



DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR DE FIBRAS ÓPTICAS DE SULFETO DE HIDROGÊNIO BASEADO EM REDES DE BRAGG E FILMES FINOS

Bruno Cerqueira Rente Ribeiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Orientadores: Marcelo Martins Werneck
Sérgio Alvaro de Souza
Camargo Jr.
Regina Célia da Silva Barros
Allil

Rio de Janeiro
Abril de 2017

DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR DE FIBRAS ÓPTICAS DE SULFETO
DE HIDROGÊNIO BASEADO EM REDES DE BRAGG E FILMES FINOS

Bruno Cerqueira Rente Ribeiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA ELÉTRICA.

Examinada por:

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho, D.Sc.

Prof. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando, D.Sc.

Prof. José Brant de Campos, D.Sc.

Prof. Rubens de Andrade Junior , D.Sc.

Prof. Marcelo Martins Werneck, Ph.D.

Prof. Regina Célia da Silva Barros Allil, D.Sc.

Prof. Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2017

Ribeiro, Bruno Cerqueira Rente

Desenvolvimento de um Sensor de Fibras Ópticas de Sulfeto de Hidrogênio Baseado em Redes de Bragg e Filmes Finos/Bruno Cerqueira Rente Ribeiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XIII, 62 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Marcelo Martins Werneck

Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr.

Regina Célia da Silva Barros Allil

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Elétrica, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 57 – 62.

1. Rede de Bragg. 2. Filmes Finos. 3. Sulfeto de Hidrogênio. I. Werneck, Marcelo Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Elétrica. III. Título.

Agradecimentos

Para cada passo nessa jornada de doutoramento me deparei, naturalmente, com inúmeras dificuldades, como é esperado do ofício de um cientista. Porém, o belo de todo o caminho é estar confiante de que haverá ajuda, em todos os momentos, tanto na parte técnica quanto na parte emocional. Por esse motivo eu tenho tanto a agradecer a todos que me ajudaram durante o trabalho.

À minha família, especialmente meus pais, por servirem sempre como o alicerce de todos os meus atos, pois sei que mesmo quando nada sai como esperado, eles estarão lá. À Juliana, minha companheira de todos os dias, que está presente em todas as dúvidas existenciais de caráter técnico ou não, e principalmente por ser meu melhor exemplo e guia profissional, acadêmico e ético no qual me espelho.

Aos meus companheiros de laboratório, tanto do LIF quanto do Laboratório de Recobrimentos que ajudaram de todas as formas durante o trabalho, cada um com sua disponibilidade. Em especial à Sandra, por toda a dedicação no ofício e no carinho do trato com o próximo.

Agradeço aos meus orientadores, cada um com seus sábios conselhos, que apesar de serem bem diferentes entre si formaram uma sinergia bastante produtiva para a execução do trabalho. Além dos meus orientadores, gostaria de agradecer também a alguns professores muito especiais que me auxiliaram no desenvolvimento da metodologia que irei apresentar nesta tese. Aos professores Alexandre Mello, Marcos Franco e Carmen Lúcia.

Finalmente, agradeço aos professores do departamento de engenharia eletrônica do CEFET-RJ, em especial à professora Maria Aparecida e ao professor Carlos Henrique por apoiar incondicionalmente as minhas obrigações referentes ao doutoramento durante o tempo em que tive que dividir minhas tarefas entre a docência e a tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR DE FIBRAS ÓPTICAS DE SULFETO DE HIDROGÊNIO BASEADO EM REDES DE BRAGG E FILMES FINOS

Bruno Cerqueira Rente Ribeiro

Abril/2017

Orientadores: Marcelo Martins Werneck

Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr.

Regina Célia da Silva Barros Allil

Programa: Engenharia Elétrica

O sulfeto de hidrogênio é, atualmente, uma preocupação constante na área de exploração de petróleo, já que causa danos irreversíveis tanto ao recurso humano empregado na atividade (inclusive levando ao óbito) quanto na própria produção, causando corrosão de dutos e estruturas na planta de exploração ou tratamento.

O objetivo deste trabalho é a elaboração de uma nova técnica para a medição do gás sulfeto de hidrogênio utilizando para tal um sensor baseado em redes de Bragg e filmes finos.

Para a realização das medidas foram empregadas técnicas de sensoriamento baseados em redes de Bragg e deposição de filmes finos nanométricos, sensíveis ao gás em questão. Os filmes sensíveis são depositados sobre as fibras que tiveram suas cascas removidas e redes de Bragg inscritas, visando alcançar respostas quando em contato com o sulfeto na ordem de parte por milhão.

Foi realizado um estudo sobre as causas da sensibilidade do sensor construído (i.e. os efeitos óticos da deposição de filmes com espessura menor que o comprimento de onda da luz propagante), características opto-mecânicas do dispositivo, além da composição química dos filmes.

Finalmente, serão mostradas as características estáticas do sensor construído, que é capaz de medir em uma excursão da ordem de dezenas de partes por milhão e com uma sensibilidade de 1 pm/ppm, valor este comparável a sensores de redes de Bragg já existentes.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF A FIBER BRAGG GRATINGS BASED HYDROGEN SULFIDE FIBER OPTIC SENSOR AND THIN FILMS

Bruno Cerqueira Rente Ribeiro

April/2017

Advisors: Marcelo Martins Werneck
Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr.
Regina Célia da Silva Barros Allil

Department: Electrical Engineering

Hydrogen sulfide is currently a major concern in oil industry, since it causes irreversible damage to both human resources employed in the activity (even leading to death) as well as to production itself, causing corrosion of pipelines and structures in oil processing or extracting plants.

The objective of this work is to develop a new technique for measurement of hydrogen sulfide gas, using a sensor based on fiber Bragg gratings, known as optical fiber sensors and thin films.

To carry out the measures fiber Bragg gratings-based sensing methodologies and deposition of nanometric thin films sensitive to the gas in question will be employed. Sensitive films are deposited on fibers which had their shells previously removed and Bragg gratings inscribed in order to achieve responsiveness to hydrogen sulfide in the range of part per million.

A study of the possible causes of sensibility in the sensor was also performed i.e., effects generated by films with subwavelength thickness on the optical response of sensor, device's optomechanical characteristics, as well the chemical composition of deposited films.

Finally, the characteristics of the built sensor are shown. These can measure on a scale of the order of tens of parts per million and with a sensitivity of ~ 1 ppm / ppm, a value comparable to the sensors FBGs existing.

Sumário

| | |
|--|-------------|
| Lista de Figuras | ix |
| Lista de Tabelas | xii |
| Lista de Abreviaturas | xiii |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Motivação e Objetivo Geral | 1 |
| 2 Revisão Bibliográfica | 3 |
| 2.1 Aspectos Teóricos | 3 |
| 2.1.1 Sensores de Fibras Óticas | 3 |
| 2.1.2 Redes de Bragg | 4 |
| 2.1.3 Deposição de Filmes Finos | 6 |
| 2.1.4 Deposição Química de Vapores Assistida por Plasma | 7 |
| 2.1.5 Deposição por Laser Pulsado | 9 |
| 2.2 Sensores de Gases | 11 |
| 3 Materiais e Métodos Experimentais | 20 |
| 3.1 Inscrição das FBGs | 20 |
| 3.2 Remoção da Casca da Fibra Ótica | 23 |
| 3.3 Deposição dos Filmes sobre as FBGs | 25 |
| 3.3.1 Deposição de a-C:H por Plasma CVD | 26 |
| 3.3.2 Deposição de Óxido de Estanho por PLD | 27 |
| 3.4 Caracterização dos Sensores | 29 |
| 3.5 Medida de Tensão Superficial Induzida | 30 |
| 3.6 Medidas de Índice de Refração | 30 |
| 3.7 Simulações | 30 |
| 3.8 Aparato para Medida de H ₂ S | 31 |
| 4 Resultados e Discussão | 33 |
| 4.1 Efeitos de Filmes de Alto Índice de Refração em EFBG | 33 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2 | Análise de Tensão Induzida | 41 |
| 4.3 | EFBG recoberta como Sensor de Sulfeto de Hidrogênio | 43 |
| 5 | Conclusões | 55 |
| | Referências Bibliográficas | 57 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Esquemático de um sensor extrínseco ou híbrido (a) e intrínseco (b) utilizando fibras óticas (adaptado de Udd [3]). | 4 |
| 2.2 | Esquema de funcionamento de uma rede de Bragg inscrita no núcleo de uma fibra ótica. | 5 |
| 2.3 | Esquema ilustrativo de um processo genérico de deposição a vácuo. O processo e as letras desta figura são explicadas no texto. | 7 |
| 2.4 | Reator de PECVD capacitivo tipicamente utilizado (retirado de Ohring [7]). | 9 |
| 2.5 | Esquema representativo de um sistema de deposição por laser pulsado (adaptado de Ohring [7]) | 10 |
| 2.6 | Circuito utilizado por Seiyama[13] obtido de seu artigo de 1962 (a) e o esquema do aparato montado por ele para medição de gases(b). . . | 12 |
| 2.7 | Sensores nanoestruturados de ZnO (adaptado de Wan (a) [23] e Callestani (b) [24]). | 14 |
| 2.8 | Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de nanotubos decorados com nanopartículas de prata (obtido de Fam [25]). | 15 |
| 2.9 | Resposta espectral do sensor criado por Renganathan com a casca substituída por um filme de óxido de cério (obtido de Renganathan [41]). | 17 |
| 2.10 | Aparato de SPR para detecção de sulfeto de hidrogênio (a) e resposta do sensor (b). Obtido em [49]. | 18 |
| 3.1 | Interferência criada pela máscara de fase em uma fibra ótica para inscrição de redes de Bragg com laser UV. | 21 |
| 3.2 | Fotografia do sistema de gases criado para hidrogenação das fibras antes da inscrição das FBGs. | 22 |
| 3.3 | Foto do aparato que inclui o laser de argônio, a máscara de fase e a fibra ótica em um suporte microposicionador. | 23 |
| 3.4 | Esquema demonstrando o processo de exposição do núcleo com HF . . | 23 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.5 | Método para interrogação em tempo real durante o processo de remoção da casca da fibra ótica | 24 |
| 3.6 | Resposta do comprimento de onda da FBG com o tempo de imersão no ácido fluorídrico durante a remoção da casca. | 25 |
| 3.7 | Micrografia ótica da ponta de uma fibra atacada com ácido fluorídrico. | 25 |
| 3.8 | Dependência do índice de refração do filme de DLC com o potencial de autopolarização. Obtido de [56]. | 26 |
| 3.9 | Topologia do filme desejado (a) e esquema da deposição de DLC em um reator de RF-PECVD (b). | 27 |
| 3.10 | Foto do sistema de RF-PECVD | 28 |
| 3.11 | Padrão de difração de raios x do alvo obtido após a sinterização de um disco de óxido de estanho. | 28 |
| 3.12 | Câmara de PLD utilizada (a) e pluma formada pelo laser a 100 mJ (b). | 29 |
| 3.13 | Esquema de como funciona o aparato para medição de H_2S (a) e câmara utilizada para injeção do gás (b). | 32 |
| 4.1 | Medidas de índice de refração do meio externo (medido em um refratômetro ABBE) por comprimento de onda de Bragg de filmes de a-C:H depositados por PECVD com diferentes valores de self-bias. | 35 |
| 4.2 | Potência ótica e comprimento de onda de Bragg com o aumento do índice de refração externo obtidos em um experimento com EFBG sem nenhum filme. | 36 |
| 4.3 | Relação entre potência ótica refletida na EFBG (normalizada) e índice de refração do meio externo. | 36 |
| 4.4 | Índice de refração de corte para os filmes de diferentes bias. | 37 |
| 4.5 | Micrografias das EFBG recobertas com DLC depositado com <i>self-bias</i> de 50 V (a), 150 V (b) e 300 V (c). | 38 |
| 4.6 | Resposta do sensor à mudança do índice de refração externo. O índice de refração efetivo do modo fundamental é calculado a partir das medidas da EFBG (a) e da simulação (b). | 39 |
| 4.7 | Comparação da queda de reflectividade experimentalmente medidas das FBGs com diferentes filmes (a) em relação à intensidade de campo simulado no núcleo da fibra ótica (b). | 40 |
| 4.8 | Intensidade do campo elétrico do modo fundamental em secções retas de fibras com diversos valores de índice de refração no recobrimento e no meio externo. | 41 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.9 | Difratograma de raios-x de filme de SnO_2 sobre substrato de silício sem e com atmosfera de sulfeto de hidrogênio inserida no porta amostra construído. A medida também foi realizada após 3 horas em contato com H_2S | 42 |
| 4.10 | Detalhes dos picos de alguns planos cristalográficos (110, 200 e 211). | 43 |
| 4.11 | Espectros de difração de raios-x das amostras de Si recobertas com óxido de estanho por PLD. | 45 |
| 4.12 | Microscopia eletrônica de varredura de amostras de óxido de estanho depositadas a 50 mJ/pulso em sua seção transversal (a), mostrando longitudinalmente a superfície do filme de 50 mJ/pulso (b) e de 100 mJ/pulso (c). | 46 |
| 4.13 | Espectro XPS "survey" de um filme depositado por PLD e exposto ao H_2S por 30 dias. | 47 |
| 4.14 | Picos de O 1s do espectro XPS em alta resolução feitos nos filmes de óxido de estanho depositados com energias de pulso de 30 mJ (a), 50 mJ (b) e 100 mJ (c). | 48 |
| 4.15 | Picos de Sn 3d do espectro XPS em alta resolução feitos nos filmes de óxido de estanho depositados com energias de pulso de 30 mJ (a), 50 mJ (b) e 100 mJ (c). | 49 |
| 4.16 | Variação do comprimento de onda de Bragg dos sensores em contato com o sulfeto de hidrogênio e o etanol. As setas representam a injeção (verde) e a remoção (vermelha) dos gases. | 51 |
| 4.17 | Resposta temporal do sensor em contato com um degrau de 200 ppm de concentração de H_2S | 52 |
| 4.18 | Resposta dos sensores expostos à diferentes concentrações de H_2S e construídos com diferentes energias de pulso na deposição. | 53 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Possíveis aditivos ao óxido de estanho com efeito para o sensoriamento dos respectivos gases (adaptado de Delgado [20]). | 13 |
| 4.1 | Ângulos de difração dos planos (110), (200) e (211) com e sem a aplicação do gás. | 42 |
| 4.2 | Medidas de espessura e rugosidade dos filmes de SnO_2 | 44 |
| 4.3 | Energia de ligação dos picos de XPS dos filmes de óxido de estanho com 3 diferentes energias de pulso durante a deposição. | 47 |

Lista de Abreviaturas

| | |
|--------|--|
| H_2S | sulfeto de hidrogênio, p. 1 |
| AFM | atomic force microscope, p. 14 |
| ATR | attenuated total reflection, p. 15 |
| CVD | chemical vapor deposition, p. 6 |
| DLC | diamond like carbon, p. 23 |
| DRX | difração de raios-x, p. 27 |
| EDS | energy dispersive spectroscopy, p. 27 |
| EFBG | etched fiber Bragg grating, p. 21 |
| ESEM | environmental scanning electron microscope, p. 27 |
| FBG | fiber Bragg grating, p. 3 |
| INT | Instituto Nacional de Tecnologia, p. 27 |
| ITO | indium tin oxide, p. 17 |
| LMCP | Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo, p. 28 |
| LPG | long period grating, p. 4, 17 |
| MEV | microscopia eletrônica de varredura, p. 27 |
| MOS | metal oxide semiconductor, p. 6 |
| PECVD | plasma enhanced chemical vapor deposition, p. 6 |
| PLD | pulsed laser deposition, p. 8 |
| SEM | scanning electron microscopy, p. 14 |
| SERS | surface enhanced Raman spectroscopy, p. 14 |
| SPR | surface plasmon resonance, p. 16 |

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Objetivo Geral

A indústria petrolífera no Brasil ganhou grande importância econômica nos últimos dez anos, tomando a terceira colocação em quantias exportadas no país, perdendo somente para as indústrias de minério e soja. Em pouco tempo, as exportações de petróleo subiram de 0,8% das exportações totais (aproximadamente 400 milhões de dólares) em 1995 para mais de 7% (mais de 17 bilhões de dólares) em 2013 [1], sem contar com a indústria de equipamentos e materiais associada a este tipo de atividade, que também obteve aumentos significativos de produção e desenvolvimento técnico-científico neste período. Com o crescimento da indústria, cresce também a preocupação com a segurança, tanto da produção (para evitar grandes perdas relativas a acidentes e multas), quanto com o recurso humano empregado nesta atividade, *i.e.*, preocupação com a vida das pessoas envolvidas na atividade. Neste sentido, a motivação deste trabalho é a tentativa de amenizar uma preocupação constante em plataformas de extração de petróleo: a presença do sulfeto de hidrogênio (H_2S).

O H_2S , também conhecido como gás sulfídrico, é um gás corrosivo que, quando não respeitados os valores limites de exposição do ser humano (15 ppm de exposição momentânea ou 10 ppm de média de exposições durante 8 horas de trabalho), pode causar irritação, atingir diretamente o sistema nervoso central e causar morte súbita [2]. Outro problema grave é o fato desse gás ser explosivo, o que leva à tomada de alguns cuidados adicionais com o ambiente de trabalho para, por exemplo, prevenir faíscas que possam causar a ignição de grandes explosões em ambientes de exploração ou tratamento de petróleo.

Em casos como esse, nos quais o valor limite de exposição não pode ser excedido em momento algum, o procedimento padrão é de que as concentrações de exposição sejam monitoradas em tempo real ou, na impossibilidade disso, que sejam coletadas

amostras com intervalos nunca maiores que 15 min [2]. Vislumbra-se então uma situação complicada na qual é preciso monitorar em tempo integral um gás explosivo, porém a metodologia desta medida é baseada atualmente em um sensor de resistividade, ou seja, as medidas são feitas através da injeção de corrente elétrica em um elemento resistivo. Desta forma, o objetivo deste trabalho é realizar medidas de concentração de H_2S que não envolvam correntes elétricas, evitando assim possíveis explosões para aplicações em ambientes explosivos. Os sensores de fibras óticas possuem essa característica desejada e serão objeto de estudo para se construir um sensor de H_2S mais seguro que os atualmente empregados.

Esse trabalho é composto por um capítulo de Revisão Bibliográfica, um de Métodos Experimentais, um capítulo de Resultados e Discussão e o de Conclusões.

Na revisão bibliográfica é feito também uma revisão teórica, além de mostrar o histórico dos sensores de gases e o estado da arte neste assunto. Em Métodos Experimentais estão todos os procedimentos realizados para se construir e caracterizar os sensores, sendo suas respostas e características mostradas e analisadas no capítulo de Resultados e Discussão e organizadas no capítulo de Conclusão.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Esse capítulo mostrará uma breve revisão teórica sobre conceitos e técnicas utilizados e sobre o estado da arte do tema de tese.

2.1 Aspectos Teóricos

O objetivo principal desta revisão teórica é, dada a característica multidisciplinar desse trabalho, deixar comum ao leitor os conceitos e o vocabulário científico de cada uma das áreas abordadas. Na segunda parte deste capítulo será mostrada a evolução da técnica ao longo do tempo e o que se tem realizado hoje neste assunto.

2.1.1 Sensores de Fibras Óticas

A partir dos anos 70, quando a indústria de telecomunicações começou a voltar-se para as comunicações óticas, os sensores de fibras óticas começam a emergir ao aproveitar a grande escala de mercado que os componentes optoeletrônicos adquiriam. No entanto, somente a partir dos anos 2000, os sensores de fibras óticas foram ganhando espaço no mercado. Aplicações que eram inicialmente movidas pela alta performance demonstrada, principalmente em aplicações onde essa alta performance é imprescindível, como na medicina e na aeronáutica, foram se expandindo enquanto o número de componentes óticos de baixo custo crescia [3].

As vantagens de trabalhar com sensores de fibras óticas são inúmeras, e como exemplos mais importantes para esse trabalho estão o total isolamento elétrico, imunidade eletromagnética, baixo peso e pequenas dimensões, podendo inclusive ser utilizados na área de nanotecnologia. Essas vantagens conferem aos sensores de fibras óticas atratividade suficiente para que possam substituir os sensores elétricos em praticamente todas as aplicações na indústria [4].

A metodologia que um sensor de fibra ótica utiliza é a interação da grandeza a ser medida com a luz que propaga na fibra ótica, causando alguma mudança nessa

propagação, seja em sua amplitude (intensidade), polarização, comprimento de onda ou fase [3].

Os sensores de fibra ótica podem ser classificados em intrínsecos e extrínsecos [3]. Os sensores intrínsecos são aqueles totalmente baseados nos fenômenos decorrentes da propagação da luz nas fibras óticas. Já os extrínsecos, também chamados de híbridos, são baseados em fenômenos não relativos ao funcionamento da fibra ótica. A figura 2.1 mostra um esquema explicativo do funcionamento desses dois tipos de sensores a fibras óticas. Utilizaremos a nomenclatura “híbrido” para os sensores do segundo tipo por ser mais ilustrativa a este trabalho, que utiliza metodologias consideradas extrínsecas como as redes de Bragg e o acoplamento de modos de propagação em filmes finos.

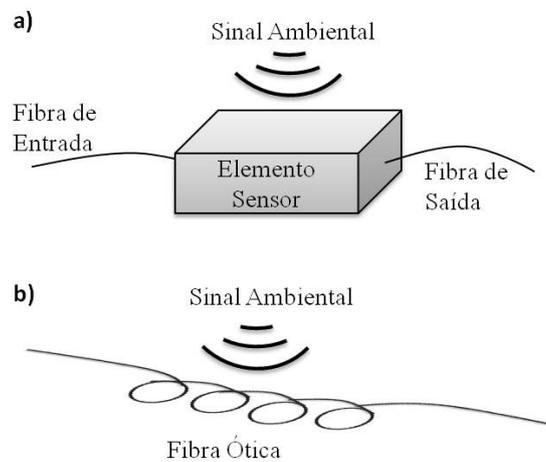


Figura 2.1: Esquemático de um sensor extrínseco ou híbrido (a) e intrínseco (b) utilizando fibras óticas (adaptado de Udd [3]).

2.1.2 Redes de Bragg

As redes de Bragg ou grades de Bragg (do inglês, *fiber Bragg grating* ou FBG) são modulações periódicas do índice de refração ao longo de uma seção da fibra ótica [5], como mostrado na figura 2.2. Essa estrutura tem como resultado uma reflexão em um comprimento de onda chamado comprimento de onda de Bragg (λ_{Bragg}) representado pela parte do espectro que retorna à origem na figura 2.2.

Uma modulação periódica de índice de refração introduz um efeito de acoplamento dos modos de propagação contrapropagantes, *i.e.* quando os modos acoplados propagam em direções opostas. Apesar de não ser o objetivo desse trabalho fornecer detalhes da teoria de modos acoplados, encontraremos muitos fenômenos ligados a este estudo, sendo então necessário elucidar alguns pontos mais importantes desta teoria.

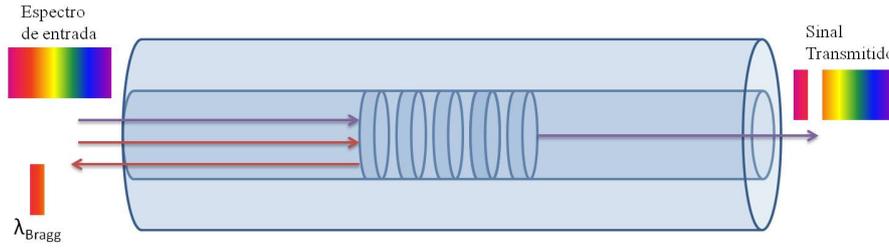


Figura 2.2: Esquema de funcionamento de uma rede de Bragg inscrita no núcleo de uma fibra óptica.

