



**Igor José Carvalho de Lima Queiroz**

**Uso do Grafeno no Aumento de Sensibilidade para  
Sensores de Ressonância de Plásmons de Superfície:  
Estudo Computacional e Plataforma de Testes**

João Pessoa - PB

Abril de 2020



**Igor José Carvalho de Lima Queiroz**

**Uso do Grafeno no Aumento de Sensibilidade Para Sensores  
de Ressonância de Plásmons de Superfície: Estudo  
Computacional e Plataforma de Testes**

Dissertação de Mestrado submetido 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

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rossana Moreno Santa Cruz

Coorientador: Prof. Dr. Cleumar da Silva Moreira

Igor José Carvalho de Lima Queiroz

**Uso do Grafeno no Aumento de Sensibilidade Para Sensores de Ressonância de Plásmons de Superfície: Estudo Computacional e Plataforma de Testes**

Dissertação aprovada pela banca examinadora em 07 de abril de 2020

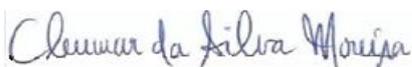
BANCA EXAMINADORA



---

Rossana Moreno Santa Cruz, Dra. - IFPB

Orientador



---

Cleumar da Silva Moreira, Dr. - IFPB

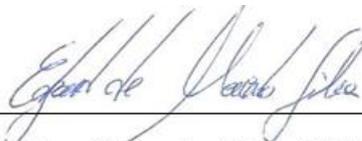
Coorientador



---

Alfredo Gomes Neto, Dr. - IFPB

Membro da Banca



---

Edgard Moreira, Dr. - IFPB

Membro da Banca



---

Fabiana de Carvalho Fim, Dr. - UFPB

Membro da Banca

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

Q3u Queiroz, Igor José Carvalho de Lima.  
    Uso do grafeno no aumento de sensibilidade para sensores de ressonância de plásmons de superfície : estudo computacional e plataforma de testes / Igor José Carvalho de Lima Queiroz . – 2020.  
    89 f. : il.  
    Dissertação (Mestrado - Engenharia Elétrica ) – Instituto Federal de Educação da Paraíba / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE), 2020.  
    Orientadora : Prof<sup>a</sup> D.ra Rossana Moreno Santa Cruz.  
    Coorientador : Prof<sup>o</sup> D.r Cleumar da Silva Moreira.

1. Ressonância de plásmons de superfície. 2. Fibra óptica.  
3. Grafeno biossensor. 4. Plataforma de testes. I. Título.

CDU 537.635(043)

Bibliotecária  
CRB 15/132

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, por me dar forças todos os dias para enfrentar todas as dificuldades. Dedico, também, à minha família, por estar ao meu lado sempre que precisei e por me apoiar em todos os momentos. Por último, dedico aos meus amigos que me ajudaram desde o início do curso.

Dedico

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido a força de vontade de continuar com o trabalho mesmo diante das dificuldades encontradas no decorrer do mesmo.

Agradeço a minha família, pois sem ela não seria possível nada disso, meus pais, meus irmãos, minha avó e também a minha namorada Ingridy por sempre me incentivar.

Um agradecimento em especial a minha orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Dra. Rossana Moreno Santa Cruz e ao meu coorientador, Prof. Dr Cleumar da Silva Moreira, pela paciência, por todo o conhecimento passado e principalmente por confiar em mim em ser seu orientando.

Agradeço a Prof<sup>ª</sup>. Fabiana ao suporte e ajuda dada na pesquisa.

Agradeço a todos os meus colegas de curso pelo período que passamos juntos compartilhando conhecimentos e ajudando uns aos outros.

Ao Instituto Federal da Paraíba, pelo o apoio técnico, estrutural e a bolsa de mestrado concedida. Agradeço também a CAPES. Obrigado.

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei. Não fosse por elas, eu não teria saído do lugar... As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”

*Chico Xavier.*

## Resumo

Os sensores biomédicos são dispositivos de pequena dimensão, alta sensibilidade, descartáveis, com resposta rápida em tempo real e usam pressuposto que pequenas mudanças no analito podem gerar grandes mudanças na resposta do sensor. Os sensores ópticos, que utilizam o fenômeno da ressonância de plásmons de superfície (*Surface Plasmon Resonance*, RPS), englobam essas características. Este estudo representa a continuidade de trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Sensores e Biossensores Ópticos (GSBiO) do Instituto Federal da Paraíba (IFPB). São propostas simulações de parâmetros variados, como a espessura do filme fino metálico e o comprimento da região sensora em uma porção central de uma fibra óptica. Com base nessas simulações, são verificadas as seguintes métricas de desempenho: sensibilidade, largura total à meia altura (*Full Width at Half Maximum* ou FWHM), figura de mérito (*Figure of Merit*, FOM) e relação sinal-ruído (*Signal-to-Noise Ratio*, SNR). O objetivo aqui é realizar uma análise comparativa dos sensores simulados e selecionar os de desempenho superior para a posterior confecção. Uma plataforma de testes que contemple os modos de interrogação angular (*Angular Interrogation Mode*, AIM) e espectral (*Wavelength Interrogation Mode*, WIM) foi elaborada para os testes dos sensores. Além disso, é realizado um estudo computacional acerca da influência da adição de camadas de grafeno sobre os filmes finos metálicos analisados (prata, ouro, cobre, prata + ouro e prata + cobre), com o qual é observado o aumento do desempenho do sensor com a adição das camadas de grafeno. Os resultados computacionais mostram que as métricas foram aprimoradas com a deposição das camadas de grafeno. No sensor de ouro é obtido um aumento de sensibilidade de quase 60% quando são adicionadas 17 ou 18 camadas de grafeno. Para o sensor de prata, também é alcançado um aumento na sensibilidade de mais de 1.200 nm/UIR, quando a prata é coberta com 19 ou 20 camadas de grafeno. O sensor de cobre teve um aumento na sensibilidade de aproximadamente 60%, quando são adicionadas 16 camadas de grafeno. Os sensores baseados em Ag + Au e Ag + Cu também tiveram suas métricas aprimoradas. A síntese do grafeno também é investigada neste trabalho, para a futura confecção de sensores ópticos RPS. Foi realizada a síntese do grafeno em laboratório com sucesso, sendo necessária a deposição do mesmo na fibra óptica para posterior validação dos resultados computacionais.

Palavras-chave: Ressonância de plásmons de superfície; fibra óptica; grafeno; biossensor; plataforma de testes.

## Abstract

Biomedical sensors are small, high sensitivity, disposable devices that respond quickly in real time and use the assumption that small changes in the analyte can generate major changes in the sensor response. Optical sensors, which use the phenomenon of surface plasmon resonance (SPR), encompass these characteristics. This work represents the continuity of the study developed by the Optical Sensors and Biosensors Group (GSBiO) of Federal Institute of Paraíba (IFPB). Simulations of several parameters are proposed, such as the thickness of the thin metallic film and the length of the sensing region in a central portion of an optical fiber. Based on these simulations, the following performance metrics are verified: Sensitivity, Full Width at Half Maximum (FWHM), Figure of Merit (FOM) and Signal-to-Noise Ratio (SNR). Here is developed a comparative analysis of the simulated sensors and select the ones with higher performance for the subsequent preparation. A test platform that includes Angular Interrogation Mode (AIM) and Wavelength Interrogation Mode (WIM) is designed for testing the sensors. In addition, a computational study is carried out on the influence of adding graphene layers over the thin metallic films analyzed (silver, gold, copper, silver + gold, silver + copper), when an increase in sensor performance is observed. The computational results show that the metrics have been improved with the deposition of the graphene layers. For the gold sensor, an increase in sensitivity of almost 60% is obtained when 17 or 18 layers of graphene are added. For the silver sensor, an increase in sensitivity of more than 1,200 nm/UIR is also achieved when silver is covered with 19 or 20 layers of graphene. The copper sensor had an increase in sensitivity of approximately 60%, when 16 layers of graphene are added. The sensors based on Ag + Au and Ag + Cu also had their measurements improved. Graphene synthesis is also investigated in this work, for the future manufacture of RPS optical sensors. Graphene was synthesized successfully in laboratory, requiring its deposition on the optical fiber for later validation of the computational results.

Keywords: Surface plasmon resonance; optical fiber; graphene; biosensor; testing platform.

## Lista de Figuras

1	Experimento de John Tyndall. . . . .	18
2	Constante de propagação normalizada (b) em função da frequência normalizada (V) e do IR (n), para alguns modos de propagação . . . . .	20
3	Estrutura de uma fibra óptica imersa no ar, com seu cone de aceitação. . . . .	21
4	Perfil de IR degrau (a) e gradual (b) . . . . .	22
5	Ressonância de plásmons de superfície. . . . .	25
6	Sensor RPS baseado em fibra óptica com região sensora central. . . . .	26
7	Curva ideal de um sensor RPS. . . . .	27
8	Modelo multicamadas. . . . .	30
9	Esquema de simulação do <i>Biochip</i> . . . . .	34
10	Fibra óptica multimodo polimérica CK-80. . . . .	36
11	Fibra óptica cortada com parte da casca isolada. . . . .	37
12	Fibra de plástico quebradiça depois da remoção da casca, utilizando acetona. . . . .	37
13	Taxa de deposição x corrente de deposição. . . . .	39
14	Fibra de plástico com deposição de ouro na parte central. . . . .	39
15	Estrutura molecular do Grafeno . . . . .	40
16	Solução de 100 ml de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 8 g de KMnO <sub>4</sub> + 1 g de grafite. . . . .	42
17	Centrifugador SC-070 da SP LABOR. . . . .	43
18	Solução de 1 litro de água deionizada, com 25 ml de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25 ml de peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) e o sólido proveniente da centrifugação anterior. . . . .	43
19	Material resultante de todas as etapas mencionadas . . . . .	44
20	Imagem microscópica do óxido de grafeno. . . . .	44
21	Imagem microscópica do óxido de grafeno. . . . .	45
22	Suporte para a fonte de luz TCLDM9 da Thorlabs. . . . .	46
23	Controlador de corrente e de temperatura conectados ao suporte da fonte de luz Thorlabs. . . . .	46
24	Espectrômetro da Aseq Instrumentes usado no trabalho. . . . .	47
25	Câmera CCD. . . . .	47
26	<i>Setup</i> experimental antigo do modo AIM. . . . .	48
27	Fluxograma experimental do modo AIM. . . . .	48

28	Setup experimental do modo AIM. ....	49
29	Fluxograma experimental do modo WIM. ....	49
30	Setup experimental do modo WIM. ....	50
31	Curvas de potência transmitida para o ouro (a), prata (b) e o cobre (c). ....	54
32	Valores de FOM para os filmes finos de Au, Ag e Cu em diferentes espessuras. ....	56
33	Relação sinal-ruído (SNR) em função das espessuras dos filmes metálicos. .	57
34	Curvas de potência transmitida para Ag + Au (a) e Ag + Cu (b). ....	58
35	FOM (a) e SNR (b) para o Ag + Au e Ag + Cu. ....	60
36	(a) Curvas de potência transmitida para o sensor de ouro + 1 – 20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade. ....	62
37	(a) Curvas de potência transmitida para o sensor de prata + 1-20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade. ....	63
38	(a) Curvas de potência transmitida para o sensor de cobre + 1-20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade. ....	64
39	Valores de FWHM para os sensores de Ouro + grafeno, Prata + grafeno e Cobre + grafeno. ....	65
40	Valores de FOM para os sensores de Ouro + grafeno, Prata + grafeno e Cobre + grafeno. ....	66
41	Valores de SNR para os sensores de Ouro + grafeno, Prata + grafeno e Cobre + grafeno. ....	67
42	(a) Curvas de potência transmitida para o sensor de prata (40 nm) + ouro (10 nm) + 1 - 20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade. ....	69
43	(a) Curvas de potência transmitida para o sensor de prata (40 nm) + cobre (10 nm) + 1-20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade. ....	70
44	Valores de FWHM para os sensores de prata (40 nm) + ouro (10 nm) + grafeno, Prata (40 nm) + cobre (10 nm) + grafeno. ....	70
45	Valores da FOM para os sensores de prata (40 nm) + ouro (10 nm) + grafeno, prata (40 nm) + cobre (10 nm) + grafeno. ....	71
46	Valores da SNR para os sensores de prata (40 nm) + ouro (10 nm) + grafeno, prata (40 nm) + cobre (10 nm) + grafeno. ....	72
47	Sputtering EMITECH K550X. ....	73

48	Alvo de ouro (a) e fibras ópticas após receberem a deposição do filme fino de ouro. ....	74
49	Curva de potência transmitida sem o analito (a), curva de potência transmitida com o analito (b) para o sensor de ouro. ....	74
50	<i>Sputtering</i> da AJA International, modelo AJA 100/300. ....	75
51	Curva de potência transmitida sem o analito (a), curva de potência transmitida com o analito (b) para o sensor de ouro. ....	76

## Lista de Tabelas

1	Características da fibra óptica usada . . . . .	36
2	Comprimento de onda de ressonância e FWHM para Au, Ag e Cu. . . . .	53
3	Sensibilidade para cada espessura do filme fino de Au, Ag e Cu. . . . .	55
4	SNR, FOM e sensibilidade para o Au, Ag e Cu e suas diferentes espessuras. . . . .	57
5	Comprimento de onda de ressonância e FWHM para Ag + Au e Ag + Cu. . . . .	59
6	SNR, FOM e sensibilidade para Ag + Au e Ag + Cu. . . . .	60

## LISTA DE SIGLAS

AIM	<i>Angular Interrogation Mode</i> (Modo de Interrogação Angular)
CCD	<i>Charged-Coupled Device</i> (Dispositivo Acoplado a Carga)
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química em Fase de Vapor)
FOM	<i>Figure of Merit</i> (Figura de Mérito)
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura Total à Meia Altura)
ID	Índice Degrau
IG	Índice Gradual
IR	Índice de Refração
MEV	Microscópio Eletrômico de Varredura
MM	<i>Multimode</i> (Multimodo)
OPS	Ondas de Plásmons de Superfície
PMMA	<i>Poly Methyl Methacrylate</i> (Polimetil-Metacrilato)
POF	<i>Plastic Optical Fiber</i> (Fibra Óptica Plástica)
RIT	Reflexão Interna Total
RPS	Ressonância de Plásmons de Superfície
SM	<i>Single Mode</i> (Monomodo)
SNR	<i>Signal-to-Noise Ratio</i> (Relação Sinal-Ruído)
SPW	<i>Surface Plasmon Wave</i> (Onda de Plásmons de Superfície)
TCVD	<i>Thermal Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Termo-química a Vapor)
TM	Transversal Magnético
WIM	<i>Wavelength Interrogation Mode</i> (Modo de Interrogação Espectral)

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1	Justificativa.....	15
1.2	Objetivos.....	16
1.2.1	Objetivo geral.....	16
1.2.2	Objetivos específicos.....	17
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>18</b>
2.1	Propagação da luz nas fibras ópticas.....	18
2.2	Princípio de funcionamento da fibra óptica.....	19
2.3	Ressonância de plásmons de superfície (RPS).....	22
2.3.1	Contexto histórico do RPS.....	22
2.3.2	Princípio de funcionamento do RPS.....	24
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
3.1	Análise numérica e computacional dos sensores RPS.....	29
3.1.1	Método da matriz para sistemas multicamadas.....	29
3.1.2	Parâmetros de desempenho do sensor.....	32
3.2	Esquema de análise computacional do <i>biochip</i> .....	34
3.3	Fibra óptica polimérica.....	35
3.4	Deposição do filme fino metálico.....	38
3.5	Síntese do grafeno.....	40
3.6	Plataforma de testes e configuração experimental.....	45
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>51</b>
4.1	Sensores sem camadas de grafeno.....	52
4.2	Sensores RPS com a adição de camadas de grafeno.....	61
4.3	Resultados preliminares da plataforma de testes.....	72
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>77</b>
5.1	Perspectivas de Trabalhos Futuros.....	79
<b>6</b>	<b>PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>80</b>
6.1	Resumos publicados em Anais de congressos.....	80
6.2	Trabalhos completos aceitos para publicação em anais de congressos.....	80
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>81</b>

## 1- Introdução

Quando é discutido o uso de sensores na área biomédica, só é possível imaginar a construção de sensores pequenos e de alta sensibilidade; pequenas mudanças no analito podem gerar grandes mudanças na resposta do sensor [1]. Estas características estão presentes nos sensores ópticos que utilizam o fenômeno da ressonância de plásmons de superfície (RPS ou, do inglês, *Surface Plasmon Resonance*, SPR). Esses sensores têm atraído uma maior atenção dos pesquisadores devido às suas grandes vantagens sobre os outros sensores. Estes sensores podem ser miniaturizados, não sofrem com interferências eletromagnéticas, o analito é medido em tempo real de forma *on-line*, podem ser descartáveis, entre outras vantagens e, dessa forma, são mais indicados para aplicações biomédicas [2].

A ressonância de plásmons de superfície é um fenômeno que ocorre na superfície da fibra junto ao material condutor depositado na mesma. Os elétrons desse material sofrem oscilações devido à interação com uma onda p-polarizada. Uma parte da onda é absorvida pela substância condutora, dependendo do índice de refração do analito, gerando assim uma onda evanescente na interface metal-dielétrico. Para que ocorra este fenômeno, é necessário que a constante de propagação da onda de plásmons de superfície (OPS) seja igual à componente tangencial do vetor de onda da luz incidente que está sendo confinada e propagada no substrato óptico [3].

A necessidade de analisar uma amostra de analito com rapidez e credibilidade, seja ela de sangue ou até mesmo de produto industrializado, é indiscutivelmente grande. Na biomedicina é onde se tem a maior aplicação de sensores ópticos baseados em RPS, devido à sua função e atribuições em identificar uma amostra, que contenha algum tipo de vírus ou bactéria, de forma rápida e segura. Na área médica, industrial e ambiental, esses tipos de sensores podem e são usados para diversas aplicações [4].

Quando os sensores RPS baseados em fibra óptica são comparados aos sensores RPS baseados em prisma, os de fibra ainda apresentam uma sensibilidade inferior, podendo causar o falso negativo (ou falso positivo) e afetando na confiabilidade do resultado. Tendo em vista esse problema, foram propostas várias modificações na estrutura dos sensores RPS em fibra óptica. Dentre essas modificações, está a profundidade de polimento da região sensora, a espessura do filme fino metálico, o comprimento da região sensora, o tipo de configuração (região sensora central, nas extremidades, formato “D”) e a adição de polímeros orgânicos, como o grafeno, sobre o metal [5], [6].

Um estudo computacional foi realizado com vistas à construção de sensores RPS em fibra óptica considerando diversos aspectos: a espessura, o material do filme fino metálico, o comprimento de onda, entre outras variáveis do processo. Também foi realizada uma investigação acerca do uso do grafeno sobre a camada metálica (para um melhor acoplamento dos campos e também para prevenir alguns metais contra a oxidação). A análise teórica foi baseada na obtenção de alguns parâmetros de desempenho, como largura total à meia altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM), figura de mérito (*Figure of Merit*, FOM), relação sinal-ruído (*Signal-to-Noise Ratio*, SNR) e sensibilidade, para comparar os sensores simulados. Para os testes experimentais, foi fabricada uma plataforma que engloba os dois modos de interrogação, o angular (*Angular Interrogation Mode*, AIM) e espectral (*Wavelength Interrogation Mode*, WIM).

Dos vários tipos de fibras existentes no mercado, a escolhida nas simulações e, portanto, a que foi usada para testes computacionais e futura fabricação do sensor foi a fibra óptica plástica (POF, do inglês, *Plastic Optical Fiber*). Esse tipo de fibra é atrativa devido ao seu custo-benefício e às suas vantagens, pois, são flexíveis, em relação às de sílica, são mais resistentes, suportam ambientes hostis, possuem maiores diâmetros, e com isso, uma facilidade maior de fabricação e manuseio em laboratório [7]. Desta maneira, este tipo de fibra óptica torna-se adequado para a fabricação dos sensores simulados.

## 1.1 – Justificativa

Com a descoberta e o estudo mais aprofundado das fibras ópticas, foi visto que em relação aos demais sensores, inclusive ao prisma, a fibra é um substrato que leva vantagem em vários aspectos: miniaturização, acompanhamento em tempo real (*on-line*), baixo custo em relação a outros sensores, possibilidade de construir sensores multicanais (capazes de medir mais de um analito), dentre outras vantagens [8], [9]. Estudos recentes estão se voltando para *biochips* modificados, visando a melhoria do desempenho desses sensores, utilizando as regiões sensoras nas extremidades ou modificando a geometria da região para um formato de “D”, buscando também melhorar a sensibilidade e a resposta dos mesmos [10], [11].

Existem vários métodos para melhorar os parâmetros de desempenho dos sensores e para proteger de corrosão ou intempéries do meio. Um desses métodos é adicionar camadas de polímeros orgânicos sobre o filme fino metálico, que além de proteger o filme, aumenta a sua

sensibilidade, dependendo da substância. O material estudado para otimização do sensor, foi o grafeno, que além de proteger a camada metálica, proporciona uma maior adsorção de moléculas orgânicas e biológicas, conseqüentemente, promove uma maior adesão do analito no sensor, melhorando os seus parâmetros [12]-[14].

Este tipo de sensor pode ser utilizado em várias aplicações, como: monitoramento em contaminantes de alimentos [15], detecção de herbicidas e bactérias [16], [17], detecção de biomarcadores de câncer [18], análise sanguínea [9], [19], aferição de temperatura [20], umidade [21] e pH [22]. Pela extensa e crescente lista de aplicações desse tipo de sensor, ele é um dos mais estudados nos últimos anos, com muito para ser melhorado e aperfeiçoado pelos pesquisadores, sendo assim, uma motivação a mais para se buscar resultados sempre melhores que os anteriores.

Diante deste cenário, foram feitas simulações alterando parâmetros do sensor de fibra óptica como, espessura do filme fino, tipo do material, comprimento da região sensora, profundidade de polimento, ângulo de incidência e número de camadas adicionais, com o intuito de melhorar o desempenho dos sensores ópticos baseados em fibra óptica e RPS. Com essas mudanças, foram verificadas as métricas de desempenho do sensor. Sensores com melhores métricas serão selecionados para futuras pesquisas experimentais na plataforma construída.

