MARIA ELISIA ARMAS ALVARADO

**ESTUDO DA APLICABILIDADE DO POLIPIRROL NO
DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ÓPTICO DE UMIDADE**

São Paulo

2012

MARIA ELISIA ARMAS ALVARADO

**ESTUDO DA APLICABILIDADE DO POLIPIRROL NO
DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ÓPTICO DE UMIDADE**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.**

Área de Concentração:

**Engenharia Elétrica –
Microeletrônica**

Orientador:

Prof.Dr. Marco Isaías Alayo Chávez

São Paulo

2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de agosto de 2012

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Armas Alvarado, Maria Elisia

Estudo da aplicabilidade do polipirrol no desenvolvimento de um sensor óptico de umidade / M.E. Armas Alvarado. -- São Paulo, 2012.

95 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Sensores ópticos 2. Fibras ópticas I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Elisia e Fernando,
por sempre terem me apoiado e me
criado com muito amor, carinho e
compreensão

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à família celestial por iluminar meu caminho e o de minha família.

À minha família que sempre me incentiva: minha mãe Elisia, meu pai Fernando e meus irmãos Karen, Fernanda, Fernando. Assim como também ao Chrisnael pelo amor e paciência e por sempre ter ficado ao meu lado nos bons e maus momentos.

Ao meu professor e orientador Dr. Marco Alayo pela disponibilidade e dedicação para com o desenvolvimento do trabalho, e aos professores Dra. Inés Pereyra e Dr. Marcelo Páez Carreño pelos conselhos, apoio e amizade.

Aos meus companheiros e amigos Daniel Orquiza, Robert Gavidia, Murilo Zubioli, Marcus Pelegrini, assim como também aos professores Dr. Jonas Gruber e Dra. Rosa Maria Wu Chia Li, pela amizade, carinho e pela ajuda concedidos no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Fernanda, Tânia, Rocio, Inés e Maxito pelos bons momentos que vivemos em casa, sempre nos apoiando uns aos outros.

À Ruthy, Gustavo P., Hadriel, Thais, Ligia, André, Danilo, Vitor, Dante, Carmen, Aida, John, Wendy, Hector e aos meus amigos no céu, Ernesto e Sergio, pelos bons momentos de distração e bonita amizade.

Ao Alexandre por sempre estar disposto a ajudar, assim como aos técnicos da Sala Limpa, João, Marcos, Teresa e Rita.

À secretária do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Cristina, pela atenção e ajuda que sempre dedica a todos.

Ao pessoal do grupo GNMD.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

EPÍGRAFE

Não basta ensinar ao homem especialidade. Porque se tornará assim uma máquina utilizável, mas não uma personalidade. É necessário que se adquira um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto.

Os excessos do sistema de competição e de especialização prematura, sob o falacioso pretexto da eficácia, assassinam o espírito, impossibilitam qualquer vida cultural e chegam a suprimir os progressos nas ciências do futuro.

Einstein

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo e o desenvolvimento de um sensor óptico de umidade usando o polímero polipirrol.

Inicialmente, estudou-se o princípio teórico dos diversos sensores de umidade encontrados no mercado, assim como fundamentos básicos sobre guias de onda, umidade e polímeros (especialmente polipirrol).

Realizou-se também um estudo da influência da umidade nas características físicas e ópticas do polipirrol mediante a técnica elipsométrica. Particularmente, foi estudado em detalhe o comportamento do índice de refração do polipirrol frente a grandes variações de concentrações de umidade, e se demonstrou que o valor do índice de refração do polipirrol aumenta quando exposto a vapor de água. Com os resultados alcançados na caracterização óptica do polímero, foram desenvolvidos sensores de umidade à fibra óptica, baseados na técnica de fibra interrompida, e sensores à guia de onda ARROW (*Anti-Resonant Reflecting Optical Waveguide*), baseados na técnica de detecção por campo evanescente, sendo o polipirrol usado como camada ativa de sensoramento.

Os dispositivos baseados em fibra óptica e guia de onda ARROW mostraram que a potência de saída dos dispositivos diminui inversamente em relação à umidade relativa (para uma concentração de 50 a 80%).

Palavras-chave: Polipirrol. Sensor óptico. Umidade. Guia de onda ARROW. Fibras ópticas.

ABSTRACT

The aim of the present work is the study and development of an optical humidity sensor using polymer polypyrrole.

Initially, it was studied theoretical principles of common humidity sensors and it was also studied the theoretical basis of optical waveguides.

The first part of the present project involved a study of polypyrrole refractive index behavior when exposed to different humidity concentrations, using the ellipsometric technique. The characterization results showed an increment on polypyrrole refractive index when exposed to water vapor.

With these results, a based optical fiber sensor was developed using the air gap configuration, and polypyrrole was used as the sensor element. The last part of the project involved an optical humidity sensor development based on ARROW waveguide (Anti-Resonant Reflecting Optical Waveguide), using the evanescent field configuration. In this case, polypyrrole was also used as the sensor element.

These devices (based on optical fiber and ARROW waveguide) showed that the power output decreases inversely with relative humidity concentration (from 50% to 80%).

Keywords: Polypyrrole. Optical sensor. Humidity. ARROW waveguide. Optical Fiber.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Sensor de Umidade Condutivo constituído de um filme higroscópico cuja resistência varia com a umidade.....	8
Figura 2- Sensor de Umidade Capacitivo constituído por um filme higroscópico que varia a constante dielétrica do capacitor originando a alteração da capacitância medida [2].....	9
Figura 3- Sensor de Umidade Óptico baseado em filmes espelhados	10
Figura 4- Conformação das ligações duplas conjugadas sinalizando a configuração da ligação dupla carbono-carbono [38].....	11
Figura 5 - Processo de polimerização do Polipirrol, passando de um monômero a uma cadeia de monômeros	13
Figura 6 - Ilustração esquemática do transporte da energia no guia de onda mostrando reflexão interna total	14
Figura 7- Estrutura de um raio de luz confinado em um guia de onda composta por três camadas: núcleo e as duas camadas de cobertura	15
Figura 8 - Estrutura típica de uma fibra óptica	16
Figura 9 - Classificação dos tipos de sensores de fibra óptica. a) Sensores extrínsecos, nos quais um transdutor converte a grandeza original para um formato óptico; b) sensores intrínsecos para o qual a fibra é o próprio transdutor	18
Figura 10- Ilustração, por óptica geométrica, da propagação da luz dentro de um guia ARROW do tipo SLAB	20
Figura 11- Fibra Óptica com revestimento modificado por polipirrol dopado...	23
Figura 12- Resposta do sensor para dimetil metilfosfonato (DMMP), amônia, acetona e vapor de água	24
Figura 13- Espectro das ondas evanescentes com respeito à absorção das diferentes concentrações de oxigênio: 0%, 0.6%, 1.0%, 2.0%, 4.0%, 7.0%, 10.0%, 15.0%, e 20.0%.....	25
Figura 14- Representação da estrutura usada pelos autores [54], mostrando a luz transmitida ao longo de uma fibra, interagindo com o analito no ar e sendo detectada por outra fibra	26
Figura 15 - Diagrama esquemático de um Elipsômetro	32
Figura 16- Ilustração de um Elipsômetro Rudolph Research – AutoEL indicando os componentes básicos.....	33

Figura 17- Ψ (PSI) em função da espessura para filmes com diferentes índices de refração. Os valores dos índices de refração foram variados de 1,40 a 2,45 com passos de 0,05	34
Figura 18- Representação do degrau definido para a medida de espessura ..	35
Figura 19- Lâmina de silício cortada em quadrados de 1x1cm.....	36
Figura 20- Ilustração da lâmina de silício com Óxido de Silício crescido termicamente.....	39
Figura 21- Ilustração da montagem utilizada para o processo de corrosão das amostras de silício	40
Figura 22- Ilustração da lâmina de silício corroída parcialmente por corrosão úmida anisotrópica usando KOH.....	41
Figura 23- Cavidade totalmente formada por planos [111]	41
Figura 24- Ilustração da configuração utilizada para os testes do PPy como sensor de umidade. Fibras ópticas de entrada e saída são alinhadas sobre um v-groove e o polímero é sintetizado no espaço entre as fibras	42
Figura 25- Ilustração da configuração utilizada para os primeiros testes do PPy como sensor de umidade. Fibras ópticas de entrada e saída são alinhadas sobre um v-groove e o polímero é sintetizado no espaço entre as fibras	43
Figura 26- Filmes de SiO_2 com espessuras de 2 μm obtidos por crescimento térmico em ambiente úmido à 1.200° C sobre uma lâmina de silício cristalino	44
Figura 27- Filmes TiO_xN_y obtidos pela técnica de sputtering com espessura de 90 nm	45
Figura 28- Filmes de 4 μm de SiO_xN_y depositados por PECVD	46
Figura 29- Deposição do cromo por RF <i>magnetron sputtering</i>	47
Figura 30- Fotolitografia de contato utilizando fotorresiste AZ-1518 (2 μm). Esta etapa é seguida pela corrosão úmida do cromo em solução de nitrato cério amoniacal.....	48
Figura 31- Corrosão por plasma RIE para definir as dimensões laterais dos guias.....	49
Figura 32- Remoção do cromo em solução de nitrato cério amoniacal	49
Figura 33- Ilustração representativa da configuração que foi utilizada para fabricar o sensor de umidade com o polímero PPy utilizando guias ARROW. Pode-se apreciar a cobertura de PDMS já removida.....	51

Figura 34- Ilustração da configuração utilizada para o guia de onda. O núcleo do guia é interrompido ao longo da direção de guiamento..	51
Figura 35- Canhão de laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm do laboratório da LME	53
Figura 36- Monitor de potência modelo 8200 da Newport	54
Figura 37- Representação esquemática da montagem utilizada para o alinhamento das fibras ópticas	54
Figura 38- Estrutura montada para facilitar a inserção de vapor de água com ajuda de um borbulhador para a caracterização do sensor....	55
Figura 39- Ilustração do borbulhador conectado a um extremo da câmara de acrílico através de uma mangueira de plástico. No intuito de aumentar a quantidade de vapor de água, o borbulhador era introduzido em água morna.....	56
Figura 40- Gráficos de psi para filmes com índices de refração de 1,80 até 2,20. a) espessuras de 500 até 2000 Å. b) espessuras de 1500 até 4000Å	59
Figura 41- Gráficos das simulações do sensor óptico que usa a técnica de fibra óptica interrompida, utilizando valores de índice de refração de polipirrol de 1,8, 1,9 e 2,0	61
Figura 42- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo sem polipirrol.....	62
Figura 43- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo.....	63
Figura 44- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo depois de 24 horas	64
Figura 45- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do segundo dispositivo	65
Figura 46- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do terceiro dispositivo	66
Figura 47- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo de guia de onda sem polipirrol.....	70
Figura 48- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo de guia de onda com polipirrol.....	71
Figura 49- Resposta do gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo de guia de onda com polipirrol depois de 24 horas	72
Figura 50- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do segundo dispositivo de guia de onda sem polipirrol	87

Figura 51- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do segundo dispositivo de guia de onda com polipirrol	74
Figura 52- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do segundo dispositivo de guia de onda com polipirrol depois de 24 horas	74
Figura 53- Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do terceiro dispositivo de guia de onda com polipirrol	75
Figura 54- Substrato mergulhado em um recipiente	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Processo de limpeza das lâminas de Silício para a posterior deposição do polímero..	37
Tabela 2-	Condições de deposição e espessuras dos filme de Cr.....	47
Tabela 3-	Resumo do processo de deposição, exposição e revelação do fotorresiste AZ-1518.....	48
Tabela 4-	Condições de corrosão por RIE com plasma de CHF_3 e O_2	49
Tabela 5-	Descrição dos materiais usados na implementação do guia de onda Arrow	50
Tabela 6-	Amostras de Polipirrol depositadas com diferentes tempos mostrando a mudança do índice de refração depois de serem expostas a vapor de água	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMNH	American Museum of National History.
ARROW	Guias de onda ópticos baseados em reflexão antirressonante (Anti-resonant Reflecting Optical Waveguides).
AZ-4620	Fotorresiste positivo.
C₄H₈O	Tetraidrofurano.
C₆H₆	Benzeno.
CH₃(CO)CH₃	Acetona.
CH₃CH₂OH	Álcool.
CH₃CN	Acetonitrila.
CHCl₃	Clorofórmio.
CHF₃	Trifluorometano.
DMMP	Dimetil Metilfosfonato.
FeCl₃	Cloreto Férrico.
GeO₂	Óxido de germânio.
GNMD	Grupo de Novos Materiais e Dispositivos.
H₂O₂	Peróxido de Hidrogênio.
H₂O	Água.
HCL	Ácido Clorídrico.
HF	Ácido Fluorídrico.
KOH	Hidróxido de Potássio.
LME	Laboratório de Microeletrônica.
OMS	Organização Mundial de Saúde.
P₂O₅	Pentóxido de fósforo.
PCI	Polímero Condutor Intrínseco.
PCIs	Polímeros Condutores Intrínsecos.

PDMS	Polímero polidimetilsiloxano.
PECVD	Deposição química a vapor assistida por plasma.
PPV	poli(p-fenilenovinileno).
PPX	poli-p-xilileno.
PPy	Polipirrol.
PSI	Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.
RIE	Corrosão por plasma de Íon Reativo (<i>Reactive Ion Etching</i>).
Si	Silício Monocristalino.
SiO₂	Óxido de silício.
SLAB	Guia de onda composto por camadas paralelas, com espessura definida e que se estendem ao infinito lateralmente.
SU8	Fotorresiste negativo.
UV-VIS	Espectroscopia de absorção ultravioleta visível.
Ø	Ângulo elipsométrico denominado ângulo azimutal.
Æ	Ângulo elipsométrico denominado ângulo de diferença de fase.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Contexto.....	1
1.2. Histórico do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos.....	3
1.3. Organização do Trabalho.....	4
CAPÍTULO 2 - CONCEITOS GERAIS.....	5
2.1. Definições e Conceitos sobre a Umidade [2]	5
a) Umidade Relativa	6
b) Ponto de Orvalho (<i>Dew Point</i>).....	6
c) Adsorção	6
2.2. Sensor de Umidade [2].....	7
a) Sensor de Umidade Condutivo.....	8
b) Sensor de Umidade Capacitivo	9
c) Sensor de Umidade Óptico Baseado em Filmes Espelhados	9
2.3. Polímeros	10
2.4. Sintetização do Polipirrol.....	12
2.5. Guias de Onda Ópticos	14
2.6. Sensores em Fibras Ópticas	16
2.6.1. Guia de Onda ARROW.....	19
2.7. Trabalhos Relacionados.....	23
2.8. Objetivo do Trabalho	27
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1. Materiais utilizados para a fabricação do polímero	30
3.2. Equipamentos utilizados	30
3.3. Métodos	36
3.4. Técnicas Utilizadas para a Caracterização Óptica dos Sensores de Umidade.....	52
3.5. Procedimentos de Coleta e Análise dos Dados	53
CAPÍTULO 4. - RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1. Resultados relacionados à primeira etapa	57
4.2. Resultados Relacionados com a Segunda Etapa	60

4.2.1. Resultados Esperados	61
4.2.2. Resultados Experimentais	62
4.3. Resultados Relacionados com a Terceira Etapa	69
CAPÍTULO 5. - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
5.1 Conclusões	77
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	78
APÊNDICE A	79
<i>Dip Coating</i>	79
APÊNDICE B	80
Conceitos Básicos de Guias de Onda:.....	80
b.1. Conceitos de guias SLAB, retangular e rib	80
b.2. Análise de um guia SLAB simétrico por óptica geométrica	81

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os diversos aspectos que justificam a necessidade e a utilização de um dispositivo de sensoriamento óptico de umidade.

1.1. Contexto

Um sensor é um dispositivo que converte algum fenômeno químico ou físico (estímulo) em um sinal mensurável de saída elétrica. Para citar alguns exemplos temos sensores de: posição, orientação, velocidade, aceleração, proximidade, força, presença, som, luz, temperatura, tensão, corrente, gás, umidade, entre outros [1 , 2]. Vários modelos de sensores podem ser construídos em função da necessidade de uma determinada aplicação e/ou das características específicas que esses dispositivos devem apresentar [2]. Por exemplo, em algumas aplicações, o processo que precisa ser monitorado é realizado a altas temperaturas. Nessa situação, os sensores a serem utilizados devem ser capazes de, além de suportar essas temperaturas, fornecer dados confiáveis da grandeza sendo medida.

