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

CARACTERIZAÇÃO PRECISA DE FILMES
METÁLICOS E NOVAS PROPOSTAS DE
TRANSDUTORES ÓPTICOS POR RESSONÂNCIA DE
PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE

por

GUSTAVO OLIVEIRA CAVALCANTI

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

ORIENTADOR: EDUARDO FONTANA, PhD.

Recife, Fevereiro de 2013.

© Gustavo Oliveira Cavalcanti, 2013

Catálogo na fonte

Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

C376c Cavalcanti, Gustavo Oliveira.

Caracterização precisa de Filmes metálicos e novas propostas de Transdutores Ópticos por Ressonância de Plásmons de Superfície / Gustavo Oliveira Cavalcanti– Recife: O Autor, 2013.

xi, 96f. il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Eduardo Fontana, PhD.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2013.

Inclui Referências.

1. Engenharia Elétrica. 2. Sensores Ópticos. 3. Reflectômetro. 4. Hidrogênio. 5. Plásmons de Superfície. I. Fontana, Eduardo (Orientador).
II. Título.

621.3 CDD (22.ed)

UFPE/BCTG-2013 / 104



Universidade Federal de Pernambuco
Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

GUSTAVO OLIVEIRA CAVALCANTI

TÍTULO

**“CARACTERIZAÇÃO PRECISA DE FILMES METÁLICOS E NOVAS
PROPOSTAS DE TRANSDUTORES ÓPTICOS POR RESSONÂNCIA
DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE”**

A comissão examinadora composta pelos professores: EDUARDO FONTANA, DES/UFPE; FREDERICO DIAS NUNES, DES/UFPE; RENATO EVANGELISTA DE ARAUJO, DES/UFPE; ANTONIO AZEVEDO DA COSTA, DF/UFPE e JOÃO BATISTA ROSOLEM, CPqD, sob a presidência do primeiro, consideram o candidato **GUSTAVO OLIVEIRA CAVALCANTI APROVADO.**

Recife, 28 de fevereiro de 2013.

CECÍLIO JOSÉ LINS PIMENTEL
Coordenador do PPGEE

EDUARDO FONTANA
Orientador e Membro Titular Interno

JOÃO BATISTA ROSOLEM
Membro Titular Externo

FREDERICO DIAS NUNES
Membro Titular Interno

ANTONIO AZEVEDO DA COSTA
Membro Titular Externo

RENATO EVANGELISTA DE ARAUJO
Membro Titular Interno

Agradecimentos

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

Às instituições que apoiaram a pesquisa: UFPE (Universidade Federal de Pernambuco) em especial ao DES (Departamento de Eletrônica e Sistemas) e ao Grupo de Fotônica, pelo suporte financeiro e pela concessão de suas estruturas físicas durante a realização deste trabalho, CTTC (Centre Tecnològic de Telecomunicacions de Catalunya) pela concessão de suas estruturas físicas durante três meses de pesquisa desenvolvidos na Espanha e FACEPE (Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco) pela bolsa de doutorado no início do trabalho.

Aos Professores do PPGEE (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da UFPE), em especial ao professor Eduardo Fontana, pela orientação na iniciação científica, Mestrado e Doutorado, ao professor Antonio Azevedo da Costa do Departamento de Física e ao professor Ignácio Llamas Garro do CTTC (Centre Tecnològic de Telecomunicacions de Catalunya).

Aos meus pais, Israel e Quitéria pela formação. Aos meus avôs Maximino (em memória) e Maria do Carmo (em memória) pelas palavras de incentivo nas horas difíceis. Aos meus irmãos Leonardo e Eduardo pelo companheirismo.

À minha esposa Karoline pelo apoio e incentivo em todos os momentos e à minha filha Cecília. À minha cunhada Karen, ao meu sogro Marcondes e à minha sogra Margarida pelo apoio.

A todos os amigos em especial, Sérgio, Marcílio e Ricardo pelo conhecimento compartilhado nos momentos de dúvida.

Dedico este trabalho à
minha esposa Karoline
e à minha filha Cecília

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

CARACTERIZAÇÃO PRECISA DE FILMES METÁLICOS E NOVAS PROPOSTAS DE TRANSDUTORES ÓPTICOS POR RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE

Gustavo Oliveira Cavalcanti

Fevereiro/2013

Orientador: Eduardo Fontana, PhD.

Área de Concentração: Fotônica.

Palavras-chave: Sensores ópticos, reflectômetro, hidrogênio, plásmons de superfície.

Número de Páginas: 96.

RESUMO: O presente trabalho relata algumas contribuições na área de instrumentação e sensores ópticos que incluem a incorporação de novas funcionalidades ao reflectômetro automatizado do Grupo de Fotônica do DES-UFPE e propostas de novas configurações de dispositivos explorando o efeito de ressonância de plásmons de superfície (RPS) no infravermelho próximo. As melhorias no reflectômetro incluem a capacidade de medição de superfícies em larga escala e o controle computadorizado de fluxo de substâncias líquidas. Uma das aplicações é a caracterização de propriedades ópticas de superfícies metálicas e de uniformidade de espessura, com resultados obtidos em um filme fino de ouro. Apresentamos uma investigação experimental dirigida à otimização da espessura de filmes de paládio para o desenvolvimento de sensores de hidrogênio. Os resultados mostraram que filmes de Pd de espessura em torno de 13 nm apresentam maior sensibilidade ao hidrogênio. Por fim, propomos uma configuração inovadora de dispositivo sensor baseado no efeito de plásmons de superfície na configuração de Otto com aplicações em potencial na área de sensores.

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

**PRECISE CHARACTERIZATION OF METALIC FILMS AND
NEW PROPOSALS FOR OPTICAL TRANSDUCERS BY
SURFACE PLASMONS RESONANCE**

Gustavo Oliveira Cavalcanti

February/2013

Supervisor: Eduardo Fontana, PhD.

Area of Concentration: Photonics.

Keywords: Optical Sensors, reflectometer, hydrogen, surface plasmons.

Number of Pages: 96.

ABSTRACT: This work reports a number of contributions in the field of instrumentation and optical sensing, including the incorporation of new features to the automated reflectometer of the Photonics Group of the DES-UFPE and the development of new device configurations that explore the effect of surface plasmons resonance (SPR) in the near infrared. The improvements in the reflectometer include the capability of surface measurements in large scale and computerized control, of the flow of liquid substances. One of the applications is the characterization of optical properties as well as thickness profile determination, with example results obtained in a gold film. We carried out an experimental investigation directed to the optimization of thickness of palladium films for the development of hydrogen sensors. The results showed that a Pd film of thickness around 13 nm yields the highest sensitivity to hydrogen. Finally, we propose a novel configuration of sensor device based on the SPR effect in the Otto configuration, with potential applications in optical sensing.

Sumário

1. Introdução	1
2. Técnicas de Excitação de Plásmons de Superfície	3
3. Reflectômetro Automatizado.....	11
4. Otimização de Sensores de Hidrogênio.....	19
4.1. Fabricação de Filmes de Paládio	21
4.2. Otimização da Espessura de Paládio	23
4.2.1. Paládio	26
4.2.2. Siloxano – Paládio	32
5. Caracterização de Uniformidade de Superfícies Metálicas	39
5.1. Aproximação Lorentziana para a Curva de RPS	40
5.2. Caracterização de Filme Fino de Ouro	45
6. Proposta de Dispositivo Sensor na Configuração de Otto.....	55
6.1. Concepção Básica do Dispositivo	55
6.2. Construção do Dispositivo Sensor.....	60
6.2.1 Construção da Lâmina Perfurada	61
6.2.2 Construção dos Canais de Ouro na Pastilha de Silício.....	64
6.3. Caracterização do Dispositivo Sensor	68
7. Conclusão e Trabalhos Futuros	72
Anexo I: Suporte do Prisma.....	75
Anexo II: Código <i>Mathcad</i> Aplicado na Caracterização de Filmes Metálico.....	76
Anexo III: Artigos Publicados	86
Referências Bibliográficas.....	89

Lista de Figuras

Fig. 2.1 Configuração de Kretschmann (a), Otto (b), fibra óptica (c) e grade de difração (d) para excitação de plásmons de superfície.....	4
Fig. 2.2 Configuração de Kretschmann.....	6
Fig. 2.3 Interface de propagação do PS para meios 2 e 3 considerados semi-infinitos.....	7
Fig. 2.4 Perfis de reflectância medida e calculada para a configuração de Kretschmann com Au coberto com biotina. Extraída da Ref. [25].....	9
Fig. 2.5 Cinética de reação na detecção de uma proteína de albumina de soro bovino (BSA) para diferentes concentrações da proteína dissolvida em água. O ângulo de incidência é fixo. Extraída da Ref. [2].	10
Fig. 3.1 Diagrama esquemático do reflectômetro: I – Íris, S – separador de feixes, D_1 – fotodetector de sinal, D_2 – fotodetector de referência, $MP(\theta)$ – Motor de passo do estágio de rotação, $MP(x)$ – motor de passo de translação x , $MP(y)$ – motor de passo para translação y , P – Polarizador e $MP(w)$ – motor de passo para correção do posicionamento do fotodetector D_1	12
Fig. 3.2 Interface gráfica de controle do reflectômetro.	14
Fig. 3.3 Fotografia do reflectômetro adaptado para substâncias gasosas.....	15
Fig. 3.4. Esquemático do sistema controlador de fluxo.....	16
Fig. 3.5. Fotografia da peça de acoplamento da seringa aos motores de passo.....	17
Fig. 3.6. Tela Principal da Interface Gráfica do sistema.	18
Fig. 4.1 (a) Lâmina microscópica com filme fino de paládio e (b) a máscara utilizada na deposição.	23
Fig. 4.2 Partes real (a) e imaginária (b) da permissividade relativa para Pd puro [33] e hidrogenado [45]. (Extraída de [29]).....	24
Fig. 4.3 Espessuras ótimas e máximas sensibilidades para filmes de paládio na configuração de Kretschmann. (Extraída de [29])	25
Fig. 4.4 Reflectância teórica e experimental de filme de paládio de espessura 9,57 nm.	27
Fig. 4.5 Reflectância diferencial teórica e experimental de filme de paládio de espessura 7,7 nm.	28

Fig. 4.6 Evolução temporal da reflectância do filme de paládio de espessura 7, 7 nm quando exposto a ciclos de 4% de H ₂ em 96% de N ₂	29
Fig. 4.7 Evolução temporal da reflectância do filme de paládio de espessura 7, 7 nm na primeira transição de 100% N ₂ para 4% de H ₂ em N ₂	30
Fig. 4.8 Máxima reflectância diferencial experimental em função da espessura do filme de Pd depositado diretamente no substrato de vidro.	31
Fig. 4.9 Variação relativa da permissividade em função da espessura do filme de Pd depositado diretamente no substrato de vidro.	32
Fig. 4.10 Imagens obtida por microscópio de força atômica de filmes de paládio de 3 nm depositados diretamente sobre o vidro (a) ou sobre o vidro com uma pré-camada de siloxano. Extraída de [9].	33
Fig. 4.11 (a) Filme fino de espessura média d ocupando área S de um substrato de vidro. (b) Disposição geométrica de grãos modelados como esferas de raio R , separadas de uma distância L , com espaçamento mínimo δ	34
Fig. 4.12 Máxima Reflectância diferencial em função da espessura dos filmes.	36
Fig. 4.13 Reflectância diferencial de filme de espessura $d = 11,48$ com e sem pré-camada de siloxano.....	37
Fig. 4.14 Evolução temporal da reflectância do filme de Pd/siloxano com espessura de 11,48 nm quando exposto a ciclos de 4% de H ₂ em N ₂	38
Fig. 4.15 Evolução temporal da reflectância do filme de Pd/siloxano com espessura de 11,48 nm na primeira transição de 100% N ₂ para 4% de H ₂ em N ₂	38
Fig. 5.1 Configuração de Kretschmann para caracterização de filmes finos metálicos.	39
Fig. 5.2 Curva aproximada da reflectância para a configuração de Kretschmann.	41
Fig. 5.3 Reflectância em um ponto da superfície de um filme de ouro de espessura nominal 55 nm.	46
Fig. 5.4 Fluxograma do código <i>Mathcad</i> usado na caracterização de filmes finos.....	48
Fig. 5.5. Topografia da superfície de filme ouro.	51
Fig. 5.6. Representação do desvio angular provocado pelo estágio de translação.	52
Fig. 5.7. Corte vertical de A (-10) para B (10) na topografia da superfície do filme ouro.....	53
Fig. 5.8. Parte real da permissividade do filme de ouro extraída das curvas experimentais de reflectância.....	54

Fig. 5.9. Parte imaginária da permissividade do filme de ouro extraída das curvas experimentais de reflectância.	54
Fig. 6.1. Configuração de Otto.	55
Fig. 6.2. Configuração de sensor com microcanais na configuração de Kretschmann, extraída de [3].	56
Fig. 6.3. Configuração de sensor com microcanais na configuração de Kretschmann, extraída de [2].	57
Fig. 6.4 Diagrama esquemático para a configuração de Otto.	58
Fig. 6.5 Fotografia do dispositivo sensor desenvolvido para excitação do PS na configuração de Otto.	59
Fig. 6.6 Sistema de deposição <i>Cressington 308R</i> do laboratório EDT.	60
Fig. 6.7 Layout de perfuração do slide de vidro.	61
Fig. 6.8 Fotografia dos furos realizados no slide de vidro.	62
Fig. 6.9 Slide de vidro perfurado com camada de cromo.	63
Fig. 6.10 Máscaras e negativo construídas utilizando o sistema <i>LPKF ProtoLaser S</i>	63
Fig. 6.11 (a) Lâmina de vidro com os furos, (b) máscaras e negativo colados na lâmina e (c) lâmina após retirada do negativo.	64
Fig. 6.12. Esquemático da peça construída sobre pastilha de silício utilizado no sistema de RPS na configuração de Otto.	65
Fig. 6.13. Pastilha de silício com deposição de uma camada de cromo e depois de ouro.	66
Fig. 6.14. Aplicação da primeira máscara na pastilha de silício.	66
Fig. 6.15. Alinhamento e aplicação da segunda máscara na pastilha de silício.	67
Fig. 6.16. Fotografia do alinhamento e aplicação da segunda máscara na pastilha de silício.	67
Fig. 6.17. Configuração usada para medição de RPS na configuração de Otto.	68
Fig. 6.18. Reflectância ao longo da linha AB da Fig. 6.17 para um ângulo fixo de $41,02^\circ$	69
Fig. 6.19. Ressonância dentro dos cinco canais do dispositivo.	70
Fig. 6.20. Ressonância do canal C1.	70

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Parâmetros do reflectômetro e os valores típicos.	18
Tabela 5.1 Parâmetros para cálculo da permissividade usando a expressão de Sellmeier.	46
Tabela 5.2 Comparação dos valores dos parâmetros obtidos com os tabelados.	53

1. Introdução

O presente trabalho relata um conjunto de contribuições na área de sensores e instrumentação óptica, que exploram o efeito de ressonância de plásmons de superfície (RPS) no infravermelho próximo. Na área de instrumentação óptica, contribuímos com a incorporação de novas funcionalidades ao reflectômetro óptico do Grupo de Fotônica do DES-UFPE [1], que incluem, entre outras, a capacidade de medição de superfícies em larga escala e o controle computadorizado do fluxo de substâncias líquidas para a realização de experimentos de sensoriamento óptico. O reflectômetro foi utilizado para demonstrar que se pode atingir um alto grau de precisão na caracterização de propriedades ópticas de superfícies metálicas e de uniformidade de espessura. A caracterização foi realizada pelo ajuste da permissividade complexa e espessura que melhor aproxima a previsão teórica da reflectância experimental.

Na área de sensores ópticos o reflectômetro foi empregado em um estudo detalhado dirigido à otimização da espessura de filmes finos de paládio para o desenvolvimento de sensores ópticos de hidrogênio. Como contribuição final do trabalho, propomos uma configuração inovadora de dispositivo sensor baseado no efeito de RPS na configuração de Otto, que pode ser utilizado no monitoramento de processos químicos e físicos. Projetamos e fabricamos esse dispositivo no CTTC (Centre Tecnològic de Telecomunicacions de Catalunya) da Universidade Politècnica da Catalunya UPC, Espanha, e no laboratório EDT (Emerging Device Technology) da Universidade de Birmingham, Inglaterra. Os dispositivos foram caracterizados com o emprego do reflectômetro [1].

O Capítulo dois apresenta uma descrição das técnicas de detecção usando plásmons de superfície (PS) e como essas oscilações têm sido aplicadas por outros pesquisadores. Dentre as aplicações destacam-se a utilização do PS na construção de biossensores ópticos [2, 3] e na construção de dispositivos para transmissão de informações em alta velocidade [4], no campo da plasmônica. Dentre as técnicas descritas estão a configuração de Kretschmann [5], Otto [6], fibra óptica [7] e grade de difração [8].

O Capítulo três descreve os atributos e o aprimoramento do reflectômetro automatizado [1]. O reflectômetro descrito permite realizar experimentos de observação do PS de forma rápida e precisa. As melhorias apresentadas possibilitam a substituição de amostras de forma eficiente e sua utilização na construção de sensores químicos e físicos que necessitem de um fluxo laminar controlado.

O Capítulo quatro apresenta o trabalho de investigação experimental para a otimização da espessura de filmes de paládio (Pd) para construção de sensores ópticos de hidrogênio (H₂). Apresentamos a metodologia de construção dos filmes finos e os detalhes experimentais. A otimização foi realizada para filmes de paládio depositados diretamente sobre substrato de vidro com e sem a aplicação de uma pré-camada de siloxano. Essa camada foi testada em busca de se obter maior sensibilidade [9].

O Capítulo cinco descreve uma proposta de emprego do reflectômetro na caracterização precisa da uniformidade de superfícies metálicas. Apresentamos toda a metodologia de medição experimental e de modelamento das medições para determinação da espessura e permissividade em 121 pontos distribuídos em uma área de 2cm x 2cm da superfície de um filme de ouro fabricado por evaporação por feixe de elétrons. Um código *Mathcad* foi desenvolvido para determinar as características do filme de ouro a partir das curvas experimentais de reflectância.

O Capítulo seis descreve a proposta de um dispositivo inovador baseado no efeito de RPS na configuração de Otto. Uma vantagem dessa configuração é o emprego de um filme metálico espesso, o que garante uma maior estabilidade. Além disso, em sensores práticos uma fina camada de cromo é usada para maior aderência do ouro ao vidro. Na configuração de Otto a camada de Cr não altera as características da ressonância uma vez que o filme é espesso. A configuração proposta foi fabricada com o emprego de métodos largamente utilizados na indústria de circuitos eletrônicos integrados, tais como deposições por evaporação e “sputtering”. As vantagens de utilização dessa nova configuração são discutidas nesse capítulo.

2. Técnicas de Excitação de Plásmons de Superfície

O plásmon de superfície é um modo eletromagnético fundamental que ocorre na interface entre um material com uma permissividade negativa (usualmente um metal) e outro com permissividade positiva (dielétrico) [10]. O fenômeno envolve oscilação de cargas eletrônicas (elétrons) na superfície [10], confinando a energia na interface. Como a energia é confinada, essas oscilações tornam-se sensíveis às propriedades ópticas e estruturais da interface. Por isso o fenômeno é muito utilizado na caracterização óptica de superfícies [11] - [13], de filmes finos [5, 14], bem como no desenvolvimento de sensores de processos químicos e físicos que ocorram na vizinhança de uma superfície [7, 15].

Existem diversas formas para excitar plásmons de superfície incluindo grades de difração metálicas [15] - [17], fibras ópticas metalizadas [7] - [8] e com emprego das configurações de Otto [6] e Kretschmann [5], [18] - [19], ilustradas na Fig. 2.1. Em uma estrutura de interface paralela com dois meios de permissividades ϵ_1 e ϵ_2 a magnitude do vetor de onda do PS é [1]

$$k_{ps} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}, \quad (2.1)$$

em que k_0 é o número de onda do campo incidente dado por $k_0 = 2\pi/\lambda$. A excitação do PS exige que o número de onda do plásmon seja maior que o do campo incidente k_0 [1], o que impossibilita o confinamento da onda pela iluminação direta de uma estrutura de interfaces paralelas.

Nas configurações de Kretschmann e Otto, ilustradas na Fig. 2.1 (a) e (b), respectivamente, um prisma de acoplamento é utilizado para aumentar o número de onda do campo incidente para

$$k_p = n_1 k_0, \quad (2.2)$$

com n_1 representando o índice de refração do prisma, tornando possível a excitação do PS [5]. Completam essas configurações o metal e o meio dielétrico dispostos conforme ilustrado na Fig. 2.1 (a) e (b).

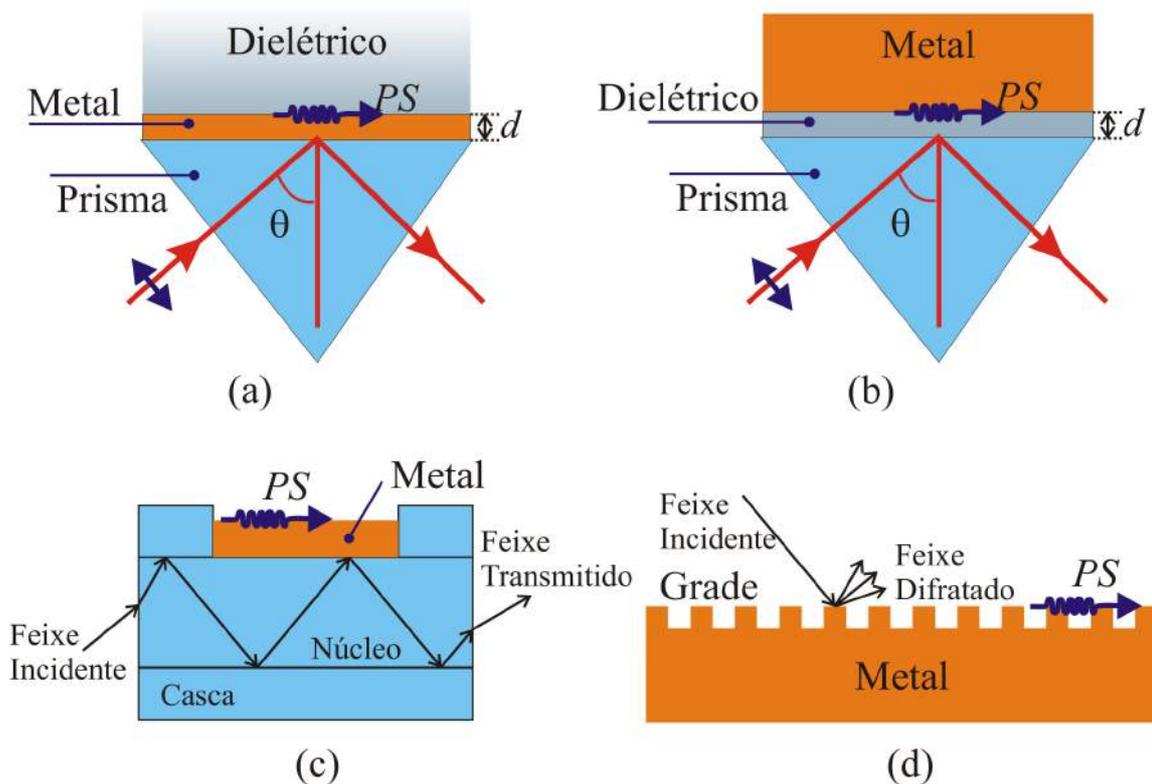


Fig. 2.1 Configuração de Kretschmann (a), Otto (b), fibra óptica (c) e grade de difração (d) para excitação de plásmons de superfície.

Na fibra óptica a casca é removida e um filme metálico é depositado sobre o núcleo da fibra, conforme ilustrado na Fig. 2.1 (c). Nessa configuração o núcleo da fibra aumenta o número de onda do feixe de entrada da fibra e possibilita a excitação de plásmons de superfície. Na grade de difração, ilustrada na Fig. 2.1 (d), a modulação da superfície periódica da grade adiciona ou subtrai múltiplos inteiros do número de onda da grade àquele da onda incidente, o que permite o acoplamento com o PS.

Alterações ocorridas na interface metal – dielétrico de qualquer configuração apresentada na Fig. 2.1 podem ser detectadas pela medição da reflectância da estrutura e

aplicadas na construção de sensores. A configuração de Kretschmann é a que possui maior aplicação prática dentre as apresentadas, devido a sua simplicidade. Em seguida vêm as configurações de fibra e de grade. Ainda não existem dispositivos sensores práticos utilizando a configuração de Otto.

Trabalhos recentes utilizam o PS na construção de sensores para medição de índice de refração empregando grades em fibras ópticas [20], na detecção específica de anticorpos [3] e em diagnóstico clínico [2] utilizando a configuração de Kretschmann. O PS em grades de difração de compact disk (CD), conforme proposto por Fontana [16], é aplicado na detecção de albumina de soro bovino (BSA) [21] - [22]. Outra área de aplicação é a plasmônica que estuda uma série de novos dispositivos, tais como guias de onda com taxas de transmissão de $Tbits/s$ e baixo consumo de potência (da ordem de $0,027\text{ mW/Gbits/s}$) [4], além de dispositivos ópticos miniaturizados, sensores e circuitos fotônicos com aplicações no diagnóstico médico e terapêutico [23].

As contribuições relatadas no presente trabalho são baseadas nas configurações de Kretschmann e de Otto. Na configuração de Kretschmann da Fig. 2.1 (a) o metal, na forma de um filme de espessura d , pode ser depositado diretamente na face superior do prisma ou em uma lâmina de vidro. Em seguida a lâmina é colocada em contato óptico com o prisma usando um óleo mineral de índice de refração próximo ao do prisma e o meio dielétrico é considerado semi-infinito. Na configuração de Otto, ilustrada na Fig.2.1 (b), o meio dielétrico possui uma espessura d e o metal é espesso o suficiente para ser considerado semi-infinito.

Uma das características para observação do PS é que a espessura d precisa ser fina o suficiente para permitir que a onda evanescente no exterior do vidro possa atingir a interface metal-dielétrico na configuração de Kretschmann ou dielétrico-metal na configuração de Otto. A espessura d é geralmente otimizada de acordo com a aplicação. Por exemplo, na detecção de hidrogênio, apresentada no Capítulo 4, d é a espessura do filme de paládio que tem suas características alteradas pela absorção de H_2 .

Na configuração de Kretschmann detalhada na Fig. 2.2 o meio 2 é um metal com permissividade da forma,

$$\varepsilon_2 = \varepsilon'_2 + j\varepsilon''_2. \quad (2.3)$$

Na faixa de frequências inferior à frequência de plasma $\varepsilon'_2 < 0$, assim temos um meio de permissividade negativa e outro de permissividade positiva (dielétrico), possibilitando a excitação do PS. Levando em consideração a configuração da Fig. 2.2, conforme descrito em [1], tem-se

$$\varepsilon'_2 + \varepsilon_3 < 0, \quad (2.4)$$

que é uma condição para existência de plásmons de superfície.

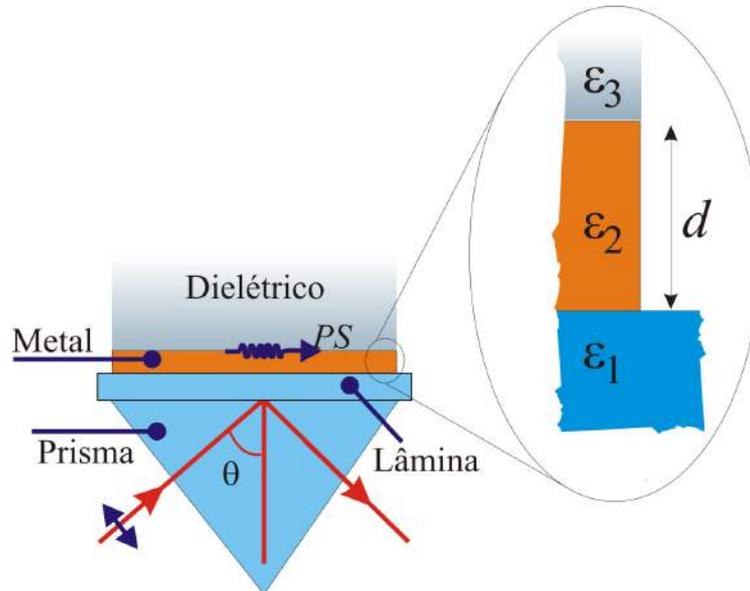


Fig. 2.2 Configuração de Kretschmann.

O vetor de onda do PS paralelo à interface, considerando os meios 2 e 3 semi-infinitos, como mostrado na Fig. 2.3, pode ser escrito na forma [14]

$$K_0 = K'_0 + jK''_0, \quad (2.5)$$

e é dado por

$$K_0 = k_0 \left(\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right)^{1/2}, \quad (2.6)$$

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

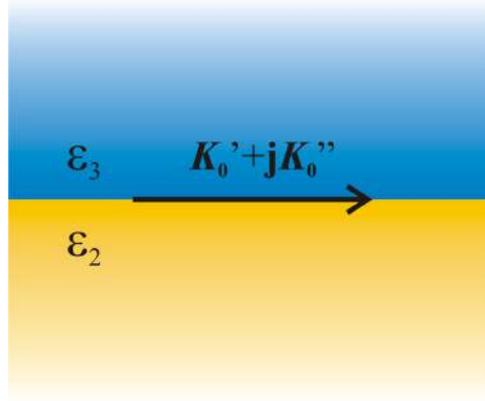


Fig. 2.3 Interface de propagação do PS para meios 2 e 3 considerados semi-infinitos.

O vetor de onda na interface de interesse possui uma constante de propagação K'_0 e uma constante de atenuação K''_0 . Essas constantes são importantes e podem ser determinadas substituindo (2.3) em (2.6). Assumindo o regime de pequenas perdas na qual $\frac{\epsilon''_2}{\epsilon'_2} \ll 1$, o que fornece [14]

$$K'_0 = k_0 \left(\frac{\epsilon'_2 \epsilon_3}{\epsilon'_2 + \epsilon_3} \right)^{1/2}, \quad (2.7)$$

$$K''_0 = K'_0 \left[\frac{\epsilon''_2 \epsilon_3}{2\epsilon'_2 (\epsilon'_2 + \epsilon_3)} \right]. \quad (2.8)$$

Para manter a propagação dos plásmons de superfície paralela à interface metal dielétrico a constante de propagação K'_0 precisa ser muito maior que a constante de atenuação K''_0 , ou seja,

$$|K''_0|/K'_0 \ll 1, \quad (2.9)$$

ou de modo equivalente, substituindo as expressões (2.7) e (2.8) em (2.9) chega-se a

$$\frac{|\epsilon''_2| \epsilon_3}{2\epsilon'_2 (\epsilon'_2 + \epsilon_3)} \ll 1. \quad (2.10)$$

A reflectância da estrutura apresentada na Fig. 2.2 pode ser determinada usando a formulação de Fresnel [24]. Tem-se uma camada simples possuindo duas interfaces separando os meios 1, 2 e 3, com permissividade ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 , respectivamente, em que o meio 2 é o metal com espessura d . Para essa geometria a reflectância é dada por [14]

$$R = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-2jk_2d)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(-2jk_2d)} \right|^2, \quad (2.11)$$

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

$$r_{i,i+1} = \frac{\epsilon_{i+1}k_i - \epsilon_i k_{i+1}}{\epsilon_{i+1}k_i + \epsilon_i k_{i+1}}, \quad (2.12)$$

com $i = 1, 2$ e

$$k_i = k_0 \left[\epsilon_i - \epsilon_1 (\sin\theta)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.13)$$

com $i = 1, 2$ e 3.

