

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE

Jackson Sen Kiat Ong

**Análise de Perda e Fluorescência em Fibras de
Cristal Fotônico com Líquidos e Polímeros**

São Paulo

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Jackson Sen Kiat Ong

**Análise de Perda e Fluorescência em Fibras de Cristal Fotônico com
Líquidos e Polímeros**

**Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
Elétrica da Universidade Presbiteriana
Mackenzie como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica**

Orientador: Prof. Dr. Christiano José Santiago de Matos

São Paulo

2007

À minha família pelo apoio e incentivo que contribuíram para esta conquista.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me auxiliar nos momentos mais difíceis destes anos de vida acadêmica.

Especialmente ao meu orientador Prof. Christiano J. S. de Matos por me dar a oportunidade de trabalhar na área de Fotônica; pela força, dedicação, aprendizagem e orientação que permitiram concluir este trabalho.

Aos Profs. Eunézio A. de Souza (Thoróh) e Sérgio Szpigel, pela dedicação e incentivo aos futuros pesquisadores brasileiros.

Ao Prof. Cristiano M. de B. Cordeiro da Unicamp, por colaborar inúmeras vezes disponibilizando o laboratório de Fenômenos Ultra-rápidos para realizar experimentos com fibras ópticas microestruturadas, e fornecendo a fibra capilar de 3 μm , materiais ópticos, o gráfico da transmissão do polímero NOA73 (volumétrico) e outras informações imprescindíveis para este trabalho.

Ao Prof. Niklaus U. Wetter do IPEN, pela colaboração em fornecer equipamentos (laser de 679 nm, fibra óptica e outros) para realizar medidas de fluorescência em pontos quânticos.

Ao Prof. Anderson S. L. Gomes, Prof. Leonardo Menezes e ao amigo Bernardo de B. C. Kyotoku da UFPE, pelo acolhimento em Recife e colaboração em disponibilizar o laboratório de Fotônica para realizar medidas de evaporação em tomografia por coerência óptica.

Ao colega inseparável, Alexandre B. dos Santos, pelos constantes momentos de amizade, bom humor, explicações e muito *STRESS*.

As “meninas”, Lúcia A. M. Saito, Camila C. Dias e Suzanne B. Susskind pela ajuda imprescindível na aprendizagem; pela amizade, alegria e motivação que permitiram a união do grupo do laboratório de Comunicações Ópticas e Fotônica.

Ao “computólogo” e amigo Joaquim P. Filho, pela força, estudos, conhecimentos inigualáveis e bom humor.

Aos colegas do curso Emerson, Alfredo, Erik, Felipe, Maurício... pela agradável convivência e companheirismo.

Aos meus pais Ong Kok Hin e Ong Rin Shioh Chuen, pela paciência, sinceridade, honestidade, incentivo e extremo apoio a minha formação.

Aos meus irmãos Ong Giok Wei e Eddyson Sen Yun Ong, pela SUPER amizade e conhecimento espiritual que permitiram compreender e valorizar a minha existência.

Às agências FINEP, MACKPESQUISA, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

A todos que contribuíram diretamente e indiretamente para a concretização deste trabalho.

RESUMO

Fibras de cristal fotônico (PCFs) têm levado a uma atenção renovada ao campo das fibras ópticas devido às diversas propriedades exclusivas resultantes do seu perfil microestruturado. Em particular, este perfil permite a introdução de líquidos e polímeros na fibra de modo que estes interajam eficientemente com a luz, levando a aplicações em sensoriamento químico e biológico, óptica não-linear, e o desenvolvimento de dispositivos fotônicos ativos. Diversas aplicações requerem a inserção seletiva da amostra no núcleo de uma PCF de núcleo oco, deixando buracos da casca sem preenchimento. Esta dissertação apresenta duas contribuições para o desenvolvimento de PCFs de núcleo preenchido. Os mecanismos de perda em PCFs de núcleo líquido são estudados e a fluorescência de uma PCF de núcleo polimérico dopado com pontos quânticos é demonstrada.

Os estudos da perda foram motivados pela análise da transmissão da luz em 633 nm em amostras de 5-7 cm de PCF de núcleo de água cujas pontas eram clivadas e deixadas no ar. Geralmente a transmissão encontrada era menor do que 5%, enquanto que a atenuação da água poderia levar a ~98% de transmissão. Verificou-se que a evaporação do líquido era um mecanismo de perda importante e sua taxa foi determinada através de microscopia e de tomografia por coerência óptica (OCT) em fibras capilares e PCFs preenchidas com água deionizada, etanol e o tolueno. Embora a taxa da evaporação no etanol seja maior, para todas as amostras algumas centenas de micrômetros nas pontas da fibra são esvaziadas em minutos. Um método para impedir a evaporação que consiste em selar as pontas da fibra com um polímero curável por UV (NOA 73) foi testado com sucesso.

O preenchimento de uma PCF com elementos ativos pode conduzir a amplificação óptica e ação laser. Pesquisadores da NTT observaram recentemente fluorescência em 609 nm em pontos quânticos de CdSe no núcleo de uma PCF de 1 m de comprimento. Nesta dissertação, a emissão de fluorescência é observada com pontos quânticos de PbS de ~2,2 nm

e pico de emissão nominal em 890 nm. Os pontos quânticos foram suspensos em NOA73 e introduzidos no núcleo de PCFs de 7-9 cm de comprimento e núcleo oco de 10,9 μm de diâmetro. A fibra foi bombeada por um laser de He-Ne de 2,5 mW ou um laser de diodo de 679 nm e 390 mW e sua emissão foi caracterizada. Uma fluorescência com potência máxima de 2,2 μW e eficiência máxima de 0,03% foi obtida. Variando a concentração de pontos quânticos observou-se que baixas concentrações levam a eficiências mais elevadas.

Palavras-chave: Fibras de Cristal Fotônico, Pontos Quânticos, Sulfeto de Chumbo, Fluorescência, Sensoriamento Químico.

ABSTRACT

Photonic Crystal Fibers (PCFs) have led to renewed attention to the fiber optics field due to the several unique properties resulting from their microstructured profile. In particular, this profile enables one to insert liquids and polymers into the fiber so that they efficiently interact with light, which can be used for chemical and biological sensing, nonlinear optics, and the development of active photonic devices. Several applications require selectively inserting the sample into the core of a hollow-core PCF, leaving cladding holes unfilled. This dissertation presents two contributions toward the development of core-filled PCFs. Loss mechanisms in liquid-core PCFs are studied and fluorescence from a quantum-dot-doped polymer-core PCF is demonstrated.

Loss studies were motivated by the evaluation of the transmission of light at 633 nm in 5-7 cm long water-core PCF samples the tips of which are cleaved at left in air. It was generally found that transmission was less than 5%, while water attenuation alone would lead to ~98% transmission. Liquid evaporation was found to be an important additional loss mechanism and its rate was determined both through microscopy and optical coherence tomography (OCT) in capillary fibers and PCFs filled with deionized water, ethanol and toluene. Although the evaporation rate in ethanol was found to be higher, for all samples a few hundreds of micrometers at the fiber tips are emptied over minutes. A method to prevent evaporation consisting of sealing the fiber tips with a clear UV curable polymer (NOA 73) was successfully tested.

Filling a PCF with active elements can lead to optical amplification and laser action. Researchers at NTT recently observed fluorescence at 609nm from CdSe quantum dots in the core of a 1m long PCF. In this dissertation, the fluorescence emission is described from ~2.2 nm PbS quantum dots was observed with a specified emission peak of 890 nm. The quantum dots were suspended in NOA73 and inserted in the core of 7-9 cm long PCFs of with a hollow

core diameter of 10.9 μm . The fiber was pumped by a 2.5 mW He-Ne laser or a 679 nm, 390 mW diode laser and its emission was characterized. A maximum fluorescence power of 2.2 μW and a maximum efficiency of 0.03% were achieved. Varying the quantum dot concentration revealed that lower concentrations lead to higher efficiencies.

Keywords: Photonic Crystal Fibers, Quantum Dots, Lead Sulfide, Fluorescence, Chemical Sensing.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	FIBRA ÓPTICA	16
2.1	REFLEXÃO INTERNA TOTAL.....	16
2.2	ABERTURA NUMÉRICA.....	18
2.3	MODOS DE PROPAGAÇÃO.....	19
2.4	TIPOS DE FIBRA ÓPTICA.....	20
3	FIBRAS DE CRISTAL FOTÔNICO.....	22
3.1	ÍNDICE EFETIVO DE CASCA.....	23
3.2	PCFs DE NÚCLEO SÓLIDO.....	24
3.3	PCFs DE NÚCLEO OCO.....	25
3.4	INSERÇÃO DE LÍQUIDOS E POLÍMEROS EM PCFs	27
4	EVAPORAÇÃO DE LÍQUIDOS EM PCFs	31
4.1	MEDIDAS DE EVAPORAÇÃO COM UM MICROSCÓPICO	32
4.2	MEDIDAS DE EVAPORAÇÃO POR TOMOGRAFIA POR COERÊNCIA ÓPTICA.....	37
4.3	COMPARAÇÃO DE RESULTADOS POR MICROSCOPIA E OCT	43
4.4	MÉTODO PARA EVITAR A EVAPORAÇÃO	45
5	PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS.....	50
5.1	BANDAS DE ENERGIA EM SEMICONDUTORES VOLUMÉTRICOS E EM PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS	51
5.2	TIPOS DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS.....	55

5.3	PONTOS QUÂNTICOS EM PCFs	57
5.4	LASERS E AMPLIFICADORES BASEADOS EM PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS	59
5.5	EXPERIMENTOS COM PCFs DE NÚCLEOS POLIMÉRICOS DOPADOS COM PONTOS QUÂNTICOS.....	60
5.5.1	PCFs COM NÚCLEOS POLIMÉRICOS.....	60
5.5.2	PCFs COM NÚCLEOS POLIMÉRICOS DOPADOS COM PONTOS QUÂNTICOS	65
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	77
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

ABREVIATURAS

ASE	Amplified Spontaneous Emission
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
HC-PCF	Hollow Core Photonic Crystal Fiber
MOF	Microstructured Optical Fiber
mPCF	Microstructured Polymer Optical Fiber
OCT	Optical Coherence Tomography
PBG	Photonic Bandgap
PCF	Photonic Crystal Fiber
PMMA	Polimetilmetacrilato
QD	Quantum Dot
SC-PCF	Solid-Core Photonic Crystal Fiber

1 INTRODUÇÃO

As fibras de cristal fotônico (PCFs do inglês *Photonic Crystal Fibers*) [1] surgiram na década de 1990 na tentativa de viabilizar um mecanismo novo de guiamento em fibras ópticas, que até então só guiavam por reflexão interna total. Elas apresentam propriedades peculiares devido à estrutura periódica de buracos, que correm longitudinalmente ao longo de seu eixo (figura 1.1).

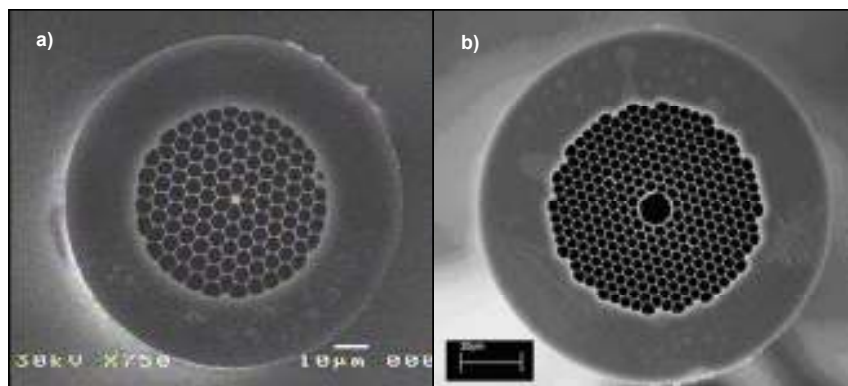


Figura 1.1 – Exemplos de PCFs: (a) núcleo sólido e (b) núcleo oco [2, 3].

A denominação fibra de cristal fotônico é devida à estrutura periódica semelhante à de cristais. Entretanto, estas fibras também são chamadas de fibras ópticas microestruturadas (MOFs do inglês *Microstructured Optical Fibers*) ou fibras esburacadas (*Holey Fibers*). Em artigo recente, Russell defende o uso do termo PCF, já que os termos MOF, e fibras esburacadas, se referem à existência de micro-buracos (ou micro-estruturas) na casca e não à periodicidade da matriz destes, que é essencial para a obtenção de diversas das propriedades [4]. Neste contexto, o termo MOF é mais geral do que PCF, pois se refere à existência de qualquer microestrutura, periódica ou não.

Na natureza, alguns seres vivos apresentam estruturas de cristais fotônicos que foram recentemente descobertos e são motivo de estudos pela intrigante beleza de nuances emitidas nos mais diversos comprimentos de onda e que servem para atrair suas presas ou proteger contra os predadores. O exemplo clássico são as cores refletidas na asa da borboleta através da difração da luz na microestrutura periódica, que seleciona o comprimento de onda em função do ângulo (figura 1.2a) [1, 12]. Ultimamente foram relatados estes efeitos também em rato marinho, afrodita (figura 1.2b) [5], e besouros.

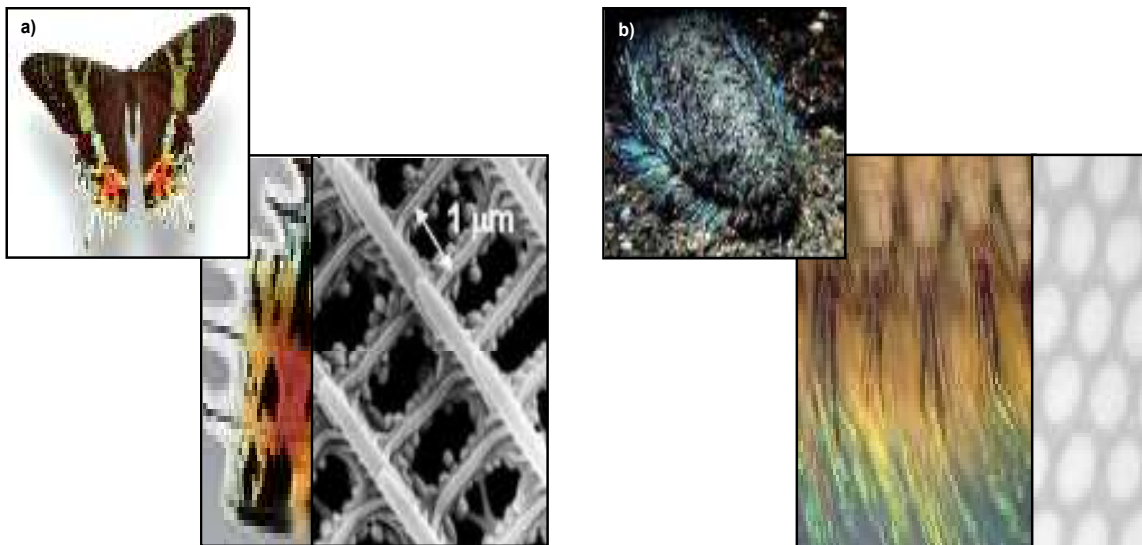


Figura 1.2 – Cristais fotônicos encontrados na natureza: (a) asa da borboleta e (b) espinhos do rato marinho (b) [3,5].

O contorno microestruturado das PCFs possibilita a inserção de líquidos dentro delas que eficientemente interagem com a luz, o que pode ser usado em sensoriamento biológico e químico [6], óptica não-linear [7] e no desenvolvimento de dispositivos fotônicos ativos [8]. Algumas das aplicações requerem a inserção seletiva da amostra no núcleo das PCFs de núcleo oco, deixando os buracos da casca vazios [9]. Amostras líquidas em micro-canais são susceptíveis a evaporação, o que leva a perdas ópticas no caso das PCFs com núcleo líquido. Neste contexto, esta dissertação apresenta estudos realizados desse mecanismo de perda, onde

a evaporação em micro-capilares foi acompanhada através de microscopia e tomografia por coerência óptica.

A fabricação de fibras de núcleo sólido a partir de pós-processamento de PCFs de núcleo oco também trás benefícios, pois permite a inserção de materiais não compatíveis com a fabricação de fibras de sílica, como nanopartículas opticamente ativas. Portanto, foram investigadas as propriedades ópticas de uma PCF com núcleo de polímero introduzido no estado líquido e posteriormente curado. Em seguida, PCFs com núcleo de polímero dopado com pontos quânticos coloidais [10], nanopartículas semicondutoras, foram estudadas visando ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Estes pontos quânticos são mais versáteis e flexíveis do que os tradicionais semicondutores pelo fato de possibilitarem a sintonização do *bandgap* e, portanto, a manipulação do comprimento de onda de emissão, e por poderem ser inseridos em grande número de materiais sólidos e líquidos. Preencher uma PCF com elementos ativos pode resultar em um amplificador óptico ou laser. Aqui, a emissão de fluorescência de pontos quânticos suspensos em polímero e inseridos no núcleo de uma PCF é demonstrada.

A dissertação é organizada da seguinte forma. No capítulo 2 são expostos conceitos básicos sobre as fibras ópticas padrão tais como o guiamento da luz por reflexão interna total, a abertura numérica, os modos de propagação e os tipos de fibras ópticas. No capítulo 3 são abordados os tipos de PCF, suas características exclusivas e métodos de inserção seletiva de líquidos e polímeros em PCFs. No capítulo 4 são descritas medidas de evaporação de líquidos em fibras capilares e PCFs por microscopia e tomografia por coerência óptica assim como um método para evitar tal evaporação. No capítulo 5 os pontos quânticos coloidais são descritos e comparados com os semicondutores tradicionais no que diz respeito à banda de energia. Os tipos de pontos quânticos e trabalhos anteriores descrevendo a inserção destes em PCFs são revisados. Além disso, são descritos os experimentos envolvendo a fluorescência dos pontos

quânticos de PbS em PCFs e sua dependência com a potência de bombeamento, tempo, e concentração de pontos quânticos. O capítulo 6 finaliza a dissertação apresentando conclusões e perspectivas.

2 FIBRA ÓPTICA

2.1 REFLEXÃO INTERNA TOTAL

Fibras ópticas são guias de onda dielétricos formados por dois cilindros concêntricos de diferentes índices de refração. O cilindro mais interno é chamado de núcleo e possui índice de refração maior do que o cilindro mais externo (a casca). Em fibras convencionais a luz é confinada e guiada pelo núcleo através do fenômeno de reflexão interna total. Neste capítulo são revisados alguns dos conceitos importantes para o entendimento da propagação da luz em fibras.

O índice de refração (n), de um certo meio, é calculado pela razão entre a velocidade da luz (c) no espaço livre e a velocidade da luz no material analisado (v),

$$n = \frac{c}{v}. \quad (1)$$

Quanto maior o índice de refração (maior refringência) no meio, menor é a velocidade de propagação da luz nele e vice-versa. O índice de refração varia de acordo com o comprimento de onda λ (ou com a frequência), dando origem ao efeito de dispersão cromática.

Como mencionado, na fibra óptica, o núcleo e a casca são dois meios de índice de refração diferente. A luz que propaga na fibra irá incidir pelo meio 1 (núcleo). De um modo geral, ao atingir a interface núcleo-casca, parte deste raio é refletida e outra parte é refratada, atravessando para o meio 2 (casca) com mudança de direção (ver figura 2.1a)[11].

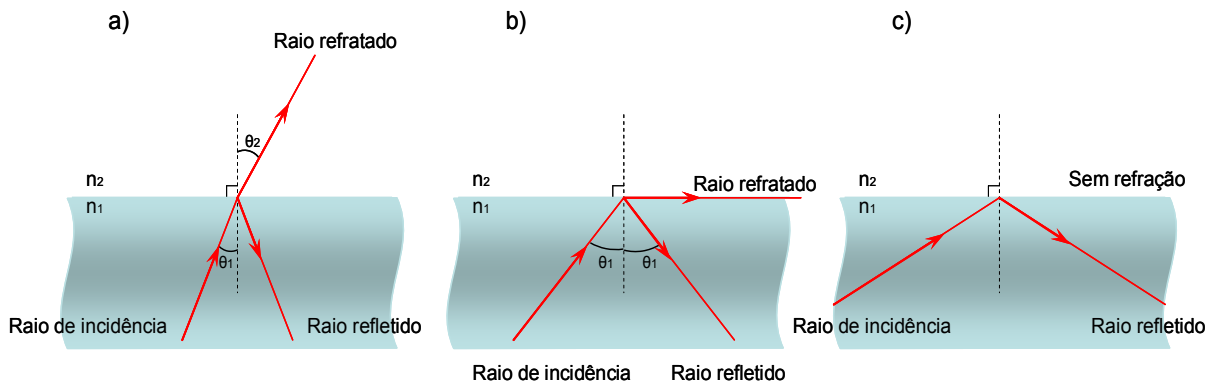


Figura 2.1 – Reflexão dos raios de luz em uma interface entre dois meios de índices de refração distintos, $n_1 > n_2$: a) refração; b) ângulo crítico; c) reflexão interna total. Adaptado de [11].

Este processo ocorre de acordo com a lei de Snell:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\text{sen}\theta_1}{\text{sen}\theta_2}, \quad (2)$$

onde n_1 é o índice de refração do meio 1 e θ_1 é o ângulo do raio incidente com relação à normal, e n_2 é o índice de refração do meio 2 e θ_2 é o ângulo do raio refratado no meio 2.

Se a luz propaga de um meio de maior índice de refração para outro de menor índice de refração, o raio refratado tem um ângulo maior do que o raio incidente (ver figura 2.1a). O raio refratado pode então atingir um ângulo de 90° e propagar paralelamente entre os dois meios (ver figura 2.1b). Nestas condições θ_1 é chamado de ângulo crítico. Se o raio incidente propagar com um ângulo acima do ângulo crítico (ver figura 2.1c), não haverá raio refratado, obtendo-se, portanto, reflexão interna total (TIR do inglês *Total Internal Reflection*). A luz guiada em uma fibra óptica propaga-se nestas condições.

2.2 ABERTURA NUMÉRICA

Em uma fibra óptica, para que um raio externo à fibra se acople ao núcleo e sofra dentro deste o efeito da TIR, ele deve fazer com a normal da face de entrada um ângulo menor ou igual ao ângulo de aceitação θ (ver figura 2.2). É possível mostrar a partir da lei de Snell que θ será dado por:

$$\theta = \text{sen}^{-1} \sqrt{n_1^2 - n_2^2}. \quad (3)$$

É comum caracterizar tal ângulo através da abertura numérica (NA do inglês *Numerical Aperture*), definida como seno do ângulo de aceitação da fibra óptica ou a seguinte relação entre o índice do núcleo (n_1) e do índice da casca (n_2):

$$NA = \text{sen} \theta = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}. \quad (4)$$

Caso um raio incida na superfície de entrada da fibra com um ângulo (linha azul na figura 2.2) maior do que o ângulo do cone de aceitação, o raio será perdido para a casca. Por outro lado, se estiver dentro do cone de aceitação, o raio refletirá e transmitirá ao longo do núcleo (linha vermelha na figura 2.2).

