



Arthur Aprígio de Melo

**Estudo Computacional e Caracterização de *Biochip*
em Fibra Óptica Baseado na Ressonância de
Plásmons de Superfície**

**João Pessoa - PB
Fevereiro de 2019**



Arthur Aprígio de Melo

**Estudo Computacional e Caracterização de *Biochip*
em Fibra Óptica Baseado na Ressonância de
Plásmons de Superfície**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Instituto Federal da Paraíba, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências no Domínio da Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Eletromagnetismo Aplicado

Rossana Moreno Santa Cruz, Dra.

Orientadora

Cleumar da Silva Moreira, Dr.

Coorientador

João Pessoa - PB, Fevereiro de 2019

©Arthur Aprígio de Melo - arthurmelo92@gmail.com

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação – CIP
Biblioteca Nilo Peçanha – IFPB, *campus* João Pessoa

M528e

Melo, Arthur Aprígio de.

Estudo computacional e caracterização de biochip em fibra óptica baseado na ressonância de plásmons de superfície / Arthur Aprígio de Melo. – 2019.

86 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB / Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2019.

Orientadora: Prof. Dra. Rossana Moreno Santa Cruz.

Coorientador: Prof. Dr. Cleumar da Silva Moreira.

1. Ressonância de Plásmons de Superfície - SPR. 2. Biossensor. 3. Fibra óptica. 4. Grafeno. I. Título.

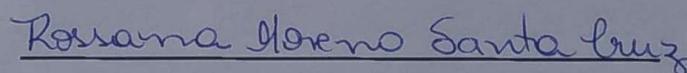
CDU 533.951

Arthur Aprígio de Melo

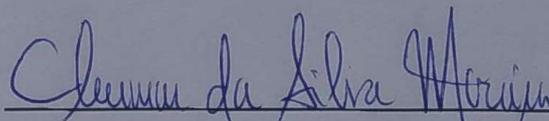
**Estudo Computacional e Caracterização de *Biochip* em Fibra Óptica
Baseado na Ressonância de Plásmons de Superfície**

Dissertação aprovada pela banca examinadora em 27 de fevereiro de 2019.

BANCA EXAMINADORA



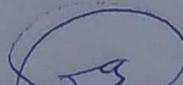
Rossana Moreno Santa Cruz, Dra. – IFPB
Orientadora



Cleumar da Silva Moreira, Dr. – IFPB
Coorientador



Alfredo Gomes Neto, Dr. – IFPB
Membro da Banca



Antônio Marcus Nogueira Lima, Dr. – UFCG
Membro da Banca

João Pessoa - PB, Fevereiro de 2019

©Arthur Aprígio de Melo - arthurmelo92@gmail.com

*A Deus.
A minha família.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por me capacitar para superar os percalços impostos ao longo dessa jornada, possibilitando a realização e conclusão de mais essa etapa.

Aos meus pais, irmão e demais familiares pelo amor, incentivo e apoio incondicional que sempre me foi dado, sem o qual não teria chegado até aqui.

Ao Instituto Federal da Paraíba por me acolher e preparar para vida profissional, propiciando vivências únicas.

A minha orientadora, professora Rossana Moreno Santa Cruz, e ao meu coorientador, professor Cleumar da Silva Moreira, por toda orientação, paciência, apoio, incentivo e confiança depositada ao longo dessa jornada.

A todos os professores que passaram pelo meu caminho ao longo desses anos por todo o conhecimento e experiências compartilhadas.

Aos colegas do Grupo de Sensores e Biossensores Ópticos do IFPB por todo apoio e amizade.

A todos os amigos da Engenharia e da vida, em especial a Júlia, Filipe, Girlene e Rafaela, por todo apoio, paciência e amizade.

A todas as pessoas que passaram pela minha vida ao longo dessa jornada, contribuindo para que eu chegasse até aqui.

“A ciência descansa imaculada a espera de quem a utilize sob julgo de seus ideais.”
(Arthur A. Melo)

RESUMO

O trabalho apresenta um estudo computacional e caracterização de um *biochip* em fibra óptica baseado na ressonância de plásmons de superfície. Como substrato do *biochip* é considerada uma fibra óptica plástica multimodo de índice degrau com 2,0 mm de diâmetro. Foi desenvolvido um programa computacional empregando o método da matriz para sistemas multicamadas, assumindo-se uma faixa do espectro eletromagnético entre 400 nm e 1000 nm. Foi analisado o efeito de diversos fatores nos parâmetros de desempenho do *biochip*, como escolha da espessura e material do filme fino metálico, comprimento da região sensora, profundidade de recorte e formato da região sensora. Foi examinado, ainda, o impacto provocado pela deposição de camadas de grafeno sobre o filme fino metálico, de modo a possibilitar a escolha de um sensor otimizado. Os parâmetros de desempenho calculados são sensibilidade, largura total à meia altura, figura de mérito e relação sinal-ruído. Ademais, também são analisadas as curvas de reflectância e potência transmitida normalizada, bem como a distribuição do campo elétrico no interior do *biochip* para diferentes modos de propagação. Foi investigado o desempenho de três filmes finos metálicos (prata, ouro e cobre) e três estruturas diferentes para *biochip*: (1) convencional, com região sensora em uma porção central da fibra; (2) região sensora localizada em uma das extremidades da fibra óptica; e, (3) *biochip* em formato de “D”. Os resultados desse estudo revelam uma maior sensibilidade para o filme fino de prata (4260,9 nm/UIR) e melhor desempenho para a estrutura convencional com menor comprimento para região sensora, com os seguintes valores para os parâmetros de desempenho estudados (figura de mérito - 295,83 UIR⁻¹, relação sinal-ruído - 0,59 e largura total à meia altura - 14,40 nm). Em relação à deposição de grafeno, foi observado um aumento da sensibilidade, atingindo o valor de 7081,42 nm/UIR para um filme fino de prata com 40 nm de espessura e 16 camadas de grafeno. Também foi notado um aumento da intensidade de campo elétrico e uma maior penetração do mesmo no analito de interesse ao considerar a deposição de grafeno.

Palavras-chave: Ressonância de plásmons de superfície, biossensor, fibra óptica, grafeno.

ABSTRACT

This work presents a computational study and characterization of an optical fiber biochip based on the surface plasmons resonance. A multi-mode step index plastic optical fiber with 2.0 mm of diameter is considered as the substrate of the biochip. A computer program was developed employing the matrix method for multilayer systems for a range of the electromagnetic spectrum between 400 nm and 1000 nm. The effects of several factors on the biochip performance parameters, such as choice of thickness and material of the metallic thin film, length of the sensing region, depth of cut and the sensing region shape, was analyzed. It was also examined the impact caused by the deposition of graphene layers on the metallic thin film, in order to allow the selection of an optimized sensor. The calculated performance parameters are sensitivity, full width at half maximum, figure of merit and signal-to-noise ratio. In addition, we also analyze the reflectance curves and normalized transmitted power, as well as the distribution of the electric field inside the textit biochip for different modes of propagation. The performance of three metal thin films (silver, gold and copper) and three different structures for biochip were investigated, they are: (1) conventional, with sensor region in a central portion of the fiber; (2) sensing region located at one end of the optical fiber; and, (3) biochip in "D" format. The results of this study show a higher sensitivity for the silver thin film (4260.9 nm / UIR) and better performance for the conventional structure with shorter sensor region length, with the following values for the studied performance parameters (figure of merit - 295.83 UIR⁻¹, signal-to-noise ratio - 0.59 and full width at half maximum - 14.40 nm). In relation to the graphene deposition, an increase in the sensitivity have been verified, reaching the value of 7081.42 nm / RIU for a thin silver film with 40 nm of thickness and 16 layers of graphene. It was also noted an increase in the electric field strength and a higher penetration of the electric field into the analyte of interest by considering the deposition of graphene.

Keywords: *Surface plasmon resonance, biosensor, optical fiber, graphene.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Sensor SPR baseado em fibra óptica, usando configuração Kretschmann para excitação de plásmons de superfície na interface metal-dielétrico.	24
Figura 2.2 – Diferentes estruturas de sensores SPR baseados em fibra óptica: (a) região sensora em toda a circunferência da fibra; (b) região sensora em formato de “D”; (c) região sensora em uma das extremidades da fibra; (d) região sensora chanfrada; e, (e) região sensora em forma de “U”.	26
Figura 3.1 – Esquema de uma estrutura multicamada.	27
Figura 3.2 – Corte transversal de sensor SPR em formato de “D”.	30
Figura 4.1 – Permissividade predita usando o modelo de Drude e comparada aos resultados experimentais de Johnson e Christy para prata: (a) parte real e (b) parte imaginária.	36
Figura 4.2 – Permissividade predita usando o modelo de Drude-Lorentz e comparada aos resultados experimentais de Johnson e Christy para prata: (a) parte real e (b) parte imaginária.	38
Figura 5.1 – Esquema de análise do <i>biochip</i> proposto.	39
Figura 5.2 – Fluxograma do algoritmo implementado.	40
Figura 5.3 – Trecho do código implementado para o cálculo da reflectância e potência transmitida normalizada	41
Figura 5.4 – Comparação entre os valores experimentais e interpolados da (a) parte real e (b) parte imaginária do índice de refração para o ouro.	42
Figura 5.5 – Imagem microscópica da fibra óptica, (a) detalhe da extremidade da fibra antes do polimento; (b) fibra após polimento da extremidade; (c) <i>biochip</i> com região sensora em uma das extremidades antes da deposição do filme fino metálico.	43
Figura 5.6 – Confinamento da luz em fibras de índice degrau.	44
Figura 5.7 – Grafeno e seus derivados: (a) estrutura do grafeno; (b) grafite; (c) nanotubos; e, (d) fulereno.	46
Figura 6.1 – Curvas de reflectância para diferentes filmes finos metálicos, com espessura variando de 10 nm a 100 nm, (a) prata, (b) ouro e (c) cobre.	50
Figura 6.2 – Curvas de reflectância para diferentes filmes finos metálicos, com diferentes espessuras, (a) prata, (b) ouro e (c) cobre.	51
Figura 6.3 – Sensibilidade em relação à espessura do filme fino para prata (Ag), ouro (Au) e cobre (Cu).	52
Figura 6.4 – Potência transmitida normalizada para <i>biochip</i> com filme fino de ouro com 40 nm de espessura e comprimento da região sensora igual a (a) 0,5 cm e (b) 1,0 cm	53
Figura 6.5 – Variação da (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR com espessura do filme fino de prata e comprimento da região sensora.	54

Figura 6.6 – Parâmetros de desempenho para <i>biochip</i> com região sensora em uma das extremidades da fibra óptica: (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR.	56
Figura 6.7 – Variação dos valores de (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR com o comprimento da região sensora para <i>biochip</i> com região sensora em formato de “D”.	58
Figura 6.8 – Variação dos valores de (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR com a distância do centro da fibra à superfície plana para <i>biochip</i> com região sensora em formato de “D”.	59
Figura 6.9 – Sensibilidade em relação ao número de camadas de grafeno.	60
Figura 6.10–Potência transmitida normalizada para <i>biochip</i> com filme fino de prata com espessura igual a (a) 40 nm, (b) 55 nm, (c) 60 nm e (d) 80 nm	61
Figura 6.11–Espectro da potência transmitida normalizada e seu respectivo contorno para <i>biochip</i> com filme fino de prata com espessura igual a (a), (b) 40 nm e (c), (d) 80 nm	62
Figura 6.12–Variação dos parâmetros de desempenho em função do número de camadas de grafeno: (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR.	63
Figura 6.13–Comparação entre os valores de sensibilidade para o <i>biochip</i> apenas com filme fino de prata e com a deposição de 16 camadas de grafeno para diferentes espessuras do filme fino metálico: (a) 40 nm, (b) 45nm, (c) 50 nm, (d) 55nm, (e) 60 nm, (f) 65nm, (g) 70 nm, (h) 75nm e (i) 80 nm. (j) sensibilidade em relação à espessura do filme fino de prata e índice de refração para o analito de interesse com a deposição de 16 camadas de grafeno.	65
Figura 6.14–Estrutura da fibra óptica	67
Figura 6.15–Distribuição do campo elétrico no <i>biochip</i> sem deposição de grafeno para: (a) modo guiado no núcleo, (b) modo de plásmons de superfície e (c) na ressonância.	68
Figura 6.16–Distribuição do campo elétrico no <i>biochip</i> com deposição de 16 camadas de grafeno para: (a) modo guiado no núcleo, (b) modo de plásmons de superfície e (c) na ressonância.	69
Figura A.1–Reflectância para <i>biochip</i> revestido com filme fino de ouro para (a) meio de referência e para (b) meio com $\delta n_{ext} = 0,002$ e (c) comprimento de onda de ressonância	74
Figura A.2–Potência transmitida normalizada para <i>biochip</i> revestido com ouro e região sensora de (a) 0,5 cm, (b) 1,0 cm, (c) 1,5 cm, (d) 2,0 cm, (e) 2,5 cm, (f) 3,0 cm.	75
Figura A.3–Reflectância para <i>biochip</i> revestido com filme fino de cobre para (a) meio de referência e para (b) meio com $\delta n_{ext} = 0,002$ e (c) comprimento de onda de ressonância	76
Figura A.4–Potência transmitida normalizada para <i>biochip</i> revestido com cobre e região sensora de (a) 0,5 cm, (b) 1,0 cm, (c) 1,5 cm, (d) 2,0 cm, (e) 2,5 cm, (f) 3,0 cm.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1 – Comprimento de onda de ressonância e FWHM para Ag, Au e Cu.	49
Tabela 6.2 – Valores de comprimento de onda de mínima reflectância e FWHM para diferentes espessuras e tipos de metais.	52
Tabela 6.3 – Parâmetros de desempenho para <i>biochip</i> com região sensora central revestida com filme fino de prata e com 0,5 cm de comprimento.	55
Tabela 6.4 – Comparação de Desempenho de Sensores Otimizados	66

LISTA DE SIGLAS

AN	Abertura Numérica
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
FOM	<i>Figure of Merit</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
MATLAB	<i>MATrix LABoratory</i>
NAS	Copolímero de Estireno Metacrilato de Metila
OE	Onda Evanescente
OPS	Onda de Plásmons de Superficie
PC	Policarbonato
PMMA	<i>Poly (Methyl Methacrylate)</i>
POF	<i>Plastic Optical Fiber</i>
PS	Poliestireno
SAN	Estireno Acrilonitrílico
SNR	<i>Signal-to-Noise Ratio</i>
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>
TCVD	<i>Thermal Chemical Vapor Deposition</i>
TM	Transversal Magnético
TPX	Metilpenteno
WIM	<i>Wavelength Interrogation Mode</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

CO_2	Gás carbônico
O_2	Gás oxigênio
K_{SP}	Constante de propagação da onda de plásmons de superfície
ω	Frequência
c	Velocidade da luz
ϵ_m	Constante dielétrica do metal
ϵ_s	Constante dielétrica do meio dielétrico
K_S	Constante de propagação para um feixe de luz
θ	Ângulo de incidência do feixe de luz
K_{OE}	Constante de propagação da onda evanescente
ϵ_c	Constante dielétrica do núcleo da fibra óptica
d_k	Espessura da camada
k	Camada para o método da matriz para sistemas multicamadas
n_k	Índice de refração da camada
U_1	Componente tangencial do campo elétrico no contorno da primeira camada
V_1	Componente tangencial do campo magnético no contorno da primeira camada
U_{N-1}	Componente tangencial do campo elétrico no contorno da última camada
V_{N-1}	Componente tangencial do campo magnético no contorno da última camada
M	Matriz característica do sistema multicamadas
M_k	Matriz de transferência individual
m_{11}	Elemento da matriz característica do sistema multicamadas
m_{12}	Elemento da matriz característica do sistema multicamadas
m_{21}	Elemento da matriz característica do sistema multicamadas
m_{22}	Elemento da matriz característica do sistema multicamadas
j	Unidade imaginária
β_k	Fase introduzida na camada
q_k	Admitância óptica definida em função da polarização para uma camada
n_1	Índice de refração do núcleo da fibra
λ	Comprimento de onda
r_p	Coefficiente de reflexão de Fresnel
R_p	Reflectância para uma onda incidente p-polarizada
θ_c	Ângulo crítico
n_2	Índice de refração da casca da fibra óptica
$P_{trans}(\lambda)$	Potência transmitida normalizada em função do comprimento de onda
π	Número irracional com valor aproximado igual a 3,141592653589793
$N_{ref}(\theta)$	Número total de reflexões para um raio luminoso propagando-se no interior da fibra óptica
L	Comprimento da região sensora
d	Diâmetro do núcleo da fibra óptica
w	Metade da largura da região sensora
h	Distância do centro da fibra óptica à superfície recortada
r	Raio da fibra óptica
η_c	Eficiência de acoplamento
S_n	Sensibilidade refratométrica
$\delta\lambda_{res}$	Variação do comprimento de onda ressonante
δn_{ext}	Variação no índice de refração do meio sensível
n_{eff}	Índice de refração efetivo
β	Constante de propagação
k_0	Número de onda no espaço livre
E	Campo elétrico
x	Direção no plano cartesiano
y	Direção no plano cartesiano

z	Direção no plano cartesiano
t	Tempo
e	Exponencial
∇	Letra grega Nabla, representa o operador gradiente
V	Frequência normalizada
m_e	Massa efetiva de uma carga
q_e	Carga elétrica de um elétron livre
r	Desvio de distância do equilíbrio do elétron, na Seção 4.1
E_0	Amplitude do campo elétrico aplicado
γ	Efeito de amortecimento
v	Velocidade de Fermi
l	Caminho livre médio de um elétron entre sucessivas colisões
τ	Tempo de relaxamento
r_ω	Distância em função da frequência
P	Polarização total dos elétrons na unidade de volume
N_e	Densidade de elétrons por unidade de volume
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
ϵ_r	Permissividade relativa
$\epsilon_d(\omega)$	Permissividade elétrica para os metais pelo modelo de Drude em função da frequência
ω_p	Frequência de plasma
$\epsilon_d(\lambda)$	Permissividade elétrica pelo modelo de Drude em função do comprimento de onda
λ_p	Comprimento de onda de plasma
λ_c	Comprimento de onda de colisão
$\epsilon_l(\omega)$	Permissividade elétrica pelo modelo de Lorentz em função da frequência
k	Número de osciladores, na Seção 4.1
ω_i	Frequência do oscilador
f_i	Coefficiente de ponderação
λ_i	Efeito de amortecimento
$\epsilon_{dl}(\omega)$	Permissividade elétrica pelo modelo de Drude-Lorentz em função da frequência
$\epsilon_{dl}(\lambda)$	Permissividade elétrica pelo modelo de Drude-Lorentz em função do comprimento de onda
n_0	Índice de refração do ar
Δ	Letra grega Delta, representa a variação relativa do índice de refração
C	Constante utilizada para cálculo do índice de refração do grafeno com valor igual a $5,446 \mu m$

SUMÁRIO

	RESUMO	7
	ABSTRACT	8
1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Justificativa	18
1.2	Objetivos	19
1.2.1	Objetivo Geral	19
1.2.2	Objetivos Específicos	19
2	RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE	21
2.1	Contexto Histórico	21
2.2	Princípio de Funcionamento da Ressonância de Plásmons de Superfície . . .	23
2.3	Sensores SPR Baseados em Fibra Óptica	25
3	ANÁLISE NUMÉRICA DE SENSORES SPR	27
3.1	Método da Matriz para Sistemas Multicamadas	27
3.1.1	Estrutura Convencional	29
3.1.2	Estrutura com Região Sensora Localizada em uma das Extremidades da Fibra Óptica	29
3.1.3	Estrutura com Fibra Óptica em Formato de “D”	30
3.2	Análise do Desempenho de Sensores SPR	31
3.3	Análise dos Modos de Propagação no Interior da Fibra Óptica	32
4	PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS PLASMÔNICOS . . .	34
4.1	Modelos de Dispersão	34
4.1.1	Modelo de Drude	34
4.1.2	Modelo de Drude-Lorentz	36
5	CRITÉRIOS DE ESTUDO COMPUTACIONAL E CARACTERIZAÇÃO DE <i>BIOCHIP</i>	39
5.1	Esquema de Análise do <i>Biochip</i>	39
5.2	Considerações Sobre o Algoritmo Implementado	40
5.2.1	Formato de Entrada dos Dados de Índice de Refração dos Materiais	41
5.3	Considerações Sobre a Fibra Óptica	42
5.4	Considerações Sobre o Grafeno	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
6.1	Análise da Espessura do Filme Metálico	49
6.2	Análise de <i>Biochip</i> com Região Sensora Central	53
6.3	Análise de <i>Biochip</i> com Região Sensora Localizada em uma das Extremidades da Fibra Óptica	55
6.4	Análise de <i>Biochip</i> com Região Sensora em formato de “D”	57
6.4.1	Efeito da Profundidade de Recorte	57

6.5	Análise da Deposição de Grafeno	59
6.5.1	Efeito do Grafeno na Sensibilidade	60
6.5.2	Efeito do Grafeno nos Parâmetros de Desempenho	63
6.5.3	Efeito do Índice de Refração do Meio Sensível na Sensibilidade do <i>Biochip</i> Utilizando Camadas de Grafeno	64
6.5.4	Modos de Propagação no <i>Biochip</i>	67
7	CONCLUSÃO	70
7.1	Perspectivas de Trabalhos Futuros	71
7.2	Produção Bibliográfica	72
7.2.1	Capítulo em Livro	72
7.2.2	Trabalhos Completos Publicados em Periódico	72
7.2.3	Trabalhos Completos Submetidos em Periódicos Aguardando Parecer	72
7.2.4	Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos	72
7.2.5	Trabalhos Completos Aceitos para Publicação em Anais de Congressos	73
7.2.6	Resumos Publicados em Anais de Congressos	73
	APÊNDICE A – BIOCHIPS COM FILME FINO DE OURO OU COBRE	74
A.1	<i>Biochip</i> Revestido com Filme Fino de Ouro	74
A.2	<i>Biochip</i> Revestido com Filme Fino de Cobre	76
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

O processo de produção de objetos cada vez mais miniaturizados, atrelado à necessidade de detecção rápida e ao estudo de partículas cada vez menores em várias áreas da ciência, tem estimulado a investigação de novas técnicas de sensoriamento, bem como o aprimoramento das já existentes, garantindo uma detecção efetiva dessas partículas.

Os sensores ópticos baseados na técnica da ressonância de plásmons de superfície (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*) têm se consolidado no mercado de biossensores nas últimas décadas, devido às suas características, como alta sensibilidade, resposta em tempo real, alta acurácia, imunidade à interferências eletromagnéticas, dispensabilidade do uso de marcadores e custo atrativo [1, 2]. O fenômeno SPR refere-se à excitação dos plásmons de superfície por uma onda eletromagnética p-polarizada, também conhecida como polaridade transversal magnética (TM). Para garantir a existência do fenômeno SPR é necessário que a constante de propagação da onda de plásmons de superfície (OPS) seja igual à constante de propagação da luz se propagando em um meio dielétrico.

Esse meio com alta constante dielétrica, no qual a luz se propaga, pode ser um prisma, uma grade de difração ou um guia de onda. A fibra óptica foi introduzida nos sensores SPR, em 1990, quando Villuendas e Pelayo propuseram seu uso para transmissão e captação da potência óptica de uma superfície [3]. Passando a ser utilizada como alternativa aos substratos convencionais, apenas em 1993, em um sensor baseado em uma fibra óptica multimodo proposto por Jorgenson e Yee [4]. Desde então, devido às suas vantagens em relação aos sensores SPR baseados em prismas e à diversificada gama de aplicações, os sensores SPR baseados em fibra óptica têm sido o tema de diferentes pesquisas, resultando na proposição de modificações estruturais e na inserção de novos materiais.

Dentre os diferentes tipos de fibra óptica utilizados na construção de sensores SPR, as fibras ópticas plásticas (POF, do inglês *Plastic Optical Fiber*) têm se destacado por causa da sua flexibilidade, alta resistência à ambientes hostis, maiores diâmetros e baixo custo, além de serem compostas de materiais mais macios do que o vidro, facilitando a remoção do revestimento externo e da casca [5]. Sendo assim, esse tipo de fibra óptica atende bem aos requisitos de fabricação de diferentes tipos de sensores SPR baseados em fibra óptica modificados, como os em formato de “D”.

Isolado, em 2004, por Novoselov et al. [6], o grafeno tem sido, na última década, um dos principais tópicos na Física de matéria condensada, devido às suas notáveis propriedades eletrônicas, físicas e ópticas [7]. A combinação de grafeno com a plasmônica pode resultar em nano-dispositivos e dispositivos ópticos ativos, rápidos e relativamente baratos. Entretanto, nesse sentido, há dois desafios principais, são eles: 1) combinar grafeno com elementos plasmônicos e 2) alcançar um controle efetivo das propriedades do grafeno e resposta óptica de dispositivos ópticos híbridos [8].

Neste contexto, é proposta a análise computacional e caracterização de *biochips*, que compreendem a estrutura de um sensor baseado no fenômeno SPR, englobando a região sensora e os terminais de captação e saída da luz. Com essa finalidade, é desenvolvido um estudo de três tipos de sensores SPR baseados em fibra óptica, são eles: estrutura convencional, com região sensora em toda a circunferência de uma porção central da fibra; estrutura com região sensora localizada em uma das extremidades da fibra; e, estrutura em formato de “D”, com região sensora em apenas um lado da fibra. É realizada, ainda, uma análise da influência da variação de diferentes parâmetros, como comprimento da região sensora, espessura e tipo do filme fino metálico e sobreposição de camadas de grafeno no desempenho dos sensores estudados.

1.1 Justificativa

Os sensores SPR baseados em fibra óptica possuem algumas vantagens em relação aos demais sensores SPR, como maior grau de miniaturização, projeto óptico simplificado, portabilidade, componentes de baixo custo, implementações com multicanais e sensoriamento remoto [9], o que têm estimulado sua aplicação para detecção de analitos de físicos, químicos e biológicos, como detecção de herbicidas [10] e bactérias [11], indústria alimentícia [12, 13], síntese e descoberta de medicamentos [14], análise da interação de proteínas [15], análise sanguínea [16], diagnóstico de câncer por meio de biomarcadores [17], aferição de temperatura [18], umidade [19] e PH [20]. Entretanto, quando comparados aos sensores SPR baseados em prismas, esses sensores ainda apresentam uma sensibilidade inferior.

Contudo, a fim de melhorar o seu desempenho, nos últimos anos, a comunidade científica tem concentrado esforços no desenvolvimento de *biochips* modificados, destacando-se aqueles em formato de “D” e os com região sensora localizada em uma das extremidades da fibra [21, 22]. Outra estratégia é a deposição de materiais como o grafeno sobre o filme metálico, proporcionando uma maior adsorção de moléculas orgânicas e biológicas, uma maior aderência do analito e uma proteção para os filmes finos metálicos contra corrosão, oxidação e interações químicas, que podem alterar a resposta desses sensores [23] - [25]. Ao controlar o número de camadas depositadas sobre o filme fino metálico, é possível controlar a resposta e sensibilidade desses sensores [26].

Recentemente, diversos trabalhos demonstraram teoricamente o aprimoramento do desempenho dos sensores em fibra óptica baseados na ressonância de plásmons de superfícies. Rifati et al. [27] propôs um sensor de alta sensibilidade (23.000 nm/UIR na região infravermelha do espectro eletromagnético) usando uma fibra plana de vários núcleos revestida com um filme fino de ouro e dióxido de titânio, o que requer um processo de fabricação complexo. Luan et al. [28] investigou, numericamente, o desempenho de um sensor baseado em uma fibra óptica microestruturada em formato “D” com núcleo vazio. O alto grau de miniaturização dessa estrutura resulta em um sensor de difícil manuseio. Mishra et al. [29] demonstrou, teoricamente, o

aumento da sensibilidade para diferentes filmes finos metálicos, atingindo uma sensibilidade máxima de 6.200 nm/UIR para um filme fino de alumínio com 27 camadas de grafeno e 1 camada de dissulfeto de molibdênio. Porém, em sua análise, não foram considerados outros parâmetros de desempenho dos sensores.

Devido à grande diversidade de sensores em fibra óptica baseados no fenômeno SPR, é difícil identificar as vantagens e desvantagens de cada estrutura. Embora, na literatura, diversos trabalhos analisem o desempenho de sensores SPR, até então, não foi encontrado nenhum que apresentasse uma comparação do desempenho de diferentes estruturas considerando as mesmas condições, como valor do índice de refração do meio sensível, tipo da fibra óptica e filmes finos. Também há a necessidade de analisar outros parâmetros de desempenho além da sensibilidade para diferentes estruturas e parâmetros construtivos, de modo a se obter uma melhor percepção do desempenho desses sensores, bem como analisar o efeito da deposição de camadas de grafeno considerando parâmetros distintos.

Nessa perspectiva, faz-se necessária a realização de um estudo computacional a respeito do desempenho dos sensores SPR baseados em fibras ópticas, por meio da caracterização de diversos parâmetros, como ângulo do feixe de luz incidente, estrutura do *biochip*, comprimento da região sensora, profundidade de recorte, número de camadas adicionais, espessura e tipo de filme fino metálico, de modo a contribuir para o desenvolvimento de novos sensores de fácil manuseio e sensibilidade otimizada.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver um estudo computacional e caracterização de diferentes sensores SPR baseados em fibra óptica para propor um *biochip* com desempenho otimizado.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os aspectos teóricos referentes aos sensores SPR baseados em fibra óptica.
- Implementar o método da matriz para sistemas multicamadas.
- Calcular parâmetros de desempenho para diferentes sensores.
- Investigar a influência da espessura e do tipo de fino filme metálico no desempenho dos sensores.
- Comparar diferentes estruturas de sensores SPR baseados em fibra óptica.

- Analisar o efeito da deposição de grafeno sobre o filme fino metálico.
- Estabelecer uma relação entre a variação de diferentes parâmetros estruturais do sensor SPR baseado em fibra óptica e o seu desempenho.
- Analisar computacionalmente dos modos de propagação no interior da fibra óptica.
- Investigar o comportamento do campo elétrico nas camadas do *biochip*.

2 RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE

A crescente demanda por biossensores para o monitoramento e diagnóstico de doenças, elaboração de novos fármacos, estudos de proteômica e detecção de agentes biológicos tem estimulado pesquisadores e instituições a concentrarem esforços em avaliar o desempenho dos métodos de transdução de sinal tradicionais para determinação de amostras de interesse químico e biológico.

Dentre estes métodos, destacam-se os sensores ópticos baseados na técnica de ressonância de plásmons de superfície devido algumas de suas características, como alta sensibilidade, resposta em tempo real, elevada precisão, imunidade a interferências eletromagnéticas e custo atrativo.

2.1 Contexto Histórico

Embora o fenômeno de ressonância de plásmons de superfície seja conhecido há mais de um século, sua aplicação para o biossensoriamento foi demonstrada pela primeira vez no início dos anos oitenta. Em 1902, ao observar o espectro de uma fonte luminosa contínua em uma grade de difração metálica, Wood verificou uma queda da luminosidade do máximo para o mínimo em uma estreita faixa de comprimentos de onda, a esse efeito deu o nome de “anomalia”. Na época, não foi capaz de explicar o fenômeno, mas foram feitas algumas considerações importantes, como a da existência desse fenômeno apenas para fontes p-polarizadas. Na verdade, a “anomalia”, descrita pelo autor, ocorre devido a excitação de ondas de plásmons de superfície [30].