A formulação apresentada para a configuração de Kretschmann pode ser estendida para a configuração de Otto observando a troca das posições entre os meios metal e dielétrico. Na configuração de Otto o metal é espesso, o que garante uma maior estabilidade. Além disso, em sensores práticos uma fina camada de cromo é usada para maior aderência do ouro ao vidro. Na configuração de Otto a camada de Cr não altera as características da ressonância uma vez que o filme é espesso. Essas vantagens motivaram o desenvolvimento do dispositivo apresentado no Capítulo 6.

A Fig. 2.4, extraída da Ref. [25], apresenta os perfis de reflectância medida e calculada para a configuração de Kretschmann com um filme de Au de 50 nm coberto com uma monocamada de biotina. A biotina é uma vitamina que atua no metabolismo das proteínas e dos carboidratos e tem como função principal neutralizar o colesterol. Observa-se na Fig. 2.4 que após a reflexão interna total ocorre uma absorção para uma faixa do ângulo de incidência. Essa faixa angular é conhecida como a largura da absorção ressonante e determina os ângulos de incidência em que o PS é excitado. A exposição da superfície a proteínas ou carboidratos específicos provocaria uma reação química na interface metal-dielétrico produzindo uma

modificação no perfil da reflectância. Esse processo configura a detecção da proteína ou do carboidrato adicionado e representa uma aplicação prática dessa configuração.

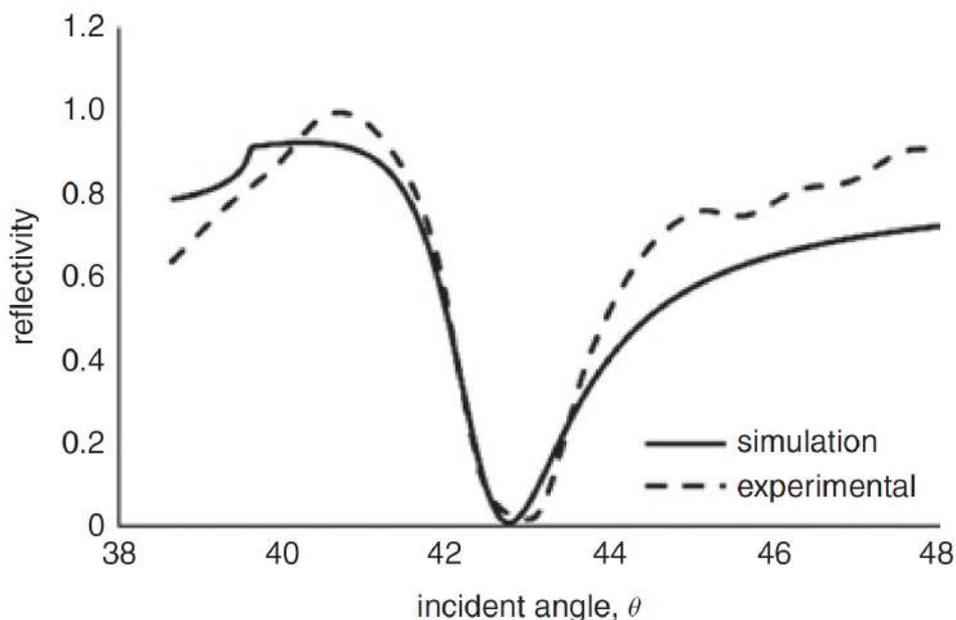


Fig. 2.4 Perfis de reflectância medida e calculada para a configuração de Kretschmann com Au coberto com biotina. Extraída da Ref. [25].

A Fig. 2.5 ilustra a cinética de reação na detecção de uma proteína de albumina de soro bovino (BSA) para diferentes concentrações da proteína dissolvida em água [2]. O sinal apresentado na Fig. 2.5 foi obtido para um ângulo de incidência fixo. Observa-se na Fig. 2.5 que quanto maior a concentração da proteína maior é a variação do sinal de RPS. As Figs. 2.4 e 2.5 são exemplos de aplicações da RPS que demonstram a aplicabilidade da técnica. No próximo capítulo apresentaremos o reflectômetro utilizado nas medições experimentais.

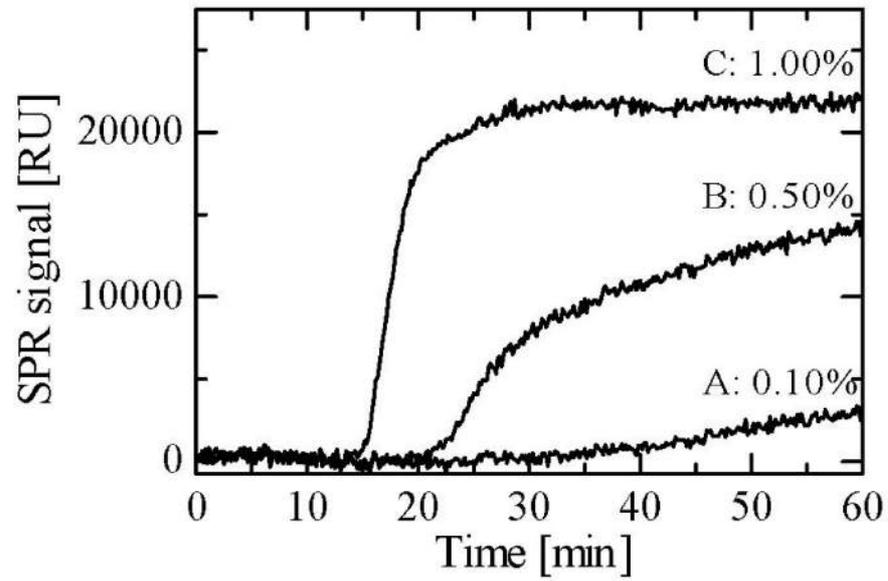


Fig. 2.5 Cinética de reação na detecção de uma proteína de albumina de soro bovino (BSA) para diferentes concentrações da proteína dissolvida em água. O ângulo de incidência é fixo. Extraída da Ref. [2].

3. Reflectômetro Automatizado

A utilização de oscilações dos plásmons de superfície na região espectral do infravermelho, em torno de $\lambda = 1 \mu\text{m}$, possibilita o desenvolvimento de sensores com aumento significativo de sensibilidade [26]. Por exemplo, o efeito de RPS em filmes de ouro em $\lambda = 1 \mu\text{m}$ exibe uma sensibilidade 10 vezes maior do que aquela que seria obtida utilizando-se um laser de HeNe, operando em $\lambda = 0,633 \mu\text{m}$ [26]. Na região do infravermelho em torno de $\lambda = 1 \mu\text{m}$, a largura da absorção ressonante pode atingir valores da ordem de 10^{-2} grau [26]. Isso possibilita a detecção de variações nos meios envolvidos na ressonância com extrema sensibilidade. Essa melhoria em potencial da sensibilidade e a busca por um sistema preciso motivou o desenvolvimento do reflectômetro operando no infravermelho, descrito em [1], utilizado neste trabalho.

O reflectômetro automatizado pode ser empregado na caracterização de superfícies ópticas, filmes finos e processos envolvendo reações de superfície para o desenvolvimento de sensores. Conforme ilustrado no diagrama esquemático da Fig. 3.1, o feixe de radiação ilumina a superfície sob teste, em condições de reflexão interna total. Sendo o feixe invisível e inacessível externamente, torna-se impossível realizar ajustes para posicionamento do ponto sob teste na superfície, para um dado ângulo de incidência, pela observação visual do feixe. Essa dificuldade motivou o desenvolvimento de um procedimento analítico para auxiliar o posicionamento da amostra. Esse procedimento permite determinar o deslocamento a ser realizado na superfície para um dado ângulo de incidência, de forma a manter estacionário o ponto da superfície sob iluminação [1].

O sistema realiza ajustes automáticos e precisos do ângulo de incidência, do ponto de iluminação na superfície sob teste e do fotodetector de sinal, com o emprego de quatro motores de passo [1], conforme ilustrado na Fig. 3.1. A fonte de radiação é um laser diodo, acoplado a uma fibra óptica, operando em $\lambda = 975,1 \text{ nm}$. A saída da fibra é transmitida através de uma lente que produz um feixe colimado de 1 cm de diâmetro. Esse feixe passa por uma

íris I de diâmetro mínimo de 1 mm. Um feixe polarizado ao longo do plano de incidência é produzido após transmissão por um polarizador P . Parte do feixe de radiação é refletido por um separador de feixes S e é detectado pelo fotodetector de referência D_2 , usado para eliminação de flutuações na intensidade do laser. O feixe transmitido atinge o prisma e após reflexão na face superior é detectado pelo fotodetector de sinal D_1 . Os sinais de D_1 e D_2 são enviados para dois canais de uma placa de aquisição de dados DAS-16 (Keythley-Metrabyte), conectada a um microcomputador para processamento. A razão dos sinais do fotodetector de sinal e de referência é uma medida direta da reflectância da estrutura.

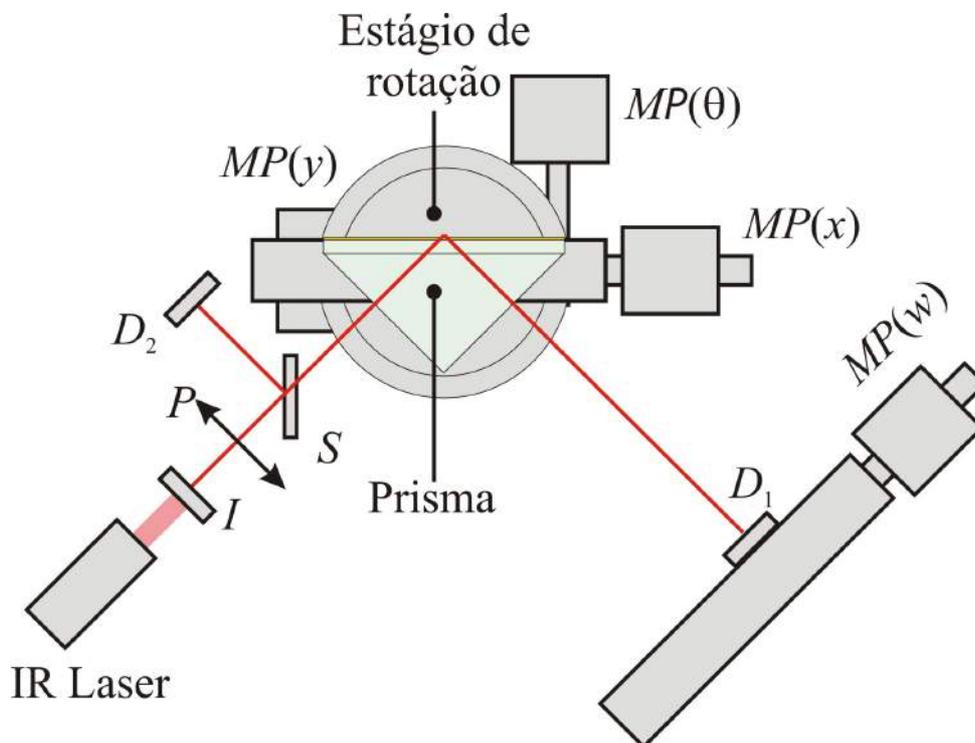


Fig. 3.1 Diagrama esquemático do reflectômetro: I – Íris, S – separador de feixes, D_1 – fotodetector de sinal, D_2 – fotodetector de referência, $MP(\theta)$ – Motor de passo do estágio de rotação, $MP(x)$ – motor de passo de translação x , $MP(y)$ – motor de passo para translação y , P – Polarizador e $MP(w)$ – motor de passo para correção do posicionamento do fotodetector D_1 .

O prisma mostrado na Fig. 3.1 é fixado em um suporte com liberdade de rotação em torno do eixo que passa pelo incentro da face triangular do prisma. Todos os movimentos de translação e rotação da amostra, bem como o posicionamento do fotodetector de sinal são

feitos com os motores de passo MP. Os motores são controlados por computador, com cada rotina experimental sendo definida por meio de uma interface gráfica apresentada na Fig. 3.2. Essa interface é um programa executável desenvolvido na plataforma *Delphi*.

Uma rotina de busca da máxima intensidade é utilizada no software de controle para realizar o posicionamento do fotodetector D_1 , por meio do motor de passo MP(w), conforme Fig. 3.1. Para cada rotação a rotina realiza sucessivas medições de reflectância para determinar a posição de máxima intensidade. Esse procedimento torna a aquisição da curva de reflectância em função do ângulo de incidência lenta. Por exemplo, a medição de 400 pontos dura, em média, 12 minutos. Uma futura melhoria do sistema será elaborar uma nova rotina que armazenará a posição de máxima intensidade na primeira varredura angular do sistema. Assim, da segunda varredura em diante o sistema não fará mais a busca, tornando as medições mais rápidas.

Um novo suporte do prisma foi projetado e fabricado para substituir aquele desenvolvido na primeira implementação do reflectômetro [1], para facilitar a fixação do prisma ao estágio de rotação e tornar o processo de troca das amostras mais rápido. Na versão original [1], após a substituição de uma amostra era necessário realizar um procedimento exaustivo de alinhamento do prisma. Com o novo suporte desenvolvido neste trabalho, o prisma fica encaixado de tal forma que elimina a necessidade de alinhamento. O anexo I apresenta o desenho do novo suporte de acrílico.

O software de controle do reflectômetro emprega um conjunto de 7 comandos e permite programar a execução de uma sequência de medidas pré-definidas, podendo assim o operador definir que experimento será realizado, conforme ilustrado na Fig. 3.2. Por exemplo, o reflectômetro pode ser programado para medir um único ponto ou vários pontos na superfície, com precisão. Com isso é possível caracterizar as propriedades ópticas e estruturais ao longo da superfície de um filme, ou ainda, monitorar a evolução, com o tempo, desses parâmetros, em estudos de envelhecimento e degradação de metais ou monitoração da cinética de reações de superfície. A faixa de varredura angular do reflectômetro é de 12 graus com uma

resolução de 0,005 grau. A área da superfície que pode ser caracterizada é de 3 cm x 3 cm e a resolução lateral é de 5 μm .

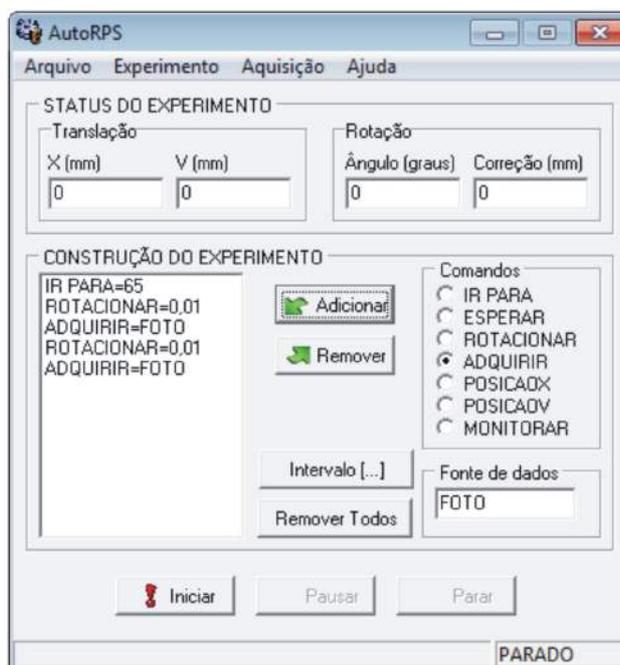


Fig. 3.2 Interface gráfica de controle do reflectômetro.

A Fig. 3.3 mostra uma fotografia do reflectômetro adaptado para medidas de substâncias gasosas. Um suporte especial foi projetado e adaptado para selar o gás em uma célula tendo como face inferior o substrato de vidro metalizado, como ilustrado na Fig. 3.3. Válvulas de entrada e saída de gás, não mostradas na Fig. 3.3, são empregadas no controle do fluxo de gás através da célula e permitem o contato do gás sob análise com a face superior do filme metálico. Essa configuração foi utilizada na otimização de sensores de hidrogênio, apresentada no Capítulo 4.

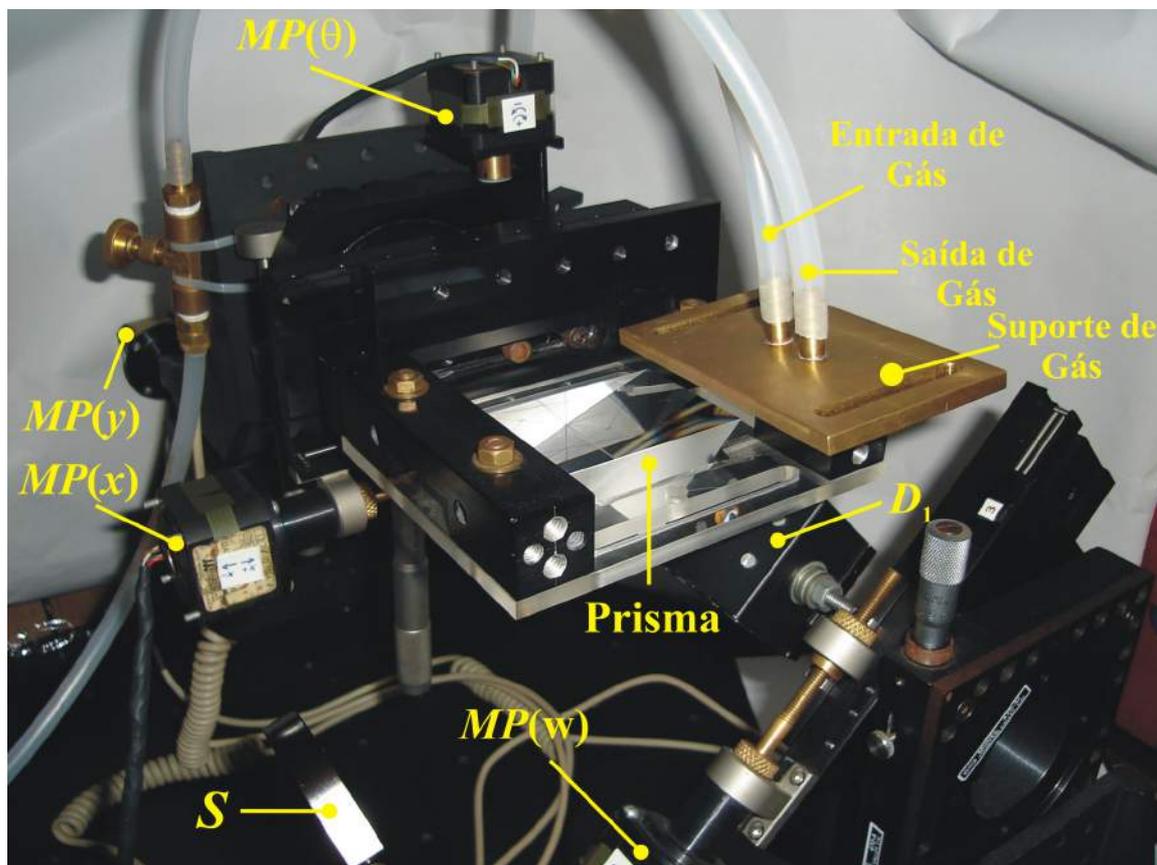


Fig. 3.3 Fotografia do reflectômetro adaptado para substâncias gasosas.

Outra melhoria em desenvolvimento é a construção de um sistema de fluxo laminar com vazão controlada por computador por intermédio de software de interface gráfica. O material a ser transportado será líquido, não viscoso, à temperatura ambiente e em baixas pressões. Esse sistema, quando integrado ao reflectômetro, possibilitará a caracterização de reações biológicas, como por exemplo, imunoenaios.

A Fig. 3.4 apresenta o diagrama esquemático do sistema de controle de fluxo. Os cilindros da Fig. 3.4 são seringas comerciais que terão o êmbolo pressionado pela ação de motores de passo, produzindo assim o fluxo. Os motores de passo serão controlados pelo módulo controlador e peças mecânicas integram os êmbolos das seringas aos motores de passo, conforme ilustrado na Fig. 3.5. O módulo controlador se comunica com o computador

através da porta serial USB e fornece os níveis de tensão e corrente adequados para o funcionamento dos motores de passo.

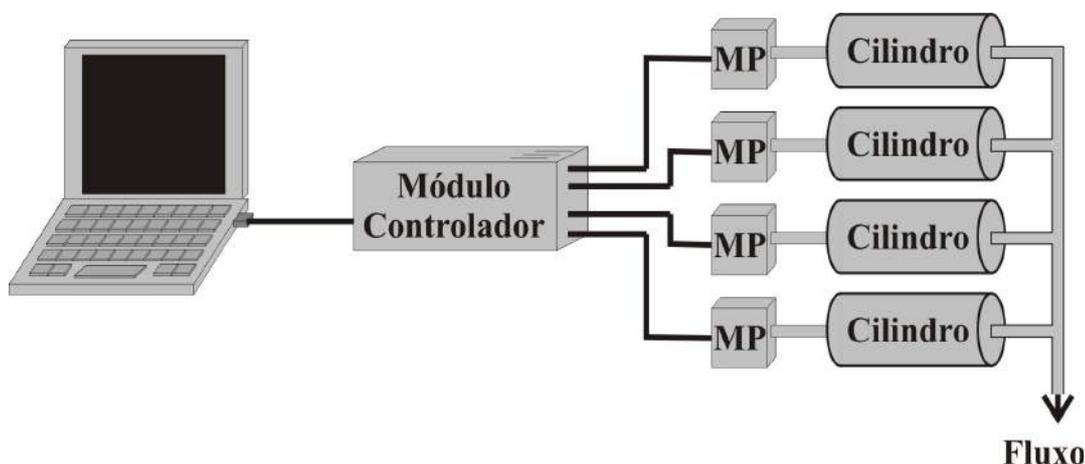


Fig. 3.4. Esquemático do sistema controlador de fluxo.

A Fig. 3.5 é uma fotografia da peça desenvolvida para realizar o acoplamento do motor de passo ao êmbolo da seringa. A peça de acoplamento é ajustável e permite que seringas de diferentes tamanhos sejam acopladas ao sistema. O eixo acoplado ao motor de passo age na peça móvel empurrando o êmbolo da seringa que está presa à peça fixa e controla o fluxo de líquido, conforme ilustrado na Fig. 3.5. O conector acoplado ao motor de passo segue para o módulo controlador.

A versão original do módulo controlador utilizava o microprocessador PIC 18F4550 para comunicação serial USB com o computador e controle dos motores de passo. A versão atual emprega o Arduino. O sistema possui um software de interface gráfica, apresentado na Fig. 3.6, e um software hospedado no microprocessador. Este último é responsável pela movimentação básica dos motores (sentido, velocidade e quantidade de passos).

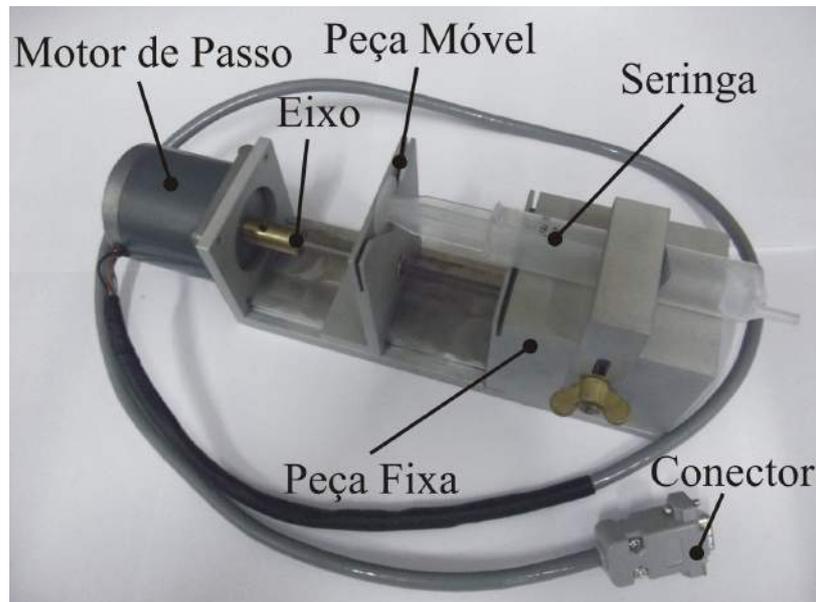


Fig. 3.5. Fotografia da peça de acoplamento da seringa aos motores de passo.

O software hospedado no microprocessador PIC foi desenvolvido utilizando o compilador CCS, da linguagem de programação “C” [27]. A tela principal do software de interface gráfica está apresentada na Fig. 3.6. Esse software é responsável por capturar, processar e enviar os comandos básicos de controle dos motores de passo via USB para o microprocessador. A interface gráfica da Fig. 3.6 permite ao usuário construir um experimento usando dois comandos: “*Seringas*” pelo qual definimos a seringa, o volume e o tempo de saída do líquido e “*Atraso*” permitindo ao sistema ficar parado por um tempo pré-definido em segundos.

A reflectância medida pelo reflectômetro sofre influência de flutuações ocorridas nos sinais dos fotodetectores, da alimentação dos fotodetectores e da placa de aquisição de dados. Essas flutuações são provocadas principalmente por variação de temperatura, instabilidades na rede elétrica e interferência eletromagnética. Apesar de empregar quatro motores de passo o sistema não sofre erro de medição devido às vibrações mecânicas, pois no momento em que as aquisições são realizadas todos os motores estão parados [1]. A variação mínima de reflectância que pode ser detectada pelo sistema é de 0,002 [1]. A Tabela 2.1 apresenta alguns parâmetros do reflectômetro e os valores típicos.

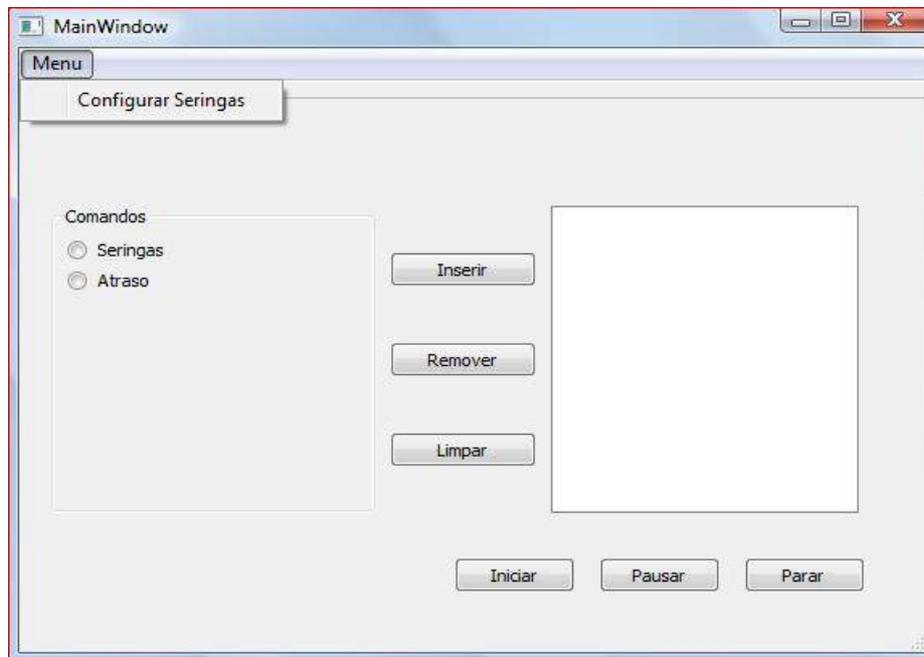


Fig. 3.6. Tela Principal da Interface Gráfica do sistema.

Tabela 3.1 Parâmetros do reflectômetro e os valores típicos.

Parâmetros do Reflectômetro	Valores Típicos
Comprimento de onda (λ)	975,1 nm
Resolução angular	0,005 grau
Resolução linear	5 μ m
Faixa de varredura angular	12 graus
Área máxima da amostra	3 cm x 3 cm
Número de médias por medição	20 (configurável)
Reflectância mínima detectável	0,002
Diâmetro do feixe do laser	1 mm
Divergência do laser	0,008 grau

4. Otimização de Sensores de Hidrogênio

A detecção e medição de hidrogênio (H_2) desperta interesse na comunidade científica devido ao surgimento de novas aplicações para a geração de energia. Por exemplo, células combustíveis, já são empregadas na construção de veículos e dispositivos capazes de realizar a fusão a frio [28]. Além disso, a detecção de H_2 é necessária em diversas outras áreas como: em foguetes, transporte de gases, criogenia e para conversão de óleo em gorduras plásticas e semi-sólidos produzindo as margarinas.

O H_2 pode surgir, por exemplo, dissolvido em metais no qual pode causar quebra e em óleos de transformadores de alta tensão ou óleos minerais em geral, em que indica a degradação do óleo. Assim, ele precisa ser monitorado, pois é a substância que mais libera energia durante sua queima, e possui um limite explosivo muito baixo. Concentrações acima de 4% à pressão atmosférica já tornam o ambiente perigoso [11]. O H_2 é uma das menores moléculas encontradas na natureza. Devido ao seu pequeno tamanho pode migrar para o interior de outras substâncias se posicionando entre as moléculas da substância hospedeira, modificando suas características [29]. Nos metais o H_2 provoca um pequeno aumento no espaçamento entre os átomos, levando a um discreto aumento de volume, mas suficiente para enfraquecer a estrutura do metal causando o aparecimento de rachaduras e fissuras, podendo provocar até a quebra do material.

O efeito de alteração das características dos metais descrito acima é empregado na construção de sensores de H_2 . O H_2 possui linhas de absorção na região do ultravioleta [29] região de difícil obtenção de fontes de radiação coerentes, tornando complicada sua detecção por espectroscopia de absorção. Porém o hidrogênio pode ser detectado medindo-se as variações das propriedades ópticas e elétricas de metais após absorção de H_2 [11], [30]. Para concentrações de H_2 da ordem de 4% há risco de explosão nos sensores alimentados por corrente elétrica que pode ser causada pelo aquecimento ou fagulha gerada pelo próprio sensor. Os componentes dos sensores ópticos são passivos, logo, não aumentam o risco de

explosão tornando esse método de detecção atrativo para aplicações que exigem altas concentrações.