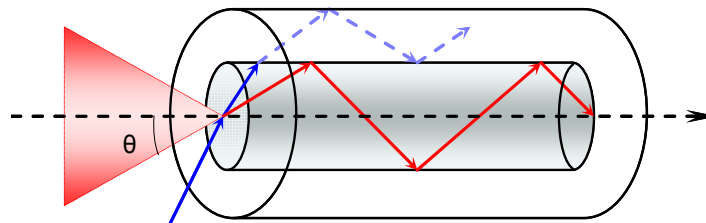


Figura 2.2 – Ângulo de aceitação (θ): raios com ângulos dentro (linha vermelha) e fora (linha azul) do cone de aceitação. Adaptado de [11].

Pode-se ver, portanto, que a abertura numérica mede a capacidade de captação e transmissão da luz na fibra óptica.

2.3 MODOS DE PROPAGAÇÃO

Seguindo-se uma análise de óptica de raios, em geral pode-se dizer que uma fibra possui diversos modos de propagação, cada um caracterizado pelo próprio ângulo de reflexão (θ_1) na interface núcleo-casca. O número de modos guiados é finito (já que não há modos guiados com $\theta_1 > \theta_{\text{crítico}}$) e discreto (pois além de satisfazer a TIR os modos devem ser ressonantes com a estrutura transversal da fibra).

Pode-se saber o número de modos propagados em uma fibra através da equação do parâmetro V , que se relaciona da seguinte forma com o raio (a) do núcleo da fibra, o comprimento de onda (λ) da luz propagada, e os índices de refração do núcleo (n_1) e da casca (n_2):

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} . \quad (5)$$

Se o parâmetro $V < 2,405$, então, a fibra apresenta um único modo (fibra monomodo). Se $V > 2,405$, a fibra será multimodo [11] com o número exato de modos estando relacionado com a magnitude de V . Para mais de um modo, é possível estimar o número de modos (N) através da fórmula:

$$N = \frac{V^2}{2} . \quad (6)$$

Esta equação é tanto mais exata quanto maior for o valor de N .

2.4 TIPOS DE FIBRA ÓPTICA

As fibras ópticas convencionais são classificadas de acordo com a capacidade de transmissão em um ou mais modos guiados. Os tipos de fibra mais utilizados no mercado são as fibras ópticas multimodo de índice degrau e as fibras monomodo [11].

A fibra óptica multimodo de índice degrau foi a primeira fibra a ser desenvolvida e, em geral, possui diferença de índice entre núcleo e casca de $\sim 1\%$, e diâmetro do núcleo entre 25 e 50 μm (ver figura 2.3). Este diâmetro facilita a emenda entre fibras iguais e o acoplamento da luz no núcleo, permitindo utilizar fontes de luz de baixa coerência (LEDs) e reduzindo o custo. Por outro lado, as diferenças de velocidade de propagação entre modos levam à dispersão modal. Esta fibra é usada em aplicações de curta distância como iluminação, instrumentação, transmissão de imagens, etc.

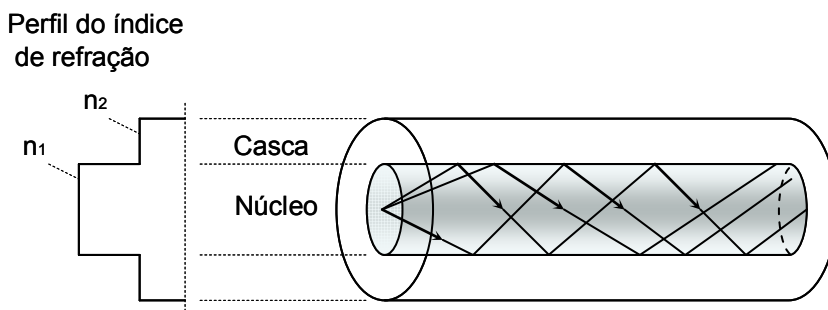


Fig. 2.3 – Fibra óptica multimodo de índice degrau. Adaptado de [11].

A diferença da fibra monomodo (ver figura 2.4) em relação às fibras multimodo é a capacidade de transmissão de luz em um único modo. Isto é obtido pela redução da diferença entre os índices de refração do núcleo e da casca para $\sim 0,4\%$ e redução do diâmetro do núcleo para $\sim 10 \mu\text{m}$, o que reduz o valor de V . Fibras monomodo são amplamente utilizadas em enlaces ópticos de média e longa distância para telecomunicação por não apresentarem dispersão modal, e, portanto, causarem menor alargamento dos pulsos ópticos.

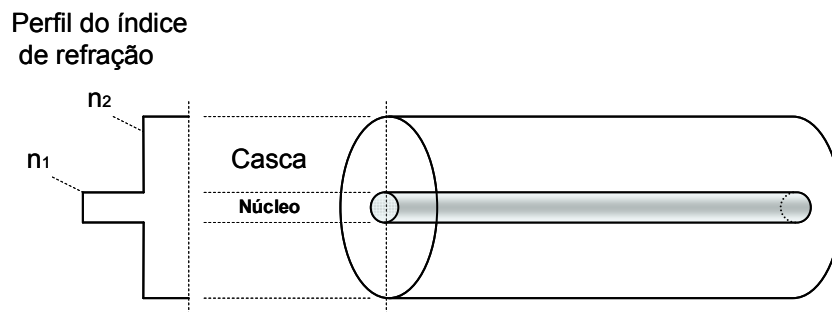


Figura 2.4 – Fibra óptica monomodo de índice degrau. Adaptado de [11].

3 FIBRAS DE CRISTAL FOTÔNICO

As PCFs diferem das fibras ópticas convencionais por possuírem na casca uma matriz microscópica de buracos que corre longitudinalmente pela fibra, proporcionando propriedades especiais. As PCFs são classificadas em fibras de núcleo sólido (SC-PCFs do inglês *Solid-Core Photonic Crystal Fibers*) e de núcleo oco (HC-PCFs do inglês *Hollow-core Photonic Crystal Fibres*) [3, 12], descritas nas seções seguintes. Em geral a microestrutura consiste numa matriz triangular de buracos de diâmetro (d) e periodicidade espacial dada pela distância entre o ponto central de dois buracos adjacentes (Λ).

A microestrutura presente na casca das PCFs faz com que suas propriedades apresentem forte dependência com o comprimento de onda e adiciona flexibilidade na fabricação. Isto possibilita a criação de fibras com propriedades distintas que podem incluir propagação monomodo independente do comprimento de onda, alta não-linearidade usada (por exemplo) para a geração de supercontínuo, e espectros de dispersão de velocidade de grupo significativamente diferentes dos obteníveis em fibras convencionais.

A alteração do núcleo das fibras, por exemplo, para diâmetros bem reduzidos pode confinar mais a luz enquanto que para diâmetros maiores pode gerar um único modo com área modal enorme. Além disso, pode-se fabricar PCFs com microestruturas de tamanhos diferentes, aumentando a complexidade do perfil de índice da fibra. Isto permite, por exemplo, o desenvolvimento de fibras de núcleos altamente assimétricos para a obtenção de alto nível de birrefringência.

3.1 ÍNDICE EFETIVO DE CASCA

Na casca microestruturada, o diâmetro do buraco (d) e a periodicidade (Λ) são relacionados à fração da área total ocupada por buracos (f , *air-filling fraction*). Em uma estrutura triangular periódica esta relação é dada por [1]:

$$f = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{d^2}{\Lambda^2}. \quad (6)$$

Em HC-PCFs pode-se encontrar $f > 90\%$ [12], como por exemplo na fibra HC-1550-02 da Crystal Fibre A/S (diâmetro do núcleo de 10,9 μm , espaçamento entre buracos de 3,8 μm [1, 14]) que foi utilizada nos experimentos.

A constituição da casca por dois materiais (vidro e ar) de índices diferentes aumenta a complexidade da análise da propagação guiada da luz. Uma simplificação para esta análise é apresentada aqui, e é válida para fibras apresentando guiamento por TIR. Como em geral Λ é da ordem do comprimento de onda da luz, esta não identifica individualmente os componentes da microestrutura e se propaga na casca como se esta fosse composta de um material uniforme apresentando um índice de refração efetivo. Este índice efetivo da casca (n_{ef}), em primeira aproximação pode ser tomado como a média dos índices de refração, ponderada pelas áreas:

$$n_{ef} = \frac{A_{vidro} n_{vidro} + A_{ar} n_{ar}}{A_{casca}}, \quad (7)$$

onde A_{vidro} é a área do vidro da casca, A_{ar} é a área dos buracos, A_{casca} é a área total da casca, n_{vidro} é o índice de refração do vidro e n_{ar} é o índice de refração do ar. Em uma análise mais

rigorosa a ponderação entre o índice do ar e do vidro deve ser dada pela distribuição do campo elétrico em cada material. Se o campo elétrico propaga-se mais no vidro, o vidro tem maior contribuição no resultado, o mesmo ocorrendo para o ar. Na prática, o índice efetivo é obtido por cálculos numéricos, por exemplo, no *software Lumerical Mode Solution* [13] que simula a distribuição dos campos da luz em qualquer estrutura. Para isso, simula-se uma microestrutura infinita com características idênticas às da casca e os modos de propagação nesta são determinados. Dentre os resultados pode-se encontrar o modo fundamental de propagação (modo de mais baixa ordem) que preenche o mais homoganeamente a casca inteira e que apresenta o maior índice de refração modal. Este índice é tomado como o índice efetivo da casca.

3.2 PCFs DE NÚCLEO SÓLIDO

As SC-PCFs, além da microestrutura de índice de refração efetivo baixo na casca, apresentam núcleo de índice de refração alto, podendo ou não ser do mesmo material (vidro ou plástico) da fibra (ver figura 3.1).

Similar às fibras ópticas padrão de índice degrau, SC-PCFs guiam a luz no núcleo sólido através da TIR por causa do índice efetivo baixo na microestrutura da casca. Entretanto, a microestrutura permite que índices efetivos de casca baixíssimos sejam obtidos (quando a fração de ar na casca é grande) possibilitando a fabricação de fibras com degrau de índice altíssimo (dezenas de %), que podem confinar a luz em núcleos de $\sim 1 \mu\text{m}$ de diâmetro. Este grande confinamento permite a obtenção de efeitos não lineares com alta eficiência. Além disso, como o índice efetivo apresenta alta dependência com comprimento de onda, obtém-se grande flexibilidade na manipulação da dispersão de SC-PCFs, que têm sido propostas como fibras para compensação de dispersão [15]. Como já mencionado, a combinação de alta eficiência de efeitos não lineares com alto controle de dispersão leva à

possibilidade de geração de espectros ultralargos (supercontínuo). A geração de supercontínuo é a primeira aplicação de PCFs a se difundir e gerar produtos comerciais.

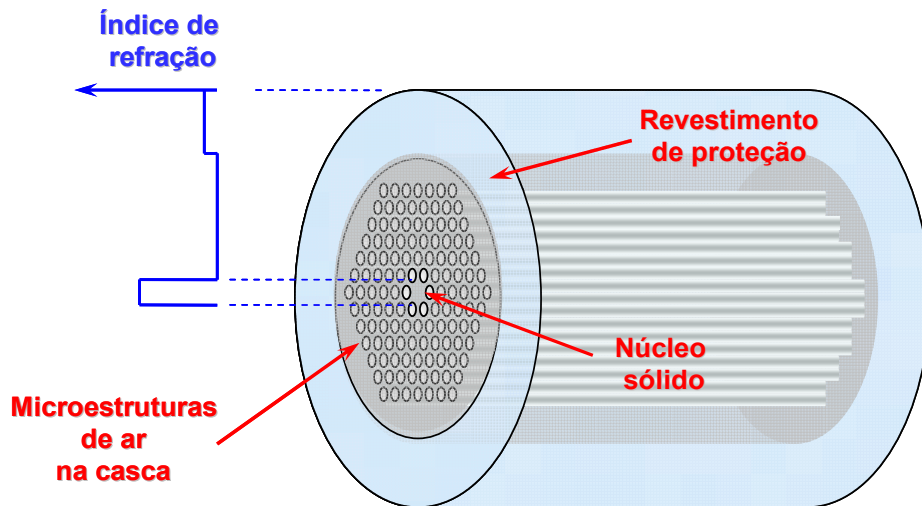


Figura 3.1 – Esquema de uma SC-PCF de índice de núcleo maior que índice de casca. Adaptado de [12].

3.3 PCFs DE NÚCLEO OCO

As HC-PCFs, ver figura 3.2(a), são fibras que além de possuírem casca microestruturada, possuem núcleo composto por um buraco. Como neste caso o núcleo possui índice menor do que a casca, não ocorre TIR e a luz é confinada e guiada pelo efeito de *bandgap* fotônico (PBG do inglês *Photonic Bandgap*). Neste caso, as HC-PCFs também são conhecidas como fibras de *bandgap* fotônico. O guiamento da luz nestas fibras ocorre em regiões espectrais limitadas. Por exemplo, em fibras que guiam em ~ 1550 nm, a largura de banda é de ~ 200 nm e fora desta região o núcleo não confina a luz. O guiamento da luz por *bandgap* fotônico se deve a um processo interferométrico e difrativo semelhante ao que ocorre para elétrons em um cristal. Este processo, numa aproximação de óptica de raios, é ilustrado na figura 3.2(b), que mostra as múltiplas reflexões sofridas pela luz na estrutura

periódica. Nos comprimentos de onda satisfazendo as condições de *bandgap*, tais reflexões geram interferência construtiva no núcleo e interferência destrutiva na casca [16].

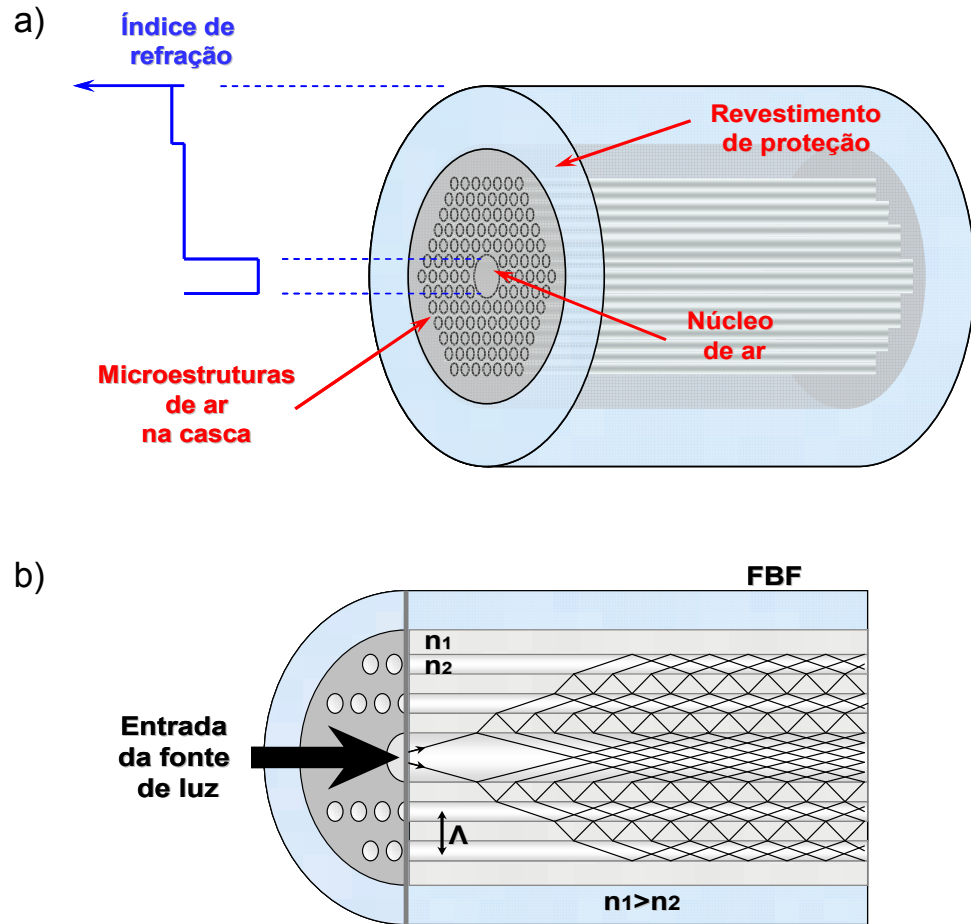


Figura 3.2 – Esquema de uma HC-PCF (a) e propagação da luz com reflexões e geração do *bandgap* fotônico da casca (b). Adaptado de [12].

Fibras de *bandgap* fotônico apresentam guiamento independentemente do material do núcleo, que pode, portanto, ser formado por ar ou mesmo vácuo.

A vantagem do guiamento de luz pelo ar é a atenuação potencialmente mais baixa e a não-linearidade 1000 vezes menor do que em fibras convencionais. Esta última vantagem já permitiu a propagação sem distorsão de pulsos de alta energia para aplicações relacionadas a ablação laser [17].

3.4 INSERÇÃO DE LÍQUIDOS E POLÍMEROS EM PCFs

As microestruturas das PCFs podem ser preenchidas por materiais de vários tipos. Como há grande proximidade dos buracos com o campo guiado, a luz interage eficientemente com o material inserido por campo evanescente (SC-PCF) ou por reflexão interna total (HC-PCF) no caso de núcleo seletivamente preenchido, alterando suas propriedades ópticas. Isto pode ser utilizado tanto para se caracterizar o material inserido, quanto para se criarem dispositivos fotônicos. Em HC-PCFs é possível preencher seletivamente o núcleo com materiais líquidos de índices de refração maiores do que o índice efetivo da casca de forma a fazer a fibra guiar por TIR. Além disso, é possível preencher o núcleo com gás de índice menor do que o índice efetivo da casca ou preencher os buracos da casca com material de índice maior do que o do núcleo e guiar a luz por *bandgap* fotônico. Entretanto, o guiamento da luz por TIR tem a vantagem, em comparação ao guiamento por *bandgap* fotônico, de poder-se propagar em qualquer comprimento de onda.

Existe interesse em se usar PCFs preenchidas em aplicações de sensoriamento químico e biológico. Em um experimento [18] introduziu-se DNA nas microestruturas da casca de uma SC-PCF e com o guiamento da luz por TIR ocorreu a interação das moléculas de DNA com a luz. Pôde-se então identificar o espectro de absorção característico. Em outro experimento [7] foram investigados efeitos não-lineares através do preenchimento do núcleo da PCF com etanol, gerando as linhas de Stokes do espalhamento Raman estimulado.

Além disso, encontra-se na literatura o desenvolvimento de dispositivos fotônicos ativos. Por exemplo, no experimento descrito em [8] demonstra-se um laser de fluido em uma SC-PCF de matriz triangular de buracos de 3,68 μm de diâmetro preenchidos com o corante *Perylene Red* (BASF) em solução de tolueno. O índice do tolueno (maior do que o da sílica) tornava cada um dos buracos um guia de onda. Um laser Nd:YVO₄ com taxa de repetição de 200 Hz e duração de pulso de 7,5 ns foi acoplado à fibra e excitava simultaneamente diversos

buracos. A eficiência de emissão dependia do comprimento da fibra pois a absorção do bombeamento ao longo desta fazia com que fótons emitidos na seção inicial sofressem reabsorção na seção final, reduzindo a intensidade do laser. Além disso, constatou-se a possibilidade de sintonizar a emissão através da variação da concentração do corante e a seleção espectral decorrente da re-absorção. Este laser tem aplicação em sensoriamento de fluidos ópticos e espectrometria.

Para muitas aplicações, HC-PCFs possuem maior flexibilidade do que SC-PCFs, mas é preciso ter conhecimento de técnicas de preenchimento seletivo para inserir material exclusivamente no núcleo para que a fibra guie por TIR. Diversas técnicas para este fim foram desenvolvidas, como a técnica descrita em [9] que se baseia no preenchimento seletivo do núcleo através da inserção seqüencial de um polímero curável nos buracos do núcleo e casca. Outro método, escolhido para a realização dos experimentos descritos nesta dissertação, baseia-se na utilização de uma máquina de emendas de fibras ópticas para bloquear a entrada dos buracos de casca. O arco-voltáico gerado pela máquina (geralmente usado para efetuar emendas por fusão) aquece e amolece localmente a fibra de forma que as suas microestruturas se colapsem (figura 3.3). Controlando-se cuidadosamente o tempo do arco, é possível fazer com que os buracos de casca de uma HC-PCF se fechem enquanto que o núcleo desta permanece aberto.

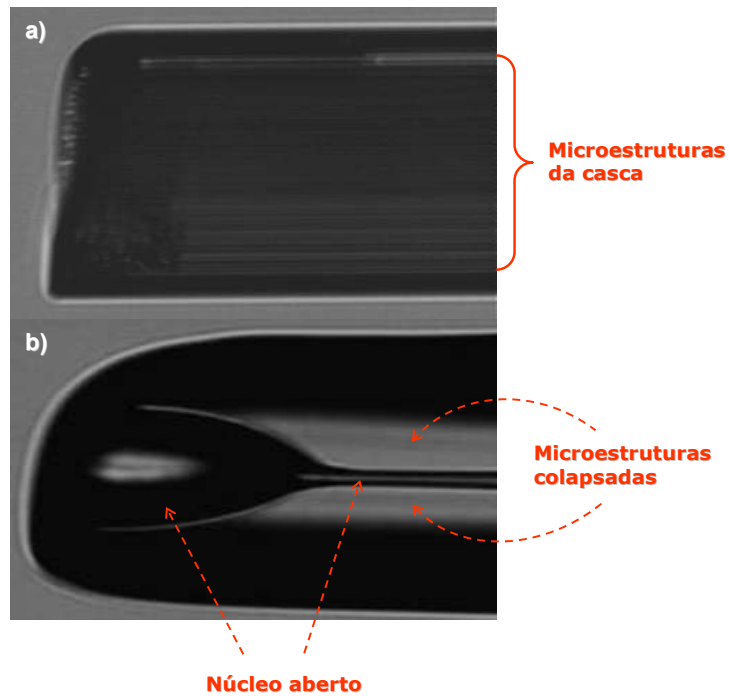


Figura 3.3 – PCF antes (a) e depois (b) da aplicação do arco-voltaico para fechar a microestrutura da casca.