Em alguns processos industriais, quando se requer um controle da temperatura, pode-se optar por diversos sensores elétricos utilizados para o sensoriamento dessa grandeza, tais como: termopares, termorresistores, termistores, pirômetros etc. Lamentavelmente, é comum que o ambiente de trabalho desses processos industriais esteja sujeito a inúmeras interferências eletromagnéticas causadas pelas bombas, geradores, acionamentos de relés, aquecedores, fontes chaveadas, descargas atmosféricas e até as descargas eletrostáticas entre pessoas e equipamentos etc. Tudo isto pode provocar alterações causando sobretensão, subtensão, picos, transientes, entre outros [3]. Em razão disso, a transformação da grandeza física (neste caso, a temperatura) em um sinal elétrico, pode originar o aparecimento de erros

grandes nas medidas e/ou pode ocasionar a diminuição da relação sinal-ruído, diminuindo, assim, a sensibilidade e a resolução do sensor. Para superar esse tipo de dificuldade, pode-se mudar o tipo de sensor usado, por exemplo, pode-se optar pela utilização de um sensor óptico no qual os ruídos eletromagnéticos ou radiações externas não afetam significativamente a resposta do sensor. Esse foi apenas um exemplo que mostra que a escolha do sensor depende fortemente da necessidade da aplicação.

O uso dos dispositivos ópticos dentro do campo do sensoriamento é considerado bastante atrativo em virtude das vantagens que oferecem em comparação com os sensores eletrônicos (condutivos, capacitivos, resistivos etc.) [4], entre as quais podem ser mencionados a imunidade eletromagnética, menores riscos de curtos-circuitos elétricos e maior segurança em ambientes com presença de combustíveis [5].

Trabalhos desenvolvidos sobre sensores ópticos são feitos principalmente utilizando fibras ópticas [6, 7, 8], embora estas sejam mais utilizadas para trabalhar na área de telecomunicações, também apresentam vantagens para serem usadas em monitoramento, controle, sensoriamento e medição. Quando usadas em sensoriamento, elas são chamadas de FOS (*Fiber Optic Sensor* - segundo a sigla em inglês). Nesse tipo de fibras ópticas [9], suas características geométricas e/ou ópticas são manipuladas apropriadamente para maximizar o efeito da grandeza física nas características ópticas da fibra. Como resultado, é possível usar estas fibras ópticas em diversos tipos de aplicações, entre elas, a detecção de determinados vapores ou gases em torno delas [10,11], controle de temperatura e umidade. A umidade é um parâmetro importante em quase todo processo industrial que deve ser monitorado por causa da influência que ela pode ter nas características do produto sendo fabricado (em qualquer etapa do processo) [2]. A influência é tamanha que vários estudos vêm sendo feitos no intuito de avaliar o efeito da umidade nos processos industriais e de propor métodos para controlá-la [12,13,14,15].

Um aspecto importante no sensor óptico proposto neste trabalho é o tipo de material usado como camada sensível, já que ele cumpre um papel importante não só na resposta do dispositivo, mas também na durabilidade do dispositivo e no custo de fabricação. Nesse sentido, são os polímeros que

estão tendo um papel importante nas últimas pesquisas por serem materiais de fácil processamento, isolantes elétricos, condutores e semicondutores [16,17].

No século passado surgiu uma nova classe de polímeros, os Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI), os quais possuem boas propriedades de condução elétrica inerente ao material. Entre esta classe de polímeros encontra-se o polipirrol (PPy), o qual proporciona alta condutividade elétrica e apresenta boa estabilidade oxidativa [18,19]. Nesse contexto, o presente trabalho se enfocará no estudo da aplicabilidade do polipirrol em sensor óptico de umidade.

1.2. Histórico do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos

Todo este trabalho de pesquisa foi desenvolvido dentro do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) do Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O grupo GNMD tem como interesse principal o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos eletrônicos, eletro-opto-mecânicos e ópticos.

As pesquisas no GNMD na área de óptica integrada se iniciaram com o desenvolvimento e a caracterização de filmes finos de óxidos de silício e nitreto de silício para aplicações ópticas [20,21,22]. Tendo um conhecimento preciso sobre a fabricação desses materiais e sobre o controle das propriedades ópticas e elétricas desses filmes, o grupo GNMD partiu para o desenvolvimento de diversos dispositivos ópticos, tais como: guias de onda convencionais, Interferômetros Mach-Zehnder, que possuem a propriedade de dividir igualmente a intensidade luminosa entre os dois braços do interferômetro [23] e guias de onda ARROW (Anti-Resonant Reflecting Optical Waveguides) que têm a vantagem, em relação aos guias de onda convencionais, de ter uma propagação monomodal, com espessuras de núcleo relativamente grandes, sem a necessidade de um grande controle sobre o contraste de índice do núcleo e das outras camadas [20].

Com este trabalho, pretende-se projetar novos dispositivos ópticos aplicados a sensoriamento, especificamente no que se refere a sensores de umidade, aumentando assim o campo de atuação do grupo. Os sensores de umidade, por serem sensores ambientais são de muita importância não só em processos industriais, mas também para o conforto e a saúde de humanos e animais [24].

1.3. Organização do Trabalho

Este trabalho foi estruturado em cinco capítulos. No primeiro foi detalhado o contexto, o histórico anterior e a organização deste trabalho.

O Capítulo 2 aborda conceitos gerais relacionados ao tema de pesquisa que ajudarão no melhor entendimento do trabalho.

O Capítulo 3, por sua vez, detalha os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste projeto.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados sobre os dispositivos desenvolvidos.

Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados.

CAPÍTULO 2 - CONCEITOS GERAIS

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos necessários para o melhor entendimento do presente trabalho, tais como definições relacionadas ao fenômeno da evaporação de água e guiamento óptico.

2.1. Definições e Conceitos sobre a Umidade [2]

A umidade é um fenômeno natural que ocorre em escala molecular e está essencialmente relacionada com a quantidade de moléculas de água presentes em uma determinada substância [2].

Sabe-se que a concentração de água no ambiente (umidade) é relevante para certos processos industriais [2], já que pode afetar a operação de vários equipamentos que possuem componentes sensíveis à descarga eletrostática ou dispositivos de alta tensão.

A umidade também influi no conforto e na saúde dos seres humanos. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), uma concentração aceitável de umidade relativa do ar deve estar acima dos 30% e abaixo dos 60%, dado que a baixa ou a alta umidade relativa do ar podem provocar diversos tipos de doenças respiratórias [24,25]. Uma aplicação de um sensor óptico de umidade, pouco comum, mas interessante, situa-se no controle de umidade de viveiros de borboletas. O Museu Americano de História Natural (AMNH-American Museum of Natural History), localizado na cidade de Nova Iorque, possui um desses conservatórios [26]. Nesse conservatório é preciso ter um controle ambiental adequado para o conforto e a saúde das borboletas. As condições ambientais da área onde se encontram as borboletas devem estar com 80% de umidade relativa e temperatura de aproximadamente 24 até 29 °C. Caso não se cumpram esses requisitos ambientais, a qualidade de vida da borboleta é deteriorada, pois as asas se danificariam rapidamente e morreriam antes de

que o ciclo natural culminasse [26,27]. A seguir, alguns conceitos comumente usados quando o assunto tratado é a umidade.

a) Umidade Relativa (H)

É a razão entre a pressão parcial de vapor de água e a pressão de saturação de vapor de água, geralmente expressa como porcentagem [2], sendo essa variável a forma mais comumente usada para mensurar a umidade do ar em equipamentos como: ar-condicionado, estufas, ambientes controlados, museus etc.

A umidade relativa do ar à temperatura ambiente de aproximadamente 20 a 25°C é de ~50% (Esse valor pode variar de 38% (salas limpas Classe-10), 60% (salas de cirurgia de hospitais) [2] até 80% (conservatório de borboletas) [26].

b) Ponto de Orvalho (*Dew Point*)

O ponto de orvalho é um parâmetro que também pode ser usado para determinar a densidade de vapor de água no ambiente. Este parâmetro é definido como a temperatura na qual o ar deve ser resfriado para que haja saturação [2]. Em outras palavras, o ponto de orvalho é a temperatura em que a condensação começa e o ar torna-se saturado de vapor de água.

c) Adsorção:

A Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido a uma superfície sólida. O grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície.

A forma, tamanho e estrutura química do material, bem como a sua rugosidade e a anisotropia da superfície influenciam significativamente as características ópticas do material, entre elas, o índice de refração efetivo [28]. Como exemplo, uma alteração das condições ambientais origina uma mudança da adsorção de água nos poros e, como consequência, uma modificação do índice de refração efetivo do meio. Em outras palavras, a variação da umidade relativa faz com que certa quantidade de água seja adsorvida ou desadsorvida dos poros dos materiais. Esse aumento ou diminuição da quantidade adsorvida produz um aumento ou diminuição do valor do índice de refração [28].

2.2. Sensor de Umidade [2]

O sensor de umidade é um higrômetro que indica o valor da umidade relativa do ar [2]. Sensores de umidade estão sendo cada vez mais utilizados em diversos sistemas de controle e aquisição de dados, como estufas, indústria automobilística, sistemas de climatização industrial, equipamentos médicos, eletrodomésticos etc. Esses dispositivos são usados em várias áreas como: serviços de meteorologia, salas de cuidados médicos, engenharia civil, controle ambiental e processamento de alimentos [29,30].

Na medição da umidade o sensor está em contato com o ambiente de processamento. Esta é uma grande diferença em relação aos sensores de pressão e temperatura, que são invariavelmente isolados do processo. Isto tem implicações na degradação do sensor, dependendo da natureza do meio ambiente.

Entre os tipos de sensores de umidade, os que mais se destacam são os sensores condutivos, sensores capacitivos e sensores ópticos.

a) Sensor de Umidade Condutivo [2]

O sensor de umidade condutivo é constituído de um filme higroscópico cuja resistência varia com a umidade. Entre os filmes utilizados com essa configuração pode ser mencionado o Hidroxietil celulose, cloruro de lítio, entre outros [31].

Esse filme higroscópico é depositado sobre dois eletrodos interdigitados com o objetivo de obter uma maior área de contato para aumentar a sensibilidade do sensor. Ao ter água ao redor do dispositivo, a resistência elétrica do filme higroscópico diminui, podendo passar, assim, mais corrente elétrica entre os eletrodos.

A condutividade entre os eletrodos varia de acordo com a adsorção de moléculas de vapor de água pelo filme higroscópico. A mudança incremental na impedância é tipicamente uma função exponencial inversa da umidade.

A Figura 1 mostra a disposição dos eletrodos e do filme higroscópico que compõem esse tipo de sensor.

Figura 1 - Sensor de umidade condutivo constituído de um filme higroscópico cuja resistência varia com a umidade.

b) Sensor de Umidade Capacitivo

O princípio que está por trás do funcionamento deste tipo de sensor é a mudança da constante dielétrica do capacitor em virtude da adsorção de moléculas de vapor de água pelo filme higroscópico. Entre os filmes higroscópicos podemos mencionar o pentóxido de fósforo, os fluoretos em geral, entre outros [32].

A geometria do eletrodo permite que o vapor de água se difunda livremente no material dielétrico constituído pelo filme higroscópico [33]. Dessa forma, a constante dielétrica do material higroscópico varia originando, consequentemente, a alteração da capacitância medida. A estrutura básica de um sensor de umidade capacitivo é mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Sensor de umidade capacitivo constituído por um filme higroscópico que varia a constante dielétrica do capacitor originando a alteração da capacitância medida [2]

c) Sensor de Umidade Óptico Baseado em Filmes Espelhados

O sensor de umidade óptico baseado em filmes espelhados mede a umidade do ar através da temperatura do ponto de orvalho [2].

Com o auxílio de um módulo Peltier [34], uma superfície espelhada é resfriada até o início da temperatura de saturação (ou ponto de orvalho). O início da condensação produzirá uma mudança da refletividade da superfície. Essa variação é detectada por sensores operando no infravermelho, conforme esquematizado na Figura 3.

Figura 3 - Sensor de umidade óptico baseado em filmes espelhados.

Os principais problemas desse sensor estão relacionados ao seu alto custo, à contaminação do espelho e ao alto consumo de potência pela fonte termoelétrica, em razão da baixa eficiência do efeito Peltier. O problema da contaminação pode ser eliminado através de um filtro de partículas ou por meio de uma técnica especial em que se resfrie o espelho abaixo da temperatura de orvalho para condensar uma grande quantidade de água e, em seguida, aumentar a temperatura para que haja evaporação, fazendo com que o espelho fique limpo [16].

2.3. Polímeros

Para poder entender melhor o polímero que foi utilizado neste trabalho, são apresentados, a seguir, um breve histórico e alguns conceitos comumente usados ao tratar com polímeros.

Desde os tempos mais remotos, o homem tem usado polímeros naturais como amido, celulose e seda, entre outros. Em 1920, o químico alemão Hermann Staudinger (1881-1963), pioneiro no estudo da química dos polímeros e ganhador do Prêmio Nobel de Química em 1953, fez uma hipótese, sugerindo que os polímeros são realmente moléculas gigantes formadas pela fixação permanente de incontáveis moléculas menores. Desde então, o estudo dos polímeros naturais e principalmente dos sintéticos desenvolveu-se rapidamente [35].

Os polímeros são moléculas constituídas pela repetição de pequenas e simples unidades químicas, denominadas meros (do grego “mono” – um), estas repetições de meros tornam os polímeros organizados em âmbito molecular. Essas moléculas são muito versáteis, o que lhes permitem um grande número de aplicações. Os polímeros podem ser rígidos, flexíveis, opacos, transparentes, bem como isolantes, semicondutores e condutores.

Dentro da grande variedade de polímeros existentes, os Polímeros condutores Intrínsecos (PCIs) têm sido largamente estudados por serem alvo de grande interesse, que é resultado das propriedades por eles apresentadas, tanto elétricas quanto mecânicas, que proporcionam grande aplicabilidade em dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos, e oferecem fácil manuseio tanto por sua alta capacidade de formação de filmes quanto por sua elasticidade e flexibilidade. Os PCIs apresentam ligações duplas e simples alternadamente, por tal razão são conhecidos como polímeros conjugados.

Uma ligação dupla está formada por duas ligações conhecidas como: "sigma" (σ), a qual forma uma ligação química forte, e a ligação "pi" (π), a qual é menos localizada, em consequência, mais fraca. Na Figura 4 se mostra a representação da conformação das ligações duplas conjugadas [36, 37, 38].

Figura 4 - Conformação das ligações duplas conjugadas sinalizando a configuração da ligação dupla carbono-carbono. [Erro! Indicador não definido.]

Nas ligações duplas, cada átomo de carbono tem um orbital p , que forma a segunda ligação π dupla. Quando o elétron deste orbital se desloca ao longo da sequência de átomos de carbono (ao longo da molécula), este finalmente gera condução de corrente elétrica.

Porém, para que o polímero se torne condutor elétrico, é necessário que ele seja perturbado, já que as ligações duplas conjugadas não são suficientes. Essa perturbação é mais conhecida como dopagem e consiste na remoção dos elétrons (oxidação) ou a inserção de elétrons (redução) **[Erro! Indicador não efimido.]**

Alguns exemplos mais conhecidos de PCIs são: poliacetileno, polianilina, politiofeno e polipirrol.

2.4. Síntese do Polipirrol

O polipirrol (PPy) vem sendo usado em diversas aplicações como capacitores dielétricos [39], recobrimento anticorrosivo [40], baterias [41], atuadores [42] e sensores [43]. Na medicina, o PPy tem potencial para aplicações em biossensores que possibilitam o diagnóstico de doenças como o câncer, que apresenta diferentes respostas elétricas em relação às células saudáveis. Ele também pode ser usado na detecção de glicose e colesterol [44].

Existem duas principais maneiras de sintetizar o PPy: por via química, cujo processo consiste em adicionar a uma solução monomérica (pirrol) um oxidante cujo potencial de oxidação corresponde ao potencial de oxidação do monômero. Os monômeros se juntam para formar uma molécula de cadeia longa sob a forma de um polímero, tal como mostrado na Figura 5 [40].

Figura 5 - Polipirrol, passando de um monômero a uma cadeia de monômeros.

A segunda maneira de sintetizar o PPy é por via eletroquímica, a qual consiste em submergir um eletrodo (cátodo), onde o filme do polímero vai ser depositado, e um contraeletrodo (ânodo) em uma solução que contenha o monômero e o eletrólito, que permitirá a passagem da corrente e favorecerá a oxidação do polímero [40], tal como visto na Figura 6.

Figura 6 - Processo de polimerização eletroquímica que permite o passo da corrente e favorece a oxidação do polímero.

Usando o processo de polimerização química, haverá como resultado um material pouco condutor. Porém, esse procedimento permite a produção em larga escala por um baixo custo e melhor processabilidade. Por outro lado, usando o processo eletroquímico, é possível gerar um polímero altamente condutor. No entanto, a produção em grande escala é limitada pela área do eletrodo e o processamento é mais complexo [45].

