
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**REFLECTÔMETRO CONTROLADO POR
COMPUTADOR E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO
DE HIDROGÊNIO COM FILMES FINOS DE PALÁDIO
E OURO/PALÁDIO**

por

GUSTAVO OLIVEIRA CAVALCANTI

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da
Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Elétrica.

ORIENTADOR: EDUARDO FONTANA, PhD.

Recife, Fevereiro de 2008.

© Gustavo Oliveira Cavalcanti, 2008

C376r Cavalcanti, Gustavo Oliveira

Reflectômetro controlado por computador e sua aplicação na detecção de hidrogênio com filmes finos de paládio e ouro/paládio / Gustavo Oliveira Cavalcanti. - Recife: O Autor, 2008.

xiii, 85 f.; il., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2008.

Inclui Referências bibliográficas e Anexos.

1. Engenharia elétrica. 2. Eletrônica. 3. Fotônica. 4. Plásmom de superfície. 5. Reflectômetro. 6. Sensores ópticos. 7. Detecção de hidrogênio I. Título.

621.3 CDD (22.ed.)

UFPE/BCTG/2009-010



Universidade Federal de Pernambuco

Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DO MESTRADO ACADÊMICO DE

GUSTAVO OLIVEIRA CAVALCANTI

TÍTULO

**“REFLECTÔMETRO CONTROLADO POR COMPUTADOR
E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE HIDROGÊNIO
EM FILMES DE PALÁDIO E OUTRO/PALÁDIO”**

A comissão examinadora composta pelos professores: EDUARDO FONTANA, DES/UFPE, ANTONIO JERONIMO BELFORT DE OLIVEIRA, DES/UFPE e ANTONIO AZEVEDO DA COSTA, DF/UFPE sob a presidência do prof. Eduardo Fontana, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, consideram o candidato **GUSTAVO OLIVEIRA CAVALCANTI APROVADO.**

Recife, 29 de fevereiro de 2008.

EDUARDO FONTANA

Orientador e Membro Titular Interno

ANTONIO JERONIMO BELFORT DE OLIVEIRA

Membro Titular Interno

ANTONIO AZEVEDO DA COSTA Membro

Titular Externo

Agradecimentos

À Deus por seu Filho, Jesus, que fiel ao único mandamento de realizar a vontade do Pai, se doou em serviço de amor a seus irmão e irmãs.

Às instituições que apoiaram a pesquisa: CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior) e UFPE (Universidade Federal de Pernambuco) em especial ao DES (Departamento de Eletrônica e Sistemas) e ao grupo de Fotônica, pelo suporte financeiro e pela concessão de suas estruturas físicas durante a realização deste trabalho.

Aos Professores do PPGEE (Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica da UFPE), em especial ao professor Eduardo Fontana, pela orientação na iniciação científica e no mestrado e pela atenção demonstrada durante os três anos de trabalho.

Aos meus pais, Israel da Cruz Cavalcanti e Quitéria do Carmo Oliveira Cavalcanti, pela educação oferecida sempre com muito prazer. Aos meus avós Maximino Gomes de Oliveira e Maria do Carmo de Oliveira pelas palavras de incentivo nas horas difíceis. Aos meus irmãos Leonardo Oliveira Cavalcanti e Eduardo Oliveira Cavalcanti pelo companheirismo. À minha noiva Karoline Maciel Sobreira pelo apoio e incentivo em todos os momentos. A todos os amigos em especial a Marcus Alves de Luna, Sérgio Campello Oliveira, Marcílio André Félix Feitosa, Renato Bandeira Lima e Ricardo Ataíde de Lima pelo conhecimento compartilhado nos momentos de dúvida.

Resumo da Dissertação apresentada à UFPE como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

REFLECTÔMETRO CONTROLADO POR COMPUTADOR E SUA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE HIDROGÊNIO COM FILMES FINOS DE PALÁDIO E OURO/PALÁDIO

Gustavo Oliveira Cavalcanti

Fevereiro/2008

Orientador: Eduardo Fontana, PhD.

Área de Concentração: Fotônica.

Palavras-chave: Plásmon de Superfície, RPS, Reflectômetro, Paládio, Ouro e Hidrogênio.

Número de Páginas: 85.

RESUMO: O presente trabalho relata o desenvolvimento e a implementação de um reflectômetro óptico controlado por computador e sua aplicação na caracterização de filmes de ouro, de paládio e de ouro/paládio, com os dois últimos utilizados como transdutores para detecção de hidrogênio. O sistema é constituído por diversos componentes acionados por motores de passo, interface eletrônica e software de controle, que permite a construção e execução automática de experimentos. O reflectômetro, quando utilizado na configuração de prisma de acoplamento de Kretschmann, tem como característica principal a manutenção do ponto de reflexão na superfície estacionário, independentemente do ângulo de incidência do feixe de luz. Na detecção de hidrogênio foi utilizada a propriedade de absorção específica desse gás em Pd, para testar a sensibilidade da técnica de ressonância de plásmon de superfície na detecção de hidrogênio com filmes de paládio e filmes compostos com uma bicamada de ouro/paládio. Os resultados obtidos com o reflectômetro mostraram detecção específica de hidrogênio a uma concentração de 4%.

Abstract of the Dissertation presented to UFPE as a partial fulfillment of the requirements for the Master degree in Electrical Engineering.

**COMPUTER CONTROLLED REFLECTOMETER AND ITS
USE FOR SPECIFIC DETECTION OF HYDROGEN WITH
PALLADIUM AND GOLD/PALLADIUM THIN FILMS**

Gustavo Oliveira Cavalcanti

February /2008

Supervisor: Eduardo Fontana, PhD.

Area of Concentration: Photonics.

Keywords: Surface Plasmons, SPR, Reflectometer, Palladium, gold and Hydrogen.

Number of Pages: 85.

ABSTRACT: This work reports the development and implementation of a computer controlled optical reflectometer and use of the system for characterization of gold, palladium and gold-palladium thin films, with the latter two structures used as transducers for hydrogen detection. The system is designed with several parts actuated by stepper motors with an electronic interface and a graphics user interface that allows building up experiments by use of command sets defined by the user. The reflectometer, when used under Kretschmann's prism coupling configuration, has a built-in control strategy that allows keeping the laser footprint stationary on the sample, independently of the incidence angle. For hydrogen detection the property of specific adsorption of the gas by palladium was used to test the sensitivity of the surface plasmon resonance technique on single palladium films and gold-palladium composite films. The results obtained with the reflectometer showed specific detection of hydrogen down to a concentration of 4%.

Sumário

1. Introdução	1
2. Plásmon de Superfície em Interface Simples	4
2.1. Plásmon de Superfície	4
2.1.1. Transmissão Total (Meios Transparentes)	8
2.1.2 Confinamento da Onda (Plásmon de Superfície)	8
2.2. Configuração de Kretschmann	12
3. Construção do Reflectômetro	23
3.1. Montagem Experimental	24
3.1.1. Correção Devida a uma Rotação	25
3.1.2. Peças Motorizadas	31
3.1.3. Interface Eletrônica	36
3.2. Sistema de Controle e Aquisição de Dados	39
3.3. Protocolo Experimental	43
4. Observação Experimental do Efeito de RPS em Filmes Finos Com H ₂	48
4.1. Medição de Hidrogênio Utilizando Filmes Finos de Paládio	55
4.2. Plásmon de Superfície em Filmes Finos de Ouro	66
4.3. Medição de Hidrogênio Utilizando Filmes Finos de Ouro/Paládio	67
5. Conclusões	75
Anexo I: Desenho das Peças Motorizadas	77
Anexo II: Sistema de Inserção e Retirada de Gás	81
Referências Bibliográficas	82

Lista de Figuras

Fig.2.1 Geometria usada para análise da existência de plásmon de superfície.

Fig.2.2 Densidade de potência associada ao plásmon de superfície em uma interface Ar-Metal.

Fig.2.3 Configuração de Kretschmann para excitação de plásmon de superfície.

Fig.2.4 Configuração de Kretschmann para excitação de plásmon de superfície utilizando substrato de sílica.

Fig.2.5 Interface de propagação do PS para meios 2 e 3 considerados semi-infinitos.

Fig.2.6 Curva aproximada da reflectância para a configuração de Kretschmann.

Fig.2.7 Dependência espectral da espessura ótima dos filmes de Au, Ag, Al e Cu no vácuo e expostos à água para um prisma BK7 na configuração de Kretschmann (Extraída de [22]).

Fig.2.8 Dependência espectral do ângulo de ressonância para espessura ótima dos filmes de Au, Ag, Al e Cu no vácuo e expostos à água para um prisma BK7 na configuração de Kretschmann (Extraída de [22]).

Fig.2.9 (a) Dependência espectral da meia largura reduzida para espessura ótima dos filmes de Au, Ag, Al e Cu no vácuo e expostos à água para um prisma BK7 na configuração de Kretschmann. (b) Expansão da dependência espectral da meia largura reduzida menor que $0,2^\circ$ na região espectral $0,6 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1 \mu\text{m}$ (Extraídas de [22]).

Fig.3.1 Reflectômetro automatizado: I – íris, S – *splitter*, D_1 – fotodetector de sinal, D_2 – fotodetector de referência, $MP(\theta)$ – Motor de passo do estágio de rotação, $MP(x)$ – motor de

passo de translação x , $MP(y)$ – motor de passo para translação y , $MP(w)$ – motor de passo para correção do fotodetector D_1 e θ – ângulo de incidência.

Fig.3.2 Configuração do prisma utilizada no reflectômetro.

Fig.3.3 Geometria do prisma para definição do ponto de incidência do feixe laser.

Fig.3.4 Geometrias do prisma antes e depois de uma rotação em torno do incentro.

Fig.3.5 Geometria para determinação da correção de posicionamento do prisma.

Fig.3.6 Peça responsável pelo controle do ângulo de incidência.

Fig.3.7 Peça responsável pelos deslocamentos.

Fig.3.8 Foto do motor de passo utilizado na automação.

Fig.3.9 Diagrama de excitação das bobinas em passo completo.

Fig.3.10 Diagrama de excitação das bobinas em meio passo.

Fig.3.11 Foto do reflectômetro: S – *splitter*, D_1 – fotodetector de sinal, $MP(\theta)$ – Motor de passo do estágio de rotação, $MP(x)$ – motor de passo de translação x , $MP(y)$ – motor de passo para translação y e $MP(w)$ – motor de passo para correção do fotodetector D_1 .

Fig.3.12 Diagrama de blocos da interface eletrônica.

Fig.3.13 *Layout* da placa de circuito impresso da interface eletrônica.

Fig.3.14 Foto da interface eletrônica usada no reflectômetro.

Fig.3.15 Interface gráfica do software AutoRPS.

Fig.3.16 Lâmina de vidro metalizada com paládio.

Fig.3.17 Configuração do prisma para definição do ponto de referência.

Fig.3.18 Prisma na horizontal com feixe alinhado na linha vertical.

Fig.3.19 Prisma após rotação de 90° com feixe desalinhado da linha na vertical.

Fig.3.20 Prisma após nova rotação de 90° com feixe desalinhado da linha na vertical.

Fig.3.21 Configuração do prisma com laser IR para incidência perpendicular.

Fig.4.1 Esquema do reflectômetro para determinação de erros: I – íris, S – *splitter*, D_1 – fotodetector de sinal, D_2 – fotodetector de referência, $MP(\theta)$ – Motor de passo do estágio de rotação, $MP(x)$ – motor de passo de translação x , $MP(y)$ – motor de passo para translação y , $MP(w)$ – motor de passo para correção do fotodetector D_1 e θ – ângulo de incidência.

Fig.4.2 Razão entre os fotodetectores D_1 e D_2 em função do tempo na configuração da Fig.4.1.

Fig.4.3 Partes real e imaginária da permissividade relativa para Pd puro [27] e hidrogenado [28]. (Extraída de [16]).

Fig.4.4 (a) Configuração de Kretschmann com filme de paládio. (b) Configuração de Kretschmann com filmes de ouro/paládio.

Fig.4.5 Reflectância teórica dos filmes de Pd e Au/Pd na configuração mostrada na Fig.4.4 b, com prisma BK7 e meio externo vácuo.

Fig.4.6 Espessuras ótimas e máximas sensibilidades para filmes de paládio para a configuração da Fig.4.4 (a) (Extraída de [16]).

Fig.4.7 Configuração de Kretschmann para excitação de plásmon de superfície em filmes de Pd.

Fig.4.8 Configuração da montagem experimental do prisma em contato com o suporte da célula de gás.

Fig.4.9 Reflectâncias teórica e experimental para filme de paládio de espessura $d_{Pd} = 9,1$ nm com prisma BK7.

Fig.4.10 Reflectância diferencial medida na configuração Pd/N₂ relativamente à configuração Pd/Ar para $d_{Pd} = 9,1$ nm com prisma BK7.

Fig.4.11 Reflectância diferencial na configuração Pd/H₂ relativamente à configuração Pd/Vácuo, calculada, para $d_{Pd} = 9,1$ nm com prisma BK7.

Fig.4.12 Reflectância diferencial medida na configuração Pd/H₂ relativamente à configuração Pd/N₂.

Fig.4.13 Comparação do efeito provocado pelo H₂ com o efeito provocado pela mudança do índice de refração do meio externo.

Fig.4.14 Foto do filme de paládio antes e após a exposição ao H₂ a 4%.

Fig.4.15 Configuração experimental utilizada em [25] para detecção de H₂. (Extraída de [25])

Fig.4.16 Sinal detectado para ciclos sucessivos de N₂ puro e 4% de H₂ em N₂. (Extraída de [25])

Fig.4.17 Processo de absorção de H₂ observado no reflectômetro para $\theta = 46^\circ$.

Fig.4.18 Curva de reflectância teórica e experimental para filmes de ouro em função do ângulo de incidência para $d_{Au} = 44,5$ nm.

Fig.4.19 Configuração de Kretschmann para excitação de plásmon de superfície em filmes de Au/Pd.

Fig.4.20 Reflectância teórica e experimental do filme de Au/Pd com o prisma BK7 e no vácuo em função do ângulo de incidência com $d_{Pd} = 35,5$ nm e $d_{Au} = 13,5$ nm.

Fig.4.21 Reflectância teórica e experimental do filme de Au/Pd com o prisma BK7 e no vácuo em função do ângulo de incidência com $d_{Pd} = 35,5$ nm e $d_{Au} = 13,5$ nm e detalhamento da variação da reflectância.

Fig.4.22 Reflectância diferencial medida na configuração Au/Pd/Ar relativamente à configuração Au/Pd/N₂ em função do ângulo de incidência com $d_{Pd} = 35,5$ nm e $d_{Au} = 13,5$ nm.

Fig.4.23 Reflectância diferencial na configuração Au/Pd/H₂ relativamente à configuração Au/Pd/Vácuo, calculada para $d_{Au} = 35,5$ e $d_{Pd} = 13,5$ nm com prisma BK7.

Fig.4.24 Reflectância diferencial medida experimentalmente na configuração Au/Pd/H₂ relativamente à configuração Au/Pd/N₂ em função do ângulo de incidência, para $d_{Au} = 35,5$ e $d_{Pd} = 13,5$ nm com prisma BK7.

Fig.4.25 Comparação do efeito provocado pelo H₂ com o efeito provocado pela mudança do índice de refração do meio externo. Espessura $d_{Au} = 35,5$ e $d_{Pd} = 13,5$ nm com prisma BK7.

Fig.4.26 Foto do filme de ouro/paládio antes e após a exposição ao H₂ a 4% em N₂.

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Esquema de excitação de passo completo.

Tabela 3.2 Esquema de excitação de meio passo.

1. Introdução

Neste trabalho foi desenvolvido um reflectômetro controlado por computador operando no infravermelho próximo [1] e foi testada sua funcionalidade na detecção de hidrogênio (H_2) por ressonância de plásmon de superfície (RPS) em filmes finos de paládio e ouro/paládio. O reflectômetro automatizado operando no infravermelho pode ser empregado na caracterização de superfícies ópticas, filmes finos, e processos envolvendo reações de superfície para o desenvolvimento de sensores. Essa classe de reflectômetro emprega radiação invisível e utiliza um prisma de acoplamento, em que o feixe de radiação ilumina a superfície sob teste, em condições de reflexão interna total, tornando impossível realizar ajustes para a iluminação do ponto sob teste na superfície, para um dado ângulo de incidência, com o auxílio da observação visual direta do feixe. Essa dificuldade motivou o desenvolvimento de um procedimento analítico que permite determinar o deslocamento a ser realizado na superfície para um dado ângulo de incidência, de forma a manter estacionário o ponto da superfície sob iluminação.

Com a implementação computacional desse procedimento, o emprego de motores de passo e o desenvolvimento de algoritmos de controle de posicionamento e aquisição de dados, foi possível desenvolver um reflectômetro, com ajustes automáticos e precisos do ângulo de incidência e do ponto de iluminação na superfície sob teste. Uma versão anterior do reflectômetro, operando com ajustes manuais, foi descrita na dissertação de mestrado de Daniel Ferreira da Ponte [2]. Naquela configuração um experimento típico de levantamento da curva de reflectância de uma superfície, com aquisição de cem pontos, durava horas, enquanto que no sistema automatizado duzentos e quarenta pontos são obtidos em quinze minutos. Com a automatização houve uma redução no tempo de duração dos experimentos. Assim foi possível obter um número maior de pontos experimentais aumentando a precisão.

O fenômeno de ressonância de plásmon de superfície pode ser observado na configuração básica de Kretschmann [3] e [4], na configuração de Otto [5], em grades de difração [6, 7, 8, 9] e em configurações especiais de fibra óptica [10,11]. O reflectômetro construído utiliza a configuração de Kretschmann onde um filme fino metálico sobre substrato de vidro é posto em contato óptico com um prisma de acoplamento para observação do efeito. A RPS é utilizada na caracterização óptica de superfícies [6], [12] e [13], de filmes finos [4], [14], bem como no desenvolvimento de sensores de processos químicos e físicos que ocorram na vizinhança de uma superfície [3], [10] e [15].

O laser emite em $\lambda = 975,1$ nm e essa escolha se dá uma vez que foi observado recentemente que a utilização de oscilações de plásmon de superfície na região espectral do infravermelho, em torno de $\lambda = 1$ μm , possibilitaria o desenvolvimento de sensores baseados em RPS com aumento significativo de sensibilidade [16]. Por exemplo, o efeito de ressonância de plásmon de superfície em filmes de ouro em $\lambda = 1$ μm exibe uma sensibilidade 10 vezes maior do que aquela que seria obtida utilizando-se um laser de HeNe, operando em $\lambda = 0,633$ μm [16].

Com a construção do reflectômetro automatizado, foi possível realizar a detecção de hidrogênio. O H_2 , por ser uma molécula pequena, penetra facilmente em diversos metais causando aumento de volume e, para altas concentrações, provoca rachaduras. Essa absorção provoca alterações nas características elétricas e ópticas dos metais, possibilitando a detecção de H_2 por RPS. Demonstrou-se que em um filme metálico fino depositado em uma fibra óptica, onde era permitida a detecção de vários gases especiais, o paládio foi o único que detectou apenas hidrogênio [17]. Por essa razão o paládio foi escolhido nos experimentos de detecção de hidrogênio.

No Capítulo 2 são apresentadas as condições de existência de plásmon de superfície em metais, a configuração utilizada para excitação e o comportamento dessas oscilações em filmes finos metálicos. O Capítulo 3 descreve a construção do reflectômetro com

detalhamento da montagem experimental, das peças motorizadas de controle, do protocolo de aquisição de dados e da metodologia adotada para realização de um experimento. No Capítulo 4, é realizada a observação experimental do efeito causado pelo H₂ em filmes finos de paládio e ouro/paládio e serão comentados os resultados experimentais obtidos pelo monitoramento dos filmes expostos ao hidrogênio. No Capítulo 5 são descritas as conclusões do trabalho e perspectivas futuras.

2. Plásmom de Superfície em Interface Simples

Plásmoms de superfície (PS) são oscilações eletromagnéticas confinadas à interface entre um metal e um meio transparente [18]. Como a energia é confinada, essas oscilações tornam-se sensíveis às propriedades ópticas e estruturais da interface. Permitindo sua utilização na caracterização óptica de superfícies [6], [12] e [23], de filmes finos [4], [14], bem como no desenvolvimento de sensores de processos químicos e físicos que ocorram na vizinhança de uma superfície [3], [10].

2.1. Plásmom de Superfície

A determinação das condições de existência de PS em uma interface pode ser feita com base na Fig.2.1, onde existe uma única onda de entrada no meio 1, de permissividade ϵ_1 , uma única onda de saída no meio 2, de permissividade ϵ_2 , e os dois meios são considerados semi-infinitos. Admite-se que a onda incidente esteja polarizada no plano de incidência.

A onda plana no meio i ($i = 1,2$) é representada pelo campo elétrico \vec{E}_i e magnético \vec{H}_i e pelo vetor de onda \vec{K}_i , na frequência angular $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, com λ representando o comprimento de onda no vácuo.

Podem-se escrever os campos elétrico e magnético no meio i na forma

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{0_i} e^{-j(\vec{K}_i \cdot \vec{X})} \quad (2.1)$$

e

$$\vec{H}_i = \frac{1}{\omega \mu_0} (\vec{K}_i \times \vec{E}_i), \quad (2.2)$$

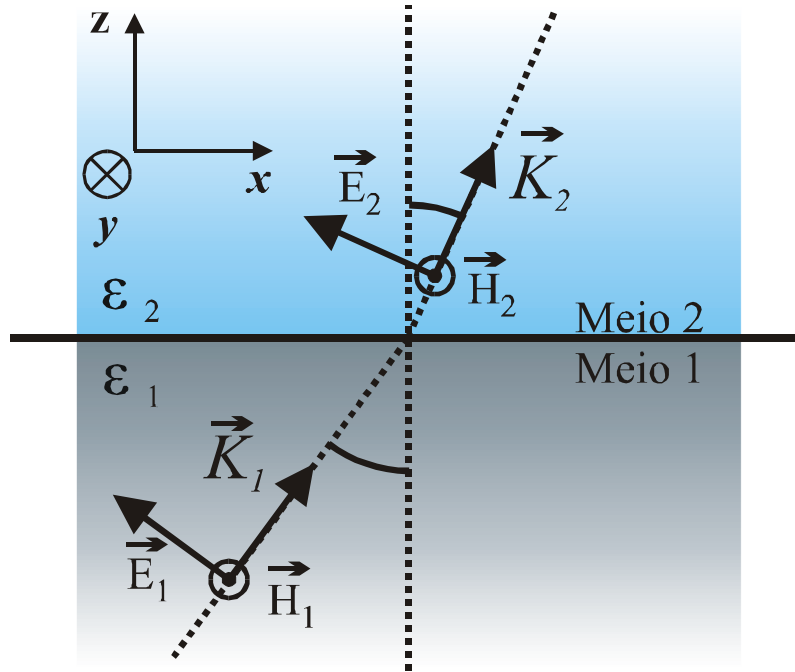


Fig.2.1 Geometria usada para análise da existência de plásmon de superfície.

[19] onde $\vec{X} = x\hat{a}_x + y\hat{a}_y + z\hat{a}_z$ é o vetor posição, $\vec{K}_i = (k_{ix}, 0, k_i)$ e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Dado que $\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_i \vec{E}_i) = 0$ e admitindo ambos os meios homogêneos, tem-se $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}_i = 0$.

Com base na equação (2.1), essa expressão fornece

$$\vec{K}_i \cdot \vec{E}_{0i} = 0. \quad (2.3)$$

Seja $\vec{E}_{0i} = (E_{0xi}, 0, E_{0zi})$. Então (2.3) fornece

$$k_{ix} E_{0xi} + k_i E_{0zi} = 0. \quad (2.4)$$

Da equação (2.4), uma possível escolha para \vec{E}_{0i} é da forma

$$\vec{E}_{0i} = A(-k_i, 0, k_{ix}), \quad (2.5)$$

$$\vec{E}_{0_2} = B(-k_2, 0, k_{1x}) \quad (2.6)$$

e portanto

$$\vec{E}_1 = A(-k_1, 0, k_{1x})e^{-j(k_{1x}x+k_1z)}, \quad (2.7)$$

$$\vec{E}_2 = B(-k_2, 0, k_{2x})e^{-j(k_{2x}x+k_2z)}. \quad (2.8)$$

Agora serão deduzidas as expressões para os campos magnéticos incidente e transmitido aplicando-se a equação (2.2). Iniciando pelo produto vetorial do segundo membro da expressão (2.2), tem-se

$$(\vec{K}_i \times \vec{E}_i) = -C(0, k_i^2 + k_{ix}^2, 0)e^{-j(k_{ix}x+k_iz)}, \quad (2.9)$$

onde C é uma constante que assume o valor de A ou B . Aplicando a relação $\vec{K}_i \bullet \vec{K}_i = \epsilon_i k_0^2$ com $k_0 = \omega / c = 2\pi / \lambda$, ϵ_i sendo a permissividade relativa do meio i e usando $\vec{K}_i \bullet \vec{K}_i = k_i^2 + k_{ix}^2$ o produto vetorial acima torna-se

$$(\vec{K}_i \times \vec{E}_i) = -C\epsilon_i k_0^2 (0, 1, 0)e^{-j(k_{ix}x+k_iz)}. \quad (2.10)$$

Substituindo a equação (2.10) na (2.2) encontram-se os campos magnéticos, incidente e transmitido nas formas

$$\vec{H}_1 = -\frac{A\epsilon_1 k_0^2}{\omega\mu_0} (0, 1, 0)e^{-j(k_{1x}x+k_1z)}, \quad (2.11)$$

$$\vec{H}_2 = -\frac{B\epsilon_2 k_0^2}{\omega\mu_0} (0, 1, 0)e^{-j(k_{2x}x+k_2z)}. \quad (2.12)$$

Aplicando-se a condição de continuidade da componente tangencial do campo elétrico na interface ($z = 0$), ou seja, $\hat{u} \times \Delta \vec{E} = 0$ onde \hat{u} é o vetor unitário na direção perpendicular à interface, que nesse caso é o versor \hat{a}_z e $\Delta \vec{E}$ é a variação do campo elétrico, com o auxílio das equações (2.7) e (2.8) chega-se a

$$Ak_1 e^{-jk_{1x}x} = Bk_2 e^{-jk_{2x}x}, \quad (2.13)$$

que só será satisfeita se

$$Ak_1 = Bk_2, \quad (2.14)$$

$$k_{1x} = k_{2x}. \quad (2.15)$$

A equação (2.15) mostra que a componente do vetor de onda paralela à interface se conserva quando a onda passa do meio 1 para o meio 2 e pode-se fazer $k_{1x} = k_{2x} = k_x$. Aplicando-se agora a condição de continuidade da componente tangencial do campo magnético na interface ($z = 0$), ou seja, $\hat{u} \times \Delta \vec{H} = 0$ onde $\Delta \vec{H}$ é a variação do campo magnético, e com o auxílio das equações (2.11) e (2.12) e já usando o resultado da equação (2.15) obtém-se:

$$-\frac{B\varepsilon_2 k_0^2}{\omega\mu_0} + \frac{A\varepsilon_1 k_0^2}{\omega\mu_0} = 0, \quad (2.16)$$

ou equivalentemente

$$A\varepsilon_1 - B\varepsilon_2 = 0. \quad (2.17)$$

Escrevendo as condições (2.14) e (2.17) em forma matricial tem-se

$$\begin{pmatrix} k_1 & -k_2 \\ \varepsilon_1 & -\varepsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

A expressão (2.18) representa um sistema de duas equações homogêneas e dessa forma só admite solução não trivial se o determinante da matriz principal do sistema for nulo e assim

$$\det \begin{vmatrix} k_1 & -k_2 \\ \varepsilon_1 & -\varepsilon_2 \end{vmatrix} = 0, \quad (2.19)$$

ou seja,

$$\varepsilon_1 k_2 - \varepsilon_2 k_1 = 0. \quad (2.20)$$

A solução da equação (2.20) fornece duas condições de existência de campos nos dois lados da interface. A primeira ocorre quando ambos os meios são transparentes, ou seja, ε_1 , ε_2 , k_1 e k_2 são reais e ocorre transmissão total no ângulo de Brewster. A segunda ocorre no confinamento da onda eletromagnética, com k_1 e k_2 puramente imaginários. Esses dois casos são discutidos com mais detalhes nas secções a seguir.

2.1.1. Transmissão Total (Meios Transparentes)

Como ambos os meios são transparentes ε_1 , ε_2 , k_1 e k_2 são reais. Retomando a expressão (2.20) e sabendo que $\varepsilon_i = n_i^2$, pode-se escrever

$$n_1^2 k_2 - n_2^2 k_1 = 0. \quad (2.21)$$

Dividindo (2.21) por $n_1^2 k_2 + n_2^2 k_1$ em ambos os lados da expressão tem-se

$$r_p = \frac{n_1^2 k_2 - n_2^2 k_1}{n_1^2 k_2 + n_2^2 k_1} = 0, \quad (2.22)$$

onde r_p é o coeficiente de reflexão para onda na polarização paralela. Assim, tem-se $r_p = 0$ mostrando que se obteve uma única onda entrando e uma única onda saindo da interface quando ocorre a transmissão total, porém ainda não se trata do confinamento da onda.