No trabalho descrito nesta dissertação, a aplicação do arco-voltaico é feita a ~ 2 mm de ambas as pontas da fibra. Uma das pontas da fibra é então colocada dentro da entrada da agulha de uma seringa e colada com um polímero curável com luz ultravioleta. A seringa com a fibra colada é colocada verticalmente e o líquido a ser inserido é colocado na seringa para aplicação de pressão (figura 3.4). É importante eliminar bolhas de ar no líquido antes da inserção para evitar espalhamento durante o guiamento da luz na fibra. Dependendo da coloração, viscosidade e volatilidade do líquido é possível visualizar a formação de uma gota na outra extremidade da fibra indicando que o líquido percorreu todo o núcleo. É importante remover a fibra da seringa com esta ainda pressionada para evitar que o líquido retorne para dentro da seringa.

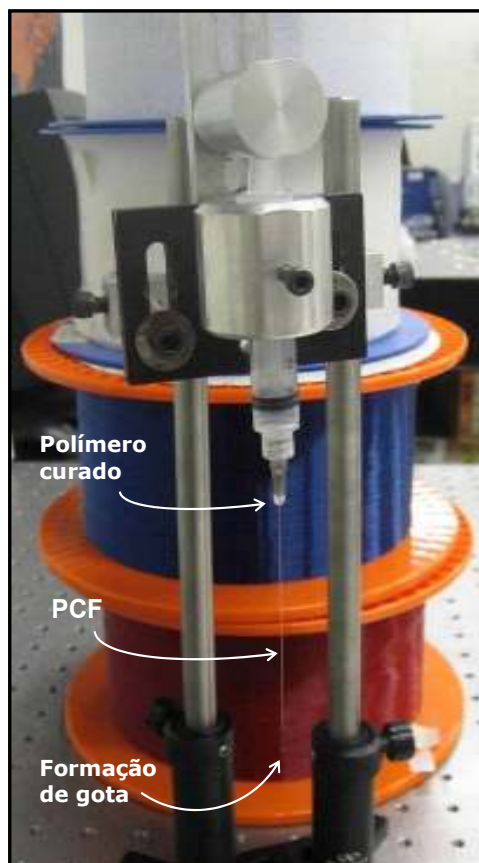


Figura 3.4 – Aplicação de pressão para inserir líquido no núcleo da PCF.

Alguns materiais não líquidos podem ainda ser introduzidos em PCFs se suspensos ou dissolvidos em polímero ou líquido. No caso de polímeros pode-se obter um núcleo sólido através da cura do material inserido.

4 EVAPORAÇÃO DE LÍQUIDOS EM PCFs

A introdução de líquidos em PCFs leva a inúmeras aplicações, mencionadas na seção 3.4. Em muitos casos deseja-se introduzir líquido apenas no núcleo para obter TIR. Em experimentos deste tipo, analisou-se a propagação em água introduzida no núcleo de uma HC-PCF de 5-7 cm de comprimento com as pontas clivadas e expostas ao ar. A luz de um laser He-Ne de $\lambda = 633 \text{ nm}$ foi introduzida na fibra através de uma objetiva e a transmissão ao longo desta quantificada. Observou-se, após uma série de medidas, uma transmissão de no máximo $\sim 5 \%$. Entretanto, levando-se em conta que a água possui um coeficiente de atenuação de $\sim 3,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ em 633 nm (figura 4.1) [19] calcula-se que a transmissão em uma amostra volumétrica de água de 5 cm de comprimento seja de $\sim 98\%$.

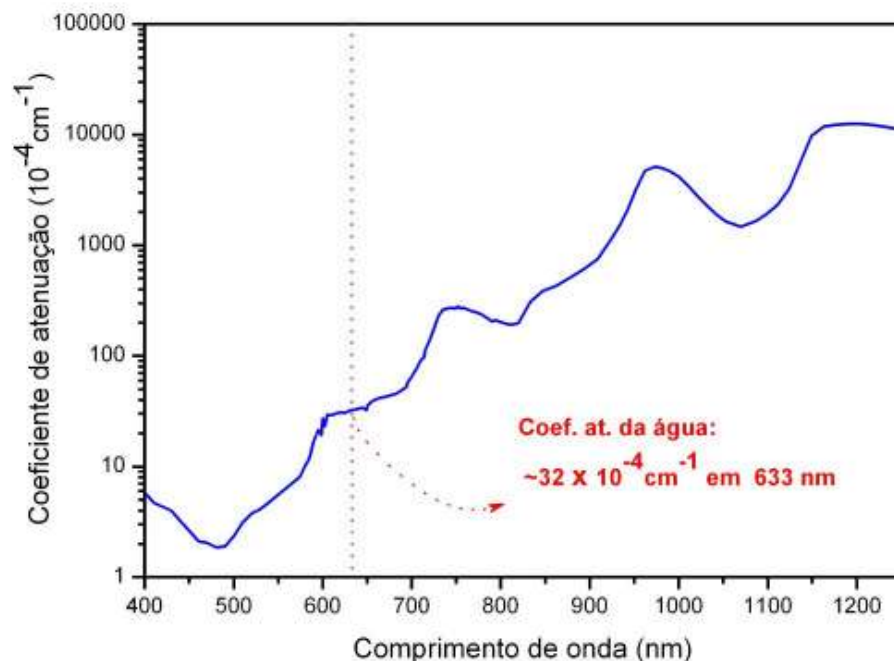


Figura 4.1 – Coeficiente de atenuação da água. Adaptado de [19].

Este cálculo, aliado ao fato de que o diâmetro do núcleo da PCF (10,9 μm) é similar ao de fibras convencionais, faz com que uma transmissão (incluindo perdas de acoplamento) de dezenas de percento fosse esperada. A discrepância entre este valor e o obtido experimentalmente indica a existência de outros mecanismos de perda. Com um núcleo líquido é razoável esperar que novos mecanismos surjam, como por exemplo a existência de um menisco nas pontas da fibra (induzindo perdas no acoplamento), a existência de bolhas de ar ao longo do núcleo (induzindo espalhamento) e a evaporação do núcleo líquido (fazendo com que TIR não possa ocorrer nas seções evaporadas). Nesta dissertação decidiu-se investigar estes dois últimos possíveis mecanismos.

4.1 MEDIDAS DE EVAPORAÇÃO COM UM MICROSCÓPICO

Em uma PCF, a visualização do núcleo pela lateral através de um microscópio é impedida pela matriz de buracos da casca como mostra a figura 4.2a. Conseqüentemente, não é possível acompanhar a evaporação de um núcleo líquido. Por esse motivo decidiu-se investigar a dinâmica de evaporação em uma fibra capilar onde a casca é composta de sílica sólida e apenas o núcleo é oco (figura 4.2b).

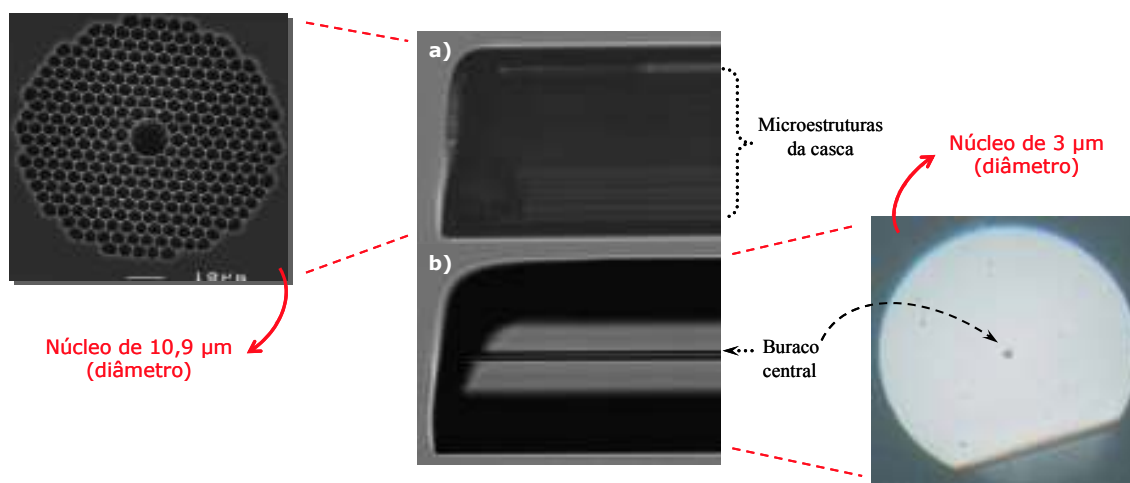


Figura 4.2 – Vista lateral de (a) uma PCF (modelo HC-1550-02 da Crystal Fibre) e (b) uma fibra capilar [12].

O experimento consistiu em se introduzir líquidos (água deionizada, etanol e tolueno) individualmente em uma fibra capilar de 3 μm de diâmetro interno e analisar no microscópio o deslocamento da interface ar-líquido em função do tempo. Utilizou-se o sistema de visualização de uma máquina para emenda de fibras ópticas como microscópio (figura 4.3). Uma distância de 1 cm no visor da máquina corresponde a 31,25 μm e uma distância total de $\sim 212 \mu\text{m}$ podia ser visualizada. Para o monitoramento de distâncias maiores a fibra era descolada.

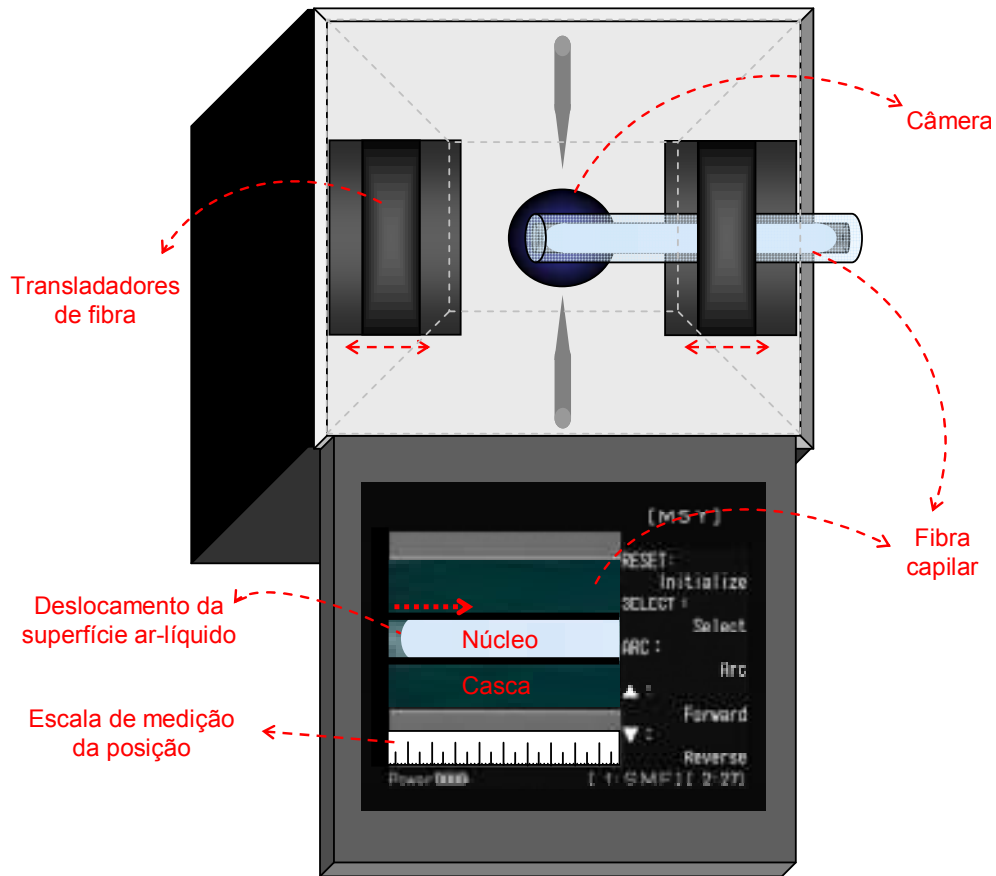


Figura 4.3 – Esquema para medir o deslocamento da superfície ar-líquido no núcleo da fibra capilar utilizando o sistema de visualização de uma máquina para emenda de fibras ópticas.

Os três líquidos foram introduzidos individualmente na fibra através de uma seringa e, em todos os casos, as amostras de fibra preenchida possuíam 4,5 cm de comprimento.

A figura 4.4 mostra uma medida experimental da distância percorrida pela superfície dos líquidos inseridos na fibra em função do tempo. A figura também mostra as respectivas temperaturas e umidades ambientes em cada caso. Observa-se que a evaporação (associada ao deslocamento da superfície) é mais acentuada para o etanol cuja volatilidade é, de fato, maior do que a da água. Entretanto, é possível notar em todos os casos que mais de 1 mm de fibra é esvaziado após alguns minutos. Esta observação indica que, de fato, a perda de guiamento induzida pela evaporação deve ser considerável, e tem que ser solucionada para a viabilização de aplicações baseadas em PCFs preenchidas.

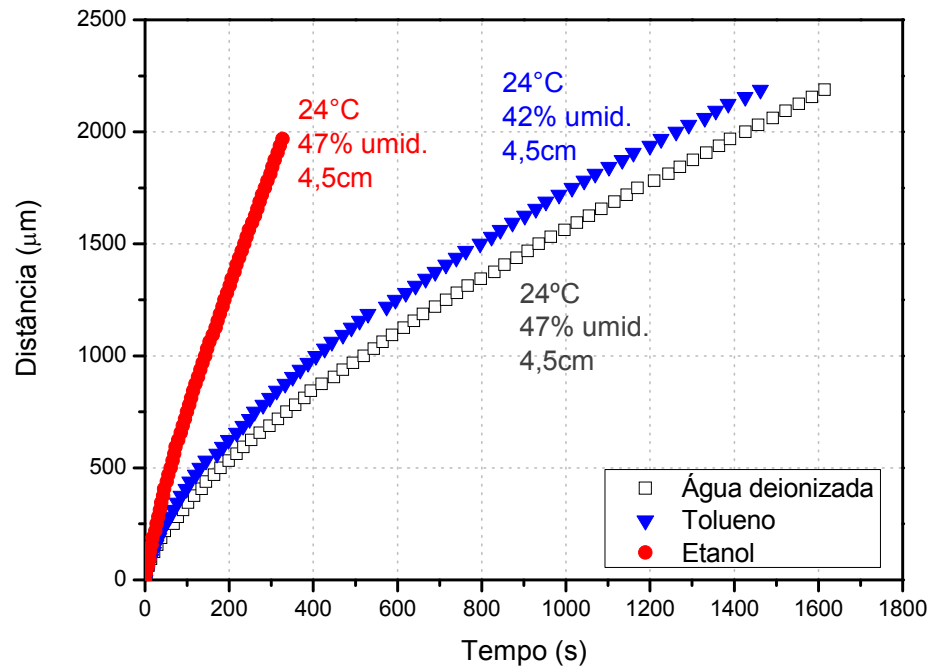


Figura 4.4 – Posição da superfície ar-líquido em função do tempo para água deionizada, tolueno e etanol na fibra capilar de 3 µm de diâmetro interno.

Não foi possível para nenhum dos líquidos e para os comprimentos investigados encontrar um ponto de estabilização a partir do qual a evaporação cessa. Por outro lado, como mostra a figura 4.5 derivando-se as curvas da figura 4.4 é possível notar que após um período inicial de ~90 s as velocidades com que os líquidos se movem se tornam constantes.

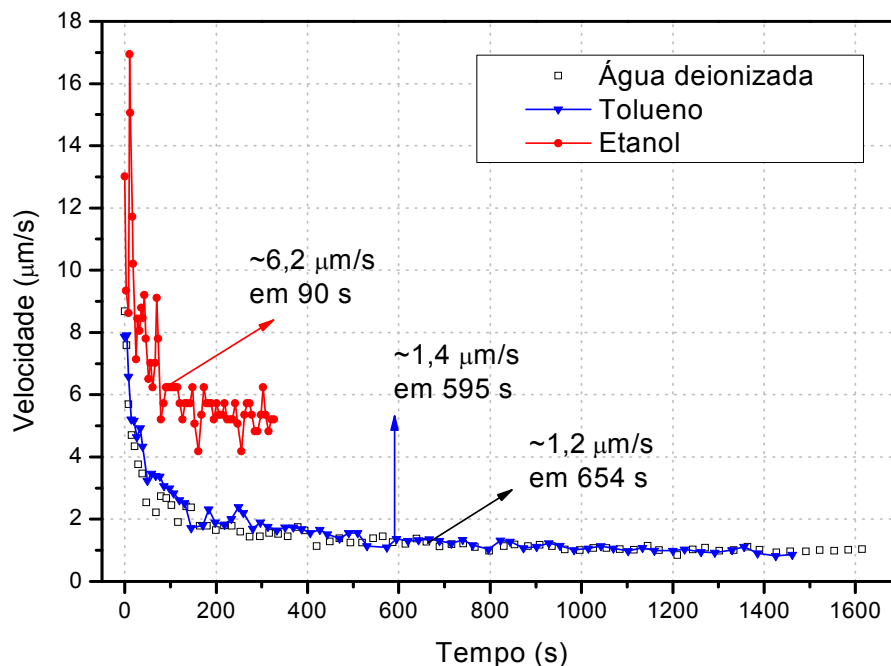


Figura 4.5 – Velocidade do movimento da superfície ar-líquido em função do tempo.

De acordo com as fichas de segurança fornecidas por fabricantes dos líquidos usados, a volatilidade da água, etanol e tolueno são 0,3, 1,4 e 2,4 vezes do acetato de butil, usado como referência. Aqui vale mencionar que valores absolutos para a volatilidade de líquidos dificilmente são encontrados na literatura pois a dependência de tal parâmetro com uma série de condições ambientais é extremamente complexa. Os dados relativos mencionados concordam com a alta taxa de evaporação do etanol em relação à da água indicada pelas figuras 4.4 e 4.5. Entretanto, de acordo com sua volatilidade, a taxa de evaporação do tolueno deveria ser superior à dos outros dois líquidos. As razões para esta discrepância ainda não são conhecidas. Apesar de alguma variação ter sido observada em amostras aparentemente idênticas a ordem de grandeza das taxas observadas foi reprodutível.

A inspeção no microscópio também viabilizou a identificação de eventuais bolhas de ar no interior do núcleo preenchido. Tais irregularidades de preenchimento só foram observadas em fibras capilares reutilizadas. Nestes casos, é possível que resíduos nas amostras estejam relacionados com a formação de bolhas. Por este motivo, embora os líquidos

evaporem totalmente em amostras de centímetros de comprimento em questão de horas, não é recomendável reutilizá-las. A reutilização pode, entretanto, tornar-se viável caso métodos confiáveis de limpeza sejam desenvolvidos.

4.2 MEDIDAS DE EVAPORAÇÃO POR TOMOGRAFIA POR COERÊNCIA ÓPTICA

A seção anterior descreveu a observação da evaporação em fibras capilares. Entretanto, seria desejável observar este fenômeno diretamente em PCFs. Nesta dissertação isto foi possível através do uso de um equipamento de tomografia por coerência óptica (OCT do inglês *Optical Coherence Tomography*) desenvolvido no Laboratório de Fotônica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. A técnica de OCT é hoje muito utilizada para gerar tomografias in vivo de amostras dentárias, de retina ocular e de camadas de pele. A OCT faz uma varredura de profundidade do material analisado através do retro-espalhamento da luz infravermelha incidente na amostra e tem a vantagem de ser uma técnica não intrusiva, ou seja, não requer que a amostra seja fisicamente seccionada para que a imagem tomográfica seja gerada [20]. Historicamente, a técnica de OCT foi primeiramente empregada para se caracterizar componentes ópticos, caso em que é mais conhecida como reflectometria de luz branca. Esta técnica já foi empregada para se monitorar o preenchimento de PCFs com líquidos [21], mas nunca havia sido proposta para se monitorar a evaporação.

A técnica de OCT utilizada é do tipo espectral e pode ser descrita com auxílio da montagem utilizada, visualizada na figura 4.6. A luz infravermelha banda larga de um LED superluminescente é dividida igualmente em um acoplador de fibra. Um dos braços do acoplador, chamado de braço de referência, termina em um espelho que reflete toda a luz incidente. No outro braço há uma lente objetiva de 20x que direciona a luz à amostra. A

amostra irá refletir e/ou retro-espalhar a luz ao longo de sua profundidade. A luz proveniente dos dois braços é então recombinada e possui um atraso relativo que depende da distância d (ver figura) e da posição exata na amostra onde foi refletida/espalhada. Os sinais estando com mesma fase serão adicionados (interferência construtiva) e estando em oposição de fase serão subtraídos (interferência destrutiva).

Como a luz apresenta banda larga é possível se medir a periodicidade espectral da alternância entre interferência construtiva e destrutiva, que está relacionada à posição na amostra onde ocorre a reflexão/espalhamento. Isto é feito em um espectrômetro ligado a um computador que processa os dados e mostra os resultados já em termos de posição. No caso do monitoramento da evaporação em fibras, a fibra era posicionada no braço da amostra de forma que a luz refletisse na interface ar-líquido. Era possível monitorar até 5 mm de comprimento da fibra óptica sem o ajuste do braço de referência, o que estava relacionado com a resolução do espectrômetro. Por simplicidade, foram inicialmente analisadas fibras capilares de 40 μm de diâmetro interno. Subsequentemente, uma PCF com núcleo preenchido foi analisada. Neste caso a fibra guiava a luz incidente. Assim, era possível se monitorar a evaporação na ponta de saída.

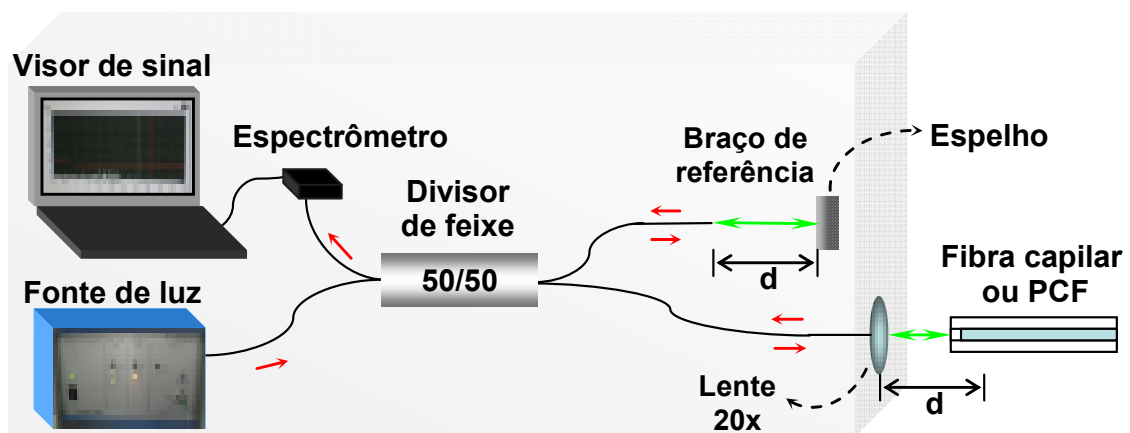


Figura 4.6 – Esquema da OCT para monitoramento da evaporação de líquidos em fibras ópticas.