Dado que a polimerização química permite um processamento mais fácil na síntese do PPy, esse método foi usado neste trabalho [46]. A reação química usada para produzir o polímero polipirrol consistiu basicamente em um processo de oxidação usando cloreto férrico (FeCl_3).

Além do cloreto férrico (FeCl_3) [47], são também utilizados como agentes oxidantes o nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), o cloreto de cobre (CuCl_2), entre outros [48]. Como solventes podem ser utilizados água deionizada (H_2O), benzeno (C_6H_6), tetraidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), clorofórmio (CHCl_3), acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$), acetonitrila (CH_3CN), etc [49]. Na polimerização química convencional o agente oxidante, além de ser o iniciador da polimerização, atua também como dopante, melhorando a condutividade até determinada concentração.

Em geral, o PPy é termicamente decomposto sem amolecer [50] e apresenta fácil síntese, boa estabilidade e alta condutividade [40,51].

2.5. Guias de Onda Ópticos

Em geral, um guia de onda óptico é uma região delimitada por paredes paralelas à direção de propagação e de secção transversal uniforme, tal como observado na Figura 7.

Figura 7 - Ilustração esquemática do transporte da energia no guia de onda mostrando reflexão interna total.

Os guias de onda ópticos são estruturas capazes de confinar ondas eletromagnéticas na região do visível ou do infravermelho próximo. Os guias de onda utilizam a técnica de Reflexão Interna Total (RIT) permitindo que a onda

se reflita nas paredes internas e passe de uma extremidade à outra do guia sofrendo o mínimo de perdas ópticas [2].

A teoria de reflexão interna total da óptica geométrica demonstra que quando uma onda que se propaga em um meio com um índice de refração n_1 (chamado núcleo) encontra a fronteira com outro meio que tem um índice de refração n_0 (sendo $n_1 > n_0$) (chamado cobertura), essa onda sofre reflexão total se se cumprir a seguinte expressão [63]:

$$\theta > \arcsen \frac{n_1}{n_0} \quad (1)$$

Sendo, θ o ângulo de incidência.

A um determinado ângulo de incidência o raio será totalmente refletido e não sofrerá refração nas paredes externas [2].

Basicamente, a estrutura do guia é composta por três camadas: o núcleo e as duas camadas de cobertura, como mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura de um raio de luz confinado em um guia de onda composta por três camadas: núcleo e as duas camadas de cobertura.

Como pode ser observado na Figura 8, para satisfazer a condição de reflexão interna total na interface núcleo/cobertura, o ângulo θ deve ser menor que $\theta_{\max} = \arcsen (n_1^2 - n_0^2)^{-1/2}$. Dessa maneira, a luz fica confinada no meio com

índice de refração maior (núcleo). Os raios que formam ângulos superiores ao ângulo crítico são refratados causando perdas de potência óptica [52]. As fibras ópticas utilizadas em comunicações ópticas utilizam a mesma técnica para o confinamento de luz dentro do núcleo.

Os tipos de guias de onda podem ser classificados segundo a geometria, a estrutura dos modos, a distribuição de índice de refração e o tipo de material. Um exemplo de guia de onda óptica é a fibra óptica, cuja geometria é circular [53].

Ressalva-se que em um guia de onda, a atenuação ou perda óptica sofrida durante o guiamento do modo é um dos principais parâmetros que pode ser medido experimentalmente.

Para mais informação sobre guias de onda, verificar o **Apêndice B**.

2.6. Sensores em Fibras Ópticas

Uma fibra óptica é um material dielétrico (comumente sílica ou plástico) que consiste de uma região central ou núcleo cilíndrico embutido em uma camada denominada de revestimento (como observado na Figura 9). Existe também uma terceira camada que exerce o papel de uma capa protetora, a qual isola o canal do meio externo e adiciona flexibilidade à estrutura.

Figura 9 - Estrutura típica de uma fibra óptica.

O núcleo possui índice de refração maior do que o revestimento (também chamada de casca ou cobertura) para poder constituir um canal de confinamento e guiamento de ondas eletromagnéticas por reflexão interna total. A propagação de ondas eletromagnéticas em uma fibra óptica é governada pelas equações de Maxwell. As diversas maneiras de propagação de um campo eletromagnético pelo guia de onda são chamadas de modos [4].

As fibras ópticas são fabricadas em dois tipos: fibras monomodo (sendo predominantemente guiado um modo na fibra óptica) e fibras multimodo (quando existe mais de um modo guiando as ondas eletromagnéticas) [53].

As fibras ópticas são obtidas a partir de uma fundição (geralmente de vidro) e tem uma forma cilíndrica. O processo de fabricação mais usado é a deposição de vapor químico modificado (MCVD) [2]. O processo de fabricação das fibras começa com a confecção de uma pré-forma de forma cilíndrica, comumente de 1 m de comprimento e diâmetro entre de 3 – 10 cm. Depois, a pré-forma é aquecida e puxada dos extremos, sendo assim esticada até a forma final da fibra.

Comumente, as fibras para telecomunicação são feitas de sílica pura (SiO_2), sendo o núcleo dopado com óxido de germânio (GeO_2). Outros dopantes também são muito usados, como pentóxido de fósforo (P_2O_5), alumínio e fluoretos [53]. Esses elementos alteram algumas propriedades do vidro, como a viscosidade e o ponto de fusão, alterando conseqüentemente o índice de refração do núcleo. Com esse processo de fabricação, como mencionado anteriormente, o índice de refração do núcleo é ligeiramente maior que o índice de refração do revestimento em virtude da presença de germânio no núcleo [53]. A fibra óptica possui dimensões microscópicas, análogas às de um fio de cabelo.

O crescimento da tecnologia da fibra óptica se deve, principalmente, à utilização em grande escala da fibra óptica na indústria de telecomunicações. No entanto, as telecomunicações não são a única aplicação da fibra óptica, sendo o sensoriamento outra área de aplicação interessante.

Como mencionado no primeiro capítulo, existem sensores para qualquer tipo de grandeza física: temperatura, pressão, distância, velocidade, força, umidade etc. Eles precisam ser traduzidos em um formato facilmente

transmitido. No caso de sensores ópticos, o sinal é captado usando um fotodetector, que converte este sinal em voltagem ou corrente elétrica sendo na sequência mostrado em um display. Isso quer dizer que o sinal medido acaba sendo convertido em sinal elétrico de qualquer maneira, mas em um sensor totalmente óptico a informação a ser transmitida permanece em um formato óptico. Esse é um fator importante, já que em um sensor elétrico, um problema grave é a interferência de campos eletromagnéticos externos na hora que o dado está sendo transmitido, o que pode degradar o sinal e até apagar antes de chegar ao destino final. No caso oposto, quando o dado é transmitido através das fibras ópticas, a informação sofre esse tipo de degradação em razão de as fibras serem imunes a esse tipo de interferência. Outros atributos dos sensores de fibra óptica que os tornam uma alternativa atraente são: a resistência a altas temperaturas, pelo fato de serem primariamente fabricados a partir da sílica (em torno de 400°C) [54], ao contrário dos cabos elétricos; as dimensões e o peso reduzidos; quando são robustas em presença de produtos químicos agressivos e sensoriamento remoto, com o qual se economiza tempo de leitura dos dados obtidos pelo sensor [55].

Existem dois tipos de sensores baseados em fibra óptica: aqueles cujo sistema de medição da grandeza está montado na frente, ao lado, ou próximo da fibra que vai se encarregar de transmitir o sinal em formato óptico. Nesse caso, a fibra é meramente o meio de transmissão e não tem nada a ver com a aquisição original da grandeza física. Tais sensores são chamados de sensores extrínsecos. O outro tipo de sensores são os intrínsecos, os quais usam a própria fibra ou parte dela diretamente para ler a grandeza inicial. Portanto, a fibra aqui é tanto o sensor como o meio de transmissão do dado. Na Figura 10 pode-se observar a estrutura desses tipos de sensores.

Figura 10 - Classificação dos tipos de sensores de fibra óptica. a) Sensores extrínsecos, nos quais um transdutor converte a grandeza original para um formato óptico; b) sensores intrínsecos para o qual a fibra é o próprio transdutor.

Essa informação é importante para este trabalho, dado que os dispositivos fabricados para ele usaram a fibra óptica para construir tanto sensores intrínsecos como extrínsecos.

2.6.1. Guia de Onda ARROW

Os guias de onda antirressonantes (*Anti-Resonant Reflecting Optical Waveguides* – ARROW) estão formados por uma camada de baixo índice de refração delimitadas por camadas de índice de refração maior, as quais são projetadas para funcionar como cavidades Fabry Perot em uma condição de antirressonância. Nesse tipo de guias de onda, os índices de refração estão em ordem invertida quando comparado com guias convencionais (dado que o núcleo dos guias de onda ARROW possui um índice de refração menor que o índice da primeira camada e do que o substrato de silício).

Os guias ARROW são usualmente compostos por três camadas: o núcleo que pode ter uma espessura de alguns micrômetros, conseguindo, assim, ser compatível com as fibras ópticas e com índice próximo ao da fibra; a primeira camada ARROW, que além de ser o lugar onde o feixe de luz é confinado, pode ter uma espessura da ordem de centenas de nanômetros e índice de refração maior do que o núcleo; e, por último, a segunda camada ARROW, que tem um índice de refração igual ao do núcleo, além de uma espessura igual à metade de sua espessura, que são condições necessárias para uma máxima refletância. Pode também ocorrer o caso em que os guias podem possuir uma cobertura sobre o núcleo.

Para entender o funcionamento de uma camada antirressonante, pode-se considerar a refletância da camada em função da sua espessura, por exemplo, o guia SLAB-ARROW, que está ilustrado na

Figura 11, com um núcleo de espessura d_n e índice de refração n_n , uma primeira camada ARROW, com espessura d_1 e índice n_1 , e uma segunda camada, com espessura d_2 e índice n_2 e um substrato. Analisando esse guia

(SLAB-ARROW), a diferença de fase nas proximidades da interface núcleo-meio externo e na interface núcleo-primeira camada (pontos A e B) é:

$$\Delta\phi_{x,n} = k_0 n_n d_n \cos(\theta_n) \quad (2)$$

Sendo k_0 o número de onda no vácuo e θ_n o ângulo que a frente de onda faz com a normal à interface.

Figura 11 - Ilustração, por óptica geométrica, da propagação da luz dentro de um guia ARROW do tipo SLAB.

Existe uma condição para que a frente de onda seja propagada dentro do núcleo, a qual é a análoga à condição de deslocamento de fase que deve ser múltiplo de 2π :

$$\Delta\phi_{x,n} = (2m + 1)\pi/2 \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

Isso pode ser constatado considerando que a fase da frente de onda nos pontos A e A' deve ser a mesma. Sabendo que:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4)$$

Em que λ é o comprimento de onda no vácuo.

E aplicando a condição (3) em (2) temos que:

$$\cos(\theta_n) = \frac{(2m+1)\lambda}{4n_n d_n} \quad (5)$$

Sabendo que ($\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta) = 1$), pela lei de Snell, podemos saber que:

$$\cos(\theta_1) = \sqrt{1 - \left(\frac{n_n}{n_1}\right)^2 + \left(\frac{(2m+1)\lambda}{4n_n d_1}\right)^2} \quad (6)$$

e

$$\cos(\theta_2) = \sqrt{1 - \left(\frac{n_n}{n_2}\right)^2 + \left(\frac{(2m+1)\lambda}{4n_n d_2}\right)^2}. \quad (7)$$

Tendo já calculadas as igualdades encontradas em (5), (6) e (7), pode ser calculado o coeficiente de reflexão da camada 1 (considerando as múltiplas reflexões, que ocorrem nela) [56], pela seguinte equação:

$$R = \frac{E_r}{E_i} \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos(\Delta\phi_1)}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos(\Delta\phi_1)}. \quad (8)$$

Onde $r_{i,j}$ representa o coeficiente de reflexão de Fresnell para uma onda que se está propagando do meio i em direção à interface com o meio j .

As equações analíticas a seguir permitem o cálculo das espessuras das camadas antirressonantes. Considerando que a camada 1 é uma cavidade ressonante, os valores máximos do coeficiente de reflexão correspondem às espessuras de antirressonância dessa cavidade. Nessas espessuras, tem-se que:

$$d_1 = (2m+1)\frac{\lambda}{4}\cos(\theta_1). \quad m = 0,1,2... \quad (9)$$

Por outro lado, os valores mínimos de coeficiente de reflexão correspondem a espessuras de ressonância dessa cavidade, obtendo

$$d_1 = (m)\frac{\lambda}{2}\cos(\theta_1). \quad m = 1,2,3... \quad (10)$$

Para que um guia ARROW tenha máxima reflexão das camadas antirressonantes, ambas devem satisfazer a condição (9).

Finalmente, para encontrar uma expressão da espessura da camada 1, em função dos parâmetros do guia (índices e outras espessuras) e do comprimento de onda, substituem-se as equações (5), (6) e (7) em (8), chegando a uma equação em que o máximo coeficiente de reflexão ocorre quando tem-se

$$d_1 = \frac{(2m+1)\lambda}{4n_1} \left[1 - \left(\frac{n_n}{n_1} \right)^2 + \left(\frac{\lambda}{2n_1 d_n} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (11)$$

Portanto, se a equação (11) for satisfeita, teremos o máximo valor de coeficiente de reflexão para as camadas antirressonantes.

Na análise feita até aqui, considerou-se que houvessem reflexões perfeitas nas interfaces entre o núcleo e os meios externos, o que é uma boa aproximação apenas em guias de onda com um alto grau de confinamento, como guias convencionais cujo contraste de índice entre o núcleo e o meio externo é grande.

Uma grande vantagem dos guias de onda ARROW, com relação aos guias de onda convencionais, é que eles permitem uma propagação monomodal (monomodo virtual) com espessuras de núcleo grandes e sem a necessidade de um grande controle sobre o contraste de índice do núcleo e das outras camadas [20].

Esses tipos de guias são frequentemente utilizados em aplicações relacionadas ao guiamento da luz em líquidos, em razão da dificuldade de encontrar materiais de revestimento, ou seja, materiais com índice de refração menor do que o líquido, o que seria necessário para formar uma estrutura de guia de onda convencional. Além disso, guias de onda ARROW formados em um substrato de silício têm potencial de integração com dispositivos eletrônicos em um único chip. Portanto, o guia de onda ARROW mostra uma grande promessa para o futuro da óptica integrada.

Os guias ARROW utilizados neste trabalho foram desenvolvidos e proporcionados pelo Dr. Daniel Orquiza com quem foi feito um trabalho conjunto [20].

2.7. Trabalhos Relacionados

Laktimur e El-Sheriff em [6,7,65] desenvolveram um sensor de gás usando a técnica de revestimento modificado. Usando esta técnica, eles removeram uma parte do revestimento de uma fibra óptica multimodo e a substituíram (à parte do revestimento da fibra removida) pelo polipirrol dopado. A configuração da estrutura desenvolvida pode ser observada na Figura 12.

Figura 12 - Fibra óptica com revestimento modificado por polipirrol dopado.

O elemento sensor do dispositivo foi o polipirrol dopado com 1,5 '*naphthalene disulphonic acid*' (NDSA). A caracterização foi feita injetando com uma seringa o vapor da substância a ser medida em uma câmara onde já se encontrasse o dispositivo sensor. Basicamente, foi observado que a presença de vapores como dimetil metilfosfonato (DMMP), amônia e acetona produzem variações nas propriedades dielétricas do polipirrol em virtude da mudança do índice de refração complexo do polipirrol que ocorre pela absorção desses vapores.

A Figura 13 mostra a resposta do sensor utilizando DMMP, acetona, amoníaco e vapor de água.

Figura 13 - Resposta do sensor para dimetil metilfosfonato (DMMP), amônia, acetona e vapor de água [65].

O princípio, baseado na mudança do índice de refração complexo vem dado por:

$$n_{complex} = n_{real} + ik \quad (12)$$

Em que, $n_{complex}$ é o índice de refração complexo do material

n_{real} é a parte real do índice de refração

k é o coeficiente de extinção (parte complexa relacionada com a absorbância do material).

Com a presença de algum gás, o índice de refração do polipirrol mudará como resultado da variação da condutividade, tal como observado na seguinte expressão

$$n_{complex} = \left[\frac{1}{\epsilon^* \epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (12)$$

e

$$\epsilon^* = \epsilon - \frac{i\sigma}{\omega} \quad (13)$$

Em que, $n_{complex}$ é o índice de refração complexo do material,

ε^* é a permissividade dielétrica complexa,
 ε_0 é a permissividade no vácuo,
 w é a frequência,
 σ é a condutividade.

Com essas equações pode-se observar que alguma variação na resistividade implica uma variação no índice de refração do polipirrol. Ao mudar o índice de refração e/ou absorbância do polipirrol, ocorre uma mudança na propagação da luz, que resulta em modulação da intensidade óptica.