2.1.2 Confinamento da Onda (Plásmon de Superfície)

Para ocorrer o confinamento da onda na interface os parâmetros k_1 e k_2 precisam ser puramente imaginários. Além disso, para que essa onda confinada permaneça se propagando paralelamente à interface, ou seja, na direção x , é necessário garantir que a componente x do vetor de onda seja real. Dessa forma faz-se necessário calcular as componentes do vetor de onda. Sabe-se que $\vec{K}_i \cdot \vec{K}_i = k_x^2 + k_i^2$ onde $\vec{K}_i \cdot \vec{K}_i = \varepsilon_i k_0^2$ por definição. Assim escreve-se $\varepsilon_i k_0^2 = k_x^2 + k_i^2$ e encontra-se

$$\varepsilon_1 k_0^2 = k_x^2 + k_1^2, \quad (2.23)$$

$$\varepsilon_2 k_0^2 = k_x^2 + k_2^2. \quad (2.24)$$

Obtendo o valor de k_1 de (2.23), o valor de k_2 de (2.24) e substituindo na equação (2.20) encontra-se

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.25)$$

substituindo (2.25) em (2.23) vem

$$k_1 = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.26)$$

e por fim substituindo (2.25) em (2.24)

$$k_2 = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.27)$$

onde k_x , é a componente do vetor de onda paralela a interface, k_1 e k_2 são as componentes do vetor de onda normal a interface nos meios 1 e 2, respectivamente e $k_0 = \omega / c = 2\pi / \lambda$.

Retomando as condições discutidas, ou seja, k_1 e k_2 puramente imaginários tem-se que

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0, \quad (2.28)$$

e para que a componente x do vetor de onda, k_x , seja real considerando (2.28) tem-se

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 < 0. \quad (2.29)$$

Observe que as condições das inequações (2.28) e (2.29) só podem ser satisfeitas se apenas um dos meios, por exemplo, o meio 2, exibir uma permissividade negativa, tal que,

$$\varepsilon_2 < -\varepsilon_1 \quad (2.30)$$

e essa condição é obtida em metais na faixa de frequência inferior à frequência de plasma [19].

Sob as condições dadas pelas equações (2.14) e (2.17), escrevem-se os campos resultantes (2.7), (2.8), (2.11) e (2.12) respectivamente nas formas

$$\vec{E}_1 = A(-j\gamma_1, 0, k_x) e^{-jk_x x} e^{\gamma_1 z}, \quad (2.31)$$

$$\vec{E}_2 = A \left(-j\gamma_1, 0, \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} k_x \right) e^{-jk_x x} e^{\gamma_2 z}, \quad (2.32)$$

$$\vec{H}_1 = -\frac{A\epsilon_1 k_0^2}{\omega\mu_0} (0, 1, 0) e^{-jk_x x} e^{\gamma_1 z}, \quad (2.33)$$

$$\vec{H}_2 = -\frac{A\epsilon_1 k_0^2}{\omega\mu_0} (0, 1, 0) e^{-jk_x x} e^{\gamma_2 z}, \quad (2.34)$$

com $\gamma_1 = |k_1|$ e $\gamma_2 = -|k_2|$. O parâmetro k_x é real e dessa forma a onda se propaga na direção x . Porém k_1 e k_2 são puramente imaginários e assim concluímos que a intensidade da onda cresce ou decresce exponencialmente à medida que se afasta da interface ($z = 0$). A solução exponencialmente crescente não é fisicamente realizável, pois a energia do sistema é finita. Escolhe-se portanto o sinal de γ_1 positivo e o sinal de γ_2 negativo, fazendo com que a intensidade de campo decaia exponencialmente em ambos os lados da interface, e o sistema fica assim fisicamente realizável.

Para continuar o estudo sobre o confinamento da onda é necessário estudar o comportamento da potência eletromagnética calculando-se o vetor de Poynting

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \vec{E} \times \vec{H}^*. \quad (2.35)$$

Substituindo as equações (2.31), (2.32), (2.33) e (2.34) na expressão (2.35) chega-se a [19]

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \frac{|A|^2 \epsilon_1 k_0^2}{\omega\mu_0} \begin{cases} (k_x, 0, j\gamma_1) e^{2\gamma_1 z}, z < 0 \\ \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} k_x, 0, j\gamma_1 \right) e^{2\gamma_2 z}, z > 0 \end{cases}. \quad (2.36)$$

A partir da equação (2.36) observa-se que a componente z do vetor de Poynting é puramente imaginária e assim tem-se que não há fluxo de potência ativa nessa direção. Porém

a componente x do vetor de Poynting é real mostrando fluxo de potência nessa direção. A componente x do vetor de Poynting é dada por,

$$S_x = \frac{1}{2} \frac{|A|^2 \varepsilon_1 k_0^2 k_x}{\omega \mu_0} \begin{cases} e^{2\gamma_1 z}, z < 0 \\ \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right) e^{2\gamma_2 z}, z > 0 \end{cases} \quad (2.37)$$

A Fig.2.2 mostra qualitativamente o perfil da componente x da densidade de potência S_x como função da coordenada z . Pode-se observar que a densidade de potência S_x possui valor máximo na interface entre os meios e decai exponencialmente à medida que se afasta da interface em direção a qualquer meio, e essa propriedade caracteriza o confinamento de potência. É importante observar que a componente S_x é negativa no metal. Isso significa que S_x aponta no sentido $-x$ no metal e no sentido $+x$ no ar.

A potência eletromagnética da onda de superfície no sentido $+x$ pode ser calculada integrando-se a densidade de potência ao longo de uma região retangular de largura Y ao longo da direção y o que fornece

$$P = Y \int_{-\infty}^{\infty} S_x dz \quad (2.38)$$

Substituindo (2.37) em (2.38) e utilizando (2.25), (2.26) e (2.27) obtém-se [19],

$$P = Y \frac{|A|^2 k_0^2 \varepsilon_1^{1/2}}{2\omega \mu_0 |\varepsilon_2|^{3/2}} \left[\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2 \right] \quad (2.39)$$

Considerando o meio 2 como sendo o metal, observa-se da equação (2.39) que a potência eletromagnética flui no sentido $+x$ para toda faixa de frequência inferior à frequência de plasma do metal, na qual a condição $\varepsilon_2 < -\varepsilon_1$ é satisfeita. Essa é a condição para a existência do confinamento da oscilação.

Existem diversas formas para excitar plásmon de superfície incluindo o uso de filmes metálicos sobre grades de difração [6], [8] e [9], fibras ópticas metalizadas [10,11] e com emprego das configurações de Otto [5] e Kretschmann [4], [20], [21], sendo essa última a configuração empregada neste trabalho.

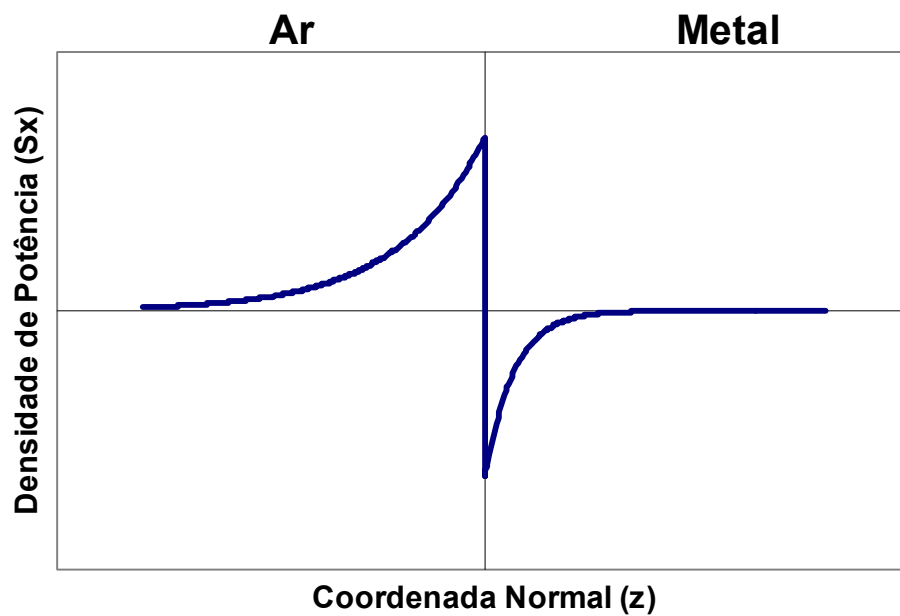


Fig.2.2 Densidade de potência associada ao plásmon de superfície em uma interface Ar-Metal.

2.2. Configuração de Kretschmann

As condições de existência do plásmon de superfície discutidas até o momento e resumidas pelas equações (2.28) e (2.29), implicam que a componente x do vetor de onda associado à oscilação seja da forma

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} = k_{PS} > k_0. \quad (2.40)$$

A desigualdade apresentada na expressão (2.40) impossibilita o confinamento da onda pela simples iluminação direta de uma estrutura multicamadas com interfaces paralelas, pois o número de onda do campo incidente pela interface externa é sempre menor que o parâmetro k_{PS} .

Assim para se conseguir um campo evanescente incidente em um lado da interface e aumentar o número de onda desse campo é utilizada uma estrutura composta por um prisma de acoplamento, o filme metálico e o meio externo, que em aplicações de sensores é o meio a ser estudado. Essa estrutura é mostrada na Fig.2.3 e é a configuração originalmente proposta por Kretschmann [4]. O metal pode ser evaporado diretamente na face retangular do prisma, mas em geral ele é evaporado em uma lâmina de sílica que é posta em contato óptico com o prisma, como apresentado da Fig.2.4. A espessura do filme metálico d tem de ser delgada o suficiente de forma a permitir que o campo transmitido pelo metal atinja o meio externo com uma amplitude significativa.

Na configuração da Fig.2.3 o prisma aumenta o número de onda do campo incidente para $k_p = n_1 k_0$ tornando possível a excitação do plásmom.

Na Fig.2.3 o meio 2 é um metal com permissividade da forma

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2' + j\varepsilon_2'' , \quad (2.41)$$

e na faixa de frequências inferior à frequência de plasma tem-se que $\varepsilon_2' < 0$. De acordo com o que foi discutido na equação (2.28) e levando em consideração a configuração da Fig.2.3 tem-se

$$\varepsilon_2' + \varepsilon_3 < 0 . \quad (2.42)$$

O vetor de onda do PS paralelo à interface, considerando os meios 2 e 3 semi-infinitos, como mostrado na Fig.2.5, pode ser escrito na forma [14]

$$K_0 = K'_0 + jK''_0, \tag{2.43}$$

e é dado por

$$K_0 = k_0 \left(\frac{\epsilon_2 \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right)^{1/2}, \tag{2.44}$$

onde $k_0 = 2\pi/\lambda$.

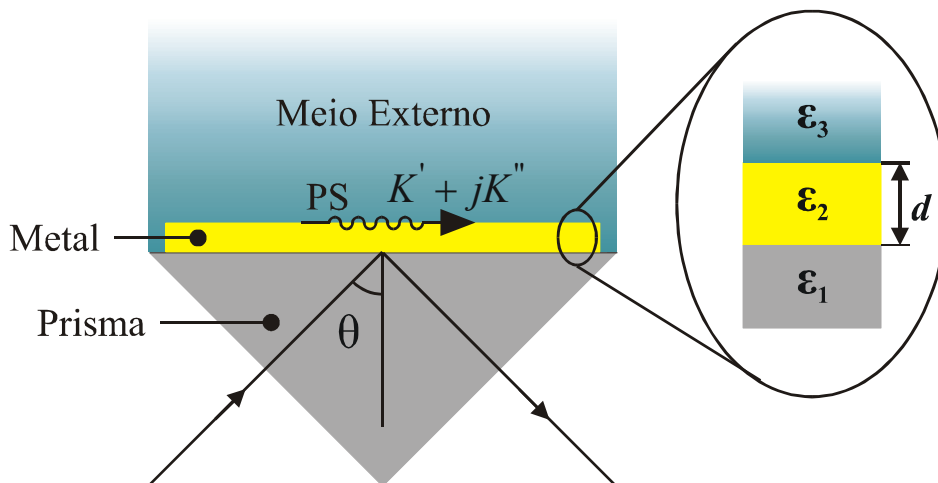


Fig.2.3 Configuração de Kretschmann para excitação de plásmom de superfície.

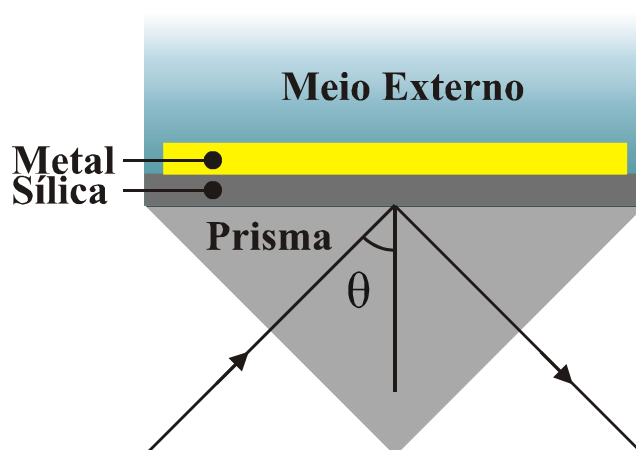


Fig.2.4 Configuração de Kretschmann para excitação de plásmom de superfície utilizando substrato de sílica.

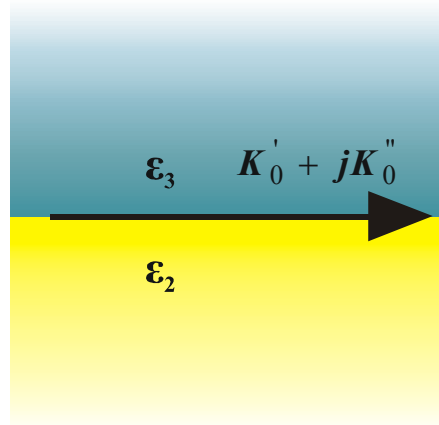


Fig.2.5 Interface de propagação do PS para meios 2 e 3 considerados semi-infinitos.

O vetor de onda na interface de interesse possui uma constante de propagação K'_0 e uma constante de atenuação K''_0 . Essas constantes são importantes e podem ser determinadas substituindo (2.41) em (2.44) e assumindo o regime de pequenas perdas onde $\frac{\epsilon''_2}{\epsilon'_2} \ll 1$, o que fornece [14]

$$K'_0 = k_0 \left(\frac{\epsilon'_2 \epsilon_3}{\epsilon'_2 + \epsilon_3} \right)^{1/2}, \quad (2.45)$$

$$K''_0 = K'_0 \left[\frac{\epsilon''_2 \epsilon_3}{2\epsilon'_2 (\epsilon'_2 + \epsilon_3)} \right]. \quad (2.46)$$

Para o plásmon de superfície ser medido é necessário sustentar um grande número de oscilações espaciais ao longo da direção de propagação, antes que sua intensidade decaia completamente por perdas dentro do metal. Essa característica para a observação do plásmon de superfície é obtida da condição

$$|K''_0|/K'_0 \ll 1, \quad (2.47)$$

ou substituindo as expressões (2.45) e (2.46) na Eq.(2.47) chega-se a

$$\frac{|\varepsilon_2''|\varepsilon_3}{2\varepsilon_2(\varepsilon_2' + \varepsilon_3)} \ll 1. \quad (2.48)$$

A análise da condição dada pela equação (2.48) permite determinar a faixa de comprimentos de onda em que um determinado metal suporta a excitação do plásmon de superfície [22].

A reflectância da estrutura apresentada na Fig.2.3 pode ser determinada usando a formulação de Fresnel para uma camada simples possuindo duas interfaces separando os meios 1, 2 e 3, com permissividade ε_1 , ε_2 e ε_3 , respectivamente, onde o meio 2 é o metal com espessura d . Para a geometria apresentada na Fig.2.3 a reflectância é dada por [14]

$$R = \frac{|r_{12} + r_{23} \exp(-2jk_2d)|^2}{|1 + r_{12}r_{23} \exp(-2jk_2d)|^2}, \quad (2.49)$$

com o coeficiente da i -ésima interface, para a polarização p sendo

$$r_{i,i+1} = \frac{\varepsilon_{i+1}k_i - \varepsilon_i k_{i+1}}{\varepsilon_{i+1}k_i + \varepsilon_i k_{i+1}}, \quad (2.50)$$

com $i=1, 2$ e

$$k_i = k_0 [\varepsilon_i - \varepsilon_1 (\sin \theta)^2]^{1/2}, \quad (2.51)$$

com $i=1, 2$ e 3.

A equação (2.49) é empregada na análise das propriedades básicas do fenômeno de ressonância de plásmon de superfície dentro do regime de pequenas perdas definido pela inequação (2.48). Dentro do regime de pequenas perdas e usando resultados obtidos na referência [14], a expressão (2.49) é aproximada para

$$R \approx 1 - \frac{(1 - R_{\min})K''^2}{(k_x - K')^2 + K''^2}, \quad (2.52)$$

onde

$$k_x = \sqrt{\varepsilon_1} k_0 \sin \theta, \quad (2.53)$$

K' e K'' representam a parte real e imaginária respectivamente do vetor de onda do PS para a configuração de Kretschmann e R_{min} é o valor mínimo da reflectância que ocorre para $k_x = K'$.

Para um dado metal de espessura d os parâmetros K' , R_{min} e K'' dependem das permissividades ε_2 e ε_3 . Assim mudanças ocorridas no meio externo e no metal alteram as permissividades ε_2 e ε_3 que podem ser detectadas e medidas pelo estudo dos parâmetros K' , R_{min} e K'' , ou seja pelo estudo da reflectância da estrutura.

A Fig.2.6 apresenta uma curva da reflectância definida pela equação (2.52) com a reflectância média [22]

$$\bar{R} = \frac{1}{2}(1 + R_{min}) \quad (2.54)$$

ocorrendo em $k_x = K' \pm |K''|$ e com $|K''|$ definindo a meia largura de linha a meia altura (HWHM) da curva de ressonância.

Observa-se da Fig.2.6 que $K' = k_x$ em $\theta = \theta_{PS}$ e $R = R_{min}$ logo

$$K' = \sqrt{\varepsilon_1} k_0 \sin \theta_{PS}. \quad (2.55)$$

Tem-se também que $R = \bar{R}$ se $|K''| = k_x - K'$ e assim vem

$$|K''| = \sqrt{\varepsilon_1} k_0 (\sin \theta - \sin \theta_{PS}). \quad (2.56)$$

No regime de pequenas perdas onde $|K''| \ll K'$, ou equivalentemente $w_{PS} \ll \theta_{PS}$, onde w_{PS} representa a meia largura angular, pode-se realizar a seguinte aproximação de primeira ordem para a função seno

$$\sin \theta \approx \sin \theta_{PS} + \left(\frac{d}{d\theta} \sin \theta \Big|_{\theta=\theta_{PS}} \right) \Delta\theta = \sin \theta_{PS} + \cos \theta_{PS} (\theta - \theta_{PS}) \quad (2.57)$$

e assim a expressão (2.56) torna-se

$$|K''| = \sqrt{\epsilon_1} k_0 w_{PS} \cos \theta_{PS}. \quad (2.58)$$

Substituindo (2.53), (2.54) e (2.58) em (2.52) e usando a aproximação (2.57) a reflectância assume a forma

$$R \approx 1 - \frac{(1 - R_{\min}) w_{PS}^2}{(\theta - \theta_{PS})^2 + w_{PS}^2}. \quad (2.59)$$

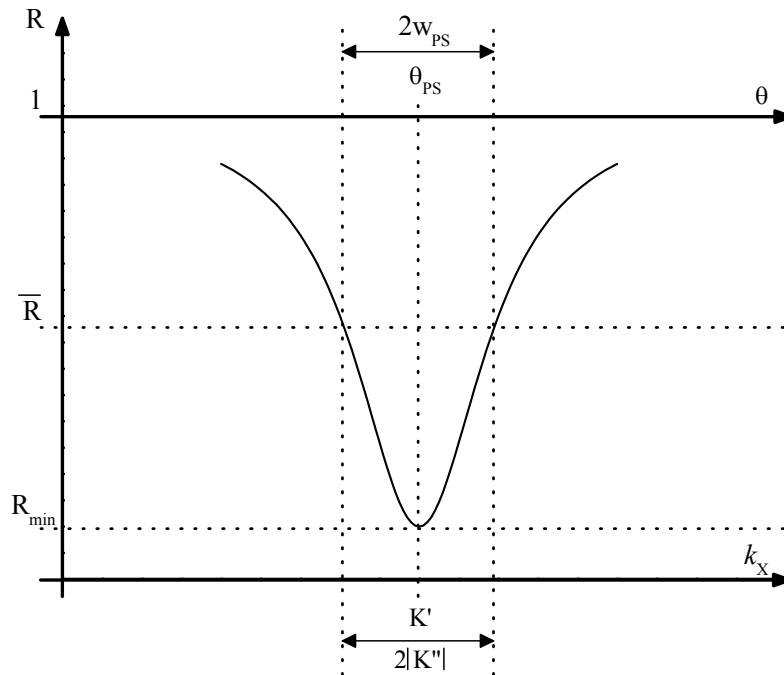


Fig.2.6 Curva aproximada da reflectância para a configuração de Kretschmann.

Nas curvas obtidas experimentalmente em filmes de ouro, apresentadas neste trabalho, a forma da lorentziana apresentada nas equações (2.52) e (2.59) representa razoavelmente bem o procedimento geral da reflectância para $\theta < \theta_{PS}$. Entretanto a curva real de reflectância em função do ângulo não é exatamente simétrica ao redor do ponto de mínima reflectância. Isso

ocorre porque a absorção dos metais é maior para altos ângulos de incidência e assim para $\theta > \theta_{PS}$ a reflectância tende a crescer mais lentamente que o previsto nas expressões (2.52) e (2.59).

Para concluir o estudo do fenômeno de RPS será apresentado o comportamento do efeito nos filmes metálicos mais utilizados nas pesquisas. No visível e infravermelho próximo o ouro (Au), o cobre (Cu), a prata (Ag) e o alumínio (Al) exibem ressonâncias estreitas e são largamente utilizados no desenvolvimento de sensores de plásmon de superfície [22]. As Figs. 2.7, 2.8 e 2.9 foram extraídas de [22] e exibem as dependências espectrais da espessura ótima e parâmetros correspondentes da curva de RPS para máxima sensibilidade do efeito perante variações de índice de refração do meio externo, para o caso de um meio externo gasoso ou aquoso. Os cálculos foram realizados para a configuração de Kretschmann apresentada na Fig.2.3 com o prisma de vidro BK7.

Da Fig.2.7 pode-se observar que o ouro, um dos metais utilizado nas medidas deste trabalho, para o desenvolvimento de sensores em meios gasosos com índice de refração próximo ao do vácuo, possui uma espessura ótima entre 62,5 e 65 nm para o comprimento de onda de 975,1 nm, que é o comprimento de onda empregado no reflectômetro.

Da dependência espectral do ângulo de ressonância para a espessura ótima dos filmes metálicos, mostrada na Fig.2.8, nota-se que o ângulo de ressonância do ouro no vácuo para o comprimento de onda de 975,1 nm fica próximo de 42°. Além disso, como mostrado na Fig.2.9 a meia largura reduzida definida por

$$w_r = w_{PS} / \sqrt{3}, \quad (2.60)$$

para o caso do ouro é aproximadamente 0,02° para $\lambda = 975,1$ nm. Essa é a menor largura dentre os metais apresentados. Essa característica torna atrativa a utilização do ouro no estudo do PS e, além disso, esse metal possui alta estabilidade química quando exposto à atmosfera.

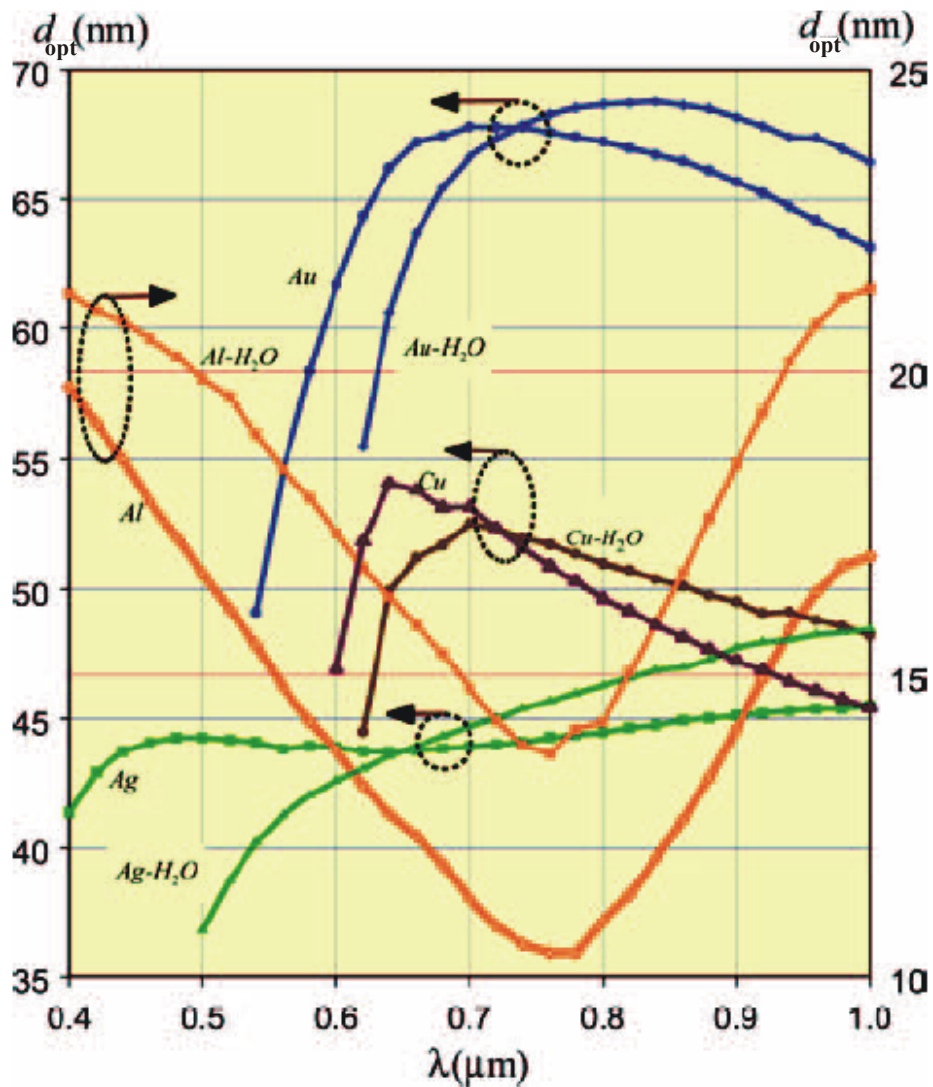


Fig.2.7 Dependência espectral da espessura ótima dos filmes de Au, Ag, Al e Cu no vácuo e expostos à água para um prisma BK7 na configuração de Kretschmann (Extraída de [22]).

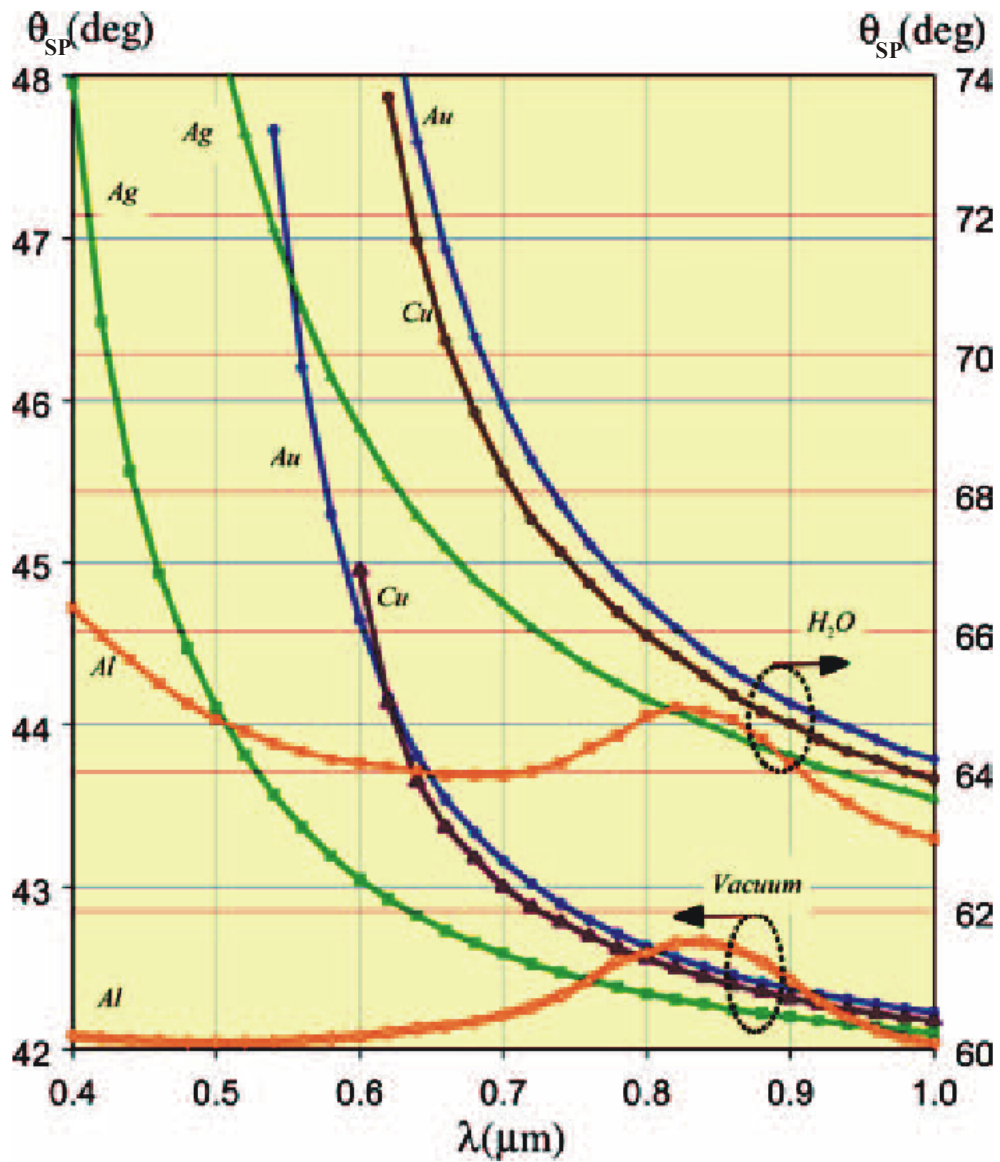


Fig.2.8 Dependência espectral do ângulo de ressonância para espessura ótima dos filmes de Au, Ag, Al e Cu no vácuo e expostos à água para um prisma BK7 na configuração de Kretschmann (Extraída de [22]).