## 1.2 – Objetivos

### 1.2.1 – Objetivo geral

Esta pesquisa tem por objetivo investigar novas estruturas construtivas dos sensores RPS de fibra óptica para aprimorar seus parâmetros de desempenho. A análise é feita a partir de um algoritmo computacional utilizando o modelo de multicamadas de Fresnel.

### 1.2.2 – Objetivos específicos

- Implementar o método da matriz para sistemas de multicamadas;
- Estudar a adição do grafeno e sua sintetização em laboratório;
- Estudar técnicas de deposição do grafeno no substrato utilizado;
- Estudar a influência da construção física do sensor (espessura do filme fino, comprimento da região sensora, etc), a partir de parâmetros de desempenho;
- Montar plataformas de testes para acoplamento de todos os componentes necessários, nos modos AIM e WIM, com o intuito de realizar testes experimentais dos sensores futuramente fabricados, facilitando até mesmo a troca dos sensores de fibra óptica;
- Fabricar um dispositivo que torne possível medir o ângulo de incidência do feixe de luz na fibra;
- Fabricar um invólucro que canalize boa parte da potência da luz policromática no sensor, válido para o modo WIM;
- Aperfeiçoar a célula de fluxo.

## 2- Fundamentação Teórica

### 2.1 – Propagação da Luz nas Fibras Ópticas

Um dos principais fenômenos que acontece nas fibras, a reflexão interna total, já é conhecido desde 1870, quando John Tyndall colocou água em um balde e foi feito um furo na lateral do mesmo, para a água escoar. Foi observado que a luz do sol permaneceu confinada dentro da água escoada, caracterizando uma transmissão óptica [23]. O experimento pode ser observado na Figura 1.

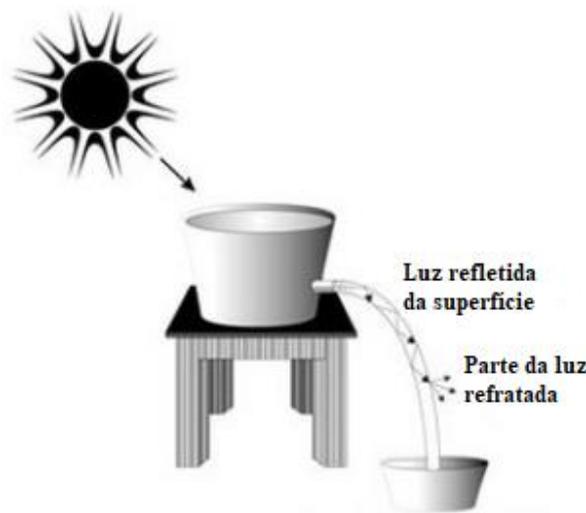


Figura 1 – Experimento de Jonh Tyndall.

Fonte: Adaptado de <https://www.globalspec.com/>

Com o avanço das pesquisas, em 1920, já eram fabricadas fibras de vidro, no entanto, não tinham aplicabilidade prática, esta aconteceu apenas em 1950, com a adoção de uma camada de casca sobre o vidro, pelo indiano Narinder Kapany, que permitiu um melhor confinamento da luz. O uso destas fibras era considerado impraticável, devido às suas enormes perdas de  $10^4$  dB/km. Em 1970, surgiram as fibras ópticas multimodo de índice degrau (ID) com atenuações bem menores que as anteriores (17 dB/km). Com a criação das fibras multimodo de índice gradual (IG), em 1972, as perdas por atenuação caíram para 4 dB/km. No Brasil, a primeira fibra foi instalada em 1977. Nesta mesma época, nos Estados Unidos, já funcionavam redes metropolitanas e enlaces de longas distâncias utilizando fibra óptica [24].

No cenário atual, é possível encontrar fibras ópticas monomodo com atenuações menores que 0,25 dB/km na região espectral de 1550 nm. Além das fibras, os equipamentos usados nos sistemas como as fontes, os receptores, lasers, LEDs, fotodiodos e dispositivos como espectrômetros, câmeras, entre outros componentes de um sistema de transmissão óptica também foram aperfeiçoados.

## 2.2 – Princípio de funcionamento da fibra óptica

Em geral, a fibra óptica tem basicamente uma estrutura dividida em duas partes, o núcleo e o revestimento externo, que é chamado de casca. A ideia do uso da fibra é que a luz incida em uma das extremidades (entrada), fique confinada dentro do núcleo e que esta intensidade de luz seja detectada na extremidade oposta (saída). Quando isso acontece, é dito que a luz sofreu reflexão interna total (RIT). Para que o fenômeno descrito aconteça, uma das condições é que o índice de refração (IR) do núcleo seja maior que o da casca. O IR do material pode ser obtido através da razão entre a velocidade da luz no vácuo ( $c = 2,99792458 \times 10^8$  m/s) e a velocidade da luz no meio [24].

Existem várias estruturas de fibras ópticas que podem propagar a luz de maneiras diferentes. Quanto ao modo de propagação, elas podem ser divididas em dois grupos, fibras multimodo (*Multimode* – MM) e monomodo (*Singlemode* – SM). A primeira possui um diâmetro de núcleo maior que o comprimento de onda, fazendo com que nela sejam transmitidos vários modos de propagação com velocidades e percursos diferentes. Em consequência a esta característica, as fibras multimodo têm uma dispersão modal maior, em comparação às fibras monomodo, que têm apenas um modo de propagação de luz, ou seja, propagam um comprimento de onda ( $\lambda$ ), reduzindo assim, a dispersão modal e alcançando uma transmissão para maiores distâncias [24].

Para identificar se uma fibra é MM ou SM, é preciso calcular a frequência normalizada ( $V$ ), que é encontrada em função do raio do núcleo ( $a$ ), do comprimento de onda de operação ( $\lambda_0$ ) e da abertura numérica da fibra óptica ( $AN$ ). Com este valor, é possível identificar pela Figura 2 quantos modos de propagação a fibra possui, conforme a Equação (1) [24]:

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda_0} AN . \quad (1)$$

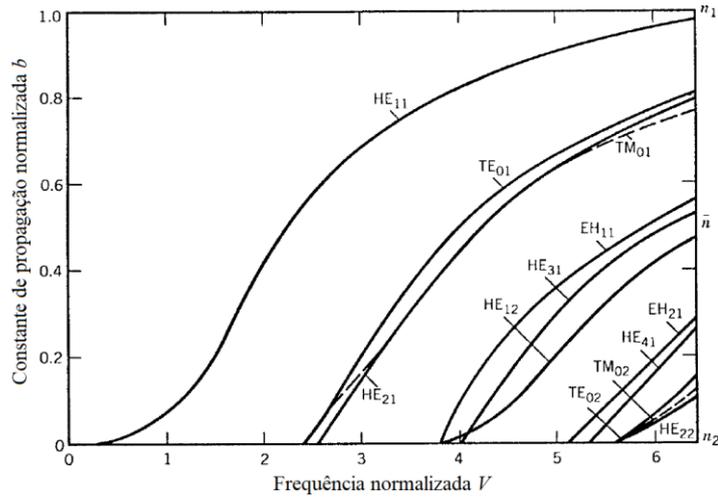


Figura 2 – Constante de propagação normalizada ( $b$ ) em função da frequência normalizada ( $V$ ) e do IR ( $n$ ), para alguns modos de propagação.

Fonte: Adaptado de [24].

Segundo a Figura 2, se a frequência normalizada for,  $V \leq 2,405$ , é caracterizada uma fibra monomodo. Para valores acima de 2,405, a fibra irá transmitir mais de um modo de propagação, cada modo de propagação está sendo referenciado na figura [25], [26]. Na Equação (2),  $n_1$  é o índice de refração do núcleo da fibra,  $n_2$  é o índice de refração da casca e  $AN$  é a abertura numérica da fibra, que seria um valor adimensional, que impõe um intervalo de ângulos em que a fibra consegue receber e emitir luz. Quanto maior este valor, maior será a faixa de ângulos de incidência em que a fibra consegue propagar a luz. A abertura numérica pode ser encontrada pelas Equações (2) e (3), em que  $n_0$  é o índice de refração do meio externo, quando o meio externo for o ar,  $n_0 = 1$  [24]:

$$AN = \frac{\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}{n_0}. \quad (2)$$

$$\text{sen } \theta_a = AN. \quad (3)$$

A reflexão interna total no interior da fibra pode ser explicada através da geometria óptica. Refração é o nome dado quando a luz passa de um meio para outro com índices de refração diferentes sofrendo com isto um desvio na sua trajetória. Este desvio pode ser calculado pela Lei de Snell, que descreve a relação entre os ângulos de incidência e refração, como pode ser visto na Equação (4) [24]:

$$n_1 \text{ sen}\theta_1 = n_2 \text{ sen}\theta_2 , \quad (4)$$

em que,  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos de incidência e refração, respectivamente.

Quando um raio luminoso incide na interface núcleo-casca, com um determinado ângulo de incidência, dependendo do seu valor, a luz vai sofrer reflexão interna total (RIT) ou vai ser refratada para a casca. O ângulo limite a partir do qual a luz é refletida dentro da fibra, sem sofrer refração, é chamado de ângulo crítico ( $\theta_c$ ). Quando o ângulo de incidência é exatamente igual ao ângulo crítico, se tem uma refração rasante, ou seja,  $\theta_2$  igual a  $90^\circ$ , em relação à normal N. Para ângulos de incidência maiores que o crítico, irá ocorrer RIT, como pode ser visto na Figura 3. É possível encontrar seu valor pela Equação (5) [24].

$$\text{sen}\theta_c = \frac{n_2}{n_1} , \quad (5)$$

em que, se o ângulo de incidência for maior que o ângulo crítico, a luz sofrerá RIT.

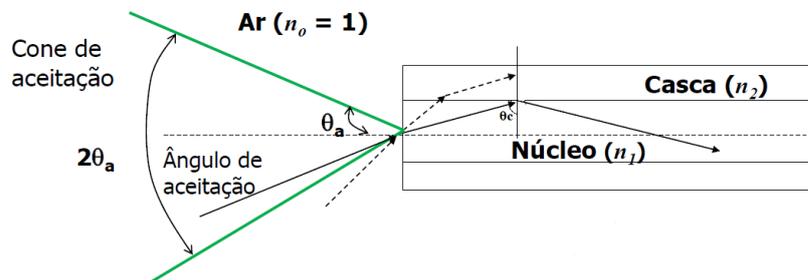


Figura 3 – Estrutura de uma fibra óptica imersa no ar, com seu cone de aceitação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A fibra óptica pode ainda ser classificada em relação ao seu perfil de índice de refração. Quando o índice de refração (IR) da fibra é perfil degrau, quer dizer na dimensão do núcleo o seu IR é constante, sendo ligeiramente superior ao da casca, também constante. Esse tipo de fibra é chamado de fibra óptica ID (índice degrau). Quando o IR varia do centro do núcleo para a casca com um determinado passo, é chamado de índice gradual ou fibra óptica IG (índice gradual). Esses dois tipos de fibra são representados na Figura 4 (a) e (b) [27].

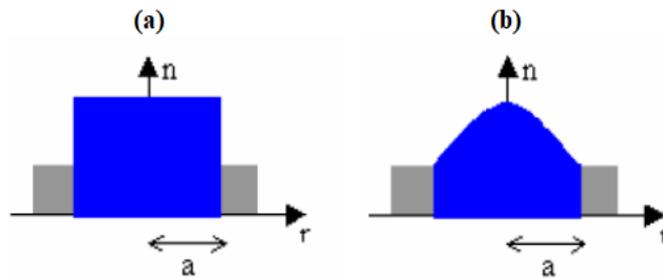


Figura 4 – Perfil de IR degrau (a) e gradual (b).

Fonte: Adaptado de [28].

Neste trabalho, é utilizado como substrato do *biochip* (região sensora do sensor) a fibra óptica plástica multimodo de índice degrau, de referência CK-80, comercializada pela *Eska Optical Fiber Division* da companhia Mitsubishi Rayon [29]. O núcleo da fibra é de polimetilmetacrilato (PMMA, do inglês *poly methyl methacrylate*) com um diâmetro de 1960  $\mu\text{m}$ . O núcleo é recoberto por uma casca de polímero fluorinado com 40  $\mu\text{m}$  de espessura, totalizando um diâmetro de 2 mm para a fibra. Este tipo de fibra é mais maleável que a de sílica, menos quebradiça, com isso, é mais fácil o manuseio para corte, retirada da casca e polimento, sem estilhaçar. Por ter um diâmetro consideravelmente grande, ela possui uma abertura numérica (AN) de 0,5, ficando mais fácil de encontrar o ângulo de incidência da luz para que ocorra RIT. Segundo o fabricante, o índice de refração do núcleo é de 1,49. Substituindo os valores de AN e de  $n_1$  na Equação (3), é encontrado o valor de ângulo crítico de  $70,39^\circ$ , ou seja, a luz incidente só ficará confinada dentro da fibra se o ângulo de incidência for entre  $70,39^\circ$  e  $90^\circ$ , segundo a lei da RIT.

## 2.3 – Ressonância de Plásmons de Superfície (RPS)

Nesta seção, será tratado o contexto histórico e o princípio de funcionamento da Ressonância de Plásmons de Superfície (RPS), que será a técnica utilizada pelo sensor para detectar a alteração do IR do analito ou amostra a ser analisada.

### 2.3.1 – Contexto histórico do RPS

Cada sensor tem seu método de transdução, que é a forma com que vai ser convertido o sinal recebido pelo substrato do sensor. Existem situações em que é preciso usar um método de transdução que seja sensível o suficiente para captar o que se deseja. Na área da bioquímica, os

sensores devem ter uma sensibilidade altíssima devido as suas aplicações em detecção de doenças, nos estudos dos fármacos, na detecção de agentes biológicos, entre outras aplicações no campo biomédico [70].

Um método de sensoriamento que é alvo de pesquisas em desenvolvimento é a técnica da ressonância de plásmons de superfície (RPS). Quando associada ao uso das fibras ópticas, torna-se um método de transdução muito sensível, podendo ser utilizado em tempo real, é imune a interferências eletromagnéticas e possui um custo baixo em relação a outros tipos de sensores [70].

O fenômeno RPS é conhecido há mais de um século, no entanto, foi demonstrado apenas na década de oitenta. Em 1902, Wood verificou uma variação de luminosidade de máximo para mínimo ao observar uma fonte luminosa em uma grade de difração metálica. Ele chamou o ocorrido de “anomalia”. Ele ainda observou que o fenômeno RPS ocorre apenas para ondas luminosas p-polarizadas. Posteriormente, foi explicado que a “anomalia” constatada por Wood seria a excitação de ondas de plásmons de superfície [30].

Em 1907, Zenneck demonstrou uma solução especial das equações de Maxwell para ondas de superfície. Com isso, ele mostrou que ondas eletromagnéticas de superfície ocorrem entre as fronteiras de dois meios; no caso de um sensor RPS em fibra óptica, os meios seriam o núcleo da fibra e a camada metálica depositada ao redor do núcleo [31]. Sommerfeld, em 1909, constatou que as ondas de superfície introduzidas por Zenneck decaem exponencialmente na fronteira entre dois meios [32].

Ritchie, em 1957, provou teoricamente a hipótese de Zenneck. Ele examinou a distribuição ângulo-energia de um elétron que perdeu energia para oscilações de plásmons em um filme fino metálico infinito e considerando o efeito de finitude do filme, provando a hipótese de Zenneck. Ao que Zenneck chamou de anomalia, Ritchie deu o nome de ondas eletromagnéticas de excitação de plásmons de superfície [33]. Em sequência, Turbadar verificou uma queda de refletividade quando utilizou uma fonte p-polarizada em filmes finos de alumínio que estavam depositados em uma placa de vidro, em que foi variada a espessura de filme fino de alumínio com diferentes ângulos de incidência do feixe de luz [34].

Otto, em 1968, demonstrou que a diminuição da refletividade era decorrente da interação dos fótons incidentes (da luz p-polarizada) com as oscilações longitudinais existentes na superfície metálica. Ele propôs também uma estrutura multicamada, composta por um prisma óptico, uma camada vazia (ar), um filme fino metálico (prata) e o analito a ser detectado [35]. No mesmo ano, Kretschmann e Raether propuseram uma nova estrutura tomando como base a

de Otto, sendo que o filme fino era depositado diretamente no prisma [36]. Esta estrutura é a mais usada até hoje.

As fibras ópticas passaram a ser utilizadas juntamente com sensores RPS apenas em 1990, quando Villuendas e Pelayo publicaram o primeiro artigo. Eles propuseram o uso de fibras ópticas para transmitir e captar a potência óptica de uma superfície cilíndrica. Foram apresentados resultados experimentais para medições de sacarose em soluções aquosas. Os resultados foram analisados para comprimentos de onda em torno de 0,85  $\mu\text{m}$ , 1,3  $\mu\text{m}$  e 1,55  $\mu\text{m}$ , que são valores das janelas de transmissão das fibras ópticas de sílica [37]. Baseado neste artigo, dois anos depois, foi proposta uma estrutura com 4 camadas para aumentar a faixa dinâmica do sensor [38].

No ano posterior, foram publicados dois artigos em uma revista; em um deles, o prisma era dispensável para o acoplamento da luz, em que a estrutura proposta era de uma fibra multimodo, com AN de 0,36, descascada e coberta por um filme fino de prata ao longo de 10 mm de comprimento. Foi utilizada uma fonte de luz policromática e um analisador de espectro [39]. No segundo artigo, era utilizada a ponta da fibra para fazer a análise do ângulo de polarização do feixe de luz refletido, a fibra era polida e coberta por um filme de prata [40].

No mesmo ano de publicação dos artigos anteriores, na Universidade de Zaragoza, foi demonstrado experimentalmente que uma fibra óptica polida em formato de “D” era possível de ser utilizada em diversas aplicações de sensoriamento [41]. Estes foram alguns trabalhos que iniciaram a grande pesquisa que perdura até hoje, com foco na análise do desempenho de sensores ópticos RPS. São feitos vários estudos para o desenvolvimento dos parâmetros característicos desses sensores, além da própria sensibilidade, a saber: precisão, repetibilidade, figura de mérito, entre outros parâmetros de desempenho dos sensores RPS.

### 2.3.2 – Princípio de funcionamento dos sensores RPS

É possível gerar o fenômeno RPS em guias de ondas tradicionais, prismas e no caso, em fibra ópticas. Esta técnica é fundamentada nas propriedades ópticas, em que a luz se comporta como uma onda eletromagnética. O fenômeno RPS é empregado para o estudo dos fenômenos dos plásmons de superfície, podendo ser utilizado para medir o índice de refração em diferentes meios. Para que isso aconteça, deve haver uma oscilação na densidade de carga entre a interface de dois meios com constantes dielétricas de sinais opostos, um metal e um dielétrico [42].

A Figura 5 ilustra que os plásmons de superfície são como oscilações coletivas de elétrons, e estas ocorrem quando um campo elétrico decai exponencialmente na camada metálica que é atingida pelo feixe luminoso (fonte de luz). Uma onda evanescente, chamada de onda de plásmons de superfície (*Surface Plasmon Wave, SPW*) se forma na interface metal-dielétrico. O substrato óptico é onde a luz está se propagando, e o filme fino metálico é o local onde ocorrerá o fenômeno da ressonância de plásmons de superfície.

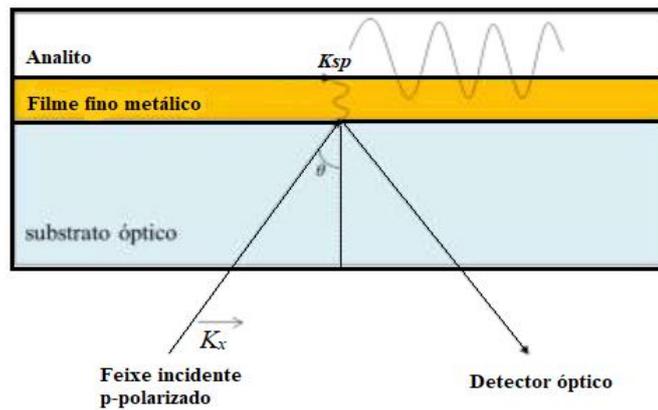


Figura 5 – Ressonância de Plásmons de Superfície.

Fonte: Adaptado de [43].

A partir das equações de Maxwell, é possível encontrar o esvanecimento do campo elétrico e a polarização da onda que, como condição para que o fenômeno ocorra, deve ser p-polarizada, ou seja, deve ser garantido que o modo Transversal Magnético (TM) seja transmitido em direção à interface metal-dielétrico. Ainda por meio das equações de Maxwell, é encontrada a constante de propagação da onda de plásmons de superfície ( $K_{SP}$ ), descrita pela Equação (6) [39]:

$$K_{SP} = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

sendo,  $\omega$  a frequência do feixe de luz incidente,  $c$  a velocidade da luz no vácuo,  $\epsilon_m$  a constante dielétrica do metal e  $\epsilon_s$  a constante do meio dielétrico. Na Equação (6), é possível observar que a constante de propagação da onda de plásmons de superfície depende das constantes do meio dielétrico e do metal. Já a constante de propagação do feixe de luz ( $K_s$ ), é dada pela Equação (7).

$$K_s = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_s}. \quad (7)$$

Considerando que  $\varepsilon_m > \varepsilon_s$  para uma determinada frequência, então é possível afirmar, a partir desta condição, que  $K_{SP}$  é maior que  $K_S$ . Uma das premissas para acontecer o fenômeno RPS é que essas duas constantes sejam iguais. Para isso acontecer, é necessário aumentar a constante de propagação da luz ( $K_S$ ) no meio dielétrico. Usando um acoplador com alta constante dielétrica (guia de onda, prismas ou grades), é possível gerar uma onda evanescente que irá excitar os plásmons de superfície. O guia de ondas utilizado neste trabalho é uma fibra óptica multimodo polimérica, a mesma que vem sendo utilizada como objeto de pesquisa frequentemente em outros trabalhos do grupo, devido às vantagens sobre o prisma, já citadas anteriormente [44], [45]. Quando o feixe de luz incide em uma das extremidades com um ângulo maior que o ângulo crítico e menor que  $90^\circ$ , esse feixe sofre reflexão interna total.