Por sua vez, Wenqing Cao e Yixiang Duan [57] usaram a mesma técnica (revestimento modificado), substituindo uma parte do revestimento da fibra óptica por azul de metileno para o sensoriamento e o controle do oxigênio.

Nesse trabalho os autores utilizaram fibra óptica multimodo de plástico com comprimento de 50 cm. Seguindo a mesma técnica do trabalho anteriormente descrito, uma parte do revestimento da fibra óptica foi corroída e o azul de metileno foi depositado de modo a substituir a parte do revestimento corroído. A fibra também foi dobrada em forma de U para aumentar a absorção do campo evanescente. Em uma câmara cilíndrica, se controlava a entrada e a saída do oxigênio. As concentrações de oxigênio foram incrementadas gradualmente de 0 até 20%.

Figura 14 - Espectro das ondas evanescentes com respeito à absorção das diferentes concentrações de oxigênio: 0%, 0.6%, 1.0%, 2.0%, 4.0%, 7.0%, 10.0%, 15.0%, e 20.0%.

É evidente a partir da Figura 14 que a absorção de onda evanescente aumenta com o aumento da concentração de oxigênio.

A mudança de concentração de oxigênio gera uma mudança de cor do elemento sensor (azul de metileno), causando alterações nas ondas evanescentes e, portanto, alterando as propriedades de transmissão da fibra óptica.

Esse sensor de fibra óptica mostrou uma boa reversibilidade e reprodutibilidade (das medidas) e mostrou pouca influência na mudança de temperatura.

Com o intuito de desenvolver um sensor capaz de monitorar umidade, Otsuki et al. [58] empregaram a fibra óptica para esse fim. A estrutura do sensor de fibra óptica utilizada pelos autores é basicamente uma fibra interrompida (Figura 15). Os autores fixaram duas fibras, uma atrás da outra, deixando um espaço de ar entre elas. A face de uma das fibras foi revestida com Rodamina B (RB) ou hidroxipropilcelulose (HPC), que foram os elementos sensores estudados. O dispositivo sensor foi colocado em uma câmara de plástico para o sensoriamento de umidade, injetando uma mistura de ar seco com ar saturado de água.

Figura 15 - Representação da estrutura usada pelos autores [58], mostrando a luz transmitida ao longo de uma fibra, interagindo com o analito no ar e sendo detectada por outra fibra.

A luz é transmitida ao longo de uma fibra, sendo depois espalhada na área do espaço de ar, onde interage diretamente com as moléculas de água que se encontram no ambiente e, por último, a luz é detectada pela outra fibra. Nesse caso, a luz é modulada por um filme sensível à umidade, colocado no final da face de uma fibra. Nesse tipo de sensor, o parâmetro que varia é a intensidade da luz medida pela fibra de saída, a qual é modulada pela mudança de absorção do filme sensível à umidade.

Muto et al. [59] utilizaram o Hidroxietilcelulose (HEC) como elemento sensor para o sensoriamento de umidade. Nesse caso, usaram uma fibra com comprimento de 5 cm, cujo revestimento foi corroído e substituído pelo elemento sensor. A fibra foi colocada em uma câmara onde se injetava vapor de água para fazer a respectiva caracterização.

O elemento sensor HEC tem um índice de refração de 1,492, porém quando é exposto à umidade, o valor do índice de refração diminui para abaixo do valor do índice de refração do núcleo da fibra, reduzindo a perda de intensidade na saída, sendo esse fenômeno a base para o sensoriamento de umidade. O sensor tem uma boa resposta na faixa de 20 a 80% de umidade relativa e não apresenta dependência na variação de temperatura.

Valendo-se dos exemplos da literatura mostrados anteriormente, decidiu-se desenvolver dispositivos sensores para a detecção de umidade, baseados na mudança de potência óptica guiada e transmitida por fibras ópticas multimodo e também usando guias de onda. Escolheram-se esses tipos de estruturas por serem de fácil fabricação e já conhecidos pelo grupo de pesquisa. Qualquer alteração no índice de refração ou na absorbância do material, em virtude da presença do vapor de água, alterará as propriedades de transmissão da fibra óptica.

2.8. Objetivo do Trabalho

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a implementação de um sensor óptico capaz de identificar a presença de moléculas de vapor de água.

Para tanto, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos de três etapas:

PRIMEIRA ETAPA:

- Caracterizar o polipirrol via técnica elipsométrica com o intuito de estudar o comportamento do índice de refração do polipirrol quando exposto a vapor de água não controlado.

SEGUNDA ETAPA:

- Fabricação e caracterização dispositivos sensores baseados a fibra óptica, a qual foi feita na seguinte sequencia:
 - Fabricação de uma caneleta em forma de “V”, por corrosão de silício, utilizando KOH.
 - Acomodação e bom alinhamento das fibras ópticas com auxilio da caneleta preparada anteriormente.
 - Aplicação do polipirrol no dispositivo.
 - Caracterização do dispositivo montado quando em contato com vapor de água.

TERCEIRA ETAPA:

- Fabricação de guias de onda ARROW em conjunto com um integrante do grupo GNMD, a qual foi feita na seguinte sequencia:
 - Fabricação das guias de onda ARROW.
 - Aplicação do polipirrol no dispositivo.

- Mensurar a resposta do dispositivo baseado em guia de onda ARROW quando em contato com vapor de água, com o intuito de estudar a integração do polipirrol com guias de onda para o uso como sensor de umidade.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se a metodologia utilizada para este trabalho, que envolve a descrição dos materiais utilizados e tipos de técnicas e processos utilizados.

3.1. Materiais utilizados para a fabricação do polímero

Os reagentes utilizados para realizar a síntese de PPy foram: o monômero Pirrol com pureza de 99,98% (Py, Sigma-Aldrich). Como agente oxidante foi usado o Cloreto Férrico com estrutura química FeCl_3 . Todos os produtos foram utilizados conforme recebidos.

Como suporte mecânico foram usadas lâminas de silício cristalino do tipo-p com resistividade de 1-10 ohm-cm e orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$. Para o sensor baseado em fibras foram usadas fibras comerciais de vidro (da Empresa Newport Corporation) com um diâmetro de núcleo de 50 μm .

Para o sensor baseado em guias foram usados guias de onda ARROW fabricados e caracterizados por um integrante do grupo (Dr. Daniel Orquiza de Carvalho [60]). Na seção 3.3.3 será apresentado uma breve explicação do procedimento da fabricação dos guias de onda ARROW usados neste trabalho.

3.2. Equipamentos utilizados:

Cabe destacar que antes da utilização do polipirrol foram utilizados diferentes tipos de polímeros fornecidos pelo Instituto de Química (IQ), os quais foram testados com o intuito de estudar as características ópticas de tais polímeros e ter uma possível aplicabilidade em sensores ópticos. Estes polímeros pertencem à família dos poli(p-fenilenovinileno) (PPV) e poli-p-xilileno (PPX) [61]. Lamentavelmente os resultados mostraram que estes polímeros não têm nenhum tipo de resposta na absorbância ou no índice de

refração frente a uma alteração na umidade relativa do ambiente. Estes resultados impossibilitaram a utilização dos polímeros PPVs e PPXs fornecidos pelo IQ. Procedeu-se, então, à utilização do polipirrol, já que como mencionado anteriormente este é um polímero já utilizado para esse fim, e que ultimamente tem chamado a atenção dos cientistas na fabricação e caracterização de alguns dispositivos ópticos.

Para determinar as características ópticas do polipirrol, bem como para observar a influência do vapor de água sobre essas características, foi necessária a utilização de certos equipamentos de medida. Entre os equipamentos mais importantes utilizados nessa etapa podemos mencionar: o elipsômetro e o perfilômetro. O princípio de funcionamento resumido dessas técnicas de caracterização serão explicadas a seguir.

3.2.1. Elipsometria

A elipsometria é uma técnica utilizada para o estudo das propriedades ópticas dos materiais, especificamente na medida do índice de refração. Ela encontra importante aplicação na análise de filmes finos, em virtude da alta sensibilidade, reprodutibilidade e precisão nas medidas, além de ser uma técnica não destrutiva e não invasiva [62].

O elipsômetro tem como princípio de funcionamento medir a mudança no estado de polarização de um feixe refletido por um sistema óptico. Sua importância está ligada ao fato de que, a partir dessa mudança, seja possível determinar o valor do índice de refração e da espessura da amostra medida [63].

Quando uma onda eletromagnética monocromática é refletida pela superfície do material, a amplitude e fase da onda refletida são influenciadas pelos seguintes fatores:

- Tipo de material.
- Ângulo de incidência.
- Estado de polarização da onda.

Um arranjo tradicional de um elipsômetro genérico (como utilizado neste trabalho) pode ser visto na Figura 16. O sistema de medida apresenta uma fonte de luz monocromática não polarizada e apresenta componentes E_p (paralelo ao plano de incidência) e E_s (perpendicular ao plano de incidência). Quando o feixe incidente interage com o filme ocorrem mudanças no estado de polarização da luz refletida (R_p e R_s). A etapa de análise do feixe refletido é composta por um analisador e um filtro de luz. Na condição em que o analisador rotativo obtiver a condição nula ou mínima do feixe refletido, o detector produzirá uma corrente proporcional ao ângulo de fase dos componentes de polarização do feixe. Com essa informação é possível determinar os ângulos elipsométricos Δ e Ψ , denominados ângulo de diferença de fase e ângulo azimutal, respectivamente. Tendo esses dois parâmetros e usando uma análise matemática (a qual é realizada pelo próprio equipamento), é possível obter o índice de refração e a espessura do filme analisado [63].

Figura 16 - Diagrama esquemático de um elipsômetro.

A técnica elipsométrica apresenta algumas características que fazem com que ela seja uma técnica muito aplicada na caracterização de filmes finos, entre elas podemos citar:

- Permite a determinação do índice de refração em filmes finos com espessuras desconhecidas (somente sendo necessário um prévio conhecimento do valor aproximado de espessura, obtido geralmente

por perfilometria, pela taxa de deposição ou coloração do filme visto perpendicularmente à direção de observação pelo olho humano).

- Não requer ambiente ou condições especiais, tais como ambientes com baixas pressões ou aquecimento para a realização da medida.
- Não requer prévia preparação das amostras.
- Pode ser realizada manualmente ou de forma totalmente automática.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um Rudolph Research – AutoEL, ilustrado na Figura 17, existente no CCS da universidade de Campinas (UNICAMP), sendo o comprimento de onda do laser usado de 632,8 nm.

Figura 17 - Ilustração de um Elipsômetro Rudolph Research – AutoEL indicando os componentes básicos.

Fazendo uma análise dos ângulos elipsométricos [62] é possível concluir que para a obtenção de resultados confiáveis com essa técnica, os valores do Ψ devem ser maiores que 25° , pois as curvas ficam muito próximas dando um erro grande na medida. Nesse sentido se decidiu determinar as espessuras que permitiriam a obtenção de índices de refração confiáveis (isto é, valores de

espessura e índice de refração que produzem Ψ acima de 25°). Na Figura 18 pode ser observado o resultado da simulação.

Figura 18 - Ψ (PSI) em função da espessura para filmes com diferentes índices de refração. Os valores dos índices de refração foram variados de 1,40 a 2,45 com passos de 0,05.

Como pode ser visto no gráfico, a técnica elipsométrica deixará de fornecer resultados confiáveis quando o filme que se quer medir possuir um índice de refração igual ou maior que 2,45. Uma outra conclusão: se o filme tiver, por exemplo, um índice de refração de 2,30, esse valor poderá ser medido confiavelmente com a técnica elipsométrica se possuir uma espessura entre 60 e 100 nm. Dessa forma, a análise desse gráfico resulta ser sumamente importante, pois se detectar que o elipsômetro deu um valor de índice de refração, mas descobrir-se que pela espessura do filme ele se encontra em uma região não confiável, então o valor fornecido pelo equipamento não deverá ser considerado.

3.2.2. Perfilometria

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos. Para este trabalho, essa medida teve como objetivo a determinação da espessura do polipirrol depositado nas lâminas de silício cristalino.

O perfilômetro está constituído por uma agulha (ponta de diamante) acoplada ao núcleo de um transformador diferencial linearmente variável (*Linear Variable Differential Transformer*, LVDT). Quando a agulha percorre a superfície do material a ser medido, ela pode apresentar deslocamentos verticais consequentes dos desníveis que possam existir na superfície. Isto, por sua vez, origina mudanças na posição do núcleo do LVDT, produzindo um sinal elétrico proporcional a esse deslocamento vertical [64].

Dado que a técnica perfilométrica mede variações na superfície da amostra, esta deve apresentar um degrau entre o substrato e o filme, de maneira que se consiga medir a espessura do filme (Figura 19).

Figura 19 - Representação do degrau definido para a medida de espessura.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um perfilômetro Tencor, modelo Alpha Step 500, localizado no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Esse aparelho pode medir variações de altura de até 10 nm. A agulha utilizada é de diamante com um diâmetro de

12,5 μm . Para evitar vibrações excessivas que comprometam a medida, o equipamento foi montado sobre uma mesa com isolamento vibratório.

3.3. Métodos:

3.3.1. Primeira Etapa:

Nesta etapa do presente trabalho pretende-se verificar se o índice de refração muda em presença de vapor de água.

a) Produção dos substratos

Com o intuito de determinar o índice de refração do polímero, foram depositados filmes de polipirrol em lâminas de silício cristalino tipo p, com resistividade 1-10 ohm.cm e orientação $\langle 100 \rangle$. Foram utilizadas estas lâminas, já que a técnica elipsométrica possui o cálculo apropriado para a obtenção dos parâmetros ópticos usando esse material cristalino como substrato. É reportado na literatura o índice de refração do polipirrol, sendo de aproximadamente 1,817 [65].

Como primeira etapa, as lâminas de silício que foram usadas como substrato foram cortadas em quadrados com dimensões de 1x1cm, tal como visto na Figura 20. Após isso, elas passaram por um procedimento de limpeza química para eliminação de contaminantes.

Figura 20 - Lâmina de silício cortada em quadrados de 1x1cm.

b) Preparação e limpeza do substrato

A limpeza das lâminas é uma etapa importante, pois com esse procedimento todas as impurezas são removidas juntamente das possíveis gorduras aderidas. A Tabela 1 mostra o processo de limpeza usado.

Tabela 1 - Processo de limpeza das lâminas de silício para a posterior deposição do polímero.

Etapa	Processo
1	As lâminas são colocadas por 15 minutos em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ (105°C) na proporção 3 partes de H_2SO_4 para 1 parte de H_2O_2 . Esta solução é conhecida como solução “piranha”.
2	As lâminas são lavadas por 10 minutos em água corrente deionizada.
3	As lâminas são mergulhadas por 15 segundos em solução de DLV (solução de 1 parte de HF diluído em 7 partes de fluoreto de amônia). Esta solução é usada para tirar o óxido nativo da lâmina de silício.
4	As lâminas são lavadas por 10 minutos em água corrente deionizada.
5	As lâminas são colocadas em uma solução de $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl}$ a 80°C em uma proporção de 6 partes de H_2O para 1 parte de H_2O_2 e 1 parte de HCL. Esta solução é utilizada para retirar metais como Cu, Ag, Zn, Cd etc.
6	As lâminas são lavadas por 10 minutos em água corrente deionizada.
7	As lâminas são secas com jato de N_2 .

c) Procedimento de Síntese e Deposição do Polipirrol via Polimerização in situ

Depois de realizada a limpeza, é iniciado o processo de deposição do polipirrol. Para este processo usou-se o método de polimerização in situ, conforme descrito por Bansal et al. [6,7,65], que é uma técnica bastante atraente em razão da facilidade de preparação. Nela, as lâminas são impregnadas com os monômeros e eles são imediatamente polimerizados. O processo será melhor explicado a seguir.

Inicialmente preparou-se uma solução aquosa com monômeros de PPy e outra solução com o iniciador (oxidante). Ambas ficaram sob agitação, por 5

minutos à temperatura ambiente com a finalidade de obter uma boa dispersão. Na sequência, as lâminas de silício foram imersas na solução oxidante (composta por 3,5mg (1M) de FeCl_3 e 100 ml de água), utilizando a técnica de *dip-coating* que é explicada no apêndice no final deste trabalho. Em seguida, a solução do monômero, que consiste em 0,6 ml de Pirrol (0.5M) dissolvido em 100 ml de água deionizada, foi adicionada lentamente na solução oxidante iniciando, assim, a polimerização. O processo de polimerização pode ser identificado no tempo por meio da observação da mudança de cor da solução resultante, partindo do laranja (típica cor do Cloreto Férrico) para um verde muito escuro e, por fim, para uma coloração acinzentada. Com a finalidade de realizar um estudo do efeito do tempo na polimerização, foram preparados conjuntos de 3 lâminas usando tempos diferentes de polimerização para cada grupo. Os tempos usados foram 3, 5 e 10 minutos. Após esse tempo, a polimerização foi interrompida adicionando água deionizada.