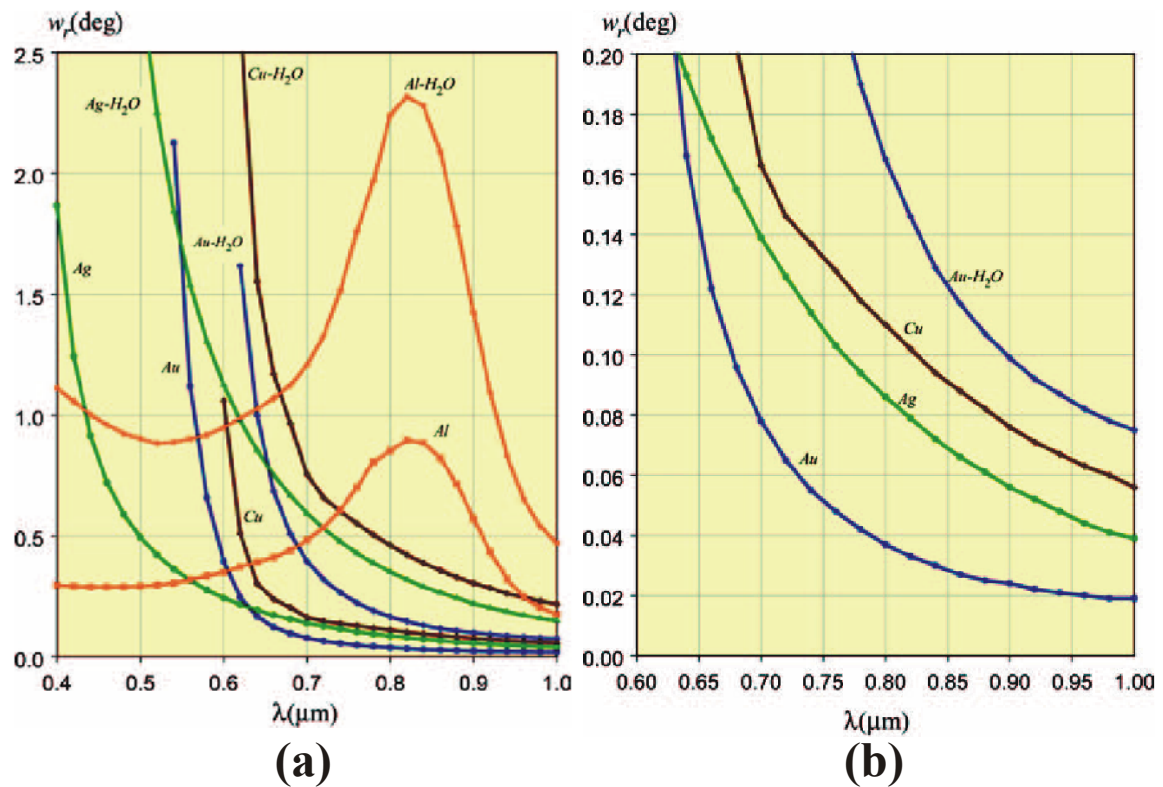


Fig.2.9 (a) Dependência espectral da meia largura reduzida para espessura ótima dos filmes de Au, Ag, Al e Cu no vácuo e expostos à água para um prisma BK7 na configuração de Kretschmann. (b) Expansão da dependência espectral da meia largura reduzida menor que $0,2^\circ$ na região espectral $0,6 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1 \mu\text{m}$ (Extraídas de [22]).

3. Construção do Reflectômetro

Foi observado recentemente que a utilização de oscilações de plásmons de superfície na região espectral do infravermelho, em torno de $\lambda = 1 \mu\text{m}$, possibilitaria o desenvolvimento de sensores com aumento significativo de sensibilidade [22]. Como já foi mencionado o efeito de RPS em filmes de ouro em $\lambda = 1 \mu\text{m}$ exibe uma sensibilidade 10 vezes maior do que aquela que seria obtida utilizando-se um laser de HeNe, operando em $\lambda = 0,633 \mu\text{m}$ [22]. Essa melhoria em potencial da sensibilidade motivou o desenvolvimento do reflectômetro operando no infravermelho, na configuração do prisma de acoplamento de Kretschmann [4].

Para medição precisa da reflectância é necessário que o ponto sob iluminação, na superfície superior do substrato onde está metalizado o filme, permaneça estacionário para todo ângulo de rotação do prisma. Além disso, o feixe de luz ilumina a superfície sob teste, em condições de reflexão interna total, tornando impossível realizar ajustes para a iluminação do ponto sob teste na superfície, para um dado ângulo de incidência, com o auxílio da observação visual direta do feixe. Estes motivos levaram a construção de um reflectômetro automático controlado por computador que realiza as correções necessárias para manter o ponto sob teste na superfície estático, para qualquer ângulo de incidência [1].

Essa construção teve por base a versão manual do reflectômetro descrita em [2], onde foram realizadas modificações para tornar possível a automação do sistema. Na versão anterior do reflectômetro cada levantamento de dependência angular poderia levar horas. Para obter um levantamento da dependência temporal era necessária a presença do operador no laboratório, e o manuseio das peças poderia provocar erros grosseiros. Com a automação do sistema, uma medida completa leva alguns minutos, o levantamento temporal é realizado através de programação e todos os movimentos das peças são comandados pelo software de controle, denominado *AutoRPS*. A redução da complexidade na obtenção das medidas tornou possível realizar a detecção de hidrogênio apresentada no Capítulo 4.

3.1. Montagem Experimental

A Fig.3.1 apresenta a configuração do reflectômetro automatizado. A fonte de luz é um laser infravermelho operando em 975,1 nm, com saída colimada e diâmetro do feixe de 1 cm. Esse feixe passa por uma íris (I) que transmite um diâmetro mínimo da ordem de 1 mm. Uma parte do feixe de luz é refletida pelo separador de feixes e detectado pelo fotodetector D_2 , que define o sinal de referência para eliminação de flutuações de intensidade do laser. O feixe transmitido incide no prisma e após reflexão é detectado pelo fotodetector D_1 . Os sinais de D_1 e D_2 são enviados para dois canais de uma placa de aquisição de dados DAS-16 (Keythley-Metrabyte) para processamento. A razão dos sinais dos fotodetectores de sinal e de referência é uma medida direta da reflectância da estrutura. Periodicamente, uma medida de calibração é realizada com o fotodetector de sinal posicionado entre o laser e o prisma para determinar a fração do feixe de referência que é transmitido para o prisma.

O prisma mostrado na Fig.3.1 é fixado em um suporte com liberdade de rotação em torno do eixo que passa pelo incentro da face triangular do prisma, com movimento controlado pelo motor de passo $MP(\theta)$. Translações ao longo de duas direções ortogonais no plano do substrato de vidro podem ser realizadas com a ação dos motores de passo $MP(x)$, $MP(y)$ e, além disso, tem-se o motor $MP(w)$ responsável por manter o fotodetector D_1 recebendo a máxima intensidade do feixe transmitido.

Um laser de HeNe, não mostrado na Fig.3.1, é utilizado em alguns experimentos de verificação do funcionamento adequado da rotina de posicionamento do prisma. Na região do infravermelho em torno de $\lambda = 1\mu\text{m}$, a largura angular da absorção ressonante pode atingir valores da ordem de 10^{-2} grau [22], e conseqüentemente, a procura pelo ângulo de acoplamento tem de ser realizada com extrema precisão. Em algumas aplicações, o substrato de vidro é apenas metalizado em alguns pontos da superfície. Se o ponto sob iluminação na superfície não for mantido estacionário durante a variação de ângulo de incidência, o efeito de

refração faz com que o feixe deixe de iluminar a região metalizada do substrato quando o ângulo de incidência é variado.

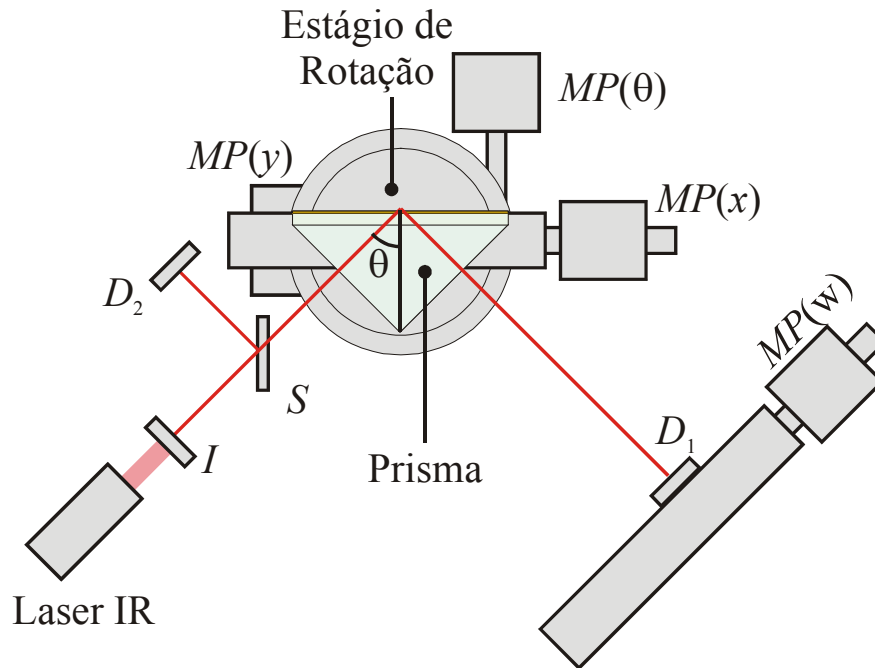


Fig.3.1 Reflectômetro automatizado: I – íris, S – *splitter*, D_1 – fotodetector de sinal, D_2 – fotodetector de referência, $MP(\theta)$ – Motor de passo do estágio de rotação, $MP(x)$ – motor de passo de translação x , $MP(y)$ – motor de passo para translação y , $MP(w)$ – motor de passo para correção do fotodetector D_1 e θ – ângulo de incidência.

3.1.1. Correção Devida a uma Rotação

A implementação desse tipo de reflectômetro requer que o ponto sob teste seja mantido estacionário na superfície metálica para um ângulo de incidência arbitrário [1,2]. Nessa montagem o prisma é fixado em um suporte de acrílico com graus de liberdade de translação em duas direções ortogonais ao longo do plano do substrato metalizado, e de rotação em torno de um eixo perpendicular à face triangular do prisma e que passa por seu incentro, conforme ilustrado na Fig.3.2. O cálculo da correção necessária para manter estacionário o ponto de incidência do laser na superfície superior do substrato foi dividido em duas etapas.

Na primeira etapa determina-se a distância (d_1) que define o ponto de incidência do feixe no prisma, mostrada na Fig.3.3, para a qual a um dado ângulo de incidência θ , o feixe atinja a superfície metalizada no ponto x' [1,2]. Observe que as variáveis controladas são o ângulo de incidência θ e a distância x' . Admite-se o sinal positivo (negativo) se o ponto de iluminação estiver à direita (esquerda) do centro do substrato, conforme ilustrado na Fig.3.3.

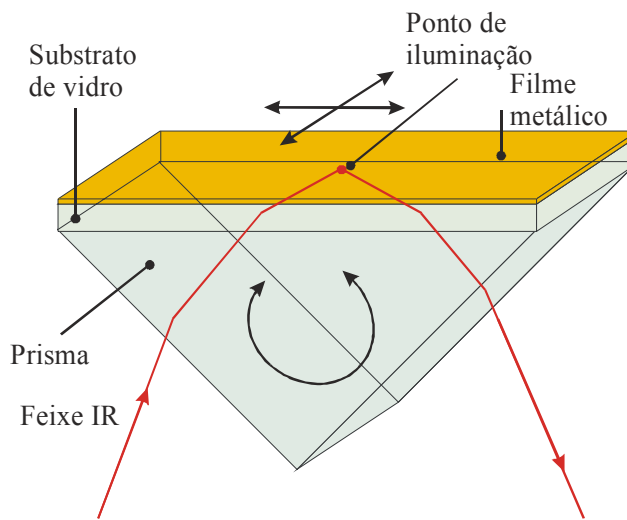


Fig.3.2 Configuração do prisma utilizada no reflectômetro.

Os parâmetros que definem a estrutura da Fig.3.3 são os índices de refração do prisma e do substrato, n e n_s , respectivamente, o ângulo interno e comprimento da face superior do prisma, α e L , respectivamente, e a espessura do substrato D_s . O prisma utilizado é isósceles, com altura h medida do vértice B . Os parâmetros que podem ser controlados externamente são o ângulo de incidência na face de entrada do prisma θ e a translação ao longo da direção x' .

Observando a Fig.3.3 a coordenada w pode ser expressa na forma

$$w = D_s \operatorname{tg} \delta - x' \quad (3.1)$$

e a refração na interface prisma-substrato fornece

$$\operatorname{sen} \delta = \frac{n}{n_s} \operatorname{sen} \beta. \quad (3.2)$$

Da expressão (3.2) tem-se

$$\cos \delta = (1/n_s) \sqrt{n_s^2 - (n \sin \beta)^2} \quad (3.3)$$

e inserindo as equações (3.2) e (3.3) na equação (3.1) chega-se a

$$w = nD_s \frac{\sin \beta}{\sqrt{n_s^2 - (n \sin \beta)^2}} - x' \quad (3.4)$$

A expressão (3.4) pode ser posta em função do ângulo externo θ , utilizando, com base na Fig.3.3, a relação

$$\beta = \alpha - \theta_i, \quad (3.5)$$

onde θ_i é o ângulo do feixe refratado na face de entrada do prisma e β é o ângulo de incidência na interface prisma-substrato, conforme ilustrado na Fig.3.3.

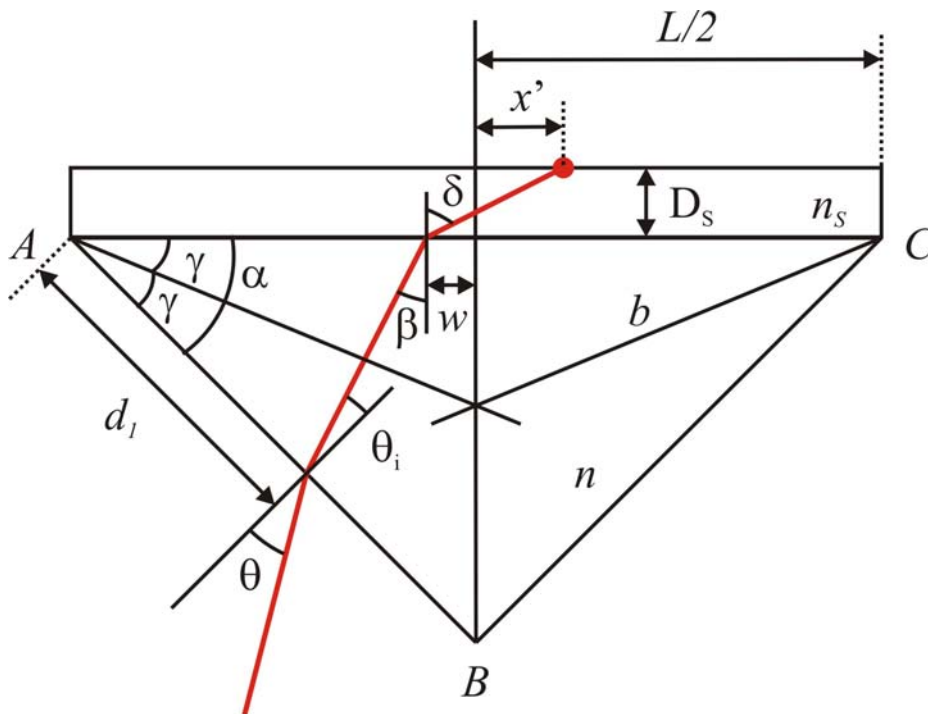


Fig.3.3 Geometria do prisma para definição do ponto de incidência do feixe laser.

Com o emprego da equação (3.5) e a Lei de Snell na face AB dada por,

$$\text{sen } \theta_i = \frac{\text{sen } \theta}{n}, \quad (3.6)$$

a equação (3.4) pode ser expressa na forma

$$w = D_s \frac{\text{sen } \alpha [n^2 - (\text{sen } \theta)^2]^{1/2} - \text{sen } \theta \cos \alpha}{\left\{ n_s^2 - \left\{ \text{sen } \alpha [n^2 - (\text{sen } \theta)^2]^{1/2} - \text{sen } \theta \cos \alpha \right\}^2 \right\}^{1/2}} - x'. \quad (3.7)$$

Obtido o parâmetro w , a distância d_1 é obtida diretamente da Lei dos Senos na Fig.3.3 ou seja

$$d_1(\theta, x') = (L/2 - w) \frac{\cos \beta}{\cos \theta_i}. \quad (3.8)$$

A expressão (3.8) é função dos parâmetros θ e x' e contém também a dependência com os parâmetros geométricos e ópticos do prisma e do substrato de vidro.

A segunda etapa do problema consiste em determinar a correção de posicionamento do prisma para um dado ângulo de rotação θ , de forma que o ponto de iluminação permaneça estacionário sobre a superfície. A condição inicial de posicionamento é aquela em que o feixe é alinhado de forma a incidir na face de entrada AB , sob incidência normal, com a face superior do prisma posicionada ao longo do plano horizontal, conforme ilustrado na Fig.3.4.

Na montagem experimental, o prisma é rotacionado em torno do eixo que passa pelo incentro e a direção do feixe de luz permanece estacionária. O ângulo de rotação é positivo no sentido horário e negativo, caso contrário. Quando o prisma sofre rotação, a face de entrada AB é deslocada para $A'B'$, conforme mostrado na Fig.3.4. O feixe de luz intercepta essa face no ponto P' , localizado a uma distância $d'(\theta)$ do vértice A' da Fig.3.4. A distância $d'(\theta)$ pode ser calculada com base no sistema de coordenadas xy com origem no incentro da face triangular do prisma, determinando-se:

- (i) as coordenadas $(x_{P'}, y_{P'})$ do ponto P' , a partir da intersecção da reta PP' com a reta $A'B'$;
- (ii) as coordenadas $(x_{A'}, y_{A'})$ do ponto A' .

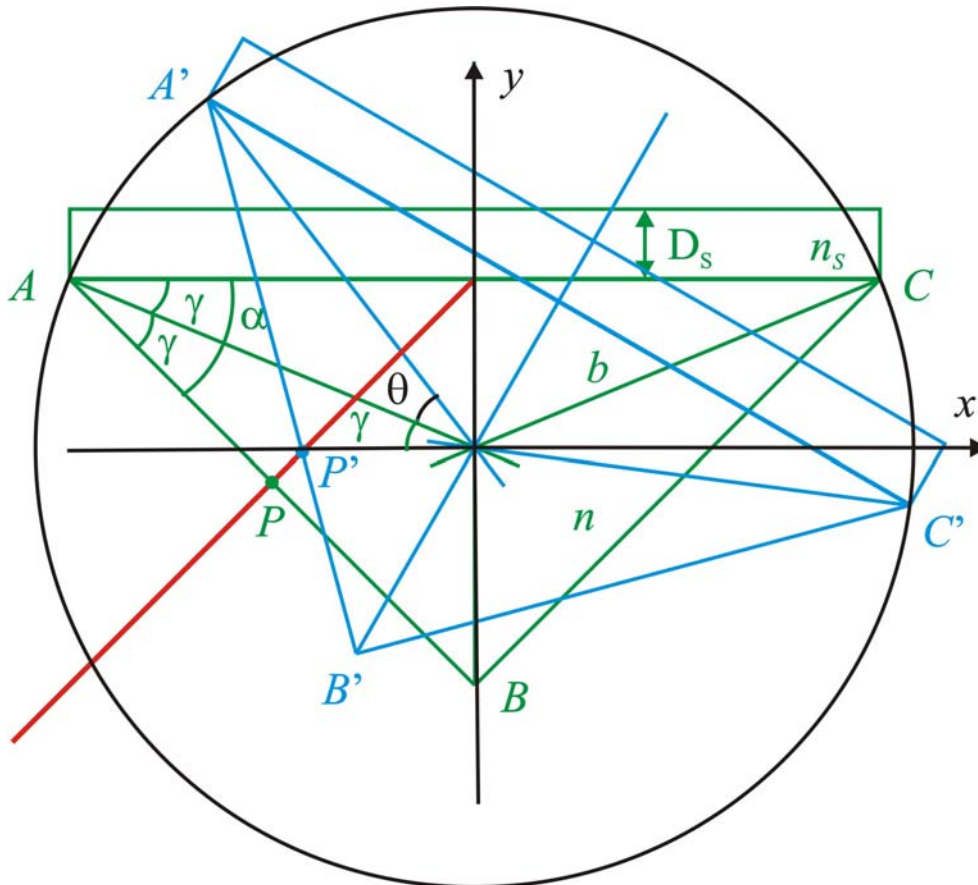


Fig.3.4 Geometrias do prisma antes e depois de uma rotação em torno do incentro.

Após algumas manipulações algébricas, pode se expressar essa distância na forma [1, 2]

$$d'(\theta) = \left\{ [f(\theta)]^2 + [g(\theta)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (3.9)$$

onde se tem

$$f(\theta) = \frac{b \operatorname{sen} \alpha [h \cos(\alpha/2) - \operatorname{sen}(\alpha/2) [h \operatorname{sen} \theta - b \cos(\alpha/2 + \theta)]]}{h \operatorname{sen}(\theta - \alpha) - b \cos(\theta - \alpha/2)} + b \cos(\alpha/2 + \theta) \quad (3.10)$$

e

$$g(\theta) = \frac{b \cos \alpha [h \cos(\alpha/2) - \sin(\alpha/2) [h \sin \theta - b \cos(\alpha/2 + \theta)]]}{h \sin(\theta - \alpha) - b \cos(\theta - \alpha/2)} + b [\sin(\alpha/2) - \sin(\alpha/2 + \theta)]. \quad (3.11)$$

Nas equações (3.10) e (3.11) b é a distância do incentro ao vértice A ou ao vértice C . A distância $d'(\theta)$ deve ser corrigida de uma quantidade

$$\Delta d'(\theta) = d'(\theta) - d_1(\theta, x'), \quad (3.12)$$

para que o feixe atinja a face superior do prisma no ponto de coordenada x' . Essa correção é realizada com uma translação $\Delta x'$ ao longo da direção x' , de forma que o feixe atinja a face $A''B''$ no ponto P'' , localizado a uma distância d_1 , conforme ilustrado na Fig.3.5. Essa translação é obtida considerando-se a Lei dos Senos para o triângulo $P'P''P'''$, mostrado na Fig.3.5, o que fornece

$$\Delta x'(\theta, x') = \frac{\cos \theta}{\cos(\alpha - \theta)} [d'(\theta) - d_1(\theta, x')]. \quad (3.13)$$

A correção $\Delta x'(\theta, x')$ devida a uma rotação é implementada automaticamente pelo software de controle dos experimentos. Assim a cada rotação o sistema realiza a correção necessária e o feixe irá sempre atingir o mesmo ponto independentemente do ângulo de rotação θ .

Resultados obtidos com o emprego de um laser de HeNe demonstraram o correto funcionamento do procedimento analítico de correção, implementado no programa *AutoRPS*. A inspeção visual direta do laser na superfície metalizada do substrato permitiu observar a condição estacionária do ponto de iluminação na superfície perante variações arbitrárias no ângulo de rotação do prisma.

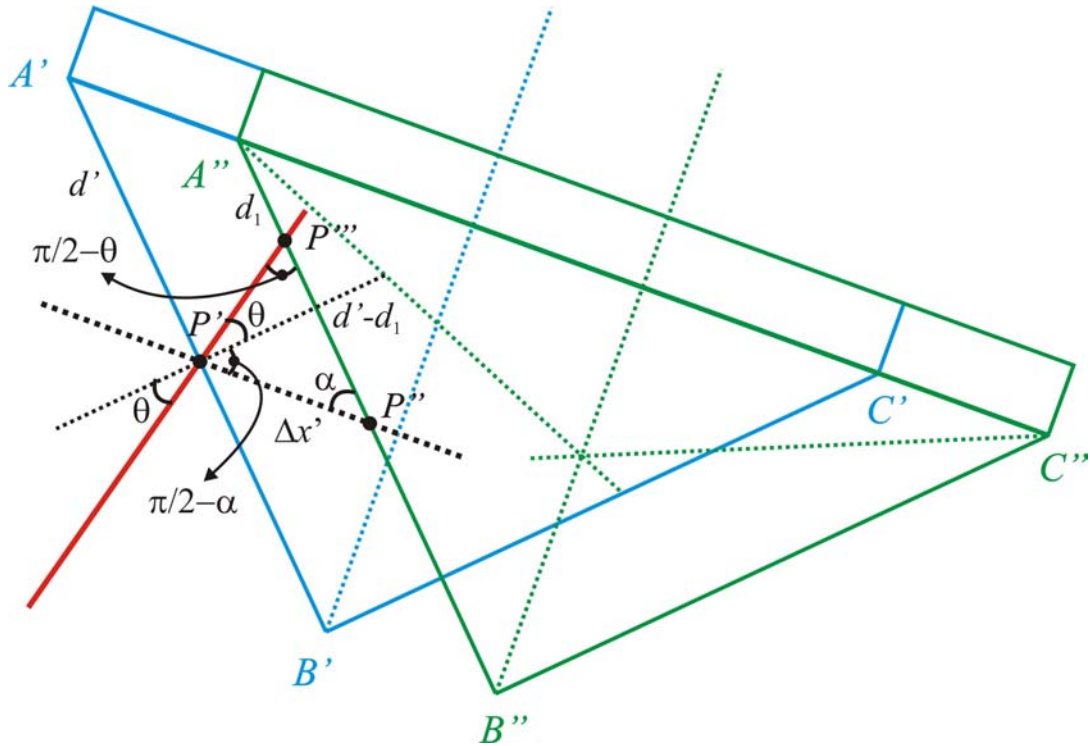


Fig.3.5 Geometria para determinação da correção de posicionamento do prisma.

3.1.2. Peças Motorizadas

Foram projetadas e fabricadas e/ou adaptadas, peças motorizadas para possibilitar a automação do sistema. Uma delas realiza a rotação do prisma e é responsável pelo controle do ângulo de incidência θ . As outras três são peças de translação, duas determinam as coordenadas do ponto de iluminação do feixe na superfície e uma é responsável por manter o fotodetector D_1 recebendo a máxima intensidade do feixe transmitido. O desenho esquemático das peças está apresentado no anexo I.

A peça de rotação, mostrada na Fig.3.6, foi fabricada por completo de forma a atingir uma precisão de 0,005 grau por passo do eixo do motor de passo. Na Fig.3.6 estão destacados: o motor de passo que é responsável pela movimentação da peça móvel, a parte fixa que é conectada a uma base e que está presa à mesa óptica, a parte móvel onde é fixada o suporte

que sustenta o prisma, o eixo de rotação, que é alinhado com o incentro do prisma através de um procedimento descrito mais adiante e o conector de controle (conector de teclado tipo DIN), que é ligado à interface eletrônica.