Na Figura 6, é ilustrado um sensor RPS com a região sensora na parte central da fibra óptica. Para construir este sensor, é necessário remover parte da casca com um determinado comprimento ( $L$ ) em volta da fibra, deixando apenas o núcleo da mesma. Após isso, é depositado o filme fino metálico com uma determinada espessura. A luz emitida em uma das extremidades da fibra gera uma onda evanescente que, quando atinge a região do filme fino, excita os plásmons na interface metal-dielétrico.

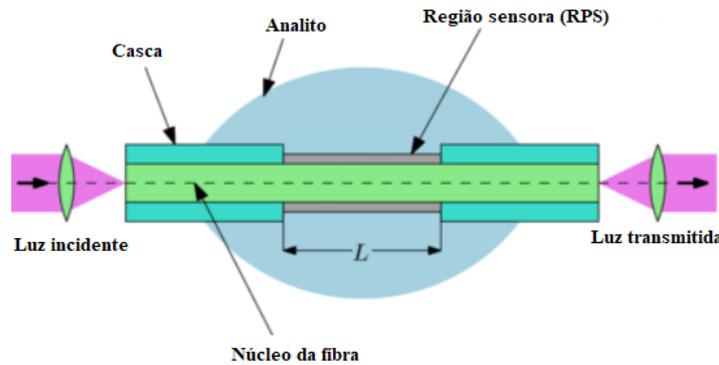


Figura 6 – Sensor RPS baseado em fibra óptica com região sensora central.

Fonte: Adaptado de [46].

A constante de propagação ( $K_{OE}$ ) da onda evanescente é descrita pela Equação (8) [39].

$$K_{OE} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_c} \sin(\theta), \quad (8)$$

em que,  $\varepsilon_c$  representa a constante dielétrica do núcleo da fibra óptica e  $\theta$  o ângulo de incidência da luz. Com o aumento da constante dielétrica do núcleo, aumenta também a constante de propagação. Em um determinado momento, ela irá atingir o mesmo valor da constante de propagação da onda de plásmons de superfície ( $K_{SP} = K_{OE}$ ), satisfazendo assim, a condição que as duas constantes, a de propagação do núcleo e a constante da onda de plásmons de superfície, sejam iguais para que ocorra o fenômeno RPS. Na Equação (9), é estabelecida a condição para ocorrer o fenômeno RPS.

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_c} \sin(\theta) = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_m \varepsilon_S}{\varepsilon_m + \varepsilon_S} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

Quando esta condição ocorre, a refletividade da luz diminui, causando um decaimento em um comprimento de onda específico, ou seja, parte da luz não continuará sendo refletida para um determinado ângulo de incidência. A Figura 7 ilustra a curva ideal obtida em decorrência do efeito RPS.

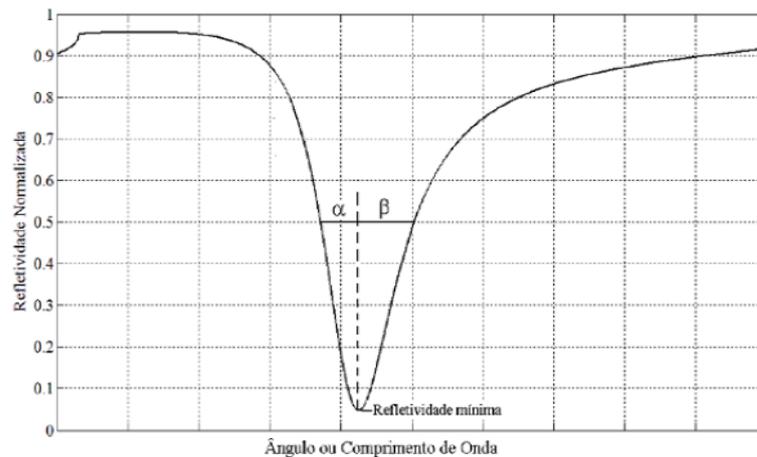


Figura 7 – Curva ideal de um sensor RPS.

Fonte: [42].

Na Figura 7, é visto o sinal de saída do sensor. No eixo vertical, se encontra a refletividade normalizada, sendo detectada por uma câmera ou espectrômetro. No eixo horizontal, estão os valores de comprimento de onda ou de ângulo de incidência do feixe de luz. Esses valores vão depender do modo de interrogação utilizado pelo projetista do sistema, podendo ser interrogação angular (AIM, do inglês, *Angular Interrogation Mode*) ou espectral (WIM, do inglês, *Wavelength Interrogation Mode*), variando o ângulo de incidência ou o comprimento de onda, respectivamente [47].

Quando é utilizada a interrogação angular para verificar a resposta do sensor, a fonte de luz na entrada da fibra será um laser de comprimento de onda fixo e com ângulo de incidência variável. Dependendo do ângulo de incidência, a luz sofrerá reflexão interna total ou parte dela será absorvida pelos plásmons de superfície na região sensora. Quando isto ocorre, causa o afundamento em determinado ângulo, o que é visto na Figura 7 e, conseqüentemente, a intensidade de luz na saída do sensor será menor ou será nula, no caso de uma curva ideal. O equipamento de detecção utilizado neste método é uma câmera.

Na interrogação espectral, é usada uma fonte de luz policromática na entrada do sensor. Desta maneira, o feixe de luz terá vários modos de propagação, com vários comprimentos de ondas, em uma determinada faixa, deixando o ângulo de incidência fixo. Quando esses modos atingem a região sensora, parte desses comprimentos de onda são absorvidos pelos plásmons de superfície. Na saída do sensor, está o espectrômetro, que irá medir a refletividade em função do comprimento de onda.

Nos dois métodos, o parâmetro de análise será o ângulo de ressonância (AIM) e o comprimento de onda ressonante (WIM), que são, respectivamente, o ângulo ou o comprimento de onda que obteve a menor refletividade. Esses parâmetros devem mudar com a mudança no índice de refração do analito. É esperado que, para pequenas mudanças no índice de refração da amostra a ser analisada, o ângulo de ressonância ou o comprimento de onda ressonante sofram uma grande variação. Desta forma, é dito que o sensor tem uma grande sensibilidade [48].

### 3- Materiais e Métodos

Neste capítulo, será mostrado o esquema da análise computacional realizada e o passo a passo da construção do sensor, detalhando as especificações da fibra óptica utilizada e o processo de remoção da sua casca, bem como a construção da plataforma de testes. Também é mostrado o processo de sintetização do grafeno em laboratório e como pode ser feito o processo de deposição na fibra óptica.

#### 3.1 – Análise numérica e computacional dos sensores RPS

Antes do sensor ser fabricado, é necessário estudar o comportamento do mesmo para alguns parâmetros de construção específicos, como espessura do filme fino metálico, material do filme fino, número de camadas que serão depositadas, comprimento da região sensora, entre outras características que irão fazer diferença nos parâmetros de desempenho do sensor. Um dos objetivos desse trabalho é a construção de uma plataforma compacta, que atenda aos modos WIM e AIM, de fácil utilização e que produza resultados confiáveis. Os sensores que serão testados nesta plataforma, serão fabricados com base em resultados computacionais e em parâmetros de desempenhos, já citados.

Na próxima seção, é explicado o método de simulação usado nesta pesquisa, que é o método de matriz para sistemas multicamadas. É possível analisar o 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. Também serão explicados os parâmetros de desempenho do sensor utilizados nesta pesquisa.

##### 3.1.1 – Método da matriz para sistemas multicamadas

Na Figura 8 é ilustrado o esquema da estrutura multicamada considerada para calcular a intensidade de luz refletida em um determinado sensor RPS. O índice de refração de cada camada é representado por  $N$ , sendo a primeira camada ( $N_{1re}$ ) do núcleo da fibra e a última ( $N_{4re}$ ) do ar, em que seus índices de refração não possuem número complexo. É na camada do núcleo da fibra que a luz sofrerá reflexão interna total. As outras duas camadas,  $N_{2re} + in_{2im}$  e  $N_{3re} + in_{3im}$ , são o filme fino e o analito, respectivamente, ou seja, seus IR possuem valores

complexos. Na região sensora, parte da energia do feixe luminoso é perdida por meio de transmissão parcial ao longo do metal. É possível adicionar mais camadas neste modelo, sejam camadas de filme fino ou de analito e, assume-se que todas as camadas são uniformes, isotrópicas e não magnéticas. Nesta pesquisa foram analisados sensores com mais de um material diferente, formando mais de uma camada.

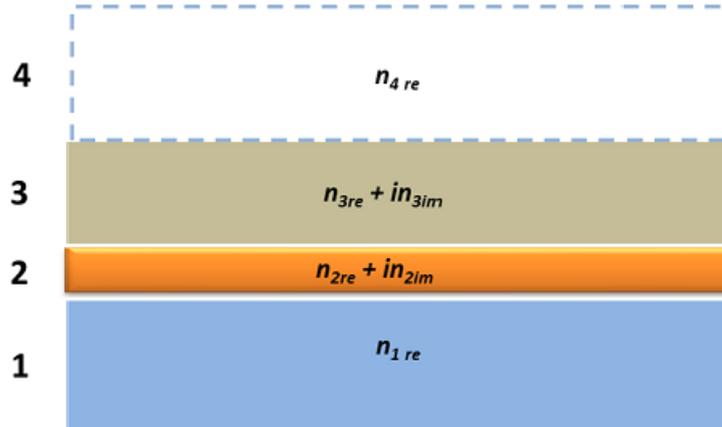


Figura 8 – Modelo multicamadas.

Fonte: Adaptado de [43].

Este método utiliza as equações de Maxwell para calcular a propagação da irradiação da luz no interior do sensor, levando em consideração os índices de refração de cada camada, que será alterado dependendo de cada material. Esta irradiação está sujeita às condições de contorno entre as camadas adjacentes, desta forma, os componentes vetoriais do campo elétrico e magnético dos contornos inicial e final são relacionados a partir da Equação (10) [49]:

$$\begin{bmatrix} U_1 \\ V_1 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} U_{N-1} \\ V_{N-1} \end{bmatrix}, \quad (10)$$

sendo,  $U_1$  e  $V_1$  as componentes tangenciais do campo elétrico e do campo magnético, respectivamente, no contorno da primeira camada. As componentes de campo no contorno da última camada são representadas por  $U_{N-1}$  e  $V_{N-1}$ . A matriz característica do sistema completo é apresentada por  $M$ , encontrada através das matrizes individuais de cada interface ou camada do sistema, de acordo com a Equação (11) [50].

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

A resultante da matriz da Equação (11) é mostrada pela Equação (12), que representa a propagação do meio  $k$  para o meio  $k + 1$  [51].

$$M_k = \begin{bmatrix} \cos \beta_k & -i \sin \beta_k / q_k \\ -i q_k \sin \beta_k & \cos \beta_k \end{bmatrix}, \quad (12)$$

em que,  $q_k$  representa a admitância óptica em função da polarização, pois os plásmons de superfície são excitados por uma onda p-polarizada. Com isso, existe uma pequena resistência, representada pela Equação (13). A incógnita  $\beta_k$  é a fase introduzida na camada  $n$ , mostrada na Equação (14) [51], [52].

$$q_k = \left( \frac{\sqrt{n_k^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}}{n_k^2} \right) \quad (13)$$

$$\beta_k = \frac{2\pi d_k}{\lambda} \left( \sqrt{n_k^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} \right) \quad (14)$$

Para calcular o coeficiente de reflexão ( $r_p$ ) são utilizadas as equações de Fresnel para uma onda incidente p-polarizada. A Equação (15) mostra o cálculo [51].

$$r_p = \frac{(m_{11} + m_{12}q_N)q_1 - (m_{21} + m_{22}q_N)}{(m_{11} + m_{12}q_N)q_1 + (m_{21} + m_{22}q_N)}. \quad (15)$$

Ainda baseado nas equações de Fresnel, a reflectância é dada pelo módulo ao quadrado do coeficiente de reflexão, mostrada na Equação (16) [52], esta representa a potência refletida ao longo da fibra.

$$R_p = |r_p|^2 \quad (16)$$

Outro parâmetro calculado é a potência transmitida ( $P_{trans}$ ). Os raios propagados no interior da fibra serão aqueles que incidirem com um ângulo  $\theta$  entre os valores do ângulo crítico, em que,  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração do núcleo e da casca, respectivamente [24]. É possível obter a potência transmitida através da Equação (17) [52]. Essa potência é detectada na extremidade oposta da fibra em que a luz entrou, por um espectrômetro ou câmera.

$$P_{trans} = \frac{\int_{\theta_c}^{\frac{\pi}{2}} R_p^{N_{ref}(\theta)} \frac{n_1^2 \sin \theta \cos \theta}{(1-n_1^2 \cos^2 \theta)^2} d\theta}{\int_{\theta_c}^{\frac{\pi}{2}} \frac{n_1^2 \sin \theta \cos \theta}{(1-n_1^2 \cos^2 \theta)^2} d\theta} \quad (17)$$

visto que,  $N_{ref}(\theta)$  é o número de reflexões do raio luminoso dentro da fibra. Com este parâmetro, pode-se dizer que, quanto maior o comprimento da região sensora ou da fibra, mais reflexões a luz p-polarizada irá sofrer, influenciando na potência transmitida. Para calcular o número de reflexões ( $N_{ref}(\theta)$ ), é usada a Equação (18) [51].

$$N_{ref}(\theta) = \frac{L}{D \tan \theta} \quad (18)$$

sabendo que,  $L$  e  $D$  representam o comprimento da região sensora e o diâmetro do núcleo da fibra óptica, respectivamente.

O método apresentado já é consolidado, sendo assim, aplicado em vários estudos, mostrando resultados próximos dos obtidos por outros métodos numéricos, como elementos finitos e experimentais [53]. Então, espera-se que os resultados obtidos por ele sejam próximos dos resultados experimentais que serão alcançados em trabalhos futuros.

### 3.1.2 – Parâmetros de desempenho do sensor

Na literatura, são usados vários parâmetros de desempenho para sensores RPS, entretanto, serão usados, neste trabalho, quatro parâmetros que são considerados suficientes para determinar a confiabilidade e precisão do sensor, são eles: sensibilidade ( $S_n$ ), 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*) [50]-[55]. Neste tópico, será explicado cada parâmetro de desempenho do sensor RPS.

Quando é utilizado o modo de interrogação espectral, é obtida uma curva RPS de refletividade por comprimento de onda, como pode ser visto na Figura 7. Para analisar a sensibilidade do sensor, é relacionada a variação do comprimento de onda ressonante ( $\delta\lambda_{res}$ ), ou seja, o comprimento de onda que obteve a menor refletividade, para uma variação no índice de refração da amostra a ser analisada ( $\delta n_{ext}$ ). A partir da Equação (19), é encontrada a sensibilidade do sensor [54].

$$S_n = \frac{\delta\lambda_{res}}{\delta n_{ext}}. \quad (19)$$

A precisão de detecção do comprimento de onda ressonante e do índice de refração do meio sensível são parâmetros importantes para análise. Estes são estudados pela relação sinal-ruído, que fornece o quão preciso o sensor é. Na relação sinal-ruído, é levado em consideração o parâmetro FWHM que, como dito antes, seria a largura máxima à meia altura da curva RPS. Este valor pode ser visto a partir da Figura 7, em que,  $FWHM = \alpha + \beta$ . Como a SNR é inversamente proporcional ao FWHM, ou seja, quanto menor for o valor da largura máxima à meia altura, mais preciso será o sensor, logo, pela Equação (20), tem-se o valor da SNR [55].

$$SNR = \frac{\delta\lambda_{res}}{FWHM}. \quad (20)$$

O último parâmetro estudado nesta pesquisa é a figura de mérito, que relaciona a sensibilidade do sensor com o parâmetro FWHM. Altos valores de FWHM reduzem a acurácia do sensor no que diz respeito à detecção do comprimento de onda ressonante, proporcionando uma diminuição no rendimento do sensor. A FOM correlaciona estes dois valores de desempenho em um único parâmetro, para analisar o sensor de maneira geral. A Equação (21) descreve a FOM [50]-[56].

$$FOM = \frac{S_n}{FWHM}. \quad (21)$$

Para altos valores de FOM, é obtido um sensor com uma alta sensibilidade e uma curva RPS estreita, com baixos valores de FWHM, implicando que o sensor terá um ótimo

desempenho. Neste estudo, serão analisadas várias configurações de sensores RPS, com o intuito de fabricar e testar experimentalmente os sensores que obtiveram os melhores resultados com relação aos parâmetros de desempenho até aqui abordados.

### 3.2 – Esquema de análise computacional do *biochip*

Foram analisados *biochips* feitos a partir de uma fibra óptica plástica, em que sua região sensora está localizada na parte central. A análise experimental servirá para validar as análises computacionais. A Figura 9 ilustra o esquema de análise utilizado na simulação, que será o método da interrogação espectral, ou seja, utilizando uma fonte policromática e um espectrômetro.

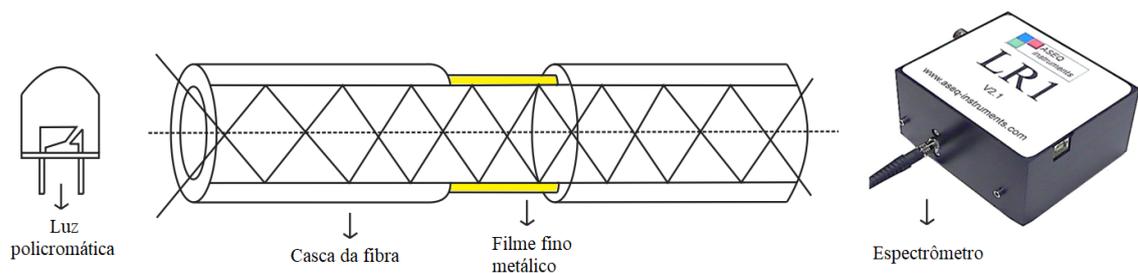


Figura 9 – Esquema de simulação do *biochip*.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A ressonância de plásmons de superfície pode ser realizada com o monitoramento de quatro parâmetros: variação da reflectância em um ângulo incidente fixo, chamado de modo de interrogação de intensidade; mudança no ângulo de ressonância (interrogação angular); variação no comprimento de onda de ressonância para um ângulo de incidência fixo (interrogação espectral) e diferença de fase entre os estados de polarização ‘p’ e ‘s’ da luz, que é chamado de modo de interrogação de fase [57].

Os modos de interrogação escolhidos neste trabalho para as simulações foram o de interrogação espectral (WIM), nas simulações e testes experimentais, e o modo de interrogação angular (AIM), apenas nos testes experimentais. No modo WIM, o ângulo de incidência da luz na entrada do sensor é fixo, variando-se os modos de propagação a partir de vários comprimentos de onda. Para isso, é utilizada uma fonte de luz policromática que, dependendo do modelo, terá uma faixa de emissão de espectros e, como analisador de sinal, na saída da fibra, é usado um espectrômetro.

No modo AIM, é necessário um equipamento para ajuste do ângulo de incidência, visto que o mesmo é variado, mantendo o comprimento de onda fixo. Por isso, neste método, é utilizado um laser como fonte de luz monocromática e, como receptor, pode ser utilizada uma câmera CCD (*Charged-Coupled Device*), por exemplo. Para determinados ângulos de incidência (ângulo de incidência ressonante), o feixe de luz vai interagir com os elétrons do metal formando os plásmons de superfície, não tendo RIT até a saída da fibra, enquanto em outros ângulos, o feixe de luz sofrerá RIT, sendo captado pela câmera na saída do sensor.

Para futura fabricação do sensor, será utilizado o equipamento chamado *sputtering*, que será melhor explicado nos próximos capítulos. Na simulação, os índices de refração dos materiais foram obtidos através de uma interpolação *spline* cúbica dos resultados de McPeak et al. [58], que também estão disponíveis na base de dados RefractiveIndex.INFO [59]. Nessa base de dados, foi obtido o índice de refração da água, usada como analito.

Para a escolha do melhor sensor, são simulados vários *biochips* modificados, variando alguns parâmetros de construção, são eles: espessura do filme fino, material do filme fino metálico e comprimento da região sensora central. A partir dessas modificações, são obtidas as curvas RPS correspondentes e calculados os parâmetros de desempenho dos sensores: sensibilidade, FWHM, figura de mérito e relação sinal-ruído. Após a análise dos resultados, são escolhidos os sensores que tiveram o melhor desempenho para a posterior fabricação e realização de testes experimentais na plataforma fabricada, esperando que alcancem resultados em boa concordância com os obtidos computacionalmente.

### 3.3 – Fibra óptica polimérica

Nas análises feitas neste trabalho, foi utilizada uma fibra óptica polimérica multimodo de índice degrau, referência CK-80, mostrada na Figura 10, comercializada pela *Eska Optical Fiber Division*, pertencente a companhia Mitsubishi Rayon [60]. Foi escolhido esse tipo de fibra por ser mais fácil de manipular, apresentar uma maior resistência em relação às fibras ópticas de sílica, ser mais macia, facilitando seu manejo, corte e polimento. Além disso, essa fibra também pode ser cortada facilmente sem estilhaçar, facilitando seu uso na fabricação do *biochip*.



Figura 10 – Fibra óptica multimodo polimérica CK-80.

Fonte: [67].

Uma das etapas de fabricação do sensor é a da remoção da casca da fibra óptica. Neste trabalho, foi escolhida a configuração da região sensora na parte central da fibra. Baseando-se na literatura, muitas técnicas são utilizadas para a remoção da casca, principalmente processos químicos à base de acetona, metil-isobutil-cetona e água destilada [61], além de alguns processos mecânicos, como a utilização de papel de lustro de 5  $\mu\text{m}$  e Microposit S1813 [62] ou ainda, utilizando lasers de  $\text{CO}_2$  [63]. Alguns desses processos podem danificar a estrutura da fibra, mudando sua simetria. Por este motivo, foi escolhido um processo químico simples para a remoção da casca, desenvolvido em laboratório pelo GSBiO. Na Tabela 1, estão as características da fibra que é utilizada neste trabalho.

Tabela 1 – Características da fibra óptica utilizada.

<b>Material do núcleo</b>	PMMA
<b>Material da casca</b>	Polímero fluorinado
<b>Índice de refração do núcleo</b>	1,49
<b>Índice de refração da casca</b>	1,40
<b>Abertura numérica</b>	0,5
<b>Diâmetro do núcleo</b>	1,96 mm
<b>Diâmetro total</b>	2,0 mm
<b>Perfil de índice de refração</b>	Degrau

Fonte: [29].