Ao formular uma solução especial das equações de Maxwell para onda de superfície, Zenneck demonstrou, em 1907, que ondas eletromagnéticas de superfícies ocorrem na fronteira entre dois meios [31]. Em seus estudos sobre a propagação em telégrafos sem fio, Sommerfeld descobriu que a amplitude de campo das ondas de superfícies introduzidas por Zenneck decaem exponencialmente com a altura acima da interface entre dois meios e é inversamente proporcional à distância horizontal até a fonte dipolo [32]. Ambos pesquisadores consideraram a superfície terrestre e o grau de umidade em seus estudos.

Em 1957, Ritchie examinou teoricamente a distribuição ângulo-energia de um elétron que perdeu energia para oscilações de plasma em um filme fino metálico infinito e considerando o efeito de finitude do filme, provando a hipótese de Zenneck e chamando as ondas eletromagnéticas de excitação de plásmons de superfície [33]. Anos depois, Turbadar observou uma queda de refletividade ao utilizar um feixe p-polarizado para iluminar filmes finos de alumínio depositados sobre uma placa de vidro óptico. Foram consideradas diferentes espessuras para o filme fino de alumínio e diferentes ângulos de incidência [34].

Powell e Swan detectaram a excitação das oscilações de plásmons de superfície no

alumínio e no magnésio por meio da reflexão de elétrons incidentes, enquanto Stern e Ferrell confirmaram que ondas eletromagnéticas de superfícies, em superfícies metálicas, envolvem campos eletromagnéticos acoplados a plásmons de superfície [35, 36]. Estes estudos levaram em consideração a oxidação dos filmes finos metálicos e estabeleceram que a medida da dispersão da perda de energia em função do ângulo de espalhamento pode determinar a espessura do óxido.

Posteriormente, em 1968, Otto demonstrou que a queda de refletividade ocorre devido à interação dos fótons incidentes e as oscilações longitudinais existentes na superfície metálica. O autor também propôs uma estrutura multicamadas baseada no método da reflexão total atenuada (ou ATR, do inglês *Attenuated Total Reflection*). A estrutura era composta por um prisma óptico, uma camada vazia e um filme metálico, sendo escolhido em seu experimento o ar e a prata, para constituir o vazio e o filme metálico, respectivamente [37].

Kretschmann e Raether propuseram, ainda no mesmo ano, uma nova estrutura, na qual o filme metálico era depositado diretamente sobre o prisma óptico [38]. Esta se tornou a configuração mais utilizada até os dias atuais. Kretschmann também propôs um método para determinar as constantes ópticas dos metais por excitação das oscilações de plasma de superfície [39].

O primeiro sensor óptico-químico baseava-se na medição de variações no espectro de absorção e foi desenvolvido para medir a concentração de CO₂ e O₂ [40]. De acordo com Lundström [41], dois artigos do final da década de setenta figuram como as primeiras publicações a mostrar a aplicação da configuração de Kretschmann na detecção de finas camadas orgânicas sobre filmes finos metálicos [42, 43]. Os conceitos introduzidos por estes estudos alicerçaram a primeira demonstração do fenômeno SPR para o biossensoriamento.

A demonstração que mudou significativamente a forma como as biointerações são analisadas iniciou como um exercício para alunos de graduação na Universidade de Linköping. Ao tentar construir um experimento para demonstrar a ressonância de plásmons de superfície, um grupo de professores desenvolveu uma microbalança de quartzo para gases anestésicos usando óleo de silicone como a camada de sensoriamento. Foi observado que as mudanças no índice de refração do óleo de silicone resultavam em um deslocamento no ângulo da ressonância do plasma de superfície [44]-[46]. Esta foi considerada a primeira demonstração do sensoriamento de gases usando SPR, tendo sido apresentada em 1980, durante uma conferência [47].

A introdução das fibras ópticas nos sensores SPR aconteceu anos depois, em 1990, quando Villuendas e Pelayo propuseram o uso de fibras ópticas para transmitir e captar a potência óptica de uma superfície cilíndrica [3]. Foram apresentados resultados experimentais para sensibilidade e faixa dinâmica para medição da concentração de sacarose em soluções aquosas. Em seu experimento, as condições de excitação e detecção foram analisadas para os comprimentos de onda de 0,85 μm , 1,3 μm e 1,55 μm , correspondentes às janelas de transmissão em fibras ópticas. Baseado nesse experimento, em 1992, foi proposta uma estrutura de quatro camadas, aumentando a faixa dinâmica do sensor [48].

No ano seguinte, foram publicados os resultados experimentais de um novo sensor que dispensava o uso do prisma para acoplamento da luz [4]. A estrutura proposta era composta por uma fibra óptica multimodo, com abertura numérica de 0,36, descascada e coberta por um filme de prata ao longo de uma região sensora com 10 mm de comprimento. Para as análises foram utilizados uma fonte de luz policromática e um analisador de espectro. Na mesma revista, foi publicado outro experimento, no qual, a ponta de uma fibra óptica era utilizada como sonda sensora em um sensor químico [49]. O sensor era baseado na análise do ângulo de polarização do feixe de luz refletido na terminação de uma fibra óptica monomodo com a ponta polida e revestida com um filme metálico de prata numa região sensora com 20 mm de comprimento.

No mesmo ano, pesquisadores da Universidade de Zaragoza demonstraram teoricamente e experimentalmente o uso de um sensor SPR baseado em uma fibra óptica polida, formando uma estrutura em formato de “D” que poderia ser utilizada em diversas aplicações de sensoriamento [50]. Posteriormente, Jorgenson e Yee investigaram o controle da sensibilidade e faixa dinâmica num sensor composto por uma fibra óptica multimodo com região sensora na ponta [51]. Foi adicionado um filme de alto índice de refração sobre o filme fino de ouro, de modo a aumentar a faixa dinâmica do sensor de 1,25 - 1,40 unidade de índice de refração para 1,00 - 1,40 unidade de índice de refração, permitindo o uso do sensor para o sensoriamento de gases e soluções aquosas. Ainda foi utilizada uma fibra com núcleo de safira, aumentando para 1,70 unidade de índice de refração o limite máximo da faixa dinâmica.

Esses estudos foram importantes para demonstrar a factibilidade de sensores SPR baseados em fibras ópticas, além de possibilitar uma maior compreensão do funcionamento e projeto desses sensores. Desde então, objetivando melhorar a performance desses sensores, têm sido propostas diferentes estruturas.

2.2 Princípio de Funcionamento da Ressonância de Plásmons de Superfície

Os plásmons de superfície são oscilações coletivas de elétrons, relacionados a um campo elétrico longitudinal (TM ou p-polarizado) que decai exponencialmente na camada metálica e num meio dielétrico, atingindo seu máximo na interface metal-dielétrico. A polarização TM e o evanescimento do campo elétrico são encontrados por meio da Equação de Maxwell para meios semi-infinitos de metal e dielétrico com uma interface de metal-dielétrico. A partir das Equações de Maxwell, a constante de propagação (K_{SP}) da onda de plásmons de superfície é descrita pela Equação (2.1), [4].

$$K_{SP} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \right)^{1/2}, \quad (2.1)$$

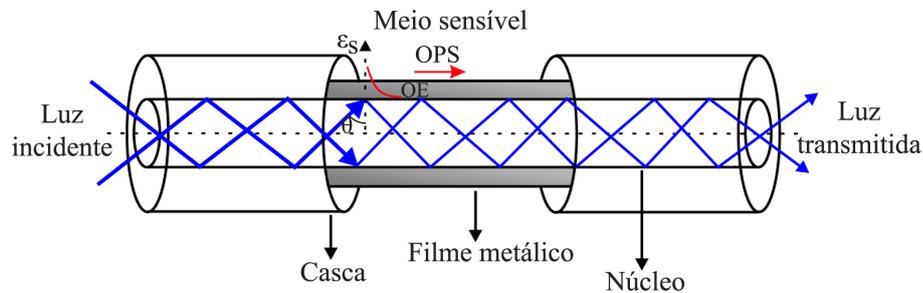
em que, ω é a frequência do feixe de luz incidente, c é a velocidade da luz, ϵ_m e ϵ_s são as

constantes dielétricas do metal e do meio dielétrico, respectivamente. Observa-se que a constante de propagação depende das constantes dielétricas do metal e do meio dielétrico. A constante de propagação (K_S) para um feixe de luz, com frequência ω se propagando pelo meio dielétrico é dada pela Equação (2.2), [52].

$$K_S = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_s}. \quad (2.2)$$

Considerando $\epsilon_m < 0$ e $\epsilon_s > 0$, para uma determinada frequência, a constante de propagação para o plásmom de superfície (K_{SP}) é maior que a constante de propagação para luz se propagando em um meio dielétrico (K_S). Uma das condições para haver a excitação dos plásmoms de superfície é que as duas constantes de propagação sejam iguais. Por isso, é necessário aumentar a constante de propagação (K_S), o que pode ser feito utilizando uma onda evanescente para excitar os plásmoms de superfície. Para gerar essa onda evanescente é necessário utilizar um acoplador com alta constante dielétrica, como prismas, grades ou guias de onda. A fibra óptica é um tipo de guia de onda que vem sendo frequentemente utilizado como acoplador para excitar os plásmoms de superfície [53, 54]. Quando o feixe de luz incide em uma das extremidades da fibra óptica com um ângulo maior que o ângulo crítico e menor que 90° , ocorre a reflexão interna total, assim, o feixe de luz é confinado no interior da fibra, como ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Sensor SPR baseado em fibra óptica, usando configuração Kretschmann para excitação de plásmoms de superfície na interface metal-dielétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em uma configuração básica de um sensor SPR baseado em fibra óptica, a casca é removida em uma porção central da fibra, e a parte descascada é recoberta por um filme fino metálico. Quando a luz é emitida em uma das extremidade da fibra, é gerada uma onda evanescente na interface núcleo-metal, excitando os plásmoms de superfície na interface metal-dielétrico. A constante de propagação (K_{OE}) da onda evanescente é descrita pela Equação (2.3), [52].

$$K_{OE} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_c} \sin(\theta), \quad (2.3)$$

em que, ϵ_c representa a constante dielétrica do núcleo da fibra óptica e θ é o ângulo de incidência

do feixe de luz. O aumento da constante dielétrica do núcleo acarreta o aumento da constante de propagação da onda evanescente (OE), podendo atingir o mesmo valor da constante de propagação da onda de plásmons de superfície, satisfazendo a condição da ressonância de plásmons de superfície. Essa condição é dada pela Equação (2.4).

$$K_{OE} = K_{SP} \leftrightarrow \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_c} \sin(\theta) = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \right)^{1/2}. \quad (2.4)$$

A excitação dos plásmons de superfície na interface metal-dielétrico resulta na máxima transferência de energia da onda evanescente para a onda de plásmons de superfície, reduzindo a intensidade da luz refletida no interior da fibra, provocando um afundamento no espectro da potência transmitida em um determinado comprimento de onda, chamado de comprimento de onda ressonante [55]. Quando a potência transmitida é medida em função do ângulo de incidência, o afundamento ocorre para um determinado ângulo, conhecido como ângulo de ressonância.

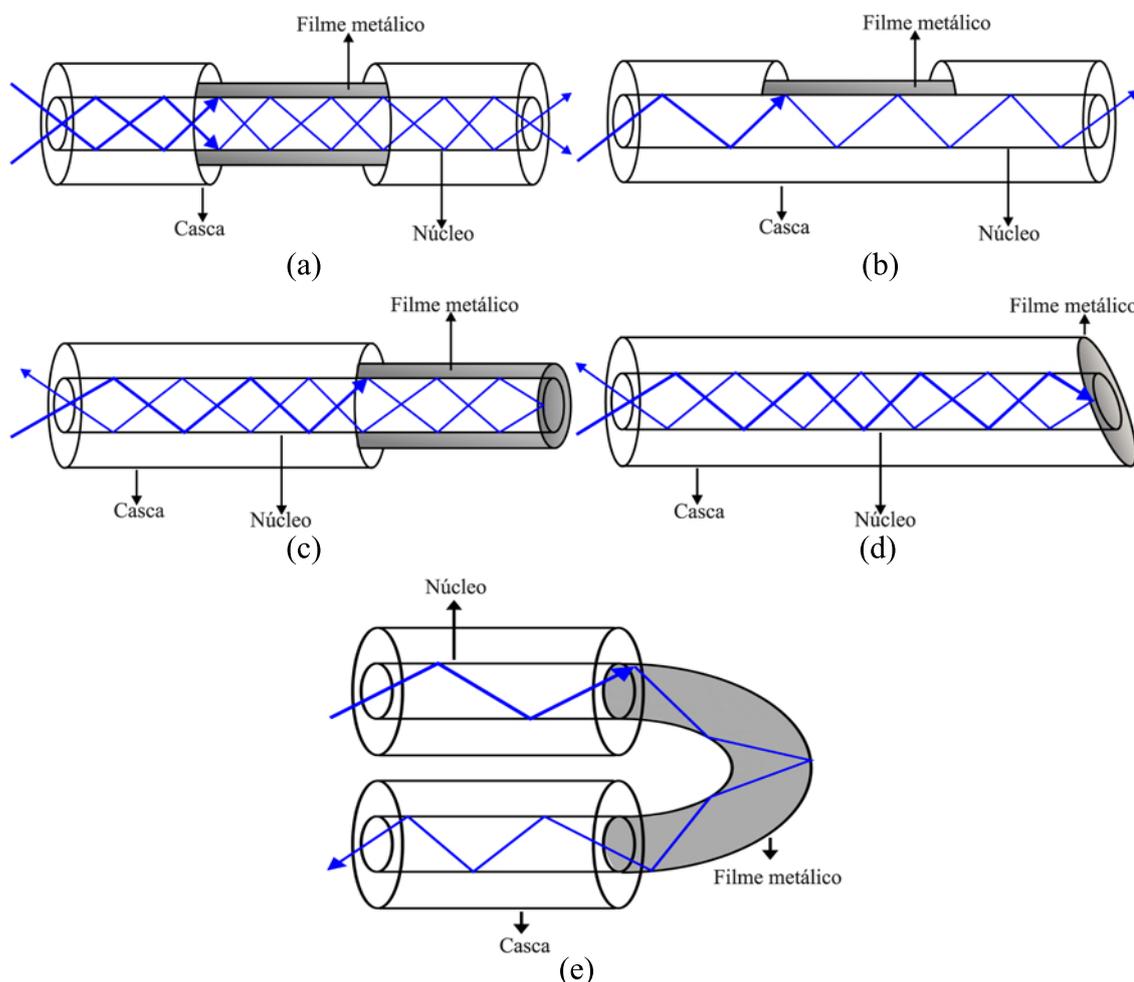
2.3 Sensores SPR Baseados em Fibra Óptica

Desde o seu surgimento no início dos anos 90, os sensores SPR que utilizam fibra óptica como substrato têm sido tema de diversos estudos, além de criar novas oportunidades de pesquisas, como o desenvolvimento de sistemas de diagnóstico portáteis usando *smartphones* [56] e diagnósticos médicos *in vivo* [57]. Nos últimos anos, diversas modificações foram realizadas nesses sensores devido à vasta gama de aplicações e aperfeiçoamento de suas características.

É considerado um sensor de bom desempenho aquele que possui alta sensibilidade, acurácia de detecção e faixa de operação, além de uma reprodutibilidade dos resultados [52]. Sendo assim, objetivando melhorar o desempenho dos sensores SPR baseados em fibra óptica, foram propostas, ao longo dos anos, diferentes estruturas de sondas sensoras, algumas delas são ilustradas na Figura 2.2.

Em uma sonda sensora típica, como na Figura 2.2 (a), o filme fino metálico é depositado em toda a circunferência de uma porção central da fibra óptica, enquanto na sonda em formato de “D”, como na Figura 2.2 (b), o filme fino metálico é depositado em apenas um dos lados da fibra, sendo este previamente recortado. Por possuir uma região sensora um pouco menor, as sondas em formato de “D” requerem uma quantidade menor de amostras para medição do índice de refração. Na Figura 2.2 (c) é apresentada uma sonda com região sensora em uma das extremidades da fibra na qual utiliza-se um espelho para garantir a reflexão do feixe de luz, que é emitido e captado pela mesma extremidade [58]. Embora a sonda sensora ilustrada na Figura 2.2 (d) também tenha a região sensora na extremidade da fibra, o metal é depositado em uma área inclinada, formando um chanfro na fibra óptica [59]. Nas sondas em formato de “U”,

Figura 2.2 – Diferentes estruturas de sensores SPR baseados em fibra óptica: (a) região sensora em toda a circunferência da fibra; (b) região sensora em formato de “D”; (c) região sensora em uma das extremidades da fibra; (d) região sensora chanfrada; e, (e) região sensora em forma de “U”.



Fonte: Elaborado pelo autor.

como na Figura 2.2 (e), as perdas no sinal transmitido ao longo da fibra são provocadas pelo fenômeno SPR e pela curvatura da fibra óptica [11].

Concomitantemente, diversos materiais têm sido estudados a fim de aprimorar o desempenho dos sensores SPR baseados em fibra óptica, dentre os quais destacam-se o grafeno e os polímeros orgânicos condutores [60, 25]. Em relação ao filme fino metálico que reveste a região sensora, têm sido utilizados metais nobres (ouro, prata, cobre), elementos metálicos, ligas metálicas, filmes rugados e filmes bimetálicos ou multicamadas [61]. Cabe ressaltar que alguns sensores combinam diferentes estruturas e materiais, de modo a elevar o grau de aperfeiçoamento do sensor.

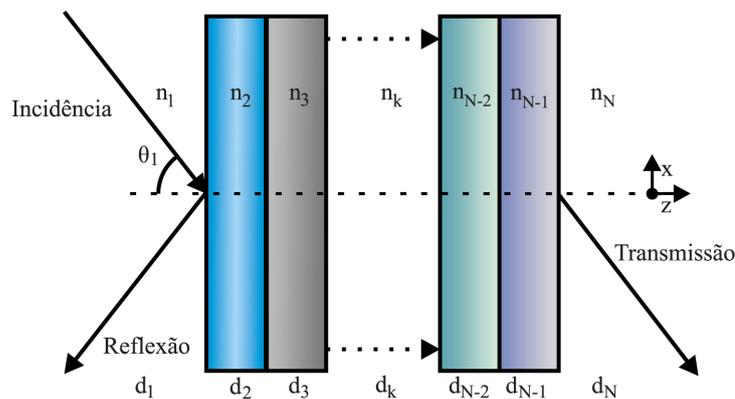
3 ANÁLISE NUMÉRICA DE SENSORES SPR

A análise do comportamento das ondas eletromagnéticas, da propagação na interface metal-dielétrico e da forma como a intensidade de campo eletromagnético é alterada no interior da fibra óptica tem sido tema de diversos estudos. Neste sentido, será explicado em maiores detalhes o método da matriz para sistemas multicamadas, embora outros métodos também tenham sido propostos na literatura, para sistemas de duas e três camadas [62], além de outras abordagens, como a proposta por Haddouche et al. [63].

3.1 Método da Matriz para Sistemas Multicamadas

O esquema da estrutura multicamadas considerada para calcular a intensidade de luz refletida para uma luz p-polarizada incidente é mostrado na Figura 3.1, na qual d_k é a espessura da camada k com índice de refração complexo n_k . A primeira camada ($k = 1$) representa o núcleo da fibra óptica, no qual, para uma fibra óptica convencional, ocorre a reflexão interna total para os feixes luminosos que incidem com um ângulo maior ou igual ao ângulo crítico. Entretanto, para a região sensora, parte da energia é perdida por meio de transmissão parcial ao longo do eixo z, correspondente às camadas depositadas sobre o núcleo descascado da fibra óptica, incluindo o analito ($k = N$). Assume-se que todas as camadas são uniformes, isotrópicas e não magnéticas.

Figura 3.1 – Esquema de uma estrutura multicamada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Este método é aplicado para calcular a propagação da irradiação através do sistema multicamadas usando as Equações de Maxwell, sujeitas às condições de contorno entre duas camadas adjacentes. Sendo assim, as componentes dos vetores de campo elétrico e magnético nos contornos inicial e final são relacionadas pela Equação (3.1), [64].

$$\begin{bmatrix} U_1 \\ V_1 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} U_{N-1} \\ V_{N-1} \end{bmatrix}, \quad (3.1)$$

em que, U_1 e V_1 são as componentes tangenciais do campo elétrico e magnético, respectivamente, no contorno da primeira camada. Enquanto, U_{N-1} e V_{N-1} são as componentes de campo no contorno da última camada e M corresponde à matriz característica do sistema completo, obtida por meio das matrizes individuais das interfaces do sistema, e dada pela Equação (3.2), [65].

$$M = \prod_{k=2}^{N-1} M_k = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}, \quad (3.2)$$

em que, a matriz de transferência individual, que descreve a propagação do meio k para o meio $k + 1$, é dada pela Equação (3.3), [66].

$$M_k = \begin{bmatrix} \cos \beta_k & -j \operatorname{sen} \beta_k / q_k \\ -jq_k \operatorname{sen} \beta_k & \cos \beta_k \end{bmatrix}, \quad (3.3)$$

na qual, q_k representa a admitância óptica definida em função da polarização. Como os plásmons de superfície são excitados por uma onda p-polarizada, a admitância é descrita pela equação (3.4), [29].

$$q_k = \left(\frac{\sqrt{n_k^2 - n_1^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1}}{n_k^2} \right). \quad (3.4)$$

O parâmetro β_k é a fase introduzida na camada n , dada pela Equação (3.5), [29].

$$\beta_k = \frac{2\pi d_k}{\lambda} \left(\sqrt{n_k^2 - n_1^2 \operatorname{sen}^2 \theta_1} \right). \quad (3.5)$$

A amplitude do coeficiente de reflexão (r_p) para o sistema multicamadas é definido por meio do coeficiente de reflexão de Fresnel para uma onda incidente p-polarizada, como na Equação (3.6), [66].

$$r_p = \frac{(m_{11} + m_{12}q_N)q_1 - (m_{21} + m_{22}q_N)}{(m_{11} + m_{12}q_N)q_1 + (m_{21} + m_{22}q_N)}. \quad (3.6)$$

Por sua vez, a reflectância (R_p) de um sistema multicamadas para uma onda incidente p-polarizada é dada pela Equação (3.7), [29].

$$R_p = |r_p|^2. \quad (3.7)$$

No interior da fibra óptica, só serão propagados os raios luminosos que incidirem na interface núcleo-casca com um ângulo θ variando entre os valores de ângulo crítico ($\theta_1 = \theta_c =$

$\arcsen(n_2/n_1)$ e $\theta = \theta_2 = \pi/2$, em que n_2 e n_1 são os índices de refração da casca e do núcleo da fibra óptica [67]. Sendo assim, a potência transmitida normalizada através da região sensora da sonda é descrita como na Equação (3.8), [29].

$$P_{trans}(\lambda) = \frac{\int_{\theta_1}^{\theta_2} R_p^{N_{ref}(\theta)} \frac{n_1^2 \sin\theta \cos\theta}{(1-n_1^2 \cos^2\theta)^2} d\theta}{\int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{n_1^2 \sin\theta \cos\theta}{(1-n_1^2 \cos^2\theta)^2} d\theta}, \quad (3.8)$$

em que, $N_{ref}(\theta)$ é o número total de reflexões para um determinado raio luminoso propagando-se no interior da fibra e é calculado de maneira diferente para cada estrutura do *biochip*.

3.1.1 Estrutura Convencional

Para estrutura convencional, na qual o filme fino metálico é depositado em toda a circunferência de uma porção central da fibra óptica, o número total de reflexões para um determinado raio luminoso propagando-se no interior da fibra ($N_{ref}(\theta)$) é calculado como na Equação (3.9), [66].

$$N_{ref}(\theta) = \frac{L}{d \operatorname{tg}\theta}, \quad (3.9)$$

na qual, L representa o comprimento da região sensora e d corresponde ao diâmetro do núcleo da fibra óptica. Este método teórico de predição tem sido aplicado em diversos estudos, e mostrados resultados correspondentes aos resultados de outros métodos numéricos, como elementos finitos, e experimentais [68, 69]. Portanto, acredita-se que os resultados alcançados por meio da predição proposta condizem com possíveis resultados de experimentos futuros.

3.1.2 Estrutura com Região Sensora Localizada em uma das Extremidades da Fibra Óptica

O método da matriz para sistemas multicamadas também pode ser aplicado na análise de estruturas de sensores SPR baseados em fibra óptica com região sensora em uma das extremidades. Neste caso, o número total de reflexões passa a ser descrito pela Equação (3.10) e as demais equações permanecem iguais, [70].

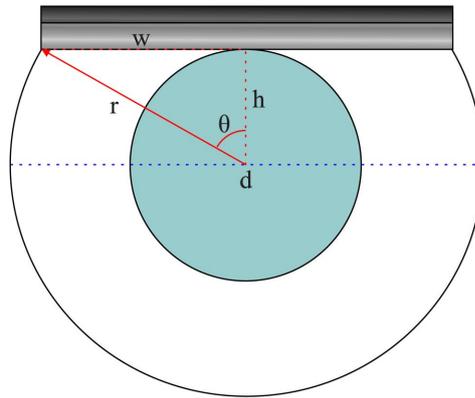
$$N_{ref}(\theta) = \frac{2L}{d \operatorname{tg}\theta}. \quad (3.10)$$

Devido à longa distância entre a extremidade por onde o feixe luminoso incide e a região sensora, o efeito de polarização dos diferentes raios incidentes é desconsiderado.

3.1.3 Estrutura com Fibra Óptica em Formato de “D”

O modelo de simulação, implementado para o estudo de sensores SPR em formato de “D”, é baseado nas análises numéricas desenvolvidas por [71] e [72]. Geralmente, os sensores SPR com estrutura em formato de “D” são obtidos polindo parte da superfície da fibra óptica até remover a sua casca e/ou parte do núcleo, tornando-a plana ao longo da região sensora. Na Figura 3.2 é mostrada, em corte transversal, um sensor em formato de “D”.

Figura 3.2 – Corte transversal de sensor SPR em formato de “D”.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A distância (h) do centro da estrutura à superfície plana pode ser calculada por meio do diâmetro da fibra (d) e da metade da largura da região sensora (w), como na Equação (3.11), [71].

$$h = r \cos \left[\arcsen \left(\frac{w}{r} \right) \right], \quad (3.11)$$

em que, $\text{sen} \theta = w/r$ e $\text{cos} \theta = h/r$. Portanto, o número total de reflexões é dado pela Equação (3.12), [72].

$$N_{ref}(\theta) = \frac{L \text{tg} \theta}{2(r+h)}. \quad (3.12)$$

Para a implementação desse modelo, é necessário fazer algumas considerações, são elas: 1) a luz é tratada como raios individuais; 2) apenas os raios meridionais são considerados, devido sua contribuição nas perdas de radiação; 3) modo de distribuição uniforme é assumido; 4) o espalhamento causado por possíveis rugosidades das camadas é desconsiderado; 5) a fonte de luz é aproximada a um emissor Lambertiano, com a eficiência de acoplamento dependendo da abertura numérica (AN), ou seja, $\eta_c = (AN)^2$. Ao se considerar um emissor do tipo Lambertiano, é estabelecido que cada modo é excitado de maneira diferente.

3.2 Análise do Desempenho de Sensores SPR

Embora sejam encontrados diferentes parâmetros para a análise do desempenho de sensores SPR na literatura, é possível determinar o desempenho desses sensores analisando quatro parâmetros: sensibilidade, relação sinal-ruído (SNR, do inglês *signal-to-noise ratio*), largura total à meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) e figura de mérito (FOM, do inglês *Figure of Merit*).

Para uma estrutura funcionando no modo de interrogação espectral (WIM, do inglês *Wavelength Interrogation Mode*), a sensibilidade está relacionada com a variação de comprimento de onda ressonante $\delta\lambda_{res}$, para uma variação δn_{ext} no índice de refração do meio sensível. Portanto, a sensibilidade refratométrica (S_n) para um sensor SPR pode ser descrita como na Equação (3.13), [73].

$$S_n = \frac{\delta\lambda_{res}}{\delta n_{ext}}. \quad (3.13)$$

A relação sinal-ruído, descrita pela Equação (3.14), fornece informação de quão preciso é um sensor SPR. A acurácia da detecção do comprimento de onda ressonante, bem como do índice de refração do meio sensível, é um importante parâmetro de desempenho. Como a SNR é inversamente proporcional à largura da curva SPR correspondente a um nível de potência transmitida específico, quanto mais estreita a largura, maior a acurácia [74].

$$SNR = \frac{\delta\lambda_{res}}{FWHM}. \quad (3.14)$$

Nesse estudo, foi considerada a largura da curva SPR como sendo igual à largura total à meia altura, ou seja, a largura total da curva na metade de seu valor máximo. Altos valores de FWHM reduzem a acurácia na determinação do comprimento de onda ressonante e provocam uma redução no desempenho dos sensores SPR. Sendo assim, é importante relacionar os dois parâmetros de desempenho em um único parâmetro, a fim de analisar o desempenho do sensor SPR de uma maneira geral. Este parâmetro é conhecido como figura de mérito e é descrito pela Equação (3.15), [75, 65].

$$FOM = \frac{S_n}{FWHM}. \quad (3.15)$$

Altos valores de FOM implicam em sensores de alta sensibilidade com curvas do espectro de potência transmitida mais estreitas, ou seja, com baixos valores de FWHM. Por conseguinte, quanto maior o valor de FOM, melhor o desempenho do sensor. Neste trabalho, serão considerados apenas esses quatro parâmetros, por apresentarem uma avaliação global de desempenho e serem abordados em diversos trabalhos, com destaque para uma predição

próxima ao valor encontrado para os resultados experimentais, como nos estudos desenvolvidos por Tabassum et al. [65] e Dwivedi et al. [74].

3.3 Análise dos Modos de Propagação no Interior da Fibra Óptica

Para fibra óptica de índice degrau, os modos de propagação são distribuições transversais do campo elétrico propagadas ao longo do eixo da fibra. Nos guias de onda são guiados um número finito de modos de propagação, que possuem um índice de refração efetivo (n_{eff}). Para um modo confinado no interior da fibra óptica não há fluxo de energia na direção radial, ou seja, a onda deve ser evanescente na direção radial da casca. Por outro lado, a onda não pode ser evanescente na região do núcleo da fibra óptica. Sendo assim, é necessário que o modo de propagação atenda à condição dada pela Equação (3.16), [76].

$$n_2 < n_{eff} > n_1, \quad (3.16)$$

em que, n_2 é o índice de refração da casca e n_1 é o índice de refração do núcleo da fibra. Quanto mais próximo de n_1 for o valor de n_{eff} , mais confinado é o modo no interior da fibra. O índice de refração efetivo pode ser determinado em relação a constante de propagação (β) e o número de onda no espaço livre (k_0), como descrito na Equação (3.17), [67].

$$n_{eff} = \frac{\beta}{k_0} \quad (3.17)$$

A análise do modo de propagação é feito para uma seção transversal no plano xy da fibra óptica. É considerada uma onda se propagando na direção z, cuja forma é dada na Equação (3.18), [77].

$$E(x, y, z, t) = E(x, y) e^{j(\omega t - \beta z)} \quad (3.18)$$

na qual ω é a frequência angular. Uma equação de autovalor para o campo elétrico (E) é derivada da Equação de Helmholtz, como na Equação (3.19), [77].

$$\nabla \times (\nabla \times E) - k_0^2 n^2 E = 0 \quad (3.19)$$

É considerada a solução para o autovalor $\lambda = -j\beta$. Assume-se, como condição de contorno no exterior da fibra, o campo elétrico sendo 0. Isso ocorre porque a amplitude do campo elétrico decai abruptamente na região da casca da fibra. Ao considerar a região sensora do *biochip*, na qual a casca é removida, o campo elétrico decai no interior do analito. Portanto, para que essa condição de contorno também seja válida nesse caso, é necessário adotar para o

analito uma espessura superior à penetração do campo elétrico, de modo que o campo elétrico atinja o seu valor mínimo ainda no interior do analito.