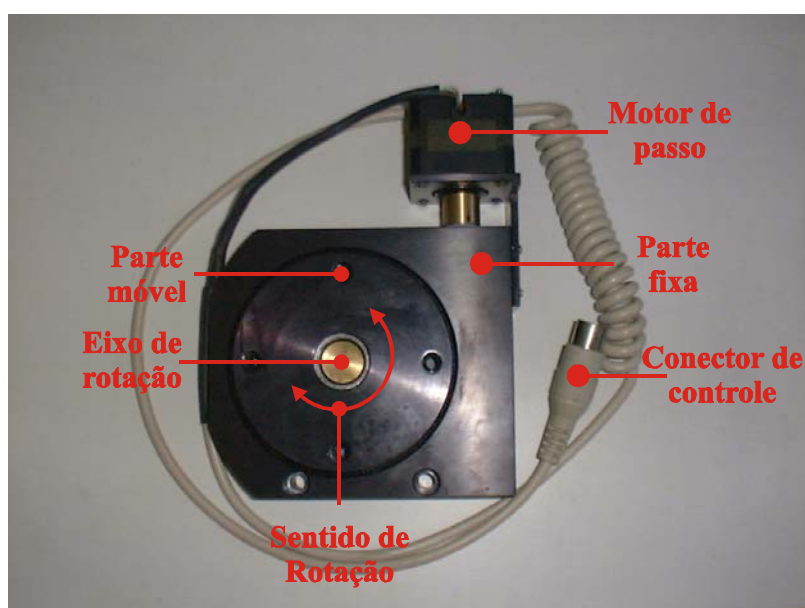


Fig.3.6 Peça responsável pelo controle do ângulo de incidência.

Para realizar a translação foram produzidos acopladores que fizeram a adaptação dos motores de passo a parafusos de 1 mm por volta do eixo, que foram acoplados a estágios de translação já existentes. Com a utilização dos parafuso de 1 mm por volta do eixo, os transladores adquiriram uma resolução de 5 μm .

A Fig.3.7 apresenta uma das peças de translação construídas onde se destacam: o conector de controle, que é ligado à interface eletrônica; o parafuso de 1 mm por volta do eixo, que define a resolução da peça; e o acoplador responsável por conectar o motor de passo à peça, à parte fixa e à parte móvel. A construção das peças foi realizada na oficina mecânica do Departamento de Física da UFPE.

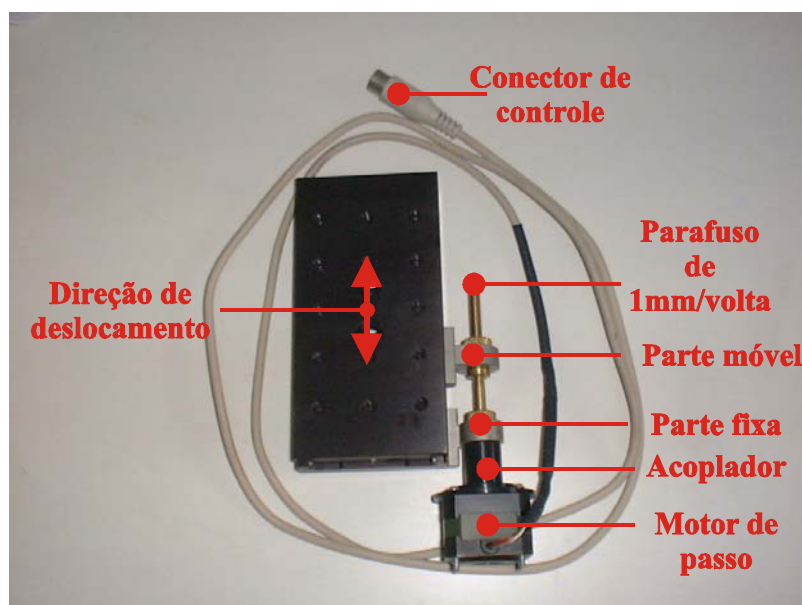


Fig.3.7 Peça responsável pelos deslocamentos.

Para a realização de movimentos precisos de translação e rotação e para permitir a localização espacial, optou-se pelo emprego dos motores de passo. Os motores de passo utilizados operam com alimentação de 12 V e possuem 200 passos por volta (Rotação) e 100 passos por volta (Translação). Porém com esquema especial de controle, é possível atingir uma resolução de 400 e 200 passos por volta do eixo do motor de rotação e translação, respectivamente.

A Fig.3.8 mostra o motor de passo utilizado na automação das peças de rotação e translação. O esquema convencional de controle do motor de passo é denominado de passo completo e está ilustrado na Tabela 3.1 e na Fig.3.9. Nesse esquema as bobinas (*B*) do motor são acionadas uma de cada vez e em seqüência, produzindo o giro. O esquema especial, utilizado no reflectômetro, é denominado de meio passo, pois reduz o passo do motor pela metade. Nesse esquema aciona-se inicialmente uma bobina, depois se aciona a bobina seguinte sem desligar a anterior e por fim desliga-se a bobina inicial. Esse processo é repetido e então é obtida a rotação. O segundo esquema de controle é mostrado na Tabela 3.2 e na Fig.3.10.

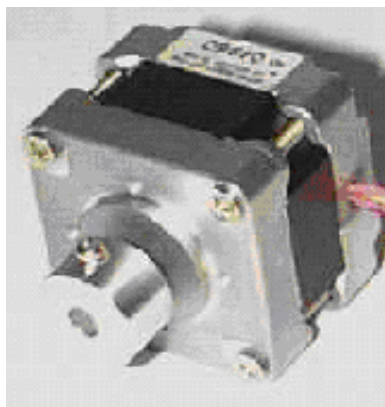


Fig.3.8 Foto do motor de passo utilizado na automação.

Tabela 3.1 Esquema de excitação de passo completo.

Nº do passo	B4	B3	B2	B1	Decimal
1	0	0	0	1	1
2	0	0	1	0	2
3	0	1	0	0	4
4	1	0	0	0	8

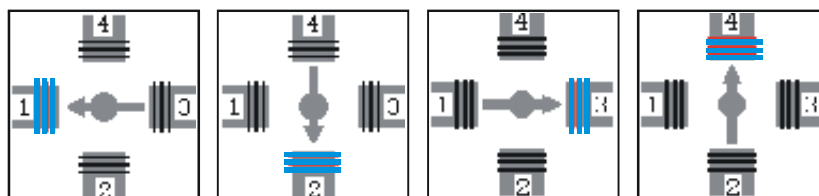


Fig.3.9 Diagrama de excitação das bobinas em passo completo.

Tabela 3.2 Esquema de excitação de meio passo.

Nº do passo	B4	B3	B2	B1	Decimal
1	0	0	0	1	1
2	0	0	1	1	3
3	0	0	1	0	2
4	0	1	1	0	6
5	0	1	0	0	4
6	1	1	0	0	12
7	1	0	0	0	8
8	1	0	0	1	9

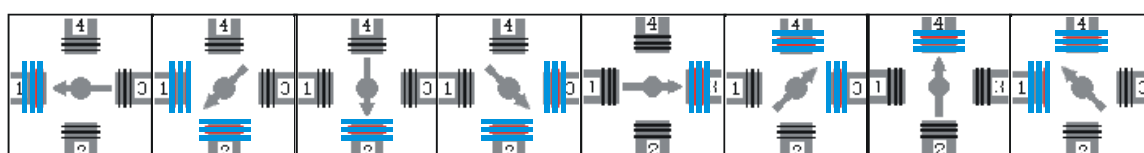


Fig.3.10 Diagrama de excitação das bobinas em meio passo.

A Fig 3.11 mostra a foto do sistema apresentado na Fig.3.1, onde se destaca uma nova peça, chamada suporte de gás, responsável pelo confinamento do gás em contato com a superfície metálica e onde é possível observar a tubulação utilizada para inserir e retirar um determinado gás. Essa tubulação está conectada a um sistema que faz o bombeamento e a inserção dos gases na célula para teste de detecção de H₂ conforme descrito no capítulo 4.

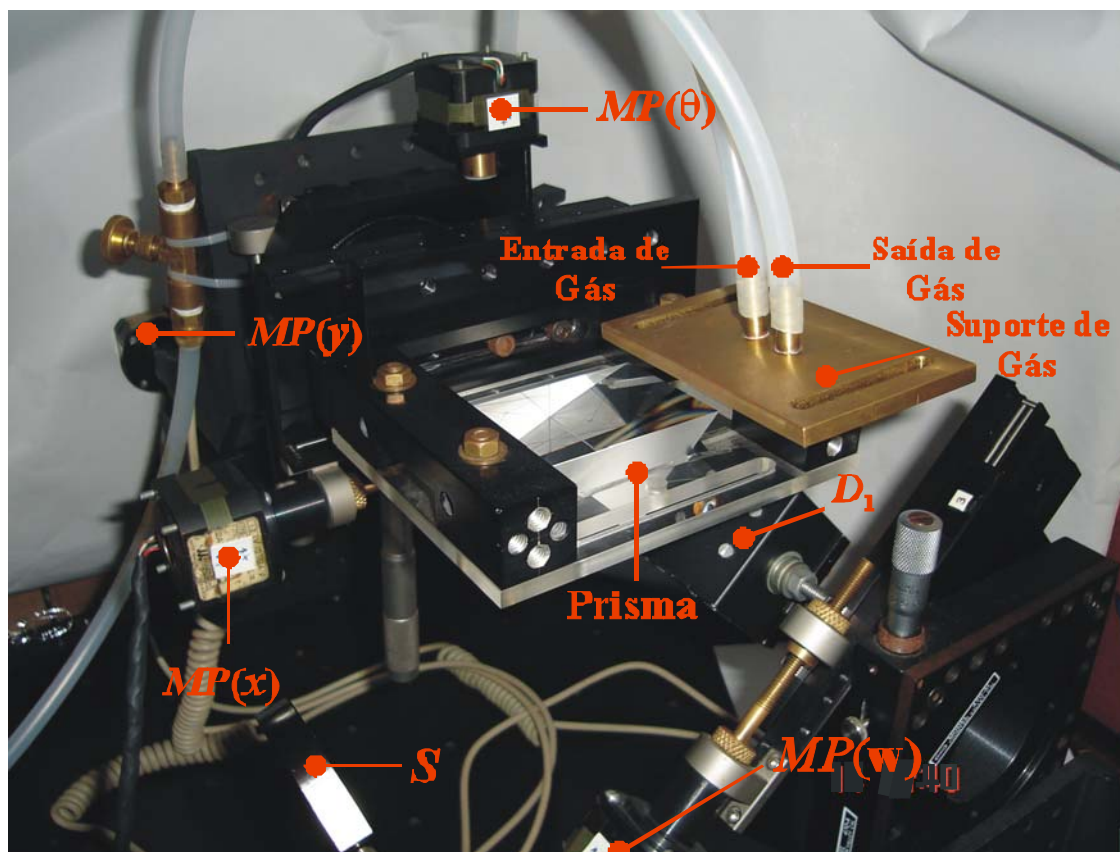


Fig.3.11 Foto do reflectômetro: *S* – *splitter*, *D₁* – fotodetector de sinal, *MP(θ)* – Motor de passo do estágio de rotação, *MP(x)* – motor de passo de translação *x*, *MP(y)* – motor de passo para translação *y* e *MP(w)* – motor de passo para correção do fotodetector *D₁*.

3.1.3. Interface Eletrônica

Foi projetada e implementada a interface eletrônica para fornecimento dos níveis adequados de corrente e tensão de operação dos quatro motores de passo do reflectômetro. A interface eletrônica seleciona o motor a ser controlado, usando dois bits e comanda o seu deslocamento usando outros quatro bits, resultando em um total de seis bits, possibilitando a utilização da porta de dados da interface paralela para o controle dos quatro motores.

A Fig.3.12 ilustra o diagrama de blocos da interface eletrônica. A porta de dados da interface paralela é a entrada dos seis bits de controle vindos do PC. O demultiplexador é

responsável pela escolha de qual motor será acionado. Essa escolha é realizada utilizando-se dois bits de entrada, os outros quatro bits o demultiplexador direciona para uma de suas quatro saídas de acordo com a escolha. Em cada uma das saídas do demultiplexador foi colocado um *driver* para adequar os níveis de tensão e corrente a serem fornecidos aos motores de passo.

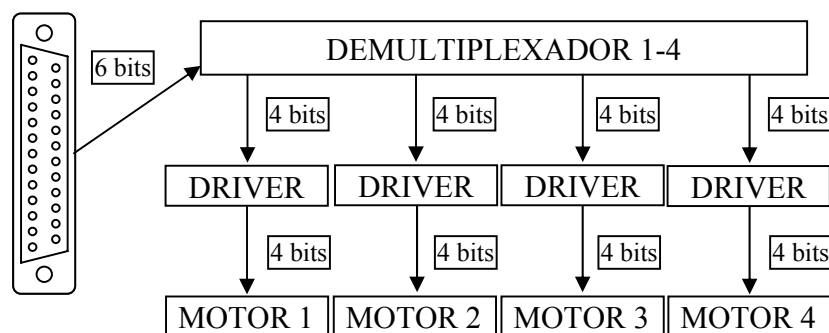


Fig.3.12 Diagrama de blocos da interface eletrônica.

O demultiplexador utilizado foi o HEF4555B, que possui internamente dois demultiplexadores 1-4 de um bit de entrada, independentes, com entradas e saídas em tecnologia CMOS. Porém quando alimentado com +5V, suas tensões e correntes de entrada e de saída são compatíveis com o padrão TTL.

Os *drivers* de corrente são necessários porque a porta paralela não tem capacidade de fornecer as correntes e tensões requeridas pelos motores de passo. Para aplicações com esses motores, circuitos integrados (CI) da série ULN são largamente utilizados. Esses circuitos são matrizes de transistores darlington. No projeto foram utilizados dois CI ULN2803.

A Fig.3.13 mostra o layout da placa de circuito impresso da interface eletrônica. A seguinte lista de componentes e materiais foi utilizada na construção da interface eletrônica:

- Dois CIs demultiplexadores 1-4 HEF4555B.
- Dois CIs driver de corrente ULN2803.
- Dois diodos zener 12V/0,5W.

- Um regulador de tensão 7805.
- Um conector DB-25 fêmea própria para a placa de circuito impresso.
- Um conector P4 fêmea de caixa usado na alimentação.
- Uma caixa protetora para o circuito.
- Uma placa de circuito impresso.
- Dois conectores DB-25 macho para cabo.
- Um cabo de 20 fios.
- Quatro conectores de teclado tipo DIN para conexão das peças com o circuito.
- Quatro cabos de teclado, que foram adaptados às peças e então conectados ao circuito.

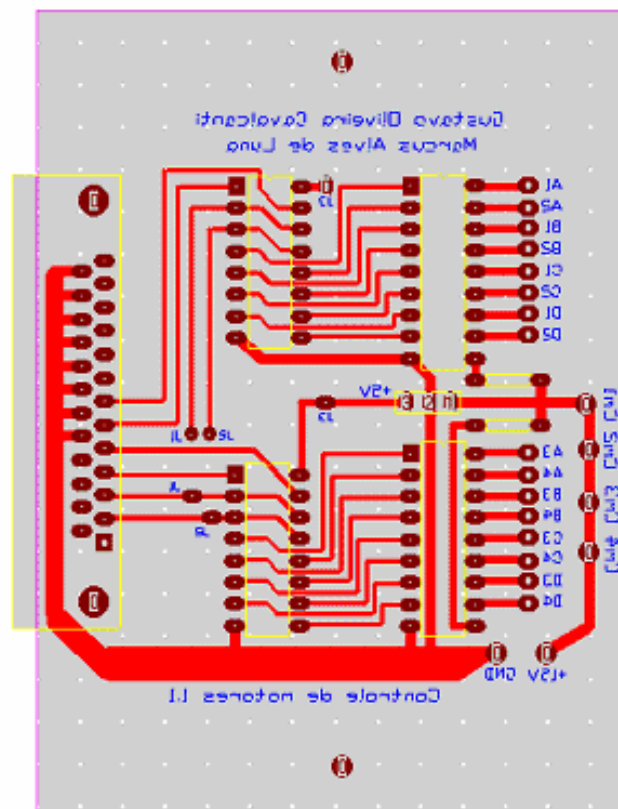


Fig.3.13 *Layout* da placa de circuito impresso da interface eletrônica

A Fig.3.14 apresenta a foto da interface eletrônica empregada no experimento, onde existem quatro saídas, uma para cada um dos motores de passo, uma entrada da interface paralela do PC e um conector P4 de caixa para a alimentação DC.



Fig.3.14 Foto da interface eletrônica usada no reflectômetro.

3.2. Sistema de Controle e Aquisição de Dados

Para controlar as peças motorizadas descritas e automatizar os experimentos, foi desenvolvido um software no ambiente *Delphi*, visando a uma interface mais amigável e de fácil manipulação [1]. Os experimentos de observação de RPS a serem realizados utilizando o reflectômetro são muitas vezes diferentes uns dos outros. O ponto da superfície do substrato, o ângulo inicial e final da varredura angular do experimento, o passo em graus com que a varredura deve ser realizada e o intervalo de tempo para análise de um ponto específico da superfície, quando se quer obter a evolução temporal da reflectância, são variáveis que precisam ser definidas para se construir um experimento. Essa heterogeneidade de características implica uma maior dificuldade de automatização, pois cada um dos

experimentos em geral é único e assim não é possível construir um único procedimento para realizar todos os experimentos.

Com o objetivo de solucionar esse problema, o programa foi concebido de forma que o usuário possa construir o experimento, adicionando a seqüência de movimentações a serem executadas pelas peças motorizadas, por meio de comandos de texto bastante simples. Além disso, essas seqüências de comandos podem ser salvas em arquivos ASCII, que podem ser modificados em qualquer editor de textos ou no próprio *AutoRPS*, e reabertos posteriormente.

A Fig.3.15 apresenta a interface gráfica do software *AutoRPS*. No menu principal são definidas as configurações do experimento, como por exemplo, espessura do filme metalizado, índices de refração do prisma e do filme, velocidade dos motores, número de médias para cada medida, entre outros. Na região status do experimento são exibidos os parâmetros de translação e rotação durante a medida. A janela de construção de experimentos é programada pelo usuário a partir do *script* de comandos que são executados na ordem em que estão dispostos no *script*. A Fig.3.16 mostra a foto de uma lâmina de vidro metalizada com paládio. A metalização é realizada na lâmina para que seja utilizado o mesmo prisma em todos os experimentos. Os comandos implementados pelo software são:

- “IR PARA” realiza o deslocamento de uma célula a outra, as células são as regiões onde o filme transparente está metalizado como apresentado na Fig.3.16.
- “ESPERAR” paralisa as tarefas por um tempo definido em segundos.
- “ROTACIONAR” realiza uma rotação com uma precisão de $0,005^\circ$ e já realiza a correção para manter o ponto sob iluminação constante.
- “ADQUIRIR” mede a reflectância da superfície e realiza um número de médias definido pelo usuário.
- “POSIÇÃOX” e “POSIÇÃOV” realizam deslocamentos em milímetros nas direções x e v respectivamente conforme Fig.3.16.

- “MONITORAR” é usado no final de uma seqüência de comandos para repetir esta seqüência e mostrar o gráfico do experimento em tempo real.

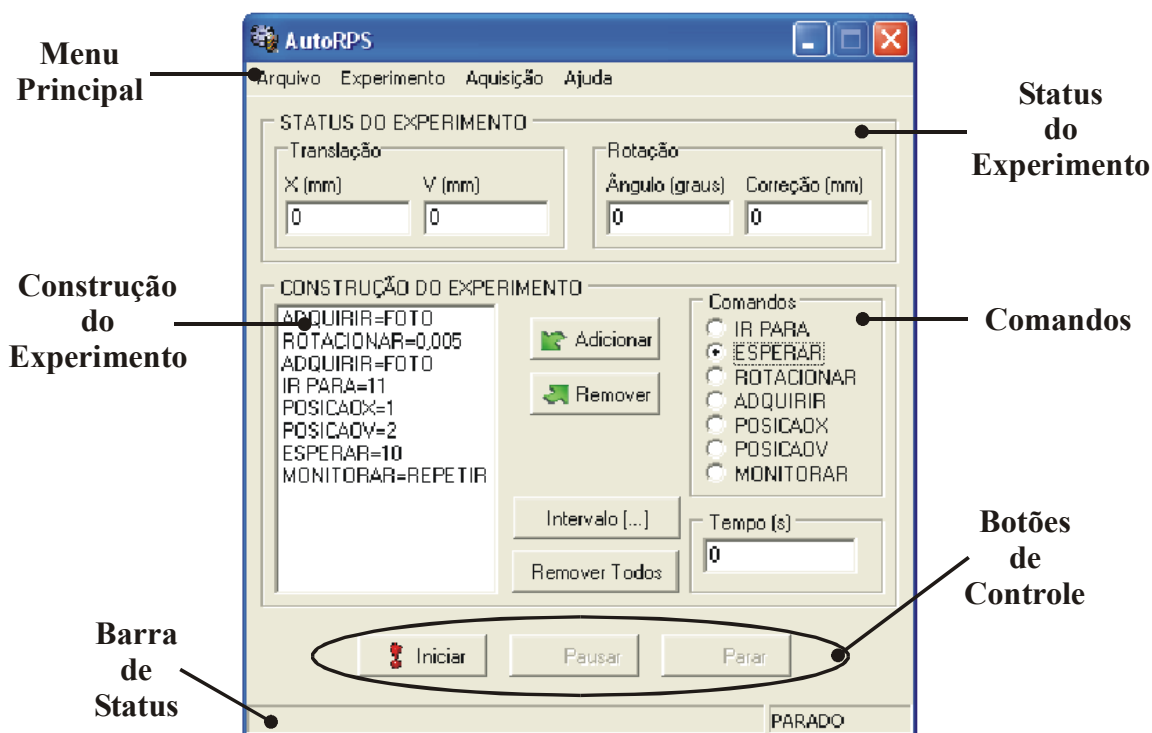


Fig.3.15 Interface gráfica do software AutoRPS.

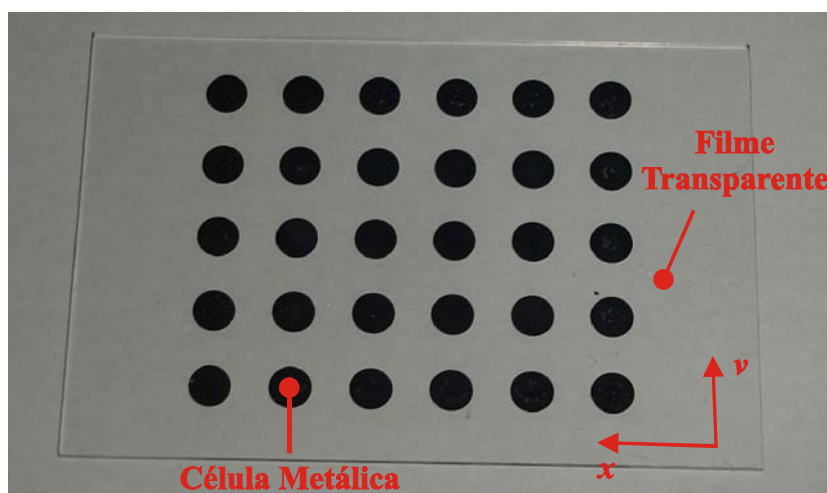


Fig.3.16 Lâmina de vidro metalizada com paládio.

Desse modo, sob o ponto de vista do usuário, o software é de utilização bastante simples, com poucos comandos e de fácil compreensão. O procedimento adotado no desenvolvimento do programa possibilita a realização de diversos experimentos com uma simples modificação do *script*. Assim o sistema desenvolvido disponibiliza ao usuário as seguintes funcionalidades:

- Possibilidade de construir um experimento, salvá-lo em arquivo ASCII, abri-lo posteriormente e modificá-lo livremente, adicionando e removendo comandos de posicionamento.
- Paralisação do experimento com a tecla “pause”, modificação das instruções que ainda não foram executadas, se necessário, e continuação do experimento do ponto de interrupção.
- Finalização do experimento com a tecla “parar”.
- Envio das seqüências de dados através da porta paralela para a interface PC/Peças motorizadas, a fim de movimentar individualmente os motores.
- Acompanhamento da posição das peças em tempo real.
- Edição de opções de configuração como o comprimento da aresta do prisma utilizado (em milímetros), o endereço da saída paralela conectada à interface eletrônica (em numeração decimal ou hexadecimal, se precedido do símbolo ‘\$’), a velocidade das peças, em passos do motor por segundo e a espessura d do substrato.
- Gravação e carregamento automático das opções de configuração e informações de posicionamento por meio do arquivo MOTORES.INI.
- Disponibiliza uma tela de posicionamento sem registro de deslocamento chamada de “deslocamento manual”, para que seja informado ao programa o ponto de referência do posicionamento.
- Correção automática do posicionamento do prisma após uma rotação.
- Totalização dos erros de posicionamento decorrentes da resolução das peças para posterior correção.

- Exibição de uma tela de informações sobre a versão e os autores do programa caso algum futuro usuário tenha dúvida.

O programa recebe os dados da aquisição dos fotodetectores por meio de dois canais de uma placa de aquisição de dados DAS-16 (Keythley-Metrabyte), apresenta os resultados em uma janela onde o usuário pode acompanhar a evolução do experimento e possibilita que os dados sejam gravados em um arquivo de texto para posterior processamento.

3.3. Protocolo Experimental

Para se iniciar um experimento é necessário que o prisma de acoplamento e o filme metalizado sobreposto ao prisma estejam em uma posição bem definida conhecida como ponto de referência. Esse ponto é definido com o laser incidindo no ponto médio da face superior do prisma de acoplamento (M) para uma incidência perpendicular do laser IR, como apresentado na Fig.3.17.

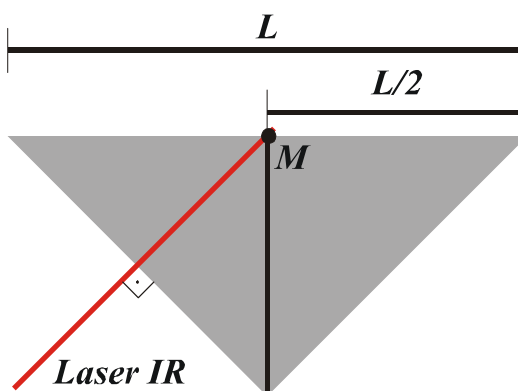


Fig.3.17 Configuração do prisma para definição do ponto de referência.

Antes de colocar o laser incidindo de forma perpendicular e fazê-lo atingir o ponto M , é necessário verificar se a rotação do prisma está sendo realizada em torno do seu incentro (I). Para fazer o eixo de rotação alinhar-se com o incentro do prisma foi necessário adicionar

peças manuais de translação na direção x e z mostradas na Fig.3.18. Essas peças não precisam ser automáticas porque o alinhamento é realizado com pouca frequência. Para realizar esse alinhamento são realizados os seguintes passos:

1. Fazer as marcas necessárias na face triangular do prisma e colocar um laser vermelho passando rente à face triangular do prisma alinhado com a linha de marcação vertical como apresentado na Fig.3.18.
2. Colocar o prisma e a peça de deslocamento da direção x na horizontal utilizando um esquadro com nível.
3. Procurar alinhar visualmente o eixo de rotação da peça de rotação com o incentro do prisma, para facilitar o restante do procedimento.
4. Realizar uma rotação de 90° usando o software *AutoRPS*.

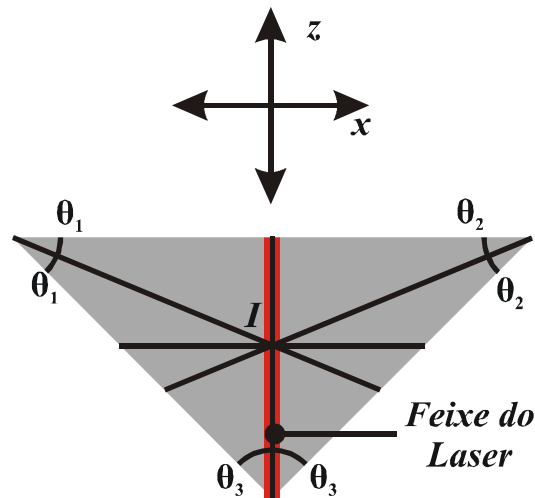


Fig.3.18 Prisma na horizontal com feixe alinhado na linha vertical.

5. Após a rotação será observada uma configuração idêntica à da Fig.3.19. Então deve-se colocar o laser alinhado com a linha que está agora na vertical e que passa pelo incentro (I) usando a peça de deslocamento z .
6. Realizar uma nova rotação de 90° usando o software *AutoRPS*.

7. Após esta nova rotação de 90° , será observada a configuração apresentada na Fig.3.20. Então se coloca o laser na linha vertical passando pelo incentro (I) utilizando desta vez a peça de deslocamento x .

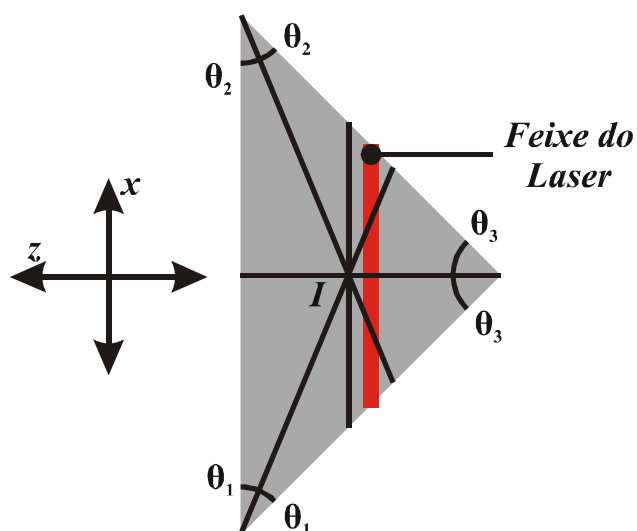


Fig.3.19 Prisma após rotação de 90° com feixe desalinhado da linha na vertical.

