący ich niskostratne połączenie, został nazwany mikromostkiem. Posłużył on do łączenia par światłowodów krzemionkowych, światłowodów z tworzywa sztucznego, a także do złączy hybrydowych SOF-POF w postaci polimerowego konwertera modów [138]. Wytworzenie falowodowych struktur polimerowych jako trwałych złączy hybrydowych pomiędzy światłowodami krzemionkowymi i polimerowymi było również tematem pracy opublikowanej w 2016 roku [134]. W tym przypadku także uzyskano efektywne połączenie włókien, dzięki wytworzeniu pomiędzy nimi polimerowego mikromostka metodą fotopolimeryzacji. Dla optymalnych konwerterów pomiędzy światłowodem POF z tworzywa sztucznego a MMF z krzemionki oraz pomiędzy parą światłowodów POF-POF straty optyczne wynosiły odpowiednio:  $0,20 \pm 0,03$  dB i  $1,15 \pm 0,10$  dB, dla długości fali 1310 nm. Natomiast, integracja SMF z cienkordzeniowym PCF za pomocą tej technologii spowodowała zwiększenie efektywności sprzęgania o 5 dB w porównaniu do bezpośrednich połączeń SMF-PCF, bez użycia mikromostka. Dzięki takiemu sprzężeniu otwory włókna PCF pozostały otwarte, dało to możliwość swobodnego przenikania pola i pozwoliło na rozważenie ich potencjalnych zastosowań jako czujnik gazu. Ponadto metoda ta, użyta do połączenia SMF-PCF z centralnym otworem wypełnionym próbką cieczy, okazała się odpowiednia do zastosowań w czujnikach cieczy [139]. Najnowszym osiągnięciem w tym zakresie było połączenie pomiędzy dwoma włóknami SMF, które umieszczono w specjalnym uchwycie z V-kształtnym rowkiem, dzięki czemu cały układ stał się mobilny i mógł być wielokrotnie użyty. Rozwiązanie to omówiono pod kątem zastosowania go w aplikacjach czujnikowych [140].

Wytwarzanie mikroelementów polimerowych wymaga stosowania specjalnie wyselekcjonowanych polimerów, które jako związki wielkocząsteczkowe, składające się z nieorganicznych lub organicznych makrocząsteczek, mogą posiadać właściwości modyfikowane za pomocą światła [141]. Nazywane są powszechnie fotopolimerami

i stanowią ciekawą alternatywę dla tradycyjnych materiałów funkcjonalnych. Ponadto mają szerokie zastosowanie w fotonice ze względu na możliwość uzyskiwania pożądanych właściwości optycznych oraz fizykochemicznych dzięki zastosowaniu odpowiednich parametrów procesu technologicznego oraz dopasowaniu właściwej kompozycji mieszaniny fotopolimeryzowalnej.

W tym miejscu warto też przyjrzeć się bliżej samemu procesowi fotopolimeryzacji. Pierwsze aplikacje fotopolimerów sięgają roku 1950 [142], a obecnie są stosowane głównie w przemyśle chemicznym, elektronicznym, optycznym, optoelektronicznym, mikroelektronice i medycynie. Wśród zastosowań w elektronice można wymienić produkcję wysokowydajnych układów scalonych, które bez procesu fotolitografii nie mogłyby osiągnąć obecnego stanu miniaturyzacji, a w samej technice światłowodowej bez materiałów fotopolimeryzowalnych degradacja szkła krzemionkowego uniemożliwiłaby jego stosowanie w telekomunikacji [127]. Tego typu materiały służą również do modyfikacji powierzchni jako powłoki ochronne [142]. Ze względu na biokompatybilność mogą być one stosowane w medycynie jako wszczepialne protezy kostne, odlewy, szyny, implanty ortopedyczne oraz szkła kontaktowe, w stomatologii natomiast jako wypełnienia kompozytowe i powłoki dentystyczne [142, 143].

Samo zjawisko fotopolimeryzacji jest powszechnie stosowane w różnych dziedzinach nauki i technologii ze względu na unikalne zalety, takie jak: niski koszt, niewielkie zużycie energii, szybka reakcja łańcuchowa polimeryzacji oraz możliwość tworzenia mikrometrycznych rozmiarów struktur 3D o właściwościach zaplanowanych z góry [144]. Ponadto proces nie wymaga konieczności stosowania specjalnych warunków w laboratorium i może być przeprowadzany w temperaturze pokojowej. Proces fotopolimeryzacji wolnorodnikowej UV zachodzi w cienkich warstwach oświetlanego materiału [145].

Fotopolimeryzację można podzielić na jonową i wolnorodnikową. Obie dają podobne efekty, jednak ta druga jest dużo bardziej rozwinięta i częściej stosowana. Dzieje się tak ze względu na możliwość stosowania preparatów na bazie akrylanów, nienasyconych poliestrów, poliuretanów oraz fotoinicjatorów posiadających czułość spektralną w zakresie UV i VIS [146]. Fotoindukowana polimeryzacja jest technologią stosowaną powszechnie ze względu na to, że proces jest energooszczędny oraz nie wymaga stosowania rozpuszczalników [147]. Wśród zastosowań możemy wymienić: kontrolowaną modyfikację powierzchni w celu uzyskania jej odpowiednich właściwości, produkcję mikro-

i nanocząstek o pożądanych parametrach mechanicznych i biokompatybilności, w tym żeli samoregenerujących się [148]. Materiały te występują w postaci klejów, powłok, światłoczułych żeli oraz fotorezystów dedykowanych do mikrolitografii i nanolitografii w mikroelektronice, optoelektronice, holograficznym przechowywaniu danych itp. [149]. Fotopolimeryzacja w technologii światłowodowej jawi się jako nowa metoda produkcji struktur polimerowych o mikrometrycznych rozmiarach, które wytwarza się na końcach wybranych włókien światłowodowych.

Zrozumienie procesu fotopolimeryzacji wymaga w pierwszej kolejności wyjaśnienia zjawiska polimeryzacji, a więc tworzenia się łańcuchów polimerowych z pojedynczych merów. Każda cząsteczka monomeru zawiera co najmniej jedno wiązanie podwójne lub ugrupowanie cykliczne, które jest zdolne do przyłączania innych cząstek. W zależności od ich ilości, podczas polimeryzacji powstaje łańcuch polimerowy, jeżeli monomer jest jednofunkcyjny lub sieć polimerowa, jeżeli jest wielofunkcyjny. Centrum aktywnym w tym procesie jest wolny rodnik lub jon [150]. Cząstki reaktywne, czyli wolne rodniki i jony, powstają w wyniku dysocjacji inicjatora. Może to nastąpić w wyniku reakcji chemicznej lub pod wpływem czynnika zewnętrznego, jak np. zmiana temperatury lub ekspozycja na promieniowanie elektromagnetyczne. W tym ostatnim przypadku proces ten nazywany jest fotopolimeryzacją. Oznacza to, że reakcja zostaje zapoczątkowana, gdy fotoinicjator znajdzie się pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego.

Proces fotopolimeryzacji przebiega w trzech etapach. Pierwszy z nich to inicjacja, która następuje pod wpływem naświetlania fotoinicjatora. W wyniku tego pojawiają się cząstki, które mogą reagować z monomerem rozpoczynając w ten sposób polimeryzację. Reaktywna cząstka może również powrócić do stanu podstawowego w wyniku emisji kwantu promieniowania lub rozproszenia energii w postaci ciepła. Przyłączenie rodnika do cząstki monomeru rozpoczyna etap inicjacji. Szybkość reakcji inicjacji  $R_i$  zależy od natężenia absorbowanego światła  $I_a$  i opisana jest następującą zależnością [150]:

$$R_i = 2\phi I_a, \quad (1)$$

gdzie:  $\phi$  – wydajność kwantowa inicjowania.

Dla cienkich warstw materiału natężenie światła absorbowanego  $I_a$  to:

$$I_a = kI_0[In]d, \quad (2)$$

gdzie:  $k$  – współczynnik proporcjonalności;  $d$  - głębokość na jaką dociera światło;  $I_0$ - natężenie światła padającego,  $[In]$  – stężenie cząsteczek inicjatora.

Proces inicjacji może przebiegać w sposób bezpośredni lub pośredni. W pierwszym przypadku rozpoczęcie procesu polimeryzacji zachodzi poprzez działanie promieniowania elektromagnetycznego na monomer, gdzie wolny rodnik tworzy się z cząsteczki monomeru. Jest to proces powolny i mało efektywny. W przypadku inicjacji pośredniej konieczne jest zastosowanie inicjatora polimeryzacji, wytwarzającego wolne rodniki, tzw. fotoinicjatora, który powoduje, że proces jest bardziej wydajny [151].

Kolejny etap to propagacja, czyli proces, w którym cząstki monomeru, w reakcji łańcuchowej, przyłączają się do rodnikowego końca łańcucha polimerowego. Szybkość reakcji propagacji  $R_p$  zależy od ilości wiązań podwójnych oraz od stężenia wolnych rodników w układzie i wyraża się wzorem [150]:

$$R_p = k_p[M][P'], \quad (3)$$

gdzie:  $k_p$  – stała szybkości propagacji;  $[M]$  – stężenie wiązań podwójnych;  $[P']$  - stężenie rodników w polimeryzującym układzie.

Ostatni etap, zakończenie tworzenia łańcucha polimerowego, zwany terminacją, zachodzi, gdy dwa makrorodniki reagują ze sobą, lub też, jeżeli makrorodnik reaguje z rodnikami inicjatora (najczęściej przy dużych natężeniach światła inicjującego). Szybkość reakcji terminacji  $R_t$  opisuje wzór:

$$R_t = 2k_t[P']^2, \quad (4)$$

gdzie:  $k_t$  – stała szybkości terminacji dwucząsteczkowej.

Szybkość polimeryzacji  $R_{POL}$  jest równa szybkości reakcji propagacji  $R_p$  i jest proporcjonalna do ilości wiązań podwójnych oraz stężenia makrorodników. Ze względu na małe ilości rodników trudno jest wyznaczyć ich dokładne stężenie, dlatego stosuje się założenie, że stężenie rodników w układzie jest stałe. W związku z tym można przyjąć, że szybkość reakcji inicjacji i szybkość reakcji terminacji są sobie równe. Oznacza to, że ilość rodników tworzących się w jednostce czasu w procesie inicjacji jest równa ilości, która ulegnie zanikowi podczas procesu terminacji:

$$R_i = R_t = 2k_t[P']^2. \quad (5)$$

Z powyższego równania można wyznaczyć  $[P']$ :

$$[P'] = \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}}. \quad (6)$$

Szybkość polimeryzacji jest równa szybkości propagacji, zatem:

$$R_{POL} = R_p = k_p[M][P']. \quad (7)$$

Po podstawieniu (6) do powyższego wzoru otrzymano wyrażenie na szybkość polimeryzacji:

$$R_{POL} = k_p[M] \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}}. \quad (8)$$

Korzystając z (1) szybkość reakcji dla procesu inicjowanego za pomocą promieniowania elektromagnetycznego oblicza się następująco:

$$R_{POL} = k_p[M] \sqrt{\frac{\phi I_a}{k_t}}, \quad (9)$$

gdzie  $I_a$  – to natężenie światła absorbowanego, które można wyrazić następującą zależnością:  $I_a = k I_0 [In] d = 2,3 \varepsilon I_0 [In] d$ , gdzie:  $\varepsilon$  – jest molowym współczynnikiem absorpcji. Dla cienkich próbek można zaniedbać spadek natężenia światła przy przechodzeniu przez kolejne warstwy i natężenie światła może być uznane za stałe w całej objętości, wtedy wyrażenie na szybkość fotopolimeryzacji przyjmuje postać:

$$R_{POL} = k_p[M] \sqrt{\frac{2,3 \phi \varepsilon I_0 [In] d}{k_t}}. \quad (10)$$

Dzięki znajomości przebiegu procesu polimeryzacji i zachowania się układu reakcyjnego można modelować końcową budowę sieci oraz właściwości powstałego polimeru. Najlepszą możliwość kontroli nad procesem daje znajomość kinetyki polimeryzacji, a przede wszystkim wyżej opisanych parametrów kinetycznych [152]. Ze wzorów (9) oraz (10) widać, że szybkość polimeryzacji zależy m.in. od stężenia wiązań podwójnych, które dla monomerów dwufunkcyjnych jest równe stężeniu monomeru, a także od natężenia światła absorbowanego. A zatem można wysnuć następujące wnioski przydatne w planowaniu eksperymentu: liczba wiązań podwójnych można kontrolować poprzez wybór właściwego monomeru oraz jego odpowiednią ilość w mieszaninie; natomiast natężenie

światła absorbowanego jest silnie skorelowane z natężeniem światła padającego, które da się regulować poprzez zmianę intensywności wiązki świetlnej źródła.

W efekcie polimeryzacji powstaje struktura usieciowana. Na formowanie sieci polimerowej mają wpływ zarówno czynniki chemiczne, jak i fizyczne, m.in. skład mieszaniny, rodzaj monomeru, obecność tlenu podczas reakcji, temperatura [147]. Przebieg procesu może być kontrolowany poprzez modyfikację składu mieszaniny fotopolimeryzowalnej, zmianę mocy optycznej wiązki światła oraz czasu ekspozycji na promieniowanie. Właściwy dobór owych parametrów technologicznych pozwala na wytwarzanie elementów o z góry zaplanowanych kształtach i rozmiarach, a także na dopasowanie odpowiednich właściwości fizykochemicznych i optycznych. Dzięki temu, że fotopolimeryzacja zachodzi tylko w naświetlanych warstwach polimeru można wytwarzać elementy o rozmiarach rzędu mikrometrów dla potrzeb fotoniki.

Zjawiskiem niekorzystnym w przebiegu tego procesu jest efekt inhibicji tlenowej, który spowalnia proces polimeryzacji [153]. Bierze w nim udział tlen występujący w otoczeniu, jak również tlen rozpuszczony w mieszaninie, którego stężenie jest proporcjonalne do energii aktywacji. Energia aktywacji to graniczny poziom energii dostarczanej do układu, potrzebnej do pokonania bariery energetycznej reakcji chemicznej, aby rozpocząć proces. Wzrost stężenia tlenu w mieszaninie, a co za tym idzie wzrost wartości energii aktywacji, powoduje, że rozpoczęcie procesu fotopolimeryzacji wymaga dłuższego czasu ekspozycji na promieniowanie.

Podsumowując, mikrotipy mogą być wytwarzane za pomocą procesu fotopolimeryzacji na różnych włóknach, jednomodowych [101, 130, 154, 155], wielomodowych [156] oraz fonicznych [133], w tym wykonanych ze szkła krzemionkowego lub tworzywa sztucznego [101]. Najważniejszymi zastosowaniami tego typu elementów mikrooptycznych są: skaningowy mikroskop optyczny (SNOM) [157], połączenia światłowodowe [125, 134, 158], sprzęgacze światłowodowe [159], czy też elementy profilujące wyjściową wiązkę świetlną ze źródeł typu VCSEL [160]. Ich potencjalne zastosowania, we wskazanym powyżej przykładzie, SMF z mikrotipem wykorzystano do uzyskania submikronowej rozdzielczości światłowodowego mikroskopu skaningowego SOM [157]. Opisano również niskostratne połączenia pomiędzy krzemionkowym i polimerowym MMF [134], a także parą SMF [125, 158]. Ideę złącza polimerowego wykorzystano do wykonania mikromostu 2x2 pomiędzy czterema standardowymi telekomunikacyjnymi SMF opisanego jako sprzęgacz światłowodowy

[159]. Elementy tego typu zastosowano również w celu uformowania profilu wiązki światła wychodzącego ze źródeł typu VCSEL [160]. Oprócz wielu opisanych wyżej zastosowań wciąż pojawiają się nowe konfiguracje oraz wdrożenia tego typu rozwiązań w różnych dziedzinach badawczych.

Biorąc za podstawę wskazane we wstępie źródła literaturowe oraz ich szczegółową analizę sformułowana została następująca teza pracy:

***Istnieje możliwość wytwarzania i kształtowania mikrotipu polimerowego na czole światłowodu wielomodowego ze szkła krzemionkowego i jego zastosowanie w technologii czujnikowej.***

Wykazanie powyższej tezy wymaga rozwiązania następujących zadań:

1. Opracowanie technologii kształtowania geometrii mikrotipu polimerowego.
2. Opracowanie metodologii charakteryzacji właściwości optycznych mikrotipu polimerowego.
3. Badanie mikrotipu polimerowego jako przykładowego czujnika współczynnika załamania materiałów ciekłych i lotnych.

## **2. Technologia wytwarzania mikrotipów polimerowych na końcach włókien światłowodowych**

Opracowanie technologii kształtowania geometrii mikrotipu polimerowego wymagało analizy procesu wytwarzania tego mikroelementu ze szczególnym uwzględnieniem warunków eksperymentu. W ujęciu niniejszej pracy mikrotip jest trójwymiarowym elementem polimerowym wytworzonym na końcu włókna światłowodowego jako przedłużenie jego rdzenia i powstającym dzięki zjawisku fotopolimeryzacji. Istotna jest zatem znajomość parametrów procesu wytwarzania oraz taka ich kontrola, aby możliwe było uzyskanie geometrii i właściwości mikrotipu, które spełniałyby założone wymagania dopasowane do wybranego zastosowania. W niniejszym rozdziale przeprowadzono analizę najważniejszych parametrów procesu wytwarzania wpływających na geometrię i właściwości powstającej trójwymiarowej mikrostruktury polimerowej. W procesie optymalizacji uwzględnione zostały: skład procentowy oraz ilość użytej mieszaniny, charakterystyka spektralna zastosowanych źródeł światła wyzwalających proces fotopolimeryzacji, rodzaj włókna światłowodowego, jego pozycja względem pola grawitacyjnego oraz ilość energii dostarczonej do układu podczas fotopolimeryzacji [161]. Sam proces wytwarzania polegał na odpowiednim przygotowaniu mieszaniny, która umieszczana była na czole włókna światłowodowego, a po jej utwardzeniu za pomocą wybranego źródła światła tworzyła się trójwymiarowa mikrostruktura mikrotipu, która podlegała dalszej analizie.

### **2.1. Proces wytwarzania mikrotipów**

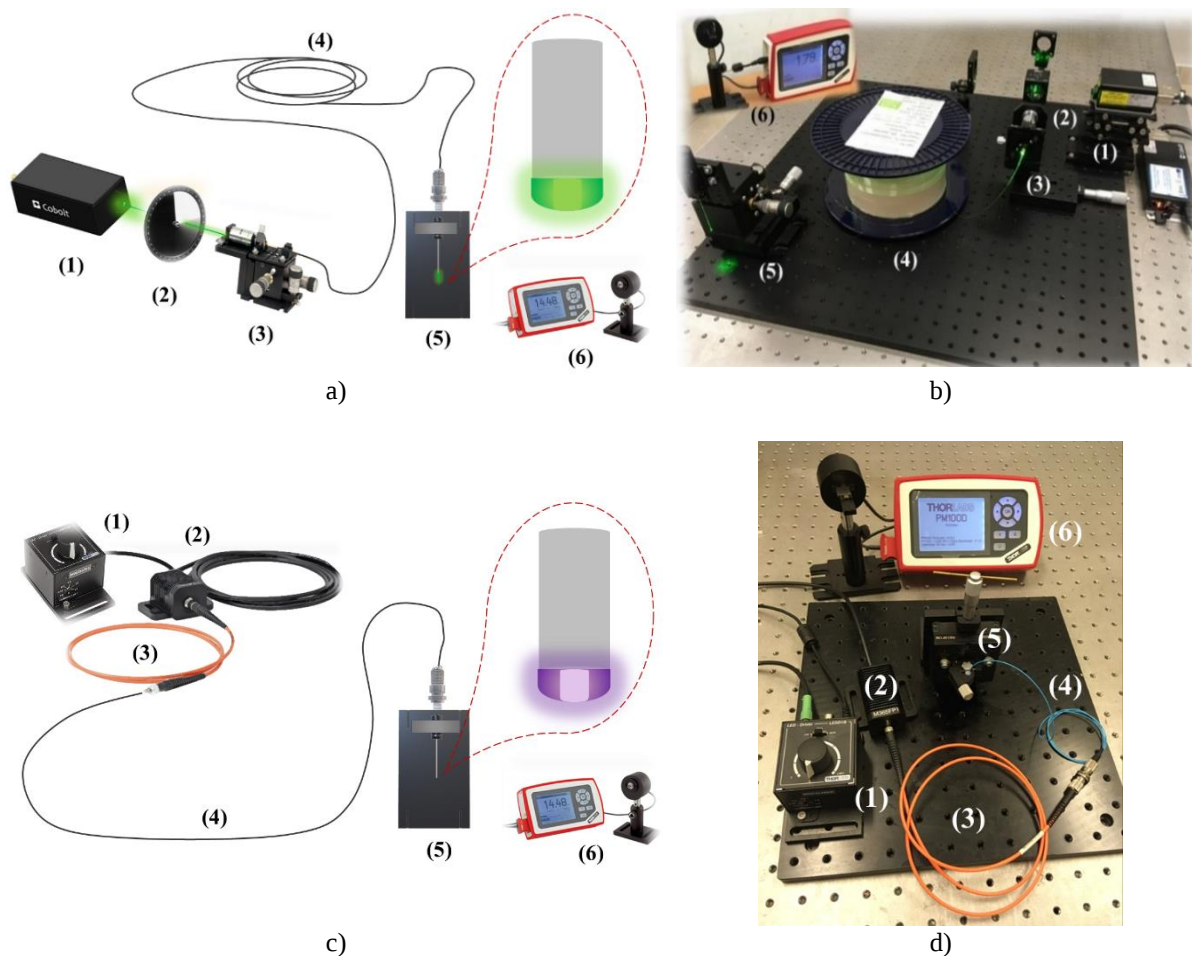
Proces wytwarzania mikrotipów przebiegał w kilku etapach. W pierwszej kolejności przygotowywano czoło włókna światłowodowego, stosując odpowiednią preparatykę. Kolejnym krokiem było nałożenie kropli specjalnie opracowanej mieszaniny na czoło włókna. Kropla oświetlana była falą elektromagnetyczną propagowaną przez rdzeń światłowodu, dzięki sprzężeniu jego końca z laserem o odpowiedniej charakterystyce spektralnej. Taka konfiguracja układowa pozwala na utwardzenie mieszaniny jedynie w wybranym obszarze. Po zakończeniu procesu polimeryzacji na czole włókna powstał mikrotip. Natomiast, niespolimeryzowany nadmiar mieszaniny zmywano izopropanolem.

Na Rysunku 1 przedstawiono schematy i zdjęcia dwóch stanowisk do wytwarzania mikrotipów, dla których podstawową różnicą było użyte źródło światła. W pierwszym układzie, którego schemat oraz zdjęcie pokazano odpowiednio na Rysunku 1a i 1b,

zastosowano laser ciągłego działania (1), który emitował wiązkę o długości fali 532 nm i nominalnej mocy 25 mW (Samba<sup>TM</sup>, *Cobolt*). Laser ten w dalszej części pracy nazywany jest skrótowo: laserem 532. Oprócz tego w układzie użyto: tłumik optyczny (2) służący do regulacji natężenia wiązki świetlnej, stolik z układem do wprowadzania wiązki światła do światłowodu (3) oraz uchwyt światłowodowy (5) służący do zamocowania końca włókna (4), na którym wytwarzano mikrotip.

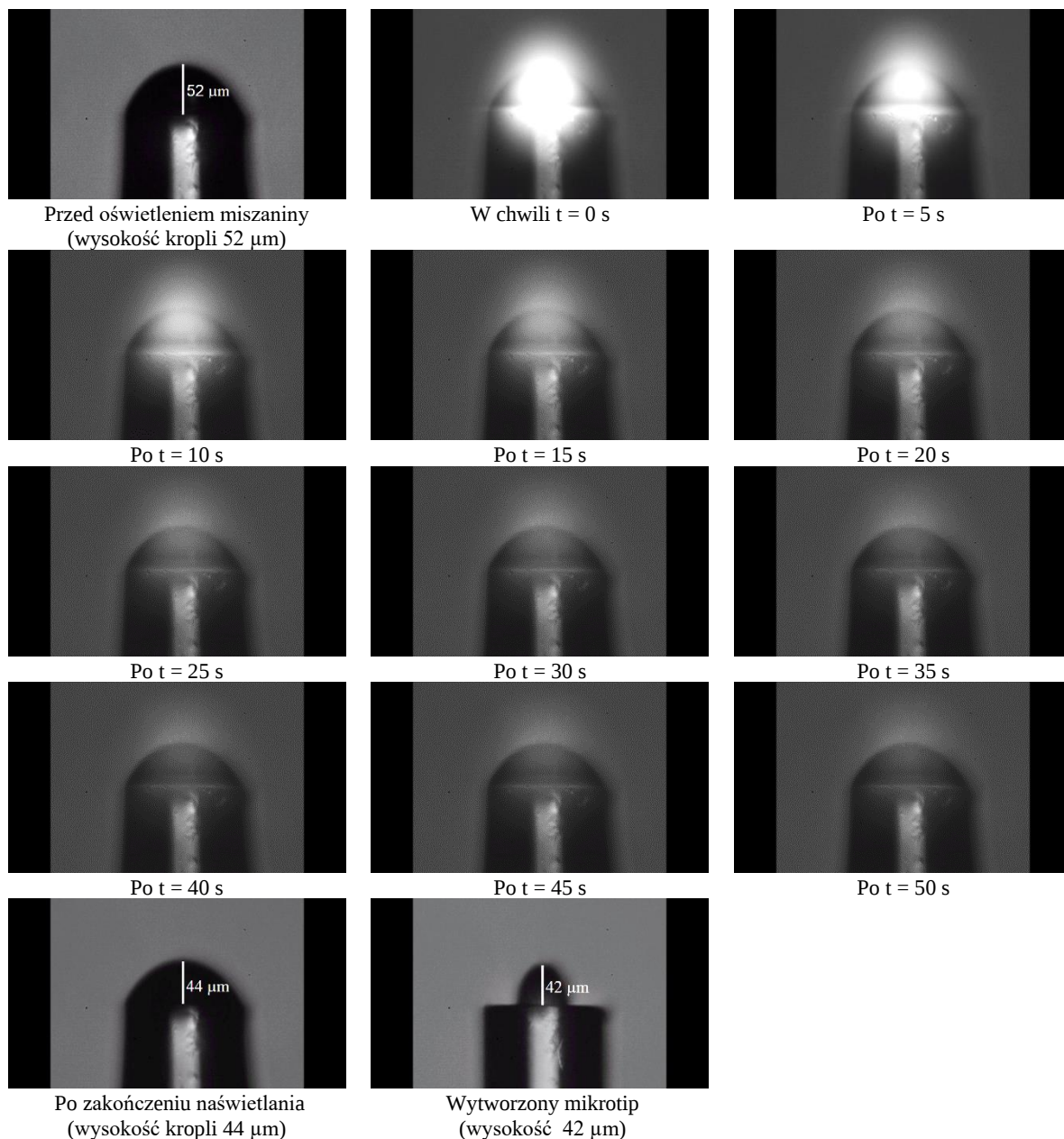
Drugie stanowisko pokazane na Rysunku 1c i 1d składało się z diody szerokopasmowej LED (2) (M365FP1-UV lub M530F2-VIS, *ThorLabs*) ze sterownikiem (1) pozwalającym na ustalenie wartości prądu sterującego (LEDD1B, *ThorLabs*). Zastosowane diody emitowały maksymalne natężenie wiązki odpowiednio dla długości fal 512 nm (VIS LED) oraz 365 nm (UV LED) i były używane zamiennie w zależności od wyboru mieszaniny. W układzie tym nie było konieczności wprowadzania światła do światłowodu z wolnej przestrzeni, albowiem obie diody posiadały wyjścia światłowodowe ze złączem SMA pozwalające na podłączenie odpowiedniego kabla światłowodowego (3), który z kolei łączono z przygotowanym włóknem (4). Ten koniec włókna, na którym miał powstać mikrotip, umieszczano w uchwycie światłowodowym pozwalającym na utrzymanie go w pionowej pozycji (5). Ponadto w obu stanowiskach wykorzystano miernik mocy optycznej (6) (S140C i PM100D, *ThorLabs*), który pozwalał na kontrolę tego parametru w procesie formowania mikrotipu.

Procedura wytwarzania mikrotipu w obu wyżej opisanych układach była identyczna. Na początku wybrany światłowód był sprzężony ze źródłem światła, a na jego drugim końcu mierzona była wyjściowa moc optyczna. Wartość ta stanowiła jeden z parametrów podlegających optymalizacji. Następnie, po odłączeniu włókna od miernika i umieszczeniu go w uchwycie, na jego czoło nanoszono kroplę mieszaniny monomeru, która po oświetleniu utwardzana była jako przedłużenie rdzenia światłowodu. Sekwencje procesu formowania przykładowego mikrotipu z półsferycznej kropli zostały zaprezentowane na Rysunku 2, na którym widać wyselekcjonowane kadry z filmu przedstawiającego proces utwardzania ciekłej mieszaniny podczas oświetlania go wiązką światła inicjującego proces fotopolimeryzacji.



**Rysunek 1.** Schematy i zdjęcia stanowisk do wytwarzania mikrotipów z wykorzystaniem: lasera 532 a) i b) [162]; lub diody szerokopasmowej LED c) i d) [163].

Pod każdym zdjęciem na Rysunku 2 umieszczono informacje o kluczowych parametrach takich, jak: wysokość kropli oraz mikrotipu, a także bieżącą chwilę naświetlania. Pierwszy kadr pokazuje półsferyczną kroplę cieklej mieszaniny przed rozpoczęciem jej oświetlania. Zmierzona wysokość kropli wynosiła wówczas około 52 mm. Kolejne kadry pokazują proces utwardzania mieszaniny, co widoczne jest pośrednio jako pole rozproszonego światła wychodzącego z rdzenia światłowodu i z powstającego mikrotipu. Zanikanie tego pola, widoczne na kolejnych zdjęciach, świadczy o tym, że wraz z utwardzaniem się kropli rosnący współczynnik załamania polimeru koncentruje coraz większą ilość światła w obszarze spolimeryzowanym, i wiązka jest kierowana pionowo w górę, prostopadle do kamery. Przedostatni kadr pokazuje zakończenie procesu naświetlania. Nieznacznie zmieniona geometria kropli widoczna jest jako zmniejszenie jej wysokości do około 44 mm. Po usunięciu niespolimeryzowanej mieszaniny widać powstały w tym procesie mikrotip o wysokości około 42 mm, prezentowany na ostatnim kadrze.



**Rysunek 2.** Sekwencja zdjęć powstającego mikrotipu zarejestrowana przy użyciu układu mikroskopowego z kamerą. Proces naświetlania trwał 50 s. Na ostatnim kadrze zdjęcie wytworzonego mikrotipu po zmyciu resztek niespolimeryzowanej mieszaniny alkoholem izopropylowym.

### 2.1.1. Właściwości optyczne mieszaniny fotopolimeryzowalnej

Podstawowy skład mieszaniny wykorzystywanej do wytwarzania mikrotipów stanowią co najmniej dwa komponenty: monomer oraz fotoinicjator. Do badań wybrano dwa monomery akrylanowe tj.: 3-funkcyjny triakrylan pentaerytrytolu (PETA, *Sigma-Aldrich*) i 2-funkcyjny tricyklo dekanodimetanol diakrylanu (TCDMA, *Sigma-Aldrich*). Posiadają one odpowiednie właściwości fizykochemiczne do zastosowania celem wytwarzania mikrotipów polimerowych. Pierwszy z tych materiałów był już stosowany

w eksperymentach opisanych w literaturze [130], natomiast drugi został przebadany w ramach niniejszej pracy [156]. Ponadto, dla PETA ustalono, że zapewnia on odpowiednie właściwości mechaniczne mikrotypu (sztywność i twardość) [161].

Aby mieszanina miała zdolność do fotopolimeryzacji musi zawierać składnik światłoczuły, który został dobrany na podstawie charakterystyki spektralnej źródła światła użytego do utwardzania. Zastosowano dwa rodzaje systemów fotoinicjujących: mieszanina, która miała być utwardzana światłem UV (dalej skrótowo - mieszanina UV) zawierała fotoinicjator 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPAP, *Sigma-Aldrich*) [164], natomiast mieszaninę utwardzaną światłem VIS (dalej skrótowo - mieszanina VIS) uzupełniono solą disodową Eozyny Y, czułą w zakresie spektralnym 450 – 550 nm [154, 165]. Dodatkowo do mieszaniny VIS konieczne było wprowadzenie koinicjatora tj. dietanolaminy metylu (MDEA) [162] wspomagającej proces polimeryzacji.

Sam przebieg procesu polimeryzacji wygląda następująco. W pierwszej kolejności ma miejsce proces inicjacji zapoczątkowany promieniowaniem VIS lub UV. Tworzenie kationu rodnikowego na azocie trzeciorzędowym w obecności eozyny i MDEA, wzbudzone jest fotonem z zakresu widzialnego (na przykład foton o długości fali 532 nm). Pod wpływem promieniowania UV możemy mieć do czynienia z rozkładem DMPAP na aktywny (tj. inicjujący) element rodnika benzolowego i pasywny element rodnika acetylowego (foton o długości fali 365 nm). Kolejnym etapem procesu polimeryzacji jest rozrost łańcucha, zwany propagacją. Wzrost ten polega na sukcesywnym przyłączaniu się cząsteczek monomeru, początkowo do wolnego rodnika powstałego w fazie inicjacji polimeryzacji, a następnie do wciąż rosnących makrorodników [166]. Wolny rodnik używa jednego elektronu z wiązania  $\pi$  do utworzenia bardziej stabilnego wiązania z atomem węgla. Drugi elektron wraca do drugiego atomu węgla, przekształcając całą cząsteczkę w kolejny rodnik. W ten sposób zaczyna się tworzyć łańcuch polimerowy. Zakończenie tego etapu może nastąpić poprzez kilka różnych mechanizmów. Połączenie dwóch aktywnych końców łańcucha może być zrealizowane w wyniku reakcji prostego łączenia lub ich dysproporcjonowania. Dysproporcjonowanie rodnikowe zachodzi, gdy wodór na jednym końcu łańcucha zostaje oddzielony od drugiego, tworząc polimer z nasyconą lub nienasyconą grupą końcową. Możliwa jest również polikondensacja, a nawet kombinacja tych reakcji, ze względu na trzy miejsca aktywne (wiązania  $C = C$ ) w tym monomerze.

W Tabeli 1 przedstawiono zakresy procentowe składników mieszanin wraz z podaniem ich stężeń wagowych. W zakresach tych prowadzono optymalizację mającą na

celu uzyskane mieszaniny o najlepszych, z punktu widzenia niniejszej pracy, właściwościach optycznych. Tabela ta zawiera również przyjęte dla mieszanin nazewnictwo łączące zakres spektralny czułości mieszaniny oraz nazwę skróconą zastosowanego monomeru i będzie ono stosowane w dalszej części pracy.

**Tabela 1.** Skład procentowy optymalizowanych mieszanin; UV PETA - mieszanina utwardzana promieniowaniem UV z monomerem PETA, UV TCDMA - mieszanina utwardzana promieniowaniem UV z monomerem TCDMA, VIS PETA - mieszanina utwardzana promieniowaniem VIS z monomerem PETA, VIS TCDMA - mieszanina utwardzana promieniowaniem VIS z monomerem TCDMA.

| Typ źródła światła | UV          |             | VIS         |             |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Nazwa mieszaniny   | UV PETA     | UV TCDMA    | VIS PETA    | VIS TCDMA   |
| Monomer (wt %)     | 99,70–99,95 | 99,70–99,95 | 89,00–92,40 | 89,00–92,40 |
| Inicjator (wt %)   | 0,05–0,30   | 0,05–0,30   | 0,40–1,00   | 0,40–1,00   |
| Koinicjator (wt %) | -           | -           | 7,00–10,00  | 7,00–10,00  |

Jako wstępne przeprowadzono badania właściwości optycznych mieszanin w fazie ciekłej oraz ich spolimeryzowanych form. Wszystkie opisane mieszaniny polimerowe zostały zbadane za pomocą refraktometru Abbego, dzięki czemu uzyskano dokładne wartości współczynnika załamania – RI dla postaci ciekłej i stałej (Tabela 2). Niepewności pomiaru RI zostały określone na poziomie  $2\sigma$ , gdzie  $\sigma$  to odchylenie standardowe.

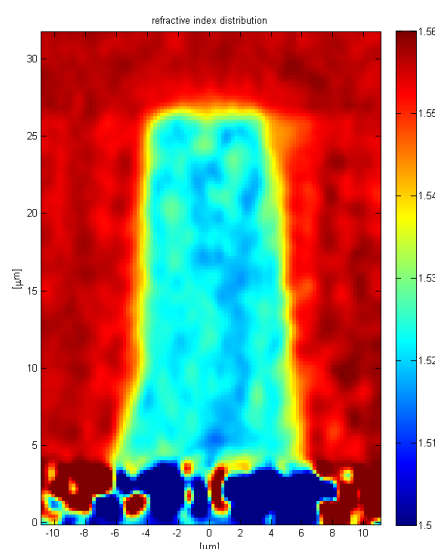
**Tabela 2.** Zmierzone wartości współczynnika załamania dla użytych mieszanin przed i po polimeryzacji.

| Źródło światła   | UV      |        |          |        | VIS      |        |           |        |
|------------------|---------|--------|----------|--------|----------|--------|-----------|--------|
| Nazwa mieszaniny | UV PETA |        | UV TCDMA |        | VIS PETA |        | VIS TCDMA |        |
| Faza             | ciekła  | stała  | ciekła   | stała  | ciekła   | stała  | ciekła    | stała  |
| RI               | 1,4834  | 1,5159 | 1,5041   | 1,5077 | 1,4816   | 1,5076 | 1,5012    | 1,5268 |
| Niepewność RI    | 0,0004  | 0,0002 | 0,0004   | 0,0008 | 0,0006   | 0,0008 | 0,0004    | 0,0004 |

Współczynnik załamania szkła krzemionkowego wynosi 1,4607 dla 530 nm i 1,4745 dla 365 nm [167]. W odniesieniu do tych wartości, każda z mieszanin, czy to w formie ciekłej, czy spolimeryzowanej, posiada większy współczynnik załamania niż RI szkła. Nawet przy uwzględnieniu, że oświetlenie refraktometru Abbego było światłem białym widać, że spolimeryzowany materiał ma większy współczynnik załamania niż jego faza ciekła oraz że skład mieszaniny wpływa na wartość tego parametru. Zatem stosując modyfikację składu mieszaniny można uzyskać polimer o wcześniej założonym współczynniku załamania, jednak nie mniejszym niż 1,5 dla materiału spolimeryzowanego. Powyższe dane potwierdzają efekt zanikania wiązki rozproszonej w czasie formowania się mikrotipów, pokazane w sekwencji zdjęć na Rysunku 2, co ma związek ze wzrostem

współczynnika załamania podczas utwardzania. Struktura taka ma charakter falowodu. Mikrotip powstający wzdłuż przedłużenia rdzenia światłowodu jest otaczany niespolimeryzowaną mieszaniną o niższym współczynniku załamania.

Nawiązując do doniesień literaturowych [136, 168] w badaniach tomograficznych uzyskano rozkład przestrzenny współczynnika załamania wewnątrz struktury mikrotipu. Dokładna analiza wyników wskazuje, że rozkład ten jest niejednorodny (Rysunek 3). W miarę oddalania się od środka mikrotipu wartość współczynnika załamania rośnie, a różnica pomiędzy skrajnymi wartościami wynosi maksymalnie około 0,0007. Ze względu na tak małą różnicę przyjmuje się, że w przybliżeniu rozkład RI wewnątrz mikrotipu jest jednorodny. Dane eksperymentalne potwierdzone zostały także stosowanymi symulacjami komputerowymi, które zostały udostępnione przez dr Michała Dudka [169].



**Rysunek 3.** Rozkład przestrzenny współczynnika załamania na przekroju mikrotipu: około  $1,52 \pm 0,01$  (wyższy RI na zewnętrznej części mikrotipu jest wynikiem oddziaływania tła – tłem w tomografie była ciecz immersyjna o RI równym 1,5566) [169].

### 2.1.2. Charakterystyka spektralna źródeł światła

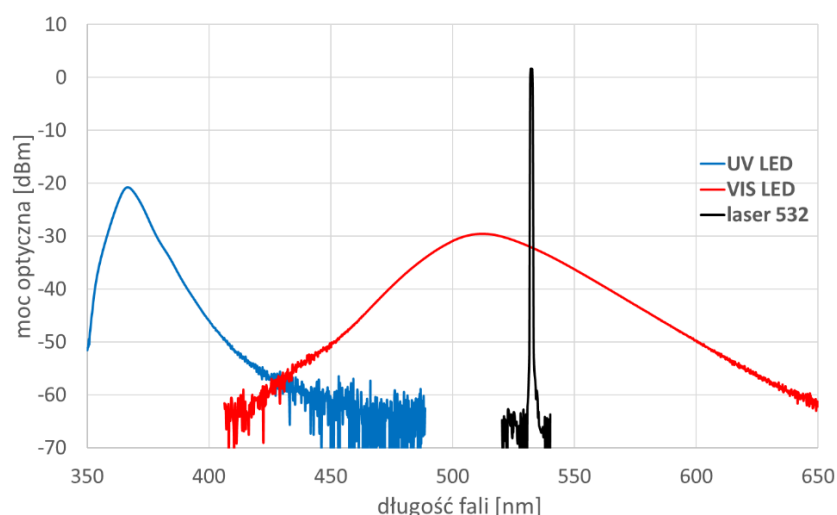
Charakterystyka spektralna źródła światła ma duży wpływ na geometrię uzyskiwanych mikrotipów [156] i powinna być odpowiednio dopasowana do składu wybranej mieszaniny, ponieważ proces sieciowania polimeru można zainicjować tylko promieniowaniem w pewnym zakresie długości fali.

W badaniach stosowano laser o centralnej długości fali 532 nm (laser 532) [162, 170, 171] oraz dwie diody szerokopasmowe z centralnymi długościami fali 512 nm (dalej - VIS

LED) [170, 171] oraz 365 nm (dalej - UV LED) [164, 170, 171]. Charakterystyki widmowe opisanych źródeł przedstawia Rysunek 4.

W części badań eksperymentalnych wykorzystano też laser He-Cd, który emituje wiązkę o długości fali 325 nm i mocy 35 mW, jednakże ta długość fali była poza zakresem posiadanego analizatora widma, co nie pozwoliło na pokazanie jego charakterystyki widmowej. Aczkolwiek kształt otrzymanych mikrotipów pokazanych w dalszej części pracy wskazuje na wąskopasmowy charakter jego pracy.

Zmierzone charakterystyki zostały porównane z zakresami absorpcyjnymi materiałów inicjujących proces fotopolimeryzacji dla obu typów mieszanin. Nakładanie się tych charakterystyk potwierdziło możliwość stosowania wyselekcjonowanych źródeł.