Como dito anteriormente e observando a Tabela 1, as fibras de plástico têm uma maior dimensão, por isso, têm também uma abertura numérica maior que as de vidro, facilitando seu manejo para a retirada da casca. Inicialmente é feito o corte da fibra no tamanho que seja possível utilizá-la como sensor, que fica a critério do projetista e do maquinário disponível para

aquisição dos resultados. Para cortá-la, faz-se necessário o uso de algumas ferramentas, como um alicate cortador.

Com a fibra óptica cortada no tamanho ideal, é isolado o restante da casca, deixando apenas a região central com um determinado comprimento para que a solução química atue e remova a casca, conforme o visto na Figura 11.

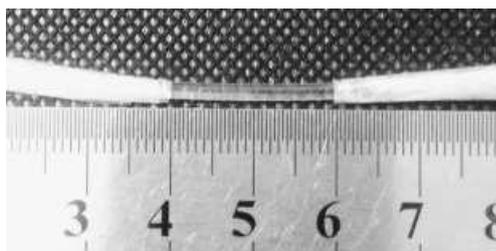


Figura 11 – Fibra óptica cortada com parte da casca isolada.

Fonte: [67].

Foram feitas várias tentativas de remoção da casca, como, por exemplo, utilizar um removedor de esmaltes à base de acetona, no entanto, observou-se que as propriedades do núcleo da fibra óptica foram alteradas, ficando quebradiça, como o mostrado na Figura 12. Foi verificado que a substância utilizada e o tempo em que a fibra permanece em contato com essa substância é que vai determinar a facilidade e eficiência com que a casca pode ser removida.



Figura 12 – Fibra de plástico quebradiça depois da remoção da casca utilizando apenas acetona.

Fonte: [64].

Depois de alguns testes, chegou-se a uma solução ideal, à base de acetona e álcool isopropílico, com concentrações de 99,77% e 99,92%, respectivamente. O melhor desempenho para a remoção da casca foi para uma solução de 20 ml, com proporção de 1:1 de acetona e

álcool. Após 8 minutos de imersão da fibra na solução, foi observada a remoção total da casca, na região de contato.

### 3.4 – Deposição do filme fino metálico

Com a casca da fibra removida na região de interesse (região central), a etapa seguinte é a de deposição do filme fino metálico na região descascada. É possível depositar vários tipos de metais na fibra. Um dos metais utilizados é o ouro, pois é mais estável quimicamente, mais resistente à oxidação e à corrosão, características que são indispensáveis para um biossensor que utiliza o fenômeno RPS como técnica de sensoriamento de substâncias que podem ser corrosivas e nocivas para determinados materiais [65]. No entanto, ele não é o melhor material quando analisadas as métricas de desempenho. A prata, por exemplo, apresenta valores de sensibilidade bem maiores, mas por outro lado, é instável e corrosiva. Por isso, foram analisados sensores com bicamadas metálicas, em que a camada com o material mais degradável (prata) fica encoberta por outro com tempo de vida útil maior (ouro), criando uma proteção e aumentando as propriedades do sensor. O grafeno é também usado para proteger a prata da oxidação, além de aumentar o campo evanescente próximo à interface metal-dielétrico, melhorando os parâmetros do sensor.

Para a deposição do material metálico, é usado um *Sputtering*, no Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba (UFPB – Campus João Pessoa). O *Sputtering* é uma máquina que opera baseada na técnica de bombardeamento de partículas carregadas em um alvo sólido, em que, este alvo é o material a ser depositado sobre o substrato óptico (fibra óptica). Quando algum material é bombardeado por esses íons ou átomos com cargas, ocorre uma erosão, através da remoção de alguns átomos. Este fenômeno é chamado de pulverização, do inglês, *sputtering*. Com isso, esses átomos que são despreendidos pela erosão são depositados no substrato. Esta técnica é considerada versátil, pela facilidade de controlar os parâmetros como, por exemplo, a espessura do filme fino depositado na fibra, característica esta que influencia bastante nos resultados do sensor [42]-[66]. A máquina utilizada foi o *Sputtering* K550X.

Para estimar a espessura do filme fino metálico depositado por esta máquina, a mesma utiliza valores de corrente elétrica das partículas carregadas e o tempo de deposição. Na Figura 13, é visualizado o gráfico que relaciona o valor da corrente pela taxa de deposição em

nm/minuto. Desta forma, é possível prever o valor da espessura do filme fino metálico que foi depositado na fibra óptica [68]. No entanto, não foi possível obter o valor da espessura por esses parâmetros, pois, infelizmente a máquina estava com o alvo danificado e estava descalibrada. Outro fator é que o gráfico da Figura 13 considera uma superfície metálica. Foram feitas tentativas de deposições, mas sem sucesso, pois a quantidade de filme fino depositado não foi suficiente para gerar o efeito RPS.

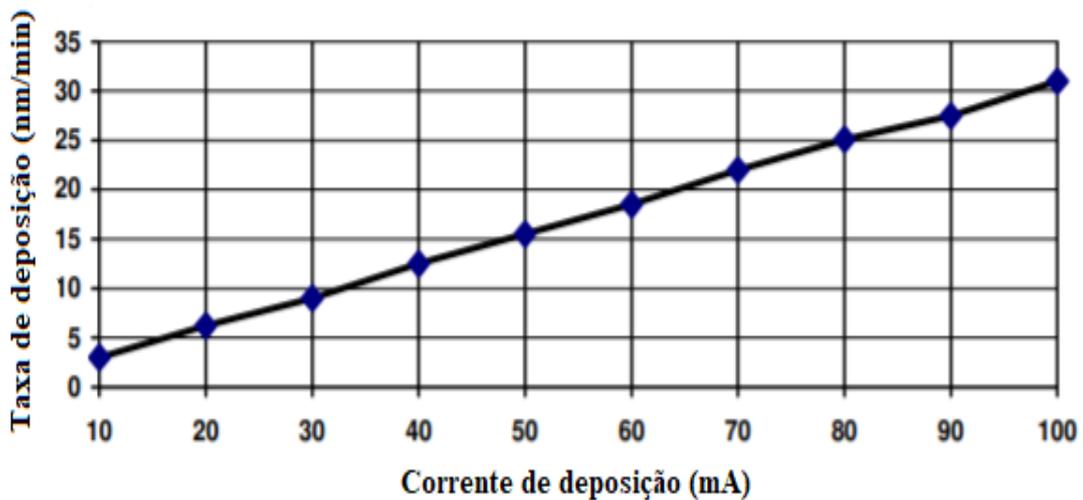


Figura 13 – Taxa de deposição x corrente de deposição.

Fonte: Adaptada de [68].

A Figura 14 mostra uma fibra óptica de plástico com 50 nm de ouro depositado na parte central, utilizando o *Sputtering*.



Figura 14 – Fibra óptica de plástico com deposição de ouro na parte central.

Fonte: [64].

Para finalizar o processo de fabricação do sensor, a fibra é polida nas duas extremidades. São usadas lixas de polimento de 2000-grit e 3  $\mu\text{m}$ , respectivamente. É feito um movimento em

formato de “8” na primeira lixa 20 vezes, ou até ser visualizado que a extremidade da fibra ficou totalmente plana. Este processo se repete para a outra lixa e para outra extremidade do sensor com um ângulo de 90° em relação à lixa. O objetivo deste polimento é que a fibra se acople melhor ao sinal do feixe de luz [69].

Passando por essas etapas, o sensor está pronto. Vale ressaltar a importância de uma análise computacional antes da fabricação do *biochip*, para a otimização do sensor. Na próxima seção, será explicada a síntese do grafeno.

### 3.5 – Síntese do grafeno

O grafeno é um material alotrópico do carbono, com uma monocamada plana de átomos de carbono disposta em uma estrutura hexagonal bidimensional. Descoberto em 2004, ele tem chamado a atenção dos pesquisadores, por ter potencial de criação de novas tecnologias que são abordadas nos principais problemas tecnológicos [71]. O grafeno tem se destacado na área de eletrônica e fotônica [72], sendo ótimo condutor de eletricidade. Na Figura 15 é mostrada a estrutura do grafeno, em que cada átomo de carbono que é representado pelas esferas pretas, é ligado covalentemente a outros três átomos. No entanto, o carbono possui 4 elétrons de valência, ficando um elétron livre, possibilitando assim que o mesmo conduza energia [73].

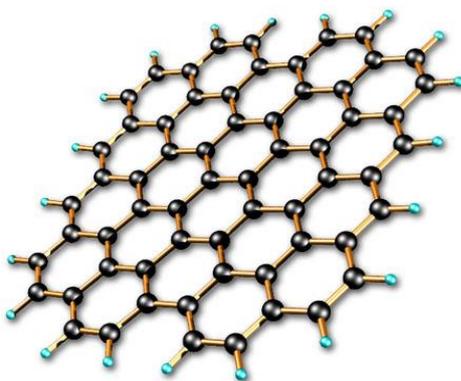


Figura 15 – Estrutura molecular do Grafeno.  
Fonte: <https://socratic.org>

Uma das principais propriedades do grafeno, confirmada experimentalmente, é a de que os elétrons se comportam como férmions de Dirac sem massa nos chamados pontos de Dirac. Por isso, estas partículas podem ser manipuladas através de campos eletromagnéticos [74]. Com o campo eletromagnético, é possível manipular o *gap* de energia, que também é chamado de banda proibida, que é a diferença de energia entre a banda de valência e condução em um

semicondutor ou metal. A possibilidade do ajuste do *gap* de energia e o campo para emular física de altas energias em matéria condensada tem levado o grafeno a se destacar sobre os semicondutores baseados em silício [72], [73].

Nas aplicações fotônicas, o grafeno mostra propriedades favoráveis, visto que, em predições teóricas, vem sendo demonstrado que os plásmons polarizados de superfície confinados no grafeno, podem ser  $10^6$  vezes maiores do que no espaço livre, aumentando as interações da luz e da matéria. As propriedades dielétricas do grafeno podem ser ajustadas fazendo alterações químicas ou eletrostáticas na sua densidade de carga, sendo possível a criação de dispositivos baseados nos plásmons polarizados de superfície ajustados para serem ativados em determinadas frequências [75].

A espessura de deposição do grafeno na fibra óptica depende do número de camadas de grafeno depositadas, uma única camada de grafeno é de aproximadamente 0,34 nm. O índice de refração complexo da camada de grafeno, em função do comprimento de onda, pode ser calculado pela Equação (22) [76], onde  $C$  é aproximadamente  $5,446 \mu\text{m}^{-1}$  encontrada a partir da medição da opacidade do grafeno realizada por Nair et al. [77].

$$n = 3,0 + i \frac{C}{3} \lambda. \quad (22)$$

Com o controle do número de camadas de grafeno, depositadas por cima do filme fino metálico, é possível controlar a resposta RPS e a sensibilidade do sensor, baseado no fenômeno RPS. Além de aumentar a sensibilidade, a camada de grafeno protege o filme fino da corrosão, por ser mecanicamente forte, quimicamente inerte e hidrofóbico a gases e líquidos [78], [79]. A deposição, atualmente, pode ser feita de várias 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*) [80].

O grafeno é obtido através do grafite, que passa por um processo de descamação de camadas de carbono, através da oxidação do mesmo. Este processo foi modificado baseado no método feito por Li et al. [81]. O grafite tem a mesma configuração molecular do grafeno, mas em vez de uma camada de carbono, ele tem centenas. Neste processo, é feita a diminuição destas camadas para ser obtido o grafeno. O processo foi desenvolvido no laboratório Laboratório de Aspersão e Purificação de materiais argilosos - LAPAMA da UFPB, Campus João Pessoa – PB.

Inicialmente, é feita uma solução com 100 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%) e 8 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), com uma temperatura em torno de  $50^\circ\text{C}$ , devendo permanecer sob forte agitação por 10 minutos. Após esse tempo, com o agitador mecânico em funcionamento, é acrescentado lentamente, durante 3 minutos, 1 grama de flocos de grafite, como é visto na Figura 16, deixando a solução em agitação por mais 2 horas.

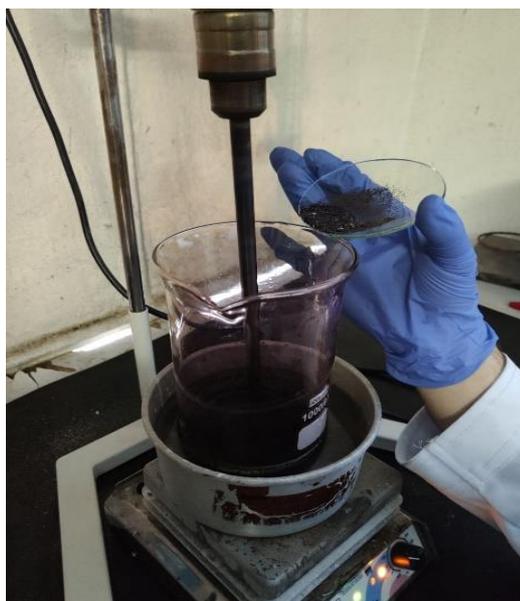


Figura 16 – Solução de 100 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 8 g de  $\text{KMnO}_4$  + 1 g de grafite.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o término desta etapa, deve-se dispersar a solução que estava em agitação em 500 ml de água deionizada e centrifugar durante 15 minutos na rotação de 2000 RPM, tempo de aceleração de 160 segundos e de frenagem de 120 segundos. Para isto foi utilizado o centrifugador SC-070 da SP LABOR, mostrado na Figura 17. Após a centrifugação, deve-se separar os ácidos e a água deionizada do material presente no fundo do recipiente, acrescentar novamente mais 500 ml de água deionizada e centrifugar com o mesmo tempo e rotação por 4 vezes.



Figura 17 – Centrifugador SC-070 da SP LABOR.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Concluído o processo de centrifugação, é colocado o sólido em uma solução de 1 litro de água deionizada, com 25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 25 ml de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Levar esta solução para o agitador magnético e verificar até que ela esteja com uma cor amarelada, aproximadamente 45 minutos de agitação, como pode ser visto na Figura 18.



Figura 18 – Solução de 1 litro de água deionizada, com 25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 25 ml de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o sólido proveniente da centrifugação anterior.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, é centrifugado 4 vezes seguindo o mesmo padrão da primeira etapa de centrifugação. Retirar o sólido e levar a estufa para secar a  $60^\circ\text{C}$ . O material resultante dessas etapas está na Figura 19.



Figura 19 – Material resultante de todas as etapas mencionadas.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

O material é levado para o congelador, para posteriormente o mesmo passar pelo processo de liofilização, que seria transformar a parte sólida, anteriormente líquida, do material congelado, diretamente para vapor, ficando apenas o óxido de grafeno, com suas propriedades preservadas. Para aplicação nos sensores RPS, o material deve conduzir eletricidade; o óxido de grafeno é isolante, portanto, o material liofilizado será reduzido, ou seja, será aquecido a uma temperatura de 800°C por um curto período de tempo, para que sejam obtida as propriedades elétricas do material e por fim, ele é depositado na fibra.

Este processo de sintetização está em desenvolvimento por ser simples, de relativo baixo custo e com uma real possibilidade da síntese do grafeno. Nas Figuras 20 e 21 são mostradas imagens microscópicas do óxido de grafeno sintetizado. O grafeno, como foi mencionado anteriormente, seria apenas uma camada de átomos de carbono em uma estrutura hexagonal bidimensional. Nas Figuras 20 e 21, é possível observar a estrutura dobrada ou amassada, podendo ser comparada a uma folha de papel. A imagem foi tirada pelo microscópio LEO 1430 modelo 7353, utilizando a microscopia eletrônica de varredura, operando a 15 kV e sinal de raio secundário.

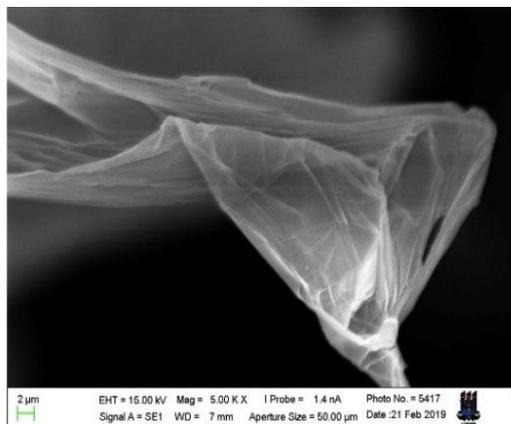


Figura 20 - Imagem microscópica do óxido de grafeno.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

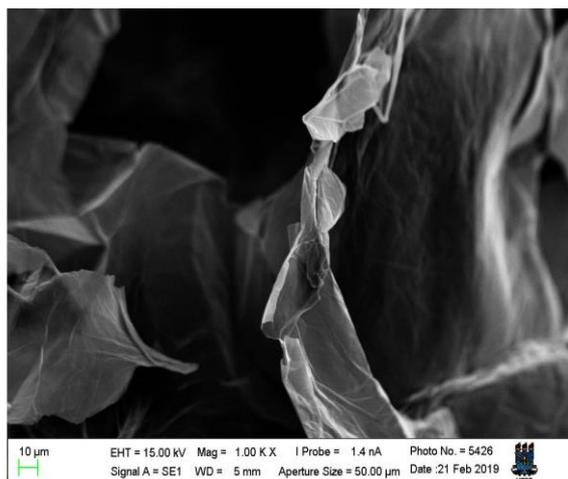


Figura 21 - Imagem microscópica do óxido de grafeno.

Fonte: Elaborado pelos autor.

### 3.6 - Plataforma de testes e configuração experimental

Para os testes experimentais é preciso, além de fabricar o sensor, ter uma plataforma de testes que englobe os dois modos de interrogação de um sistema RPS, a interrogação angular e a espectral. Todo esse sistema deverá ter o mínimo de perdas na entrada e na saída da fibra, para que todo o sinal seja analisado e não tenha falso positivo ou falso negativo na análise da amostra.

Dentre os acessórios que fazem parte da plataforma de testes, podem ser citados: uma fonte policromática, uma lente polarizadora, deixando o feixe de luz p-polarizado, célula de fluxo (CF), para acoplamento do sensor com o feixe de luz e com o analito a ser analisado, e um espectrômetro, como receptor do sinal luminoso, para o modo de interrogação espectral. No modo de interrogação angular, é preciso um suporte que meça a angulação do feixe de luz do laser monocromático, um suporte para o laser (TCLDM9, Thorlabs), controladores de temperatura e corrente, uma lente Asférica Colimadora (C230TMD-B, Thorlabs), caso a fonte de luz não seja colimada, a mesma célula de fluxo usada no modo de interrogação espectral e como receptor do sinal, uma câmera, que receberá a potência luminosa.

Nas Figuras 22 a 25, são mostrados alguns desses equipamentos que serão necessários para cada modo de interrogação. Os modelos e referências dos equipamentos especificados neste trabalho são os que estão disponíveis para uso no Laboratório de Fibras Ópticas do Instituto Federal da Paraíba (IFPB), podendo ser usado qualquer outro equipamento de diferentes referências, se estes cumprirem com os mesmos objetivos dos aqui descritos.



Figura 22 – Suporte para a fonte de luz TCLDM9.

Fonte: <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=TCLDM9>.

Na Figura 22 é mostrado o suporte para a fonte de luz, seja ela o LED ou o Diodo laser. Nas duas entradas laterais do suporte, são acoplados os conectores dos controladores de corrente e temperatura, como pode ser visto na Figura 23.



Figura 23 – Controladores de corrente e temperatura conectados ao suporte da fonte de luz.

Fonte: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=2437&pn=LTC100-B](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=2437&pn=LTC100-B).

O objetivo do uso destes controladores é o de controlar a intensidade de luz e de proteger a fonte luminosa. O suporte TCLDM9 é usado apenas em conjunto aos controladores. No caso WIM, o espectrômetro (Figura 24) é utilizado como detector óptico. Ele possui uma faixa de detecção de 300 a 1000 nm, com 3648 pixels e com uma resolução A/D de 16 bits.



Figura 24 – Espectrômetro da *Aseq Instruments* usado no trabalho.

Fonte: <http://www.aseq-instruments.com/>.

Para o modo de interrogação angular uma usada a câmera CCD (*Charge-Coupled-Device* ou dispositivo de carga acoplada), cuja imagem pode ser vista na Figura 25.



Figura 25 – Câmera CCD.

Fonte: <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=LC1-USB>.

Na Figura 26, é mostrada a plataforma de testes utilizada anteriormente para testes de sensores RPS, não tendo como medir o ângulo de incidência na fibra, por não ter um dispositivo que meça a angulação, e sem uma célula de fluxo adequada. Esta plataforma é para o modo AIM que usa a câmera, um laser de comprimento de onda de 685 nm e outros equipamentos necessários para esta análise experimental [67].

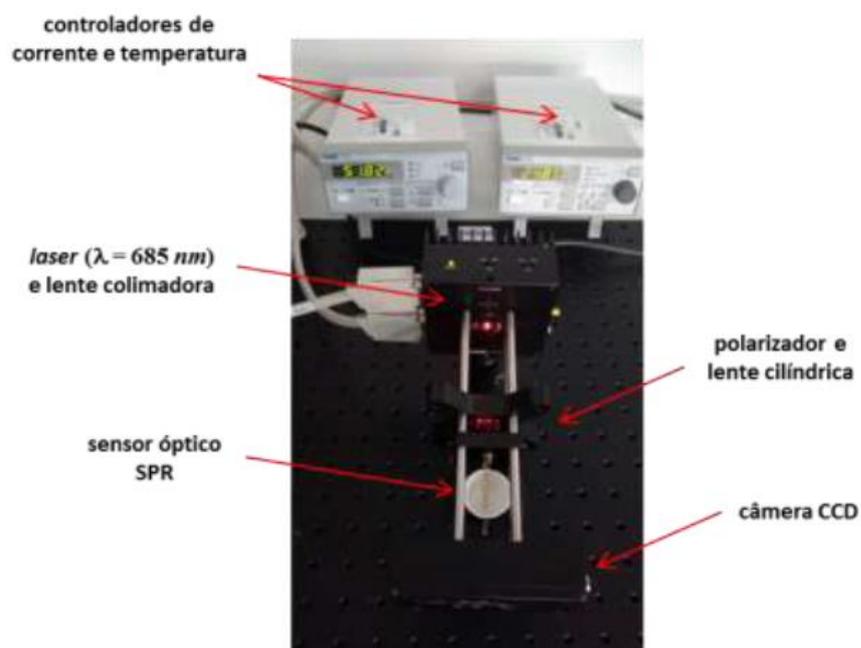


Figura 26 – Setup experimental antigo do modo AIM.