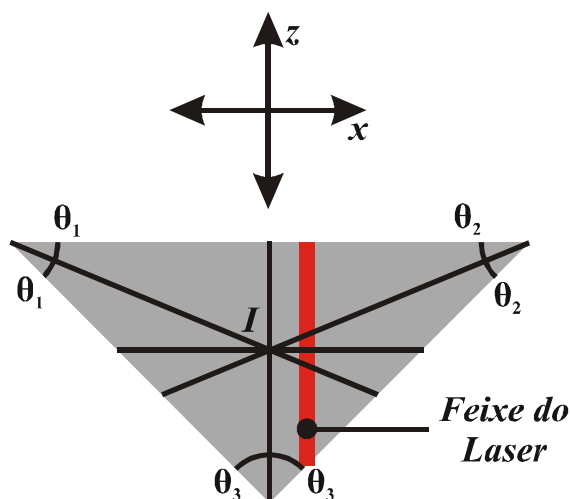


Fig.3.20 Prisma após nova rotação de 90° com feixe desalinhado da linha na vertical.

8. Repete-se o processo de rotação de 90° e ajusta-se o laser à linha vertical até que não seja mais necessária nenhuma correção em x ou z . Observa-se que quanto melhor for a

aproximação feita visualmente menor será o número de rotações e correções necessárias para que a rotação seja feita em torno do incentro (I).

Agora que a rotação é realizada em torno do incentro do prisma podemos seguir o protocolo para atingir o ponto de referência. Para isso seguem-se os seguintes passos:

1. Após alinhar o eixo de rotação com o incentro e deixar a peça de translação x e o prisma na horizontal, ajusta-se a posição do laser IR, para que ele atinja o prisma de forma perpendicular, como mostrado na Fig.3.21. Observe que se o feixe atingir o prisma de forma perpendicular, o feixe incidente e o feixe refletido são colineares.

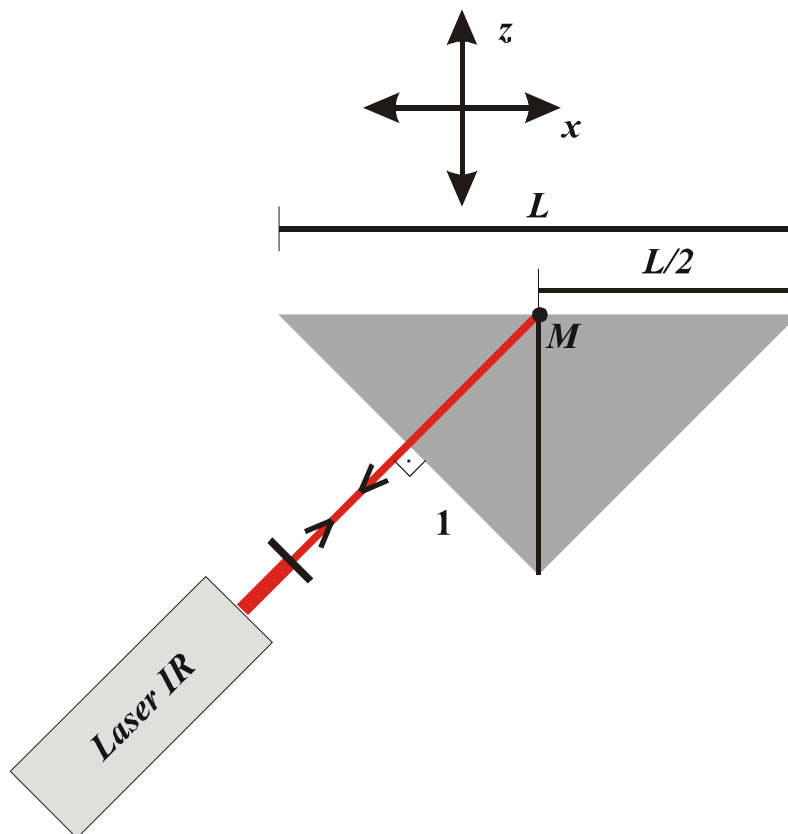


Fig.3.21 Configuração do prisma com laser IR para incidência perpendicular.

2. Faz-se o laser atingir o centro da face 1 do prisma indicado na Fig.3.21. Para isso utilizam-se peças de translação acopladas à peça de rotação. Observe que é necessário que essas peças desloquem toda a parte de rotação para manter o eixo de rotação no incentro do prisma.
3. Nesse ponto o sistema está pronto para ser controlado totalmente pelo software. Deve-se realizar os procedimentos no *AutoRPS*: 1° abrir a janela de “posicionamento manual” no menu formatar e acionar o botão “salvar ponto de referência”.
4. Posicionam-se os fotodetectores D_1 e D_2 alinhados com os feixes do laser IR.
5. O experimento deve ser construído e executado utilizando o software *AutoRPS*. Caso ocorra algum problema durante a execução de um experimento, como, por exemplo, falta de energia, o usuário deve retornar o sistema para o ponto de referência antes de realizar outro experimento.

4. Observação Experimental do Efeito de RPS em Filmes Finos Com H₂.

A detecção e medição de hidrogênio (H₂) despertam interesse na comunidade científica graças ao surgimento de novas aplicações para a geração de energia como, por exemplo, células combustíveis que já são empregadas na construção de veículos e dispositivos capazes de realizar a fusão a frio. Além disso, a detecção de H₂ é necessária em diversas outras áreas como: em foguetes, transporte de gases, criogenia, para converter óleo em gorduras plásticas e semi-sólidos produzindo as margarinas, e diversas aplicações onde o H₂ surge como um subproduto e pode causar quebra de metais e explosão.

O H₂ surge como subproduto em diversas aplicações tais como: dissolvido em óleos de transformadores de alta tensão e em óleos minerais em geral etc. Dessa forma ele precisa ser monitorado uma vez que é a substância que mais libera energia durante sua queima, e possui um limite explosivo muito baixo. Concentrações acima de 4% com pressão atmosférica já tornam o ambiente perigoso [23]. O H₂ é uma das menores moléculas encontradas na natureza e devido a seu pequeno tamanho ela pode migrar para interior de outras substâncias se posicionando entre as moléculas da substância hospedeira, modificando as características dessa [16]. Nos metais o H₂ provoca um pequeno aumento no espaçamento entre as moléculas, levando a um discreto aumento de volume, mas suficiente para enfraquecer a sua estrutura causando o aparecimento de rachaduras e fissuras, podendo provocar até a quebra do material. Em oleodutos este processo pode ser responsável por desastres ambientais.

O efeito de alteração das características dos metais descrito acima é empregado na construção de sensores de H₂. O H₂ possui linhas de absorção na região do ultravioleta [16] onde é difícil a obtenção de fontes de luz coerentes, tornando complicada sua detecção através de uma simples espectroscopia. Porém este gás pode ser detectado medindo-se as variações das propriedades ópticas e elétricas de metais após absorção de H₂ [23, 24]. Entretanto, para concentrações de H₂ da ordem de 4% há risco de explosão que pode ser causada pelo

aquecimento ou fagulha gerada pelo próprio sistema elétrico. Os componentes do sistema óptico são passivos; logo, não aumentam o risco de explosão tornando este método de detecção atrativo para aplicações que exigem altas concentrações.

Os sensores ópticos de hidrogênio encontrados na literatura empregam o paládio (Pd) em sua construção e são baseados na mudança do índice de refração [23, 24, 25, 26]. Utilizando esta característica, o reflectômetro descrito nesse trabalho foi empregado na detecção de H₂. A platina, o tungstênio, o níquel, o paládio e outros metais podem ser usados para observar a penetração do H₂, e todos eles apresentariam mudanças nas suas características elétricas e ópticas. No entanto apenas o paládio é um solvente específico do H₂. Como o objetivo é a detecção de hidrogênio em uma atmosfera com diversos gases, qualquer outro metal mencionado acima responderia a outros gases e não só ao hidrogênio [23, 24].

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos empregando o reflectômetro descrito no capítulo três do presente trabalho. Antes de iniciar o estudo das curvas de reflectância é necessário caracterizar os erros do sistema de medidas e assim definir a precisão. Na caracterização dos erros do sistema foi utilizada a configuração descrita na Fig.4.1. Observe que diferente da Fig.3.1 o feixe do laser não atinge o prisma onde está o filme metalizado e a amostra da qual se quer medir a reflectância. O feixe é interceptado por um espelho desviando-o para o fotodetector D_1 . Essa razão entre D_1 e D_2 é utilizada para eliminar flutuações provocadas pela fonte do laser e sua medida em função do tempo mostra o erro cometido ao se realizarem duas medidas em tempos distintos. Como a flutuação do laser não é a única variável do sistema de medidas, a razão entre D_1 e D_2 não é constante em função do tempo.

Essa razão sofre influência dos fotodetectores, da alimentação dos fotodetectores e da placa de aquisição de dados. Todos os fatores mencionados possuem suas características variando de acordo com a temperatura, o que leva a uma pequena variação na razão entre D_1 e D_2 . Apesar de estar tratando de um sistema com quatro motores de passo, vibrações mecânicas

não provocam erros nas medidas, pois no momento em que elas são realizadas todos os motores estão parados.

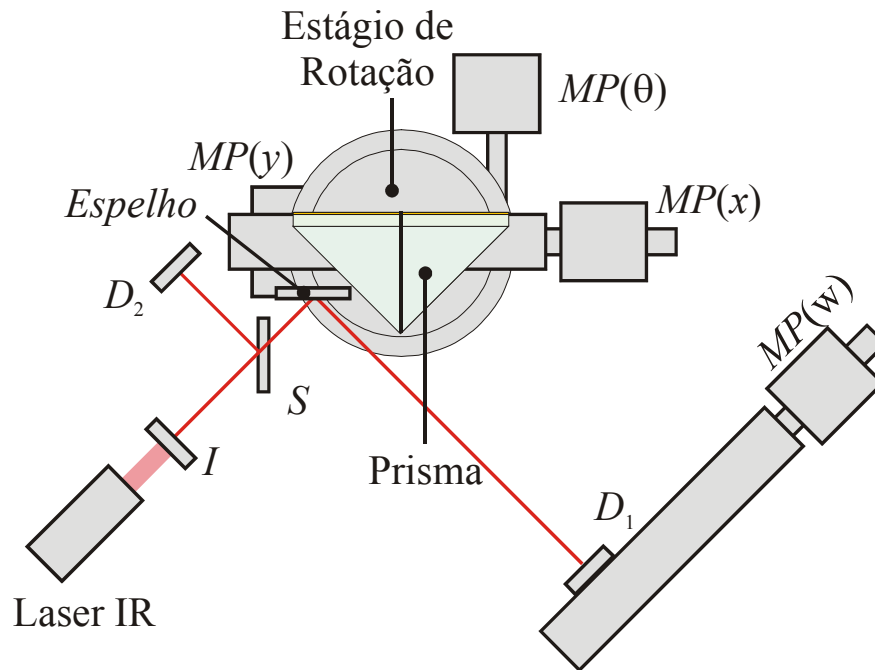


Fig.4.1 Esquema do reflectômetro para determinação de erros: I – íris, S – *splitter*, D_1 – fotodetector de sinal, D_2 – fotodetector de referência, $MP(\theta)$ – Motor de passo do estágio de rotação, $MP(x)$ – motor de passo de translação x , $MP(y)$ – motor de passo para translação y , $MP(w)$ – motor de passo para correção do fotodetector D_1 e θ – ângulo de incidência.

A Fig.4.2 apresenta a razão entre os fotodetectores D_1 e D_2 em função do tempo em um período de trinta horas, com medidas sucessivas realizadas a cada dez segundos. Nela observa-se um ruído da ordem de 0,0005, picos de intensidade de aproximadamente 0,001 e um *drift* de 0,002. Com base nesses erros, só serão consideradas alterações de reflectância mudanças acima do erro máximo de 0,002.

Assim ao se realizarem duas medidas experimentais de reflectância, por exemplo, com dois gases diferentes e a variação entre as duas curvas de reflectância estiver dentro do erro máximo de 0,002, as duas curvas experimentais serão consideradas idênticas e não haverá

como distinguir um gás do outro. Concluímos então que, para medir hidrogênio neste sistema, é necessário alcançar variações de reflectância bem acima de 0,002.

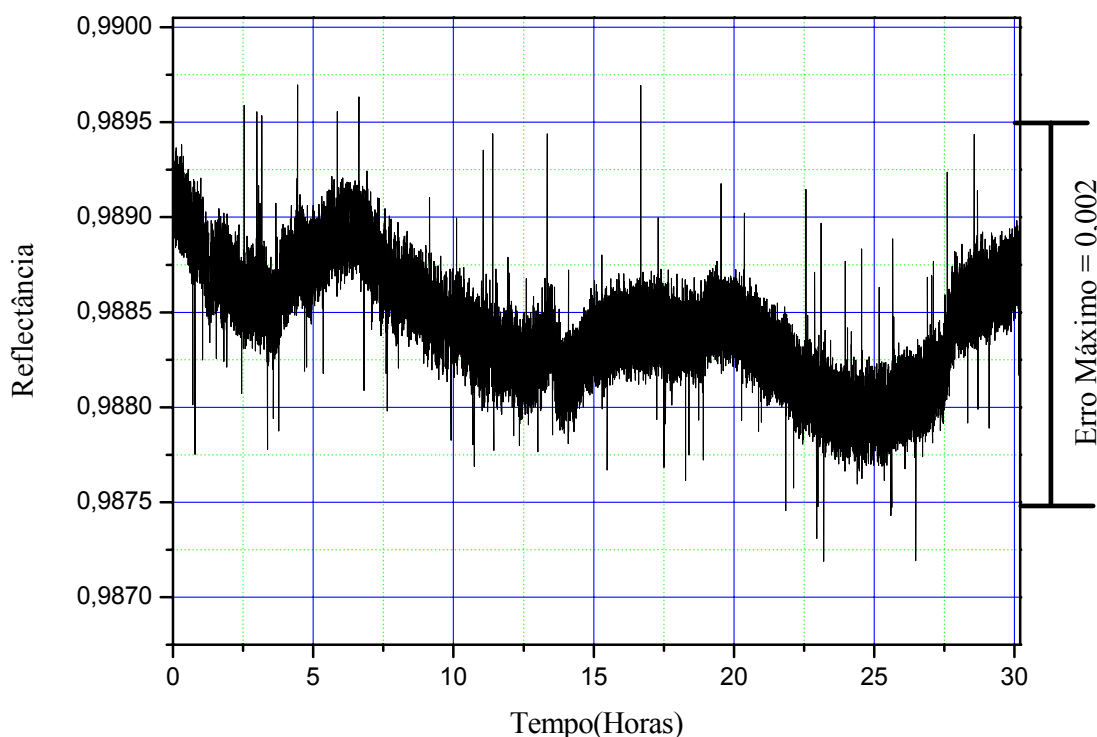


Fig.4.2 Razão entre os fotodetectores D_1 e D_2 em função do tempo na configuração da Fig.4.1.

A Fig.4.3 ilustra o comportamento da permissividade complexa do paládio puro [27] e do paládio hidrogenado [28]. Como pode ser observado na Fig.4.3, há máxima variação das partes real e imaginária da permissividade complexa do Pd na região espectral em torno de 1 μm , e o emprego do reflectômetro em $\lambda = 975,1 \text{ nm}$ permite explorar essa região de alta sensibilidade na detecção de hidrogênio. Espessuras ótimas para máxima sensibilidade do fenômeno de RPS em filmes de Pd e bicamadas de Au/pd foram obtidas como função do comprimento de onda por Campello e Fontana [16] e esses resultados são utilizados na especificação e confecção dos filmes finos utilizados nos experimentos do presente trabalho.

Conforme observado por Campello e Fontana [16] filmes de paládio possuem a linha de RPS muito alargada e como alternativa para obtenção de linhas mais estreitas esses autores propuseram o uso de bicamadas de Au/Pd. Os autores concluíram que apesar de a adição de uma subcamada de ouro reduzir significativamente a largura da ressonância, a sensibilidade de detecção de hidrogênio seria de fato maior para filmes simples de Pd. No presente trabalho tentamos verificar se essa previsão teórica se observa experimentalmente.

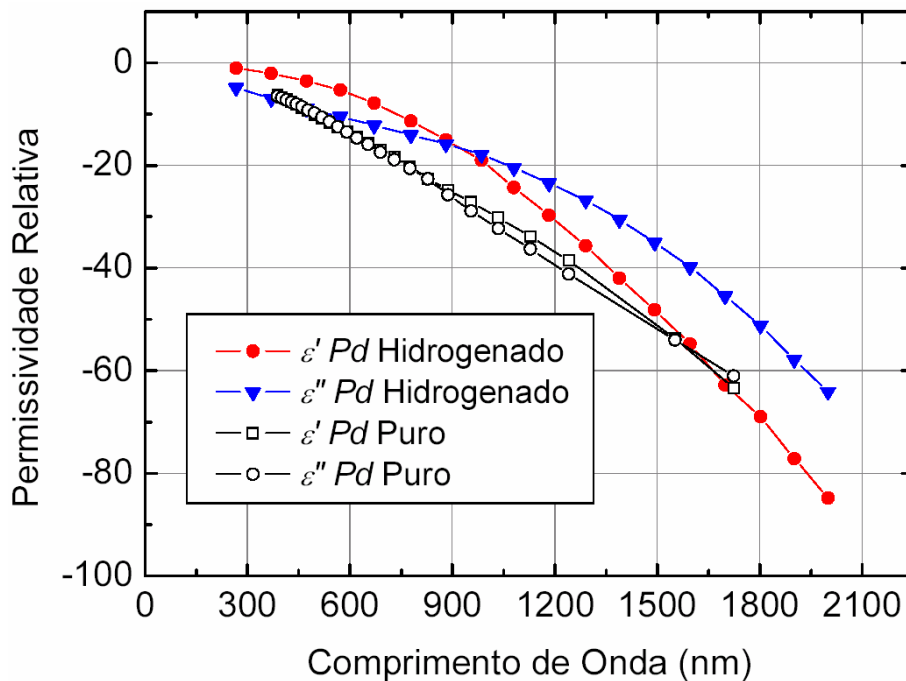


Fig.4.3 Partes real e imaginária da permissividade relativa para Pd puro [27] e hidrogenado [28]. (Extraída de [16])

A Fig.4.4 apresenta a configuração de excitação de plásmon de superfície em um filme simples de Pd (a) e um filme composto de ouro e paládio (b). O processo de redução da meia largura do paládio ao adicionar o filme de ouro como ilustrado na Fig.4.4 é mostrado na Fig.4.5. Pode-se observar na Fig.4.5 que a medida que a espessura do filme de ouro é aumentada, a meia largura diminui; entretanto, a variação de reflectância também diminui. Essa última diminuição é prejudicial à sensibilidade dos sensores. A Fig.4.6, extraída de [16],

mostra a dependência espectral da espessura ótima de um filme de Pd, na configuração da Fig.4.4 (a), e a máxima sensibilidade definida por

$$\text{Max}(S_{Pd}(\lambda)) = \text{Max}(R(\theta, \lambda, 100\%) - R(\theta, \lambda, 0\%)), \quad (4.1)$$

onde $R(\theta, \lambda, 100\%)$ é a reflectância com exposição ao H_2 , $R(\theta, \lambda, 0\%)$ é a reflectância sem H_2 e θ é escolhido como o ângulo que maximiza a diferença $R(\theta, \lambda, 100\%) - R(\theta, \lambda, 0\%)$.

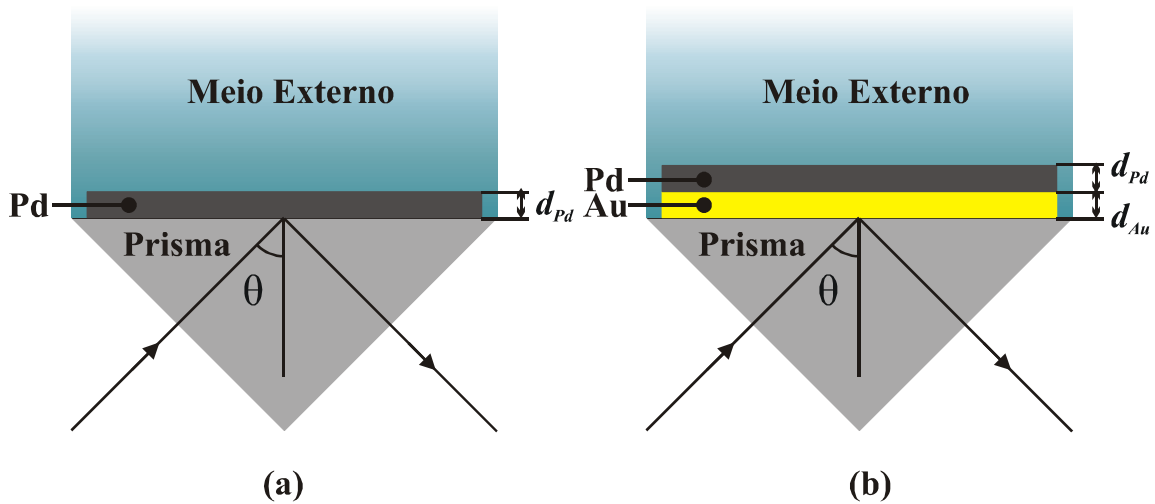


Fig.4.4 (a) Configuração de Kretschmann com filme de paládio. (b) Configuração de Kretschmann com filmes de ouro/paládio.

Da Fig.4.6 foi observado que a espessura para o filme de Pd que maximiza a sensibilidade dada por (4.1) no comprimento de onda de 975,1 nm, utilizado no reflectômetro, é $d_{Pd} = 9,1$ nm. Critério semelhante foi adotado para a escolha da combinação de espessuras de bicamadas de Au/Pd, conforme obtido em [16]. Com base nesses resultados foram fabricados oito filmes de paládio e oito filmes compostos de bicamadas de Au/Pd com $d_{Au} = 35$ nm e $d_{Pd} = 8$ nm no laboratório Ginzton da Universidade de Stanford (Stanford, CA, EUA). As seções a seguir apresentam os efeitos do hidrogênio nos filmes de Pd e Au/Pd.

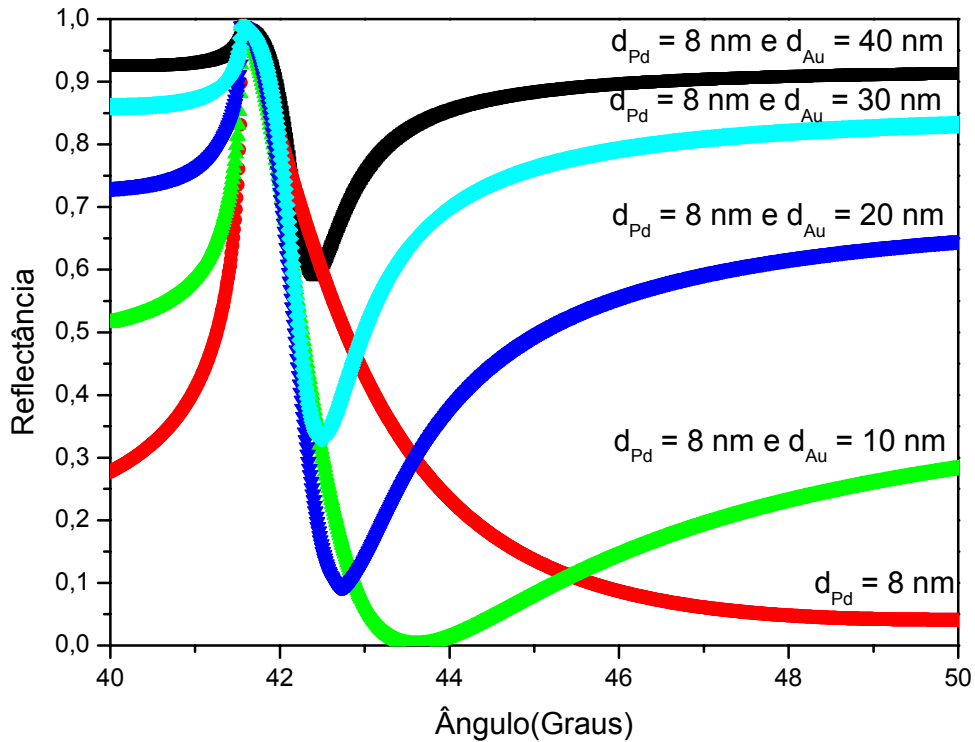


Fig.4.5 Reflectância teórica dos filmes de Pd e Au/Pd na configuração mostrada na Fig.4.4 b, com prisma BK7 e meio externo vácuo.

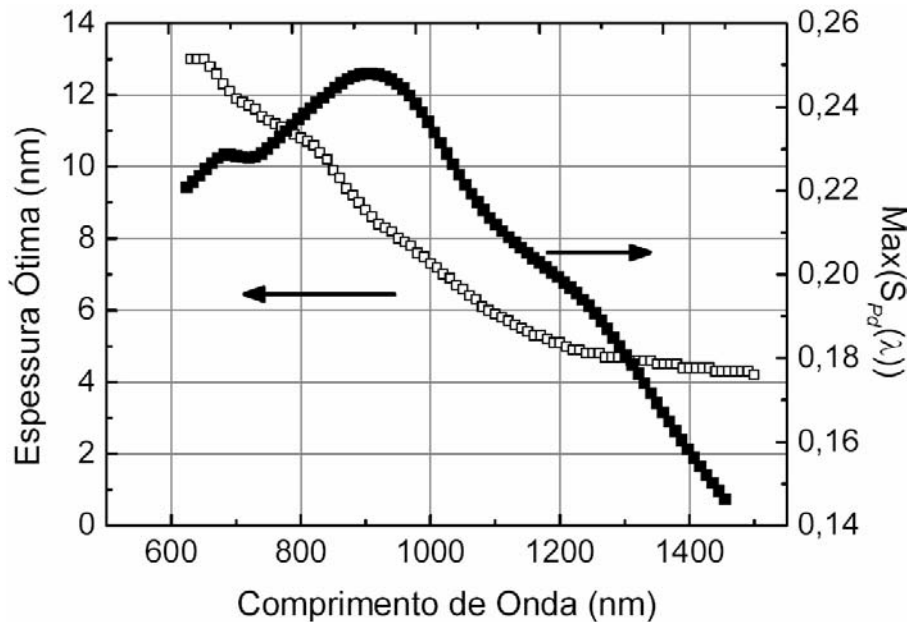


Fig.4.6 Espessuras ótimas e máximas sensibilidades para filmes de paládio para a configuração da Fig4.4 (a) (Extraída de [16]).

4.1. Medição de Hidrogênio Utilizando Filmes Finos de Paládio

Nesta secção são apresentadas curvas de reflectância, teóricas e experimentais, de filmes de paládio antes e após a exposição ao hidrogênio. Esses experimentos provaram a possibilidade de detecção de hidrogênio utilizando RPS em filmes de paládio na configuração da Fig.4.7. Para evitar contaminação dos filmes de paládio e ouro/paládio, eles foram armazenados em um dessecador sob vácuo e com retentor de umidade.

Para confinar o gás em contato com os filmes metálicos na configuração descrita pela Fig.4.7 foi criado um suporte contendo uma cavidade para formar, juntamente com a parede metalizada do substrato de vidro, uma célula de gás. A Fig.4.8 ilustra a montagem experimental empregada no reflectômetro. Tem-se o prisma sobre o qual é colocado um substrato de vidro metalizado, em contato óptico. Em seguida um o-ring faz a vedação entre o substrato e o suporte. A Fig.4.8 mostra também dois tubos usados para inserir e retirar o gás da célula, tendo como fundo a superfície do filme de paládio. O sistema que faz a inserção e retirada do gás está ilustrado no Anexo II.

O suporte da célula de gás foi confeccionado no laboratório de mecânica do Departamento de Física da UFPE. Ele é fixado no suporte acrílico que sustenta o prisma e é responsável por manter o prisma fixo.

A configuração utilizada no reflectômetro para detecção de H_2 está descrita na Fig.4.7. A curva teórica mostrada na Fig.4.9 foi obtida através do emprego de códigos computacionais no aplicativo *Mathcad*. Os códigos computacionais utilizaram a formulação de Fresnel para a configuração de Kretschmann, mostrada na Fig.4.7, como descrito no capítulo 2 deste trabalho, onde o metal é o paládio, o meio externo é o vácuo e o prisma é de vidro BK7.