Existe uma condição em que a FBG age como um seletor para um dos comprimentos de onda no qual acontece o casamento de fase entre o modo que propaga no sentido da transmissão e outro no sentido contrário. Esse casamento de fase, que dá o valor do λ_{Bragg} , ocorre quando a condição da equação 2.1 é satisfeita:

$$\lambda_{Bragg} = 2n_{eff}\Lambda. \quad (2.1)$$

onde n_{eff} é o índice de refração efetivo do modo de propagação e Λ o período da modulação inscrita no núcleo da fibra óptica.

A inscrição dessa modulação é realizada através da sensibilização do núcleo da fibra com radiação ultravioleta, processo que será explicado no capítulo 3. A fibra é exposta a essa radiação através da criação de intensas franjas de interferência, criando um padrão de índice de refração ao longo do eixo longitudinal na forma da equação 2.2 [5].

$$n(z) = n_{co} + \delta n[1 + \cos(2\pi z/\Lambda)]. \quad (2.2)$$

A condição da equação 2.1 pode ser satisfeita quando a perturbação mostrada na equação 2.2 induz um casamento de fase entre os modos e os acopla [6]. Essa condição é dada por:

$$\beta_p = \frac{2\pi N}{\Lambda} \pm \beta_u. \quad (2.3)$$

onde β_p é a constante de propagação do modo perturbado (ou seja, o modo refletido), β_u é a constante do modo antes da perturbação (o modo incidente), N é um número inteiro que significa a ordem do harmônico gerado e Λ o período da perturbação (ou seja, da rede de Bragg).

A condição da equação 2.3 é satisfeita tanto quando as constantes de propagação tem sinal oposto, onde há o casamento de fase de modos copropagantes (como no caso de redes de período longo ou LPGs) quanto quando possuem sinais iguais (positivos), onde acoplam modos contrapropagantes, como nas FBGs.

As FBGs são então utilizadas como sensores pois o comprimento de onda da

equação 2.1 se modifica quando o índice de refração efetivo ou o período da rede são alterados. Logo, a sensibilidade de uma FBG deriva do fato de tanto o n_{eff} quanto o Λ sofrerem influência da temperatura e da deformação [5]. Sendo assim, chega-se em uma relação entre a mudança no comprimento de onda de Bragg ($\Delta\lambda_{Bragg}$) com a variação de temperatura (ΔT) e da deformação da fibra (ε):

$$\frac{\Delta\lambda_{Bragg}}{\lambda_{Bragg}} = P_e\varepsilon + (P_e\alpha + \varsigma)\Delta T \quad (2.4)$$

onde P_e é o coeficiente elasto-ótico, α o coeficiente de expansão térmica e ς o coeficiente termo-ótico.

A abordagem que será utilizada neste trabalho não possui ligação direta com a mudança de temperatura ou deformação na FBG. A metodologia adotada tem como objetivo explorar a mudança do índice de refração do meio externo à FBG, sendo necessário inclusive isolar os efeitos descritos acima para diminuição de possíveis interferências com o sinal desejado.

No caso de uma fibra ótica convencional não existe interação do índice de refração do meio no comprimento de onda de Bragg, pois o modo está confinado no núcleo da fibra e o campo evanescente não possui penetração suficiente para sair da casca e interagir com o meio (justamente esse é o papel da casca em uma fibra ótica). Porém existem técnicas que forcem essa interação do meio externo com a rede, como as técnicas de afinamento das fibras (*taper*); utilização de outros tipos de rede, como as LPG, *crippled gratings* ou outras; e a remoção mecânica ou química da casca da fibra ótica, sendo esta última a técnica utilizada neste trabalho.

2.1.3 Deposição de Filmes Finos

Algumas técnicas de deposição de filmes finos serão utilizadas nesse trabalho, seja pelas características óticas do filme, pela afinidade química no sensoriamento ou por essas duas razões. Para fins de homogenização do vocabulário técnico, iremos considerar um filme fino como sendo uma estrutura bidimensional, *i.e* que possua sua espessura muito menor em relação à largura e ao comprimento. Consideramos então um filme fino, aqueles cuja espessura seja da ordem ou menor que alguns μm .

Os filmes finos podem ser utilizados em uma imensa gama de aplicações, que vão desde as mencionadas (aplicações óticas e químicas), melhoramento de características mecânicas, revestimentos anticorrosivos, revestimentos antiaderentes e até decorativos. Esta última foi inclusive a primeira aplicação de filmes finos conhecida, datando de quatro milênios, no Egito antigo [7]. Os egípcios utilizavam folhas de ouro e as moldavam até obter filmes muito finos que decoravam instrumentos e artefatos religiosos. Folhas de ouro são até hoje moldadas desta maneira, podendo chegar a 50 nm de espessura se moldada por um artesão habilidoso [7].

Neste trabalho foram utilizados os filmes depositados à vácuo, com as técnicas que serão explicadas adiante. Essas técnicas são realizadas levando a amostra a um reator em condições de baixíssima pressão e, utilizando uma rota física ou química, depositar o material a nível atômico ou molecular, ou seja, átomo a átomo ou molécula a molécula.

Um processo de deposição genérico é ilustrado na figura 2.3. É importante ressaltar que esse é um esquema simplificado e pode haver diferenças metodológicas dependendo da técnica utilizada. Neste processo, a letra *a* na figura representa a probabilidade de um átomo ser refletido e assim não incorporar ao filme; a letra *b* representa um átomo adsorvido, que poderá migrar superficialmente (situação representada pela letra *c*) e gerar um dos eventos: ou reevaporar como mostrado na letra *d*, assim também não fazendo parte do filme; ou finalmente ser incorporado ao filme, evento este mostrado pela letra *e*.

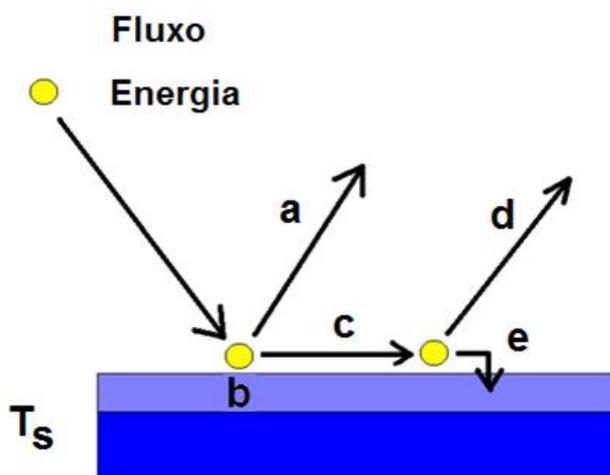


Figura 2.3: Esquema ilustrativo de um processo genérico de deposição a vácuo. O processo e as letras desta figura são explicadas no texto.

As diferentes técnicas de deposição vão mudar as condições de energia do sistema até a chegada dos átomos para a deposição em sua superfície, tornando possível a síntese de filmes com diversas características para cada aplicação.

2.1.4 Deposição Química de Vapores Assistida por Plasma

Uma das técnicas utilizadas neste trabalho é a deposição química de vapores assistida por plasma, ou do inglês, *plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)*. Esta técnica faz parte de um conjunto de técnicas de deposição de vapores por via química (CVD), que partem de gases precursores que reagem na superfície de um substrato para depositar, átomo a átomo, um sólido não volátil.

As técnicas de CVD são largamente utilizadas, atualmente, em indústrias de alto valor agregado, como é o caso da indústria de microeletrônica e até mesmo na indústria de fibras óticas, onde a fabricação do núcleo das fibras nas preformas são feitos através de deposição química de vapores contendo os elementos constituintes do núcleo [7].

Apesar das deposições utilizando CVD envolverem sempre uma reação química na superfície do substrato, este trabalho não tem como objetivo explicar cada reação envolvida. Também não objetiva explicar a física relacionada ao plasma gerado em um reator de PECVD, porém procuramos elucidar algumas questões importantes para a metodologia utilizada. Uma dessas questões são os efeitos do plasma em um reator de CVD.

Toda reação química precisa respeitar as condições termodinâmicas para que aconteça. Em um reator CVD é necessário que se utilize uma fonte de energia para que estas reações sejam possíveis. No caso de um CVD convencional, esta energia é dada através das altas temperaturas de um forno. O reator é aquecido até uma temperatura na qual o filme possa crescer da forma correta, ou seja, com as reações ocorrendo em sua superfície. Já no caso do PECVD um forno não é necessário (apesar de poder ser utilizado conjuntamente). A alta temperatura é substituída pelo plasma; logo o forno é substituído por uma fonte de corrente contínua (DC-PECVD) ou de radiofrequência (RF-PECVD), que é a maioria dos casos, ou até microondas.

Um reator de RF-PECVD consiste basicamente em uma câmara de vácuo que contém os substratos e são acoplados por bobinas enroladas ao redor do reator ou por placas paralelas formando um capacitor. Esse acoplamento é o fator que irá transformar a energia da fonte em campos capazes de ionizar o gás presente na câmara, dando a energia necessária à reação. A figura 2.4 mostra um esquema de um reator típico utilizando esta metodologia capacitiva.

À primeira vista não é evidente que uma fonte alternada seja capaz de realizar o bombardeamento das espécies reativas na superfície do substrato, uma vez que a tendência seria que o movimento dessas espécies ocorresse em torno de um valor médio, já que o sinal RF é simétrico. Porém, um plasma induzido desta forma possui uma propriedade peculiar que é chamada de voltagem de autopolarização. Ao aplicarmos uma corrente alternada entre as placas do reator capacitivo temos que o catodo fica polarizado, ou seja, um valor DC é adicionado à radiofrequência. Isso ocorre porque as espécies positivas (íons) são muito mais pesadas que as negativas (elétrons). Portanto, a mobilidade de cargas negativas é muito maior que a mobilidade das cargas positivas. Logo que ligamos o RF, o catodo irá tornar-se mais negativo, criando assim uma voltagem de autopolarização (conhecida do inglês como *self-bias*) que atuará no sistema como um acelerador dos íons reativos em direção ao

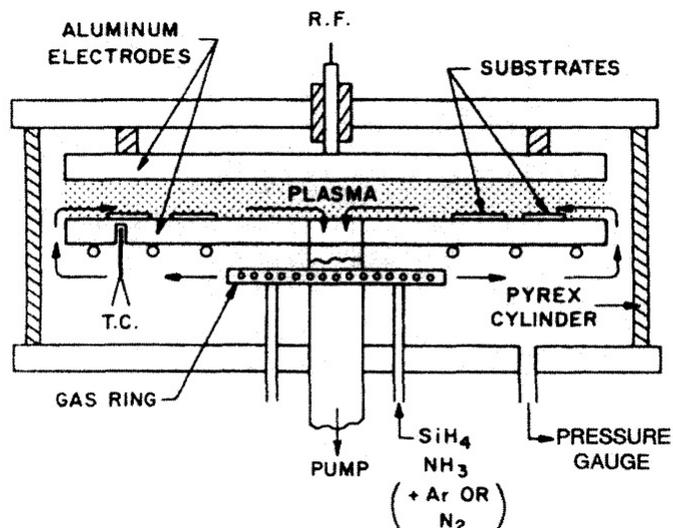


Figura 2.4: Reator de PECVD capacitivo tipicamente utilizado (retirado de Ohring [7]).

catodo. Sendo assim, temos uma relação direta da potência RF injetada no reator e o valor da voltagem de autopolarização. A voltagem de autopolarização é então, juntamente com a potência RF e a pressão dos gases no reator, um fator de controle da deposição que pode modificar as características do processo de deposição e, conseqüentemente do filme.

2.1.5 Deposição por Laser Pulsado

A técnica de deposição de filmes finos por laser pulsado, ou PLD, consiste em retirar matéria de um alvo através da incidência de fótons monocromáticos e coerentes, fazendo a matéria evaporada incorporar à superfície de um substrato, formando um filme. A figura 2.5 mostra a montagem de um sistema padrão para deposição de filmes finos utilizando PLD.

Apesar de ser simples a implementação em termos técnicos, a teoria que descreve a interação fóton-matéria é muito complexa, principalmente para as altas potências utilizadas pela técnica de PLD. Essa complexidade se deve ao fato que muitos dos efeitos de interação do fóton com a matéria podem acontecer concomitantemente.

É importante ressaltar que o mecanismo que leva à ablação inicialmente é necessariamente uma excitação eletrônica [8]. Essa interação precede todas as outras formas de energia (térmica, química ou mecânica). Essas interações causam diferentes tipos de ablação também chamados de primários: a ablação colisional, térmica, eletrônica, esfoliante e hidrodinâmica. Com exceção da ablação hidrodinâmica, todos os outros mecanismos estão presentes em diversas técnicas de deposição de filmes finos.

Para um melhor entendimento da técnica temos que levar em conta que, para

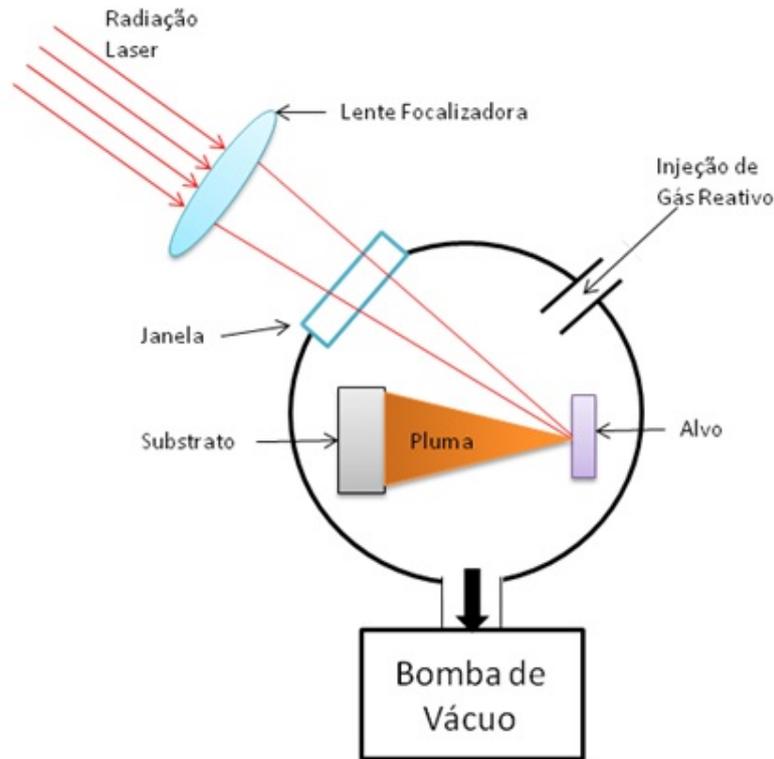


Figura 2.5: Esquema representativo de um sistema de deposição por laser pulsado (adaptado de Ohring [7])

colisões, não é possível que um fóton cause ablação diretamente, pois a energia transferida por este fóton pela sua interação direta com a superfície é muito pequena. Porém, os fótons podem ocasionar efeitos de colisão indiretos se um plasma (uma pluma, neste caso) for formado durante a interação do fóton com a superfície. Os íons do plasma são acelerados de 100 a 1000 eV, provocando bombardeamento de íons na superfície ao redor [8]. Esse processo faz esta técnica ser comparada às mais conhecidas técnicas de deposição de filmes finos, como o *sputtering* e a *molecular beam epitaxy* [9].

Uma grande vantagem da técnica de PLD é a possibilidade de deposição de filmes estequiométricos partindo de parâmetros de deposição finamente ajustados para cada tipo de alvo. Quando a fluência (energia do pulso) é baixa e o comprimento de onda é pouco absorvente pelo alvo, este simplesmente esquentará e prevalecerá um processo de ablação baseado na evaporação altamente dependente da pressão de vapor do alvo. Se conseguirmos uma energia suficientemente grande e em um comprimento de onda muito absorvente pelo alvo, um volume bem pequeno de material absorverá toda a energia do pulso, o que acarretará em uma ablação não mais dependente da pressão de vapor dos materiais utilizados [9].

Para que o filme depositado tenha uma boa qualidade estequiométrica é necessário um laser homogêneo e uniforme. Um laser sem essas características pode

causar problemas com a estequiometria quando depositando componentes múltiplos, ou ainda, formação de *droplets* [8]. Como foi dito, uma ablação eficiente necessita de uma excitação fora do equilíbrio térmico, onde se atinja temperaturas muito acima daquelas de simples vaporização do material. Isso significa que um pulso de laser precisa ter alta densidade de energia, curta duração e comprimento de onda altamente absorvente pelo alvo.

Em geral, os lasers utilizados para PLD possuem comprimento de onda entre 200 e 400 nm, onde a maioria dos materiais utilizados possuem uma forte absorção. Costuma-se trabalhar com tecnologias de laser excímero ou $Nd^{3+} : YAG$. Diferentemente dos lasers excímero, que possuem sua radiação no UV, o comprimento de onda dos lasers de neodímio (1064 nm) são muito fora dos valores citados, porém podem ser utilizados em conjunto com cristais não lineares capazes de gerar harmônicos deste comprimento de onda, como o 2ω de 532 nm e o 3ω de 355 nm.

Em termos de taxa de deposição, cada pulso de laser será responsável por depositar menos que uma camada atômica de material. Os valores típicos para um processo de PLD são de 0,001 a 1 Å depositado por pulso [9]. Esse valor irá depender dos parâmetros mais importantes da técnica de PLD, como a distância entre o alvo e o substrato, a presença de um gás ambiente e sua pressão, a focalização do laser no alvo e a densidade de energia do laser.

O PLD possui diversas aplicações, desde circuitos integrados até implantes médicos, podendo inclusive realizar síntese de nanopartículas através da ablação de materiais volumétricos em ambiente líquido ou gasoso. Atualmente o PLD é amplamente utilizado por pesquisadores para a síntese de novos filmes devido à rapidez na fabricação desses recobrimentos.

2.2 Sensores de Gases

Nesta seção será mostrado um estudo sobre o que vem sendo desenvolvido para o sensoriamento de gases como o sulfeto de hidrogênio desde as primeiras técnicas criadas.

A detecção de gases é uma área relativamente nova, principalmente quando se fala na utilização desse tipo de sensor em campo. O único método capaz de ser comercializado para detecção *in situ* existente antes dos anos 50 era utilizar um filamento quente que modificava sua resistência de acordo com a capacidade térmica do gás, como no aparato mostrado por Taylor e Johnston [10]. Essa tecnologia ainda é muito utilizada até hoje por possibilitar o controle de fluxo de gases em diversos processos industriais.

A partir dos anos 50, uma nova tecnologia surgiu a partir dos estudos sobre a condutividade superficial de semicondutores. Esses estudos mostram a variação da

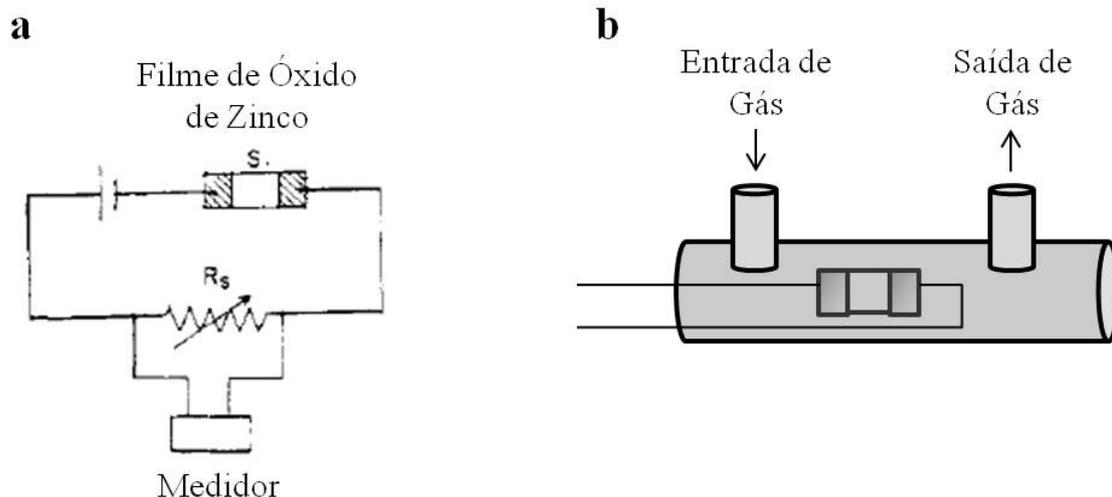


Figura 2.6: Circuito utilizado por Seiyama[13] obtido de seu artigo de 1962 (a) e o esquema do aparato montado por ele para medição de gases(b).

condutividade de acordo com o tipo do semicondutor (n ou p) e o tipo de gás em contato com sua superfície (os redutores ou os oxidantes) [11]. Esse estudo garantiu a Brattain o prêmio Nobel em 1956, sobre as características superficiais de semicondutores. Brattain realizou medidas do potencial gerado pela superfície de germânio (tanto do tipo p quanto do tipo n), expondo-a a gases que continham radicais OH, a vapores peróxidos e a ozônio, sendo corroborado também por Morrison [12].

Como as descobertas de Brattain trataram de efeitos de superfície, não demorou muito para o estado da arte da época chegar a um protótipo que utilizava filmes finos semicondutores para o sensoriamento de gases (redutores ou oxidantes). Isso aconteceu em 1962 [13], com um protótipo muito próximo aos equipamentos comercializados ainda hoje. A figura 2.6 mostra como foi feita a medição neste caso. À esquerda (a) é mostrado o circuito utilizado e à direita é mostrado um esquema do aparato onde era inserido um fluxo do gás a ser medido.

A partir de então, os óxidos metálicos começaram a ser amplamente estudados por suas características semicondutoras. Dentre eles, o óxido de estanho ganhou grande espaço em aplicações como na fabricação de sensores de gás de estado sólido [14], condutores elétricos transparentes, catalizadores, entre outras aplicações.

O óxido de estanho é um material cerâmico que, em sua forma estequiométrica (SnO_2), é um bom isolante elétrico. Porém, quando modificada esta condição estequiométrica, ou seja, ao se trabalhar com um material não estequiométrico (SnO_{2-x}), é obtido um semicondutor do tipo n com bandgap de 3,6 eV a 300 K [15], cujas propriedades dependem diretamente dessa estequiometria [14].

A natureza química da semicondutividade do óxido de estanho tem como principal origem a presença das chamadas vacâncias de oxigênio em sua rede cristalina,

| Aditivos | Gases |
|------------------------------------|-----------------------|
| CeO_2 | Metano |
| La_2O_3 | CO_2 |
| Pd | CO, CH_4 |
| Pt | CO |
| ThO_2 | CO , trimetilamina |
| Metais do grupo 3 (Ga, Al, In) | Nitrogênio (óxidos) |
| Bi_2O_3 | CO |
| Os | CH_4 |
| Cd | $EtOH, H_2$ |
| Rh | Acetaldeído |
| Au | CO |
| Ag | H_2, H_2S , propano |

Tabela 2.1: Possíveis aditivos ao óxido de estanho com efeito para o sensoriamento dos respectivos gases (adaptado de Delgado [20]).

que influencia a condutividade do óxido de estanho não estequiométrico. As características dessas vacâncias e suas influências na condutividade puderam ser detectados em alguns semicondutores como o óxido de estanho e o óxido de zinco [16][17]. Além disso, essas mudanças na condutividade de materiais é detectada mesmo quando possuem aditivos, fato importante já que a maior parte dos sensores baseados em filmes de óxido de estanho possuem adição de elementos que aumentam a sensibilidade ou a seletividade a um gás específico (como por exemplo a adição de paládio [18] ou platina [19] como uma impureza).