Uma estimativa do número de modos de propagação para uma fibra multimodo, como a considerada neste estudo, é obtida calculando $V^2/2$, em que V é a frequência normalizada, determinada como na Equação (3.20), [76].

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} \times AN \times r \quad (3.20)$$

na qual, r é o raio do núcleo da fibra óptica, λ corresponde ao comprimento de onda de operação e AN é o valor da abertura numérica. Para $V < 2,405$ a fibra óptica é do tipo monomodo, pois suporta apenas um modo de propagação guiado para o comprimento de onda adota. Quanto maior o valor de V maior o número de modos se propagando no interior da fibra óptica.

4 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MATERIAIS PLASMÔNICOS

A plasmônica se destaca pelo seu potencial na produção de dispositivos altamente miniaturizados e sensíveis por meio do controle, manipulação e amplificação da luz em comprimentos de escala nanométrica [78]-[80]. Em sua maioria, esses dispositivos são constituídos de materiais metálicos e dielétricos, que se comportam de maneira diferente quando submetidos aos sinais ópticos. Por isso, faz-se necessário estudar o comportamento desses materiais ao interagirem com a luz.

4.1 Modelos de Dispersão

A dispersão está relacionada à diferença da velocidade de fase das componentes de uma onda se propagando em um meio. Como em uma onda policromática, na qual todas as frequências não se propagam com a mesma velocidade através de um meio, a velocidade com a qual cada componente se propaga também será influenciada pelo tipo de material do meio. Por exemplo, uma onda eletromagnética ao se propagar no vácuo não será afetada pela dispersão, pois o vácuo é considerado um meio não dispersivo, porém haverá dispersão quando a mesma onda se propagar na água.

Pelo ponto de vista do modelamento matemático, normalmente baseado em considerações físicas, a dispersão é modelada por meio de uma função de permissividade em relação à frequência ($\epsilon(\omega)$) [81]. Nos sensores de ressonância de plásmons de superfície, os elétrons livres dos metais são fundamentais para excitação dos plásmons polaritons de superfície, enquanto diferentes partes funcionais dos dispositivos são construídas de materiais dielétricos, como materiais vítreos e cristalinos. Sendo assim, descrever as propriedades ópticas desses materiais, por meio de uma constante de permissividade complexa dependente da frequência da luz, é essencial para as simulações e previsões das respostas desses sensores.

4.1.1 Modelo de Drude

Baseado na teoria cinética dos gases, o modelo de Drude, normalmente utilizado para parametrização das constantes ópticas dos metais, descreve os efeitos intrabanda, também conhecidos como efeito do elétron livre [82, 83]. Ao considerar o movimento coletivo dos elétrons livres, assume-se que os elétrons não estão ligados à nenhum núcleo, movendo-se livremente ao redor da estrutura metálica na falta de uma força de restauração. Dessa maneira, é obtida a equação de movimento do elétron em um campo elétrico alternado como na Equação (4.1).

$$m_e \frac{d^2 r}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dr}{dt} = -q_e E_0 e^{-j\omega t}, \quad (4.1)$$

em que q_e é a carga elétrica de um elétron livre, m_e representa a massa efetiva de uma carga, r é o desvio de distância do seu equilíbrio, E_0 e ω são, respectivamente, a amplitude e a frequência do campo elétrico aplicado. γ denota o efeito de amortecimento e é proporcional à velocidade de Fermi¹ $\gamma = v/l = 1/\tau$, na qual v é a velocidade de Fermi, l é o caminho livre médio de um elétron entre sucessivas colisões e τ é o tempo de relaxamento (normalmente, próximo a 10^{-14} s) que corresponde ao tempo de intervalo médio entre colisões subseqüentes [84]. Para um campo elétrico monocromático, a distância r pode ser expressa como na Equação (4.2).

$$r(\omega) = \frac{q_e}{m_e(\omega^2 + j\omega\gamma)} E(\omega). \quad (4.2)$$

A densidade de polarização é o momento do dipolo² total por unidade de volume. A polarização total dos elétrons na unidade de volume é descrita como na Equação (4.3).

$$P = N_e \times q_e \times r(\omega) = \frac{N_e \times q_e^2}{m_e(\omega^2 + j\omega\gamma)} E(\omega), \quad (4.3)$$

em que N_e é a densidade de elétrons por unidade de volume. De outra forma, a densidade de polarização pode ser calculada em função da permissividade elétrica como na Equação (4.4).

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1) E(\omega), \quad (4.4)$$

na qual, ϵ_0 representa a permissividade elétrica no vácuo ($\epsilon_0 \approx 8,85 \times 10^{-12}$ F/m) e ϵ_r é a permissividade relativa. Comparando as Equação (4.3) com a Equação (4.4) e realizando algumas manipulações matemáticas, obtém-se a permissividade elétrica dependente da frequência para os metais, como na Equação (4.5).

$$\epsilon_d(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega\gamma}. \quad (4.5)$$

A frequência de plasma ω_p do metal é calculada como na Equação (4.6). Para frequências abaixo da frequência de plasma, o material apresenta o comportamento eletromagnético dos metais, enquanto exibe comportamento típico dos dielétricos para frequências maiores que a frequência de plasma.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_e q_e^2}{m_e \epsilon_0}}. \quad (4.6)$$

¹ A velocidade de Fermi é a velocidade que corresponde a uma energia cinética igual à energia de Fermi.

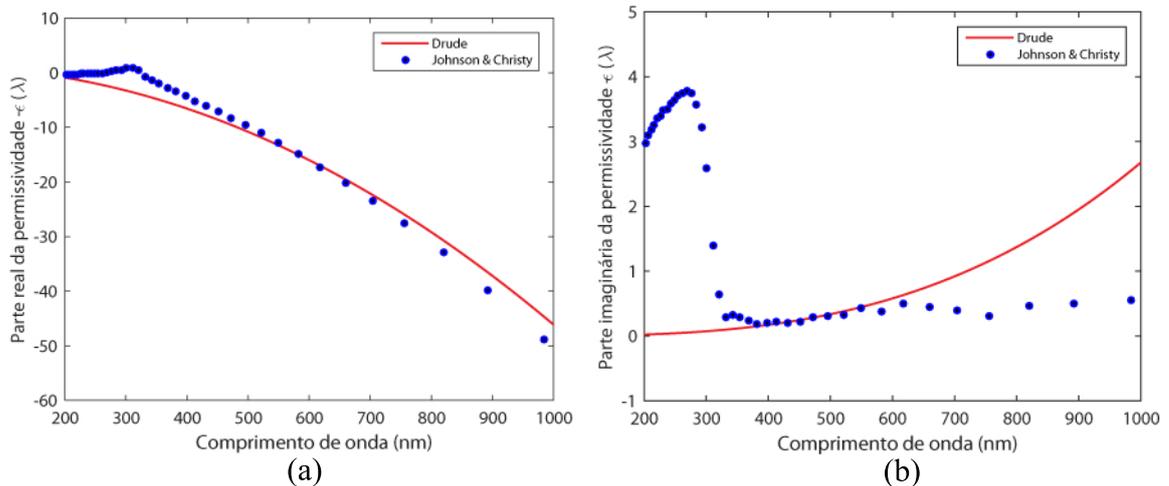
² O momento do dipolo elétrico é a medida da polaridade de um sistema de cargas elétricas, podendo ser considerado como sendo a soma vetorial dos produtos da carga pela posição vetorial de cada carga, para uma distribuição discreta de cargas pontuais.

Neste trabalho, as análises serão apresentadas em função do comprimento de onda. Portanto, reescrevendo a Equação (4.5) em função do comprimento de onda, é obtida a Equação (4.7).

$$\epsilon_d(\lambda) = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2 \left(1 + j \frac{\lambda}{\lambda_c}\right)}, \quad (4.7)$$

em que, λ_p e λ_c denotam a frequência de plasma e de colisão, respectivamente. Na Figura 4.1 são plotadas as partes real e imaginária da permissividade para prata obtidas ao implementar o modelo de Drude usando um programa computacional e os dados experimentais de Johnson e Christy [85]. Para as simulações foram adotados $\lambda_p = 0,14541 \mu m$ e $\lambda_c = 17,614 \mu m$.

Figura 4.1 – Permissividade predita usando o modelo de Drude e comparada aos resultados experimentais de Johnson e Christy para prata: (a) parte real e (b) parte imaginária.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi observado que, apesar do modelo de Drude prever a parte real da permissividade elétrica, há uma diferença considerável entre os valores preditos pelo modelo e os valores experimentais para parte imaginária da permissividade elétrica. Isto ocorre por causa das transições entre as bandas de valência e condução quando os elétrons são excitados pelos fótons.

4.1.2 Modelo de Drude-Lorentz

O modelo de Drude se baseia nos efeitos intrabanda, negligenciando os efeitos interbanda, que se referem às transições dos elétrons entre as bandas de valência e condução. Para alguns metais, especialmente para os metais nobres, essas transições interbanda ocorrem em comprimentos de onda do espectro eletromagnético visível, sendo responsável por conferir a coloração desses metais [86]. A contribuição dessas transições para permissividade elétrica pode

ser calculada de forma semelhante ao resultado de Lorentz para os meios dielétricos, como na Equação (4.8).

$$\varepsilon_l(\omega) = \sum_{i=1}^k \frac{f_i \omega_p^2}{(\omega_i^2 - \omega^2) + j\omega\gamma_i}, \quad (4.8)$$

na qual, k é o número de osciladores com frequência ω_i , efeito de amortecimento λ_i e força f_i (também chamado de coeficiente de ponderação). ω_p é análoga à frequência de plasma usada no modelo de Drude, mas com significado físico diferente, uma vez que é considerada a densidade dos elétrons interligados.

Tanto os efeitos dos elétrons livres quanto os efeitos dos elétrons ligados contribuem para as propriedades ópticas dos meios metálicos. Sendo assim, a permissividade elétrica complexa para o modelo de Drude-Lorentz pode ser descrita como sendo a soma da componente de efeito intrabanda e o termo introduzido por Lorentz para os efeitos interbanda, como na Equação (4.9)

$$\varepsilon_{dl}(\omega) = \varepsilon_d(\omega) + \varepsilon_l(\omega). \quad (4.9)$$

Substituindo as Equações (4.5) e (4.8) na Equação (4.9), obtém-se a permissividade em função da frequência para o modelo de Drude-Lorentz, como na Equação (4.10).

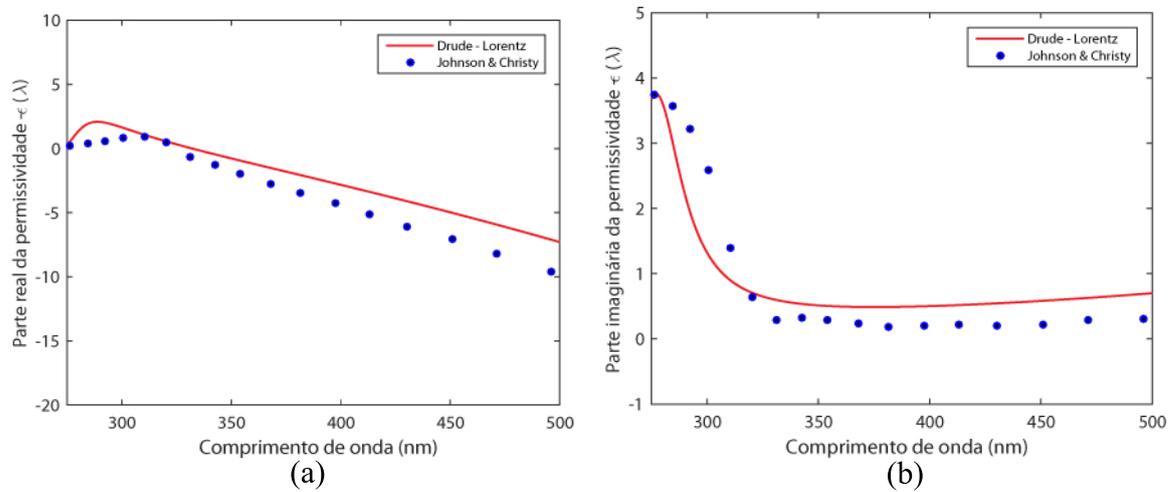
$$\varepsilon_{dl}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega\gamma} + \sum_{i=1}^k \frac{f_i \omega_p^2}{(\omega_i^2 - \omega^2) + j\omega\gamma_i}. \quad (4.10)$$

A Equação (4.10) pode ser reescrita em função do comprimento de onda, como descrito na Equação (4.11).

$$\varepsilon_{dl}(\lambda) = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2 \left(1 + j \frac{\lambda}{\lambda_c}\right)} + \sum_{i=1}^k \frac{f_i \lambda_i^2 \lambda^2 \lambda_{ci}}{\lambda_{pl}^2 (\lambda^2 \lambda_{ci} - \lambda_i^2 \lambda_{ci} - j \lambda_i^2 \lambda)}, \quad (4.11)$$

na qual, λ_{pl} , λ_i e λ_{ci} correspondem à frequência de plasma, frequência do oscilador e frequência de colisão para o modelo de Lorentz, respectivamente. Na Figura 4.2 são traçadas as curvas das partes real e imaginária da permissividade para prata calculadas com o modelo de Drude-Lorentz usando um programa computacional e os dados experimentais de Johnson e Christy [85]. Para as simulações, foi considerado $k = 5$. Para as demais variáveis da Equação (4.11), pertencentes a parcela correspondente aos efeitos das transições interbanda, foram utilizados os valores de parâmetros calculados por Rakić et. al [87] para a prata. É válido ressaltar que esses parâmetros são obtidos por meio de dados experimentais disponíveis para uma determinada faixa de frequência, o que leva à variedade de parâmetros encontrados na literatura, sendo, portanto, necessário observar a faixa de frequência de interesse.

Figura 4.2 – Permissividade predita usando o modelo de Drude-Lorentz e comparada aos resultados experimentais de Johnson e Christy para prata: (a) parte real e (b) parte imaginária.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como verificado na Figura 4.2, o resultado obtido para a parte imaginária da permissividade elétrica utilizando o modelo de Drude-Lorentz apresenta uma menor diferença em relação aos dados experimentais, do que o obtido ao utilizar o modelo de Drude. Tal fato é ainda mais perceptível para as frequências mais elevadas, como ilustrado na Figura 4.2 (b). Embora o uso de múltiplos termos de Lorentz resulte em uma melhor predição, há um aumento da complexidade do modelo de Drude-Lorentz.

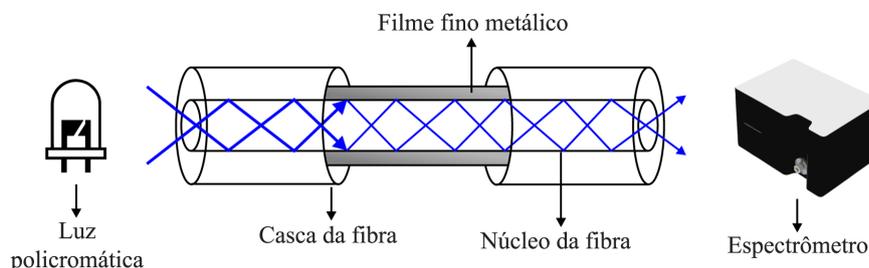
5 CRITÉRIOS DE ESTUDO COMPUTACIONAL E CARACTERIZAÇÃO DE *BIOCHIP*

Neste capítulo, são apresentados os critérios utilizados para a realização do estudo computacional e da caracterização dos *biochips*, bem como é descrito o esquema de análise empregado. Também são descritas as características da fibra óptica e dos materiais a serem aplicados na construção do *biochip*.

5.1 Esquema de Análise do *Biochip*

Para o desenvolvimento do estudo computacional apresentado nesse trabalho, é analisado um *biochip* feito a partir de uma fibra óptica plástica, na qual uma porção é descascada e revestida com um filme fino metálico. No que tange à estrutura do *biochip*, serão examinadas três estruturas diferentes: (1) convencional, com região sensora em uma porção central da fibra; (2) região sensora localizada em uma das extremidades da fibra óptica; e, (3) *biochip* em formato de “D”, com região sensora em um dos lados, previamente recortado, da fibra óptica. Na Figura 5.1, é apresentado o esquema do sistema considerado para análise das diferentes estruturas.

Figura 5.1 – Esquema de análise do *biochip* proposto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de sensoriamento baseado no fenômeno SPR pode ser realizado por meio do monitoramento de, pelo menos, quatro parâmetros, são eles: (1) a variação da reflectância em um ângulo incidente fixo, modo de interrogação de intensidade; (2) a mudança do ângulo de ressonância, modo de interrogação angular; (3) a variação do comprimento de onda de ressonância para um ângulo fixo de incidência, modo de interrogação espectral; e, (4) diferença de fase entre os estados de polarização p e s da luz, modo de interrogação de fase [64]. Neste estudo, é adotado o modo de interrogação espectral, para uma faixa espectral entre os comprimentos de onda de 400 nm e 1000 nm. É assumida uma fonte do tipo policromática. Uma onda policromática pode ser expandida como sendo a soma de ondas monocromáticas, na qual cada uma dessas componentes monocromáticas é uma onda plana se propagando no interior da fibra óptica.

Com relação ao filme fino metálico do *biochip*, é investigado o comportamento de três metais, o ouro (Au), a prata (Ag) e o cobre (Cu). O índice de refração complexo para

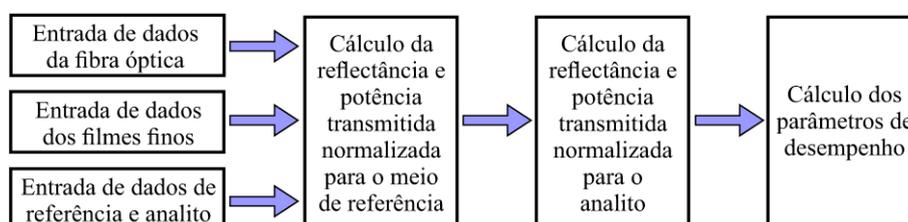
ambos os metais foi obtido por meio de uma interpolação do tipo *spline* cúbica dos dados experimentais obtidos por McPeak et al. [88] e disponíveis na base de índice de refração RefractiveIndex.INFO¹ [89]. O mesmo procedimento é executado, a partir dos resultados experimentais de Hale e Querry [90], para obtenção do índice de refração da água, usada como analito.

Primeiramente, é observada a resposta do sensor para os diferentes tipos de filmes finos metálicos, de modo a possibilitar a escolha do metal que proporcione o maior valor de sensibilidade e as melhores curvas de reflectância. Depois, são calculados os valores de FWHM, FOM e SNR para a variação da espessura do filme fino, do comprimento da região sensora para diferentes estruturas e da profundidade de polimento para o *biochip* em formato de “D”. O efeito da deposição de camadas extras de grafeno e polímeros orgânicos é investigado a posteriori.

5.2 Considerações Sobre o Algoritmo Implementado

Para o desenvolvimento do estudo computacional e caracterização dos *biochips* propostos, foi desenvolvido um programa computacional implementando o formalismo matricial do método da matriz para sistemas multicamadas. O fluxograma generalista do algoritmo utilizado é exibido na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Fluxograma do algoritmo implementado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante a entrada de dados da fibra óptica, são inseridos os valores de raio do núcleo, comprimento da região sensora e ângulo crítico, além do material do núcleo. Em seguida, são detalhadas as camadas de filmes finos depositados sobre a fibra óptica, as informações incluem o tipo de material e a espessura de cada camada. Com relação ao meio sensível, são escolhidos o material e espessura do meio de referência, que é tomado como base para cálculo da variação de comprimento de onda ressonante, e o material e espessura do analito a ser estudado. Por não objetivar nenhuma aplicação específica, nesse estudo é considerado um meio de referência constituído de água e um analito com índice de refração 0,002 maior que o da água para todos os comprimentos de onda analisados (400 nm - 1000 nm).

Utilizando as expressões matemáticas do Capítulo 3, são calculadas a reflectância e a potência transmitida normalizada considerando o meio de referência, como exibido na Figura 5.3. Depois, o mesmo procedimento é executado, mas assumindo o analito como o meio sensível.

¹ Base de dados de domínio público para índice de refração, acessível em: www.refractiveindex.info.

É válido ressaltar que as equações devem ser escolhidas conforme a estrutura (região sensora central, região sensora em uma das extremidade e formato de “D”) do *biochip* a ser caracterizado. A partir desses valores, são calculados os parâmetros de desempenho, como sensibilidade, FWHM, FOM e SNR.

Figura 5.3 – Trecho do código implementado para o cálculo da reflectância e potência transmitida normalizada

```

1 for z=1:npts
2 %% Calculo do coeficiente de reflexao de Fresnel como na Equacao (3.6)
3     rp(x)=( (M(1,1)+M(1,2)*q3)*q1-(M(2,1)+M(2,2)*q3) ) / ...
4         ( (M(1,1)+M(1,2)*q3)*q1+(M(2,1)+M(2,2)*q3) );
5 %% Calculo da reflectancia como na Equacao (3.7)
6     RP(x)=abs(rp(x))^2;
7 %% Calculo da potencia transmitida normalizada como na Equacao (3.8)
8     fh1 = @(y) ...
9         (RP(x)^(L./(D.*tan(y)))*((n1.^2).*sin(y).*cos(y))./ ...
10        (1-(n1.^2).*cos(y).^2)).^2);
11    fh2 = @(y) ((n1.^2).*sin(y).*cos(y))./ ...
12        (1-(n1.^2).*cos(y).^2)).^2);
13    num(x)=integral(fh1,th1,th2); %% Numerador da Equacao (3.8)
14    den(x)=integral(fh2,th1,th2); %% Denominador da Equacao (3.8)
15    PT(x)=num(x)./den(x); %% Potencia transmitida normalizada
16 end

```

Fonte: Elaborado pelo autor.

No trecho de código ilustrado na Figura 5.3, $th1$ e $th2$ representam os limites superior e inferior de integração, ou seja, θ_1 e θ_2 , que correspondem ao ângulo crítico e $\pi/2$, respectivamente, como na Equação (3.8).

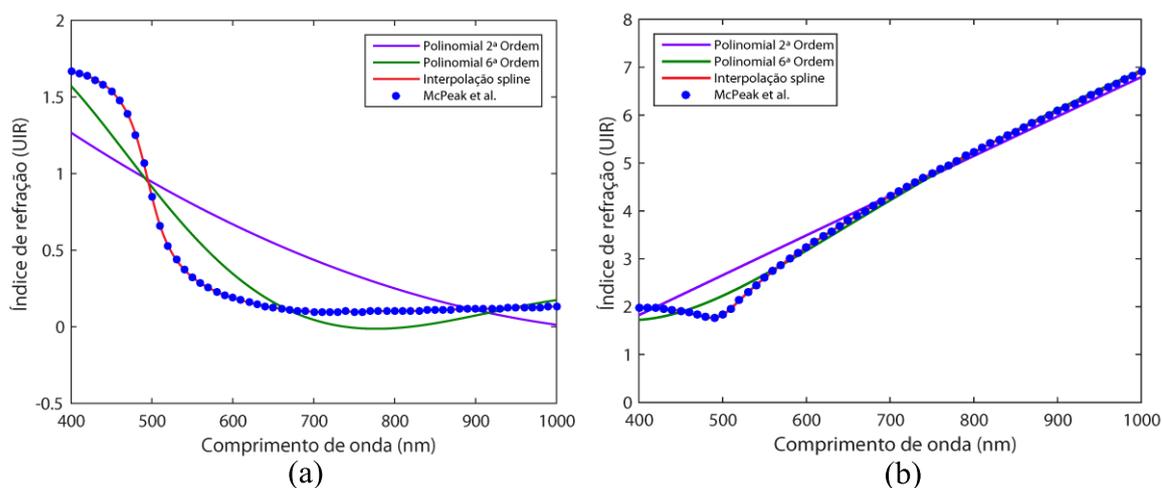
5.2.1 Formato de Entrada dos Dados de Índice de Refração dos Materiais

Como visto no Capítulo 4, os modelos de dispersão (modelo de Drude e modelo de Drude-Lorentz) podem ser usados para calcular a permissividade elétrica dos metais e conseqüentemente o seu índice de refração. Entretanto, quando comparado aos valores experimentais, o modelo de Drude apresenta uma diferença para parte imaginária da permissividade elétrica. Esse problema pode ser minimizado com o uso do modelo de Drude-Lorentz, porém a inserção dos pólos de Lorentz requer mais recursos computacionais. Além disso, ambos os modelos foram elaborados para serem aplicados apenas a metais.

Diante do exposto, optou-se por utilizar valores experimentais de índice de refração. Normalmente, os valores experimentais estão disponíveis apenas para um grupo restrito de comprimento de onda, por isso, esses valores foram interpolados a fim de se obter um maior número de valores para faixa de comprimento de onda considerada (400 nm - 1000 nm). Na Figura 5.4, são traçadas as curvas para o índice de refração complexo do ouro, considerando

os resultados experimentais de McPeak et al. [88], interpolação polinomial de 2ª e 6ª ordem e interpolação *spline*.

Figura 5.4 – Comparação entre os valores experimentais e interpolados da (a) parte real e (b) parte imaginária do índice de refração para o ouro.



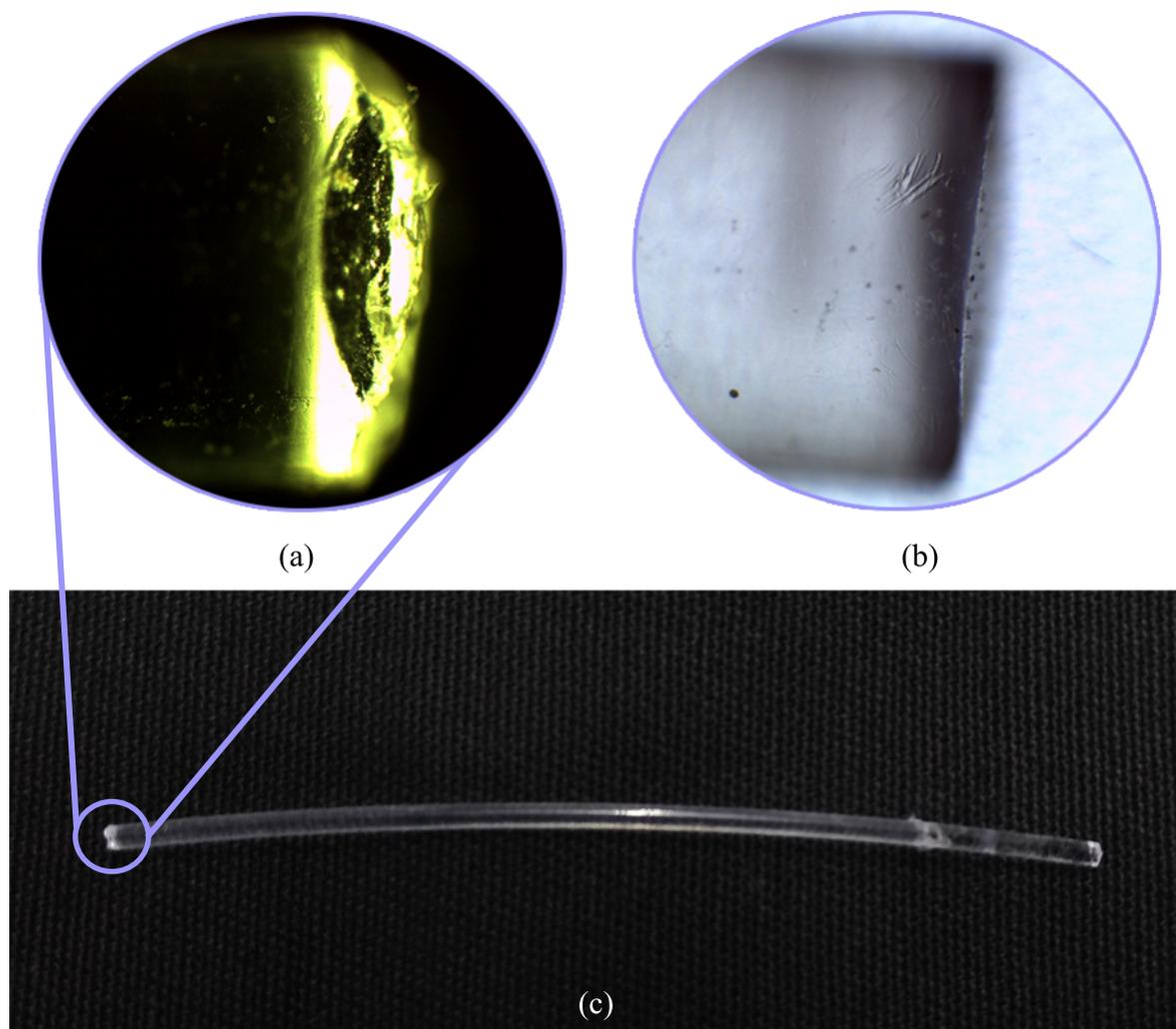
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a parte real do índice de refração do ouro, é observado que a interpolação *spline* apresenta uma menor diferença em relação aos valores experimentais. O mesmo é verificado para parte imaginária do índice de refração do ouro. Sendo assim, foi realizada uma interpolação do tipo *spline* para o conjunto de dados experimentais extraídos da base RefractiveIndex.INFO para cada material considerado nesse estudo. Os valores interpolados são armazenados em um arquivo em formato de texto (txt) e, posteriormente, carregados no programa implementado para cálculo dos parâmetros. Para a interpolação, foi considerado um passo igual a 0,12, para os valores de índice de refração referentes aos comprimentos de onda entre 400 nm e 1000 nm. Os valores de outros parâmetros de entrada, como raio do núcleo e espessura do filme fino são atribuídos à variáveis.

5.3 Considerações Sobre a Fibra Óptica

Nas análises desse trabalho, a fibra óptica considerada como substrato do *biochip* é uma fibra óptica plástica multimodo de índice degrau, de referência CK-80, comercializada pela *Eska Optical Fiber Division* da companhia Mitsubishi Rayon [91]. Na Figura 5.5, é exibida uma imagem fibra utilizada, com núcleo de polimetil-metacrilato (PMMA, do inglês *Poly (Methyl Methacrylate)*) e 1960 μm de diâmetro. O núcleo é recoberto por uma casca de polímero fluorado com 2000 μm de diâmetro. Apesar de ter uma maior resistência ao impacto do que as fibras de vidro, esse tipo de fibra é mais macia, podendo ser facilmente cortada e polida sem estilhaçar, facilitando seu uso em uma posterior fabricação do *biochip*.