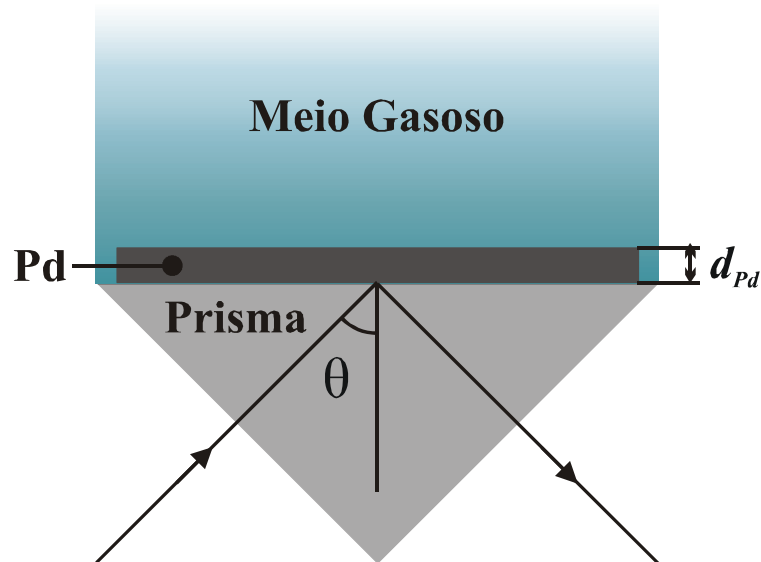


Fig.4.7 Configuração de Kretschmann para excitação de plásmom de superfície em filmes de Pd.

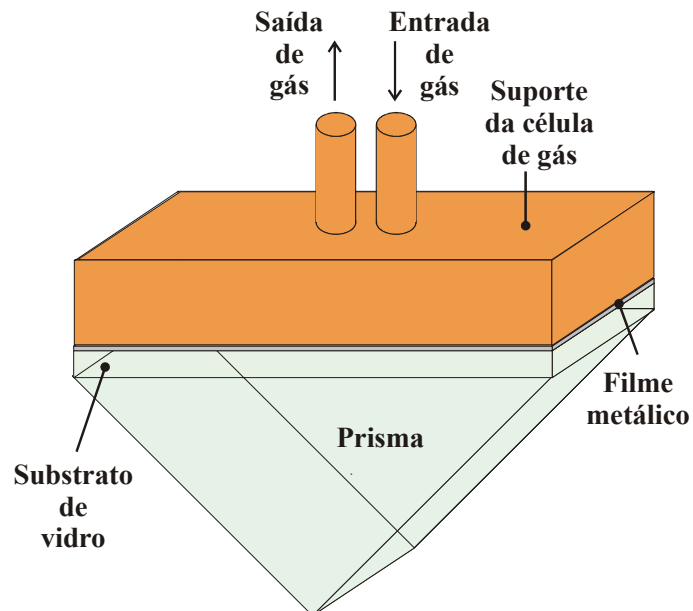


Fig.4.8 Configuração da montagem experimental do prisma em contato com o suporte da célula de gás.

Um outro código computacional, no aplicativo *Mathcad*, foi desenvolvido para determinar para qual espessura d_{Pd} a curva teórica mais se aproxima da curva obtida experimentalmente. Nesse código para cada ângulo da reflectância experimental é calculada a reflectância teórica de uma faixa de espessuras. A reflectância prática menos a reflectância teórica ao quadrado, para um determinado ângulo, define o erro quadrático em um ângulo. A soma dos erros de todos ângulos medidos, de uma mesma espessura, define o erro total daquela espessura. Assim a espessura que tiver o menor erro total representará a espessura do filme de paládio. Esse método foi denominado de método de menor erro quadrático.

A Fig.4.9 ilustra a comparação entre a curva experimental e a teórica de um filme de paládio cuja espessura é $d_{Pd} = 9,1$ nm. Empregando o método de menor erro quadrático foi calculada a espessura do filme de paládio para qual a curva teórica mais se aproxima da curva experimental [29]. A espessura encontrada coincide com a requisitada ao fabricante.

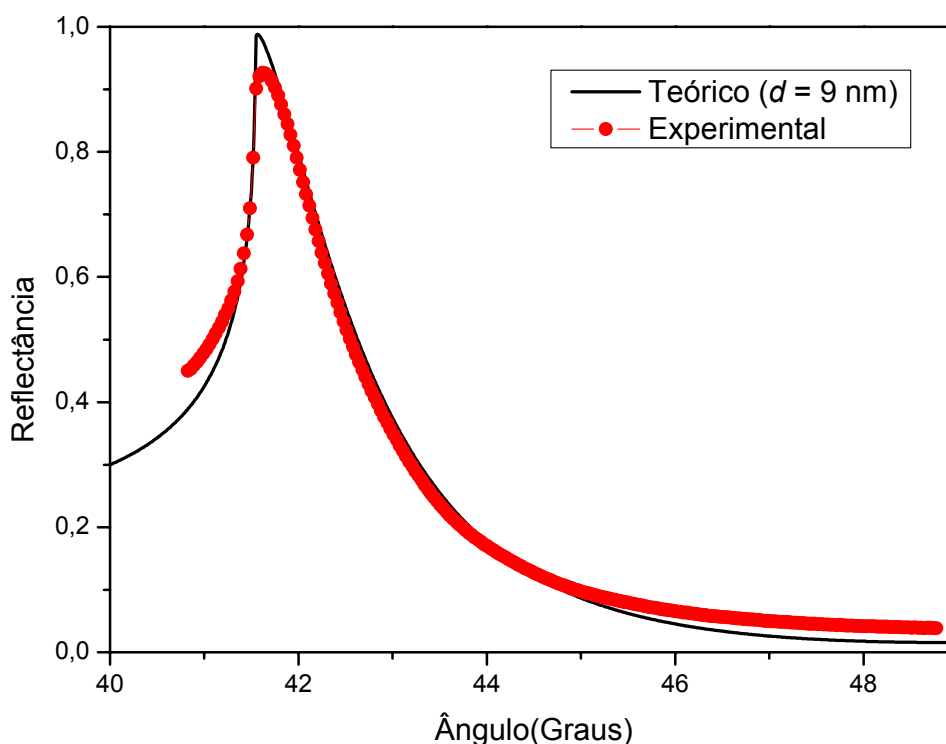


Fig.4.9 Reflectâncias teórica e experimental para filme de paládio de espessura $d_{Pd} = 9,1$ nm com prisma BK7.

A construção de um sensor de hidrogênio implica uma resposta específica ao H_2 . Assim é necessário testar se o sensor apresenta resposta, por exemplo, a exposição ao ar. Para testar a especificidade do Pd, o sistema foi exposto ao ar, por ser composto de diversos gases, e ao Nitrogênio (N_2), disponível no laboratório. A Fig.4.10 mostra a diferença de reflectância entre o filme de paládio exposto ao ar e ao N_2 , definida como reflectância diferencial entre ar e N_2 . Observa-se uma diferença entre as curvas, da ordem do erro máximo do sistema discutido no início deste capítulo. Assim concluímos que o ar não provoca alteração na reflectância do filme.

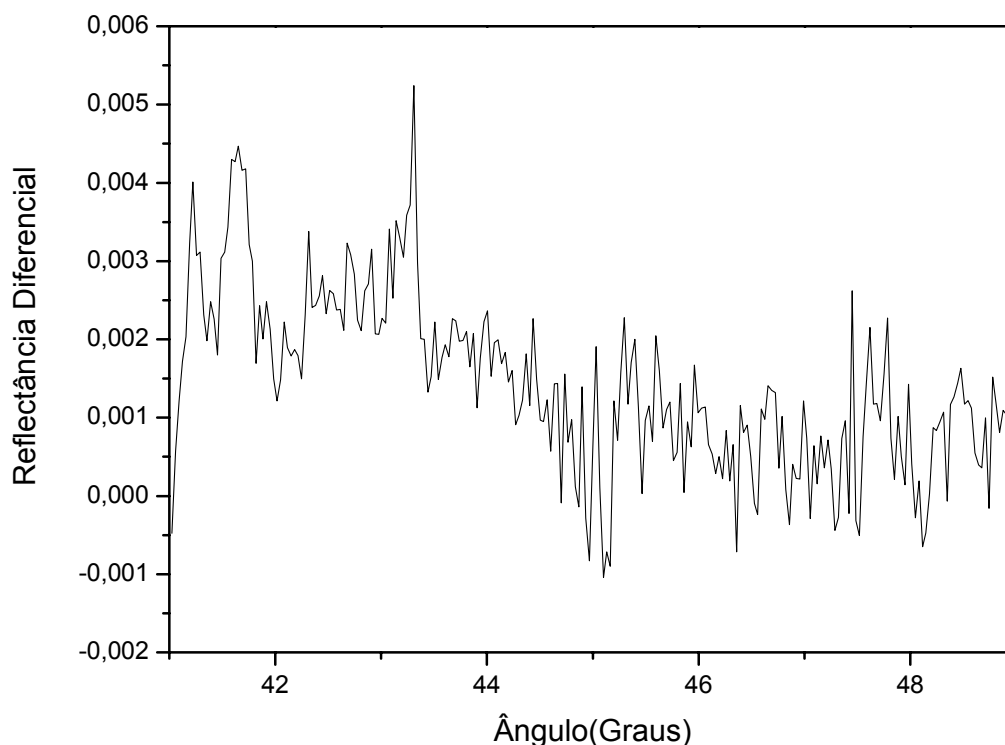


Fig.4.10 Reflectância diferencial medida na configuração Pd/ N_2 relativamente à configuração Pd/Ar para $d_{Pd} = 9,1$ nm com prisma BK7.

Utilizando o valor da permissividade do paládio hidrogenado, encontrado na literatura [16] foi calculada a resposta teórica provocada pela absorção de hidrogênio em um filme de paládio da mesma espessura do filme estudado na Fig.4.10. A Fig.4.11 apresenta a reflectância

teórica de um filme de paládio de espessura 9,1 nm no vácuo e exposto a uma atmosfera de 100% de hidrogênio segundo [16].

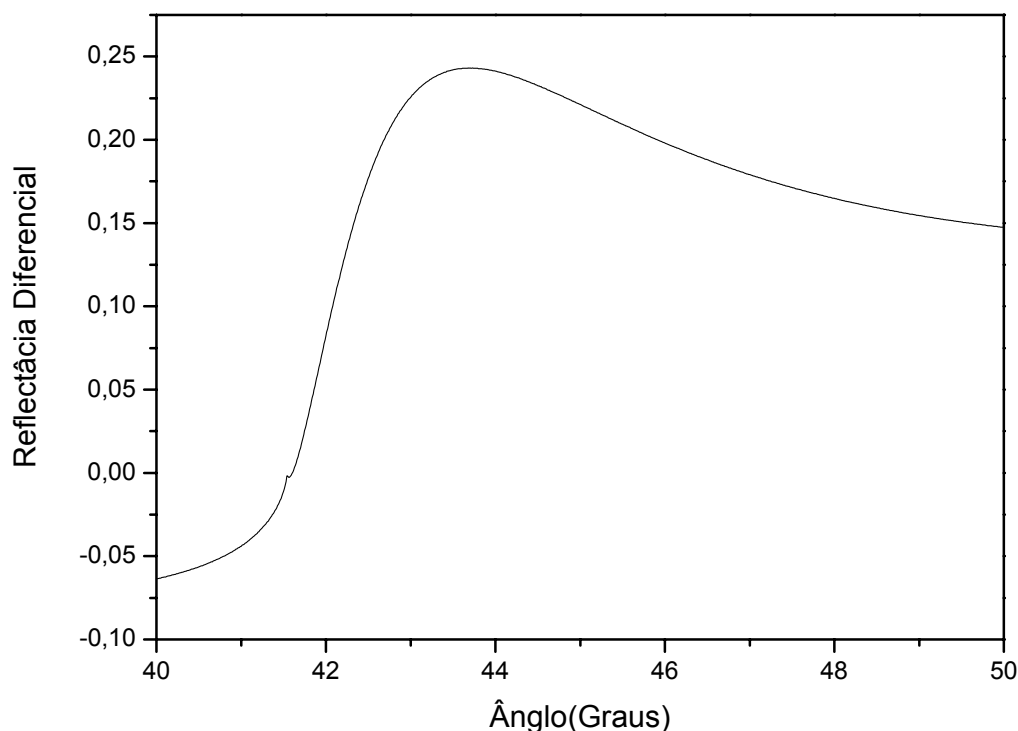


Fig.4.11 Reflectância diferencial na configuração Pd/H₂ relativamente à configuração Pd/Vácuo, calculada, para $d_{Pd} = 9,1$ nm com prisma BK7.

Observa-se uma variação da reflectância na curva da Fig.4.11 após a exposição do filme de Pd ao hidrogênio. Essa variação está relacionada à mudança de fase de α para β [27]. A fase α corresponde a baixas concentrações de H₂ e é uma fase totalmente reversível. A fase β corresponde a altas concentrações de H₂ e é devida à formação do hidreto PdH₂ [27] essa fase não é totalmente reversível. A mudança da fase α para β depende da temperatura, pressão e concentração de H₂. Por exemplo, na pressão atmosférica e a uma temperatura de 23°C a mudança ocorre a 1,5% de H₂ [24].

Para concluir a detecção de H₂ é necessário estudar experimentalmente o efeito desse gás no filme de Pd. Essa avaliação é realizada através da Fig.4.12, onde está apresentada a

reflectância diferencial do filme de paládio de espessura $d_{Pd} = 9,1$ nm exposto ao hidrogênio a uma concentração de 4% por um período de sete dias em relação àquela obtida para o filme exposto ao nitrogênio. A configuração é a da Fig.4.7 e o prisma é BK7. Foram obtidas curvas de reflectância durante todos os dias no período de uma semana. Porém a reflectância só apresentou variação detectável no sétimo dia. Definindo assim o tempo de resposta.

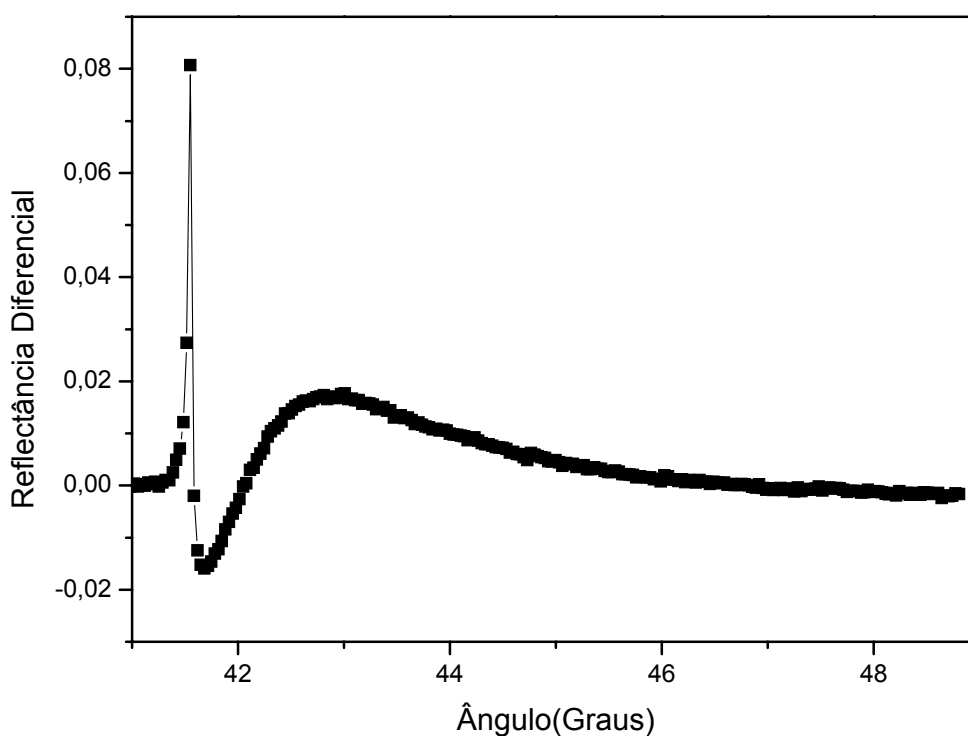


Fig.4.12 Reflectância diferencial medida na configuração Pd/H₂ relativamente à configuração Pd/N₂.

Observa-se que diferente do que se observa na Fig.4.10 onde a reflectância diferencial está compreendida no erro máximo do sistema, na Fig.4.12 ocorre uma variação de reflectância que chega a 0,02, ou seja, ocorre uma variação de reflectância dez vezes maior que o erro máximo. Existem duas possibilidades que poderiam causar a mudança da reflectância da estrutura ilustrada na Fig.4.12. A primeira é a absorção do H₂ na estrutura do Pd e a segunda é a mudança do índice de refração do meio externo, pois N₂ e H₂ possuem índices diferentes [27].

A influência da segunda possibilidade é avaliada na Fig.4.13 onde é mostrada a diferença entre a reflectância do Pd exposto ao hidrogênio e ao nitrogênio comparada com a diferença provocada pela alteração do índice de refração do meio gasoso. Este último foi obtido usando valores tabelados da literatura [27]. Observando a Fig.4.13 conclui-se que a alteração da reflectância provocada pela mudança do índice de refração é pequena comparada com a alteração total provocada pelo hidrogênio. Assim a variação de reflectância apresentada na Fig.4.12 é gerada pela absorção do H₂ pelo Pd.

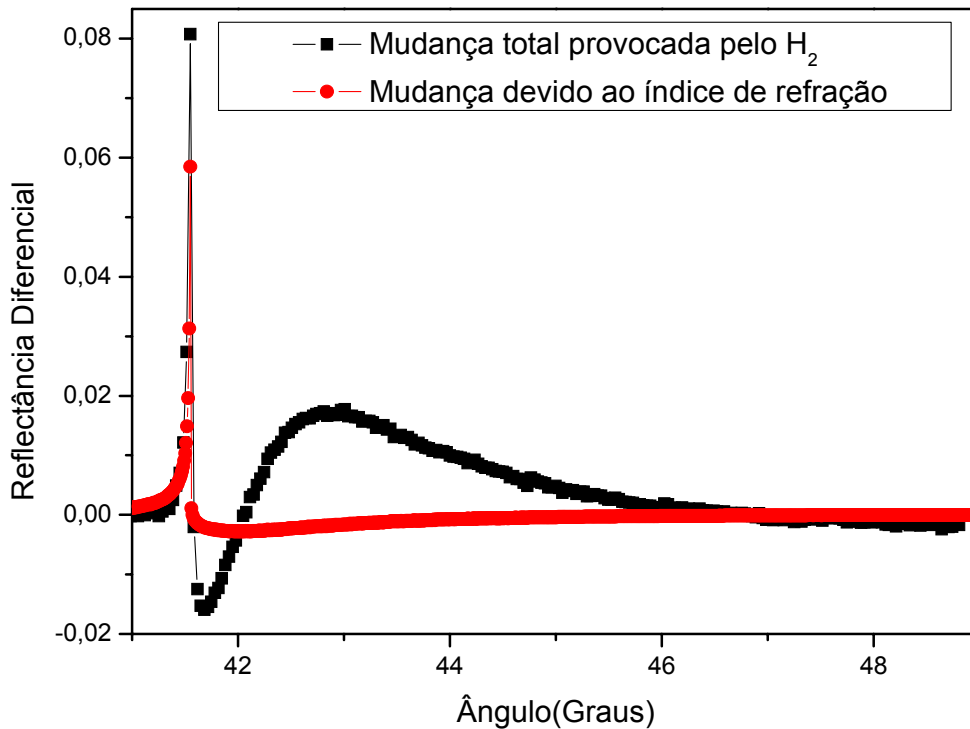


Fig.4.13 Comparação do efeito provocado pelo H₂ com o efeito provocado pela mudança do índice de refração do meio externo.

Apesar da evidência de detecção de hidrogênio a 4%, comparando as Figs. 4.11 e 4.12 observa-se que o sistema não respondeu com a mesma variação de reflectância esperada teoricamente. Na Fig.4.11 observa-se que, ao adicionar o hidrogênio, a reflectância diferencial máxima prevista teoricamente é 0,25, aproximadamente. Esse efeito é observado na Fig.4.12,

porém com um valor máximo cerca de dez vezes menor. Não se sabe ao certo a razão dessa discrepância que pode ter sido causada por um número de fatores, como por exemplo, modificações significativas nas propriedades de adsorção específica devido à pequena espessura do filme, desvio das propriedades ópticas do filme amorfo daquelas previstas teoricamente para filmes cristalinos [27], etc.

Para mostrar o efeito da absorção do hidrogênio em filmes finos de paládio apresenta-se uma foto do filme de paládio antes e após a exposição ao H_2 a concentração de 4% em N_2 . As fotos estão apresentadas na Fig.4.14 e foram retiradas com o auxílio de um microscópio óptico e uma câmera fotográfica digital. Pode-se observar o processo de destruição do filme com o surgimento de rachaduras na sua superfície efeito que só é observado para concentrações acima de 3,5% [24]. Esse processo é irreversível, pois na concentração de 4% o metal encontra-se na fase β e ocorre a formação do hidreto PdH_2 [27].

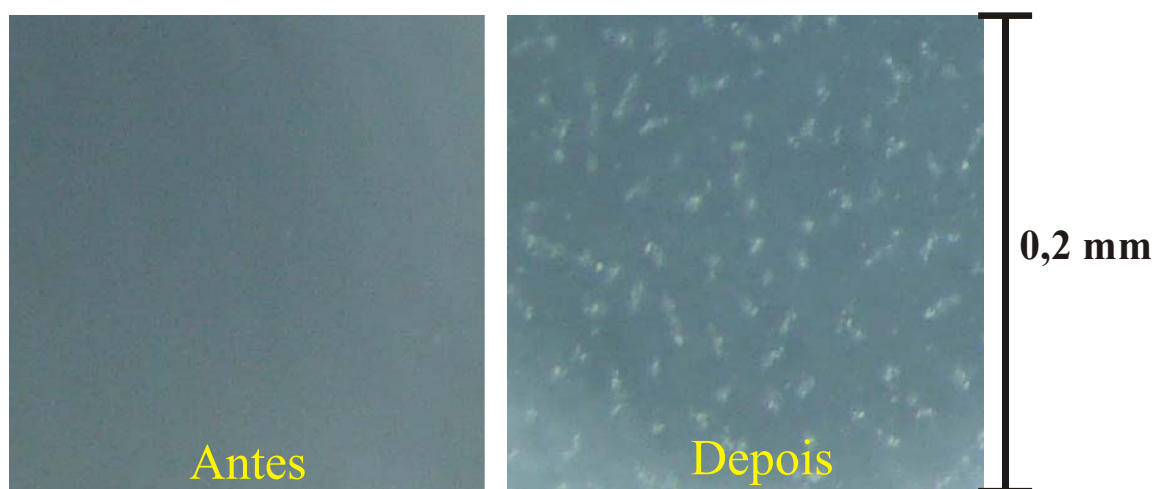


Fig.4.14 Foto do filme de paládio antes e após a exposição ao H_2 a 4%.

As Figs 4.15 e 4.16 foram extraídas de [25]. A Fig.4.15 mostra o experimento realizado para detecção de H_2 utilizando RPS em fibra ótica multimodo. Em uma área da fibra foi retirada a casca utilizando ácido e sobre o núcleo foi depositada uma camada de Pd de espessura 12 nm. Essa área possui um comprimento de 15 mm. A fonte utilizada é um laser

diodo com $\lambda = 670 \text{ nm}$ que é acoplada à fibra sob um ângulo para excitação do PS [25]. A célula de gás permite inserir e retirar os gases em contato com a área sensível. O sinal transmitido pela fibra é detectado por um fotodetector de silício e processado pelo computador.

A Fig.4.16 mostra o sinal detectado para ciclos sucessivos de nitrogênio puro e para 4% de hidrogênio em nitrogênio. Observe que houve uma variação de sinal de aproximadamente 0,02 mostrado a absorção do H_2 pelo Pd.

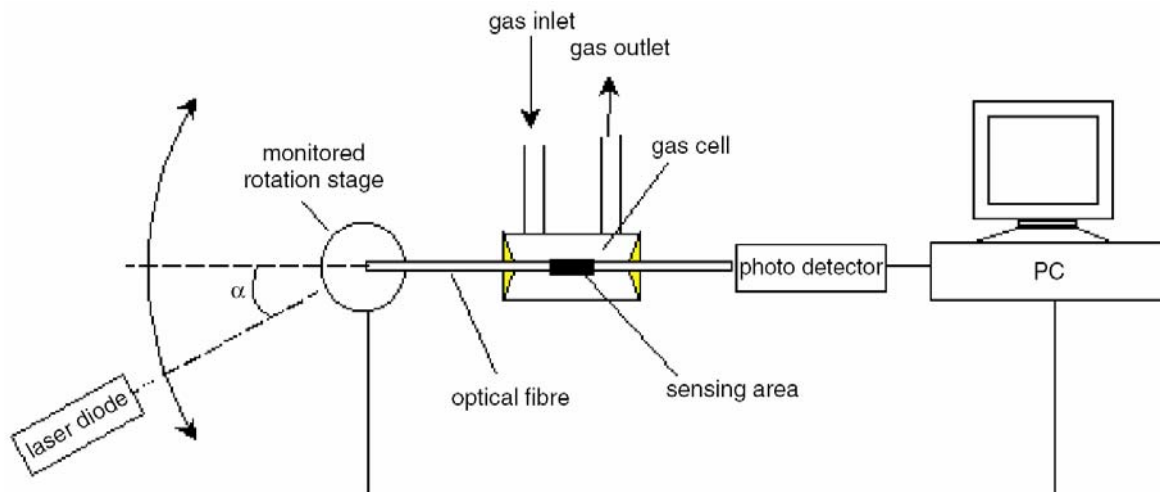


Fig.4.15 Configuração experimental utilizada em [25] para detecção de H_2 . (Extraída de [25])

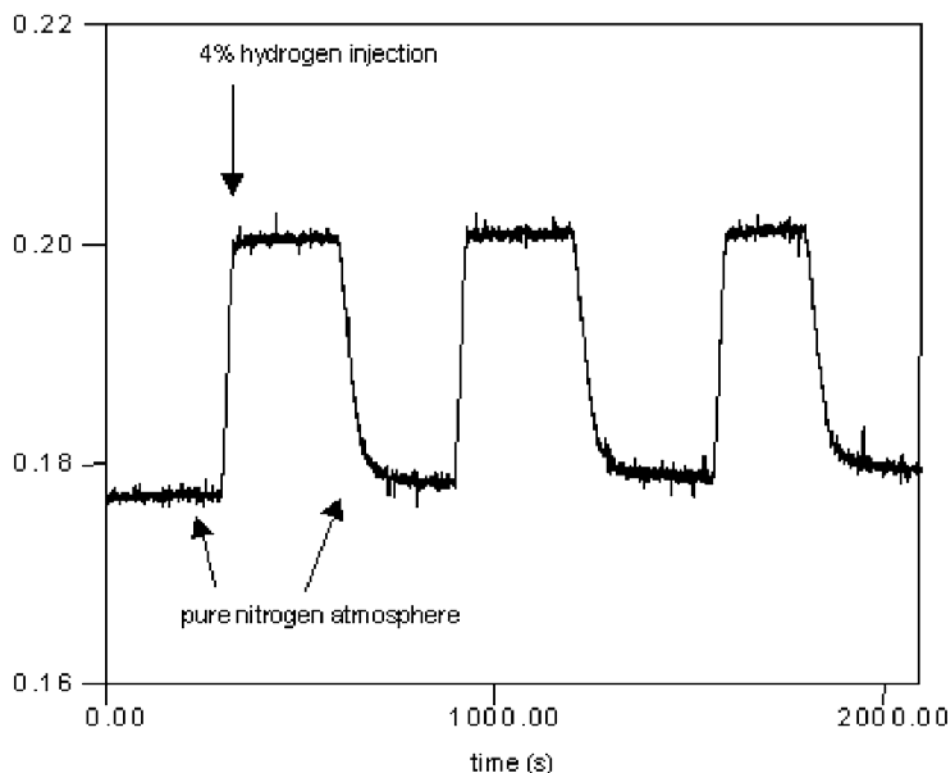


Fig.4.16 Sinal detectado para ciclos sucessivos de N₂ puro e 4% de H₂ em N₂. (Extraída de [25])

O experimento de ciclos sucessivos de N₂ e 4% de H₂ em N₂ foi realizado utilizando o neste trabalho. Porém a variação da reflectância, no sistema do reflectômetro, é muito sensível à variação angular de forma que não foi possível obter a variação de 0,02 determinada pela reflectância completa, onde estão presentes todos os ângulos. A Fig.4.17 mostra o ciclo de inserção de H₂, onde é possível observar a absorção de H₂. O ciclo de retirada do H₂ exigia a retirada do gás com vácuo e um bombeamento do N₂ e mesmo assim a reflectância não retornava ao nível inicial devido a formação de hidreto já discutida anteriormente. O ângulo de observação da reflectância é 46°, pois para esse ângulo é esperada uma grande variação, como mostrado na Fig.4.11.