As características de sensores de óxido de estanho são muito bem explicadas por Delgado [20] em sua tese de doutorado na qual nos traz uma perspectiva, não só da análise eletroquímica do sensor intrínseco (sem aditivos), mas também sobre a adição de outros materiais e suas vantagens. A tabela 2.1 mostra uma listagem de possíveis aditivos para cada gás. A afinidade da prata para sensores de H_2S também é diretamente observada [21] com a investigação da adsorção do gás no óxido de prata presente em filmes de SnO_2 .

Portanto, há uma grande dependência nas características do filme com a sensibilidade e, com isso, sua seletividade. Como exemplo, medidas utilizando filmes depositados com técnicas de evaporação reativa obtiveram uma boa sensibilidade para o sulfeto de hidrogênio mas foram imunes à presença de gás hidrogênio e etanol, ambos também redutores [14]. Isso significa que há uma forte influência dos processos químicos do filme com as espécies adsorvidas, que por sua vez são altamente dependentes da forma como o filme foi formado (sua cristalinidade, porosidade, estequiometria *etc*).

Ao se adicionar oxigênio ao processo de deposição, a quantidade de oxigênio da atmosfera a se adsorver no filme é menor, diminuindo a concentração de elétrons

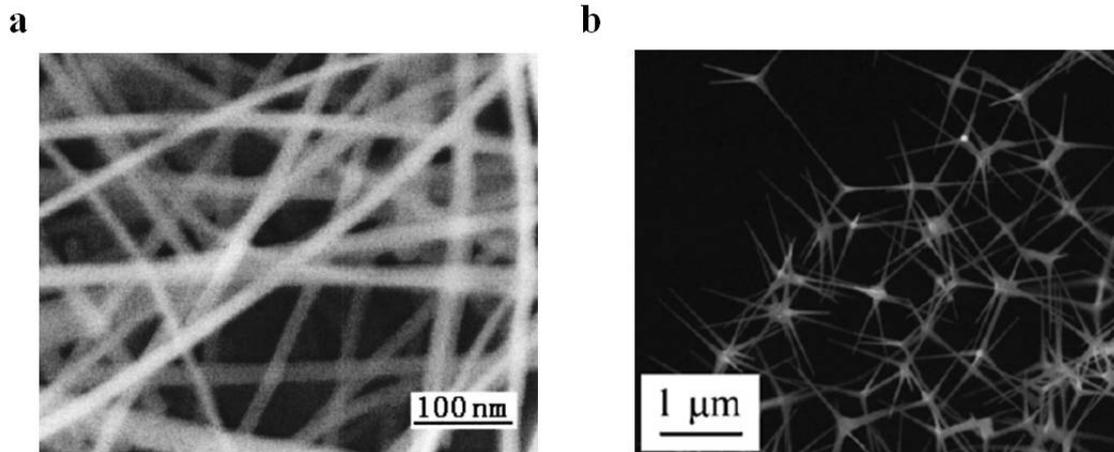


Figura 2.7: Sensores nanoestruturados de ZnO (adaptado de Wan (a) [23] e Calestani (b) [24]).

livres. Esse efeito faz a sensibilidade do sensor também diminuir. O caso contrário (falta de oxigênio na rede cristalina) acarreta em uma grande adsorção de oxigênio atmosférico na superfície, induzindo uma região de depleção que é modificada quando um gás redutor reagir com as moléculas adsorvidas [14], exatamente o mecanismo sensor dos filmes do tipo que será abordado e estudado por este trabalho.

Outra análise semelhante é feita utilizando a técnica de PLD [22]. Neste caso, também se depositam filmes com diferentes pressões de oxigênio na câmara, percebendo uma mudança tanto no tamanho dos grãos como na porosidade do material depositado. O autor deixa clara a influência da nanoporosidade do filme nas suas características sensitivas.

Características nanoestruturais podem ser exploradas para o aumento da sensibilidade e da seletividade. Como exemplos podem ser utilizados os nanofios desses óxidos metálicos [23], em um experimento que utiliza um protótipo com nanofios de óxido de zinco (ZnO) capaz de monitorar pequenas quantidades de etanol com rápido tempo de recuperação a 300 °C. Outro exemplo é a utilização de estruturas de *tetrapods* de ZnO [24], fabricando dispositivos capazes de medir ppm de gases redutores ou oxidantes. A figura 2.7 mostra essas duas metodologias (*a* e *b*, respectivamente).

Outra metodologia de medição de gases é também feita por meio da nanotecnologia. As propriedades elétricas de um nanotubo de carbono tende a se modificar em contato com gases adsorvidos em sua superfície, sendo propício para a construção de um sensor [25]. Ao mesmo tempo, esses nanotubos são decorados com nanopartículas de prata (figura 2.8), material que possui alta afinidade com o sulfeto de hidrogênio.

As características de condutividade não são as únicas exploradas na detecção

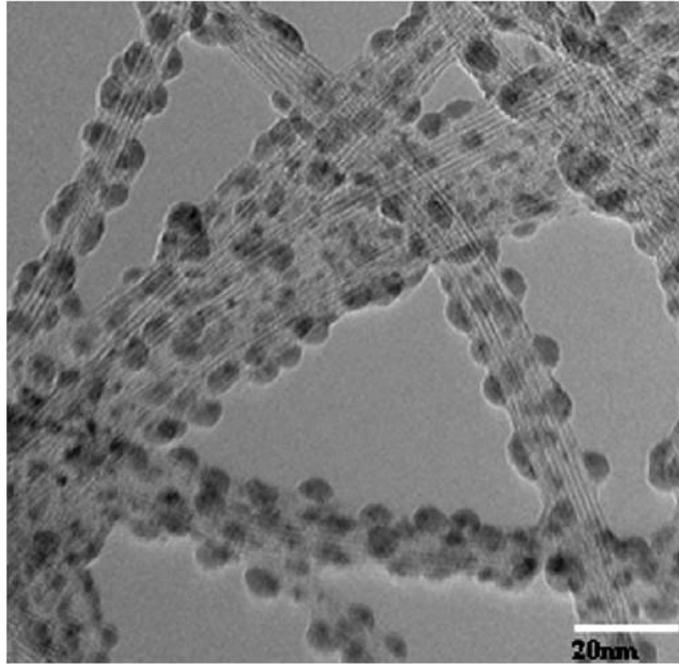


Figura 2.8: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de nanotubos decorados com nanopartículas de prata (obtido de Fam [25]).

de gases. Um exemplo é o sensor sugerido em [26] baseando-se nos estudos sobre influências ambientais em cantilevers de microscópios de força atômica (AFM) [27]. Dareing simula efeitos de estresse induzido por gases, mudando a frequência de ressonância de microcantilevers, chegando a resultados muito sensíveis.

As nanoestruturas também são exploradas para realizar medidas de *surface enhanced Raman spectroscopy* (do inglês, SERS). Essa técnica é empregada para investigação das características do sulfeto [28], podendo ser futuramente empregada no sensoriamento através dos efeitos da adsorção nestas estruturas nanométricas/nanoporosas.

Sensores interferométricos são outra aplicação na qual a nanoporosidade é utilizada [29]. Uma superfície nanoporosa causa interferências a um certo comprimento de onda que é modificado de acordo com as espécies adsorvidas nesta superfície. A diferença de fase entre este comprimento de onda e o inicialmente medido é utilizada como grandeza medida em um sensor de gás.

Os defeitos como as vacâncias são estudadas utilizando a catodoluminescência em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) [30]. Neste estudo pode se observar a forte influência da quantidade de defeitos e tamanho dos grãos no sinal de catodoluminescência. Esse fato parece ser um bom prenúncio de que esse fenômeno poderia ser utilizado para o sensoriamento de gases que modificam o estado de vacâncias na rede de um filme de óxido.

Medidas de H_2S são realizadas utilizando a mudança de fluorescência de uma

gota de acetato de mercúrio fluorescente em contato com o gás [31]. Esse sensor possui um fluxo de acetato que renova o analito constantemente enquanto reage com o H_2S , mantendo o nível de fluorescência para uma mesma concentração de gás. Por causa de sua alta seletividade, este sensor consegue chegar a resoluções de parte por bilhão.

Outro tipo de metodologia fluorimétrica foi desenvolvida utilizando um sensor ótico que consiste em uma célula por onde passa o gás a ser monitorado (no caso o sulfeto de hidrogênio) com uma janela de quartzo com um filme polimérico sensível a H_2S [32]. Quando em contato com o sulfeto, o sinal de fluorescência do filme é intensificado, proporcionando medidas de concentrações de sulfeto de hidrogênio com uma excursão de 0 a 25 ppm.

Ainda na linha de sensoriamento ótico, foi proposto um sensor baseado na mudança da coloração ou absorção ótica de um filme fino de prata em contato com H_2S [33]. Apesar de muito sensível, o sensor se baseia em processos muito lentos (até 60 min de exposição para atingir resoluções mais altas) e irreversíveis, podendo porém ser uma metodologia muito interessante, se aprimorada.

Outro interessante trabalho mostra a mudança na absorbância de um corante (tionina), depositado pelo método sol-gel, na presença de sulfeto de hidrogênio [34]. Esse material é confeccionado de forma a sintonizar essa absorbância no comprimento de onda de um laser diodo vermelho. Com isso o autor sugere uma possível aplicação deste corante em um sensor de fibras óticas baseado em campo evanescente.

Esse mesmo fenômeno de reflexão total atenuada (do inglês ATR) é aplicado em medidas *in situ* de gases provenientes de vulcões [35]. Porém, este sensor utiliza as próprias bandas de absorção do H_2S como elemento de atenuação, diferentemente do caso anterior, onde era utilizado um corante. Esse espectro de absorção do sulfeto de hidrogênio no infravermelho já é conhecido há tempos, datando de 1954 [36].

Características de absorção são também exploradas [37], desenvolvendo um sensor baseado na absorção no UV/Vis de um subproduto da reação de H_2S com cádmio, que forma CdS . Os autores conseguem realizar esta reação dentro de uma fibra ótica ao fabricar esta fibra dopada com Cd de forma a deixá-la porosa para que haja a difusão das moléculas de sulfeto através da estrutura da fibra ótica.

Vemos então uma evolução no sentido do sensoriamento por via ótica do sulfeto de hidrogênio, algumas já mostradas até aqui. Essa evolução leva a uma imediata procura por aplicações com fibras óticas, dada a dificuldade do trabalho com ótica em espaço livre, dificultando também a fabricação de protótipos aplicáveis em campo.

As aplicações vistas anteriormente nos mostram uma tendência à utilização de filmes absorventes em fibras óticas para sensoriamento de gases e de fato as aplicações são, em sua maioria (mas não limitadamente), baseadas em interações do campo eva-

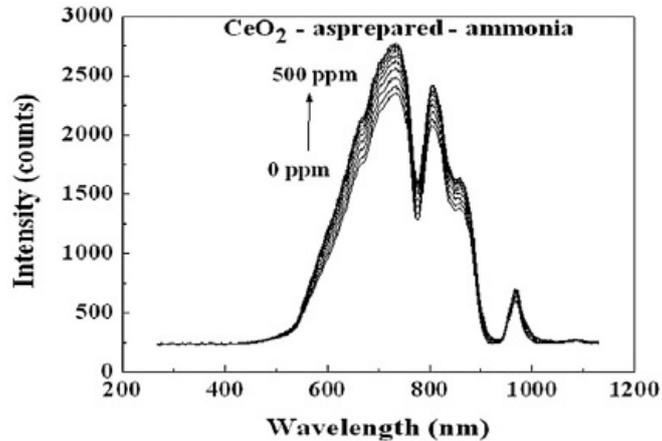


Figura 2.9: Resposta espectral do sensor criado por Renganathan com a casca substituída por um filme de óxido de cério (obtido de Renganathan [41]).

nescente; ressonâncias de modos absorventes acoplados; ou ressonâncias de plásmons de superfície (SPR) que absorvem a luz ao se modificar as características externas ao filme.

Começando com a metodologia de campo evanescente, Renganathan realizou diversos trabalhos modificando as cascas das fibras óticas com filmes finos e traçando sua resposta espectral dada a interação de gases com a superfície desses filmes. Esses trabalhos exploram características sensoras de materiais substitutivos para a casca da fibra ótica, como óxido de zinco nanocristalino [38] dopado ou não [39], nanopartículas de óxidos de vanádio e tungstênio [40] e óxido de cério [41]. Esses materiais causam atenuação da reflexão total, como explicado anteriormente, de acordo com a concentração e o tipo de gás em contato com sua superfície, como mostra a figura 2.9.

Uma outra forma de se realizar o sensoriamento de gases com fibras óticas é forçar modos que se acoplam na interface dos recobrimentos (como aqueles já abordados neste capítulo) com o ambiente (que contém o gás). O fenômeno é chamado de ressonância de modos absorventes e é bem caracterizado em [42]. Esse é o caso do sensor de etanol baseado em uma fibra ótica no modo *leaky*, ou seja, o índice de refração do recobrimento (filme de SnO_2 e CuO) é maior que o da fibra, ocasionando refração na interface fibra/filme [43].

Alguns dos sensores que também utilizam esse tipo de acoplamento de modos são baseados em fenômenos chamados de *channel dropping filters*, ou seja, a absorção no filme causará um efeito de filtro para uma banda de comprimentos de onda [44]. Esse é o caso de sensores como o que utiliza filme de ZnO depositado por meio da técnica de PLD sobre uma fibra *D* (fibra com o lado polido formando uma geometria análoga à letra D) [45]. Neste trabalho o filme óxido causa uma queda de potência na fibra perto de 830 nm. Essa ressonância possui um desvio em seu comprimento de

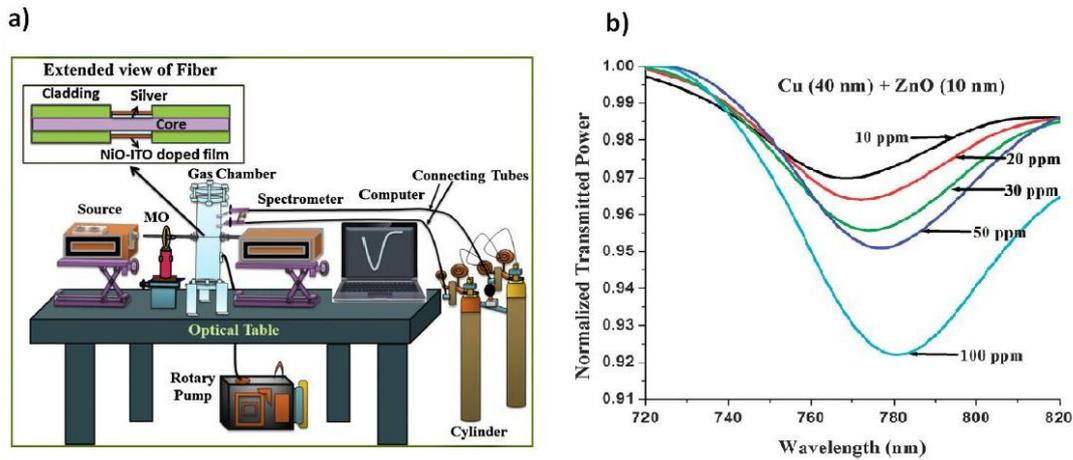


Figura 2.10: Aparato de SPR para detecção de sulfeto de hidrogênio (a) e resposta do sensor (b). Obtido em [49].

onda de acordo com a concentração de gases em contato com o filme. Essa mudança, segundo o autor, poderia acontecer caso o índice de refração do filme ou o índice de refração do meio mudassem. Este efeito de mudança do índice de refração será mais detalhadamente discutido no capítulo 4.

É observada então uma grande dependência das características óticas de um recobrimento na propagação em uma fibra ótica. Nesta linha, investigações foram feitas utilizando fibras com a casca removida e recoberta com um filme de alto índice de refração. Esta metodologia utilizou redes do tipo LPG [46], e possui aplicações no aumento de sensibilidade de refratômetros que utilizam essas redes [47].

A ressonância de plásmons de superfície para a detecção de gases, incluindo o sulfeto de hidrogênio, é bem trabalhada recentemente pelo grupo liderado por Gupta, fabricando sensores capazes de detectar ppm de H_2S com filmes de óxido de zinco [48] ou óxido de índio estanho (ITO) [49]. O aparato utilizado neste último caso é mostrado na figura 2.10 (a) e é equivalente ao sistema com óxido de zinco, modificando somente o filme. Em (b) é mostrada a resposta do sensor. Vemos que existe uma mudança tanto na potência transmitida quanto no comprimento de onda da ressonância de plásmons. Essa resposta, segundo o autor, é causada por uma ligeira mudança no índice de refração dos filmes de óxidos.

Outro resultado muito recente foi apresentado em conferência mostrando a utilização de redes de Bragg recobertas com prata [50], utilizando uma metodologia (em relação ao elemento sensor) baseada na oxidação da prata, como em outro trabalho já mostrado anteriormente. Essa oxidação causa reflexão total atenuada (quanto mais oxidada menor a potência). Nesse caso a FBG é utilizada somente como um espelho, pois só é utilizada a potência total refletida para o sensoriamento.

Como visto anteriormente, o trabalho de Gupta mostra a mudança do índice de refração de óxidos na presença de H_2S , tornando a refratometria uma possível forma

de quantificação de gases redutores. Uma metodologia interessante de refratometria com fibras óticas é a exaustivamente abordada por Iadicicco [51], que utiliza FBGs com núcleo exposto para sensoriamento de índice de refração de líquidos. A mudança do índice de refração causa mudança no comprimento de onda de Bragg, como será explicado mais adiante, no capítulo 3, e será investigada neste trabalho.

Outra utilização das redes de Bragg em sensores de gás é a utilização do efeito de estresse induzido (semelhante ao já mostrado nesta sessão, em microcantilevers). O sensor em questão [52] possui uma rede de Bragg recoberta com paládio. O paládio é um conhecido filtro para a purificação de gás hidrogênio, já que o gás penetra em sua rede cristalina. Neste caso, o hidrogênio presente no recobrimento de *Pd* induzirá um estresse na superfície da FBG, causando efeitos notáveis em suas características elasto-ópticas, modificando o comprimento de onda de Bragg.

Capítulo 3

Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo serão mostradas todos os métodos necessários para se construir o sensor proposto e as técnicas utilizadas na caracterização e simulação dos experimentos.

3.1 Inscrição das FBGs

O primeiro passo para a construção do sensor proposto é a inscrição da rede de Bragg na fibra ótica. O método utilizado para esta tarefa é o de máscara de fase.

O método consiste em gerar um padrão de interferência na fibra ótica em contato com uma máscara de fase, quando atravessada por um laser UV [53], gerando redes com alta reprodutibilidade e com período (Λ_{Bragg}) que só depende do próprio período da máscara (Λ_{PM}) através da relação mostrada na equação 3.1.:

$$\Lambda_{Bragg} = \frac{\lambda_{laser}}{2 \sin \theta_m} = \frac{\Lambda_{PM}}{2} \quad (3.1)$$

onde θ_m é o ângulo da “emésima” ordem de difração, que no caso desse método se resume à interferência dos feixes de ordem ± 1 , como mostrado na figura 3.1.

O comprimento de onda da rede de Bragg gerada é então descrito em termos do período da máscara e de seu índice de refração efetivo (n_{eff}), *i.e.* o índice de refração do núcleo somado às influências causadas pelo campo evanescente na casca, seguindo a relação descrita na equação 3.2.

$$\lambda_{Bragg} = 2n_{eff}\Lambda_{Bragg} = n_{eff}\Lambda_{PM} \quad (3.2)$$

Na prática, existe a necessidade da preparação da fibra ótica antes da exposição ao laser. Primeiramente, precisa se utilizar uma fibra especialmente dopada com

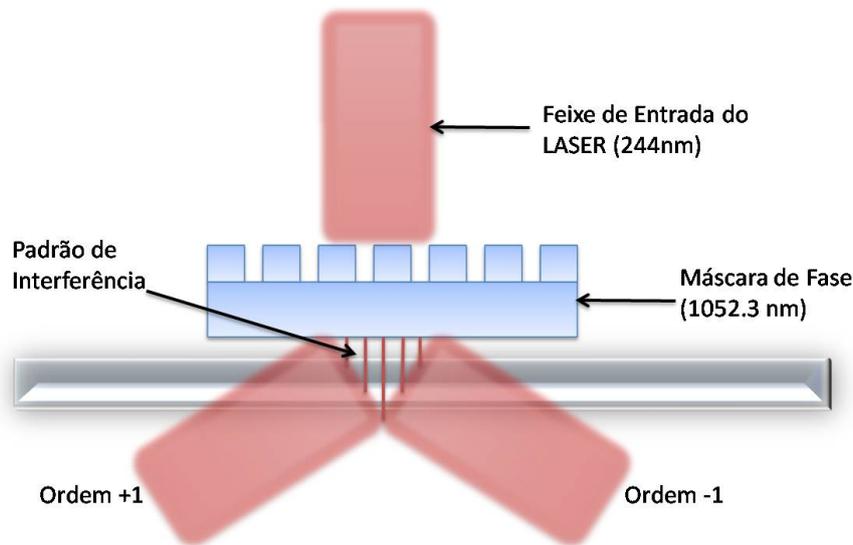


Figura 3.1: Interferência criada pela máscara de fase em uma fibra ótica para inscrição de redes de Bragg com laser UV.

germânio. Neste trabalho foi utilizada a fibra monomodo SM1500 da Fibercore que possui *mode field diameter* de $4,4 \mu\text{m}$, uma abertura numérica de 0,29 e um comprimento de onda de operação de 1550 nm (λ_{Bragg}).

Mesmo com a fibra dopada, é também necessário que a fibra seja submetida a um tratamento com alta pressão de gás hidrogênio. Esse processo é utilizado para aumentar a sensibilidade da fibra ótica ao UV. Esta sensibilização se dá graças aos defeitos que a ativação térmica do hidrogênio causará nos sítios de silicato de germânio [54]. A figura 3.2 mostra a fotografia do sistema de gases implementado para este propósito.

Para realizar essa difusão de hidrogênio até o núcleo é necessário que se exponha a fibra a uma pressão de 2000 psi de hidrogênio puro por aproximadamente uma semana. Só depois desse tratamento a fibra está pronta para receber a inscrição das redes de Bragg.

O próximo passo é expor a fibra ao laser. Nesse trabalho foi utilizado um laser de argônio (Coherent 300C) de 488 nm com um cristal não linear capaz de dobrar a frequência e gerar radiação no comprimento de onda de 244 nm . O laser é então direcionado à máscara de fase que possui 1052 nm de período. Uma máscara de fase com essa característica gera um comprimento de onda de Bragg teórico de aproximadamente $1547,5 \text{ nm}$.

A figura 3.3 mostra o aparato experimental para a geração do padrão de interferência utilizando a máscara de fase para a inscrição das redes. A fibra ótica com o buffer (proteção de acrilato) removido é colocada em contato com a máscara de fase através de um microposicionador.