Os sensores ópticos de hidrogênio encontrados na literatura empregam o paládio (Pd) em sua construção e são baseados na mudança do índice de refração [30] – [32]. Essa característica é utilizada neste trabalho para detectar o H₂ empregando o reflectômetro descrito. A platina, o tungstênio, o níquel, o paládio e outros metais podem ser usados para observar a penetração do H₂, e todos eles apresentariam mudanças nas suas características elétricas e ópticas. No entanto apenas o paládio absorver especificamente o H₂. Como o objetivo é a detecção de hidrogênio em uma atmosfera com diversos gases, qualquer outro metal mencionado acima responderia a outros gases e não só ao hidrogênio [11] e [30]. O Paládio possui duas fases de absorção de hidrogênio. A fase α corresponde a baixas concentrações de H₂ e é totalmente reversível, já a fase β corresponde a altas concentrações de H₂ e devido a formação do hidreto PdH₂ [33] essa fase não é totalmente reversível. A mudança da fase α para β depende da temperatura, pressão e concentração de H₂. Por exemplo, na pressão atmosférica e a uma temperatura de 23°C a mudança ocorre a 1,5% de H₂ [30].

Há diversos trabalhos relatados na literatura que utilizam o efeito de variação de propriedades ópticas do Pd perante absorção de Hidrogênio. A. Mandelis [34] e P. Fedtke [35], por exemplo, demonstraram a detecção de H₂ medindo a variação na intensidade da radiação transmitida através de filmes de paládio de 8 e 40 nm de espessura. J. Villatoro e colaboradores [36] - [37] desenvolveram sensores de H₂ observando a variação da potência transmitida por uma fibra óptica que foi aquecida e esticada, formando uma cintura na qual foi metalizada uma camada de Pd. M. Tabib-Azar [38], Eric M. Yeatman [39], Werner Hickel [40], Minghong Yang [41] detectaram H₂ medindo a transmissão em uma fibra cuja casca foi removida e substituída por um filme de Pd. A. Trouillet [42] implementou a construção de um espelho de paládio na ponta de uma fibra e observou a variação da intensidade do feixe refletido. Ainda observando o feixe refletido Wang, M. e colaboradores [43] construíram uma cavidade de interferômetro de Fabry-Perot na extremidade de uma fibra coberta com Pd. P. Tobiška e colaboradores [44] inseriram luz num guia de onda planar com as paredes do guia

cobertas por um filme de Pd. A luz guiada excita os plásmons de superfície e à medida que a radiação se propaga parte da potência é transferida para o PS.

Nenhum dos trabalhos relatados na literatura considerou a influência da espessura do filme de Pd na sensibilidade do dispositivo sensor de Hidrogênio e o presente trabalho representa o primeiro estudo experimental sistemático de otimização de sensores de hidrogênio. Outro foco de investigação relatado neste capítulo foi motivado pelo grande aumento de sensibilidade de sensores de H₂ baseados na medição de condutividade de filmes de Pd preparados com uma subcamada de siloxano [9]. Em face desses resultados, foi também investigada a possibilidade de aumento de sensibilidade de sensores ópticos baseados em RPS em filmes de Pd/Siloxano. Assim neste capítulo são apresentados os resultados de otimização da espessura de filmes de paládio e paládio/ siloxano empregados na detecção de H₂ na configuração de Kretschmann.

4.1. Fabricação de Filmes de Paládio

Os filmes de paládio foram fabricados pela técnica de sputtering no departamento de Física da UFPE utilizando o sistema *High Vacuum Laboratory System PLS 500* com uma pressão de vácuo de 3.0 mTorr e uma taxa de evaporação de 9,57 nm/minuto. Os substratos de deposição são lâminas de vidro usadas na microscopia com dimensões de 50 x 76 mm e espessura de ~ 1,2 mm. Duas configurações de filmes metálicos foram testadas: na primeira o metal foi depositado diretamente sobre o vidro e na segunda sobre o vidro com uma pré-camada de siloxano. Os filmes foram construídos como descrito a seguir:

1. A primeira etapa é a limpeza das lâminas. As lâminas são colocadas dentro de um Becker com acetona suficiente para cobri-las e o conjunto segue para o ultrassom por 15 minutos. Esse processo é repetido mais uma vez substituindo a acetona já contaminada por uma limpa e depois substituindo a acetona por álcool isopropílico. Ao serem retiradas do Becker as lâminas são secas uma a uma com um jato de ar

comprimido filtrado. Após a limpeza as lâminas são guardadas em um dessecador sob vácuo, para posterior utilização.

2. A segunda etapa é a formação da camada de siloxano. Ela foi realizada em alguns filmes para analisar a influência do siloxano na sensibilidade de detecção de H_2 . Para formar essa camada a lâmina é submersa em uma solução de repelente de chuva *AutoShine* pelo período de 24 horas. O repelente possui o siloxano em sua composição e esse procedimento foi adotado na Ref.[9]. Na sequência a lâmina é mergulhada em um Becker com álcool isopropílico para lavagem. Ao ser removida do álcool, já com a camada de siloxano, a lâmina é imediatamente seca com um jato de ar comprimido filtrado e armazenada no dessecador sob vácuo.
3. Após a limpeza e formação do siloxano, nos casos em que essa camada é necessária as lâminas estão prontas para a deposição. A lâmina é presa na bandeja de deposição da câmara de sputtering (*High Vacuum Laboratory System PLS 500*) junto com a máscara, ilustrada na Fig. 4.1. A máquina de sputtering é ligada e realiza o vácuo por aproximadamente 12 horas.
4. Realiza-se a deposição do filme metálico sobre a lâmina microscópica tendo o tempo como parâmetro de espessura dos filmes. Periodicamente é realizada uma deposição de teste, que tem como objetivo determinar a taxa de deposição para um determinado substrato. O substrato de paládio utilizado possuía uma taxa de deposição de 9,57 nm/minuto. A Fig. 4.1 (a) apresenta a fotografia de uma lâmina microscópica com um filme fino de paládio depositado e a Fig. 4.1 (b) a máscara utilizada no processo.

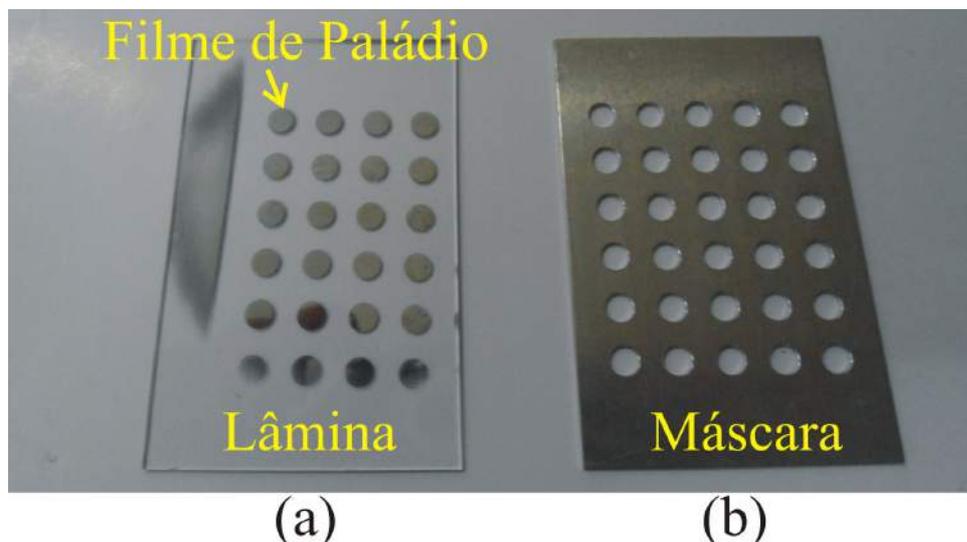


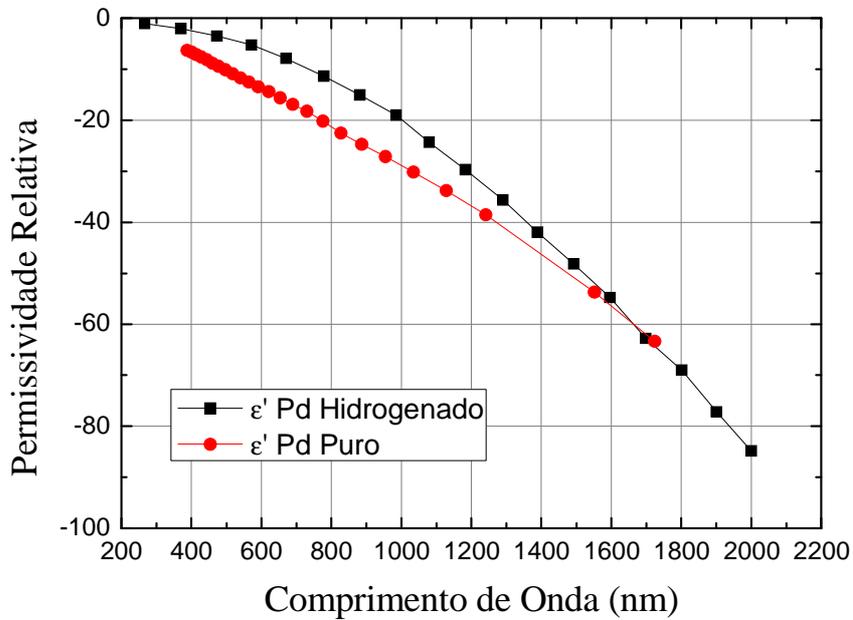
Fig. 4.1 (a) Lâmina microscópica com filme fino de paládio e (b) a máscara utilizada na deposição.

4.2. Otimização da Espessura de Paládio

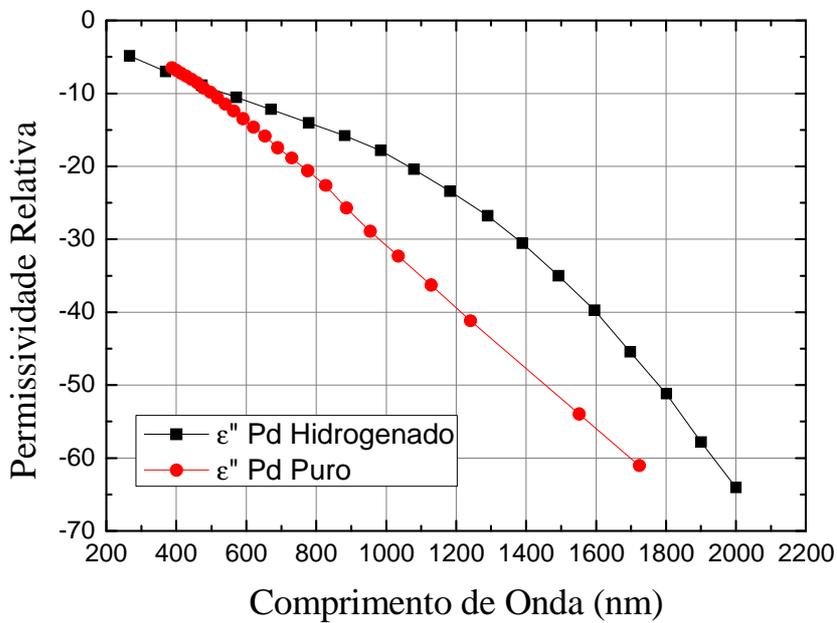
Conforme mencionado anteriormente o H_2 penetra nos metais e altera suas propriedades elétricas e ópticas. Espessuras ótimas para máxima sensibilidade do fenômeno de RPS em filmes de Pd e bicamadas de Au/pd foram obtidas como função do comprimento de onda por Campello e Fontana [29]. Esses resultados foram utilizados na especificação e confecção dos filmes finos utilizados nos experimentos do presente trabalho.

A Fig. 4.2 ilustra o comportamento da permissividade real (a) e imaginária (b) do paládio puro [33] e do paládio exposto a uma atmosfera de 100% de hidrogênio [45]. Observa-se na Fig. 4.2 (a) que a máxima variação da parte real da permissividade complexa do Pd ocorre na região espectral em torno de $1 \mu\text{m}$, enquanto que na parte imaginária, Fig. 4.2 (b), ocorre em torno de $1,5 \mu\text{m}$. Foi mostrado por Campello e Fontana que a maior sensibilidade de detecção de H_2 ocorre de fato próximo a $1 \mu\text{m}$, conforme ilustrado na Fig. 4.3. A Fig. 4.3, extraída de [29], mostra a dependência espectral da espessura ótima de um filme de Pd, na configuração de Kretschmann, e a máxima variação de reflectância provocada pelo H_2 . A máxima variação de reflectância representa a maior diferença entre a reflectância do filme de

paládio quando exposto a uma atmosfera de 100% de nitrogênio (N₂) e a reflectância do filme quando exposto a uma atmosfera de 100% de H₂. O nitrogênio é usado por ser um gás inerte.



(a)



(b)

Fig. 4.2 Partes real (a) e imaginária (b) da permissividade relativa para Pd puro [33] e hidrogenado [45]. (Extraída de [29])

Conforme observado por Campello e Fontana [29] filmes de paládio possuem uma faixa angular do efeito de RPS muito alargada e como alternativa para obtenção de ressonâncias mais estreitas esses autores propuseram o uso de bicamadas de Au/Pd. Os autores concluíram que apesar de a adição de uma subcamada de ouro reduzir significativamente a faixa angular do efeito de RPS, a sensibilidade de detecção de hidrogênio seria de fato maior para filmes simples de Pd. Este resultado foi comprovado experimentalmente em [1]. Assim, no presente trabalho foram estudados apenas filmes de paládio.

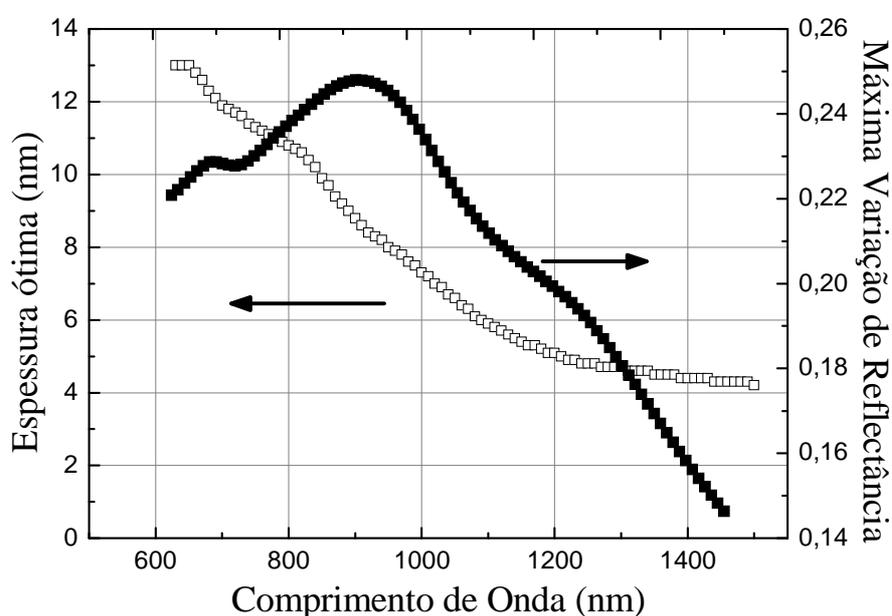


Fig. 4.3 Espessuras ótimas e máximas sensibilidades para filmes de paládio na configuração de Kretschmann. (Extraída de [29])

Na Fig. 4.3 foi observado que a espessura para o filme de Pd que maximiza a variação de reflectância no comprimento de onda de 975,1 nm, utilizado no reflectômetro, é $d_{Pd} = 7,7$ nm. Observa-se que a variação de reflectância provocada pelo H_2 pode ser considerada como a sensibilidade de detecção desse gás. Com base nesses resultados foi feita uma investigação experimental detalhada para determinar a espessura ótima de filmes de Pd para detecção de H_2 sem e com a adição de uma pré-camada de siloxano e para avaliar a previsão teórica do ponto ótimo. Além disso, esse estudo experimental permitiu identificar possíveis benefícios no uso

de siloxano em sensores baseados em RPS, conforme observado para o caso de sensores resistivos [9].

4.2.1. Paládio

Filmes de paládio com onze espessuras, variando entre 2,4 e 20,8 nm, foram construídos para determinar a dependência com a espessura da sensibilidade do filme na detecção de H_2 . A Fig. 4.4 apresenta a reflectância teórica e experimental de um filme de paládio exposto a uma atmosfera de nitrogênio. O filme possui espessura de 9,57 nm e a permissividade, obtidas pelo processo descrito no Capítulo 5, foi $\epsilon = -32,5 - j44,8$. A reflectância teórica, apresentada na Fig. 4.4 foi obtida com auxílio da expressão (2.11). A permissividade do paládio encontrada na literatura para o material em *bulk* é $\epsilon = -27,907 - j29,78$ [46]. Essa diferença pode ser explicada pelos efeitos que surgem em função da fina espessura do filme metálico. Dentre esses efeitos podemos destacar a não uniformidade da rede cristalina, pois temos poucas camadas atômicas, a formação de ilhas na superfície e a influência da redução das dimensões na redução do livre caminho médio, o que diminui a condutividade e por conseguinte aumenta $|\epsilon''|$ [47]. Esses efeitos podem causar variação de constantes ópticas [45]. A reflectância do filme de Pd, ilustrada na Fig. 4.4, não apresenta um perfil ressonante como os filme de ouro e após a reflexão interna total o sinal decai completamente. Isso ocorre porque as perdas no Pd são maiores do que no Au.

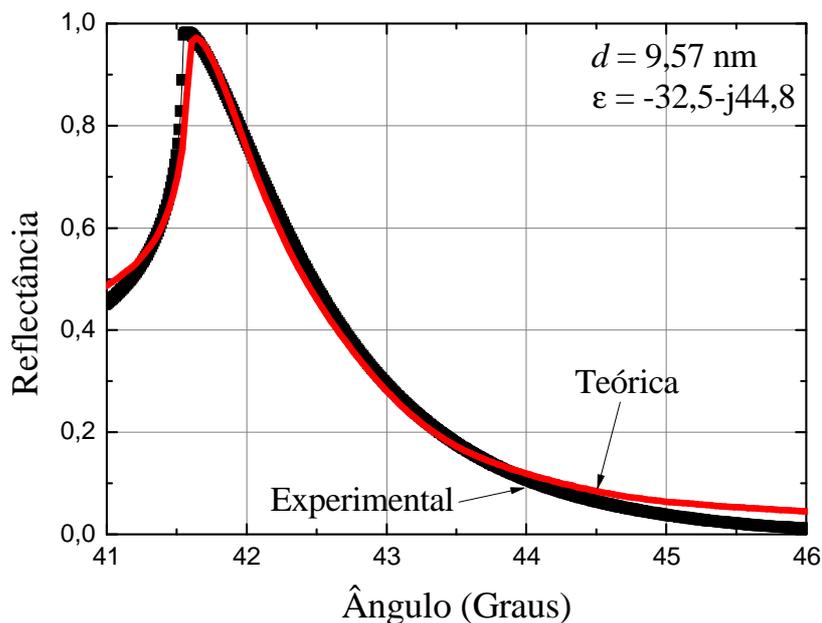


Fig. 4.4 Reflectância teórica e experimental de filme de paládio de espessura 9,57 nm.

A Fig. 4.5 apresenta a dependência angular da reflectância diferencial devido à absorção de H_2 em um filme de 7,7 nm de espessura. A reflectância diferencial é a diferença entre a reflectância do filme exposto a uma atmosfera de 100% de N_2 e exposto a uma mistura de H_2 em N_2 . Na Fig. 4.5 a curva experimental foi obtida com o filme exposto a uma mistura de 4% de H_2 em 96% de N_2 , já a curva teórica foi obtida para uma concentração de 100% H_2 [45]. A sensibilidade experimental apresentada na Fig. 4.5 apresenta uma redução de aproximadamente 50% em relação à teórica. Essa redução de sensibilidade é decorrente da diferença de concentração de hidrogênio. Só encontramos na literatura a permissividade do Pd exposto a uma concentração de 100% de H_2 , dessa forma apresentamos a curva teórica da Fig. 4.5 apenas para realizar uma comparação do formato. Observamos, por exemplo, que o ângulo de incidência que produz a máxima sensibilidade é de $44,5^\circ$ para a curva teórica e $43,34^\circ$ para a experimental.

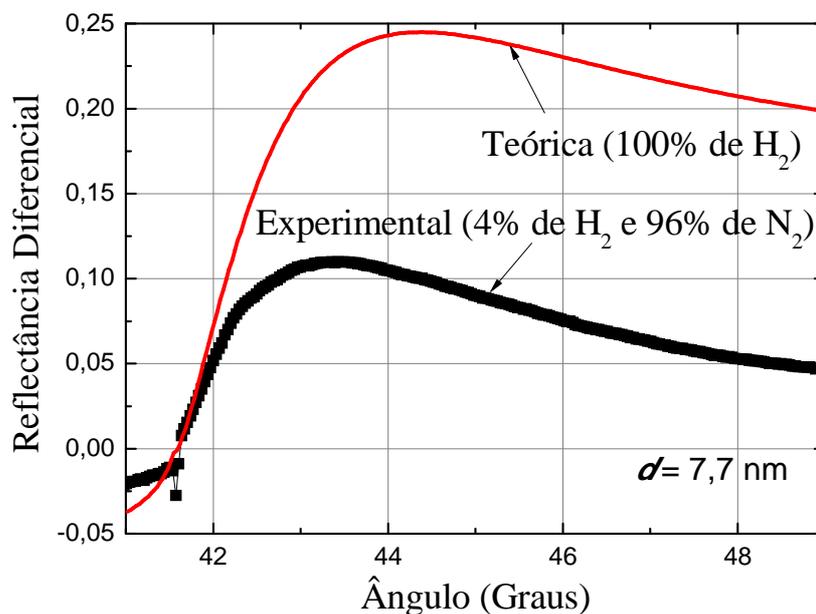


Fig. 4.5 Reflectância diferencial teórica e experimental de filme de paládio de espessura 7,7 nm.

A reflectância diferencial máxima obtida da Fig. 4.5 foi 0,11, que está bem acima do erro do sistema que é de 0,002. Em um sensor real não seria necessário o aparato experimental do reflectômetro para obtenção da curva completa da Fig. 4.5, já seria suficiente monitorar o comportamento da reflectância no ângulo de máxima sensibilidade que para essa espessura de filme metálico é de 43,34°. Observa-se da Fig. 4.5 que para ângulos de incidência variando entre 43° e 44° a reflectância diferencial apresenta valores acima de 0,10. Dessa forma, um pequeno erro no ângulo de incidência não provocaria uma queda acentuada na sensibilidade.

A Fig. 4.6 apresenta a reflectância em função do tempo de um filme de Pd de espessura 7,7 nm, com um ângulo de incidência fixo de 43,34 graus e variando o meio externo ao filme metálico. Inicialmente o ambiente externo foi uma atmosfera de 100% de N₂ e na sequência uma mistura de 4% de H₂ em 96 % de N₂. A substituição do meio externo foi realizada por um fluxo do gás controlado por válvulas e manômetros disponíveis no sistema. A mistura com o H₂ foi substituída pelo fluxo de 100% de N₂, fechando assim o primeiro ciclo da Fig. 4.6. Esse processo foi repetido mais uma vez concluindo o gráfico da Fig. 4.6. Observa-se que durante os ciclos de H₂ e N₂ a base e o topo não retornam aos valores anteriores. Essa variação é provocada pelo hidrogênio residual após o preparo da amostra para o início de um novo ciclo.

Além disso, a concentração de 4% de hidrogênio à temperatura ambiente pode ter provocado a formação do hidreto PdH₂, que é um processo irreversível.

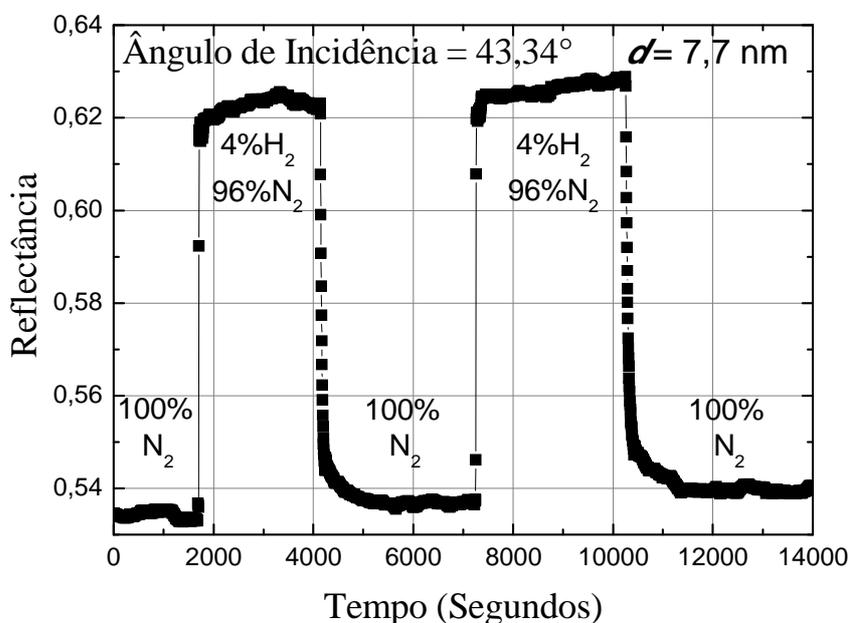


Fig. 4.6 Evolução temporal da reflectância do filme de paládio de espessura 7,7 nm quando exposto a ciclos de 4% de H₂ em 96% de N₂.

A Fig. 4.7 apresenta em detalhes a primeira mudança do meio externo de 100% de nitrogênio para 4% de hidrogênio em N₂ da Fig. 4.6. O tempo de resposta, determinado a partir da Fig. 4.7, é de 10s. O menor tempo de resposta de sensores óptico é 5s [42]. Entretanto o sensor dessa aplicação utiliza amostra aquecida, acelerando assim a absorção do hidrogênio. Para sistemas de detecção sem aquecimento o menor tempo de resposta é de 40s [38] que é quatro vezes o tempo de resposta que obtivemos. O tempo de resposta de 10 s foi encontrado para o filme de 7,7 nm, entretanto para 20,8 nm, maior espessura analisada neste trabalho, esse tempo foi de 70 s. Assim ao definir a espessura a ser utilizada no sensor devemos levar em consideração a sensibilidade e o tempo de resposta desejado na aplicação.

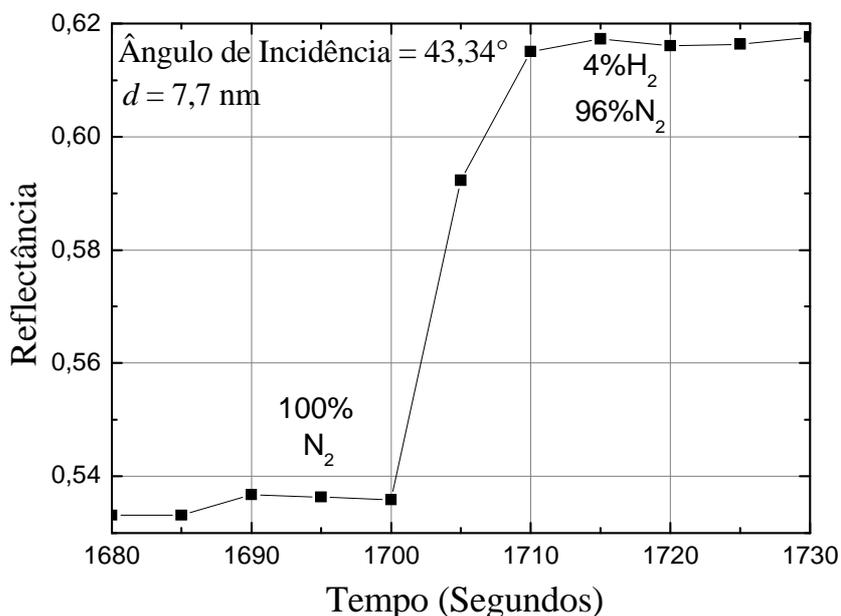


Fig. 4.7 Evolução temporal da reflectância do filme de paládio de espessura 7,7 nm na primeira transição de 100% N₂ para 4% de H₂ em N₂.

A Fig. 4.8 apresenta a dependência da máxima reflectância diferencial experimental com a espessura devida à absorção de H₂ em filmes de Pd depositados diretamente nos substratos de vidro. Para todas as espessuras os filmes foram expostos a uma atmosfera de 4% de H₂ em 96% de N₂. O filme que apresentou a máxima sensibilidade possui uma espessura de 9,57 nm com um tempo de resposta de 15 s. A curva da Fig. 4.8 é um *fit* polinomial, usado para observar a tendência dos dados experimentais. O gráfico ilustrado na Fig. 4.8 indica que a espessura com máxima sensibilidade é de aproximadamente 14 nm em vez de 7,7 nm, como previsto teoricamente na Fig. 4.3.

Observa-se na Fig. 4.8 que a sensibilidade do sensor fica em torno de 0,13 para valores de espessura entre 10,5 e 17 nm. Dessa forma, essa é a faixa de espessura ideal para construção de sensores de hidrogênio. Preferencialmente devemos escolher filmes mais finos, pois apresentarão tempo de resposta próximo a 10 s, como mostrado na Fig. 4.7 para um filme de 7,7 nm. O menor tempo de resposta para detecção óptica de H₂ encontrado na literatura foi de 40s, com paládio a temperatura ambiente. Este tempo é maior que o do sensor proposto

neste trabalho. Quanto maior a espessura do filme metálico maior será o tempo de resposta, entretanto essa variável pode não ser crítica para uma determinada aplicação.

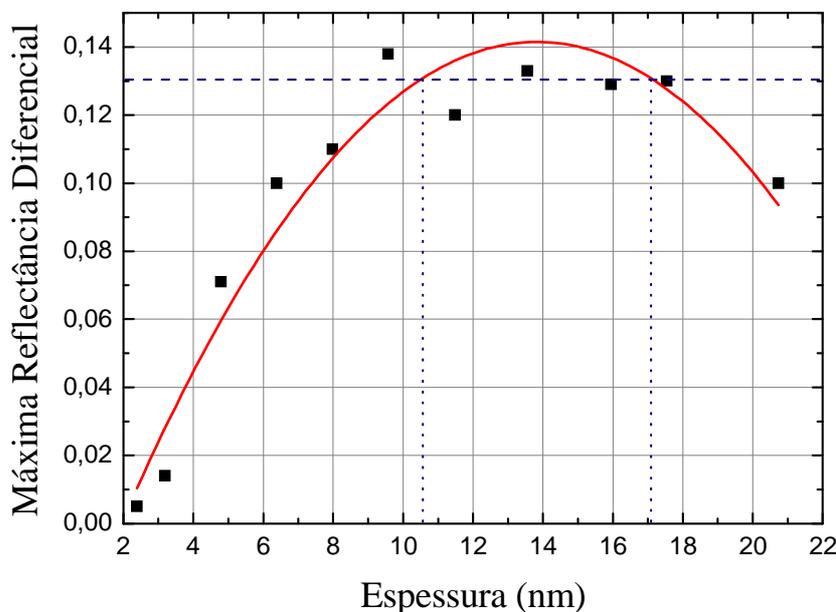


Fig. 4.8 Máxima reflectância diferencial experimental em função da espessura do filme de Pd depositado diretamente no substrato de vidro.