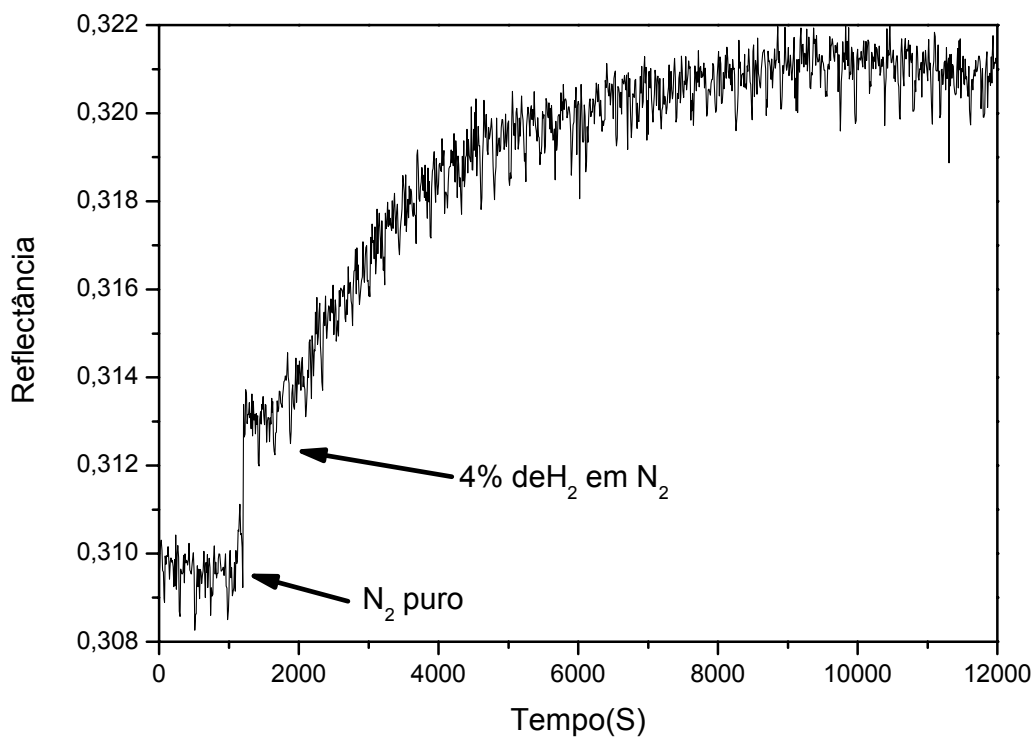


Fig.4.17 Processo de absorção de H₂ observado no reflectômetro para $\theta = 46^\circ$.

Na Fig.4.17 observa-se o salto inicial provocado pela adsorção do H₂ pelo Paládio. Assim ocorre a formação de uma barreira superficial e após esse processo a absorção se dá através da difusão do gás pela barreira que é caracterizada pela curva aproximadamente exponencial.

4.2. Plásmon de Superfície em Filmes Finos de Ouro

A reflectância nos filmes de ouro possui uma meia largura à meia altura (HWHM) muito menor comparada com a dos filmes de Pd. A Fig.4.18 mostra a reflectância da estrutura mostrada na Fig.4.7, da secção anterior, onde o filme metalizado é de ouro. Esse filme possui uma espessura de 44,5 nm, o prisma é BK7 e estava exposto ao ar. A meia largura da reflectância prática da Fig.4.18 é $0,06^\circ$ e a da reflectância teórica é $0,058$. A característica de possuir uma meia largura extremamente fina torna o ouro um metal com grande potencial para construção de sensores. Esse fato motivou a construção de filmes compostos de ouro/paládio para a detecção de hidrogênio. A caracterização desses filmes na presença de H_2 será apresentada na próxima secção.

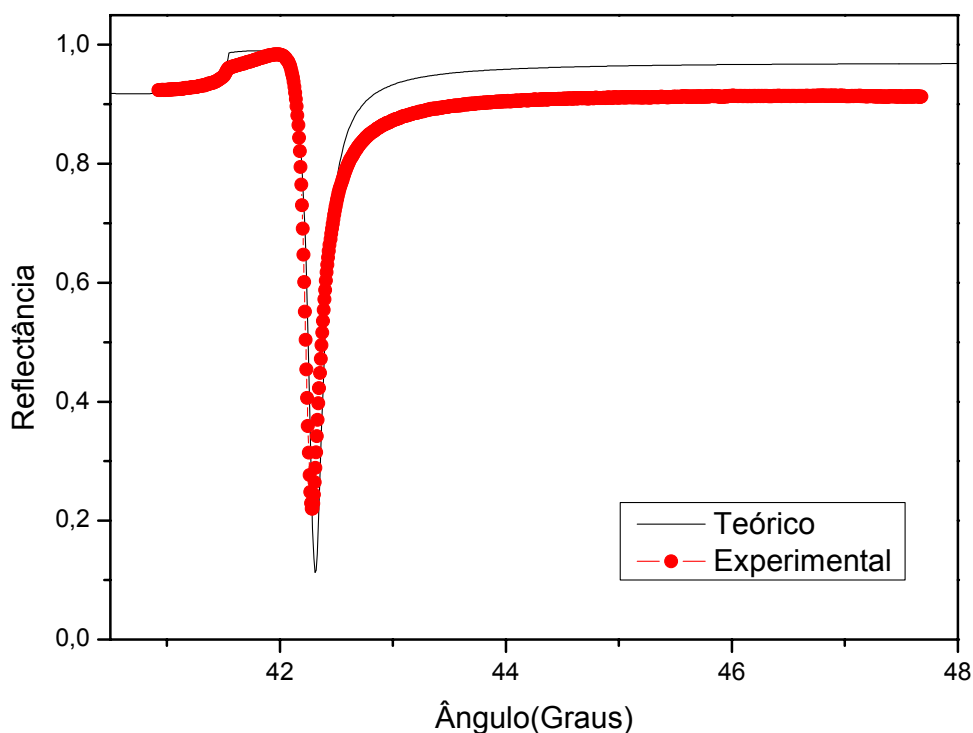


Fig.4.18 Curva de reflectância teórica e experimental para filmes de ouro em função do ângulo de incidência para $d_{Au} = 44,5$ nm.

4.3. Medição de Hidrogênio Utilizando Filmes Finos de Ouro/Paládio

Na tentativa de aumentar a sensibilidade de detecção do hidrogênio foram estudados filmes de ouro/paládio. A Fig.4.19 mostra a configuração Kretschmann para excitação de PS em filmes de Au/Pd utilizada no reflectômetro. O paládio fica em contato com o meio gasoso funcionando como solvente específico para o H_2 e o ouro diminui a meia largura da curva de reflectância. Foram adquiridos oito filmes de ouro/paládio com espessuras $d_{Au} = 35$ nm e $d_{Pd} = 8$ nm. A Fig.4.20 mostra a reflectância teórica e experimental do filme de Au/Pd com o prisma BK7 e no vácuo.

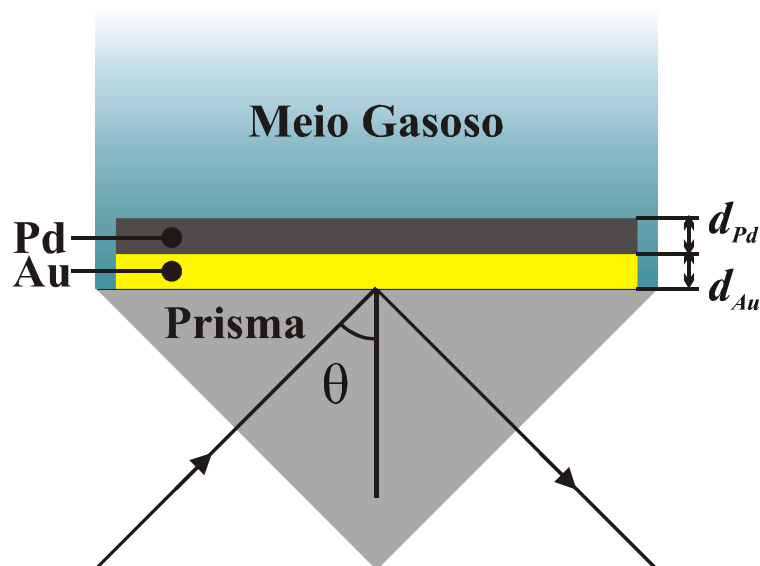


Fig.4.19 Configuração de Kretschmann para excitação de plásmon de superfície em filmes de Au/Pd.

As espessuras obtidas através do método de menor erro quadrático das reflectância para o filme de Au/Pd, adquiridos junto ao laboratório Ginzton, Universidade de Stanford, CA, EUA, foram $d_{Au} = 35,5$ nm e $d_{Pd} = 13,5$ nm. A técnica de evaporação, com feixes de elétrons, não possui exatidão na confecção de filmes. Assim as espessuras a serem consideradas são as obtidas através dos cálculos.

A Fig.4.20 mostra um aumento da reflectância mínima ao realizarmos a composição dos filmes. As curvas de reflectância apresentadas nesta secção são referentes ao ouro/paládio. A reflectância mínima desse filme ficou em torno de 0,7. Assim para melhor visualizar as características da reflectância as curvas não terão variação de reflectância de 0 a 1 no eixo y e sim uma variação que apresente o maior detalhe possível. Esse processo pode ser observado na Fig.4.21.

Observando a Fig.4.21 temos que o objetivo de reduzir a meia largura foi alcançado com a composição dos filmes de ouro/paládio. Porém ocorreu um aumento acentuado da reflectância mínima, que pode prejudicar a detecção de H₂ nos filmes de Au/Pd.

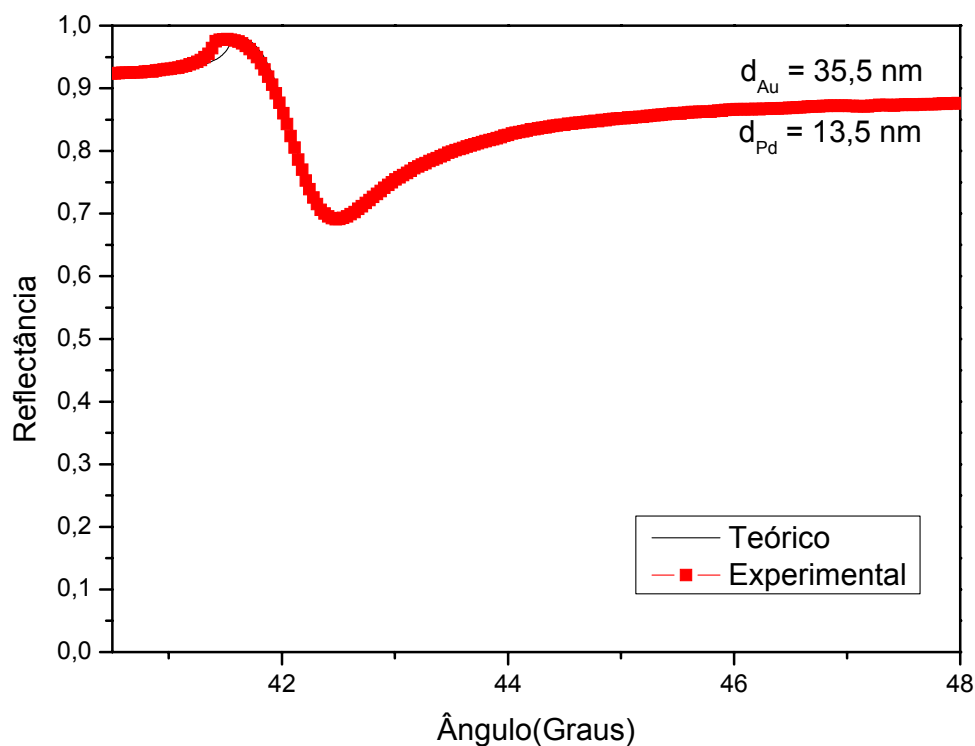


Fig.4.20 Reflectância teórica e experimental do filme de Au/Pd com o prisma BK7 e no vácuo em função do ângulo de incidência com $d_{Pd} = 35,5$ nm e $d_{Au} = 13,5$ nm.

A Fig.4.22 apresenta a reflectância diferencial do filme de ouro/paládio com o ar e o nitrogênio como meios gasosos. Esse experimento prova que a exposição ao ar, por sete dias, não danifica o filme de ouro/paládio. Como a reflectância diferencial mostrada na Fig.4.22 está compreendida no erro máximo do sistema, concluímos que não houve reação entre o paládio e os gases presentes no ar. Esse experimento já havia sido realizado com o filme de Pd e mostrou o mesmo resultado.

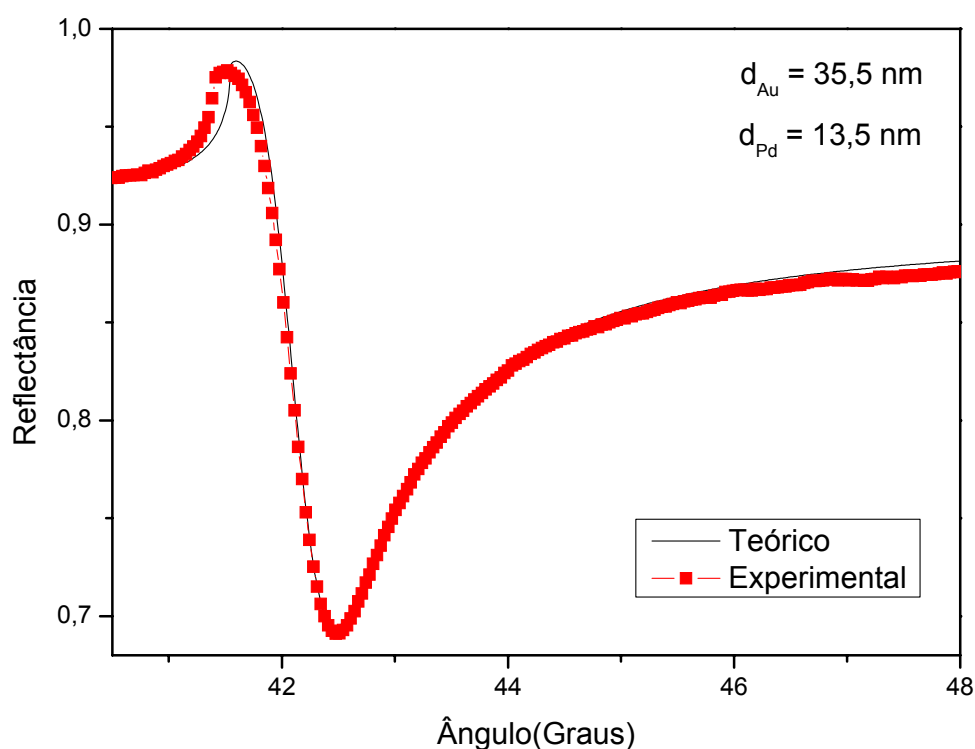


Fig.4.21 Reflectância teórica e experimental do filme de Au/Pd com o prisma BK7 e no vácuo em função do ângulo de incidência com $d_{Pd} = 35,5 \text{ nm}$ e $d_{Au} = 13,5 \text{ nm}$ e detalhamento da variação da reflectância.

Para conhecer o efeito que o hidrogênio provoca sobre o ouro/paládio foi calculada a reflectância diferencial do filme entre vácuo e H_2 , segundo valores de permissividade apresentados em [16]. Essa curva está mostrada na Fig.4.23 onde se pode observar uma diminuição da máxima reflectância diferencial e por conseqüência uma diminuição na sensibilidade de detecção de H_2 .

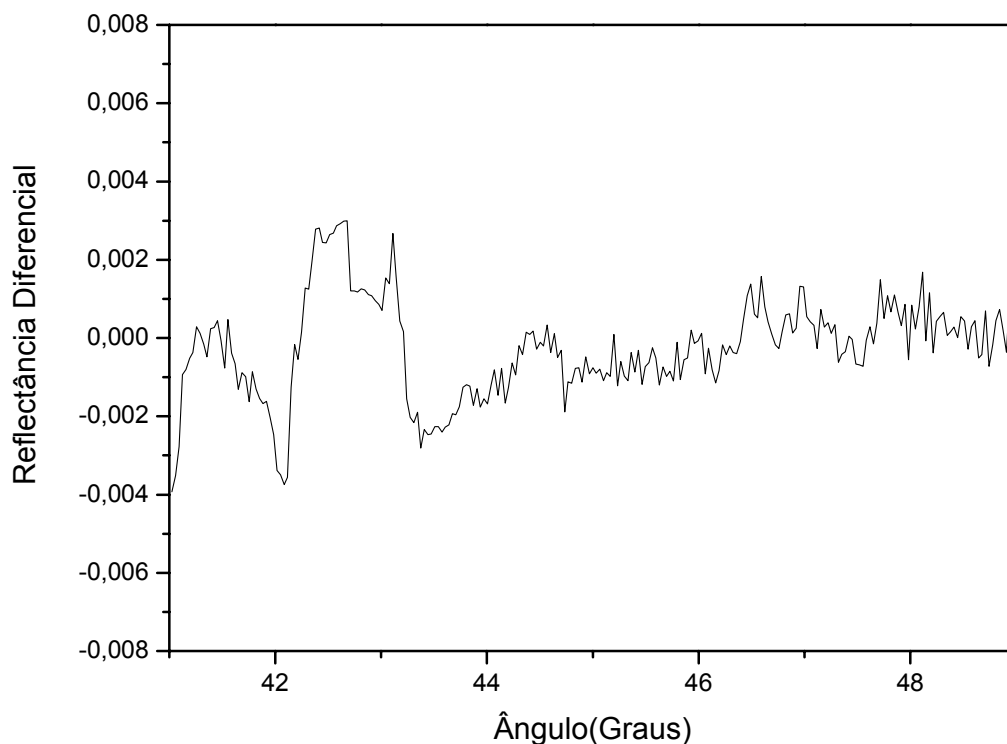


Fig.4.22 Reflectância diferencial medida na configuração Au/Pd/Ar relativamente à configuração Au/Pd/N₂ em função do ângulo de incidência com $d_{Pd} = 35,5$ nm e $d_{Au} = 13,5$ nm.

A Fig.4.24 mostra os resultados experimentais da reflectância de ouro/paládio quando exposto a 4% de hidrogênio em nitrogênio, com tempo de exposição de sete dias, comparado com o mesmo filme exposto a 100% de nitrogênio. É possível observar que houve uma variação detectável da reflectância após a exposição do filme ao H₂. Essa diferença novamente pode ter duas causas diferentes. A primeira é a absorção do H₂ na estrutura do Pd e a segunda é a mudança do índice de refração do meio externo, pois N₂ e H₂ possuem índices diferentes [27].

A Fig.4.25 mostra a comparação entre a mudança causada pela alteração do índice de refração na substituição de N₂ por H₂ com a alteração total provocada pelo H₂. Essa comparação confirma que a variação de reflectância observada na Fig.4.24 não é provocada pela

alteração do índice de refração. Além disso, a substituição do N_2 por ar, composto de diversos gases, ou mesmo colocando o sistema sob vácuo não é observada variação detectável de reflectância. Dessa forma a única mudança ocorrida no sistema que provocou alteração de reflectância foi a inserção do H_2 na concentração de 4% no lugar do N_2 . Assim fica provada a absorção específica de H_2 na estrutura do Pd no filme composto de Au/Pd.

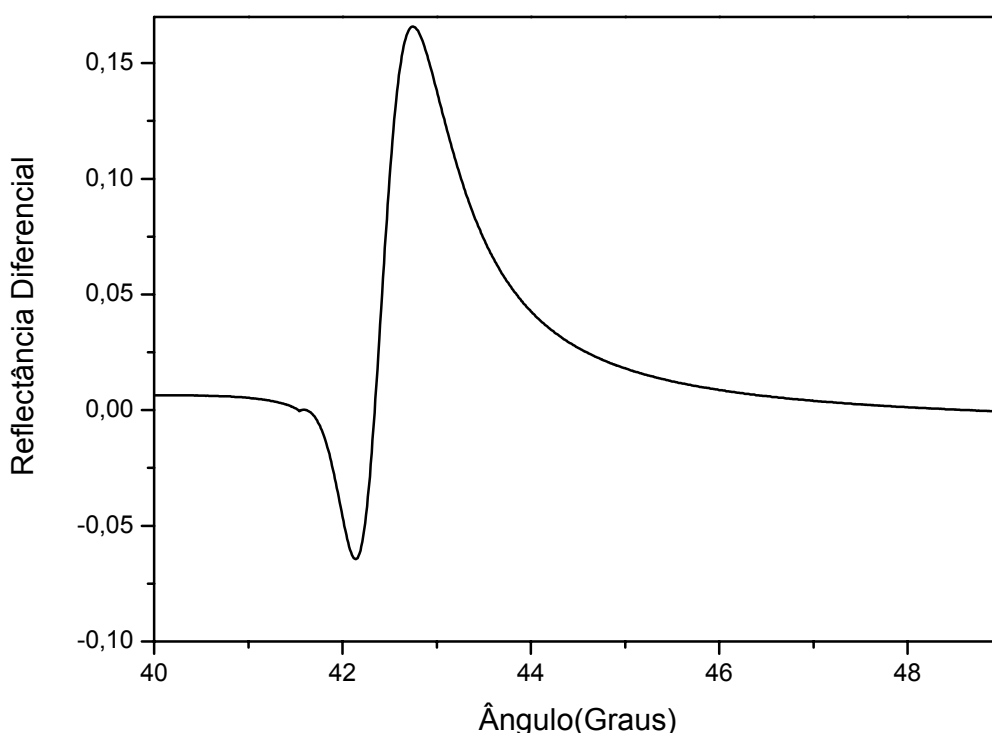


Fig.4.23 Reflectância diferencial na configuração Au/Pd/ H_2 relativamente à configuração Au/Pd/Vácuo, calculada para $d_{Au} = 35,5$ e $d_{Pd} = 13,5$ nm com prisma BK7.

Apesar da evidência de detecção de H_2 a 4% em N_2 , comparando as Figs. 4.23 e 4.24 observa-se que o sistema não respondeu com a mesma variação de reflectância esperada teoricamente. Essa desproporcionalidade pode ter sido provocada pelo aumento do número de colisões dos elétrons na superfície do filme, por ele ser muito fino, pela forma de construção do filme de paládio que é a evaporação com feixe de elétrons, assim não formando uma rede cristalina com geometria cúbica de face centrada (fcc) esperada para esse metal [27] e por falhas nos filmes.

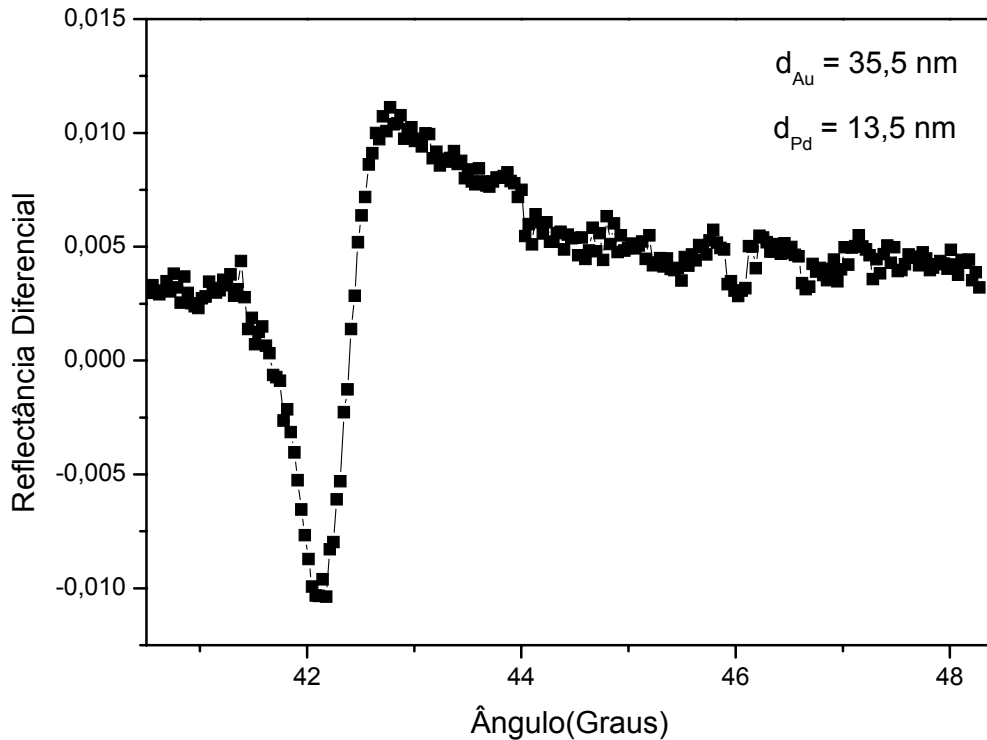


Fig.4.24 Reflectância diferencial medida experimentalmente na configuração Au/Pd/H₂ relativamente à configuração Au/Pd/N₂ em função do ângulo de incidência, para $d_{Au} = 35,5$ e $d_{Pd} = 13,5$ nm com prisma BK7.

Comparando as Figs. 4.12 e 4.24 observa-se que a reflectância do filme de paládio com espessura $d_{Pd} = 9,1$ nm apresentou uma variação máxima de 0,02 e o filme de ouro/paládio com espessuras $d_{Au} = 35,2$ nm e $d_{Pd} = 13,5$ nm apresentou uma variação de 0,01. Assim tem-se que o paládio puro apresentou maior sensibilidade que o ouro/paládio, resultado esperado segundo [16]. Para ratificar esse resultado seria necessário realizar experimentos variando a espessura dos filmes. Esse resultado foi apresentado teoricamente em [16].

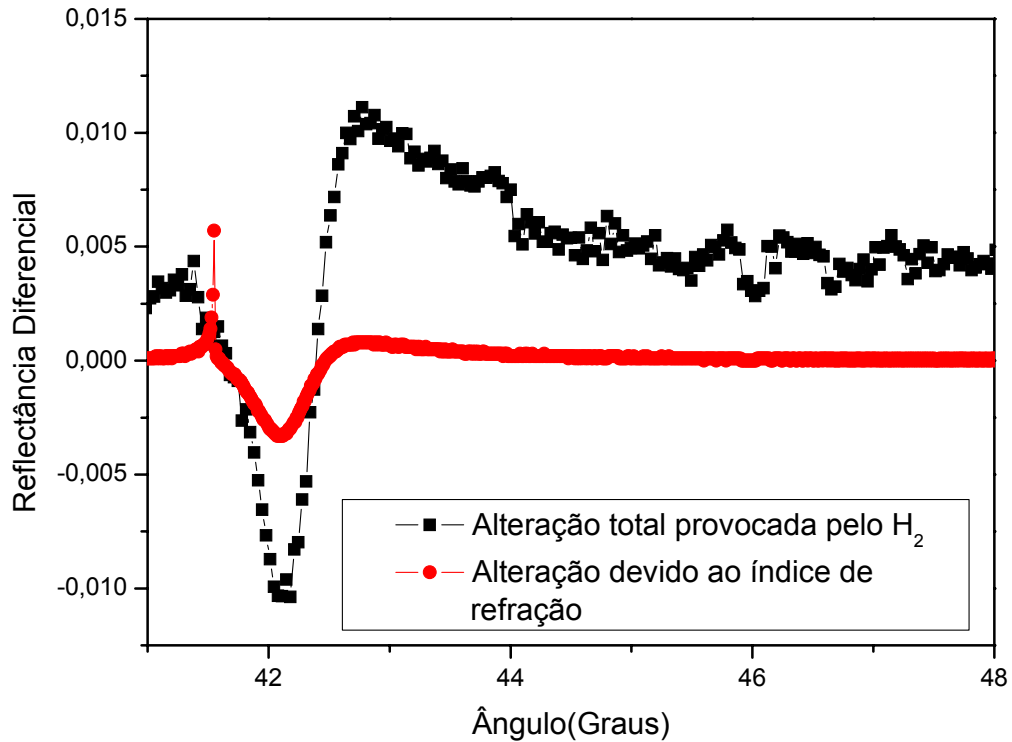


Fig.4.25 Comparação do efeito provocado pelo H₂ com o efeito provocado pela mudança do índice de refração do meio externo. Espessura d_{Au} = 35,5 e d_{Pd} = 13,5 nm com prisma BK7.

A Fig.4.26 apresenta a foto do filme de ouro/paládio antes e após a exposição ao H₂ a 4% em N₂. As fotos foram obtidas com o auxílio de um microscópio óptico e uma câmera fotográfica digital. O processo de destruição do filme pode ser observado através do surgimento de rachaduras em sua superfície, provocadas pela absorção do H₂ no Pd e também no Au. Este processo como já foi mencionado é irreversível, pois a uma concentração de 4% o metal encontra-se na fase β e ocorre a formação do hidreto PdH₂ [27].

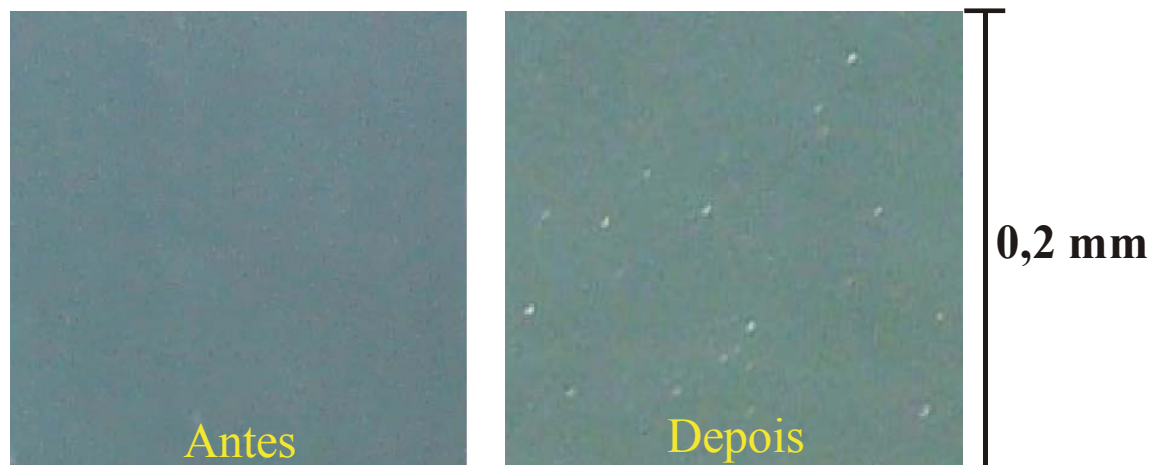


Fig.4.26 Foto do filme de ouro/paládio antes e após a exposição ao H_2 a 4% em N_2 .