Figura 5.5 – Imagem microscópica da fibra óptica, (a) detalhe da extremidade da fibra antes do polimento; (b) fibra após polimento da extremidade; (c) *biochip* com região sensora em uma das extremidades antes da deposição do filme fino metálico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

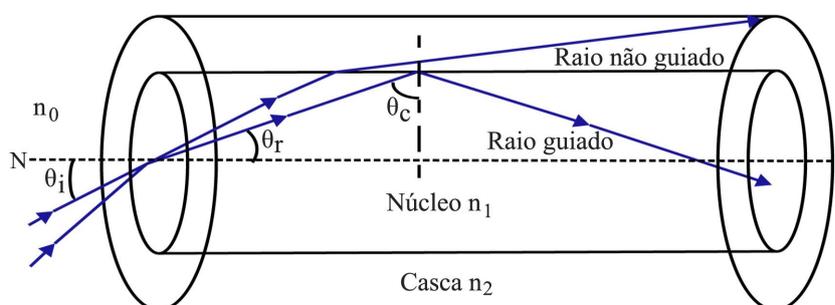
Para confecção dos sensores, é realizado o corte de uma parte da fibra com comprimento superior ao comprimento da região sensora, de modo que a luz incida em uma porção da fibra ainda com a casca. Após o corte, as extremidades da fibra óptica apresentam uma superfície irregular, como ilustrado na Figura 5.5 (a). Por isso, é realizado o polimento das extremidades da fibra óptica, com o auxílio de um *kit* de polimento de fibra óptica plástica [92], composto por dois tipos de papel de polimento (2000-grit e μm). O polimento é realizado repetindo-se um movimento padrão em formato de "8" com a fibra perpendicular ao papel de polimento, no qual deve ser previamente acrescido um pouco de água. O movimento deve ser repetido 20 vezes em cada papel ou até perceber que a fibra não apresenta arranhões em sua extremidade. Ao término do processo de polimento, a extremidade da fibra óptica fica como exibido na imagem microscópica da Figura 5.5 (b). As imagens microscópicas, expostas nas Figura 5.5 (a) e Figura 5.5 (b), foram capturadas com o auxílio de uma lente de 40x no microscópio Leica DM

500.

Na Figura 5.5 (c), é mostrada a estrutura de um *biochip*, antes da deposição do filme fino metálico, com região sensora localizada em uma das extremidades da fibra óptica. Na porção da fibra referente à região sensora, é necessário remover a casca antes da deposição do filme fino metálico. A remoção da casca é feita através do processo químico desenvolvido por integrantes do grupo de Sensores e Biossensores Ópticos do IFPB [93]. Esse processo baseia-se na imersão da fibra óptica em uma solução à base de acetona pura (99,77%) e álcool isopropílico (99,92%), composta por 10 ml de cada substância. A fibra deve permanecer imersa por um período de 8 minutos. É válido ressaltar que a casca deve ser removida apenas para a porção da fibra correspondente à região sensora, portanto, é necessário proteger a área restante da fibra para que, durante a imersão, não entre em contato com a solução química.

As fibras ópticas de índice degrau possuem uma variação abrupta entre os valores de índice de refração da casca (n_2) e do núcleo (n_1). Como o índice de refração da casca é menor que o índice de refração do núcleo, ocorre o fenômeno de reflexão interna total, possibilitando o confinamento da luz, bem como a sua propagação no interior da fibra óptica. Um esquema de raios, baseado na óptica geométrica, pode ser usado para aproximar e facilitar a compreensão da propagação da luz no interior da fibra, como mostrado na Figura 5.6.

Figura 5.6 – Confinamento da luz em fibras de índice degrau.



Fonte: Adaptado de Agrawal, 2012 [67].

A diferença entre os índices de refração na interface ar-fibra provoca a refração e o afastamento, em relação à normal (N), dos raios incidentes no centro do núcleo com um ângulo θ_i em relação ao eixo longitudinal da fibra. O ângulo θ_r dos raios refratados é calculado a partir da Lei de Snell, como na Equação (5.1), [67]:

$$n_0 \text{ sen}(\theta_i) = n_1 \text{ sen}(\theta_r), \quad (5.1)$$

na qual, n_0 e n_1 são os índices de refração do ar e do núcleo da fibra, respectivamente. Ao atingir a interface núcleo-casca, o raio refratado sofre uma nova refração. No entanto, esta refração só é possível para os raios que incidem com um ângulo menor que o ângulo crítico (θ_c), definido pela

Equação (5.2), [67]:

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{n_2}{n_1}\right). \quad (5.2)$$

Para ângulos maiores que o ângulo crítico, o raio sofrerá reflexão interna total na interface núcleo-casca. Como os raios incidentes sofrem diversas reflexões ao longo do comprimento da fibra óptica, todos os raios que incidem com um ângulo maior que θ_c permanecerão confinados no núcleo da fibra óptica. Considerando $\theta_r = \pi/2 - \theta_c$ e substituindo a Equação (5.2) na Equação (5.1), é possível encontrar o ângulo máximo que o feixe incidente deve fazer com o eixo da fibra para permanecer confinado no interior do núcleo, como dado na Equação (5.3), [67]:

$$n_0 \sen(\theta_i) = n_1 \cos(\theta_c) = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}. \quad (5.3)$$

A capacidade da fibra óptica de captar luz é representada pela abertura numérica (AN), que pode ser definida como $n_0 \sen(\theta_i)$. Quando $n_1 \approx n_2$, a abertura numérica da fibra pode ser aproximada como na Equação (5.4), [67]:

$$AN = n_1 (2\Delta)^{1/2}, \quad \Delta = (n_1 - n_2) / n_1, \quad (5.4)$$

em que, Δ é a variação relativa do índice de refração na interface núcleo-casca. Dessa forma, quanto maior o valor de Δ , maior a capacidade de captação de luz da fibra óptica. Considerando a abertura numérica na Equação (5.3), pode-se calcular o ângulo crítico como na Equação (5.5):

$$\theta_c = \arccos\left(\frac{AN}{n_1}\right) = 90^\circ - \arcsen\left(\frac{AN}{n_1}\right). \quad (5.5)$$

Segundo as especificações técnicas do fabricante, a fibra óptica analisada possui uma abertura numérica de 0,5 e índice de refração do núcleo igual à 1,49 [91]. Substituindo esses valores na Equação 5.5, encontramos um ângulo crítico igual à 70,39°. Sendo assim, apenas os raios de luz que incidirem com um ângulo entre 70,39° e 90° ficarão confinados na fibra, contribuindo para o fenômeno SPR ao atingirem a região sensora do *biochip*.

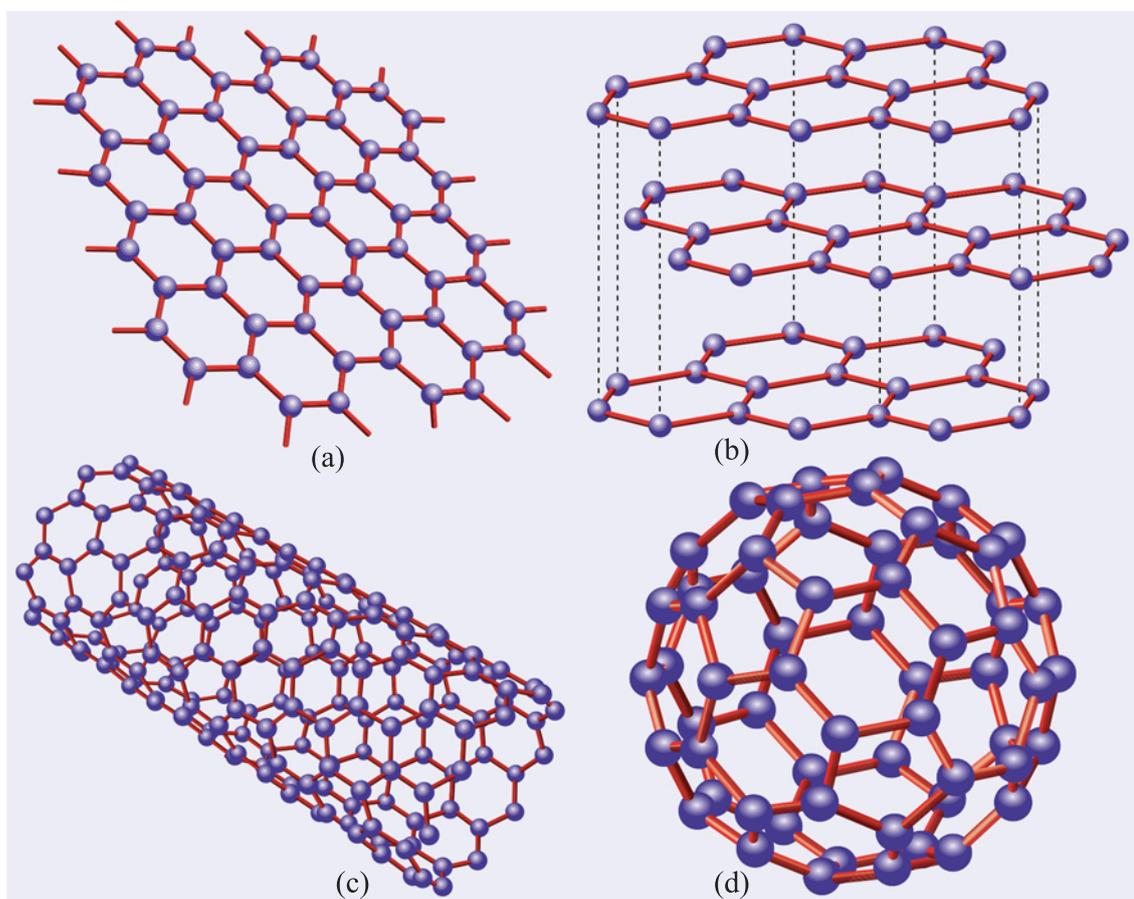
Embora o índice de refração fornecido pelo fabricante, para o núcleo, seja um valor fixo, nesse estudo serão considerados os valores de índice de refração obtidos por meio de uma interpolação dos dados experimentais de Beadie et al. [94]. Assim, é possível analisar a variação do índice de refração para os diferentes comprimentos de onda, uma vez que será utilizada uma fonte policromática.

5.4 Considerações Sobre o Grafeno

Desde o seu descobrimento em 2004, o grafeno, que é uma monocamada plana de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal bidimensional, tem atraído fortemente o interesse da comunidade científica, devido ao seu potencial em permitir novas tecnologias e abordar os principais desafios tecnológicos [6]. O grafeno tem se destacado não apenas nas áreas da ciência dos materiais e física da matéria condensada, mas também na eletrônica e fônica [95]. Na Figura 5.7, são exibidas as estruturas do grafeno e seus derivados.

Na estrutura do grafeno (Figura 5.7 (a)), cada átomo de carbono, representados pelos pontos azuis, é ligado covalentemente a outros três átomos, mas como o carbono possui quatro elétrons de valência, um elétron permanece livre, permitindo o grafeno conduzir eletricidade. O grafite (Figura 5.7 (b)) é formado pelo empilhamento de camadas de grafeno, enquanto os nanotubos (Figura 5.7 (c)) são cilindros, constituídos, basicamente, por uma camada de grafeno enrolada. O fulereno (Figura 5.7 (d)), também conhecido como Buckminsterfulereno ou Bucky-bola, é formado pelo grafeno envolto em uma esfera formada por 32 faces, 20 hexagonais e 12 pentagonais, totalizando 60 átomos de carbono [96].

Figura 5.7 – Grafeno e seus derivados: (a) estrutura do grafeno; (b) grafite; (c) nanotubos; e, (d) fulereno.



Fonte: [96].

Devido à forma hexagonal da estrutura do grafeno, suas quasipartículas se comportam como férmions de Dirac sem massa [97]. Entretanto, no grafeno, o férmion de Dirac se diferencia dos demais conhecidos, como os neutrinos, pois suas quasipartículas podem ser manipuladas por meio de campos eletromagnéticos [96]. A estrutura eletrônica de um material é determinada por sua composição química e pela organização dos átomos em uma estrutura cristalina, podendo ser ligeiramente modificada apenas por fatores externos, como temperatura e alta pressão. Porém, foi demonstrado que a estrutura de banda de bicamadas de grafeno pode ser controlada ao aplicar campos elétricos, de modo que o *gap* de energia possa ser ajustado de zero a níveis de energia infravermelha média [98]. Também foi estudado o comportamento das quasipartículas do grafeno quando expostas a um campo magnético periódico externo [99].

O *gap* de energia, também conhecido como banda proibida, é a diferença de energia entre as bandas de valência e condução em um semicondutor ou metal. A existência do *gap* de energia é o que permite os dispositivos semicondutores alternarem os estados de corrente entre ligado e desligado. A possibilidade de ajustar o *gap* de energia tem levado o grafeno a romper os limites dos semicondutores baseados em silício [96, 95].

Comparado aos metais tradicionais, o grafeno possui propriedades favoráveis para sua aplicação na fotônica. Predições teóricas têm mostrado que o volume dos plásmons polaritons de superfície confinados no grafeno podem ser 10^6 vezes menor do que no espaço livre, aumentando fortemente as interações entre a luz e a matéria [100]. Além disso, as propriedades dielétricas do grafeno podem ser ajustadas dinamicamente ao fazer alterações químicas ou eletrostáticas na sua densidade de carga. Isso permite criar dispositivos baseados nos plásmons polaritons de superfície ajustados para serem ativados a determinadas frequências [101]. Por causa das interações de empilhamento π entre as células hexagonais, o grafeno pode adsorver moléculas orgânicas e biológicas [70].

A espessura de uma única camada de grafeno é de aproximadamente 0,34 nm e, portanto, sua espessura total depende do número de camadas empilhadas. O índice de refração complexo da camada de grafeno, em função do comprimento de onda, pode ser calculado como na Equação 5.6,[102]:

$$n = 3,0 + i\frac{C}{3}\lambda, \quad (5.6)$$

na qual, a constante $C \approx 5,446 \mu m^{-1}$ é encontrada a partir da medição da opacidade do grafeno realizada por Nair et al. [103]. O comprimento de onda é medido em micrômetros. Ao controlar o número de camadas de grafeno depositadas sobre o fino filme metálico, é possível controlar a resposta SPR e a sensibilidade de sensores baseados no fenômeno SPR [26]. Além disso, por ser mecanicamente forte, quimicamente inerte e hidrofóbico a gases e líquidos, o grafeno também pode proteger filmes finos metálicos contra corrosões, oxidações e reações químicas [23, 24]. Atualmente, camadas de grafeno podem ser transferidas para diferentes superfícies

de diversas formas, utilizando métodos como a deposição química em fase de vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) e a deposição termo-química a vapor (TCVD, do inglês *Thermal Chemical Vapor Deposition*) [26, 104].

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos ao considerar os parâmetros mencionados no capítulo anterior. Foi desenvolvido um programa computacional empregado o modelo da matriz para sistemas multicamadas. A partir dos resultados obtidos, pretende-se averiguar o efeito de diversos parâmetros no desempenho dos *biochips* SPR baseados em fibra óptica, de modo a se obter um *biochip* otimizado em relação à sensibilidade.

6.1 Análise da Espessura do Filme Metálico

Nesta análise, é considerado um *biochip* em fibra óptica com região sensora central, com comprimento de 0,5 cm revestida por um filme metálico com espessura variando de 10 nm a 100 nm, com um passo de 10 nm. Na Tabela 6.1, são sumarizados os valores de comprimentos de onda com reflectância mínima e largura total à meia altura da curva de reflectância para prata (Ag), ouro (Au) e cobre (Cu). Esses valores foram calculados para as diferentes espessuras utilizando o método implementado. As curvas de reflectância resultantes são exibidas na Figura 6.1.

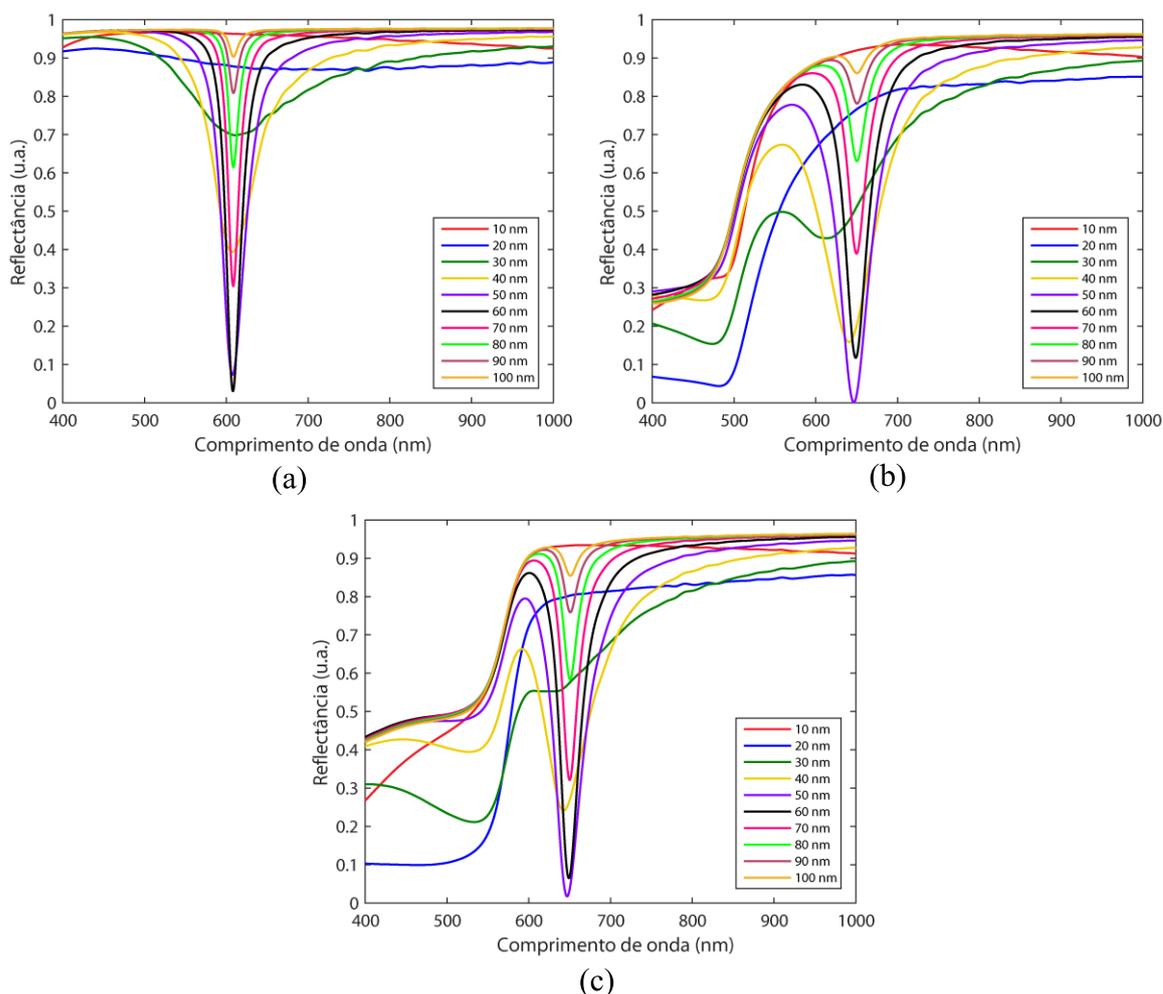
Tabela 6.1 – Comprimento de onda de ressonância e FWHM para Ag, Au e Cu.

Espessura (nm)	Prata		Ouro		Cobre	
	λ_{res} (nm)	FWHM (nm)	λ_{res} (nm)	FWHM (nm)	λ_{res} (nm)	FWHM (nm)
10	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-
30	610,9	159,5	-	-	-	-
40	607,4	63,8	640,6	85,9	642,6	79,1
50	607,5	34,4	646,5	49,7	646,9	44,4
60	608,1	22,1	648,8	35,6	649,1	31,0
70	608,5	16,9	649,9	30,0	650,1	25,3
80	608,6	14,9	650,4	28,3	650,6	23,2
90	608,7	14,2	650,5	77,4	650,8	75,6
100	608,8	14,2	650,4	-	651,0	63,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o filme fino de prata, o fenômeno SPR é observado a partir de 30 nm de espessura, isto ocorre devido aos filmes metálicos muito finos (10 nm a 30 nm) tenderem a limitar a reflexão total à fibra, porque não há metal suficiente para absorver a onda incidente e os polaritons de plásmons. Entretanto, para espessuras maiores que 80 nm, o afundamento na curva de reflectância é reduzido substancialmente. Em consequência disso, a detecção do comprimento de onda de menor reflectância é prejudicada. Com relação ao filme fino de ouro, apenas os filmes finos com espessuras superiores à 30 nm apresentaram o fenômeno, a partir de 70 nm há uma redução no afundamento e uma maior assimetria em relação aos lados da curva de reflectância, impedindo

Figura 6.1 – Curvas de reflectância para diferentes filmes finos metálicos, com espessura variando de 10 nm a 100 nm, (a) prata, (b) ouro e (c) cobre.

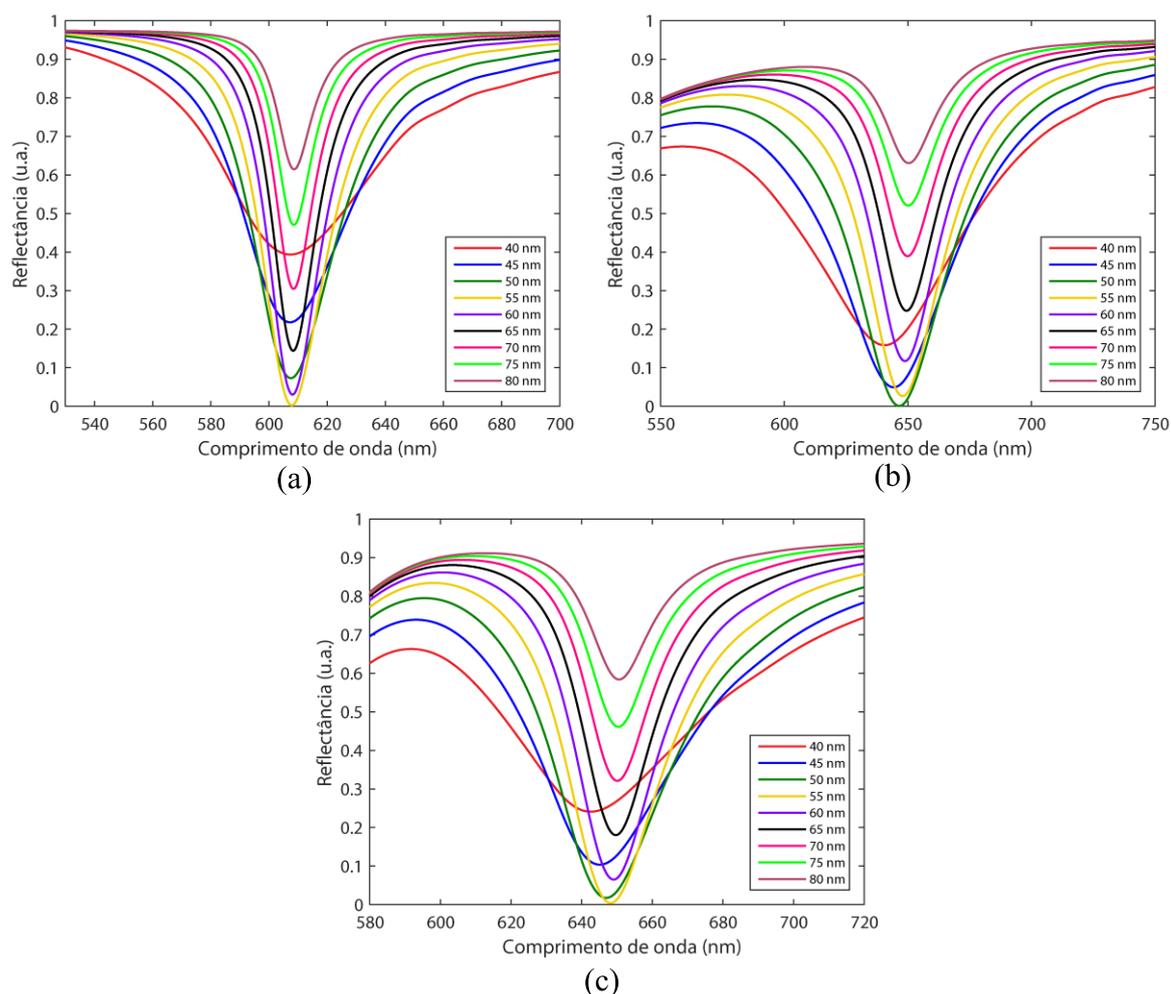


Fonte: Elaborado pelo autor.

a determinação do valor de FWHM para o filme de 100 nm. Enquanto o filme fino de cobre apresenta melhores resultados para espessuras superiores à 30 nm e inferiores à 80 nm. Diante o exposto, foi realizada uma investigação com um passo de 5 nm, contemplando, para ambos os metais, as espessuras entre 40 nm e 80 nm. As curvas de reflectância resultantes são mostradas na Figura 6.2.

Na Figura 6.2, fica evidenciado que os filmes finos de prata proporcionam curvas mais estreitas e mais definidas do que os outros metais analisados. Para os filmes finos de prata e cobre, os menores valores de reflectância são registrados para a espessura de 55 nm, enquanto para o filme fino de ouro é necessário um filme fino de 50 nm. É oportuno frisar que quanto menor for a reflectância maior será a absorbância. A fim de encontrar qual metal e espessura conferem maior sensibilidade ao sensor SPR, foi considerada uma variação de $\delta n_{ext} = 0,002$ no meio sensível de referência, o qual foi adotado como sendo a água. Os resultados de sensibilidade em relação à espessura do filme fino para os três metais são plotados na Figura 6.3.

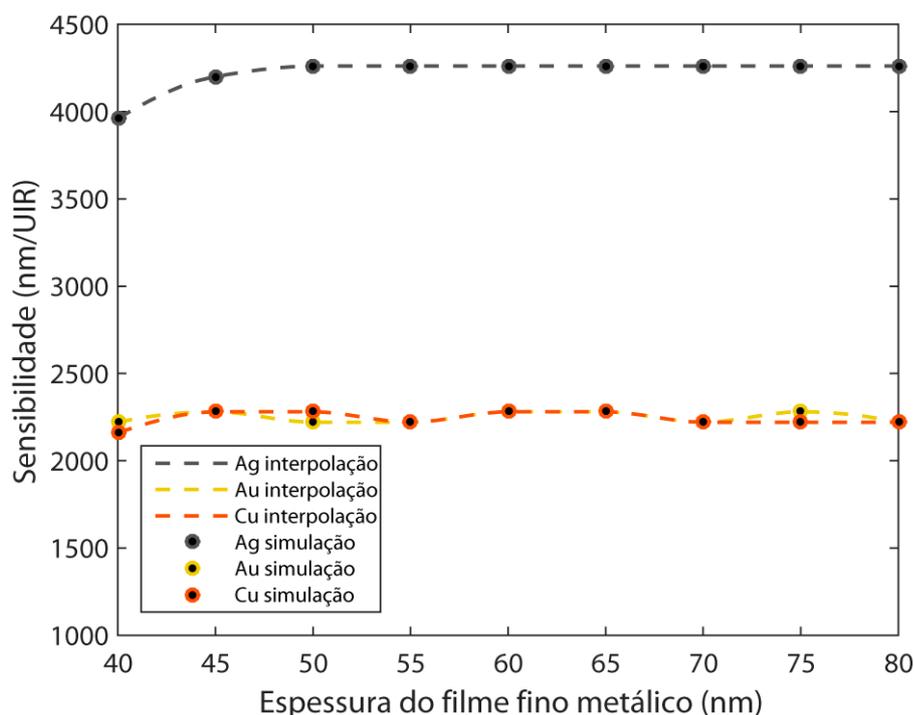
Figura 6.2 – Curvas de reflectância para diferentes filmes finos metálicos, com diferentes espessuras, (a) prata, (b) ouro e (c) cobre.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o ouro e o cobre, os maiores valores de sensibilidade são primeiramente alcançados para espessuras de 45 nm, já para o filme fino de prata, a maior sensibilidade ocorre para espessuras a partir de 50 nm. Os maiores valores de sensibilidade encontrados foram 4260,9 nm/UIR, 2280,5 nm/UIR e 2280,5 nm/UIR, para a prata, ouro e cobre, respectivamente. Os valores de sensibilidade, bem como FWHM e comprimento de onda ressonante para ambos metais e espessuras são sumarizados na Tabela 6.2. Para o cálculo do comprimento de onda de ressonância e da FWHM para os filmes finos de ouro e cobre, foi considerada uma restrição no espectro analisado, restringindo-o à região próxima ao afundamento característico da curva SPR, sendo assim, foram analisados os comprimentos de onda entre 550 nm e 1000 nm. Ao considerar o mesmo valor de sensibilidade para filmes finos metálicos de diferentes espessuras, convém ressaltar que deve-se ponderar outros fatores no momento da decisão de qual espessura utilizar no projeto. No que concerne ao desempenho do *biochips* é válido analisar outros parâmetros de qualidade, como FWHM, SNR e FOM. Por outro lado, também é válido analisar o impacto dos aspectos construtivos do *biochip* no processo de fabricação do mesmo, por exemplo, a deposição

Figura 6.3 – Sensibilidade em relação à espessura do filme fino para prata (Ag), ouro (Au) e cobre (Cu).



Fonte: Elaborado pelo autor.

de filmes mais finos pode ocasionar uma diminuição de custo com matéria prima, apesar de esses serem mais susceptíveis às degradações mecânicas e do tempo.

Tabela 6.2 – Valores de comprimento de onda de mínima reflectância e FWHM para diferentes espessuras e tipos de metais.