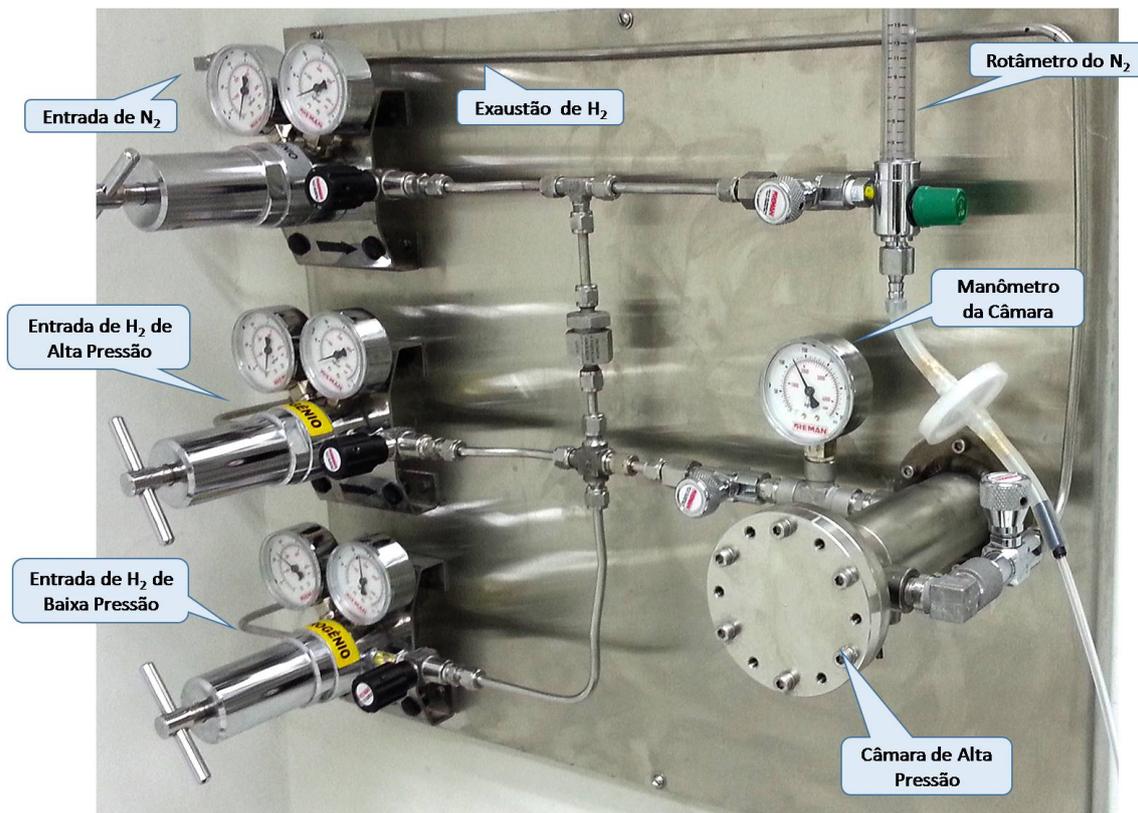


Figura 3.2: Fotografia do sistema de gases criado para hidrogenação das fibras antes da inscrição das FBGs.

Durante a inscrição das redes, toda a fibra exposta ao hidrogênio é conectada a um aparato óptico que consiste em uma fonte de banda larga (ASE) conectada a um circulador óptico e a um analisador de espectro óptico (OSA). Dessa forma é possível analisar em tempo real o espectro de reflexão da fibra e saber o momento exato para a interrupção da radiação para que se obtenha as redes de Bragg com a melhor resposta espectral. Corta-se então a parte que será utilizada com a rede de Bragg já inscrita e repete-se o processo.

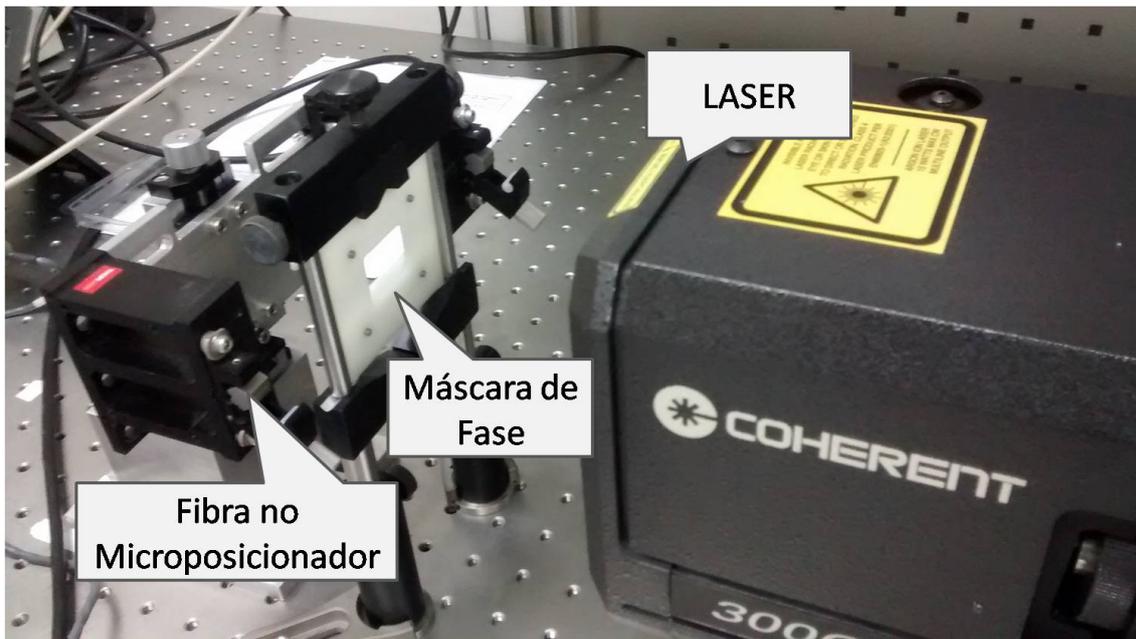


Figura 3.3: Foto do aparato que inclui o laser de argônio, a máscara de fase e a fibra ótica em um suporte microposicionador.

3.2 Remoção da Casca da Fibra Ótica

Após a inscrição das FBGs, o próximo passo é expor seu núcleo. Isto será atingido utilizando uma técnica de remoção da casca da fibra ótica por ataque químico, criando uma EFBG (do inglês, *etched fiber Bragg grating*). A remoção fará o campo evanescente ficar exposto ao ambiente externo, portanto em contato com qualquer agente que seja de interesse em medir o índice de refração de acordo com a equação 3.2.

Primeiramente, a fibra é cortada de um dos lados, próximo à FBG. A fibra é então imersa em uma solução contendo 40% de ácido fluorídrico (HF) para a corrosão da parte exposta (onde foi inscrita a FBG). A figura 3.4 mostra este processo, tendo como objetivo chegar próximo do núcleo da fibra ótica, cujo diâmetro é de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$.

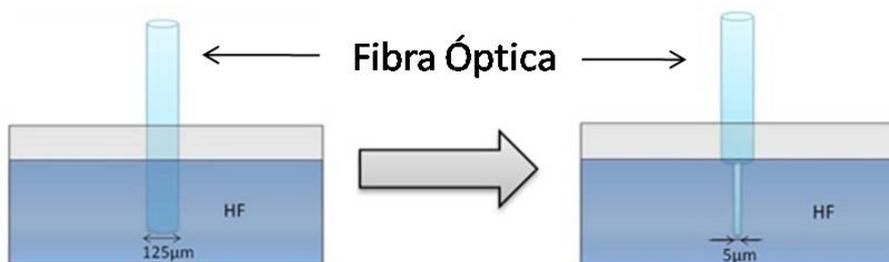


Figura 3.4: Esquema demonstrando o processo de exposição do núcleo com HF .

Ao mesmo tempo, este processo é monitorado em tempo real por um interro-

gador de FBG (FOS&S 716+), montagem análoga à utilizada por Bal *et al.* [55], como mostrado na figura 3.5. O objetivo desta interrogação é saber o exato momento de se retirar a FBG do ácido e neutralizar a reação. Durante o processo de remoção da casca da fibra ótica é esperado um desvio do comprimento de onda para valores menores do que os iniciais. Isso ocorre pois, como a casca será substituída gradativamente pela solução, o índice de refração efetivo do modo fundamental irá diminuir assim que o diâmetro da fibra atingir um tamanho comparável ao chamado *mode field diameter* (MFD). Isso significa que o campo evanescente deste modo de propagação atingiu o meio externo e é, portanto, sensível às suas mudanças.



Figura 3.5: Método para interrogação em tempo real durante o processo de remoção da casca da fibra ótica

A figura 3.6 mostra o desvio medido, durante o processo de ataque químico. O aumento inicial do comprimento de onda (durante os primeiros 60 min de reação) é atribuído ao caráter exotérmico da reação [55], que aquece a fibra e muda o comprimento de onda de Bragg de acordo com a equação 2.4. Esse aumento é seguido por um decréscimo abrupto no comprimento de onda de Bragg, mostrando a penetração do campo evanescente no ácido, fazendo o índice de refração efetivo cair.

O processo é interrompido ao se atingir um comprimento de onda de Bragg 1 nm menor que o inicialmente medido (antes do ataque), valor este definido como seguro para se obter fibras com reprodutibilidade com menor risco de perda do material pela quebra da fibra. Este processo dura cerca de 60 minutos para o ácido na concentração utilizada e para o modelo de fibra escolhido.

O processo de ataque químico deixa a fibra ótica com aproximadamente $5 \mu\text{m}$ de diâmetro, o que traz a necessidade de alguns cuidados especiais no seu manejo e transporte devido à fragilidade.

Apesar da possibilidade de medição da taxa de remoção do material, verificou-se que a melhor metodologia era, de fato, o monitoramento do comprimento de onda em tempo real. Isso porque a corrosão possui baixa reprodutibilidade e, consequentemente, grande diferença no tempo para chegar ao diâmetro desejado.

Outro problema encontrado durante o ataque químico é o fato do núcleo ser mais sensível ao ácido que a casca. Isso provoca um efeito de ponta negativa, *i.e.*

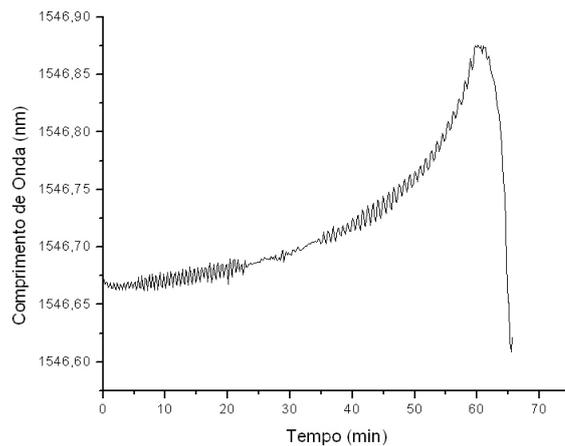


Figura 3.6: Resposta do comprimento de onda da FBG com o tempo de imersão no ácido fluorídrico durante a remoção da casca.

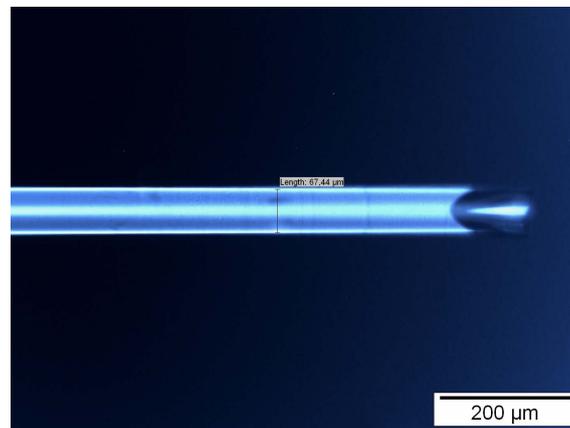


Figura 3.7: Micrografia óptica da ponta de uma fibra atacada com ácido fluorídrico.

quando é formado um cone na ponta da fibra ótica com o ângulo maior que 180° . Esse efeito é mostrado na figura 3.7. Nota-se o cone causado pela maior taxa de corrosão no núcleo, podendo inviabilizar a fabricação do sensor, já que existe o risco do ácido atingir a FBG internamente, antes de se alcançar o diâmetro necessário para a exposição do campo evanescente. Para evitar este problema causado pela corrosão heterogênea, a ponta da fibra ótica é cortada alguns centímetros distante da FBG, sem a retirada do acrilato que protege a fibra.

3.3 Deposição dos Filmes sobre as FBGs

Neste trabalho são depositados dois tipos de filmes, utilizando diferentes técnicas e materiais. Primeiramente foram depositados filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Esses filmes foram utilizados para se construir estruturas com ca-

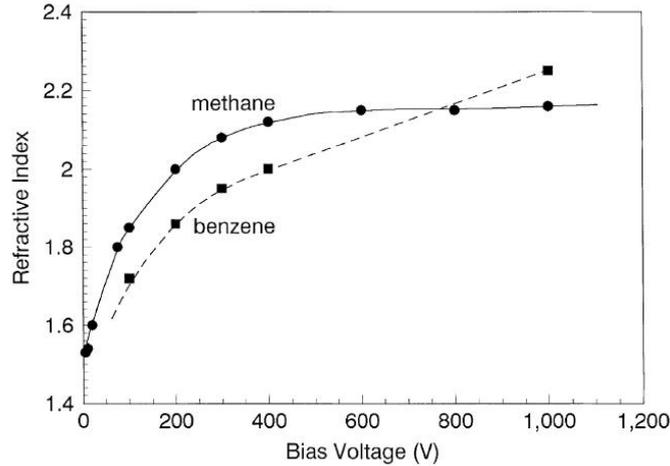


Figura 3.8: Dependência do índice de refração do filme de DLC com o potencial de autopolarização. Obtido de [56].

racterísticas óticas próximas ao do sensor de H_2S para estudo das condições de propagação e propriedades sensoras. Após esses estudos é que foram de fato depositados os filmes de óxido de estanho para sensoriamento.

3.3.1 Deposição de a-C:H por Plasma CVD

As deposições dos filmes de carbono amorfo hidrogenado foram todas feitas por meio do método de RF-PECVD (13,56 MHz).

A escolha desse filme deve-se ao fato de ser um filme de alto índice de refração que pode ter suas características óticas modificadas simplesmente pela mudança do potencial de autopolarização do catodo [56]. Ao se aumentar este potencial, o índice de refração aumenta de acordo com o gráfico da figura 3.8. Este gráfico mostra o comportamento do índice de refração para diferentes potenciais de autopolarização e para os gases precursores metano ou benzeno.

Após a remoção da casca e limpeza em álcool isopropílico, a fibra é colocada no reator de forma paralela ao catodo. Essa condição é escolhida pois as condições do plasma se modificam com a distância do catodo. Com isso, mantendo a fibra paralela, a uniformidade longitudinal então é mantida e é atingida a fase de a-C:H do carbono amorfo. Porém, uma desvantagem é o fato desta montagem sacrificar a uniformidade radial do filme.

O gás precursor utilizado foi o metano (CH_4) e o plasma foi mantido com um fluxo de 21,5 sccm e uma pressão de gás na câmara de 1,5 Pa. Os potenciais de autopolarização foram sintonizados para ter a excursão completa da figura 3.8. Foram utilizados valores de -50 V, -100 V, -150 V, -200 V, -300 V e -600 V, sendo esperada uma variação do índice de refração entre 1,8 a 2,2 com esta mudança.

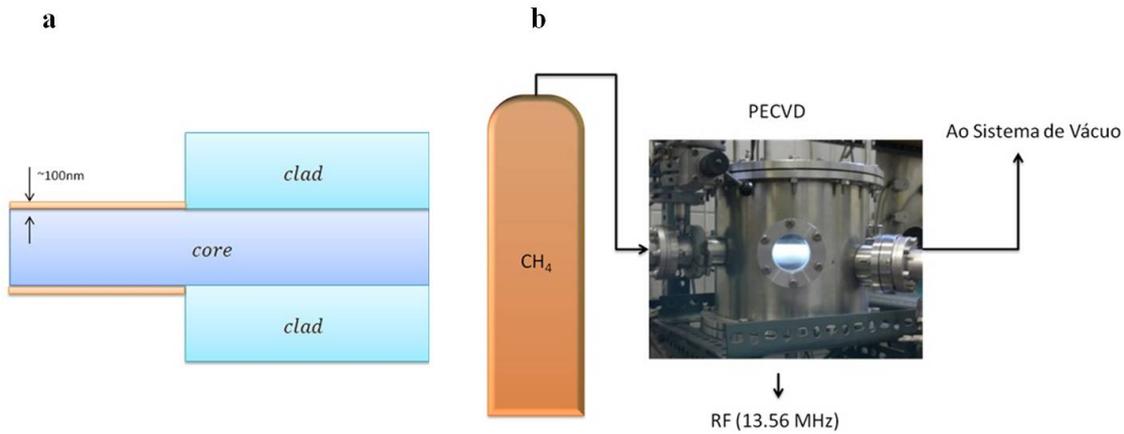


Figura 3.9: Topologia do filme desejado (a) e esquema da deposição de DLC em um reator de RF-PECVD (b).

A figura 3.9 mostra a geometria desejada para o filme de DLC (a) e o esquema de deposição utilizando o gás metano como precursor. Já a figura 3.10 mostra o sistema de RF-PECVD utilizado neste trabalho.

3.3.2 Deposição de Óxido de Estanho por PLD

O outro tipo de filme depositado tem como objetivo a medição do sulfeto de hidrogênio. Para isso foi feito um filme de óxido de estanho, para aproveitar de suas características sensoras explicadas na revisão bibliográfica. Este filme foi depositado a partir da técnica de PLD no Laboratório de Plasma Aplicado do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

O alvo de SnO_2 foi fabricado a partir do pó deste material (CESBRA Biodiesel). Utilizando a metodologia apresentada em [57], após algumas tentativas um disco de cassiterita (fase mais comum de óxido de estanho) foi obtido. Para isso, foi utilizada uma prensa a 10 ton e o disco obtido foi sinterizado à 1200 °C por 24 horas em atmosfera. O gráfico da figura 3.11 mostra o padrão de difração de raios X da fase obtida (cassiterita).

A deposição foi feita utilizando um laser Brilliant B com frequência de pulso de 10 Hz e comprimento de onda de 355 nm. Este comprimento de onda é conseguido utilizando um módulo para gerar o harmônico 3ω de um laser de $Nd : YAG$. A princípio foram utilizadas duas energias de pulso: 50 mJ e 100 mJ, para a criação de filmes com diferentes características como as explicitadas na revisão bibliográfica.

A figura 3.12 (a) mostra o sistema utilizado. As EFBGs são colocadas à 3 cm do alvo durante a deposição, perpendicularmente a ele (figura 3.12 (b)) durante 5 min. Essa configuração leva a uma deposição pouco uniforme, já que a parte de trás da EFBG estará na sombra em relação à pluma gerada, porém essa não é uma

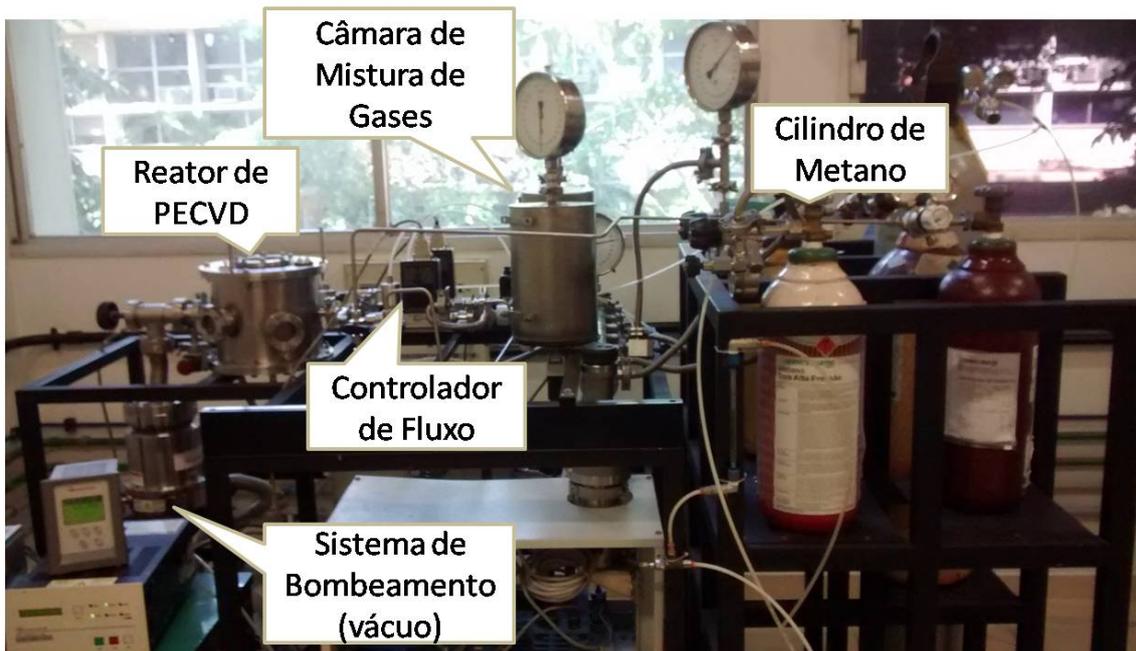


Figura 3.10: Foto do sistema de RF-PECVD

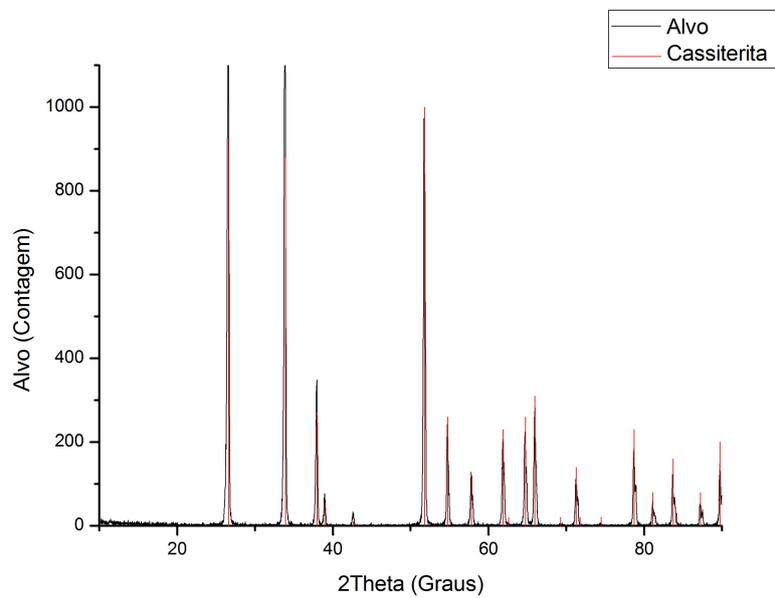


Figura 3.11: Padrão de difração de raios x do alvo obtido após a sinterização de um disco de óxido de estanho.

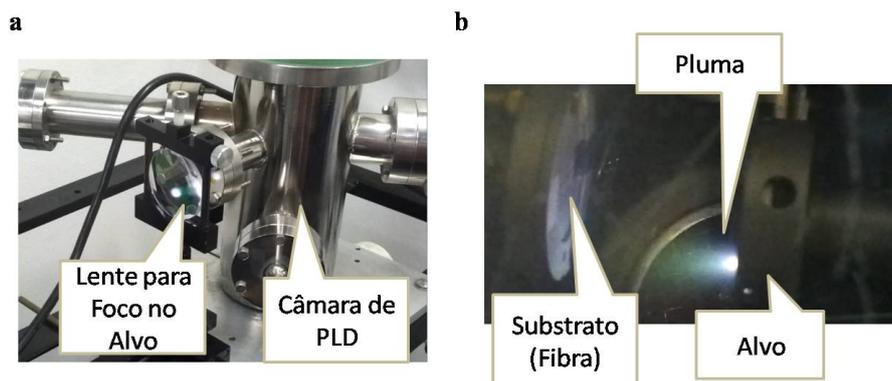


Figura 3.12: Câmara de PLD utilizada (a) e pluma formada pelo laser a 100 mJ (b).

preocupação em princípio, uma vez que isso não deve anular a funcionalidade do filme.