Fonte: [67].

As Figura 27 e 28 mostram o esquemático e a nova plataforma para o modo AIM. A célula de fluxo foi fabricada em acrílico e suas medidas foram projetadas para o uso com a fibra óptica já especificada com 2 mm de diâmetro, ela contém uma entrada e uma saída para o analito, que poderá ser feita através de uma bomba de microvasão e mangueiras pneumáticas. O equipamento de ajuste do ângulo de incidência tem o auxílio de um goniômetro soldado no corpo do aparelho. O movimento do laser é regulado manualmente por um parafuso ao lado do transferidor. A altura em que o laser irá se encontrar será regulada pelo próprio operador do equipamento, para que ele possa ser usado em qualquer plataforma de altura diferente.

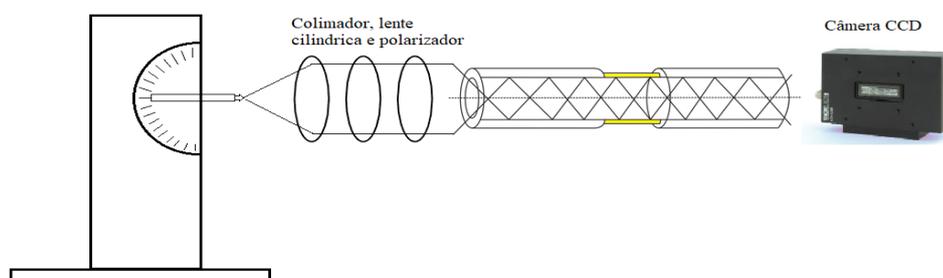


Figura 27 – Fluxograma experimental do modo AIM.

Fonte: Elaborado pelo autor.

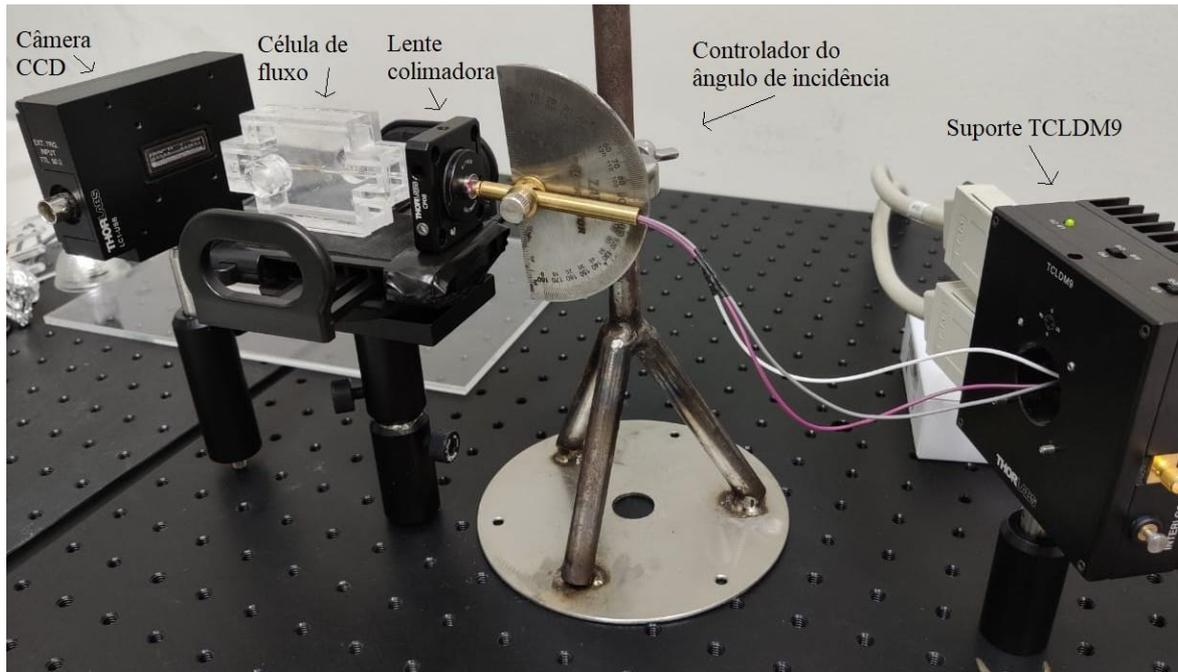


Figura 28 – *Setup* experimental do modo AIM.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 29, é mostrado o esquemático do modo WIM e a Figura 30 mostra a plataforma confeccionada para este modo. É utilizado um espectrômetro, lente polarizadora e uma fonte de luz policromática. Tanto para o modo AIM quanto para o modo WIM, foi construída a célula de fluxo, visto que, a que era utilizada não proporcionava um fluxo contínuo das amostras, sendo necessário o gotejamento da solução em cima do sensor, podendo gerar falsos positivos ou negativos.

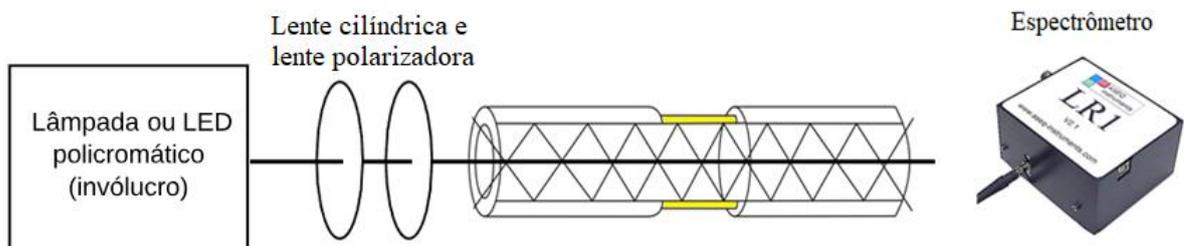


Figura 29 – Fluxograma experimental do modo WIM.

Fonte: Elaborado pelo autor.

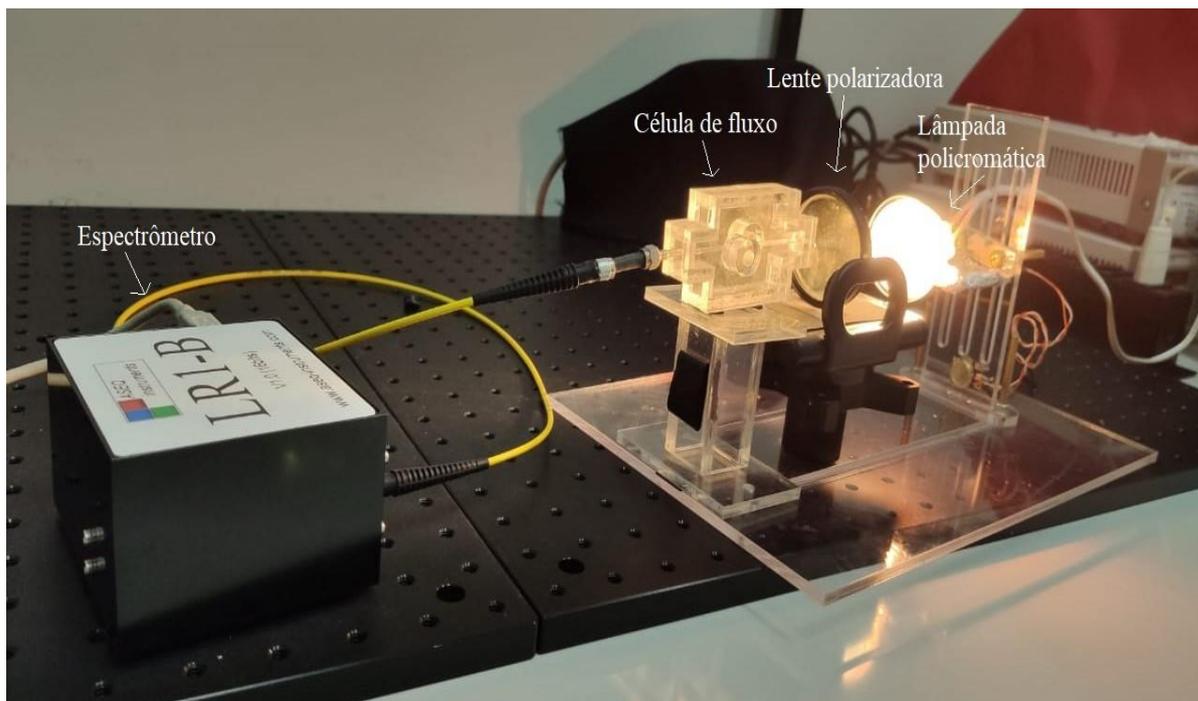


Figura 30 – *Setup* experimental do modo WIM.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As novas plataformas devem apresentar um melhor acoplamento entre os componentes ópticos e, com isso, reduzir as perdas por atenuação e dispersão no sinal a ser medido. Além disso, também é esperada uma maior precisão na medida do ângulo de incidência na entrada da fibra para o modo AIM, para uma possível investigação do modo de propagação que contribui com a ocorrência do fenômeno RPS no interior da fibra. Com a fabricação dos sensores, será possível fazer o teste da plataforma fabricada e os ajustes de possíveis problemas que ela poderá apresentar.

## 4- Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão mostrados os resultados computacionais que servirão de embasamento teórico para a futura fabricação dos sensores a serem usados na plataforma de testes. A partir dos parâmetros de desempenho escolhidos nesta análise (FWHM, sensibilidade, FOM e SNR), os sensores serão classificados e fabricados aqueles que obtiverem os melhores resultados. Como já foi explicado anteriormente, foi usado o modelo de multicamadas de Fresnel e toda a simulação foi feita na plataforma Matlab.

Para a análise realizada neste trabalho, foi assumido a água como analito de referência e uma fibra óptica como substrato, com região sensora na parte central com um comprimento de 0,5 cm. Para regiões sensoras maiores, o número de reflexões é maior aumentando a absorção da luz pelo filme fino e, portanto, aumentando a largura da curva (FWHM). Por outro lado, para comprimentos mais curtos da região sensora, o número de reflexões é menor e não há decaimento significativo na curva RPS, por este motivo, foi fixado o comprimento da região sensora em 0,5 cm em todas as análises computacionais realizadas.

Além disso, foi considerada uma fonte de luz policromática (300 a 1000 nm), para implementar o modo de interrogação de comprimento de onda ou WIM, onde o ângulo de incidência é mantido e o comprimento de onda da luz recebida muda. A fibra usada foi a fibra óptica polimérica multimodo de índice degrau (CK-80, Eska Optical Fiber Division, Mitsubishi Rayon), especificada anteriormente. Melo et. al. [82] analisaram o desempenho de um sensor RPS baseado em fibra óptica em função das camadas de grafeno e do índice de refração do meio circundante. A região de detecção deste sensor está localizada em uma extremidade (ponta) da fibra óptica. De acordo com esta investigação, a adição de camadas de grafeno aumentou o desempenho do sensor para todas as configurações analisadas [82].

Neste trabalho, também foi investigado o efeito da adição de camadas de grafeno nos sensores. Desta forma, este Capítulo está dividido em duas seções. A primeira apresenta simulações dos sensores de prata (Ag), cobre (Cu), ouro (Au), Ag + Au e Ag + Cu. A segunda seção apresenta a análise de todos os sensores do primeiro tópico acrescentados de 1 a 20 camadas de grafeno, para ser observado o efeito do grafeno nos sensores RPS.

## 4.1 – Sensores sem camadas de grafeno

Primeiramente, foram analisados os sensores com apenas um material de filme fino (Ag, Au e Cu), depois foram feitas análises com sensores bicamadas (Ag + Au e Ag + Cu). Para os *biochips* de apenas um filme fino, foi variada a espessura para três metais diferentes, ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu), de 40 a 65 nm, com um passo de 5 nm. É observado que o sensor de prata obteve os melhores resultados, no entanto, a prata é oxidável e por isso tem um tempo de vida útil menor.

A prata em sua forma inicial tem um potencial de redução de +0,799 V, o que significa que permanece em sua forma reduzida. Quando exposta ao oxigênio do ar, ocorre oxidação e os elétrons são perdidos. A aparência escura é dada pela combinação com íons sulfeto, que ocorre mais rapidamente quando a prata entra em contato com substâncias ácidas [83].

Zhao et al. [84] estudaram o processo de degradação de um sensor de fibra óptica polida com prata, e os resultados foram obtidos logo após a deposição de prata para soluções com diferentes índices de refração. Este mesmo sensor foi armazenado por 2 semanas em ar seco com oxigênio e a mesma experiência foi repetida. A sensibilidade do sensor aumentou, no entanto, as curvas RPS se tornaram menos profundas e amplas, aumentando a FWHM e diminuindo a FOM.

Devido ao alto fator de oxidação da prata, uma camada de óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) foi adicionada à camada de prata, considerando que no processo de deposição, a prata sofreu uma pequena oxidação antes de serem depositados os outros filmes finos. De Roji [85] e N. Peters [86] estudaram a oxidação do filme fino de prata sob condições ambientais controladas, observando a espessura do óxido formado sobre a superfície do metal. Dessa forma, considera-se uma camada de  $\text{Ag}_2\text{O}$  de 4 nm sobre o filme fino de prata em todos os sensores com prata analisados, de acordo com o que pode ocorrer durante o processo de fabricação desses sensores.

Na Tabela 2, estão os valores de comprimento de onda ressonante e FWHM para cada espessura de filme fino e para os três diferentes metais (Au, Ag e Cu).

Tabela 2 – Comprimento de onda de ressonância e FWHM para Au, Ag e Cu.

	Espessuras (nm)					
	40	45	50	55	60	65
<b>Ouro</b>						
FWHM (nm)	74,459	50,511	34,786	31,924	30,249	28,824
$\lambda_{\text{res}}$ (nm)	640,6	644,2	646,5	648,0	648,8	649,4
<b>Prata</b>						
FWHM (nm)	44,075	27,947	17,682	15,525	14,382	13,471
$\lambda_{\text{res}}$ (nm)	583,42	584,40	585,10	585,52	585,66	585,94
<b>Cobre</b>						
FWHM (nm)	70,422	48,183	34,077	26,610	25,552	24,328
$\lambda_{\text{res}}$ (nm)	643,4	646,0	647,8	649,0	649,9	650,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para filmes finos menores que 40 nm, os resultados não foram satisfatórios, o que também acontece para espessuras maiores que 80 nm, onde o afundamento na curva de refletância foi reduzido substancialmente. Por isso, foram escolhidas espessuras de 40 a 65 nm para as análises. Nas Figuras 31 (a), (b) e (c), está o espectro da potência transmitida do sensor para os filmes finos de ouro, prata e cobre, respectivamente, para as mesmas espessuras de filme fino da Tabela 2, lembrando que é considerada uma camada sobre a prata de 4 nm de Ag<sub>2</sub>O.

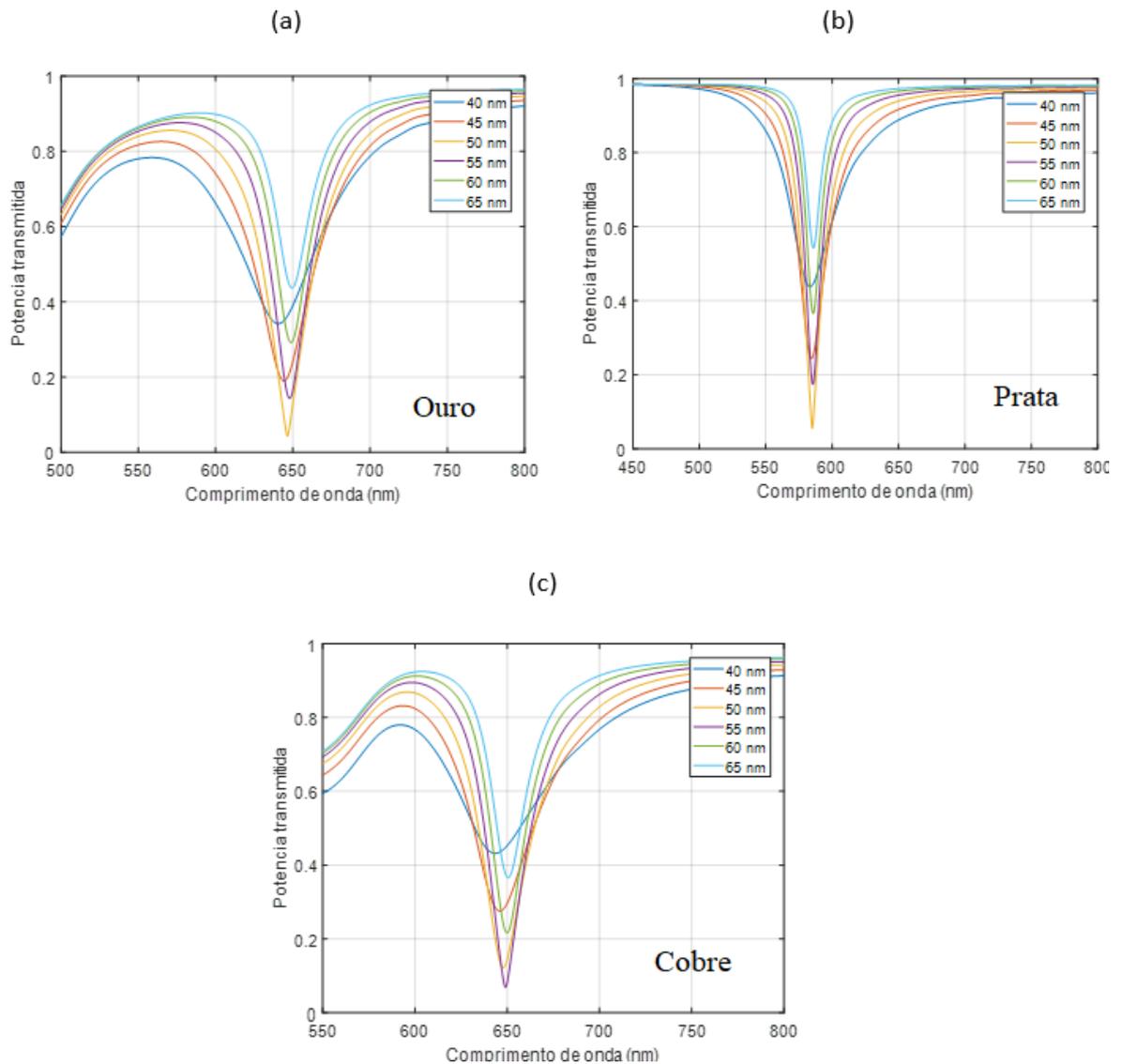


Figura 31 – Curvas de potência transmitida para o ouro (a), prata (b) e o cobre (c).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a Figura 31, é perceptível que as curvas RPS para o sensor que utiliza o filme de prata são mais bem definidas e com um valor de FWHM menor que os outros metais. A reflectância mínima transmitida pelo sensor que utiliza o filme fino de prata foi obtida para a espessura de 50 nm, enquanto para o filme fino de ouro foi para 50 nm, visto que, para a reflectância mínima, aconteceu a absorbância máxima, ou seja, o fenômeno RPS aconteceu com maior intensidade. Nas Curvas do sensor a base de cobre, as características folham semelhantes as do sensor a base de ouro, no entanto, a espessura com o maior decaimento foi a de 55 nm de cobre. Com o intuito de encontrar qual metal e espessura tem a melhor sensibilidade, foi somado ao índice de refração da água (referência) mais 0,002. Os valores estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Sensibilidade para cada espessura do filme fino de Au, Ag e Cu.

	Espessuras (nm)					
	40	45	50	55	60	65
<b>Ouro</b>						
Sensibilidade (nm/UIR)	2.204,0	2.280,5	2.220,4	2.220,4	2.280,5	2.280,5
<b>Prata</b>						
Sensibilidade (nm/UIR)	3.710,7	3.500,7	3.430,7	3.360,7	3.430,7	3.360,7
<b>Cobre</b>						
Sensibilidade (nm/UIR)	2.280,45	2.280,72	2.280,5	2.280,7	2.280,2	2.280,52

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como é visto na Tabela 3, os maiores valores de sensibilidade são 2.280,5 nm/UIR, 3.710,7 nm/UIR e 2.280,72 nm/UIR, para o ouro, prata e cobre, respectivamente. Para o ouro, a espessura que apresentou a maior sensibilidade foi 45 nm, na prata foi 40 nm e no cobre 45 nm. Com esses resultados, já é possível concluir que o filme fino de prata é a melhor opção para o sensor, no entanto, a prata é instável quimicamente, ela é mais corrosiva do que os outros metais e é mais frágil a exposições a ambientes nocivos [87], [88]. Por isso, também foi estudada a alternativa do uso de camadas bimetálicas, para tentar manter seus bons resultados e, ao mesmo tempo aumentar a vida útil do sensor, criando uma camada que encubra a prata, protegendo-a da oxidação.

Para relacionar a sensibilidade com o FWHM, é usado o parâmetro figura de mérito (FOM). Sabe-se que valores mais largos de FWHM reduzem a acurácia do sensor no que diz respeito à detecção do comprimento de onda ressonante, proporcionando uma diminuição no rendimento do sensor. Já a sensibilidade, quanto maior seu valor, melhor será o sensor. A FOM correlaciona estes dois parâmetros de desempenho em um único parâmetro, para analisar o sensor de maneira geral. Na Figura 32, estão os valores de FOM para os 3 filmes finos e também para cada espessura.