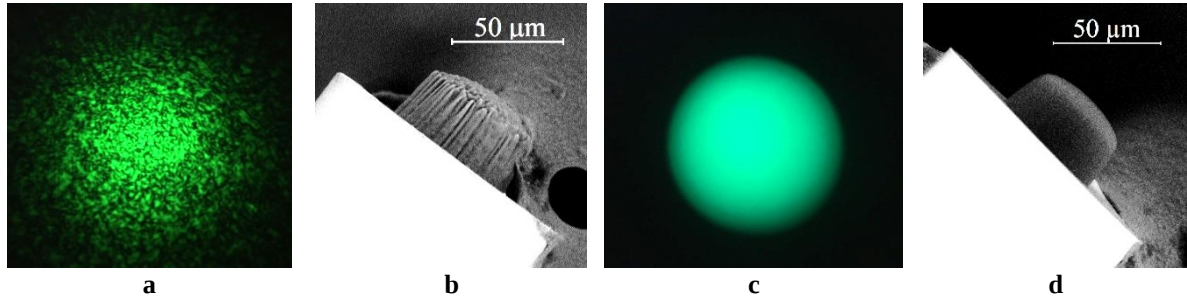


**Rysunek 4.** Charakterystyka widmowa wybranych źródeł światła: laser 532 (kolor czarny), VIS LED (czerwony), UV LED (niebieski).

Sprawdzono również charakterystyki wiązki światła wychodzące ze światłowodu rejestrując obrazy w polu bliskim. Na Rysunku 5 przedstawione zostały obrazy z kamery CCD (*Thorlabs*) prezentujące rozkład natężenia wiązki optycznej wychodzącej z włókna wielomodowego o gradientowym rozkładzie współczynnika załamania i o średnicy rdzenia 62,5  $\mu\text{m}$  (MMF62), oświetlanego laserem 532 [Rysunek 5a)] oraz diodą VIS LED [Rysunek 5c)], a także przykładowe zdjęcia z SEM (Phenom ProX, *PIK-Instruments*) mikrotipów wytworzonych przy użyciu tych źródeł odpowiednio [Rysunek 5b i 5d)].

W obu przypadkach mikrotipy posiadają półokrągły wierzchołek o dużym promieniu krzywizny, natomiast średnice podstawy i wysokości mikrotipów wynoszą odpowiednio 63  $\mu\text{m}$  i 34  $\mu\text{m}$  oraz 54  $\mu\text{m}$  i 29  $\mu\text{m}$ . Na zdjęciach z SEM widać także, że struktura powierzchni tych elementów odzwierciedla charakterystykę modową zastosowanego źródła

światła. Dla mikrotipów wytworzonych przy użyciu lasera 532 [Rysunek 5b)], ich powierzchnia jest niejednolita i chropowata tak jak obraz pola modowego [Rysunek 5a)]. Dla diody VIS LED charakterystyka modowa wychodząca ze światłowodu jest jednorodna z nieznacznym zanikaniem intensywności na brzegach [Rysunek 5c)], co przekłada się na gładką powierzchnię boczną i czołową powstającego mikrotipu [Rysunek 5d)]. Tym samym można stwierdzić, iż różnice pomiędzy prezentowanymi na zdjęciach mikrotipami wynikają przede wszystkim z ilości modów prowadzonych w tych dwóch przypadkach.



**Rysunek 5.** Rozkład natężenia wiązki optycznej wychodzącej z włókna MMF62 oświetlanego: a) laserem 532; c) VIS LED; oraz obrazy mikrotipów wykonanych z użyciem tych źródeł: b) laser 532, moc optyczna 30  $\mu$ W, czas naświetlania 60 s, wysokość 34  $\mu$ m, średnica podstawy 63  $\mu$ m; d) VIS LED, moc optyczna 40  $\mu$ W, czas naświetlania 60 s, wysokość 29  $\mu$ m, średnica podstawy 54  $\mu$ m.

Propagację modów w światłowodzie charakteryzuje częstotliwość znormalizowana  $V$  i na jej podstawie można określić, czy światłowód jest jedno-, czy wielomodowy [172]. Dla światłowodów o skokowej zmianie współczynnika załamania relacja matematyczna opisująca częstotliwość znormalizowaną ma postać [173, 174]:

$$V_{step} = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_R^2 - n_P^2} = \frac{2\pi a}{\lambda} NA \quad (11)$$

Natomiast dla włókien o gradientowym rozkładzie profilu współczynnika załamania, odpowiednio:

$$V_{grad}(r) = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^\alpha} \quad dla \quad 0 < r < a \quad (12)$$

gdzie:  $a$  - promień rdzenia,  $\lambda$  - długość fali,  $n_R$ ,  $n_P$  - współczynniki załamania rdzenia i płaszczka,  $NA$  - apertura numeryczna,  $\alpha$  - współczynnik wynoszący 2 dla włókien gradientowych.

Relacja ta jest słuszna jedynie dla niewielkich różnic pomiędzy współczynnikiem załamania rdzenia i płaszczka. W światłowodach wielomodowych liczba modów

przewodzonych w włóknie jest proporcjonalna do  $V^2/2$  i opisać ją można w sposób następujący [174]:

$$M = \begin{cases} \frac{V^2}{2} & \text{włókno skokowe} \\ \frac{V^2}{2} \frac{\alpha}{\alpha + 2} & \text{włókno gradientowe } (\alpha = 2) \end{cases} \quad (13)$$

Stosując relację (13) można dokonać oszacowania liczby modów propagowanych w światłowodzie. Centralną długość fali oraz szerokość połówkową (FWHM z ang. Full-Width at Half Maximum), częstotliwość znormalizowaną oraz szacowaną liczbę modów dla światłowodu wielomodowego MMF62 przedstawiono w Tabeli 3. W obliczeniach przyjęto, że laser 532 jest źródłem jednomodowym o szerokości widmowej około  $\Delta\lambda = 0,1\text{nm}$ . Ze względu na zachowanie spójności lasera 532 podana w Tabeli 3 liczba ponad pięciu tysięcy modów podlega wzajemnemu oddziaływaniu dając na wyjściu efekt interferencji międzymodowej [złożona struktura plamkowa, Rysunek 5a)]. Dla VIS LED oraz UV LED będących niespójnymi źródłami szerokopasmowymi, liczba modów propagowanych w włóknie jest proporcjonalnie większa. Traktując je jako źródła polichromatyczne, liczba źródeł może być określona jako porównanie ich szerokości widmowej FWHM w stosunku do lasera 532, co daje odpowiednio 200 i 50 źródeł dla VIS LED i UV LED (Tabela 3). Następnie mnożąc te liczby przez wartość częstotliwości znormalizowanej uzyskuje się olbrzymie ilości modów w strukturze (Tabela 3). Ich wzajemne niekoherentne oddziaływanie na wyjściu ze struktury włókna prowadzi do prawie jednolitego rozkładu mocy o gaussowskim profilu [Rysunek 5c)].

**Tabela 3.** Szacowana liczba modów włókna MMF62 na podstawie centralnej długości fali oraz szerokości połówkowej wybranych źródeł światła.

| Źródło światła | Centralna długość fali [nm] | Szerokość połówkowa [nm] | Liczba źródeł | Częstotliwość znormalizowana V | Szacowana liczba modów M (13) |
|----------------|-----------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Laser 532      | 532                         | 0,1                      | 1             | 101                            | 5 146                         |
| VIS LED        | 512                         | 20                       | 200           | 105                            | 1 111 079                     |
| UV LED         | 365                         | 5                        | 50            | 148                            | 546 561                       |

### 2.1.3. Podstawowe parametry techniczne wybranych światłowodów

Polimerowe mikrotipy mogą być wytwarzane m.in. na światłowodach krzemionkowych jednomodowych (SMF) [130], w tym na standardowych włóknach telekomunikacyjnych SMF-28e + [135], SMF-28 [175] oraz SMF 488 nm (SM-450) [100],

ale także na włóknach fotonicznych (LMA-10) [133]. Potencjalne zastosowania mikrotipów wytwarzanych na włóknach SMF wymagały zbadania rozkładu wiązki wychodzącej ze światłowodu w obszarze pola dalekiego [130, 175], a także analizy rozkładu współczynnika załamania światła w tego typu elementach optycznych [135, 136, 176]. Na włóknie wielomodowym MMF62 mikrotipy wytwarzano przy użyciu światła widzialnego [100, 162]. Co więcej, badania własne pokazały, że na tym włóknie wytwarzać można również mikrotipy z materiału utwardzanego światłem UV [164].

Analizując właściwości optyczne (intensywność przechodzącego światła), fizyczne (wytrzymałość mechaniczną, powierzchnię adhezji) oraz geometryczne (wymiary i kształt), polimerowych mikrostruktur uznano, że wytwarzanie ich na końcach włókien MMF daje perspektywę przygotowania platformy czujnikowej. Porównanie właściwości odbiciowych mikrotipów wytwarzanych przy użyciu światła UV oraz VIS na włóknach wielomodowych o różnych średnicach rdzenia: 50  $\mu\text{m}$  (MMF50) [156], 105  $\mu\text{m}$  (MMF105) [156, 170] i 200  $\mu\text{m}$  (MMF200) [156, 164] pozwoliło na optymalizację takiej platformy.

Przywołane badania pokazały, że charakterystyka modowa światłowodu ma duży wpływ na kształtowanie mikrotipu [156, 162, 164]. Dlatego na etapie optymalizacji procedury wytwarzania mikrotipów zastosowano różne światłowody wytworzone na bazie szkła krzemionkowego, których najważniejsze parametry techniczne zostały zgromadzone w Tabeli 4.

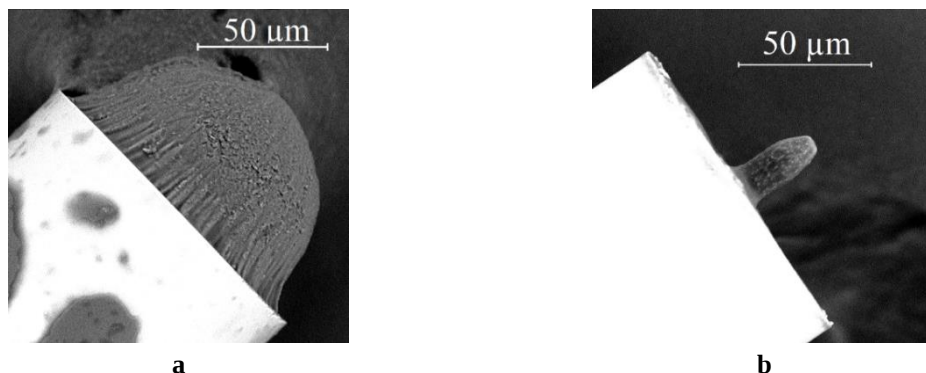
**Tabela 4.** Podstawowe parametry techniczne wybranych włókien SMF oraz MMF.

| Nazwa światłowodu | Średnica rdzenia   | Średnica płaszczu | NA    | Profil współczynnika załamania |
|-------------------|--------------------|-------------------|-------|--------------------------------|
| SMF               | 8 $\mu\text{m}$    | 125 $\mu\text{m}$ | 0,14  | skokowy                        |
| MMF50             | 50 $\mu\text{m}$   | 125 $\mu\text{m}$ | 0,22  | skokowy                        |
| MMF62             | 62,5 $\mu\text{m}$ | 125 $\mu\text{m}$ | 0,275 | gradientowy                    |
| MMF105            | 105 $\mu\text{m}$  | 125 $\mu\text{m}$ | 0,22  | skokowy                        |
| MMF200            | 200 $\mu\text{m}$  | 225 $\mu\text{m}$ | 0,39  | skokowy                        |

Wykorzystano następujące światłowody: jednomodowy SMF oraz wielomodowe MMF50, MMF105, MMF200 ze skokowym rozkładem współczynnika załamania, o średnicach rdzenia wynoszących odpowiednio: 8  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 105  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  oraz standardowy światłowód wielomodowy MMF62 o gradientowym rozkładzie współczynnika załamania i średnicy rdzenia 62,5  $\mu\text{m}$ .

Na podstawie Rysunku 6 można zauważyć, że przewagą włókien wielomodowych nad włóknami jednomodowymi jest wielkość średnicy rdzenia mająca bezpośredni wpływ

na szerokość podstawy powstającego elementu. Zwiększa to powierzchnię łączenia pomiędzy podstawą mikrotipu a czołem włókna. Ponadto wartość sygnału optycznego propagowanego we włóknie wielomodowym jest relatywnie większa.



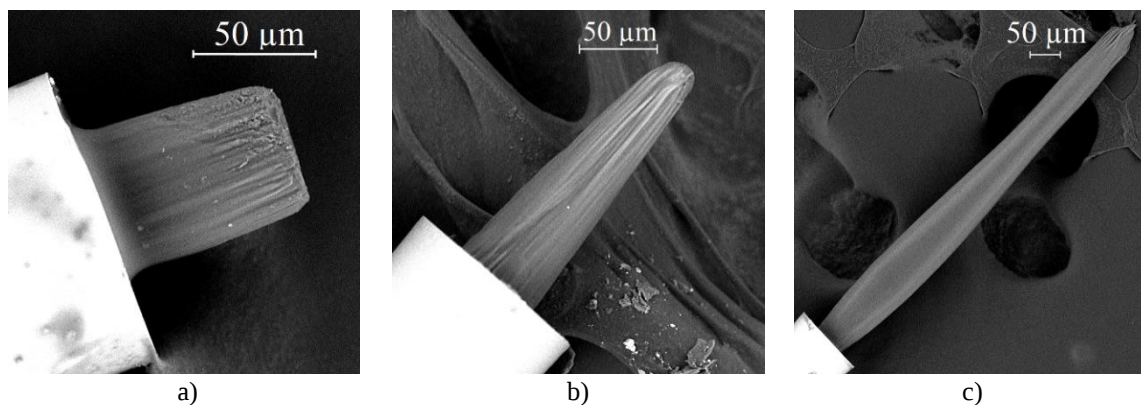
**Rysunek 6.** Zdjęcia SEM mikrotipu z mieszaniny VIS PETA utwardzanej laserem 532, wytworzonego na standardowych włóknach: a) MMF105 i b) telekomunikacyjnym SMF.

#### 2.1.4. Parametry techniczne procesu wytwarzania

Za podstawowe parametry procesu wytwarzania mikrotipów przyjęto: ilość mieszaniny, położenie włókna oraz ilość energii pochłanianej przez mieszaninę podczas fotopolimeryzacji. Umieszczenie kropli mieszaniny na końcu włókna odbywało się za pomocą specjalnej szpatułki. Kształt kropli determinowały siły adhezji, występujące na granicy fazy ciała stałe – ciecz (światłowód - ciekła mieszanina). W przypadku interakcji mieszaniny monomeru z powierzchnią światłowodu krzemionkowego kształt ten w dużej mierze zależał od lepkości cieczy oraz od średnicy włókna. Siły adhezji mają wpływ na półkulisty kształt kropli, o średnicy podstawy równej średnicy czoła użytego światłowodu. Kontrola ilości nakładanego ciekłego materiału była ograniczona. Niemniej jednak, nanosząc za każdym razem podobną objętość mieszaniny uzyskiwano bardzo zbliżone kształty i wymiary formowanej kropli.

W procesie wytwarzania mikrotipów tak ustalono warunki eksperymentu, że koniec włókna, na którym powstawał polimeryzowany element był zawsze skierowany pionowo w dół. Warto jednak podkreślić, że sposób ułożenia włókna w przestrzeni podczas procesu wytwarzania, w zdecydowanej większości przypadków, nie miał wpływu na kształtowanie oraz na ostateczny wygląd mikroelementu. Powodem tego jest kluczowa rola sił adhezji pomiędzy włóknem a ciekłą mieszaniną w porównaniu do drugorzędnego znaczenia siły grawitacji.

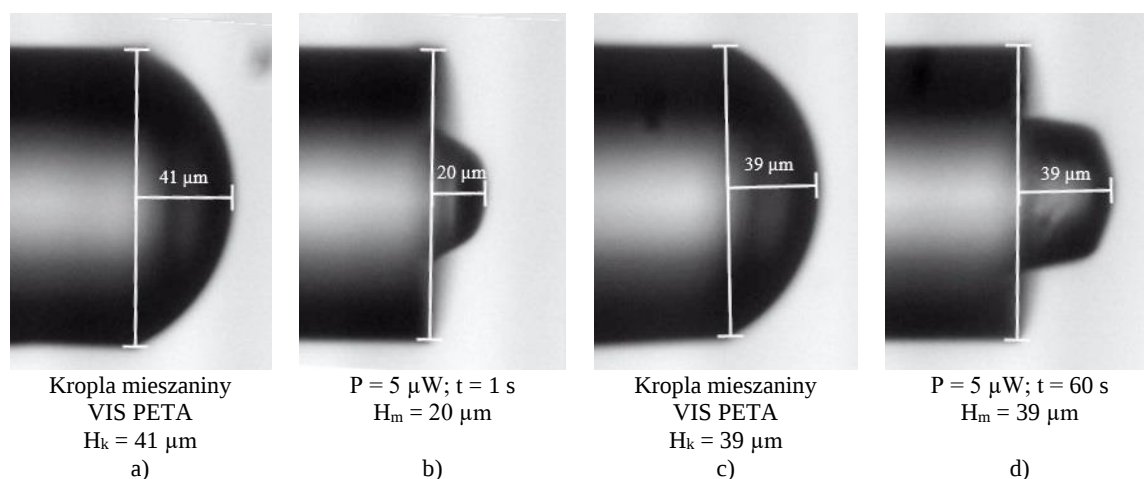
Istnieją jednak przypadki, zaobserwowane dla włókna MMF50, formowania się mikrotipu o szczególnie dużej wysokości, jak pokazano na Rysunku 7. Geometria taka powstawała na skutek spływania ciekłej mieszaniny podczas procesu polimeryzacji powodując tym samym wydłużanie się kropli, a jej utwardzona część stanowiła falowód prowadzący światło do kolejnych warstw napływającej cieczy, które stawały się kolejnymi warstwami narastającego mikroelementu. W efekcie mikrotip miał znacząco większą wysokość, która zależała od ilości nakładanego materiału i od szybkości spływania mieszaniny po powierzchni bocznej światłowodu oraz tworzącego się mikrotipu. W przypadku formowania tych struktur orientacja światłowodu w stosunku do kierunku działania pola grawitacyjnego może mieć znaczenie, jakkolwiek badania tego typu nie były prowadzone.



**Rysunek 7.** Zdjęcia SEM dynamicznej regulacji wzrostu wysokości mikrotipów wytwarzanych na światłowodzie MMF50 dla mocy optycznej  $30\ \mu\text{W}$  w czasie 60 s w trakcie spływania ciekłej mieszaniny w polu grawitacyjnym wzdłuż rosnącego mikrotipu, który uzyskał następujące wysokości: a)  $79,5\ \mu\text{m}$ , b)  $170\ \mu\text{m}$  i c)  $681\ \mu\text{m}$ . Wysokość mikrotipu zależała od ilości nakładanego materiału oraz od szybkości spływania mieszaniny po powierzchni bocznej światłowodu i tworzącego się mikrotipu.

Istotnym parametrem, wpływającym na geometrię mikrotipu, była ilość energii optycznej pochłoniętej przez mieszaninę, która zależała od czasu ekspozycji i mocy optycznej wychodzącej ze światłowodu. Oświetlenie mieszaniny wyzwało proces fotopolimeryzacji i tworzy się trójwymiarowa struktura polimerowa. Jej wymiary można kontrolować poprzez zmianę ilości zaabsorbowanej przez układ energii. Na podstawie informacji zawartych m.in. w [161] wiadomo, że wysokość mikrotipów wytwarzanych na światłowodach jednomodowych wzrasta wraz z wydłużaniem się czasu naświetlania. Stąd jednym z pierwszych zadań badawczych było sprawdzenie, czy ta zależność występuje również dla wybranych włókien wielomodowych. Na Rysunku 8 widać zdjęcia z mikroskopu optycznego prezentujące czoło włókna MMF62 z nałożoną kroplą monomeru VIS PETA [ $H_k$  – wysokość kropli, Rysunek 8a) i 8c)]. Natomiast na Rysunkach 8b) i 8d)

pokazano mikrotipy wytworzone przez oświetlenie fotopolimeru przy użyciu źródła VIS LED z mocą optyczną  $5 \mu\text{W}$  dla dwóch różnych czasów ekspozycji tj.: 1 s i 60 s ( $H_m$  – wysokość mikrotipu). Można zauważyć, że kształt i rozmiar mikrotipu zależą od ilości zaabsorbowanej przez mieszaninę energii. Wraz ze wzrostem długości czasu naświetlania element zmienia swoją geometrię ze ściętego stożka na kształt zbliżony do walca, natomiast jego wysokość zmienia się od  $H_m = 20 \mu\text{m}$  do  $H_m = 39 \mu\text{m}$ . Oznacza to, że w każdym z prezentowanych dwóch przypadków została zaabsorbowana inna ilość energii. Potwierdza to tezę, że w obliczu dłuższego czasu ekspozycji, proces polimeryzacji zachodzi w większej objętości mieszaniny. Podczas oświetlania mieszaniny monomer zostaje stopniowo utwardzany tworząc falowód prowadzący światło do kolejnych warstw [175]. Jeżeli czas ekspozycji jest wystarczająco długi, pozwalający, aby polimeryzacja zaszła w całej objętości mieszaniny, wówczas wysokość mikrotipu jest równa wysokości pierwotnej kropli [Rysunek 8d)]. Na podstawie przeprowadzonych prób ustalono, że czas graniczny, dla którego polimeryzacja następuje wzdłuż całej wysokości kropli wynosi 60 s. Zwiększanie czasu powyżej tej wartości nie powodowało już żadnych istotnych zmian wysokości. Z kolei, krótszy od granicznego czas ekspozycji zmniejszał ilość spolimeryzowanego materiału, a tym samym wysokość powstającego elementu. Podsumowując można stwierdzić, że czas ekspozycji jest czynnikiem determinującym wysokość powstającego mikrotipu.



**Rysunek 8.** Zdjęcia z mikroskopu optycznego obrazujące wpływ czasu ekspozycji na wysokość mikrotipu na światłowodzie MMF62: a) i c) włókno z nałożoną kroplą mieszaniny VIS PETA, natomiast b) i d) mikrotipy utwardzane przy użyciu źródła VIS LED, dla czasu ekspozycji równego odpowiednio: 1 s i 60s.

Opisane powyżej zależności dotyczą jedynie procesu fotopolimeryzacji zachodzącego pod wpływem światła widzialnego. Podczas utwardzania monomeru przy użyciu źródła UV LED czas ekspozycji nie wpływa na ostateczne wymiary mikrotipu.

Rozbieżność tą można wyjaśnić analizując przebieg procesu fotopolimeryzacji inicjowanej przy użyciu tych dwóch źródeł. Fotopolimeryzacja jest procesem łańcuchowym, oświetlenie mieszaniny powoduje natychmiastowe rozpoczęcie sieciowania, przy czym, w przypadku promieniowania UV polimeryzacja następuje znacznie szybciej, w porównaniu do VIS, ze względu na szybsze tworzenie się rodników [150]. Dodatkowo zaobserwowano, że fotopolimeryzacja z użyciem światła z zakresu ultrafioletu zachodzi lawinowo, co oznacza, że raz zainicjowana polimeryzacja zachodzi w sposób ciągły do momentu pełnego usieciowania, nawet gdy polimer przestaje być oświetlany. Natomiast w przypadku inicjacji światłem z zakresu widzialnego zaprzestanie oświetlania powoduje przerwanie procesu polimeryzacji. Dlatego używając źródła VIS można uzyskać mikrotipy o wybranej wysokości dostosowując odpowiednio długość czasu ekspozycji.

Relację pomiędzy czasem ekspozycji a wysokością elementu, zaprezentowaną na Rysunku 8, potwierdzono szeregiem prób, które przeprowadzono dla mikrotipów wykonywanych z mieszaniny VIS dla wybranych mocy:  $5\ \mu\text{W}$  i  $30\ \mu\text{W}$  oraz dla czasów ekspozycji: 1 s i 60 s. Wysokość kropli wynosiła średnio  $40 \pm 2\ \mu\text{m}$ . Dla krótkiego czasu ekspozycji (1 s) mikrotipy miały wysokość  $26 \pm 3\ \mu\text{m}$ , a więc różnica  $H_k - H_m$  w tym przypadku wynosiła  $14\ \mu\text{m}$ . Mikrotip był mniejszy niż pierwotna kropla, co świadczyło o tym, że polimeryzacja zaszła tylko w pewnym obszarze ciekłej mieszaniny. Natomiast dla czasu granicznego (60 s) mieszanina uległa spolimeryzowaniu na całej wysokości ( $H_m = 40 \pm 2\ \mu\text{m}$ ), a różnica  $H_k - H_m$  wyniosła  $0,1\ \mu\text{m}$ . Na tej podstawie określono zależność dla mieszaniny VIS pomiędzy wysokością kropli polimeru nałożonego na koniec włókna a wysokością mikrotipu. Natomiast w przypadku użycia mieszaniny utwardzanej UV LED nie stwierdzono, aby długość czasu ekspozycji (przy ustalonej wartości mocy) miała wpływ na wysokość mikrotipu, którego wysokość pozostawała stała w zakresie niepewności pomiarowej.

W kolejnym badaniu zdecydowano się rozszerzyć zakres czasu ekspozycji do jednej godziny (1 s – 3600 s). Jednak dla czasów powyżej 60 s nie zauważono istotnej zmiany w wymiarach i kształtach mikrotipów. Zatem potwierdzono tezę, że graniczna (optymalna) długość czasu ekspozycji powinna wynosić 60 s. Wówczas wysokość mikrotipu jest zbliżona do wysokości kropli, a ponadto daje to gwarancję odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej elementu [177]. Pomimo tego, że proces fotopolimeryzacji zachodzi szybko, to krótszy od optymalnego czas ekspozycji skutkuje powstawaniem nieregularnie spolimeryzowanej struktury mikrotipu co pogarsza jego właściwości mechaniczne [178].

W takich warunkach do układu dostarczana jest mniejsza ilość energii, która nie wystarcza na utwardzenie ciekłej mieszaniny na całej długości, a zatem wysokość mikrotipów jest mniejsza niż wysokość kropli.

W Tabeli 5 zaprezentowane zostały uśrednione wartości wysokości mikrotipów wytworzonych przy użyciu dostępnych źródeł światła, na włóknach MMF62 i MMF105, dla mocy optycznych z zakresu 5  $\mu$ W - 60  $\mu$ W oraz dla optymalnego czasu naświetlania (60 s), wraz z niepewnościami pomiaru, które określono jako wartość odchylenia standardowego. Dla światłowodu gradientowego MMF62 średnia wysokość mikrotipów wykonanego przy użyciu lasera 532 wynosiła  $35 \pm 2$   $\mu$ m, natomiast w przypadku użycia źródła VIS LED i UV LED odpowiednio  $26 \pm 3$   $\mu$ m i  $27 \pm 6$   $\mu$ m. Dla mikrotipów na włóknie MMF105 średnie wysokości wynosiły  $24 \pm 2$   $\mu$ m,  $23 \pm 5$   $\mu$ m i  $17 \pm 6$   $\mu$ m, odpowiednio dla lasera 532, VIS LED oraz UV LED.

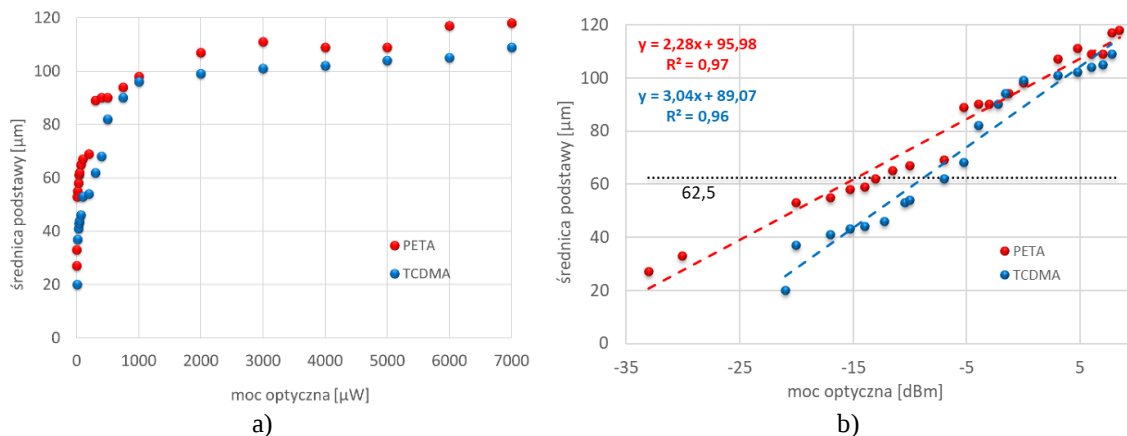
**Tabela 5.** Średnie wysokości mikrotipów [wraz z niepewnościami standardowymi] wykonanych na włóknie MMF62 oraz MMF105 dla mocy z zakresu 5  $\mu$ W - 60  $\mu$ W i czasu ekspozycji 60 s.

|                                        | Laser 532  |            | VIS LED    |            | UV LED     |            |
|----------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| MMF                                    | MMF62      | MMF105     | MMF62      | MMF105     | MMF62      | MMF105     |
| Średnia wysokość mikrotipów ( $\mu$ m) | $35 \pm 2$ | $24 \pm 2$ | $26 \pm 3$ | $23 \pm 5$ | $27 \pm 6$ | $17 \pm 6$ |

Ilość energii dostarczanej do mieszaniny zależy również od mocy optycznej, która ma wpływ na wymiary mikrotipów, głównie na wielkość jego podstawy [162, 164]. Po przeprowadzeniu badań własnych, dla światłowodów wielomodowych zaobserwowano tendencję, iż wraz ze wzrostem mocy optycznej zwiększa się średnica podstawy mikrotipów. Szybkość tych zmian jest zależna od składu mieszaniny oraz charakterystyki spektralnej źródła. Na Rysunku 9a) przedstawiono zależność średnicy podstawy od mocy optycznej oświetlającej polimer, dla mikrotipów wytworzonych na włóknie MMF62 z mieszanin VIS PETA oraz VIS TCDMA utwardzanych przy użyciu lasera 532. Szerokość podstawy powstającego mikrotipów zmierzono w zakresie 20 – 120  $\mu$ m, a wartość tego parametru uzyskano w oparciu o analizę zdjęć SEM.

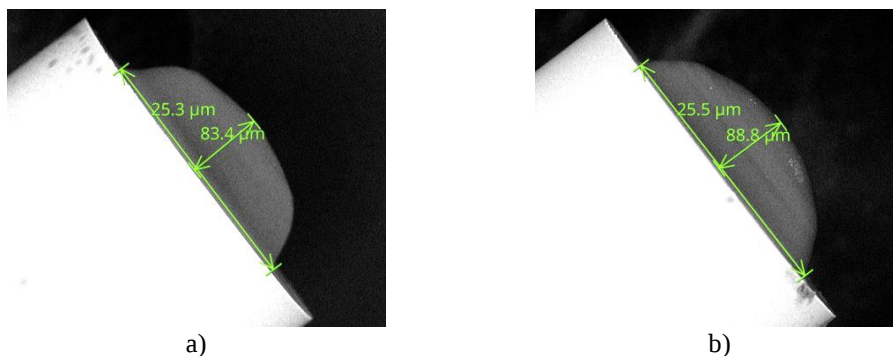
Pokazane na Rysunku 9a) punkty pomiarowe wskazują na bardzo szybki przyrost średnicy mikrotipów dla wartości mocy optycznej do około 1 mW, powyżej tej mocy przyrost nie jest już tak znaczący. Krzywe zaczynają monotonicznie zbliżać się do maksymalnej wartości tego parametru, dla której spolimeryzowana mieszanina pokrywa całkowicie czoło włókna, a więc całą dostępną powierzchnię, na której element może rosnąć. Oceniając wymiary mikrotipów ustalono, że minimalna moc, jaka jest potrzebna, aby średnica

podstawy mikrotipu była tak duża jak rdzeń włókna MMF62 [pozioma kropkowana linia na Rysunku 9b)], wyniosła 50  $\mu\text{W}$  dla mieszaniny VIS PETA oraz 300  $\mu\text{W}$  dla VIS TCDMA. Mając te dane dokonano próby znalezienia modelu matematycznego wiążącego przyrost szerokości mikrotipu ze wzrostem dostarczanej mocy. Zmiana jednostki mocy optycznej z  $\mu\text{W}$  na dBm pozwoliła na dokładniejszą analizę otrzymanych danych. W tej skali ułożenie punktów pomiarowych [Rysunek 9b)] pokazuje, że dla obu mieszanin szerokość podstawy mikrotipu narasta w przybliżeniu w sposób liniowy. Wyznaczone parametry modelu liniowego wskazują, że szybkość wzrostu podstawy mikrotipu w funkcji mocy optycznej dla badanych materiałów nieznacznie się różni osiągając wartości:  $2,28 \pm 0,09 \mu\text{m}/\text{dBm}$  dla VIS PETA i  $3,04 \pm 0,15 \mu\text{m}/\text{dBm}$  dla VIS TCDMA. Biorąc pod uwagę wartości numeryczne obu modeli mikrotip pokrywałyby całość rdzenia dla mocy optycznych 34  $\mu\text{W}$  i 134  $\mu\text{W}$  odpowiednio dla mieszanin VIS PETA i VIS TCDMA. Warto również zwrócić uwagę na obserwowane rozejście się punktów pomiarowych na granicy wartości mocy około -5 dBm. Dla obydwu materiałów zaobserwowano skokowy wzrost szerokości podstawy mikrotipu, dlatego też wskazane wartości należy traktować jako uśrednione dla całego przedziału.



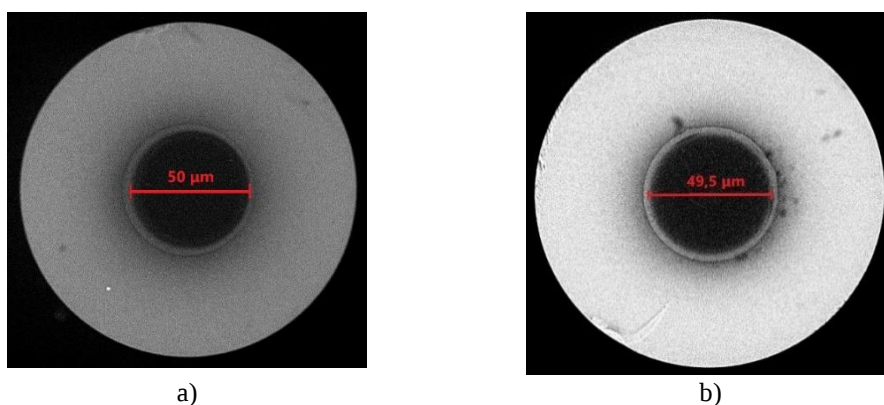
**Rysunek 9.** Zależność średnicy podstawy mikrotipów od mocy optycznej przedstawionej w: a)  $\mu\text{W}$  i b) w dBm. Mikrotipy wykonano na włóknie MMF62 przy użyciu lasera 532, dla mieszanin: VIS PETA (czerwone punkty) i VIS TCDMA (niebieskie punkty).

Powtarzalność procesu wytwarzania widać na zdjęciach z SEM mikrotipów wykonanych na włóknie MMF105 przy użyciu źródła UV LED o mocy optycznej 30  $\mu\text{W}$  i w czasie naświetlania 30 s (Rysunek 10). Można zauważyć, że oba mikroelementy mają kształt półkulisty i podobne wymiary, tj. średnice podstawy: 83,4  $\mu\text{m}$  i 88,8  $\mu\text{m}$  oraz wysokości: 25,3  $\mu\text{m}$  i 25,5  $\mu\text{m}$ . Porównywalne rozmiary oraz kształty mikrotipów świadczą o powtarzalności procesu, co zostało potwierdzone w wielu kolejnych badaniach.



**Rysunek 10.** Zdjęcia SEM mikrotipów wytworzonych na włóknie MMF105 przy użyciu źródła UV LED, przy parametrach: 30 μW, 30 s, o średnicach podstawy oraz wysokościach:  
a) 83,4 μm, 25,3 μm; b) 88,8 μm, 25,5 μm.

Jako ostatni element badań dotyczących kształtowania mikrotipów oceniono, czy wytwarzane mikroelementy wykazują symetryczność w przekroju podłużnym i poprzecznym. Ma to związek z orientacją włókna w czasie procesu wytwarzania oraz, działającymi wówczas na kroplę mieszaniny, siłami grawitacji i oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.



**Rysunek 11.** Zdjęcia SEM mikrotipów, w rzucie od czoła światłowodu, wytworzonych na włóknie MMF50 przy użyciu źródła UV LED, przy parametrach: 30 μW, 30 s, o następujących średnicach podstawy:  
a) 50 μm; b) 49,5 μm.

Wielokrotnie prowadzone obserwacje potwierdziły, że tylko w przypadku wzrastania mikrotipów o szczególnie dużej wysokości orientacja włókna prostopadle w stosunku do siły grawitacji może deformować jego kształt. W przypadku małej kropli materiału ftopolimerującego grawitacja nie wpływa w istotny sposób na geometrię mikroelementu, dlatego położenie włókna w stosunku do tej siły nie ma tu znaczenia. Ponadto na podstawie Rysunku 11, na którym zaprezentowano dwa przykładowe mikrotipy wykonane na włóknie MMF50, można stwierdzić, że symetria przekroju poprzecznego w perspektywie od czoła światłowodu jest zachowana. Ich położenie jest centralne, pokrywają praktycznie cały rdzeń

i mają bardzo zbliżone średnice podstawy, wynoszące 49,5  $\mu\text{m}$  i 50  $\mu\text{m}$ . W tym badaniu światłowód był kierowany zgodnie z liniami pola grawitacyjnego, aczkolwiek zmiana kierunku jego położenia nie wpływała na zmianę kształtu powstającego mikrotipu.

## 2.2. Kształtowanie geometrii mikrotipów

Z opisanymi wyżej parametrami technologii wytwarzania mikrotipów wiąże się ich geometria. Rozmiary i kształty tych elementów zależą od szeregu zmiennych, które odpowiednio modyfikowane mogą pomóc w zaplanowaniu ich optymalnej mikrostruktury. Graficzne podsumowanie możliwości kształtowania mikrotipów na wybranych światłowodach wytwarzanych z mieszaniny z monomerem PETA przedstawiono w formie tabeli na Rysunku 12. Obrazy uporządkowano w dwóch kolumnach, w każdej z nich umieszczono wyniki dla innego źródła światła. Wzięto pod uwagę długość fali użytych źródeł światła, bez względu na ich charakterystykę spektralną, ponieważ nie ma ona wpływu na kształt, a jedynie na strukturę powierzchni mikrotipu. Ewolucja kształtu mikrotipów w zależności od mocy optycznej została dokładnie zbadana i przedstawiona w postaci szkiców oraz przykładowych zdjęć SEM. W większości przypadków kształt mikroelementu zmienia się znacząco wraz ze wzrostem mocy optycznej inicjującej proces fotopolimeryzacji. Mikrotipy różnią się też w zależności od użytego światłowodu.

Mikrotipy wytwarzane na włóknach MMF50 i MMF62, dla minimalnej mocy optycznej źródła (dla której możliwe było wytwarzanie mikrotipu na tych włóknach, tj. 3 - 5  $\mu\text{W}$ ) mają przekrój podłużny półkolisty. W miarę wzrostu mocy optycznej powierzchnia boczna elementu staje się bardziej stroma, a wierzchołek bardziej płaski tworząc kształt przypominający w przekroju podłużnym prostokąt. Wraz z rosnącą mocą optyczną wprowadzaną do światłowodu zwiększa się moc prowadzona w modach płaszczowych światłowodu i w związku z tym mieszanina jest utwardzana nie tylko w miejscu, gdzie pokrywa czołową część rdzenia, lecz także tam, gdzie jest oświetlana przez owe mody płaszczowe. Jednakże w tej części włókna natężenie światła jest znacznie mniejsze, co powoduje polimeryzację tylko warstw znajdujących się najbliżej powierzchni czołowej włókna. W miarę wzrostu mocy więcej materiału zostaje utwardzona na zewnętrznych częściach powierzchni czołowej włókna, co powoduje powstanie mikrotipu o kształcie ściętego stożka. Opisaną powyżej charakterystykę kształtu można zaobserwować dla polimeryzacji z użyciem światła VIS, jak również UV.

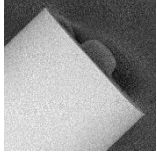
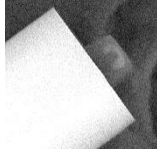
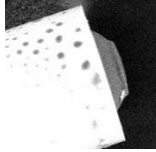
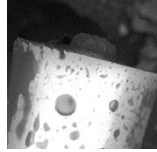
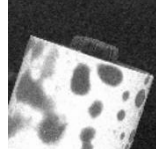
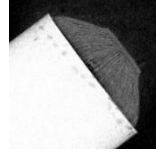
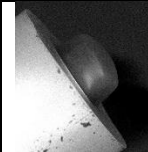
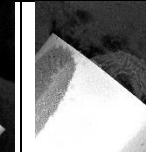
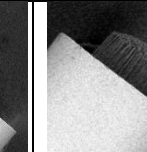
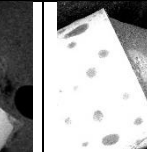
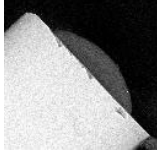
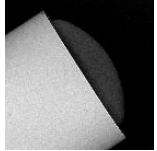
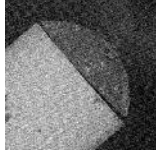
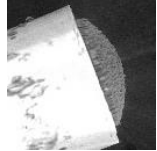
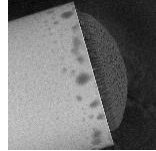
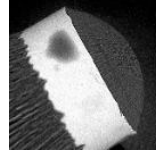
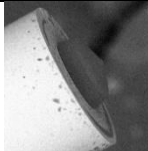
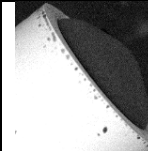
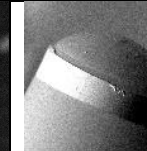
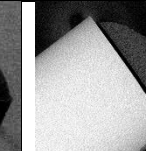
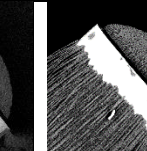
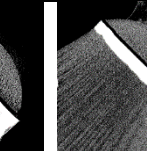
Mikrotypy wykonane na włóknie MMF105 zawsze mają półkulisty przekrój podłużny, bez względu na użyte źródło światła. Ich rozmiar jest zależny jedynie od wartości użytej mocy optycznej. Wraz ze zwiększaniem się wartości tego parametru wzrasta średnica podstawy półkulistych elementów.