3.4 Caracterização dos Sensores

A caracterização dos filmes de DLC nas fibras foram feitos com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Jeol JSM-6460LV). Também foi utilizado para as micrografias o microscópio *Quanta FEG 450*, do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) no modo ambiental (ESEM)..

Para a medida de espessura e rugosidade dos filmes em substratos planos (silício ou sílica) foram feitas medidas de perfilometria (Dektak XT). Também nesse tipo de substrato, são realizadas medidas de difração de raios-X (DRX) de baixo ângulo (X'Pert PANalytical).

Para a caracterização dos filmes de óxido de estanho depositados em FBGs foram utilizados o MEV-FEG (JSM 7100F) do Labnano do CBPF. Para a análise da conformação química dos sensores foi utilizada a técnica de espectrometria fotoeletrônica de raios-X (XPS) do Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas, também do CBPF. As amostras foram analisadas em um espectrômetro SPECS PHOIBOS 100/150 com um analisador hemisférico de 150 mm em uma energia de raio-X de 1486,6 eV (radiação Al $K\alpha$) em um *take-off angle* de 30° , Epass de 30,0 eV, passo de energia de 0,5 eV para o gráfico *survey* e 0,02 para os gráficos de alta resolução sobre cada pico dos elementos. A energia de calibração utilizada foi a energia de ligação do carbono 1s (284,6 eV). Todos os ajustes foram realizados com o software CASA-XPS e seus envelopes determinados utilizando a base de dados do NIST XPS. Os filmes foram analisados também após trinta dias em contato com o H_2S para investigar possíveis reações químicas que possam gerar um comportamento irreversível na resposta do sensor.

3.5 Medida de Tensão Superficial Induzida

Amostras de filmes de óxido de estanho foram testadas em um difratômetro de raios-X com e sem atmosfera composta por H_2S . As amostras de SnO_2 foram preparadas por meio da técnica de PLD explicada anteriormente. Essas medidas visam verificar se, na presença do sulfeto de hidrogênio, a rede cristalina de filmes de dióxido de estanho sofre mudanças relacionadas ao seu parâmetro de rede, o que evidenciaria a presença de tensão induzida na superfície do filme.

As medidas de difratometria de raios-X foram realizadas no difratômetro Mini-Flex II, da Rigaku, no espectro de 0° a 90° . Um recipiente polimérico foi projetado de forma a receber a amostra em uma atmosfera com o gás sulfídrico e ser colocado no porta amostra do difratômetro causando menor interferência possível com o feixe. Esse recipiente foi testado com uma amostra padrão de níquel no difratômetro, não mostrando diferença significativa entre a amostra com a utilização do recipiente e sem essa utilização.

As amostras foram testadas primeiramente sem a adição de H_2S em um recipiente polimérico para que o resultado seja utilizado como controle.

Para as amostras em contato com H_2S , foi utilizada a estrutura do Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo (LMCP) para que o gás fosse introduzido com segurança no recipiente e devidamente selado para que não ocorra o escape do gás durante o transporte e medidas no difratômetro.

3.6 Medidas de Índice de Refração

Para análise da resposta ao índice de refração externo do sensor, as FBGs recobertas com DLC e sem recobrimento foram imersas em soluções com diferentes concentrações de água destilada com glicerol. Esse gradiente é suficiente para gerar meios com índice de refração de 1,33 (água pura) até 1,46 (glicerol puro). A mudança do comprimento de onda da reflexão de Bragg é então comparada às medidas de índice de refração obtidas com um refratômetro do tipo ABBE (Quimis 976780), com ou sem filme.

3.7 Simulações

Foram feitas simulações das seções transversais das fibras depositadas com DLC. Essas simulações visam explicar o comportamento modal dos filmes de alto índice de refração depositados nas fibras corroídas.

Para isso foi utilizado o software de simulação COMSOL 3.5. Este software consiste em uma plataforma multifísica que se baseia no método dos elementos finitos.

Utilizando as funções do módulo de eletromagnetismo do COMSOL, foi criada uma malha com 158776 elementos triangulares vetoriais de segunda ordem, correspondendo a 1112000 graus de liberdade e foi considerada uma camada perfeitamente casada (PML) para truncamento do domínio computacional.

3.8 Aparato para Medida de H_2S

Um aparato para o confinamento/fluxo de sulfeto de hidrogênio foi montado no LMCP (figura 3.13 a). Foi fabricado uma câmara polimérica para abrigar o sensor em contato com o gás durante o experimento (figura 3.13 b). O sulfeto de hidrogênio flui nesta câmara ou pode ser confinado, tendo seu comprimento de onda de Bragg interrogado em tempo real. Os gases utilizados foram o H_2S puro (99,9%) ou diluído em N_2 (200 ppm). A essa mistura, foi adicionado mais N_2 em razões de 0 para 10 (nitrogênio puro) 9 para 1, 8 para 2, assim sucessivamente até a concentração anterior, de 200 ppm.

Também foram utilizados metano e etanol para testes de sensibilidade cruzada. Os testes com metano foram realizados da mesma maneira dos testes com H_2S puro, ou seja, passando um fluxo desse gás pela câmara. Já para o etanol, este reagente na fase líquida em concentração PA foi evaporado e o fluxo se deu através de sua difusão na câmara.

Para a medição do comprimento de onda de Bragg e a refletividade das redes, foi utilizada a mesma metodologia de interrogação do processo de corrosão das fibras. Foi utilizado um interrogador da Micronoptics que possui a faixa de operação que contém o comprimento de onda em que as redes foram gravadas (1540 nm).

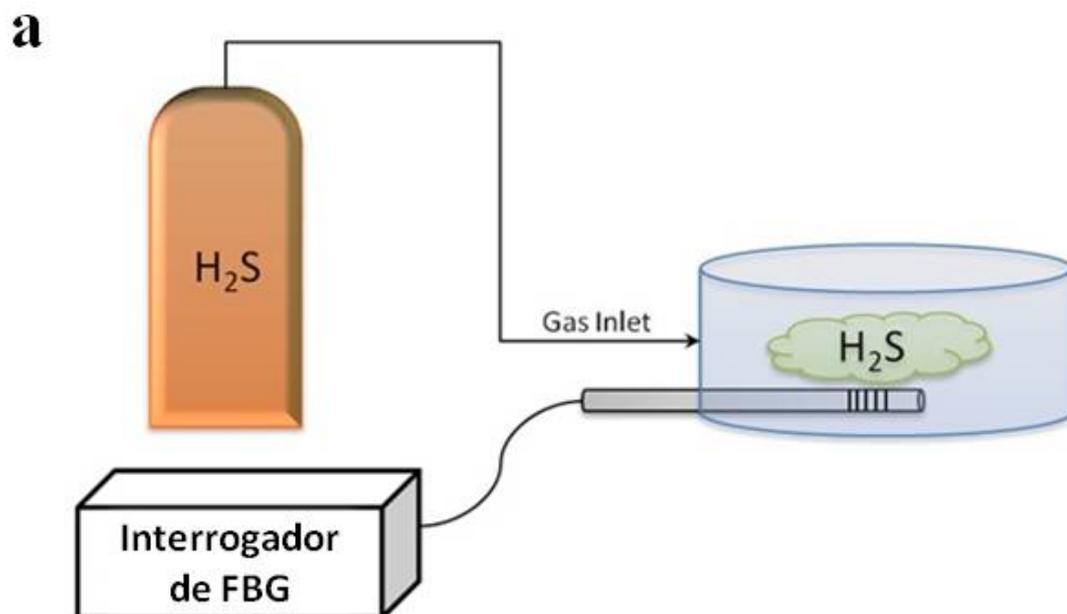


Figura 3.13: Esquema de como funciona o aparato para medição de H_2S (a) e câmara utilizada para injeção do gás (b).

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos durante o desenvolvimento do sensor que consiste em uma FBG com a casca quase totalmente removida e um filme de óxido de estanho que funciona como o elemento sensível ao gás sulfídrico.

Será mostrado o estudo feito para avaliar a influência de diversos fenômenos pelos quais uma FBG pode ser afetada, ou seja, a mudança de diversos parâmetros físicos (temperatura, deformação e, no caso do modo exposto ao meio externo, também o índice de refração externo).

Para eliminar uma dessas variáveis, foi utilizado um método de compensação de temperatura que será explicado em detalhes no decorrer do capítulo. Foi avaliada a influência da tensão superficial induzida pelo gás no filme (o que causaria uma mudança no comprimento de onda pela sensibilidade da FBG à deformação) e a mudança do índice de refração do filme em contato com o gás.

Outra preocupação desse trabalho foi detalhar os efeitos ópticos do filme com alto índice de refração na propagação do modo na fibra, além de fazer um estudo sobre as origens da sensibilidade dos filmes de óxido de estanho depositados em relação à sua estrutura e comportamento químico.

4.1 Efeitos de Filmes de Alto Índice de Refração em EFBG

O estudo feito nesta seção pretende analisar os efeitos de filmes nanométricos (com espessura menor que o comprimento de onda da luz propagante) em redes de Bragg com campo evanescente exposto após a remoção de parte da sua casca.

A hipótese foi que esses filmes nanométricos causam efeitos na propagação dos modos de forma a concentrarem o campo na periferia da fibra. Quanto mais elevados os índices de refração do filme, mais periféricos os modos estarão. Isso aumenta a intensidade do campo evanescente e, conseqüentemente, a sensibilidade do sensor ao

índice de refração do meio externo.

Um grupo de seis fibras foi utilizado para este experimento que consistiu em depositar filmes de carbono amorfo hidrogenado da ordem de 100 nm de espessura. Utilizando como base a variação de índice de refração descrita no capítulo de metodologia, foram escolhidos filmes com bias de -50 V, -100 V, -150 V, -200 V, -300 V e -600 V, objetivando obter filmes com diferentes índices de refração.

Os resultados das medidas do comprimento de onda de Bragg são mostrados na figura 4.1. Não foi possível realizar essa medida com a fibra depositada a 600 V pois o filme não mostrou sinal com a imersão em nenhuma concentração da mistura de glicerol e água (nem mesmo água pura).

Essas medidas evidenciam que as curvas se deslocam para cima e para a esquerda. Primeiramente é visto que o comprimento de onda de Bragg aumenta para um mesmo índice de refração externo, ou seja, há um deslocamento das curvas das fibras recobertas comparativamente às curvas originais (fibras sem filme).

É necessário observar que existe uma assíntota nesse tipo de gráfico, próxima ao valor máximo de índice de refração do meio. Essa assíntota ocorre quando o índice de refração externo se aproxima do índice de refração efetivo do modo ótico que está sendo guiado. O significado prático dessa observação é que, a partir desse valor, o modo não é mais guiado, e sim refratado (a fibra perde suas características de guia).

Notado este fenômeno, conseguimos perceber um deslocamento para a esquerda dessa assíntota. Como a sensibilidade sempre será máxima para índices de refração próximos a esta assíntota, o resultado será um deslocamento do ponto ótimo de trabalho de um sensor que seja construído dessa maneira. No caso da EFBG depositada a 600 V, este ponto fica abaixo do índice de refração da água pura, portanto, impossibilitando a realização de medidas na solução de água e glicerol.

A figura 4.2 mostra um exemplo de curvas características de potência ótica e comprimento de onda de Bragg em função do valor do índice de refração externo. Essas curvas evidenciam que, ao mesmo tempo que a sensibilidade vai atingindo o máximo (maior inclinação da curva de comprimento de onda) a potência refletida pela FBG diminui drasticamente. Isto porque, de forma similar ao ocorrido na análise das assíntotas, o meio atinge o índice de refração efetivo do modo, fazendo a luz não mais ser guiada, e sim refratada para o meio.

As medidas de potência refletida que foram realizadas com as fibras depois do depósito de a-C:H mostraram um resultado diferente daquelas com as fibras sem filme, como podemos verificar na figura 4.3.

Utilizando essas medidas de potência ótica refletida podemos então obter o valor de índice de refração no qual a potência será zero, *i.e.* a luz refletida pela rede de Bragg fica à meia altura, ou seja, atinge 50% do valor inicial. Esta condição de corte é mostrada na figura 4.4. Essas medidas evidenciam que, apesar da potência

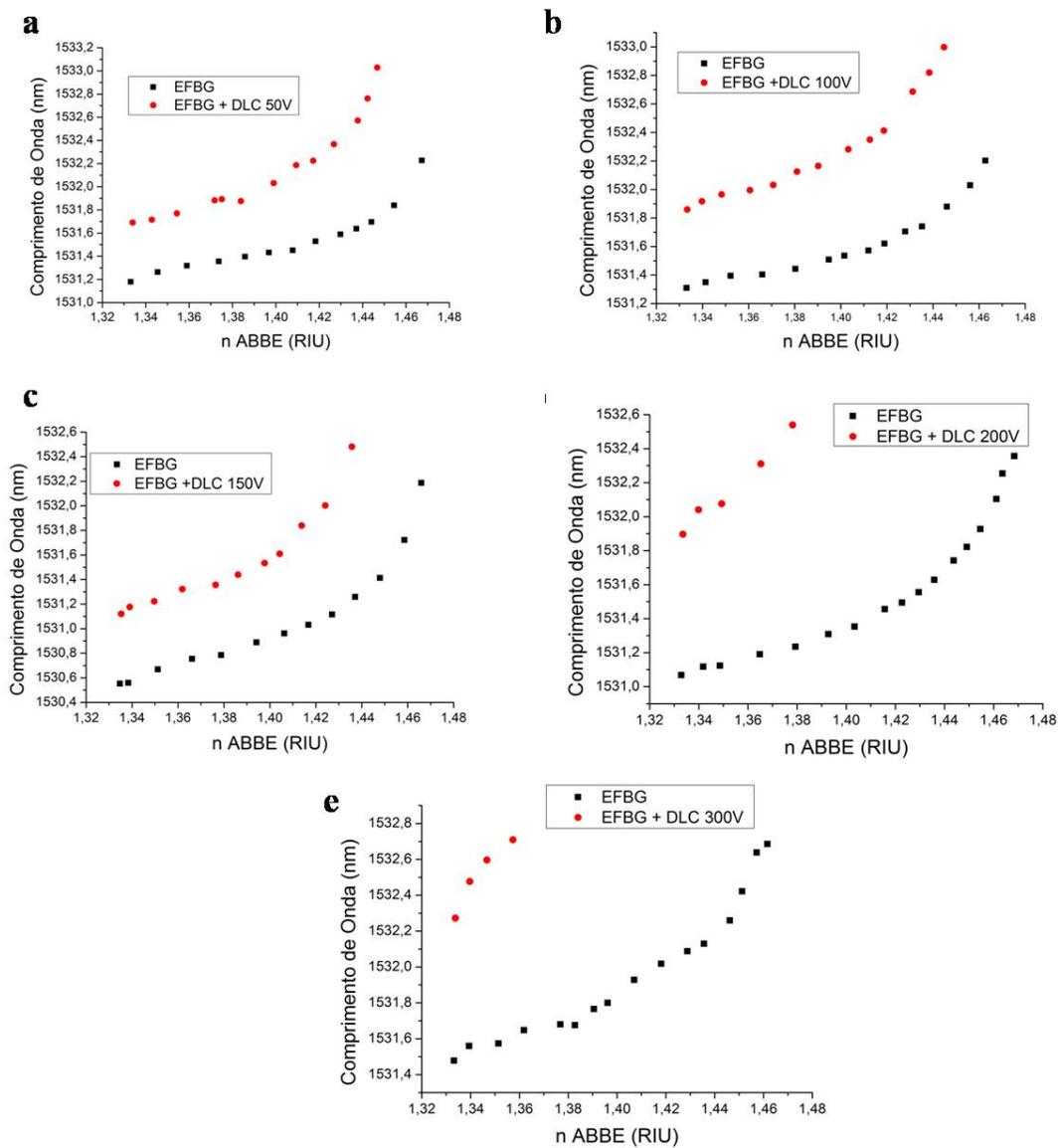


Figura 4.1: Medidas de índice de refração do meio externo (medido em um refratômetro ABBE) por comprimento de onda de Bragg de filmes de a-C:H depositados por PECVD com diferentes valores de self-bias.

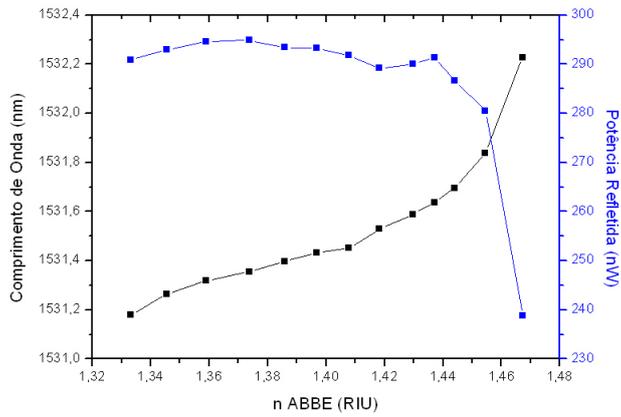


Figura 4.2: Potência ótica e comprimento de onda de Bragg com o aumento do índice de refração externo obtidos em um experimento com EFBG sem nenhum filme.

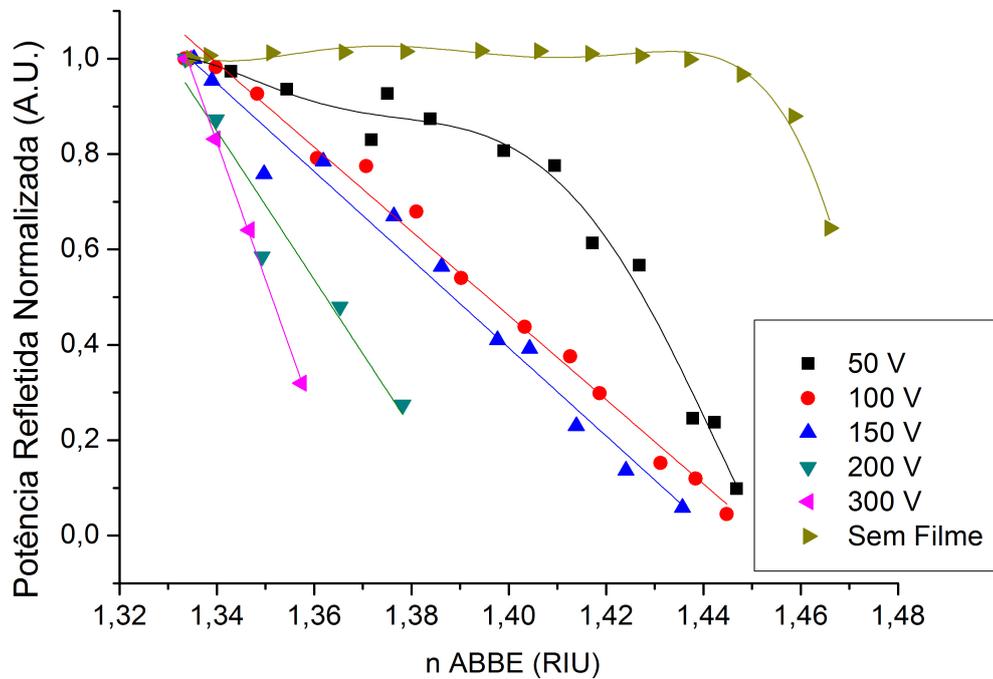


Figura 4.3: Relação entre potência ótica refletida na EFBG (normalizada) e índice de refração do meio externo.

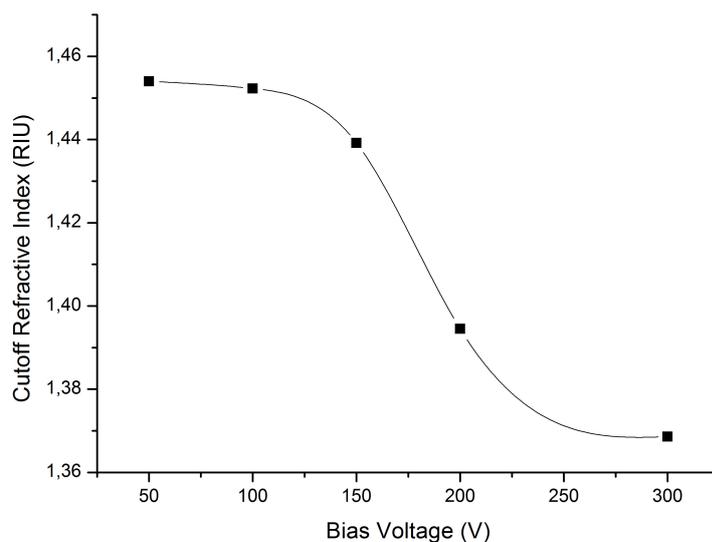


Figura 4.4: Índice de refração de corte para os filmes de diferentes bias.

refletida decrescer a uma taxa mais suave para maiores valores de self-bias, os filmes depositados com esses maiores valores começam a perder potência mesmo em meios com menores índices de refração. Isso faz o valor de corte medido ser menor com o aumento do self-bias dos filmes de a-C:H.

As fibras foram observadas no MEV com o objetivo de analisar características do filme e do resultado da remoção da casca. Com isso é possível analisar quão efetivo foi a corrosão, pois a quantidade de material remanescente na casca da fibra ótica afeta as características de propagação. Na figura 4.5 se encontram as micrografias que mesclam elétrons retroespalhados e elétrons secundários em uma escala de cor para melhor visualização.

Estas micrografias mostram a existência de diferenças na morfologia dos filmes depositados com diferentes *self-bias*. Observa-se que, quanto maior o self-bias aplicado na deposição, mais irregular se torna a superfície do filme. Também é importante notar que é possível realizar a medição de quanto se conseguiu se aproximar do núcleo (aproximadamente 1 micrômetro de espessura de casca remanescente). Isso é possível graças ao sinal de elétrons retroespalhados, que consegue diferenciar o núcleo da fibra, que é dopado com germânio.

Essas micrografias foram utilizadas como base para gerar a geometria das simulações no software COMSOL. O objetivo dessas simulações é analisar os fenômenos que ocorrem com a luz que propaga na fibra ótica quando se modifica as condições do meio externo e do filme fino que a recobre.

Foram realizadas dois tipos de análise: a primeira tem o objetivo de investigar o que aconteceria com o comprimento de onda de Bragg caso fossem modificados os

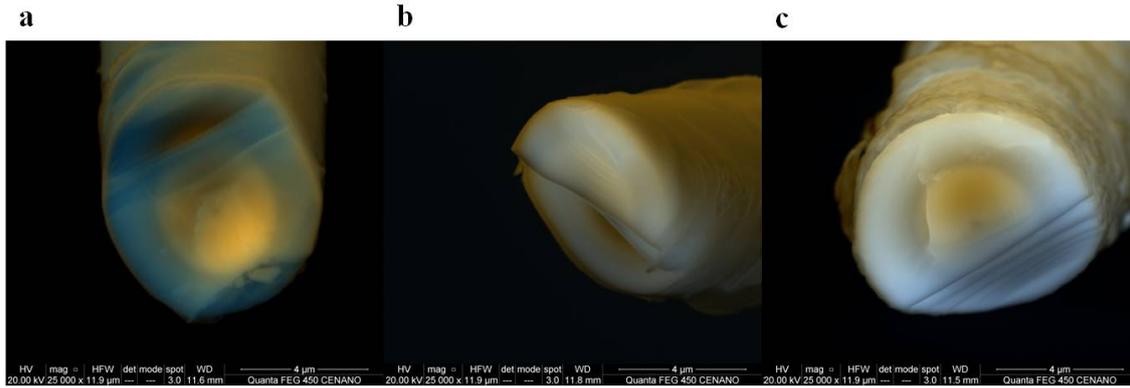


Figura 4.5: Micrografias das EFBG recobertas com DLC depositado com *self-bias* de 50 V (a), 150 V (b) e 300 V (c).