O controle da potência incidente sobre a fibra é importante pois estudos realizados [22] em PCF com núcleo de água de $\sim 10 \mu\text{m}$ de diâmetro mostram que com uma potência incidente de 1 mW o sinal transmitido desaparecia rapidamente. Potências de $\sim 100 \mu\text{W}$, por outro lado, permitiam a realização de experimentos por dezenas de minutos. Neste experimento, o LED superluminescente, centrado em 840 nm, fornece uma potência de 1 mW da qual $\sim 170 \mu\text{W}$ chegam na entrada da fibra óptica.

Como já mencionado, o objetivo principal do experimento realizado era o estudo da evaporação em PCF. Porém, antes disso, uma amostra de $\sim 3 \text{ cm}$ de comprimento de uma fibra capilar de $40 \mu\text{m}$ de diâmetro interno foi preenchida com água deionizada e estudada. Esta fibra foi escolhida para a análise preliminar pelo seu mais fácil manuseio e alinhamento. Alinhando a fibra no sistema de OCT, observou-se uma curva gradual crescente da posição da interface água-ar em função do tempo como mostra a figura 4.7. Observa-se que a interface se desloca de 1 mm num intervalo de pouco mais de uma hora.

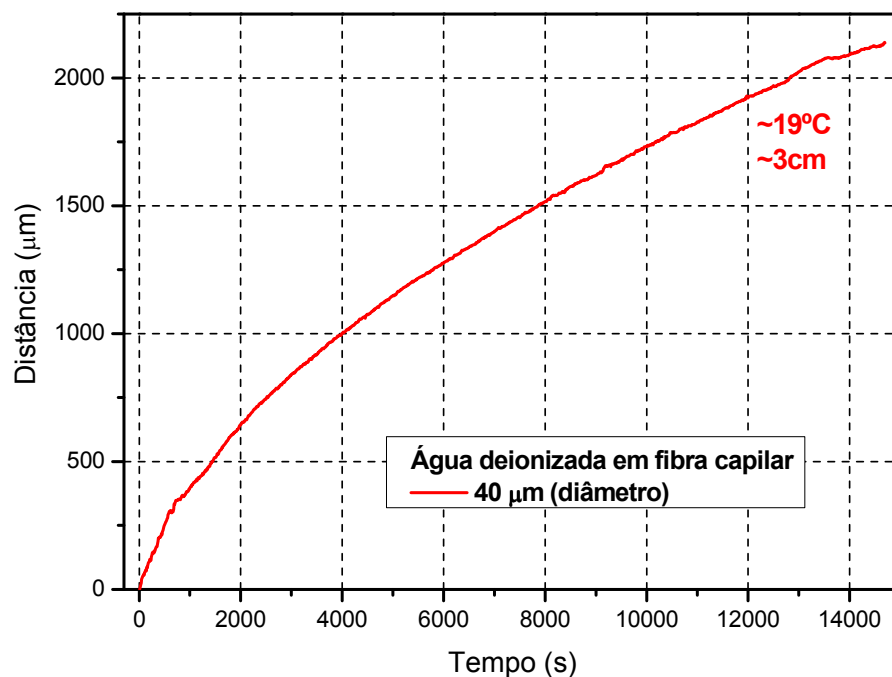


Figura 4.7 – Evaporação da água em fibra capilar de $40 \mu\text{m}$ de diâmetro interno medida com OCT.

O mesmo modelo de fibra capilar foi então preenchido com etanol, gerando duas amostras de ~4 cm de comprimento. Na figura 4.8, observa-se o resultado das duas medidas. Mesmo seguindo o mesmo procedimento de preparação da fibra capilar, observa-se que as taxas de evaporação são bastante diferentes. O motivo para a não reprodutibilidade observada não é entendida, mas uma possibilidade é que o etanol, sendo mais volátil que a água, tenha sua evaporação mais susceptível à potência óptica incidente. As diferenças observadas na figura poderiam, então, estar associadas a diferenças no alinhamento óptico obtido. É importante também mencionar que em todas as medidas por OCT, o procedimento de se posicionar e alinhar a fibra na montagem durou em média, ~240s. Este tempo é desprezível para as medidas em água mas é substancial para medidas em etanol, fazendo com que grande parte da dinâmica seja perdida.

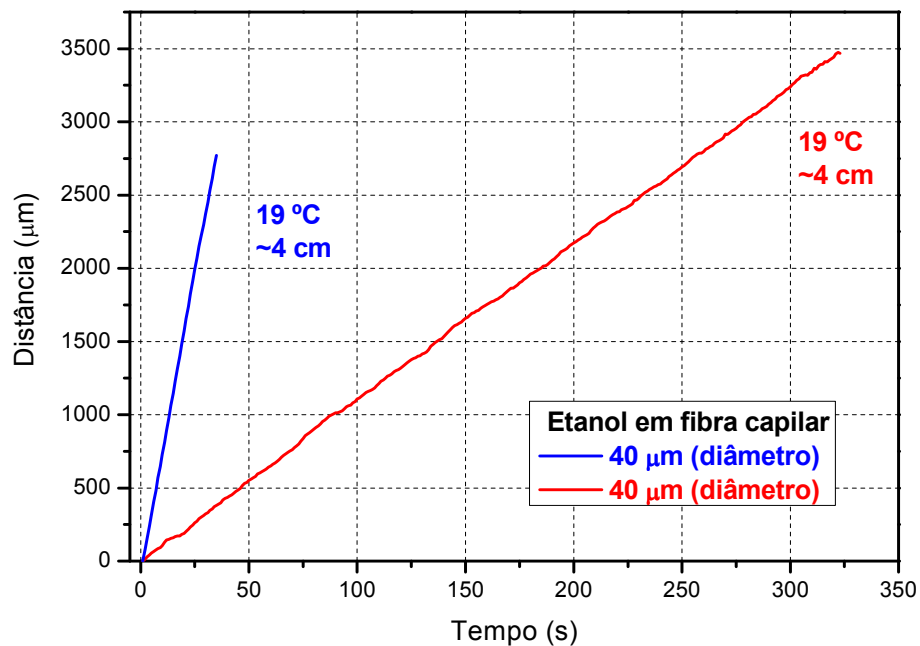


Figura 4.8 – Evaporação do etanol em fibra capilar de 40 μm de diâmetro interno medida com OCT.

Uma amostra de PCF (HC-1550-02) com núcleo líquido foi então analisada no sistema de OCT. Neste caso houve maior dificuldade em se encontrar o sinal relativo à superfície ar-líquido possivelmente devido ao menor diâmetro do núcleo (10,9 μm). Uma das amostras analisadas constituía-se de $\sim 5,5$ cm de fibra HC-1550-02 preenchida com água deionizada. Foi seguido o procedimento de preenchimento seletivo do núcleo descrito na seção 3.4. É interessante notar que não se observou movimento da superfície água-ar da entrada da PCF e portanto foi realizado o monitoramento da extremidade da saída. A não evaporação da superfície de entrada foi observada em diversas medições também em fibras capilares e merece maior investigação fora do escopo desta dissertação. Uma possibilidade é que a luz focalizada na entrada esteja induzido um certo grau de aquecimento, quebrando a simetria entre entrada e saída existente no caso de monitoramento com microscópio. Na figura 4.9 pode ser visto o deslocamento da superfície de saída em função do tempo. Este deslocamento apresenta um ligeiro decréscimo de inclinação com o tempo e três pontos de inflexão. A causa para a formação destes pontos é desconhecida. Observa-se que o deslocamento da superfície ar-água atinge 1 mm após aproximadamente 30 minutos.

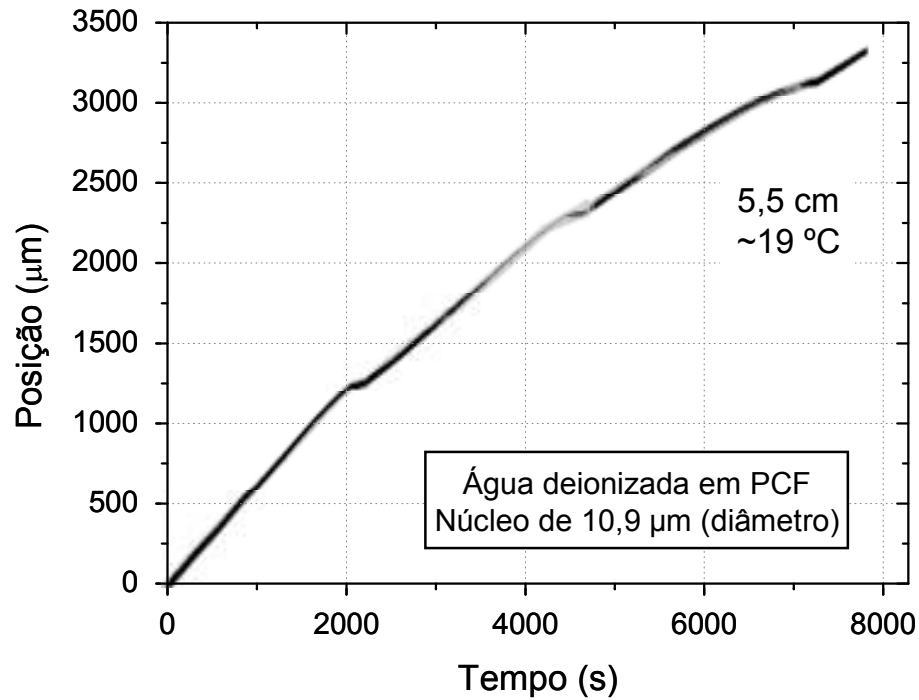


Figura 4.9 – Evaporação em PCF medida com OCT.

A evaporação em PCF pôde também ser observada durante as medidas de OCT através de um visor infravermelho (figura 4.10). A superfície ar-líquido era identificada por um ponto de alto espalhamento que se deslocava ao longo do eixo da fibra. Seu movimento podia ser acelerado aplicando-se uma fonte externa de calor. Este tipo de medida pode ser também realizado com luz visível utilizando-se, por exemplo, um laser He-Ne e, se sistematizado, pode levar a um monitoramento mais simples da evaporação em PCFs.

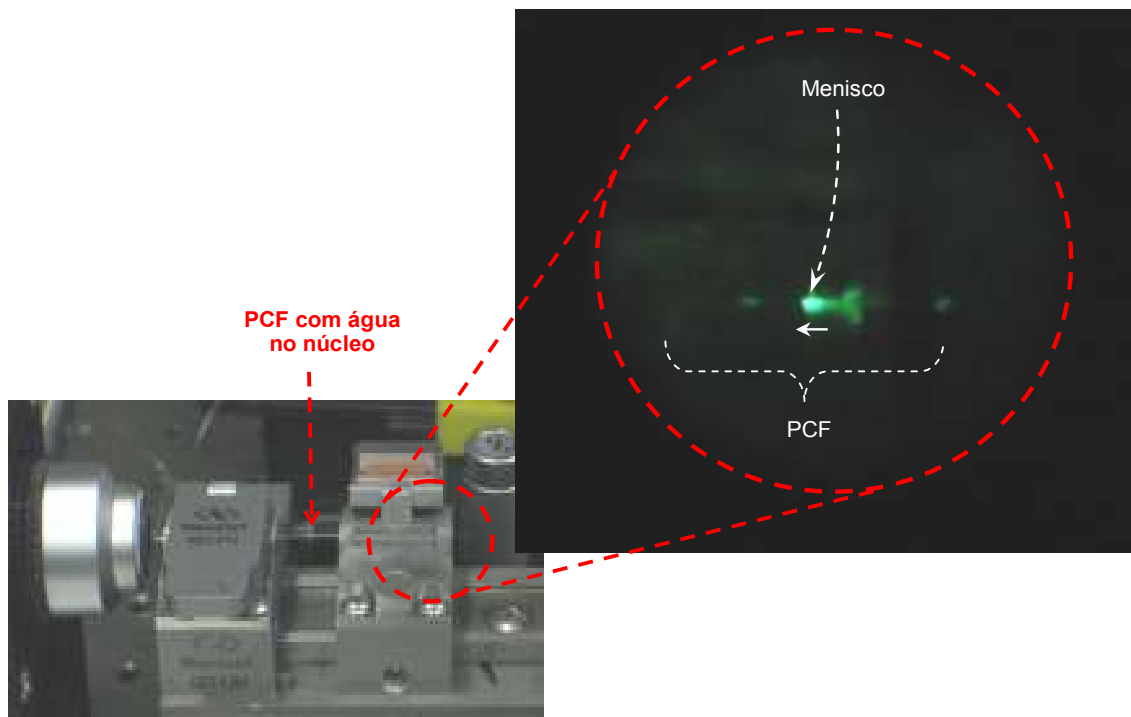


Figura 4.10 – Deslocamento da superfície ar-líquido observado no visor infravermelho.

4.3 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS POR MICROSCOPIA E OCT

Nesta seção são realizadas comparações dos gráficos de evaporação descritos acima para a água, em fibra capilar e PCF, e para o etanol, em fibra capilar. A figura 4.11 mostra a comparação para amostras com água. Observa-se que a taxa de evaporação cresce com a redução do diâmetro do canal, o que parece indicar uma tendência de comportamento.

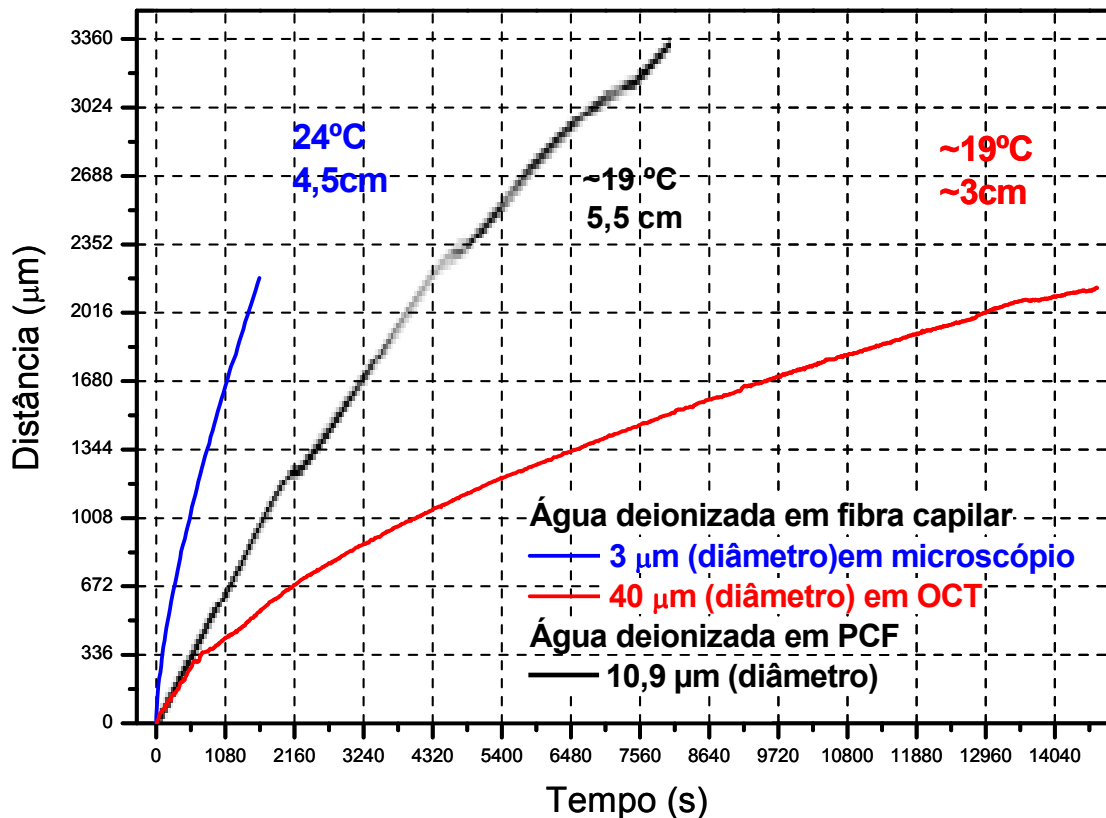


Figura 4.11 – Comparação da evaporação da água observada por microscopia e por OCT em fibra capilar e por OCT em PCF.

A figura 4.12 mostra a comparação para fibras capilares preenchidas com etanol. Neste caso, o que parece contradizer a medida para a água, a evaporação é mais lenta para a fibra capilar de menor diâmetro. Novamente, a razão para a maior taxa de evaporação com OCT pode estar associada à alta volatilidade do etanol em conjunto com a focalização de luz, levando a um aumento da temperatura na entrada da fibra. Entretanto, é importante notar que a falta de reprodutibilidade em algumas medidas impede que uma conclusão seja obtida. Um maior número de amostras deve ser examinado tanto para o caso da água quanto para o caso do etanol.

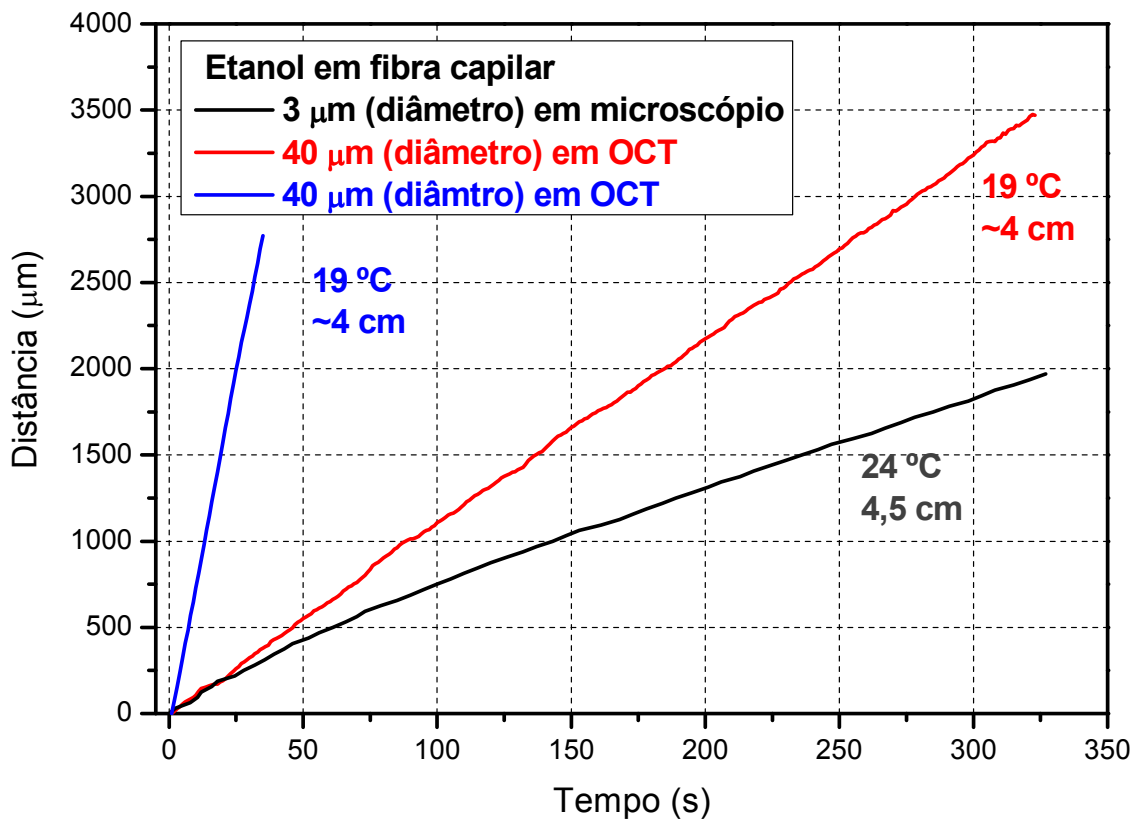


Figura 4.12 – Comparação da evaporação do etanol observado por microscopia e por OCT em fibra capilar.

4.4 MÉTODO PARA EVITAR A EVAPORAÇÃO

É possível evitar a evaporação em uma PCF totalmente preenchida por líquido, usando-se uma *cupeta* em cada extremidade da fibra (figura 4.13). Esta *cupeta* constitui-se de um tubo de vidro com uma abertura lateral para acomodar a fibra horizontalmente e outra abertura vertical para inserir o líquido. A *cupeta* armazena o mesmo líquido inserido no núcleo e tem a função de evitar a evaporação na ponta da fibra. A ponta da fibra, submersa no líquido, pode ficar próxima de uma face plana da *cupeta*, através da qual faz-se o acoplamento da luz na fibra. Apesar de solucionar a questão da evaporação, esta montagem não se aplica diretamente quando deseja-se preencher seletivamente apenas o núcleo da PCF. Neste caso é necessário bloquear as microestruturas da casca próximo às pontas da fibra através da

aplicação do arco-voltaico, por exemplo, evitando a infiltração do líquido. Entretanto, a destruição da microestrutura nas extremidades, assim a evaporação do líquido, impede a TIR e pode portanto causar perdas de acoplamento similares.

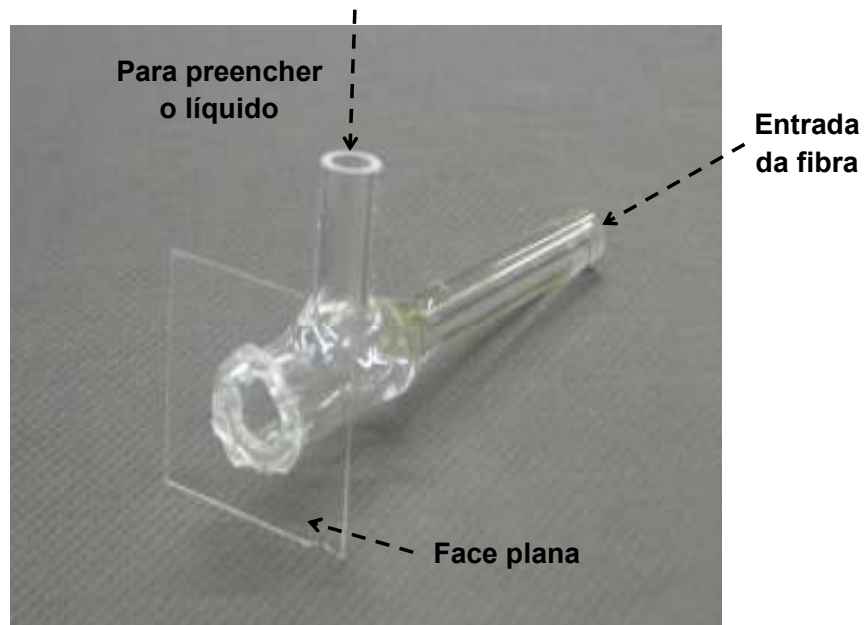


Figura 4.13 – Cubeta para manter o confinamento do líquido em PCF.