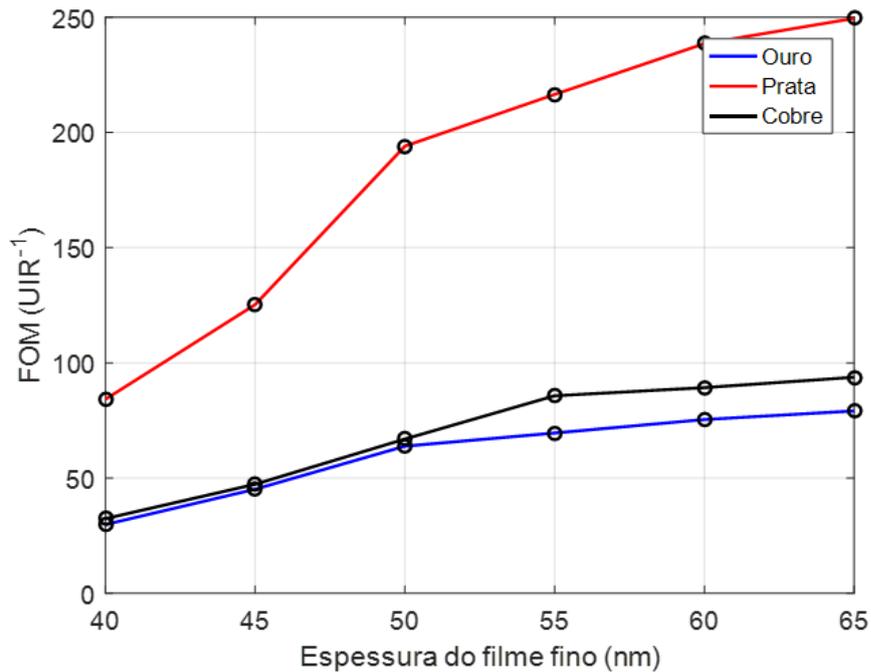


Figura 32 – Valores de FOM para os filmes finos de Au, Ag e Cu em diferentes espessuras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 32, os melhores valores para a FOM estão para as maiores espessuras dos filmes finos, com a prata tendo valores bem mais elevados do que o ouro e o cobre. Foram encontrados valores de 79,115 UIR<sup>-1</sup>, 249,482 UIR<sup>-1</sup> e 93,736 UIR<sup>-1</sup> para Au, Ag e Cu, respectivamente, ambos valores para 65 nm de espessura do filme fino. Pelo motivo da instabilidade química e os outros problemas em relação à corrosão, já citados anteriormente, é necessário o uso de uma outra camada metálica para proteger a prata do meio.

A precisão de detecção do comprimento de onda ressonante e do índice de refração do meio sensível são parâmetros importantes para análise. Estes são estudados pela relação sinal-ruído, que fornece o quão preciso o sensor é. Na Figura 33, estão os valores da SNR para as mesmas espessuras de filme fino e para os 3 materiais estudados.

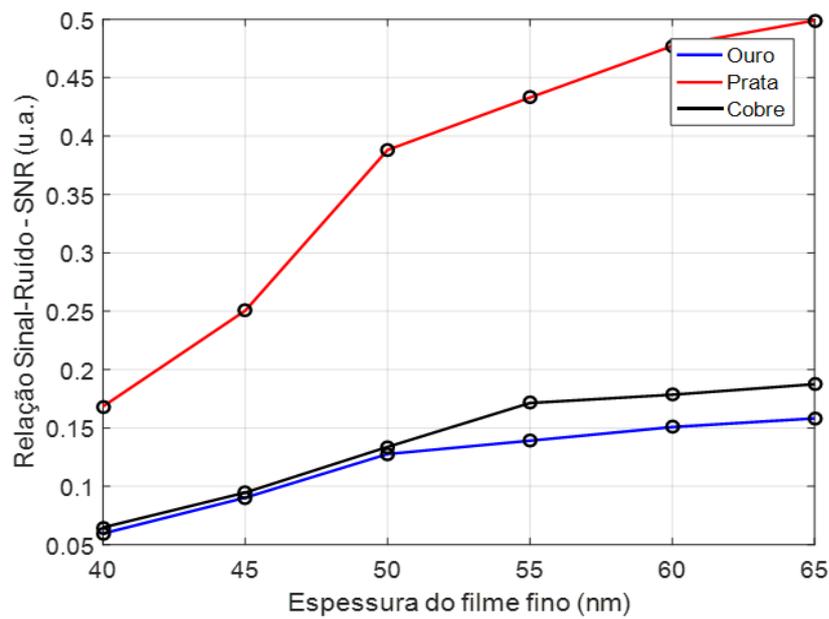


Figura 33 – Relação sinal-ruído (SNR) em função das espessuras dos filmes metálicos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como esperado, pelos resultados anteriores, a prata tem a melhor relação sinal-ruído, aumentando junto a espessura do filme fino metálico. Na Tabela 4, tem-se os valores dos três parâmetros de desempenho do sensor, para cada espessura e material.

Tabela 4 – SNR, FOM e sensibilidade para o Au, Ag e Cu e suas diferentes espessuras.

	Espessuras (nm)					
	40	45	50	55	60	65
<b>Ouro</b>						
FOM ( $\text{UIR}^{-1}$ )	29,821	45,147	63,832	69,553	75,389	79,115
SNR (u.a.)	0,0596	0,0903	0,1277	0,1391	0,1508	0,1582
Sensibilidade (nm/UIR)	2.204,0	2.280,5	2.220,4	2.222,4	2.280,5	2.280,5
<b>Prata</b>						
FOM ( $\text{UIR}^{-1}$ )	84,192	125,259	194,025	216,475	238,535	249,482
SNR (u.a.)	0,1684	0,2505	0,3881	0,4330	0,4771	0,4990
Sensibilidade (nm/UIR)	3.710,7	3.500,7	3.430,7	3.360,7	3.430,7	3.360,7

<b>Cobre</b>	Espessuras (nm)					
	40	45	50	55	60	65
FOM (UIR <sup>-1</sup> )	32,382	47,328	66,921	85,699	89,248	93,736
SNR (u.a.)	0,0647	0,0946	0,1338	0,1714	0,1785	0,1875
Sensibilidade (nm/UIR)	2.280,45	2.280,72	2.280,5	2.280,7	2.280,2	2.280,52

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para ambos os parâmetros, a melhor espessura do material foi de 65 nm, no entanto, analisando a Figura 31, nas curvas de reflectância, é visto que o afundamento da curva RPS é menor, podendo dificultar na análise do comprimento de ressonância, quedas de potências transmitidas aceitáveis, seriam até 0,45, teoricamente. A maior sensibilidade no sensor de prata foi para espessura de 40 nm, como pode ser visualizado na Tabela 3.

Para aumentar a vida útil do sensor de prata e ao mesmo tempo manter boa parte dos seus parâmetros de desempenho, foi adicionada uma fina camada de ouro ou de cobre recobrendo a prata. Foi considerado um valor fixo de 40 nm de prata e variadas as espessuras de ouro e cobre de 10 nm a 40 nm, em um passo de 10 nm. Cada estrutura foi numerada de 1 a 4, respectivamente. Foram escolhidos esses valores para não ultrapassar 80 nm de espessura máxima do metal, e levando em consideração que a maior sensibilidade do sensor de prata encontrada foi para a espessura de 40 nm. Na Figura 34, estão os valores de potência transmitida para prata + ouro (a) e prata + cobre (b), respectivamente, lembrando que em todas as análises, foram adicionados 4 nm de óxido de prata sobre o filme de prata, simulando a oxidação por um curto período de tempo no processo de fabricação do sensor, considerando o contato da prata, depositada no sensor, com o oxigênio do ar atmosférico.

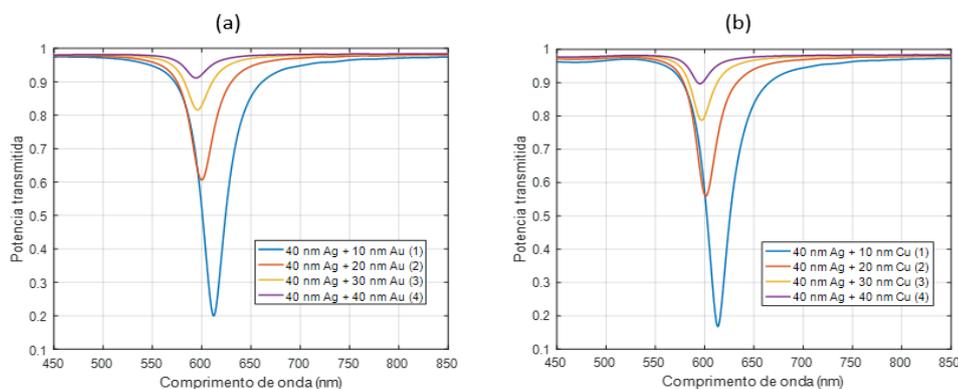


Figura 34 – Curvas de potência transmitida para Ag + Au (a) e Ag + Cu (b).

Fonte: Elaborado pelo autor.

É observado, na Figura 34, que as curvas RPS dos sensores de prata + ouro e prata + cobre se assemelham, o que já era esperado, conforme o mostrado na Figura 35. É visto também que quanto maior a espessura do filme fino total, menor é o efeito RPS, por este motivo, as análises não ultrapassam os 80 nm de espessura máxima. Na Tabela 5, são mostrados os valores de comprimento de onda ressonante de cada sensor e o valor de FWHM.

Tabela 5 – Comprimento de onda de ressonância e FWHM para Ag + Au e Ag + Cu.

	Estruturas			
	1	2	3	4
<b>Prata + Ouro</b>				
FWHM (nm)	30,021	29,274	28,590	28,637
$\lambda_{res}$ (nm)	612,12	599,94	595,74	594,06
Sensibilidade (nm/UIR)	3.360,7	2.904,6	2.730,5	2.660,5
<b>Prata + Cobre</b>				
FWHM (nm)	28,734	26,266	24,752	24,285
$\lambda_{res}$ (nm)	613,38	601,20	596,86	595,32
Sensibilidade (nm/UIR)	3.403,7	3.010,6	2.800,6	2.660,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando a Tabela 5 com a Tabela 2, é visto que os valores de FWHM diminuíram, se forem considerados os *biochips* de ouro e cobre, fazendo com que os valores dos sensores com bicamada se aproximem dos que utilizam apenas prata. Os valores de sensibilidade também aumentaram, chegando próximo dos sensores de apenas prata. Para 40 nm Ag + 10 nm Au, foi obtida uma sensibilidade de 3.360,7 nm/UIR e para 40 nm Ag + 10 nm Cu, a sensibilidade chegou a 3.403,7 nm/UIR, enquanto o sensor de prata conseguiu uma sensibilidade de 3.710,7 nm/UIR para uma espessura de 40 nm de prata. O valor de FWHM diminuiu com o aumento da espessura total do filme fino, entretanto, se for observada a curva de potência transmitida na Figura 34, o afundamento da curva diminuiu substancialmente com esse mesmo aumento, sendo necessárias as outras métricas de desempenho para a análise do sensor.

Os sensores de bicamada metálica que utilizam a prata como filme fino principal e Au e Cu como filme fino de proteção contra a oxidação da prata, obtiveram valores próximos ao sensor que utiliza apenas o filme fino de prata, no entanto, eles têm uma resistência à corrosão e à degradação maior, pois utilizam metais mais estáveis e menos corrosivos (Au e Cu) em contato com a substância de análise. Na Figura 35, são mostrados os valores de FOM (a) e SNR (b), respectivamente.

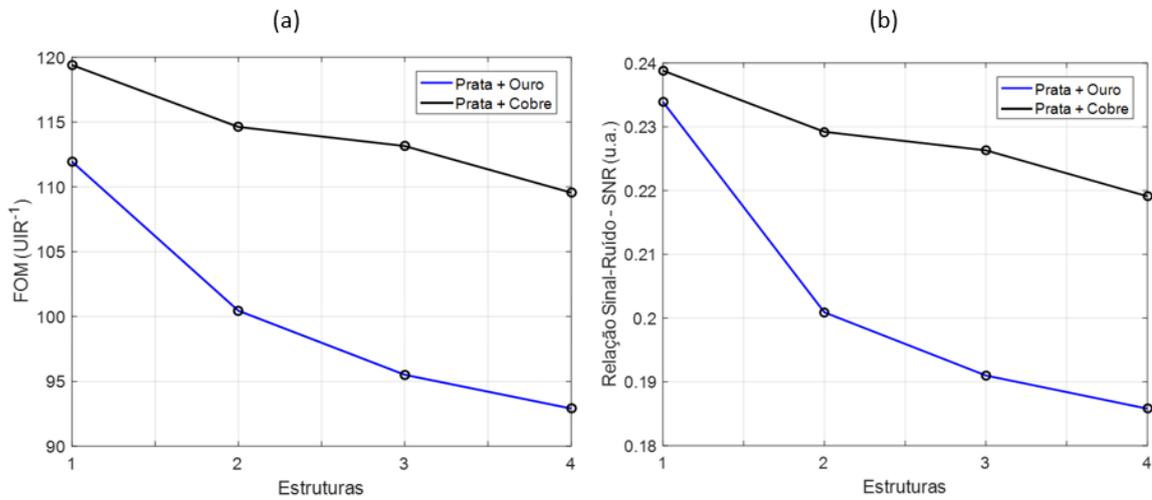


Figura 35 – FOM (a) e SNR (b) para o Ag + Au e Ag + Cu.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As métricas de desempenho dos sensores bicamadas chegam próximas às métricas do sensor de prata. Na Figura 35 é visto que quanto maior a espessura total do metal, menor é a FOM e a SNR. Isso acontece devido ao menor afundamento da curva e, como já foi explicado, o efeito RPS diminui para espessuras menores que 40 nm e maiores que 70 nm, provando que não se deve levar em consideração apenas o FWHM. Na Tabela 6, são mostrados os valores de sensibilidade, FOM e SNR, dos sensores com bicamadas metálicas.

Tabela 6 – SNR, FOM e sensibilidade para Ag + Au e Ag + Cu.

	Estruturas			
	1	2	3	4
<b>Prata + Ouro</b>				
FOM (UIR <sup>-1</sup> )	111,945	100,450	95,507	92,905
SNR (u.a.)	0,2339	0,2009	0,1910	0,1858
Sensibilidade (nm/UIR)	3.360,7	2.904,6	2.730,5	2.660,5
<b>Prata + Cobre</b>				
FOM (UIR <sup>-1</sup> )	119,393	114,621	113,146	109,553
SNR (u.a.)	0,2388	0,2292	0,2263	0,2191
Sensibilidade (nm/UIR)	3.403,7	3.010,6	2.800,6	2.660,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a Tabela 6, é visto que as métricas de desempenho dos sensores de bicamadas são maiores que as dos sensores de apenas uma camada (Au e Cu), chegando próximo aos sensores de Ag. Valores de sensibilidade que chegavam a 2.280,5 nm/UIR para os *biochips* de ouro e cobre, alcançam agora valores de 3.360,7 nm/UIR e 3.403,7 nm/UIR, para Ag + Au e Ag + Cu, respectivamente, ambos para a estrutura 1. Valores de FOM e SNR também aumentaram. A partir de uma camada com um metal mais estável e menos corrosivo, é possível manter os bons parâmetros de desempenho dos sensores de prata e aumentar a sua vida útil. Na próxima seção, será descrita a análise e mostrados os principais resultados dos sensores RPS com a adição de camadas de grafeno.

#### 4.2 – Sensores RPS com a adição de camadas de grafeno

Além de manter os bons parâmetros e aumentar o tempo de uso dos sensores de prata, foram feitas análises com outras estruturas para aprimorar ainda mais as métricas deste sensor e de outros. As estruturas analisadas utilizam camadas de grafeno cobrindo as configurações estudadas anteriormente. É escolhido um valor fixo para o filme fino metálico e variado o número de camadas de grafeno de 1 a 20, para estudar o efeito da deposição desta substância

sobre os sensores. Foram simuladas várias espessuras fixas do filme fino e sobre elas é depositado o grafeno.

As métricas de desempenho do sensor de ouro estão próximas para as espessuras investigadas. Foi fixada a espessura em 50 nm, pois é a configuração com o maior decaimento da curva RPS, segundo a Figura 31 (a), parâmetro visual muito importante para a análise dos resultados experimentais, visto que a variação do comprimento de onda ressonante é o que informa a mudança de estado do analito em relação à mudança do seu índice de refração. Com um filme fino de 50 nm de ouro, são acrescentadas camadas de grafeno de 1 a 20 com passo de 1, lembrando que cada camada de grafeno tem aproximadamente uma espessura de 0,34 nm. Nas Figuras 36 (a) e (b), são mostradas as curvas de potência transmitida e da sensibilidade de cada sensor, respectivamente.

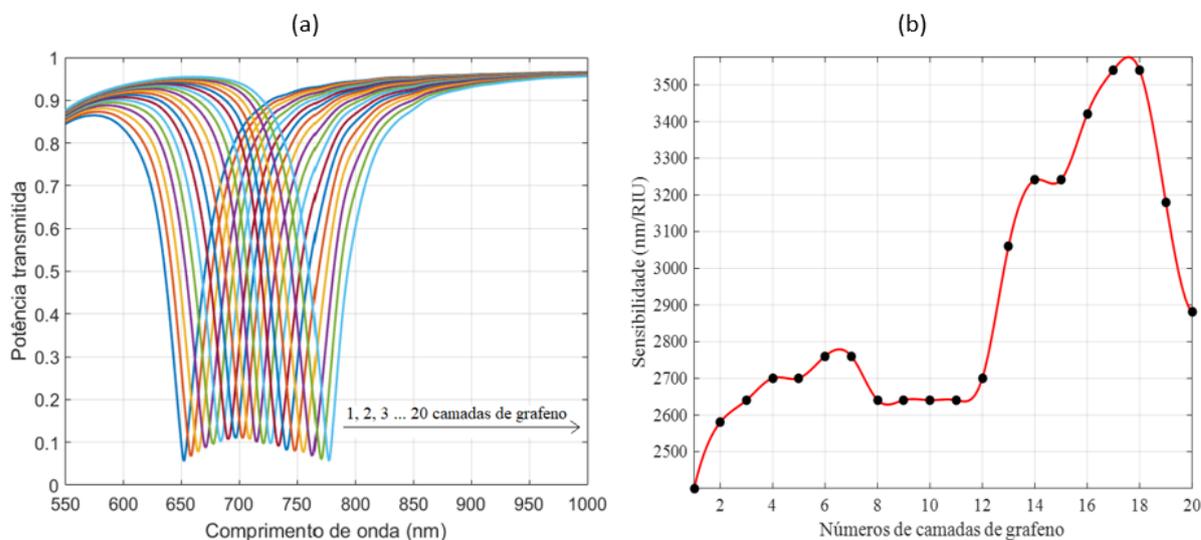


Figura - 36. (a) Curvas de potência transmitida para o sensor de ouro + 1 - 20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O comprimento de onda ressonante é diretamente proporcional ao aumento do número de camadas de grafeno depositadas. As sensibilidades mínima e máxima dos sensores com grafeno foram de 2.400,5 nm/UIR para 1 camada de grafeno, até 3.540,7 nm/UIR para 17 e 18 camadas de grafeno. Este é um aumento significativo no parâmetro de desempenho do sensor, pois a sensibilidade máxima alcançada no sensor de ouro foi de 2.280,5 nm/UIR. Nas análises computacionais, foram alcançados valores de sensibilidade maiores com uma espessura de ouro menor. Para 40 nm de ouro, foram obtidos valores de sensibilidade por volta de 4.400 nm/UIR, no entanto, a FWHM aumentou e, conseqüentemente, a FOM diminuiu, logo, não é viável um

sensor com uma alta sensibilidade e com uma baixa precisão. O mesmo aconteceu para os sensores de prata.

Levando em consideração a alta sensibilidade de 3.710,7 nm/UIR do sensor de 40 nm de prata, foi escolhida esta espessura fixa para serem variadas sobre ela as 20 camadas de grafeno. Nesta análise, o sensor de prata chegou a uma sensibilidade de 5.601,1 nm/UIR para 13 camadas de grafeno, no entanto, obteve um FWHM alto, e uma FOM de  $95.153 \text{ UIR}^{-1}$ , valor que comparado ao do sensor de 65 nm de prata, caiu em 50%, fazendo com que fosse obtida uma alta sensibilidade com a adição das camadas de grafeno, mas com baixa precisão. Por este motivo, foi escolhido o sensor com o valor de 50 nm de prata, variando sobre ele de 1 a 20 camadas de grafeno. Com esta espessura, segundo a Figura 31 (b), o sensor obteve o maior decaimento da curva RPS e bons valores de sensibilidade e FOM. As Figura 37 (a) e (b) mostram as curvas de potência transmitida em função do comprimento de onda e os valores de sensibilidade, respectivamente, para a configuração do sensor usando a prata (50 nm) + Ag<sub>2</sub>O (4 nm) + 1–20 camadas de grafeno.

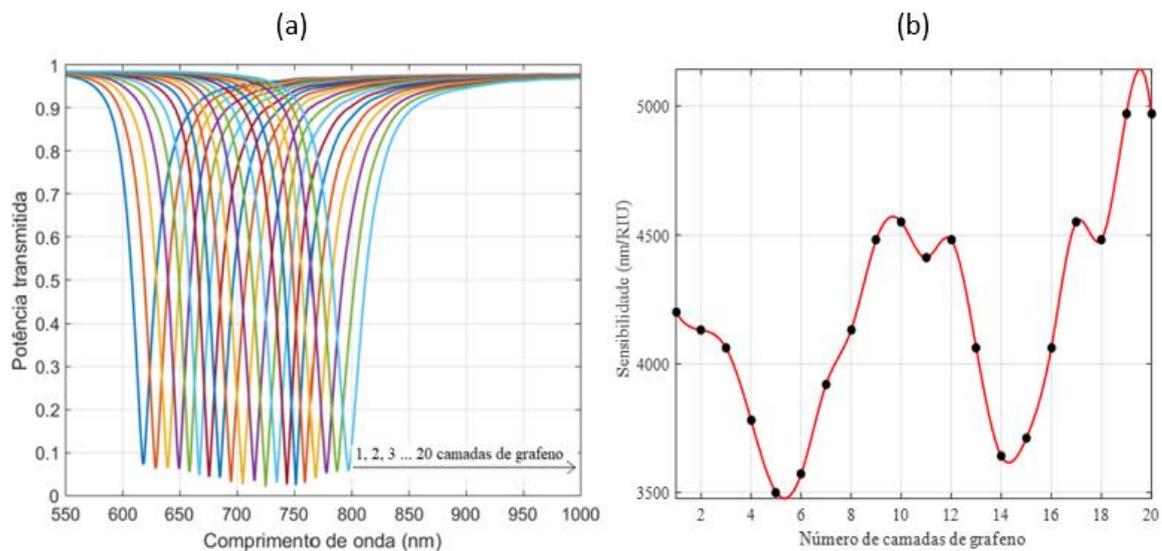


Figura - 37. (a) Curvas de potência transmitida para o sensor de prata + 1-20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Semelhante ao que aconteceu com o sensor de ouro + grafeno, o comprimento de onda ressonante aumenta com o número de camadas de grafeno, tendendo ao espectro vermelho. As curvas RPS mantêm baixos valores de FWHM, conforme observado pelos sensores de prata sem grafeno. Os valores de sensibilidade variaram de 3.500,7 nm/UIR, para 5 camadas de grafeno, a 4.971,0 nm/UIR para 19 ou 20 camadas de grafeno. Para o sensor de cobre foi

escolhida uma espessura fixa de 55 nm, pelo mesmo motivo dos sensores de ouro e prata: o maior decaimento da curva RPS para essa espessura e os bons valores de suas métricas de desempenho. As Figuras 38 (a) e (b) mostram as curvas de potência transmitida em função do comprimento de onda e os valores de sensibilidade, respectivamente, para a configuração do sensor usando cobre (55 nm) + 1–20 camadas de grafeno.