W przypadku użycia światłowodu MMF200 i źródła UV LED przy małych mocach optycznych (5  $\mu$ W) można uzyskać mikrotypy o kształcie aksikonu. W miarę wzrostu mocy optycznej ich wierzchołki stają się półkuliste. Natomiast dla lasera 532 kształt półkulisty występuje dla każdej wartości mocy.

Mimo widocznych różnic w strukturze powierzchni mikrotypów (dla VIS LED gładka powierzchnia, dla lasera 532 nierównomierna) ich kształty dla danej wartości mocy są bardzo zbliżone dla źródeł o tym samym zakresie długości fali jednak o różnej charakterystyce. Biorąc natomiast pod uwagę rodzaj monomeru użytego w mieszaninie należy podkreślić, że zaprezentowana ewolucja kształtu jest podobna w przypadku zastosowania w mieszaninie fotopolimeryzującej zarówno monomeru PETA, jak i TCDMA.

Fotopolimeryzacja jest wrażliwa na wygaszanie tlenem [160]. Dlatego też inhibicja tlenowa wpływa na kształt wierzchołka mikrotypu przy małych mocach wiązki oświetlającej. Podczas procesu polimeryzacji zachodzi konkurencyjna reakcja wolnych rodników z cząsteczkami tlenu z otoczenia, wynikiem czego jest zmniejszenie stężenia reagentów. Skutkuje to wyhamowywaniem procesu polimeryzacji i utwardzeniem polimeru w mniejszym obszarze. Gdyby efekt ten nie występował mikrotypy przyjmowałyby kształt bardziej cylindryczny. Wraz ze wzrostem wartości mocy optycznej efekt ten ma coraz mniejsze znaczenie.

Wpływ na końcowy kształt mikrotypu ma dodatkowo efekt wewnętrznego filtra Eozyny Y (dotyczy to tylko mieszaniny VIS) [178]. Zjawisko to polega na silnej absorpcji promieniowania przy dużych stężeniach tego barwnika. Transmisja światła wzdłuż polimeryzowanej kropli jest wówczas niejednorodna, wiązka oświetlająca słabnie w miarę oddalania się od czoła światłowodu. Oceniono, że dla mikrotypów wytwarzanych na światłowodzie jednomodowym przy stężeniu Eozyny 0,5 % transmisja wynosiła jedynie 0,1% [161]. Przestrzenny zasięg polimeryzacji zmniejsza się wraz z malejącą energią wiązki, co powoduje powstawanie elementów o stożkowych / półokrągłych wierzchołkach. Przy niskich stężeniach inicjatora absorpcja światła jest jednorodna, a szybkość polimeryzacji jest stała w całym oświetlanym obszarze, wówczas elementy mają kształty zbliżone do walca. Dotyczy to zarówno mikrotypów wykonanych z mieszanin VIS, jak i UV.

|          | UV LED                                                                              |                                                                                     |                                                                                     | Laser 532                                                                             |                                                                                       |                                                                                       |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| przekrój | PÓŁOKRĄG                                                                            | PROSTOKĄT                                                                           | TRAPEZ                                                                              | PÓŁOKRĄG                                                                              | PROSTOKĄT                                                                             | TRAPEZ                                                                                |
| MMF50    |    |    |    |     |    |    |
|          |    |                                                                                     |                                                                                     |    |                                                                                       |                                                                                       |
| przekrój | PÓŁOKRĄG                                                                            | PROSTOKĄT                                                                           | TRAPEZ                                                                              | PÓŁOKRĄG                                                                              | PROSTOKĄT                                                                             | TRAPEZ                                                                                |
| MMF62    |    |    |    |     |    |    |
|          |   |                                                                                     |                                                                                     |   |                                                                                       |                                                                                       |
| przekrój | PÓŁOKRĄG                                                                            | PÓŁOKRĄG                                                                            | PÓŁOKRĄG                                                                            | PÓŁOKRĄG                                                                              | PÓŁOKRĄG                                                                              | PÓŁOKRĄG                                                                              |
| MMF105   |  |  |  |   |  |  |
|          |  |                                                                                     |                                                                                     |  |                                                                                       |                                                                                       |
| przekrój | AKSIKON                                                                             | AKSIKON                                                                             | PÓŁOKRĄG                                                                            | PÓŁOKRĄG                                                                              | PÓŁOKRĄG                                                                              | PÓŁOKRĄG                                                                              |
| MMF200   |  |  |  |   |  |  |
|          |  |                                                                                     |                                                                                     |  |                                                                                       |                                                                                       |

**Rysunek 12.** Ewolucja kształtu mikrotypu w zależności od zastosowanej mocy optycznej dla różnych źródeł i rodzajów włókien, w postaci zdjęć SEM oraz odpowiadających im szkiców.

Przy dużych wartościach mocy optycznej wymiary podstawy mikrotipy znacznie przekraczają wielkość średnicy rdzenia, co świadczy o tym, że część modów propaguje się w płaszczu wybranego światłowodu. Kiedy powstający mikrotip ma średnicę podstawy zbliżoną do średnicy rdzenia, wówczas jego powierzchnia boczna jest bardziej pionowa i skierowana prostopadle do powierzchni czołowej włókna. Jest to najbardziej widoczne w przypadku światłowodów MMF50 i MMF62, natomiast dla włókien MMF105 oraz MMF200 jest to widoczne jedynie w pewnym obszarze, który odznacza się widoczną granicą od pozostałej części mikrotipy. Pionowe ściany boczne elementu świadczą o tym, że polimeryzacja w tych obszarach była jednorodna. Na stożkowaty lub półokrągły wierzchołek mikrotipy mają natomiast wpływ opisane wyżej efekty inhibicji tlenowej oraz wewnętrznego filtra Eozyny, ale także pierwotny kształt kropli.

Kończąc analizę kształtowania mikrotipów należy zwrócić uwagę na zdjęcia zaprezentowane na Rysunku 13, które ukazują mikrotipy wytworzone na testowanych światłowodach przy użyciu lasera 532, gdy moce optyczne mierzone na końcu włókien odpowiadały stałej wartości gęstości mocy równej około 2550-2600 W/m<sup>2</sup>, a czas naświetlania w każdym przypadku wynosił 30 s. Pod rysunkiem umieszczono informacje o typie włókna, ustalonej mocy optycznej, szerokości średnicy podstawy oraz wysokości każdego z elementów. Zdjęcia w pełni potwierdzają wnioski jakie zostały sformułowane powyżej. Mikrotipy na wszystkich testowanych włóknaх dla wybranych zakresów mocy optycznych mają kształty zgodne z wcześniejszymi obserwacjami, przedstawionymi na Rysunku 12.

Dla mocy optycznej ( $OP$ ) natężenie wyjściowe ( $I$ ) ze światłowodu o średnicy rdzenia  $\varphi$  jest równe:

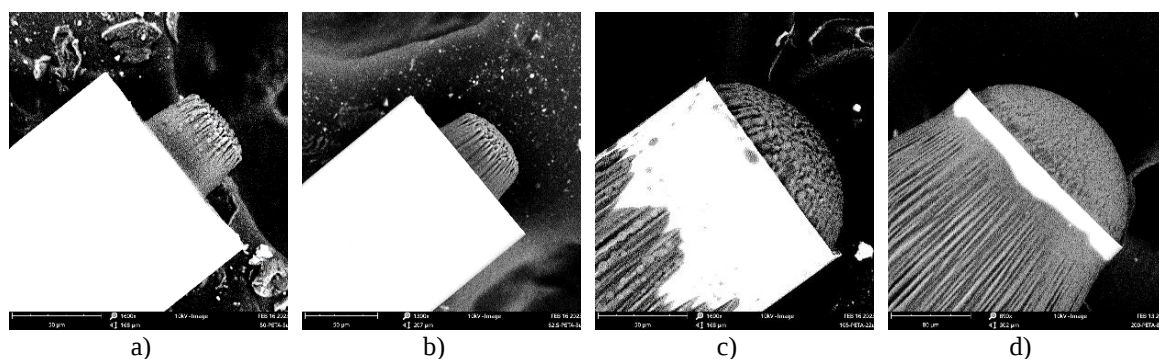
$$I = 4 \frac{OP}{\pi \varphi^2} \quad (14)$$

**Tabela 6.** Wartości natężenia wiązki polimeryzującej dla wybranych mocy optycznych oraz dla różnych wymiarów średnicy rdzenia światłowodu.

| $\varphi$ [ $\mu\text{m}$ ] | $OP$ [ $\mu\text{W}$ ] | $I$ [ $\text{W}/\text{m}^2$ ] |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------------|
| 50                          | 5                      | 2548                          |
| 62,5                        | 8                      | 2609                          |
| 105                         | 22                     | 2542                          |
| 200                         | 82                     | 2611                          |

Geometria omawianych elementów ma ścisły związek ze sposobem propagowania fali świetlnej we włóknie, a tym samym, z rozkładem natężenia tej fali na

wyjściu światłowodu. Jednakże wydaje się, że na kształt mikrotipu ma wpływ przede wszystkim charakterystyka modowa światłowodu. Nie ma natomiast wpływu apertura numeryczna. Zarówno średnica rdzenia, jak i rozkład współczynnika załamania pomiędzy płaszczem a rdzeniem oraz rodzaj użytego źródła i jego moc są czynnikami, które determinują kształt powstającego mikrotipu. Efekty związane z przejściem światła na granicy światłowód – kropla mieszaniny, realizowane jako przejście z materiału o niższym współczynniku załamania (krzemionka) do materiału o wyższym RI (polimer) dają inne kąty załamania dla różnych modów. Skutkiem tego uzyskuje się mikrotipy o różnych kątach nachylenia powierzchni bocznej.



**Rysunek 13.** Kształt mikrotipów wytworzonych na testowanych światłowodach dla porównywalnej gęstości energii lasera 532 równej około  $2600 \text{ W/m}^2$ : a) MMF50,  $5 \mu W$  (średnica:  $54,7 \mu m$ ; wysokość:  $36,3 \mu m$ ), b) MMF62,  $8 \mu W$  (średnica:  $63,7 \mu m$ ; wysokość:  $31,2 \mu m$ ), c) MMF105,  $22 \mu W$  (średnica:  $112 \mu m$ ; wysokość:  $32,2 \mu m$ ) i d) MMF200,  $82 \mu W$  (średnica:  $210 \mu m$ ; wysokość:  $69,5 \mu m$ ).

## 2.3. Domieszkowanie mieszaniny polimerowej cząstkami tlenków metali

Prowadząc prace badawcze zwrócono uwagę na możliwość wytwarzania mikrotipów na bazie mieszanin polimerowych z dodatkiem kompozytu nanocząsteczkowego. Materiały te wykorzystano m.in. w progowym czujniku temperatury [179], a także do zmiany parametrów materiałowych alkanów stosowanych jako płaszcz do przewęzek światłowodowych [180]. Ponadto stosując nanocząstki  $Fe_3O_4$  wytworzono ciecz magnetyczną, która dowolnie przemieszczana na strukturze przewężenia umożliwiała modyfikacje parametrów propagacyjnych wiązki światła [181]. W ramach pracy scharakteryzowano wpływ wybranych nanocząstek na właściwości optyczne oraz geometrię mikrotipów wytworzonych na bazie tych kompozytów.

Tytułem wstępu do tego rozdziału należy wspomnieć o najważniejszych cechach nanocząstek (NPs z ang. Nano-Particles) będących molekułami, których co najmniej jeden wymiar jest mniejszy niż  $100 \text{ nm}$ . NPs wykazują odmienne cechy od cząstek standardowych

wymiarów tego samego pierwiastka lub związku chemicznego. Podstawowa klasyfikacja NPs to: naturalne oraz syntetyczne, do których zalicza się m.in.: fulereny, nanorurki, nanodrut, nanosfery, nanowłókna, kropki kwantowe [182].

Biorąc pod uwagę morfologię, rozmiary oraz właściwości fizykochemiczne NPs możemy podzielić na:

- Nanomateriały węglowe – zawierające węgiel: rurki, elipsoidy lub kule, do tej kategorii należą: fulereny, nanorurki węglowe, nanowłókna węglowe, grafen.
- Nanomateriały nieorganiczne - metale i tlenki metali: Au, Ag,  $\text{TiO}_2$ , ZnO oraz półprzewodniki.
- Nanomateriały organiczne - głównie z materii organicznej, mają struktury takie, jak: dendrymery, micelle, liposomy i NPs polimerowe [183, 184].

Znaczenie materiałów zawierających NPs uświadomiono sobie, gdy odkryto, że rozmiar cząstek może wpływać na właściwości fizykochemiczne substancji, m.in. na właściwości optyczne [184]. Możliwości ich zastosowań są szeroko opisane w literaturze. W pracy [185] autorzy relacjonują medyczne wykorzystanie różnych typów materiałów nanostrukturalnych, w tym mezoporowatych NPs na bazie krzemionki, m.in., do diagnostyki, obrazowania, a także różnego rodzaju terapii. Ponadto w tej dziedzinie NPs wykorzystywane są jako środek kontrastowy w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego oraz do transportu leków antynowotworowych bezpośrednio do zmienionych chorobowo komórek [186]. Na bazie NPs tlenku cyny (IV) [ $\text{SnO}_2$ ] wykonano czujnik wodoru [187]. Natomiast NPs krzemionki domieszkowanej litem (Li) i cyrkonem (Zr) zostały z powodzeniem przetestowane pod kątem adsorpcji  $\text{CO}_2$  [188].

NPs złota (Au) oraz dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) w ostatnich dziesięcioleciach wzbudzały spore zainteresowanie ze względu na ich zalety, m.in.: biokompatybilność, nietoksyczność, odporność na korozję, możliwość funkcjonalizacji oraz modyfikacji właściwości optycznych i elektronicznych [189].

Złoto zredukowane do wielkości rzędu nanometrów zmienia swoje właściwości fizykochemiczne. Widmo absorpcji światła widzialnego NPs Au daje pasmo absorpcji dla około 520 nm. Pasma absorpcji jest czułe na wielkość NPs i modyfikacje powierzchni. W wyniku reakcji nanostruktury złota z promieniowaniem elektromagnetycznym elektrony powierzchniowe ulegają wzbudzeniu i zaczynają wibrować z częstotliwością równą częstotliwości padającego promieniowania. Takie zjawisko określa się mianem zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego i jest wykorzystywane m.in.

w biomedycynie. Czułość optyczna NPs Au ma kluczowe znaczenie w powierzchniowo wzmocnionym rozpraszaniu Ramana. NPs plazmoneczne wzmacniają lokalne pole elektryczne, co zwiększa siłę sygnału Ramana cząsteczek leżących w bliskiej odległości. Ma to szczególne znaczenie w aplikacjach czujnikowych [189].

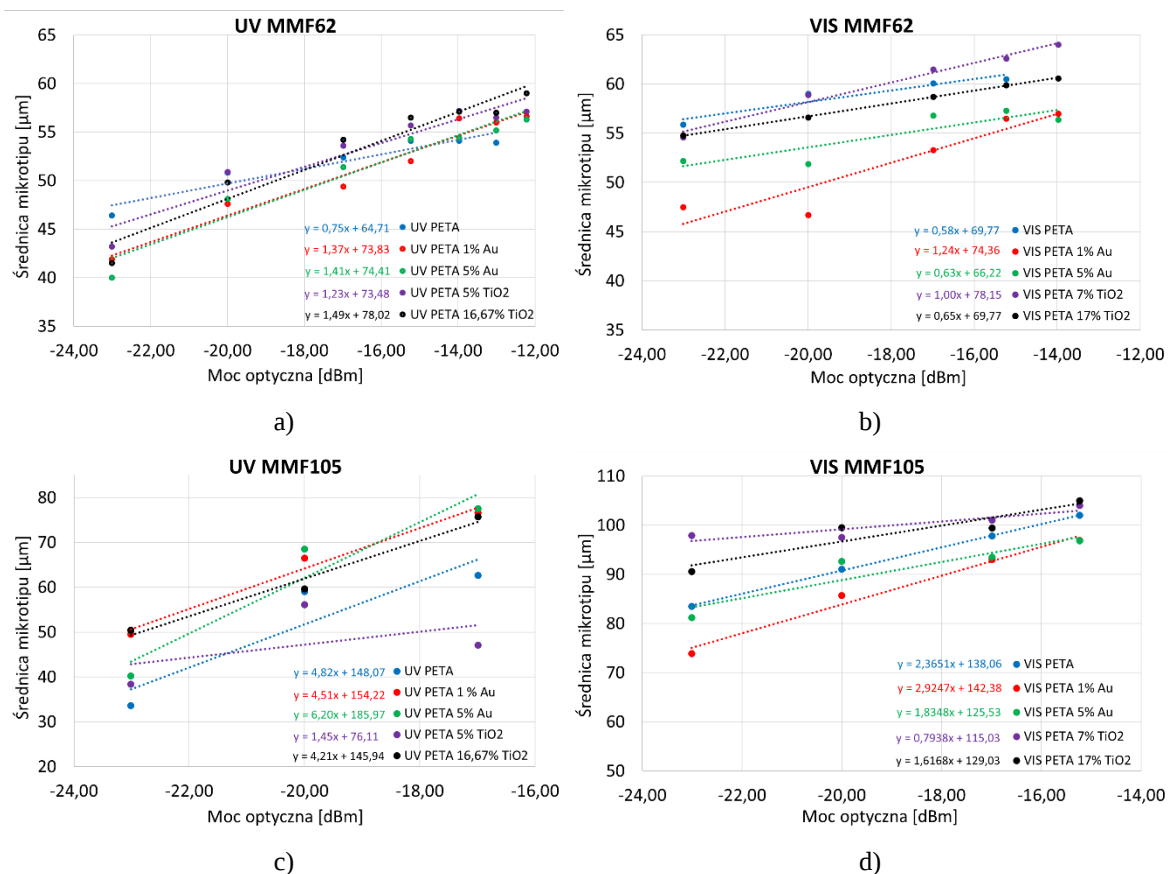
NPs tlenku tytanu (IV) posiadają wszechstronne możliwości zastosowań, m.in. jako: ogniwa fotowoltaiczne, filtry słoneczne, biodetektory, dostarczanie leków [190]. Ponadto, dzięki fotokatalitycznej aktywności, materiały te mogą być stosowane do degradacji organicznych zanieczyszczeń z wody pitnej oraz ścieków przemysłowych [191]. Zaletami fotokatalizatorów jest to, że są zdolne do samoregeneracji, można je poddać recyklingowi, a ponadto nie wymagają specjalnych utleniaczy.

Opisywane wyżej zalety nanokompozytów dały podstawy do wykorzystania wybranych NPs jako domieszek mieszanin polimerowych. W badaniach stosowano NPs: złota (dzięki uprzejmości prof. dr hab. Jarosława Grobelnego z Katedry Technologii i Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytetu Łódzkiego) i dwutlenku tytanu (dzięki uprzejmości płk dr hab. inż. Bartłomieja Jankiewicza z Instytutu Optoelektroniki, WAT). Stężenia domieszek obliczone były na podstawie proporcji wagowych wszystkich składników i wynosiły one dla mieszaniny utwardzanej światłem UV: dla Au 1% i 5% oraz dla  $\text{TiO}_2$  5% i 16,67%, natomiast dla mieszaniny utwardzanej światłem VIS: dla Au 1% i 5% oraz dla  $\text{TiO}_2$  7% i 17%. Mikrotipy domieszkowane NPs analizowano pod kątem geometrii, struktury powierzchni oraz właściwości optycznych.

Na Rysunku 14 przedstawiono wykresy zależności średnicy podstawy mikrotipu od mocy optycznej dla opisanych wyżej wybranych stężeń obu domieszek. Moc optyczna wyrażona w dBm pozwoliła na dokładniejszą analizę szybkości tych zmian. Pomiarów średnicy wytworzonych elementów dokonano na podstawie zdjęć z SEM z wykorzystaniem oprogramowania mikroskopu. Na wykresach przedstawione zostały przykładowe dane pomiarowe (oznaczone kropkami) dla światłowodów MMF62 [Rysunek 14a), b)] oraz MMF105 [Rysunek 14c), d)].

Dane pomiarowe aproksymowano liniami prostymi celem uzyskania bardziej miarodajnych wartości oraz przebiegów tych zależności. Dla obu zastosowanych w eksperymencie źródeł LED wybrano tylko część dostępnego zakresu mocy optycznej. Ograniczony zakres mocy zależał przede wszystkim od jakości połączeń światłowodowych w układzie oraz od właściwości transmisyjnych włókna dla danej długości fali. Stąd przy użyciu źródła UV LED wykorzystano zakres mocy od -23 dBm do -12 dBm dla włókna

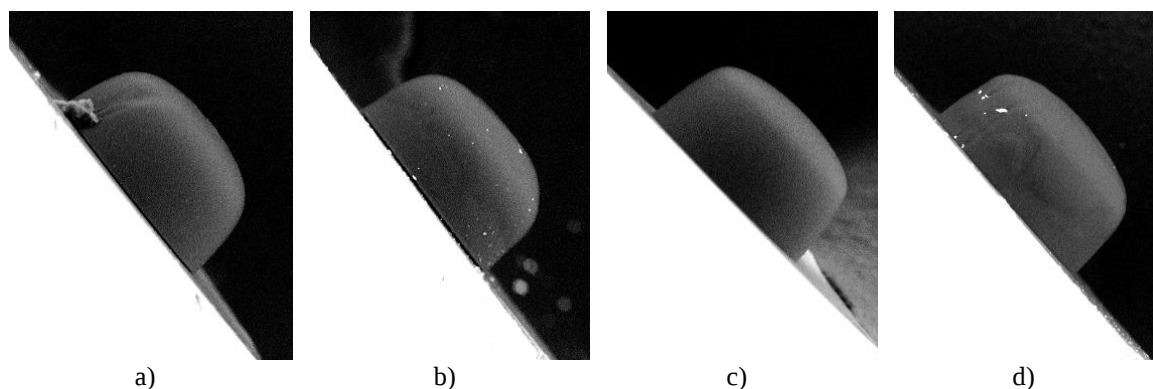
MMF62 [Rysunek 14a)] i od -23 dBm do -17 dBm dla włókna MMF105 [Rysunek 14c)]. Natomiast dla źródła VIS LED moc optyczna pozostawała w zakresie od -23 dBm do -14 dBm dla MMF62 [Rysunek 14b)] i od -23 dBm do -15 dBm dla MMF105 [Rysunek 14d)].



**Rysunek 14.** Zależność średnicy podstawy mikrotipu od mocy optycznej dla różnych stężeń domieszki, do których wykorzystano następujące polimery i światłowody; a) UV PETA, MMF62; b) VIS PETA MMF62; c) UV PETA, MMF105; d) VIS PETA, MMF105.

Na prezentowanych wykresach widać, że średnica podstawy mikrotipu wzrasta wraz ze wzrostem wartości mocy optycznej, zarówno w przypadku użycia mieszaniny PETA, jak i wytworzonych na jej bazie nanokompozytów. Najszybszy wzrost odnotowano dla mikrotipów utwardzanych przy użyciu źródła UV LED na włóknie MMF105 [Rysunek 14c)]. Dla tego samego włókna i źródła VIS LED charakter zmian był mniej dynamiczny [Rysunek 14 d)]. W pozostałych przypadkach dla mikrotipów z VIS PETA oraz UV PETA na włóknie MMF62 [Rysunek 14a), b)] zanotowano najwolniejszy wzrost średnicy podstawy wraz ze wzrostem dostarczanej energii. Biorąc pod uwagę wpływ domieszek na wielkość średnicy podstawy nie stwierdzono globalnej tendencji zmian w zależności od stężenia NPs w mieszaninie. Kształt, wymiary oraz struktura powierzchni mikrotipu nie ulegają zmianom po dodaniu NPs Au oraz TiO<sub>2</sub> (IV). Analizując Rysunek 15 można łatwo

stwierdzić, że dla tych samych parametrów procesu (moc optyczna, czas naświetlania) otrzymuje się bardzo podobne wymiary mikrotipów. Jediną różnicą, jaką zaobserwowano to, że na powierzchni mikrotipu wytworzonego z nanokompozytu tworzą się centra, na których rozprasza się wiązka elektronów, widać to na zdjęciach wykonanych przy użyciu SEM (Rysunek 15). Prawdopodobnie były to NPs, które zaglomerowały i znalazły się blisko powierzchni.



**Rysunek 15.** Zdjęcia SEM mikrotipów wykonanych na światłowodzie MMF62 z użyciem światła UV odpowiednio mocy optycznej i czasu: a) 10  $\mu\text{W}$ , 60 s, bez domieszki (średnica: 46,4  $\mu\text{m}$ ; wysokość: 23,6  $\mu\text{m}$ ); b) 10  $\mu\text{W}$ , 60 s, z domieszką 1% Au (średnica: 47,5  $\mu\text{m}$ ; wysokość: 25,1  $\mu\text{m}$ ); c) 40  $\mu\text{W}$ , 60 s, bez domieszki (średnica: 54,1  $\mu\text{m}$ ; wysokość: 29,5  $\mu\text{m}$ ); d) 40  $\mu\text{W}$ , 60 s, z domieszką 5% Au (średnica: 54,4  $\mu\text{m}$ ; wysokość: 28,6  $\mu\text{m}$ ).

## 2.4. Niepożądane zjawiska

Mimo stosowania należytej staranności podczas procesu wytwarzania mikrotipów pojawiały się niepożądane efekty, które niekorzystnie wpływały na ich właściwości optyczne oraz na powtarzalność badań. Niektóre z nich, takie jak: nierówno obcięta lub zabrudzona powierzchnia czoła włókna [Rysunek 16a), b)], mogły być wyeliminowane na etapie preparatyki włókna, dzięki możliwości szybkiego podglądu na mikroskopie optycznym. Powiększenie, jakie zapewnia to urządzenie, jest wystarczające, aby dostrzec opisane niedoskonałości.

Poprawność wykonania mikrotipu, w tym ocena jego kształtu, struktury powierzchni oraz umiejscowienia na czole włókna, mogła być analizowana na podstawie zdjęć SEM. Najczęściej występujące niepożądane zjawiska, jakie zostały zidentyfikowane, to: delaminacja [Rysunek 16c,) d)], zanieczyszczenia na powierzchni mikrotipu [Rysunek 16e)] oraz problemy z jakością mieszaniny, na które składały się: pęknięcia na mikrotipie [Rysunek 16f)], powstawanie porów po pęcherzykach gazu uwalnianego z mieszaniny [Rysunek 16g)] oraz nadmiernego rozwinięcia powierzchni polimeru w postaci ziarnistej

struktury powstałej w wyniku starzenia się mieszaniny lub jej komponentów [Rysunek 16h)].

W wielu eksperymentach zaobserwowano odklejanie się (delaminację) mikrotipu od powierzchni czołowej światłowodu [Rysunek 16c)]. Częściowa delaminacja w wielu przypadkach prowadziła do całkowitego oderwania się mikrotipu [Rysunek 16d)]. Ta kwestia została rozwiązana dzięki zastosowaniu (3-aminopropylo) trietoksylsilanu (APTES), który poprawił zdolności adhezyjne powierzchni światłowodu do tworzenia wiązań chemicznych z polimerem [192, 193]. APTES reaguje z grupami hydroksylowymi na powierzchni włókna, dzięki czemu tworzą się grupy silanolowe z grupami aminowymi. Zastosowanie APTES-u w procesie wytwarzania polegało na 2-minutowym zanurzeniu końcówki światłowodu w tym związku, dzięki czemu generowane zostawały dostępne grupy aminowe na końcu całego układu.

Taka funkcjonalizacja powierzchni czołowej światłowodu niemalże całkowicie rozwiązała problem delaminacji mikrotipów. Ponadto wytwarzanie mikrotipów na światłowodach o relatywnie dużych średnicach rdzenia dawało większą powierzchnię styku pomiędzy podstawą mikrotipu a czołem włókna, co zmniejszało prawdopodobieństwo delaminacji poprzez zwiększenie siły adhezji.

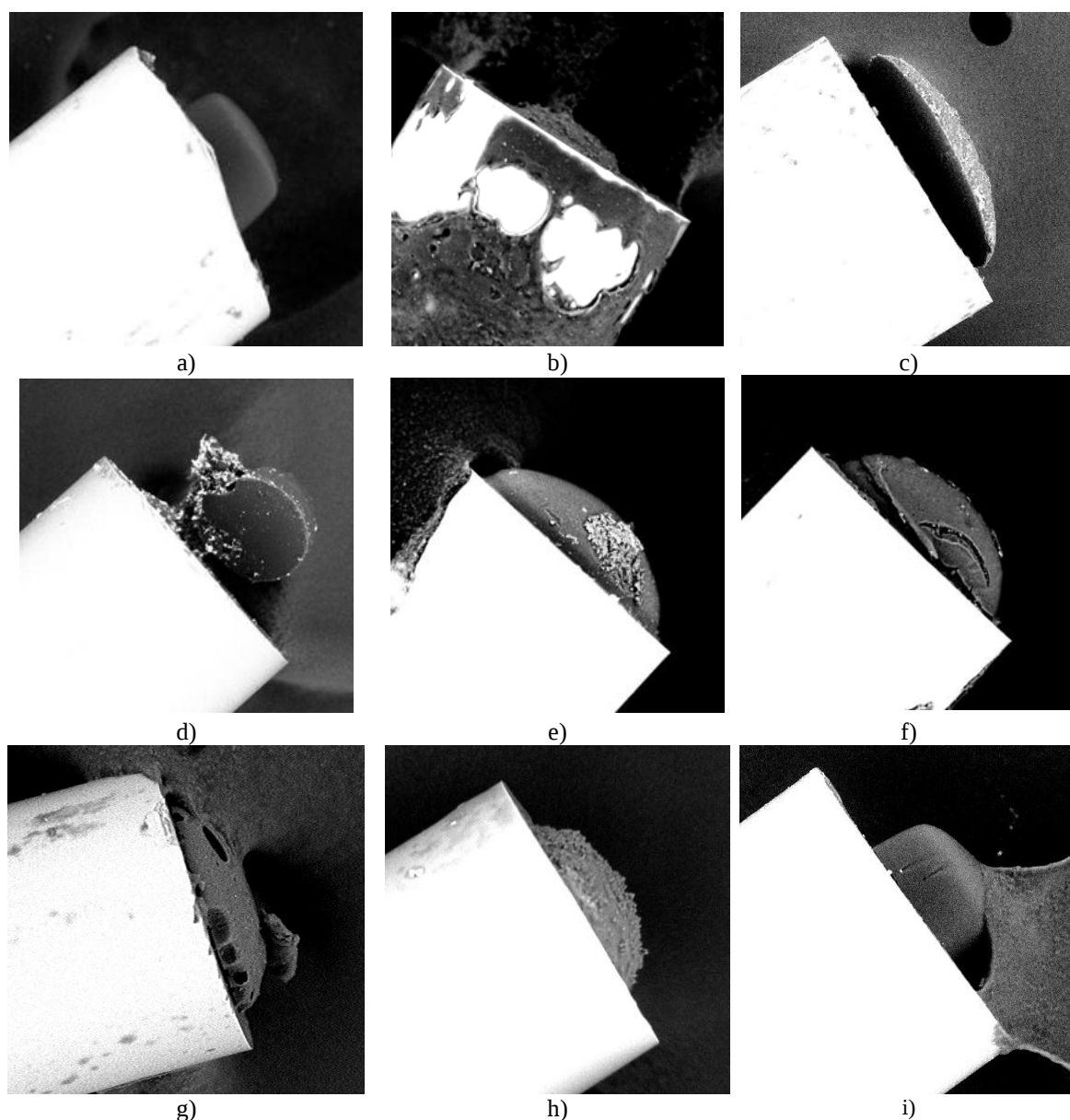
Jeżeli w mieszaninie pojawiały się pęcherzyki powietrza, to powodowały one powstawanie dużych porów na powierzchni mikrotipu [Rysunek 16g)], które wpływały na jego właściwości odbiciowe. Przyczyną powstawania pęcherzyków było niewystarczające przygotowanie polimeru, tzn. jego niedokładne wymieszanie przed rozpoczęciem eksperymentu. Z tego względu zwrócono szczególną uwagę na ten etap procesu i przed nałożeniem kropli na światłowod za każdym razem fiolkę z mieszaniną umieszczano w wytrząsarce laboratoryjnej Vortex 1 (*IKA, Staufen im Breisgau, Niemcy*).

Efekty starzeniowe składników mieszaniny skutkowały wytworzeniem mikrotipu o ziamistej strukturze powierzchni [Rysunek 16h)], która silnie rozpraszała światło przechodzące przez strukturę polimeru. Fizyczna degradacja mieszaniny może odgrywać destrukcyjną rolę już na etapie fotopolimeryzacji. W przypadku monomerów wielofunkcyjnych jest to silnie skorelowane z kinetyką reakcji [147].

Podczas oświetlania promieniowaniem UV szybkość inicjacji, i wynikająca z niej szybkość propagacji, jest wysoka, co sprawia, że kurczenie się objętości następuje wolniej niż reakcja chemiczna. W wyniku tego pojawia się tymczasowy nadmiar wolnej objętości,

co powoduje zwiększenie ruchliwości układu i pozwala osiągnąć wyższe stopnie konwersji niż w układach wyrównanych objętościowo.

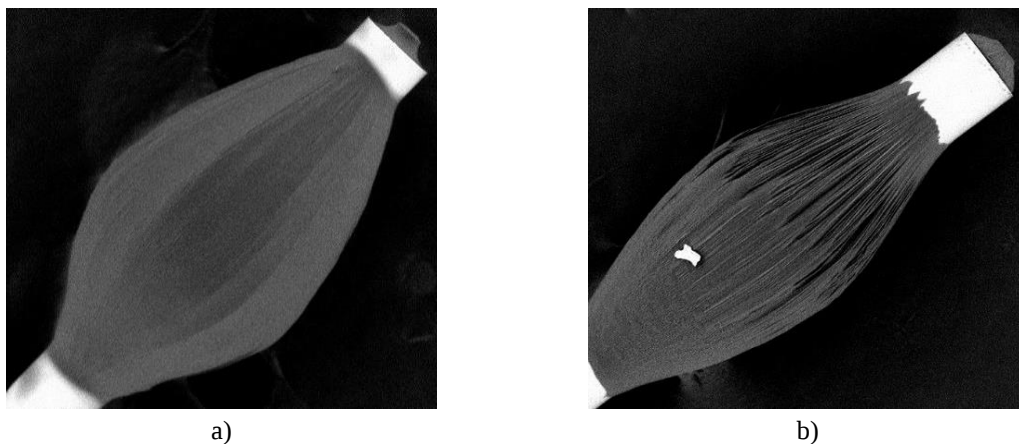
Zatem relacja pomiędzy szybkością polimeryzacji a końcową konwersją jest następująca: wraz ze wzrostem tempa polimeryzacji uzyskuje się wyższą konwersję wiązania podwójnego. Ma to związek z wielkością natężenia promieniowania inicjującego, przy dużych wartościach tego parametru reakcja zachodzi w stanie nierozluźnionym, który charakteryzuje się wysoką ruchliwością segmentową oraz zwiększoną konwersją końcową.



**Rysunek 16.** Zdjęcia SEM ilustrujące problemy technologiczne procesu wytwarzania mikrotipów: a) nierówno obcięte włókno; b) zabrudzona powierzchnia czoła włókna; c) i d) delaminacja; e) zanieczyszczenia na powierzchni mikrotipu; f) pęknięcia na mikrotipie; g) pory na powierzchni; h) ziarnista struktura powierzchni; i) klej z taśmy przewodzącej oblepiający światłowód.

Nieumiejętne umieszczenie światłowodu z mikrotipem na stoliku optycznym SEM powodowało, że klej pokrywający stolik oblepiał światłowód oraz mikrotip, co zaburzało jego całkowity obraz oraz utrudniało wykonanie pomiarów jego wielkości [Rysunek 16i)].

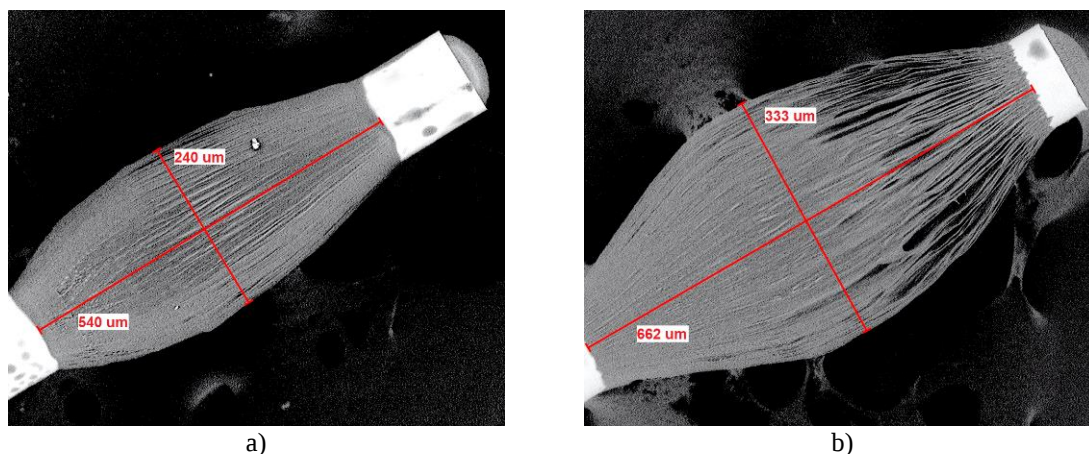
Podczas wytwarzania mikrotipów z użyciem dużych mocy optycznych na zewnętrznej powierzchni światłowodu tworzy się swego rodzaju polimerowy *kołnierz* [Rysunek 17], który jest odzwierciedleniem rozproszenia wstecznego światła odbitego od granicy pomiędzy światłowodem i mikrotipem oraz od samego mikrotipu. W wyniku tego odbicia mieszanina znajdująca się na zewnętrznej części płaszcza światłowodu zostaje spolimeryzowana. Wielkość powstającego kołnierza jest zależna od użytej mocy optycznej, a struktura jego powierzchni wiąże się z charakterystyką spektralną użytego źródła światła. Jego powierzchnia może być gładka [Rysunek 17a)] lub nieregularna [Rysunek 17b)], odpowiednio w przypadku użycia szerokopasmowej diody LED lub spójnego lasera.



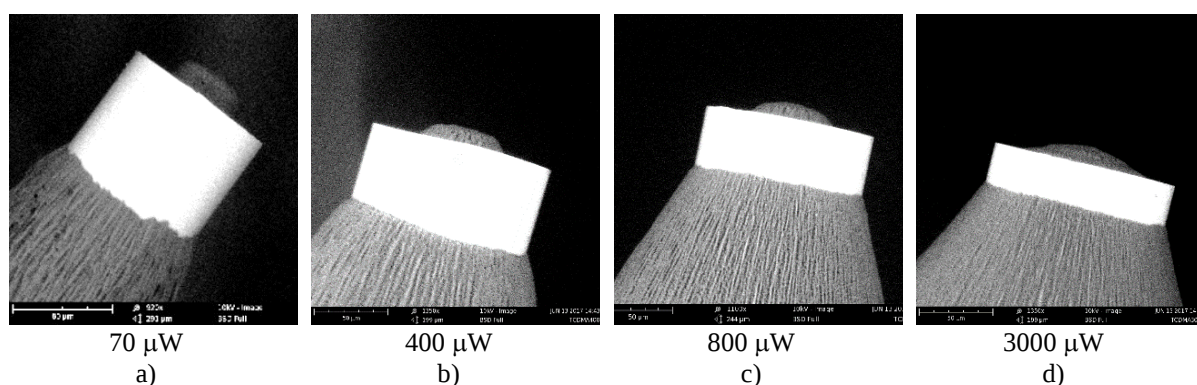
**Rysunek 17.** Kołnierz polimerowy powstający na zewnętrznej części płaszcza światłowodu MMF50 podczas wytwarzania mikrotipu z mieszaniny UV PETA przy pomocy lasera He-Cd (325nm, 35 mW) dla następujących mocy optycznych i czasów ekspozycji: a) 500  $\mu$ W, 30 s; b) 13 000  $\mu$ W, 2 s.

Wraz ze wzrostem mocy optycznej użytej do polimeryzacji kołnierz na zewnętrznej części płaszcza ma coraz większą objętość i rozmiary, co pokazano na Rysunkach 18 i 19. Na Rysunku 18 widać kołnierz polimerowy tworzący się na światłowodzie MMF105 w czasie wytwarzania mikrotipu z mieszaniny PETA UV za pomocą lasera He-Cd emitującego wiązkę o centralnej długości fali 325 nm.

Ponadto na Rysunku 19 przedstawiono zdjęcia z SEM światłowodu MMF62 z wytworzonym na jego końcu mikrotipem dla czterech różnych wartości mocy lasera 532, w zakresie 70  $\mu$ W – 3000  $\mu$ W. Z rysunków widać, że w miarę wzrostu mocy optycznej kołnierz robi się coraz większy, rośnie jego długość i szerokość, a jego krawędź zbliża się do końca światłowodu.



**Rysunek 18.** Kołnierz polimerowy powstający na zewnętrznej części płaszczu MMF105 podczas wytwarzania mikrotipu z mieszaniny PETA UV wykonany przy pomocy lasera He-Cd emitującego wiązkę o długości fali 325 nm dla mocy optycznej i czasu równych odpowiednio: a) 100  $\mu\text{W}$ , 30 s; b) 8500  $\mu\text{W}$ , 2 s.



**Rysunek 19.** Kołnierz polimerowy powstający na zewnętrznej części płaszczu światłowodu MMF62: a) - d) zmiana wielkości kołnierza w miarę wzrostu mocy optycznej 70  $\mu\text{W}$  – 3000  $\mu\text{W}$ , laser 532.

## 2.5. Wpływ temperatury

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania wpływu temperatury na rozproszenie wsteczne na mikrotipach wykonanych z mieszaniny PETA VIS oraz TCDMA UV. Dzięki zastosowaniu ciepłarki (SLW 15 Smart, *Pol-Eko Aparatura*) zbadano je w zakresie temperatur  $+23,7^{\circ}\text{C}$ . (temp. pokojowa) do  $+247,7^{\circ}\text{C}$ , mierząc zmiany sygnału wstecznego w układzie odbiciowym z wykorzystaniem reflektometru optycznego (OBR 4600, *Luna Technologies*), który został opisany w kolejnym rozdziale.

Na podstawie zdjęć wykonanych przy użyciu SEM oceniono, że żaden mikrotip podczas wygrzewania nie uległ delaminacji, a ich kształty i struktura powierzchni pozostały bez zmian. Poziom strat odbiciowych utrzymywał się na poziomie 0,7 dB dla grzania oraz 0,4 dB dla chłodzenia.

Wcześniej opisane badania materiału VIS PETA ukształtowanego w mostek łączący światłowód MMF50 oraz światłowód z tworzywa sztucznego o średnicy rdzenia 62,5  $\mu\text{m}$  pokazały, że w zakresie temperatur  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$  charakterystyki widmowe sygnału transmitowanego są stabilnie i nie zależą od temperatury [134].