Portanto, investigou-se um método alternativo para cessar a evaporação em PCF, consistindo da aplicação de um polímero transparente nas extremidades da fibra. Tal técnica é mencionada em um trabalho recente sobre PCFs preenchidas com corantes em tolueno[8] mas poucos detalhes são fornecidos. Em particular, a possibilidade de se curar o polímero, criando uma barreira sólida para a evaporação não é mencionada. Para vedar as extremidades das fibras utilizou-se aqui o adesivo óptico NOA73 [23] que apresenta alta qualidade óptica, baixa atenuação e adere muito bem a vidros. O espectro de transmissão em uma amostra volumétrica de ~5,2 mm de espessura deste polímero foi medido em um espectrofotômetro e pode ser visto na figura 4.14. O polímero apresenta alta transmissão no visível e em algumas regiões do infravermelho próximo.

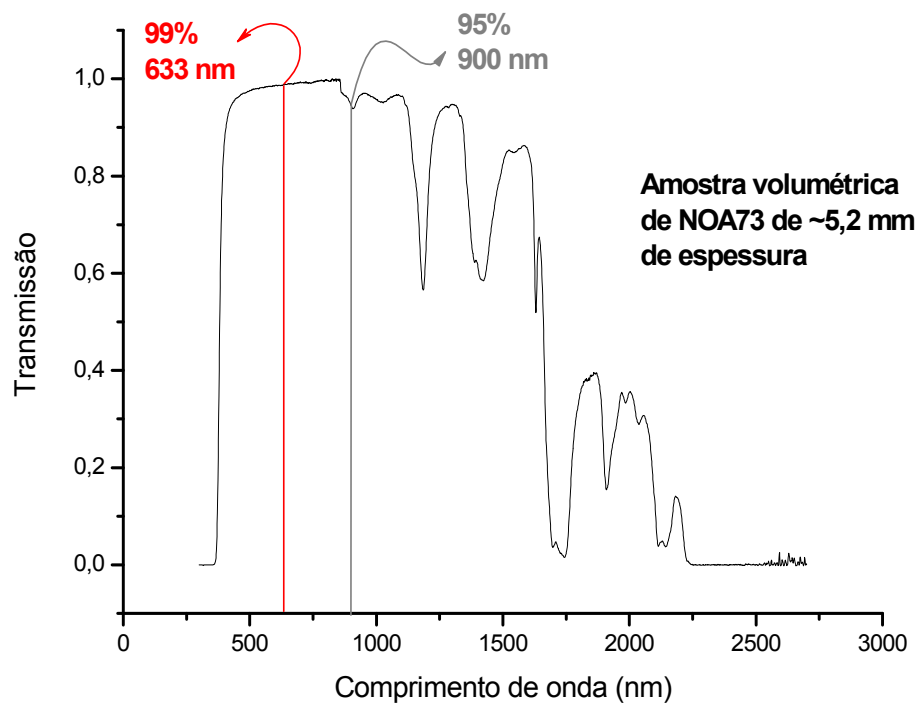


Figura 4.14 – Espectro de transmissão do polímero NOA73.

A figura 4.15 apresenta o espectro do coeficiente de absorção calculado a partir dos dados da figura 4.14. A partir deste coeficiente pode-se estimar que a transmissão em 5 cm de polímero e em comprimentos de onda de 633 nm e 900 nm é de ~88% e ~58% respectivamente.

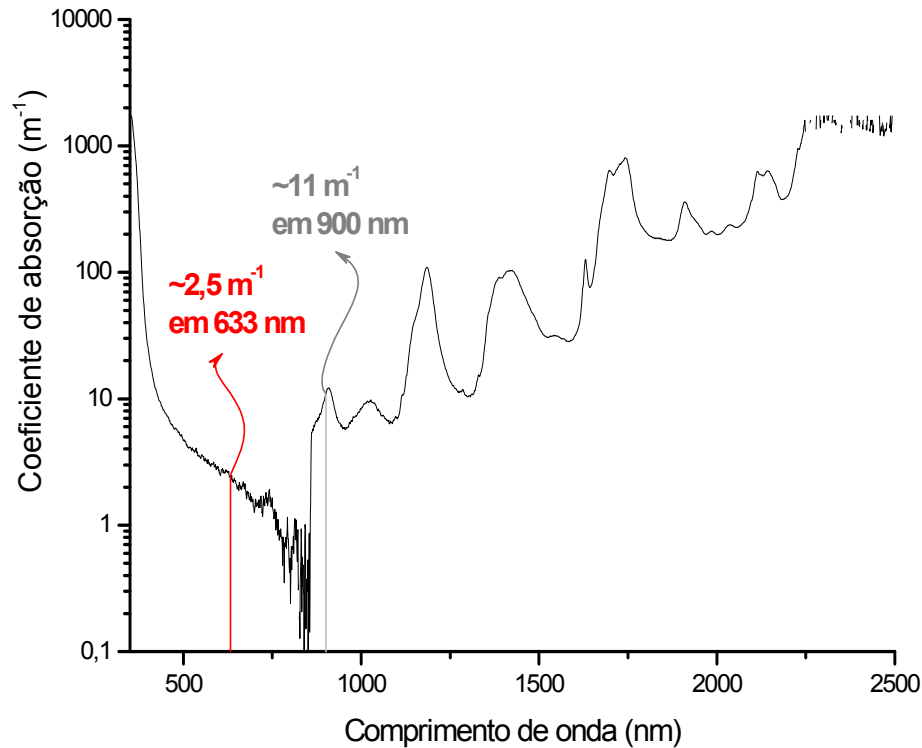


Figura 4.15 – Coeficiente de absorção do polímero NOA73 em função de comprimento de onda.

O procedimento para se vedar as pontas de fibras com polímero após o preenchimento com líquidos consistia em, imediatamente após o preenchimento, clivar $\sim 0,5$ cm de uma das extremidades (para eliminar a região evaporada de forma segura), mergulhá-la no NOA73, aplicando-se logo em seguida luz ultravioleta para curar o polímero. O mesmo procedimento era então repetido na outra ponta (clivando-se desta vez ~ 1 cm para evitar que o progresso da evaporação deixe uma região não preenchida após a clivagem). O método foi testado em uma fibra capilar preenchida com tolueno e em três horas de observação com microscópio não detectou-se evaporação.

Este método também foi aplicado a uma PCF de ~ 4 cm preenchida com etanol. Apesar de não se poder observar se houve evaporação do etanol no núcleo por causa da microestrutura da casca, foi possível identificar a entrada de NOA73 em ~ 2 mm dos buracos da casca. Caracterizou-se então opticamente esta fibra com a montagem ilustrada na figura

4.16, composta de um laser He-Ne de $\lambda = 633 \text{ nm}$ e $\sim 2 \text{ mW}$ de potência (P_{in}), lentes (20x e 40x) para acoplamento e desacoplamento do feixe de luz, e medidor de potência.

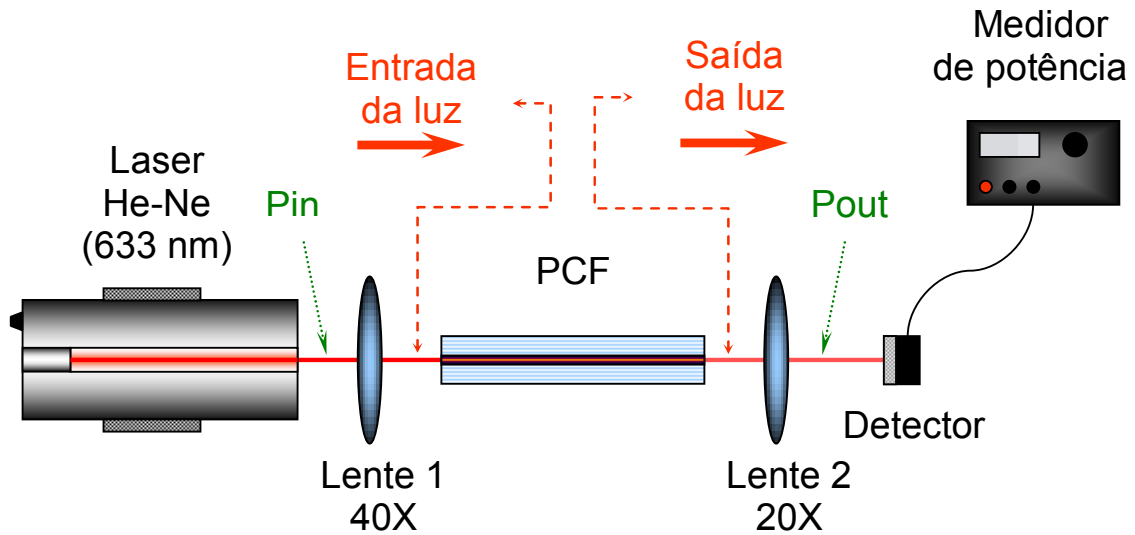


Figura 4.16 – Sistema de caracterização da potência transmitida por uma PCF preenchida.

A potência na saída (P_{out}) foi de $2,8 \mu\text{W}$, correspondendo à uma transmissão de $\sim 0,1\%$. A baixa eficiência nesta transmissão é possivelmente devida ao polímero impregnado na superfície da ponta da fibra na forma de gota sólida que dificulta o acoplamento da luz. A remoção desta gota de polímero é difícil pois pode abrir buracos e evaporar o líquido. Apesar da degradação da eficiência na transmissão da luz, a aplicação de polímeros com a função de tampar as pontas das fibras pode ter a vantagem de evitar a evaporação e, no caso de líquidos opticamente ativos, a foto-oxidação [8].

5 PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS

Pontos quânticos coloidais [10, 24, 25] são uma classe especial dos semicondutores cujos cristais apresentam dimensões nanométricas e são compostos por elementos dos grupos II-VI, III-V, ou IV-VI da tabela periódica. A importância dos semicondutores em geral deriva da capacidade de alterar a condutividade elétrica por impulsos externos (voltagem, fluxo de fótons, etc.), fazendo deles componentes essenciais em circuitos elétricos e aplicações ópticas. Os pontos quânticos coloidais são únicos pois apresentam-se em tamanhos reduzidos de 2-10 nm (10-50 átomos) de diâmetro de forma que ~2 milhões de pontos quânticos enfileirados correspondem a 1 cm. Esta característica faz com que, eles se comportem distintamente de outros semicondutores (volumétricos), possibilitando uma sintonia do *bandgap* eletrônico e do comprimento de onda de emissão, já que estes em escalas nanométrica são extremamente sensíveis ao tamanho e composição do ponto quântico.

Pontos quânticos coloidais em geral possuem, alta eficiência quântica, fluorescência com larguras de banda relativamente estreitas, e picos em comprimentos de onda precisos que podem ser utilizados em aplicações que englobam desde a biologia (como marcadores) até a fotônica, desde fontes de luz até aplicações de segurança e armazenamento de energia.

Por seu tamanho reduzido os pontos quânticos, diferente do que ocorre com semicondutores volumétricos (*bulk*), podem ser inseridos nos mais diferentes materiais líquidos e sólidos. Estudos de materiais biológicos, por exemplo, certas vezes exigem que amostras sejam marcadas com materiais com espectros de absorção e fluorescência específicos. Tradicionalmente, utilizam-se corantes que, entretanto, possuem espectro de absorção estreito e bandas de emissão que não podem ser manipuladas. Por outro lado, os pontos quânticos possuem espectro de absorção largo e fluorescência que pode ser projetada para emitir espectros Gaussianos em comprimento de onda visível ou infravermelho.

Na realidade, diversas aplicações de pontos quânticos envolvem aplicá-los nas superfícies de materiais ou suspendê-los em líquidos, *sol-gels* ou matrizes sólidas. A dopagem dos pontos quânticos nestas substâncias altera as propriedades ópticas destas. A população de elétrons, por exemplo, pode ser alterada não-linearmente pela intensidade da luz incidente, o que induz rápidas mudanças (<1 ps) no coeficiente de absorção e índice de refração do meio hospedeiro. Isto pode ser utilizado para se criarem, por exemplo, chaves ópticas e absorvedores saturáveis.

5.1 BANDAS DE ENERGIA EM SEMICONDUTORES VOLUMÉTRICOS E EM PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIIS

A distribuição de elétrons nos níveis de energia de cristais volumétricos de semicondutor é ilustrada na figura 5.1. Cada elétron está posicionado em um nível de energia e cada nível de energia pode receber somente dois elétrons (princípio da exclusão de Pauli) [10, 24]. A distância entre os níveis de energia diminui com o aumento do número de átomos no cristal, de modo a formar, na prática, um contínuo conhecido como banda de energia. No equilíbrio, os elétrons tendem a preencher os mais baixos níveis de energia disponíveis na banda de valência. Eles podem, em princípio, mudar de nível de energia à medida que forem acumulando energia. Entretanto em um semicondutor em equilíbrio a banda de valência está completa.

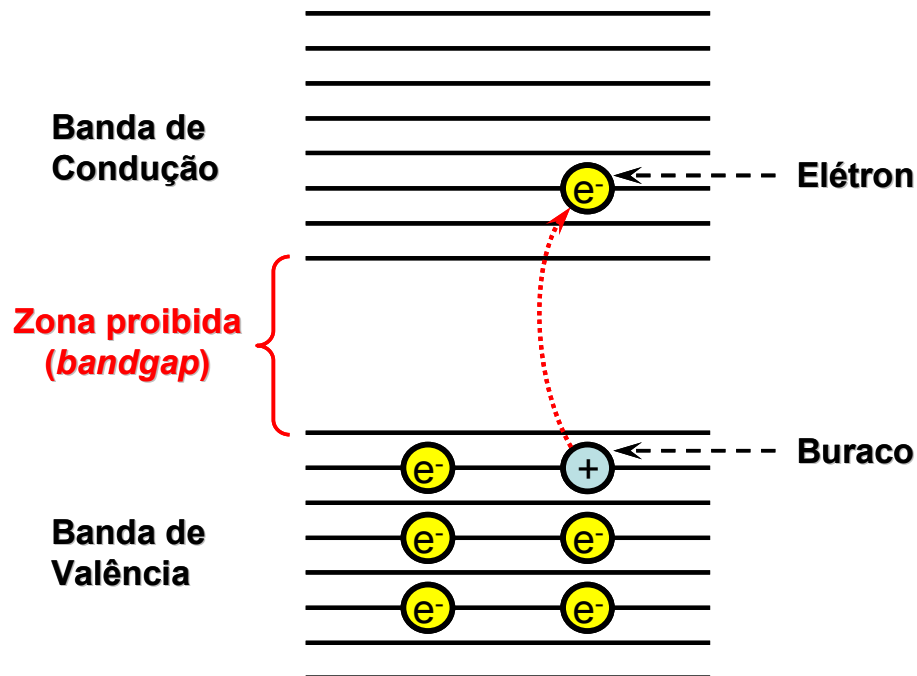


Figura 5.1 – Níveis de energia em um semicondutor volumétrico demonstrando a formação de bandas.
Adaptado de [10].

Para serem promovidos, os elétrons devem, então, adquirir energia suficiente para superar a região de *bandgap*, que separa a banda de valência do grupo de níveis mais alto, a banda de condução. A região proibida do *bandgap* dificulta a transição dos elétrons para a banda de condução por causa de sua magnitude, e somente a aplicação de um estímulo externo – calor, voltagem ou fluxo de fótons – suficiente, ocasionará na transição energética. Ao migrar da banda de valência, o elétron deixa um buraco (ou lacuna) de carga positiva na banda de valência.

Os elétrons promovidos transitam temporariamente pelos níveis de energia da banda de condução, até que retornam espontaneamente à banda de valência atravessando a região de *bandgap*. Em semicondutores de *bandgap* direto, esta transição é acompanhada da emissão de radiação eletromagnética de comprimento de onda correspondente à energia perdida na transição. Ela em geral ocorre da extremidade inferior da banda de condução para o topo da banda de valência. Como a região de *bandgap* é fixa, o comprimento de onda da emissão

também é fixo, satisfazendo a conservação da energia. Em semicondutores volumétricos a magnitude da região de *bandgap* é dada exclusivamente pelos átomos que compõem o material, de forma que há pouca flexibilidade na escolha do espectro de emissão.

Quando o elétron é promovido à banda de condução, ele forma com o buraco gerado um par quântico com comportamento de partícula: o éxciton. O par elétron-buraco tem comportamento semelhante ao de um átomo de hidrogênio (par elétron-próton), de forma que pode-se definir um raio de Bohr de éxciton. As propriedades de um material semiconductor serão ditadas por suas dimensões físicas comparadas a este raio. Se a extensão do cristal semiconductor for muito maior do que o raio de Bohr de éxciton, a distância entre os níveis de energia de cada banda será muito pequena formando um contínuo e o éxciton move-se livremente dentro do sólido, como descrito acima para o caso volumétrico (*bulk*). Entretanto, se o cristal tiver extensão menor ou próxima ao raio de Bohr do éxciton, ocorre o fenômeno de confinamento quântico de éxciton, que faz com que os níveis de energia se distanciem uns dos outros, tornando-se discretos. Neste caso, o material semiconductor não é considerado volumétrico, mas um ponto quântico.

Pelas dimensões reduzidas e pelo fato dos níveis de energia em um ponto quântico serem discretos, adicionar ou retirar alguns átomos resultará em deslocamentos mensuráveis nos níveis de energia e, o que é mais importante, na magnitude do *bandgap*, como mostra as figuras 5.2 (a) e (b). O mesmo ocorre ao se alterar a geometria da superfície do ponto quântico.

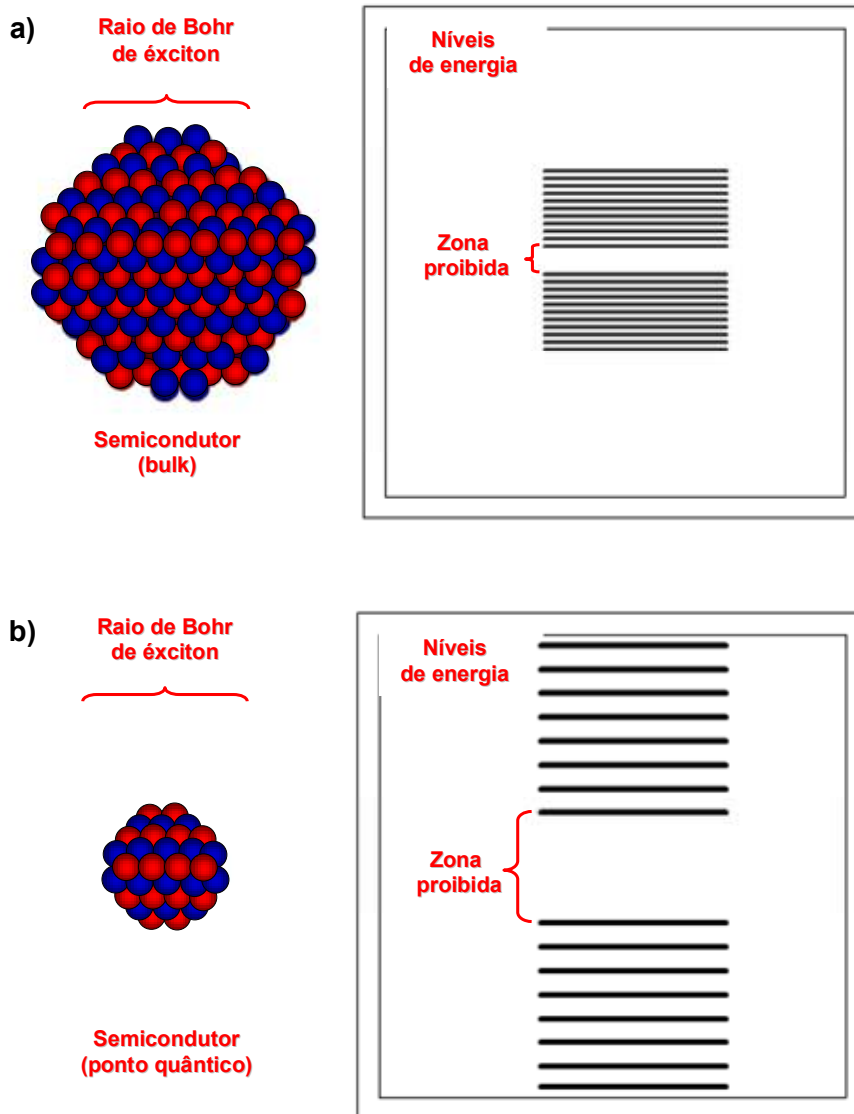


Figura 5.2 – Sintonização do *bandgap*. Semicondutor com dimensões maiores (a) e menores (b) do que o raio de Bohr do éxciton e distribuição de níveis de energia resultante. Adaptado de [10].

Pode-se então controlar a magnitude do *bandgap*, e portanto os espectros ópticos de absorção e fluorescência, a partir do número de átomos em um ponto quântico coloidal. À medida que se reduz o tamanho (número de átomos), o *bandgap* torna-se energeticamente maior e a emissão de radiação ocorre em comprimentos de ondas mais curtos, como ilustrado esquematicamente na figura 5.3.

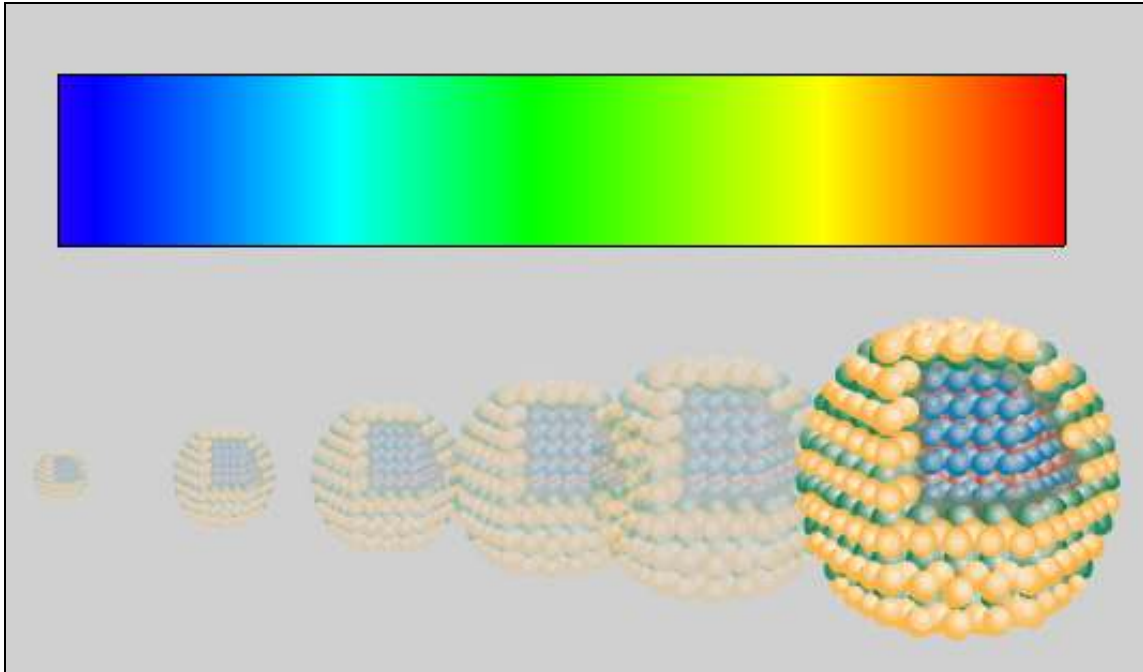


Figura 5.3 – Sintonização do comprimento de onda da fluorescência com as dimensões físicas do ponto quântico [10].