Para este trabalho, os diferentes testes da polimerização in-situ do polipirrol foram realizados de acordo com o seguinte procedimento. Primeiramente, as lâminas são imersas na solução oxidante composta por 3,5mg (1M) de FeCl_3 e 100 ml de água. A polimerização começa ao adicionar à solução oxidante a solução do monômero, que consiste em 0,6 ml de Pirrol (0.5M) dissolvido em 100 ml de água deionizada, tornando a solução que era de cor laranja em cor cinza.

3.3.2. Segunda Etapa

Nesta etapa, fabricaram-se dispositivos baseados em fibra óptica de vidro. Por estas serem muito frágeis, precisou-se usar uma estrutura para servir como suporte e para permitir o alinhamento da fibra de injeção e de coleção.

a) Caneletas em forma de “V” usadas como suporte para as fibras de vidro

Para poder ter um melhor alinhamento das fibras, foi fabricada na lâmina de silício cristalino com orientação $\langle 100 \rangle$ usada como suporte uma estrutura com uma caneleta em forma de ‘V’, que permite o alinhamento das fibras ópticas com maior facilidade. Esta caneleta também é chamada *v-groove*.

O *v-groove* é obtido pela corrosão do substrato de silício em solução de hidróxido de potássio (KOH). Essa solução permite a corrosão anisotrópica do silício [66]. O primeiro passo na fabricação do *v-groove* é fazer crescer uma camada de mascaramento de Óxido de Silício usando oxidação térmica, tal como visto na Figura 21. Esta camada é fotografada e revelada mediante um processo de fotolitografia convencional de estruturas geométricas retangulares. Usando essa técnica é possível deixar expostas seletivamente algumas regiões de silício enquanto outras ficam protegidas por fotorresiste. Depois, as áreas expostas do substrato de silício foram corroídas mediante o processo de corrosão úmida anisotrópica de silício, usando uma solução de hidróxido de potássio (KOH) a 40%. Utilizando um tempo controlado de corrosão consegue-se formar a cavidade do *v-groove*. A temperatura da solução utilizada foi de 80°C.

Figura 21 - Ilustração da lâmina de silício com óxido de silício crescido termicamente.

Para o controle da temperatura, em vez de só usar um *hot-plate* convencional, foi utilizada uma câmara de vidro com parede dupla. Na parede interna foi colocada a solução de KOH e a amostra a ser corroída. Já entre as

duas paredes, circula água a uma temperatura controlada de 80°C e isso garante uma maior uniformidade da temperatura na solução que se encontra dentro da câmara. As regiões expostas do substrato são sujeitas a corrosão em KOH com agitação constante por meio de um motor, tal como pode ser visto na Figura 22.

Figura 22 - Ilustração da montagem utilizada para o processo de corrosão das amostras de silício.

Pode-se perceber na Figura 23 que os planos [111] chegam a se encontrar em um ponto. A partir dele, todas as paredes da cavidade são planas [111], formando-se uma cavidade em forma de 'V'. Isso ocorre porque a taxa de corrosão dos planos [111] é muito menor do que a taxa de corrosão dos planos [100].

Figura 23 - Ilustração da lâmina de silício corroída parcialmente por corrosão úmida anisotrópica usando KOH.

À medida que a corrosão avança, há a formação de uma cavidade com paredes laterais inclinadas formando um ângulo de $54,7^\circ$, como visto na Figura 24, em relação à superfície.

Figura 24 - Cavidade totalmente formada por planos [111].

A largura L da cavidade foi aproximadamente de $150\ \mu\text{m}$, valor aproximado do diâmetro externo das fibras ópticas usadas neste projeto. O tempo estimado da corrosão pelo KOH foi calculado da seguinte maneira:

$$\tan 54,7^\circ = \frac{d}{\frac{L}{2}}, \text{ para } L = 150\ \mu\text{m}, \quad d = 108\ \mu\text{m}.$$

Já que a taxa de corrosão da solução em KOH é de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ por minuto, foi necessário deixar o processo de corrosão durante 108 minutos. Após a corrosão, as amostras foram retiradas e lavadas em água

deionizada corrente por 5 minutos para retirar os resíduos de KOH e foram secas naturalmente à temperatura ambiente.

b) Procedimento de Síntese e Deposição do Polipirrol via Polimerização In situ das Fibras Ópticas

A Figura 25 mostra o esquema das fibras previamente clivadas e alinhadas na estrutura *v-groove* com o auxílio de microposicionadores. Realizado o alinhamento, as fibras foram coladas nos extremos para assegurar que não se movimentassem e, assim, fossem evitados erros na leitura da potência óptica por causa de desalinhamentos.

Figura 25 - Ilustração da configuração utilizada para os testes do PPy como sensor de umidade. Fibras ópticas de entrada e saída são alinhadas sobre um *v-groove* e o polímero é sintetizado no espaço entre as fibras.

A fibra de entrada está acoplada a um laser de Hélio-Neônio de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ (da Newport Corporation), e a fibra de saída está conectada a um fotodiodo de silício, que, por sua vez, é conectado ao medidor de potência óptica (modelo PTS-OPM-1) fabricado também pela *Newport*.

Depositou-se utilizando uma pipeta, uma gota da solução do agente oxidante (3,5 gr. de FeCl_3 em 100 ml de água deionizada) sobre o espaço 'd', representado na Figura 26, de aproximadamente um milímetro entre a fibra óptica de entrada e de saída. Imediatamente depois, a estrutura foi exposta a vapor da solução do pirrol pelo tempo desejado. Foram fabricados conjuntos de

3 dispositivos com tempo de 3, 5 e 10 minutos de exposição ao vapor de pirrol, com o intuito de investigar a influência do tempo da deposição no dispositivo.

Figura 26 - Ilustração da configuração utilizada para os primeiros testes do PPy como sensor de umidade. Fibras ópticas de entrada e saída são alinhadas sobre um *v-groove* e o polímero é sintetizado no espaço entre as fibras.

3.3.3. Terceira Etapa:

Nessa etapa, o objetivo é desenvolver um sensor óptico integrado de umidade, já que com ele é possível ter um controle mais preciso da espessura e do comprimento de interação do guia de onda com o polímero, permitindo maior reprodutibilidade na resposta dos sensores fabricados. Ademais, o uso de guias de onda sobre substratos de silício pode viabilizar a integração deste sensor com circuitos microeletrônicos.

Foram usados guias de onda ARROW proporcionados por um integrante do grupo [20]. A técnica de sensoriamento utilizada foi a de detecção por campo evanescente, que consistiu em corroer uma parte do *cladding* do guia (1 mm) e substituí-la pelo polipirrol. Foi fabricado também um sensor óptico-integrado usando a técnica de núcleo interrompido, que consiste basicamente em corroer uma parte do núcleo do guia (1 mm).

a) Processo de fabricação de guias de onda ARROW

Os guias de onda ARROW foram fabricados sobre lâminas de silício do tipo p, de 4 polegadas de diâmetro, com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e com resistividade de 1-10 ohm.cm. As lâminas são normalmente cortadas em quadrados de uma por uma polegada, antes da realização da limpeza inicial. A limpeza inicial seguida aqui é a mesma descrita na Tabela 1 (seção 3.3.1).

(1) Segunda camada antirressonante (inferior)

Nessa primeira etapa, as lâminas de silício são expostas a um ambiente oxidante a alta temperatura (em torno de 1.200 °C), provocando a oxidação do substrato de Si, tal como mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Filmes de SiO_2 com espessuras de 2 μm obtidos por crescimento térmico em ambiente úmido à 1.200° C sobre uma lâmina de silício cristalino.

A espessura da camada antirressonante inferior dos guias fabricados foi em torno de $2,10 \pm 0,02 \mu\text{m}$, que é aproximadamente metade da espessura utilizada para o núcleo. Essa relação de espessuras (segunda camada ARROW com metade da espessura do núcleo) é a que minimiza as perdas ópticas para o substrato de silício [20]. As medidas de espessura foram feitas por meio da técnica de perfilometria e o índice de refração medido por

elipsometria. O índice de refração medido por elipsometria para o óxido térmico é $1,460 \pm 0,001$.

(2) Primeira camada antirressonante (superior)

O material utilizado para a primeira camada antirressonante dos guias fabricados foi o oxinitreto de Titânio (TiO_xN_y), com espessura de 90 nm. Esse valor de espessura foi previamente calculado com o método de Transferência de Matrizes (TMM) desenvolvido em [20] com a finalidade de obter o mínimo de perdas ópticas para o comprimento de onda usado neste trabalho. O TiO_xN_y apresentou um índice de refração de 2,44, o qual era esperado para essas condições de deposição, tal como mostrado em um trabalho desenvolvido no GNMD [67].

A Figura 28 mostra um desenho referente à deposição do TiO_xN_y . Para esse caso utilizou-se a técnica de Sputtering.

Figura 28 - Filmes TiO_xN_y obtidos pela técnica de Sputtering com espessura de 90 nm.

A Tabela 2. mostra os fluxos de N_2 e O_2 utilizados na deposição dos filmes de TiO_xN_y , bem como as porcentagens relativas de titânio, oxigênio e nitrogênio presentes nos filmes. O fluxo de Ar foi mantido em 60 sccm, a pressão na câmara em 1 mtorr e a potência de RF em 150 W. A inserção de gases é feita pelos controladores de fluxo de massa e a deposição pela temperatura ambiente.

Tabela 2. Composição dos filmes de TiO_xN_y e índice de refração (n) para os diferentes fluxos de N_2 e O_2 .

Fluxo de N_2 (sccm)	Fluxo de O_2 (sccm)	Ti (at.%) (± 2)	O (at.%) (± 2)	N (at.%) (± 2)	Índice de refração ($\pm,002$)
25	15	33	66	1	2,446

(3) Núcleo

Como núcleo foi depositado um filme de oxinitreto de silício (SiO_xN_y) utilizando a técnica de Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD).

Os resultados das medidas por elipsometria e perfilometria mostraram que o filme possui uma espessura $4,01 \pm 0,19 \mu\text{m}$ e um índice e refração de $1,476 \pm 0,003$, tal como esperado [20]. Um desenho da estrutura pode ser visualizado na Figura 29.

Figura 29 - Filmes de 4 μm de SiO_xN_y depositados por PECVD.

Os gases utilizados para a obtenção de oxinitreto de silício são: silano (SiH_4), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio (N_2). A Tabela 3 mostra os fluxos dos gases utilizados para cada condição de deposição.

Tabela 3. Condições de deposição e índice de refração do filme de SiO_xN_y .

Fluxo de N_2O (sccm)	Fluxo de N_2 (sccm)	Fluxo de SiH_4 (sccm)	Pressão (mtorr)	Índice de Refração
75	00	30	39	$1,461 \pm 0,003$

(4) Material de mascaramento

O material de mascaramento utilizado para a corrosão foi o cromo depositado por sputtering RF, como pode ser visto na Figura 30. Filmes de cromo com espessura de 400 nm foram depositados após a deposição do núcleo. As condições utilizadas para a deposição do cromo são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de deposição e espessuras dos filme de Cr.

Código	Pressão (mtorr)	Potência RF (W)	Fluxo de Ar (sccm)	Corrente sputt (A)	Tensão de sputt (V)	Espessura (nm)
Cr	1,5	70	10	-	-	400

A definição geométrica lateral dos guias nesses filmes é feita utilizando técnica fotolitográfica convencional, por meio da transferência da geometria do fotorresiste por corrosão úmida em solução de nitrato cérico amoniacal e ácido acético. Dessa forma, o cromo fica com o mesmo formato do padrão que é fotolitografado.

Figura 30 - Deposição do cromo por RF *magnetron sputtering*.

(5) Fotolitografia

A Figura 31 mostra a exposição e a revelação do fotorresiste AZ-1518. Este é um fotorresiste positivo onde a região sensibilizada pela luz é removida na revelação. Dessa forma, as regiões que ficam escondidas pelas geometrias da fotomáscara são reproduzidas no fotorresiste após a revelação. Feita a

definição do fotorresiste é realizada a corrosão do cromo por corrosão úmida em solução de nitrato cérico amoniacal. Dessa forma, o cromo acompanha a geometria imposta pelo fotorresiste. A Tabela 5 mostra as etapas do processo de aplicação, exposição e revelação do fotorresiste AZ-1518.

Tabela 5 - Resumo do processo de deposição, exposição e revelação do fotorresiste AZ-1518.

Etapas:	Descrição:
Deposição por spin-coating	Aplicação do fotorresiste utilizando <i>spinner</i> com rotação de 3.000 rpm por 30 segundos (~2µm).
Pre-bake	20 minutos a 80°C em estufa para evaporação do solvente do fotorresiste.
Exposição	Exposição por 10 segundos de luz UV na alinhadora MJB3 (<i>Karl Suss</i>).
Pós-bake	30 minutos a 100°C no forno para ativar reação nas regiões expostas à luz UV.
Revelação	Aproximadamente 1 minuto no revelador de AZ 1518 .
Hard bake	60 minutos a 180°C em estufa (somente no teste de utilização do resiste como máscara).

Figura 31 - Fotolitografia de contato utilizando fotorresiste AZ-1518 (2µm). Essa etapa é seguida pela corrosão úmida do cromo em solução de nitrato cérico amoniacal.

(6) Corrosão por plasma (*Reactive Ion Etching - RIE*)

Como mostrado na Figura 32, após a litografia e a definição da máscara de cromo, as dimensões laterais dos guias foram definidas por meio de uma corrosão por plasma RIE. As condições utilizadas para a corrosão por RIE são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições de corrosão por RIE com plasma de CHF₃ e O₂

Gases utilizados	Pressão (mtorr)	Fluxo de CHF ₃ (sccm)	Fluxo de O ₂ (sccm)	Potência (W)
CHF ₃ e O ₂	50	40	40	100

Com relação à profundidade de corrosão, os guias foram fabricados com profundidades de rib de aproximadamente 85% da espessura total do núcleo que é 4,0 µm.

Realizou-se essa porcentagem de corrosão porque em trabalhos anteriores [20] demonstrou-se que tal porcentagem é a mais apropriada para produzir a menor perda óptica nesse tipo de guias ARROW.

Figura 32 - Corrosão por plasma RIE para definir as dimensões laterais dos guias.

(7) Remoção do cromo

Como observado na Figura 33, após a corrosão por plasma o cromo é totalmente removido da superfície da lâmina em solução de nitrato cérico amoniacal e ácido acético.

Figura 33 - Remoção do cromo em solução de nitrato cérico amoniacal

A Tabela 7 mostra um resumo do processo, material, índice de refração e espessura das camadas do guia de onda ARROW.

Tabela 7 - Descrição dos materiais usados na implementação do guia de onda Arrow

Camadas	Material	Processo	Índice de refração	Espessura do filme
Camada antirressonante inferior	SiO ₂	Oxidação térmica	1,460	2,10±0,02 um
Primeira camada antirressonante	TiO _x N _y	<i>Sputtering</i>	2,446	90nm
Núcleo	SiO _x N _y	PECVD	1,476	4,01± 0,19 um

O processo de fabricação dos sensores ópticos integrados que usaram a técnica de **campo evanescente**, assim como no trabalho de Bansal et al. [7], utiliza o campo evanescente no esquema de sensoriamento, removendo uma região (janela) da cobertura do guia de onda. Também envolveu a deposição de uma cobertura utilizando o polímero polidimetilsiloxano (PDMS), polímero transparente que tem sido usado em diferentes aplicações em microfluídica, MEMs e óptica integrada, para proteger a área do guia que não ia ser corroída (informação sobre esse polímero pode ser encontrada em [68]).

Esse material possui índice de refração $n = 1,410$, que é menor do que o do óxido de silício (material do núcleo dos guias de onda). Por essa razão, ele é apropriado para ser usado como cobertura, já que nessa interface a reflexão interna total é responsável por confinar a luz no núcleo do guia. Para definir uma janela (de 1x1mm) no PDMS, testou-se um processo utilizando uma camada sacrificial de SU8 que permitiu a definição das “janelas” de forma adequada.

O processo foi o seguinte: primeiro, definiu-se uma região que fica coberta com o fotorresiste SU8; em seguida, foi aplicado o PDMS por *spin-coating*, sendo que fica uma fina película de PDMS sobre o SU8.

O processo de corrosão do PDMS por plasma foi feito utilizando os gases CHF₃ e O₂, pois o PDMS, ao contrário de grande parte dos polímeros, não é corroído utilizando somente o gás oxigênio no plasma, ou seja, é necessário utilizar o gás fluorado (as condições utilizadas para a corrosão por RIE são as mesmas das mostradas na Tabela 6). O SU8 é removido da região da janela utilizando apenas o plasma de O₂.