índices de refração do filme ou do meio externo; e a segunda avalia a intensidade da luz que se propaga pelo núcleo da fibra ótica, de forma a explicar a refletividade diminuída com o aumento do índice de refração do filme (figura 4.4).

A figura 4.6 coloca lado a lado os resultados dos índices de refração efetivos para cada filme depositado (a) e simulado (b). A análise da simulação deixa clara a variação da sensibilidade desse tipo de refractômetro, já que existe uma derivada maior (ou seja, sensibilidade maior) para filmes com maior índice de refração. O mesmo acontece no caso experimental no qual os filmes com maiores *self-bias* tem maior derivada que os com valores menores de *self-bias*. Esse fato pode ser atribuído ao aumento do índice de refração efetivo do modo fundamental, que se propaga no núcleo da fibra.

Observa-se que a fibra com filmes depositados utilizando *self-bias* de -150 V não segue o padrão do análogo simulado, no qual existe um crescimento bem comportado das curvas em relação ao valor do índice de refração efetivo. Este filme ficou deslocado (sua curva ficou abaixo da curva correspondente ao filme com -50 V de *self-bias*). A explicação para isso pode estar no fato desses sensores passarem por muitas etapas artesanais, que aumentam a dispersão de suas características (como as características das FBGs, a espessura do filme, a espessura da casca remanescente *etc*).

Há também uma diferença nominal entre os gráficos simulados e medidos de aproximadamente uma ordem de grandeza na escala de índice de refração efetivo. A causa mais provável dessa diferença é a diferença dos índices de refração obtidos no filme em comparação àqueles mostrados na revisão bibliográfica (gráfico “*self-bias* x índice do filme” [56]).

O fato do filme de 600 V de *self-bias* não ter resposta alguma é outro indício das diferenças entre experimento e simulação. No caso deste valor de voltagem, o índice de refração efetivo calculado deveria ser muito maior para que a assíntota ocorra em

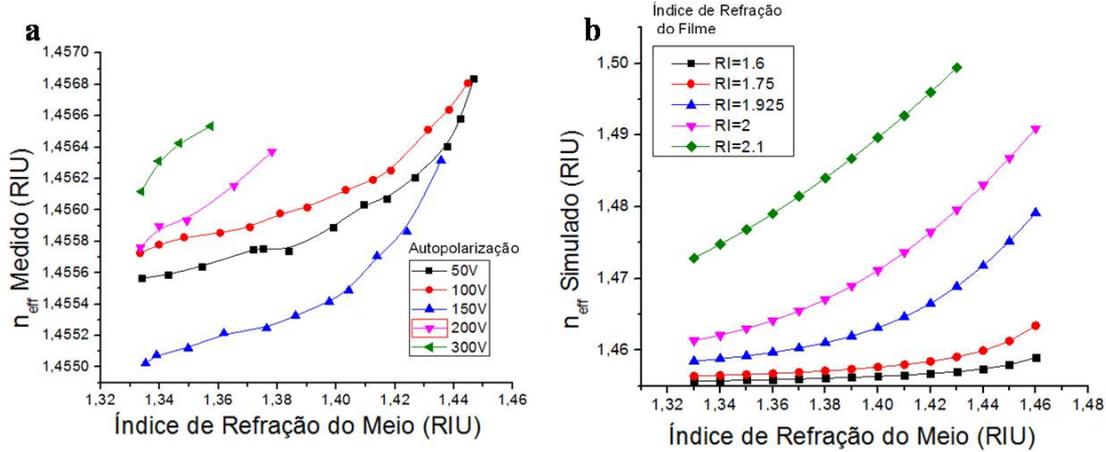


Figura 4.6: Resposta do sensor à mudança do índice de refração externo. O índice de refração efetivo do modo fundamental é calculado a partir das medidas da EFBG (a) e da simulação (b).

valores tão baixos de índice de refração externo.

Podemos também ver que esta sensibilidade tem um ponto de máximo, que neste tipo de sensor se localiza próximo da assíntota abordada anteriormente. O valor desse ponto para a fibra sem filme fica na iminência do índice da própria sílica. Já para fibras com recobrimento, vemos uma redução no valor deste máximo de sensibilidade ao se aumentar o índice de refração do filme (tanto nos valores medidos quanto nos simulados).

Outro fenômeno pode também ser observado analisando a potência de reflexão das redes de Bragg nos filmes estudados. Fica clara uma atenuação ótica que acontece para índices de refração menores que os correspondentes ao comprimento de onda de corte (que seria quando o índice do modo iguala ao da fibra). Para tentar esclarecer o que acontece com a potência nesse caso, foram feitas simulações da quantidade de potência contida no núcleo da fibra ótica (onde a FBG está de fato inscrita). O gráfico da figura 4.7 mostra a comparação entre o gráfico medido, que já foi mostrado anteriormente e essa simulação. Nota-se uma semelhança entre a atenuação das fibras com filmes depositados ao se aumentar o *self-bias* da deposição e os filmes simulados com diversos índices de refração, o que seria um bom indício para a validação desta metodologia de análise.

A análise do padrão visual dos modos fundamentais em cada caso é mostrado na figura 4.8 e ajuda a formar uma ideia do que estaria acontecendo para esta atenuação anômala da potência refletida pelas FBGs criadas. Essa figura mostra o que acontece com a potência em algumas configurações de índice de refração do filme/índice de refração do meio externo.

O alto índice de refração dos filmes faz esta região suportar a propagação de modos ópticos que são acoplados do núcleo com a FBG para o filme cilíndrico e

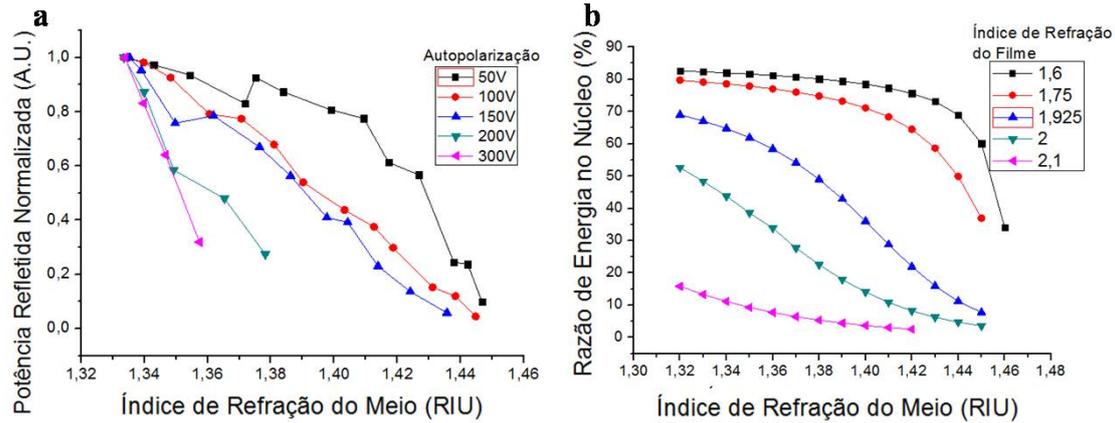


Figura 4.7: Comparação da queda de reflectividade experimentalmente medidas das FBGs com diferentes filmes (a) em relação à intensidade de campo simulado no núcleo da fibra ótica (b).

para o meio externo. A potência acoplada no filme, por sua vez, não contribui para a reflectividade da FBG. Parte da potência é retirada do núcleo, chegando a um ponto de intensidade praticamente nula no centro, que é onde a FBG está contida.

Esse acoplamento seria também o responsável pelo significativo aumento de sensibilidade do sensor, pois altera fortemente o índice efetivo do modo óptico. O aumento do índice de refração, tanto do filme quanto do meio externo aumenta o campo evanescente exposto, causando aumento da sensibilidade do refractômetro.

Sumarizando, filmes finos com espessura menor que o comprimento de onda e com alto valor de índice de refração causam acoplamento entre o modo fundamental preexistente, *i.e.* aquele que propaga de forma gaussiana no núcleo da fibra ótica, e um modo no filme, causando um aumento significativo no índice de refração efetivo e na exposição do campo evanescente ao meio externo. Em contrapartida, este efeito causará perdas de potência no núcleo e, em casos extremos, a anulação completa da resposta da rede de Bragg contida no núcleo.

Muitos cuidados devem ser tomados durante a fabricação dos sensores, visto a grande variabilidade nos processos envolvidos. Outra dificuldade enfrentada é a característica multimodal da nova fibra, uma vez que, ao se retirar a casca da fibra ótica, a abertura numérica da fibra mudaria de 0,29 (dado pelo fabricante) para 1,10 (calculado com a fibra sem casca), ou seja, torna uma fibra primordialmente monomodo em uma fibra que suporta aproximadamente 130 modos. Essa característica torna o processo de medição do comprimento de onda de Bragg mais ruidoso, além de tornar necessário maior cuidado na fabricação do sensor, para não inviabilizá-lo.

Tomados esses cuidados, essa análise mostra uma outra possível aplicação que seria a criação de sensores refratométricos baseados em redes de Bragg com maior

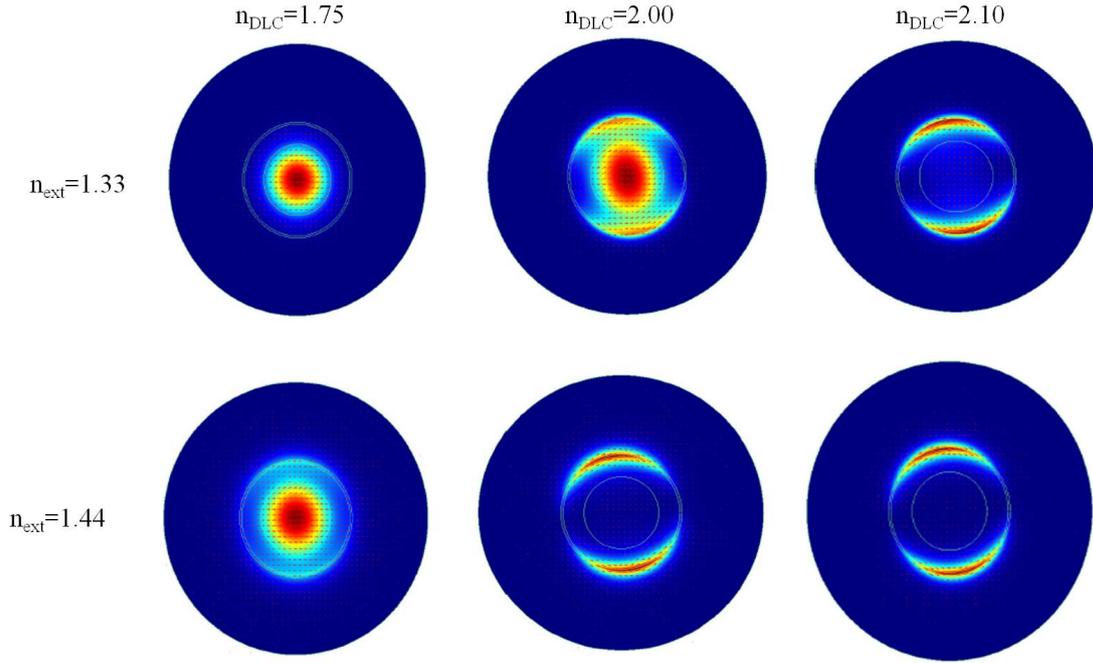


Figura 4.8: Intensidade do campo elétrico do modo fundamental em secções retas de fibras com diversos valores de índice de refração no recobrimento e no meio externo.

sensibilidade, conferida pelo recobrimento de alto índice de refração, como mostrado na publicação de artigos em congresso gerados por este trabalho[58, 59]. Também pode ser utilizado na criação de sensores com a faixa de máxima sensibilidade sintonizada para uma aplicação específica, determinando corretamente as características do filme.

As comparações entre as medições e as simulações nos servem de base para a investigação do que acontecerá com a fibra recoberta com óxido de estanho, que possui um índice de refração próximo de 2,2. No caso da medição do H_2S , o meio externo ficará sempre próximo a 1, já que seu índice de refração é muito próximo ao do ar. Porém, já sabemos que características como espessura e rugosidade do filme irão influenciar diretamente não só a resposta do elemento sensor, mas também a resposta ótica da rede de Bragg. Esses fenômenos nos trarão no futuro a possibilidade de ajustar a sensibilidade do sensor somente ajustando as características óticas do sistema utilizado.

4.2 Análise de Tensão Induzida

As amostras de SnO_2 foram submetidas à difratometria de raios-X com e sem atmosfera de sulfeto de hidrogênio. A figura 4.9 mostra os resultados desta medida realizada em um filme de óxido de estanho (SnO_2) depositado em um substrato de silício (amostra depositada com fluência do laser de 100 mJ). Foram feitas medidas

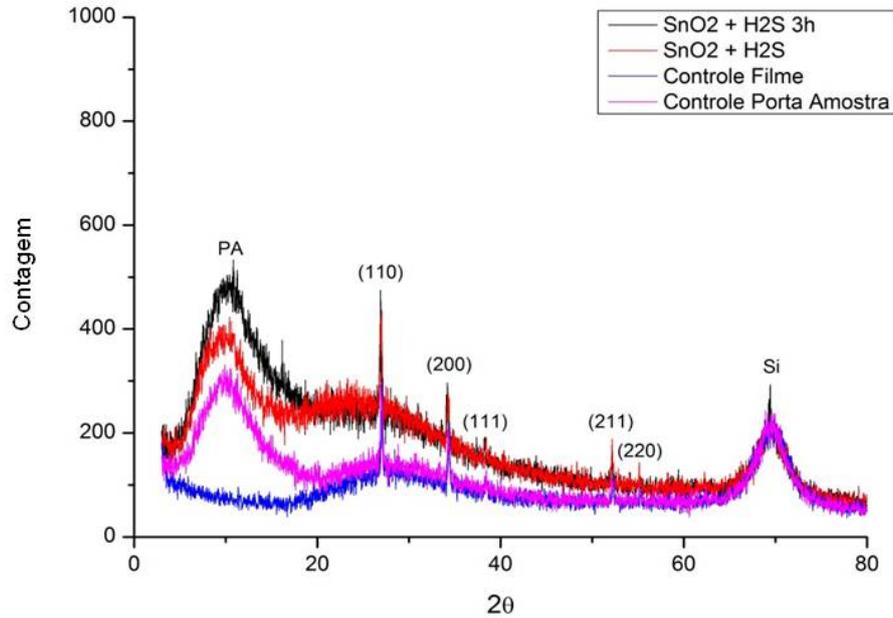


Figura 4.9: Difratoograma de raios-x de filme de SnO_2 sobre substrato de silício sem e com atmosfera de sulfeto de hidrogênio inserida no porta amostra construído. A medida também foi realizada após 3 horas em contato com H_2S .

| | 110 | 200 | 211 |
|-----------------|--------|--------|--------|
| Controle | 27,00° | 34,30° | 52,16° |
| H2S | 26,98° | 34,26° | 52,16° |
| H2S 3h | 26,89° | 34,14° | 52,16° |

Tabela 4.1: Ângulos de difração dos planos (110), (200) e (211) com e sem a aplicação do gás.

do filme como depositado (azul); do filme colocado em um recipiente hermético sem (rosa) e com a presença de atmosfera de H_2S , medido imediatamente após essa inserção (vermelho) e medido após 3 horas de contato do gás com o filme (preto).

Dessa forma, observa-se que a amostra controle apresenta somente os picos relativos aos planos do filme (azul), a amostra com influência do recipiente apresenta sinal da estrutura amorfa, observada pelo pico largo em torno de 10° (rosa) e as amostras que tiveram influência do H_2S foram melhor avaliadas para tentar saber se existe alguma variação no ângulo de difração em relação ao controle.

A figura 4.10 mostra os picos relativos aos planos cristalográficos que foram avaliados se apresentariam alguma mudança no ângulo difratado. A tabela 4.1 mostra os ângulos para cada caso, com e sem atmosfera de H_2S .

Essas medidas não mostraram diferença entre o filme controle e os filmes em contato com o H_2S . Portanto, não se encontrou nenhum indício de que o estresse superficial induzido poderia deformar a FBG de forma a modificar suas características sensoras.

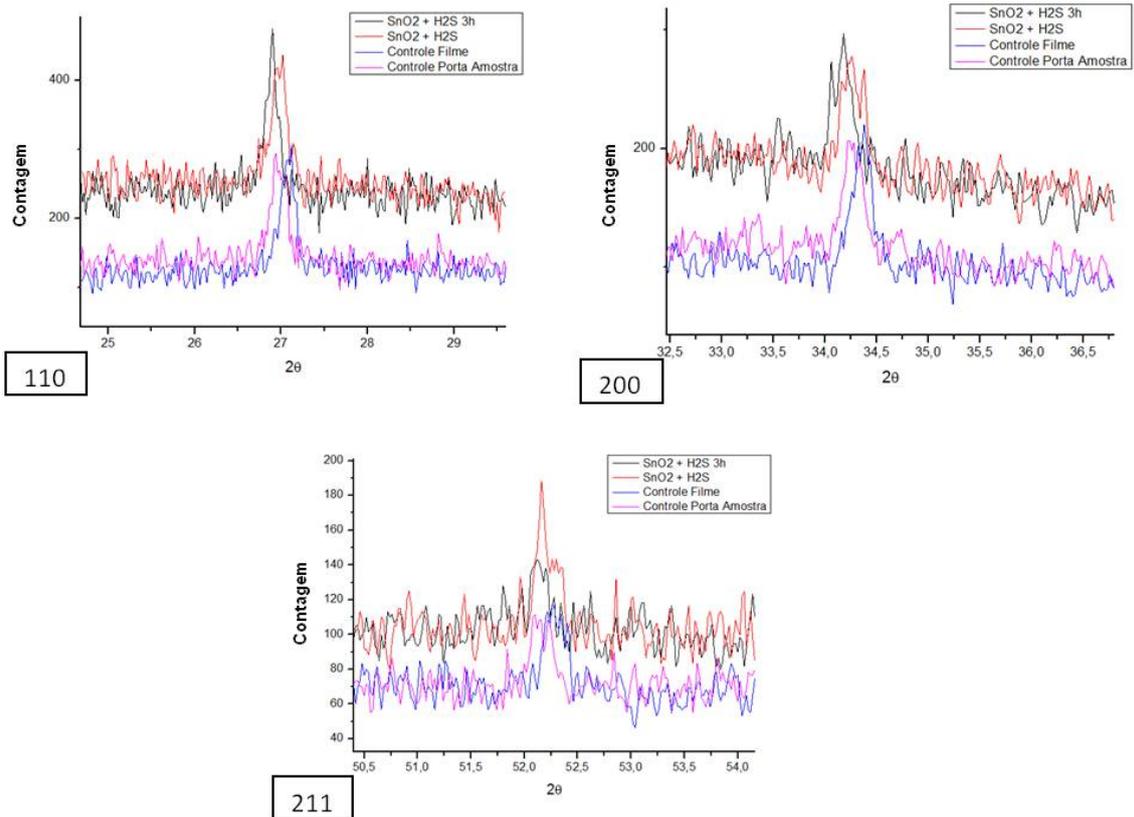


Figura 4.10: Detalhes dos picos de alguns planos cristalográficos (110, 200 e 211).

4.3 EFBG recoberta como Sensor de Sulfeto de Hidrogênio

Assim como nas fibras recobertas com DLC, o sensor de sulfeto de hidrogênio também tem sua fabricação iniciada com a confecção das EFBG. A partir dessa etapa, um filme de óxido de estanho é depositado por meio da técnica de PLD, a partir da pastilha de cassiterita como alvo, conforme apresentado na 3.

Primeiramente foram depositados em substratos planos de silício, vidro e sílica. A tabela 4.2 mostra os valores de espessura e rugosidade desses filmes depositados com diversas energias de pulso do laser.

Esta tabela mostra a espessura e a rugosidade dos filmes depositados por PLD. Porém não permite identificar claramente um padrão de quais condições seriam mais propensas a obtenção de filmes com maior ou menor valor de rugosidade. Para tanto seria necessária uma investigação mais a fundo do assunto (dependendo de cada energia e cada tipo de substrato) ou um posterior tratamento do filme (plasma, por exemplo) para obtenção desses diferentes valores de rugosidade, porém essas tentativas fogem do escopo desta tese.

A tabela também mostra que é possível observar um aumento da espessura dos

Tabela 4.2: Medidas de espessura e rugosidade dos filmes de SnO_2 .

| | Energia do Pulso | Espessura | Rugosidade |
|--------|------------------|-----------|------------|
| Si | 30 mJ | 85 nm | 95 Å |
| | 50 mJ | 120 nm | 86 Å |
| | 100 mJ | 50 nm | 180 Å |
| | 185 mJ | 180 nm | 350 Å |
| Vidro | 30 mJ | 130 nm | 72 Å |
| | 50 mJ | 70 nm | 76 Å |
| | 100 mJ | 62 nm | 37 Å |
| | 180 mJ | 125 nm | 34 Å |
| Sílica | 30 mJ | 20 nm | 8 Å |
| | 190 mJ | 63 nm | 32 Å |

filmes com o aumento da energia do pulso de laser (como seria de se esperar), porém alguns valores de energia não obedecem a esse aumento. Esse fato pode ser atribuído a uma diferença no crescimento do filme (como por exemplo os maiores valores de rugosidade) ou à formação de pó, muito presente nessas deposições.

Outra importante característica do filme é sua cristalinidade. Os espectros mostrados na figura 4.11 revelam diferentes características em relação à cristalinidade dos filmes obtidos em substratos de Si com diferentes energias de pulso de laser. Enquanto o filme depositado à 185 mJ/pulso possui picos bem claros e estreitos - que evidenciam seu caráter cristalino - nos filmes com menor energia de pulso isso não acontece. Pode-se reparar pequenos picos característicos da fase cassiterita do SnO_2 (os três principais picos começando a aparecer - o plano 110 em 27 °, 101 em 34 ° e o plano 211 em 52 °) quando o filme é depositado com 185 mJ, o que sugeria uma maior cristalinidade quando a deposição é realizada com maiores energias de pulso. Os demais filmes possuem picos mais largos, o que é característico de materiais nanocristalinos ou amorfos.

A figura 4.12 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Elas nos indicam algumas importantes características do filme e da estrutura do dispositivo. Primeiramente, em (figura 4.12 (a)), confirma tanto a espessura medida por perfilometria, como também mostra que a morfologia é semelhante à obtida nos experimentos de deposição de a-C:H (proporção núcleo/casca/filme).

Outro fator importante que pôde ser avaliado nessas micrografias são que as estruturas nanocristalinas que se formaram com diferentes energias de deposição são diferentes umas das outras, corroborando com a análise de DRX que encontraram padrões diferentes para cada filme. Enquanto pode-se visualizar na figura 4.12 (b) estruturas geométricas semelhantes à rutila e alguns *droplets* em filmes depositados com pulsos de 50 mJ, no filme de 100 mJ/pulso da figura 4.12 (c) predominam estruturas parecidas com agulhas enfileiradas.