5.2 TIPOS DE PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS

Atualmente a síntese química de diversos tipos de pontos quânticos coloidais é dominada por vários grupos de pesquisa, sendo também disponíveis comercialmente. Dentre estes tipos pode-se destacar o CdSe, o PbS e o PbSe. Com estes cristais, e ajustando-se as dimensões físicas dos pontos quânticos, é possível se obter emissão de 465 nm (visível) até 2300 nm (infravermelho), o que viabiliza um vasto número de aplicações em biotecnologia, dispositivos ópticos, computação óptica, dispositivos foto-voltaicos, LEDs, lasers e outros.

A pequena dimensão do ponto quântico faz com que o éxciton seja bastante susceptível às condições e qualidade da superfície do cristal. Desta forma, a eficiência de emissão é, em princípio, dependente do meio hospedeiro. Esta dependência é bastante reduzida através do emprego de surfactantes, moléculas orgânicas que aderidas à superfície reduzem o contato do ponto quântico com o ambiente externo. Ainda, problemas nas bordas

dos pontos quânticos oriundos da fabricação ou decorrentes de degradação ao longo do tempo induzem decaimento não radiativo e redução na eficiência quântica. Para reduzir estes efeitos, pode-se usar uma “casca” de material cristalino que aumenta a estabilidade do material e a eficiência quântica, e reduz a foto-degradação. Pontos quânticos deste tipo são chamados de estruturas núcleo-casca (por exemplo, CdSe/ZnS e CdTe/CdS). Pontos quânticos sem a casca são então denominados núcleos (ver figura 5.4).

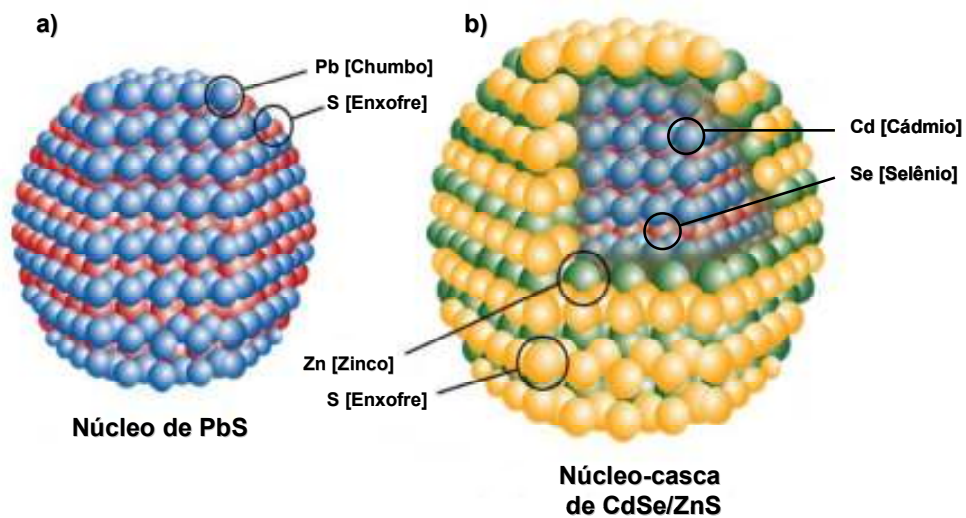


Figura 5.4– Exemplo de tipos de pontos quânticos. Sem (a) e com (b) proteção (casca) na superfície [10].

Nos experimentos foram utilizados pontos quânticos de PbS, um sal de chumbo da família IV-VI da tabela periódica que apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada igual à do NaCl [24]. As bandas de valência e condução são simétricas, com níveis de energia igualmente espaçados e os elétrons necessitam absorver uma energia mínima de 0,41 eV (comprimento de onda de 3 μm), na temperatura de 300 K, para ocorrer a transição discreta através do *bandgap* [25]. O raio de Bohr de éxciton para o PbS é 20 nm [25], o que estabelece o limite para a ocorrência de confinamento quântico. Em pontos quânticos de PbS,

o primeiro nível excitado é 8 vezes degenerado [26], o que tem consequência para o aparecimento de ganho óptico como mencionado mais adiante.

Os pontos quânticos de PbS atualmente comercializados, como por exemplo pela companhia Evident Technologies, são encontrados em diversos tamanhos. A figura 5.5 mostra os espectros de absorção e emissão de fluorescência resultantes na região espectral de ~800-1650 nm.

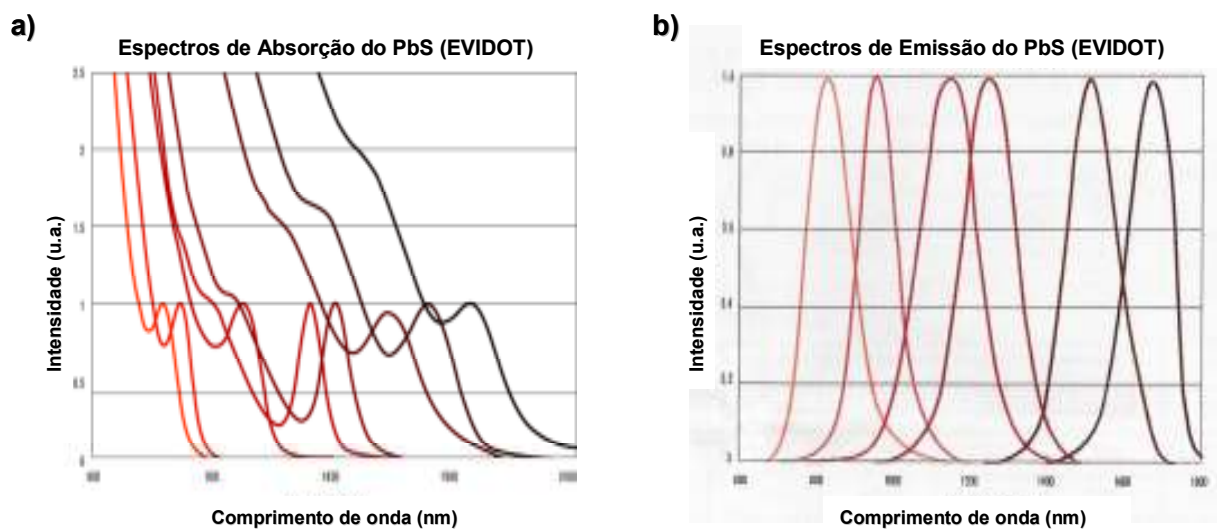


Figura 5.5 – Espectro de absorção (a) e emissão (b) de PbS em função do comprimento de onda para pontos quânticos de diversos tamanhos [10].

5.3 PONTOS QUÂNTICOS EM PCFs

Pontos quânticos coloidais [27] são de grande interesse em aplicações de emissão, amplificação e modulação óptica já que os comprimentos de onda de absorção e emissão são controlados pelo tamanho dos pontos quânticos. Tal tecnologia pode ser combinada a PCFs para se fabricarem dispositivos fotônicos ativos em fibra.

A observação de emissão de fluorescência de pontos quânticos inseridos em PCFs foi recentemente reportada por um grupo de pesquisadores da NTT [28, 29]. Em um experimento

foi utilizada uma HC-PCF de 1 m com um núcleo de 4 μm de diâmetro preenchido por pontos quânticos de PbSe misturados em *sol-gel* solidificado por aquecimento. Como o *sol-gel* foi inserido apenas no núcleo, o índice de refração do núcleo era maior do que o da casca e a fibra guiava por TIR. Os pontos quânticos de PbSe de $\sim 5,5$ nm de diâmetro foram bombeados por um laser de semiconductor de 1535 nm e 10 mW. A fotoluminescência foi observada em ~ 1554 nm e o seu espectro mostrou estreitamento da largura de banda (< 20 nm) tanto na temperatura ambiente quanto em 77 K em comparação ao espectro próprio dos pontos quânticos. Um dos possíveis motivos para o estreitamento é a cavidade gerada pelas duas extremidades da fibra.

Yu et al. [30] desenvolveram um método de dopagem para manter nano-partículas distribuídas homoganeamente e fixas espacialmente no núcleo de fibras ópticas microestruturadas poliméricas (mPOF do inglês *microstructured polymer optical fiber*). Uma das nano-partículas aplicadas eram pontos quânticos com estrutura núcleo-casca CdSe/ZnS (Evident Technologies). Estes pontos quânticos eram originalmente suspensos em solvente (tolueno) e apresentavam absorção em 552 nm e emissão em 561 nm. Os pontos quânticos eram suspensos em polimetilmetacrilato (PMMA) dissolvido em acetona e dispersos homoganeamente através de ultra-som. Antes de inserir a solução nos buracos da fibra, o solvente foi removido completamente por evaporação para evitar a formação de bolhas. A fluorescência em mPOFs de 35 cm de comprimento dopadas com pontos quânticos foi medida com um laser de bombeamento de 532 nm (15 mW). Foi observado o deslocamento do pico de fluorescência para comprimentos de onda menores (~ 10 nm) em comparação à suspensão em tolueno. A largura de banda teve uma redução de ~ 6 nm com a fibra dopada de pontos quânticos. Os autores afirmam que estas variações na fluorescência têm como origem o material dielétrico que hospeda os pontos quânticos, que altera as propriedades de transição elétrica (emissão e absorção), e a variação na concentração dos pontos quânticos.

5.4 LASERS E AMPLIFICADORES BASEADOS EM PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS

Atualmente é de grande interesse a construção de um laser ou amplificador estável baseado em pontos quânticos coloidais devido às suas já mencionadas vantagens no que diz respeito a flexibilidade espectral e possibilidade de dopagem nos mais variados materiais [25, 26]. Tanto ganho óptico quanto ação laser já foram mostrados com nanocristais semicondutores nas faixas do visível e do infravermelho [26]. Entretanto, é substancialmente mais difícil se obter ganho ou ação laser no infravermelho do que no visível. Isto se dá pois os pontos quânticos que apresentam fluorescência no infravermelho, PbS e PbSe, possuem um primeiro estado excitado que é oito vezes degenerado. Neste caso, são necessários ao menos quatro éxcitons para se obter inversão de população. Enquanto que apenas um éxciton é suficiente para pontos quânticos de CdSe, que apresentam emissão no visível. O aumento do número de éxcitons por ponto quântico aumenta a probabilidade de recombinação Auger, uma recombinação não radiativa na qual a energia excitônica é transferida a uma terceira partícula (elétron ou buraco), que é excitada para um nível mais alto da banda de energia. A recombinação Auger também cresce exponencialmente com a redução do *bandgap*, tornando-se mais provável em PbS e PbSe do que em CdSe. Com quatro éxcitons, o tempo de vida do estado excitado em PbS é de ~ 10 ps [25], fazendo com que o bombeamento tenha de ser fornecido por pulsos ultra curtos. Vale mencionar que a recombinação Auger pode resultar em ionização quando a partícula que recebe energia é ejetada para fora do ponto quântico. Este fenômeno é chamado ionização de Auger e degrada o material.

O primeiro relato sobre um laser de ponto quântico coloidal no infravermelho data de 2006. O laser foi construído pela introdução de um filme de PbS coloidal na circunferência interna de um tubo capilar de vidro. Modos de galeria sussurrante foram obtidos com um laser

de bombeamento de pulsos de 2 ps. Foi observado um limiar agudo de operação e uma linha espectral estreita em 1,53 μm . Tanto a alta concentração de pontos quânticos, quanto a qualidade óptica do filme foram essenciais para o sucesso do experimento.

5.5 EXPERIMENTOS COM PCFs DE NÚCLEOS POLIMÉRICOS DOPADOS COM PONTOS QUÂNTICOS

Esta seção descreve experimentos realizados no intuito de se estudar o comportamento óptico de PCFs com núcleos poliméricos dopados com pontos quânticos (sub-seção 5.5.2). Entretanto, antes de caracterizar tais fibras é importante se avaliar a qualidade óptica de PCFs com núcleos de polímero não dopado. Isto é feito na sub-seção 5.5.1.

5.5.1 PCFs COM NÚCLEOS POLIMÉRICOS

Algumas das aplicações de PCFs com núcleo líquido podem ser também contempladas por PCFs com núcleo polimérico. Mais especificamente, é possível se misturar materiais opticamente ativos em polímero e subsequentemente introduzi-lo em PCFs de núcleo oco. O NOA73, utilizado nos experimentos descritos no capítulo anterior, é um ótimo candidato para tais aplicações devido às suas boas qualidades ópticas. A partir do espectro do coeficiente de atenuação do NOA73 espera-se que ~88% e ~58% da luz seja transmitida em 5 cm de polímero nos comprimentos de onda de 633 nm e 900 nm, respectivamente.

É interessante avaliar o número de modos propagados em uma PCF com núcleo de NOA73. Utilizando-se a fibra HC-1550-02 estima-se um índice efetivo da casca de 1,27 em 633 nm. Como o NOA73 possui um índice de 1,56 [23], calcula-se utilizando a equação 6 a existência de 600 modos.

Para exame da qualidade de uma PCF com núcleo de NOA73, amostras da fibra HC-1550-02 foram preparadas, e caracterizadas. O sistema empregado para fazer a caracterização da fibra polimérica é uma alteração do sistema da figura 4.16 e pode ser visto na figura 5.6. No sistema foi adicionado um atenuador variável na saída da fibra consistindo de dois polarizadores para o visível com ângulo relativo ajustável. Fazendo este ângulo tender a 90° aumentava a atenuação do comprimento de onda de bombeio. Além do atenuador introduziu-se um divisor de feixe consistindo de uma placa de vidro que direcionava $\sim 4\%$ da luz para uma câmera CCD (para captar imagens) e $\sim 96\%$ para um espectrômetro da *Ocean Optics* (HR 4000CG-UV-NIR).

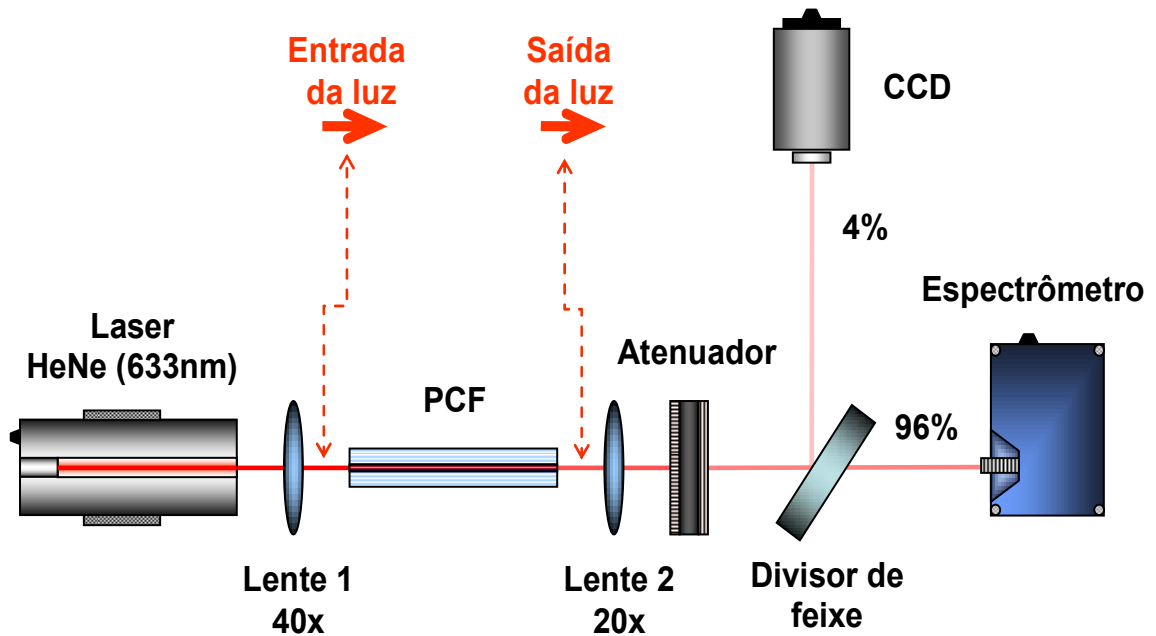


Figura 5.6 – Sistema para caracterização de PCFs com núcleo polimérico.

Em uma amostra de 2,5 cm da PCF, foram medidas potências de entrada $P_{in} = 2,2$ mW, e saída, $P_{out} = 0,48$ mW, indicando uma transmissão de luz de $\sim 22\%$. Para verificar se nesta condição a luz estava realmente se propagando pelo núcleo polimérico, a imagem da ponta de saída foi produzida na câmera CCD. A figura 5.7, mostra que a luz é guiada no

núcleo. Entretanto, observou-se que a fibra utilizada apresentava um *bandgap* fotônico na região de 633 nm, que pode parcialmente ser responsável pelo confinamento da luz ao núcleo.

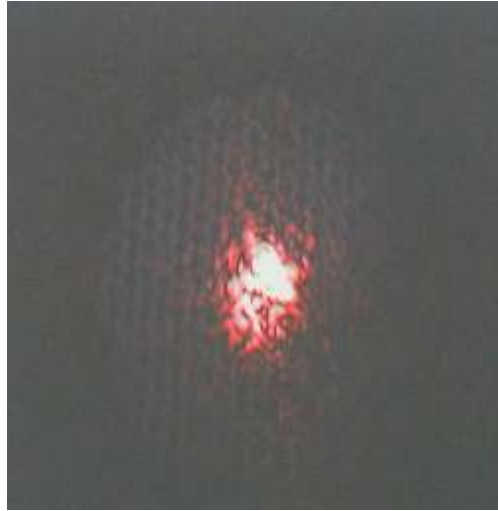


Figura 5.7– PCF, modelo HC-1550-02, com núcleo polimérico guiando luz do laser He-Ne.

Para demonstrar que a fibra preenchida com o polímero guia por reflexão interna total e não apenas por efeito de *bandgap* fotônico, substituiu-se o laser por um LED cobrindo toda a faixa do visível. Este LED não foi focalizado no núcleo da fibra, e iluminava toda a superfície de entrada desta. Filtros ópticos de comprimento de onda específicos foram instalados entre o LED e a fibra, e a imagem da face de saída da fibra obtida (figura 5.8). Os filtros azul, verde, amarelo e vermelho absorvem a luz branca do LED e permitem a passagem apenas de seus respectivos comprimentos de onda. A figura mostra uma grande quantidade de luz se propagando pelo núcleo, independente do comprimento de onda. Esta é uma característica do guiamento por reflexão interna total, enquanto que o guiamento por *bandgap* fotônico se restringe a faixas mais estreitas do espectro.

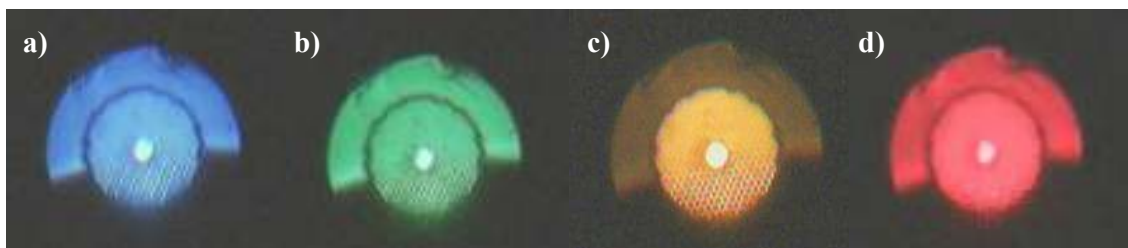


Figura 5.8 – Imagem da saída da fibra iluminada com LED e filtros ópticos (a) azul, (b) verde, (c) amarelo e (d) vermelho.

Em outro experimento, utilizou-se um comprimento de 6,5 cm da HC-1550-02 com núcleo de polímero e uma potência de entrada $P_{in} = 2,08$ mW. Obteve-se $P_{out} = 0,62$ mW, correspondendo a uma transmissão de 29,8% de potência. O nível de transmissão observado é adequado para a realização dos experimentos com pontos quânticos e confirma que o procedimento de preparação da fibra com polímero pode resultar em fibras com qualidade óptica razoavelmente boa. As perdas observadas se devem provavelmente ao acoplamento da luz à fibra (que pode ser dificultada por uma superfície polimérica não regular) e ao espalhamento proveniente da possível existência de bolhas de ar no polímero. Analisando a imagem desta fibra na figura 5.9(a), pode-se identificar a luz visível, vermelha, propagada pelo núcleo. Colocando um filtro verde na frente da CCD verificou-se a presença de luz infravermelha em ~ 900 nm, ver figura 5.9(b), também proveniente do laser de He-Ne (figura 5.9c) e também guiada pela fibra. Esta observação novamente comprova que a fibra guia por reflexão interna total e não por *bandgap* fotônico.