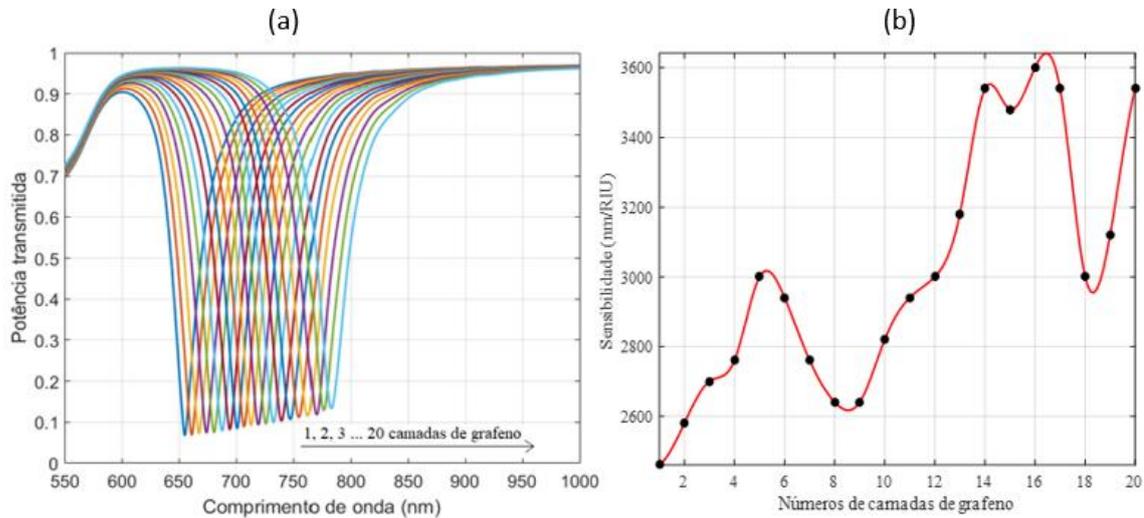


Figura - 38. (a) Curvas de potência transmitida para o sensor de cobre + 1-20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como aconteceu com os sensores de ouro e prata, quando adicionadas camadas de grafeno, o comprimento de onda ressonante tende a aumentar. A sensibilidade também aumentou em relação ao sensor de apenas cobre: o valor máximo encontrado anteriormente foi de 2.280,72 nm/UIR; com a deposição do grafeno, a sensibilidade variou de 2.460,5 nm/UIR, para 1 camada de grafeno, até 3.600,7 nm/UIR quando são adicionadas 16 camadas de grafeno, um aumento de mais de 50%. Os resultados de sensibilidade e as curvas de potência transmitida com a adição de grafeno foram promissores. É visto que o grafeno aumenta consideravelmente a sensibilidade e não altera o decaimento da curva, de acordo com a espessura de filme fino escolhida.

Também foram analisados os valores de FWHM, FOM e SNR dos sensores com grafeno. Como são vários sensores, 20 por tipo de material, serão mostrados os valores de cada parâmetro em forma de gráfico, e comentados os resultados de cada sensor. Na Figura 39, são mostrados os valores de FWHM para os sensores ouro, prata e cobre com a adição das camadas de grafeno.

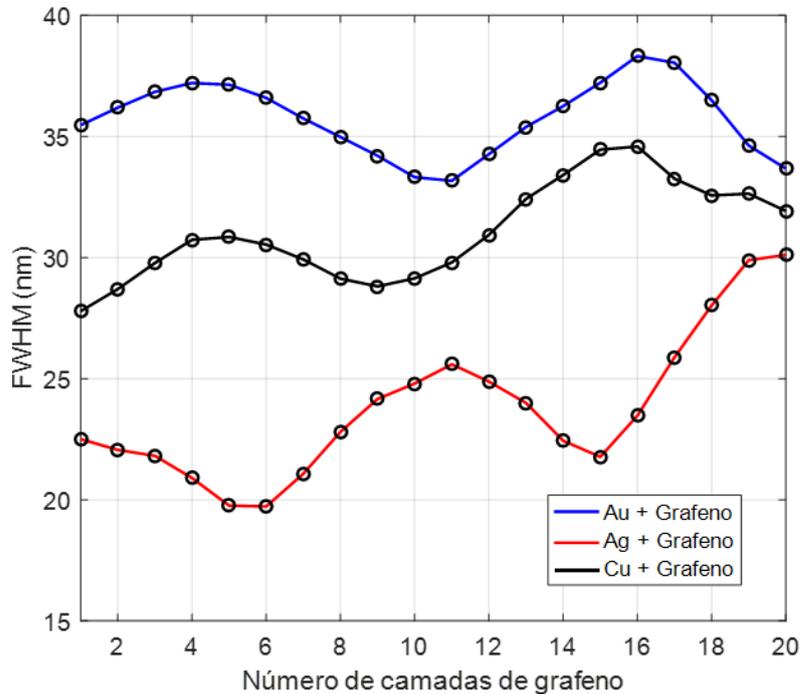


Figura 39 – Valores de FWHM para os sensores de Ouro + grafeno, Prata + grafeno e Cobre + grafeno.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O sensor de ouro sem grafeno obteve o melhor valor de FWHM para a espessura de 65 nm do filme fino, com o valor de 28,824 nm (Tabela 2), no entanto, como comentado anteriormente, essa espessura teve o menor decaimento na curva RPS. Porém, analisando o FWHM isoladamente, foi obtido o melhor valor deste parâmetro. Quando são adicionadas as camadas de grafeno, o menor FWHM obtido é de 33.676 nm para 20 camadas de grafeno, valor um pouco maior, no entanto, quando analisada a curva de potência transmitida (Figura 36 (a)), o decaimento da curva é mais efetivo e a sensibilidade (Figura 36 (b)) mais alta, consequentemente, a FOM aumenta. Portanto, mesmo que a FWHM tenha aumentando um pouco, o sensor com grafeno é mais preciso devido ao resultado dos outros parâmetros.

No sensor de prata, é obtido um valor de FWHM de 13,471 nm, para a espessura do filme fino de 65 nm (Tabela 2). Se observada a Figura 31 (b), o decaimento da curva não chega a 0,5 de potência transmitida, dificultando o encontro do comprimento de onda ressonante. Quando adicionadas as camadas de grafeno, o valor de FWHM chega a 19,76 nm, para 6 camadas de grafeno. Nesta configuração, a curva RPS (Figura 37 (a)) chega a um valor de potência transmitida de quase 0, ou seja, chega próximo ao decaimento ideal, e o valor de sensibilidade também aumenta.

Semelhante ao que aconteceu com os resultados dos sensores de ouro e prata, o melhor valor de FWHM obtido, no *biochip* de cobre sem grafeno, foi de 24,328 nm para a espessura de 65 nm (Tabela 2), mesma espessura que obteve o menor decaimento da curva RPS, segundo a Figura 31 (c). Com a adição das camadas de grafeno, o melhor valor de FWHM foi de 27,784 nm para 1 camada de grafeno, no entanto, o sensor conseguiu um decaimento maior na curva RPS (Figura 38 (a)) e um aumento na sua sensibilidade.

Ao comparar os valores de FWHM obtidos dos sensores sem grafeno com os com grafeno, é possível dizer que eles se mantiveram próximos. Analisando apenas o FWHM, não é possível dizer que as métricas dos *biochips* melhoraram ou pioraram, é necessário fazer a análise das outras medidas. Entretanto, quando são observadas as curvas de potência transmitida, é nítida e notável a melhora no decaimento, tornando o sensor mais preciso. Esta afirmativa é reforçada com a inspeção das outras métricas de desempenho.

Muitas vezes é alcançado um sensor com alta sensibilidade, mas com um alto valor de FWHM, ou o contrário. A FOM faz uma relação entre esses dois parâmetros, de acordo com a Equação (21). Um alto valor de FOM representa um *biochip* com alta sensibilidade e baixo FWHM. Na Figura 40, são mostrados os valores de FOM para os sensores de ouro, prata e cobre com a adição das camadas de grafeno.

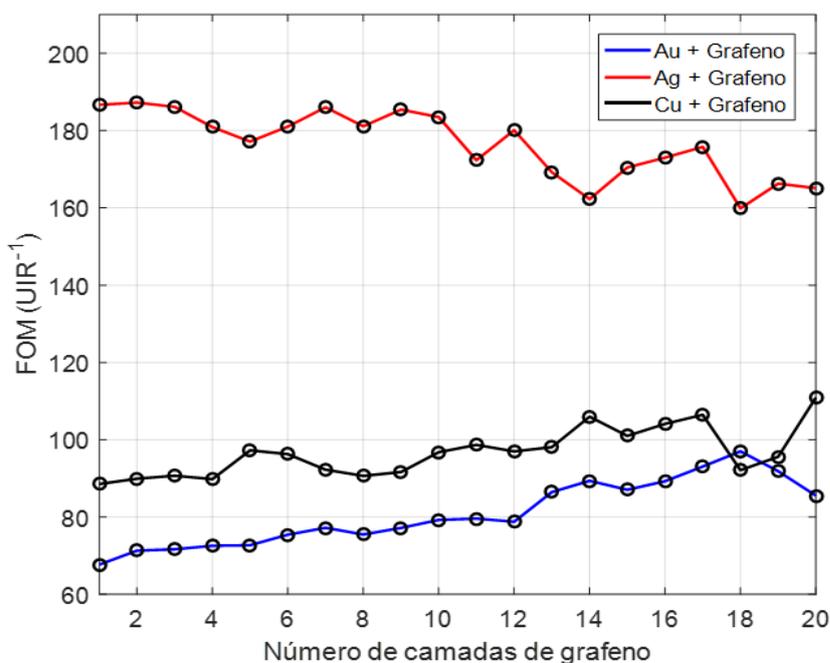


Figura 40 – Valores de FOM para os sensores de Ouro + grafeno, Prata + grafeno e Cobre + grafeno.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O melhor valor de FOM obtido no sensor de ouro sem grafeno foi de  $79,115 \text{ UIR}^{-1}$ , para a espessura de 65 nm. Com o acréscimo de 18 camadas de grafeno, este valor chega a  $97,02 \text{ UIR}^{-1}$ , mostrando que os valores de sensibilidade e FWHM melhoraram. Para o sensor de cobre, antes da adição de grafeno, o maior valor de FOM conseguido foi de  $93,736 \text{ UIR}^{-1}$ , para a espessura de 65 nm de filme fino. Já com a adição de 20 camadas de grafeno, este valor chegou a  $110,917 \text{ UIR}^{-1}$ , melhorando os valores de sensibilidade e FWHM.

Para a prata, os valores de FOM não aumentaram. Sem a adição das camadas de grafeno, o maior valor chega a  $249,482 \text{ UIR}^{-1}$ , para 65 nm de espessura. Já quando são adicionadas 2 camadas de grafeno e utilizando uma espessura de prata de 50 nm, o valor diminui para  $187,247 \text{ UIR}^{-1}$ . Isso acontece devido ao pequeno aumento da FWHM. Todavia, a curva RPS para o sensor de prata de 65 nm tem o menor decaimento entre os sensores estudados (por volta de 0,57), dificultando o encontro do comprimento de onda ressonante. Mesmo com o acréscimo de camadas de grafeno sobre este sensor, o decaimento da curva ainda continua baixo (0,55 de potência transmitida), apesar de apresentar um alto valor de FOM ( $250,923 \text{ UIR}^{-1}$ ). Este alto valor é atribuído pelo baixo FWHM, mas infelizmente, o decaimento da curva é pequeno, o que justifica a não escolha desta espessura. Os valores da SNR são mostrados na Figura 41.

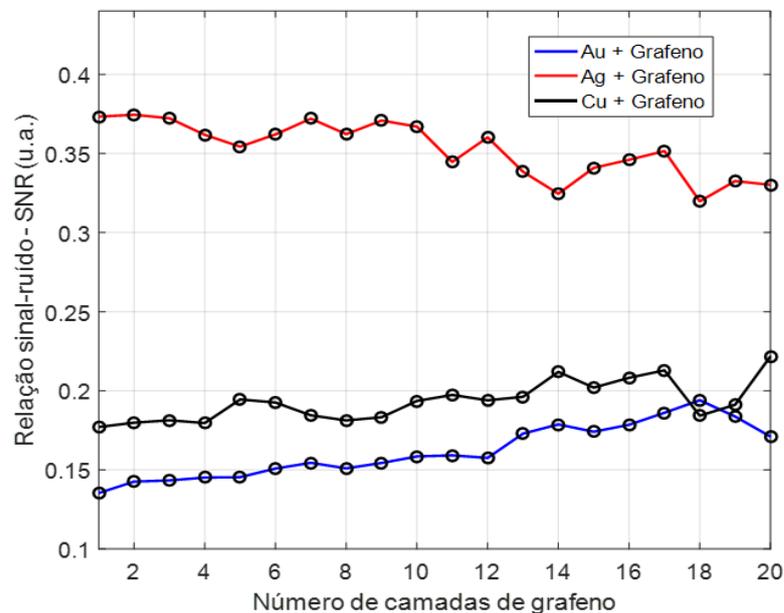


Figura 41 – Valores de SNR para os sensores de Ouro + grafeno, Prata + grafeno e Cobre + grafeno.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores da SNR no sensor de ouro variaram entre 0,0596 e 0,1582, para as espessuras de 40 nm e 65 nm, respectivamente. Para os *biochips* de ouro + grafeno, o menor valor da SNR

foi de 0,135 e o maior valor foi de 0,184, para 1 e 18 camadas de grafeno depositadas, respectivamente. A relação sinal-ruído analisa o valor da FWHM e a variação no comprimento de onda ressonante sensor. Altos valores de SNR significam uma maior sensibilidade para baixos valores de FWHM, de acordo com a Equação (20). Para o sensor de ouro, em todas as configurações, os valores foram mais altos quando depositadas as camadas de grafeno.

No sensor de prata, a SNR variou entre 0,168 para 40 nm e 0,499 para 65 nm de prata. Com a deposição das camadas de grafeno, este valor variou entre 0,319 para 18 camadas de grafeno, até 0,374 para 2 camadas de grafeno, ou seja, em todos os sensores de prata + grafeno, a proporção do aumento da sensibilidade foi maior do que o aumento da FWHM, como comentado anteriormente, melhorando os valores de SNR. No *biochip* de cobre, o valor da SNR também aumentou: sem as camadas de grafeno ele variou entre 0,064 para 40 nm até 0,187 para 65 nm. Com a adição das camadas, esses valores variam entre 0,177 para 1 camada de grafeno e 0,221 para 20 camadas depositadas.

Esse aumento considerável nas métricas de desempenho é possível pelo aumento no campo elétrico evanescente causado pela adição das camadas de grafeno, bem como pela proteção de filmes finos metálicos. Como já explicado, as partículas do grafeno podem ser manipuladas através de campos eletromagnéticos, pois, os seus elétrons se comportam como férmions de Dirac e através do campo magnético é possível manipular o *gap* de energia [72], [73]. Essas propriedades que o grafeno possui, são favoráveis na aplicação na área da fotônica, de acordo com o que foi analisado e confirmado matematicamente por este trabalho.

A seguir, são mostrados os resultados da análise dos sensores com bicamada metálica (Prata + ouro e prata + cobre) com a adição do grafeno. Da mesma forma que foi feita com os demais *biochips*, foi adicionada a camada de óxido de prata de 4 nm, para prever uma provável oxidação no processo de deposição, quando for utilizado o filme fino de prata. Foi escolhida a configuração de prata (40 nm) + ouro (10 nm) + 1–20 camadas de grafeno, uma vez que esta foi a espessura para o sensor bimetálico que obteve o maior decaimento da curva de potência transmitida e os melhores parâmetros. Na Figura 42 (a) e (b) estão as curvas de potência transmitida e os valores de sensibilidade, respectivamente.

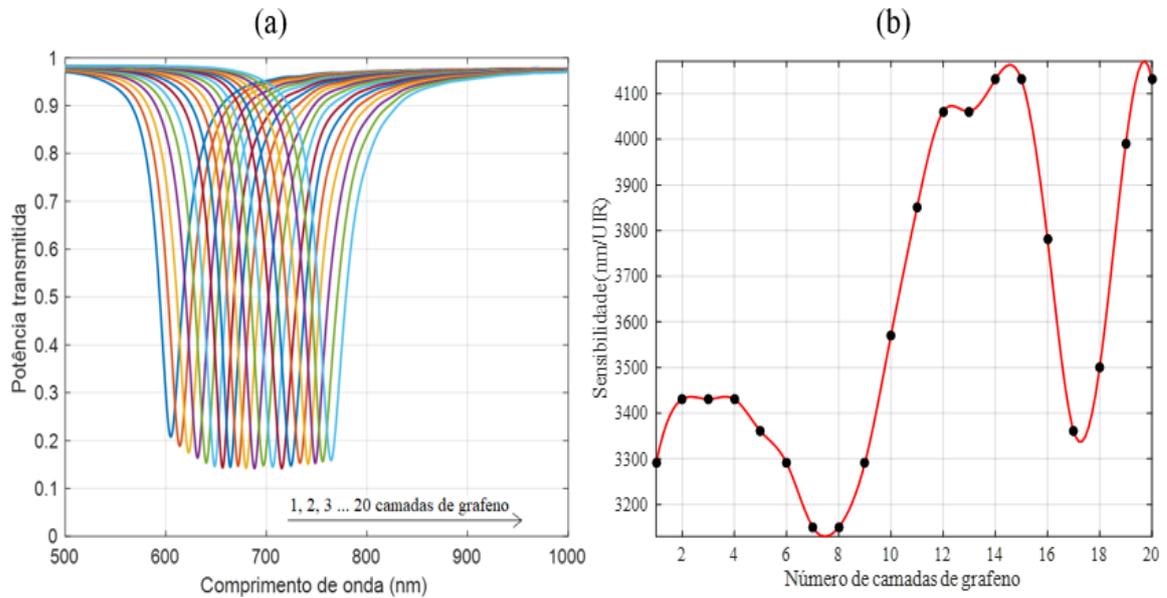


Figura - 42. (a) Curvas de potência transmitida para o sensor de prata (40 nm) + ouro (10 nm) + 1 - 20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar a estrutura 1 presente na Figura 34 (a), é visto que com a adição das camadas de grafeno (Figura 42 (a)), há um pequeno aumento no decaimento da curva RPS, chegando próximo de 0,1. Além disso, a sensibilidade aumentou: sem as camadas de grafeno, o sensor obteve a sensibilidade de 3.360,7 nm/UIR; com a deposição de 14, 15 ou 20 camadas de grafeno, o valor da sensibilidade chega a 4.130,8 nm/UIR, tendo um aumento de 770,1 nm/UIR. As demais métricas também foram otimizadas, elas serão mostradas posteriormente. Nas Figuras 43 (a) e (b), estão as curvas de potência transmitida e os valores de sensibilidade para os 20 sensores analisados de prata (40 nm) + cobre (10 nm) + 1–20 camadas de grafeno. A escolha desta espessura segue a mesma linha de raciocínio que o sensor bicamada de prata + ouro.

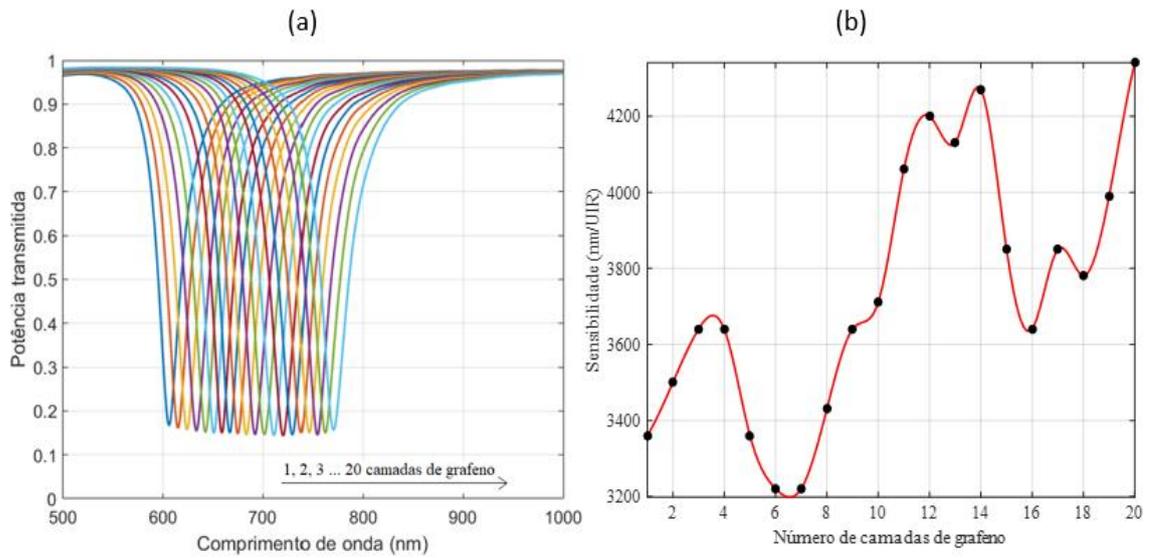


Figura - 43. (a) Curvas de potência transmitida para o sensor de prata (40 nm) + cobre (10 nm) + 1-20 camadas de grafeno e (b) valores de sensibilidade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como aconteceu com o sensor anterior, o sensor de prata + cobre + grafeno também sofreu um pequeno aumento no decaimento da curva RPS, comparando a Figura 38 (b) estrutura 1 com a Figura 43 (a). Como já era esperado, o valor da sensibilidade teve um aumento significativo. Para o *biochip* 1 da Figura 34 (b) (prata (40 nm) + cobre (10 nm)) o valor de sensibilidade foi de 3.403,7 nm/UIR; com a adição de 20 camadas de grafeno a sensibilidade chegou a 4.340,9 nm/UIR. Na Figura 44, são mostrados os valores de FWHM.