## 2.6. Wnioski z rozdziału

Rozważono cztery różne materiały polimerowe do wytwarzania mikrotipów oraz nanokompozyty, dla których wybrane mieszaniny uzupełniono NPs złota i dwutlenku tytanu o wybranych stężeniach procentowych. W zależności od różnic w składzie, badane mieszaniny były wrażliwe na promieniowanie z zakresu widzialnego lub UV. W dwóch z nich wykorzystano monomer PETA, a w dwóch pozostałych monomer TCDMA. Jako inicjatorów użyto sól disodową Eozyny Y, wraz z koinicjatorem MDEA, dla światła z zakresu 450 – 550 nm oraz DMPAP wrażliwego na promieniowanie UV. Inicjacja fotopolimeryzacji następowała na skutek oświetlenia promieniowaniem UV z szerokopasmowej diody o nominalnej długości fali 365 nm lub lasera Hg-Cd (325nm) lub też promieniowaniem z zakresu widzialnego z diody o nominalnej długości fali 512 nm oraz lasera Nd YAG o długości fali 532 nm.

Optymalizacja procesu technologicznego dała możliwość wytwarzania na końcach włókien MMF polimerowych elementów o przewidywalnych kształtach, rozmiarach oraz właściwościach optycznych. Stwierdzano, że geometria mikrotipów jest zależna od rodzaju włókna, charakterystyki spektralnej źródła światła, ilości energii dostarczonej do układu, wielkości kropli oraz składu mieszaniny. Modyfikacja składu mieszaniny powodowała zmiany współczynnika załamania polimeru.

Z punktu widzenia zastosowań, które zostaną opisane w kolejnym rozdziale, mikrotipy wytwarzane na włóknach wielomodowych mają większą powierzchnię odbijającą niż te na włóknach jednomodowych. Dzięki temu uzyskuje się lepsze właściwości optyczne, co zwiększa możliwości ich zastosowania. Struktura modowa włókna oraz charakterystyka spektralna źródła światła wpływają na kształt mikrotipów. W celu uzyskania gładkiej powierzchni elementu optycznego używano źródła światła o szerokim spektrum, ponieważ generowane jest wtedy więcej modów w rdzeniu światłowodu i charakterystyka wyjściowa światłowodu uśrednia się do wiązki typu Gaussa.

Przetestowano również nanokompozyt zawierający NPs złota lub dwutlenku tytanu. Kształt, wymiary oraz struktura powierzchni mikrotipu nie zmieniała się po dodaniu NPs do

polimeru. Na powierzchni struktury pojawiały się aglomeraty NPs, co było zauważalne na zdjęciach z SEM. Nie wpływały one jednak na właściwości odbiciowe wytwarzanych mikrotipów.

Ułożenie w przestrzeni końca włókna nie ma znaczenia podczas procesu wytwarzania mikroelementu. Siły adhezji pomiędzy czołem włókna a kroplą polimeru pełnią nadrzędną rolę i są stosunkowo większe niż siła grawitacji. Dlatego też uzyskuje się podobne kształty i wymiary mikrotipów, bez względu na to, czy światłowód zostaje ustawiony w pozycji pionowej, czy poziomej.

Ponadto po zbadaniu wytwarzanych mikrotipów w temperaturach z zakresu  $+23,7\text{ }^{\circ}\text{C} \div +247,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  stwierdzono, że nie wpływa ona na kształt oraz strukturę powierzchni, a także na ich właściwości odbiciowe.

Moc optyczna wiązki światła oraz czas naświetlania określają ilość dostarczonej do układu energii optycznej, której wzrost powoduje zwiększenie wymiarów mikrotipu. Średnicę podstawy oraz wysokość elementu można modyfikować poprzez zmiany odpowiednio: mocy optycznej i czasu naświetlania. Zauważono, że im większa wartość mocy optycznej tym większa średnica podstawy. Kontrolując ilość nakładanej mieszaniny, czyli wielkość kropli oraz czas ekspozycji można uzyskiwać końcówki o różnych wysokościach. Fotopolimeryzacja zachodzi kolejno w coraz dalszych strefach mieszaniny, a utwardzony polimer staje się medium transmisyjnym umożliwiającym światłu dotarcie do kolejnych warstw. Dlatego też czas oświetlania musi być wystarczająco długi, aby proces zachodził w całej objętości mieszaniny.

Zatem konkluzja z tej części pracy jest następująca: możliwe jest sterowanie parametrami procesu technologicznego oraz taki ich dobór, aby w efekcie uzyskać mikrotipy o zaplanowanych wymiarach i kształtach. Analiza technologii wytwarzania mikrotipów na włóknach światłowodowych pozwoliła na znalezienie optymalnych parametrów procesu, dzięki którym można otrzymywać elementy o wymaganych właściwościach.

Kształtowanie geometrii mikrotipów stanowi podstawę do dalszych rozważań w kontekście zastosowania tych elementów jako różnokształtnych soczewek optycznych na końcach światłowodów. Przedstawione elementy były rozpatrywane z punktu widzenia ich potencjalnych aplikacji, dlatego też w kolejnych rozdziałach zostaną przedstawione badania w zakresie ich wykorzystania jako platformy „lab-on-fiber” do czujników optycznych. Pomiary w konfiguracji odbiciowej oraz transmisyjnej pozwoliły na określenie zasadności zastosowania tych elementów w czujnikach odbiciowych oraz transmisyjnych.

### 3. Światłowodowy czujnik odbiciowy z mikrotipem polimerowym

Możliwości wytwarzania polimerowych mikroelementów na końcach włókien światłowodowych zostały zademonstrowane w literaturze jako elementy funkcjonalne dla potrzeb mikroskopii [119], technologii łączenia światłowodów [134], a także zastosowań czujnikowych [100, 162, 170, 171]. W niniejszym rozdziale polimerowy mikrotip wykonany na zakończeniu światłowodu wielomodowego badany będzie jako przetwornik odbiciowego czujnika światłowodowego. Pierwszy etap badań poświęcono na określenie optymalnej geometrii mikrotipu, przy której czułość takiego przetwornika będzie największa. Zaproponowana konfiguracja czujnika została sprawdzona pod kątem czułości na zmiany współczynnika załamania ośrodka otaczającego mikrotip. Większość mikrotipów wytwarzana była na standardowych włóknach jedno- i wielomodowych, przy użyciu promieniowania z zakresu widzialnego [162]. Polimerowy przetwornik na włóknie wielomodowym MMF62 oraz MMF200 wykonany z mieszaniny utwardzanej promieniowaniem UV pierwszy raz zaprezentowano w roku 2018 [164]. Później dokonano porównania tych osiągnięć analizując elementy wytworzone przy użyciu obu źródeł UV i VIS na włóknach wielomodowych MMF62 oraz MMF105 [170, 171]. Tak wytworzone przetworniki badano pod kątem właściwości optycznych, które okazały się zależne od użytego światłowodu oraz od rodzaju mieszaniny. Na podstawie wykonanych badań wstępnych stwierdzono, że czujniki z tego typu przetwornikami wykazują liniowe zmiany strat odbiciowych w funkcji zmian współczynnika załamania otoczenia w pewnych zakresach RI. Wyniki wskazywały, że włókno MMF50 wykazuje najmniejszą czułość na zmiany współczynnika załamania, w związku z tym dla tego włókna nie wykonywano badań szczegółowych.

#### 3.1. Właściwości optyczne polimerowych przetworników, zasada pomiaru

Właściwości optyczne polimerowych mikrotipów badano przy użyciu reflektometru optycznego (OBR 4600, *Luna Technologies*). Urządzenie posiada rozdzielczość na poziomie 10  $\mu\text{m}$  przy pomiarze długości światłowodu, charakteryzuje się także czułością na rozproszenia wsteczne do -130 dB z dynamiką 80 dB. Jako kryterium do porównywania właściwości optycznych wytwarzanych elementów polimerowych wybrano straty odbiciowe (RL, z ang. Return Losses). Parametr ten pokazuje zmiany w rozproszonym wstecznie sygnale optycznym i jest obliczany jako stosunek amplitudy odpowiedzi

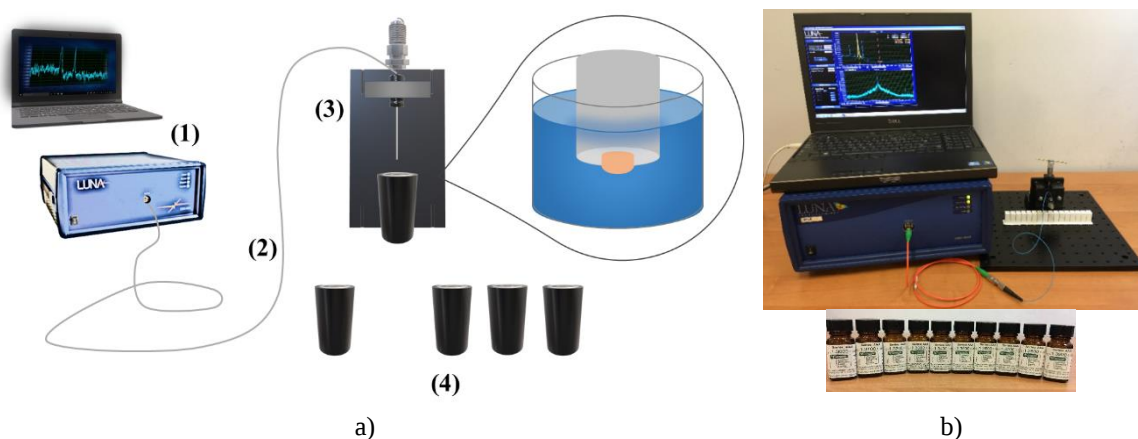
impulsowej z wybranego przedziału czasu,  $t = [t_1, t_2]$  do amplitudy odpowiedzi impulsowej w całej domenie czasu,  $t = [0, T]$ , co można opisać następującą zależnością [194]:

$$RL = 10 \log \left( \frac{\sum_{t_1}^{t_2} |\tilde{h}_j|}{\sum_0^T |\tilde{h}_j|} \right) \quad (15)$$

gdzie:  $\tilde{h}_j$  to odpowiedź impulsowa.

Urządzenie posiada wbudowane wewnętrzne źródło, które emituje światło o centralnej długości fali 1550 nm, przy czym skanowanie w zakresie długości fali może być regulowane od 1,31 nm do 21,20 nm. Wszystkie światłowody używane do badań charakteryzowały się wysokim poziomem transmisji dla długości fal z tego przedziału.

Na Rysunku 20 przedstawiono schemat oraz fotografię stanowiska do badań właściwości odbiciowych mikrotipów. Układ składał się z urządzenia OBR 4600 wraz z komputerem (1) posiadającym oprogramowanie służące do sterowania urządzeniem oraz do analizy wyników. Dodatkowo na stanowisku znajdowały się ciecze immersyjne (*Cargille Laboratories*) o znanych współczynnikach załamania (4) oraz specjalny uchwyt światłowodowy (3) służący do kontrolowanego zanurzania włókna w cieczy. Ciecze znajdowały się w specjalnie przygotowanych kuwetach.



**Rysunek 20.** Stanowisko do pomiaru odbicia wstecznego: a) schemat układu; b) zdjęcie układu laboratoryjnego wraz zestawem cieczy immersyjnych.

Badany światłowód (2) był podłączony do OBR 4600 za pomocą specjalnego patchcordu, złożonego ze światłowodów SMF oraz MMF62, który pozwalał na sprzężenie włókna wielomodowego z urządzeniem. Drugi koniec światłowodu, z polimerowym mikroelementem umieszczono w specjalnym uchwycie z możliwością regulacji położenia,

co umożliwiało precyzyjne zanurzenie w wybranej cieczy o dokładnie znanym RI [powiększenie na Rysunku 20a)].

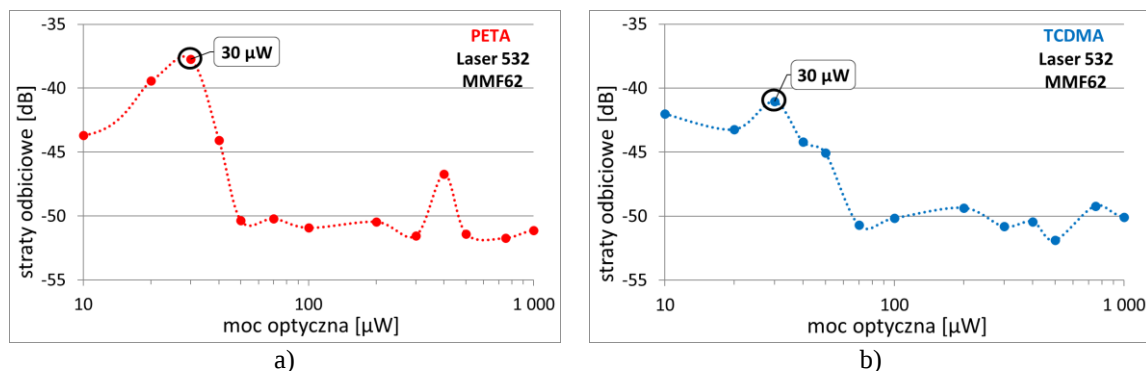
Na początek wykonano testy mające na celu sprawdzenie, jak zanurzenie w cieczy immersyjnej wpływa na badany element. Wybrano ciecz o współczynniku załamania 1,60, ponieważ charakteryzowała się ona największą lepkością. Okazało się, że po zanurzeniu w cieczy immersyjnej wymiary mikrotipu, zwłaszcza średnica podstawy, zwiększyły się, natomiast po obmyciu alkoholem wracały do pierwotnego rozmiaru. Oznaczało to, że ciecz oblepia zanurzony element, dlatego też za każdym razem po wyjęciu końcówki światłowodu z fiolki z cieczą immersyjną należało przemyć ją w alkoholu izopropylowym. Ponadto usuwając z mikrotipu pozostałości cieczy immersyjnej unikano mieszania się cieczy immersyjnych podczas badania.

Sprawdzono również, jak alkohol izopropylowy wpływa na utwardzony polimer. Końcówkę światłowodu z mikrotipem zanurzono na godzinę w fiolce zawierającej izopropanol. Następnie po sprawdzeniu pod mikroskopem uznano, że poddanie elementu działaniu alkoholu nie spowodowało żadnych zmian w strukturze powierzchni, kształcie oraz wymiarach. Zatem krótka ekspozycja na ten czynnik w momencie przemywania końcówki nie powoduje zaburzenia wyników eksperymentu.

### **3.2. Wybór mikrotipów o optymalnych parametrach optycznych**

Biorąc pod uwagę opisane w rozdziale 2 kryteria kształtowania, wytworzono mikrotipy o różnych wymiarach i kształtach, a następnie zbadano je pod kątem właściwości odbiciowych. Analiza przy użyciu OBR 4600 pozwoliła na wybranie optymalnego elementu do dalszych badań. Mikrotipy były wytwarzane z wykorzystaniem lasera 532, ze względu na dostatecznie dużą moc optyczną, która wynosiła maksymalnie 2 mW, w układzie prezentowanym na Rysunku 1a) i b). Światło z lasera może być tłumione przez filtr o neutralnej gęstości optycznej, a zmiana położenia filtra pozwala na regulację mocy optycznej wiązki wprowadzanej do światłowodu.

Na Rysunku 21 przedstawiono wykresy strat odbiciowych w zależności od mocy optycznej użytej do wytwarzania mikrotipu dla mieszanin VIS PETA i VIS TCDMA, na włóknie MMF62. Wszystkie mikroelementy były wytwarzane dla tego samego czasu ekspozycji, który wynosił 30 s. Moc optyczna była zmieniana od 0,1  $\mu$ W do maksymalnej, jaką można było osiągnąć dla wybranego włókna (7000  $\mu$ W).



**Rysunek 21.** Straty odbiciowe mierzone przez OBR 4600 w zależności od poziomu mocy optycznej lasera 532 dla mikrotipów wykonanych z mieszaniny VIS z monomerami: a) PETA, b) TCDMA. Czas ekspozycji wynosił 30 sekund.

Analizując wykresy można stwierdzić, że najwyższy poziom sygnału występował wówczas, gdy światłowód zakończony był mikrotipem wytworzonym przy użyciu mocy optycznej 30 μW, dla obu mieszanin. Ponadto zauważono, że najwyższy poziom sygnału dla mieszaniny z VIS PETA był o około 2 dB większy niż dla mieszaniny z VIS TCDMA.

Straty odbiciowe wynoszące -45 dB przyjęto jako poziom graniczny, względem, którego kwalifikowano mikroelementy, które najbardziej nadawały się do przeprowadzenia dalszych badań. Wszystkie mikrotipy charakteryzujące się poziomem strat powyżej tej wartości uznano za odpowiednie pod względem właściwości odbiciowych. Były one wytworzone przy użyciu mocy optycznej z zakresu 0,5 - 40 μW oraz 10 - 50 μW, odpowiednio dla mieszanin VIS PETA oraz VIS TCDMA. Funkcjonalność wyselekcjonowanych w ten sposób elementów została sprawdzona i opisana w kolejnych rozdziałach.

W kolejnym kroku wykonano badania właściwości mikrotipów wytworzonych przy użyciu źródeł szerokopasmowych VIS LED i UV LED. Zakres mocy optycznej uzyskiwanej dla obu źródeł był ograniczony ze względu na straty na złączu pomiędzy światłowodem MMF62 a patchcordem wyjściowym z diody VIS LED oraz UV LED, który miał średnicę rdzenia 200 μm. Maksymalne poziomy mocy, jakie osiągnięto w przypadku użycia UV LED oraz VIS LED to odpowiednio: 70 μW i 38 μW. W związku z tym dla tych źródeł nie udało się dokonać analizy strat odbiciowych w zależności od mocy optycznej w tak dużym zakresie mocy jak dla lasera 532. Jednak mikrotipy wytwarzane przy użyciu UV LED i VIS LED oraz mocy optycznej 30 μW mają straty odbiciowe powyżej poziomu granicznego -45 dB.

Uśrednione wartości średnicy podstawy mikrotipów uzyskanych na włóknie MMF62 przy użyciu mocy optycznej 30 μW oraz czasu ekspozycji 30 s są prezentowane w Tabeli 7.

Wielkość ta wynosiła  $50 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $52 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $51 \pm 1 \mu\text{m}$  (PETA) oraz  $35 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $50 \pm 1 \mu\text{m}$ ,  $50 \pm 1 \mu\text{m}$  (TCDMA) odpowiednio dla źródeł: laser 532, UV LED, VIS LED. Żaden z tych elementów nie pokrywał całego rdzenia. Ponadto w przypadku lasera 532 mikrotipy wytworzone przy użyciu mieszaniny TCDMA miały mniejszą średnicę rdzenia, co może świadczyć o tym, że wzrost dwufunkcyjnego monomeru jest wolniejszy niż PETA rozrastającego się w 3 kierunkach. Porównując mikrotipy z mieszaniny TCDMA wytworzone przy użyciu lasera 532 oraz źródeł LED widać znaczną różnicę w średnicach rdzenia. Może to wynikać z bardziej równomiernego przestrzennego rozkładu natężenia w przypadku źródeł LED.

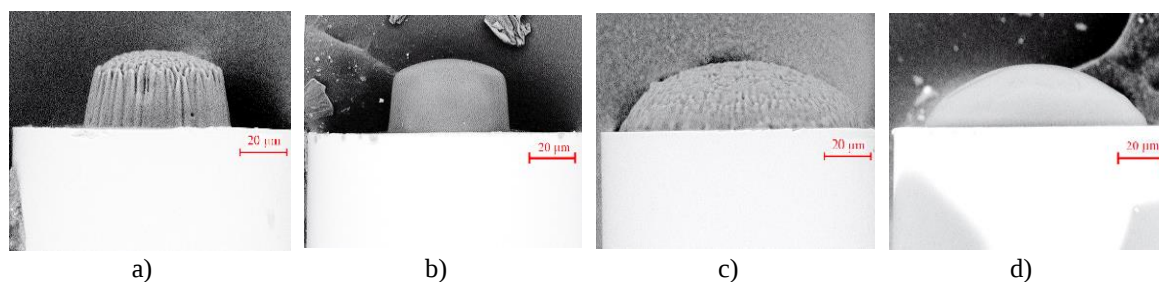
**Tabela 7.** Średnie wartości średnicy podstawy mikrotipów uzyskanych na włóknie MMF62 przy użyciu różnych źródeł: laser 532, UV LED, VIS LED; dla mocy optycznej  $30 \mu\text{W}$  oraz czasu ekspozycji 30 s.

| Źródło    | PETA                                          | TCDMA                                         |
|-----------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|           | Średnica podstawy mikrotipu [ $\mu\text{m}$ ] | Średnica podstawy mikrotipu [ $\mu\text{m}$ ] |
| Laser 532 | $50 \pm 1$                                    | $35 \pm 1$                                    |
| UV LED    | $52 \pm 1$                                    | $50 \pm 1$                                    |
| VIS LED   | $51 \pm 1$                                    | $50 \pm 1$                                    |

Testy przeprowadzono również dla włókien MMF105 i MMF200, przy użyciu źródeł UV LED i VIS LED. Ze względu na dużą średnicę rdzenia tych włókien udało się uzyskać dostateczną wartość mocy do rozpoczęcia procesu polimeryzacji. Jako optymalną wartość mocy w tym przypadku uznano również  $30 \mu\text{W}$ . Dla tej wartości mocy uzyskiwane na włóknie MMF105 oraz MMF200 elementy miały średnicę rdzenia wynoszącą odpowiednio  $100 \pm 2 \mu\text{m}$  i  $200 \pm 2 \mu\text{m}$ . Natomiast mikrotipy wytwarzane na tych włóknach przy użyciu lasera 532 dały straty odbiciowe na poziomie niższym niż założone -45 dB, dlatego też nie były one badane w dalszej części pracy.

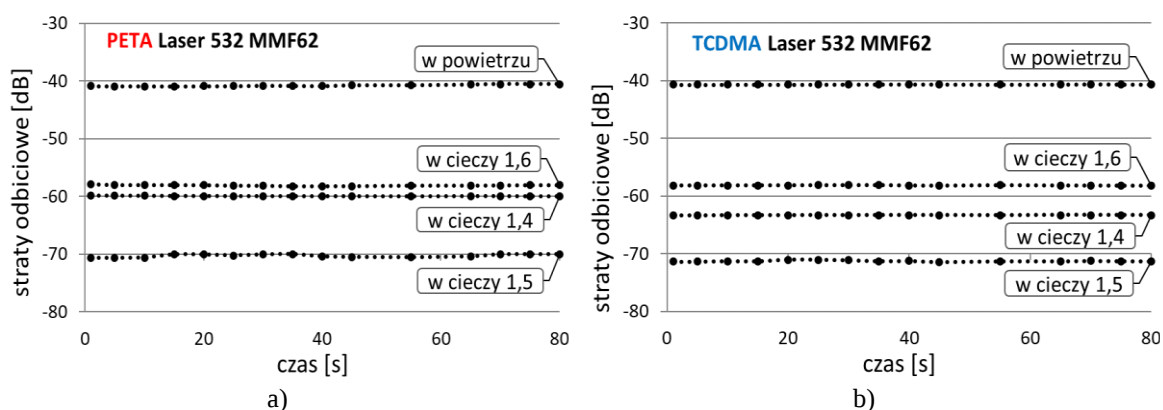
Na Rysunku 22 przedstawiono wybrane zdjęcia SEM mikrotipów uzyskanych przy użyciu lasera 532 oraz diody UV LED na włóknach MMF62 i MMF105 dla optymalnej mocy  $30 \mu\text{W}$ . Mikrokońcówki przygotowane przy użyciu lasera 532 miały nierówną powierzchnię [Rysunek 22a), c)] ze względu na specyficzną wielomodową charakterystykę wzbudzenia za pomocą źródła spójnego. Jak pokazano w rozdziale 2.1.2 (Rysunek 4) wyjściowe charakterystyki modowe UV oraz VIS LED mają jednorodny rozkład i profil

zbliżony do Gaussa, dlatego też mikrotipy wytworzone przy użyciu źródeł szerokopasmowych mają gładką powierzchnię [Rysunek 22b, d)].



Rysunek 22. Zdjęcia SEM mikrotipów wytworzonych przy użyciu optymalnych parametrów procesu (moc optyczna 30  $\mu$ W, czas ekspozycji 30 s); a) laser 532 na MMF62; b) UV LED na MMF62; c) laser 532 na MMF105; d) UV LED na MMF105.

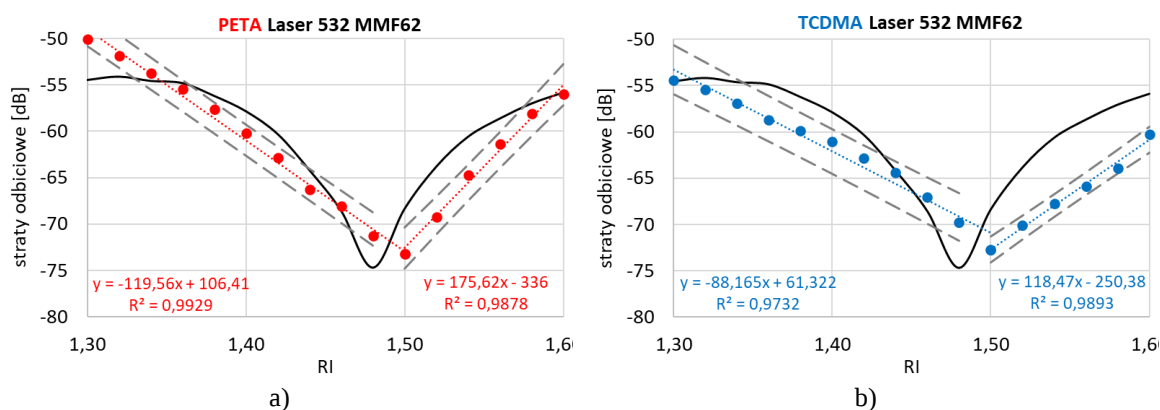
W pierwszej fazie badań sprawdzono stabilność czasową sygnału odbitego od mikrotipu na MMF62 znajdującego się w otoczeniu powietrza, a następnie zanurzonego w wybranych cieczach immersyjnych. Na Rysunku 23 przedstawiano straty odbiciowe w funkcji czasu dla mikrokońcówek z mieszaniny: PETA [Rysunek 23a)] i TCDMA [Rysunek 23b)] utwardzanej przy użyciu lasera 532. Na prezentowanych wykresach widać, że fluktuacje zmierzonych sygnałów są znikome. Tak więc można stwierdzić, że sygnał optyczny docierający do urządzenia jest stabilny. Poziom strat odbiciowych dla obu monomerów był podobny z wyjątkiem przypadku, w którym mikrotip był zanurzany w cieczy o współczynniku 1,4. Ta rozbieżność wynikała z różnicy współczynników załamania badanych mikrotipów (Tabela 2).



Rysunek 23. Fluktuacje wartości odbicia wstecznego w czasie dla mikrotipów wytworzonych przy użyciu optymalnych parametrów procesu (moc optyczna 30  $\mu$ W, czas ekspozycji 30 s) oraz lasera 532, z mieszaniny: a) PETA, b) TCDMA. Mikrotipy znajdowały się w otoczeniu: powietrza oraz cieczy immersyjnej o współczynnikach załamania 1,4; 1,5; 1,6.

### 3.3. Polimerowe mikrotipy jako przetworniki do czujnika RI

W niniejszym podrozdziale opisano zastosowanie mikrotipu polimerowego wytworzonego na włóknie MMF jako przetwornika do czujnika współczynnika załamania światła [164, 170, 195]. Poniżej pokazano reprezentatywne wyniki badań dla elementów wytworzonych na końcach włókien MMF62, MMF105 oraz MMF200. Jako referencje przedstawiono pomiary odbicia wstecznego tych włókien bez mikrotipów. Zmiany współczynnika załamania otoczenia wpływają na zmiany amplitudy sygnału rozproszonego wstecznie. Poziom tego sygnału osiąga wartość minimalną, gdy RI otaczającej cieczy jest zbliżony do RI rdzenia światłowodu lub polimeru, z którego wytworzono mikrotip. Każdy światłowód był kolejno zanurzany w cieczach immersyjnych o współczynnikach załamania z zakresu 1,30 do 1,70. Na poniższych wykresach (Rysunek 24) zostało to przedstawione krzywą reprezentującą interpolowane punkty pomiarowe (kolor czarny) dla włókna bez mikrotip, co uznano za pomiar odniesienia. Następnie w podobny sposób przebadano światłowody zakończone polimerowymi mikrokońcówkami, wytworzonymi przy użyciu ustalonych parametrów technologicznych. Czerwone i niebieskie punkty reprezentują dane otrzymane odpowiednio dla mieszanin VIS PETA oraz VIS TCDMA. Punkty pomiarowe aproksymowano linią prostą w wybranych zakresach RI.



**Rysunek 24.** Zależność strat odbiciowych od wartości współczynnika załamania. Mikrotipy wytworzone na włóknie MMF62 przy użyciu lasera 532, moc optyczna 30  $\mu$ W oraz czas ekspozycji 30 s: a) czerwone punkty pomiarowe - mieszanina VIS PETA, średnica podstawy mikrotipu  $52 \pm 1$   $\mu$ m; b) niebieskie punkty - mieszanina VIS TCDMA, średnica podstawy mikrotipu  $34 \pm 1$   $\mu$ m. Czerwone oraz niebieskie proste – aproksymacja liniowa punktów pomiarowych, szare linie przerywane to odpowiednie pasma predykcji. Czarne krzywe oznaczają włókno bez mikrotip i stanowią referencję.

Aby ocenić dynamikę oraz czułość badanych elementów obliczono współczynnik nachylenia prostych dla każdego przypadku, w wybranych zakresach RI. Niepewność określenia czułości została obliczona jako błąd standardowy dla przewidywanej pojedynczej serii pomiarowej określonej na poziomie ufności 95%. Zaprezentowane na rysunkach dane

pomiarowe uzupełniono prostymi aproksymującymi oraz liniami przewidywanego trendu zmian w zakresie wybranego poziomu ufności. Do oceny liniowego dopasowania obliczono także standardową wartość współczynnika R-kwadrat. Rozdzielczość czujnika RI została obliczona jako iloczyn odwrotności wartości czułości i rozdzielczości strat odbiciowych. Natomiast pasmo predykcji, zaznaczone szarymi przerywanymi liniami, wyznaczono jako 95% przedział ufności obliczony jako:

$$y = \hat{y} \pm t_{N-2}\left(\frac{\alpha}{2}\right)S_i \quad (16)$$

dla:

$$S_i = S_r \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (16a)$$

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}} \quad (16b)$$

gdzie:  $\hat{y}$  – wartości funkcji aproksymującej;  $t_{N-2}\left(\frac{\alpha}{2}\right)$  – wartość krytyczna funkcji rozkładu studenta dla N-2 stopni swobody dla poziomu ufności  $\alpha = 0,95$ ;  $S_r$  – błąd średni kwadratowy;  $S_i$  – błąd standardowy;  $x_i$  – współczynnik załamania,  $\bar{x}$  – średnia wartość współczynnika załamania w danym przedziale,  $y_i$  – mierzone wartości strat odbiciowych.

Mikrotyp wykonany na czole włókna światłowodowego znacząco zmienia charakterystykę strat odbiciowych. Odbicie światła jest silnie zaburzone, gdy płaska powierzchnia czoła włókna zostaje zamieniona na półokrągłą polimerową strukturę pokrywającą czoło w części, gdzie znajduje się rdzeń. Ponadto światło o długości fali z zakresu podczerwonego jest silnie absorbowane przez polimer oraz ciecz. Pomiar światłowodu bez mikrotypu pokazuje, że zmiany strat odbiciowych są nieliniowe, co obrazuje czarna krzywa interpolacji na wykresach. Minimalna wartość strat odbiciowych występuje dla RI wynoszącego 1,48, co koreluje z wartością współczynnika złamania rdzenia dla wielomodowego włókna krzemionkowego. Punkty pomiarowe odnoszące się do badanego światłowodu z mikrotypem rozkładają się na dwa zakresy RI, tj.: 1,30 - 1,48 oraz 1,48 - 1,60, w których to poziomy strat odbiciowych odpowiednio: maleją oraz rosną. Ułożenie punktów pomiarowych w tych zakresach ma charakter liniowy, co wskazuje na możliwość stosowania tych elementów jako przetworników do czujnika RI. Dynamikę dla każdego z czujników określano jako różnicę wartości strat odbiciowych w liniowym zakresie zmian współczynnika złamania. Rozdzielczość obliczono jako stosunek

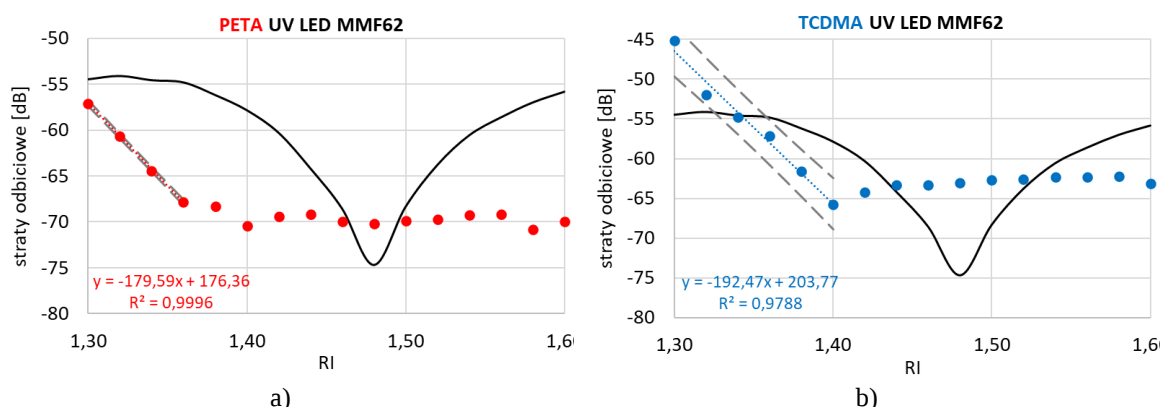
rozdzielczości strat odbiciowych oszacowanych na 0,002 dB do czułości w danym zakresie RI.

Minimalna wartość strat odbiciowych występuje dla wartości  $RI = 1,50$  w przypadku, gdy światłowód jest zakończony mikrotipem, co jest zgodne z wartością współczynnika załamania polimeru (Tabela 2). Wyniki po obu stronach minimum mogą być aproksymowane prostą. W tych dwóch rejonach RI, tj. w zakresach  $1,30 - 1,50$  i  $1,50 - 1,60$  do oceny czułości zastosowano model regresji liniowej. W pierwszym zakresie mikrotip o średnicy podstawy  $52 \pm 1 \mu m$  wytworzony na włóknie MMF62 z mieszaniny VIS PETA, miał czułość  $-119,6 \pm 1,5 \text{ dB/RIU}$  i rozdzielczość  $1,6 \cdot 10^{-4}$ , w drugim zakresie  $175,6 \pm 2,0 \text{ dB/RIU}$  z rozdzielczością  $1,1 \cdot 10^{-4}$ . Wartość ujemna czułości oznacza, że straty odbiciowe maleją wraz ze wzrostem wartości RI, natomiast wartość dodatnia oznacza wzrost strat wraz z RI. Mikrotip wytworzony z mieszaniny VIS TCDMA dawał podobny charakter zmian. W tym przypadku mikrokońcówka miała średnicę podstawy około  $34 \pm 1 \mu m$ , a straty odbiciowe były mniejsze niż dla mikrotipu z mieszaniny VIS PETA. Pomimo tego, w obu regionach RI charakter zmian nadal był liniowy, a jego czułość i rozdzielczość wyniosły około  $-88,2 \pm 2,2 \text{ dB/RIU}$  i  $2,3 \cdot 10^{-4}$  oraz  $118,5 \pm 1,2 \text{ dB/RIU}$  i  $1,7 \cdot 10^{-4}$ , odpowiednio w zakresach  $1,30 - 1,50$  oraz  $1,50 - 1,60$ .

Dla mieszaniny VIS PETA dynamika zmian wynosiła 23 dB w zakresie RI  $1,30 - 1,50$  oraz 18 dB w zakresie RI  $1,50 - 1,60$ , natomiast dla mieszaniny VIS TCDMA dynamika ta wynosiła 18 dB i 12 dB w tych samych zakresach RI. Dla wszystkich aproksymacji na Rysunku 24 współczynniki korelacji  $R^2$  mają wartość powyżej 0,97.

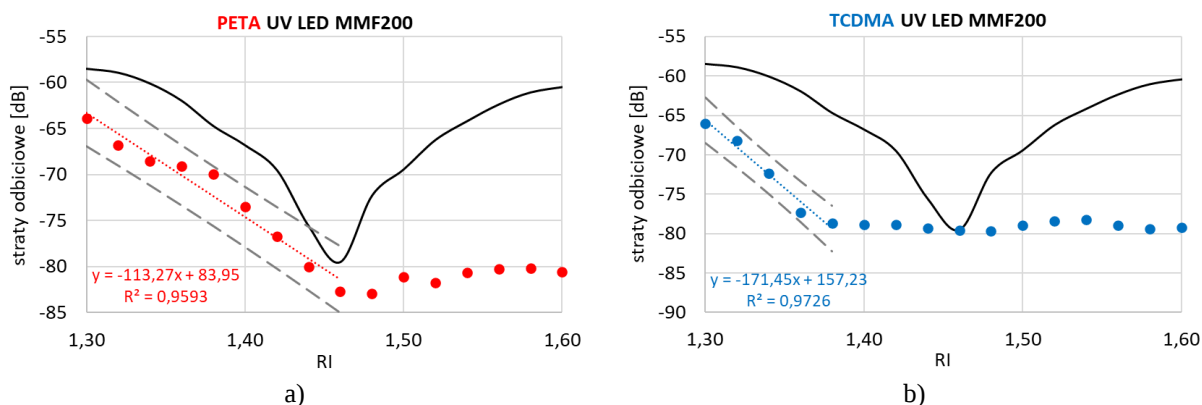
W kolejnym badaniu wzięto pod uwagę optymalne mikrotipy na włóknie MMF62 wytworzone przy użyciu źródła UV LED. Reakcja na zmiany RI była podobna dla obu czujników, natomiast poprawę czułości przetwornika uzyskano poprzez wytworzenie mikrotipów o większej niż optymalna średnicy podstawy. Wówczas zakres RI, dla którego dane mogły być linearyzowane, był znacznie mniejszy i wynosi 1,30 do 1,36 dla UV PETA oraz 1,30 - 1,40 dla UV TCDMA (Rysunek 25), ale za to poprawiła się znacznie czułość w tym zakresie. A zatem w przypadku UV PETA czułość i rozdzielczość wyniosły odpowiednio  $-179,6 \pm 0,3 \text{ dB/RIU}$  i  $1,1 \cdot 10^{-4}$ , a zakres dynamiki 10 dB [Rysunek 25 a)]. Natomiast w drugim przypadku uzyskano najlepszą do tej pory czułość dla materiału TCDMA, która wynosiła  $-192,5 \pm 2,7 \text{ dB/RIU}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$  oraz 20 dB [Rysunek 25 b)]. W pozostałych przedziałach RI, powyżej 1,36 i 1,40 wartości strat odbiciowych oscylują wokół stałego poziomu. Oznacza to, że istnieje możliwość zwiększenia czułości

przetwornika poprzez zwiększenie średnicy podstawy mikrokońcówki, jednak kosztem zawężenia zakresu RI oraz pogorszenia dynamiki.



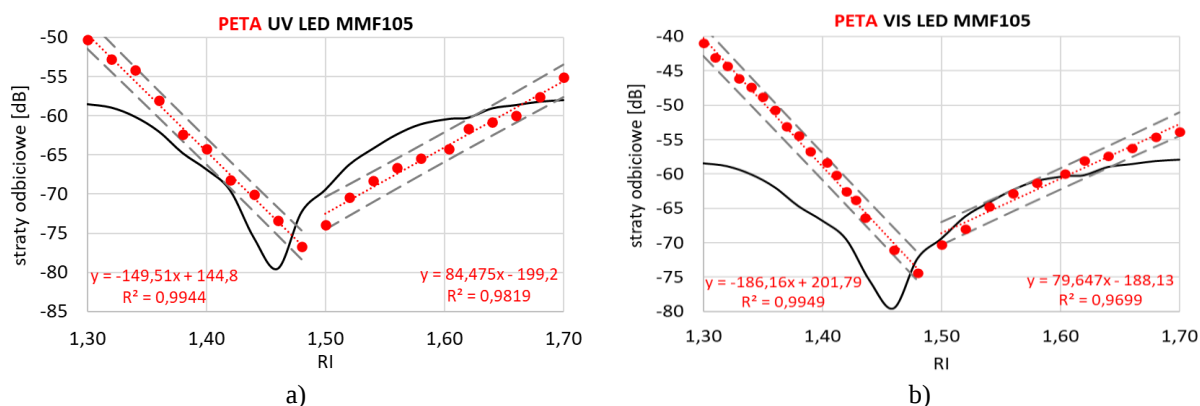
**Rysunek 25.** Zależność strat odbiciowych od wartości współczynnika załamania. Mikrotipy wytworzone na włóknie MMF62 przy użyciu UV LED: a) czerwone punkty pomiarowe - mieszanina PETA, średnica podstawy mikrotipu  $61 \pm 1 \mu\text{m}$ , moc optyczna  $40 \mu\text{W}$ , czas ekspozycji 30 s; b) niebieskie punkty - mieszanina TCDMA, średnica podstawy mikrotipu  $58 \pm 1 \mu\text{m}$ , moc optyczna  $30 \mu\text{W}$ , czas ekspozycji 30 s. Czerwone oraz niebieskie proste – aproksymacja liniowa punktów pomiarowych, szare linie przerywane to odpowiednie pasma predykcji. Czarne krzywe oznaczają włókno bez mikrotipu i stanowią referencję.

W przypadku użycia lasera 532 nierówność powierzchni mikrotipu wytworzonego na włóknie MMF200 spowodowała znaczne zmniejszenie strat odbiciowych, dlatego też nie kontynuowano badań w tym zakresie. Mikrotipy wytworzone na włóknie MMF200 przy użyciu źródeł LED miały odpowiednie właściwości odbiciowe, wystarczające, aby można było zbadać poziom strat. Mikrotipy wytworzone zarówno przy użyciu źródła UV LED, jak i VIS LED miały podobną geometrię oraz właściwości optyczne, z tego względu dalszą analizę elementów wytwarzanych na MMF200 ograniczono do jednego źródła. Na Rysunku 26 prezentowane są wykresy zmian strat odbiciowych dla mikrokońcówki wytworzonej na tym włóknie z mieszaniny UV PETA oraz UV TCDMA przy użyciu UV LED. W obu przypadkach zauważono liniowe charakterystyki zmian strat odbiciowych w pewnych zakresach RI. Dla mieszaniny UV PETA było to w zakresie 1,30 - 1,46 [Rysunek 26a)], a dla UV TCDMA 1,30 - 1,38 [Rysunek 26b)]. Wartości tego parametru w pozostałych obszarach oscylują na stałym poziomie, podobnie, jak miało to miejsce dla charakterystyki mikrotipów wytwarzanych na włóknie MMF62. Czujnik na bazie włókna MMF200 we wspomnianym zakresie RI miał czułość  $-113,3 \pm 3,0 \text{ dB/RIU}$  i rozdzielczość  $1,8 \cdot 10^{-4}$  przy dynamice 19 dB. Czujnik oparty na UV TCDMA miał czułość  $-171,5 \pm 3,0 \text{ dB/RIU}$  i rozdzielczość  $1,2 \cdot 10^{-4}$  przy dynamice 12 dB.