Um código *Mathcad*, empregando a regressão não-linear, como descrito no Capítulo 5, foi utilizado para determinar a permissividade e a espessura de filmes de Pd a partir das curvas experimentais. A Fig. 4.9 apresenta a variação relativa da permissividade em função da espessura do filme de Pd depositado diretamente no substrato de vidro. As linhas da Fig. 4.9 são aproximações polinomiais usadas para visualizar a tendência dos resultados. Observa-se na Fig. 4.9 que as maiores variações relativas da permissividade ocorrem para valores de espessura entre 10 e 17 nm. Assim, observamos que filmes de espessuras próximas a 10 nm são adequados para a construção do sensor de hidrogênio na configuração de Kretschmann com deposição do filme diretamente sobre o substrato de vidro.

T. Xu e colaboradores [9] desenvolveram sensores resistivos com filmes de Pd tendo uma subcamada de siloxano e observaram um aumento substancial de sensibilidade dos dispositivos para filmes de Pd de 3 nm de espessura. Buscando esse aumento de sensibilidade

na detecção óptica de H₂ empregando o efeito de RPS, a dependência da sensibilidade com a espessura de filmes de Pd/siloxano na configuração de Kretschmann também foi investigada no presente trabalho, conforme descrito a seguir.

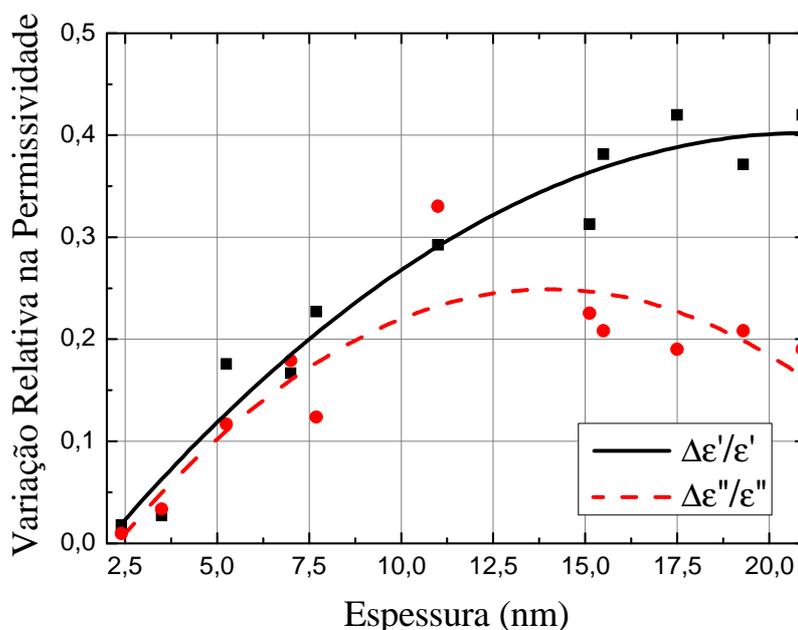


Fig. 4.9 Variação relativa da permissividade em função da espessura do filme de Pd depositado diretamente no substrato de vidro.

4.2.2. Siloxano – Paládio

T. Xu e colaboradores [9] investigaram a influência do tamanho de nanopartículas de Pd no aumento da condutividade de filmes do metal quando exposto ao hidrogênio. Os autores utilizaram uma subcamada de siloxano para redução do tamanho das nanopartículas. O siloxano (OSiH₂)_n é um polímero hidrofóbico usado como camada lubrificante em sistemas microeletromecânicos [48]. Ele modifica a tensão de superfície e diminui a energia livre da superfície provocando a formação de nanopartículas de Pd menores. Os autores observaram que filmes de Pd/siloxano de espessura média de 3 nm exibiam máxima variação de condutividade, em torno de 70%, quando expostos a 2% de H₂. A Fig. 4.10 apresenta a imagem obtida pelos autores em filmes de paládio de 3 nm depositados sobre substrato de vidro com e sem a pré-camada de siloxano. De acordo com os autores, e como pode ser

observado na Fig. 4.10, a pré-camada de siloxano leva a formação de nanopartículas separadas de 10 nm contra uma média de 100 nm para as deposições realizadas diretamente no substrato sem siloxano.

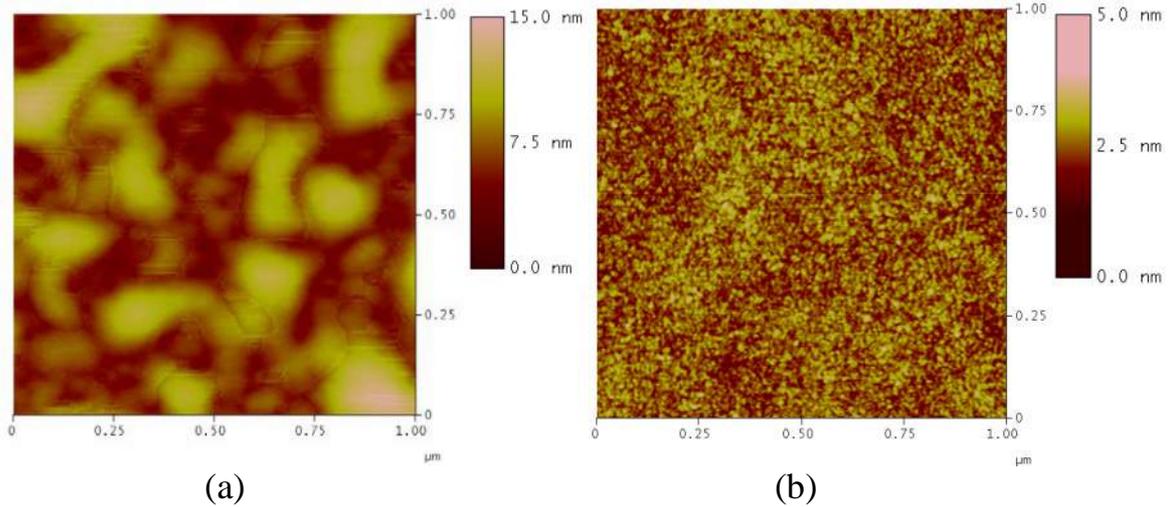


Fig. 4.10 Imagens obtida por microscópio de força atômica de filmes de paládio de 3 nm depositados diretamente sobre o vidro (a) ou sobre o vidro com uma pré-camada de siloxano. Extraída de [9].

Os resultados de T. Xu e colaboradores indicam que há um tamanho de partícula e espaçamento ideal que maximiza a variação de condutividade. O efeito obtido perante exposição ao hidrogênio é o aumento de volume das nanopartículas [49] com a formação de novos contatos, o que depende da separação média entre partículas. Com o conhecimento da espessura média e separação média é possível avaliar o tamanho das nanopartículas formadas na superfície. Essa situação pode ser analisada com base na Fig. 4.11 (a), em que o volume do filme fino de Pd de espessura média d e área S é dado por

$$V = Sd , \quad (4.1)$$

e o volume ocupado pelos grãos em uma mesma área S , conforme ilustrado na Fig. 4.11 (b), pode ser aproximado por

$$V = \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) S \frac{1}{L^2} , \quad (4.2)$$

em que R é o raio médio dos grãos de Pd. Igualando as expressões (4.1) e (4.2) determina-se que o raio médio dos grãos é dado por

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4}dL^2}. \quad (4.3)$$

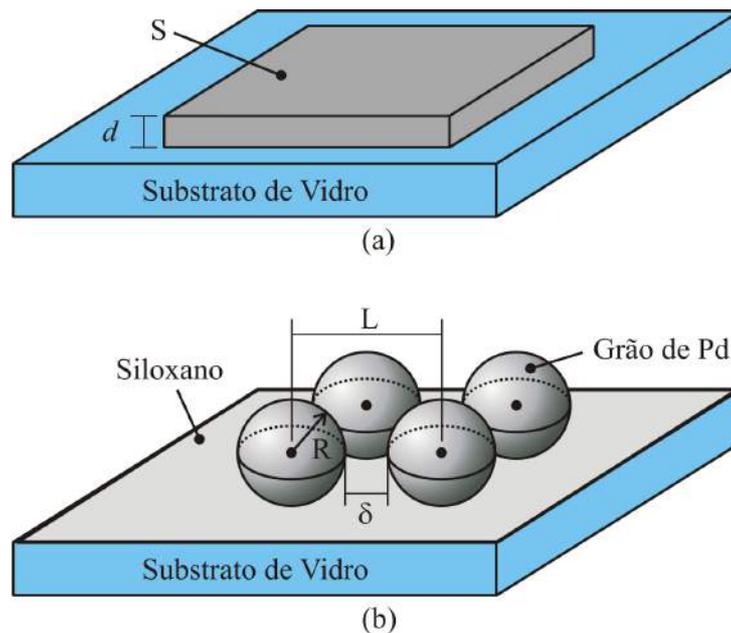


Fig. 4.11 (a) Filme fino de espessura média d ocupando área S de um substrato de vidro. (b) Disposição geométrica de grãos modelados como esferas de raio R , separadas de uma distância L , com espaçamento mínimo δ .

A espessura ideal determinada T. Xu e colaboradores [9] para detecção de H_2 é $d = 3$ nm produzindo um espaçamento médio $L = 10$ nm. Nessas condições a expressão (4.3) permite determinar que o raio médio dos grãos de Pd é $R = 4,15$ nm e desta forma conclui-se que a separação mínima entre grãos, conforme ilustrado na Fig.4.11 (b), é $\delta = 1,7$ nm. Esse valor de separação mínima torna-se reduzido na presença de H_2 . Essa análise mostra também que há de fato uma espessura ideal de filme para um tamanho fixo de nanopartículas. Se a separação mínima é muito grande (filmes mais finos) a redução de separação mínima tem pouco efeito no aumento do livre caminho médio de elétrons e o efeito de aumento de condutividade é desprezível. Por outro lado, se a espessura média aumenta, mantendo-se os

tamanhos das nanopartículas, a separação mínima diminui, a ponto de se começar a formar filmes contínuos e o efeito de variação de condutividade não é tão significativo. Para uma separação mínima ideal, um pouco inferior a 2 nm para nanopartículas de ~ 4 nm de raio, tem-se um efeito substancial de aumento de livre caminho médio com a absorção de H₂, dada a maior possibilidade de formação de novos contatos entre nanopartículas vizinhas.

Uma vez que o efeito obtido por Xu et al é relacionado à variação do livre caminho médio de elétrons o que causa a variação de condutividade, e esta é diretamente relacionada à permissividade complexa do metal, buscou-se no presente trabalho determinar se haveria também um aumento substancial de sensibilidade da função reflectância de filmes de Pd/siloxano, bem como se a espessura ótima nesse caso seria condizente com o valor observado por Xu et al [9].

Para isso, foram construídos seis filmes com espessura entre 3,3 e 17,54 nm seguindo as etapas descritas na secção 4.1 para realizar a análise dos efeitos da pré-camada de siloxano. Inicialmente estudamos filmes na configuração Pd/siloxano de espessuras próximas a 3,3 nm, pois apresentavam alta sensibilidade conforme T. Xu e colaboradores [9] e teriam baixo tempo de resposta quando comparado aos filmes de 14 nm. A Fig. 4.12 apresenta a dependência com a espessura da máxima reflectância diferencial, devido à absorção de H₂ em filmes de Pd e Pd/siloxano. Os filmes foram expostos a uma concentração de 4% de H₂ em 96% de N₂. Observa-se na Fig. 4.12 que para espessuras menores que 17 nm os filmes de Pd apresentam sensibilidade maior do que os filmes de Pd/siloxano. A espessura ótima observada experimentalmente para os filmes de Pd é de aproximadamente 14 nm. Já para os filmes de Pd/siloxano a curva correspondente na Fig. 4.12 parece indicar que essa espessura é maior que 17 nm. No entanto, em vista do erro de medida observado na figura, não há uma evidência clara nesse sentido. O que se pode concluir na Fig.4.12 é que filmes com e sem a presença de siloxano exibem sensibilidade máxima da mesma ordem, e do ponto de vista de sensores de H₂ baseados em RPS na configuração padrão de Kretschmann, o uso de siloxano não produz uma melhoria significativa de sensibilidade.

Em comparação com o resultado obtido por Xu et al [9], a espessura média para máxima sensibilidade de 3 nm não corresponde à espessura ótima para máxima variação de reflectância de filmes de Pd. Isso porquê, como pode ser observado na Fig. 4.12, a região da curva em torno de 3 nm é de baixa sensibilidade ao H₂ com relação ao efeito de RPS em filmes de Pd.

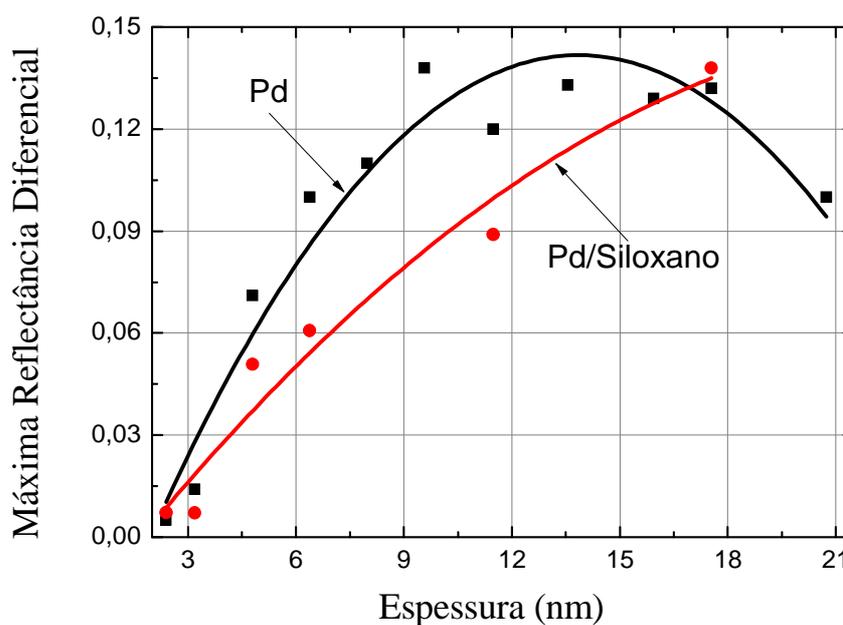


Fig. 4.12 Máxima Reflectância diferencial em função da espessura dos filmes.

A Fig. 4.13 apresenta a comparação da reflectância diferencial de filmes com espessura $d = 11,48$ nm com e sem a pré-camada de siloxano. Observa-se que os formatos das curvas da Fig. 4.13 são semelhantes, indicando que o comportamento, em relação à variação angular, dos filmes de Pd/siloxano é semelhante ao dos filmes de paládio. Na Fig. 4.13 a sensibilidade do filme de paládio é maior que a do filme de Pd/siloxano para todos os ângulos de incidência. Observamos esses efeitos até a espessura de 17,54 nm na qual o filme de Pd/siloxano passa a apresentar sensibilidade igual à máxima sensibilidade registrada para o filme de Pd, conforme observado na Fig. 4.12.

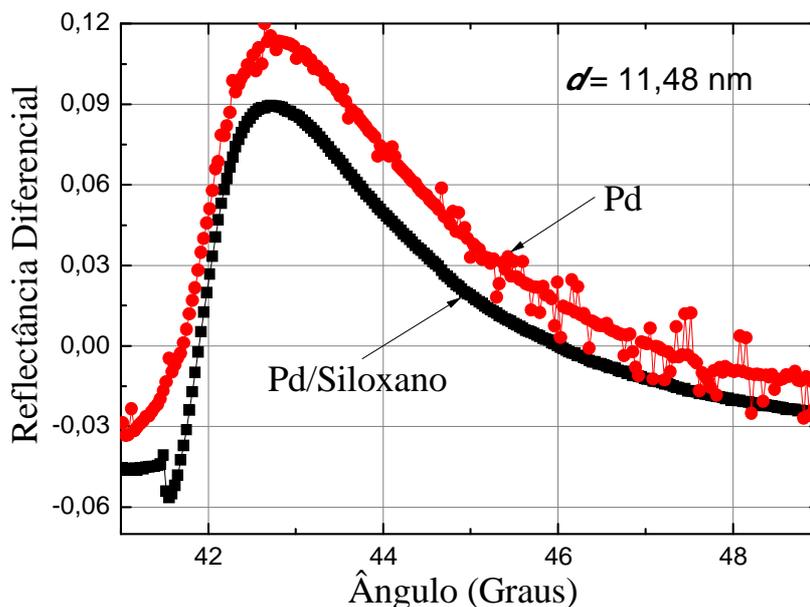


Fig. 4.13 Reflectância diferencial de filme de espessura $d = 11,48$ com e sem pré-camada de siloxano.

A Fig.4.14 apresenta o primeiro ciclo de hidrogênio ao qual o filme de Pd/siloxano de espessura $d = 11,48$ nm foi submetido. O filme metálico foi exposto a uma atmosfera de 100% de N_2 e na sequência realizamos o fluxo de uma mistura de 4% de H_2 em 96 % de N_2 . A mistura com o H_2 foi substituída pelo fluxo de 100% de N_2 , fechando assim o ciclo da Fig. 4.14. Os filmes de Pd/siloxano apresentaram ciclos reversíveis semelhantes aos apresentados pelos filmes de paládio. A Fig. 4.15 apresenta em detalhes a primeira transição da Fig. 4.14 na qual se determina que o tempo de resposta do sensor é de 15 s.

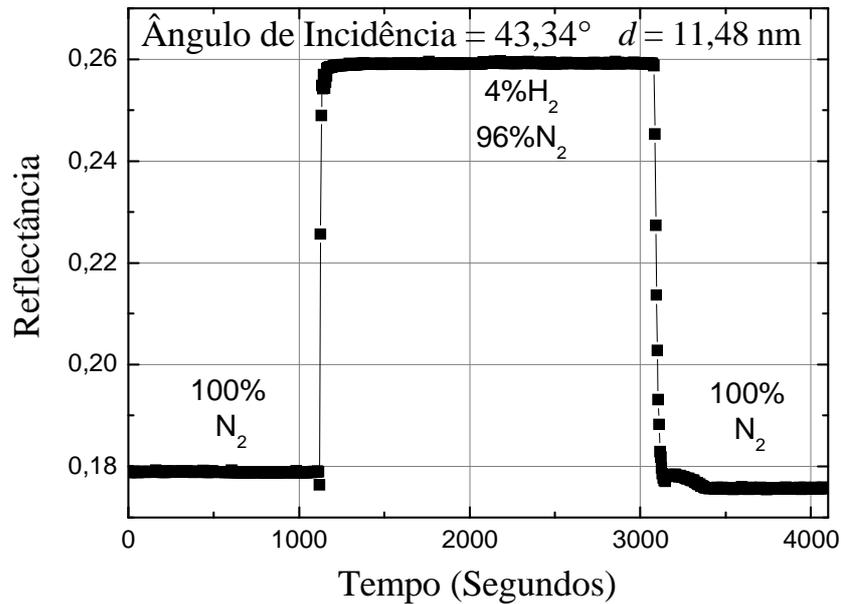


Fig. 4.14 Evolução temporal da reflectância do filme de Pd/siloxano com espessura de 11,48 nm quando exposto a ciclos de 4% de H₂ em N₂.

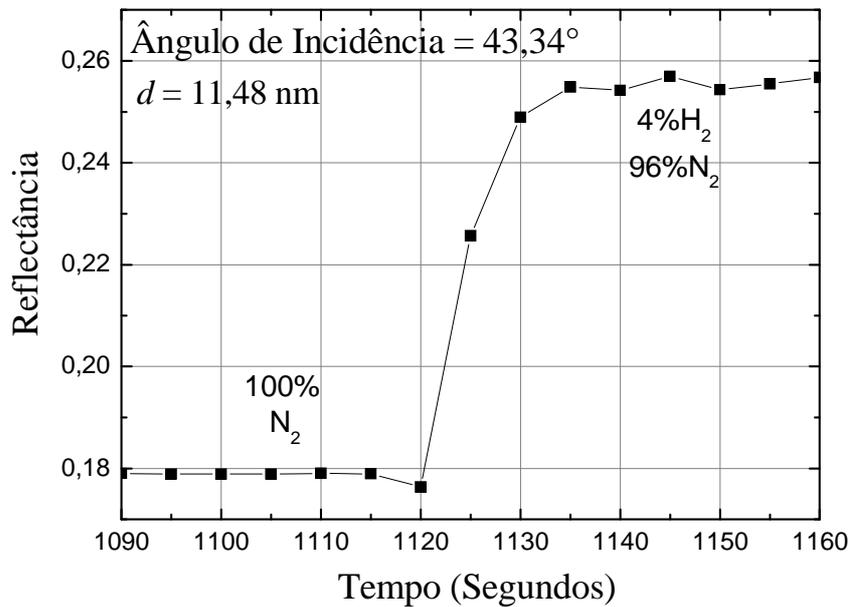


Fig. 4.15 Evolução temporal da reflectância do filme de Pd/siloxano com espessura de 11,48 nm na primeira transição de 100% N₂ para 4% de H₂ em N₂.

5. Caracterização de Uniformidade de Superfícies Metálicas

A caracterização de uniformidade de filmes metálicos é importante para o controle de qualidade de fabricação de dispositivos eletrônicos integrados. Além disso, a uniformidade de superfícies metálicas em níveis subnanométricos é desejável para se obter alto desempenho de dispositivos sensores baseados em RPS, para detecção de processos dinâmicos em paralelo e em larga escala. A técnica de RPS pode ser utilizada na caracterização de filmes finos e de superfícies externas utilizando as configurações de Kretschmann [39] e Otto [40].

Neste capítulo demonstramos ser possível caracterizar a uniformidade das propriedades ópticas e estruturais de uma superfície metálica com o reflectômetro configurado para medir o fenômeno de RPS na configuração de Kretschmann, Fig. 5.1. Para isso foi desenvolvida uma metodologia automatizada de uma matriz bidimensional de pontos na superfície em conjunto com a implementação de um algoritmo baseado em regressão não-linear para determinação dos parâmetros físicos, a partir das medidas experimentais. Foi desenvolvida uma nova estratégia computacional para garantir a convergência do procedimento de regressão e com essa melhoria foi possível fazer a extração automática dos parâmetros característicos da superfície metálica.

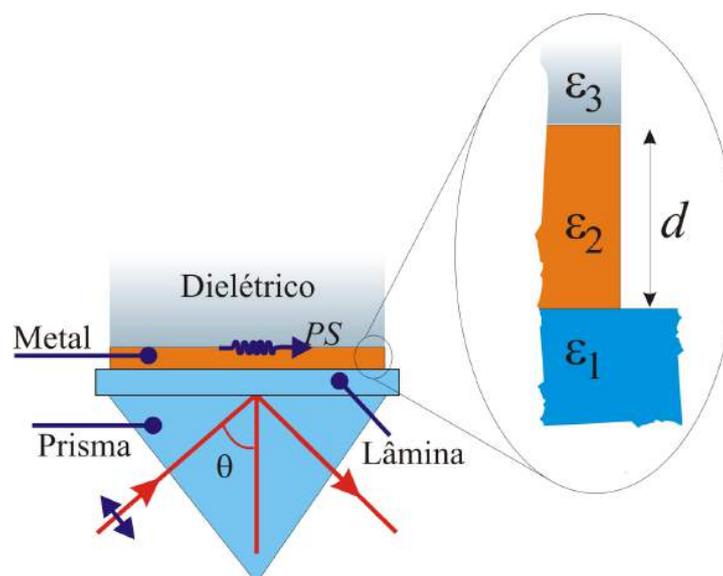


Fig. 5.1 Configuração de Kretschmann para caracterização de filmes finos metálicos.

5.1. Aproximação Lorentziana para a Curva de RPS

Para metais com pequenas perdas como e o caso do ouro, investigado neste capítulo, a RPS pode ser aproximada por uma função lorentziana [26], cuja característica está ilustrada na Fig. 5.2. Nessa aproximação o efeito de RPS é determinado por três parâmetros, que podem ser medidos experimentalmente: o ângulo de ressonância θ_{PS} , a meia largura da ressonância w_{PS} e a reflectância mínima R_{min} . Esses parâmetros podem ser usados para calcular a estimativa inicial da permissividade complexa e espessura do filme metálico. A seguir apresenta-se a correlação entre esses parâmetros.

A reflectância interna da estrutura ilustrada na Fig. 5.1 compreendendo um sistema de camada simples com duas interfaces separando os meios 1, 2 e 3, com permissividades ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , respectivamente, é dada por [14]

$$R = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-2jk_2d)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(-j2k_2d)} \right|^2, \quad (5.1)$$

em que

$$r_{i,i+1} = \frac{\epsilon_{i+1}k_i - \epsilon_i k_{i+1}}{\epsilon_{i+1}k_i + \epsilon_i k_{i+1}}, \quad (5.2)$$

para $i = 1, 2$,

$$k_i = k_0[\epsilon_i - \epsilon_1(\sin \theta)^2]^{1/2}, \quad (5.3)$$

para $i = 1, 2, 3$ e $k_0 = 2\pi/\lambda$ no comprimento de onda λ .

Dentro do regime de pequenas perdas e usando resultados obtidos na referência [14], a expressão (5.1) pode ser aproximada para a forma lorentziana [14]

$$R \approx 1 - \frac{(1 - R_{min})K''^2}{(k_x - K')^2 + K''^2}, \quad (5.4)$$

ou ainda

$$R \approx 1 - \frac{4K_0''K_1''}{(k_x - K')^2 + K''^2}, \quad (5.5)$$

em que

$$k_x = \sqrt{\epsilon_1} k_0 \sin \theta, \quad (5.6)$$

R_{min} é o valor mínimo da reflectância que ocorre para $k_x = K'$, conforme ilustrado na Fig. 5.2 e K' e K'' representam as partes real e imaginária do vetor de onda do PS, respectivamente. Esse vetor de onda pode ser expresso na forma

$$K = K_0 + K_1, \quad (5.7)$$

com

$$K_0 = K_0' + jK_0'', \quad (5.8)$$

$$K_1 = K_1' + jK_1'', \quad (5.9)$$

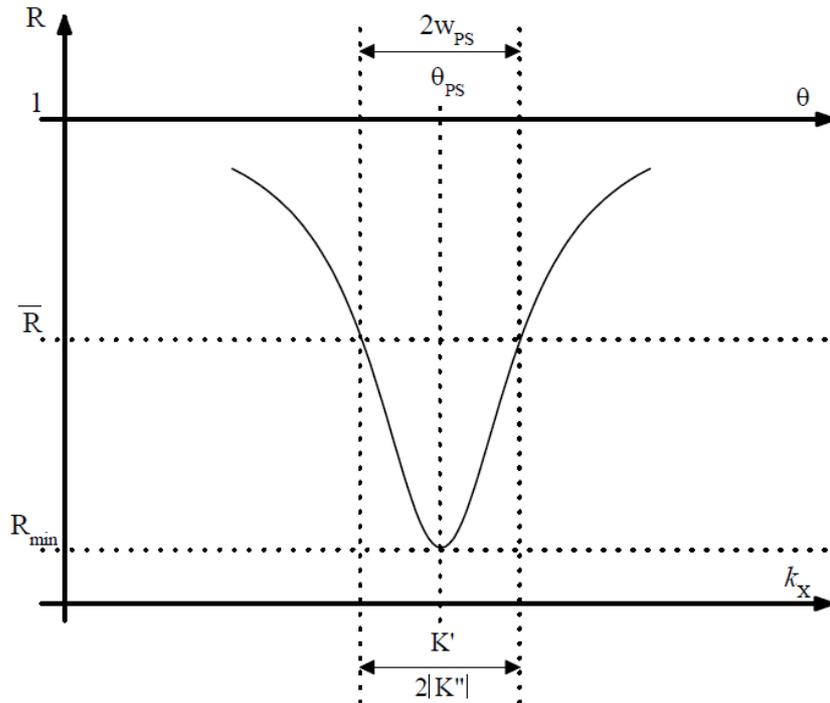


Fig. 5.2 Curva aproximada da reflectância para a configuração de Kretschmann.

em que K_0 representa o vetor de onda complexo do PS para o caso de uma interface simples entre um metal semi-infinito e um meio transparente e K_1 representa a correção devida à espessura finita do filme. Conforme apresentado em [14]

$$K_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right)^{1/2}. \quad (5.10)$$

Com a permissividade do metal $\varepsilon_2 = \varepsilon_2' + \varepsilon_2''$, satisfazendo à aproximação $|\varepsilon_2''| \ll |\varepsilon_2'|$, (5.9) e as partes real e imaginária de (5.10) podem ser aproximadas por

$$K_0' = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{\varepsilon_2' \varepsilon_3}{\varepsilon_2' + \varepsilon_3} \right)^{1/2}, \quad (5.11)$$

$$K_0'' = K_0' \frac{\varepsilon_2'' \varepsilon_3}{2\varepsilon_2'(\varepsilon_2' + \varepsilon_3)}, \quad (5.12)$$

$$K_1 = 2K_0 \frac{(\varepsilon_2 \varepsilon_3)^{3/2}}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)^{5/2}} \exp \left(-\frac{4\pi d}{\lambda} \frac{|\varepsilon_2'|}{(|\varepsilon_2'| - \varepsilon_3)^{1/2}} \right). \quad (5.13)$$

A função reflectância na região da ressonância pode ser definida pela equação (5.4), com a reflectância média [26]

$$\bar{R} = \frac{1}{2}(1 + R_{\min}) \quad (5.14)$$

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

Observa-se da Fig. 5.2 que $K' = k_x$ em $\theta = \theta_{PS}$ e $R = R_{\min}$ logo

$$K' = \sqrt{\varepsilon_1} k_0 \sin \theta_{PS}. \quad (5.15)$$

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

$$|K''| = \sqrt{\varepsilon_1} k_0 (\sin \theta - \sin \theta_{PS}). \quad (5.16)$$

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

$$\text{sen}\theta \approx \text{sen}\theta_{PS} + \cos\theta_{PS}(\theta - \theta_{PS}) \quad (5.17)$$

e assim a expressão (5.16) torna-se

$$|K''| = \sqrt{\epsilon_1} k_0 w_{PS} \cos\theta_{PS}. \quad (5.18)$$

Substituindo (5.6), (5.15) e (5.17) em (5.4) e usando a aproximação (5.17) a reflectância assume a forma lorentziana

$$R \approx 1 - \frac{(1 - R_{\min})w_{PS}^2}{(\theta - \theta_{PS})^2 + w_{PS}^2}. \quad (5.19)$$

A condição de ressonância é obtida para $k_x = K'$ e da equação (5.5) a reflectância atinge o valor mínimo dado por

$$R_{\min} = 1 - \frac{4K_0''K_1''}{K''^2}. \quad (5.20)$$

Com emprego do coeficiente de acoplamento [14]

$$\eta = \frac{K_0''}{K_1''}, \quad (5.21)$$

o parâmetro R_{\min} pode ser escrito da forma

$$R_{\min} = 1 - \frac{4\eta}{(1 + \eta)^2}. \quad (5.22)$$

Com a definição dos parâmetros da aproximação lorentziana para a RPS, pode-se obter uma estimativa inicial para a espessura e permissividade complexa do filme metálico [14]. A estimativa inicial é obtida relacionando os valores de θ_{PS} , w_{PS} e R_{\min} , extraídos da ressonância medida com as expressões para K , K_0 e K_1 . Em uma primeira aproximação, desprezando-se a

influência da espessura finita do filme na posição de ressonância obtém-se de (5.10) a seguinte estimativa para ε'_2

$$\varepsilon'_2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_3 (\sin \theta_{PS})^2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1 (\sin \theta_{PS})^2}. \quad (5.23)$$

Para obter uma estimativa inicial para ε''_2 determinam-se as duas soluções para o coeficiente de acoplamento, utilizando o parâmetro R_{\min} . Elas são obtidas da equação do segundo grau correspondente a (5.22), o que fornece

$$\eta_{a,b} = \frac{1}{1 - R_{\min}} \left[(1 + R_{\min}) \pm 2\sqrt{R_{\min}} \right]. \quad (5.24)$$

Manipulam-se as expressões (5.7), (5.8) e (5.9), juntamente com (5.18) para obter

$$K_0'' = -\frac{\eta}{\eta + 1} \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon_1}}{\lambda} w_{PS} \cos \theta_{PS} \quad (5.25)$$

e

$$K_1'' = -\frac{1}{\eta + 1} \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon_1}}{\lambda} w_{PS} \cos \theta_{PS}. \quad (5.26)$$

Substituindo (5.23), (5.25) e (5.26) em (5.12) obtém-se ε''_2 na forma

$$\varepsilon''_2 = \frac{2\varepsilon'_2(\varepsilon'_2 + \varepsilon_3)}{k_0 \varepsilon_3 \sqrt{\frac{\varepsilon'_2 \varepsilon_3}{(\varepsilon'_2 + \varepsilon_3)}}} \frac{\eta}{\eta + 1} k_0 \sqrt{\varepsilon_1} w_{PS} \cos(\theta_{PS}). \quad (5.27)$$

A partir da equação (5.13) determina-se a parte imaginária de K_1 e aplicando os resultados obtidos para ε_2 chega-se à estimativa da espessura do filme

$$d = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{(|\varepsilon_2'| - \varepsilon_3)^{1/2}}{|\varepsilon_2'|} \ln \left\{ \frac{(\eta + 1)\lambda}{\pi \sqrt{\varepsilon_1} w_{PS} \cos \theta_{PS}} \left| \operatorname{Im} \left[\frac{K_0 (\varepsilon_2 \varepsilon_3)^{3/2}}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)^{5/2}} \right] \right| \right\}. \quad (5.28)$$

Observa-se que em função do coeficiente de acoplamento η os parâmetros ε_2'' e d possuem duas soluções. O código desenvolvido e discutido a seguir realiza a regressão não-linear e seleciona a solução que fornece o menor erro médio quadrático entre as curvas teórica e experimental.