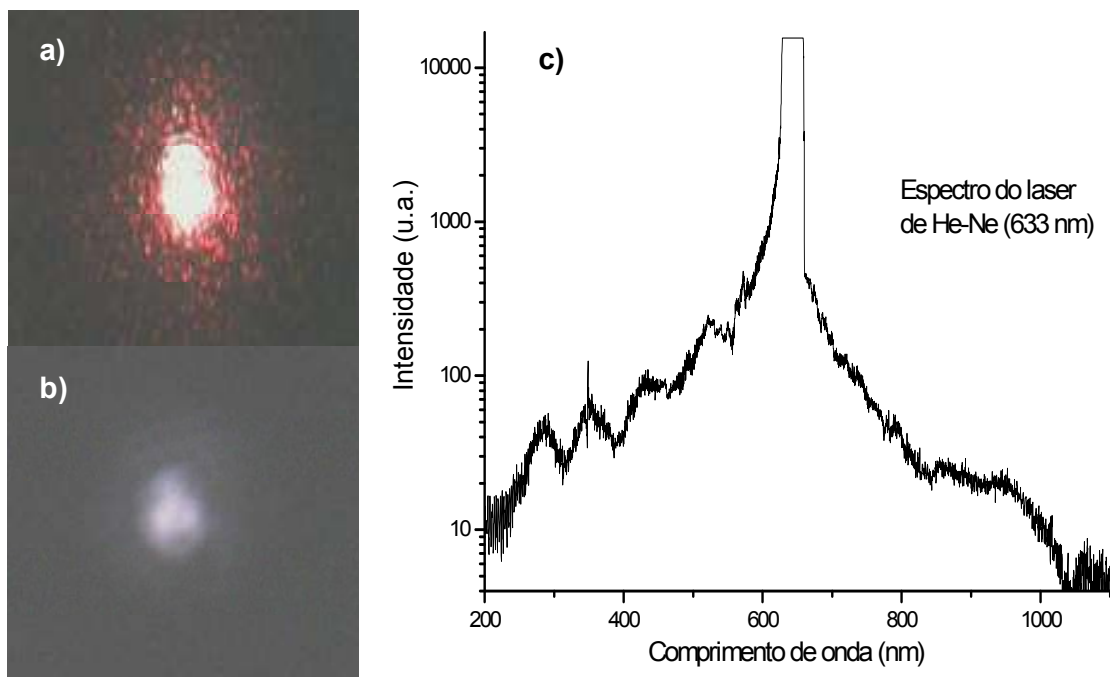


Figura 5.9 – Luz do laser He-Ne guiada pela PCF com núcleo polimérico sem (a) e com (b) um filtro para bloquear a radiação em 633 nm. (c) Espectro do laser de He-Ne.

Para confirmar a inexistência de um *bandgap* fotônico em ~ 900 nm, uma fibra de $\sim 3,5$ cm de comprimento sem polímero no núcleo foi submetida ao laser de He-Ne, e o resultado é visto na figura 5.10. A figura mostra que o vermelho é eficientemente guiado, mas não o infravermelho. Na fibra da figura 5.10(a), a potência $P_{in} = 2,08$ mW e $P_{out} = 0,38$ mW (18,3% de luz guiada). O fenômeno observado em 633 nm é o guiamento de luz por *bandgap* fotônico.

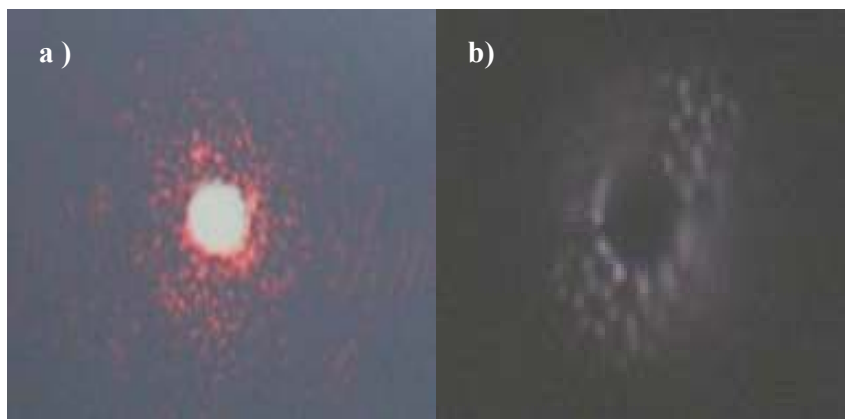


Figura 5.10 – Luz de He-Ne guiada pela fibra HC-1550-02 sem inserção de material sem (a) e com (b) um filtro para bloquear a radiação em 633 nm.

5.5.2 PCFs COM NÚCLEOS POLIMÉRICOS DOPADOS COM PONTOS QUÂNTICOS

Os promissores resultados da sub-seção anterior viabilizaram a demonstração de uma aplicação para as PCFs com núcleo polimérico. A aplicação escolhida trata da suspensão de pontos quânticos no polímero, para que o núcleo da PCF se torne opticamente ativo.

Os pontos quânticos utilizados foram os de sulfeto de chumbo (PbS, modelo “Gallium”, da companhia *Evident Technologies*) [10]. Tratam-se de amostras de PbS em suspensão em tolueno com diâmetro de $\sim 2,2$ nm. De acordo com o fabricante, pico de emissão está em $\lambda = 890$ nm, e a largura a meia-altura (FWHM do inglês *Full-Width at Half-Maximum*) é < 150 nm (figura 5.5b [10]). A absorção ocorre para comprimentos de onda inferiores a ~ 735 nm e a concentração de PbS na solução de tolueno é de $\sim 1\%$ em peso. Como a densidade total da suspensão é de 2,5 mg/ml e o peso molecular dos pontos quânticos é de 31 $\mu\text{g/nmol}$, calcula-se uma concentração de pontos quânticos na suspensão de 0,81 μM .

Antes de preparar amostras de PCFs dopadas, analisou-se o espectro de emissão da suspensão de PbS em tolueno no próprio frasco quando excitada com o laser de He-Ne em

633 nm. O pico da emissão estava em ~ 900 nm e a largura a meia altura era de ~ 115 nm, como mostra a figura 5.11.

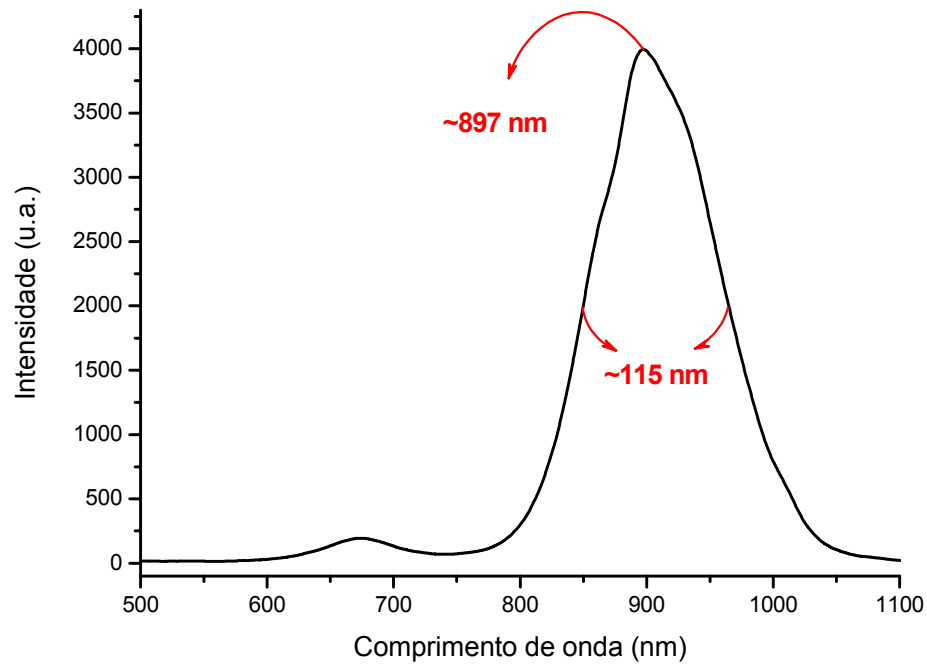


Figura 5.11 – Espectro de emissão dos pontos quânticos PbS em tolueno.

A absorção foi também caracterizada através do espectro de transmissão obtido com uma fonte de luz branca e é mostrada na figura 5.12. Observa-se o primeiro pico de éxciton em ~ 735 nm. Ambos os espectros de emissão e absorção são semelhantes aos espectros fornecidos pelo fabricante.

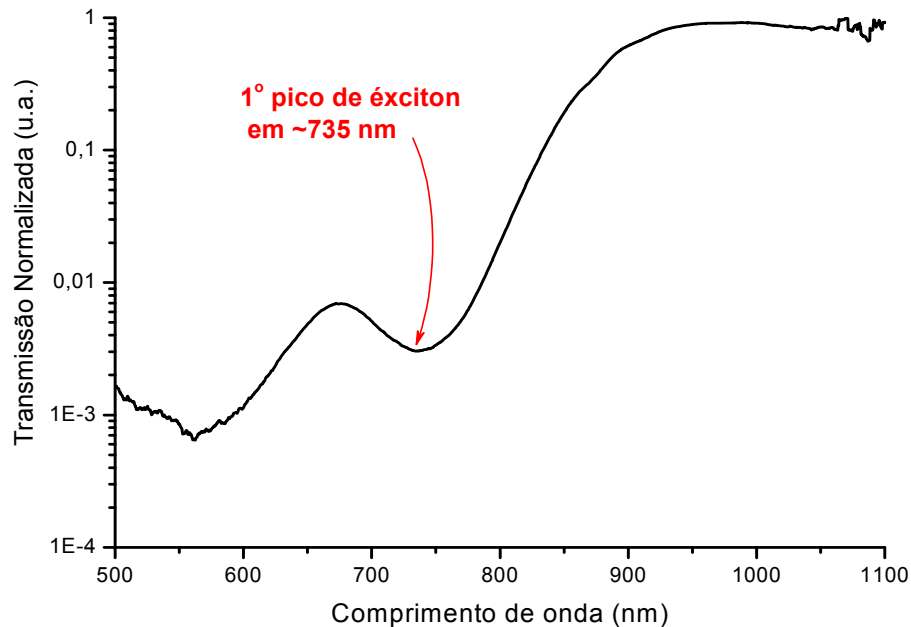


Figura 5.12 – Espectro de transmissão dos pontos quânticos PbS em tolueno.

Para a inserção no núcleo da PCF, foi preparada uma mistura homogênea em micro-tubo com igual proporção volumétrica (100 μ l) de pontos quânticos em tolueno e polímero NOA73. Após a evaporação do tolueno, obteve-se uma suspensão de 0,81 μ M de PbS em NOA73, que foi introduzida sob pressão no núcleo da HC-1550-02 pelo processo de inserção seletiva. O NOA73 foi então curado com luz UV.

A caracterização da amostra de PCF de núcleo polimérico dopado com pontos quânticos foi feita no sistema da figura 5.6. Note que o atenuador utilizado para ajuste de intensidade praticamente não afetava a intensidade da fluorescência (em \sim 900 nm) porque atenuava somente os comprimentos de onda do visível. Em experimentos iniciais utilizou-se o laser de He-Ne de \sim 2 mW de potência, que foi posteriormente substituído por um laser de diodo emitindo uma potência de até \sim 390 mW em 679 nm.

A figura 5.13 mostra os resultados obtidos com o He-Ne e uma fibra de 7 cm de comprimento. Pode-se observar na figura 5.13(a) a luz intensa correspondendo à emissão de fluorescência confinada no núcleo e parte da luz visível (bombeio) na casca. Observou-se que

desalinhar levemente o bombeio do núcleo levava a uma geração de fluorescência de mais alta intensidade. O perfeito alinhamento da luz de bombeio no núcleo resultava em menor intensidade de fluorescência, o que indica uma absorção excessiva do bombeamento no núcleo, fazendo com que a seção final da fibra não fosse bombeada. O espectro de fluorescência é visto na figura 5.13(b) e se encontra centrado em ~ 945 nm com largura a meia altura de ~ 80 nm.

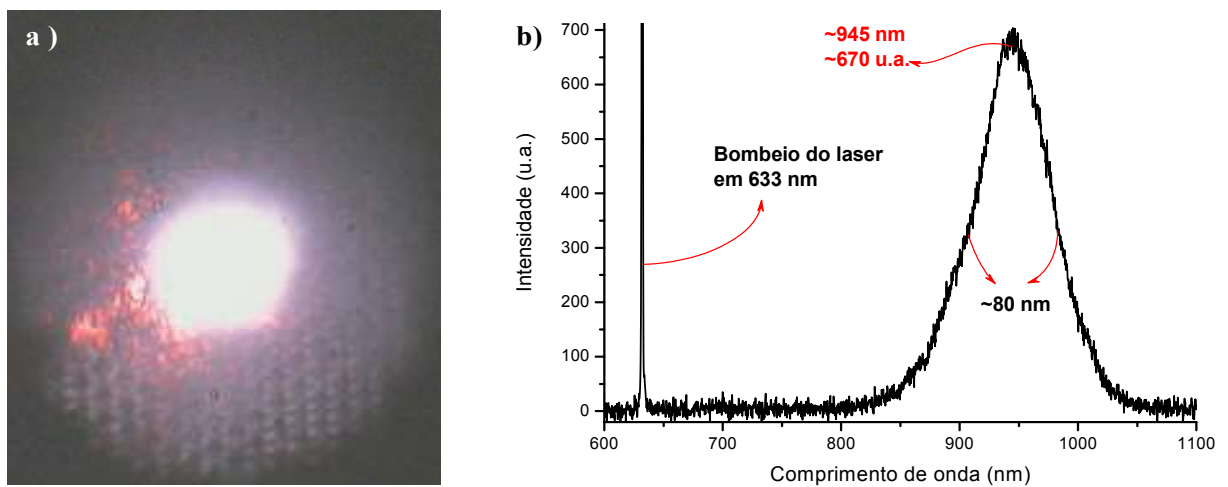


Figura 5.13 – (a) Imagem da saída da PCF de núcleo polimérico com pontos quânticos apresentando emissão de fluorescência. (b) Espectro da emissão.

Para determinar a potência da fluorescência foi colocado um filtro verde que eliminou o laser de bombeio sem alterar substancialmente intensidade do espectro da fluorescência. Nestas condições, e levando-se em conta a perda do filtro no infravermelho próximo, a potência encontrada na saída foi de $0,61 \mu\text{W}$. A eficiência com que a fluorescência é emitida é portanto de $\sim 0,03\%$.

Em comparação com o espectro da figura 5.11, o espectro da figura 5.13 está deslocado para a direita. Isto ocorre possivelmente devido à baixa potência do laser He-Ne (~ 2 mW) que faz com que o final da fibra não esteja sendo suficientemente bombeado. Esta

região final absorve então parte da fluorescência reemitindo-a em comprimentos de onda maiores.

Para a obtenção de maior potência de fluorescência, o laser He-Ne foi substituído pelo laser de onda contínua de diodo de 679 nm com ~390 mW de potência. Uma amostra de 9 cm de PCF foi preparada com a mesma concentração de pontos quânticos ($0,81\mu\text{M}$) e sua fluorescência é mostrada na curva vermelha da figura 5.14(b). Neste caso observou-se um pico centrado em ~895 nm, de largura espectral de 130 nm e com potência total de $1,1\ \mu\text{W}$. Apesar da maior potência de saída, a eficiência decaiu muito ($\sim 2,8 \times 10^{-4}\%$). Isto se deve em parte à menor qualidade do feixe do laser de 679 nm, que comprometia a sua focalização no núcleo da fibra. Entretanto, grande parte da queda de eficiência se deve à degradação dos pontos quânticos, possivelmente por oxidação, devido ao término do tempo de vida útil dos pontos quânticos (6 meses). Tal degradação possivelmente também explica a maior largura espectral obtida neste experimento. Vale também mencionar que a largura e eficiência obtidas na figura 5.13 não puderam ser re-obtidas mesmo com o laser He-Ne, confirmando tal degradação.

Desejando analisar a eficiência da fluorescência com mais detalhes, variou-se a concentração dos pontos quânticos coloidais. Uma segunda amostra de ~9 cm de PCF foi preparada com concentração de pontos quânticos dez vezes menor do que a da amostra anterior. A figura 5.14(a) mostra a fluorescência guiada pelo núcleo na saída da PCF neste caso. A potência de fluorescência medida é de $2,2\ \mu\text{W}$ para ~390 mW de bombeio, tendo uma eficiência de $\sim 5,6 \times 10^{-4}\%$. A menor concentração apresenta, portanto, o dobro da eficiência, devido à menor absorção a que está submetido o bombeio. Comparando os espectros, na figura 5.14(b), observa-se uma diferença no perfil de fluorescência. É importante mencionar que esta diferença não está relacionada com a diferença de concentração já que em outras amostras de igual concentração, variações similares do perfil foram observadas. A origem de

tais variações não está clara mas pode estar relacionada com a degradação dos pontos quânticos.

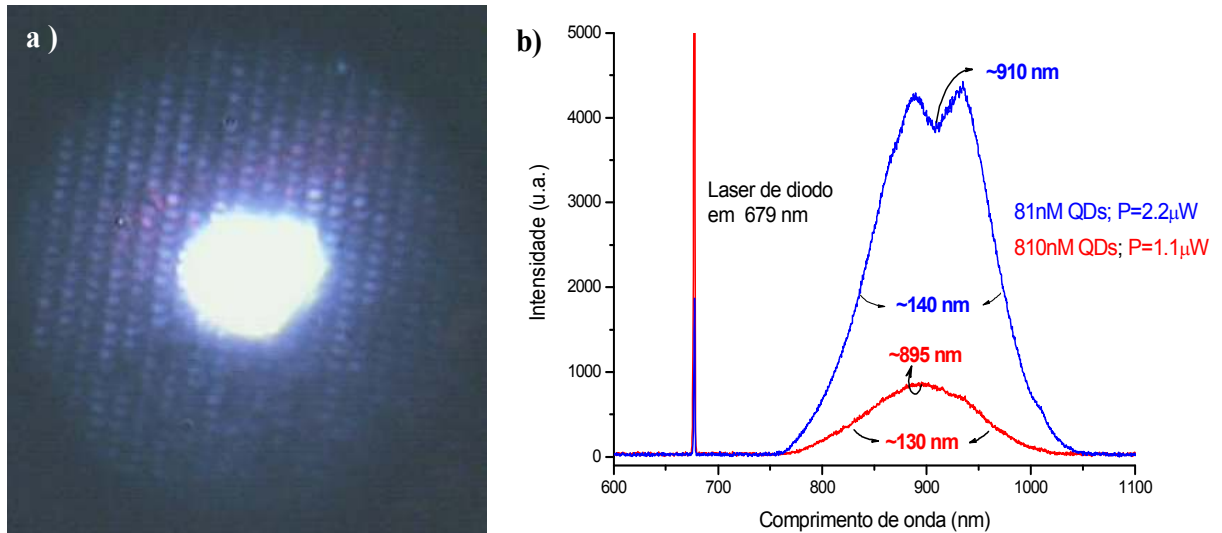


Figura 5.14 – Florescência guiada pela PCF com pontos quânticos (a) e espectro da fluorescência de duas concentrações distintas de pontos quânticos (b).

Observou-se que com o laser de 679 nm a potência de fluorescência sofria uma queda inicial, estabilizando-se posteriormente em um valor menor. Para examinar este fenômeno em detalhe, foram preparadas amostras de PCF com pontos quânticos que foram bombeadas em 679 nm na potência de ~390 mW, enquanto a potência da fluorescência ou o seu espectro eram monitorados em função do tempo. A figura 5.15 mostra a potência da fluorescência em função do tempo, monitorada num intervalo de ~1 min em quatro séries de medidas sequenciais com intervalo de tempo de ~6 min entre elas. As curvas de potência em função do tempo mostram um decaimento num espaço de tempo de algumas dezenas de segundos. Este decaimento se reproduz quase que identicamente em todas as séries, indicando que não há degradação permanente.

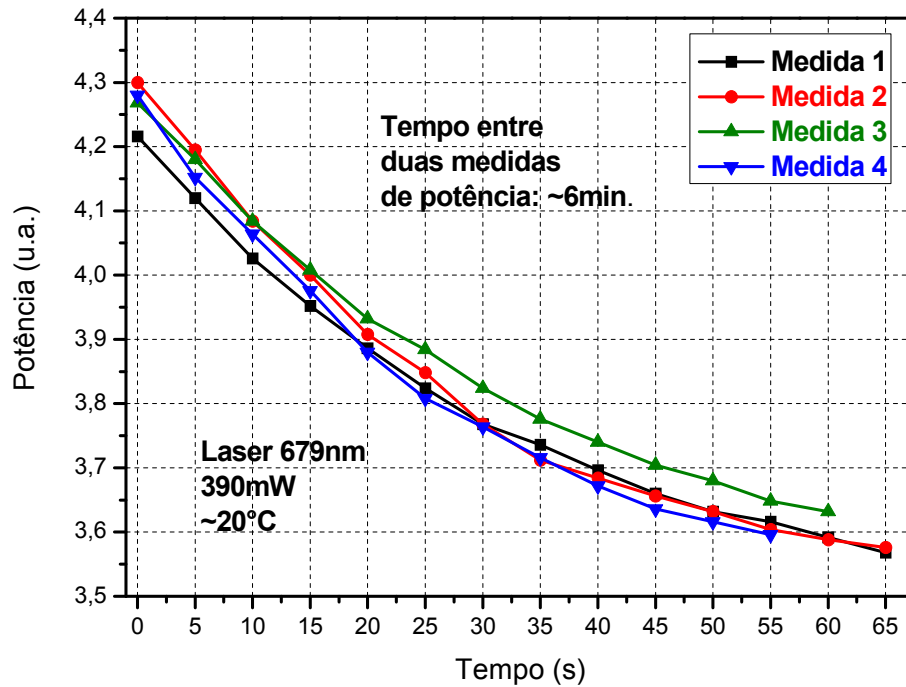


Figura 5.15 – Medição da potência da fluorescência em função do tempo em PCFs de núcleo polimérico dopado com pontos quânticos submetidas a 390 mW de potência de bombeio.

A figura 5.16, mostra medidas com outra amostra de PCF em que o espectro é monitorado a cada minuto de exposição. Com espectros normalizados observa-se que não há alteração espectral apesar da queda de potência observada. O tempo de decaimento da potência e a não alteração do espectro indicam que o fenômeno é de caráter térmico, e decorre da alta potência de bombeio a que a fibra está submetida. De fato, mostra-se [24] que a eficiência de pontos quânticos coloidais de PbS com diâmetros inferiores a ~5 nm depende da temperatura mas que o espectro não varia.