A Figura 34 mostra a configuração da guia de onda ARROW utilizada. Nesse caso, o PPy será depositado via polimerização por evaporação.

Figura 34 - Ilustração representativa da configuração que foi utilizada para fabricar o sensor de umidade com o polímero PPy utilizando guias ARROW. Pode-se apreciar a cobertura de PDMS já removida.

Para o processo de **interrupção do guia**, foi primeiro aplicado sobre o guia o fotorresiste negativo SU8 para definir a região a ser corroída entre o guia de entrada e de saída; em seguida, aplicou-se o polímero PDMS para proteger a área do guia que não ia ser corroída.

Depois de aplicado o PDMS, o SU8 era corroído, ficando só exposta a área já definida do guia. Em seguida, essa área era corroída por plasma RIE utilizando só O_2 até atingir o núcleo e depois adicionou-se o CHF_3 para atingir o final do núcleo. A Figura 35 mostra o guia com o núcleo interrompido ao longo da direção de propagação para que o PPy possa ser colocado entre o guia de entrada e o de saída. Nesse caso, o PPy será depositado também via polimerização por evaporação.

Figura 35 - Ilustração da configuração utilizada para o guia de onda. O núcleo do guia é interrompido ao longo da direção de guiamento.

Os guias foram fabricados com 50 μm de largura e 1 cm de comprimento. O comprimento da região exposta do núcleo dos guias de onda nesses dispositivos foi de 1 mm.

b) Procedimento de Síntese e Deposição do Polipirrol via Polimerização por Evaporação nos Guias de Onda

O processo de deposição do polipirrol nos guias de onda é idêntico ao processo usado na deposição do polipirrol nas fibras ópticas do item 3.3.1.

Depositou-se uma gota da solução do agente oxidante (FeCl_3) entre o guia de entrada e o guia de saída, tal como observado na Figura 33. Imediatamente depois, a estrutura foi exposta a vapor da solução do pirrol pelo tempo desejado: 3, 5 e 10 min. Foram fabricados 3 grupos de 3 guias para cada tempo e uso-se água deionizada para interromper a polimerização.

Os guias de onda foram caracterizados opticamente primeiro sem a presença do polipirrol e posteriormente com a presença dele. O objetivo de caracterizar dessa forma é para comprovar que o efeito ocasionado pelo vapor de água se deve especificamente à presença do polipirrol no dispositivo óptico. A seguir são apresentados os métodos utilizados para a caracterização óptica do sensor de umidade.

3.4. Técnicas Utilizadas para a Caracterização Óptica dos Sensores de Umidade:

3.4.1. Determinação da Potência Óptica para Diferentes Concentrações de Umidade Relativa

Para o estudo do efeito da umidade no sensor óptico, foram realizadas medições da potência óptica em função da concentração da umidade. A medição foi realizada mantendo a temperatura constante ($\pm 24^\circ\text{C}$), e o tempo

total de medição foi de aproximadamente 25 minutos em cada roda. A concentração de umidade relativa foi aumentando progressivamente desde 50% (umidade relativa do ambiente) até 80%.

Foi necessário o uso de um higrômetro digital a ser usado como referência nas medidas de umidade relativa. Utilizou-se o Termo-Higrômetro-Relógio - HT-210 da INSTRUTEMP. Este higrômetro trabalha na faixa de 20 até 99% de umidade relativa, com precisão $\pm 1^{\circ}\text{C}$, $\pm 2^{\circ}\text{F}$, $\pm 3\% \text{ RH}$, e taxa de atualização do *display* de 10 segundos [69].

3.5. Procedimentos de Coleta e Análise dos Dados

As caracterizações foram feitas no Laboratório de Microeletrônica (LME) da USP, sobre uma mesa pneumática antivibratória. Os demais equipamentos utilizados foram uma fonte de luz monocromática (um canhão de laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm) que é ilustrada na Figura 36, um microscópio óptico e microposicionadores mecânicos, que possibilitam o alinhamento ótimo para o acoplamento do laser com o dispositivo óptico. Para a medida de potência óptica, utilizou-se um detector na região do visível da Newport e um monitor de potência modelo 8200 também da Newport, ilustrado na Figura 37. Esse sistema é capaz de medir potências ópticas da ordem de picowatts.

Figura 36 - Canhão de laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm do laboratório da LME.

Figura 37 - Monitor de potência modelo 8200 da Newport.

O diagrama esquemático da montagem para o alinhamento das fibras da segunda etapa (seção 3.3.1 do capítulo 3) - fibra-fibra - e da terceira etapa (seção 3.3.2 do capítulo 3) - fibra-guia - é apresentado na Figura 38.

Figura 38 - Representação esquemática da montagem utilizada para o alinhamento das fibras ópticas.

Para determinar a influência da umidade, foi necessário montar uma estrutura fechada com o intuito de concentrar o vapor de água em uma área pequena (Figura 39). Desse jeito assegura-se que o dispositivo óptico esteja em contato direto com o vapor de água dentro de um ambiente controlado.

A estrutura consta de uma câmara de acrílico na qual se injeta vapor de água por um dos lados usando um sistema de borbulhamento. Essa caixa teve que ser coberta com uma proteção luminosa preta para minimizar que a luz do meio ambiente seja infiltrada na caixa e gere ruído branco.

Para a caracterização óptica também foi necessário um higrômetro digital, conforme mostrado na Figura 39, para a medição da umidade relativa. Este higrômetro digital foi utilizado como referência para acompanhar a umidade relativa dentro da câmara.

Figura 39 - Estrutura montada para facilitar a inserção de vapor de água com ajuda de um borbulhador para a caracterização do sensor.

Depois de realizada a caracterização óptica e antes de iniciar uma nova medição, a umidade relativa excessiva dentro da câmara relativa era removida utilizando um desumidificador.

Mediante um programa feito em Labview[®] foram obtidos os dados do medidor óptico conectado ao detector de potência óptica. Para poder aumentar a quantidade de vapor de água que ingressava na câmara, o borbulhador, que pode ser visto na Figura 40, ficava imerso em água morna. Com isto aumentava-se a quantidade de vapor de água gerado pelo borbulhador. Vale ressaltar que apesar do borbulhador estar submerso em água morna, a temperatura dentro da câmara de acrílico permanecia quase constante com uma variação máxima de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Essa medida de temperatura é realizada usando o próprio higrômetro digital pois ela conta com um medidor de temperatura integrado.

Figura 40 - Ilustração do borbulhador conectado a um extremo da câmara de acrílico por meio de uma mangueira de plástico. No intuito de aumentar a quantidade de vapor de água, o borbulhador era introduzido em água morna.

Vários testes foram realizados nas mesmas condições para verificar a reprodutibilidade da resposta dos dispositivos. Em cada dispositivo foram feitos pelo menos 3 medidas, indo sempre de baixa a alta concentração de umidade relativa, conforme explicado na seção 3.4.1 deste capítulo.

CAPÍTULO 4. - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização óptica tanto do material polipirrol quanto dos sensores ópticos de umidade. São realizadas também uma análise e uma discussão dos resultados alcançados.

4.1. Resultados relacionados à primeira etapa

- Medidas de espessura e índice de refração do polipirrol

Usando a técnica elipsométrica foram realizadas caracterizações da influência do vapor de água sobre o índice de refração do polipirrol. Com a ajuda do perfilômetro foram obtidas as espessuras dos filmes do polímero. Esse valor é utilizado como parâmetro inicial para a obtenção do índice de refração e da espessura pela técnica elipsométrica. O valor inicial de espessura é usado pelo elipsômetro como condição inicial para realizar o cálculo numérico.

As medidas foram realizadas em pelo menos 3 pontos diferentes na superfície da lâmina. Os valores médios obtidos são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Amostras de Polipirrol depositadas com diferentes tempos, mostrando a mudança do índice de refração depois de serem expostas a vapor de água.

Nome da amostra	Tempo de deposição (min.)	Espessura aprox.(A)	Índice de refração	Índice de refração (depois de exposição a vapor de água)
Sil5-1	5	~800	1,989	2,004
Sil5-2	5	~800	1,806	1,916
Sil5-3	5	~800	1,971	1,980
Sil10-1	10	~2000	2,128	-
Sil10-2	10	~2000	2,145	-
Sil10-3	10	~2000	2,154	-
Sil15-1	15	~2700	-	-
Sil15-2	15	~2700	-	-

É importante mencionar que a exposição ao vapor de água foi realizada antes de começar o funcionamento do elipsômetro para não interferir na leitura do aparelho e evitar erros na medida. Os resultados podem ser observados na quinta coluna da Tabela 8 na qual é apresentado o novo valor de índice de refração do polímero quando exposto a uma porcentagem não controlada de vapor de água.

Cabe destacar que os resultados obtidos para a amostra depositada com 5 minutos são confiáveis, pois os valores de espessura e índice de refração obtidos encontram-se dentro da região confiável de medida da técnica elipsométrica tal como foi explicado na seção 3.2.1 (Figura 18) do Capítulo 3. Já os filmes depositados com 10 e 15 min não se encontram dentro da região de confiabilidade e, portanto, os valores de índice de refração obtidos devem ser desconsiderados, tal e como visto na Figura 41. Além disso, o próprio elipsômetro tem a possibilidade de fornecer o valor de Ψ , o qual resultou ser menor que 25 para as amostras com 10 e 15 min. Foram também depositados filmes do polipirrol com tempo de deposição menor a 5 min, mas estes resultaram em espessuras muito finas e não foi possível fazer medições nem no elipsômetro.

Figura 41 – Gráficos de Ψ para filmes com índices de refração desde 1,80 até 2,20. a) espessuras desde 500 até 2.000 A. b) espessuras desde 1.500 até 4.000 A.

Pode ser observado também na Tabela 8, que a variação do índice de refração quando as amostras são expostas ao vapor de água é de aproximadamente 0,11 A (para o caso do filme de polipirrol depositado com

800 (A) de espessura Sil5-2). Para essa medida, o procedimento realizado foi o seguinte: primeiro, uma medida inicial do índice de refração foi realizado com a técnica elipsométrica. A seguir, o filme de polipirrol é exposto a vapor de água não controlado por 10 segundos, aproximadamente, e, em seguida, uma segunda medida do índice de refração é realizada. Ressalva-se que para a medida do índice de refração, o elipsômetro demora aproximadamente 50 segundos (com isso fica claro que entre uma medida e outra passaram 50 segundos). O índice de refração do filme voltou para o valor inicial. Isso foi comprovado porque novamente realizou-se uma terceira medida do índice de refração. Essa caracterização foi realizada várias vezes e em dias diferentes mostrando-se completamente reprodutível.

Com esses resultados, fica demonstrado que as mudanças de umidade na amostra produzem alterações no índice de refração do material. Essa variação pode ser atribuída ao fenômeno de adsorção de água nos poros do material substituindo os poros de ar por água e elevando, assim, o índice de refração efetivo.

4.2. Resultados Relacionados com a Segunda Etapa:

- Sensor baseado em Fibra Óptica de Vidro:

A segunda etapa do trabalho concentrou-se na modulação da intensidade óptica em fibras multimodo (com núcleo de 50 μm de diâmetro) disponível no laboratório, usando polipirrol como material ativo encarregado de converter a presença de vapor de água em variações de adsorção e de índice de refração. Esta variação produz uma mudança na intensidade luminosa na saída.

4.2.1. Resultados Esperados

Utilizando o programa COMSOL[®], simulou-se o comportamento de um dispositivo usando a técnica de fibra óptica interrompida. Para esse caso, um bloco que representa o polipirrol foi colocado entre as fibras. Os valores de índice de refração da fibra assumidos na simulação foram: núcleo de 1,49 e revestimento de 1,46.

O intuito da simulação é saber qual é a reação do sensor óptico que utiliza a técnica de fibra óptica interrompida, quando o índice de refração do polipirrol varia de 1,8 a 2,0. Esses valores são os mesmos observados na caracterização experimental realizada no polipirrol, conforme já mostrado na seção 4.1 deste capítulo.

A Figura 42 mostra a resposta do dispositivo óptico quando o material entre as fibras muda de índice de refração, de 1,8 a 2,0.

Figura 42 - Gráficos da simulações do sensor óptico que usa a técnica de fibra óptica interrompida, utilizando valores de índice de refração de polipirrol de 1,8, 1,9 e 2,0.

Quando o material entre as fibras muda de índice de refração (de 1,8 a 2,0) a potência óptica na fibra óptica de saída diminui à medida que o índice de refração do polipirrol aumenta. Esse comportamento será analisado na seção seguinte fazendo uma comparação com os resultados experimentais.

4.2.2. Resultados Experimentais

Como mencionado anteriormente no Capítulo 3, foram fabricados sensores ópticos de umidade com 3 tempos de exposição ao vapor de polipirrol diferentes e para cada tempo foram fabricados 3 dispositivos.

Em seguida mostra-se a resposta dos sensores desenvolvidos, os quais tiveram um tempo de deposição de 5 minutos, em que um filme de polipirrol de aproximadamente 800 (Å) de espessura foi depositado.

A Figura 43 mostra um gráfico da resposta típica dos dispositivos desenvolvidos sem a presença do polipirrol.

Figura 43 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo sem polipirrol.

Como pode ser observado na Figura 43, quando o dispositivo não apresenta o filme de polipirrol entre as fibras ópticas de entrada e saída, nenhum efeito significativo é observado na potência óptica quando mudamos a concentração de vapor de água do meio ambiente.

Sensor #1:

A Figura 44, mostra a resposta da potência óptica com relação à umidade relativa do primeiro dispositivo com polipirrol.

Figura 44 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo.

Pode-se notar que a potência óptica diminui ao contato com vapor de água de 63 a 67% de concentração de umidade relativa. Essa leve queda pode ser a mesma observada na curva sem a presença do polímero polipirrol (Figura 43). Assim, podemos afirmar que a diminuição observada nessa faixa

não é devida à mudança do índice de refração do polímero. Já, a partir de 67% de umidade, observa-se uma queda abrupta até 77% de concentração de umidade relativa e essa queda vai diminuindo até ficar quase constante em aproximadamente 83%.

Esse mesmo dispositivo ficou por 24 horas dentro da câmara de acrílico à concentração de umidade relativa final de medida. É claro que por esta câmara de acrílico não ser hermética, após todo esse tempo a concentração de umidade relativa diminuiu para a concentração de umidade do meio ambiente (aproximadamente 50%). Depois desse tempo voltou a ser medida para diferentes concentrações de umidade. Na Figura 45 é mostrada a resposta do sensor, após ter ficado na câmara de acrílico por 24 horas.

Figura 45 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo depois de 24 horas.

Nota-se na Figura 45 que mesmo depois de 24 horas, o sensor continua apresentando uma queda abrupta para uma determinada concentração de umidade relativa. Nesse caso, porém, a queda é observada entre 71 e 76% e continua diminuindo até 85%. Essa alteração na posição da queda pode ser em

virtude do desalinhamento das fibras ou da leve degradação do polipirrol. Pode ser observado também que, no começo da medida (em 56%), a potência óptica teve um leve aumento à medida que a concentração de umidade relativa aumentava. Este aumento percebia-se até aproximadamente 71%. Isso pode ser justificado pela possível formação de pequenas gotículas de água na superfície da fibra nas 24 horas que antecederam à medição e que terminaram funcionando como lentes, originando uma diminuição das perdas de inserção de luz no dispositivo. De qualquer forma, esse aumento da potência óptica parece não estar relacionado com a mudança do polímero ao vapor de água.

Sensor #2:

Na Figura 46 o valor da potência óptica em função da umidade relativa para o dispositivo 2.

Figura 46 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do segundo dispositivo.

A Figura 46 mostra uma leve diminuição da potência óptica em contato com vapor de água em 57 a 71% de umidade relativa, o qual não necessariamente está relacionado com a mudança de índice de refração do polipirrol, tal como explicado anteriormente para o sensor 1. A partir desse valor a potência óptica tem uma queda abrupta até atingir 72% de umidade e novamente se produz uma queda de potência óptica até 83%. Esta queda é coerente com o observado no sensor 1.

Sensor #3:

Na Figura 47 o valor da potência óptica em função da umidade relativa para o dispositivo 3.

Figura 47 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do terceiro dispositivo.

A partir de 63% a potência óptica tem uma queda abrupta até atingir 72% de umidade em que novamente se produz uma queda de potência óptica até 77%. Já nesse mesmo valor, a potência óptica aumenta tenuamente e cai até 84%. Esse aumento de potência óptica pode ser atribuído a algum ruído externo da caracterização, o qual geraria esses tipos de picos na resposta.

Os resultados desses 3 dispositivos, embora não idênticos, foram bem próximos. Os dispositivos feitos com tempo de deposição de 10 e 15 minutos foram descartados já que o polímero entre as fibras ficou muito escuro, impossibilitando a propagação da luz.