5. Conclusões

Um dos objetivos desse trabalho foi a construção de um reflectômetro automatizado operando no infravermelho com possíveis aplicações no desenvolvimento de sensores baseados em ressonância de plásmo de superfície. A aplicação explorada foi a detecção de hidrogênio com filmes de paládio e ouro/paládio. Os experimentos e testes desenvolvidos provaram o funcionamento do sistema de medidas. A construção do reflectômetro possibilitou a realização de diversos experimentos que, sem a praticidade de um sistema motorizado, levariam muito tempo. Por exemplo, o experimento de levantamento da reflectância de uma superfície fazendo uma varredura angular de 12° com um passo de $0,05^\circ$ totalizando 240 medidas é realizado em um tempo de aproximadamente quinze minutos, enquanto que manualmente este mesmo processo levava horas conforme relatado em [2]. Houve também um ganho na qualidade dos experimentos, pois não há interação humana nas peças motorizadas evitando erros de manipulação.

A flexibilidade com a qual o software do reflectômetro foi desenvolvido possibilitou o levantamento de curvas de reflectância com a varredura angular e a precisão necessária à observação da ressonância, cuja meia largura varia com a espessura do filme metálico e o monitoramento em tempo real que fornece informação do andamento das medidas permitindo assim avaliar imediatamente os erros ocorridos durante o processo, o que também implica uma redução do tempo dos experimentos. O reflectômetro construído e o software de controle podem ser utilizados em outros experimentos onde sejam necessários o levantamento da curva de reflectância e monitoramento de uma superfície. Assim o sistema é útil ao laboratório com uma ferramenta de uso mais geral.

Uma outra vantagem do sistema de posicionamento é que as medidas de reflectância podem ser realizadas em qualquer ponto da superfície do filme metálico. Nos experimentos com hidrogênio esta vantagem não ficou evidenciada porque o suporte construído para selar o gás nas células do filme deixava o H_2 em contato com todas as células da superfície do filme e

não com uma única célula. Em experimentos com amostras líquidas onde se tem um maior controle sobre qual substância está em contato com cada célula, será possível que diversas amostras sejam analisadas simultaneamente, uma característica bastante atrativa.

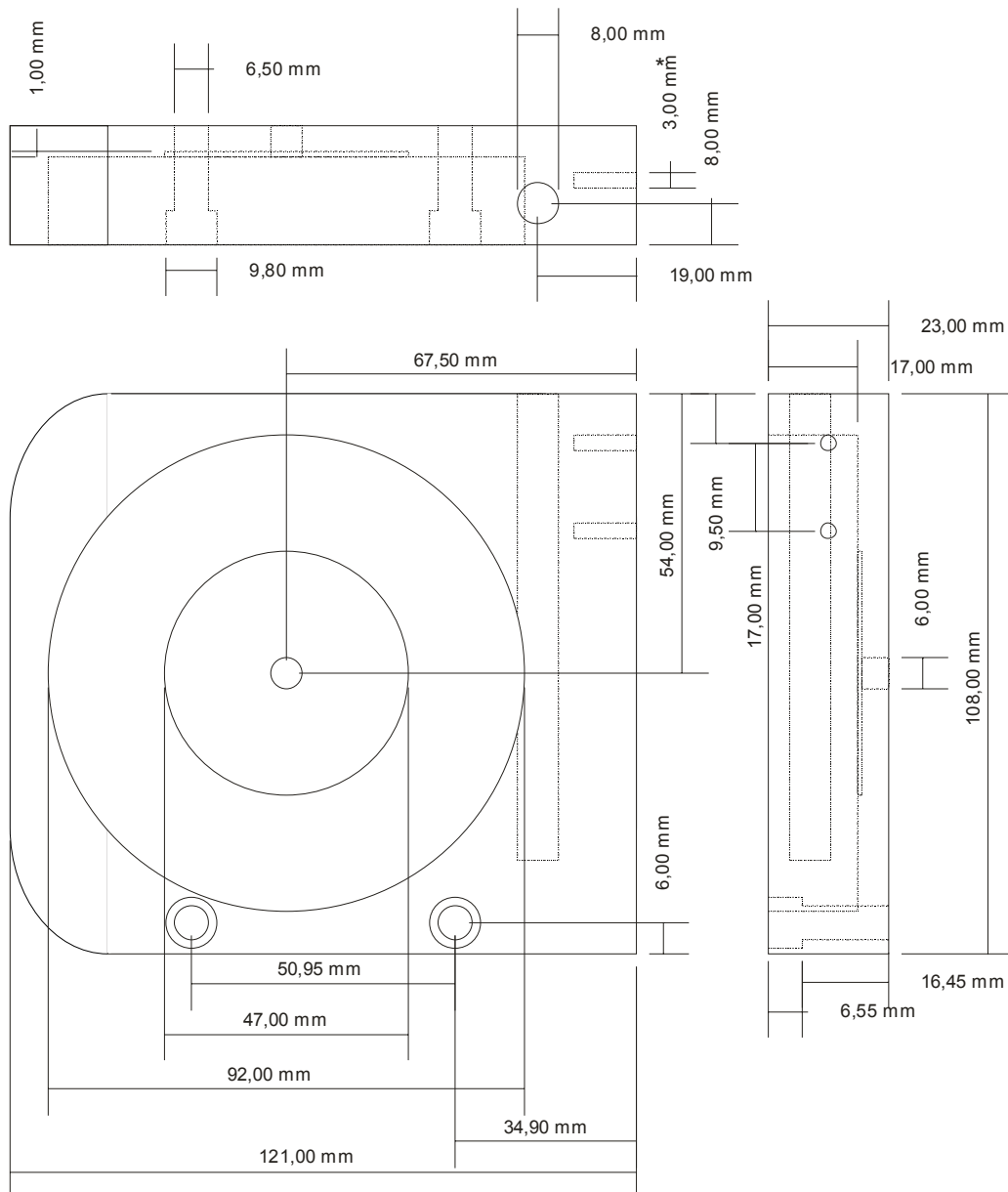
Quanto ao emprego do reflectômetro na detecção de hidrogênio, obtivemos detecção específica, confirmando assim a propriedade de absorção específica de H₂ por Pd, apesar da sensibilidade ter sido menor que prevista teoricamente. As imagens das superfícies dos filmes de paládio e ouro/paládio antes e após a exposição ao hidrogênio mostraram claramente os efeitos da absorção do H₂ nos metais, onde se observou a destruição causada por essa reação.

Os filmes de paládio puro apresentaram maior sensibilidade que os filmes compostos de uma bicamada de ouro/paládio. Para confirmar esse resultado experimentalmente devem-se realizar experimentos com filmes de paládio e ouro/paládio com diversas espessuras. Essa caracterização pode possibilitar a diminuição do tempo de resposta de detecção de H₂ e a diminuição da concentração detectável para uma concentração onde o paládio apresente uma característica reversível.

A meia largura dos filmes de ouro puro é estreita como apresentado no Capítulo 4. Assim é necessário realizar uma avaliação dos efeitos que podem ser causados pela divergência da fonte do laser utilizada no reflectômetro. Esse estudo poderá auxiliar nas aplicações onde o ouro puro é utilizado, como por exemplo, no desenvolvimento de biosensores como descrito em [2].

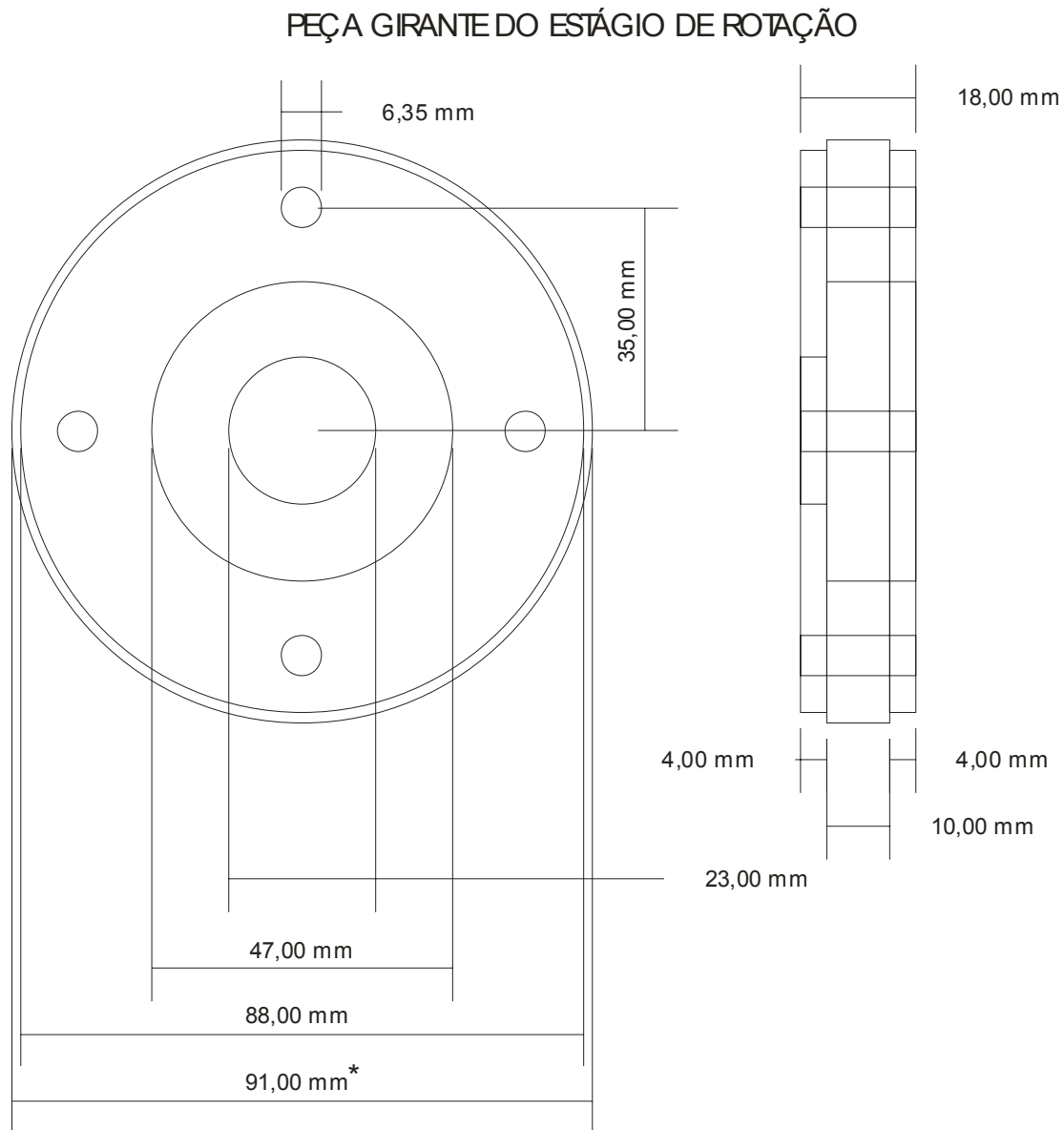
Anexo I: Desenho das Peças Motorizadas

BASE DO ESTÁGIO DE ROTAÇÃO



* ESSE FURO É UMA ROSCA USADA NA FIXAÇÃO DO MOTOR

Vistas superior, frontal e lateral esquerda do estágio de rotação motorizado.

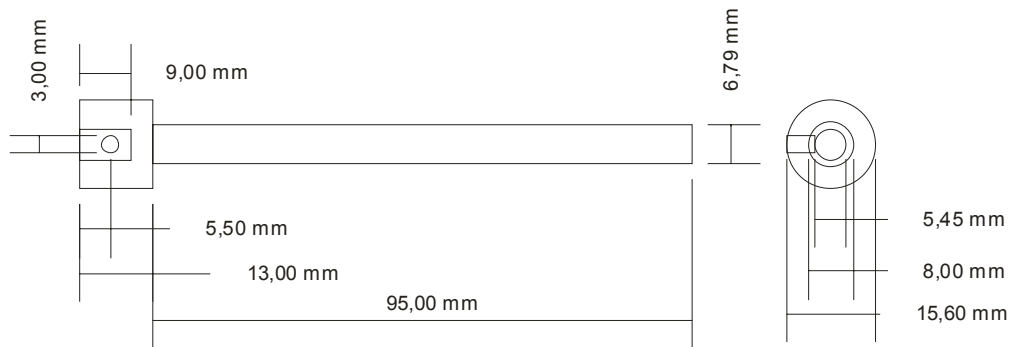


OBS OS FUROS DE 6,35 mm SÃO ROSCAS PARA OS PARAFUSOS USADOS NO LABORATÓRIO 1/4"-20.

* É A ENGENHARIA DE DIÂMETRO DE 91mm COM 180 DENTES E PRODUZIDA NO MÓDULO 0,5.

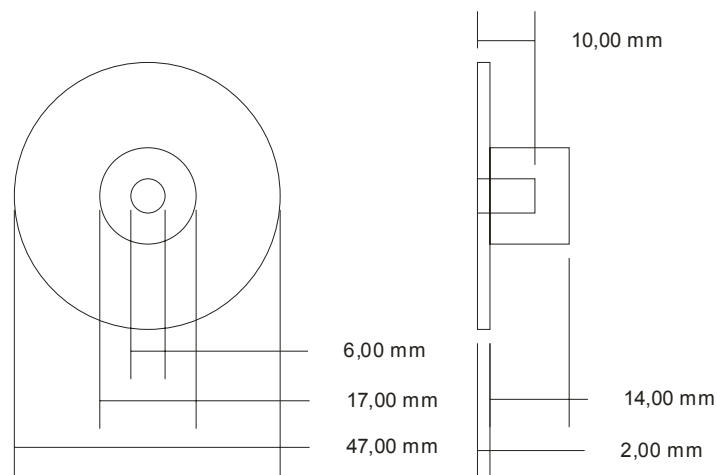
Vistas da peça girante do estágio de rotação motorizado.

PARAFUSO SEM-FIM

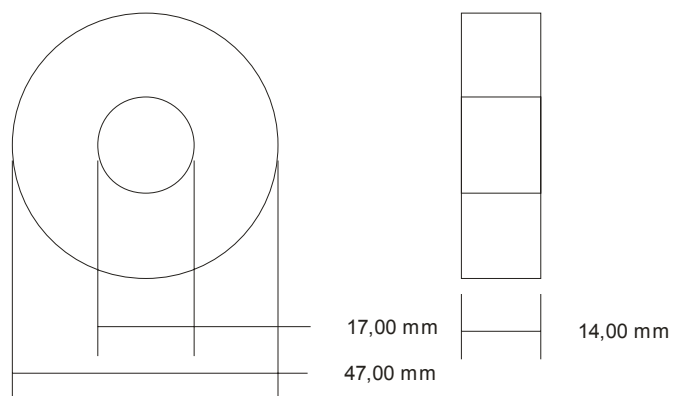


OBS SEM-FIM COM DIÂMETRO DE 8 mm E PASSO DE 1,57 mm.

ACOPLADOR DO ROLAMENTO

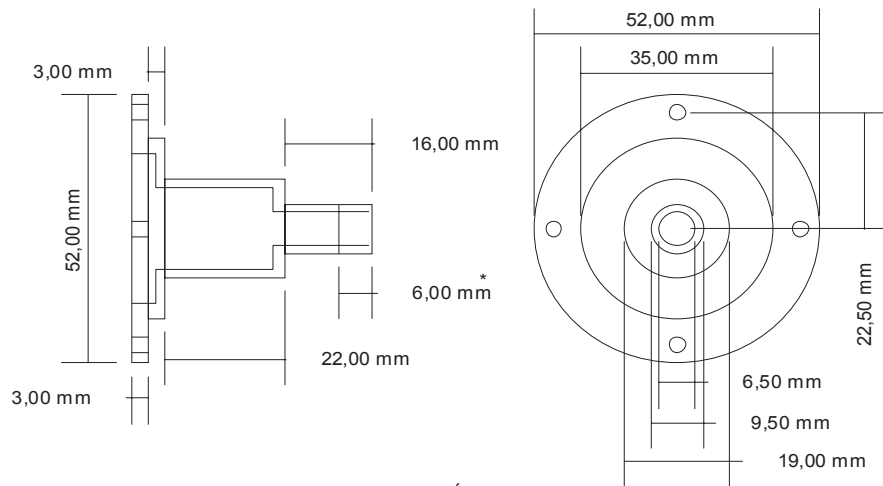


DIMENSÕES DO ROLAMENTO



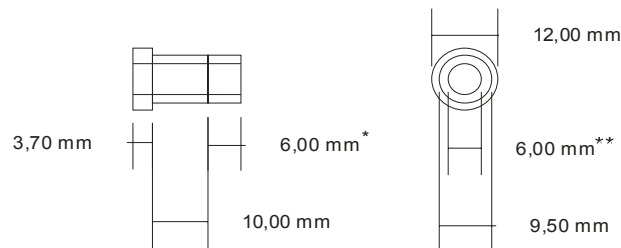
Componentes individuais do estágio de rotação motorizado.

SUPOORTE PARA O MOTOR



* OS 6 mm MOSTRADOS É UMA ROSCA 3/8" NF.

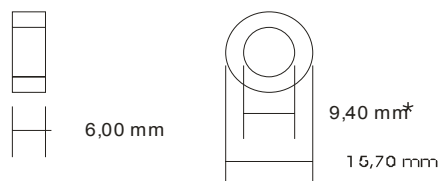
SUPOORTE DO PARAFUSO ACOPLADO AO EIXO DO MOTOR



* OS 6 mm MOSTRADOS É UMA ROSCA 3/8" NF.

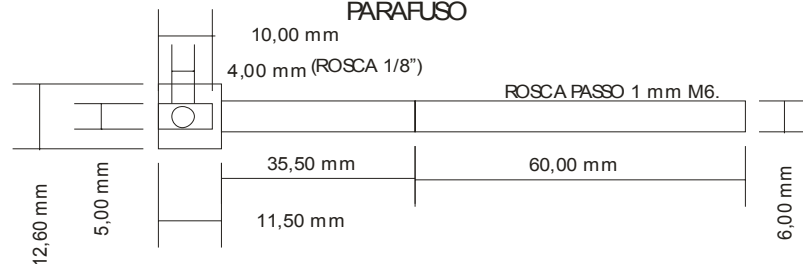
** ESTA ABERTURA DE 6mm É UMA ROSCA (PASSO 1mm M6) INTERNAMENTE É POR ONDE PASSA O PARAFUSO QUE ESTÁ ACOPLADO AO EIXO DO MOTOR

PORCA



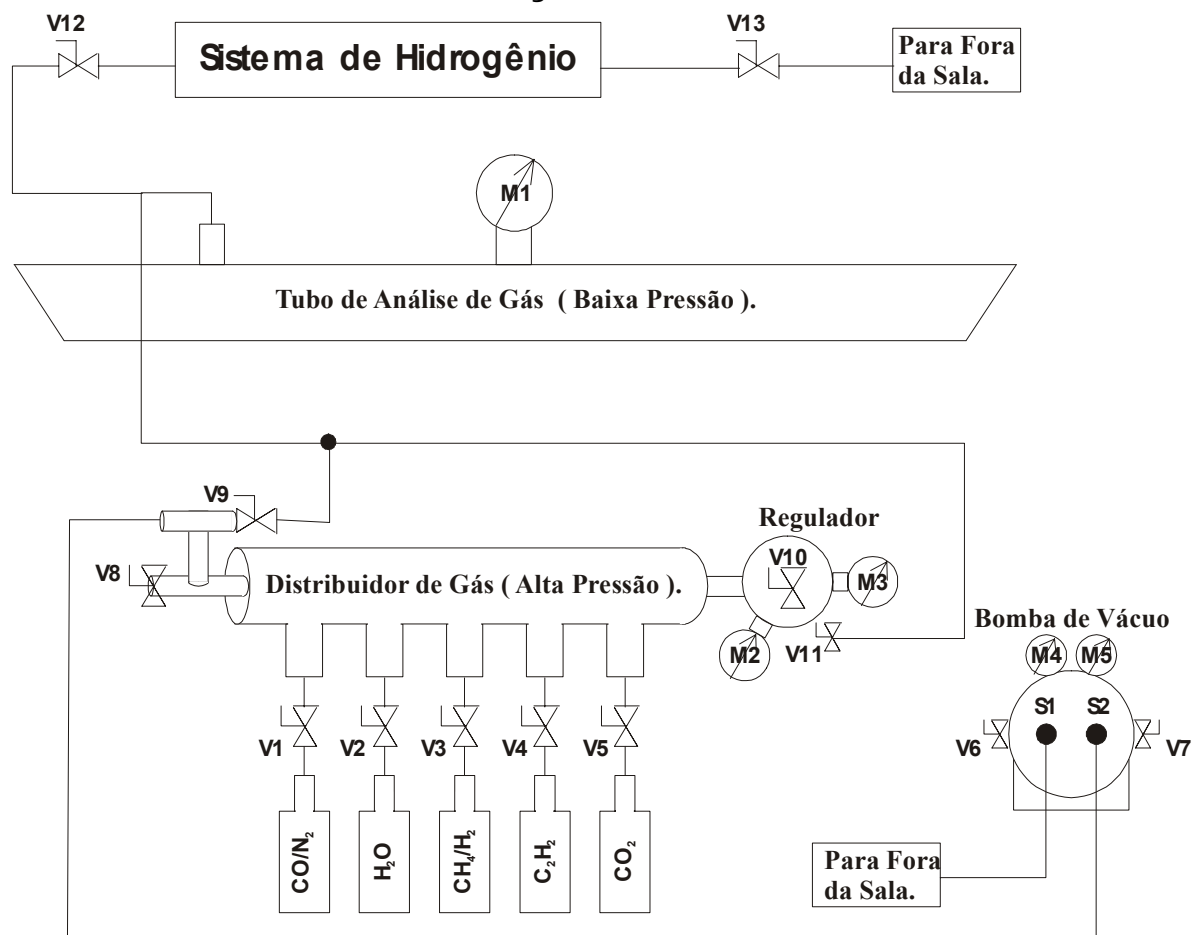
* OS 9,4 mm MOSTRADOS É UMA ROSCA 3/8" NF.

PARAFUSO



Componentes individuais das peças de translação motorizadas.

Anexo II: Sistema de Inserção e Retirada de Gás



Válvulas:

V1, V2, V3, V4 e V5 => Válvulas de entrada dos cilindros.

V6 => Válvula de controle da saída do compressor.

V7 => Válvula de controle da saída do vácuo.

V8 => Válvula de bloqueio do distribuidor.

V9 => Válvula de controle da sucção do tubo de análise de gás.

V10 => Válvula de regulagem do regulador.

V11 => Válvula de regulagem agulha.

V12 => Válvula de entrada do sistema de Hidrogênio

V13 => Válvula de saída do sistema de Hidrogênio

Manômetros:

M1 => Indica a pressão no tubo de análise de gás.

M2 => Indica a pressão no distribuidor de gás.

M3 => Indica a pressão na saída do regulador de pressão.

M4 => Indica a pressão de saída do compressor.

M5 => Indica a pressão do vacuômetro.

Referências Bibliográficas

- [1] Gustavo O. Cavalcanti, Marcus A. de Luna, Daniel F. da Ponte, S. C. Oliveira e Eduardo Fontana, “Espectrômetro de Plásmon de Superfície Automatizado para Operação no Infravermelho”. Anais do XII Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica - MOMAG 2006. Belo Horizonte : Sociedade Brasileira de Microondas e Optoeletrônica, 2006. v. 1. p. 1-5.
- [2] Daniel Ferreira da Ponte, “Espectrômetro de Plásmos de Superfície no Infravermelho para o Desenvolvimento de Biossensores”, Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Julho de 2003.
- [3] E. Fontana, R. H. Pantell and S. Strober, ”Surface plasmon immunoassay,” Appl. Optics 29(31), 4694-4704 (1990).
- [4] E. Kretschmann, “Determination of optical constants of metals through the stimulation of surface plasma oscillations,” (in German), Z. Phys. 241(4), 313-324 (1971).
- [5] A. Otto, ”Spectroscopy of surface polaritons by attenuated total reflections,” Optical Properties of solids, New Developments, B. O. Seraphin. Ed, North-Holland, Amsterdam(1975), Ch.13.
- [6] S. H. Zaidi, M. Yousaf and S. R. J. Brueck, "Grating coupling to surface plasma waves. I. First-order coupling," J. Opt. Soc. Am. 8(4), 770-779 (1991).
- [7] I. Pockrand and H. Raether, “Surface plasma-oscillations in silver films with wavy surface profiles—quantitative experimental study,” Opt. Commun. 18, 395–399 (1976).

[8] E. Fontana, "Theoretical and experimental study of the surface plasmon resonance effect on a recordable optical disk," *Appl. Opt.* 43, 79- 87 (2004).

[9] M. J. Jory, P. S. Vukusic, and J. R Sambles, "Development of a prototype gas sensor using surface-plasmon resonance on gratings," *Sens. Actuators B* 17, 203-209 (1994).

[10] R. C. Jorgenson and S. S. Yee, "A fiber-optic sensor based on surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators B* 12(3), 213-220 (1993).

[11] L. DeMaria, M. Martinelli, and G. Vegetti, "Fiber optic sensor-based on surface-plasmon interrogation," *Sens. Actuators B* 12, 221-223 (1993).

[12] E. Fontana and R. H. Pantell, "Characterization of multilayer rough surfaces by use of surface-plasmon spectroscopy," *Phys. Rev. B* 37(7), 3164-3182 (1988).

[13] B. Rothenhäusler and W. Knoll, "Surface-plasmon microscopy," *Nature* 332, 615-617 (1988).

[14] W. P. Chen and J. M. Chen, " Use of surface plasma waves for determination of the thickness and optical constants of thin metallic films," *J. Opt. Soc. Am.* 71(2), 189-191 (1981).

[15] S. Sjolander and C. Urbaniczky, "Integrated fluid handling system for biomolecular interaction analysis," *Anal. Chem.* 63(20), 2336-2345 (1991).

[16] Sérgio Campello Oliveira e Eduardo Fontana, "Otimização de Sensores de Hidrogênio Baseados em Excitação de Plásmom de Superfície em Filmes finos de Paládio e Ouro-Paládio", *Anais do XII Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica - MOMAG 2006*. Belo Horizonte : Sociedade Brasileira de Microondas e Optoeletrônica. v. 1. p. 1-5.

[17] M. A. Butler, A.J. Ricco, Chemisorption-induced reflectivity changes in optically thin silver films, *Applied Physics Letters* 53 (1988) 1471-1473.

[18] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics,” Cap. 14, 8a. edição, Wiley (2005).

[19] Eduardo Fontana, “Notas de aula de EE985: Fundamentos de óptica e propagação de luz”. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, UFPE. Disponível em: <http://geocities.com/ee985ufpe/>

[20] G. P. Anderson, E. C. Merrick, S. A. Trammell, T. M. Chinowsky, and D. K. Shenoy, “Simplified avidin-biotin mediated antibody attachment for a surface plasmon resonance biosensor,” *Sens. Lett.* 3, 151-156 (2005).

[21] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, “Surface plasmon resonance sensors: review,” *Sens. Actuators B* 54, 3-15 (1999).

[22] Eduardo Fontana, “Thickness Optimization of Metal Films for the Development of Surface Plasmon Based Sensors,” *Applied Optics*, Vol.45, No.29, 10 October 2006.

[23] M. Alexandre, P. Corredera, M. L. Hernanz and J. Guoitierrez-Monreal, “Development of fiber optic hydrogen sensors for testing nuclear repositories”, *Sensors and Actuators B Chemical*, 2005.

[24] X. Bévenot et al, “Hydrogen leak detection using an optical fiber sensor for aerospace application”, *Sensors and Actuators B Chemical*, 67, pp.57-67, 2005.

[25] X. Bévenot, A Trouillet, C Veillas, H Gagnaire and M Clément, “Surface plasmon resonance hydrogen sensor using an optical fiber”. *Meas. Sci. Technol.* **13** (2002) 118-124.

[26] M. A. Butler and D. S. Ginley, “Hydrogen sensing with palladium-coated optical fibers,” *Applied Physics Letters* 64 (1988) 3706-3712.

[27] D. R. Lide, “Handbook of Chemistry and Physics”, Cap.4.

[28] K. von Rottkay, M. Rubin and P. A. Duine, “Refractive index changes of Pd-coated magnesium lanthanide switchable mirrors upon hydrogen insertion”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, No. 1, January 1999.

[29] Gustavo O. Cavalcanti, Marcus A. de Luna e Eduardo Fontana. “Automated Reflectometer for Surface Plasmon Resonance Studies in the Infrared and Its Application for the Characterization of Pd Films.” *Proceedings of the 2007 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference*. Salvador: Research Publishing Services, 2007. v. 1. p. 698-701.