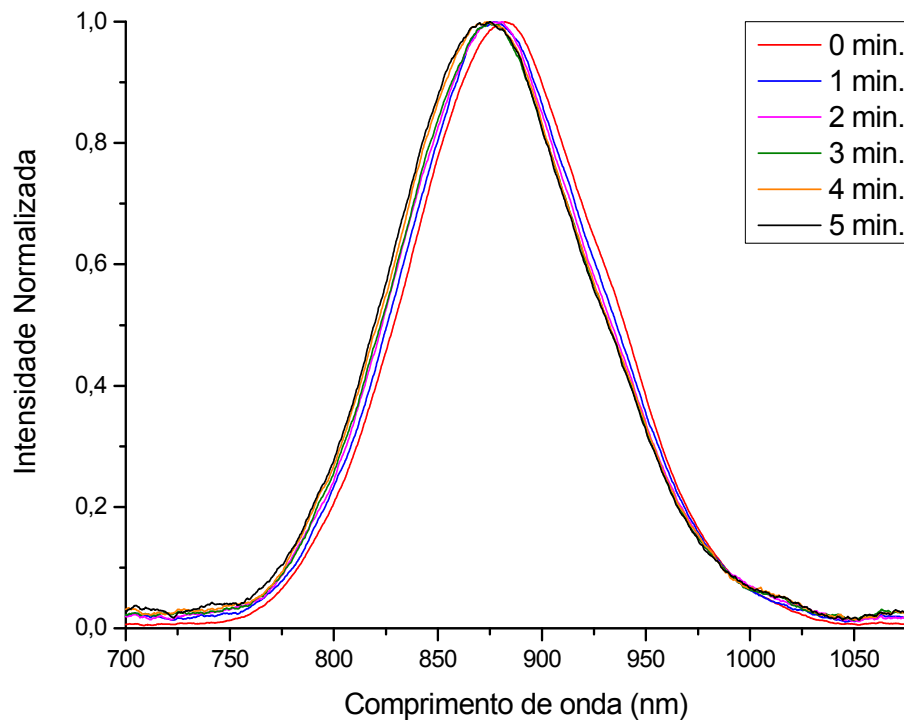


Figura 5.16 – Medição do espectro normalizado da fluorescência em função do tempo em PCFs de núcleo polimérico dopado com pontos quânticos submetidas a 390 mW de potência de bombeio.

Foram feitos testes para averiguar a possibilidade de se amplificar um sinal gerado por um laser de 850 nm no sistema composto pela PCF de núcleo polimérico dopado com pontos quânticos bombeada com o laser de 679 nm. A figura 5.17 mostra a montagem original modificada com a inclusão de um divisor de feixes 50:50 e um laser de diodo em 850 nm. Neste experimento foi utilizada uma amostra de PCF com 81 nM de pontos quânticos.

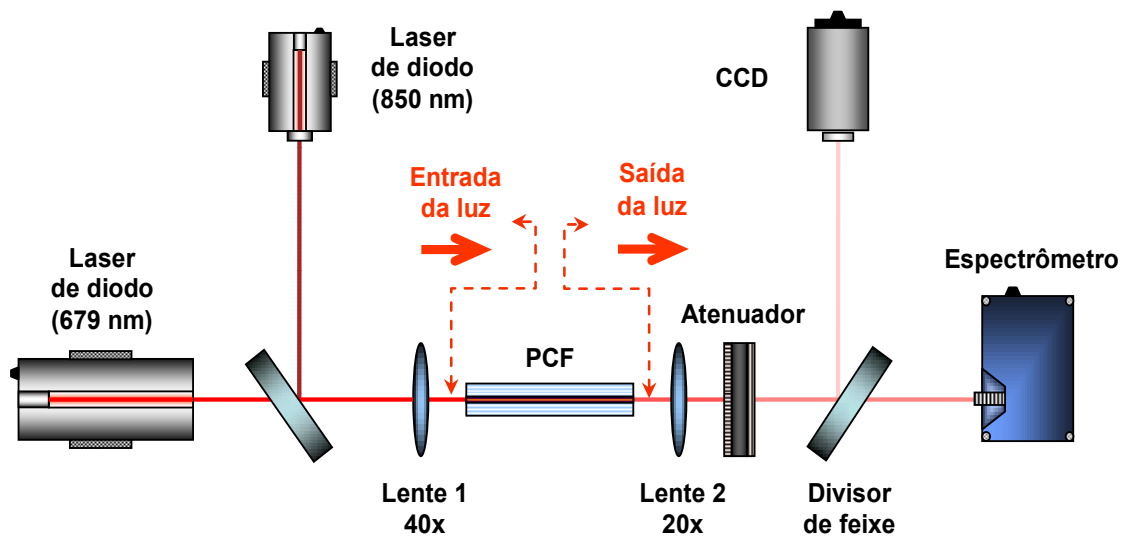


Figura 5.17 – Montagem para medição da amplificação de um sinal em 850 nm na PCF com pontos quânticos.

Na figura 5.18, a curva vermelha corresponde ao espectro obtido com o sinal de 850 nm e o bombeio de 679 nm e ~ 390 mW de potência. Pode-se observar através da comparação com o espectro apenas com o sinal em 850 nm ligado (linha preta) que houve um acréscimo na intensidade do sinal de 2393 u.a. Por outro lado, o espectro de fluorescência gerado apenas com o bombeio ligado (linha azul) indica que a intensidade da fluorescência em 850 nm é de 2440 u.a. Para que amplificação real ocorra, o acréscimo na intensidade do sinal deve exceder a intensidade de fluorescência e, portanto, o aumento do sinal em 850 nm observado deve-se inteiramente à introdução de ruído. A amplificação não é observada pois o laser de bombeio é de onda contínua enquanto que, como já mencionado, o tempo de vida dos éxcitons, de dezenas de ps, é muito curto para manter uma inversão de população razoável.

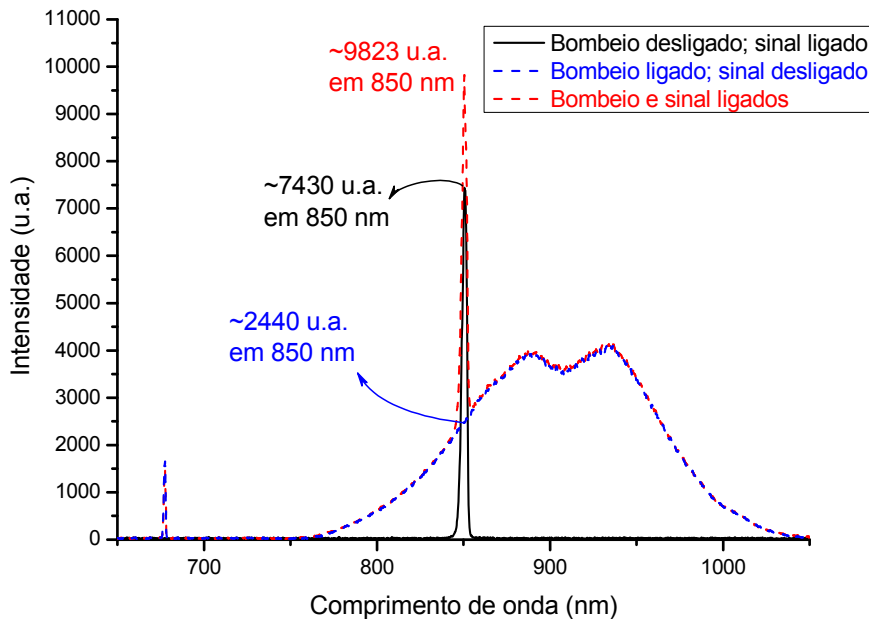


Figura 5.18 – Espectros obtidos em PCF com núcleo polimérico dopado com pontos quânticos com sinal, bombeio, e sinal e bombeio ligados.

Para verificar a existência de emissão espontânea amplificada (ASE, do inglês *Amplified Spontaneous Emission*), que também indicaria a presença de ganho, foram realizados testes variando a potência de bombeio e observando alterações no espectro de fluorescência, como mostrado na figura 5.19. A figura 5.19(a) mostra o aumento gradual da fluorescência centrada em ~910 nm. A figura 5.19(b) mostra a normalização dos espectros obtidos, onde pode-se observar um alargamento sutil do espectro. A razão para este alargamento, ocorrido devido ao crescimento do pico lateral em ~880 nm, não é completamente entendida. Uma possibilidade é que a degradação dos pontos quânticos tenha levado a uma heterogeneidade nas características de emissão. O aumento da potência de bombeio poderia então aumentar a fluorescência de pontos quânticos emitindo em comprimentos de onda mais curtos. De qualquer modo, observa-se que não há estreitamento espectral, o que indica que o espectro deve-se somente a fluorescência e não a ASE. De fato,

se houvesse a amplificação, o aumento gradual da potência mostraria um estreitamento dos espectros, resultado do perfil espectral do ganho oferecido pelos pontos quânticos.

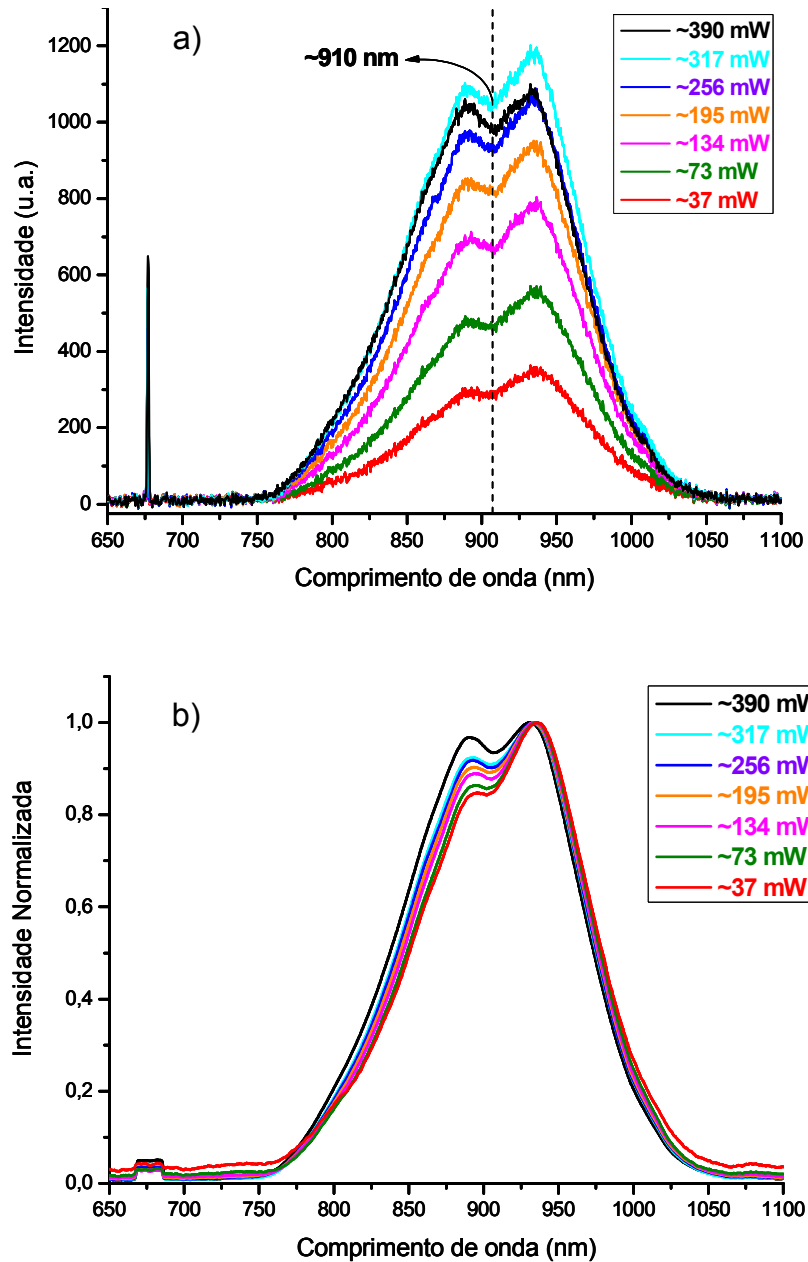


Figura 5.19 – (a) Espectros de emissão em função da potência de bombeio. (b) Mesmos espectros, agora normalizados.

O estudo de capilares preenchidos com líquidos sob o microscópio (capítulo 4) não identificou a existência de micro-bolhas de ar na maioria das amostras estudadas. Entretanto, uma forte indicação da formação de tais bolhas, possivelmente durante o processo de cura, foi observada em amostras de PCF de núcleo polimérico dopados com pontos quânticos. Tal indicação corresponde ao aparecimento de pontos brilhantes ao longo da PCF devido ao espalhamento localizado, como mostra a figura 5.20. A formação de bolhas de ar pode indicar que o tolueno não foi evaporado completamente antes da inserção na PCF e cura do polímero. O espalhamento observado também contribui para a baixa eficiência observada na emissão de fluorescência.



Figura 5.20 – Espalhamentos localizados (pontos brilhantes) ao longo de uma PCF de núcleo polimérico dopado com pontos quânticos indicando a possível existência de bolhas de ar.

Para se obter qualidade na preparação de amostras de PCFs com núcleos poliméricos dopados com pontos quânticos é necessário um estudo aprofundado da volatilidade do tolueno misturado ao NOA73 em função da temperatura de exposição e pressão atmosférica de modo a eliminar os resquícios deste solvente e, portanto, eliminar totalmente as possíveis bolhas de ar. A eliminação de bolhas de ar no polímero decorrentes da agitação deste também é importante e é facilitada pelo aquecimento do material, o que reduz a viscosidade deste [31].

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação foram apresentadas contribuições para o desenvolvimento de PCFs com núcleos preenchidos e apresentando guiamento por reflexão interna total. A primeira contribuição foi uma investigação dos mecanismos de perda em PCFs de núcleo líquido, no qual se estuda a evaporação de líquidos (água deionizada, etanol e tolueno) em micro-canais presentes em fibras capilares e em PCFs através da microscopia e tomografia por coerência óptica. Constatou-se evaporação significativa (ao menos centenas de micrometros em poucos minutos para canais de diâmetro inferior a 10 μm) para todos os líquidos. Utilizou-se polímero líquido curável nas extremidades da fibra para cessar a evaporação, mas a má qualidade óptica da superfície deste introduziu uma alta perda de acoplamento.

Outra contribuição foi um estudo de PCFs com núcleos poliméricos dopados com pontos quânticos coloidais para o desenvolvimento de dispositivos ativos. Foram utilizados pontos quânticos de PbS de ~ 2.2 nm de diâmetro suspensos no adesivo óptico NOA73 inseridos no núcleo oco de PCFs de 7 a 9 cm de comprimento. Bombeando-se com um laser de He-Ne ou um laser de diodo em 679 nm de 390 mW obteve-se fluorescência em ~ 900 nm. Uma potência de fluorescência de 0,611 μW e uma eficiência de 0,03% foram obtidas com o laser de He-Ne enquanto que com o laser de diodo obteve-se uma potência de 2,2 mW, porém uma eficiência de $5,6 \times 10^{-4}\%$. Esta queda de eficiência está em parte associada à degradação dos pontos quânticos com o tempo devido a oxidação e constitui presentemente uma importante limitação para aplicações fotônicas. Com o laser de 679 nm observou-se também uma queda na eficiência de geração da fluorescência nos primeiros minutos de exposição, mas sem degradação permanente, o que foi atribuído a efeitos térmicos.

Uma comparação entre a emissão de fluorescência com duas concentrações diferentes de pontos quânticos (81 μM e 810 μM) foi realizada e verificou-se que os pontos quânticos em

menor concentração apresentam maior eficiência. O aumento da concentração causa uma absorção excessiva do bombeio na entrada da fibra, fazendo com que a parte final, não bombeada, absorvesse a fluorescência. Tentativas de se amplificar um sinal em 850 nm através de ganho nos pontos quânticos de PbS em PCFs foram realizadas sem sucesso. A causa principal é provavelmente a incapacidade de se obter inversão de população na estrutura eletrônica, o que em PbS requer bombeamento com pulsos de dezenas de ps devido à recombinação não radiativa de éxcitons.

As duas contribuições apresentadas abrem caminho para a realização de diversas novas medidas. Experimentos devem ser realizados para se confirmar que o deslocamento da superfície ar-líquido ocorre preferencialmente na extremidade de saída da fibra quando esta está recebendo potência de uma fonte óptica. Mais experimentos também são necessários para se confirmar o aumento da taxa de evaporação com a redução do diâmetro do micro-canal e para se aprimorar a qualidade óptica da superfície do polímero usado para se evitar a evaporação.

No que diz respeito a PCFs dopadas com pontos quânticos, experimentos futuros poderão utilizar fontes de bombeio pulsadas para a obtenção de ganho óptico. Um estudo mais aprofundado da eficiência de fluorescência em função da concentração de pontos quânticos também pode ser realizado. Finalmente, técnicas deverão ser utilizadas para se reduzir e/ou retardar a degradação dos pontos quânticos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Bjarklev, J. Broeng, A. S. Bjarklev, *Photonic Crystal Fibres*, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [2] C. M. B. Cordeiro, E. M. Santos, C. H. B. Cruz, C. J. Matos, *Lateral Access to the Holes of Photonic Crystal Fibers – Selective filling and sensing applications*, Optics Express, v. 14, n. 8, p. 8403-8412, Sep. 2006.
- [3] J. Broeng, D. Mogilevstev, S. E. Barkou, A. Bjarklev, *Photonic Crystal Fibers: A New Class of Optical Waveguides*, Optical Fiber Technology, p. 305-330, 1999.
- [4] P. Russell, *Photonic Crystal Fiber: Finding the Holey Grail*, OPN, Vol. 18, No. 7/8, July/August 2007.
- [5] R. C. McPhedran, N. A. Nicorovici, D. R. McKenzie, L. C. Botten, A. R. Parker and G. W. Rouse, *The Sea Mouse and the Photonic Crystal*, Aust. J. Chem. 54, p. 241-244, 2001.
- [6] J. M. FINI, *Microstructure fibres for optical sensing in gases and liquids*. Institute of Physics Publishing, p.1120-1128, May 2004.
- [7] S. Yiou, P. Delaye, A. Rouvie, J. Chinaud, et al., *Stimulated Raman scattering in an ethanol core microstructured optical fiber*, Opt. Express, vol. 13, p. 4786-4791, 2005.
- [8] A. E. Vasdekis, G. E. Town, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, *Fluidic fibre dye laser*, Optics Express, Vol. 15, No. 7, p. 3962-3967, Apr. 2007.
- [9] Y. Huang, Y. Xu, and A. Yariv, *Fabrication of functional microstructured optical fibers through a selective-filling technique*, Appl. Phys. Lett., vol. 85, p. 5182-5184, 2004.
- [10] Evident Technologies, Nanomaterials Catalog, Estados Unidos, NY, 2005. Disponível em: <www.evidenttech.com>. Acesso em: 19 dez. 2007.
- [11] W. F. Giozza, E. Conforti, H. Waldman, *Fibras Ópticas: tecnologia e projeto de sistemas*, MacGrall-Hill, São Paulo, p.30-101, 1991.
- [12] Crystal Fibre. Technology Tutorial, 2005. Disponível em: <www.crystal-fibre.com/technology/technology_tutorial.shtm>. Acesso em: 19 dez. 2007.
- [13] Lumerical Mode Solution, Lumerical, Canada, 2007. Disponível em: <www.lumerical.com/mode>. Acesso em: 19 dez. 2007.
- [14] Crystal Fibre, HC-1550-02. Disponível em: <www.crystal-fibre.com/datasheets/HC-1550-02.pdf>. Acesso em: 19 dez. 2007.

- [15] P. J. Roberts, B. J. Mangan, H. Sabert, F. Couny, T. A. Birks, J. C. Knight, P. St. J. Russell, *Control of Dispersion in Photonic Crystal Fibers*, J. Opt. Fiber Commun. Rep., p. 435-461, 2005
- [16] R. F. Cregan, B. J. Mangan, J. C. Knight, T. A. Birks, et al., *Single-mode photonic band gap guidance of light in air*, Science, vol. 285, p. 1537-1539, 1999.
- [17] S. O. Konorov, V. P. Mitrokhin, A. B. Fedotov, D. A. Sidorov-Biryukov, V. I. Beloglazov, N. B. Skibina, A. V. Shcherbakov, E. Wintner, M. Scalora, A. M. Zheltikov, *Laser ablation of dental tissues with picosecond pulses of 1.06- μ m radiation transmitted through a hollow-core photonic-crystal fiber*, Applied Optics, Vol. 4, No.11, April 2004.
- [18] J. B. Jensen, L. H. Pedersen, P. E. Hoiby, L. B. Nielsen, et al., *Photonic crystal fiber based evanescent-wave sensor for detection of biomolecules in aqueous solutions*, Opt. Lett., vol. 29, p. 1974-1976, 2004.
- [19] D. N. Nikogosyan, *Properties of optical and laser-related materials: a handbook*, Chichester: John Wiley and Sons.
- [20] B. B. C. Kyotoku, *Desenvolvimento de um Sistema de Imageamento Usando a Tomografia por Coerência Óptica no Domínio Temporal e de Fourier*. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
- [21] K. Nielsen, et al., *Selective Filling of Photonic Crystal Fibres*, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 7, L13-L20, 2005.
- [22] A. B. Santos, *Geração de Supercontinuo em Fibras Ópticas de Cristal Fotônico com Núcleos de Água*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2007.
- [23] GENTEC, Norland Optical Adhesive 73, Bélgica. Disponível em: <www.gentec.be/noa73.htm>. Acesso em: 19 dez. 2007.
- [24] F. W. Wise, *Lead Salt Quantum Dots: the limit of Strong Quantum Confinement*, Acc. Chem. Res. , p.773-780, 2000.
- [25] E. H. Sargent, *Infrared quantum dots*, Adv. Mater. 17, p. 515-522, 2005.
- [26] S. Hoogland, V. Sukhovatkin, I. Howard, S. Cauchi, L. Levian, E. H. Sargent, *A solution-processed 1.53 μ m quantum dot laser with temperature-invariant emission wavelength*. Optics Express, Vol. 14, No. 8, Apr. 2006.
- [27] S. Hoogland, V. Sukhovatkin, H. Shukla, et. al., *25% Modulation Depth at 1.54 μ m from Large-Area Solution-Processed Colloidal Quantum Dot Electro-Absorption Modulators*. CLEO 2007, CPDA7, Baltimore, 2007.
- [28] S. Kawanishi, M. Ohmori, M. Tanaka, H. Sasaki, *Observation of photoluminescence of semiconductor nanocrystal quantum dots in the core of photonic bandgap fiber*. Tech. digest of IEEE LEOS annual meeting, paper ThN4, 2006.

- [29] S. Kawanishi, T. Komukai, M. Ohmori, H. Sasaki, *Photoluminescence of semiconductor nanocrystal quantum dots at 1550 nm wavelength in the core of photonic bandgap fiber*. CLEO 2007, CTuII, Baltimore, 2007.
- [30] H. C. Y. Yu, A. Argyros, G. Barton, M. A. V. Eijkelenborg, C. Barbe, K. Finnie, L. Kong, F. Ladouceur, S. McNiven, *Quantum dot and silica nanoparticle doped polymer optical fibers*, Optics Express, Vol. 15, No. 16, August 2007.
- [31] E. M. dos Santos. *Processos relacionados à inserção de fluidos para sensoriamento com fibras de cristal fotônico*. Dissertação (Mestrado em Física) – IFGW/UNICAMP, Campinas, 2007.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)