Naturalmente, quando há uma descontinuidade na fibra, uma parte da onda é refletida e outra é transmitida entre a interface da fibra e o ar. Assim, chegando uma menor potência de luz na fibra de saída.

Com esse tipo de estrutura (sensor baseado na técnica de fibra óptica interrompida), a luz interage diretamente com o analito que sofre alterações na característica óptica quando a grandeza sendo medida é alterada (nesse caso, o vapor de água). Dessa forma, a luz sai da fibra de entrada e é recebida na fibra de coleção, porém, antes de ser recebida na fibra de saída, atravessa o polipirrol cujo índice de refração muda quando exposto ao vapor de água. O polipirrol faz parte também de um guia de onda, no qual o núcleo é o polipirrol e o ar faz é o revestimento.

No caso em que o material está exposto a vapor de água ($n_{\text{polipirrol}} = 1,9$ ou $2,0$), o feixe de luz fica mais aberto, ou seja, espalha mais e, portanto, menos luz recebe a fibra de saída. Tal situação pode ser também observada na simulação no item de resultados esperados.

Dado que o polipirrol faz parte também de um guia de onda (o núcleo é o polipirrol e o ar é o revestimento), pode-se fazer uma análise do campo evanescente dessa região, tal como visto na Figura 48.

Figura 48 – Distribuição do campo elétrico do modo fundamental, ao longo da seção de um guia cujo núcleo (polipirrol) tem índice de refração igual a: a) 1,8 e revestimento com índice de refração de 1 (ar), b) e 1,9 e revestimento com índice de refração de 1,33 (água).

Na Figura 48a, é mostrada a distribuição do campo elétrico para o modo 0, ao longo do eixo x de um guia cujo índice do núcleo é 1,8, e o índice do revestimento é 1 (índice de refração do ar). Nesse caso, a diferença de índices de refração entre o núcleo e o revestimento é muito maior do que no caso da Figura 48b. Essa maior diferença faz com que o campo fique mais confinado dentro do núcleo e, portanto, com que o campo evanescente estenda-se por uma menor região.

Na Figura 48b, boa parte do campo está situada na região externa ao núcleo do guia de onda, portanto, menor quantidade de luz chega no final da guia.

4.3. Resultados Relacionados com a Terceira Etapa

Um fator crítico da utilização de fibras ópticas de vidro e de plástico foi o difícil controle da distância entre a fibra de entrada e de saída, por tal motivo decidiu-se utilizar guias de onda de núcleo interrompido e de detecção por campo evanescente. Utilizando guias de onda é possível definir uma região fixa controlada para a deposição do polipirrol, tal como foi explicado na seção 3.3.3 do capítulo 3.

No caso da configuração da guia de onda com núcleo interrompido, a intensidade luminosa detectada na saída do sensor foi muito pequena, impossibilitando a caracterização para esse tipo de dispositivo, já que o processo de corrosão seca (explicado na seção 3.3.3 do Capítulo 3) produziu paredes muito rugosas que impediram a inserção de luz no guia de onda de saída.

- Sensor baseado em guias de onda utilizando a técnica de campo evanescente:

Sensor #1 :

A Figura 49 mostra o gráfico da potência de saída em relação à concentração de umidade relativa do primeiro dispositivo sem a presença de polipirrol.

Figura 49 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo de guia de onda sem polipirrol.

Na Figura 49, a resposta do sensor fica praticamente constante para qualquer variação de umidade relativa.

Na Figura 50 é apresentado o gráfico da resposta da potência óptica em função da concentração de umidade relativa do primeiro dispositivo, agora com a presença de polipirrol como camada ativa.

Figura 50 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo de guia de onda com polipirrol.

A Figura 50 mostra que entre 57 e 73% de concentração de umidade relativa à resposta do sensor fica relativamente constante. Já em 73% observa-se uma queda da potência óptica que se estende até aproximadamente 83% de umidade relativa. Esse dispositivo, comparado com os de fibra óptica, teve uma resposta tardia (73% de umidade relativa), que pode ser em razão de ele trabalhar com o campo evanescente e, em vez da fibra óptica interrompida, a luz não interage diretamente com a umidade.

É importante destacar que a potência absoluta obtida com esses dispositivos é bem menor quando comparada aos sensores baseados em fibra óptica e, por tal motivo, o ruído observado é muito maior.

A Figura 51 mostra a resposta desse mesmo sensor, após ter ficado na câmara de acrílico durante 24 horas.

Figura 51 - Resposta do gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do primeiro dispositivo de guia de onda com polipirrol depois de 24 horas.

A potência permanece constante até 71% de umidade relativa e depois tem uma queda a partir desse mesmo valor. Essa queda é gradual, se estendendo até aproximadamente 81% de umidade relativa. Depois de 24 horas, o dispositivo mostrou uma diminuição da potência óptica, isso em virtude de um provável desalinhamento das fibras ou leve degradação do polipirrol.

Embora a degradação do polímero seja um assunto largamente discutido, ele não será abordado neste trabalho pois não faz parte do objetivo deste trabalho.

Sensor #2:

Também foi realizada a caracterização da potência óptica em função da umidade relativa de vapor de água para o sensor 2 sem a presença do polipirrol como camada ativa. A Figura 52 mostra que a resposta do sensor fica relativamente constante em relação à umidade relativa quando não é

depositado o polipirrol. Resultado coerente com o observado no sensor 1. Esses gráficos mostram que o polipirrol é um fator importante na resposta da potência óptica quando exposto a vapor de água.

Figura 52 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do segundo dispositivo de guia de onda sem polipirrol.

O gráfico da Figura 53 mostra o comportamento da potência com relação à umidade relativa para o segundo dispositivo. Já o gráfico da Figura 54 mostra a resposta da potência depois de 24 horas.

Figura 53 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do segundo dispositivo de guia de onda com polipirrol.

Figura 54 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do segundo dispositivo de guia de onda com polipirrol depois de 24 horas.

No gráfico da Figura 53 a potência cai de 60% de umidade relativa para 64%, em seguida, a potência fica constante até 68%, quando se produz uma queda abrupta (a potência zero) até chegar ao valor de 72%, em que fica quase constante até 83%. Os leves aumentos de potência que se observam, por exemplo em 73%, podem ser devidos a ruído branco que interfere na correta medida do dispositivo.

Depois de 24 horas, tal como visto na Figura 54, a resposta da potência tem um comportamento diferente se comparado com o gráfico da Figura 53, no qual a potência fica quase constante até 73% e desse valor desce até 83%. Isso pode dever-se à degradação do polipirrol.

Sensor# 3:

A Figura 55 mostra a resposta da potência óptica de saída em função da concentração de umidade relativa do terceiro dispositivo. A potência fica quase constante até 60% e cai quase linearmente até 75%, nesse valor, a potência cai abruptamente até 77% e fica constante até 83%.

Figura 55 - Gráfico da potência de saída em relação à umidade relativa do terceiro dispositivo de guia de onda com polipirrol.

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que a adsorção do vapor de água no polipirrol provoca uma mudança de índice de refração complexo a partir de valores de umidade relativa em aproximadamente 70%, provocando, assim, uma mudança na adsorbância e na modulação de intensidade óptica de saída do sensor integrado.

Com esse dispositivo (sensor #3) não se conseguiu fazer a caracterização depois de 24 horas, dado que com sua movimentação, as fibras se quebraram.

A diminuição da potência óptica, se deve ao fato de que, ao se incrementar a concentração de umidade relativa, uma camada de vapor de água é depositada sobre o polipirrol fazendo que este adsorva moléculas de água nos poros e, conseqüentemente, mude as propriedades físicas e ópticas do polipirrol (índice de refração – tal como visto na seção 4.1). Ao mudar o índice de refração do polipirrol, este interfere no campo evanescente que existe na cobertura e, enquanto maior seja a perda neste campo, menor é a intensidade na saída.

CAPÍTULO 5. - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Foram feitas polimerização *in situ* de polipirrol sobre silício com a finalidade de determinar o índice de refração do polímero e suas variações por causa da exposição a vapor de água não controlado. Estimou-se o valor do índice de refração do polipirrol de aproximadamente 1,8 e comprovou-se que o índice de refração do polipirrol aumenta quando exposto a vapor de água. Isto se deve provavelmente à adsorção de moléculas de água na estrutura química polipirrol.

A segunda e terceira etapa compreendia o desenvolvimento de sensores intrínsecos e extrínsecos à fibra óptica para o sensoriamento de umidade. Na segunda etapa, foram fabricados dispositivos baseados em fibra óptica, utilizando a configuração de fibra óptica interrompida, onde o polipirrol foi usado como elemento sensor para a detecção da umidade relativa. Demonstrou-se que quando o dispositivo se encontra sem a presença do filme de polipirrol entre as fibras ópticas de entrada e saída, nenhum efeito significativo é observado na potência óptica com o aumento da concentração de vapor de água. Porém, com a presença do elemento sensor no dispositivo, a potência óptica na fibra óptica de saída diminui, à medida que a concentração de umidade relativa aumenta, por causa da abertura do feixe de luz; portanto, menos luz recebe a fibra de saída.

Determinou-se na terceira etapa que o polipirrol provoca variações na intensidade de luz na guia de onda ARROW, cuja configuração baseia-se na detecção por onda evanescente. Pode-se concluir que esse fenômeno se deve à adsorção do vapor de água no polipirrol que provoca uma mudança de índice de refração no polipirrol. Essa alteração no índice de refração, por sua vez, provoca uma alteração na propagação do feixe luminoso, causando, assim, a modulação de intensidade óptica através do sensor óptico.

Adicionalmente, determinou-se, por meio dos resultados da segunda e da terceira etapas do trabalho, que os dispositivos fabricados não são

sensíveis às umidades relativas baixas. O nível de umidade máxima que poderia-se alcançar era de 80% de umidade relativa, portanto, os dispositivos desenvolvidos trabalham na faixa de 50a 80%, aproximadamente. Com essa informação se pode concluir que o polipirrol como elemento sensor em um sensor óptico de umidade ainda está em fase inicial, já que o ideal seria que ele trabalhasse em uma faixa de umidade relativa mais ampla, porém, os resultados obtidos neste trabalho são promissores.

É importante destacar que a resposta dos dispositivos desenvolvidos foi rápida (poucos segundos), enquanto a resposta do higrômetro era muito lenta e tinha-se que esperar que a leitura do higrômetro se estabilizasse e, por tal motivo, levou cerca de 25 minutos para que fosse caracterizado cada dispositivo.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como continuidade deste trabalho, sugere-se o estudo e o desenvolvimento de métodos de calibração dos dispositivos fabricados.

Uma outra possibilidade de continuação do trabalho consiste em estudar e caracterizar tanto na fibra óptica interrompida como na guia de onda Arrow a distância entre fibra óptica de entrada e de saída, e guia de onda de entrada e de saída, respectivamente.

Adicionalmente, sugere-se realizar melhores estudos na caracterização, expondo o sensor a diferentes substâncias para comprovar sua seletividade.

Sugere-se, também, fabricar novos sensores com guia de núcleo interrompida, nos quais deve ser melhorada a rugosidade das faces. Seria também interessante utilizar guias convencionais e comparar os resultados das caracterizações com os deste trabalho.

Os dispositivos desenvolvidos quando utilizados em redes de fibra óptica, podem ser implementados em diferentes locais com capacidade de detecção remota como grandes edifícios, navios ou aviões. A imunidade a campos elétricos e magnéticos também sugere aplicações em instalações de alta tensão, em que ele pode ser importante para controlar a umidade.

APÊNDICE A

Dip Coating

Uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a de *Dip Coating*, cujo princípio de funcionamento consiste no mergulho do substrato em um recipiente que contém a solução com o precursor [70], como mostrado na Figura 56.

Figura 56 - Substrato mergulhado num recipiente

À medida que o substrato emerge, o material da solução adere a ele, ocasionando, assim, um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva inicialmente à formação de uma camada de material. Com o prosseguimento da secagem é formada uma camada sólida.

A grande vantagem desse método de deposição, é que não precisamos de aparatos muito sofisticados para que se consiga obter excelentes resultados, além de que apresenta boa homogeneidade, controle da espessura do filme e capacidade de revestir formas grandes e complexas [70].

APÊNDICE B

Conceitos Básicos de Guias de Onda:

Neste apêndice, são apresentados, de forma sucinta, alguns conceitos básicos relacionados aos guias de onda planares, objetivando proporcionar um melhor entendimento deste trabalho.

b.1. Conceitos de guias SLAB, retangular e rib

Nesta seção, serão introduzidas as configurações mais comumente utilizadas para o confinamento de luz em guias de onda planares, em ambas as direções transversais ao eixo de guiamento.

Figura 57 – Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda planares. Confinamento do eixo x: guias SLAB do tipo *step index* (a) e índice gradual (b). Confinamento lateral: *raised strip* (c), canal (d) e rib (d).

Na Figura 57, são ilustrados guias do tipo SLAB, do tipo *step index* e índice gradual, respectivamente. Nessas figuras, também são mostrados os perfis de índice de refração ao longo do eixo x. Os guias do tipo SLAB são estruturas ideais, compostas por camadas adjacentes, com diferentes espessuras e índices de refração. Essa estrutura é simétrica com relação ao eixo de propagação (eixo z, na figura) e a um dos eixos transversais ao eixo de propagação. Dessa forma, o perfil de índices só varia ao longo de uma direção (eixo x, nesse caso). No caso dos guias SLAB do tipo *step index* convencional, temos uma camada com índice de refração maior que é adjacente a meios ou camadas de índice de refração menor. É dentro dessa camada de maior índice, que se costuma chamar de núcleo, que a luz se propaga. Nos guias do tipo índice gradual (Figura 57b), o índice de refração varia, gradualmente, de um valor maior na região do núcleo, para valores menores, na direção externa a ele. As estruturas SLAB são muito úteis para a modelagem e simulação do comportamento eletromagnético no projeto de guias de onda.

Na Figura 57 são também ilustradas algumas configurações utilizadas para realizar o confinamento lateral em guias de onda, como: a configuração *raised strip* (Figura 57c), cuja lateral do núcleo é totalmente corroída, de forma a definir as paredes laterais de um guia retangular, a configuração canal (Figura 57d), na qual um núcleo formado por canal retangular fica envolto por meios de menor índice de refração, e a configuração do tipo rib (Figura 57e), cujo núcleo é parcialmente corroído para a definição das paredes laterais.

b.2. Análise de um guia SLAB simétrico por óptica geométrica

A análise de um guia de onda convencional, por meio da óptica geométrica, que será mostrada aqui, é útil no entendimento de vários conceitos

relacionados ao guiamento de luz, como o de abertura numérica, o de diferença de índices de refração e o de modo guiado. Consideremos uma estrutura SLAB, como a ilustrada na Figura 58.

Figura 58– Ilustração de um guia SLAB com representação da reflexão interna dos raios de luz.

Aplicando a lei de Snell na interface entre o meio externo (ar) e o núcleo do guia de onda, temos:

$$n_{ar} \cdot \sin(\theta) = n_1 \cdot \sin(\phi) \Rightarrow \sin(\theta) = n_1 \cdot \sin(\phi) . \quad (1)$$

Utilizando a igualdade trigonométrica ($\sin^2(\phi) + \cos^2(\phi) = 1$), temos:

$$\sin^2(\theta) = n_1^2 \cdot (1 - \cos^2(\phi)) \Rightarrow \cos^2(\phi) = 1 - \frac{\sin^2(\theta)}{n_1^2} \quad (2)$$

Na interface entre o núcleo ($n = n_1$) e a cobertura ($n = n_0$), pela lei de Snell, temos a seguinte relação:

$$n_1 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) = n_0 \cdot \sin(\psi) . \quad (3)$$

Impondo a primeira condição para que a onda seja guiada dentro do núcleo, sendo a Reflexão Total Interna (RTI) na interface entre o núcleo e a cobertura:

$$n_1 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) \geq n_0 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \Rightarrow n_1 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) \geq n_0, \quad (4)$$

E, utilizando outra identidade trigonométrica, temos:

$$n_1 \cdot \left(\sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \cos(\phi) - \sin(\phi) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \right) \geq n_0, \quad (5)$$

O que é igual a:

$$n_1 \cdot \cos(\phi) \geq n_0. \quad (6)$$

Substituindo (6) em (2), é possível obter o valor máximo do ângulo de inserção da luz no núcleo do guia de onda (θ_{MAX}), para que ela sofra RTI nas interfaces entre o núcleo e os meios externos. Assim, temos:

$$\sin(\theta) \leq \sqrt{n_1^2 - n_0^2}. \quad (7)$$

Isso nos leva à definição da abertura numérica de um guia de onda:

$$N.A. = \theta_{MAX} = \sin^{-1}\left(\sqrt{n_1^2 - n_0^2}\right). \quad (8)$$

Além disso, é útil definir outro parâmetro, chamado de diferença ou contraste de índices de refração, por

$$\Delta = \frac{n_1^2 - n_0^2}{2n_1^2}. \quad (9)$$

Com isso, a abertura numérica pode ser reescrita, em função desse último parâmetro:

$$N.A. = n_1 \sqrt{2\Delta}. \quad (10)$$

Como foi dito, para que um modo seja guiado dentro do guia de onda, ele precisa satisfazer a condição de RTI. No entanto, essa não é a única necessária para que um modo seja guiado dentro do guia de onda. A outra

condição para que isso ocorra é a de que o deslocamento de fase na direção transversal à direção de propagação do modo seja múltiplo de 2π . Se isso não for satisfeito, para o ângulo de propagação do modo, as frentes de onda, correspondentes a este ângulo de propagação, irão interferir destrutivamente e irão desaparecer depois de um tempo.