**Rysunek 26.** Zależność strat odbiciowych od wartości współczynnika załamania. Mikrotipy wykonane na włóknie MMF200 przy użyciu UV LED, moc optyczna 50  $\mu$ W, czas ekspozycji 30 s: a) czerwone punkty pomiarowe - mieszanina UV PETA, średnica podstawy mikrotipu  $200 \pm 1$   $\mu$ m, b) niebieskie punkty - mieszanina UV TCDMA, średnica podstawy mikrotipu  $196 \pm 1$   $\mu$ m. Czerwone oraz niebieskie proste – aproksymacja liniowa punktów pomiarowych, szare linie przerywane to odpowiednie pasma predykcji. Czarne krzywe oznaczają włókno bez mikrotipu i stanowią referencję.

Na Rysunku 27 przedstawiono wyniki dla mikrotipu wytworzonego na włóknie MMF105 przy użyciu diody UV LED oraz VIS LED. Analiza danych wykazała, że charakterystyki strat odbiciowych mikrotipów wykonanych przy użyciu mieszaniny zarówno z monomerami PETA, jak i TCDMA były porównywalne, dlatego też na poniższych wykresach zaprezentowane zostały wyniki jedynie dla mieszanin z monomerem PETA.



**Rysunek 27.** Zależność strat odbiciowych od wartości współczynnika załamania. Mikrotipy wytworzone na włóknie MMF105 z mieszaniny PETA: a) przy użyciu UV LED, moc optyczna 10  $\mu$ W, czas ekspozycji 30 s, średnica podstawy mikrotipu  $84 \pm 1$   $\mu$ m; b) przy użyciu VIS LED, moc optyczna 30  $\mu$ W, czas ekspozycji 30 s, średnica podstawy mikrotipu  $105 \pm 1$   $\mu$ m. Czerwone oraz niebieskie proste – aproksymacja liniowa punktów pomiarowych, szare linie przerywane to odpowiednie pasma predykcji. Czarne krzywe oznaczają włókno bez mikrotipu i stanowią referencję.

Mikrotip wykonany na włóknie MMF105 spowodował przesunięcie minimum strat odbiciowych od wartości 1,46 (dla odbicia samego światłowodu) w stronę wyższych wartości RI, a dokładnie do 1,48 (dla odbicia od światłowodu zakończanego mikrotipem). Podobny efekt miał miejsce w przypadku użycia włókna MMF62. Dla prezentowanych na

wykresach danych możemy wyróżnić dwa zakresy działania czujnika. Pierwszy to RI w przedziale 1,30 – 1,48 posiadający czułość  $-149,5 \pm 1,6$  dB/RIU z zakresem dynamiki 26 dB oraz rozdzielczością  $1,3 \cdot 10^{-4}$ . Drugi to RI w zakresie 1,50 – 1,70, jego czułość wynosiła  $84,5 \pm 1,7$  dB/RIU, rozdzielczość  $2,4 \cdot 10^{-4}$ , a zakres dynamiki 21 dB.

W przypadku czujnika zbudowanego na bazie włókna MMF105 przy użyciu VIS LED oraz dla optymalnych parametrów procesu uzyskano najlepszą czułość dla materiału PETA, która wynosiła  $-186,2 \pm 2,2$  dB/RIU dla RI od 1,35 do 1,48 oraz największy zakres dynamiki, równy 33 dB, z rozdzielczością  $1,0 \cdot 10^{-4}$  [Rysunek 27b)]. Natomiast w zakresie 1,50 – 1,70, czułość wynosiła  $79,6 \pm 2,5$  dB/RIU, rozdzielczość  $2,5 \cdot 10^{-4}$ , a zakres dynamiki 17 dB.

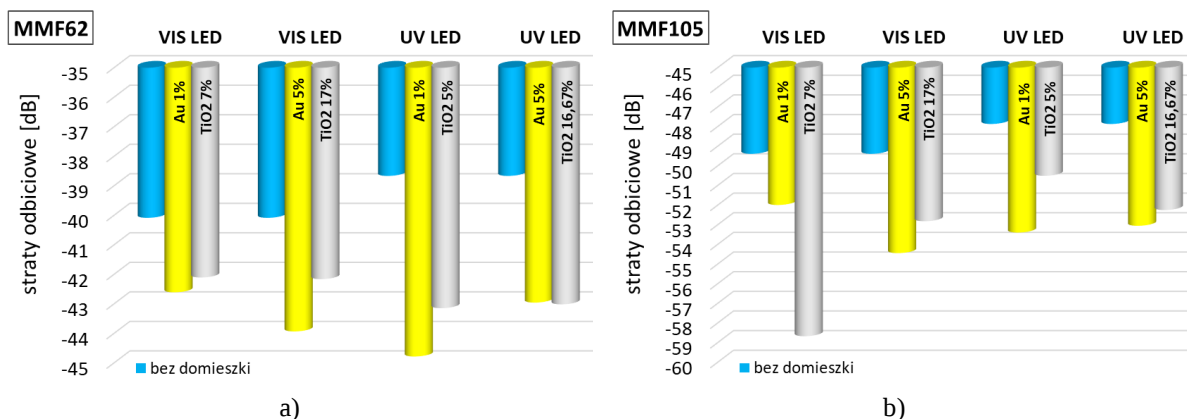
### **3.3.1. Mikrotipy domieszkowane materiałami nanocząstkowymi jako przetworniki do czujnika RI**

Materiały nanokompozytowe wydają się perspektywnym i ciekawym rozwiązaniem z punktu widzenia projektowania i budowy czujnika odbiciowego umożliwiającego pomiar współczynnika załamania [195]. Dodanie do mieszaniny NPs pozwala na modyfikację właściwości refleksyjnych, przy równoczesnym zachowaniu parametrów geometrycznych, takich jak wielkość i kształt mikrotipu. (rozdział 2.3).

W niniejszym podrozdziale przedstawiono badania, które miały na celu sprawdzenie wpływu NPs złota oraz tlenku tytanu (IV) na właściwości odbiciowe przetwornika. Eksperyment przeprowadzono w układzie laboratoryjnym z wykorzystaniem urządzenia OBR 4600 (Rysunek 20). Testowanie mikrotipów wykonano w otoczeniu cieczy immersyjnych, o znanych wartościach współczynnika załamania. Wcześniej jednak zbadano wpływ domieszek na straty odbiciowe w otoczeniu powietrza. Analizie poddano mikrotipy wykonane z mieszaniny bez domieszek oraz domieszkowanej NPs złota i dwutlenku tytanu na włóknach MMF62 i MMF105 przy użyciu VIS LED oraz UV LED, jako matrycę przyjęto monomer PETA (Rysunek 28).

Poziom strat odbiciowych dla MMF62 [Rysunek 28a)], na którym wytworzono mikrotip z mieszaniny bez domieszek przy użyciu VIS LED, oraz dla mocy optycznej  $30 \mu\text{W}$  i czasu ekspozycji 30 s, wyniósł -40 dB. Dodanie do mieszaniny domieszki NPs skutkowało zmniejszeniem wartości tego parametru do -43 dB dla Au 1% i -44 dB dla Au 5% oraz do -42 dB zarówno dla  $\text{TiO}_2$  7%, jak i  $\text{TiO}_2$  17%. Dla mikrotipów wykonanych przy użyciu UV LED z mieszaniny bez domieszek poziom strat odbiciowych wynosił -39 dB,

natomiast z domieszkami -45 dB dla Au 1%, -43 dB dla Au 5% oraz -43 dB dla TiO<sub>2</sub> 5% i TiO<sub>2</sub> 16,67%.

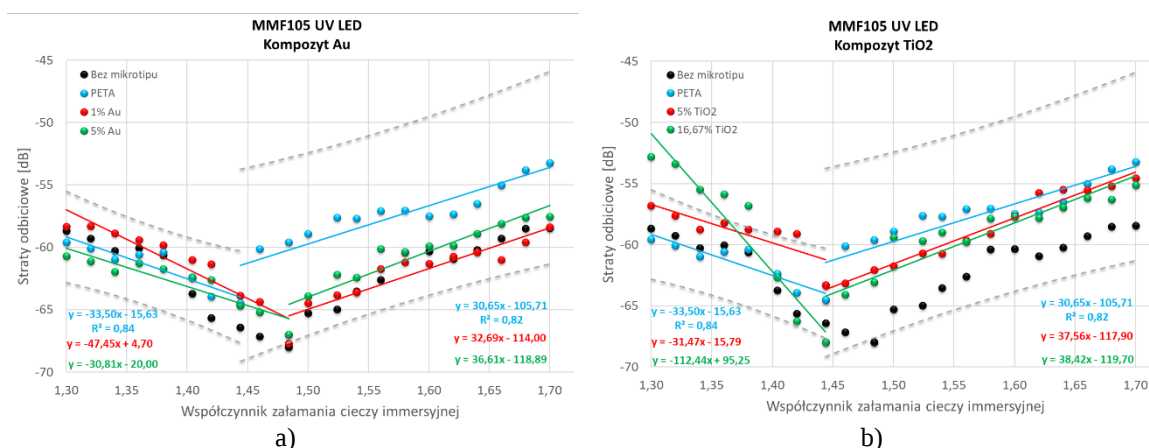


**Rysunek 28.** Poziom strat odbiciowych dla mikrotipów wykonanych przy użyciu VIS LED oraz UV LED na bazie monomeru PETA na włóknie: a) MMF62, moc optyczna: 30  $\mu$ W, czas ekspozycji 30 s; b) MMF105, moc optyczna: 20  $\mu$ W, czas ekspozycji 30 s; bez domieszki (niebieskie słupki) oraz domieszkowanych NPs złota (żółte słupki), dwutlenku tytanu (szare słupki).

Mikrotipy na włóknie MMF105 [Rysunek 28b)] wykonano z użyciem mocy optycznej 20  $\mu$ W i czasu ekspozycji 30 s. Dla źródła VIS LED poziom strat odbiciowych dla mikrotipu bez domieszki wyniósł -49 dB i zmniejszył się po dodaniu domieszki do wartości -52 dB dla Au 1% i -54 dB dla Au 5% oraz -59 dB dla TiO<sub>2</sub> 7% i -53 dB dla TiO<sub>2</sub> 17%. Natomiast dla źródła UV LED i mikrotipu bez domieszki straty odbiciowe odnotowano na poziomie -48 dB, a po dodaniu NPs zmniejszyły się do wartości -53 dB, -53 dB, -51 dB, -52 dB, odpowiednio dla Au 1%, Au 5%, TiO<sub>2</sub> 5% i TiO<sub>2</sub> 16,67%.

Analiza tych wyników prowadzi do generalnego wniosku, że dodatek kompozytu nanocząsteczkowego tworzy w mieszaninie silnie rozpraszające centra, co powoduje zmniejszenie poziomu sygnału odbitego od mikrotipu, a zatem zmniejsza wartość strat odbiciowych.

Na Rysunku 29 przedstawiono charakterystyki strat odbiciowych w funkcji współczynnika załamania dla czujników wykonanych na włóknie MMF105, biorąc jako odniesienie charakterystyki światłowodu: bez mikrotipu oraz z mikrotipem z materiału UV PETA na tle czujników z mikrotipem nanokompozytowym bazującym na NPs złota [Rysunek 29a)] oraz tlenku tytanu (IV) [Rysunek 29b)].



**Rysunek 29.** Straty odbiciowe w funkcji współczynnika załamania dla mikrotipów wytworzonych na światłowodzie MMF105 z materiału UV PETA (niebieski) oraz z dodatkiem kompozytów nanocząsteczkowych: a) 1% Au (czerwony) i 5% Au (zielony); b) 5% TiO<sub>2</sub> (czerwony) i 16,6% TiO<sub>2</sub> (zielony). Czerwone oraz zielone proste – aproksymacja liniowa punktów pomiarowych, szare linie przerywane to odpowiednie pasma predykcji. Czarne punkty oznaczają włókno bez mikrotipu i stanowią referencję.

Na wykresach widoczne są przesunięcia minimów strat odbiciowych, dla MMF105 bez mikrotipu minimum notowano dla wartości współczynnika załamania 1,48, a po wytworzeniu mikrotipu z mieszaniny UV PETA na tym światłowodzie minimum przesunęło się do wartości 1,44. Po dodaniu kompozytów Au 1% i Au 5% minimum wystąpiło dla wartości RI równej 1,48 [Rysunek 29a)], natomiast dla TiO<sub>2</sub> 5% i TiO<sub>2</sub> 16,6% było to 1,44 [Rysunek 29b)].

Podobnie jak w analizowanych wcześniej czujnikach RI, także dla przetworników wytworzonych na bazie materiału nanokompozytowego zaobserwowano formowanie się dwóch wyraźnych zakresów zmian strat odbiciowych wokół odpowiednich minimów. Zarejestrowane zmiany strat odbiciowych potwierdzają spodziewaną tendencję spadku lub wzrostu wartości tego parametru we wskazanych zakresach zmian współczynnika załamania, aczkolwiek są obarczone większymi niż spodziewane fluktuacjami. Porównując Rysunek 29 oraz 27a) można zauważyć różny stopień dopasowania prostych aproksymujących i danych pomiarowych, kształt pasm predykcji oraz wartości parametru  $R^2$  wynoszą w jednym przypadku 0,98 (1,30 – 1,48) i 0,97 (1,50 – 1,70), a w drugim 0,84 (1,30 – 1,44) i 0,82 (1,46 – 1,70). Przyczyn takich rozbieżności należałoby dopatrywać się w ograniczonych możliwościach powtarzalności podczas procesu wytwarzania mikrotipów. Ponadto z uwagi na niewielką ilość dostępnego materiału nanocząsteczkowego nie wykonano większej ilości badań dla próbek z NPs, stąd uzyskane wyniki należy traktować jako wstępne.

### **3.4. Mikrotip jako przetwornik do progowego czujnika lotnych związków organicznych**

Badania omówione w dwóch poprzednich podrozdziałach stały się inspiracją do zbadania możliwości zastosowania polimerowego mikrotipu jako elementu czujnika do wykrywania obecności lotnych związków organicznych (LZO) w powietrzu.

LZO to substancje, które w temperaturze pokojowej charakteryzują się wysoką prężnością par [24]. Zainteresowanie LZO jest związane z rozwojem świadomości na temat wpływu tych związków na organizmy żywe oraz na środowisko. Dlatego też, są one przedmiotem badań naukowców z różnych dziedzin, takich jak: branża żywnościowa, medyczna, farmaceutyczna, a nawet kryminalistyczna. Badania te wiążą się przede wszystkim z ich dużą toksycznością, która w połączeniu z łatwością przechodzenia do fazy pary powoduje zanieczyszczenie powietrza, co jest szkodliwe dla środowiska oraz dla organizmów żywych [196, 197]. W przypadku ludzi i zwierząt związki te mogą silnie podrażniać oczy, przyczyniać się do występowania zaburzeń układu oddechowego, a nawet nowotworów. Niektóre z LZO stanowią główny składnik smogu fotochemicznego oraz zanieczyszczeń przemysłowych. Wśród zagrożeń dla ekosystemu możemy wyróżnić ich wpływ na zubożenie warstwy ozonowej i globalne ocieplenie. Stąd w miejscach narażonych na dużą ekspozycję tego typu związków monitorowanie ich obecności w powietrzu wydaje się być niezbędne.

Konieczność wczesnego wykrywania LZO w otoczeniu napędza rozwój technologii sensorowej w tym zakresie. Zdecydowana większość czujników LZO opisywanych w literaturze jest oparta na bazie światłowodów [24, 196 - 200]. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie MMF, którego powierzchnia czołowa została pokryta NPs złota funkcjonalizowanymi za pomocą metaloorganicznego szkieletu, z wykorzystaniem zjawiska zlokalizowanego rezonansu plazmonowego [197]. Przesunięcie długości fali rezonansowej jest powodowane wzrostem wartości lokalnego współczynnika załamania wywołanego wychwytem LZO. Inna koncepcja oparta na światłowodowych siatkach Bragga wykorzystuje pokrycie siatki poli(dimetylosiloksanem) (PDMS). Warstwa PDMS poddana działaniu LZO pęcznieje, co powoduje powstanie na FBG siły rozciągającej i w efekcie przesunięcie długości fali Bragga [199]. Oprócz FGB wykorzystywane są również światłowodowe siatki długookresowe (LPG), które pokryte mezoporowatą folią opartą na NPs wraz z organiczną cząsteczką poli(chlorowodoru allilaminy) nasyconą związkiem funkcyjnym pozwalają to na pomiar zmiany RI jako przesunięcia pików absorpcji

wywołanego przez wybrany LZO [200]. W oparciu o LPG zaproponowano dwa systemy do wykrywania oparów etanolu, jakościowy [201] oraz ilościowy [202]. W pierwszym LPG pokryto warstwą nanodrutów z tlenku cynku (ZnO), co uzyskano w dwuetapowym procesie: najpierw osadzania warstwy cynku (Zn) na światłowodzie, a następnie wodnego wzrostu chemicznego [201]. Drugi system pozwalał na ocenę ilościową stężenia etanolu w mieszaninie etanolu z benzyną [202]. LPG pokryto tlenkiem miedzi ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i określano skład chemiczny badanych próbek za pomocą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas oraz detekcji przewodnictwa cieplnego. Uzyskano liniową zależność dla stężeń etanolu do 30% oraz czułości odniesione do objętości wynoszące  $0,76 \pm 0,01 \text{ nm}/\% \text{ v/v}$  i  $0,125 \pm 0,003 \text{ dB}/\% \text{ v/v}$ , przy rozdzielczościach 0,21% v/v i 0,73% v/v.

W innej konfiguracji czujnika wykorzystano interferometrię Fabry'ego-Perota (FP) i Sagnaca (SI) [196]. Czujniki były funkcjonalizowane cienką warstwą polimeru PDMS wrażliwego na LZO, którego stopień pęcznienia zmieniał się w funkcji stężenia LZO. Efekt pęcznienia powodował zmianę długości drogi optycznej, w przypadku czujnika na bazie FP, lub też modulację dwójłomności dla czujnika SI. Inne wersje czujników LZO wykorzystują warstwę porowatego krzemionkowego kserożelu nałożonego na koniec włókna metodą zanurzenia [197]. Grupy silanolowe na powierzchni kserożelu działają jak kwasy i oddziałują z cząsteczkami zawierającymi grupy OH. Silne oddziaływanie badanych LZO (metanolu i etanolu) z tymi grupami prowadziło do ich odwracalnej degradacji, co umożliwiało detekcję ich obecności. Prezentowane w dalszej części badania są nową ideą czujnika LZO zbudowanego na bazie polimerowego mikrotip.

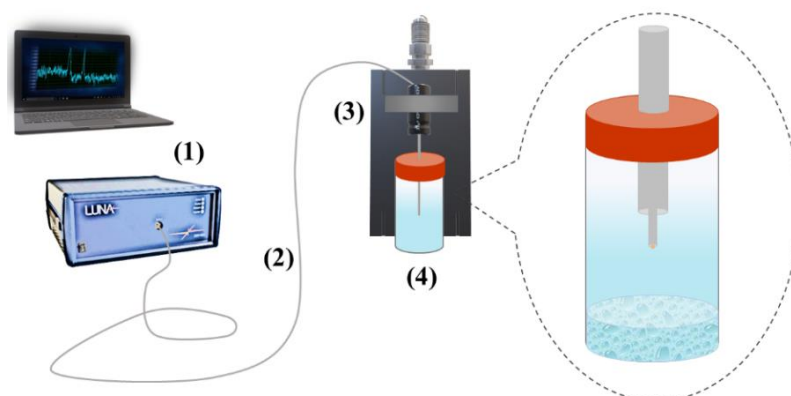
#### **3.4.1. Schemat czujnika, materiały, metoda pomiaru**

W tej części pracy zaprezentowano możliwości detekcji wybranych LZO za pomocą światłowodowego czujnika z przetwornikiem polimerowym. Mikrotip wytworzony na powierzchni czołowej MMF jest czuły na zmiany RI otoczenia. W związku z tym w zaprezentowanym rozwiązaniu wykorzystano mechanizm przyciągania cząsteczek LZO przez siły van der Waalsa powodując osadzanie się na jego powierzchni skondensowanych par w postaci kropli, co skutkuje lokalną zmianą współczynnika załamania.

Układ eksperymentalny, przedstawiony na Rysunku 30, składał się ze szklanej zamkniętej fiolki z LZO (4), włókna MMF z mikrotipem (2) i OBR wraz z komputerem PC (1). Do pomiarów wybrano włókno MMF105, dwa rodzaje mieszanin fotopolimeryzujących: UV i VIS (PETA) oraz następujące materiały LZO: fosforan trimetylu (TMP), 1,4-tioksan (THX), aceton, toluen, a także lotny związek nieorganiczny:

wodny amoniak. Trzy ostatnie związki wybrano ze względu na ich RI, porównywalny z TMP i THX, różniły się natomiast prężnością par.

W zamkniętej fiolce umieszczono odmierzoną ilość LZO, który częściowo z fazy ciekłej przechodził do fazy pary. Koniec włókna MMF105 z wytworzonym mikrotypem umieszczono w stalowej igle, a następnie przekłuto nią septę w nakrętce i wysunięto światłowód do wnętrza fiolki. Opary LZO były przyciągane do powierzchni mikrotipu, a gdy ich stężenie było wystarczające zachodził proces kondensacji. W związku z tym środowisko wokół mikrotipu zmieniało się z gazowego (powietrze, dla którego przyjęto  $RI = 1,0$ ) na częściowo ciekłe w wyniku tworzenia się kropeł cieczy na powierzchni mikrotipu [203]. Następowła lokalna zmiana współczynnika załamania w otoczeniu mikrotipu, a zatem zmieniał się również poziom strat odbiciowych. Na podstawie szybkości tych zmian określono dynamikę badanego czujnika.

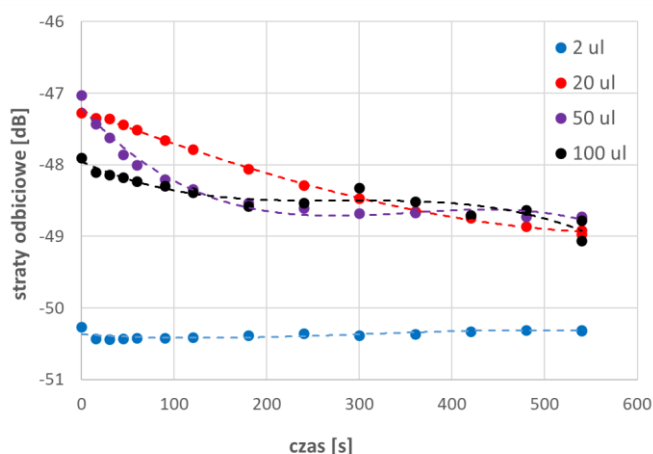


**Rysunek 30.** Układ eksperymentalny do badań obecności LZO wykrywanych za pomocą przetwornika w postaci mikrotipu.

W pierwszej kolejności przebadano związek TMP. Fiolki o pojemności 5,02 ml napełniano 50  $\mu$ l i 100  $\mu$ l ciekłego TMP. Dla tych dwóch objętości tylko część ciekłego TMP przechodziła do fazy gazowej (ciśnienie pary 0,85 mm Hg w temp. 25 °C). Wstępne badania wykazały, że równowaga termodynamiczna między fazą gazową i ciekłą jest osiągana po upływie około jednej godziny. Gdy czas był krótszy nie udawało się odparować wystarczającej ilości TMP, jego koncentracja w objętości fiolki była nierównomierna i zmienna w czasie. Z kolei pozostawienie TMP w fiolce na czas dłuższy niż optymalny powodowało, że ciężkie pary TMP opadały na dno naczynia, przez co stężenie TMP w pozostałej objętości mogło stawać się zbyt niskie i niejednorodne. Ponadto zaobserwowano, że czas odparowania zależy również od ilości ciekłego TMP wlanego do fiolki. Maksymalne stężenie TMP w przestrzeni międzyfazowej określono doświadczalnie i wynosiło ono ok. 0,28 mg/ml.

### 3.4.2. Wyniki eksperymentu

W pierwszej kolejności przebadano światłowód MMF105 bez mikrotipu, co uznano jako pomiar referencyjny (Rysunek 31). Jego koniec umieszczano wewnątrz fiolek wypełnionych różnymi objętościami TMP i mierzono zmianę strat odbiciowych w czasie. Dla objętości 20  $\mu\text{l}$  zależność ta malała liniowo. Natomiast dla większych objętości TMP zmiany miały charakter nieliniowy. Dla 50  $\mu\text{l}$  poziom nasycenia (-48,5 dB) osiągnięto po około 300 s. Natomiast dla 100  $\mu\text{l}$  obserwowano fluktuacje strat odbiciowych, które były spowodowane następującymi naprzemiennie procesami parowania i kondensacji. Odpowiedź czasowa czujnika dla objętości 2  $\mu\text{l}$  TMP wskazywała na to, że dla tak małej ilości LZO był on poza poziomem detekcji.



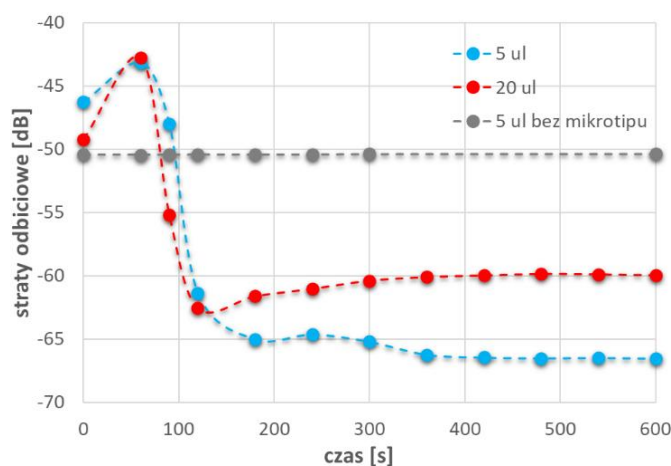
**Rysunek 31.** Wykres strat odbiciowych w funkcji czasu dla światłowodu MMF105 bez mikrotipu w otoczeniu TMP w objętościach: 2  $\mu\text{l}$  (niebieski), 20  $\mu\text{l}$  (czerwony), 50  $\mu\text{l}$  (fiolet), and 100  $\mu\text{l}$  (czarny). Znaczniki obrazują punkty pomiarowe, a linie przerywane to interpolacja wielomianem trzeciego stopnia.

Większa objętość materiału, a tym samym wyższe stężenie par TMP wewnątrz fiolek, powodowało liczniejsze osadzanie się cząsteczek TMP na powierzchni czołowej włókna MMF105. Podczas procesu kondensacji na powierzchni szkła powstawała cienka warstwa ciekłego TMP, powodując fluktuacje RI.

Dynamika zmian we wszystkich przypadkach nie była znacząca i osiągała wartości 1,70 dB / 1,70 dB / 1,16 dB odpowiednio dla objętości 20  $\mu\text{l}$  / 50  $\mu\text{l}$  / 100  $\mu\text{l}$ . Przedstawione zakresy dynamiczne porównano z wynikami dla światłowodu MMF105 zanurzanego w cieczach immersyjnych (podrozdział 3.3), dla których zmiany te były na poziomie 32 dB. Średnia wartość strat odbiciowych dla światłowodu w powietrzu ( $RI = 1,0$ ) wynosiła -45 dB, natomiast w cieczy immersyjnej o  $RI$  równym 1,39 wynosiła -65 dB. Okazało się zatem, że cienka warstwa skroplonego TMP, którego  $RI$  wynosi 1,3967 [204], powoduje zmniejszenie dynamiki w badanym zakresie, co świadczy o tym, że ilość LZO osadzonego na powierzchni

czoła światłowodu jest na tyle mała, iż nie jest w stanie wywołać efektu porównywalnego z zanurzeniem w cieczy.

Następnie testowano światłowód zakończony mikrotipem wykonanym przy użyciu źródeł LED i mieszaniny z monomerem PETA oraz optymalnych parametrów procesu. Na Rysunku 32 przedstawiono wykresy czasowych odpowiedzi takich przetworników wykonanych na bazie mieszaniny UV PETA wystawionych na działanie wybranego LZO. Kolorowe znaczniki to punkty pomiarowe dla objętości TMP 5  $\mu\text{l}$  (niebieski) i 20  $\mu\text{l}$  (czerwony), a szarym kolorem naniesiono na wykres pomiar referencyjny dla MMF105 bez mikrotipu, który zanurzono w fiolce wypełnionej objętością 5  $\mu\text{l}$  badanego LZO. Linie przerywane to interpolacja za pomocą wielomianu trzeciego stopnia.



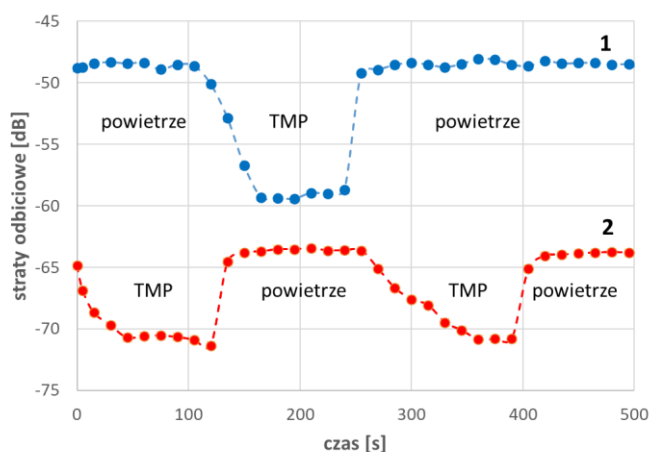
**Rysunek 32.** Wykres strat odbiciowych w funkcji czasu dla światłowodu MMF105: bez mikrotipu w obecności 5  $\mu\text{l}$  TMP (szary); z mikrotipem UV PETA w obecności: 5  $\mu\text{l}$  TMP (niebieski), 20  $\mu\text{l}$  TMP (czerwony). Znaczniki obrazują punkty pomiarowe, a linie przerywane to interpolacja wielomianem trzeciego stopnia.

Widać, że w przypadku użycia MMF105 z mikrotipem UV PETA poziom strat odbiciowych maleje gwałtownie w czasie 60 s - 120 s. Powyżej 120 s obie krzywe są w przybliżeniu płaskie z niewielkimi fluktuacjami mierzonego sygnału. W obu przypadkach zakres dynamiki wynosił około 20 dB. Taki charakter zmiany pokazuje możliwość wykorzystanie tego rozwiązania jako czujnika progowego.

Kolejne badania skupiły się na sprawdzeniu, czy działanie takiego czujnika charakteryzuje się powtarzalnością. Pierwsze próby w tym zakresie zaprezentowano na Rysunku 33, gdzie widoczne są dane eksperymentalne dla dwóch mikrotipów VIS PETA zanurzanych w fiolce z 50  $\mu\text{l}$  TMP.

Krzywa oznaczona numerem 1 na wykresie reprezentuje mikrotip, który przez pierwsze 100 s był badany w powietrzu, wówczas jego średni poziom strat odbiciowych

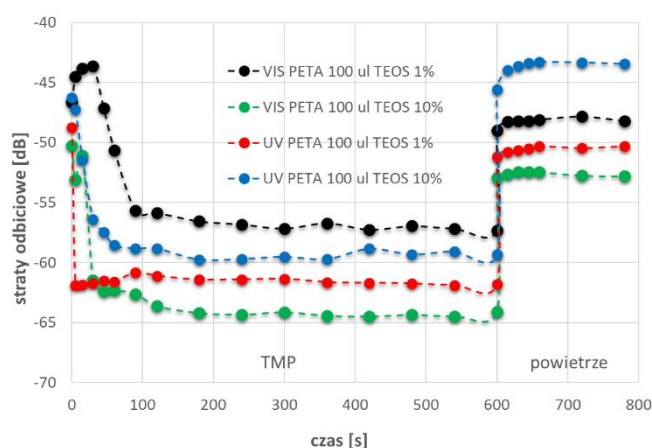
wynosił około -48,6 dB. Następnie mikrotip umieszczono w fiolce z TMP i po 40 s poziom ten zmniejszył się do -59,1 dB, czyli o 10,6 dB. Po kolejnych 100 s ponownie wyjęto go z fiolki i poziom strat odbiciowych wrócił do poprzedniego poziomu, -48,5 dB. W drugim przypadku (krzywa 2) pomiar został rozpoczęty w momencie włożenia światłowodu z mikrotipem do fiolki z TMP. Nastąpił spadek wartości strat odbiciowych o 5,9 dB, od -64,9 dB do wartości -70,6 dB, którą osiągnięto po 50 s. Po upływie 75 s koniec światłowodu wyjęto z fiolki i dokonano pomiaru w powietrzu. Średnia wartość strat odbiciowych w tym przypadku wyniosła -63,8 dB i utrzymywała się na tym poziomie przez kolejne 150 s. Kiedy przetwornik został ponownie umieszczony w fiolce z oparami LZO odnotowano stopniowy spadek tej wartości do 70,6 dB. Na koniec jeszcze raz dokonano pomiaru w powietrzu, dla którego straty odbiciowe powróciły do poprzedniego poziomu -63,8 dB.



**Rysunek 33.** Wykres strat odbiciowych w funkcji czasu dla światłowodu MMF105 z mikrotipem VIS PETA, który był kilkakrotnie zanurzany w fiolce wypełnionej 50  $\mu$ l TMP. Znaczniki obrazują punkty pomiarowe, a linie przerywane to interpolacja.

Oba mikrotipy użyte w tym badaniu zostały wykonane dla tych samych parametrów procesu wytwarzania, ale ich początkowe wartości RL były różne, co zauważono również dla mikrotipów UV. Poziom strat odbiciowych jest różny dla dwóch mikrotipów o bardzo podobnych wymiarach i kształtach. Przypuszczalnie ma to związek z defektami w strukturze oraz geometrii, a także z trudnościami w procesie produkcji, opisanymi w podrozdziale 2.4. Przykładowo, jeżeli wytworzony mikrotip ulega delaminacji wówczas pary TMP przenikały do wolnej przestrzeni pomiędzy mikrotipem a światłowodem i skraplały się również w tej strefie. Taki efekt mógł być powodem zniekształceń charakterystyk czasowych, a także niższej wartości strat optycznych mierzonych w powietrzu.

Aby zapobiec zjawisku delaminacji światłowodów był poddany działaniu APTES poprzez zanurzenie jego końca w tym związku. Ponadto jako dodatek do mieszaniny użyto tetraetoksylan (TEOS), wpływający na proces sieciowania polimeru, który dodawano w dwóch stężeniach tj.: 1% i 10%. Następnie dokonano oceny, jak TEOS w tych dwóch różnych ilościach wpływa na wyniki pomiarów. Na Rysunku 34 przedstawione zostały badania dla mikrotipów VIS PETA i UV PETA, wykonanych z mieszaniny zawierającej 1% lub 10% TEOS. Pierwszy mikrotip VIS PETA początkowo został przebadany w otoczeniu powietrza, a następnie zanurzono go w fiolce z 100  $\mu$ l TMP i pozostawiono w niej na 600 s. Po wyjęciu z fiolki dokonywano ponownie pomiarów w powietrzu przez kolejne 200 s. W przypadku mikrotipu UV PETA fiolka była również wypełniona 100  $\mu$ l TMP i cała procedura pomiarowa wyglądała podobnie.



**Rysunek 34.** Wykres strat odbiciowych w funkcji czasu dla światłowodu MMF105 z mikrotipem VIS PETA oraz UV PETA wykonanym z mieszaniny z dodatkiem TEOS, który był zanurzony w fiolce wypełnionej 100  $\mu$ l TMP. Znaczniki obrazują punkty pomiarowe, a linie przerywane to interpolacja.

Umieszczenie mikrotipu VIS PETA z 1% TEOS w fiolce z 100  $\mu$ l TMP spowodowało, że poziom strat odbiciowych zmniejszył się o 12 dB, natomiast po wyjęciu z fiolki wzrósł jedynie o 9 dB (Rysunek 34, czarne punkty). Dynamika zmian RL dla mikrotipu VIS PETA z 10% TEOS wynosiła 12,5 dB po włożeniu do fiolki i 11,5 dB po wyjęciu (Rysunek 34, zielone punkty). W przypadku mikrotipu UV PETA z 1% i 10% TEOS straty odbiciowe zmniejszyły się o 13 dB i 12 dB po umieszczeniu go w fiolce z TMP, natomiast po wyjęciu zanotowano zmiany na poziomie 11 dB oraz 16 dB (Rysunek 34, czerwone i niebieskie punkty).

Generalnie ciekły TMP, osadzający się na powierzchni mikrotipu, zmienia współczynnik załamania światła, w związku z czym zmienia się również wartość RL. Jak widać na przykładzie zaprezentowanych powyżej wyników zmiana środowiska, w którym znajduje się przetwornik, z powietrza na LZO, powoduje spadek wartości sygnału odbitego.

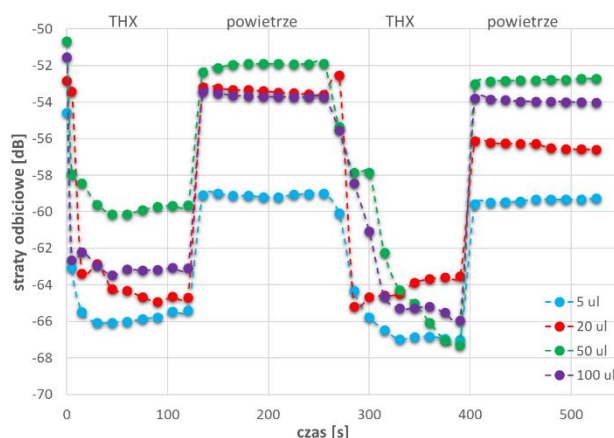
W przeciwieństwie do sytuacji, gdy mamy do czynienia z wyjęciem mikrotipu z fiolki wypełnionej LZO, wówczas następuje wzrost tego parametru. Jednak wartość zmiany RL za każdym razem jest na różnym poziomie. Owe rozbieżności pokazują, że nawet przy zachowaniu szczególnej staranności w procesie wytwarzania oraz podczas eksperymentu, nie jest możliwe uzyskanie takich samych wyników dla wszystkich prób. Odpowiedź czasowa przetwornika jest bistabilna, a czujnik taki ma charakter progowy i działa na zasadzie „ON/OFF”.

Zastosowanie APTES na końcówkę światłowodu zmniejszyło niekorzystne zjawisko delaminacji, jednak nie wyeliminowało go całkowicie. Natomiast dodatek sieciujący TEOS nie wpłynął w znacznym stopniu na pracę przetwornika. Dlatego też dalsze badania prowadzono bez tego związku.

W kolejnych eksperymentach skupiono się na ocenie powtarzalności działania czujników ON/OFF. Wykonano pomiary, w których mikrotip był kilkakrotnie umieszczany w fiolce wypełnionej wybranym materiałem ciekłym, który w warunkach normalnych łatwo przechodzi w fazę pary, tj.: 1,4-tioksan (THX), aceton, toluen i 25% roztwór wodny amoniaku (woda amoniakalna). Ten ostatni jest związkiem nieorganicznym i został użyty do symulacji innego rodzaju oparów.

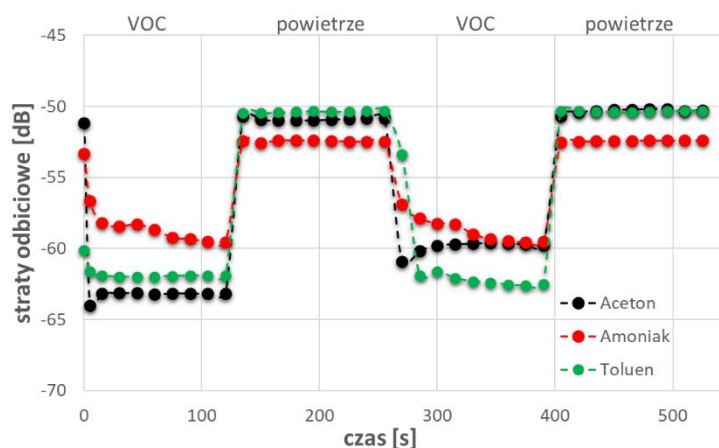
Na podstawie analizy obrazów SEM stwierdzono, że wykorzystanie diody UV LED do produkcji mikrotipów daje lepszy efekt niż pozostałych źródeł światła, uzyskuje się wtedy element o największym rozmiarze i gładkiej powierzchni. Toteż badania w otoczeniu THX wykonano jedynie dla mikrotipów wytworzonych z mieszaniny UV PETA. Eksperyment miał dwa cykle, z których każdy składał się z dwóch etapów: pomiar w powietrzu i w obecności LZO. Każdy z eksperymentów trwał 525 s i rozpoczynał się w chwili  $t_0 = 0$  s w powietrzu. Na Rysunku 35 przedstawiono wyniki pomiarów strat odbiciowych dla czterech stężeń THX: 5  $\mu$ l, 20  $\mu$ l, 50  $\mu$ l i 100  $\mu$ l. THX należy do grupy związków siarkoorganicznych, dla których RI wynosi 1,5095 (*Merck*).

Dla tego związku, podobnie jak dla TMP, czujnik pracuje w trybie ON/OFF. Średnia wartość zmian RL dla THX o stężeniu 5  $\mu$ l w obu cyklach wynosiła ok. 7 dB. Dla 20  $\mu$ l THX to ok. 11 dB w pierwszym cyklu i 8 dB w drugim. Dynamika strat powrotnych w przypadku 50  $\mu$ l THX wyniosła 7 dB w pierwszym i 15 dB w drugim cyklu. Natomiast dla 100  $\mu$ l zmiany te wynosiły około 10 dB i 12 dB. Różnice w wynikach dla wybranych objętości LZO zależą w dużej mierze od kształtu i powierzchni mikrotipu. Ponadto nie wykazano jednoznacznej korelacji pomiędzy poziomem sygnału a stężeniem LZO.



**Rysunek 35.** Wykres strat odbiciowych w funkcji czasu dla światłowodu MMF105 z mikrotipem UV, który był dwukrotnie zanurzany w fiolkach z THX o różnych stężeniach: 5 µl (niebieski), 20 µl (czerwony), 50 µl (zielony) i 100 µl (fioletowy). Znaczniki obrazują punkty pomiarowe, a linie przerywane to interpolacja.