Metal	Parâmetro	40	45	50	55	60	65	70	75	80
Prata	λ_{res} (nm)	607,4	607,3	607,5	607,9	608,1	608,4	608,5	608,6	608,6
	FWHM (nm)	62,8	45,7	34,3	26,9	22,1	18,9	16,9	15,7	14,9
	S_n (nm/UIR)	3960,8	4200,8	4260,9	4260,9	4260,9	4260,9	4260,9	4260,9	4260,9
	λ_{res} (nm)	640,6	644,2	646,5	647,9	648,8	649,4	649,9	650,1	650,4
Ouro	FWHM (nm)	85,9	63,8	49,7	41,1	35,6	32,2	30,0	28,8	28,3
	S_n (nm/UIR)	2220,4	2280,5	2220,4	2220,4	2280,5	2280,5	2220,4	2280,5	2220,4
	λ_{res} (nm)	642,6	645,1	646,9	648,2	649,0	649,6	650,1	650,4	650,6
	FWHM (nm)	79,1	57,2	44,4	36,2	31,0	27,6	25,3	23,9	23,2
Cobre	S_n (nm/UIR)	2160,4	2280,5	2280,5	2220,4	2280,5	2280,5	2220,4	2220,4	2220,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

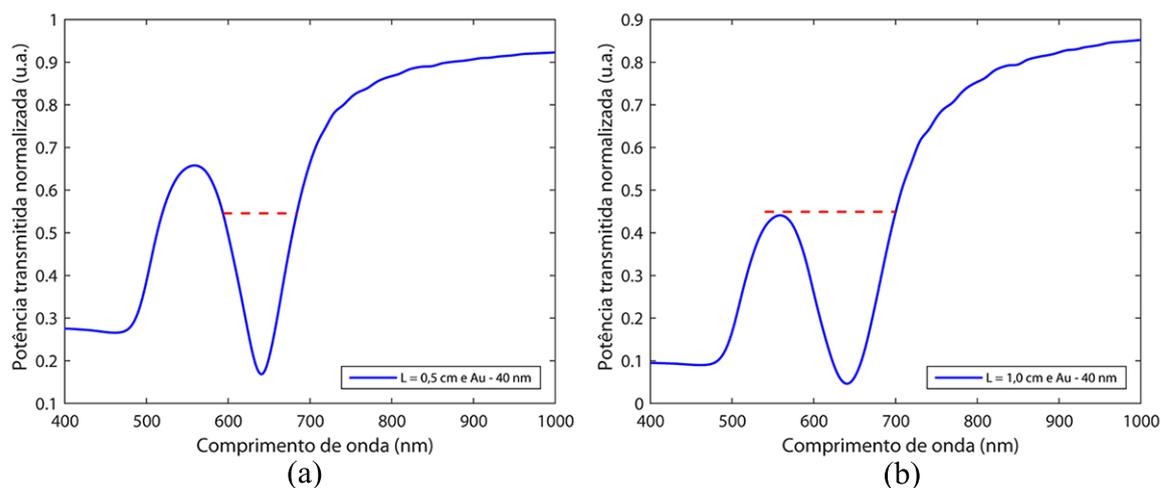
Diante do exposto, verifica-se que o filme fino de prata possui o melhor desempenho quando comparado aos filmes finos de ouro ou cobre, pois apresenta curvas de reflectância mais estreitas e definidas, além de uma maior sensibilidade e menor custo. Todavia, a sua exposição a ambientes úmidos altera as propriedades químicas e diminui a força de adesão interfacial do filme fino de prata [105, 106]. Portanto, faz-se necessário o estudo de alternativas para a impermeabilização do filme fino de prata sem haver comprometimento do desempenho do mesmo.

6.2 Análise de *Biochip* com Região Sensora Central

Como visto na seção anterior, em relação aos três metais analisados, os melhores resultados foram verificados para o filme fino de prata. Por isso, para a avaliação do desempenho das demais estruturas de sensores SPR baseados em fibra óptica, será considerado apenas o filme fino de prata. Além de uma menor sensibilidade, não é possível calcular os parâmetros de desempenho para determinadas espessuras dos filmes finos de ouro e cobre, bem como para alguns comprimentos de região sensora. Isso ocorre porque, algumas vezes, o espectro da potência transmitida trata-se de uma curva assimétrica, na qual, um dos lados é mais raso que o outro, o que inviabiliza o cálculo da largura total à meia altura, parâmetro esse utilizado para o cálculo da figura de mérito e relação sinal-ruído.

Com o intuito de ilustrar o problema mencionado, são mostrados os espectros de potência transmitida de dois *biochips* com filme fino de ouro e 40 nm de espessura na Figura 6.4. Enquanto é possível calcular a FWHM para o *biochip* com região sensora de 0,5 cm (Figura 6.4 (a)), para o *biochip* com região sensora de 1,0 cm (Figura 6.4 (b)) não é possível, pois o lado esquerdo da curva não atinge o valor calculado para a metade da potência.

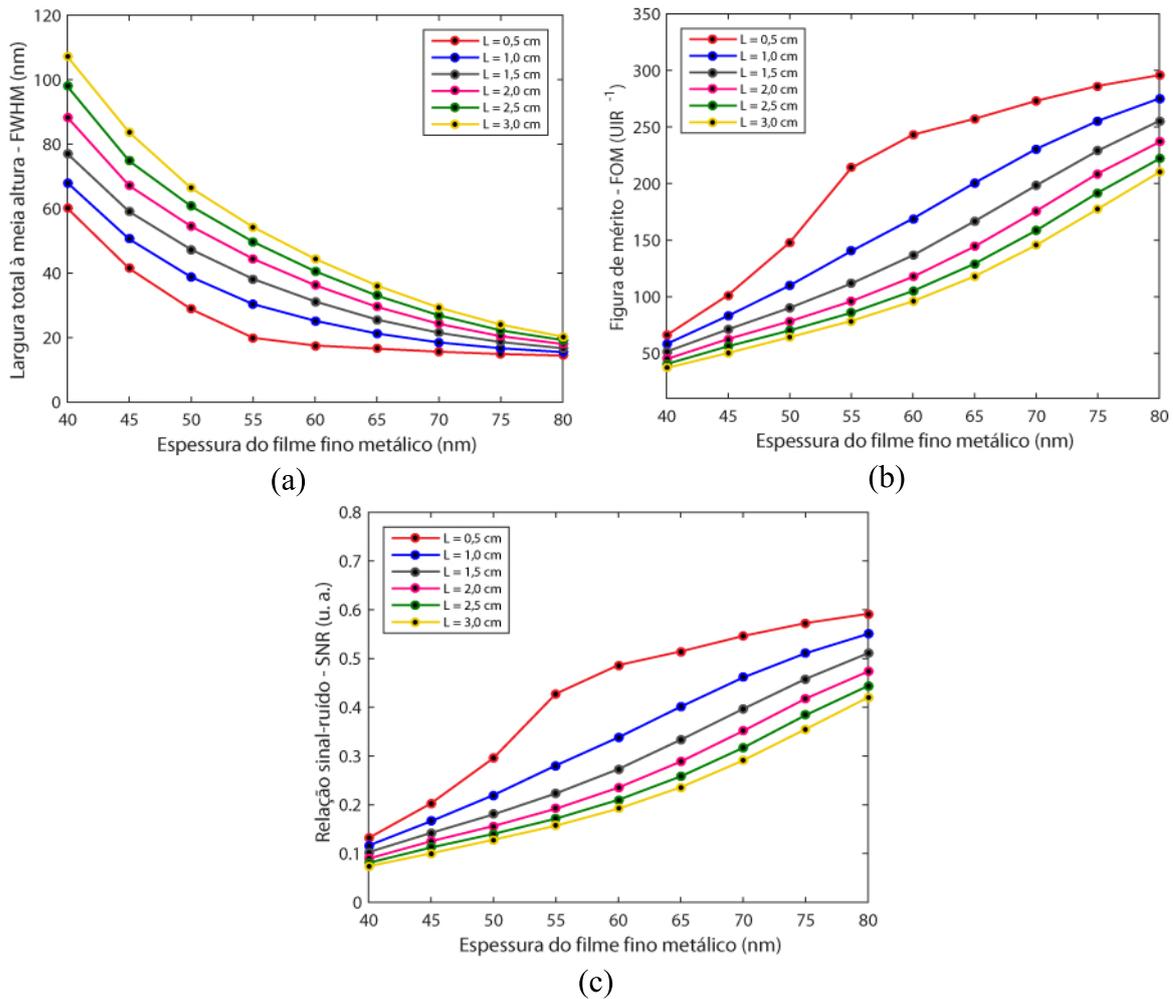
Figura 6.4 – Potência transmitida normalizada para *biochip* com filme fino de ouro com 40 nm de espessura e comprimento da região sensora igual a (a) 0,5 cm e (b) 1,0 cm



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros de desempenho foram simulados para comprimentos da região sensora variando de $L = 0,5$ cm a $L = 3$ cm, com um passo de $0,5$ cm. Também foram consideradas diferentes espessuras para o filme fino de prata. Os valores simulados para os parâmetros de desempenho estão apresentados graficamente na Figura 6.5. Conforme pode-se constatar na Figura 6.5 (a), os valores de FWHM crescem conforme aumenta-se o comprimento da região sensora e a espessura do filme fino de prata é reduzida.

Figura 6.5 – Variação da (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR com espessura do filme fino de prata e comprimento da região sensora.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os menores valores de FWHM, e, portanto, melhores, são obtidos para região sensora com comprimento de $L = 0,5$ cm, independentemente da espessura do filme fino de prata. Consequentemente, o espectro da potência transmitida normalizada também é mais estreito para esse comprimento da região sensora. A variação da figura de mérito com a espessura do filme fino de prata e comprimento da região sensora é mostrada na Figura 6.5 (b). Os valores de FOM diminuem conforme é aumentado o comprimento da região sensora. Com relação à espessura do filme fino de prata, os maiores valores de FOM são alcançados para os filmes mais espessos. A relação sinal-ruído apresenta comportamento semelhante, atingindo o valor máximo de 0.59

para uma região sensora com comprimento $L = 0,5$ cm e filme fino de 80 nm. Os valores dos parâmetros de desempenho encontrados para região sensora com comprimento de $L = 0,5$ cm são exibidos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Parâmetros de desempenho para *biochip* com região sensora central revestida com filme fino de prata e com 0,5 cm de comprimento.

$L(cm)$	Parâmetro	Espessura do filme fino de prata								
		40	45	50	55	60	65	70	75	80
0,5	SNR (u.a.)	0,13	0,20	0,30	0,43	0,49	0,51	0,55	0,57	0,59
	FWHM (nm)	60,13	41,41	28,81	19,92	17,52	16,56	15,60	14,88	14,40
	FOM (UIR ⁻¹)	65,87	101,45	147,92	213,86	243,15	257,25	273,08	286,29	295,83

Fonte: Elaborado pelo autor.

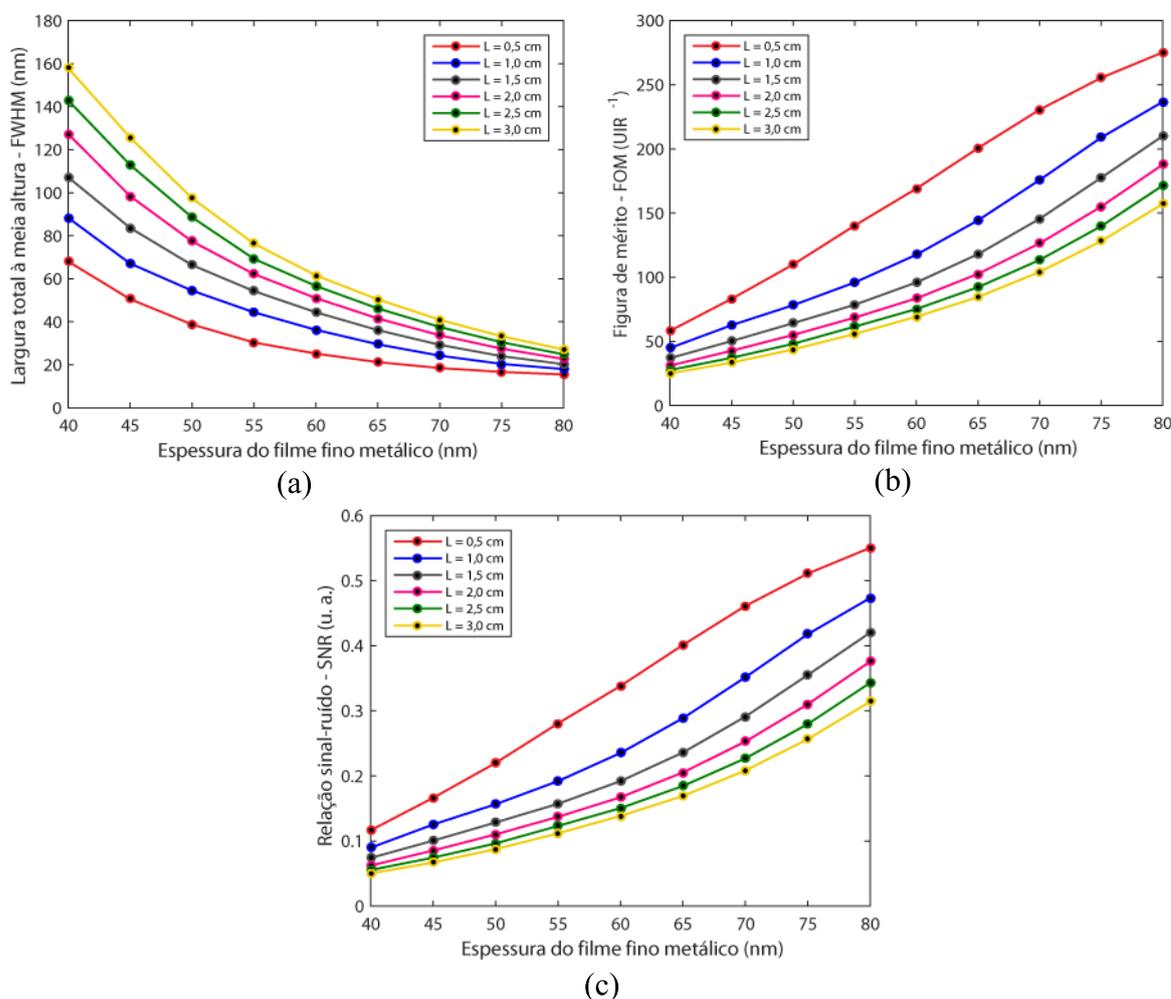
Para ambos os parâmetros, os melhores valores são registrados para filmes com espessura de 80 nm, contudo, como visto na Figura 6.2 (a), quanto mais espesso o metal, menor o afundamento na curva de reflectância, o que pode dificultar a detecção das variações no espectro da potência transmitida e, por conseguinte, invalidar a análise dos analitos.

6.3 Análise de *Biochip* com Região Sensora Localizada em uma das Extremidades da Fibra Óptica

Os parâmetros de desempenho simulados para os *biochips* com a região sensora em uma das extremidades da fibra óptica são ilustrados graficamente na Figura 6.6. Foram consideradas variações na espessura do filme fino (40 nm - 80 nm) e no comprimento da região sensora ($L = 0,5$ cm - $L = 3,0$ cm). De modo similar ao que ocorre com o *biochip* estudado na seção anterior, os valores de FWHM (Figura 6.6 (a)) aumentam à medida que o comprimento da região sensora cresce, apresentando uma maior diferença para os filmes menos espessos. Por exemplo, para o filme fino de prata de 40 nm, a diferença entre os valores de FWHM para a estrutura com comprimento da região sensora $L = 0,5$ cm e $L = 3,0$ cm é de 89,90 nm, enquanto para o filme fino de prata de 80 nm essa diferença cai para 11,64 nm. Os resultados também evidenciam uma diminuição dos valores de FWHM com o aumento da espessura do filme fino de prata, indicando curvas mais estreitas para a potência refletida normalizada.

No que se refere aos valores de FOM (Figura 6.6 (b)), é constatado um comportamento inverso ao encontrado para FWHM, sendo assim, quanto mais espesso o filme fino de prata e menor o comprimento da região sensora, maior será o valor de FOM. Considerando um filme fino de espessura fixa, a diferença entre os valores de FOM para diferentes comprimentos de

Figura 6.6 – Parâmetros de desempenho para *biochip* com região sensora em uma das extremidades da fibra óptica: (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

região sensora é maior para os filmes finos mais espessos. Independentemente da espessura dos filmes finos, a estrutura com região sensora de 0,5 cm proporciona os melhores resultados, atingindo o valor máximo de $275,19 \text{ UIR}^{-1}$ para o filme fino de prata de 80 nm.

Com relação aos valores de SNR (Figura 6.6 (c)), é verificado um comportamento semelhante ao constatado para FOM, no qual os maiores valores são alcançados para as estruturas com menor comprimento de região sensora e filmes finos de prata mais espessos. Nesta análise, o maior valor de SNR (aproximadamente 0,55) foi observado para a estrutura com região sensora de 0,5 cm e filme fino com espessura de 80 nm.

Quando comparados aos sensores SPR baseados em fibra óptica de estrutura convencional, os sensores com região sensora localizada em uma das extremidades proporcionam um menor desempenho para todos os parâmetros analisados. Por exemplo, considerando $L = 0,5 \text{ cm}$ e um filme fino de 80 nm para os dois tipos de estruturas, a diferença entre os valores calculados para FWHM, FOM e SNR é de 1,08 nm, $20,64 \text{ UIR}^{-1}$ e 0,04, respectivamente. Entretanto, tal

estrutura continua sendo estuda por, ao contrário das demais, ser ideal para testes de mergulhamento, nos quais o *biochip* é imergido no meio sensível de interesse, dispensando, assim, o uso de uma célula de fluxo e sendo ideal para aplicações de sensoriamento remoto, como em ambientes que represente risco aos realizadores do teste.

6.4 Análise de *Biochip* com Região Sensora em formato de “D”

A fim de investigar o desempenho do *biochip* com região sensora em formato de “D”, é assumido que apenas a casca, em apenas um dos lados da fibra, foi removida no polimento e o núcleo permaneceu intacto. Como o diâmetro total da POF é 2,00 mm e o diâmetro do núcleo é 1,96 mm, a distância do centro da fibra à superfície plana é $h = 0,98$ mm. Para avaliar o efeito do comprimento da região sensora e da espessura do filme fino nos parâmetros de desempenho, são consideradas as mesmas variações das seções anteriores. Na Figura 6.7, é apresentada a variação dos diferentes parâmetros de desempenho em função da espessura do filme fino e do comprimento da região sensora.

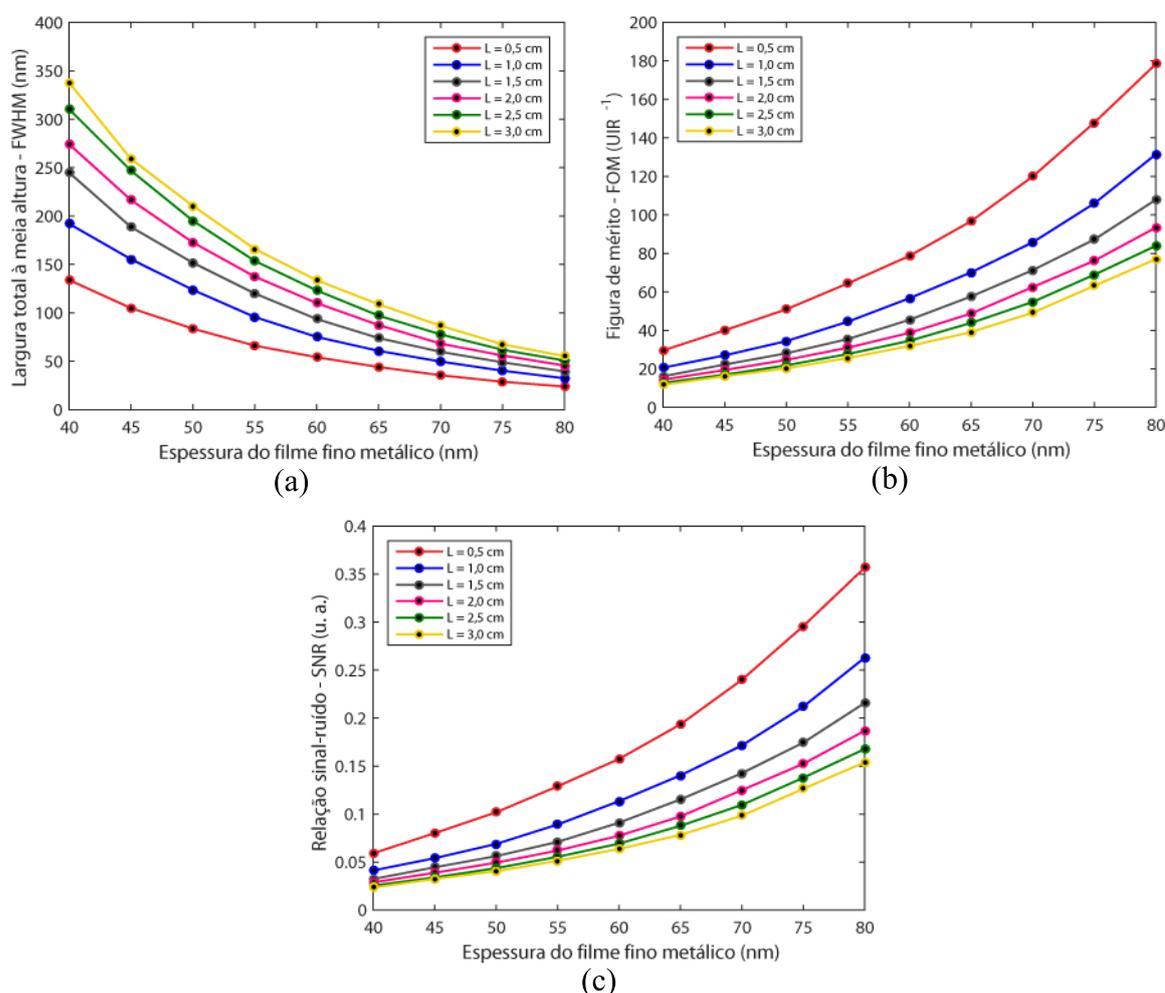
Os valores de FWHM (Figura 6.7 (a)) aumentam para filmes finos menos espessos e regiões sensoras mais compridas. Os menores valores de FWHM também são registrados para o *biochip* com região sensora de 0,5 cm. Quanto maior a espessura do filme fino, menor é a diferença entre os valores de FWHM para os diferentes comprimentos da região sensora. O valor mínimo de FWHM (23,88 nm) é encontrado para um *biochip* com região sensora de 0,5 cm e filme fino de 80 nm. A variação da figura de mérito é retratada na Figura 6.7 (b). É verificado que quanto menor o comprimento da região sensora, maior a variação dos valores de FOM em relação à variação da espessura do filme fino do *biochip*. O maior valor de FOM ($178,39 \text{ UIR}^{-1}$) é registrado para um comprimento de 0,5 cm e filme fino de 80 nm.

Como pode ser visto na Figura 6.7 (c), os valores de SNR crescem drasticamente com o aumento da espessura do filme fino de prata e a redução do comprimento da região sensora, atingindo o valor máximo de aproximadamente 0,36. Além dos aspectos construtivos analisados para as outras estruturas, o *biochip* em formato de “D” tem seu desempenho também afetado pela variação da profundidade de recorte, sendo, assim, necessária uma análise dos efeitos desse aspecto construtivo característico dessa estrutura.

6.4.1 Efeito da Profundidade de Recorte

Em uma segunda análise do *biochip* com região sensora em formato de “D”, são examinados os efeitos da profundidade de recorte nos parâmetros de desempenho. Para isso, é adotada uma profundidade de recorte variando entre 0,02 mm e 1,00 mm, ou seja, a espessura do núcleo da fibra varia do diâmetro do núcleo ao raio do núcleo. Desse modo, a distância do centro da

Figura 6.7 – Variação dos valores de (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR com o comprimento da região sensora para *biochip* com região sensora em formato de “D”.



Fonte: Elaborado pelo autor.

fibra à superfície plana varia de $h = 0,98$ mm a $h = 0,00$ mm. Na Figura 6.8, são exibidos os parâmetros de qualidade para o *biochip* com região sensora em formato de “D”.

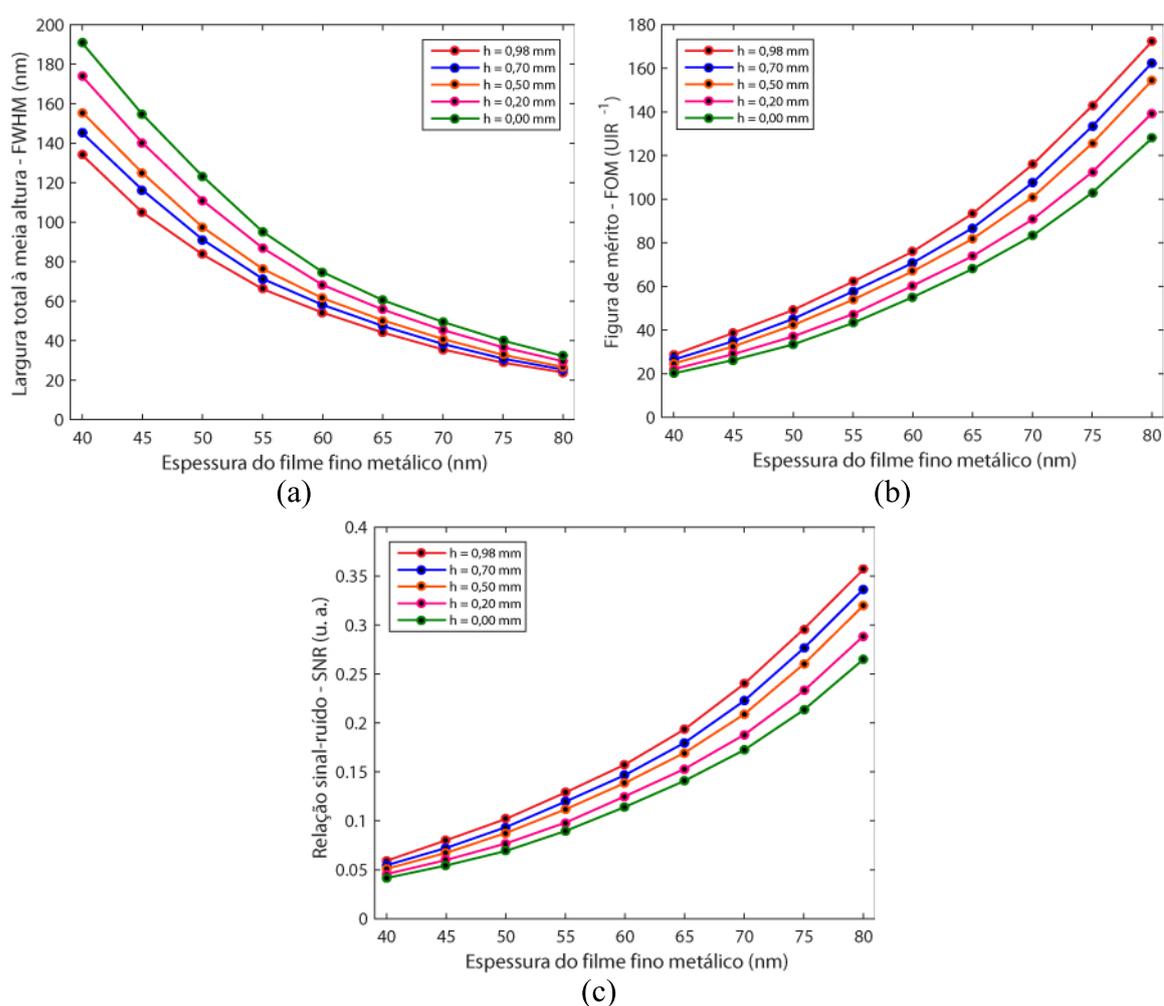
A relação entre a FWHM e a profundidade de recorte para diferentes espessuras do filme fino de prata é mostrada na Figura 6.8 (a). Os valores de FWHM são inversamente proporcionais à espessura do filme fino e diminuem conforme aumenta a distância do centro da fibra à superfície recortada. Sendo assim, as maiores profundidades de recorte proporcionam curvas mais largas para o espectro da potência transmitida. Consequentemente, a figura de mérito atinge valor máximo (172,30) para uma distância do centro à superfície plana igual a 0,98 mm e filme fino de prata com 80 nm, como retratado na Figura 6.8 (b).

Na Figura 6.8 (c), são exibidos os valores calculados para a SNR do *biochip* em função da distância do centro da fibra à superfície plana para diferentes espessuras do filme fino de prata. À medida que a distância h aumenta, a SNR alcança valores mais altos. Com relação à espessura do filme fino de prata, a SNR apresenta um comportamento crescente quase exponencial, com

valor máximo de aproximadamente 0,36 para o filme fino de 80 nm e $h = 0,98$ mm.

Portanto, seguindo as previsões apresentadas previamente, os *biochips* devem ser fabricados com menores comprimentos de região sensora ($L = 0,50$ cm) e maior distância do centro à superfície plana ($h = 0,98$ mm) para alcançar um melhor desempenho, independente da espessura do filme fino de prata. Com relação ao espectro da potência transmitida, é válido ressaltar que há uma redução da potência transmitida conforme alonga-se a região sensora, considerando uma espessura fixa do filme fino. Por outro lado, polimentos mais profundos proporcionam uma maior potência transmitida.

Figura 6.8 – Variação dos valores de (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR com a distância do centro da fibra à superfície plana para *biochip* com região sensora em formato de “D”.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.5 Análise da Deposição de Grafeno

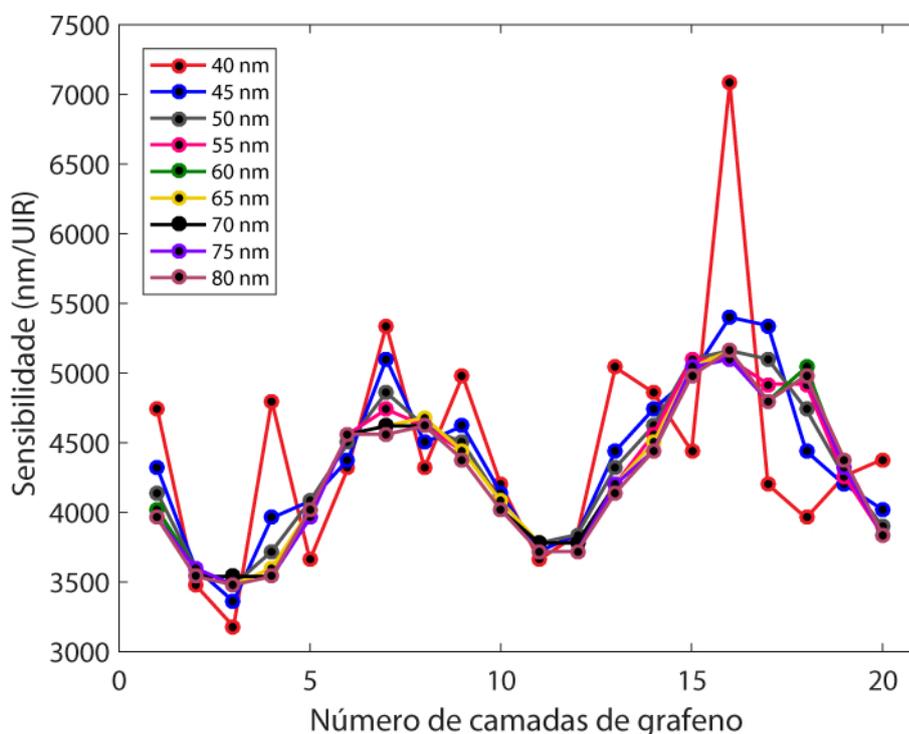
Objetivando estudar o papel da deposição de grafeno sobre o filme fino metálico nos sensores SPR baseados em fibra óptica, o método da matriz para sistemas multicamadas, anteri-

ormente detalhado, é aplicado para caracterizar numericamente o *biochip* com região sensora central, pois esse mostrou ter o melhor desempenho em relação aos outros *biochips* analisados.

6.5.1 Efeito do Grafeno na Sensibilidade

Para averiguar o efeito da deposição de grafeno na sensibilidade, é considerado um *biochip* com região sensora de 0,5 cm com água como meio sensível de referência e uma variação de $\delta n_{ext} = 0,002$ no meio sensível. A espessura do filme fino de prata varia de 40 nm a 80 nm e o número de camadas de grafeno de 1 a 20. Na Figura 6.9, é retratada a sensibilidade em função do número de camadas de grafeno depositadas sobre o filme fino de prata.

Figura 6.9 – Sensibilidade em relação ao número de camadas de grafeno.