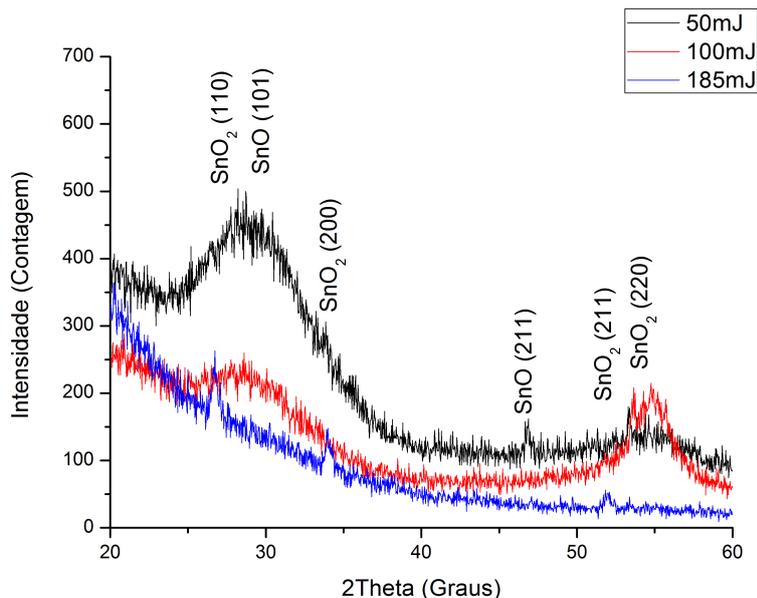


Figura 4.11: Espectros de difração de raios-x das amostras de Si recobertas com óxido de estanho por PLD.

Para um estudo mais profundo sobre a estrutura química desses filmes e a origem da sensibilidade ao H_2S , análises de XPS foram feitas nos filmes de 30 mJ/pulso, 50 mJ/pulso e 100 mJ/pulso. Todos os espectros foram calibrados utilizando a energia de ligação do carbono 1s (284,6 eV). A figura 4.13 mostra o espectro completo da análise de XPD feita com um filme exposto ao H_2S . Observa-se picos provenientes do estanho e do oxigênio. Esse experimento foi elaborado para mostrar que não há formação de nenhum composto de enxofre que pudesse levar a uma reação irreversível [60], já que esse elemento não aparece no espectro. Dessa forma, acredita-se que o sensor será reversível quando recuperado em atmosfera com oxigênio, diferentemente do sensor construído com filme de ZnO, mostrado no capítulo 1 [48]. Os espectros foram muito similares aos filmes não expostos (espectros não mostrados), que só indicam presença de estanho e oxigênio.

Utilizando os espectros de alta resolução obtidos nos picos de oxigênio 1s podemos analisar em detalhe a estrutura química dos óxidos obtidos. A figura 4.14 mostra esses espectros das energias de ligação do oxigênio 1s (picos que caracterizam o oxigênio na literatura) encontradas em cada filme. Nesses espectros pode se observar uma mudança nos picos deconvoluídos do oxigênio 1s de acordo com a energia de pulso de laser que o filme foi depositado. Os filmes que foram depositados com 50 mJ/pulso tiveram uma maior proporção entre o pico perto de 532 eV em relação ao pico em 530 eV. Isso indica uma maior proporção dos picos relativos ao O_2^- em relação ao $Sn-O_x$. Ou seja, grande parte do oxigênio existente nessas amostras não é estrutural do cristal, e sim está adsorvido na superfície do filme. Essa proporção

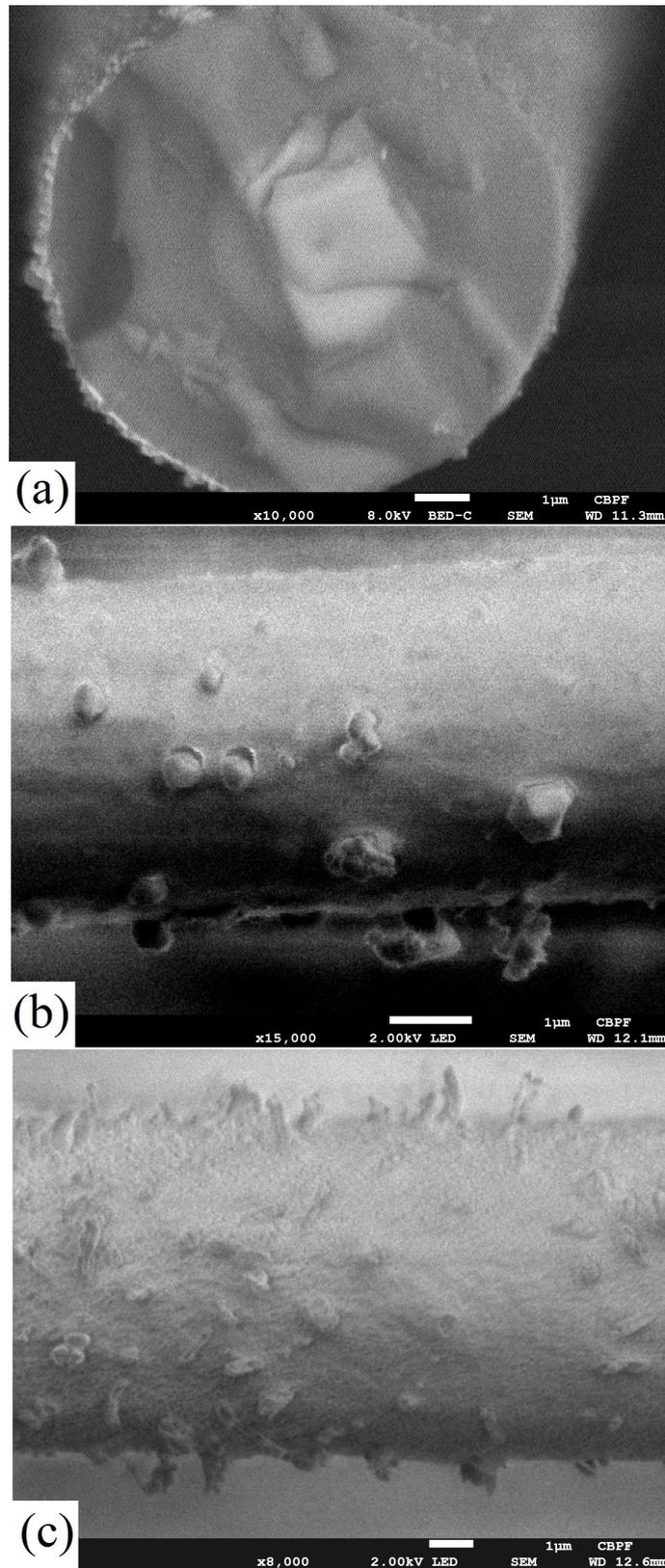


Figura 4.12: Microscopia eletrônica de varredura de amostras de óxido de estanho depositadas a 50 mJ/pulso em sua seção transversal (a), mostrando longitudinalmente a superfície do filme de 50 mJ/pulso (b) e de 100 mJ/pulso (c).

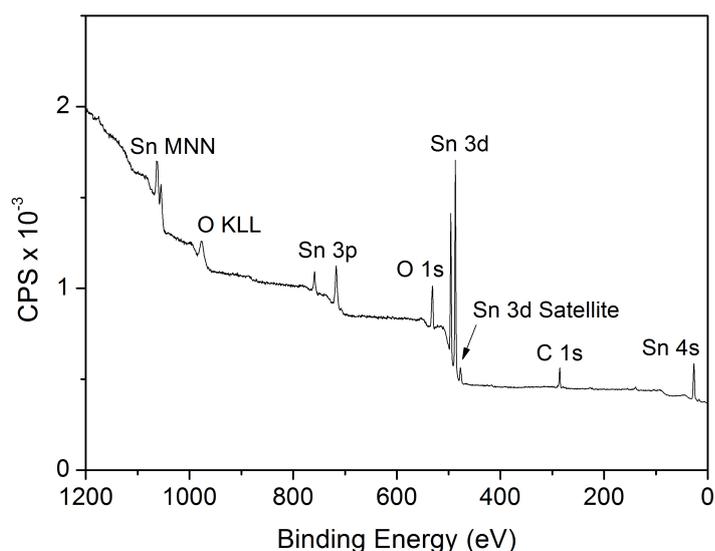


Figura 4.13: Espectro XPS "survey" de um filme depositado por PLD e exposto ao H_2S por 30 dias.

não é tão grande para os outros filmes, o que indicaria uma menor concentração de O_2^- em relação ao $Sn - O_x$.

Este resultado corrobora a hipótese anterior de que os nanocristais dos filmes de 50 mJ/pulso estão na fase rutila, que são conhecidas como estruturas que integram filmes de óxido de estanho com alta concentração de vacâncias de oxigênio [61].

A figura 4.15 mostra os picos do duplete do orbital 3d do estanho. Com esse gráfico é possível obter os valores de energia característicos do estanho (Sn 3d 5/2) para gerar a tabela 4.3, que mostra os valores dos picos encontrados para o O 1s e para os picos do Sn 3d 5/2. Essa tabela mostra também a estequiometria encontrada para essas amostras, que é calculada obtendo a razão entre as áreas dos picos de oxigênio e estanho corrigidas pelo fator de escala de cada elemento para a radiação utilizada no equipamento de XPS.

Tabela 4.3: Energia de ligação dos picos de XPS dos filmes de óxido de estanho com 3 diferentes energias de pulso durante a deposição.

| Amostra | Energia de Ligação (eV) | | Estequiometria |
|---------|-------------------------|-----------|----------------|
| | O 1s | Sn 3d 5/2 | |
| 30 mJ | 530.4 | 486.3 | SnO_2 |
| | 531.6 | | |
| 50 mJ | 530.1 | 487.2 | $SnO_{1,3}$ |
| | 531.6 | | |
| 100 mJ | 530.1 | 486.3 | SnO |
| | 531.5 | | |

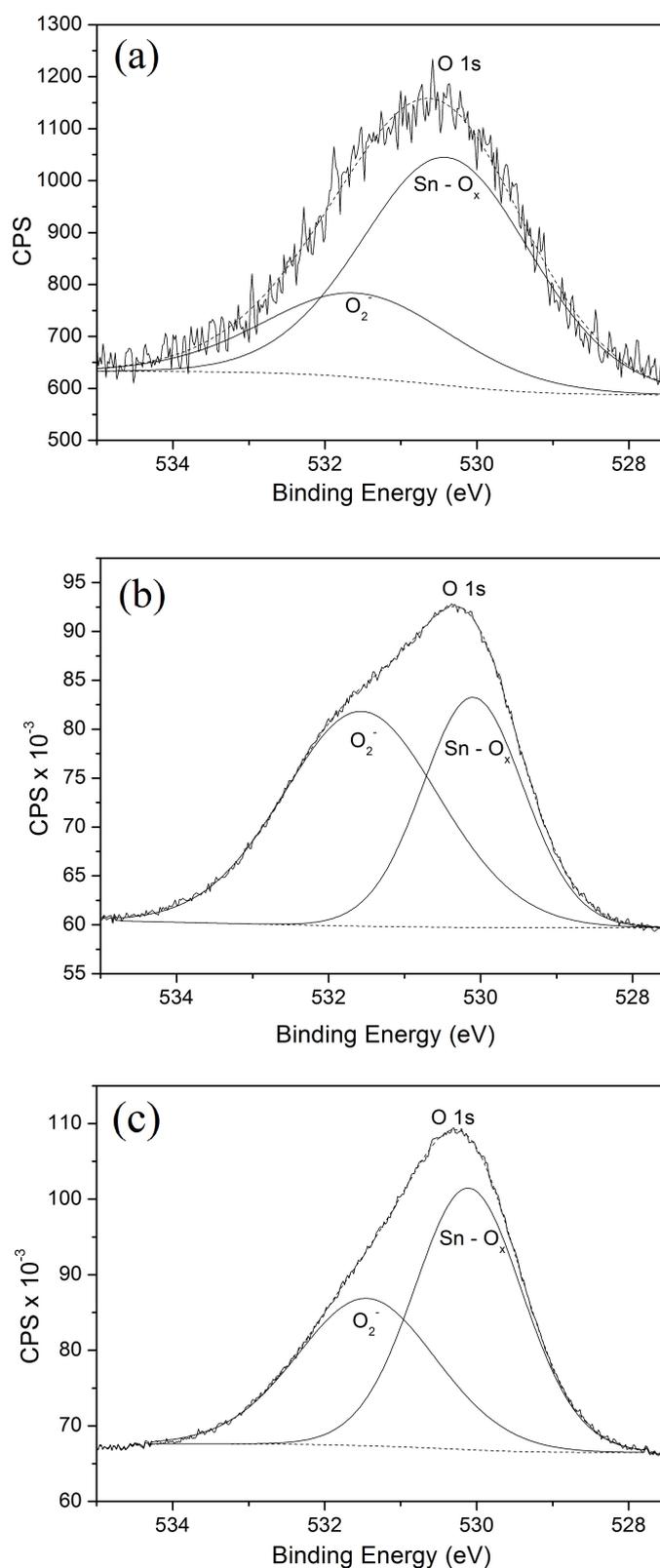


Figura 4.14: Picos de O 1s do espectro XPS em alta resolução feitos nos filmes de óxido de estanho depositados com energias de pulso de 30 mJ (a), 50 mJ (b) e 100 mJ (c).

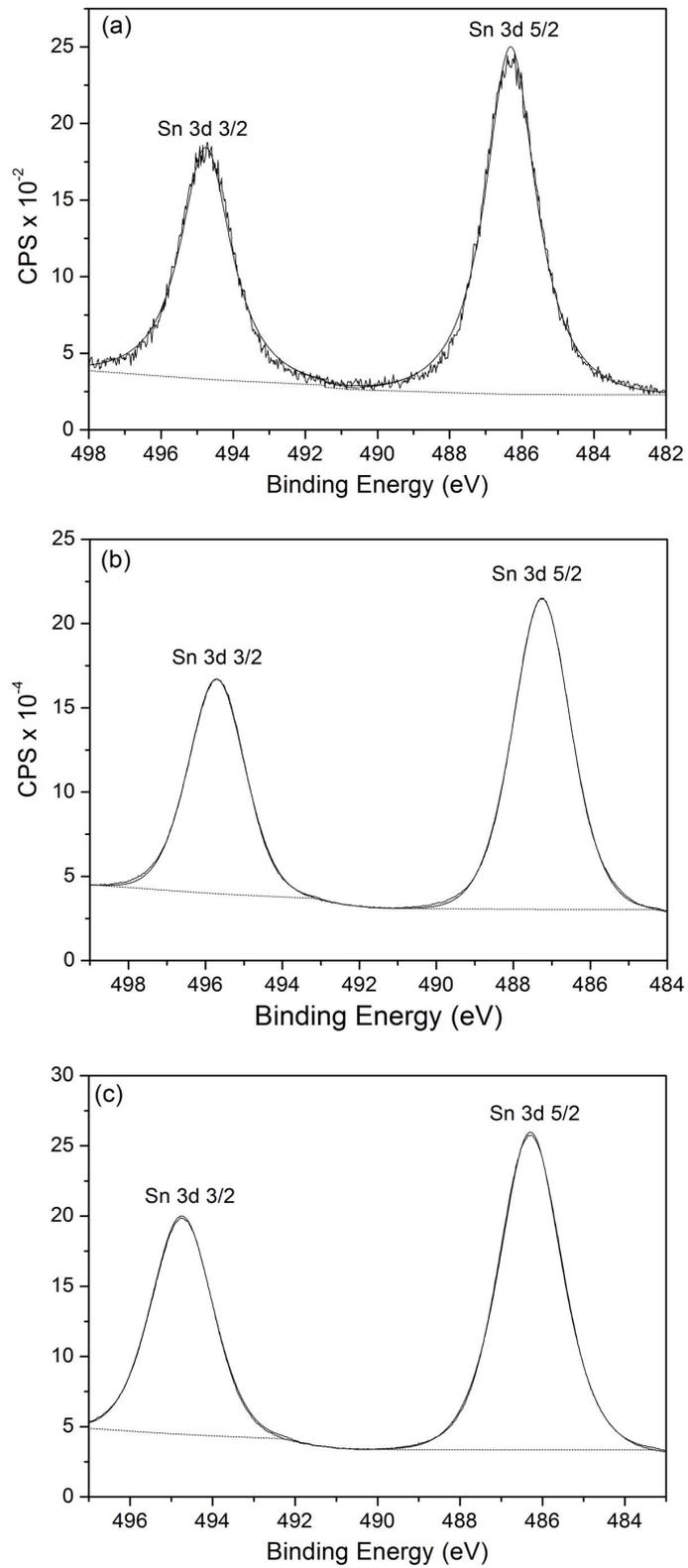


Figura 4.15: Picos de Sn 3d do espectro XPS em alta resolução feitos nos filmes de óxido de estanho depositados com energias de pulso de 30 mJ (a), 50 mJ (b) e 100 mJ (c).

O próximo passo é a análise da resposta dos sensores construídos com os filmes de óxido de estanho nas EFBG. Para essa primeira análise, foram realizados testes com 3 tipos de gases: etanol, metano e sulfeto de hidrogênio. Além disso, foram realizados testes com ar atmosférico como controle do experimento. Como discutido ao longo deste trabalho, o óxido de estanho tem resposta a diversos gases, dependendo de sua interação e das condições iniciais do filme (em termos de oxidação) e esses experimentos tem como objetivo discutir sobre as sensibilidades cruzadas do sensor construído.

Os gráficos da figura 4.16 mostram as respostas dos sensores fabricados para cada tipo de gás. As setas representam o momento de exposição do sensor ao gás (verde) e a retirada deste gás da câmara para normalização das condições atmosféricas (vermelho).

Não houve resposta significativa que mostrasse o efeito sensor dos filmes de SnO_2 ao gás metano e por isso não será apresentado aqui. Apesar de seu caráter redutor, o metano possui mecanismos de reação muito diferentes dos demais gases, além de serem necessárias temperaturas mais elevadas para que os efeitos possam ocorrer [62].

Para o etanol e o sulfeto de hidrogênio, os gráficos mostram uma resposta imediata ao se introduzir os gases na câmara. É possível visualizar que o tempo de resposta desses sensores são muito similares entre si e entre os gases estudados. Outro fato a ser destacado é a diminuição do comprimento de onda. Isso indica uma diminuição do índice de refração do filme quando em contato com o gás.

Um comportamento inverso é observado para o caso de concentrações baixas (até 200 ppm) de H_2S . O comprimento de onda aumenta com o aumento da concentração do gás, como mostrado na figura 4.17. Nota-se neste gráfico um tempo de recuperação total do sensor próximo a dois minutos. Isso significa que, em contato com o oxigênio, todo o gás é retirado da superfície do óxido de estanho e o filme volta à situação original.

Os valores obtidos no próximo experimento são compensados em temperatura através da medição com outra FBG (com casca intacta e sem filme) responsável pela medição da temperatura independentemente da concentração do gás. O valor corrigido é conseguido através de uma curva de calibração obtida considerando que as variações de comprimento de onda são funções da temperatura e da concentração de gás, ou seja:

$$\frac{\Delta\lambda_{H_2S}}{\Delta t} = K_1 \frac{\Delta T}{\Delta t} + f(C_{H_2S}) \quad (4.1)$$

e

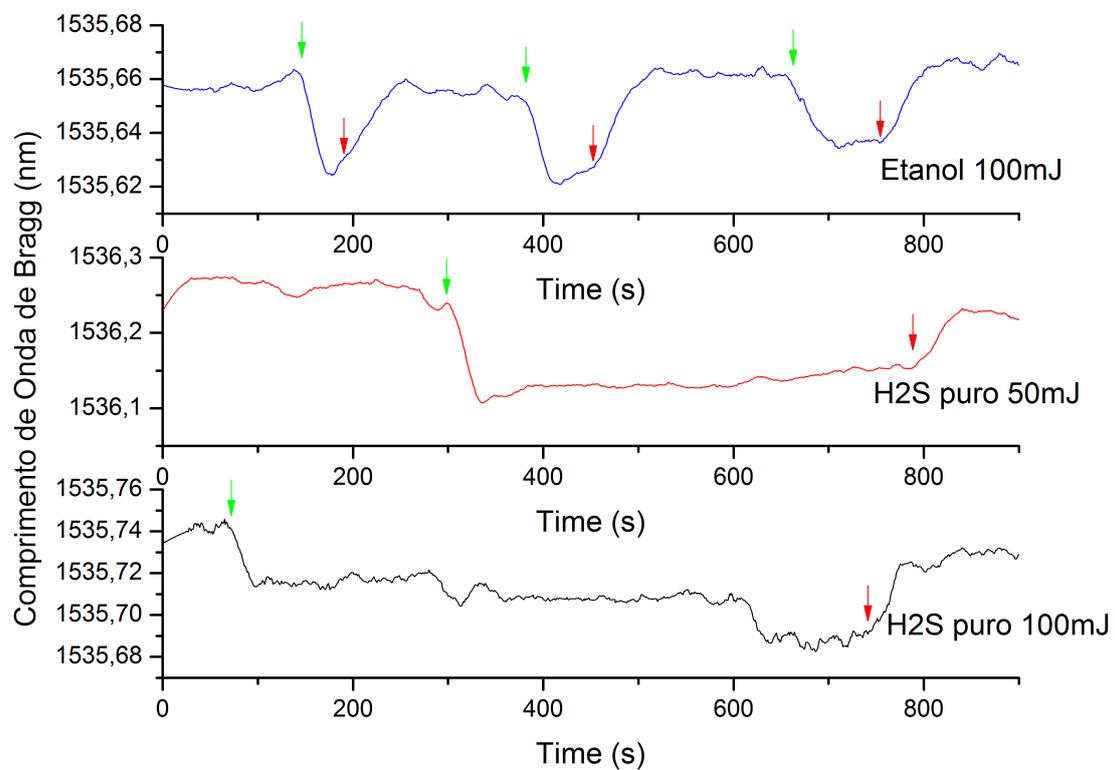


Figura 4.16: Variação do comprimento de onda de Bragg dos sensores em contato com o sulfeto de hidrogênio e o etanol. As setas representam a injeção (verde) e a remoção (vermelha) dos gases.