Kolejne trzy badane związki, tj. aceton, toluen i woda amoniakalna, są dobrze znanymi substancjami chemicznymi o współczynnikach załamania światła wynoszących odpowiednio: 1,3588, 1,4941 i 1,3472 [204]. Pomiary strat odbiciowych dla tych związków w ilości 50 µl przedstawiono na Rysunku 36. W pierwszym cyklu zakresy dynamiczne wynosiły około 13 dB, 11 dB, 7 dB, odpowiednio dla acetonu, toluenu i wody amoniakalnej. Natomiast w drugim cyklu zmiany te wynosiły 9 dB, 12 dB, 7 dB. Niestety zakresy dynamiczne nie korelowały z wartościami współczynnika załamania, ich dopasowanie było przypadkowe. W tym przypadku również dało się zauważyć, że odpowiedzi czasowe dla wszystkich badanych związków charakteryzowały się powtarzalnością w danych cyklach, a czujnik działał na zasadzie ON/OFF.



**Rysunek 36.** Wykres strat odbiciowych w funkcji czasu dla światłowodu MMF105 z mikrotipem UV PETA, który był dwukrotnie zanurzany w fiolce wypełnionej różnymi związkami: aceton 50 µl (czarny), toluen 50 µl (zielony), woda amoniakalna 50 µl (czerwony). Znaczniki obrazują punkty pomiarowe, a linie przerywane to interpolacja.

Ze względu na to, że polimer, z którego wytwarzano mikrotipy jest rozpuszczalny w acetonie [205] postanowiono sprawdzić, czy lokalne osadzanie się skondensowanego acetonu wpływa na degradację ich powierzchni. W tym celu mikrotip był pozostawiony na 2 h w fiolce z oparami acetonu, a następnie na podstawie obrazów SEM sprawdzono strukturę jego powierzchni. W efekcie nie stwierdzono zmian w morfologii i kształcie powierzchni. Prawdopodobnie, cienka warstwa acetonu nie jest wystarczająca do wytrawienia polimeru i spowodowania zmian na powierzchni badanego elementu.

Opisane w rozdziale 2.4 niepożądane efekty, mogły mieć znaczący wpływ na wyniki. Przede wszystkim zjawisko delaminacji, LZO mogło przenikać do wolnej przestrzeni między mikrotipem a światłowodem i skraplać się w tej strefie powodując zmiany w odbiciu światła i zaburzenie wyniku. Zastosowanie wstępnej funkcjonalizacji powierzchni światłowodu z użyciem APTES spowodowało znaczną poprawę, ale nie wyeliminowało całkowicie tego niekorzystnego zjawiska.

### **3.5. Wnioski z rozdziału**

W rozdziale przedstawiono badania polimerowych mikrotipów mające na celu zaprojektowanie światłowodowego czujnika RI, w którym elementy te pełnią rolę przetworników.

Pierwszym z nich był czujnik RI, w którym zasada pomiaru opierała się na pomiarach strat odbiciowych sygnału powracającego z wykorzystaniem reflektometru optycznego. Na podstawie otrzymanych wyników analizowano właściwości optyczne czujnika, w celu uzyskania najlepszej dynamiki.

Poziom sygnału odbitego od mikroprzetwornika zależał od jego geometrii oraz właściwości optycznych materiału. Oba te czynniki były modyfikowalne dzięki zmianom: składu mieszaniny polimerowej, charakterystyki spektralnej źródła światła, ilości dostarczanej energii oraz rodzaju światłowodu. Skład mieszaniny był między innymi modyfikowany poprzez dodanie do mieszaniny nanocząstek: złota (o stężeniach 1% i 5%) oraz dwutlenku tytanu (o stężeniach 5% i 16,67%). Do badań wybrano trzy źródła światła, cztery rodzaje światłowodów oraz mieszaniny utwardzalne światłem UV i VIS z monomerem PETA oraz TCDMA. Kluczowym parametrem była ilość dostarczonej energii, w tym moc optyczna, od której zależała wielkość podstawy elementu, oraz czas ekspozycji, który wpływał na jego wysokość. Określono wartości tych parametrów, przy których powstaje element o optymalnych rozmiarach, dający najwyższy poziom odbicia wstecznego.

Charakterystyka wyjściowa proponowanego czujnika powinna być jak najbardziej zbliżona do liniowej, ponieważ jest wtedy łatwa do analizy oraz daje gwarancje dużej dokładności i zmniejsza przedział niepewności. Jak widać na podstawie zaprezentowanych wyników zmiany strat odbiciowych dla samego MMF są nieliniowe, co jest wynikiem odbić Fresnela na granicy krzemionka – ciecz (światłowód – skroplone LZO). Dopiero wytworzenie na końcu włókna mikrotipu powoduje zmianę przebiegu na liniowy. Dzieje się tak dzięki odbiciom światła od granicy polimer – ciecz (mikrotip – skroplone LZO), czego skutkiem jest dodatkowo przesunięcie charakterystycznego minimum w stronę wyższych wartości RI, co jest zgodne z RI polimeru. Gdy RI wybranej cieczy immersyjnej, otaczającej mikrotip, jest równe RI polimeru, wówczas uzyskujemy minimum, ponieważ najmniej światła zostaje odbite od takiej granicy. Dodatkowo należy uwzględnić fakt, że optymalny mikrotip nie pokrywa dokładnie całego rdzenia, a więc część promieni odbija się od granicy pomiędzy czołem światłowodu a otoczeniem. Kolejnym ważnym aspektem, który należy wziąć pod uwagę, to tłumienie optyczne polimerów, cieczy immersyjnych oraz krzemionki w zakresie podczerwieni, a także dodatkowe odbicia na granicy światłowód – mikrotip. Suma wszystkich wyżej opisanych efektów powoduje powstanie liniowej charakterystyki strat odbiciowych w funkcji RI.

Jednym z kryteriów do porównania funkcjonalności czujników była czułość, która była obliczana na podstawie współczynnika nachylenia liniowej charakterystyki strat odbiciowych. Taki liniowy przebieg można określić w dwóch przedziałach wartości RI - powyżej oraz poniżej minimum strat odbiciowych. Analiza czułości mikroprzetwornika została oparta na wynikach eksperymentalnych, a niepewność tego parametru oszacowano jako błąd standardowy dla przewidywanej pojedynczej serii pomiarowej określonej na poziomie ufności 95%. W przypadku mikrotipów wytwarzanych na MMF62 przy użyciu lasera 532 maksymalną czułość uzyskano dla mikrotipu o optymalnej geometrii. Zwiększenie średnicy podstawy powodowało pogorszenie czułości. Natomiast używając źródeł LED do polimeryzacji optymalny rozmiar mikrotipu nie odpowiadał najwyższej czułości. W takim przypadku czułość sensora można było zmodyfikować, zwiększając średnicę podstawy. Jednak wówczas zakres RI został zawężony do 1,30 - 1,36 i 1,30 - 1,40 odpowiednio dla monomerów PETA i TCDMA. Podobna sytuacja miała miejsce dla mikrotipów wykonanych na MMF105 i MMF200 przy użyciu źródeł LED. Zwiększenie średnicy podstawy spowodowało zwiększenie czułości, przy jednoczesnym zawężeniu zakresu RI. Uzyskane czułości przetworników opartych zarówno na mieszaninie z PETA,

jak i z TCDMA, są porównywalne z danymi dostępnymi w literaturze [59, 95-99]. Najlepsze wyniki, jakie udało się uzyskać dla włókna MMF62, to  $-192,5 \pm 2,7$  dB/RIU (w zakresie 1,30 – 1,40) dla mikrotipu z materiału TCDMA oraz  $-179,6 \pm 0,3$  dB/RIU (w zakresie 1,30 – 1,36) z materiału PETA z użyciem UV LED. W przypadku włókna MMF105 i przy użyciu VIS LED najlepsza czułość wynosiła  $-186,2 \pm 2,2$  dB/RIU w zakresie RI od 1,35 do 1,48.

Mikrotipy wykonane na światłowodzie MMF105 z mieszaniny domieszkowanej NPs metali i tlenków metali dały maksymalną czułość na poziomie  $-112,4 \pm 2,0$  dB/RIU dla  $\text{TiO}_2$  16,67% w zakresie 1,30 – 1,45. W przypadku mikrotipu z tej mieszaniny bez domieszek wykonanego na tym samym włóknie, w podobnym zakresie (1,30 – 1,48), poziom ten był wyższy i wynosił  $-149,5 \pm 1,6$  dB/RIU. Powodem tego były prawdopodobnie zaglomerowane NPs, które zaburzały pomiar i spowodowały zmniejszenie dynamiki.

W kolejnym kroku zaproponowano sprawdzenie badanego czujnika RI do detekcji lotnych związków organicznych w otoczeniu. Działał on również na zasadzie pomiaru zmian współczynnika załamania i mógł być stosowany do wykrywania substancji chemicznych, które w warunkach laboratoryjnych łatwo przechodzą do fazy pary. W tym przypadku zmiana współczynnika załamania była powodowana osadzaniem się skroplonych związków chemicznych na przetworniku. Badaniom poddano pięć wybranych związków lotnych: TMP, THX, aceton, toluen oraz 25% roztwór wodny amoniaku. W pierwszej kolejności mikrotipy poddano działaniu TMP w różnych stężeniach. Na podstawie tych badań stwierdzono, że zaproponowany czujnik ma charakter progowy, wskazuje obecność LZO w powietrzu, ale bez możliwości określenia jego stężenia. Następnie sprawdzono cykliczność działania takiego czujnika i wprowadzono kolejny związek, THX (o RI wyższym niż dla TMP), który mierzono w czterech różnych stężeniach. Zaobserwowano widoczne zmiany poziomu mierzonego sygnału wstecznego podczas ekspozycji na THX oraz na powietrze. Nie stwierdzono natomiast korelacji pomiędzy objętością wybranego LZO a działaniem czujnika. Zmierzone odpowiedzi czasowe kolejnych materiałów (aceton, toluen i nieorganiczny 25% roztwór wodny amoniaku) były porównywalne z wcześniej uzyskanymi wynikami dla TMP i THX.

Analiza pracy czujnika pokazała, że nie działa on w sposób selektywny, a zatem nie rozpoznaje rodzaju LZO, ani jego stężenia. W związku z tym można go uznać jako progowy czujnik typu ON/OFF. Główną przyczyną takiego działania czujnika jest proces kondensacji lotnego związku na powierzchni mikrotipu. Przejście fazowe badanego LZO z fazy gazowej

do ciekłej powoduje zmianę RI otaczającego mikrotip. Efektem tego jest zmiana poziomu strat odbiciowych. Skondensowany materiał w niektórych przypadkach może być nierównomiernie rozłożony na mikrotipie, ponieważ tworzy on krople o małych rozmiarach i grubościach [199]. Obserwuje się wtedy spadek poziomu sygnału, ponieważ różnica RI między cieczą a polimerem jest mniejsza niż między gazem a polimerem. Ilość par badanego materiału lotnego w fiolce była zależna od jego właściwości fizycznych oraz warunków eksperymentu. Przed rozpoczęciem każdego badania odmierzano wybraną ilość ciekłego związku i pozostawiano w zamkniętej szczelnie fiolce na 1h w temperaturze pokojowej, w celu osiągnięcia równowagi termodynamicznej między fazą ciekłą i gazową.

Wyniki eksperymentu pokazały, że zmiana sygnału wstecznie odbitego spowodowana kondensacją materiału na przetworniku jest porównywalna dla wszystkich badanych LZO. Nie było więc możliwe rozróżnienie, który związek jest w danej chwili badany, ani jakie jest jego stężenie. Dlatego też opisany czujnik można sklasyfikować jako czujnik progowy. Może on znaleźć zastosowanie w obszarach monitorowania nagromadzonych niebezpiecznych substancji ciekłych, które łatwo przechodzą do fazy pary. Wówczas pełniłby rolę systemu wczesnego ostrzegania o procesie kondensacji monitorowanego niebezpiecznego czynnika chemicznego, np. do kontroli wycieku z rurociągu zawierającego lotny związek.

Prezentowane czujniki światłowodowe z polimerowym przetwornikiem mają niewielkie rozmiary i masy oraz prostą konstrukcję, co jest ich niewątpliwą zaletą. Dodatkowo, ze względu na stosunkowo małe tłumienie światłowodów, odległości pomiędzy czujnikiem a urządzeniem detekcyjno – sterującym mogą być bardzo duże. Dlatego takie czujniki mogą być stosowane w układach pracujących w trudno dostępnych miejscach. Na tle innych przetworników polimerowe mikrotipy wyróżniają się szerokim zakresem temperatur, w których mogą pracować, a oprócz tego są odporne na wpływ czynników chemicznych oraz mechanicznych, a ich produkcja jest stosunkowo tania.

Przyszłe badania będą skupiały się na ulepszeniu technologii wytwarzania omówionych czujników odbiciowych oraz na poprawie charakteryzujących je parametrów, jak czułość i rozdzielczość. Warte uwagi są również właściwości transmisyjne mikrotipów, dlatego w kolejnej części pracy szczegółowo przeanalizowano i omówiono przechodzenie światła przez ich polimerową strukturę.

## 4. Właściwości transmisyjne układów z mikrotipem polimerowym

Uzupełnieniem dotychczasowych badań była analiza wpływu mikrotipu wytworzonego na końcu włókna MMF na jego aperturę numeryczną (NA). Ponadto sprawdzono możliwość wykorzystania tego elementu do sprzęgania światłowodów standardowych ze światłowodami z powietrznym rdzeniem.

### 4.1 Apertura numeryczna

Pomiar NA przeprowadzony został w polu dalekim, gdzie porównano średnicę wiązki wychodzącej bezpośrednio ze światłowodu z wiązką wychodzącą ze światłowodu zakończanego mikrotipem. Dodatkowo w analizie wykorzystano wyniki badań D. Kato [131], który określił wpływ zastosowanej na końcu włókna soczewki sferycznej na zmianę kąta akceptacji. W jego pracy pokazano, że takie zakończenie światłowodu powoduje zwiększenie wartości NA, natomiast połowę kąta akceptacji dla światłowodu zakończanego soczewką opisano następującą relacją matematyczną [131]:

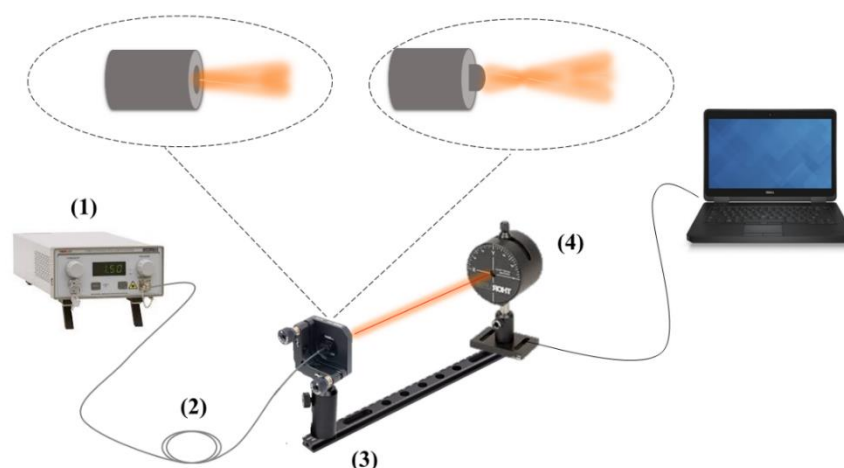
$$\theta = \arcsin \left\{ n_1 \sin \left[ \arcsin \left( d/2r \right) + \arccos \left( n_2/n_1 \right) \right] \right\} - \arcsin \left( d/2r \right) \quad (17)$$

gdzie  $d$  – średnica rdzenia;  $r$  – promień krzywizny soczewki;  $n_1, n_2$  – współczynnik załamania płaszcza i rdzenia.

Wzrost wartości NA jest następstwem przesunięcia i zwężenia wiązki wychodzącej ze światłowodu, a półkuliste zakończenia włókna dają możliwość uzyskania lepszej wydajności sprzęgania w porównaniu do płaskich końcówek światłowodów [129]. Ponadto w pracy [100], przedstawiono symulacje ukazujące różnice w skupianiu wiązki światła przez światłowód z mikrotipem i bez. Symulacje przeprowadzono dla wybranych włókien jednomodowych tj.: SMF-28e+, SM-450 (*ThorLabs*), LMA-10 (*NKT Photonics*). Zdolność skupiającą polimerowej soczewki wykonanej jako mikrotip o półsferycznym lub cylindrycznym kształcie wykorzystano na potrzeby mikroskopii pola bliskiego.

W ramach tej części pracy badano mikrotipy wytworzone na włóknach MMF w układzie pomiarowym, w skład którego wchodziły: źródło światła - laser 1550 (1) (S3FC1550, *Thorlabs*), profilometr (4) (BP104-IR, *Slit Scanning Beam Profiler*, *Thorlabs*) wraz z komputerem PC zawierającym oprogramowanie do analizy danych oraz badany światłowód z mikrotipem (2) zamocowany w uchwycie (3) pozwalającym na regulację odległości w osi wiązki (Rysunek 37). Eksperymenty przeprowadzono dla włókien:

MMF62, MMF105, MMF200, na których polimerowy mikrotip został utwardzony przy użyciu źródła VIS LED.



**Rysunek 37.** Układ laboratoryjny do pomiaru NA.

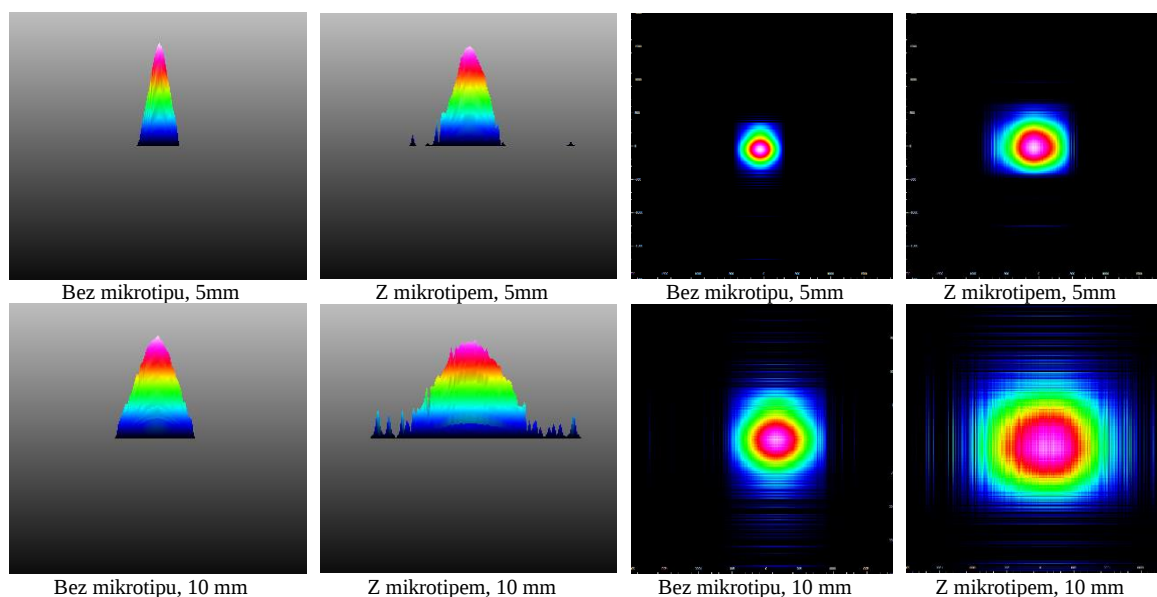
Badanie NA było możliwe dzięki zastosowaniu profilometru, za pomocą którego dokonano analizy profilu przekroju poprzecznego wiązki laserowej w wybranych odległościach od obiektywu w przedziale od 5 mm do 15 mm co 1 mm. Zrekonstruowany profil wiązki pozwolił dokonać oceny jej jakości oraz stabilności. Zakres obsługiwanych przez profilometr długości fali (700 - 1800 nm) zdeterminował użycie lasera o długości fali 1550 nm.

Oprogramowanie profilometru pozwoliło na analizę przekroju poprzecznego i podłużnego wiązki. Na dwuwymiarowym obrazie rozkładu intensywności do otrzymanego asymetrycznego profilu wiązki została dopasowana elipsa. Średnica wiązki była obliczana zgodnie z normą ISO 11146 (tj.  $4\sigma$ ) na dowolnym zdefiniowanym przez użytkownika poziomie odcięcia.

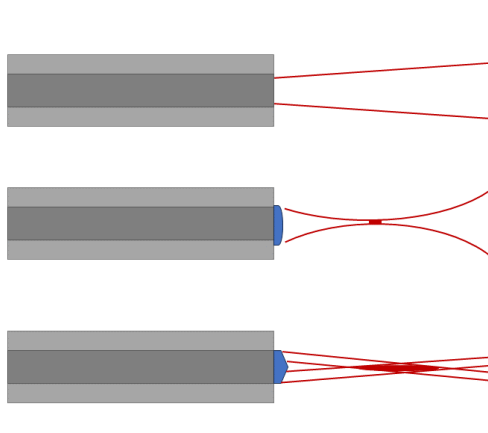
Rysunek 38 przedstawia przykładowe ujęcia z rekonstrukcji rozkładu natężenia wiązki optycznej wychodzącej z włókna MMF62 oświetlanego laserem 1550, w odległościach 5 i 10 mm od profilometru, bez mikrotipu oraz z mikrotipem o średnicy podstawy 43,7  $\mu\text{m}$  i wysokości 17,9  $\mu\text{m}$ , wytworzonym przy użyciu VIS LED.

Zauważalnym efektem był znaczący wpływ mikrotipu na wynik pomiaru. Półkulisty mikrotip wytworzony na włóknie MMF62 powodował zwiększenie NA z 0,275 do 0,506. Podobny efekt uzyskano w przypadku włókien MMF105 oraz MMF200, na których wytworzenie mikrotipu pokrywającego większą część rdzenia skutkowało zwiększeniem NA: z 0,22 do 0,31 (MMF105, mikrotip: 104  $\mu\text{m}$  średnicy podstawy i 25  $\mu\text{m}$  wysokości) oraz z 0,39 do 0,54 (MMF200, mikrotip: 110  $\mu\text{m}$  średnicy podstawy i 42  $\mu\text{m}$  wysokości).

Widać zatem, że mikrotip wytworzony na końcu światłowodu działa jak soczewka i powoduje przesunięcie ogniskowania promieni (Rysunek 39).



**Rysunek 38.** Rekonstrukcje rozkładów natężenia wiązki optycznej wychodzącej z włókna MMF62 oświetlanego laserem 1550, w odległościach 5 mm i 10 mm, bez mikrotipu oraz z mikrotipem o średnicy podstawy  $43,7\ \mu\text{m}$  i wysokości  $17,9\ \mu\text{m}$ , wytworzonym przy użyciu VIS LED.

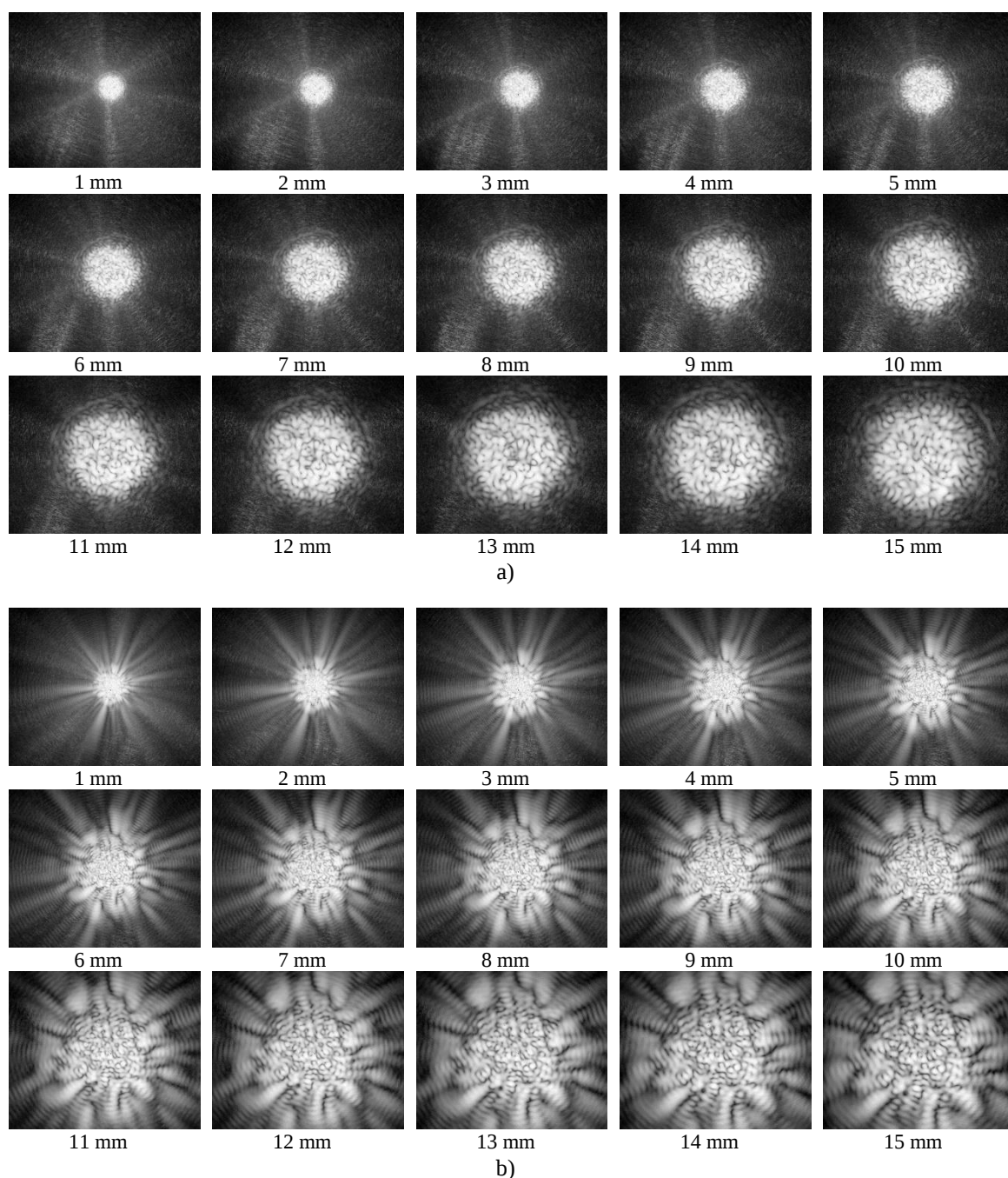


**Rysunek 39.** Porównanie wiązki wychodzącej ze światłowodu oraz z soczewki płasko-wypukłej i aksikonowej.

Co ciekawe, dla włókna MMF200 z mikrotipem w kształcie aksikonu zaobserwowano zmniejszenie NA z 0,39 do 0,36. W tym przypadku wytwarzane mikrotipy były dużo mniejsze od średnicy rdzenia ( $48\ \mu\text{m}$  średnicy podstawy i  $18\ \mu\text{m}$  wysokości). Taki kształt soczewki powodował wydłużenie ogniska i zmniejszenie szerokości wiązki odbieranej na ekranie.

Badania z wykorzystaniem profilometru uzupełniono pomiarami wielkości plamki świetlnej przy użyciu kamery WiDy SWIR 640U. Porównano średnicę wiązki świetlnej

wychodzącej z płaskiego czoła światłowodu MMF105 oraz półokrągłej powierzchni mikrotipu. Rysunek 40 przedstawia wybrane ujęcia z kamery prezentujące rozkład natężenia wiązki optycznej przy oświetleniu laserem 1550 dla różnych odległości od kamery tj.: od 1 mm do 15 mm co 1 mm.

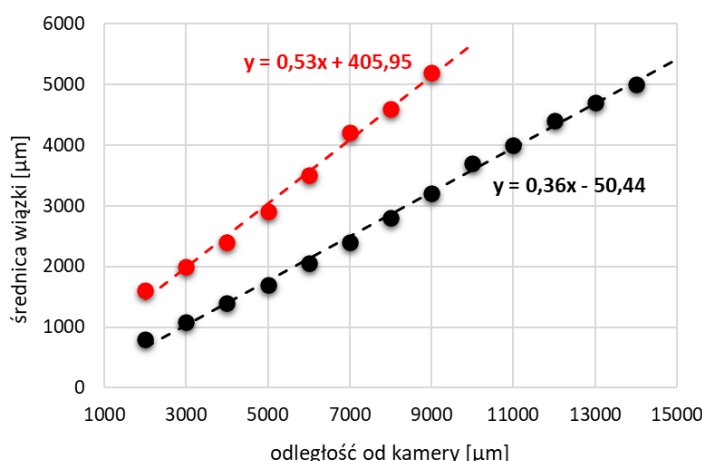


**Rysunek 40.** Ujęcia z kamery SWIR: Rozkład natężenia wiązki optycznej wychodzącej z włókna MMF105 oświetlanego laserem 1550, a odległościach 1-15mm: a) bez mikrotipu; b) z mikrotipem wytworzonym przy użyciu VIS LED o średnicy podstawy 91  $\mu\text{m}$  i wysokości 24  $\mu\text{m}$ .

Obraz wiązki wychodzącej ze światłowodu MMF105 bez mikrotipu [Rysunek 40a)] ulega poszerzeniu wraz z rosnącą odległością od kamery. Interferencja międzymodowa daje charakterystyczny obraz plamek świetlnych. Na Rysunku 40b przedstawiono zdjęcia wiązki

wychodzącej ze światłowodu z mikrotipem. Od pierwszego zdjęcia widać wpływ nieregularnego kształtu powierzchni bocznych mikrotipu manifestowany wyraźnymi refleksami bocznymi, a także nałożeniem się na obraz modowy obrazu interferencyjnego pochodzącego od wnęki rezonansowej, którą staje się mikrotip (średnica podstawy około 91  $\mu\text{m}$ , wysokość około 24  $\mu\text{m}$ , mieszanina VIS PETA). W centralnej części każdego zdjęcia widoczna jest także charakterystyka modowa światłowodu.

Na Rysunku 41 przedstawiono zależność średnicy wiązki w polu dalekim w funkcji odległości od kamery dla samego światłowodu MMF105 oraz dla światłowodu z mikrotipem wytworzonym przy użyciu źródła VIS LED. Widać, że wraz z oddalaniem się od detektora rośnie szerokość wiązki, przy czym wzrost ten jest szybszy w przypadku, gdy wiązka wychodzi ze światłowodu zakończonego mikrotipem. Ma to związek z refleksami bocznymi, które powstają w wyniku załamывania się światła na mikrotipie.



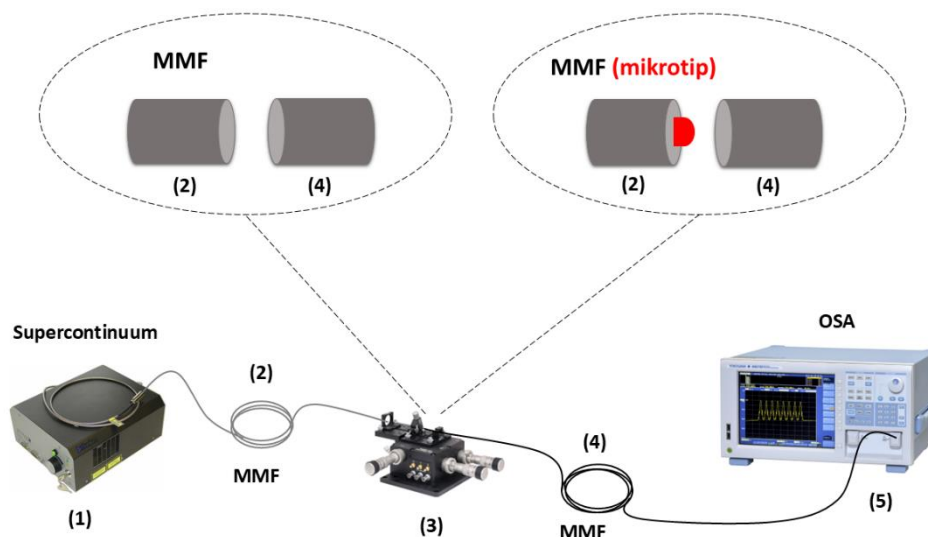
**Rysunek 41.** Zależność średnicy wiązki w polu dalekim w funkcji odległości od kamery dla MMF105 bez mikrotipu (czarne punkty) oraz z mikrotipem o średnicy podstawy 74  $\mu\text{m}$  i wysokości 10  $\mu\text{m}$ , wytworzonym przy użyciu źródła VIS LED (czerwone punkty).

Na podstawie przeprowadzonych badań zauważono, że wytworzenie mikrotipu na czole włókna daje możliwość korekcji NA oraz zmiany szerokości wiązki świetlnej. Pozwala to stwierdzić, że polimerowe mikrotipy można traktować jak soczewki optyczne. Istnieją jednak różnice pomiędzy działaniem rozpraszającym mikrotipu oraz typowej soczewki optycznej, wykonanej ze szkła o takim samym współczynniku załamania jak rdzeń światłowodu. Światło propagowane w światłowodzie trafiając na granicę szkło – polimer ulega częściowemu odbiciu (odbicia Fresnela) i rozproszeniu, a więc tylko część światła przechodzi dalej i ulega załamaniu. Efektu tego nie obserwujemy w przypadku soczewek szklanych, ponieważ nie występuje tu załamanie oraz odbicie na granicy soczewka – falowód.

## 4.2. Charakterystyki transmisyjne wybranych mikrotipów domieszkowanych NPs złota i tlenku tytanu (IV)

Badanie rozkładu natężenia wiązki optycznej na wyjściu włókna z mikrotipem pozwoliło wstępnie ocenić wpływ soczewki polimerowej na transmisję. Charakterystyka właściwości transmisyjnych pokazała, że rozkład przestrzenny intensywności wiązki jest porównywalny ze światłem wychodzącym z soczewki rozpraszającej. Kolejne badania miały na celu dalszą szczegółową analizę właściwości transmisyjnych wytworzonej struktury.

Układ eksperymentalny (Rysunek 42) zbudowany był ze światłowodu nadawczego MMF105 (2), z jednej strony sprzężonego ze źródłem szerokopasmowym (1) SuperK Extreme (NKT Photonics) o zakresie spektralnym 400 nm – 2400 nm, a z drugiej strony kierowany był na włókno odbiorcze MMF105 (4) połączone z optycznym analizatorem widma (5) (OSA z ang. Optical Spectrum Analyzer). Stosowano wymiennie dwa OSA: AQ6373 (Yokogawa), z zakresem od 350 nm do 1200 nm, i AQ6375 (Yokogawa), w zakresie od 1200 nm do 2400 nm. Transmisja światła pomiędzy włóknami ustawionymi naprzeciw siebie i centrowanymi osiowo odbywała się w wolnej przestrzeni dzięki zastosowaniu stolika liniowego (3), z możliwością translacji w trzech kierunkach. Regulacja odległości między światłowodami powodowała zmianę natężenia transmitowanego w układzie sygnału optycznego.



**Rysunek 42.** Układ do badania właściwości transmisyjnych mikrotipów na włóknie MMF105.

Na Rysunku 43 przedstawiono wszystkie konfiguracje w jakich wykonano badania transmisyjne. Pierwszy pomiar przeprowadzono centrując dwa włókna bez mikrotipów

(konfiguracja 1), następnie wytworzono mikrotip na światłowodzie nadawczym (konfiguracja 2) oraz na nadawczym i odbiorczym (konfiguracja 3).

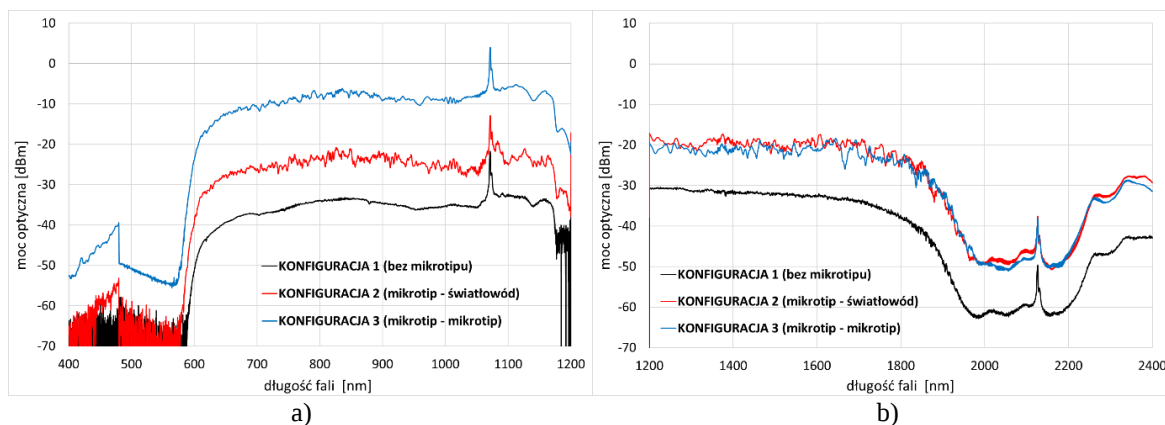
Ostatnim etapem były pomiary dla włókien zakończonych mikrotipami wykonanymi z mieszanin domieszkowanych NPs złota oraz dwutlenku tytanu (konfiguracja 4). W badaniach użyto mieszaniny PETA UV, z domieszką Au 1%, Au 5%, TiO<sub>2</sub> 5% oraz TiO<sub>2</sub> 16,67%.

Badania w konfiguracji 1, 2, 3 przeprowadzono w zakresie spektralnym 350 nm – 2400 nm (Rysunek 44). Wytworzenie mikrotipu na końcu włókna nadawczego skutkowało poprawą transmisji w zakresie spektralnym 600 – 2400 nm. Dodatkowo w zakresie 400 – 1200 nm po wytworzeniu dodatkowego mikrotipu na światłowodzie odbiorczym (konfiguracja 3) zaobserwowano zwiększenie poziomu transmitowanego sygnału, czego nie odnotowano w zakresie powyżej 1200 nm, dla którego poziom ten dla konfiguracji 2, 3 był taki sam.

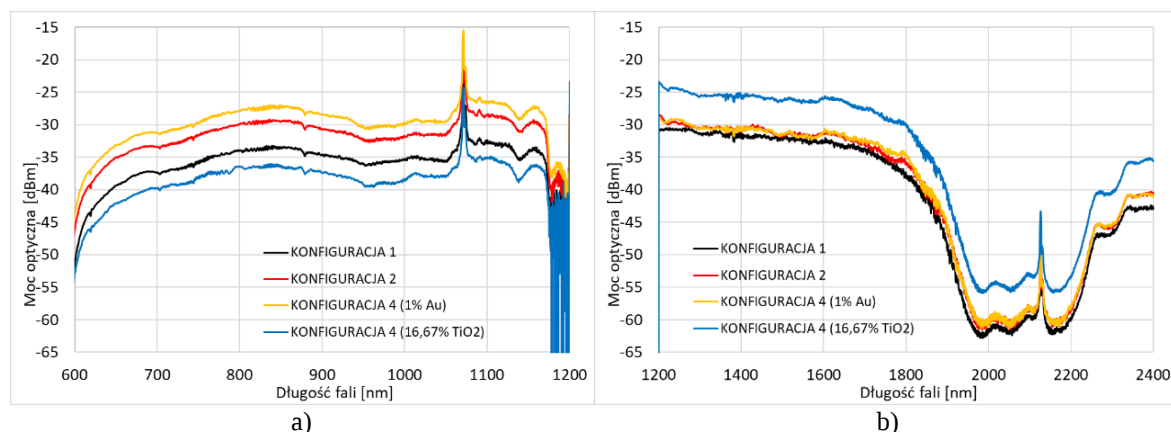


**Rysunek 43.** Konfiguracje układu do badania właściwości transmisyjnych mikrotipów: (1) dwa światłowody MMF, (2) mikrotip wytworzony na włóknie nadawczym, (3) mikrotip wytworzony na włóknie nadawczym i odbiorczym, (4) mikrotip domieszkowany NPs złota i tlenku tytanu wytworzony na włóknie nadawczym; SC – źródło światła; OSA – analizator widma

Kolejne eksperymenty przeprowadzono w tym samym układzie laboratoryjnym (Rysunek 42) wybierając konfiguracje 1, 2 i 4 z Rysunku 43. Układ w konfiguracji 4 na włóknie nadawczym MMF105 posiadał mikrotip domieszkowany NPs złota lub tlenku tytanu (IV), a charakterystyki widmowe w zakresie 600 – 2400 nm dla tych konfiguracji pokazano na Rysunku 45.



**Rysunek 44.** Charakterystyki widmowe w układzie transmisyjnym w konfiguracjach: 1 – światłowod bez mikrotipu (czarny), 2 – mikrotip UV PETA wytworzony na światłowodzie nadawczym (czerwony), 3 – mikrotip UV PETA wytworzony na światłowodzie nadawczym i odbiorczym (niebieski); w zakresie widmowym: a) 350 - 1200 nm (OSA AQ6373), b) 1200 – 2400 nm (OSA AQ6375).



**Rysunek 45.** Charakterystyki widmowe w układzie transmisyjnym w konfiguracjach: 1 – światłowod bez mikrotipu (czarny), 2 – mikrotip UV PETA wytworzony na światłowodzie nadawczym (czerwony), 4 – mikrotip UV PETA domieszkowany 1 % Au (żółty), oraz 16,67 %  $\text{TiO}_2$  (niebieski) wytworzony na światłowodzie nadawczym; w zakresie widmowym: a) 350 - 1200 nm (OSA AQ6373), b) 1200 – 2400 nm (OSA AQ6375).

Dodatek NPs w mieszaninie powoduje zmianę właściwości transmisyjnych. Wytworzenie mikrotipu domieszkowanego 1 % Au na światłowodzie nadawczym (Rysunek 45, żółty) spowodowało poprawę transmisji w zakresie 600 – 1200 nm. Zwiększenie mocy sygnału transmitowanego w zakresie podczerwieni uzyskano w układzie z mikrotipem domieszkowanym 16,67 %  $\text{TiO}_2$  (Rysunek 45b, niebieski). Co ciekawe dla zakresu długości fali poniżej 1200 nm domieszkowanie tlenkiem tytanu (IV) spowodowało znaczny spadek mocy sygnału (Rysunek 45a, niebieski).