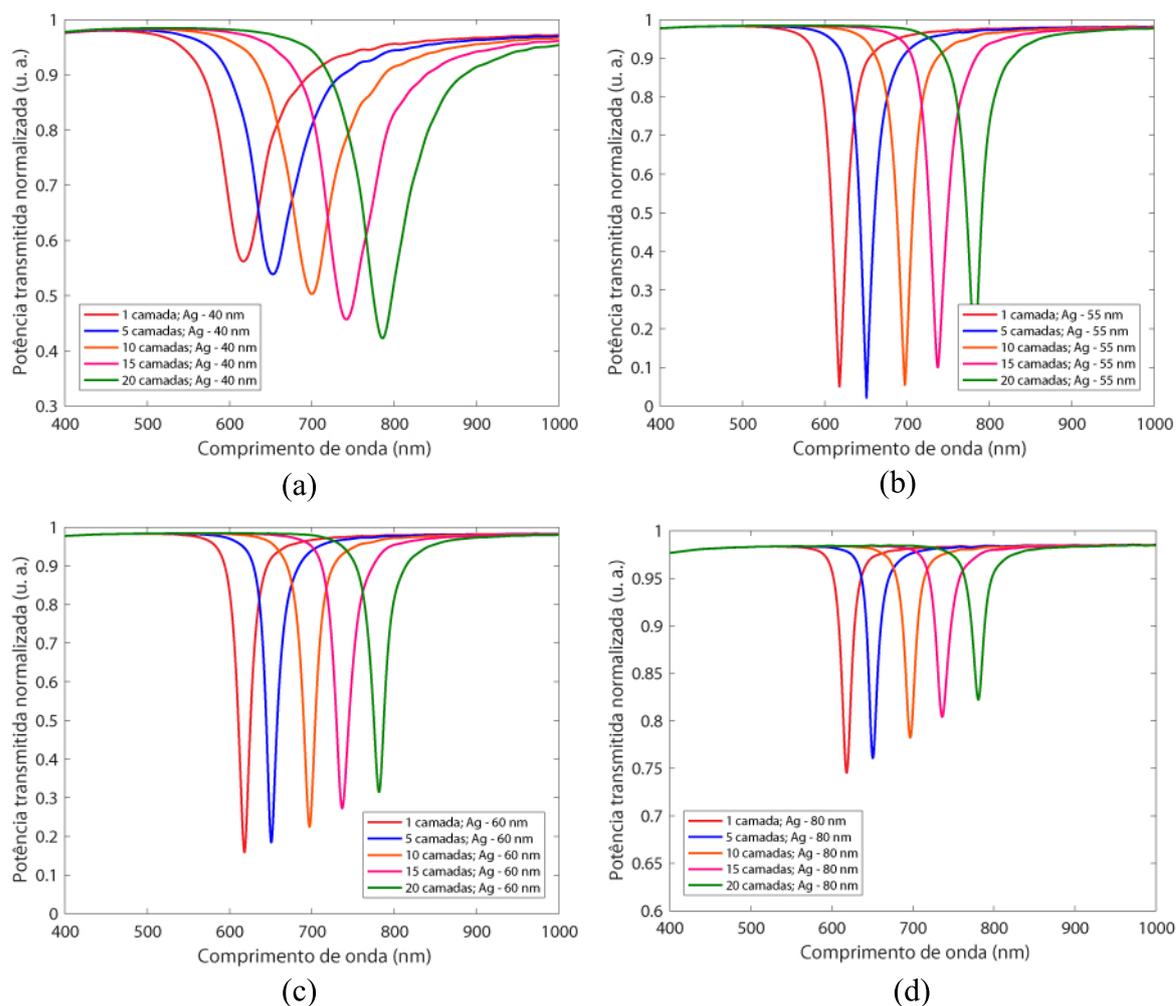


Fonte: Elaborado pelo autor.

A sensibilidade apresenta um comportamento oscilatório não uniforme com a adição de camadas de grafeno e espessura do filme fino de prata. É observado um pico (7081,42 nm/UIR) para 16 camadas de grafeno depositadas sobre um filme fino de 40 nm, representando um aumento de 78,79% em relação à sensibilidade encontrada para o mesmo filme fino de prata sem deposição de grafeno. Na Figura 6.10, são exibidos o espectro da potência transmitida para diferentes números de camadas de grafeno e filme fino com 40 nm (Figura 6.10 (a)), 55 nm (Figura 6.10 (b)), 60 nm (Figura 6.10 (c)) e 80 nm (Figura 6.10 (d)) de espessura.

Independentemente da espessura do filme fino de prata, é verificado um deslocamento do comprimento de onda de ressonância em direção ao lado vermelho do espectro eletromagnético, também conhecido como *redshift*, que corresponde à um decréscimo de frequência e de energia do fóton. Destaca-se, ainda, que para os filmes finos menos espessos o afundamento no espectro

Figura 6.10 – Potência transmitida normalizada para *biochip* com filme fino de prata com espessura igual a (a) 40 nm, (b) 55 nm, (c) 60 nm e (d) 80 nm



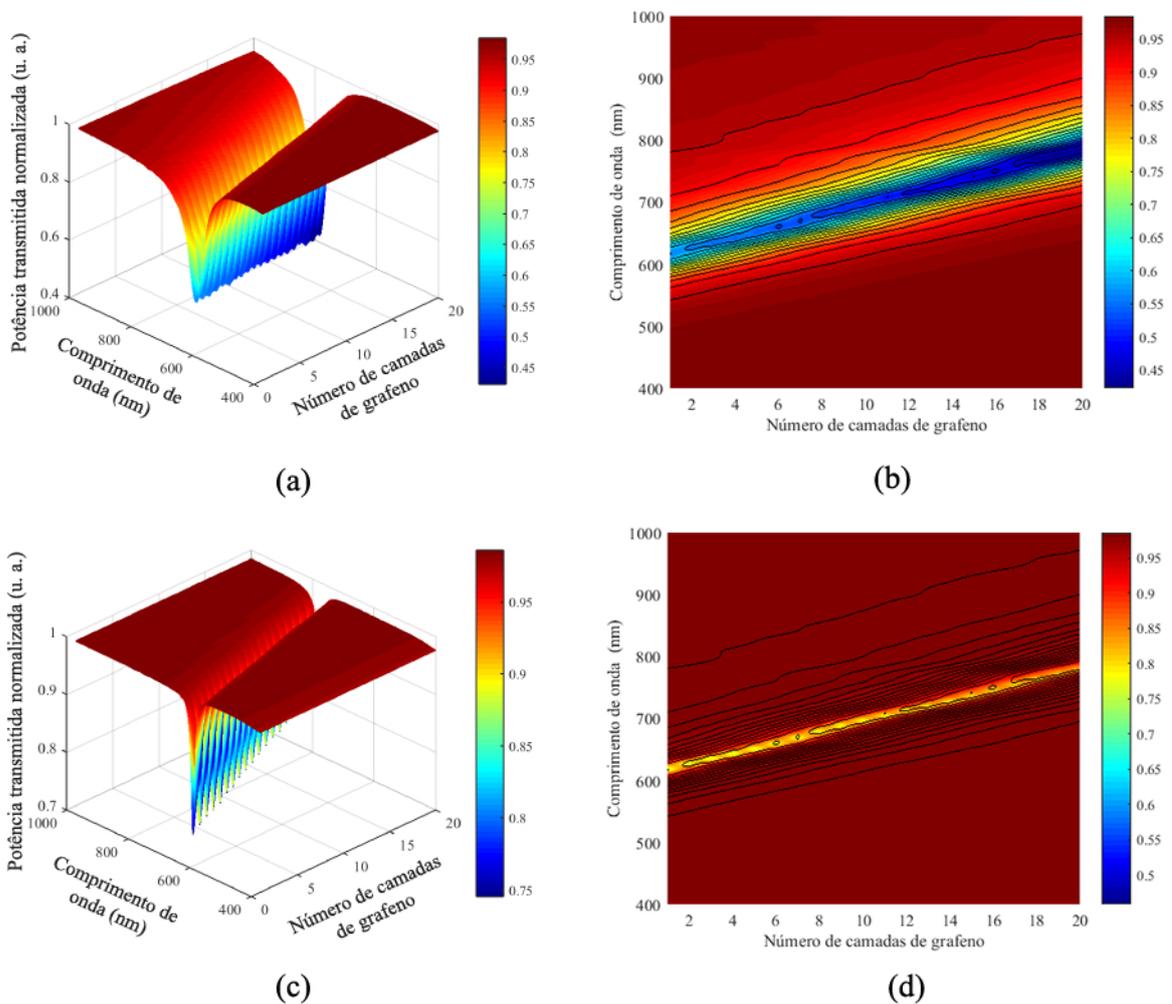
Fonte: Elaborado pelo autor.

da potência aumenta à medida que se aumenta o número de camadas de grafeno. Enquanto para os filmes finos mais espessos, o afundamento no espectro da potência é reduzido com o aumento do número de camadas de grafeno. Esta mudança de comportamento é registrada a partir de uma espessura de 55 nm para o filme fino de prata. Isso ocorre por causa da mudança na constante de propagação dos plásmons de superfície com o aumento do número de camadas de grafeno, que se tornam diferente da constante da onda da luz incidente, deixando, assim, de atender à condição de ressonância, ou seja, os plásmons de superfície passam a ser amortecidos [107].

A fim de melhor visualizar o comportamento da potência transmitida com a deposição de grafeno para os filmes finos de diferentes espessuras, na Figura 6.11, é mostrado, em uma representação tridimensional, o espectro da potência transmitida normalizada para o filme fino de prata com 40 nm (Figura 6.11 (a)) e 80 nm (Figura 6.11 (c)). Para o filme fino de prata com 40 nm de espessura, é observado uma redução do valor mínimo de potência transmitida, passando de 0,5620 com a deposição de uma camada de grafeno para 0,4228 com a deposição de 20 camadas de grafeno. Enquanto para o filme fino de prata com 80 nm de espessura, o valor mínimo da

potência apresenta um comportamento oposto, indo de 0,7454 com a deposição de uma camada de grafeno para 0,8224 para deposição de 20 camadas de grafeno. A partir da Figura 6.11 (b) e Figura 6.11 (d), também são notadas curvas mais estreitas para o filme fino com espessura de 80 nm do que para o filme fino com 40 nm independentemente do número de camadas de grafeno depositadas sobre o filme. Entretanto, para os filmes finos com espessura a partir de 55 nm, a deposição de grafeno ocasiona curvas mais estreitas para a potência transmitida normalizada em relação às curvas obtidas para os *biochips* apenas com filme fino de prata.

Figura 6.11 – Espectro da potência transmitida normalizada e seu respectivo contorno para *biochip* com filme fino de prata com espessura igual a (a), (b) 40 nm e (c), (d) 80 nm



Fonte: Elaborado pelo autor.

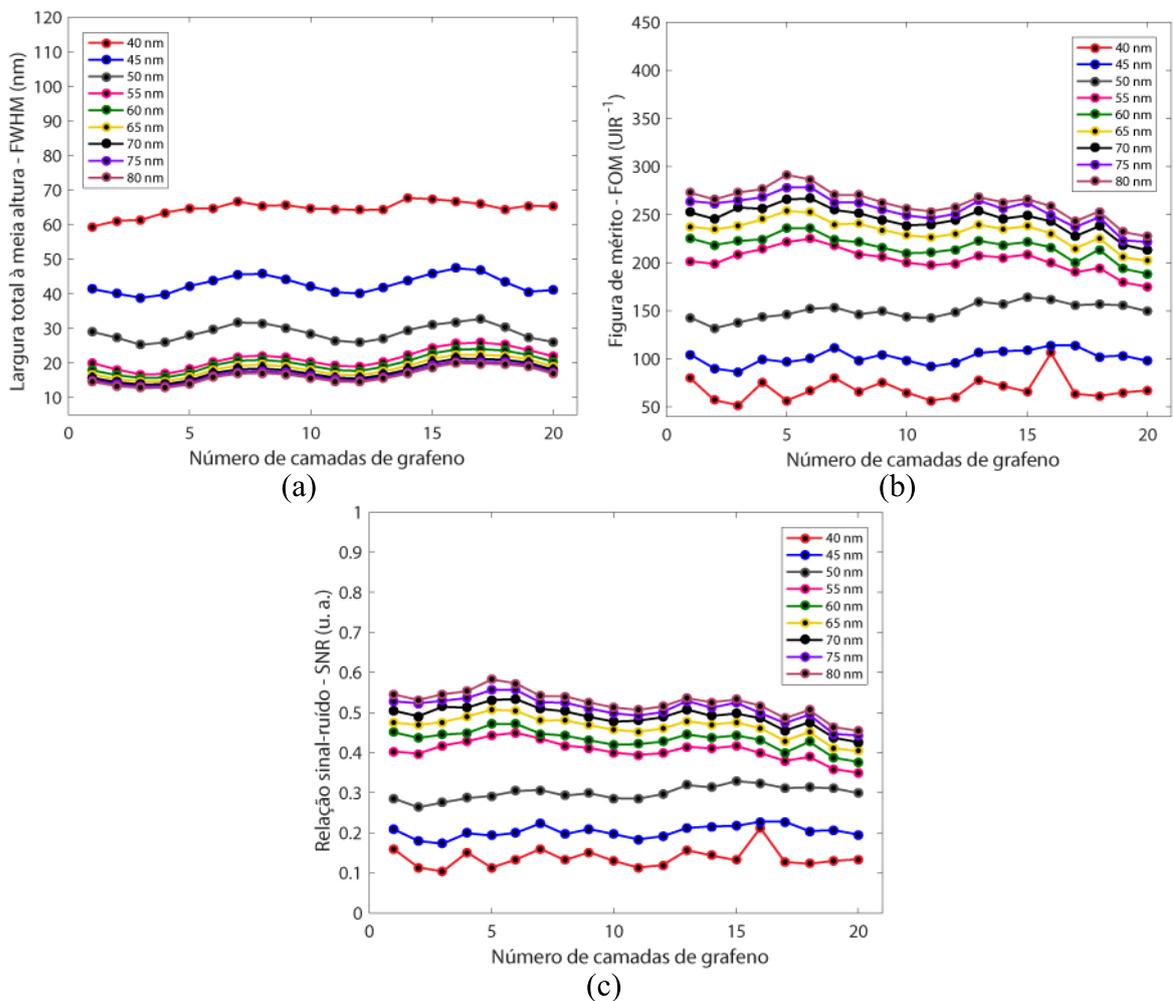
Como foi visto, para todas as espessuras do filme fino de prata, a sensibilidade é maior quando depositadas 16 camadas de grafeno, com destaque para o filme fino de 40 nm, que atinge o valor máximo. Isso ocorre porque, para o *biochip* com filme fino de 40 nm e 16 camadas de grafeno, o valor de $\delta\lambda_{res}$ também é máximo (14,16 nm). Com relação ao espectro da potência transmitida, para 16 camadas de grafeno, os filmes finos de 50 nm e 55 nm alcançam os menores níveis de potência para o comprimento de onda de ressonância, ou seja, possuem maiores perdas,

o que facilita a detecção do comprimento de onda de ressonância. Embora os filmes mais espessos proporcionem curvas mais estreitas para potência normalizada, o afundamento observado no espectro é bem menor.

6.5.2 Efeito do Grafeno nos Parâmetros de Desempenho

Para fins de analisar o efeito da sobreposição de grafeno nos parâmetros de desempenho do *biochip*, foram examinadas diferentes espessuras para o filme fino de prata e camadas de grafeno sobrepostas. Na Figura 6.12, são apresentados os parâmetros de desempenho calculados. Os valores de FWHM apresentam um comportamento disforme em relação ao número de camadas de grafeno e crescem à medida que é reduzida a espessura do filme fino de prata. A partir de 55 nm de espessura, a diferença entre os valores de FWHM para um mesmo número de camadas de grafeno é inferior à diferença observada entre os filmes menos espessos, como visto na Figura 6.12 (a).

Figura 6.12 – Variação dos parâmetros de desempenho em função do número de camadas de grafeno: (a) FWHM, (b) FOM e (c) SNR.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os maiores valores de FOM (Figura 6.12 (b)) são registrados para os filmes finos mais espessos, porém não apresentam um comportamento uniforme no tocante ao número de camadas de grafeno. Enquanto para o filme fino de 50 nm, os valores aumentam conforme aumenta-se o número de camadas sobrepostas, o oposto ocorre para o filme fino de 55 nm, por exemplo. Também é observada uma proximidade entre os valores encontrados para os filmes finos com espessura acima de 50 nm.

No que concerne aos valores de SNR (Figura 6.12 (c)), é observado um pico (0,21) para 16 camadas de grafeno e filme fino de 40 nm. Porém, os maiores valores de SNR, independentemente do número de camadas de grafeno, são registrados para o filme fino de 80 nm. Do mesmo modo que para os outros parâmetros, a diferença entre os valores de SNR é amenizada para os filmes finos com espessura a partir de 55 nm.

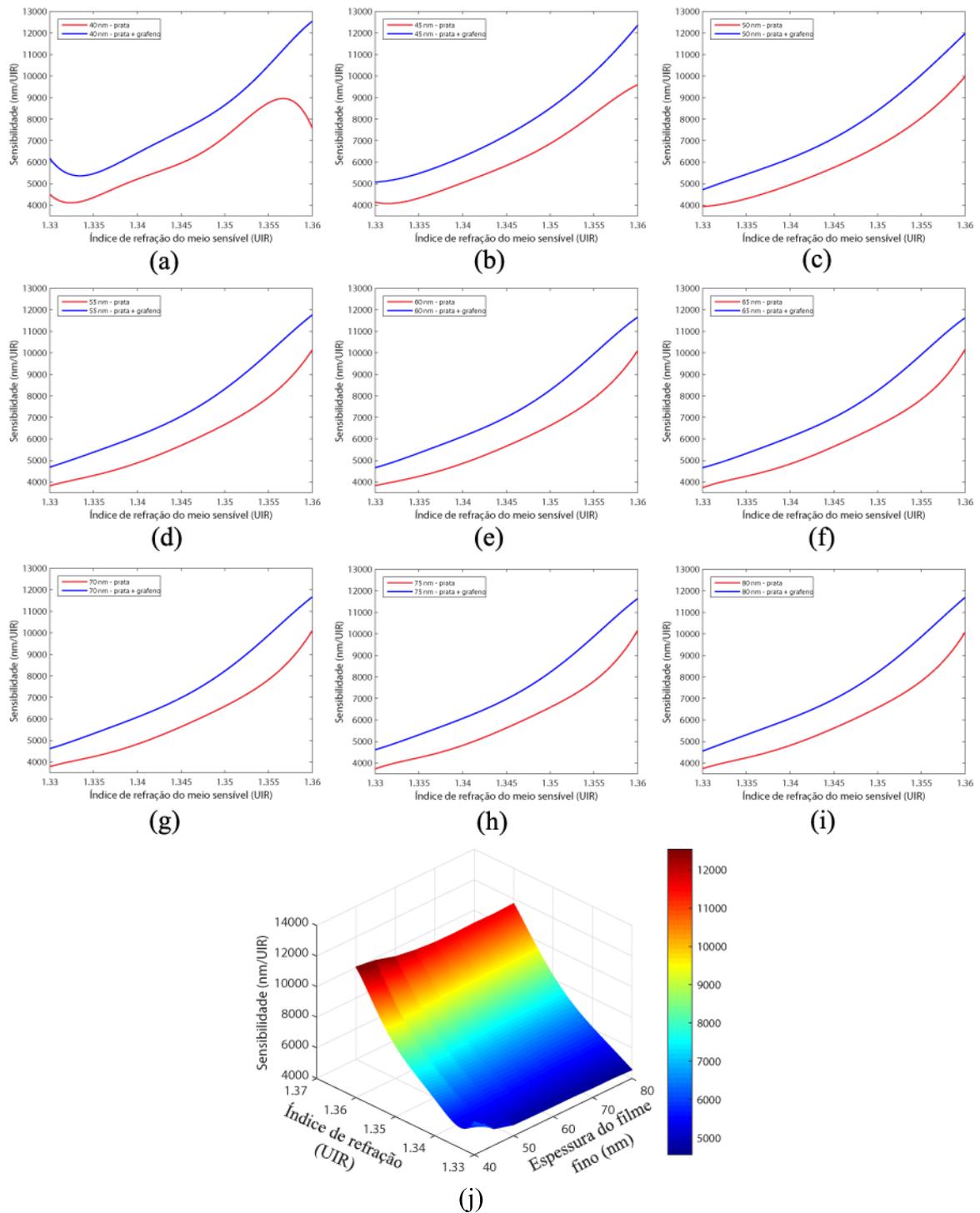
6.5.3 Efeito do Índice de Refração do Meio Sensível na Sensibilidade do *Biochip* Utilizando Camadas de Grafeno

Buscando verificar o comportamento da sensibilidade do *biochip* em relação ao índice de refração do meio sensível, foram considerados o sensor apenas com filme fino metálico e o sensor com a deposição de grafeno sobre o filme fino, como mostrado na Figura 6.13. Esta análise foi realizada para diferentes espessuras do filme fino de prata.

Para todas as espessuras do filme fino de prata, foi considerada uma deposição de 16 camadas de grafeno, pois esse número de camadas proporcionou os maiores valores de sensibilidade para o *biochip*, independentemente da espessura do filme fino de prata, como observado na Figura 6.9. Primeiramente, foi calculado o comprimento de onda de ressonância para os diferentes meios sensíveis, para os quais foi adotado o índice de refração variando de 1,33 a 1,36, com um passo de 0,001. A partir desses valores foi realizada uma interpolação polinomial, resultando em um polinômio de sexta ordem que descreve o valor de comprimento de onda de ressonância em função do índice de refração do meio sensível para cada *biochip* analisado. A sensibilidade é obtida, portanto, por meio da derivada desse polinômio, o que resulta em um novo polinômio usado para calcular os valores de sensibilidade em função do índice de refração do meio sensível. Para cada curva foram considerados 1000 pontos. Na Figura 6.13 são exibidas as curvas de sensibilidade para as diferentes espessuras dos filmes finos de prata.

O aumento de sensibilidade é verificado para todas as espessuras do filme fino de prata em toda a faixa de valores de índice de refração do meio sensível. Ao comparar os valores de sensibilidade dos sensores revestidos apenas com prata e dos sensores com deposição das camadas de grafeno, é observada uma maior diferença para os filmes finos de prata menos espessos, com destaque para o filme de 40 nm (Figura 6.13 (a)). Com relação ao índice de refração do meio sensível, quanto maior o seu valor, maior a sensibilidade. Entretanto, devido à elevada parte real do índice de refração complexo do grafeno, há um deslocamento do comprimento de

Figura 6.13 – Comparação entre os valores de sensibilidade para o *biochip* apenas com filme fino de prata e com a deposição de 16 camadas de grafeno para diferentes espessuras do filme fino metálico: (a) 40 nm, (b) 45nm, (c) 50 nm, (d) 55nm, (e) 60 nm, (f) 65nm, (g) 70 nm, (h) 75nm e (i) 80 nm. (j) sensibilidade em relação à espessura do filme fino de prata e índice de refração para o analito de interesse com a deposição de 16 camadas de grafeno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

onda de ressonância em direção à região vermelha do espectro eletromagnético [108]. Sendo assim, o uso dos *biochips* com um número muito grande de camadas de grafeno depositadas para o sensoriamento de analitos com índice de refração elevado (acima de 1,36, por exemplo) ficará condicionado à utilização de um espectrômetro com limite superior da faixa de detecção acima de 1000 nm, considerando o modo de interrogação espectral.

Na Tabela 6.4, é apresentada uma comparação do desempenho entre o *biochip* proposto com deposição de 16 camadas de grafeno e filme fino de prata de 40 nm e os sensores encontrados na literatura. Embora o sensor proposto por Liang et al. [109] apresente uma alta sensibilidade, seu desempenho foi caracterizado apenas para comprimentos de onda de infravermelho, ao contrário desse estudo que foi desenvolvido para comprimentos de onda até infravermelho próximo, além de considerar um analito de alto índice de refração. Portanto, quando comparado com os sensores previamente propostos, o *biochip* aqui proposto apresenta uma maior sensibilidade para faixa de índice de refração analisada (1,33 - 1,36).

Tabela 6.4 – Comparação de Desempenho de Sensores Otimizados

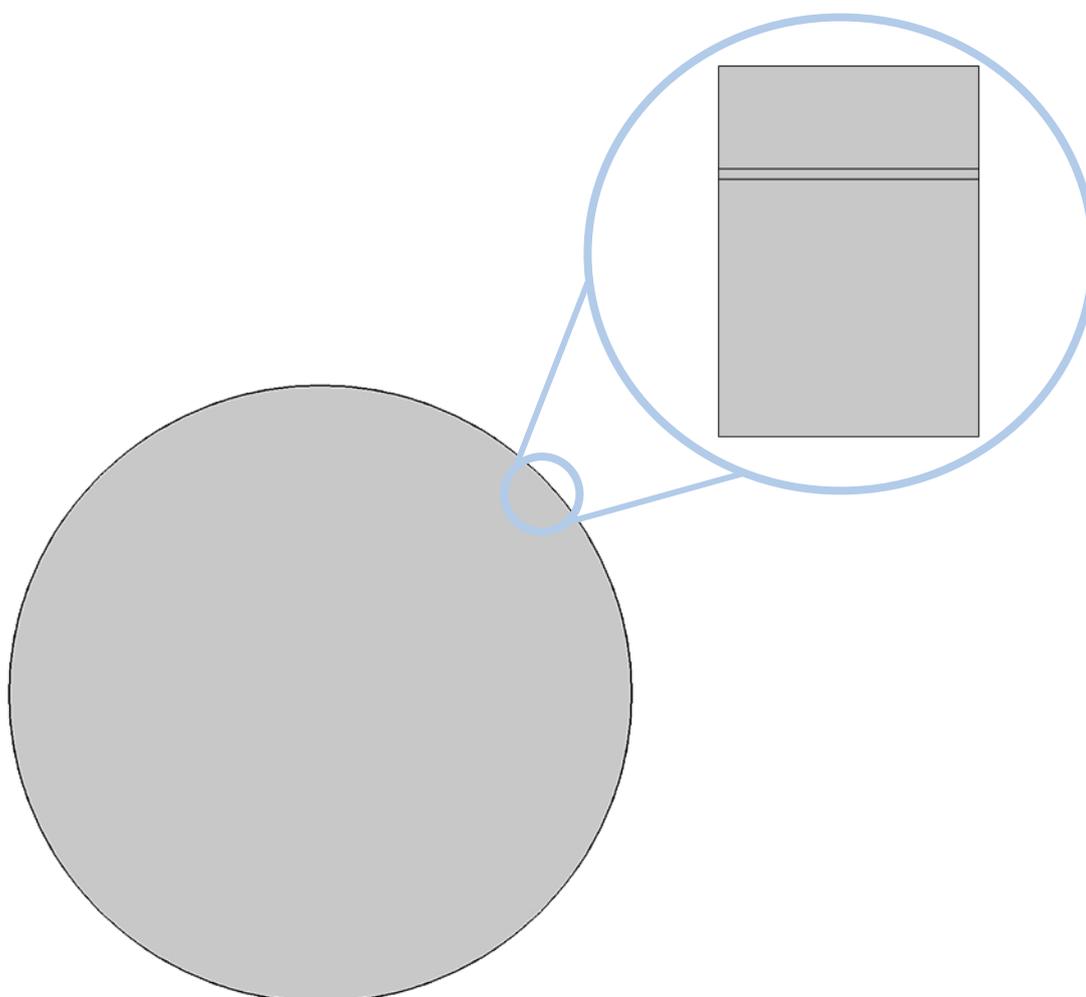
Referência	n_{ext} UIR	Estrutura	Filmes Finos	Sensibilidade (nm/UIR)
Zhao et al. [110]	1,30 - 1,40	Formato de “D”	Ag + óxido de grafeno	2252,0
Shushama et al. [111]	1,33	Central	Au + grafeno	2220,0
Shushama et al. [111]	1,33	Central	Ag + grafeno	1980,0
Mishra et al. [29]	1,332	Central	Au + grafeno + MoS ₂	5000,0
Mishra et al. [29]	1,332	Central	Cu + grafeno + MoS ₂	6200,0
Liang et al. [109]	1,43 - 1,44	Formato de “D”	Ag + grafeno	60700,0
Zhao et al. [106]	1,38 - 1,40	Formato de “D”	Ag	4365,5
Wei et al. [70]	1,341	Extremidade da fibra	Au + grafeno + MoS ₂	2043,0
Wei et al. [70]	1,353	Extremidade da fibra	Au + grafeno + MoS ₂	2791,0
Wei et al. [70]	1,361	Extremidade da fibra	Au + grafeno + MoS ₂	3,294
Wei et al. [70]	1,373	Extremidade da fibra	Au + grafeno + MoS ₂	3,860
Esse trabalho	1,360	Central	Ag + grafeno	12542,4
Esse trabalho	1,354	Central	Ag + grafeno	10252,1
Esse trabalho	1,345	Central	Ag + grafeno	7449,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.5.4 Modos de Propagação no *Biochip*

Utilizando o programa computacional COMSOL *Multiphysics*[®], foi realizado o estudo dos modos de propagação no interior do sensor. Nesta análise é empregado o modo de estudo análise modal (*Mode Analysis*), que consiste no estudo das ondas transversais nos guias de ondas e linhas de transmissão, sendo usado para determinar os modos de propagação. Devido às diferentes escalas métricas envolvidas, a simulação em duas dimensões da estrutura circular completa da fibra óptica, utilizando uma malha adequada, demanda altos recursos computacionais. Sendo assim, foi simulado um fragmento do sensor (como exibido na Figura (6.14)), correspondendo a uma área de $1 \mu m^2$ do núcleo da fibra, mais as camadas depositadas sobre o núcleo e uma camada de $0,4 \mu m$ de água.