5.2. Caracterização de Filme Fino de Ouro

Realizamos a caracterização de um filme de ouro fabricado sobre substrato de vidro BK7 medindo 50 x 76 mm e 4 mm de espessura. A amplitude da ondulação na superfície do substrato de vidro é da ordem de 0,1 μm [50]. O filme foi fabricado por evaporação por feixe de elétrons no Centro de Microestruturas do Laboratório Ginzton (Stanford University, CA - EUA), com uma espessura nominal de 55 nm. A permissividade do prisma de BK7 utilizado no reflectômetro ε_1 é determinada usando a expressão de Sellmeier [46]

$$\varepsilon_1(\lambda) = 1 + A_1 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - B_1} + A_2 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - B_2} + A_3 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - B_3}, \quad (5.29)$$

com os parâmetros A_i e B_i ($i = 1, 2, 3$) listados na Ref. [26] e apresentados na Tabela 5.1. A permissividade do metal ε_2 usada para comparação está tabelada na Ref. [33].

A Fig. 5.3 apresenta a reflectância em um ponto da superfície do filme. Também na Fig. 5.3 está representada a previsão teórica obtida com o emprego da equação (5.1) para $d = 53,76$ nm e $\varepsilon_2 = -37,83 - j3,19$. Esses valores foram obtidos utilizando o procedimento descrito a seguir.

Tabela 5.1 Parâmetros para cálculo da permissividade usando a expressão de Sellmeier.

Constantes	Sílica	BK7	SF2
A_1	0,6961663	1,03961212	1,40301821
A_2	0,4079426	0,231792344	0,231767504
A_3	0,8974794	1,01046945	0,939056586
B_1	0,004679148	0,00600069867	0,0105795466
B_2	0,01351206	0,0200179144	0,0493226978
B_3	97.934002	103,560653	112,405955

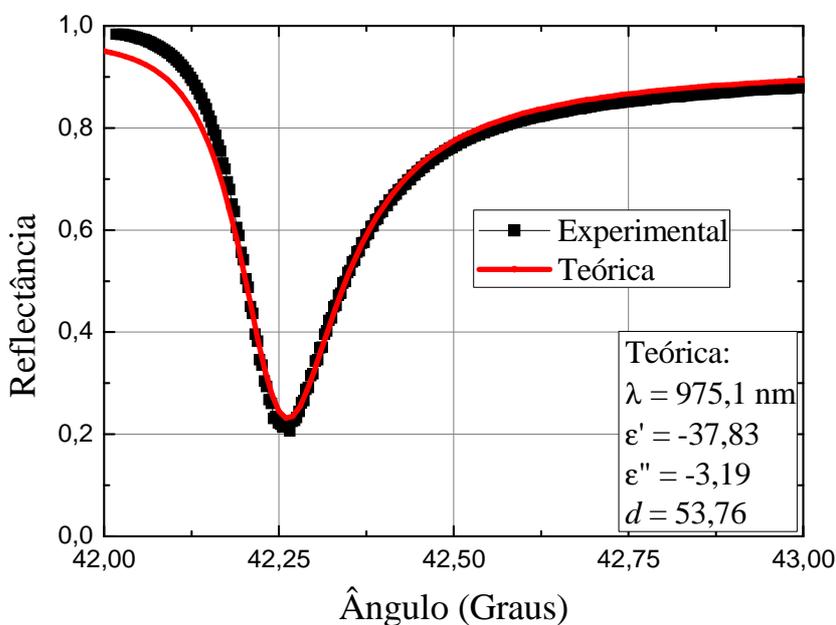


Fig. 5.3 Reflectância em um ponto da superfície de um filme de ouro de espessura nominal 55 nm.

A meia largura a meia altura (HWHM) do efeito de ressonância da Fig. 5.3 é de 0,06 grau e a divergência do laser é 0,008 grau. A divergência é sete vezes menor que a meia largura e possibilita a utilização desse laser na caracterização dos filmes de ouro. A medida da reflectância completa possui uma varredura angular de 2°, com um registro a cada 0,005°, ou seja, 400 pontos por curva, em que cada ponto é o resultado de uma média de 20 amostras. O tempo total de medição de cada curva foi de aproximadamente três minutos e meio.

Para caracterização do perfil bidimensional da espessura e da permissividade o reflectômetro foi programado para medir curvas de reflectância em vários pontos sobre a superfície do substrato, na sequência desejada. Uma área de 2 cm x 2 cm do filme metálico foi subdividida em uma matriz bidimensional de pontos espaçados entre si de 2 mm. Foram assim obtidas 121 curvas de reflectância, semelhantes à apresentada na Fig. 5.3. A varredura angular em cada ponto foi de 2 graus, em torno da ressonância, com uma resolução de 0,005 grau. O experimento foi realizado no modo de operação automático do reflectômetro e durou aproximadamente 7 horas. Durante a operação automatizada do reflectômetro, a medida de um dado ponto da superfície gerou um conjunto de 400 pares de valores de reflectância x ângulo de incidência. Esse conjunto é armazenado em um arquivo texto, cujo nome é gerado internamente pelo aplicativo de controle do reflectômetro. Os nomes dos arquivos gerados obedecem a um formato sequencial de forma a facilitar a leitura automática dos arquivos na etapa de processamento de dados.

Um código *Mathcad* foi desenvolvido para determinar de forma direta a distribuição bidimensional de permissividades e espessura de filmes metálicos a partir da distribuição de curvas de reflectância medidas ao longo da superfície. A Fig. 5.4 apresenta o fluxograma do código *Mathcad* que está detalhado no Anexo II. Inicialmente o código apresenta uma lista de constantes, variáveis e funções, realiza o cálculo da permissividade do vidro BK7 conforme descrito na Expressão (5.4) e define a função reflectância dada por (5.1). Na sequência ele lê os dados experimentais constantes nos 121 arquivos de dados gerados durante o experimento. Para cada arquivo, um algoritmo de busca permite obter o ângulo de ressonância θ_{PS} , a meia-largura angular a meia-altura w_{PS} e a reflectância mínima R_{min} , apresentados na Fig. 5.2.

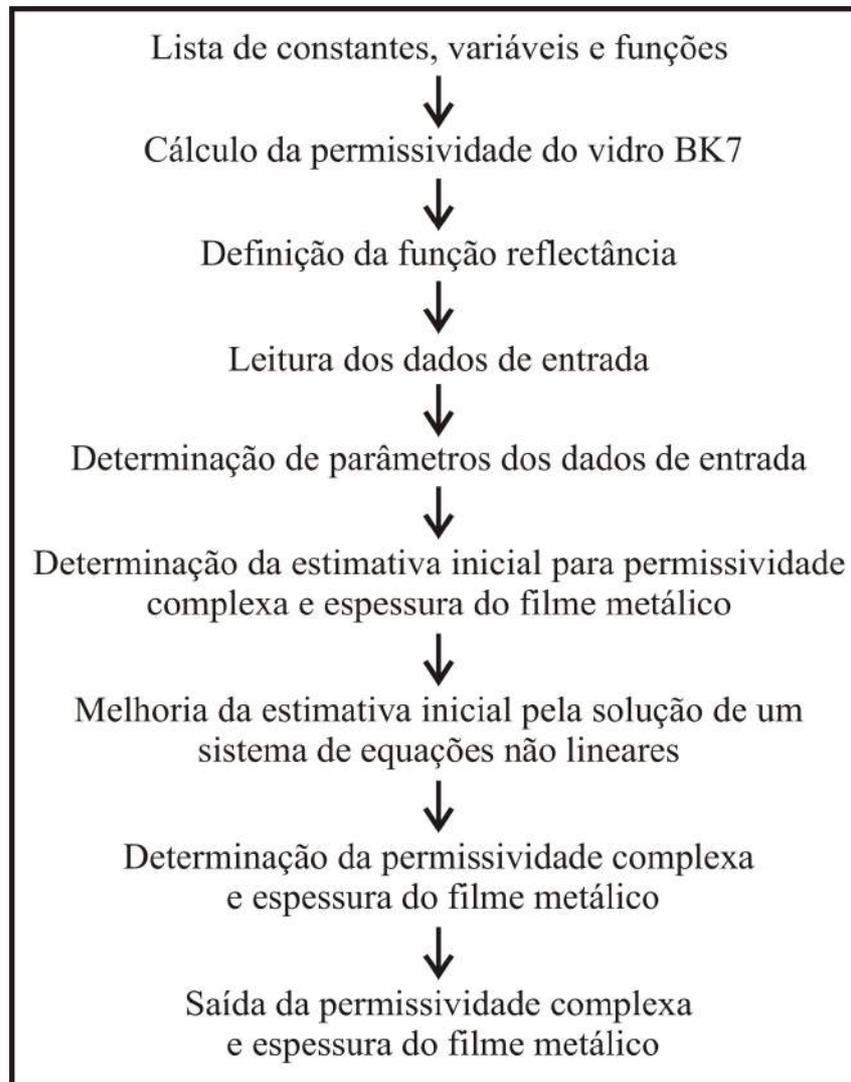


Fig. 5.4 Fluxograma do código *Mathcad* usado na caracterização de filmes finos.

Após determinar θ_{PS} , w_{PS} e R_{min} , para uma dada curva experimental, utiliza-se esses valores para encontrar a estimativa inicial da permissividade complexa $\epsilon_2 = \epsilon'_2 + \epsilon''_2$ e da espessura d empregando a formulação das equações (5.24), (5.28) e (5.29). Essa estimativa inicial em geral é suficiente para garantir a convergência do processo [14]. No entanto, para medições em $\lambda \sim 1\mu\text{m}$, o procedimento não converge, provavelmente devido aos valores mais acentuados de magnitude da permissividade o que torna a estimativa inicial sensível à espessura do filme. Em função disso e da necessidade de automatizar o algoritmo de obtenção

de parâmetros foi necessário aprimorar essa estimativa pela solução numérica do sistema de equações não lineares dado por

$$\tilde{F}(\tilde{X}) = \begin{cases} f_1(\tilde{X}) = |\operatorname{Re}(K_{DADOS})| - |\operatorname{Re}(K_0)| - |\operatorname{Re}(K_1)| \\ f_2(\tilde{X}) = |\operatorname{Im}(K_{DADOS})| - |\operatorname{Im}(K_0)| - |\operatorname{Im}(K_1)|, \\ f_3(\tilde{X}) = |\operatorname{Im}(K_1)| - \frac{|\operatorname{Im}(K_0)|}{\eta} \end{cases} \quad (5.30)$$

em que $\tilde{X} = (d \quad \varepsilon'_2 \quad \varepsilon''_2)^T$, K_{DADOS} é o número de onda obtido dos dados experimentais usando (5.15) e (5.16) e as expressões de K_0 , K_1 e η são dadas por (5.10), (5.13) e (5.24). A solução desse sistema é dada por

$$\tilde{F}(\tilde{X}) = \tilde{0}, \quad (5.31)$$

e o sistema é resolvido pelo método iterativo de Newton - Raphson [51] no qual a $(k+1)$ -ésima iteração é

$$\tilde{X}(k+1) = \tilde{X}(k) - \tilde{F}'(k)^{-1} \tilde{F}(k). \quad (5.32)$$

Em (5.32) $\tilde{F}'(k)$ é uma função derivada de $\tilde{F}(k)$ conforme detalhado em [51].

Com a implementação dessa estratégia pode-se garantir a convergência do procedimento de ajuste de parâmetros descrito a seguir. A partir da nova estimativa inicial para ε_2 e d um algoritmo baseado em regressão não-linear, detalhado no Anexo II, produz dois conjuntos de soluções finais para esses parâmetros. O código *Mathcad* seleciona a solução que fornece o menor erro médio quadrático para a diferença entre as curvas teórica e experimental. Finalmente, o código *Mathcad* gera um arquivo de saída contendo as coordenadas, espessuras e permissividades dos pontos analisados.

No processo de regressão não-linear utilizado [52], a função que modela a reflectância, apresentada na equação (5.1), é escrita na forma $f(\tilde{\Theta}, \tilde{A})$, com

$$\tilde{\Theta} \equiv \left(\theta_1 \ \theta_2 \ \dots \ \theta_N \right)^T, \quad (5.33)$$

representando uma matriz coluna contendo os $N = 400$ ângulos de incidência e

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} \varepsilon_2' \\ \varepsilon_2'' \\ d \end{pmatrix}, \quad (5.34)$$

uma matriz coluna cujos elementos são os parâmetros a serem determinados. A k -ésima correção para o vetor de parâmetros

$$\Delta \tilde{A}(k) \equiv \tilde{A}(k+1) - \tilde{A}(k), \quad (5.35)$$

é calculada resolvendo a equação matricial [51]

$$\Delta \tilde{A}(k) = \left[\tilde{M}(k) [\tilde{M}(k)]^T \right]^{-1} \left\{ \tilde{M} [\tilde{W} - \tilde{F}(k)] \right\}, \quad (5.36)$$

em que

$$\tilde{W} = \left(R_1 \ R_2 \ \dots \ R_M \right)^T, \quad (5.37)$$

é uma matriz coluna de comprimento $N = 400$, em que os valores

$$R_i \equiv R(\theta_i), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.38)$$

correspondem aos valores medidos da reflectância em um dado ponto da superfície. As outras matrizes que aparecem em (5.36) são dadas por [52]

$$M_{nm}(k) \equiv H_n \left(X^{<m>}, A(k) \right) = \left. \frac{\partial f \left(X^{<m>}, A \right)}{\partial A_n} \right|_{A(k)} \quad (5.39)$$

e

$$F_m(k) \equiv f \left[X^{<m>}, A(k) \right]. \quad (5.40)$$

A Fig. 5.5 apresenta o perfil da espessura ao longo da superfície do filme, obtido com base no procedimento descrito anteriormente. O perfil foi calculado utilizando uma função linear de duas variáveis obtida com base nos valores calculados para os 121 pontos. Os pontos da grade mostrados na Fig. 5.5 são os pontos medidos e a espessura varia entre 52,4 nm e 56,6 nm. A partir do ponto inferior à esquerda da Fig. 5.5 em direção ao ponto superior à direita, observa-se um padrão de oscilação da espessura. Esse padrão reflete um deslocamento lateral das curvas de reflectância que pode ser observado em um vídeo gerado a partir dos dados experimentais [53]. Esse deslocamento angular das curvas experimentais é de aproximadamente $170\mu\text{rad}$.

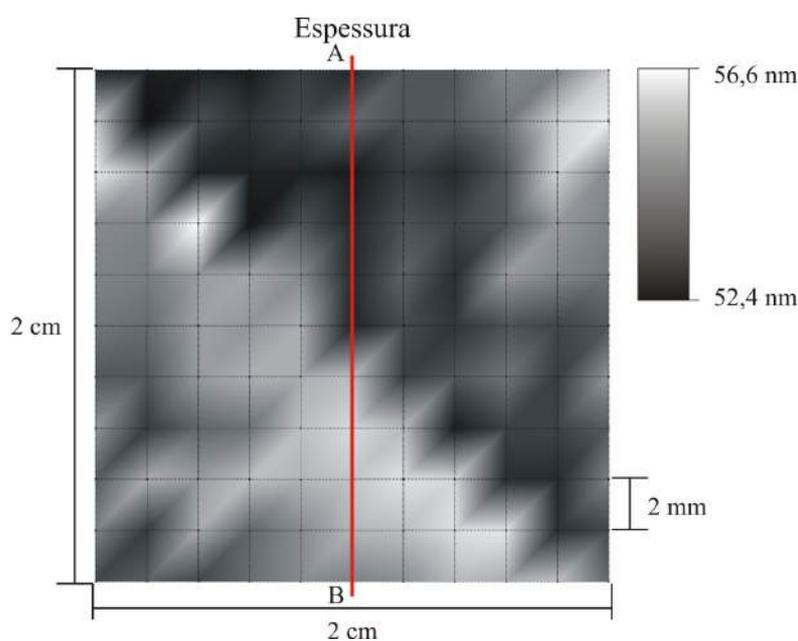


Fig. 5.5. Topografia da superfície de filme ouro.

A Fig.5.6 ilustra o desvio angular θ que ocorre nos estágios de translação, também conhecido pelo termo inglês *wobble*. No reflectômetro empregado na caracterização da superfície de ouro esse desvio produz um erro de posicionamento (δx) no ponto de incidência e um erro angular de θ no ângulo de incidência do laser na amostra. O estágio de translação empregado na montagem foi fabricado pela empresa Newport, em cujo manual é especificado que o *wobble* [54] é da ordem de 100 – 150 μrad . O erro de posicionamento é dado por

$$\delta x = h\theta, \quad (5.41)$$

em que h é a distância do estagio até a superfície que se deseja deslocar. No reflectômetro utilizado neste trabalho $h = 10$ cm, logo o erro de posicionamento é da ordem de $\delta x = 10\mu m$ e não produz efeitos significativos nas medidas. Entretanto, observa-se que o desvio angular provocado pelo estágio de translação é aproximadamente igual ao deslocamento angular $170\mu rad$ observado experimentalmente, o que explica a origem das oscilações nos valores obtidos.

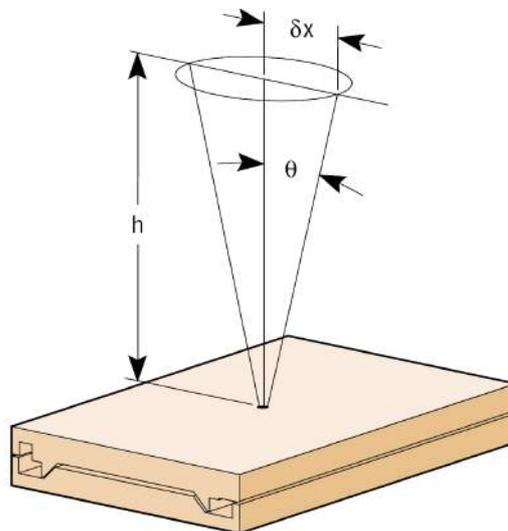


Fig. 5.6. Representação do desvio angular provocado pelo estágio de translação.

A Fig. 5.7 apresenta o relevo da superfície do filme metálico em um corte vertical de A para B no centro da topografia da Fig. 5.5. Observa-se na Fig. 5.7 uma oscilação da espessura, explicada pelo efeito de variação angular descrito anteriormente, e um crescimento da esquerda para a direita decorrente da posição do filme no processo de deposição por evaporação por feixe de elétrons. Representações semelhantes à apresentada na Fig. 5.5 são mostradas nas Figs. 5.8 e 5.9 para as partes real e imaginária da permissividade do metal.

A Tabela 5.1 apresenta em resumo a faixa de valores obtidos para espessura e permissividade complexa do ouro, bem como a espessura nominal e a permissividade relatada

na literatura [33]. Os parâmetros d e ϵ_2' obtidos possuem valores próximos aos encontrados na literatura. A diferença na parte imaginária da permissividade pode ser explicada pelo aumento das perdas gerado pela fina espessura do filme ou ainda pela sua contaminação. Os dados experimentais e os parâmetros extraídos, resumidos na Tabela 5.1 demonstram a capacidade de caracterização de filmes metálicos do reflectômetro em conjunto com o procedimento descrito neste capítulo.

Tabela 5.2 Comparação dos valores dos parâmetros obtidos com os tabelados.

Parâmetros	Valores obtidos	Valor tabelado
d	52,4 a 56,6	55
ϵ_2'	-35,8 a -38,5	-37.261
ϵ_2''	-2,96 a -3,85	-1.107

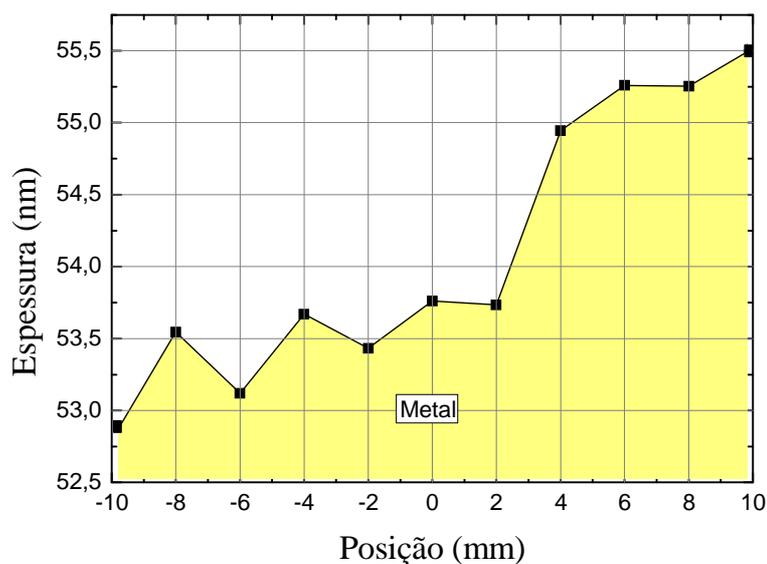


Fig. 5.7. Corte vertical de A (-10) para B (10) na topografia da superfície do filme ouro.

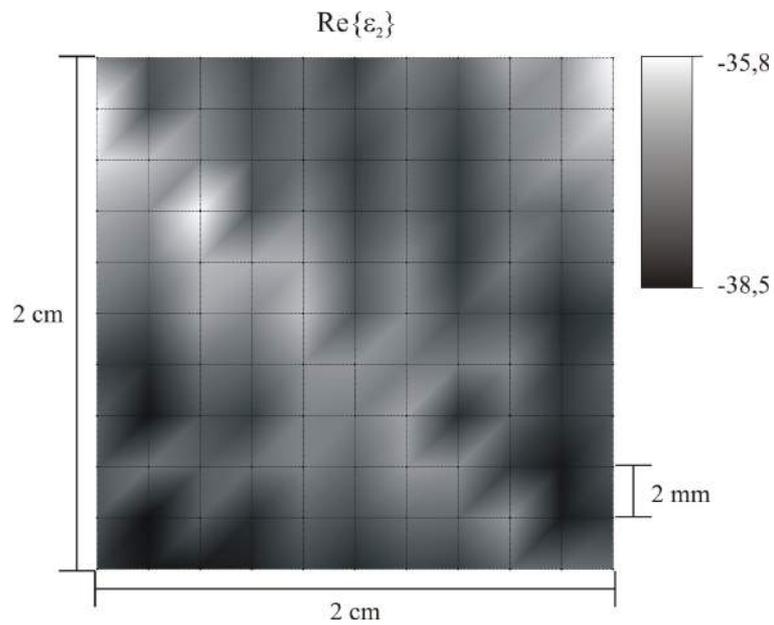


Fig. 5.8. Parte real da permissividade do filme de ouro extraída das curvas experimentais de reflectância.

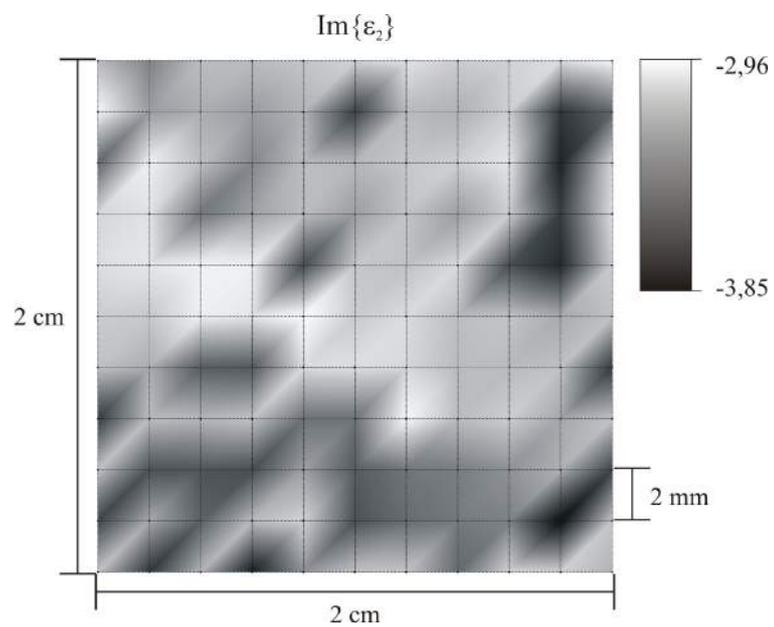


Fig. 5.9. Parte imaginária da permissividade do filme de ouro extraída das curvas experimentais de reflectância.

6. Proposta de Dispositivo Sensor na Configuração de Otto

Propomos uma configuração de dispositivo inovadora cujo processo de fabricação pode ser simplificado para ter utilidade prática na área de sensores. O dispositivo desenvolvido possibilita excitar os plásmons de superfície na configuração de Otto, ilustrada na Fig. 6.1. Não encontramos aplicações dessa configuração em sensores práticos. A dificuldade construtiva do dispositivo é a fina separação d exigida [55], que também precisa ser constante ao longo da região analisada. Uma vantagem dessa configuração é possuir um metal espesso o que garante uma maior estabilidade. Além disso, em sensores práticos uma fina camada de cromo é usada para maior aderência do ouro ao vidro. Na configuração de Otto a camada de Cr não altera as características da ressonância uma vez que o filme é espesso. Construímos o dispositivo sensor com cinco espessuras d diferentes em um mesmo substrato e a nossa proposta é que ele seja descartável e de baixo custo para aplicação em larga escala. Neste capítulo apresentamos os procedimentos de fabricação e a caracterização do dispositivo.

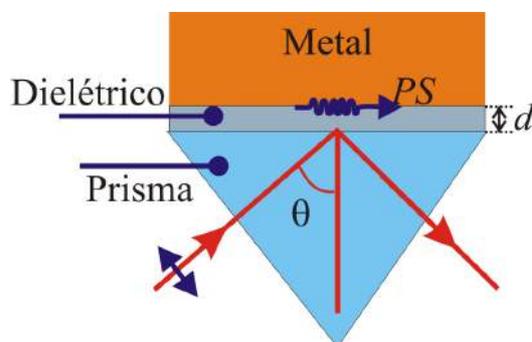


Fig. 6.1. Configuração de Otto.

6.1. Concepção Básica do Dispositivo

O dispositivo foi construído com o emprego de processos largamente utilizados na indústria de semicondutores, tais como deposição por sputtering e evaporação, além disso, foram empregadas máscaras que podem ser fabricadas e aplicadas em larga escala. No dispositivo construído o metal utilizado foi o ouro. O ouro foi escolhido por apresentar uma

largura angular de ressonância fina e por ser utilizado na observação de reações biológicas, que serão estudadas em trabalhos futuros. Entretanto, outros metais podem ser utilizados na fabricação do dispositivo sensor dependendo da aplicação, por exemplo, na detecção de hidrogênio poderíamos utilizar o paládio.

A configuração de Otto é aplicada na análise da variação do índice de refração de cristais líquidos pela aplicação de um campo elétrico [56], na caracterização de superfícies simples de cristais de prata e ouro em contato com ar e solução eletroquímica [57] e na análise de células de cristais líquido [58]. Além dessas aplicações a indústria de semicondutores emprega a configuração de Otto na caracterização de superfícies metálicas externas [39] e [40] e na análise de diodos Schottky [59]. As aplicações descritas acima são observações da RPS na configuração de Otto, porém nenhuma delas apresenta um dispositivo prático para construção de sensores.