### 4.3. Zastosowanie mikrotipów do integracji światłowodów specjalnych

Możliwość sprzęgania włókien standardowych z włóknami z powietrznym rdzeniem (HCF z ang. Hollow-Core Fiber) za pomocą mikrotipu polimerowego okazała się ciekawym aspektem powiązanim z tematyką tej pracy. Światłowody typu HCF już od ponad 20 lat są stosowane w wielu dziedzinach nauki, poczynając od fotoniki, optyki nieliniowej, atomowej i molekularnej, poprzez fizykę plazmy, fizykę wysokich pól optycznych, aż do w telekomunikacji, chirurgii i mikroobróbki [206]. Pojawiają się nie tylko na polu naukowo-badawczym, ale także w aplikacjach przemysłowych, takich jak: detekcja gazów, cieczy i substancji chemicznych, transmisja danych czy też propagacja fal terahercowych [207].

Omawiane włókna charakteryzują się obecnością centralnego otworu powietrznego otoczonego siatką kanałów powietrznych o różnej strukturze geometrycznej. Taka periodyczna struktura działa w pewnych zakresach długości fali jak lustro, które zapobiega wydostawaniu się światła z rdzenia [208]. Wśród nich szczególną grupą są światłowody antyrezonansowe (ARF z ang. Anti-Resonant Fiber), umożliwiając one niskostratne prowadzenie wiązki światła w rdzeniu powietrznym, którego współczynnik załamania jest mniejszy niż współczynnik załamania szkła [208]. W paśmie telekomunikacyjnym wykazują tłumienie, około 1,2 dB/km [209]. Dzięki zastosowaniu pustego rdzenia 99,99% światła propagowana jest w powietrzu, a nie w szkłe [210], co ma szczególne znaczenie przy przesyłaniu sygnałów silnie absorbowanych przez krzemionkę, np. w zakresie średniej podczerwieni. W ARF propagacja polega na prowadzeniu światła w oknach transmisyjnych pomiędzy charakterystycznymi częstotliwościami rezonansowymi, które zależą przede wszystkim od materiału i geometrii włókna, rozmiarów kapilar oraz grubości ich ścianek.

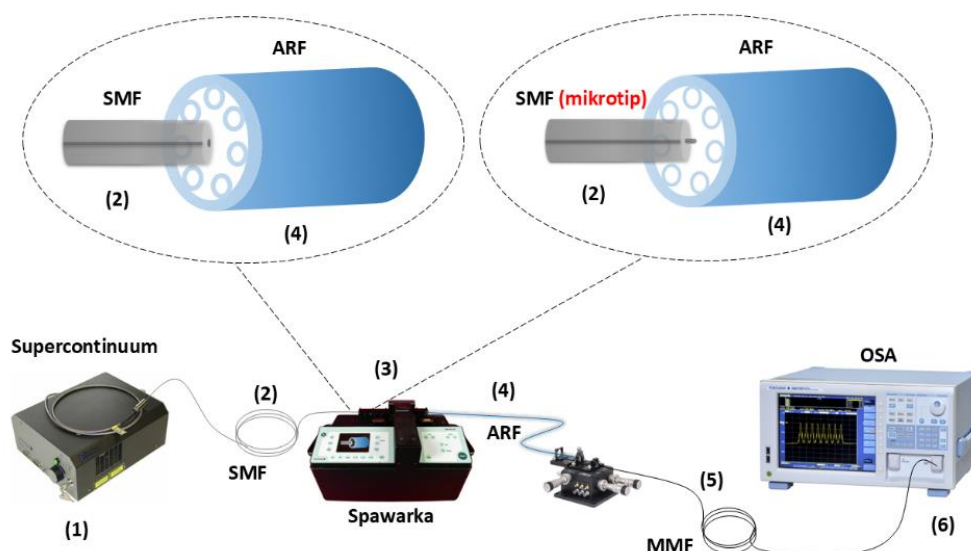
Unikalną cechą światłowodów ARF są charakterystyki widmowe w paśmie przepustowym, które odgrywają kluczową rolę w przypadku jego możliwych zastosowań. Światłowody fotoniczne (PCF z ang. Photonic Cristal Fiber), do których należą ARF [211, 212] pozwalają na modyfikację tych charakterystyk poprzez przestrzenną zmianę współczynnika załamania światła. Światłowody ARF posiadają szereg zalet, takich jak: niewielka dyspersja i tłumienie, niska nieliniowość, możliwość przesyłania impulsów wysokich mocy, a także możliwość wypełnienia pustego rdzenia wybraną substancją, dzięki czemu możliwe jest wykorzystanie ich jako światłowodowych detektorów o wysokiej czułości.

Sprawdzenie możliwości integracji światłowodów specjalnych ze światłowodami standardowymi było ostatnim z zadań badawczych podjętych w tej pracy. Biorąc pod uwagę

analizę profilu wiązki wychodzącej z mikrotipu uznano, że te polimerowe elementy wytwarzane na końcach standardowych włókien światłowodowych mogą być stosowane jako elementy poprawiające jakość takiego sprzężenia. Rozbieżne światło z mikrotipu wzbudza mody w wybranych ARF, co wpływa to na końcową charakterystykę spektralną. Te elementy wytwarzane na czole światłowodów były już wcześniej wykorzystywane do łączenia polimerowych włókien światłowodowych z włóknami krzemionkowymi [134]. Polimer, z którego wykonany był konwerter miał współczynnik załamania światła większy niż otoczenie na zewnątrz, dlatego taka struktura działała jak falowód prowadzący wiązkę światła między połączonymi światłowodami.

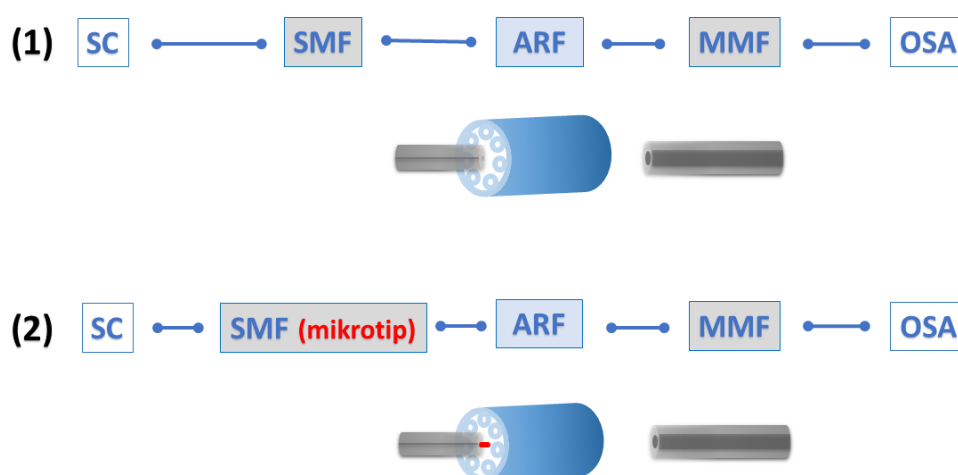
Próbie integracji standardowego włókna SMF z ARF za pomocą mikrotipu wykonano w układzie pomiarowym, w skład którego wchodziły: źródło supercontinuum (1) (Fianium, *NKT Photonics*,) którym oświetlano włókno SMF (2) wprowadzone do ARF (4), światłowód MMF105 (5) sprzężony z analizatorem widma optycznego (6) (OSA AQ6373 / OSA AQ6375, *Yokogawa*), służącym jako odbiornik szerokopasmowy (Rysunek 46).

Jeden koniec ARF był sprzężony z włóknem SMF w standardowej spawarce światłowodowej (3) (FSU-975, *Ericsson*), natomiast jego drugi koniec był połączony z odbiorczym MMF105 za pomocą stolika liniowego z regulacją w trzech płaszczyznach. Wybrany ARF o znanej długości (Tabela 8) był umieszczony pomiędzy SMF i MMF. Następnie na końcu włókna SMF wytworzono mikrotip, który dzięki 4-osiowej regulacji w spawarce precyzyjnie centrowano z rdzeniem powietrznym badanego włókna ARF.



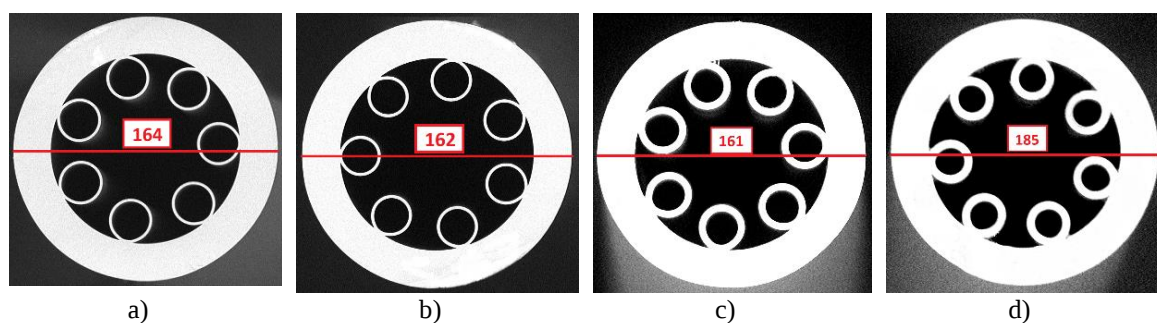
**Rysunek 46.** Układ eksperymentalny do badań charakterystyk spektralnych światłowodów ARF

Konfiguracje układu do badań charakterystyk spektralnych światłowodów ARF przedstawiono na Rysunku 47. W konfiguracji 1 (SMF – ARF – MMF) zastosowano włókno SMF jako nadawcze, MMF105 jako odbiorcze, a pomiędzy nimi wybrany światłowod ARF. Konfiguracja 2 (SMF + mikrotip – ARF – MMF) miała taki sam układ, ale dodatkowo na SMF nadawczym został wytworzony mikrotip. Włókno SMF zostało sprzężone z laserem supercontinuum, a wiązka światła propagowana przez to włókno była kierowana do wybranego ARF. Światło przechodzące przez ARF było rejestrowane w OSA poprzez sprzężenie z MMF105. Mikrotip na włóknie SMF został wytworzony z mieszaniny VIS PETA przy użyciu lasera 532, z mocą optyczną 80  $\mu$ W i czasem ekspozycji 30 s.



**Rysunek 47.** Konfiguracje układu do badań charakterystyk spektralnych światłowodów ARF: (1) SMF – ARF – MMF, (2) mikrotip wytworzony na włóknie nadawczym: (SMF + mikrotip) – ARF – MMF; SC – źródło światła; OSA – analizator widma.

Wykorzystano cztery włókna ARF: AF2D1, AF2D2, AF4C, AF4C/2, zaprojektowane i wykonane w Instytucie Mikroelektroniki i Fotoniki Sieci Badawczej Łukasiewicz w zespole prof. dr hab. Ryszarda Buczyńskiego. Ich cechą wspólną była podobna geometria, którą pokazano na Rysunku 48 w postaci obrazów SEM: 7 kapilar rozmieszczonych okresowo wokół centralnego rdzenia powietrznego. Obrazy te są przekrojami poprzecznymi ARF, a ich charakterystyczne wymiary geometryczne przedstawiono w Tabeli 8. Wybrane ARF miały średnice w zakresie 161 - 185  $\mu$ m, natomiast średnice przekrojów poprzecznych kapilar w tych włóknach wynosiły: 25 - 29  $\mu$ m (zewnętrzna), 19 - 23  $\mu$ m (wewnętrzna). Rozmieszczenie i rozmiary kapilar oraz grubość ich ścianek wpływały na charakter propagacji światła w poszczególnych ARF. Długości wybranych włókien były odpowiednio dopasowane do wymagań układu pomiarowego i wynosiły od 298 mm do 420 mm.



**Rysunek 48.** Zdjęcia SEM przekroju poprzecznego wybranych światłowodów ARF: a) AF4C, b) AF4C2, c) AF2D1, d) AF2D2.

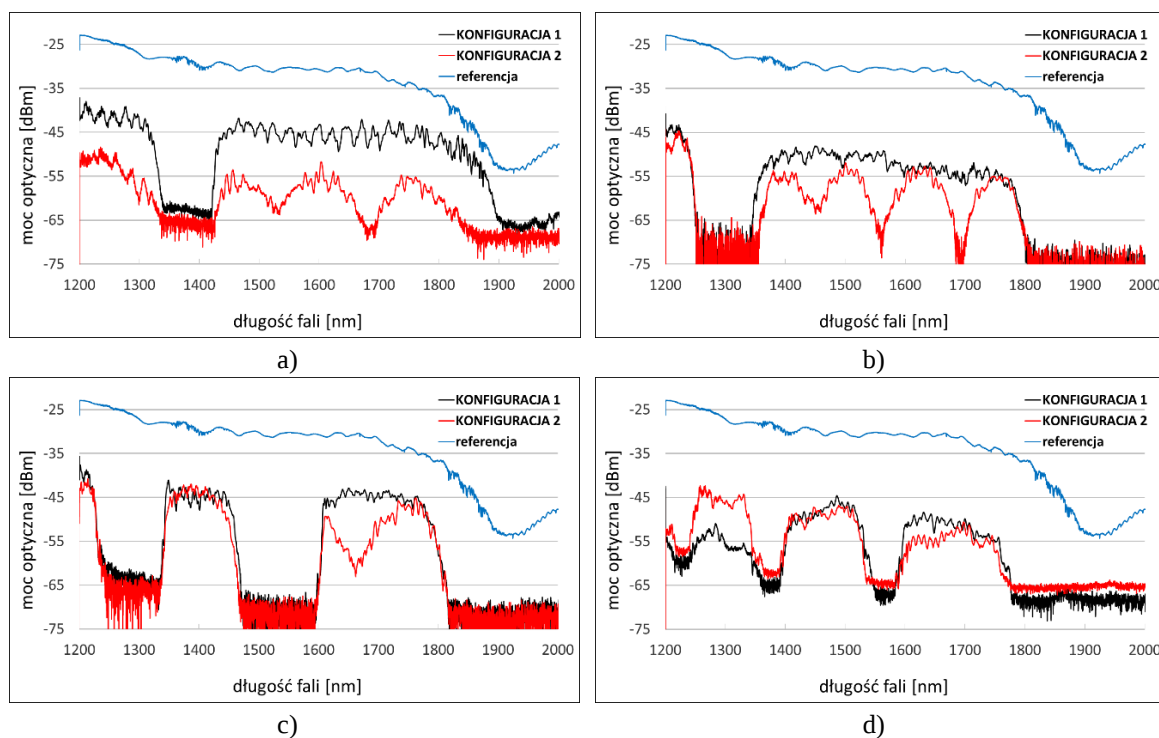
**Tabela 8.** Wymiary wybranych światłowodów ARF.

| Nazwa  | długość [mm] | Wymiary włókna           |                          | Wymiary kapilar          |                          |
|--------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|        |              | Średnica zewnętrzna [μm] | Średnica wewnętrzna [μm] | Średnica zewnętrzna [μm] | Średnica wewnętrzna [μm] |
| AF4C   | 410          | 164                      | 118                      | 27                       | 23                       |
| AF4C/2 | 340          | 162                      | 116                      | 25                       | 21                       |
| AF2D1  | 420          | 161                      | 118                      | 28                       | 19                       |
| AF2D2  | 298          | 185                      | 134                      | 29                       | 19                       |

Widmowy rozkład mocy optycznej dla wybranych ARF zaprezentowano na Rysunku 49, w konfiguracji 1 – gdy ARF jest sprzężony z SMF bez mikrotipu (czarny) oraz konfiguracji 2 – gdy ARF jest sprzężony z SMF z mikrotipem (czerwony). Dodatkowo na każdym z wykresów naniesiono krzywą referencyjną reprezentującą pomiar w układzie bez światłowodu ARF (niebieski), tzn. że światłowód SMF był sprzężony bezpośrednio ze światłowodem odbiorczym MMF 105. Porównując pomiar referencyjny z pomiarem w konfiguracji 1 widać, że wstawienie do układu włókna ARF za każdym razem powodowało znaczne pogorszenie transmisji w całym dostępnym zakresie spektralnym. Natomiast oświetlanie ARF przy pomocy SMF z mikrotipem (konfiguracja 2) w istotny sposób zmienia jego charakterystykę spektralną.

Dla włókna AF4C [Rysunek 49a)] pasmo przepustowe występuje dla długości fali 1400 – 1800 nm, w tym zakresie widać dodatkowe pasma wzbudzone za pomocą mikrotipu wytworzonego na SMF, ale pojawiają się również duże straty w transmisji. Dla AF4C2 [Rysunek 49b)] oświetlanego mikrotipem straty są niewielkie i występuje więcej pasm wzbudzonych. W przypadku światłowodu AF2D1 [Rysunek 49c)] najwyższy poziom transmisji ma miejsce dla około 1350 – 1480 nm oraz 1600 – 1820 nm. W tym ostatnim zakresie zostało wygenerowane dodatkowe pasmo przepustowe, gdy światłowód ARF był sprzężony z SMF zakończonym mikrotipem. Z kolei porównując charakterystykę spektralną w konfiguracji 1 oraz 2 dla włókna AF2D2 [Rysunek 49d)] widać, że oświetlanie za pomocą

SMF z mikrotipem spowodowało poprawę propagacji w paśmie przepustowym 1250 – 1380 nm.



**Rysunek 49.** Charakterystyki spektralne światłowodów ARF: a) AF4C, b) AF2D1, c) AF2D1 i d) AF2D2 sprzęganych przy wykorzystaniu światłowodu SMF bez mikrotipu – konfiguracja 1 (czarny) oraz z mikrotipem – konfiguracja 2 (czerwony). Pomiar referencyjny bez włókna ARF (niebieski).

Pojawiające się dodatkowe pasma wzbudzone w charakterystykach spektralnych światłowodów ARF mają charakter interferencji między modami prowadzonymi w powietrzu i modami rezonansowymi powstającymi w krzemionce. Prezentowane badania należy traktować jako badania wstępne, które będą w przyszłości kontynuowane i rozwijane w kierunku zastosowań w technologii czujnikowej. Taki czujnik, oparty na światłowodzie ARF może być specjalnie pobudzany poprzez zastosowanie odpowiedniego mikrotipu.

#### 4.4. Wnioski z rozdziału

Mikrotypy działają jak soczewki i mogą być wykorzystywane do rozpraszania lub skupiania wiązki światła wychodzącej ze światłowodu. Jest to szczególnie istotna cecha z punktu widzenia wykorzystania tego typu elementów jako przetworników w czujnikach optycznych, gdzie światłowód pełni rolę medium transmisyjnego, a sam mikrotyp, w dużym uproszczeniu, jest elementem zbierającym informacje z otoczenia i przetwarzającym je na sygnał optyczny.

Analiza profilu wiązki w polu dalekim wykazała, że działanie mikrotypu można porównać do polimerowej mikrosoczewki. Dzięki takiemu zakończeniu światłowodu możliwa jest korekcja jego NA. Ponadto materiał, z którego wykonana jest mikrosoczewka można domieszkować NPs złota oraz dwutlenku tytanu. Analiza strat odbiciowych (rozdział 3.3.1) mikrotypów domieszkowanych NPs metali oraz tlenków metali wykazała, że skupiska NPs zawarte w mieszaninie silnie rozpraszają światło i powodują zmniejszenie dynamiki sygnału odbitego. Można więc twierdzić, że owo rozproszenie światła na aglomeratach NPs wpływa również na właściwości transmisyjne w określonych zakresach spektralnych. Poprawa transmisji nastąpiła po zastosowaniu domieszki 1 % Au w zakresie 600 – 1200 nm oraz 16 % TiO<sub>2</sub> dla długości fali 1200 – 2400 nm.

Polimerowe mikrotypy zostały wykorzystane do skutecznego sprzęgania standardowych włókien światłowodowych z wybranymi włóknami ARF, w których wzbudzenie oscylacji następuje w kapilarach tworzących strukturę rezonatorów Fabry-Pérot. Dzięki temu oceniono, jak taka struktura sprzęgająca modyfikuje charakterystykę spektralną ARF. Okazuje się bowiem, że oświetlenie ARF za pomocą światłowodu z mikrotypem, który działa jak mikrosoczewka, zwiększa wartość NA i poprawia jakość sprzęgnięcia. Ponadto ma wpływ na liczbę modów generowanych w tego typu światłowodzie, o czym świadczą dodatkowe pasma obserwowane w charakterystykach szerokopasmowych transmitowanego sygnału.

## 5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono postawioną we wstępie tezę, że istnieje możliwość wytwarzania i kształtowania mikrotipów polimerowych na czole światłowodu wielomodowego ze szkła krzemionkowego. Daje to możliwość kształtowania wiązki optycznej na wyjściu światłowodu, dzięki czemu możliwe staje się stosowanie tego typu elementów w technologii czujnikowej. Prezentowane w pracy mikroelementy polimerowe stosowano jako przetworniki do światłowodowych czujników optycznych oraz jako soczewki rozpraszające lub skupiające wiązkę światła wychodzącą ze światłowodu.

W ramach pracy przeanalizowano proces technologiczny wytwarzania polimerowych mikrotipów na końcach wybranych włókien światłowodowych oraz kształtowanie ich geometrii dzięki modyfikacji odpowiednich parametrów procesu, takich jak m.in.: rodzaj włókna, skład mieszaniny, charakterystyka spektralna źródła światła, ilość energii dostarczonej do układu oraz wielkość kropli polimeru. Odpowiedni dobór tych parametrów pozwalał uzyskać mikrotipy o oczekiwanych wymiarach, kształtach oraz właściwościach optycznych.

Do wytwarzania mikrotipów wykorzystano różne mieszaniny polimerowe, których skład różnił się w zależności od użytego monomeru (PETA lub TCDMA) oraz od inicjatora czułego na promieniowanie UV (DMPAP) lub widzialne z zakresu 450 – 550 nm (sól disodowa Eozyny Y). Polimeryzacja przy udziale światła VIS wymagała dodatkowo stosowania koinicjatora MDEA. Domieszkowanie fotopolimeru nanocząstkami złota i dwutlenku tytanu, o wybranych stężeniach procentowych, nie spowodowało obserwowalnych zmian kształtu oraz wymiarów powstających mikrotipów.

Jako bazę do wytwarzania tych polimerowych elementów użyto standardowe włókna wielomodowe o średnicach rdzenia: 50  $\mu\text{m}$ , 62,5  $\mu\text{m}$ , 105  $\mu\text{m}$  i 200  $\mu\text{m}$ , co zapewniało wystarczająco duży obszar styku pomiędzy czołem włókna a podstawą mikrotipów oraz większą powierzchnię odbijającą w porównaniu do włókien jednomodowych.

Fotopolimeryzacja, dzięki której wytwarzano badane elementy, była inicjowana promieniowaniem w dwóch zakresach spektralnych: UV z szerokopasmowej diody o nominalnej długości fali 365 nm oraz He-Cd lasera 325 nm lub też promieniowaniem z zakresu widzialnego z diody o nominalnej długości fali 512 nm oraz lasera Nd YAG o długości fali 532 nm. Wykorzystanie źródła światła o szerokim spektrum powodowało generowanie większej liczby modów w rdzeniu światłowodu, dzięki czemu powstawał mikrotip charakteryzujący się gładką powierzchnią.

Ilość energii dostarczanej do układu, regulowana poprzez zmianę mocy optycznej wiązki światła oraz czasu naświetlania, w istotny sposób wpływała na wielkość powstającego mikrotipu. Zwiększenie mocy optycznej powodowało wzrost wymiaru podstawy mikrotipu, natomiast czas naświetlania miał wpływ na wysokość elementu.

Nie stwierdzono wpływu temperatury na kształt oraz strukturę powierzchni, a także na właściwości odbiciowe oraz transmisyjne wytwarzanych mikrotipów w badanym zakresie, tj.  $+23,7^{\circ}\text{C} \div +247,7^{\circ}\text{C}$ . Również zmiana ułożenia w przestrzeni końca włókna, na którym powstawał mikrotip nie miała istotnego znaczenia, ponieważ siły adhezji pomiędzy czołem włókna a kroplą polimeru były w przewadze nad siłami grawitacji.

Optymalizacja wyżej opisanych parametrów umożliwia sterowanie procesem technologicznym i pozwala na uzyskanie mikrotipów o z góry zaplanowanych wymiarach i kształtach.

Badania polimerowych mikroelementów, pod kątem ich wykorzystania jako platformy „lab-on-fiber” do czujników optycznych, pokazały, że mogą one pełnić rolę przetworników w światłowodowych czujnikach RI. Właściwości optyczne takiego czujnika analizowano na podstawie pomiarów wartości strat odbiciowych w otoczeniu zmieniającego się współczynnika załamania.

Modyfikacja składu mieszaniny oraz ilości dostarczonej energii pozwalała na uzyskanie oczekiwanej geometrii oraz odpowiednich właściwości optycznych mikrotipu. W badaniach wykorzystano 4 rodzaje światłowodów wielomodowych o różnych średnicach rdzenia. Dla każdego z włókien ustalono takie wartości parametrów, dla których powstawał element o oczekiwanych rozmiarach, dający najwyższy poziom odbicia wstecznego. Wykazano, że optymalny mikrotip ma średnicę podstawy, która nie pokrywa całego rdzenia światłowodu, jednakże jest od niego niewiele mniejsza. Dodatkowo wybrane mieszaniny domieszkowano nanocząstkami tlenków metali, złota (o stężeniach 1% i 5%) oraz dwutlenku tytanu (o stężeniach 5% i 16,67%), co powodowało większe rozproszenie światła i tym samym zmniejszenie wartości strat odbiciowych.

Elementy wytworzone na końcach MMF badano w otoczeniu cieczy immersyjnych o różnych wartościach RI. Pomiaru strat odbiciowych w zmieniającym się RI otoczenia utworzyły wyjściową charakterystykę, która posiadała minimum dla wartości RI najbardziej zbliżonej do RI wykorzystanego polimeru. Wówczas większość światła na granicy polimer – ciecz była wypromieniowywana, a tylko niewielka jego część odbita. Powyżej oraz poniżej tego minimum wyznaczono liniowe przebiegi, dla których czułość proponowanego sensora

określano na podstawie kąta nachylenia prostych. Ważnym aspektem wpływającym na liniowość tej charakterystyki było tłumienie optyczne krzemionki, polimeru oraz cieczy immersyjnych w zakresie podczerwieni.

Czułość przetwornika określano w dwóch zakresach: poniżej i powyżej minimum strat odbiciowych. Najlepszą wartość tego parametru  $-192,5 \pm 2,7$  dB/RIU (w zakresie RI 1,30 – 1,40) uzyskano dla mikrotipu o opisanych wcześniej optymalnych rozmiarach, wykonanego na włóknie MMF62 przy użyciu źródła UV LED. Wyniki dla pozostałych źródeł światła oraz światłowodów MMF105 i MMF200 mieściły się w zakresie  $79,6 \pm 2,5$  dB/RIU do  $-186,2 \pm 2,2$  dB/RIU. Kiedy geometria mikrotipu zaczynała odbiegać od optymalnej wówczas powodowało to pogorszenie czułości. Natomiast największy zakres dynamiki, równy 33 dB, z rozdzielczością  $1,0 \cdot 10^{-4}$  udało się uzyskać dla czujnika na bazie włókna MMF105 wykonanego przy użyciu VIS LED oraz dla optymalnych parametrów procesu.

Czujnik do detekcji lotnych związków organicznych zaproponowano w oparciu o przebadany wcześniej sensor RI. Wykrywał on obecność wybranych substancji chemicznych w otoczeniu, działając na zasadzie pomiaru zmian współczynnika załamania. Pod uwagę wzięto cztery lotne związki organiczne: TMP, THX, aceton, toluen oraz 25% roztwór wodny amoniaku. Badane związki w warunkach laboratoryjnych przechodziły do fazy pary, a następnie skraplały się na przetworniku, co powodowało wzrost współczynnika załamania, a tym samym wahania poziomu sygnału odbitego. Czujnik miał charakter progowy, określał obecność danej substancji lotnej bez możliwości określenia jej rodzaju oraz stężenia. Znalezienie relacji pomiędzy objętością wybranego LZO a odpowiedzią czujnika będzie przedmiotem dalszych badań i analizy. Z pozytywnym skutkiem sprawdzono cykliczność działania takiego czujnika podczas naprzemiennego umieszczania go w powietrzu oraz w fiolce z parującym LZO. Czujnik może być wykorzystany w systemach monitorowania wycieków w rurociągach zawierających związki występujące w fazie pary, gdzie może pełnić rolę układu wczesnego ostrzegania w przypadku kondensacji niebezpiecznego środka chemicznego.

Korzyści płynące z zastosowania tego typu elementów do budowy czujników to m.in. możliwość stosowania w trudnodostępnych miejscach, ze względu na kompaktowe rozmiary, przesyłanie informacji na duże odległości bez strat, co gwarantuje bezpieczeństwo pracy i daje możliwość użycia w każdych warunkach. Ponadto proponowany czujnik może pracować w szerokim zakresie temperatur, jest odporny na zakłócenia elektromagnetyczne

oraz na korozję. Przeprowadzone do tej pory badania z obiecującymi wynikami otwierają drogę do dalszych rozważań nad ich zastosowaniami.

Półkuliste polimerowe zakończenia na czole światłowodu mogą działać jak mikrosoczewki. Analiza profilu wiązki w polu dalekim pokazała, że element taki skupia lub rozprasza światło w zależności od jego kształtu, położenia względem rdzenia oraz rodzaju włókna. Właściwości skupiające i rozpraszające soczewek umieszczanych na końcach światłowodów pozwalają na uzyskanie różnego przekroju wiązki oraz na korekcję NA. Domieszkowanie nanocząstkami złota oraz dwutlenku tytanu wpłynęło na poprawę transmisji w określonych zakresach spektralnych.

Sprzęganie standardowych włókien światłowodowych z wybranymi włóknami antyrezonansowymi odbywało się przez mikrotip, który był w stanie modyfikować charakterystykę spektralną ARF poprzez wzbudzenie oscylacji w kapilarach tworzących strukturę rezonatorów Fabry-Pérot. Ponadto zastosowanie mikrotipu jako mikrosoczewki oświetlającej ARF skutecznie wzbudziło dodatkowe pasma transmisyjne.

Podsumowując można stwierdzić, że w ramach pracy udało się przetestować polimerowe mikrotipy pod kątem ich wykorzystania w układach odbiciowych oraz transmisyjnych służących do zastosowań czujnikowych. Poprawa czułości proponowanych sensorów będzie realizowana w ramach przyszłych prac badawczych.

## Bibliografia

- [1] X. Liu, „Evolution of Fiber-Optic Transmission and Networking toward the 5G Era”. Science 22, str. 489-506, 2019.
- [2] P. J. Winzer, D. T. Neilson i A. R. Chraplyvy, „Fiber-optic transmission and networking: the previous 20 and the next 20 years,” Opt. Express 26, str. 24190-24239, 2018.
- [3] J. Dakin i B. Culshaw, Optical Fiber Sensors: Principles and components, T.1, Artech House, 1988.
- [4] J. Dakin i B. Culshaw, Optical Fiber Sensors: Applications, analysis and future trends, T.4, Artech House Inc 1997.
- [5] B. Culshaw i A. Kersey, „Fiber-Optic Sensing: A Historical Perspective,” J. Lightw. Technol, 26, str. 1064-1078, 2008.
- [6] A. Shafkat, „Design and analysis of a single elliptical channel photonic crystal fiber sensor for potential malaria detection,” The Journal of Sol-Gel Science and Technology 98, str. 202–211, 2021.
- [7] J. Castrellon-Urbe, „Optical Fiber Sensors: An Overview,” w Fiber Optic Sensors. IntechOpen Londyn, Wielka Brytania 2012, doi: 10.5772/28529.
- [8] A. Barrias, J. R. Casas i S. Villalba, „A Review of Distributed Optical Fiber Sensors for Civil Engineering Applications,” Sensors, 16(5), 748, 2016.
- [9] K. Bremer, M. Wollweber, F. Weigand, M. Rahlves, M. Kuhne, R. Helbig i B. Roth, „Fibre Optic Sensors for the Structural Health Monitoring of Building Structures,” Procedia Technology 26, str. 524-529, 2016.
- [10] R. Soman, J. Wee i K. Peters, „Optical Fiber Sensors for Ultrasonic Structural Health Monitoring: A Review,” Sensors 21, str. 7345, 2021.
- [11] E. Udd i W. Spillman, Fiber Optic Sensors: An Introduction for Engineers and Scientists, 2nd Edition; USA: John Wiley& Sons, Inc., Hoboken, 2011.
- [12] P. Zhu, X. Feng, Z. Liu, M. Huang, H. Xie i M. A. Soto „Reliable packaging of optical fiber Bragg grating sensors for carbon fiber composite wind turbine blades,” Compos. Sci. Technol., 213, 2021.
- [13] T. Wu, G. Liu, S. Fu i F. Xing, „Recent Progress of Fiber-Optic Sensors for the Structural Health Monitoring of Civil Infrastructure,” Sensors 20, str. 4517, 2020.

- [14] H. Kwon, Y. Park, J.-H. Kim i C.-G. Kim „Embedded fiber Bragg grating sensor–based wing load monitoring system for composite aircraft,” *Struct. Health Monit.* 18, str. 1337-1351, 2019.
- [15] D. Wada i H. Igawa „Distributed Fiber Optic Sensing for Aircraft Towards In-Flight Structural Control,” w *Optical Fiber Sensors Conference 2020 Special Edition*, OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2020), paper W2B.1, Washington, 2020.
- [16] Z. Ma i X. Chen „Fiber Bragg Gratings Sensors for Aircraft Wing Shape Measurement: Recent Applications and Technical Analysis,” *Sensors* 19, str. 55, 2019.
- [17] G. Rajan, *Optical fiber sensors advanced techniques and applications*, Edited by Ginu Rajan, CRC Press, Boca Raton, 2015.
- [18] J. A. C. Heijmans, L. K. Cheng i F. P. Wieringa „Optical fiber sensors for medical applications — Practical engineering considerations,” *IFMBE Proceedings* 22, str. 2330-2334, 2009.
- [19] K. Hotate, „Fiber Sensor Technology Today,” *Jap. Jour. Astr. Phys.* vol 45, str. 6616–6625, 2006.
- [20] „solifos.com,” 2022. [Online]. Available: <https://solifos.com/en/defence/hybrid-lwl-power-feldkabelsysteme/>.
- [21] A. Dandridge, „Fiber Optic Interferometric Sensors at Sea,” *Opt Photonics News*, 30, str. 34-41, 2019.
- [22] G. A. Cranch, P. Nash i C. K. Kirkendall, „Large-scale remotely interrogated arrays of fiber-optic interferometric sensors for underwater acoustic applications,” *IEEE Sensors Journal* 3, str. 19-30, 2003.
- [23] H. Hisham, *Fiber Bragg Grating Sensors: Development and Applications*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2019.
- [24] M. Yin, B. Gu, Q.-F. An, C. Yang, Y. Guan i K. Yong, „Recent development of fiber-optic chemical sensors and biosensors: Mechanisms, materials, micro/nano-fabrications and applications,” *Coordination Chemistry Reviews* 376, str. 348–392, 2018.
- [25] M. Marazuela i M. Moreno-Bondi, „Fiber-optic biosensors—an overview,” *Anal. Bioanal. Chem.* 372 , str. 664–682, 2002.

- [26] P. Vaiano, B. Carotenuto, M. Pisco, A. Ricciardi, G. Quero, M. Consales, A. Crescitelli, E. Esposito i A. Cusano, „Lab on Fiber Technology for biological sensing applications,” *Laser & Photonics Reviews* 10, str. 922–961, 2016.
- [27] M. Ochoa, J. Algorri, P. Roldán-Varona, L. Rodríguez-Cobo i J. López-Higuera, „Recent Advances in Biomedical Photonic Sensors: A Focus on Optical-Fibre-Based Sensing,” *Sensors* 21, str. 6469, 2021.
- [28] R. Correia, S. James, S.-W. Lee, S. P. Morgan i S. Korposh, „Biomedical application of optical fibre sensors,” *J. Opt.* 20, str. 073003, 2018.
- [29] A. Hammadi i D. Abbas, „Study of Fiber Optic Medical Drugs Sensor,” *TEST Engineering & Management* 83, str. 706 -712, 2020.
- [30] M. Janik, E. Brzozowska, P. Czyszczoń, A. Celebańska, M. Koba, A. Gamian, W. J. Bock i M. Śmietana, „Optical fiber aptasensor for label-free bacteria detection in small volumes,” *Sens. Actuators B Chem.* 330, str. 129316, 2021.
- [31] D. Burnat, P. Sezemsky, K. Lechowicz, M. Koba, M. Janczuk-Richter, M. Janik, V. Stranak, J. Niedziółka-Jönsson, R. Bogdanowicz i M. Śmietana, „Functional fluorine-doped tin oxide coating for opto-electrochemical label-free biosensors,” *Sens. Actuators B Chem.* 367, str.132145, 2022.
- [32] K. Tae-Hoon, M. Guangying, S. Taeyoon i Y. Xincheng, „Functional Optical Coherence Tomography for Intrinsic Signal Optoretinography: Recent Developments and Deployment Challenges,” *Frontiers in Medicine, Sec. Ophthalmology* 9, str. 864824, 2022.
- [33] E. Aukorius, D. Borycki, P. Wegrzyn, I. Žičkienė, K. Adomavičius, B. L. Sikorski i M. Wojtkowski, „Multimode fiber as a tool to reduce cross talk in Fourier-domain full-field optical coherence tomography,” *Opt. Lett.* 47, str. 838-841, 2022.
- [34] P. Roriz, S. Silva, O. Frazão i S. Novais, „Optical Fiber Temperature Sensors and Their Biomedical Applications,” *Sensors* 20, str. 2113, 2020.
- [35] M. Silva-López, A. Fender, W. N. MacPherson, J. S. Barton, Jones, J. D. C., D. Zhao i I. Bennion, „Strain and temperature sensitivity of a single-mode polymer optical fiber,” *Optics Letters* 30, str. 3129, 2005.
- [36] M. Song, S. B. Lee, S. S. Choi i B. Lee, „Simultaneous Measurement of Temperature and Strain Using Two Fiber Bragg Gratings Embedded in a Glass Tube,” *Optical Fiber Technology* 3, str. 194–196, 1997.

- [37] S. W. James, M. L. Dockney i R. P. Tatam, „Simultaneous independent temperature and strain measurement using in-fibre Bragg grating sensors,” *Electronics Letters* 32, str 1133, 1996.
- [38] X. Shu, Y. Liu, D. Zhao, B. Gwandu, F. Floreani, L. Zhang i I. Bennion, „Dependence of temperature and strain coefficients on fiber grating type and its application to simultaneous temperature and strain measurement,” *Optics Letters* 27(9), str.701-703, 2002.
- [39] D. C. Abeysinghe, S. Dasgupta, J. T. Boyd i H. E. Jackson, „A novel MEMS pressure sensor fabricated on an optical fiber,” *IEEE Photonics Technology Letters* 13, str. 993–995, 2001.
- [40] J. Xu, G. Pickrell, X. Wang, W. Peng, K. Cooper i A. Wang, „A novel temperature-insensitive optical fiber pressure sensor for harsh environments,” *IEEE Photonics Technology Letters* 17, str. 870–872, 2005.
- [41] W. Wang, N. Wu, Y. Tian, C. Niezrecki i X. Wang, „Miniature all-silica optical fiber pressure sensor with an ultrathin uniform diaphragm,” *Optics Express* 18, str. 9006, 2010.
- [42] X. Wang, J. Xu, Y. Zhu, K. L. Cooper i A. Wang, „All-fused-silica miniature optical fiber tip pressure sensor,” *Optics Letters* 31, str. 885, 2006.
- [43] W. C. Goss, R. Goldstein, M. D. Nelson, H. T. Fearnhaugh i O. G. Ramer, „Fiber-optic rotation sensor technology,” *Applied Optics* 19, str. 852, 1980.
- [44] W. K. Burns, P. Liao i P. Kelley, *Optical fiber rotation sensing*, Washington: Academic Press, Inc., 1994.
- [45] „optics.org,” 2023.01.12. [Online]. Available: <https://optics.org/news/7/4/9>. [Data uzyskania dostępu: 12.01.2023].
- [46] „ofsoptics,” 12 01 2023. [Online]. Available: <https://www.ofsoptics.com/new-fiber-optic-gyroscope-smaller-than-a-grain-of-rice/>. [Data uzyskania dostępu: 12.01.2023].
- [47] L. Jaroszewicz, A. Kurzych, Z. Krajewski, P. Marć, J. Kowalski, P. Bobra, Z. Zembaty, B. Sakowicz i R. Jankowski, „Review of the Usefulness of Various Rotational Seismometers with Laboratory Results of Fibre-Optic Ones Tested for Engineering Applications,” *Sensors*, 16, str. 2161, 2016.
- [48] G. Sanders, A. Taranta, C. Narayanan, E. Fokoua, S. Mousavi, L. Strandjord, M. Smiciklas, T. Bradley, J. Hayes, G. Jasion, T. Qiu, W. Williams, F. Poletti i D.

- Payne, „Hollow-core resonator fiber optic gyroscope using nodeless anti-resonant fiber,” *Opt. Lett.* 46, str. 46-49, 2021.
- [49] Q. Wang i Y. Liu, „Review of optical fiber bending/curvature sensor,” *Measurement*, 130, str. 161–176, 2018.
- [50] S. García, M. Ureña i I. Gasulla, „Bending and twisting effects on multicore fiber differential group delay,” *Opt. Express* 27, str. 31290-31298, 2019.
- [51] S. Yin, P. Ruffin i F. Yu, *Fiber Optic Sensors – Second Edition*, CRC Press, 2008.
- [52] G. Righini, A. Tajani i A. Cutolo, *An Introduction to Optoelectronic Sensors*, World Scientific Publishing Co, 2009.
- [53] X. Shu, A. Bashir, Y. Liu, Z. L. i I. Bennion, „Sampled fiber Bragg grating for simultaneous refractive index and temperature measurement,” *Optics Letter* 26, str. 774-776, 2001.
- [54] K. Schroeder, W. Ecke, R. Mueller, R. Willsch i A. Andreev, „A fiber Bragg grating refractometer,” *Meas. Sci. Technol.* 12, str. 757, 2001.
- [55] B. Yan, L. Sun, Y. Luo, L. Yang, H. Qi, X. Chen, K. Wang, J. Yuan, X. Sang, C. Wang, P. Lu i G.-D. Peng, „Temperature Self-Compensated Refractive Index Sensor Based on Fiber Bragg Grating and the Ellipsoid Structure,” *Sensors* 19, str. 5211, 2019.
- [56] P. Jorge, S. Silva, C. Gouveia, P. Tafulo, L. Coelho, P. Caldas, D. Viegas, G. Rego, J. Baptista i J. Santos, „Fiber optic based refractive index sensing at INESC Porto,” *Sensors* 12, str. 8371–8389, 2012.
- [57] A. Asseh, S. Sandgren, H. Ahlfeldt, B. Sahlgren, R. Stubbe i G. Edwall, „Fiber optical Bragg grating refractometer,” *Fiber Integr. Opt.* 17, str. 51–62, 1998.
- [58] M. Śmietana, M. Koba, P. Mikulic i W. J. Bock, „Towards refractive index sensitivity of long period gratings at level of tens of  $\mu\text{m}$  per refractive index unit: fiber cladding etching and nano-coating deposition,” *Opt. Express* 24, str. 11897-11904, 2016.
- [59] J. Chu, C. Shen, C. Zhong, X. Zou, L. K. i X. Dong, „Optical Fiber Refractometer Based on a Long-Period Grating inscribed in a fiber loop mirror,” *IEEE, Symposium on Photonics and Optoelectronics*, Shanghai, China, 21-23 May 2012.
- [60] H. Stawska i M. Popenda, „Refractive Index Sensors Based on Long-Period Grating in a Negative Curvature Hollow-Core Fiber,” *Sensors* 21, str. 1803, 2021.