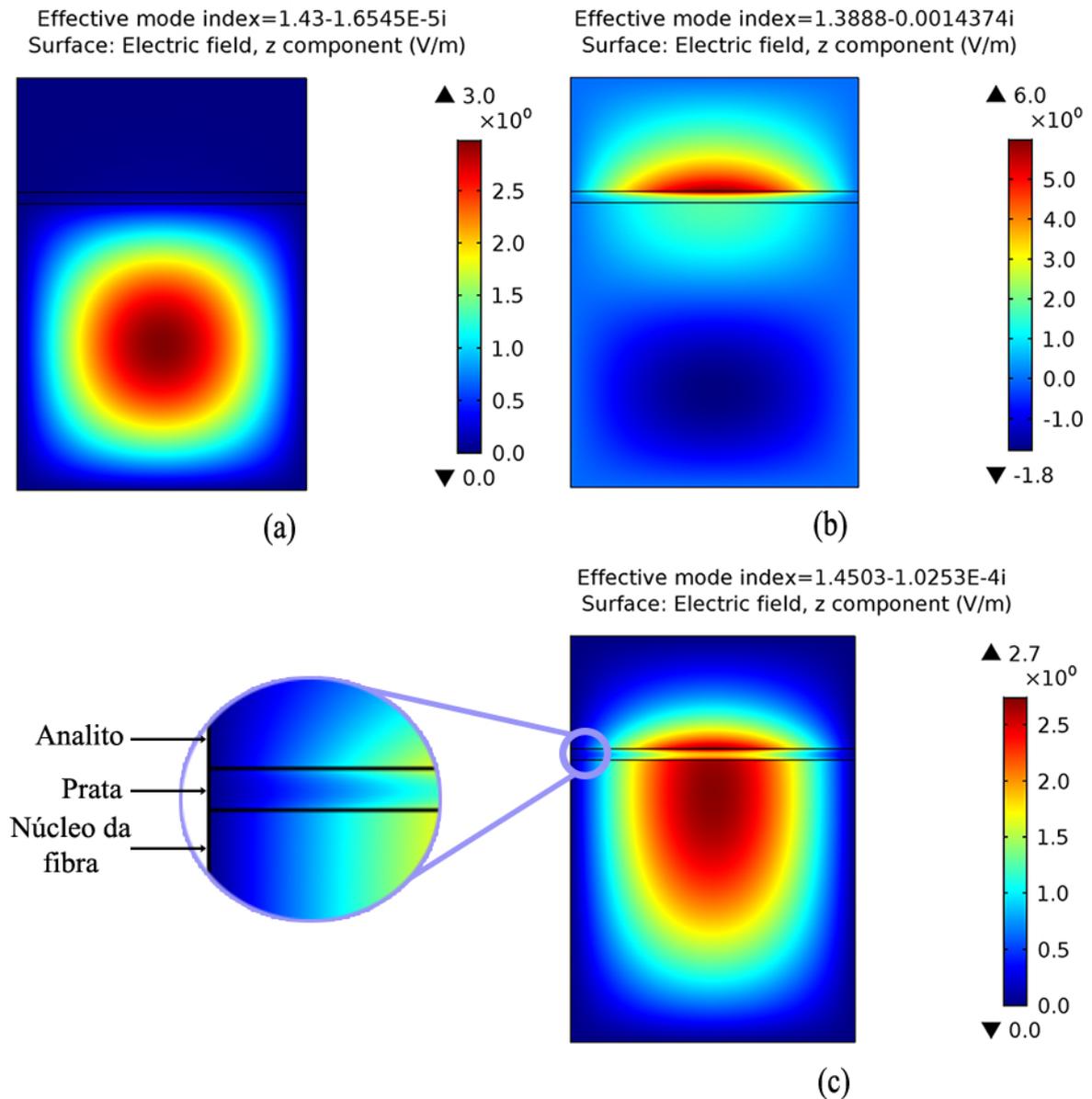
Figura 6.14 – Estrutura da fibra óptica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 6.15, é exibida a distribuição do campo elétrico para diferentes modos de propagação no *biochip* com filme fino de prata com 40 nm de espessura sem deposição de grafeno. Para as simulações são consideradas as equações descritas na Seção 3.3.

Figura 6.15 – Distribuição do campo elétrico no *biochip* sem deposição de grafeno para: (a) modo guiado no núcleo, (b) modo de plásmons de superfície e (c) na ressonância.

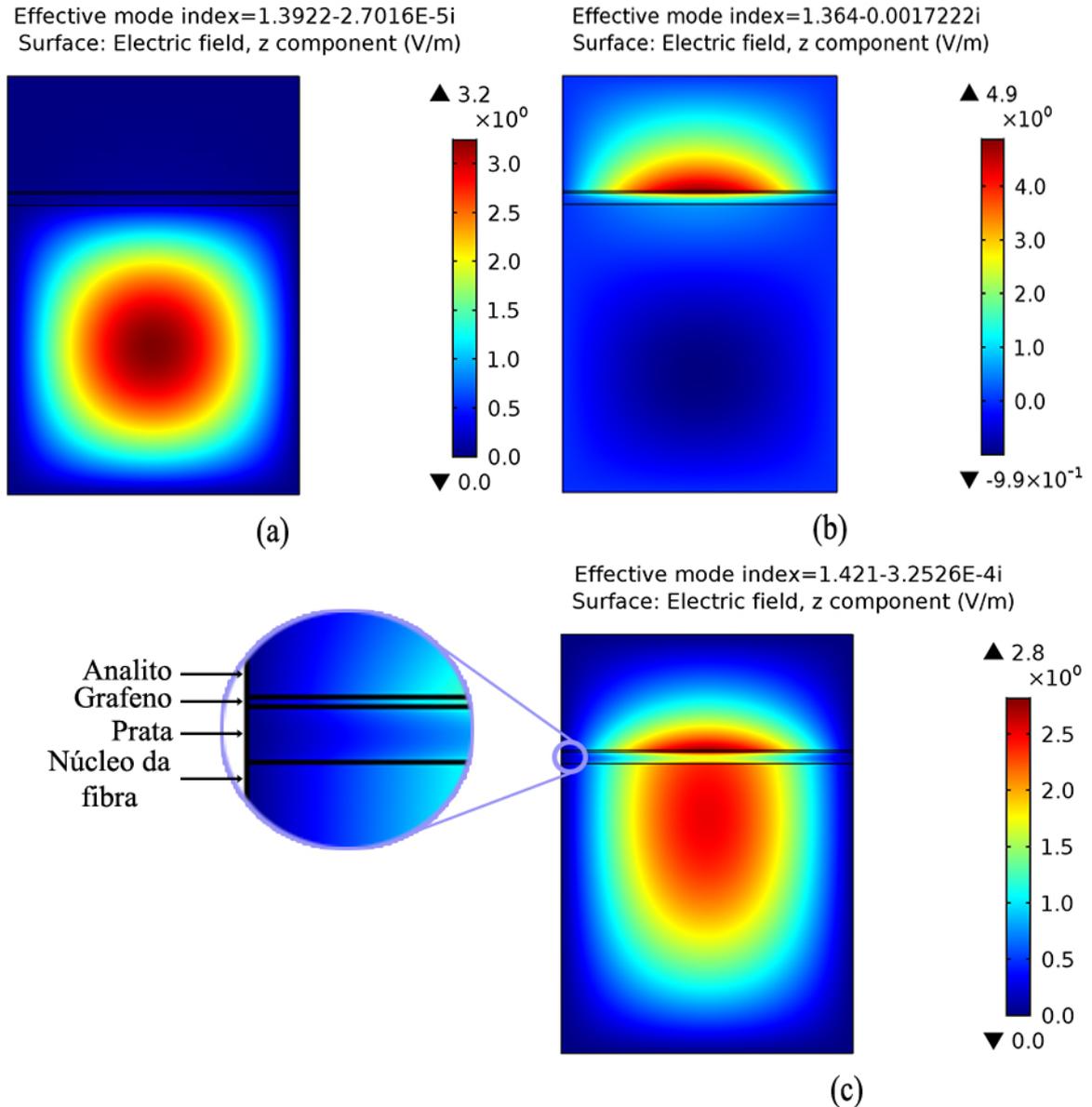


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como visto na Seção 6.5.1, o maior valor de sensibilidade foi encontrado para um *biochip* com deposição de 16 camadas de grafeno, por isso, a fim de comparação com o sensor com deposição apenas do filme de prata, foram simulados modos de propagação para o *biochip* com filme fino de prata de 40 nm de espessura e 16 camadas de grafeno. Em ambas simulações foi considerado um comprimento de onda igual ao comprimento de onda ressonante igual à 607,4 nm para o sensor sem deposição de grafeno e 750,1 nm para o sensor com deposição de grafeno. Na Figura 6.16, é mostrada a distribuição do campo elétrico para os modos de propagação no *biochip* com deposição de grafeno.

Com a deposição de grafeno, foi observado um aumento na intensidade do campo elétrico

Figura 6.16 – Distribuição do campo elétrico no *biochip* com deposição de 16 camadas de grafeno para: (a) modo guiado no núcleo, (b) modo de plásmons de superfície e (c) na ressonância.



Fonte: Elaborado pelo autor.

para o modo guiado no núcleo da fibra, bem como para o modo de propagação na ressonância, que corresponde ao ponto de maior perda no espectro de potência transmitida. Com relação ao modo de plásmons de superfície, foi verificada uma maior concentração da distribuição de campo elétrico na interface grafeno-analito, atingindo valor máximo de intensidade na camada de grafeno. No *biochip* sem deposição de grafeno há uma dispersão do campo elétrico na interface entre o filme fino de prata e o núcleo da fibra óptica. No que concerne ao modo de propagação para ressonância, foi notada uma maior penetração do campo elétrico no analito de interesse para o sensor com deposição de grafeno, além de uma menor intensidade de campo elétrico no filme fino de prata, em comparação ao sensor sem deposição de grafeno.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado o estudo computacional e caracterização de *biochip* baseado no fenômeno da ressonância de plásmons de superfície, que utiliza uma fibra óptica polimérica como substrato para excitação dos plásmons de superfície. Também foi proposta a deposição de camadas de grafeno para aumentar a sensibilidade do *biochip*.

Nas análises, foram consideradas três estruturas diferentes: (1) convencional, com região sensora em uma porção central da fibra; (2) região sensora localizada em uma das extremidades da fibra óptica; e, (3) *biochip* em formato de “D”, com região sensora em um dos lados, previamente polido, da fibra óptica. O método da matriz para sistemas multicamadas foi empregado, primeiramente, para um sistema de três camadas, no qual a primeira camada representa o núcleo da fibra, a segunda o filme metálico e a terceira o analito de interesse. Em seguida, o mesmo método foi aplicado a um sistema de quatro camadas, sendo a primeira camada o núcleo da fibra, a segunda o filme metálico, a terceira corresponde as camadas de grafeno e a quarta representa o analito.

Com relação à espessura do filme fino metálico, foi observado que o fenômeno da ressonância de plásmons de superfície ocorre para os filmes finos com espessura entre 30 nm e 80 nm. Por meio da caracterização e análise computacional, foi demonstrado que o filme fino de prata proporciona melhores valores de sensibilidade e curvas de reflectância mais estreitas e definidas, do que os filmes finos de ouro e cobre. Atingindo uma sensibilidade de 4260,9 nm/UIR, quando considerada a água como meio sensível de referência e o analito com uma variação de 0,002 no índice de refração em relação à água.

No que concerne às diferentes estruturas simuladas, o *biochip* com região sensora central apresentou os melhores valores para figura de mérito, relação sinal-ruído e largura total a meia altura. Com o aumento do comprimento da região sensora, foi observado um crescimento dos valores de FWHM e uma diminuição dos valores de FOM e SNR, para todas as três estruturas. Sendo assim, quando fabricados, os *biochip* com menores regiões sensoras devem apresentar um melhor desempenho. Para a estrutura em formato de “D” foi analisado, ainda, o efeito da profundidade de recorte variando de 0,02 mm e 1,00 mm. Para essas estruturas, as menores profundidades de recorte, ou seja, com uma maior região entre o raio da fibra e a superfície lixada, proporcionaram melhores resultados para todos os parâmetros de desempenho analisados (FWHM, FOM, SNR). É válido ressaltar que ao lixar a fibra, seu formato cilíndrico característico é perdido, e, conseqüentemente, a quantidade de luz incidida em seu interior também é afetada, bem como a forma do cone de aceitação.

Com a deposição de camadas de grafeno sobre o filme fino de prata, foi possível aumentar o valor de sensibilidade do *biochip*, atingindo um aumento de 78,79% comparado ao mesmo filme fino sem deposição de grafeno. Para todas as espessuras do filme fino de prata investigadas, os melhores valores de sensibilidade foram alcançados para deposição de 16 camadas de grafeno.

Também foi registrada uma melhora nos valores de FWHM, FOM e SNR em relação número de camadas de grafeno. Ao considerar a deposição de 16 camadas de grafeno, é observado um aumento da sensibilidade para todos os valores de índice de refração analisados (1,33 - 1,36).

Conforme foi possível constatar, a intensidade de campo elétrico aumenta para os modos de propagação guiado e na ressonância quando o grafeno é depositado sobre o filme fino metálico. No modo de propagação relacionado à ressonância, foi notada uma maior penetração do campo elétrico no analito de interesse para o sensor com deposição de grafeno, além de uma menor intensidade de campo elétrico no filme fino de prata, quando comparado ao *biochip* apenas com o filme fino de prata. Para este mesmo modo de propagação, também foi verificado que o campo elétrico atinge o valor máximo de intensidade no interior da camada de grafeno.

Portanto, diante do exposto, é indicado construir um *biochip* com filme fino de prata com espessura de 40 nm, região sensora com comprimento de 0,5 cm e deposição de 16 camadas de grafeno, de modo a se obter uma maior sensibilidade. Conforme o estudo apresentado, considerando os parâmetros utilizados, o *biochip* pode ser utilizado para sensoriamento de analitos com índice de refração variando entre 1,33 e 1,36, que corresponde a soluções aquosas, como água, acetona, álcool etílico e metanol, além de tecidos humanos.

7.1 Perspectivas de Trabalhos Futuros

À face do estudo e considerações apresentadas, são propostas como perspectivas de trabalhos futuros:

- Construir o *biochip* proposto e montar estrutura de teste para coleta de resultados experimentais;
- Comparar os valores teóricos aqui apresentados com os valores experimentais aferidos ao construir o *biochip* proposto;
- Investigar o efeito da rugosidade na superfície polida da estrutura em formato de “D”;
- Estudar a influência do tamanho do diâmetro e material do núcleo da fibra óptica no desempenho do *biochip*;
- Analisar o efeito da deposição de derivados do grafeno, como o grafite e os nanotubos.
- Averiguar os efeitos da deposição de outros materiais, por exemplo, polímeros orgânicos condutores e dissulfeto de molibdênio (MoS_2), sobre a camada de grafeno;
- Estender o formalismo matricial para análise do campo elétrico no sistema multicamadas;
- Estender as análises para outros modos de interrogação e verificar qual possibilita uma melhor caracterização do sensor;

- Expandir as análises para abranger uma maior faixa de comprimentos de onda, de modo a analisar o comportamento do sensor proposto para a região infravermelha do espectro eletromagnético;
- Estudar o desempenho do *biochip* para substâncias biológicas, bem como realizar testes experimentais para tais substâncias.

7.2 Produção Bibliográfica

7.2.1 Capítulo em Livro

SANTIAGO, M. F. S.; MELO, A. A.; SILVA, T. B.; CRUZ, R. M. S.; MOREIRA, C. S. **Sensores à Fibra Óptica Microestruturada Baseados na Ressonância de Plásmons de Superfície**. In: Lais Daiene Cosmoski; Fabrício Loreni da Silva Cerutti. (Org.). Bases da Saúde e Engenharia Biomédica. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2018, v. 1, p. 141-150.

7.2.2 Trabalhos Completos Publicados em Periódico

MELO, A. A.; SILVA, T. B.; SANTIAGO, M. F. S.; MOREIRA, C. S.; CRUZ, R. M. S. Theoretical Analysis of Sensitivity Enhancement by Graphene Usage in Optical Fiber Surface Plasmon Resonance Sensors. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 11, p. 1-7, 2018. DOI: 10.1109/TIM.2018.2882148.

MELO, A. A.; SANTIAGO, M. F.S.; SILVA, T. B. ; MOREIRA, C. S.; CRUZ, ROSSANA M.S. Investigation of a D-Shaped Optical Fiber Sensor with Graphene Overlay. **IFAC-PAPERSONLINE**, v. 51, p. 309-314, 2018. DOI: 10.1016/j.ifacol.2018.11.623.

7.2.3 Trabalhos Completos Submetidos em Periódicos Aguardando Parecer

MELO, A. A.; QUEIROZ, I. J. C. L., SILVA, T. B. ; MOREIRA, C. S.; CRUZ, ROSSANA M.S. Surface Plasmon Resonance Based Sensors Technology Lifecycle Forecasting. **Scientometrics**, Springer Publisher.

7.2.4 Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos

SANTIAGO, M. F.S.; MELO, A. A.; SILVA, T. B. ; CRUZ, ROSSANA M.S.; MOREIRA, C. S. Sensores Fibra Óptica Microestruturada Baseados na Ressonância de Plásmons de Superfície. In: **Anais COBECSEB 2017 - V Congresso Brasileiro de Eletromiografia e Cinesilogia e X Simpósio de Engenharia Biomédica**, 2018, Uberlândia. DOI: 10.29327/cobecseb.78873

MELO, A. A.; SILVA, T. B.; SANTIAGO, M. F. S.; MOREIRA, C. S.; CRUZ, R. M. S. Theoretical Analysis of Graphene Usage in Optical Fiber Surface Plasmon Resonance Sensor

Probes. In: **IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference**, 31, 2018, Houston, Estados Unidos. DOI: 10.1109/I2MTC.2018.8409644.

7.2.5 Trabalhos Completos Aceitos para Publicação em Anais de Congressos

MELO, A. A.; SILVA, T. B.; MOREIRA, C. S.; CRUZ, R. M. S. Theoretical Analysis and Proposition of an Enhanced Surface Plasmon Resonance Based Optical Fiber Tip Sensor with Graphene Overlay. In: **IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference**, 32, 2019, Auckland, New Zealand.

SILVA, T. B.; MELO, A. A.; MOREIRA, C. S.; CRUZ, R. M. S. An optical fiber nanosensor based on localized surface plasmon resonance: nanoparticle size and construction effects analysis. In: **IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference**, 32, 2019, Auckland, New Zealand.

7.2.6 Resumos Publicados em Anais de Congressos

SANTIAGO, M. F. S. ; SILVA, T. B. ; MELO, A. A. ; MOREIRA, C. S. ; CRUZ, R. M. S. Numerical Analysis of Microstructured Optical Fiber for Applications in SPR Sensing. In: **Nanophotonics and Micro/nano optics - International Conference**. NANOP 2017 Book of Abstracts, v. 2, 2017, Barcelona.

SANTIAGO, M. F. S.; SILVA, T. B.; MELO, A. A.; MOREIRA, C. S.; CRUZ, R. M. S. Análise numérica de fibras ópticas microestruturadas para aplicações em sensoriamento SPR. In: **2º Simpósio de Pesquisa, Pós-Graduação e Pesquisa do IFPB**, 2017, João Pessoa.

SILVA, T. B. ; MELO, A. A.; MOREIRA, C. S.; CRUZ, R. M. S. Sensores baseados na ressonância de plásmons de superfície localizada utilizando fibra óptica. In: **XIII Semana de Educação, Ciência e Tecnologia do Instituto Federal da Paraíba (IFPB)**, 2018, João Pessoa.

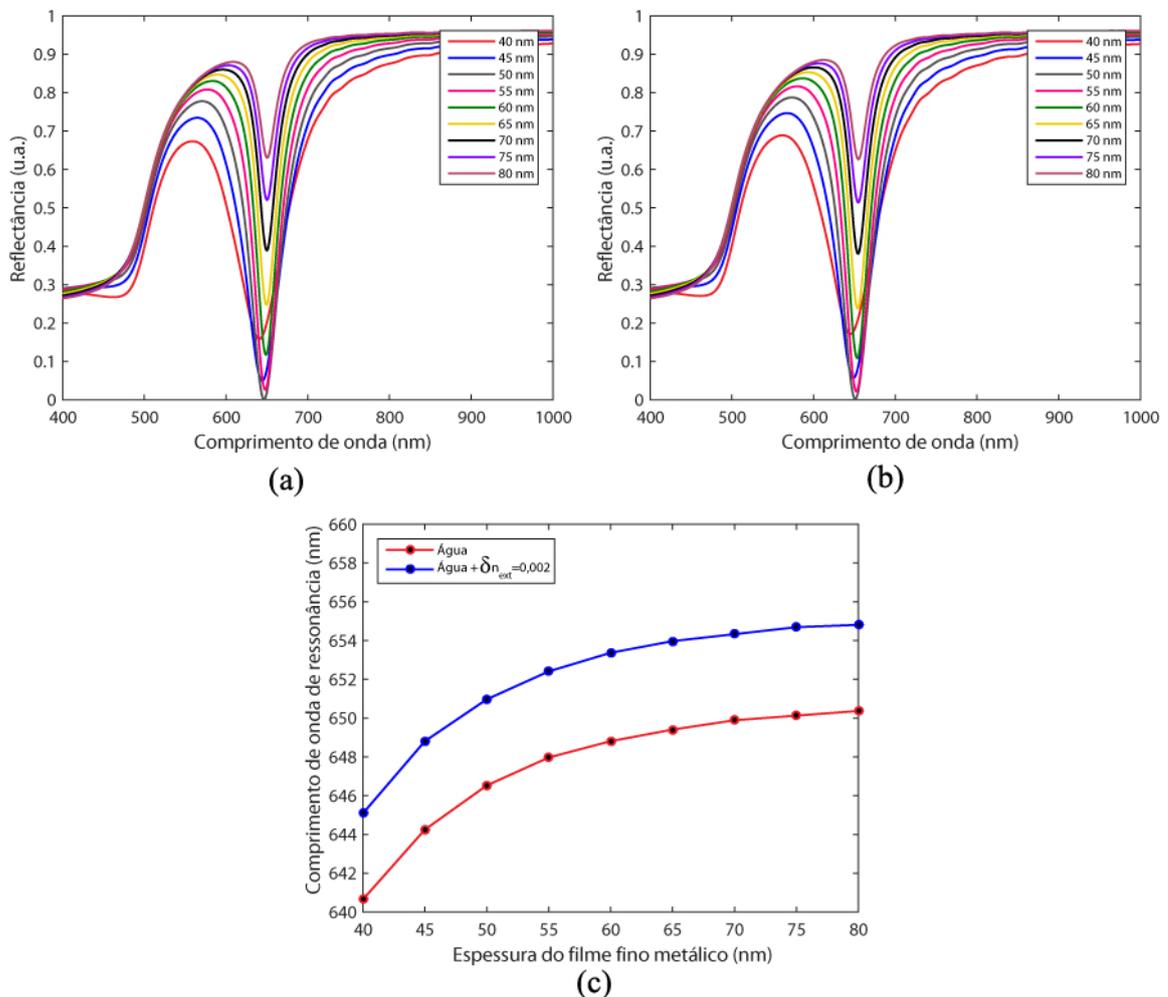
MELO, A. A.; SILVA, T. B. ; MOREIRA, C. S. ; CRUZ, R. M. S. Aplicação do grafeno para aumento da sensibilidade em sensores SPR baseados em fibra óptica. In: **XIII Semana de Educação, Ciência e Tecnologia do Instituto Federal da Paraíba (IFPB)**, 2018, João Pessoa.

APÊNDICE A – *BIOCHIPS* COM FILME FINO DE OURO OU COBRE

A.1 *Biochip* Revestido com Filme Fino de Ouro

Na Figura A.1, são exibidas as curvas de reflectância para o *biochip* em relação à espessura do filme fino de ouro para o meio sensível de referência (água) e meio sensível com variação de $\delta n_{ext} = 0,002$. Foi observado um deslocamento do comprimento de onda de ressonância inferior à 5 nm para todas as espessuras analisadas.

Figura A.1 – Reflectância para *biochip* revestido com filme fino de ouro para (a) meio de referência e para (b) meio com $\delta n_{ext} = 0,002$ e (c) comprimento de onda de ressonância

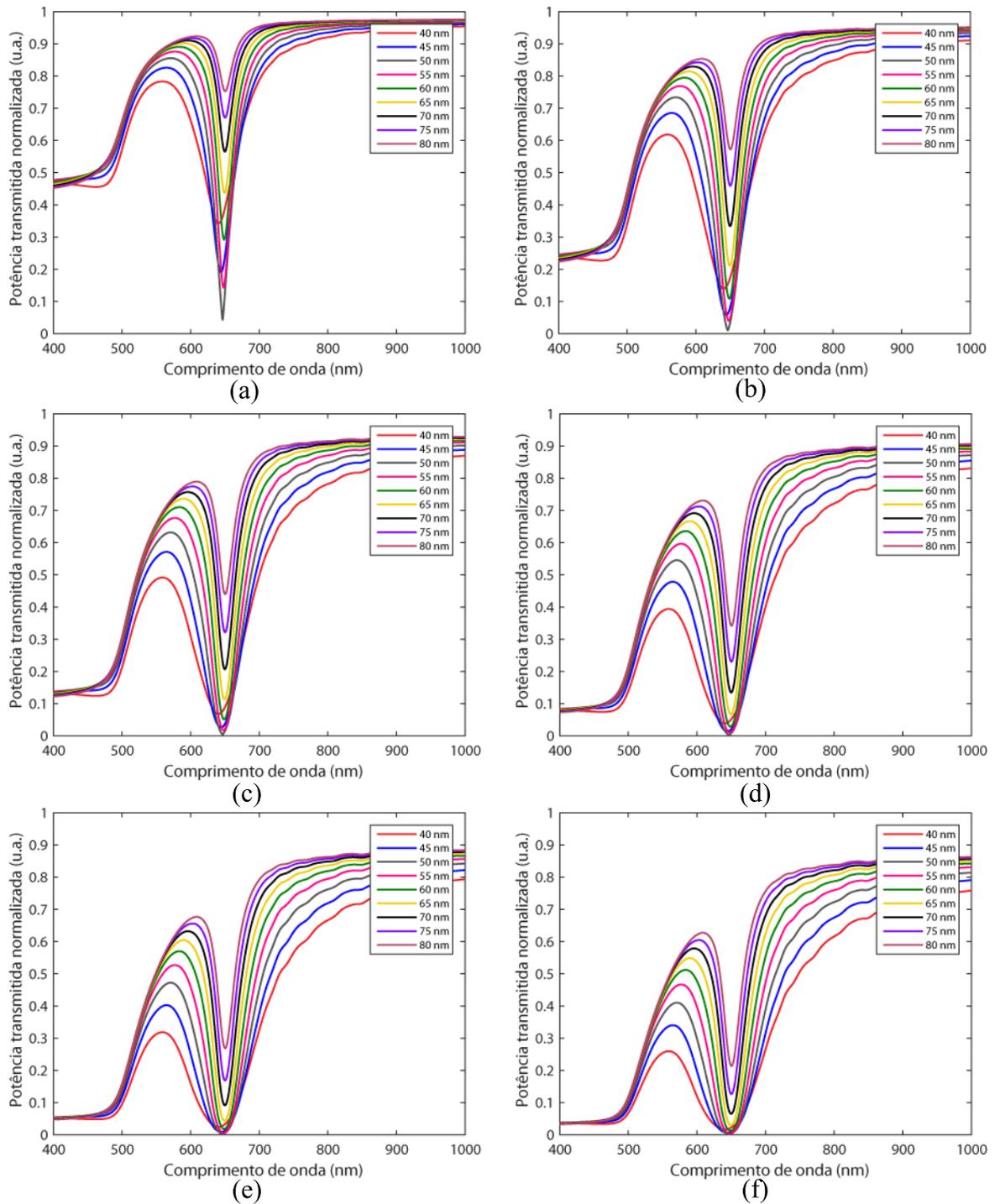


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura A.2, são mostradas as curvas referentes aos valores de potência obtidos na extremidade da fibra oposta à extremidade na qual a luz incide. Foi verificado que quanto maior o comprimento da região sensora, maior a redução no nível de potência para os comprimentos de onda menores que o comprimento de onda de ressonância. Tornando, portanto, a curva mais

assimétrica e inviabilizando o cálculo da largura total à meia altura, como mostrado na Figura 6.4. Em relação à espessura do filme fino de ouro, os filmes mais espessos proporcionam curvas mais estreitas, porém com um menor afundamento para o comprimento de onda ressonante no espectro da potência transmitida normalizada.

Figura A.2 – Potência transmitida normalizada para *biochip* revestido com ouro e região sensora de (a) 0,5 cm, (b) 1,0 cm, (c) 1,5 cm, (d) 2,0 cm, (e) 2,5 cm, (f) 3,0 cm.

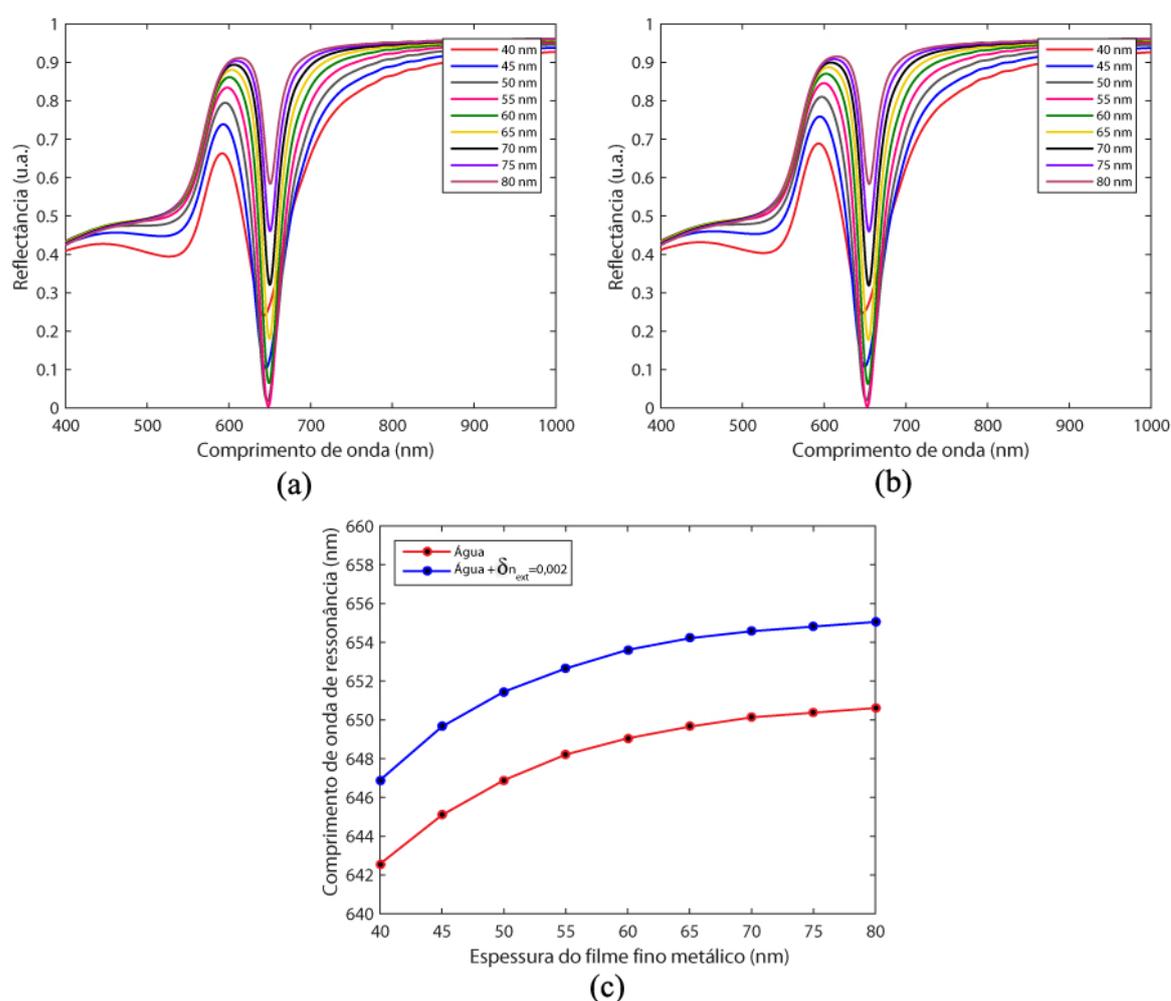


Fonte: Elaborado pelo autor.

A.2 Biochip Revestido com Filme Fino de Cobre

As curvas de reflectância para o *biochip* em relação à espessura do filme fino de cobre são mostradas na Figura A.3. Foi considerada a água como meio sensível de referência e depois um meio sensível com uma variação de $\delta n_{ext} = 0,002$ em relação ao meio sensível de referência. O menor deslocamento no comprimento de onda ressonante é observado para o filme fino de cobre com 40 nm de espessura.