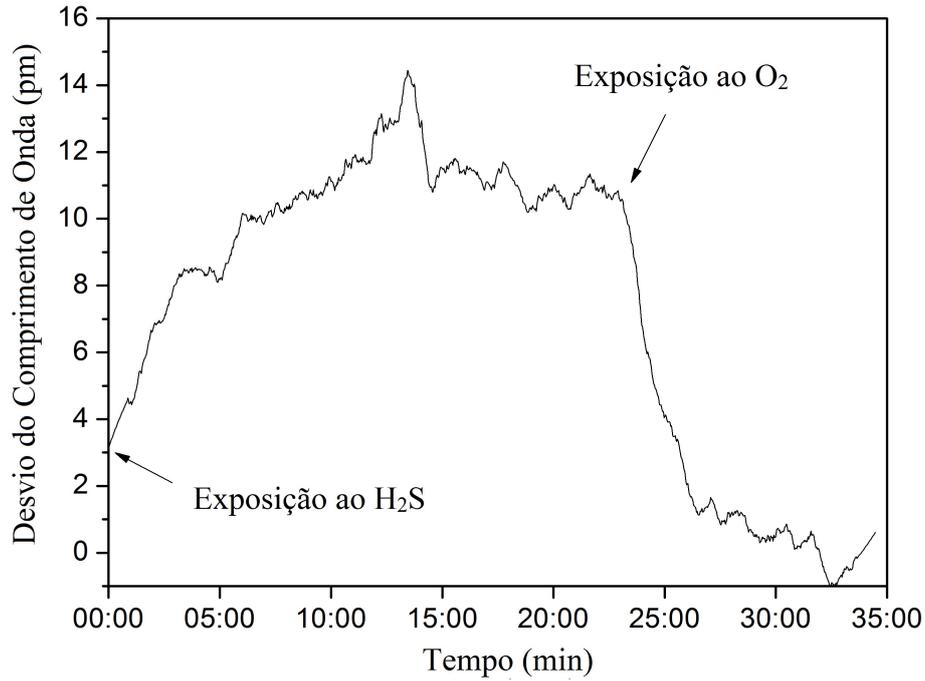


Figura 4.17: Resposta temporal do sensor em contato com um degrau de 200 ppm de concentração de H_2S .

$$\frac{\Delta\lambda_T}{\Delta t} = K_2 \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (4.2)$$

onde $\Delta\lambda_{H_2S}$ e $\Delta\lambda_T$ são respectivamente o desvio do comprimento de onda de Bragg do sensor construído e do sensor intrínseco de temperatura e as constantes K_1 e K_2 são suas respectivas sensibilidades para temperatura. Substituindo a equação 4.2 em 4.1 temos:

$$f(C_{H_2S}) = \frac{\Delta\lambda_{H_2S}}{\Delta t} - \frac{K_1}{K_2} \frac{\Delta\lambda_T}{\Delta t} \quad (4.3)$$

A equação 4.3 mostra que a concentração de H_2S pode ser obtida se soubermos o valor da constante $\frac{K_1}{K_2}$ além dos comprimentos de Bragg dos dois sensores. Dividindo a equação 4.1 pela equação 4.2 com $f(C_{H_2S}) = 0$ temos:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta\lambda_{H_2S}/\Delta t}{\Delta\lambda_T/\Delta t} \quad (4.4)$$

Esta equação mostra a possibilidade de se realizar esta calibração somente variando a temperatura dos dois sensores ao mesmo tempo, pois o fator ΔT é cancelado. Para obtermos o valor da constante $\frac{K_1}{K_2}$ os sensores são postos em uma estufa e é

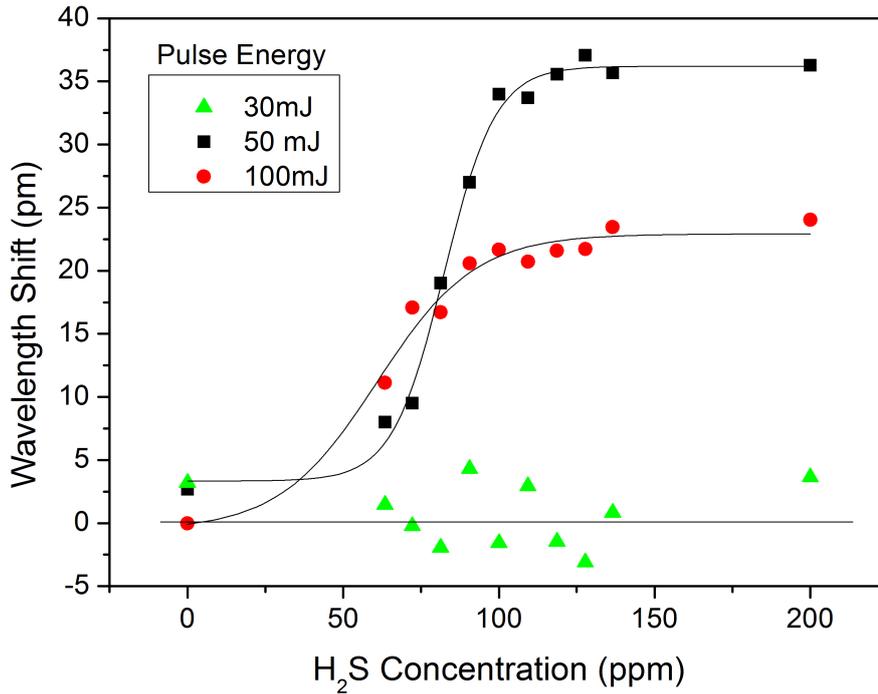


Figura 4.18: Resposta dos sensores expostos à diferentes concentrações de H_2S e construídos com diferentes energias de pulso na deposição.

imposta uma variação de 50 °C à 25 °C deixando a estufa esfriar espontaneamente. Dessa forma podemos obter os valores de $\frac{\Delta\lambda_{H_2S}}{\Delta t}$ e $\frac{\Delta\lambda_T}{\Delta t}$ para substituir na equação 4.4. As fibras são deixadas para esfriarem espontaneamente dentro da estufa para se obter uma variação lenta em sua temperatura e diminuir os efeitos da capacidade térmica das fibras, que são diferentes entre si.

Como obtivemos o valor de $\frac{K_1}{K_2}$, podemos agora colocar esse dado na equação 4.3 para obtermos a curva que relaciona a concentração de sulfeto de hidrogênio com a variação do comprimento de onda de Bragg já compensado pela temperatura.

Esta curva é mostrada na figura 4.18 e é feita em triplicata com diferentes concentrações de H_2S em N_2 .

Diferentemente da figura 4.16, o gráfico da figura 4.18 não é temporal, e sim relativo à concentração do gás. Portanto, não estamos preocupados com o tempo de resposta neste caso, tendo o experimento sido feito em situações de regime permanente. As curvas contínuas correspondentes aos resultados dos sensores com filmes depositados com 50 mJ/pulso e 100 mJ/pulso são sigmóides e o sensor com filme a 30 mJ/pulso não teve mudanças significativas em seus valores de comprimento de onda de Bragg.

Com este gráfico e os respectivos ajustes podemos então calcular valores de extrema importância para o sensor construído. O primeiro valor (e o mais importante)

é a excursão alcançada com o sensor. Mais importante pois o sensor só irá funcionar nesta condição de operação, que neste caso é de 0 a 100 ppm, tendo como zona linear indo de aproximadamente 50 a 100 ppm.

Outro valor muito importante é a sensibilidade do sensor. Podemos considerar a excursão entre 50 ppm e 100 ppm como linear e derivá-la para obter a sensibilidade máxima (a sensibilidade dentro da zona de operação) de aproximadamente 1 pm/ppm. Como não existe um sensor similar na literatura (sensor de H_2S com FBG) as comparações feitas aqui serão somente qualitativas. Como por exemplo os valores típicos para sensibilidades de sensores de temperatura e deformação de FBG são 14 pm/°C e 1 pm/ $\mu\epsilon$ respectivamente em uma rede de 1500 nm; ou 2×10^{-3} pm/ppm para o sensor de gás hidrogênio com filme de Pd [52]. Este último caso a aplicação não possui a mesma ordem de grandeza, sendo somente sensível a valores percentuais de hidrogênio no lugar de partes por milhão.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho teve como principais contribuições o desenvolvimento e o estudo de uma nova metodologia de sensoriamento de H_2S . Dentro desse escopo foram estudadas características óticas, mecânicas, químicas e estruturais do dispositivo que foi composto de uma FBG com campo evanescente exposto e um filme de óxido de estanho sensível ao gás.

O dispositivo criado foi capaz de medir concentrações do gás de até 100 ppm com sensibilidades de aproximadamente 1 pm/ppm de desvio de comprimento de onda de Bragg. Atingiu-se então sensibilidades que, apesar de menores que as encontradas em metodologias que utilizam fenômenos ressonantes (SPR ou MMI), são comparáveis às metodologias mais usuais com a vantagem de ser um sensor interrogado por reflexão e com equipamentos de interrogação muito bem estabelecidos no mercado.

O sensor também conta com compensação de temperatura que utiliza uma rede de Bragg complementar que não é sensível ao gás. O resultado é subtraído utilizando a metodologia descrita no capítulo 4 para a diminuição de erros causados pela diferença de temperatura no ambiente da medição.

As características óticas do dispositivo foram estudadas utilizando um modelo composto por uma fibra com a casca corroída transversalmente e um filme nanométrico de alto índice de refração. As medidas experimentais e os resultados das simulações mostraram que cuidados adicionais devem ser tomados em relação à espessura e ao índice de refração do filme depositado. Filmes com altos valores de espessura e índice de refração terão maior sensibilidade ótica por ter o campo evanescente do modo óptico interrogado mais exposto ao meio externo, porém pode-se perder totalmente as características sensoras se esses valores forem suficientemente altos para a potência que trafega neste modo estar completamente no filme cilíndrico, e não mais na rede de Bragg.

Para evitar dúvidas sobre as causas da sensibilidade ao gás, foram feitos experimentos que comprovassem que a adsorção do H_2S no filme não induz uma tensão superficial que influencie no desvio do comprimento de onda de Bragg. Para isso

foram realizados diversas medidas de difratometria de raios X que comprovaram não ser esta a causa do desvio medido pelo sensor em contato com o gás.

Então resta a hipótese principal deste trabalho, de que o comportamento químico do gás adsorvido no filme irá influenciar suas características óticas, ou seja, o índice de refração do filme de óxido de estanho irá mudar na presença do H_2S . Isso foi comprovado pelos experimentos de XPS. Os espectros encontrados mostram uma grande quantidade de oxigênio adsorvido nas amostras que tiveram maior sensibilidade. Isso indica uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio nos filmes de maior sensibilidade, vacâncias essas que durante este trabalho foram apontadas como principal causa da sensibilidade e da mudança dessas características óticas. Com esses experimentos foi também comprovada a ausência de espécies de sulfato, que poderia indicar uma reação irreversível, característica indesejada em um sensor. Esse fato corrobora com o experimento realizado com o sensor que mostra sua total reversibilidade em poucos minutos.

As características estruturais estudadas por DRX e MEV são de suma importância para compreender o comportamento do sensor. Os experimentos mostram que a característica nanocristalina na fase rutila (filmes de 50 mJ/pulso) é a possível causa da grande concentração de vacâncias de oxigênios para filmes mais sensíveis. Para os filmes menos sensíveis essa fase já não é facilmente verificada, e mesmo tendo uma maior rugosidade a sensibilidade não foi tão alta com a estrutura de agulhas dos filmes de 100 mJ/pulso.

Desse modo, os sensores criados com nanocristais na fase rutila depositados com a técnica de PLD e pulsos de 50 mJ tiveram maior afinidade química com o gás e, portanto, os mais indicados para ter maior sensibilidade na faixa de operação. O entendimento da dinâmica de adsorção do gás nas vacâncias de oxigênio do óxido mostram-se então fundamentais para o entendimento das mudanças óticas nessa metodologia de sensoriamento. Em contraposição com as metodologias condutimétricas, este trabalho mostra um caminho para pesquisas em aplicações dos materiais óxidos metálicos na fotônica e no sensoriamento ótico.

Referências Bibliográficas

- [1] CENTER FOR INTERNATIONAL DEVELOPMENT AT HARVARD UNIVERSITY. “The Atlas of Economic Complexity”. url = <http://www.atlas.cid.harvard.edu>, 2015.
- [2] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. *Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices*. Cincinnati, ACGIH Worldwide, 2000.
- [3] UDD, E. *Fiber Optic Sensors - An Introduction for Engineers and Scientists*. 1 ed. Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, 2006.
- [4] WERNECK, M. M. *Transdutores e Interfaces*. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 1996.
- [5] ZHANG, L., ZHANG, W., BENNION, I. “In-Fiber Grating Optic Sensors”. In: *Fiber Optic Sensors*, 1 ed., cap. 4, Boca Raton, Florida, CRC, 2008.
- [6] KASHYAP, R. *Fiber Bragg Gratings*. 1 ed. San Diego, CA, Academic Press, 1999.
- [7] OHRING, M. *Materials Science of Thin Films - Deposition and Structure*. 2 ed. San Diego, CA, Academic Press, 2001.
- [8] CHRISEY, D. B., HUBLER, G. K. *Pulsed laser deposition of thin films*. 1 ed. New York, NY, J. Wiley, 1994.
- [9] NORTON, D. P. “Pulsed Laser Deposition of Complex Materials: Progress Towards Applications”. In: *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*, cap. 1, Gainesville, Florida, John Wiley and Sons, 2007.
- [10] TAYLOR, W. J., JOHNSTON, H. L. “An Improved Hot Wire Cell for Accurate Measurements of Thermal Conductivities of Gases over a Wide Temperature Range Results with Air between 87 and 375K”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 14, n. 4, pp. 219–233, 1943.

- [11] BRATTAIN, W. H., BARDEEN, J. “Surface Properties of Germanium”, *Bell System Technical Journal*, v. 32, n. 1, pp. 1–41, 1953.
- [12] MORRISON, S. R. “Changes of Surface Conductivity of Germanium with Ambient”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 57, n. 8, pp. 860–863, 1953.
- [13] SEIYAMA, T., KATO, A., FUJIISHI, K., et al. “A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films.” *Analytical Chemistry*, v. 34, n. 11, pp. 1502–1503, 1962.
- [14] KUMAR, R., KHANNA, A., SASTRY, V. “Interaction of reducing gases with tin oxide films prepared by reactive evaporation techniques”, *Vacuum*, v. 86, n. 9, pp. 1380 – 1386, 2012.
- [15] VLACHOS, D. S., PAPADOPOULOS, C. A., AVARITSIOTIS, J. N. “Dependence of sensitivity of SnO_x thin-film gas sensors on vacancy defects”, *Journal of Applied Physics*, v. 80, 1996.
- [16] VINCENT, C. A. “The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 119, 1972.
- [17] PATI, S., MAJUMDER, S., BANERJI, P. “Role of oxygen vacancy in optical and gas sensing characteristics of ZnO thin films”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 541, 2012.
- [18] SEMANCIK, S., FRYBERGER, T. “Model studies of SnO₂-based gas sensors: Vacancy defects and Pd additive effects”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 1, 1990.
- [19] GAIDI, M., CHENEVIER, B., LABEAU, M., et al. “In situ simultaneous XAS and electrical characterizations of Pt-doped tin oxide thin film deposited by pyrosol method for gas sensors application”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 120, 2006.
- [20] DELGADO, R. D. *Tin Oxide Gas Sensors: An Electrochemical Approach*. Tese de Doutorado, Universitat de Barcelona, Barcelona, 9 2002.
- [21] LIU, C., ZHANG, L., HE, Y.-J. “Properties and mechanism study of Ag doped SnO₂ thin films as H₂S sensors”, *Thin Solid Films*, v. 304, 1997.
- [22] DOLBEC, R., KHAKANI, M. E., SERVENTI, A., et al. “Influence of the nanostructural characteristics on the gas sensing properties of pulsed laser deposited tin oxide thin films”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 93, 2003.

- [23] WAN, Q.; LI, Q. H., CHEN, Y. J., WANG, T. H., et al. “Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors”, *Applied Physics Letters*, v. 84, 2004.
- [24] CALESTANI, D., ZHA, M., MOSCA, R., et al. “Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 144, 2010.
- [25] MHAISALKAR, D. F. A. T. A. P. P. N. A. L. S. “Selective sensing of hydrogen sulphide using silver nanoparticle decorated carbon nanotubes”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 138, 2009.
- [26] DAREING, DON W.; THUNDAT, T. “Simulation of adsorption-induced stress of a microcantilever sensor”, *Journal of Applied Physics*, v. 97, 2005.
- [27] THUNDAT, T., WARMACK, R. J., CHEN, G. Y., et al. “Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers”, *Applied Physics Letters*, v. 64, 1994.
- [28] GAO, X., ZHANG, Y., WEAVER, M. J. “Adsorption and electrooxidative pathways for sulfide on gold as probed by real-time surface-enhanced Raman spectroscopy”, *Langmuir*, v. 8, n. 2, pp. 668–672, 1992.
- [29] KUMERIA, T., LOSIC, D. “Reflective interferometric gas sensing using nanoporous anodic aluminium oxide (AAO)”, *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, v. 5, n. 10-11, pp. 406–408, 2011.
- [30] MAESTRE, D., CREMADES, A., PIQUERAS, J. “Cathodoluminescence of defects in sintered tin oxide”, *Journal of Applied Physics*, v. 95, 2004. doi: 10.1063/1.1647267.
- [31] CARDOSO, A. A., LIU, H., DASGUPTA, P. K. “Fluorometric fiber optic drop sensor for atmospheric hydrogen sulfide”, *Talanta*, v. 44, 1997.
- [32] CHOI, M. M., HAWKINS, P. “Development of an optical hydrogen sulphide sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 90, 2003.
- [33] HAWKINS, S., RATCLIFFE, N., SAGASTIZABAL, A. “The use of thin silver films for the detection of low concentrations of hydrogen sulphide”, *Analytica Chimica Acta*, v. 359, 1998.
- [34] NOOR, U. M., UTTAMCHANDANI, D. “Sol-Gel Derived Thin Films for Hydrogen Sulphide Gas Sensing”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 11, 1998.

- [35] SCHEEL, U. W. D., KOSTJUCENKO, I., BOHLING, C., et al. “Fiber-optic evanescent-field laser sensor for in-situ gas diagnostics”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 58, 2002.
- [36] HARRY C. ALLEN, J., PLYLER, E. K. “Infrared Spectrum of Hydrogen Sulfide In the 6,290 cm⁻¹ Region”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 52, 1954.
- [37] SARMA, T., TAO, S. “An active core fiber optic sensor for detecting trace H₂S at high temperature using a cadmium oxide doped porous silica optical fiber as a transducer”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 127, n. 2, pp. 471–479, 2007.
- [38] RENGANATHAN, B., SASTIKUMAR, D., GOBI, G., et al. “Gas sensing properties of a clad modified fiber optic sensor with Ce, Li and Al doped nanocrystalline zinc oxides”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 156, n. 1, pp. 263–270, 2011.
- [39] RENGANATHAN, B., SASTIKUMAR, D., GOBI, G., et al. “Nanocrystalline ZnO coated fiber optic sensor for ammonia gas detection”, *optics & laser technology*, v. 43, n. 8, pp. 1398–1404, 2011.
- [40] RENGANATHAN, B., SASTIKUMAR, D., RAJ, S. G., et al. “Fiber optic gas sensors with vanadium oxide and tungsten oxide nanoparticle coated claddings”, *Optics Communications*, v. 315, pp. 74–78, 2013.
- [41] RENGANATHAN, B., SASTIKUMAR, D., BOSE, A. C., et al. “Nanocrystalline cerium oxide coated fiber optic gas sensor”, *Current Applied Physics*, v. 14, n. 3, pp. 467–471, 2014.
- [42] DEL VILLAR, I., HERNAEZ, M., ZAMARREÑO, C. R., et al. “Design rules for lossy mode resonance based sensors”, *Applied optics*, v. 51, n. 19, pp. 4298–4307, 2012.
- [43] MARIAMMAL, R., RAMACHANDRAN, K., RENGANATHAN, B., et al. “On the enhancement of ethanol sensing by CuO modified SnO₂ nanoparticles using fiber-optic sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 169, pp. 199–207, 2012.
- [44] MILLAR, C. A., BRIERLEY, M. C., MALLINSON, S. R. “Exposed-core single-mode-fiber channel-dropping filter using a high-index overlay waveguide”, *Optics letters*, v. 12, n. 4, pp. 284–286, 1987.

- [45] DIKOVSKA, A. O., ATANASOV, P. A., STOYANCHOV, T. R., et al. “Pulsed laser deposited ZnO film on side-polished fiber as a gas sensing element”, *Applied optics*, v. 46, n. 13, pp. 2481–2485, 2007.
- [46] ISHAQ, I. M., QUINTELA, A., JAMES, S. W., et al. “Modification of the refractive index response of long period gratings using thin film overlays”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 107, n. 2, pp. 738–741, 2005.
- [47] SMIETANA, M., SZMIDT, J., KORWIN-PAWLOWSKI, M., et al. “Application of diamond-like carbon films in optical fibre sensors based on long-period gratings”, *Diamond and Related Materials*, v. 16, n. 4, pp. 1374–1377, 2007.
- [48] TABASSUM, R., MISHRA, S. K., GUPTA, B. D. “Surface plasmon resonance-based fiber optic hydrogen sulphide gas sensor utilizing Cu-ZnO thin films”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 28, pp. 11868–11874, 2013.
- [49] MISHRA, S. K., RANI, S., GUPTA, B. D. “Surface plasmon resonance based fiber optic hydrogen sulphide gas sensor utilizing nickel oxide doped ITO thin film”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 195, pp. 215–222, 2014.
- [50] ZHOU, H., WEN, J.-Q., ZHANG, X.-Z., et al. “Study on Fiber-optic Hydrogen Sulfide Gas Sensor”, *Physics Procedia*, v. 56, pp. 1102–1106, 2014.
- [51] IADICICCO, A., CUSANO, A., CUTOLO, A., et al. “Thinned fiber Bragg gratings as high sensitivity refractive index sensor”, *Photonics Technology Letters, IEEE*, v. 16, n. 4, pp. 1149–1151, 2004.
- [52] SUTAPUN, B., TABIB-AZAR, M., KAZEMI, A. “Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 60, n. 1, pp. 27–34, 1999.
- [53] CHEN, X. “Optical Fibre Gratings for Chemical and Bio - Sensing”. In: *Current Developments in Optical Fiber Technology*, cap. 8, Intech, 2013.
- [54] LEMAIRE, P. J., ATKINS, R. M., MIZRAHI, V., et al. “High pressure H₂ loading as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity and thermal sensitivity in GeO₂ doped optical fibres”, *Electronics Letters*, v. 29, n. 13, pp. 1191–1192, 1993.
- [55] BAL, H. K., BRODZELI, Z., DRAGOMIR, N. M., et al. “Uniformly thinned optical fibers produced via HF etching with spectral and microscopic verification”, *Applied optics*, v. 51, n. 13, pp. 2282–2287, 2012.

- [56] ROBERTSON, J. “Diamond-like amorphous carbon”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 37, n. 4, pp. 129–281, 2002.
- [57] VISPUTE, R., GODBOLE, V., CHAUDHARI, S., et al. “Deposition of tin oxide films by pulsed laser evaporation”, *Journal of Materials Research*, v. 3, n. 06, pp. 1180–1186, 1988.
- [58] RENTE, B., BARBOSA, C. L., SERRÃO, V. A., et al. “Diamond-like carbon thin film for tuned high sensitivity etched fiber Bragg grating refractometer”, *Proceedings SPIE*, 2015.
- [59] RENTE, B., ALLIL, R., CAMARGO JR., S. S., et al. “Fiber Bragg grating coated with hydrogenated amorphous carbon for refractive index sensing with improved sensitivity”. In: *MOMAG 2014: 16º SBMO - Simpósio Brasileiro de Micro-ondas e Optoeletrônica e 11º CBMag - Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo*, pp. 1030–1033, Curitiba, Brasil, Agosto 2014.
- [60] KACIULIS, S., MATTOGNO, G., GALDIKAS, A., et al. “Influence of surface oxygen on chemoresistance of tin oxide film”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 14, n. 6, pp. 3164–3168, 1996.
- [61] THEMLIN, J.-M., CHTAÏB, M., HENRARD, L., et al. “Characterization of tin oxides by X-ray-photoemission spectroscopy”, *Physical Review B*, v. 46, n. 4, pp. 2460, 1992.
- [62] KOHL, D. “Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices”, *Sensors and Actuators*, v. 18, n. 1, pp. 71–113, 1989.