Wong [3] apresentou a construção de uma plataforma de microcanais para o desenvolvimento de sensores químicos e biológicos na configuração de Kretschmann, conforme ilustrado na Fig. 6.2. A Fig. 6.3, extraída de [2], apresenta uma estrutura semelhante a da Fig. 6.2, entretanto, o metal está depositado apenas dentro dos canais. A estrutura proposta neste trabalho se assemelha as apresentadas nas Ref. [2, 3] por ser um dispositivo sensor com microcanais. Entretanto, no dispositivo proposto o PS é excitado na configuração de Otto, que por possuir um metal espesso é mais estável.

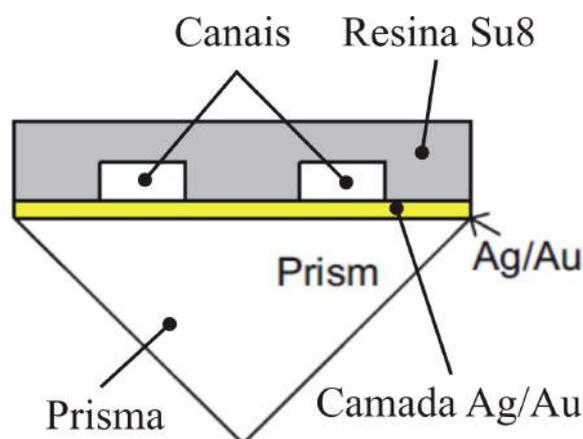


Fig. 6.2. Configuração de sensor com microcanais na configuração de Kretschmann, extraída de [3].

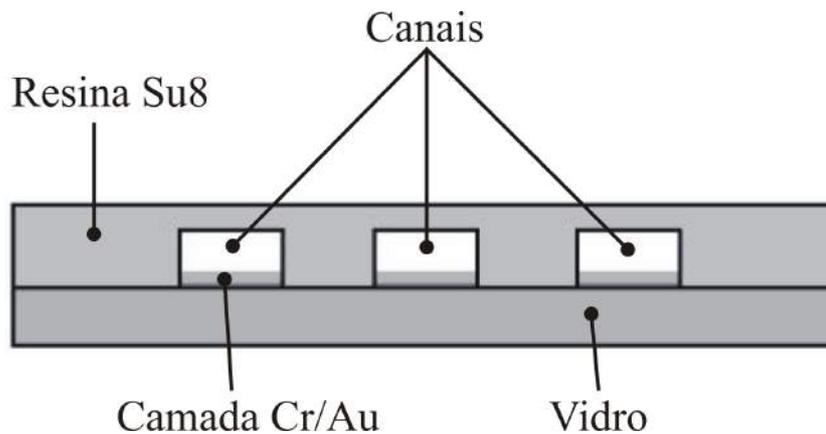


Fig. 6.3. Configuração de sensor com microcanais na configuração de Kretschmann, extraída de [2].

Nas aplicações ilustradas nas Figs. 6.2 e 6.3, a profundidade dos canais tem de ser de no mínimo vários comprimentos de onda, para que a superfície da resina não exerça influência na ressonância, uma vez que o PS ocorre na superfície metálica e se estende para dentro do canal. Nessas aplicações o material sob teste é geralmente um líquido ou gás que flui através do canal.

O dispositivo concebido neste trabalho está ilustrado na Fig. 6.4 e emprega a configuração de Otto, na qual a espessura d é a profundidade dos canais. Nesse caso, a profundidade é da ordem de grandeza do comprimento de onda e determina as características da ressonância. O espaçamento d no dispositivo construído foi obtido por deposições sucessivas de filmes metálicos, tendo assim uma alta uniformidade na separação, que é uma característica chave para a excitação do PS na configuração de Otto.

A Fig. 6.4 apresenta o diagrama esquemático do dispositivo sensor proposto para medição do efeito de RPS na configuração de Otto [6]. O sistema desenvolvido é composto por microcanais de ouro construídos sobre uma pastilha de silício, conforme ilustrado na Fig. 6.4. Os canais possuem profundidades diferentes, que variam entre 0,5 e 2,5 μm e são fechados por uma lâmina de vidro com dois furos para entrada e saída da substância a ser analisada, conforme apresentado na Fig. 6.4. A lâmina de vidro com as entradas e saídas de

fluxo é colocada em contato óptico com o prisma de vidro BK7 usando um óleo mineral de índice de refração próximo ao do vidro.

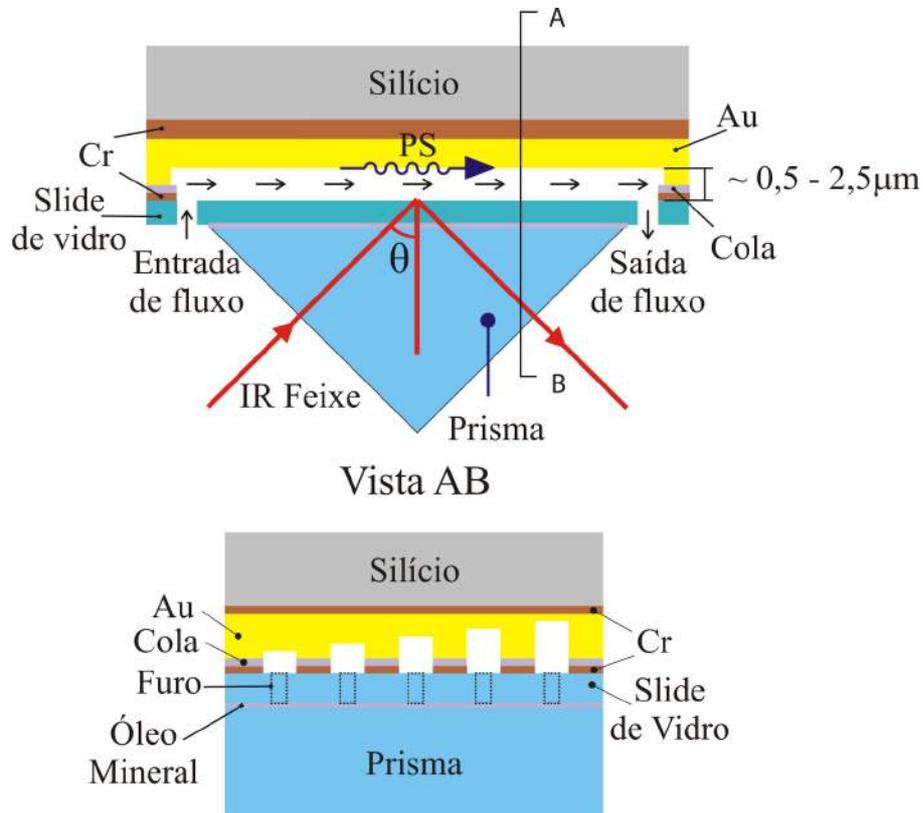


Fig. 6.4 Diagrama esquemático para a configuração de Otto.

O dispositivo pode ser utilizado com fluxo de amostras líquidas ou gasosas. Devido às pequenas dimensões dos canais, novos efeitos de microfluídica podem surgir. Um sistema de microfluído difere do macrofluído em relação à tensão superficial, à dissipação de energia e à resistência do fluido [60]. Uma vantagem do sistema micro é o pequeno volume de fluido no interior do dispositivo (nano litros a micro litros). Esse pequeno volume apresenta-se atrativo ao se trabalhar com reagentes caros. Além disso, as técnicas de fabricação aplicadas são relativamente baratas, permitem produção em larga escala e são facilmente integradas.

A Fig. 6.5 apresenta uma fotografia do dispositivo sensor desenvolvido para excitação do PS na configuração de Otto. O dispositivo da Fig. 6.5 tem dimensões 50 mm x 76 mm. A

Fig. 6.5 apresenta ainda os cinco canais e os furos utilizados para entrada e saída da amostra a ser analisada.

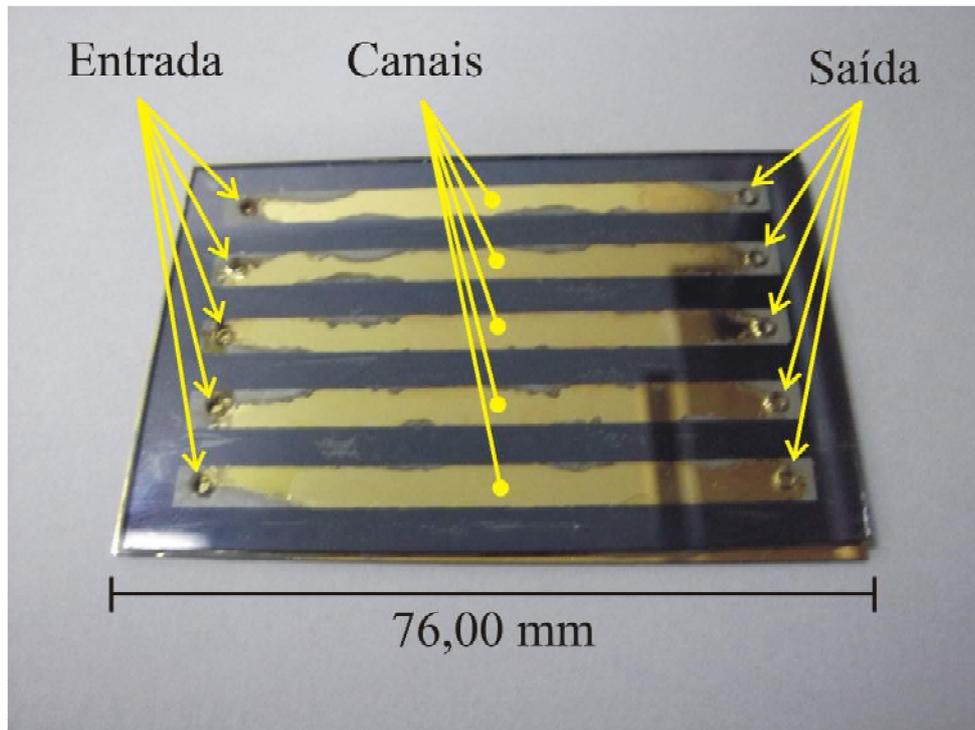


Fig. 6.5 Fotografia do dispositivo sensor desenvolvido para excitação do PS na configuração de Otto.

Projetamos e construímos o dispositivo, apresentado na Fig. 6.5, durante período de pesquisa realizado no CTTC (Centre Tecnològic de Telecomunicacions de Catalunya) da Universidade Politècnica da Catalunya UPC, Espanha. Realizamos as deposições de filmes metálicos no laboratório EDT (Emerging Device Technology) da Universidade de Birmingham, Inglaterra. O sistema utilizado foi o *Cressington 308R*, apresentado na Fig. 6.6.

O sistema *Cressington 308R* realiza deposições por sputtering e evaporação e é composto pela câmara de vácuo, pelos monitores de espessura e pelas fontes que controlam a velocidade das deposições. As deposições são realizadas dentro da câmara e em sua base observa-se a pressão. Existem dois monitores de espessura um para cada tipo de deposição. O sistema conta ainda com uma bomba de vácuo, uma bomba de água para resfriamento e um cilindro de argônio para realização do plasma, não apresentados na Fig. 6.6. O diâmetro do

alvo de cromo usado no sputtering é de 38 mm e na evaporação o ouro foi colocado em uma cesta de tungstênio revestida com alumina, que atua como um cadinho. O sistema de deposição realiza apenas um dos processos por vez: “sputtering” ou evaporação.

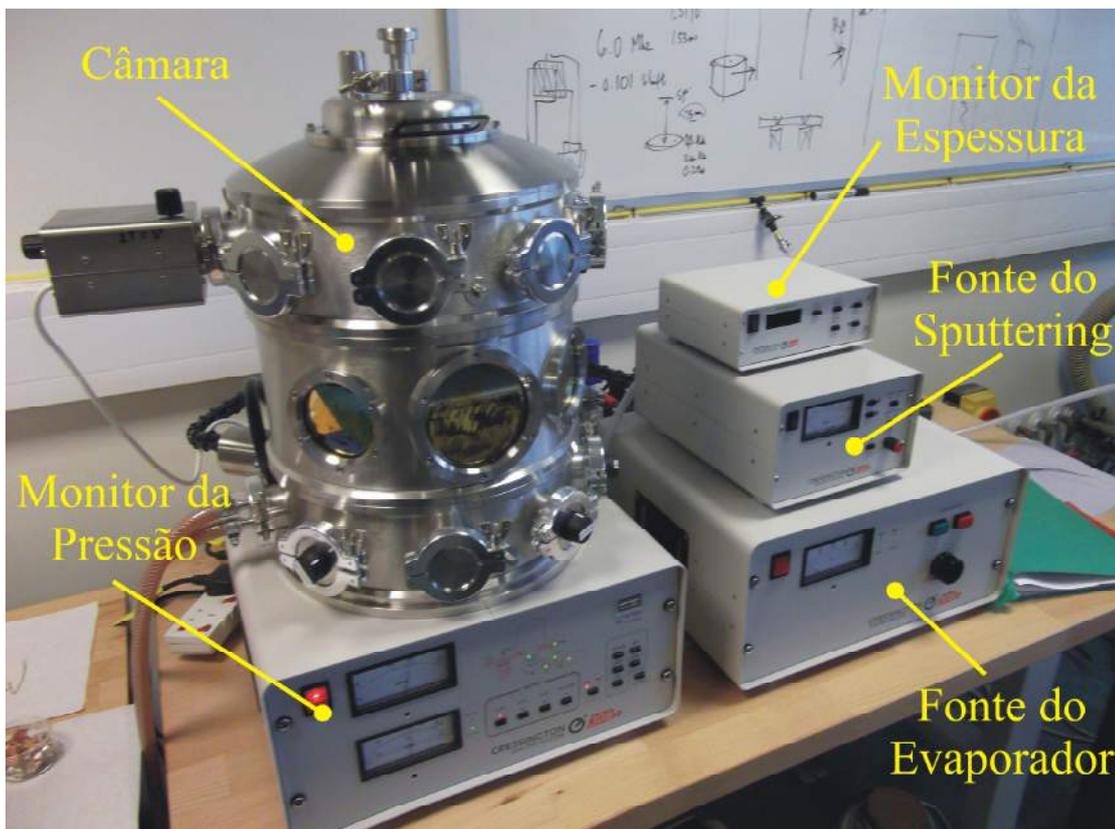


Fig. 6.6 Sistema de deposição *Cressington 308R* do laboratório EDT.

A seguir apresentaremos as etapas de construção do dispositivo sensor e alguns resultados preliminares da caracterização do dispositivo, realizada com o auxílio do reflectômetro descrito no Capítulo 3.

6.2. Construção do Dispositivo Sensor

O Dispositivo sensor proposto é composto por duas peças, sendo a primeira uma lâmina microscópica com os furos, para entrada e saída da substância a ser analisada, e com

uma fina camada de cromo. A segunda é uma pastilha de silício na qual foram construídos os canais de diversas espessuras pelo crescimento de camadas de ouro e aplicação de máscaras. A seguir apresentaremos a construção de cada uma dessas peças.

6.2.1 Construção da Lâmina Perfurada

Para a construção da primeira parte do dispositivo sensor, um slide de vidro de dimensões 50 x 76 mm com espessura de ~ 1,2 mm foi perfurado, conforme layout apresentado na Fig. 6.7. Essa configuração foi obtida de modo a permitir a conexão dos dutos de entrada e saída da amostra, deixando livre a região na qual é colocado o prisma (centro do slide).

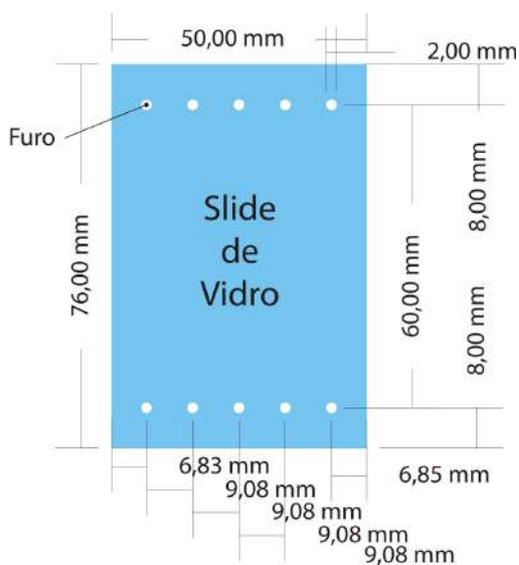


Fig.6.7 Layout de perfuração do slide de vidro.

A Fig. 6.8 apresenta em detalhes dois furos da lâmina de vidro. O slide foi marcado com uma caneta permanente, seguindo o layout da Fig. 6.7 e a região que seria perfurada foi molhada com água. Em seguida os furos foram realizados utilizando uma broca de 2 mm de diâmetro com a ponta diamantada em uma furadeira de bancada.

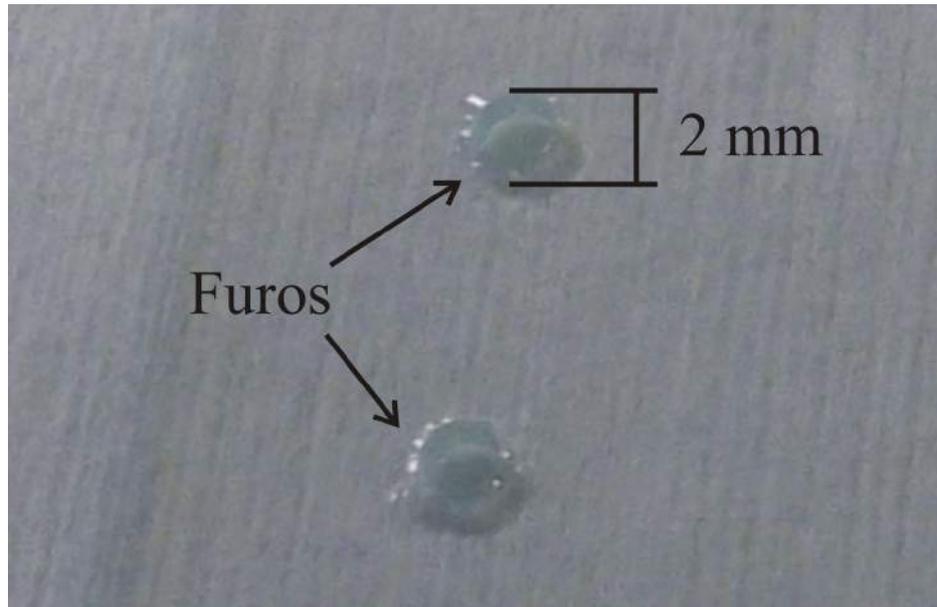


Fig. 6.8 Fotografia dos furos realizados no slide de vidro.

Após ser perfurada a lâmina deve receber uma camada de cromo na área ao redor da posição na qual ficarão os canais, conforme ilustrado na Fig. 6.9. Essa camada de cromo melhora a aderência entre as duas peças do dispositivo que foram fixadas com uma cola epóxi de prata. Para realizar a deposição conforme apresentado na Fig. 6.9 foram construídas máscaras de dimensões 4,5 x 66 mm. As máscaras também foram utilizadas para formar os canais de diversas espessuras conforme descrito na próxima seção. A Fig. 6.10 apresenta as máscaras e o negativo das máscaras. Elas foram obtidas cortando uma folha de cobre com uma face adesiva utilizando o sistema *LPKF ProtoLaser S*, comumente utilizado na construção de placas de circuito impresso. O *LPKF ProtoLaser S* emprega um laser de alta potência, que combinado a um sistema de posicionamento permite realizar corte em metais com alta precisão.

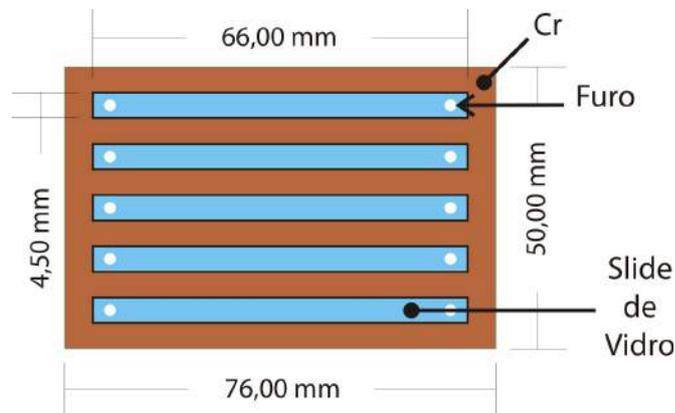


Fig.6.9 Slide de vidro perfurado com camada de cromo.

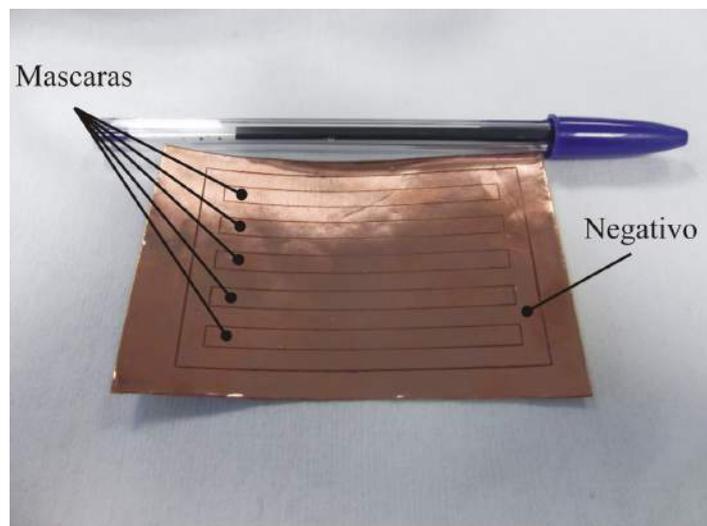


Fig. 6.10 Máscaras e negativo construídas utilizando o sistema *LPKF ProtoLaser S*.

A Fig. 6.11 apresenta as etapas de preparação da lâmina microscópica para a deposição do filme de cromo. Na Fig. 6.11 (a) a lâmina microscópica aparece furada seguindo o layout da Fig. 6.7. Para obter o alinhamento das máscaras o conjunto máscara e negativo foi colado na lâmina, conforme Fig. 6.11 (b). Em seguida retiramos apenas o negativo obtendo assim as máscaras em suas posições já alinhadas, conforme Fig. 6.11 (c). Na sequência a lâmina com as máscaras é colocada na câmara de vácuo na qual é realizada uma deposição de uma camada de cromo de 7 nm utilizando sputtering. Após a deposição as máscaras são retiradas e obtemos a configuração da Fig. 6.9. Assim a primeira peça está pronta para ser colada com a segunda. A

uma fina camada de cromo permitiu que a lâmina fosse colada com a segunda peça utilizando uma cola epóxi de prata.

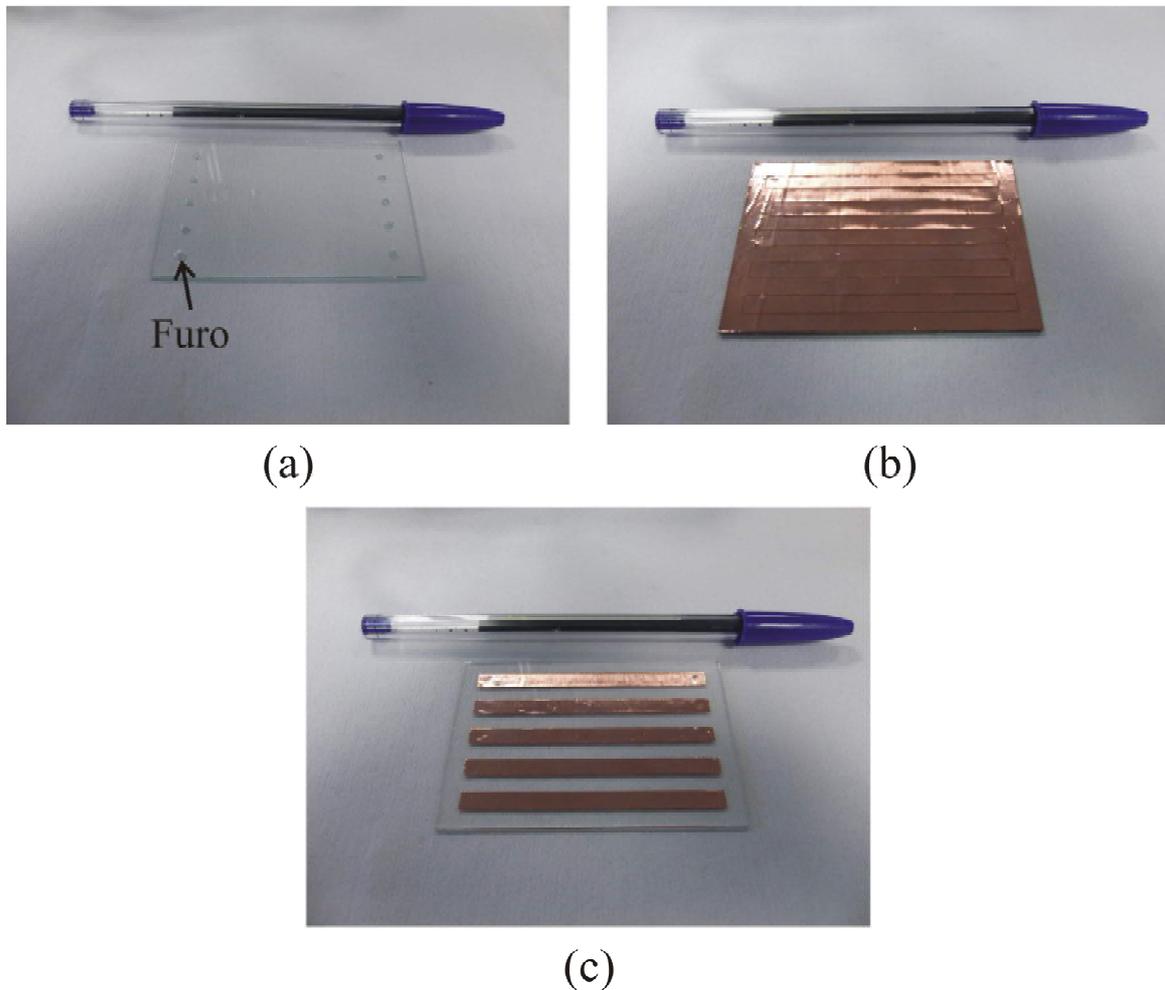


Fig. 6.11 (a) Lâmina de vidro com os furos, (b) máscaras e negativo colados na lâmina e (c) lâmina após retirada do negativo.

6.2.2 Construção dos Canais de Ouro na Pastilha de Silício

A segunda peça do dispositivo sensor foi construída sobre uma pastilha de silício de 4 polegadas. Por meio de sucessivas deposições e aplicação de máscaras, como descrito a seguir, foram formados cinco microcanais de ouro. Após a formação dos canais a pastilha de silício foi cortada nas dimensões 50 x 76 mm, conforme ilustrado na Fig. 6.12. O ouro foi escolhido

por se tratar de um metal nobre que possui uma ressonância em uma faixa angular estreita no infravermelho [26] ideal para construção de sensores químicos e biológicos.

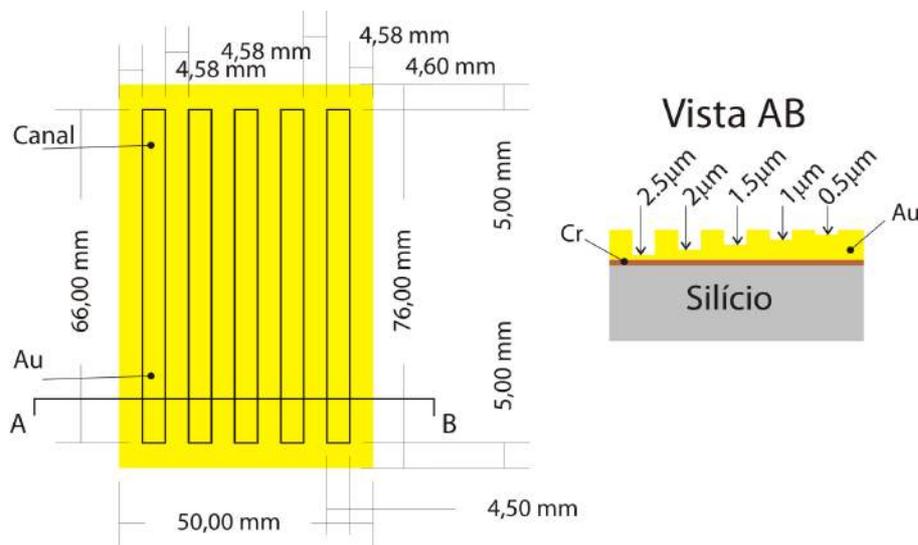


Fig. 6.12. Esquemático da peça construída sobre pastilha de silício utilizado no sistema de RPS na configuração de Otto.

A construção da segunda peça do dispositivo sensor, ilustrada na Fig. 6.12, segue as etapas:

1. Uma pastilha de silício de 4 polegadas de diâmetro recebeu inicialmente uma camada de cromo de 7 nm, usando o sputtering, para melhor aderência do filme de ouro. Na sequência foi depositada uma camada de ouro de 0,5 μm , usando evaporação, conforme ilustrado na Fig. 6.13.

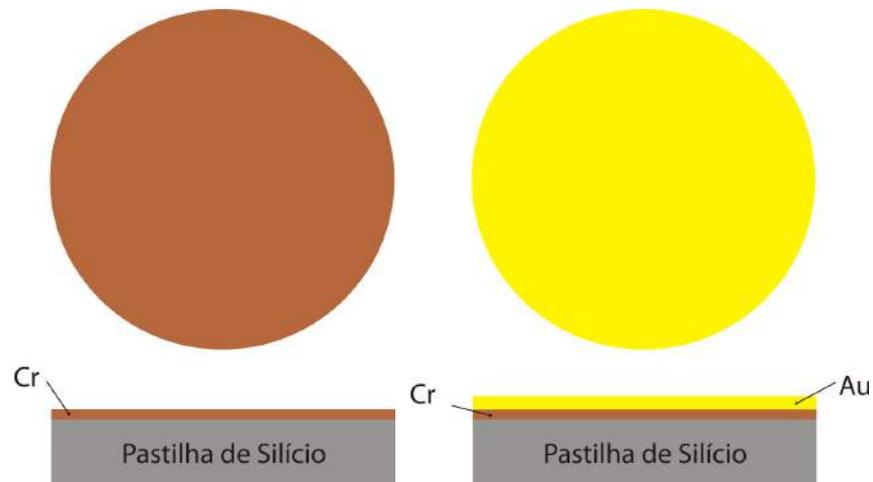


Fig. 6.13. Pastilha de silício com deposição de uma camada de cromo e depois de ouro.

2. Para a formação do canal de maior profundidade foi aplicada a primeira máscara como ilustrado na Fig. 6.14. As máscaras já possuíam adesivo, logo tornando desnecessário o uso de cola.