Figura A.3 – Reflectância para *biochip* revestido com filme fino de cobre para (a) meio de referência e para (b) meio com $\delta n_{ext} = 0,002$ e (c) comprimento de onda de ressonância

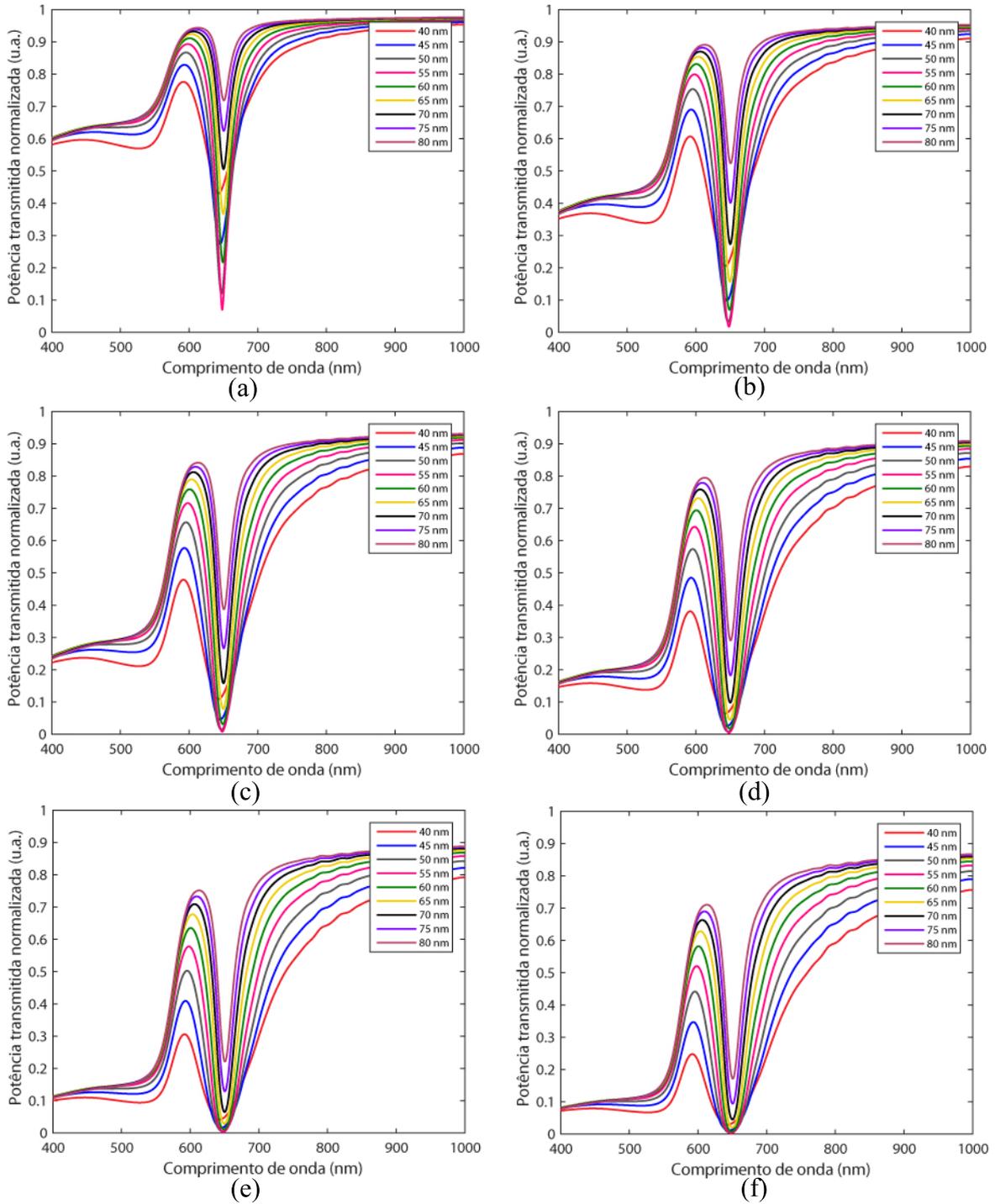


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de potência transmitida normalizada para os sensores revestidos com filme fino de cobre são exibidos na Figura A.4. Foi considerado o comprimento da região sensora variando de 0,5 cm a 3,0 cm e a espessura do filme fino de cobre de 40 nm a 80 nm. Assim, como ocorrido com o *biochip* revestido com filme fino de ouro, também é observado um aumento da assimetria para as regiões sensoras mais compridas. Portanto, os sensores com menor região sensora, devem propiciar um melhor desempenho. Quando comparado ao filme fino de ouro, o

filme fino de cobre proporciona maiores valores de potência e reflectância para os comprimentos de onda menores que o comprimento de onda ressonante.

Figura A.4 – Potência transmitida normalizada para *biochip* revestido com cobre e região sensora de (a) 0,5 cm, (b) 1,0 cm, (c) 1,5 cm, (d) 2,0 cm, (e) 2,5 cm, (f) 3,0 cm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

REFERÊNCIAS

- 1 HOMOLA, J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. **Chemical reviews**, v. 108, n. 2, p. 462–93, 2008. ISSN 0009-2665. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr068107d>>.
- 2 GUO, B.; WEN, B.; CHENG, W.; ZHOU, X.; DUAN, X.; ZHAO, M.; XIA, Q.; DING, S. An enzyme-free and label-free surface plasmon resonance biosensor for ultrasensitive detection of fusion gene based on dna self-assembly hydrogel with streptavidin encapsulation. **Biosensors and Bioelectronics**, Elsevier, v. 112, p. 120–126, 2018.
- 3 VILLUENDAS, F.; PELAYO, J. Optical fibre device for chemical sensing based on surface plasmon excitation. **Sensors And Actuators**, A21-A23, p. 1142–1145, 1990.
- 4 JORGENSON, R.; YEE, S. A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 12, n. 3, p. 213–220, 1993. ISSN 09254005.
- 5 BILRO, L.; ALBERTO, N.; PINTO, J. L.; NOGUEIRA, R. Optical sensors based on plastic fibers. **Sensors**, Molecular Diversity Preservation International, v. 12, n. 9, p. 12184–12207, 2012.
- 6 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 7 GONÇALVES, P. A. D.; PERES, N. M. **An introduction to graphene plasmonics**. [S.l.]: World Scientific, 2016.
- 8 GRIGORENKO, A.; POLINI, M.; NOVOSELOV, K. Graphene plasmonics. **Nature photonics**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 11, p. 749, 2012.
- 9 ROH, S.; CHUNG, T.; LEE, B. Overview of the characteristics of micro-and nano-structured surface plasmon resonance sensors. **Sensors**, Molecular Diversity Preservation International, v. 11, n. 2, p. 1565–1588, 2011.
- 10 AGRAWAL, H.; SHRIVASTAV, A. M.; GUPTA, B. D. Surface plasmon resonance based optical fiber sensor for atrazine detection using molecular imprinting technique. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 227, p. 204–211, 2016.
- 11 ARCAS, A. d. S.; DUTRA, F. d. S.; ALLIL, R. C.; WERNECK, M. M. Surface plasmon resonance and bending loss-based u-shaped plastic optical fiber biosensors. **Sensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 18, n. 2, p. 648, 2018.
- 12 DAEMS, D.; LU, J.; DELPORT, F.; MARIËN, N.; ORBIE, L.; AERNOUTS, B.; ADRIAENS, I.; HUYBRECHTS, T.; SAEYS, W.; SPASIC, D. et al. Competitive inhibition assay for the detection of progesterone in dairy milk using a fiber optic spr biosensor. **Analytica chimica acta**, Elsevier, v. 950, p. 1–6, 2017.
- 13 VAISOCHEROVÁ-LÍŠALOVÁ, H.; VÍŠOVÁ, I.; ERMINI, M. L.; ŠPRINGER, T.; SONG, X. C.; MRÁZEK, J.; LAMAČOVÁ, J.; JR, N. S. L.; ŠEDIVÁK, P.; HOMOLA, J. Low-fouling surface plasmon resonance biosensor for multi-step detection of foodborne bacterial pathogens in complex food samples. **Biosensors and Bioelectronics**, Elsevier, v. 80, p. 84–90, 2016.

- 14 YU, D.; BLANKERT, B.; VIRÉ, J.-C.; KAUFFMANN, J.-M. Biosensors in drug discovery and drug analysis. **Analytical letters**, Taylor & Francis, v. 38, n. 11, p. 1687–1701, 2005.
- 15 POLLET, J.; DELPORT, F.; JANSSEN, K. P.; JANS, K.; MAES, G.; PFEIFFER, H.; WEVERS, M.; LAMMERTYN, J. Fiber optic spr biosensing of dna hybridization and dna–protein interactions. **Biosensors and Bioelectronics**, Elsevier, v. 25, n. 4, p. 864–869, 2009.
- 16 SRIVASTAVA, S. K.; ARORA, V.; SAPRA, S.; GUPTA, B. D. Localized surface plasmon resonance-based fiber optic u-shaped biosensor for the detection of blood glucose. **Plasmonics**, Springer, v. 7, n. 2, p. 261–268, 2012.
- 17 CENNAMO, N.; PESAVENTO, M.; LUNELLI, L.; VANZETTI, L.; PEDERZOLLI, C.; ZENI, L.; PASQUARDINI, L. An easy way to realize spr aptasensor: A multimode plastic optical fiber platform for cancer biomarkers detection. **Talanta**, Elsevier, v. 140, p. 88–95, 2015.
- 18 ZHAO, Y.; DENG, Z.-Q.; HU, H.-F. Fiber-optic spr sensor for temperature measurement. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, IEEE, v. 64, n. 11, p. 3099–3104, 2015.
- 19 LIMODEHI, H. E.; LÉGARÉ, F. Fiber optic humidity sensor using water vapor condensation. **Optics Express**, Optical Society of America, v. 25, n. 13, p. 15313–15321, 2017.
- 20 ZHAO, Y.; LEI, M.; LIU, S.-X.; ZHAO, Q. Smart hydrogel-based optical fiber spr sensor for ph measurements. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, 2018.
- 21 ZAKARIA, R.; KAM, W.; ONG, Y.; YUSOFF, S.; AHMAD, H.; MOHAMMED, W. S. Fabrication and simulation studies on d-shaped optical fiber sensor via surface plasmon resonance. **Journal of Modern Optics**, Taylor & Francis, v. 64, n. 14, p. 1443–1449, 2017.
- 22 YUAN, Y.; YANG, X.; GONG, D.; LIU, F.; HU, W.; CAI, W.; HUANG, J.; YANG, M. Investigation for terminal reflection optical fiber spr glucose sensor and glucose sensitive membrane with immobilized gods. **Optics express**, Optical Society of America, v. 25, n. 4, p. 3884–3898, 2017.
- 23 BUNCH, J. S.; VERBRIDGE, S. S.; ALDEN, J. S.; ZANDE, A. M. V. D.; PARPIA, J. M.; CRAIGHEAD, H. G.; MCEUEN, P. L. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 8, p. 2458–2462, 2008.
- 24 KRAVETS, V.; JALIL, R.; KIM, Y.-J.; ANSELL, D.; AZNAKAYEVA, D.; THACKRAY, B.; BRITNELL, L.; BELLE, B.; WITHERS, F.; RADKO, I. et al. Graphene-protected copper and silver plasmonics. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 4, p. 5517, 2014.
- 25 BOSCH, M. E.; SÁNCHEZ, A. J. R.; ROJAS, F. S.; OJEDA, C. B. Recent development in optical fiber biosensors. **Sensors**, Molecular Diversity Preservation International, v. 7, n. 6, p. 797–859, 2007.
- 26 SZUNERITS, S.; MAALLOULI, N.; WIJAYA, E.; VILCOT, J.-P.; BOUKHERROUB, R. Recent advances in the development of graphene-based surface plasmon resonance (spr) interfaces. **Analytical and bioanalytical chemistry**, Springer, v. 405, n. 5, p. 1435–1443, 2013.
- 27 RIFAT, A. A.; MAHDIRAJI, G. A.; SUA, Y. M.; AHMED, R.; SHEE, Y.; ADIKAN, F. M. Highly sensitive multi-core flat fiber surface plasmon resonance refractive index sensor. **Optics express**, Optical Society of America, v. 24, n. 3, p. 2485–2495, 2016.

- 28 LUAN, N.; WANG, R.; LV, W.; YAO, J. Surface plasmon resonance sensor based on d-shaped microstructured optical fiber with hollow core. **Optics express**, Optical Society of America, v. 23, n. 7, p. 8576–8582, 2015.
- 29 MISHRA, A. K.; MISHRA, S. K.; VERMA, R. K. Graphene and beyond Graphene MoS₂: A New Window in Surface-Plasmon-Resonance-Based Fiber Optic Sensing. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 5, p. 2893–2900, 2016. ISSN 19327455.
- 30 WOOD, R. W. On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum. **Proceedings of the Physical Society of London**, v. 18, n. 1, p. 269, 1902. ISSN 1478-7814. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1478-7814/18/i=1/a=325>>.
- 31 ZENNECK, J. Über die Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen längs einer ebenen Leiterfläche und ihre Beziehung zur drahtlosen Telegraphie. **Annalen der Physik**, v. 328, n. 10, p. 846–866, 1907. ISSN 15213889.
- 32 SOMMERFELD, A. Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 333, n. 4, p. 665–736, 1909. ISSN 1521-3889.
- 33 RITCHIE, R. H. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. **Physical Review**, American Physical Society, v. 106, n. 5, p. 874–881, jun 1957. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.106.874>>.
- 34 TURBADAR, T. Complete Absorption of Light by Thin Metal Films. **Proceedings of the Physical Society** **Email alert RSS feed**, v. 73, n. 1, p. 40, 1959. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0370-1328/73/1/307/pdf>>.
- 35 POWELL, C. J.; SWAN, J. B. Effect of Oxidation on the Characteristic Loss Spectra of Aluminum and Magnesium. **Physical Review**, American Physical Society, v. 118, n. 3, p. 640–643, may 1960. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.118.640>>.
- 36 STERN, E. A.; FERRELL, R. A. Surface Plasma Oscillations of a Degenerate Electron Gas. **Physical Review**, American Physical Society, v. 120, n. 1, p. 130–136, oct 1960. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.120.130>>.
- 37 OTTO, A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei**, v. 216, n. 4, p. 398–410, 1968. ISSN 0939-7922. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01391532>>.
- 38 KRETSCHMANN, E.; RAETHER, H. **Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light**. 1968. 2135 – 2136 p. Disponível em: <file://www.degruyter.com/view/j/zna.1968.23.issue-12/zna-1968-1247/zna-1968-1247.xml>.
- 39 KRETSCHMANN, E. Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei**, v. 241, n. 4, p. 313–324, 1971. ISSN 0939-7922. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01395428>>.
- 40 LUBBERS, D. W.; OPITZ, N. Eine neue pCO₂-bzw: pO₂-Messsonde zur Messung des pCO₂ oder pO₂ von Gasen und Flüssigkeiten. **Zeitschrift für Naturforschung. Section C, Biosciences**, v. 30, n. 4, p. 532–533, 1975. ISSN 0341-0382 (Print).
- 41 LUNDSTRÖM, I. **From a Laboratory Exercise for Students to a Pioneering Biosensing Technology**. 2014. 1–11 p.

- 42 GORDON, J.; SWALEN, J. The effect of thin organic films on the surface plasma resonance on gold. **Optics Communications**, v. 22, n. 3, p. 374–376, 1977. ISSN 00304018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401897900328>>.
- 43 POCKRAND, I.; SWALEN, J. D.; GORDON, J. G.; PHILPOTT, M. R. Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies. **Surface Science**, v. 74, n. 1, p. 237–244, 1978. ISSN 00396028.
- 44 KINDLUND, A.; LUNDSTRÖM, I. Physical studies of quartz crystal sorption detectors. **Sensors and Actuators**, v. 3, p. 63–77, jan 1982. ISSN 02506874. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0250687482800073>>.
- 45 NYLANDER, C.; LIEDBERG, B.; LIND, T. Gas detection by means of surface plasmon resonance. **Sensors and Actuators**, v. 3, n. C, p. 79–88, 1982. ISSN 02506874.
- 46 LIEDBERG, B.; NYLANDER, C.; LUNSTRÖM, I. Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. **Sensors and Actuators**, v. 4, n. C, p. 299–304, 1983. ISSN 02506874.
- 47 KINDLUND, A.; LUNDSTRÖM, I.; GEDEON, A.; HAMILTON, K. An anesthetic gas monitor. **IEEE Trans Biomed Eng**, v. 27, p. 544, 1980.
- 48 GARCÉS, I.; ALDEA, C.; MATEO, J. Four-layer chemical fibre optic plasmon-based sensor. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 7, n. 1-3, p. 771–774, 1992. ISSN 09254005.
- 49 De Maria, L.; MARTINELLI, M.; VEGETTI, G. Fiber-optic sensor based on surface plasmon interrogation. **Sensors and Actuators: B. Chemical**, v. 12, n. 3, p. 221–223, 1993. ISSN 09254005.
- 50 ALONSO, R.; VILLUENDAS, F.; TORNOS, J.; PELAYO, J. New 'in-line' optical-fibre sensor based on surface plasmon excitation. **Sensors and Actuators: A. Physical**, v. 37-38, n. C, p. 187–192, 1993. ISSN 09244247.
- 51 JORGENSON, R. C.; YEE, S. S. Control of the dynamic range and sensitivity of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor. **Sensors and Actuators: A. Physical**, v. 43, n. 1-3, p. 44–48, 1994. ISSN 09244247.
- 52 GUPTA, B. D.; VERMA, R. K. Surface plasmon resonance-based fiber optic sensors: Principle, probe designs, and some applications. **Journal of Sensors**, v. 2009, 2009. ISSN 1687725X.
- 53 MICHEL, D.; XIAO, F.; ALAMEH, K. A compact, flexible fiber-optic Surface Plasmon Resonance sensor with changeable sensor chips. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 246, p. 258–261, 2017. ISSN 09254005.
- 54 KLANTSATAYA, E.; JIA, P.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; MONRO, T. M.; FRANÇOIS, A. **Plasmonic fiber optic refractometric sensors: From conventional architectures to recent design trends**. 2017.
- 55 KANT, R.; TABASSUM, R.; GUPTA, B. D. Fiber Optic SPR-Based Uric Acid Biosensor Using Uricase Entrapped Polyacrylamide Gel. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 28, n. 19, p. 2050–2053, 2016. ISSN 10411135.

- 56 LIU, Y.; LIU, Q.; CHEN, S.; CHENG, F.; WANG, H.; PENG, W. Surface plasmon resonance biosensor based on smart phone platforms. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 5, p. 12864, 2015.
- 57 KIM, S. A.; KIM, S. J.; MOON, H.; JUN, S. B. In vivo optical neural recording using fiber-based surface plasmon resonance. **Optics letters**, Optical Society of America, v. 37, n. 4, p. 614–616, 2012.
- 58 ZHAO, Y.; DENG, Z.-q.; WANG, Q. Fiber optic spr sensor for liquid concentration measurement. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 192, p. 229–233, 2014.
- 59 JIAN, A.; DENG, L.; SANG, S.; DUAN, Q.; ZHANG, X.; ZHANG, W. Surface plasmon resonance sensor based on an angled optical fiber. **IEEE Sensors Journal**, IEEE, v. 14, n. 9, p. 3229–3235, 2014.
- 60 HERNAEZ, M.; ZAMARREÑO, C. R.; MELENDI-ESPINA, S.; BIRD, L. R.; MAYES, A. G.; ARREGUI, F. J. Optical fibre sensors using graphene-based materials: A review. **Sensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 17, n. 1, p. 155, 2017.
- 61 KLANTSATAYA, E.; JIA, P.; EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; MONRO, T. M.; FRANÇOIS, A. Plasmonic fiber optic refractometric sensors: From conventional architectures to recent design trends. **Sensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 17, n. 1, p. 12, 2016.
- 62 HANSEN, W. N. Electric fields produced by the propagation of plane coherent electromagnetic radiation in a stratified medium. **JOSA**, Optical Society of America, v. 58, n. 3, p. 380–390, 1968.
- 63 HADDOUCHE, I.; CHERBI, L.; FERHAT, M. L. Analytical modelization of a fiber optic-based surface plasmon resonance sensor. **Optics Communications**, Elsevier, v. 402, p. 618–623, 2017.
- 64 MOAYYED, H.; LEITE, I. T.; COELHO, L.; SANTOS, J. L.; VIEGAS, D. Analysis of phase interrogated spr fiber optic sensors with bimetallic layers. **IEEE Sensors Journal**, v. 14, n. 10, p. 3662–3668, 2014. ISSN 1530437X.
- 65 TABASSUM, R.; GUPTA, B. D. SPR based fiber-optic sensor with enhanced electric field intensity and figure of merit using different single and bimetallic configurations. **Optics Communications**, v. 367, p. 23–34, 2016. ISSN 00304018.
- 66 YUAN, Y.; DING, L.; GUO, Z. Numerical investigation for SPR-based optical fiber sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 157, n. 1, p. 240–245, 2011. ISSN 09254005.
- 67 AGRAWAL, G. P. **Fiber-optic communication systems**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. v. 222.
- 68 JHA, R.; SHARMA, A. K. Design of a silicon-based plasmonic biosensor chip for human blood-group identification. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 145, n. 1, p. 200–204, 2010. ISSN 09254005.
- 69 HADDOUCHE, I.; CHERBI, L. Comparison of finite element and transfer matrix methods for numerical investigation of surface plasmon waveguides. **Optics Communications**, v. 382, p. 132–137, 2017. ISSN 00304018.

- 70 WEI, W.; NONG, J.; TANG, L.; WANG, N.; CHUANG, C.-J.; HUANG, Y. Graphene-mos₂ hybrid structure enhanced fiber optic surface plasmon resonance sensor. **Plasmonics**, Springer, v. 12, n. 4, p. 1205–1212, 2017.
- 71 BILRO, L.; ALBERTO, N. J.; SÁ, L. M.; PINTO, J. de L.; NOGUEIRA, R. Analytical analysis of side-polished plastic optical fiber as curvature and refractive index sensor. **Journal of Lightwave Technology**, IEEE, v. 29, n. 6, p. 864–870, 2011.
- 72 SEQUEIRA, F.; DUARTE, D.; BILRO, L.; RUDNITSKAYA, A.; PESAVENTO, M.; ZENI, L.; CENNAMO, N. Refractive index sensing with d-shaped plastic optical fibers for chemical and biochemical applications. **Sensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 16, n. 12, p. 2119, 2016.
- 73 ERDMANIS, M.; VIEGAS, D.; HAUTAKORPI, M.; NOVOTNY, S.; SANTOS, J. L.; LUDVIGSEN, H. Comprehensive numerical analysis of a surface-plasmon-resonance sensor based on an H-shaped optical fiber. **Optics Express**, v. 19, n. 15, p. 13980–13988, 2011. ISSN 1094-4087. Disponível em: <<http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-19-15-13980>>. Disponível em: <<http://www.opticsinfobase.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-19-15-13>>.
- 74 DWIVEDI, Y. S.; SHARMA, A. K.; GUPTA, B. Influence of design parameters on the performance of a surface plasmon sensor based fiber optic sensor. **Plasmonics**, Springer, v. 3, n. 2-3, p. 79–86, 2008.
- 75 LIN, J. T.; CHENG, D. C.; JIANG, M.; CHIANG, Y. S.; LIU, H. W. Analysis of scaling law and figure of merit of fiber-based biosensor. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012. ISSN 16874110.
- 76 DUTTA, A. Mode analysis of different step index optical fibers at 1064nm for highpower fiber laser and amplifier. **International Journal of Electronics and Communication Technology (IJECT), India**, v. 6, n. 3, p. 74–77, 2015.
- 77 COMSOL. **Step-Index Fiber**. <https://br.comsol.com/model/download/553971/models.rf.step_index_fiber.pdf>. Acessado em 02 março 2019.
- 78 MAIER, S. A.; KIK, P. G.; ATWATER, H. A.; MELTZER, S.; HAREL, E.; KOEL, B. E.; REQUICHA, A. A. Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 4, p. 229, 2003.
- 79 BARNES, W. L.; DEREUX, A.; EBBESEN, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. **nature**, Nature Publishing Group, v. 424, n. 6950, p. 824, 2003.
- 80 HAES, A. J.; HAYNES, C. L.; MCFARLAND, A. D.; SCHATZ, G. C.; DUYNE, R. P. V.; ZOU, S. Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy. **MRS bulletin**, Cambridge University Press, v. 30, n. 5, p. 368–375, 2005.
- 81 LANTERI, S.; SCHEID, C.; VIQUERAT, J. Analysis of a generalized dispersive model coupled to a dgtd method with application to nanophotonics. **SIAM Journal on Scientific Computing**, SIAM, v. 39, n. 3, p. A831–A859, 2017.
- 82 DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. **Annalen der Physik**, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19003060312>>.

- 83 DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle; ii. teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte. **Annalen der Physik**, v. 308, n. 11, p. 369–402, 1900. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19003081102>>.
- 84 LI, Y. Optical properties of plasmonic materials. In: **Plasmonic Optics: Theory and Applications**. [S.l.]: International Society for Optics and Photonics, 2017. p. 1–41.
- 85 JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R.-W. Optical constants of the noble metals. **Physical review B**, APS, v. 6, n. 12, p. 4370, 1972.
- 86 VIQUERAT, J.; KLEMM, M.; LANTERI, S.; SCHEID, C. **Theoretical and numerical analysis of local dispersion models coupled to a discontinuous Galerkin time-domain method for Maxwell's equations**. Tese (Doutorado) — INRIA, 2013.
- 87 RAKIĆ, A. D.; DJURIŠIĆ, A. B.; ELAZAR, J. M.; MAJEWSKI, M. L. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. **Applied optics**, Optical Society of America, v. 37, n. 22, p. 5271–5283, 1998.
- 88 MCPEAK, K. M.; JAYANTI, S. V.; KRESS, S. J. P.; MEYER, S.; IOTTI, S.; ROSSINELLI, A.; NORRIS, D. J. Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes. **ACS Photonics**, v. 2, n. 3, 2015. ISSN 23304022.
- 89 POLYANSKIY, M. N. **Refractive index database**. <<https://refractiveindex.info>>. Acessado em 28 março 2018.
- 90 HALE, G. M.; QUERRY, M. R. Optical constants of water in the 200-nm to 200- μm wavelength region. **Applied optics**, Optical Society of America, v. 12, n. 3, p. 555–563, 1973.
- 91 ESKA. **Specification Sheet CK-80**. <<http://i-fiberoptics.com/pdf/ck80.pdf>>. Acessado em 30 março 2018.
- 92 OPTICS, I. F. **POF Polishing Kit Instructions**. <http://i-fiberoptics.com/pdf/if-pk_2001.pdf>. Acessado em 02 março 2019.
- 93 SANTIAGO, M.; SILVA, T.; MOZZINI, M.; COUTINHO, I.; MEDEIROS, E.; CRUZ, R.; MOREIRA, C. Construction aspects of a plastic optical fiber-based surface plasmon resonance biochip. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. **24th International Conference on Optical Fibre Sensors**. [S.l.], 2015. v. 9634, p. 96346E.
- 94 BEADIE, G.; BRINDZA, M.; FLYNN, R. A.; ROSENBERG, A.; SHIRK, J. S. Refractive index measurements of poly (methyl methacrylate)(pmma) from 0.4–1.6 μm . **Applied optics**, Optical Society of America, v. 54, n. 31, p. F139–F143, 2015.
- 95 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183, 2007.
- 96 NETO, A. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. Drawing conclusions from graphene. **Physics World**, IOP Publishing, v. 19, n. 11, p. 33, 2006.
- 97 NETO, A. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of modern physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.

- 98 CASTRO, E. V.; NOVOSELOV, K.; MOROZOV, S.; PERES, N.; SANTOS, J. L. D.; NILSSON, J.; GUINEA, F.; GEIM, A.; NETO, A. C. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. **Physical review letters**, APS, v. 99, n. 21, p. 216802, 2007.
- 99 LIU, S.; NURBAWONO, A.; GUO, N.; ZHANG, C. Massless dirac fermions in graphene under an external periodic magnetic field. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 25, n. 39, p. 395302, 2013.
- 100 BRAR, V. W.; JANG, M. S.; SHERROTT, M.; LOPEZ, J. J.; ATWATER, H. A. Highly confined tunable mid-infrared plasmonics in graphene nanoresonators. **Nano letters**, ACS Publications, v. 13, n. 6, p. 2541–2547, 2013.
- 101 POLINI, M.; ASGARI, R.; BORGHI, G.; BARLAS, Y.; PEREG-BARNEA, T.; MACDONALD, A. Plasmons and the spectral function of graphene. **Physical Review B**, APS, v. 77, n. 8, p. 081411, 2008.
- 102 BRUNA, M.; BORINI, S. Optical constants of graphene layers in the visible range. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 94, n. 3, p. 031901, 2009.
- 103 NAIR, R. R.; BLAKE, P.; GRIGORENKO, A. N.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; STAUBER, T.; PERES, N. M.; GEIM, A. K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 320, n. 5881, p. 1308–1308, 2008.
- 104 KIM, J. A.; HWANG, T.; DUGASANI, S. R.; AMIN, R.; KULKARNI, A.; PARK, S. H.; KIM, T. Graphene based fiber optic surface plasmon resonance for bio-chemical sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 187, p. 426–433, 2013.
- 105 MITSUSHIO, M.; MIYASHITA, K.; HIGO, M. Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited spr optical fiber sensors with au, ag, cu, and al. **Sensors and Actuators A: Physical**, Elsevier, v. 125, n. 2, p. 296–303, 2006.
- 106 ZHAO, J.; CAO, S.; LIAO, C.; WANG, Y.; WANG, G.; XU, X.; FU, C.; XU, G.; LIAN, J.; WANG, Y. Surface plasmon resonance refractive sensor based on silver-coated side-polished fiber. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 230, p. 206–211, 2016.
- 107 BENAZIEZ, S.; DIBI, Z.; BENAZIEZ, N. Reflectivity optimization of the spr graphene sensor. **Nanopages**, Akadémiai Kiadó, p. 1–13, 2018.
- 108 MELO, A. A.; SILVA, T. B.; SANTIAGO, M. F.; MOREIRA, C. S.; CRUZ, R. M. Theoretical analysis of graphene usage in optical fiber surface plasmon resonance sensor probes. In: IEEE. **2018 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)**. [S.l.], 2018. p. 1–6.
- 109 LIANG, H.-Q.; LIU, B.; HU, J.-F. An ultra-highly sensitive surface plasmon resonance sensor based on d-shaped optical fiber with a silver-graphene layer. **Optik-International Journal for Light and Electron Optics**, Elsevier, v. 149, p. 149–154, 2017.
- 110 ZHAO, J.; WANG, Y.; LIAO, C.; CAO, S.; LI, M.; WANG, Y. Graphene oxide modified surface plasmon resonance sensor based on side-polished fiber. In: IEEE. **Optical Fiber Sensors Conference (OFS), 2017 25th**. [S.l.], 2017. p. 1–4.

111 SHUSHAMA, K. N.; RANA, M. M.; INUM, R. Comparison of two types of graphene coated fiber optic spr biosensors. In: IEEE. **Electrical, Computer & Telecommunication Engineering (ICECTE), International Conference on.** [S.l.], 2016. p. 1–4.