Assim, cada modo guiado corresponde a uma frente de onda, com um determinado ângulo de propagação. Além disso, somente para determinados valores desse ângulo, que satisfaçam a condição mencionada, existirão modos guiados dentro do guia de onda.

Na Figura 59, vemos a propagação de dois raios (1 e 2), de uma mesma frente de onda, que forma um ângulo ϕ com relação às interfaces entre o núcleo e os meios externos. Nessa figura, as linhas tracejadas representam, em determinadas posições, a frente de onda à qual pertencem os raios 1 e 2. Dessa forma, tem-se que as linhas tracejadas são perpendiculares aos raios de luz. Além disso, o comprimento de onda é dado por λ/n_1 , o número de onda é $k.n_1$, em que n_1 é o índice de refração do núcleo do guia, λ é o comprimento de onda da luz no ar e k , a constante de propagação, dada por $2\pi/\lambda$.

Figura 59 – Ilustração de uma frente de onda se propagando dentro de uma estrutura SLAB.

Nessa figura aparecem as componentes da constante de propagação no eixo x e z que são expressas por:

$$\beta = k.n_1.\cos\phi . \quad (11a)$$

$$\kappa = k.n_1.\sen\phi . \quad (11b)$$

Para podermos conhecer o deslocamento de fase dessas frentes de onda, é necessário conhecer o deslocamento de fase devido às reflexões nas interfaces entre o núcleo e os meios externos a ele. Isso pode ser obtido a partir do coeficiente de reflexão de Fresnel do raio totalmente refletido e com polarização perpendicular mostrado na figura anterior. O coeficiente de reflexão de Fresnel é dado por:

$$r = \frac{A_r}{A_i} = \frac{n_1.\sen\phi + j\sqrt{n_1^2.\cos^2\phi - n_0^2}}{n_1.\sen\phi - j\sqrt{n_1^2.\cos^2\phi - n_0^2}} . \quad (12)$$

Este coeficiente também pode ser escrito da seguinte forma:

$$r = A + jB = \sqrt{A^2 + B^2} \angle \tan^{-1}(B/A) . \quad (13)$$

Portanto, a mudança de fase na reflexão é dada por:

$$\tan^{-1}(B/A) = -2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{n_1^2.\cos^2\phi - n_0^2}}{n_1.\sen\phi} = \varphi . \quad (14)$$

Por pertencerem à mesma frente de onda, ambos os raios, mostrados na Figura A3, têm a mesma fase nos pontos P e R. Para impor a condição de deslocamento de fase, a diferença de fase da frente de onda 1, após as reflexões no ponto S com relação à frente de onda 2, no ponto Q, deve ser nula, ou múltipla de $2.\pi$. Se não cumprir com essa condição, essa frente de onda sofrerá interferência destrutiva.

Para chegar à equação que representa a condição que permite a propagação desses raios com ângulo ϕ , devemos considerar a mudança de fase em virtude do caminho óptico percorrido pelos raios 1 e 2 (distâncias $L_1 = \overline{RS}$ e $L_2 = \overline{PQ}$). As mudanças de fase nesses dois casos são dadas por:

$$\begin{aligned}\Delta\alpha_1 &= k.n_1.L_1 = k.n_1.2.a\left(\frac{1}{\tan(\phi)} - \tan(\phi)\right)\cos(\phi) \\ \Delta\alpha_2 &= k.n_1.L_2 = k.n_1.\frac{2.a}{\sin(\phi)}\end{aligned}\quad (15)$$

No caso do raio 2, devemos considerar ainda as mudanças de fase em razão das duas reflexões realizadas nos pontos R e S. Essa mudança é dada por $2.\phi$ (Equação 14). Dessa forma, para satisfazer a condição de interferência construtiva tem-se a seguinte equação:

$$k.n_1.L_2 - (k.n_1.L_1 + 2.\phi) = 2.m.\pi \quad m=0,1,2,3,\dots \quad (16)$$

Substituindo (14) e (15) em (16), temos a equação de dispersão:

$$\tan\left(k.n_1.a.\sin\phi - \frac{m.\pi}{2}\right) = \frac{\sqrt{n_1^2.\cos^2\phi - n_0^2}}{n_1.\sin\phi} \quad (17)$$

Os valores discretos de ϕ que satisfazem essa condição de propagação (equação de dispersão) são os modos guiados. Além disso, o modo correspondente ao menor valor de ϕ que satisfaz a equação (17) é chamado de modo fundamental ou modo 0

Referências Bibliográficas

- [1] NORTON, H. **Transducer fundamentals, in handbook of transducers.** Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1989.
- [2] FRADEN, J. **Handbook of modern sensors physics designs and applications. 3rd ed.** San Diego, California: Springer, 2004. 359p.
- [3] MAGNUS, E. F. **Desenvolvimento de uma Ferramenta para ensaios de EMI conduzida de baixo custo.** 2001. 101p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- [4] OKAMOTO, K. **Fundamentals of optical waveguides.** San Diego: Academic Press, 2000.
- [5] GÖPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J. N. **Sensors: a comprehensive survey, chemical and biochemical sensors. Part II.** New York, Weinheim: 1992.
- [6] BANSAL, L.; EL-SHERIF, M. A. 1-5 Naphthalenedisulphonic acid doped polypyrrole thin films as coatings to optical fibers for organophosphate sensing. **International Journal On Smart Sensing And Intelligent Systems**, v. 3, n. 2, 2010.
- [7] EL-SHERIF, M.; BANSAL, L.; YUAN, J. Fiber optic sensors for detection of toxic and biological threats. **Sensors**, v. 7, n. 12, p. 3100-3118, 2007.
- [8] KHOMENKO, A. V.; MERCADO, J. T.; ZARATE, M. A. G. Fiber optic sensing of relative humidity using a twin low coherence interferometer. **Revista Mexicana de Física**, v. 3, n. 56, p. 208–210, 2010.
- [9] WOLFBEIS, O. S. Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 12, p. 2663-2678, 2002.
- [10] ELOYSA, C. et al. Detection of Volatile Organic Compounds Based on Optical Fiber using Nanostructured Films. **International Journal on smart sensing and intelligent systems**, v. 1, n. 1, 2008.

-
- [11] KODAIRA, S. et al. Fabrication of Highly Efficient Fibre-Optic Gas Sensors Using SiO₂/Polymer Nanoporous Thin Films. In: **3rd International Conference on Sensing Technology**, 2008. Nov. 30 – Dec. 3.
- [12] ARREGUI, F. J. et al. Optical fiber humidity sensor using a nano Fabry-Perot cavity formed by the ionic self-assembly method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 59, p. 54-59, 1999.
- [13] BARIAIN, C. et al. Optical fiber humidity sensor based on a tapered fiber coated with agarose gel. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 69, p. 127-131, 2000.
- [14] BEDOYA, M. et al. Humidity sensing with a luminescent Ru(II) complex and phase-sensitive detection. **Sensors and Actuators B**, n. 113, p. 573–581, 2006.
- [15] LI, Z. et al. Highly Sensitive and Stable Humidity Nanosensors Based on LiCl Doped TiO₂ Electrospun Nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 15, n. 130, p. 5036–5037, 2008.
- [16] VASILE, G. et al. Chemical absorption processes in polymeric films for optical gas sensors. In: **International Semiconductor Conference, 2002. Sinaia, Romania. 25: CAS 2002 Proceedings**. p.59-62.
- [17] ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.
- [18] WARREN, M. R.; MADDEN, J. D. A structural, electronic and electrochemical study of polypyrrole as a function of oxidation state. **Synthetic Metals**, n. 156, p. 724-730, Abril 2006.
- [19] YU-CHUAN, L. et al. Enhancements in Conductivity and Thermal and Conductive Stabilities of Electropolymerized Polypyrrole with Caprolactam-Modified Clay. **Chemistry of Materials**, n. 15, p. 320-326, 2003.
- [20] CARVALHO, D. O., **Estudo e desenvolvimento de guias de onda ARROW, com camadas anti-ressonantes de a-SiC:H e TiOx, para aplicação em dispositivos de óptica integrada**. 2008. 123 p.

- [21] ALAYO, M.I.; CRIADO, D; GONCALVES, L.C.D. et al. Deposition and characterization of silicon oxynitride for integrated optical applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 338-340, p. 76-80, 2004.
- [22] PEREYRA, I. ; ALAYO, M. I. High Quality Low Temperature DPECVD Silicon Dioxide. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 212, p. 225-231, 1997.
- [23] MINA, A. M. et al. Developing and Fabrication of an Optimized Thermo-Electro-Optic Device Using a Mach-Zehnder Interferometer. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 2565-2570, 2008.
- [24] CIPRIANO, S. et al. **Poluição atmosférica e doenças respiratórias em crianças na cidade de Curitiba, PR**. PÚBLICA, S.: 695-700 p. 2004.
- [25] LUO, H. et al. Climate change, humidity, and human health in japanese coastal city of sanin. In: **The seventh International Conference on Urban Climate**. Yokohama, Japan 2009
- [26] American Museum of National History. Disponível em: <http://www.amnh.org/exhibitions/butterflies/andon.html>. Acesso em: 05 de maio de 2012.
- [27] Mariposario de Benalmádena. Disponível em: <http://www.mariposariodebenalmadena.com/mariposas.html>. 2010. Acesso em: 05 de maio 2012.
- [28] HERRERO, A. A. **Caracterización elipsométrica de materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aeroespacial**. 2002. 319 (Doctor). Facultad de Ciencias Físicas, Departamento de Óptica, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [29] SREENIVASAN, K. L. et al. Humidity estimation using neural network and optical fiber sensor. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 51, n. 3, p. 641-645, 2009.

-
- [30] KULWICKI, B. M. Humidity Sensors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 4, p. 697-708, 1991.
- [31] CROTZER, D.R.; FALCONE, R. Method for manufacturing hygriators. U.S. patent 5,273,777, 1993.
- [32] KANG, U.; WISE, K. D. A high-speed capacitive humidity sensor with on-chip thermal reset. **Electron Devices, IEEE Transactions on**, v. 47, n. 4, p. 702-710, 2000.
- [33] ZANJANCHI, M. A.; SOHRABNEZHAD, S. Evaluation of methylene blue incorporated in zeolite for construction of an optical humidity sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 105, p. 502-507, 2005.
- [34] SORLI, B. et al. Fast humidity sensor for high range 80–95% RH. **Sensors and Actuators A**, n. 100, p. 24–31, 2002.
- [35] HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **Synthetic Metals**, v. 125, p. 23-42, 2001.
- [36] DE ABREU, M. M. S. P. **Polímeros condutores: fundamentos e aplicações**. Aula disciplina: Eletrônica e Instrumentação (Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- [37] DE PAOLI, M. A. Plásticos inteligentes. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, n.2, p.9-12, Edição especial, 2001.
- [38] FAEZ, R.; et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, n. 11, p. 13-18, 2000.
- [39] RUDGE, A. et al. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 47, p. 89-107, 1994.

-
- [40] MARQUEZ, O. P.; MARQUEZ, J. **Electroquímica y Electrocatálisis: aspectos fundamentales y aplicaciones.** e-libro.net. Buenos Aires:Ed.Nicolás Alonso: 302-305 p. 2003.
- [41] NOVAK, P. et al. Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries. **Chemical Reviews**, n. 97, p. 207-282, 1997.
- [42] JAGER, E.; SMELA, E.; INGANAS, O. Microfabricating Conjugated Polymer Actuators. **Science Magazine**, n. 24, p. 1540-1545, 2000.
- [43] AL-MASHAT, L. et al. Polypyrrole nanofiber surface acoustic wave gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, p. 826-831, 2008.
- [44] ATEH, D. D.; NAVSARIA, H. A.; VADGAMA, P. Review polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. **Journal of the Royal Society Interface**, v.3, n.11, p.741-752, 2006.
- [45] SAVILLE, P. Polypyrrole Formation and Use. **Technical Memorandum**. CANADA, D. R. A. D. 2005.
- [46] ALVARADO, M. A. et al. Optical humidity sensor using Polypyrrole (PPy). In: **SPIE 8257, proceedings**, 2012.
- [47] PRZYLUSKI, J. et al. Synthesis and characterization of conducting polypyrrole-containing iron complexes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 48, n. 7, p. 635-640, 1987.
- [48] NEOH, K. G. et al. Oxidation–Reduction Interactions between Electroactive Polymer Thin Films and Au(III) Ions in Acid Solutions,. **Chemistry of Materials**, p. 2906-2912, 1997.
- [49] MACHIDA, S.; MIYATA, S.; TECHAGUMPUCH, A. Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 31, n. 3, p. 311-318, 1989.
- [50] SATOH, M. et al. Structure and properties of polypyrrole synthesized under air and oxygen-free conditions. In: **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals**. 84: 167-168 p. 1997.

-
- [51] KIM, S. H. et al. Electrical properties and EMI shielding characteristics of polypyrrole–nylon 6 composite fabrics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1097-4628, 2003.
- [52] ZIMMERMANN, H. **Silicon Optoelectronic Integrated Circuits**. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2004.
- [53] AGRAWAL, G. P. **Nonlinear Fiber Optics** Second Edition, Optics and Photonics, Academic Press. California 1995.
- [54] OMEGA Engineering Technical Reference. Disponível em: <http://www.omega.com/prodinfo/fiberoptictemp.html>. Acesso em: 5 maio 2012.
- [55] FERNANDO, G. F., WEBB, D. J.; FERDINAND, P. Optical-fiber sensors. **MRS Bulletin** v. 27, n. 5, p. 359, May 2002.
- [56] AZZAM, R. M. A.; BASHARA, N. M. **Ellipsometry and Polarized light**. Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1977.
- [57] CAO, W.; DUAN, Y. Optical fiber evanescent wave sensor for oxygen deficiency detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 119, p. 363-369, 2006.
- [58] OTSUKI, S.; ADACHI, K.; TAGUCHI, T. A Novel Fiber-Optic Gas Sensing Arrangement Based on an Air Gap Design and an Application to Optical Detection of Humidity. **Analytical Sciences**, v. 14, n. 3, p. 633, 1998.
- [59] MUTO, S. et al. A plastic optical fibre sensor for real-time humidity monitoring. **Meas. Sci. Technol**, n. 14, p. 746–750, 2003.
- [60] CARVALHO, D. O.; ALAYO, M. I. Pedestal anti-resonant reflecting optical waveguides. In: **SPIE 7940, proceedings**, 2011.
- [61] PÉRES, L. O.; GRUBER, J. The use of block copolymers containing PPV in gas sensors for electronic noses. **Materials Science and Engineering C**, n. 27, p. 67–69, 2007.

-
- [62] AZZAN, R. M. R.; N.M.BASHARA. **Ellipsometry and light**. Amsterdam, North-Holland: 1977.
- [63] HAUS, J. **Optical Sensors: Basics and Applications**. Wiley-VCH, 2010.
- [64] TENCOR. **Manual do perfilômetro Tencor, modelo Alpha step 500**. s.l.: s.n., s.d.
- [65] BANSAL, L.; EL-SHERIF, M. Intrinsic optical-fiber sensor for nerve agent sensing. **Sensors Journal, IEEE**, v. 54, n. 648-655, 2005.
- [66] MASCARO, A. R. **Fabricação de canaletas em substratos de silício para acoplamento fibra-guia utilizando siliceto de níquel como material de máscara**. 2007. 59 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [67] ALBERTIN, K. F. **Estudo de Camadas Dielétricas para aplicação em Capacitores MOS**. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [68] Polymer Data Handbook. Disponível em: <http://web.mit.edu/6.777/www/matprops/pdms.htm>. Acesso em: 5 maio 2012.
- [69] Radar Industrial. Disponível em: <http://www.radarindustrial.com.br/produto/104390/termo-higrometrorelogio-maxmin-temp-intext-ht-210-instrutherm.aspx>. Acesso em: 5 maio 2012.
- [70] BRINKER, C. J. et al. Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, v. 201, p. 97-108, 1991.