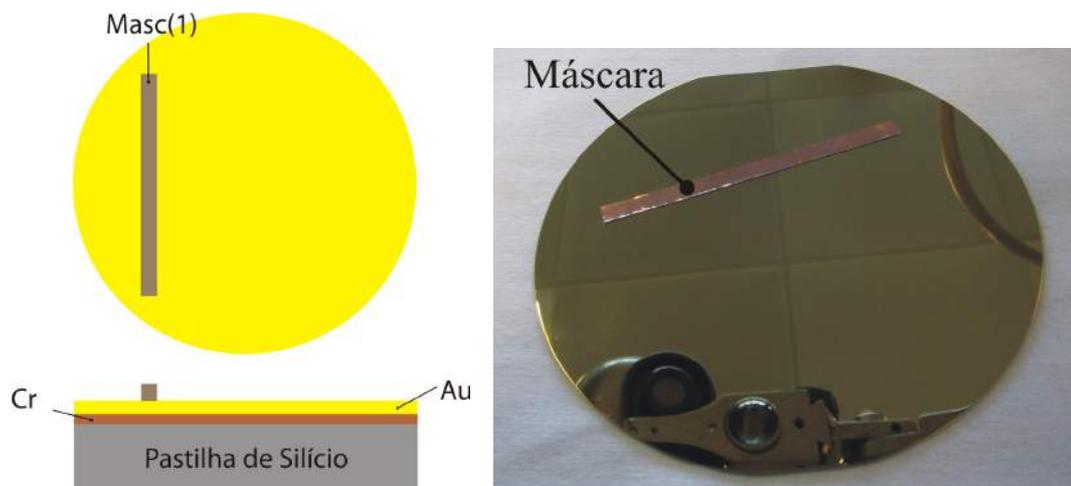


Fig. 6.14. Aplicação da primeira máscara na pastilha de silício.

3. Após colocar a primeira máscara, uma nova deposição de ouro de $0,5 \mu\text{m}$ é realizada por evaporação. Na sequência colocamos a segunda máscara utilizando o negativo das máscaras para auxiliar no alinhamento, conforme ilustrado na Fig. 6.15.

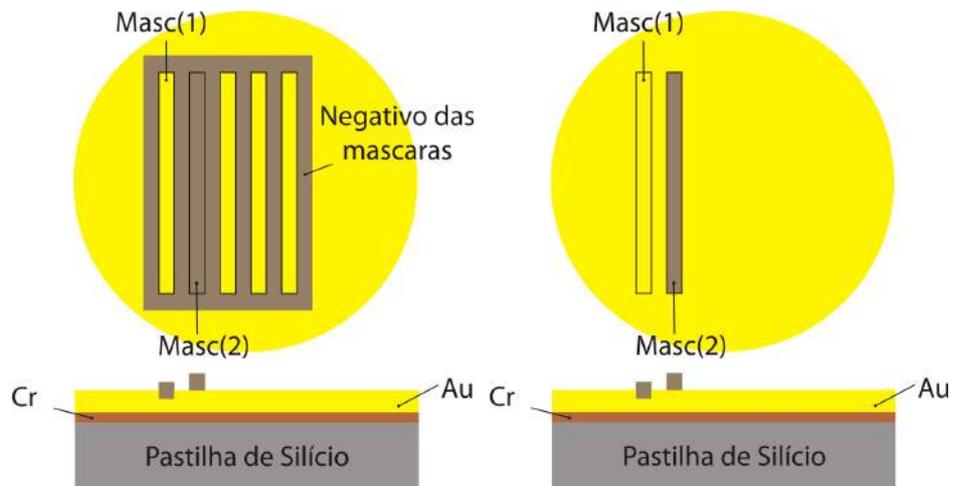


Fig. 6.15. Alinhamento e aplicação da segunda máscara na pastilha de silício.

Com luvas adequadas o negativo é colocado sobre a pastilha de silício alinhando à máscara 1. Depois colocamos a máscara 2 na posição correspondente do negativo, conforme apresentado na fotografia da Fig. 6.16.

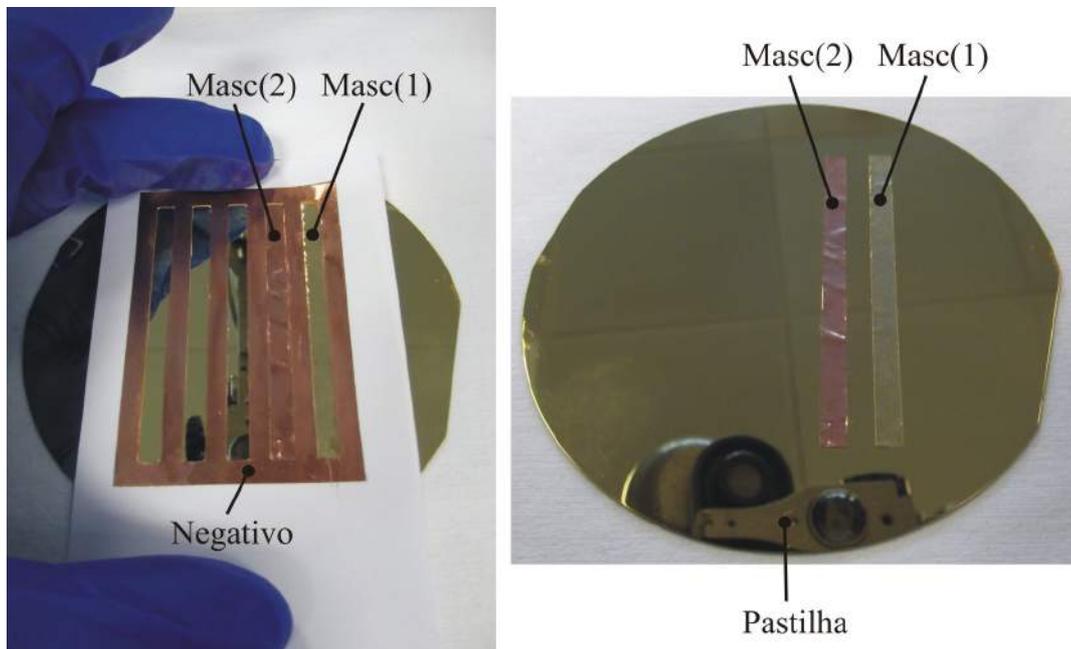


Fig. 6.16. Fotografia do alinhamento e aplicação da segunda máscara na pastilha de silício.

4. Após colocar a segunda máscara uma nova deposição de ouro de $0,5 \mu\text{m}$ é realizada utilizando evaporação. O processo de alinhamento, aplicação de uma nova máscara e deposição de $0,5 \mu\text{m}$ de ouro por evaporação foi repetido até a quarta máscara. O canal de menor profundidade foi formado pelo espaçamento da cola, que deve ser da ordem de $0,5 \mu\text{m}$. Após as deposições as máscaras são removidas e os canais são limpos com acetona para remover resíduos do adesivo, obtemos assim a configuração desejada.
5. A pastilha de silício é cortada no tamanho da lâmina de vidro $50 \text{ mm} \times 76 \text{ mm}$ e as duas peças são coladas usando uma cola epóxi de prata. Após aplicar a cola epóxi o dispositivo e colocado na prensa para obter uniformidade na fixação. Ao final obtemos a estrutura ilustrada na Fig. 6.17 e na fotografia da Fig. 6.5.

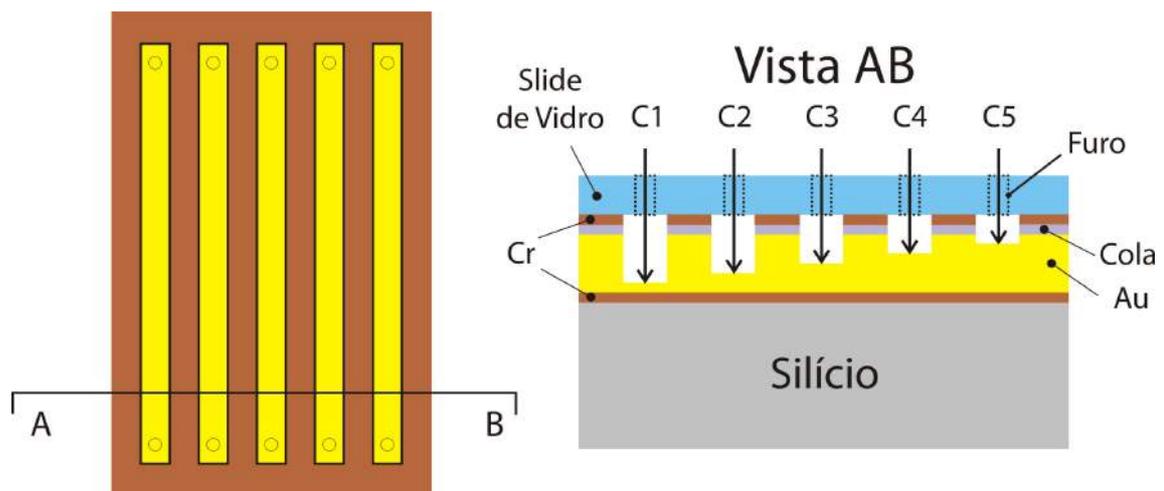


Fig. 6.17. Configuração usada para medição de RPS na configuração de Otto.

6.3. Caracterização do Dispositivo Sensor

O dispositivo ilustrado na Fig. 6.17 foi acoplado ao prisma do reflectômetro automatizado usando um óleo mineral de índice de refração próximo ao do vidro BK7 para caracterização, com os canais preenchidos com ar. O processo de colagem e prensa, realizado para fixar as peças do dispositivo, não permite conhecer exatamente a profundidade de cada canal, além disso, ficou evidenciado que a cola entrou nos canais. Assim determinaremos a

localização e a ressonância de cada canal da estrutura. Para tal, foram medidas 81 curvas de ressonância ao longo da linha AB da Fig. 6.17, que foram analisadas para caracterização da superfície do dispositivo.

A Fig. 6.18 apresenta a reflectância ao longo da linha AB da Fig. 6.17 para um ângulo fixo de $41,02^\circ$ e pode-se observar a posição de cada canal. Os limites dos canais não se apresentam de forma regular devido à cola que foi utilizada na fabricação do dispositivo que acabou se espalhando para dentro do canal. Apesar deste problema não foi evidenciado o entupimento de nenhum canal.

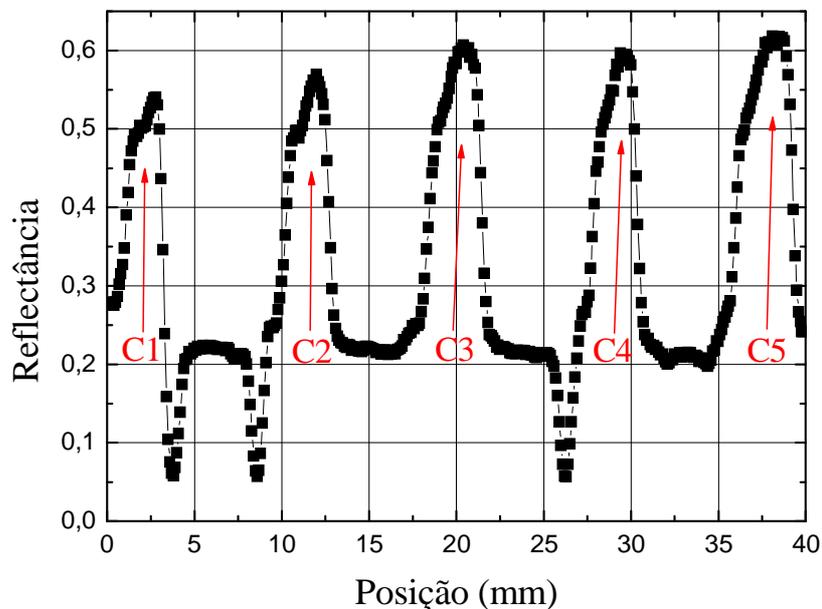


Fig. 6.18. Reflectância ao longo da linha AB da Fig. 6.17 para um ângulo fixo de $41,02^\circ$.

Com o auxílio da Fig. 6.18 foram determinadas as posições dos canais e a Fig. 6.19 apresenta a ressonância dentro dos cinco canais. Observa-se na Fig. 6.19 que a reflectância mínima aumenta de C1 até C3 e depois diminui. Observa-se ainda um deslocamento do ângulo de ressonância dos cinco canais. A ressonância que possui a menor reflectância mínima é a do canal C1 e está apresentada na Fig. 6.20. A ressonância do canal C1 apresenta uma reflectância mínima é de 0,36 e uma meia largura de 0,3 grau. A ressonância em filmes de ouro pode apresentar uma reflectância mínima próxima a zero e uma meia largura de um

décimo de grau, como a previsão teórica apresentada na Fig. 6.20 para a configuração de Otto com um canal de profundidade 2,5 μm .

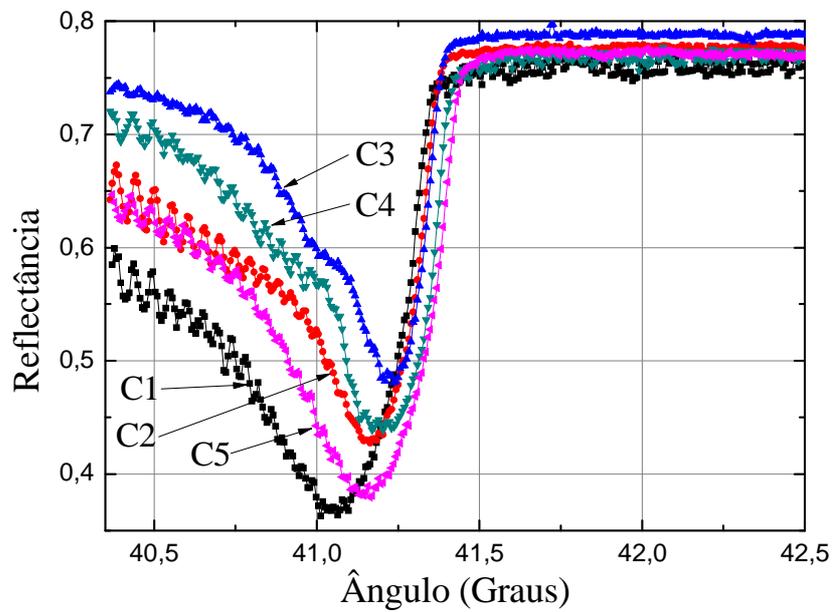


Fig. 6.19. Ressonância dentro dos cinco canais do dispositivo.

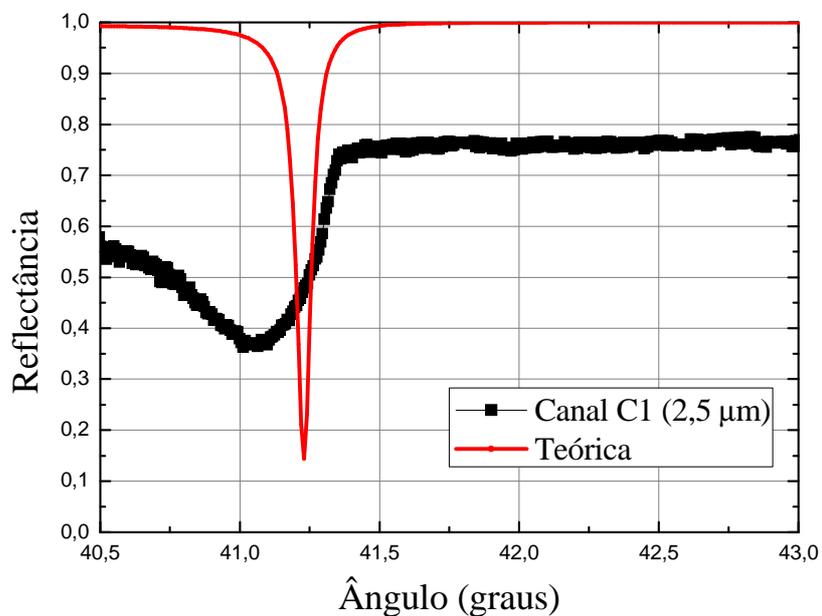


Fig. 6.20. Ressonância do canal C1.

Esses resultados indicam que provavelmente não atingimos a espessura ideal para observação do PS na configuração de Otto, que é de aproximadamente 2 μm . A fixação por meio da cola deve ter provocado um erro na profundidade dos canais. Porém, uma única curva de reflectância dentro do canal não é o suficiente para confirmar esse resultado, uma vez que a região analisada pode estar contaminada.

Em trabalhos futuros, realizaremos uma caracterização experimental da profundidade dos canais seguindo o procedimento descrito no Capítulo 5 utilizando curvas de ressonância dentro de um mesmo canal. Além desse estudo, espera-se utilizar outras técnicas para construção do dispositivo, como por exemplo, a fixação das peças pelo aquecimento das interfaces metal-metal sob pressão. Outra técnica a ser analisada é a corrosão química, que pode ser aplicada na formação dos canais. Apesar de as curvas de reflectância preliminares não mostrarem uma ressonância profunda, o dispositivo proposto possibilitará o desenvolvimento de biossensores utilizando a configuração de Otto. Além disso, novas técnicas de fabricação poderão ser testadas.

7. Conclusão e Trabalhos Futuros

O presente trabalho relatou o aprimoramento e a incorporação de novos atributos no reflectômetro óptico automatizado do Grupo de Fotônica [1] do DES – UFPE. Foi desenvolvido um novo suporte para o prisma que permite a substituição de amostras de forma rápida. Incorporamos ainda ao reflectômetro um sistema controlado por computador capaz de realizar um fluxo laminar, que será aplicado na construção de biossensores. Apresentamos o emprego do reflectômetro no desenvolvimento de novas aplicações da técnica de Ressonância de Plásmons de Superfície, tais como, a otimização da espessura de filmes de paládio para construção de sensores ópticos de hidrogênio e a caracterização de uniformidade de superfícies metálicas. A contribuição final deste trabalho foi a concepção e fabricação de um dispositivo sensor inovador capaz de excitar o PS na configuração de Otto.

Filmes de paládio depositados diretamente sobre uma lâmina microscópica de vidro e sobre uma lâmina com uma pré-camada de siloxano foram fabricados e aplicados na detecção de hidrogênio. Os resultados mostraram que os filmes sem siloxano com espessura variando entre 10 e 17 nm apresentam uma diferença de reflectância ou sensibilidade de aproximadamente 0,1. Espessuras próximas a 10 nm devem ser utilizados, pois possuem tempo de resposta de 10 s. Os filmes com a pré-camada de siloxano só apresentam sensibilidade próximo a 0,1 para espessuras maiores que 17 nm, produzindo assim um tempo de resposta de 70 s. Além disso, não se observou aumento substancial de sensibilidade na detecção de RPS em filmes de Pd/Siloxano conforme observado por Xu et al em sensores resistivos [9]. Isso porquê, o efeito observado pelos autores ocorre em uma região de espessura média da ordem de 3 nm, região essa em que o efeito de RPS em filmes de Pd exibe muito pouca sensibilidade ao Hidrogênio para $\lambda = 980$ nm. No entanto, há possibilidade de se explorar o efeito de aumento de sensibilidade em filmes de Pd/Siloxano, relatado por Xu et al, na região espectral do visível em direção ao ultravioleta. Nessa região duas situações podem ocorrer. Uma delas é poder se obter uma melhor sensibilidade do efeito de RPS para espessuras médias de Pd da ordem de 3 nm. Uma segunda possibilidade interessante é a excitação de plásmons localizados que no visível e ultravioleta próximo podem se manifestar

de forma mais intensa e que são fortemente sensíveis à permissividade complexa do metal. Assim, torna-se importante realizar estudos mais aprofundados quando à resposta espectral óptica de filmes de Pd e Pd/Siloxano para uma melhor correlação com os resultados de Xu et al.

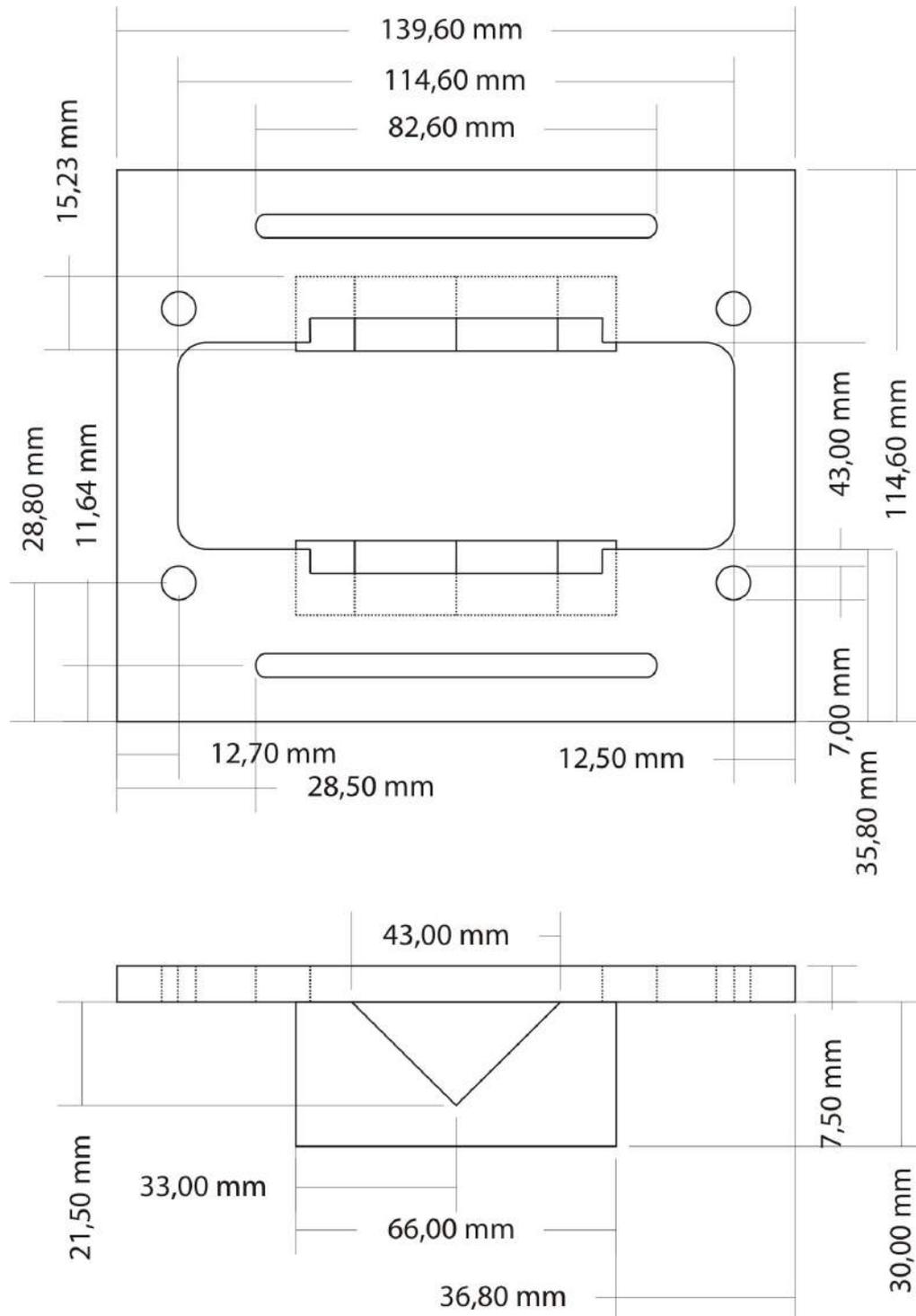
Apresentamos o processo de determinação da espessura e da permissividade complexa de filmes metálicos finos. O processo foi validado pela caracterização da superfície de um filme de ouro fabricado por evaporação por feixe de elétrons, com espessura nominal de 55 nm. Um código *Mathcad* desenvolvido extraiu as características do filme a partir de 121 curvas experimentais de reflectância, distribuídas em uma área de 2 cm x 2 cm. Os valores obtidos de espessura e parte real da permissividade apresentaram concordância com o esperado. Um erro relativo máximo de aproximadamente 250 % foi encontrado nos valores obtidos para a parte imaginária da permissividade. Essa diferença pode ser explicada pelo aumento das perdas devido à fina espessura do filme ou ainda pela sua contaminação.

Propomos um dispositivo sensor inovador baseado no efeito de RPS na configuração de Otto, ainda não abordada na literatura com aplicações práticas em sensores. Essa configuração possui um metal espesso o que garante uma maior estabilidade. Além disso, em sensores práticos uma fina camada de cromo é usada para maior aderência do ouro ao vidro. Na configuração de Otto a camada de Cr não altera as características da ressonância uma vez que o filme é espesso. Os processos aplicados na sua construção são métodos largamente utilizados na indústria de circuitos eletrônicos integrados, tais como deposições por evaporação e sputtering, o que facilita sua replicação. A proposta é que ele seja descartável e de baixo custo para aplicação em larga escala. A caracterização preliminar do dispositivo foi realizada com o auxílio do reflectômetro. Foram obtidas 81 curvas de ressonância na superfície do dispositivo. A análise realizada permitiu localizar a posição e a ressonância dentro de cada canal da estrutura.

O sistema de controle de fluxo poderá ser integrado ao novo dispositivo sensor para o desenvolvimento de uma nova classe de biossensores, com aplicação, por exemplo, em imunoenaios. Em trabalhos futuros, o processo de caracterização de superfícies metálicas

deve ser revalidado pela análise de novos filmes metálicos de ouro e outros metais, tais como paládio, prata e alumínio. Desenvolveremos novos dispositivos sensores semelhantes ao que foi proposto neste trabalho, explorando algumas técnicas de maior precisão na definição das profundidades dos canais, como por exemplo, a corrosão química controlada (etching), entre outras.

Anexo I: Suporte do Prisma



Anexo II: Código *Mathcad* Aplicado na Caracterização de Filmes Metálico

Uniformity Calculation for SPR experiments comprising a BK7-Gold-Air structure

Eduardo Fontana and Gustavo O. Cavalcanti

11/20/2012 --> 11/25/2012

1. List of constants, variables and functions

- x = Variable that represents wavelength in microns
- y = Angle in degrees
- d = Metal film thickness in microns
- ϵ_1 = BK7 permittivity
- $\epsilon(x)$ = Column vector containing the three permittivities of the structure in increasing order
- ϵ_2 = Complex variable representing metal permittivity
- r_{single} = Single interface reflectivity for either s- or p-waves
- λ = Operating wavelength
- s = sign parameter (+1,-1) for the two choices of initial guess of the best fit procedure
- cel = Used to designate the order of the data file (0,1,2,...,120)
- $\text{ref}(x,y,\epsilon_2,d)$ = reflectivity of BK7-Gold-Air structure
- $\text{Data}(\text{cel})$ = Input data, with correct scale factor for reflectances
- $\text{Lorentz}(y,\text{Par})$ = Lorentzian function at angle y and for three parameters defined by vector Par
- $\text{ResPar}(\text{cel})$ = 3-element vector with the values of R_{min} , $\text{Re}K$ and $\text{Im}K$ obtained from reflectance data. $\text{Re}K$ and $\text{Im}K$ are relative to free-space wavelength
- $\text{InitialGuess}(\text{cel},s)$ = 3-element vector with a first estimate of initial guess of $\text{Re}(\epsilon_2)$, $\text{Im}(\epsilon_2)$ and d
- $\text{F}(\text{cel},s,X)$ = 3-element vector function used to determine a better initial guess from initial vector X (containing initial estimates of $\text{Re}(\epsilon_2)$, $\text{Im}(\epsilon_2)$ and d) for $\text{ResPar}(\text{cel})$ vector
- $\delta M(\text{cel},s,X)$ = 3×3 matrix. The i -th row is the gradient of F_i relative to coordinate X_j . This matrix is used to determine a better initial guess from the solution of a set of nonlinear equations of the elements of F
- $\text{BetterGuess}(\text{cel},s)$ = 3-element vector with improved initial guess for the parameters $\text{Re}(\epsilon_2)$, $\text{Im}(\epsilon_2)$ and d
- $R(y,\text{par})$ = Reflectance at angle y (in degrees) for 3-element vector par , in which $\epsilon_2 = \text{par}_0 + 1i \cdot \text{par}_1$ and $d = \text{par}_2$
- $R1(\text{MyVector},\text{par})$ = Vectorized version of R , i.e., a vector with all reflectances for $\text{MyVector} = \text{Data}(\text{cel}) \langle 0 \rangle$ (column zero of $\text{Data}(\text{cel})$)
- $dR(y,\text{par})$ = Gradient of reflectance at angle y (in degrees) at the parameter vector par
- $DR(\text{MyVecor},\text{par},n)$ = Vectorized version of dR
- BestFit = Best fit parameters organized in a 3×121 matrix. Each column contains real and imaginary parts of complex permittivity and thickness, obtained for the corresponding data file.