- [61] A. Vengsarkar, P. Lemaire, J. Judkins, V. Bhatia, T. Erdogan i J. Sipe, „ Long-period fiber gratings as band-rejection filters,” J. Light. Technol. 14, str. 58–65, 1996.
- [62] B. Lee, „Review of the present status of optical fiber sensors,” Optical Fiber Technology 9(2), str. 57-79, 2003.
- [63] J. Li i M. Zhang, „Physics and applications of Raman distributed optical fiber sensing,” Light Sci Appl 11, str. 128, 2022.
- [64] M. Bado i J. Casas, „A Review of Recent Distributed Optical Fiber Sensors Applications for Civil Engineering Structural Health Monitoring,” Sensors 21(5), str.1818, 2021.
- [65] P. Rajeev, J. Kodikara i W. K. Chiu, „Distributed optical fibre sensors and their applications in pipeline monitoring,” Key Eng. Mater. 558, str. 424–434, 2013.
- [66] Y. Rui, C. Kechavarzi i F. O’Leary, „Integrity testing of pile cover using distributed fibre optic sensing,” Sensors 17, str. 1–21 , 2017.
- [67] A. Datta, S. R. Viswamurthy i S. Sathya, „Experimental Studies using Distributed Fiber Optic Sensor for Aircraft Structural Health Monitoring Applications,” OSA Technical Digest, Paper No. M3C.4, 2014.
- [68] L. Schenato, A. Galtarossa, A. Pasuto i L. Palmieri, „Distributed optical fiber pressure sensors,” Optical Fiber Technology 58, str. 102239, 2020.
- [69] H. Hoff, „Using distributed fibre optic sensors for detecting fires and hot rollers on conveyor belts” 2nd International Conference for Fibre-optic and Photonic Sensors for Industrial and Safety Applications (OFSIS), str. 70–76, 2017.
- [70] P. Lu, N. Lalam, M. Badar, B. Liu, B. T. Chorpening, M. P. Buric i P. R. Ohodnicki, „Distributed optical fiber sensing: Review and perspective,” Applied Physics Reviews, 6, str. 041302, 2019.
- [71] F. Yu i S. Yin, „Fiber gyroscope sensors,” w P.B. Ruffin Fiber Optic Sensors, Dekker, New York, str. 383-415, 2002.
- [72] A. O. R. Usui, „ Recent progress of fiber optic gyroscopes and applications at JAE,” The 15th Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest, Portland, str. 11–14, 2002.
- [73] V. Ahsani, F. Ahmed, M. Jun i C. Bradley, „Tapered Fiber-Optic Mach-Zehnder Interferometer for Ultra-High Sensitivity Measurement of Refractive Index,” Sensors 19, str. 1652, 2019.

- [74] M. Śmietana, M. Janiak, M. Koba i W. J. Bock, „Transition between bulk and surface refractive index sensitivity of micro-cavity in-line Mach-Zehnder interferometer induced by thin film deposition,” *Opt. Express* 25, str. 26118, 2017.
- [75] Z. Li, L. Hou, L. Ran, J. Kang i J. Yang, „Ultra-Sensitive Fiber Refractive Index Sensor with Intensity Modulation and Self-Temperature Compensation,” *Sensors* 19, str. 3820, 2019.
- [76] X. Bao i L. Chen, „Recent Progress in Brillouin Scattering Based Fiber Sensors,” *Sensors*, 11, str. 4152–4187, 2011.
- [77] L. Palmieri i L. Schenato, „Distributed Optical Fiber Sensing Based on Rayleigh Scattering,” *The Open Optics Journal* 7, str. 104-127, 2013.
- [78] H. Seat, J. Sharp, Z. Zhang i K. Grattan, „Single-crystal ruby fiber temperature sensor,” *Sensors and Actuators A: Physical* 101, str. 24–29, 2002.
- [79] T. Liu, W. Wang, D. Jian, J. Li, Ding, Y. D. H. i S. Wang, „Quantitative Remote and On-Site Hg<sup>2+</sup> Detection Using the Handheld Smartphone Based Optical Fiber Fluorescence Sensor (SOFFS),” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 12, str. 127168, 2019.
- [80] G. Orellana, „Luminescent optical sensors,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379, str. 344–346, 2004.
- [81] S. A. Pidenko, N. A. Burmistrova, A. A. Shuvalov, A. A. Chibrova, Y. S. Skibina i I. Y. Goryacheva, „Microstructured optical fiber-based luminescent biosensing: Is there any light at the end of the tunnel? - A review,” *Analytica Chimica Acta* 1019, str. 14–24., 2018.
- [82] H. Kim, „Improved stability of gold nanoparticles on the optical fiber and their application to refractive index sensor based on localized surface plasmon resonance,” *Optics and Laser Technology* 114, str. 171-178, 2019.
- [83] R. Zawisza, T. Eftimov, P. Mikulic, W. Bock i L. Jaroszewicz, „Ambient Refractive-Index Measurement with Simultaneous Temperature Monitoring Based on a Dual-Resonance Long-Period Grating Inside a Fiber Loop Mirror Structure,” *Sensors* 18, str. 2370, 2018.
- [84] R. Zawisza, T. Eftimov, P. Mikulic, Y. Chinifooroshan, A. Celebańska, W. Bock i L. Jaroszewicz, „Dual-resonance long-period grating in fiber loop mirror structure for liquid refractive index measurement,” *Opto-Electron. Rev.* 26, str. 24-28, 2018.

- [85] Z. Tian i S. S.-H. Yam, „In-Line Single-Mode Optical Fiber Interferometric Refractive Index Sensors,” *J. Lightwave Technol.* 27, str. 2296 – 2306, 2009.
- [86] K. Schroeder, W. Ecke, R. Mueller, W. R. i A. Andreev, „A fiber Bragg grating refractometer,” *Meas. Sci. Technol.* 12, str. 757–764, 2001.
- [87] V. Ahsani, J. M. B. G. Ahmed 2 i C. Bradley, „Tapered Fiber-Optic Mach-Zehnder Interferometer for Ultra-High Sensitivity Measurement of Refractive Index,” *Sensors* 19, str. 1652, 2019.
- [88] Y. Wong, R. Scully, H. Kadim, A. V. i R. Bartlett, „Automation and dynamic characterization of light intensity with applications to tapered plastic optical fiber,” *Appl. Opt.* 5, str. S51–S58, 2003.
- [89] A. Kumar, T. Subrahmonium, A. Sharma, K. Thyagarajan, B. Pal i I. Goyal, „Novel refractometer using a tapered optical fiber,” *Electron. Lett.* 20, str. 534, 1984.
- [90] J. Villiatoro, M.-H. D. i D. Talavera, „High resolution refractive index sensing with cladde multimode tapered optical fiber,” *Electron. Lett.* 40, str. 106–107, 2004.
- [91] F. Sequeira, N. Cennamo, A. Rudnitskaya, R. Nogueira, L. Zeni i L. Bilro, „D-Shaped POF Sensors for Refractive Index Sensing—The Importance of Surface Roughness,” *Sensors* 19, str. 2476, 2019.
- [92] A. Cusano, A. Cutolo i L. Giordano M. Nicolais, „Optoelectronic refractive index measurements: application to smart processing,” *IEEE Sens. J.* 3, str. 781–787, 2003.
- [93] A. Mukherjee, D. Munsu, V. Saxena, R. Rajput, P. Tewari, V. Singh, A. K. Ghosh, J. John, W. H. i P. Gupta-Bhaya, „Characterization of a fiber optic liquid refractive index sensor,” *Sensors Actuat. B-Chem* 145, str. 265–271, 2010.
- [94] M. Śmietana, M. Koba, P. Sezemsky, K. Szot-Karpińska, D. Burnat, V. Stranak, J. Niedziółka-Jönssond i B. R., „Simultaneous optical and electrochemical label-free biosensing with ITO-coated lossy-mode resonance sensor,” *Biosens. Bioelectron* 154, str. 112050, 2020.
- [95] W. Xu, X. G. Huang i J. S. Pan, „Simple Fiber-Optic Refractive Index Sensor Based On Fresnel Reflection and Optical Switch,” *IEEE Sensors Journal* 13, str. 1571-1574, 2013.
- [96] X. Zhou, K. Chen, X. Mao, W. Peng i Q. Yu, „A reflective fiber-optic refractive index sensor based on multimode interference in a coreless silica fiber,” *Optics Communications*, 340, str. 50–55, 2015.

- [97] Y. Kong, X. Shu, H. Cao i J. and Deng, „Thin-Core Fiber Taper-Based Multi-Mode Interferometer for Refractive Index Sensing,” *IEEE Sens J.* 18, str. 8747-8754, 2018.
- [98] Y. Ma, X. Qiao, G. T., R. Wang, J. Zhang, Y. Weng, Q. Rong, M. Hu i Feng, „Reflective fiber-optic refractometer based on a thin-core fiber tailored Bragg grating reflection,” *Optics Letters*, 37, str. 323-325, 2012.
- [99] B. Yan, L. Sun, Y. Luo, L. Yang, H. Qi, X. Chen, K. Wang, J. Yuan, X. Sang, C. Wang, P. Lu i G.-D. Peng, „Temperature Self-Compensated Refractive Index Sensor Based on Fiber Bragg Grating and the Ellipsoid Structure,” *Sensors* 19, str. 5211, 2019.
- [100] Z. Wang, S. Xie, X. Jiang, F. Babic, J. Huang, R. Pennetta, J. Koehler i P. S. J. Russell, „Optically addressable array of optomechanically compliant glass nanospikes on the endface of a soft-glass photonic crystal fiber,” *ACS Photonics* 6(11), str. 2942-2948, 2019.
- [101] P. Pura, M. Szymański, M. Dudek, L. Jaroszewicz, P. Marć i M. Kujawińska, „Polymer microtips at different types of optical fibers as functional elements for sensing applications,” *J. Light. Technol.* 33, str. 2398– 2404, 2015.
- [102] R. Cao, H. Ding, K.-J. Kim, Z. Peng, J. Wu, J. T. Culp, P. R. Ohodnicki, E. Beckman i K. P. Chen, „Metal-organic framework functionalized polymer coating for fiber optical methane sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical* 324, str. 128627, 2020.
- [103] X. Wang, S. Li, T. Cheng i J. Li, „Overview of photonic devices based on functional material-integrated photonic crystal fibers,” *Journal of Physics D: Applied Physics* 55(27), str. 273001, 2022.
- [104] J. Ranka, R. Windeler i A. Stentz, „Efficient visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm,” w *Proceedings of the IEEE Conference on Lasers and Electro-Optics*, Baltimore, MD, USA, 8–11 November 1999; str. CPD8.
- [105] R. Zhang, J. Teipel i H. Giessen, „Theoretical design of a liquid-core photonic crystal fiber for supercontinuum generation,” *Opt. Express* 14, str. 6800–6812, 2006.

- [106] A. Bozolan, C. de Matos, C. Cordeiro, E. dos Santos i J. Travers, „Supercontinuum generation in a water-core photonic crystal fiber,” *Opt. Express* 16, str. 9671–9676, 2008.
- [107] R. Dall, M. Hoogerland, K. Baldwin i S. Buckman, „Guiding of metastable helium atoms through hollow optical fibres,” *J. Opt. B Quant. Semiclass. Opt.* 1, str. 396–401, 1999.
- [108] D. Müller, E. Cornell, D. Anderson i E. Abraham, „Guiding laser-cooled atoms in hollow-core fibers,” *Phys. Rev. A* 61, str. 033411, 2000.
- [109] C. Christensen, S. Will, M. Saba, G. Jo, Y. Shin, W. Ketterle i D. Pritchard, „Trapping of ultracold atoms in a hollow-core photonic crystal fiber,” *Phys. Rev. A*, 78, str. 033429, 2008.
- [110] T. Krauss, „Why do we need slow light?,” *Nat. Photonics* 2, str. 448–450, 2008.
- [111] J. Algorri, D. Zografopoulos i A. Tapetado, „Infiltrated Photonic Crystal Fibers for Sensing Applications,” *Sensors* 18(12), str. 4263, 2018.
- [112] L. Mihai, „Selective Mid-IR Metamaterial-Based Gas Sensor System: Proof of Concept and Performances Tests,” *Nanomaterials* 12, str. 1009, 2022.
- [113] P. Varasteanu, „Plasmon-Enhanced Photoresponse of Self-Powered Si Nanoholes Photodetector by Metal Nanowires,” *Nanomaterials* 11, str. 2460, 2021.
- [114] M. Fadhel, „A Review on Rhenium Disulfide: Synthesis Approaches, Optical Properties, and Applications in Pulsed Lasers,” *Nanomaterials* 11, str. 2367, 2021.
- [115] A. Ricciardi, A. Crescitelli, P. Vaiano, G. Quero, M. Consales, M. Pisco, E. Esposito i A. Cusano, „Lab-on-fiber technology: a new vision for chemical and biological sensing,” *Analyst* 140, str. 8068, 2015.
- [116] M. Pisco i A. Cusano, „Lab-On-Fiber Technology: A Roadmap toward Multifunctional Plug and Play Platforms,” *Sensors* 20, str. 4705, 2020.
- [117] S. Scheerlinck, P. Dubruel, P. Bienstman, E. Schacht, D. Van Thourhout i R. Baets, „Metal Grating Patterning on Fiber Facets by UV-Based Nano Imprint and Transfer Lithography Using Optical Alignment,” *J. Lightwave Technol.* 27, str. 1415-1420, 2009.
- [118] S. Li i W. Li, „Refractive index sensing using disk-hole coupling plasmonic structures fabricated on fiber facet,” *Opt. Express* 25, str. 29380, 2017.

- [119] B. Hecht, B. Sick i U. P. Wild, „Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: Fundamentals and applications,” J. Chem. Phys. 112, str. 7761-7774, 2000.
- [120] Y. Lu, Y. C. Tsai, Y. D. Liu, S. M. Yeh, C. C. Lin i W. H. Cheng, „Asymmetric elliptic-cone-shaped microlens for efficient coupling to high-power laser diodes,” Optics Express 15, str. 1434-1442, 2007.
- [121] V. Shah, V. L. R. Curtis, D. Bour i W. Young, „Efficient power coupling from a 980-nm, broad-area laser to a single-mode fiber using a wedge-shaped fiber endface,” Journal of Lightwave Technology 8, str. 1313 - 1318, 1990.
- [122] N. Presby i C. Giles, „Asymmetric fiber microlenses for efficient coupling to elliptical laser beams,” IEEE Photonics Technology Letters 5, str. 184 - 186, 1993.
- [123] S. M. Yeh, S. Huang i W. Cheng, „A new scheme of conical-wedge-shaped fiber endface for coupling between high-power laser diodes and single-mode fibers,” J. Lightwave Technol. 23, str. 1781, 2005.
- [124] G. Eisenstein i D. Vitello, „Chemically etched conical microlenses for coupling single-mode lasers into single-mode fibers,” Appl. Opt. 21, str. 3470-3474, 1982.
- [125] C. Ecoffet i D. Lougnot, „Light-Induced Self-Writing Welding of Optical Fiber,” J. Lightwave Technol. 28, str. 1278-1283, 2010.
- [126] V. Shah, L. V. R. Curtis, D. Bour i W. Young, „Efficient power coupling from a 980-nm, broad-area laser to a single-mode fiber using a wedge-shaped fiber endface,” J. Lightwave Technol. 8, str. 1313, 1990.
- [127] S. Schmid i A. F. Toussaint, Optical Fiber Coatings. w Specialty Optical Fibers Handbook; Méndez, A.; Morse, T.F., Eds.; Academic Press:, London, UK, 2007.
- [128] L. G. Cohen i M. V. Schneider, „Microlenses for Coupling Junction Lasers to Optical Fibers,” Appl. Opt. 13, str. 89-94, 1974.
- [129] P. D. Bear, „Microlenses for coupling single-mode fibers to single-mode thin-film waveguides,” Appl. Opt. 19, str. 2906-2909, 1980.
- [130] R. Bachelot, C. Ecoffet, D. Deloeil, P. Royer i D.-J. Lougnot, „Integration of micrometer-sized polymer elements at the end of optical fibers by free-radical photopolymerization,” Applied Optics 40(32), str. 5860-5871, 2001.
- [131] D. Kato, „Light coupling from a stripegeometry GaAs diode laser into an optical fiber with spherical end,” Journal of Applied Physics 44, str. 2756–2758, 1973.

- [132] H. M. Presby, A. F. Benner i C. A. Edwards, „Laser micromachining of efficient fiber microlenses,” *Appl. Opt.* 29, str. 2692-2695, 1990.
- [133] P. Pura, M. Szymański, B. Wiśniowski, M. Dudek, L. Jaroszewicz, M. Napierała, A. Spadło, P. Marć, „Polymer microtips fabricated at the extremity of photonic crystal fibers,” *Journal of Materials Science and Engineering*, 12, str. 749-758, 2013.
- [134] P. Pura-Pawlikowska, M. Dudek, R. Wonko, P. Marć, M. Kujawińska i L. Jaroszewicz, „The polymer converter for effectively connecting polymer with silica optical fibers,” *Opto-Electron. Rev.* 24, str. 126–133, 2016.
- [135] M. Dudek, M. Kujawińska, P. Makowski, L. Jaroszewicz i V. Parat, „Optical properties of polymer microtips investigated with workshop tomographic system,” *Proc. SPIE* 9890, str. 98901D, 2016.
- [136] M. Dudek i M. Kujawińska, „Optonumerical method for improving functional parameters of polymer microtips,” *Opt. Eng.*, 57, str. 014101, 2018.
- [137] R. Wonko, P. Pura-Pawlikowska, P. Marć, M. Chruciel i L. R. Jaroszewicz, „Effective glued connection between multimode polymer and silica optical fibers,” *Proc. SPIE* 9816, str. 981608, 2015.
- [138] L. Jaroszewicz, P. Marć i P. Pura-Pawlikowska, „Sposób wytwarzania konwertera polimerowego do łączenia włókien światłowodowych i polimerowy konwerter do łączenia włókien światłowodowych,” *Polska Patent* P-414328, 9-10-2015.
- [139] L. Xiao, W. Jin, M. S. Demokan, H. L. Ho, H.-y. Tam i J. Ju, „Photopolymer microtips for efficient light coupling between single-mode fibers and photonic crystal fibers,” *Optics Letters* 31, tr. 1791-1793, 2006.
- [140] J. Tan, C. Wang i L. Xiao, „Polymer Microtip Bridge Between Two Optical Fibers Integrated in a V-Groove,” *Lecture Notes in Electrical Engineering*, 531, str. 67-70, 2021.
- [141] P. Pura-Pawlikowska, *Konwerter polimerowy do efektywnego łączenia światłowodów*, praca doktorska, WAT, 2017.
- [142] R. W. Peiffer, „Applications of Photopolymer Technology,” *ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC, 1997.
- [143] J. Stansbury, „Curing Dental Resins and Composites by Photopolymerization,” *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 12(6), str. 300-308, 2020.

- [144] Baldacchini, *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization*. 2nd Edition; William Andrew, Elsevier, 2019.
- [145] E. Andrzejewska, A. Marcinkowska, M. Podgórska, I. Stępnia i M. Sądej, „Fotopolimeryzacja: nowe badania, nowe materiały,” *Polimery* 54, str. 327, 2009.
- [146] M. Kaur i A. K. Srivastava, „Photopolymerization: A review,” *J. Macromolecular Science Part C—Polymer Reviews* C42, str. 481–512, 2002.
- [147] E. Andrzejewska, „Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers,” *Progress in Polymer Science*, 26(4), str. 605-665, 2001.
- [148] M. Chen, M. Zhong i J. Johnson, „Light-controlled radical polymerization: Mechanisms, methods, and applications,” *Chem. Rev.* 116, str. 10167–10211, 2016.
- [149] E. Andrzejewska, „Free Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers. In *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization*,” *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization*, str. 62–81, 2016.
- [150] E. Andrzejewska, „Fotopolimeryzacja,” w *Fotochemia polimerów teoria i zastosowanie*, Toruń, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, str. 107-168, 2003.
- [151] J. Kabat i E. Szynwelska, „Barwniki polimetinowe jako sensybilizatory w układach fotoinicjujących polimeryzację wolnorodnikową monomerów wielofunkcyjnych,” *Pr. Inst. Elektrotechniki*, 244, str. 229–237, 2010.
- [152] E. Andrzejewska, M. B. Bogucki, M. Andrzejewski i B. Tymińska, „Modelowanie kinetyki polimeryzacji dimetakrylanów. Stałe kinetyczne a mechanizm terminacji,” *Polimery* 45, str. 502-513, 2000.
- [153] M. Biernat i G. Rokicki, „Inhibicja tlenowa procesów fotopolimeryzacji i sposoby jej ograniczania,” *Polimery* 50, str. 633, 2005.
- [154] M. Hocine, N. Fressengeas, G. Kugel, C. Carré, D. Loughnot, R. Bachelot i P. Royer, „Modeling the growth of a polymer microtip on an optical fiber end,” *J. Opt. Soc. Am. B*, 23, str. 611–620, 2006.
- [155] I. Dika, F. Diot, V. Bardinal, J.-P. Malval, C. Ecoffet, A. Bruyant, D. Barat, B. Reig, J.-B. Doucet, T. Camps i S. O., „Near infrared photopolymer for micro-optics applications,” *J Polym Sci.* 58, str. 1796–1809, 2020.

- [156] M. Żuchowska (Chruściel), P. Marć, I. Jakubowska i L. R. Jaroszewicz, „Technology of Polymer Microtips’ Manufacturing on the Ends of Multi-Mode Optical Fibers,” *Materials* 13, str. 416, 2020.
- [157] S. Zheng, „Rapid fabrication of micro-nanometric tapered fiber lens and characterization by a novel scanning optical microscope with submicron resolution”, *Optics Express*, 21(1), str. 30-38, 2013.
- [158] M. Dudek i M. Kujawińska, „Polymer optical bridges for efficient splicing of optical fibers.,” *Opt. Eng.* 58, str. 026111, 2019.
- [159] P. A. Mohammed, „Integration of self-standing X- and Y- shaped polymer coupler and splitter with single mode optical fibers,” *Opt. Mat.* 111, 110685, 2021.
- [160] D. Barat, V. Bardinal, I. Dika, O. Soppera, P. Debernardi, A. Rumyantseva, B. Reig, M. Renault, T. Camps, A. Bruyant, J. Doucet, J. Malval i E. Daran, „Photo-chemical study and optical properties of microtips self- written on vertical laser diodes using NIR pho-to-polymerization,” *Opt. Express* 20, str. 22922, 2012.
- [161] S. Jradi, O. Soppera, D. Lougnot, R. Bachelot i P. Royer, „Tailoring the geometry of polymer tips on the end of optical fibers via control of physico-chemical parameters,” *Opt. Mater.* 31, str. 640–646, 2009.
- [162] M. Chruściel, P. Marć, M. Dudek, P. Pura-Pawlikowska, R. Wonko i L. R. Jaroszewicz, „Technology of a photopolymer microtip as an optical fiber sensor’s transducer,” *Optical Fibers and Their Applications, Proc. SPIE 10325*, str. 10325E, 2017.
- [163] M. Chruściel, „Własności optyczne mikro-przetworników polimerowych do odbiciowego czujnika światłowodowego,” w *Konferencja MAŁA WIELKA NAUKA*, Łódź, 2017.
- [164] M. Chruściel, P. Marć, I. Jakubowska i L. Jaroszewicz, „UV polymerized microtips on multimode optical fibers,” *Proc. SPIE 11045*, str.110450G, 2018.
- [165] M. Farsari, G. Filippidis, K. Sambani, T. S. Drakakis i C. Fotakis, „Two-photon polymerization of an Eosin Y-sensitized acrylate composite,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181, str. 132-135, 2006.
- [166] P. Marć, M. Żuchowska, I. Jakubowska i L. Jaroszewicz, „Polymer Microtip on a Multimode Optical Fiber as a Threshold Volatile Organic Compounds Sensor,” *Sensors* 22, str. 1246, 2022.

- [167] I. H. Malitson, „Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica" J. Opt. Soc. Am. 55, 1205-1209 1965.
- [168] M. Kujawińska, V. Parat, M. Dudek, B. Siwicki, S. Wójcik, G. Baethge i B. Dahmani, „Interferometric and tomographic investigations of polymer microtips fabricated at the extremity of optical fibers," Proc. SPIE 8494, str. 849404, 2012.
- [169] M. Dudek, praca własna.
- [170] M. Chruściel, P. Marć i L. R. Jaroszewicz, „Reflective type optical fiber sensors' transducer based on a photopolymer microtip," Proc. SPIE 11199, str. 111992X, 2019.
- [171] P. Marć, M. Żuchowska i L. R. Jaroszewicz, „Reflective properties of a polymer micro-transducer for an optical fiber refractive index sensor," Sensors 20, str. 696, 2020.
- [172] I. Villar i I. Matias, „Propagation of light through optical fibre," w Optical Fibre Sensors: Fundamentals for Development of Optimized Devices, Wiley-IEEE Press, str. 17- 46, 2020
- [173] A. W. Snyder i J. D. Love, Optical Waveguide Theory, London: Chapman and Hall, 1983.
- [174] G. Keiser, Optical Fiber Communications, New York: McGraw-Hill Inc. str. 44-55, 1991.
- [175] J. Tan, R. Yu i L. Xoa, „Bessel-like beams generated via fiber-based polymer microtips," Opt. Lett. 44, str. 1007–1010, 2019.
- [176] S. Jradi, O. Soppera i D. Lounnot, „Fabrication of polymer waveguides between two optical fibers using spatially controlled light-induced polymerization," Appl. Opt. 47, str. 3987–3993, 2008.
- [177] A. Espanet, C. Ecoffet i D. Lounnot, „Photopolymerization by evanescent waves. II.\* Revealing dramatic inhibiting effects of oxygen at submicrometer scale," J. Polym. Sci. A1 37, str. 2075–2085, 1999.
- [178] O. Soppera, S. Jradi i D. J. Lounnot, „Photopolymerization with microscale resolution: Influence of the physico-chemical and photonic parameters," J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 46, str. 3783–37948, 2008.
- [179] N. Przybysz, P. Marć, E. Tomaszewska, J. Grobelny i L. R. Jaroszewicz, „Mixtures of selected n-alkanes and Au nanoparticels for optical fiber threshold temperature transducers.," Opto-Electronics Rev. 28, str. 220-228, 2020.

- [180] K. Stasiewicz, I. Jakubowska, J. Korec i K. Matras-Postołek, „Modification of Higher Alkanes by Nanoparticles to Control Light Propagation in Tapered Fibers,” *Micromachines* 11, str. 1006, 2020.
- [181] K. Stasiewicz, I. Jakubowska, J. Moś, P. Marć, J. Paczesny, R. Zbonikowski i L. Jaroszewicz, „Optical Properties of a Tapered Optical Fiber Coated with Alkanes Doped with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles.,” *Sensors* 22, str. 7801, 2022.
- [182] K. Kasperkiewicz, A. Adamus-Grabicka i E. Budzisz, „Nanocząstki jako nośniki związków biologicznie aktywnych,” *Najnowsze Doniesienia z Zakresu Nanotechnologii*, str. 42-53, 2018.
- [183] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. Chan, A. Dufresne i M. Danquash, „Review on nanoparticles and nanostructured materials,” *Beilstein J. Nanotechnol.* 9, str. 1050–1074, 2018.
- [184] I. Khan, K. Saeed i I. Khan, „Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,” *Arabian Journal of Chemistry* 12, str. 908–931, 2017.
- [185] J. E. Lee, N. Lee, T. Kim, J. Kim i T. Hyeon, „Multifunctional Mesoporous Silica Nanocomposite Nanoparticles for Theranostic Applications,” *Accounts of Chemical Research* 44, str. 893–902, 2011.
- [186] J. E. Lee, N. Lee, H. Kim, J. Kim, S. H. Choi, J. H. Kim i T. Hyeon, „Uniform mesoporous dye-doped silica nanoparticles decorated with multiple magnetite nanocrystals for simultaneous enhanced magnetic resonance imaging, fluorescence imaging, and drug delivery,” *Journal of the American Chemical Society* 132, str. 552-557, 2009.
- [187] H. Ullah, I. Khan, Z. Yamani i A. Qurashi, „Sonochemical-driven ultrafast facile synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties,” *Ultrasonics Sonochemistry* 34, str. 484-490, 2017.
- [188] M. Ganesh, P. Hemalatha, M. Peng i H. Jang, „One pot synthesized Li, Zr doped porous silica nanoparticle for low temperature CO<sub>2</sub> adsorption,” *Arabian Journal of Chemistry* 10, str. S1501-S1505, 2017.
- [189] S. Bansal, V. Kumar i J. Karimi, „Role of gold nanoparticles in advanced biomedical applications,” *Nanoscale Advances*, 2, str. 3764-3787, 2020.
- [190] X. Chen i A. Selloni, „Introduction: Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanomaterials,” *Chemical Reviews* 114, str. 9281–9282, 2014.

- [191] A. Jain i D. Vaya, „Photocatalytic Activity Of TiO<sub>2</sub> Nanomaterial,„ Journal of the Chilean Chemical Society, 62, str. 2017.
- [192] S. R. Karnati, D. Oldham, E. H. Fini i L. Zhang, „Surface functionalization of silica nanoparticles to enhance aging resistance of asphalt binder,„ Constr Build Mater 211, str. 1065, 2019.
- [193] D. Jauregui-Vazquez, P. Lozano-Sotomayor, J. Mejía-Benavides i E. Díaz-Cervantes, „Binding Analysis of Functionalized Multimode Optical-Fiber Sandwich-like Structure with Organic Polymer and Its Sensing Application for Humidity and Breath Monitoring,„ Biosensors 11, str. 324, 2021.
- [194] Optical Backscatter Reflectometer Model 4600 Versions: User Guide 6, OBR 4600 Software 3.10.1, Blacksburg, VA 24060: 3157 State Street, 2013.
- [195] M. Żuchowska, „Optical Properties of the Refractive Index Sensor Based on Nanoparticles Composites,„ Acta Physica Polonica A, 4, vol.146 , str. 471-475, 2024
- [196] X. Ning, Y. Yang, C. Zhao i C. Chan, „PDMS-coated fiber volatile organic compounds sensors,„ Applied Optics. 55, str. 3543-3548 , (2016).
- [197] J. Echeverria, P. Vicente, J. Estella i J. Garrido, „A fiber-optic sensor to detect volatile organic compounds based on a porous silica xerogel film,„ Talanta 99, str. 433–440, 2012.
- [198] C. He, L. Liu, S. Korposh, R. Correia i S. Morgan, „Volatile Organic Compound Vapour Measurements Using a Localised Surface Plasmon Resonance Optical Fibre Sensor Decorated with a Metal-Organic Framework,„ Sensors 21, str. 1420, 2021.
- [199] C. Park, Y. Han, K.-I. Joo, Y. W. . Lee i S.-W. a. H.-R. K. Kang, „ Optical detection of volatile organic compounds using selective tensile effects of a polymer-coated fiber Bragg grating,„ Opt. Express 18, str. 24753, 2010.
- [200] J. Hromadka, S. Korposh, M. Partridge, S. James, F. Davis, D. Crump i R. Tatam, „Volatile Organic Compounds Sensing Using Optical Fibre Long Period Grating with Mesoporous Nano-Scale Coating,„ Sensors 17, str. 205, 2017.
- [201] M. Konstantaki, A. Klini, D. Anglos i S. Pissadakis, „An ethanol vapor detection probe based on a ZnO nanorod coated optical fiber long period grating,„ Opt. Express 20(8), str. 8472-8484, 2012.

- [202] F. Monteiro-Silva, J. Santos, J. Almeida i L. Coelho, „Quantification of Ethanol Concentration in Gasoline Using Cuprous Oxide Coated Long Period Fiber Gratings,” *IEEE Sens. J.* 18, str. 1493- 1500, 2018.
- [203] H. Limodehi i F. Légaré, „Fiber optic humidity sensor using water vapor condensation,” *Opt. Express* 25, str. 15313-15321, 2017.
- [204] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition, United States, CRC Press Taylor & Francis Group, 2017.
- [205] B. A. Miller-Chou i J. L. Koenig, „A review of polymer dissolution,” *Prog. Polym. Sci.* 28, str. 1223, 2003.
- [206] B. Debord, F. Amrani, L. Vincetti, F. Gérôme i F. Benabid, „Hollow-Core Fiber Technology: The Rising of “Gas Photonics”,” *Fibers* 7, str. 16, 2019.
- [207] W. Belardi i J. Knight, „Hollow antiresonant fibers with low bending loss,” *Optics Express*, 22(8), str. 10091-10096, 2014.
- [208] A. Cubillas, S. Unterkofer, T. G. Euser, B. J. M. Etzold, A. Jones, P. Sadler, P. Wasserscheid i P. Russel, „Photonic crystal fibres for chemical sensing and photochemistry”.*Chemical Society Reviews* 42(22), str. 8629-8648, 2013.
- [209] W. Belardi, „Design and Properties of Hollow Antiresonant Fibers for the Visible and Near Infrared Spectral Range,” *J. Lightwave Technol.* 33, str. 4497-4503, 2015.
- [210] W. Belardi i J. Knight, „Hollow antiresonant fibers with low bending loss,” *Optics Express* 22(8), str.10091-10096, 2014.
- [211] J. Knight, T. Birks, P. Russell i D. M. Atkin, „All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding,” *Opt. Lett.* 21, str. 1547-1549, 1996.
- [212] J. Knight, J. Broeng, T. Birks i P. Russell, „Photonic Band Gap Guidance in Optical Fibers,” *Science* 282, str. 1476–1478, 1998.

## Streszczenie

W rozprawie skupiono się na wytwarzaniu oraz badaniu właściwości optycznych mikrotipów polimerowych formowanych na końcu światłowodu wielomodowego. Możliwości ich zastosowania do kształtowania wiązki optycznej wychodzącej ze światłowodu stanowią podstawę ich zastosowań w technologii optycznej, zarówno jako przetworników światłowodowych czujników optycznych, jak i soczewek rozpraszających lub skupiających wiązkę świetlną.

W pierwszej kolejności opracowano technologię wytwarzania trójwymiarowych mikrotipów polimerowych na powierzchni czołowej światłowodów wielomodowych. Proces fotopolimeryzacji wolnorodnikowej, dzięki któremu wytwarzano mikrotipy, wymagał stosowania odpowiednio dobranych źródeł światła: UV lub VIS, a także specjalnie wyselekcjonowanych polimerów. Większość mikrotipów wytwarzana była na standardowych włóknach wielomodowych, które dzięki stosunkowo dużej, w porównaniu do SMF, średnicy rdzenia, pozwalały na uzyskanie większej powierzchni łączenia pomiędzy czołem światłowodu a wytworzoną końcówką. Opis technologii kształtowania geometrii mikrotipu zawiera analizę wpływu parametrów technologicznych na kształt i wielkość tych elementów. Jako najważniejsze z nich określono: charakterystykę spektralną oraz moc optyczną źródła światła. Kontrola tych parametrów dała możliwość formowania trójwymiarowego mikrotipu o pożądanej geometrii.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że mikrotip wykonany na zakończeniu światłowodu wielomodowego może być stosowany jako swoisty przetwornik dla czujnika światłowodowego. Charakterystyka takiego czujnika posiadała minimum w punkcie, w którym wartość współczynnika załamania ( $RI$ ) materiału otoczenia była najbardziej zbliżona do  $RI$  użytej mieszaniny. Przetwornik w zakresach powyżej oraz poniżej tego minimum wykazywał liniowe zmiany strat odbiciowych w funkcji zmian  $RI$  materiału otaczającego mikrotip. Czułość takiego przetwornika, określana na podstawie zastosowania aproksymacji liniowej odpowiedzi czujnika, była największa dla zoptymalizowanej geometrii mikrotipu. Dla włókna wielomodowego o średnicy rdzenia  $105\ \mu\text{m}$  (MMF105), mikrotip wytworzony przy użyciu diody z zakresu widzialnego (VIS LED), pozwolił na uzyskanie czujnika, który w przedziale  $RI$  od 1,35 do 1,48, uzyskał czułość na poziomie  $186 \pm 2\ \text{dB/RIU}$  i zakres dynamiki 33 dB.

Opisany czujnik  $RI$  był podstawą do budowy czujnika progowego przeznaczonego do detekcji lotnych związków organicznych (LZO). Testowano kilka wybranych lotnych

związków organicznych: fosforan trimetylu (TMP), 1,4-tioksan (THX), aceton, toluen oraz 25% roztwór wodny amoniaku. Skroplone związki chemiczne osadzające się na przetworniku powodowały zmianę współczynnika załamania w jego otoczeniu. Poziom tych zmian okazał się podobny dla wszystkich badanych LZO. Ponadto cykliczność pracy takiego czujnika pozwalała na wielokrotne jego użycie dla tej samej substancji w określonym czasie. Czujnik LZO może być stosowany w miejscach, gdzie występują szkodliwe związki chemiczne, które łatwo ulegają procesom parowania i skraplania.

Dla światłowodów antyrezonansowych wykorzystanie mikrotipy do ich sprzęgania z włóknami standardowymi skutkowało, dla niektórych geometrii włókna ARF, modyfikacją charakterystyki spektralnej poprzez powstawanie dodatkowych pasm absorpcyjnych pochodzących od interferencji międzymodowej. Ponadto, operujące jak soczewki mikrotipy, w zależności od wielkości i kształtu, mogły skupiać lub rozpraszać wiązkę światła i powodować zmianę apertury numerycznej oraz liczby modów. Dzięki czemu możliwa była odpowiednia korekcja tych parametrów.

Uzyskane do tej pory wyniki eksperymentalne stanowią podstawę do dalszych badań ukierunkowanych na rozwój zastosowań tych mikroelementów w dziedzinie pomiarów optycznych i technologii czujników. Omawiane materiały polimerowe oraz wytwarzane na ich bazie mikrotipy mogą być z powodzeniem wykorzystywane w aplikacjach wymagających dokładnego kontrolowania parametrów wiązki optycznej. Zastosowanie zaproponowanych elementów światłowodowych do budowy czujników pozwala na pracę w szerokim zakresie temperatur oraz daje odporność na zakłócenia elektromagnetyczne. Innymi zaletami są prosta budowa oraz niewielkie rozmiary, co stwarza możliwość stosowania ich w trudnodostępnych miejscach.

Najważniejszymi celami do osiągnięcia w ramach przyszłych badań będą: poprawa czułości opisanego czujnika RI, zwiększenie ilości związków lotnych wykrywanych przez progowy czujnik LZO oraz odpowiednia funkcjonalizacja materiału przetwornika, która spowoduje możliwość określenia rodzaju związku oraz jego stężenia, a ponadto wypróbowanie różnych stężeń domieszek nanocząstek złota oraz dwutlenku tytanu w ramach poprawy transmisji w wybranych zakresach spektralnych.

## Summary

The dissertation focuses on the production and study of polymer microtips formed at the end of a multimode optical fiber. The possibilities of their use for shaping the optical beam emerging from the fiber are the basis for their applications in optical technology, both as transducers of optical fiber sensors and lenses for diverging or focusing the light beam.

Initially, a technology for producing 3D microtips on the end-face of multimode optical fibers was developed. The free radical photopolymerization process employed to produce microtips, required the use of appropriately selected light sources: from UV or VIS spectrum, as well as specially selected polymers, widely used in photonics, which were an alternative to traditional functional materials. Most microtips were produced on standard multimode fibers, which, due to their larger core diameter compared to single-mode fibers (SMFs), allowed for obtaining a larger adhesion surface between the optical fiber's end-face and the fabricated tip. The description of the technology for shaping the microtip geometry includes an analysis of the influence of technological parameters on the shape and size of these elements. The most critical factors were identified as spectral characteristics of the light source and its optical power, enabling the formation of microtips with the desired geometry.

Based on the conducted research, it was found that a microtip made at the end of a multimode optical fiber can be used as a specific transducer for a fiber optic sensor. The characteristics of such a sensor exhibited a minimum at the point where the refractive index (RI) of the surrounding material closely matched the RI of the mixture used. In the ranges above and below this minimum, the transducer has linearly proportional return losses as a function of variations in the RI of the surrounding material. The sensitivity of this transducer, determined through a linear approximation of the sensor response, was the highest for the optimized microtip geometry at the optical fiber with outer diameter 105  $\mu\text{m}$  fiber, for microtip manufactured using VIS LED. Within the RI range of 1.35 to 1.48, the achieved sensitivity was  $-186 \pm 2.2$  dB/RIU, with the dynamic range 33 dB.

The described RI sensor was the basis for design of a threshold sensor to detect volatile organic compounds (VOCs). Several selected VOCs were tested: trimethyl phosphate (TMP), 1,4-thioxane (THX), acetone, toluene, and a 25% aqueous ammonia solution. Condensed chemical compounds deposited on the transducer caused changes in the refractive index of its surroundings. The level of these changes turned out to be similar for all VOCs tested. Additionally, the cyclic exposure of the sensor to the selected VOCs

demonstrated its capability for repeated use with the same substance within a specific timeframe. The VOC sensor can be used in places where harmful chemical compounds occur, which are easily subject to evaporation and condensation processes.

Using a microtip to couple standard optical fibers with antiresonant optical fibers resulted in modifying the spectral characteristics of the latter. It induced additional transmission bands by exciting oscillations in the capillaries. Microtips, acting as lenses, could, depending on their size and shape, converge or diverge a beam of light and cause a change in the numerical aperture and the number of modes. Furthermore, microtips can be appropriately adapted and adjusted to obtain parameters mentioned above.

Using the proposed fiber optic elements enabled design of sensors capable of operating across a wide temperature range while offering resistance to electromagnetic interference. Other advantages include simple design and compact size, which make it possible to use them in hard-to-reach locations.

The benefits of using this type of elements and the results obtained so far are the basis for further research aimed at advancing the applications of these microelements in optical measurements and sensor technology. The discussed polymer materials and microtips, fabricated on their basis, can be successfully used in applications requiring precise control of optical beam parameters.

The most important goals to be achieved in future research will be: improving the sensitivity of the described RI sensor, increasing the number of volatile compounds detected by the threshold VOC sensor and appropriate functionalization of the transducer material, to enable the determination the type of compound and its concentration.. Additionally, various concentrations of nanomaterial based mixtures will be tested to enhance transmission in selected spectral ranges.