2. BK7 permittivity from Selmeier's Equation

$$A := (1.03961212 \quad 0.231792344 \quad 1.01046945)^T$$

$$B := (0.00600069867 \quad 0.0200179144 \quad 103.560653)^T$$

Expansion
coefficients

$$\epsilon_1(x) := 1 + \sum_{i=0}^2 \left(\frac{A_i \cdot x^2}{x^2 - B_i} \right) \quad \text{BK7 permittivity}$$

$$\epsilon(x, \epsilon_2) := (\epsilon_1(x) \quad \epsilon_2 \quad 1)^T \quad \text{Permittivity of the structure}$$

3. Generalized reflectivity function

A. Single interface reflectivity

$$r_{\text{single}}(E, K, \text{pol}) := \begin{cases} \frac{K_0 - K_1}{K_0 + K_1} & \text{if } \text{pol} = 0 \\ \frac{E_1 \cdot K_0 - E_0 \cdot K_1}{E_1 \cdot K_0 + E_0 \cdot K_1} & \text{otherwise} \end{cases}$$

$E = 2$ -element vector for two contacting media
 $\text{pol} = 0$ (s polarization); $\text{pol} = 1$ (p polarization)
 $K = 2$ -element column matrix with the two longitudinal wavevectors of the contacting media

B. Set operating wavelength

$$\lambda := 0.9751$$

C. Multilayer reflectivity

- $\lambda =$ Wavelength in microns
- $\theta =$ Incidence angle in radians
- $\epsilon_2 =$ Metal complex permittivity
- $d =$ Metal film thickness in microns

$$r_{\text{ref}}(x, y, \epsilon_2, d) := \begin{cases} \lambda \leftarrow x \\ \theta \leftarrow y \cdot \frac{\pi}{180} \\ \text{for } i \in 0..2 \\ \left| \begin{array}{l} k_i \leftarrow \sqrt{\epsilon(x, \epsilon_2)_i - \epsilon_1(x) \cdot \sin(\theta)^2} \\ k_i \leftarrow \text{if}(\text{Im}(k_i) > 0, -k_i, k_i) \end{array} \right. \\ r_{12} \leftarrow r_{\text{single}}(\text{submatrix}(\epsilon(x, \epsilon_2), 0, 1, 0, 0), \text{submatrix}(k, 0, 1, 0, 0), 1) \\ r_{23} \leftarrow r_{\text{single}}(\text{submatrix}(\epsilon(x, \epsilon_2), 1, 2, 0, 0), \text{submatrix}(k, 1, 2, 0, 0), 1) \\ r \leftarrow \frac{r_{12} + r_{23} \cdot \exp\left(-i \cdot k_1 \cdot \frac{4 \cdot \pi}{x} \cdot d\right)}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot \exp\left(-i \cdot k_1 \cdot \frac{4 \cdot \pi}{x} \cdot d\right)} \\ r \end{cases}$$

4. Read the Data and apply a correction factor of 0.982 (obtained from calibration experiment)

Parameters:

cel = Cell number, ranging from 0 to 120. Each file has 400 data points

Column zero = Angle in degrees

Column 1 in Data = Corrected internal reflectance values

csort function is used to sort all rows in ascending angle values

DataPath := CWD

Find current working directory

```
Data(cel) := Path ← concat(DataPath, "au_121-2\input\Celula ")
              index ← num2str(cel)
              FileName ← concat(Path, index, ".prn")
              Temp ← READPRN(FileName)
              Temp<sup>1</sup> ← 0.982 · Temp<sup>1</sup>
              Output ← csort(Temp, 0)
              Output
```

5. Determine resonance parameters from the data

ResPar(ce1) is a 3-element vector of the estimated parameters, as follows:
 Element 1 - Minimum reflectance
 Element 2 - Real part of the SP Wavevector (normalized by $2\pi/\lambda$)
 Element 3 - Imaginary part of SP wavevector (normalized by $2\pi/\lambda$)

```

ResPar(ce1) :=
  Angle ← Data(ce1)<0>
  Signal ← Data(ce1)<1>
  MaxSignal ← max(Signal)
  MinSignal ← min(Signal)
  AverageSignal ←  $\frac{\text{MaxSignal} + \text{MinSignal}}{2}$ 
  Rmin ← MinSignal
  iter ← 0
  TempSignal ← MaxSignal
  while TempSignal > AverageSignal
    TempSignal ← Data(ce1)iter, 1
    iter ← iter + 1
  HWAngle ← Data(ce1)iter, 0
  while TempSignal > MinSignal
    TempSignal ← Data(ce1)iter, 1
    iter ← iter + 1
  ResAngle ← Data(ce1)iter, 0
  par ←  $\begin{pmatrix} \text{Rmin} \\ \sqrt{\epsilon_1(\lambda)} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{180} \cdot \text{ResAngle}\right) \\ \left| \sqrt{\epsilon_1(\lambda)} \cdot \left[ \sin\left(\frac{\pi}{180} \cdot \text{ResAngle}\right) - \sin\left(\frac{\pi}{180} \cdot \text{HWAngle}\right) \right] \right| \end{pmatrix}$ 
  par
    
```

6. Determine initial guess for complex permittivity and thickness

$$\begin{aligned}
 \text{KR}(w, \text{eps}, \text{par}) := & \left\{ \begin{array}{l}
 \text{K0} \leftarrow \sqrt{\left(\frac{\text{eps}}{\text{eps} + 1}\right)} \\
 \text{arg} \leftarrow \frac{-i \cdot 4 \cdot \pi \cdot w}{\lambda} \cdot \frac{\text{eps}}{\sqrt{\text{eps} + 1}} \\
 \text{arg} \leftarrow \text{if}(\text{Re}(\text{arg}) > 0, -\text{arg}, \text{arg}) \\
 \text{K1} \leftarrow \text{K0} \cdot \left(\frac{2}{\text{eps} + 1}\right) \left(\frac{\text{eps}}{\text{eps} + 1}\right)^{\frac{3}{2}} \\
 \text{K1} \leftarrow \text{K1} \cdot \exp(\text{arg}) \\
 \text{out} \leftarrow \text{par} - |\text{Im}(\text{K1})| \\
 \text{out}
 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

KR= Difference between expected value of Im(K1), represented by parameter par, from data and that calculated by use of estimated complex permittivity eps and thickness w

$$\text{dKR}(w, \text{eps}, \text{par}) := \frac{\text{KR}(w + 0.001 \cdot w, \text{eps}, \text{par}) - \text{KR}(w, \text{eps}, \text{par})}{0.001 \cdot w}$$

Numerical derivative of KR

```

InitialGuess(ce1, s) :=
par ← ResPar(ce1)
η ←  $\frac{1}{1 - \text{par}_0} \cdot (1 + \text{par}_0 + s \cdot 2 \cdot \sqrt{\text{par}_0})$ 
corr ← 0
err ← 1000
Kr ← par1
Reε ←  $\frac{K_r^2}{1 - K_r^2}$ 
Imε ←  $-2 \cdot \frac{\text{Re}\epsilon \cdot (\text{Re}\epsilon + 1)}{\text{par}_1} \cdot \frac{\eta}{\eta + 1} \cdot \text{par}_2$ 
ε ← Reε + i · Imε
K0 ← if  $\left( \text{Im} \left( \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon + 1}} \right) < 0, -\sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon + 1}}, \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon + 1}} \right)$ 
arg ←  $K_0 \cdot \left( \frac{\epsilon}{\epsilon + 1} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\epsilon + 1}$ 
d ←  $\frac{\lambda}{4\pi} \cdot \frac{\sqrt{|\text{Re}\epsilon| - 1}}{|\text{Re}\epsilon|} \cdot \ln \left[ 2 \cdot \frac{(\eta + 1)}{\text{par}_2} \cdot |\text{Im}(\text{arg})| \right]$ 
err ← 1000
while err > 0.01
    F0 ← KR  $\left( d, \epsilon, \frac{\text{par}_2}{\eta + 1} \right)$ 
    dF ← dKR  $\left( d, \epsilon, \frac{\text{par}_2}{\eta + 1} \right)$ 
    δw ←  $\frac{-F_0}{dF}$ 
    d ← d + δw
    err ←  $\left| \frac{\delta w}{d} \right|$ 
output ←  $\begin{pmatrix} \text{Re}\epsilon \\ \text{Im}\epsilon \\ d \end{pmatrix}$ 
output
    
```

Rough initial guess of complex permittivity and thickness for data file ce1 at a given sign s (1 or -1)

7. Improvement in Initial Guess by solving a set of nonlinear equations

Define functions from ambiguity paper

$$\begin{aligned}
 F(\text{cel}, s, X) := & \left\{ \begin{array}{l}
 \text{input} \leftarrow \text{ResPar}(\text{cel}) \\
 K0 \leftarrow \sqrt{\frac{X_0 + i \cdot X_1}{X_0 + i \cdot X_1 + 1}} \\
 \text{arg} \leftarrow \frac{-i \cdot 4 \cdot \pi \cdot X_2}{\lambda} \cdot \frac{X_0 + i \cdot X_1}{\sqrt{X_0 + i \cdot X_1 + 1}} \\
 \text{arg} \leftarrow \text{if}(\text{Re}(\text{arg}) > 0, -\text{arg}, \text{arg}) \\
 K1 \leftarrow K0 \cdot \left(\frac{2}{X_0 + i \cdot X_1 + 1} \right) \left(\frac{X_0 + i \cdot X_1}{X_0 + i \cdot X_1 + 1} \right)^{\frac{3}{2}} \\
 K1 \leftarrow K1 \cdot \exp(\text{arg}) \\
 \eta \leftarrow \frac{1}{1 - \text{input}_0} \cdot (1 + \text{input}_0 + s \cdot 2 \cdot \sqrt{\text{input}_0}) \\
 \text{dif0} \leftarrow \text{input}_1 - |\text{Re}(K0)| - |\text{Re}(K1)| \\
 \text{dif1} \leftarrow \text{input}_2 - |\text{Im}(K0)| - |\text{Im}(K1)| \\
 \text{dif2} \leftarrow |\text{Im}(K1)| - \frac{|\text{Im}(K0)|}{\eta} \\
 \text{dif} \leftarrow (\text{dif0} \quad \text{dif1} \quad \text{dif2})^T \\
 \text{dif}
 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

F is a 3-element function having roots at the initial guess with initial estimated X (3-element vector). SPR resonance parameters are set by ResPar(cel)

$$d(X) := 10^{-2} \cdot \text{diag}(X) \quad \text{Differential element matrix}$$

$$\delta M(\text{cel}, s, X) := \left\{ \begin{array}{l}
 \text{for } i \in 0..2 \\
 \text{for } j \in 0..2 \\
 \text{grad}_{i,j} \leftarrow \frac{F(\text{cel}, s, X + d(X)^{i,j})_i - F(\text{cel}, s, X)_i}{d(X)_{j,j}} \\
 \text{grad}
 \end{array} \right.$$

3x3 matrix. The i-th row is the gradient of Fi relative to coordinate Xj. This matrix is used to determine a better initial guess from the solution of a set of nonlinear equations of the elements of F

```

BetterGuess(ce1, s) :=
  X ← InitialGuess(ce1, s)
  err ← 1000
  while err > 0.001
    F0 ← F(ce1, s, X)
    δX ← -(δM(ce1, s, X)-1 · F0)
    X ← X + δX
    err ← max(|δX/X|)
  X
    
```

3-element vector with improved initial guess for the parameters $\text{Re}(\epsilon_2)$, $\text{Im}(\epsilon_2)$ and d

8. Calculate best fit parameters

$$R(y, \text{par}) := \left(\left| \text{ref}(\lambda, y, \text{par}_0 + i \cdot \text{par}_1, \text{par}_2) \right| \right)^2$$

Reflectance for metal film parameters defined by 3-element vector par

$$\delta(\text{par}) := 10^{-3} \cdot \text{diag}(\text{par})$$

Differential matrix

$$dR(y, \text{par}) := \begin{pmatrix} \frac{R(y, \text{par} + \delta(\text{par})^{(0)}) - R(y, \text{par})}{\delta(\text{par})_{0,0}} \\ \frac{R(y, \text{par} + \delta(\text{par})^{(1)}) - R(y, \text{par})}{\delta(\text{par})_{1,1}} \\ \frac{R(y, \text{par} + \delta(\text{par})^{(2)}) - R(y, \text{par})}{\delta(\text{par})_{2,2}} \end{pmatrix}$$

```

R1(MyVector, par) :=
  M ← rows(MyVector)
  for i ∈ 0..M-1
    fi ← R(MyVectori,0, par)
  f
    
```

Vectorized version of R

```

DR(MyVector, par, n) :=
  M ← rows(MyVector)
  for i ∈ 0..M-1
    fi ← dR(MyVectori,0, par)n
  f
    
```

Vectorized version of dR

The best fit procedure uses nonlinear regression analysis in the formalism developed by Fontana (<http://www.ufpe.br/fontana/ee903>).

The program BestFit returns all best fit parameters for all data in a 3x121 matrix (121 data files). The first initial guess for the first file is calculated with the BetterGuess function. The other initial guesses are calculated by using the best fit parameter of the previous iteration as initial guess of the current iteration.

```
BestFit := | cel ← 0
           | par ← BetterGuess(0,1)
           | while cell < 121
           |   ε ← par0 + i·par1
           |   Y ← Data(cel)<0>
           |   W ← Data(cel)<1>
           |   err ← 1000
           |   while err > 0.001
           |     F ← R1(Y,par)
           |     Mt ← augment(DR(Y,par,0),DR(Y,par,1),DR(Y,par,2))
           |     M ← MtT
           |     delpar ← (M·Mt)-1·M·(W - F)
           |     par ← par + delpar
           |     err ← max(  $\left| \frac{\text{delpar}}{\text{par}} \right|$  )
           |   parout<cel> ← par
           |   cel ← cel + 1
           | parout
```

9. Output Best Fit Parameters

Best Fit Output File including surface coordinates

```
OutputFile1 := | rows ← submatrix(Data(0),0,0,3,4)
                | for cel ∈ 1 .. 120
                |   rows ← stack(rows,submatrix(Data(cel),0,0,3,4))
                |   out ← augment(rows,BestFitT)
                |   out
```

Improved initial guess output file including surface coordinates

```
OutputFile2 := | row ← augment(submatrix(Data(0),0,0,3,4),BetterGuess(0,1)T)
                | for cel ∈ 1 .. 120
                |   row ← stack(row, augment(submatrix(Data(cel),0,0,3,4),BetterGuess(cel,1)T))
                |   row
```

...\BestFitParameters1.txt

OutputFile1

...\InitialGuess.txt

OutputFile2

Anexo III: Artigos Publicados

Artigos publicados em periódicos fora do âmbito da tese.

- Fontana, E. ; Martins Filho, J. F. ; Oliveira, S. C. ; Cavalcanti, F. J. M. M. ; Lima, R. A. ; Cavalcanti, G. O. ; Prata, T. L. ; Lima, R. B. “Sensor Network for Monitoring the State of Pollution of High-Voltage Insulators Via Satellite,” IEEE Transactions on Power Delivery, v. 27, p. 953-962, 2012.
- Fontana, E. ; Martins Filho, J. F. ; Lima, R. A. ; Cavalcanti, G. O. ; Prata, T. L. ; Lima, R. B. ; Oliveira, S. C. ; Cavalcanti, F. J. M. M. “Satellite System Developed for Monitoring Insulator Pollution Levels on Transmission Lines in Brazil,” Insulator News and Market Report, v. 19, p. 46-55, 2011.

Artigos em preparação para publicação em periódico no âmbito na tese.

- Eduardo Fontana, Gustavo Oliveira Cavalcanti and Daniel Ferreira da Ponte, “Maintaining Laser Footprint Stationary During Angular Scan in Internal Reflection Experiments,” Optics Letters.
- Gustavo Oliveira Cavalcanti, Marcus Alves de Luna, Daniel Ferreira da Ponte and Eduardo Fontana, “Automated Reflectometer for Surface Plasmon Resonance Studies in the Infrared,” IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement.
- Gustavo Oliveira Cavalcanti, Antonio Azevedo da Costa, Sérgio Campello Oliveira and Eduardo Fontana, “Thickness Dependence of the Response of Pd films to Hydrogen Under Surface Plasmon Resonance,” Applied Optics or Journal of Applied Physics.

- Eduardo Fontana, Gustavo Oliveira Cavalcanti, Ignacio Llamas-Garro and M. Lancaster, “Otto Chip for Applications in Surface Plasmon Resonance Based Sensors,” Electronics Letters.

Artigos apresentados e publicados em conferências no âmbito na tese.

- Cavalcanti, G. O. ; Fontana, E. , “Caracterização da Uniformidade de Filmes Metálicos por Ressonância de Plásmons de Superfície,” MOMAG 2012, João Pessoa. Anais do MOMAG 2012, SBMO, v. 1. p. 1-4, 2012.
- Cavalcanti, G. O. ; Fontana, E. ; Costa, A. A. , “Hydrogen Detection Using Surface Plasmon Resonance on Palladium-Siloxane films,” SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference, Natal, 2011. IEEE Press, v. 1. p. 461-463, 2011.
- Cavalcanti, G. O. ; Fontana, E. ; Costa, A. A. ; Oliveira, S. C. , “Dependência com a Espessura da Permissividade Complexa de Paládio Hidrogenado por Ressonância de Plásmons de Superfície,” MOMAG 2010, Vila Velha. Anais do MOMAG 2010, SBMO, v. 1. p. 556-559, 2010.
- Cavalcanti, G. O. ; Oliveira, S. C. ; Fontana, E. ; Costa, A. A. , “Wavelength and Pd Thickness Optimization for SPR-Based Hydrogen Sensors,” Frontiers in Optics 2009, San Jose. Optical Society of America, v. 1. p. 1-2, 2009.

Artigos publicados em congresso fora do âmbito na tese

- Lima, R. A. ; Fontana, E. ; Martins Filho, J. F. ; Prata, T. L. ; Cavalcanti, G. O. ; Lima, R. B. ; Oliveira, S. C. ; Cavalcanti, F. J. M. M. , “Monitoring Pollution Deposition in High

Voltage Insulators Via Satellite,” MOMAG 2010, Vila Velha. Anais do MOMAG 2010. SBMO, v. 1. p. 474-478, 2010.

- Lima, R. A. ; Fontana, E. ; Martins Filho, J. F. ; Prata, T. L. ; Cavalcanti, G. O. ; Lima, R. B. ; Oliveira, S. C. ; Cavalcanti, F. J. M. M. , “Remote Monitoring of the Degree of Pollution of High Voltage Insulator Strings via Satellite with a Sensor System Network,” IEEE Sensors 2010, Waikoloa, 9th IEEE Conference on SENSORS. IEEE Press, v. 1. p. 1113-1117, 2010.
- Lima, R. A. ; Fontana, E. ; Martins Filho, J. F. ; Prata, T. L. ; Cavalcanti, G. O. ; Lima, R. B. ; Oliveira, S. C. ; Cavalcanti, F. J. M. M., “Satellite Telemetry System for Pollution Detection on Insulator Strings of High-Voltage Transmission Lines,” SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference, Belém, 2009. IEEE Press, v. 1. p. 1-4, 2009.

Referências Bibliográficas

- [1] Gustavo Oliveira Cavalcanti, “Reflectômetro Controlado por Computador e sua Aplicação na Detecção de Hidrogênio com Filmes Finos de Paládio e Ouro/Paládio”, Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Fevereiro de 2008.
- [2] T. Suzuki, Y. Teramura, K. Inokuma, I. Kanno, H. Iwata and H. Kotera, “Development of Biosensor Chip for Clinical Diagnosis Using Surface Plasmon Resonance Imaging with Multi-Microchannels,” International Conference on Microtechnologies in Medicine and Biology Okinawa, Japan, pp.116-118, 2016.
- [3] Chi Lok Wong, Kin Fong Lei, Winnie W. Y. Chow, Ho Pui Ho, Wen J. Li, Siu-Kai Kong and Kwok Sum Chan, “Chemical and Biological Detection using Microfluidic Platform and Surface Plasmon Resonance Imaging Sensor,” IEEE Conference on Sensor, Irvine, CA, USA, pp. 187-190, 2005.
- [4] K. Vysokinos, S. Papaioannou, D. Kalavrouziotis, J.-C. Weeber, K. Hassan, L. Markey, A. Dereux, A. Kumar, S.I. Bozhevolnyi, M. Baus, G. Giannoulis, D. Apostolopoulos, H. Avramopoulos, and N. Pleros, “Low energy routing platforms for optical interconnects using active plasmonics integrated with silicon photonics”, 14th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON’2012), Coventry, England, pp. 1-4, 2012.
- [5] E. Kretschmann, “Determination of optical constants of metals through the stimulation of surface plasma oscillations,” (in German), Z. Phys. Vol.241, No.4, pp. 313-324, 1971.
- [6] A. Otto, “Spectroscopy of surface polaritons by attenuated total reflections,” Optical Properties of solids, Chapter 13, pp. 677-729, ed. North-Holland, 1975.

- [7] R. C. Jorgenson and S. S. Yee, "A fiber-optic sensor based on surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators B* Vol. 12, No. 3, pp. 213-220, 1993.
- [8] S. H. Zaidi, M. Yousaf and S. R. J. Brueck, "Grating coupling to surface plasma waves. I. First-order coupling," *J. Opt. Soc. Am.* Vol.8, No.4, pp 770-779, 1991.
- [9] T. Xu, M. P. Zach, Z. L. Xiao, D. Rosenmann, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree "Self-assembled monolayer-enhanced hydrogen sensing with ultrathin palladium films," *Applied Physics Letters*, Vol.86, Issue 20, pp. 1-3, 2005.
- [10] D. Sarid and W. Challener, "Modern introduction to surface plasmons: theory, mathematica modeling and applications," Cap. 1, 1^a edição, pp. 1-5, Cambridge, 2010.
- [11] M. Aleixandre, P. Corredera, M. L. Hernanz and J. Guoitierrez-Monreal, "Development of fiber optic hydrogen sensors for testing nuclear repositories," *Sensors and Actuators B Chemical*, Vol.107, No, 1, pp. 113-120, 2005.
- [12] L. DeMaria, M. Martinelli, and G. Vegetti, "Fiber optic sensor-based on surface-plasmon interrogation," *Sens. Actuators B*, Vol.12, No. 3, pp. 221-223, 1993.
- [13] E. Fontana and R. H. Pantell, "Characterization of multilayer rough surfaces by use of surface-plasmon spectroscopy," *Phys. Rev. B* Vol.37, No.7, pp. 3164-3182, 1988.
- [14] W. P. Chen and J. M. Chen, " Use of surface plasma waves for determination of the thickness and optical constants of thin metallic films," *J. Opt. Soc. Am.* Vol. 71, No.2, pp. 189-191, 1981.
- [15] E. Fontana, R. H. Pantell and S. Strober, "Surface plasmon immunoassay," *Appl. Optics* Vol.29, No.31, pp. 4694-4704, 1990.

[16] E. Fontana, "Theoretical and experimental study of the surface plasmon resonance effect on a recordable optical disk," *Appl. Opt.* Vol.43, No.1, pp. 79- 87, 2004.

[17] M. J. Jory, P. S. Vukusic, and J. R Sambles, "Development of a prototype gas sensor using surface-plasmon resonance on gratings," *Sens. Actuators B*, Vol.17, No.3, 203-209, 1994.

[18] G. P. Anderson, E. C. Merrick, S. A. Trammell, T. M. Chinowsky, and D. K. Shenoy, "Simplified avidin-biotin mediated antibody attachment for a surface plasmon resonance biosensor," *Sens. Lett.* Vol.3, No.2, pp. 151-156, 2005.

[19] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sens. Actuators B*, Vol.54, No.1-2, pp. 3-15, 1999.

[20] Yu-Chun Lu, Wei-Ping Huang, and Shui-Sheng Jian, "Influence of Mode Loss on the Feasibility of Grating-Assisted Optical Fiber Surface Plasmon Resonance Refractive Index Sensors," *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 27, No. 21, 2009.

[21] Sheng-Yu Chou, Wen-Yi Meng, Kuo-Chi Chiu, Chih-Ming Lin, Yung-Sung Lan, Nai-Jen Cheng, and Jenq-Nan Yih, "Surface plasmon resonance biosensor based on compact discs," *Proceedings of 3rd International Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering*, Tainan, pp. 231-234, 2009.

[22] Jenq-Nan Yih¹, Kuo-Chi Chiu, Sheng-Yu Chou, Chih-Ming Lin, Yung-Sung Lan, Shu-Jen Chen, and Nai-Jen Cheng, "Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on Grating Disc with Circular Fluidic Channel," *Proceedings of 6th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems Kaohsiung, Taiwan*, pp. 571-574, 2011.

[23] Matthew E. Stewart, Christopher R. Anderton, Lucas B. Thompson, Joana Maria, Stephen K. Gray, John A. Rogers and Ralph G. Nuzzo, "Nanostructured Plasmonic Sensors," *Chemical Reviews*, Vol. 108, No. 2, pp. 494-521, 2008.

[24] Frank L. Pedrotti, Leno M. Pedrotti and Leno S. Pedrotti “Introduction to Optics,” Cap. 23, 3ª edição, Addison-Wesley, 2006.

[25] D.-H. Jang and J.-C. Yoo, “Kretschman configuration surface plasmon resonance imaging using prism sheet,” *Electronics Letters*, Vol. 47, No. 15, pp. 843-844, 2011.

[26] Eduardo Fontana, “Thickness Optimization of Metal Films for the Development of Surface Plasmon Based Sensors,” *Applied Optics*, Vol.45, No.29, pp. 7632-7642, 2006.

[27] Fabio Pereira, “Microcontroladores PIC – programação em C”, 2ª edição, Erica, 2003.

[28] A. J. Appleby and F. R. Foulkes, “Fuel Cell Handbook,” 7th Ed. Van Nostrand Reinhold; New York, EUA, pp. 1-32, 2004.

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

[30] X. Bévenot et al, “Hydrogen leak detection using an optical fiber sensor for aerospace application”, *Sensors and Actuators B Chemical*, Vol.67, No.1-2, pp.57-67, 2005.

[31] X. Bévenot, A Trouillet, C Veillas, H Gagnaire and M Clément, “Surface plasmon resonance hydrogen sensor using an optical fiber”. *Meas. Sci. Technol.* Vol.13, No.1, pp.118-124, 2002.

[32] M. A. Butler and D. S. Ginley, “Hydrogen sensing with palladium-coated optical fibers,” *Applied Physics Letters* Vol.64, No.7, pp.3706-3712, 1988.

[33] David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. Chapter 12, pp. 133-156, 2005.

- [34] A. Mandelis and J. A. Garcia, "Pd/PVDF thin film hydrogen sensor based on laser-modulated optical-transmittance: dependence on H₂ concentration and device physics", *Sensors and Actuators B Chemical*, Vol.49, No.3, pp. 258-267, 2005.
- [35] P. Fedtke et al, "Hydrogen sensor based on optical and electrical switching", *Sensors and Actuators B Chemical*, Vol.100, No.1-2, pp. 151-157, 2004.
- [36] J. Villatoro, A Diez, J. L. Cruz and M. V. Andrés, "Highly sensitive optical hydrogen sensor using circular Pd-Coated single mode tapered fibre", *Electronics Letters*, Vol. 37, No. 16, pp. 1011-1012, 2001.
- [37] J. Villatoro, D. Luna-Moreno and D. Monzón-Hernández, "Optical fiber hydrogen sensor for concentrations below the lower explosive limit", *Sensors and Actuators B Chemical*, Vol.110, No.1, 2005.
- [38] M. Tabib-Azar, B. Sutapum, R. Petrick and A. Kazemi, "Highly sensitive hydrogen sensor using coated fiber optics with exposures cores and evanescent field interactions", *Sensors and Actuators B Chemical*, Vol.56, pp.158-163, 2005.
- [39] Eric M. Yeatman, "Resolution and sensitivity in surface plasmon microscopy and sensing," *Biosensors & Bioelectronics* Vol. 11, No. 617, pp. 635-649, 1996.
- [40] Werner Hickel, Benno Rothenhäusler, and Wolfgang Knoll, "Surface plasmon microscopic characterization of external surfaces," *J. Appl. Phys.* Vol.66, No.10, pp. 4832-4838, 1989.
- [41] Minghong Yang, Yan Sun, Dongsheng Zhang and Desheng Jiang, "Optical Fiber Hydrogen Sensors with Pd/WO₃ Composite Thin Film by Magntron Co-Sputtering," *Photonics and Optoelectronics, SOPO 2009*, pp.1-3, 2009.

[42] A. Trouillet et al, "Gaseous hydrogen leakage detection system for aerospace applications," 4th International Conference on Launcher Technology, Liege, 2002.

[43] Wang, M., Yang, M., Cheng, J., Zhang, G., Liao, C.R. and Wang, D.N., "Fabry-Perot Interferometer Sensor Fabricated by Femtosecond Laser for Hydrogen Sensing," *Photonics Technology Letters*, vol. 25, No. 8, pp.713-716, 2013.

[44] P. Tobiška, O. Hugon, A. Trouillet and H. Gagnaire, "An integrated optical hydrogen sensor based on SPR on palladium", *Sensors and Actuators B Chemical*, Vol.74, No.1 , pp. 168-172, 2005.

[45] K. von Rottkay, M. Rubin and P. A. Duine, "Refractive index changes of Pd-coated magnesium lanthanide switchable mirrors upon hydrogen insertion", *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, No. 1, pp.77-79, 1999.

[46] *Handbook of Optics*, 2nd ed. Vol. II, Chap. 33, pp. 33.3–33.101. Editor: Michael Bass, 1995.

[47] J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics," 3rd ed., Ed. Wiley, pp. 24-50, 1998.

[48] U. Srinivasan, M.R. Houston, R.T. Howe, R. Maboudian, "Alkyl-siloxane-based self-assembled monolayers for stiction reduction in silicon micromachines," *J. MEMS* Vol.7, pp.252, 1998.

[49] Ralph J. Wolf, Myung W. Lee, Ricardo C. Davis, Patrick J. Fay, and John R. Ray, "Pressure-composition isotherms for palladium hydride," *Phys. Rev. B*, Vol.48, No.17, 1993.

[50] Mireille Akilian, "Methods of Improving the Surface Flatness of Thin Glass Sheets and Silicon Wafers", Thesis of the Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, September, 2008.

[51] Eduardo Fontana, “An Elegant Form of the Newton - Raphson Method for the Solution of a Set of N Non-Linear Equations,” Fevereiro de 2013, Disponível: <http://www.ufpe.br/fontana/papers/WebPapers/Paper01Fontana2013.pdf>, Acesso em: 09 de fevereiro de 2013.

[52] Eduardo Fontana, “Método dos mínimos quadráticos para funções de uma ou mais variáveis: Notas de aula de EE903 - Métodos Computacionais.” 13 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, UFPE, 2008.

[53] Eduardo Fontana e Gustavo Oliveira Cavalcanti. “Surface Plasmon Resonance on a Au film at $\lambda = 975.1$ nm.” Novembro de 2012. Disponível em: http://youtu.be/PkogDx_JR14. Acesso em: 29 de janeiro de 2013.

[54] Newport Corporation. “Tutorials: Opto-Mechanical Components.” Disponível em: <http://www.newport.com/servicesupport/Tutorials/default.aspx?id=87>. Acesso em: 29 de janeiro de 2013.

[55] Anuj K. Sharma, Rajan Jha, and B. D. Gupta, “Fiber-Optic Sensors Based on Surface Plasmon Resonance: A Comprehensive Review,” IEEE Sensors Journal, Vol. 7, No. 8, pp. 1118 – 1129, 2007

[56] T.-S. Lin, C.-P. Pang and J.-T. Lue, “Variation of attenuated total reflection due to the birefringence of liquid crystals by excitation of surface plasmons,” Appl. Phys. B Vol.74, No.4-5, pp. 401–405, 2002.

[57] A. Tadjeddine, D.M. Kolb and R. Kötz, “The study of single crystal electrode surfaces by surface plasmon excitation,” Surface Science Vol.101, No. 1-3, pp.277-285, 1980.

[58] Lizhen Ruan, Fuzi Yang, and J. R. Sambles, “Otto-coupled surface plasmons in a liquid crystal cell,” Appl. Phys. Lett. Vol.95, No.17, pp.1102-1105, 2009.

[59] G. F. Cairns, S. M. O'Prey, and P. Dawson, "Variable temperature, variable-gap Otto prism coupler for use in a vacuum environment," *Rev. Sci. Instrum.* Vol.71, No.11, pp.4213-4223, 2000.

[60] David J. Beebe, Glennys A. Mensing, and Glenn M. Walker, "Physics and Applications of Microfluidics in Biology," *Annual Review of Biomedical Engineering*, Vol.4, pp.261-286, 2002.