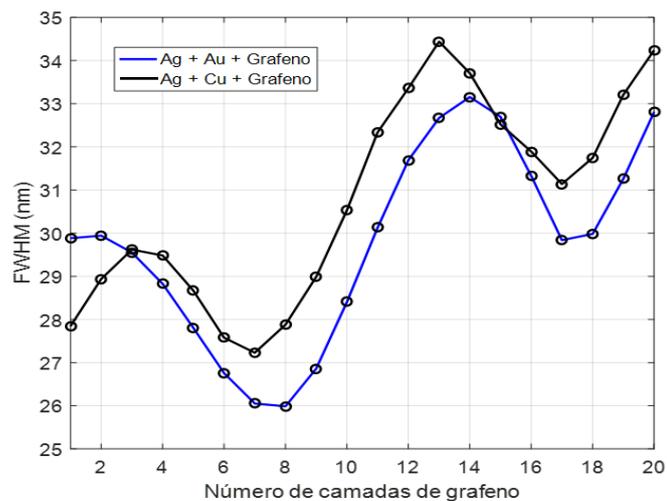


Figura 44 – Valores de FWHM para os sensores de prata (40 nm) + ouro (10 nm) + grafeno, Prata (40 nm) + cobre (10 nm) + grafeno.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Figura 44, os valores de FWHM, para ambos os sensores, permaneceram próximos. Para o sensor de prata + ouro foi de 28,637, para a estrutura 4. Conforme a Tabela 5, quando acrescentadas 8 camadas de grafeno, este valor chega a 25,988 nm. No sensor de prata + cobre (estrutura 4) é obtido o valor de 24,285 nm; com a adição de 7 camadas de grafeno, a FWHM chega a 27,228 nm. Outra coisa que é observada na Figura 44 é que os dois sensores seguem um padrão nos valores de suas métricas de desempenho. Na Figura 45 estão os valores da FOM.

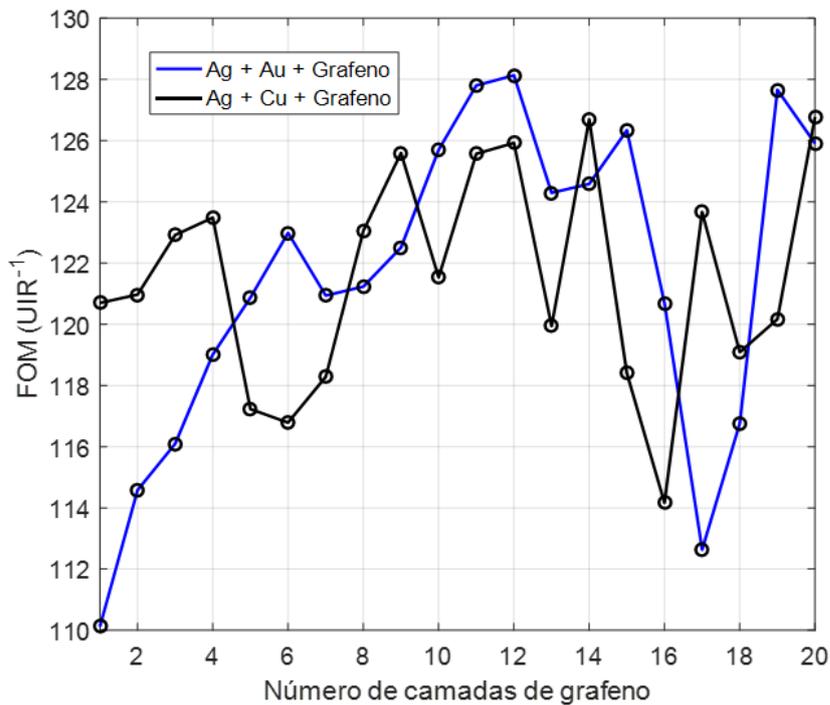


Figura 45 – Valores da FOM para os sensores de prata (40 nm) + ouro (10 nm) + grafeno, prata (40 nm) + cobre (10 nm) + grafeno.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a Figura 45, os valores de FOM aumentaram, em relação aos sensores bimetalúcos sem as camadas de grafeno. Com a ausência do grafeno, foi obtido valores de FOM de 111,945 UIR<sup>-1</sup> e 119,393 UIR<sup>-1</sup> para prata + ouro e prata + cobre, respectivamente. Quando adicionadas 11 camadas de grafeno ao sensor de prata (40 nm) + ouro (10 nm), o valor de FOM chega a 127,805 UIR<sup>-1</sup>. No sensor de prata (40 nm) + cobre (10 nm), ao ser depositada 20 camadas de grafeno, o valor de FOM obtida é de 126,778 UIR<sup>-1</sup>. Na Figura 46 são mostrados os valores de SNR.

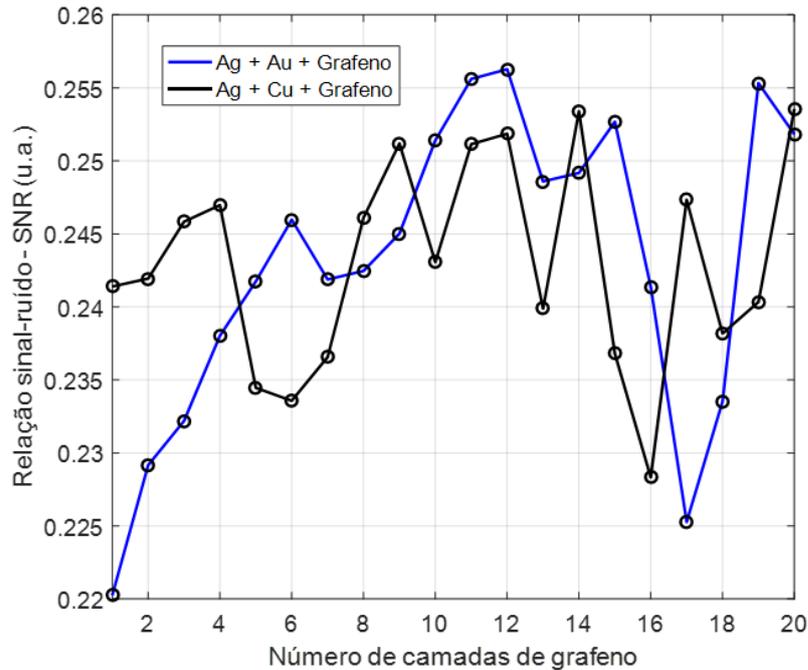


Figura 46 – Valores da SNR para os sensores de prata (40 nm) + ouro (10 nm) + grafeno, prata (40 nm) + cobre (10 nm) + grafeno.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de SNR para o sensor bimetálico de prata + ouro e prata + cobre foram de 0,2339 e 0,2388, respectivamente, ambos para a estrutura 1. Com a deposição do grafeno, esses valores chegaram a 0,2553 para prata + ouro + 19 camadas de grafeno e 0,2535 para prata + cobre + 20 camadas de grafeno. Os valores melhoraram com a adição das camadas de grafeno.

Esses resultados indicam que as camadas de grafeno são uma boa alternativa aos sensores RPS convencionais, usando a prata como metal plasmônico. Os valores para quase todas as métricas de desempenho indicaram um aumento considerável entre todos os sensores estudados, com a adição das camadas de grafeno. Para verificar essa alternativa, foi fornecida uma abordagem preliminar para a deposição do grafeno em sensores RPS, explicada e referenciada na seção 3.3.

#### 4.3 – Resultados Preliminares da Plataforma de Testes

Um dos objetivos iniciais desta pesquisa seria de confirmar testes nos sensores fabricados utilizando a plataforma. No entanto, foram encontradas dificuldades na construção dos sensores, em relação aos equipamentos de deposição. Foi realizada a deposição em algumas fibras, mas, sem ter a precisão da espessura depositada. Como foi visto nos itens anteriores, a

espessura é um importante parâmetro de construção do sensor e ele influencia diretamente nos parâmetros e no resultado.

Foi depositado o filme fino de ouro e de cobre em várias fibras, cada material em máquinas de deposição diferentes, ambas na UFPB. Foram feitos testes com a plataforma no modo WIM, mas, não foi gerado o efeito RPS. Quando colocada a fibra contra a luz fluorescente, a região sensora é quase imperceptível.

A primeira deposição foi feita usando a máquina de *Sputtering* do laboratório de solidificação rápida da UFPB. A Figura 47 mostra o equipamento utilizado, o EMITECH K550X. O alvo de ouro deste equipamento estava incompleto, por isso não foi possível estimar a espessura depositada através do gráfico da Figura 13.



Figura 47 – *Sputtering* EMITECH K550X

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 48 (a) e (b) estão a foto do alvo de ouro e das fibras com o ouro depositado, respectivamente.

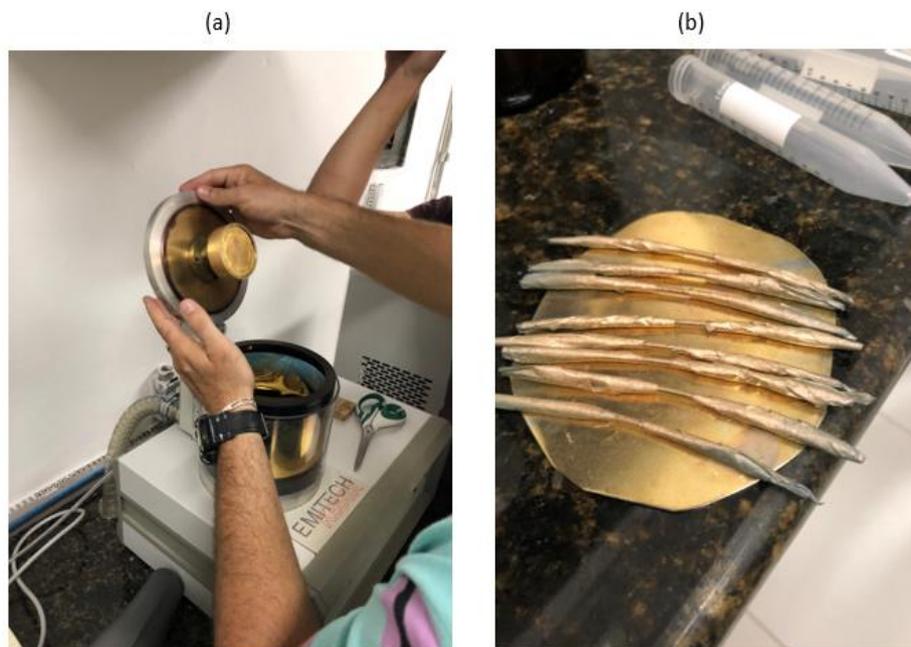


Figura 48 – Alvo de ouro (a) e fibras ópticas após receberem a deposição do filme fino de ouro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A plataforma foi montada conforme a Figura 30, utilizando os sensores da Figura 48 (b), com a deposição de Au. Nas Figuras 49 (a) e (b), estão as curvas de potência transmitida, sem o analito (água) e com o analito, respectivamente.

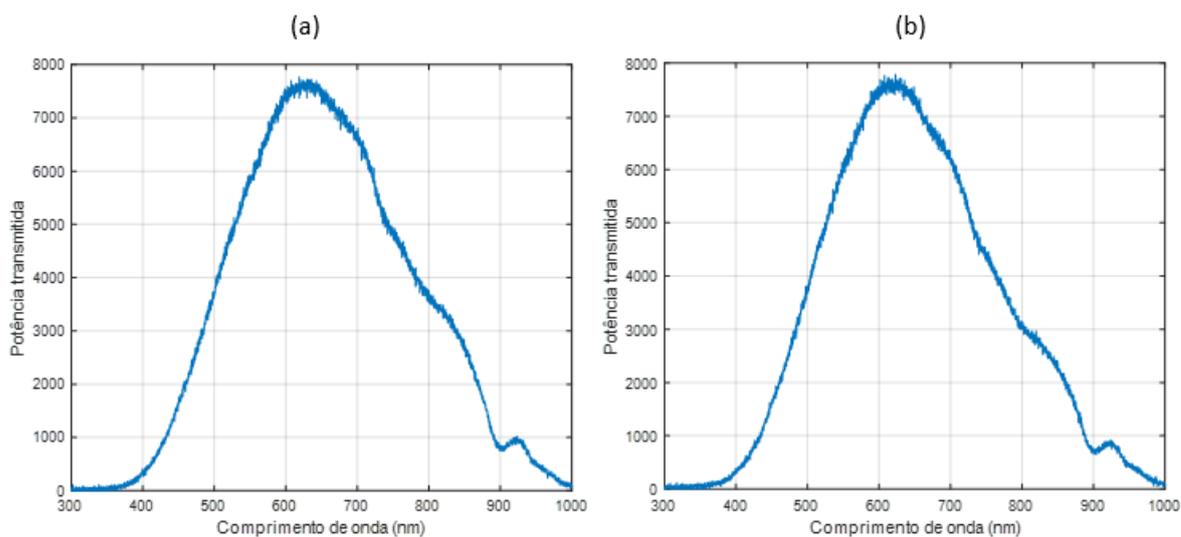


Figura 49 – Curva de potência transmitida sem o analito (a), curva de potencia transmitida com o analito (b) para o sensor de ouro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 49 (a) e (b) não foi observado o efeito RPS. Sem o analito a luz sofreu RIT, quando adicionado o analito, a luz não teve nenhuma atenuação da potência transmitida, que deveria ser causada pelos plásmons de superfície do filme fino (Au). É provável que a espessura do metal não foi suficiente para que acontecesse o fenômeno.

A segunda deposição foi feita no laboratório do CEAR (Centro de Energias Renováveis), na UFPB. Nesta deposição, foi utilizado o *Sputtering* da AJA International, modelo AJA 100/300, presente na Figura 50. No equipamento foi configurada uma potência de 40 W por 25 minutos, para ser depositado 50 nm de cobre (Cu). Entretanto, a máquina não possui um controle de deposição, logo, é por tentativa e erro.



Figura 50 - *Sputtering* da AJA International, modelo AJA 100/300.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 51 (a) e (b), estão as curvas de potência transmitida, da referência e do analito (água), respectivamente.

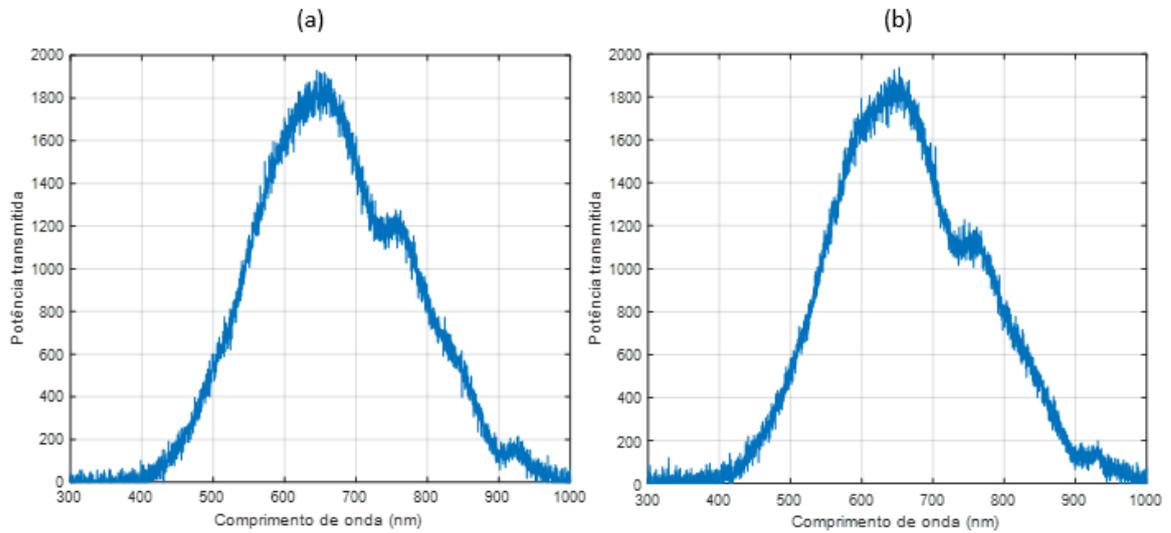


Figura 51 – (a) Curva de potência transmitida sem o analito, (b) curva de potência transmitida com o analito para o sensor de ouro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Da mesma forma que aconteceu com o sensor de ouro, as curvas estão iguais. A intensidade de luz está menor, pois, neste teste, foi utilizado um *dimmer* para diminuir a intensidade de luz. Foi importante a plataforma de testes ser utilizada, mesmo com os sensores com espessuras insuficientes, pois, foi visto que a plataforma tem um bom acoplamento. Foi percebido também, algumas modificações que podem ser feitas para otimizar a plataforma; uma das alterações é na redução das dimensões da célula de fluxo, para diminuir a quantidade de analito que é necessário injetar no sensor para ser analisado.

## 5- Conclusão

Neste trabalho, foi realizada uma análise computacional de sensores ópticos baseados no fenômeno da ressonância de plásmons de superfície, utilizando uma fibra óptica polimérica como substrato para a excitação dos plásmons de superfície. Também foi analisado o efeito da deposição de camadas de grafeno sobre os sensores, como forma de otimização do desempenho dos sensores e de proteção do filme fino metálico contra corrosão e oxidação. Ainda, foi construída uma plataforma de testes, em que os sensores fabricados podem ser analisados experimentalmente, tanto no modo de interrogação AIM, quanto no modo de interrogação WIM.

Para a análise teórica do fenômeno, foi utilizado o método da matriz para sistemas multicamadas e empregadas métricas de desempenho para viés de comparação entre os sensores, sendo elas: sensibilidade, figura de mérito, relação sinal-ruído e FWHM. No estudo, inicialmente, foram analisadas estruturas a base de ouro, prata e cobre. Foi constatado que a prata obtém os melhores resultados, no entanto, é oxidável. Também foram analisados sensores com camadas bimetálicas, que apresentavam como filme fino mais espesso a prata, recoberta por uma fina camada de ouro ou cobre, servindo de proteção contra a oxidação. Foi visto que os resultados melhoraram em relação aos sensores de apenas um filme fino, mas não obtiveram resultados melhores que o sensor baseado em prata.

Com o objetivo de otimizar os sensores, foram acrescentadas camadas de grafeno sobre os *biochips*, evitando a oxidação do metal e aprimorando o campo elétrico evanescente próximo à interface metal-dielétrico, uma vez que o grafeno é um bom material condutor. Observou-se que o sensor à base de Au teve um aumento de sensibilidade de 2.280,5 nm/UIR para 3.540,7 nm/UIR quando acrescentadas 17 ou 18 camadas de grafeno. O sensor à base de Ag também obteve um aumento considerável na sensibilidade, de 3.710,7 nm/RIU para 4.971,0 nm/UIR no sensor de grafeno de 19 ou 20 camadas.

Para o sensor baseado em Ag + Au, a sensibilidade aumentou de 3.360 nm/RIU para 4.130,8 nm/UIR, tendo um aumento de 770,1 nm/UIR no sensor de grafeno de 14, 15 ou 20 camadas. Já no sensor de prata + cobre, o valor de sensibilidade foi de 3.403,7 nm/UIR, mas com a adição de 20 camadas de grafeno a sensibilidade chegou a 4.340,9 nm/UIR. Os valores de FOM e FWHM também melhoraram para as configurações de sensores propostas. Foram alcançados valores de sensibilidade superiores a estes mostrados quando são alterados os

valores das espessuras do filme fino, no entanto, os valores de FOM, SNR e FWHM ficaram comprometidos.

Esse aumento considerável nas métricas de desempenho é alcançado pelo possível aumento no campo elétrico evanescente causado pela adição de camadas de grafeno, bem como, pela proteção de filmes finos metálicos. Em relação à plataforma de testes, foi fabricada uma nova célula de fluxo e um dispositivo de ajuste ao ângulo de incidência do laser na fibra, para uso no modo AIM. Este dispositivo assemelha-se a um goniômetro. A plataforma foi construída sobre uma base de acrílico, para a fixação de todos os componentes. Para bons resultados experimentais, é preciso que o acoplamento entre os componentes necessários para gerar o efeito RPS seja feito de forma precisa e confiável, com o menor percentual de perdas.

Foram analisados alguns sensores fabricados. A plataforma de testes cumpre com o objetivo de acoplar todos os componentes utilizados. Entretanto, o sensor não gerou o efeito RPS, provavelmente, devido à deposição do filme fino. Foram mostradas curvas de potência transmitida pelo sensor, com e sem o analito (água), nelas não foram obtidas diferenças que apontem a ressonância dos plásmons de superfície.

Além da tentativa da fabricação dos sensores, foi acompanhado o processo de sintetização do grafeno e estudados os processos de deposição do mesmo, analisando a viabilidade de uma continuação deste trabalho migrando para estudos experimentais. É possível a deposição deste material no sensor, bem como a sintetização do grafeno em laboratório, explicada no trabalho.

Com a análise realizada neste trabalho, pode-se concluir que os sensores RPS baseados em grafeno são mais precisos e sensíveis do que aqueles sem camadas de grafeno, o que permite o uso das configurações propostas em aplicações industriais e/ou biomédicas. Com base nos resultados obtidos pela análise computacional e na síntese de óxido de grafeno, é possível construir um ambiente experimental onde as configurações propostas possam ser fabricadas e testadas. Nesse sentido, os resultados computacionais são essenciais para a decisão que o pesquisador tomará para desenvolver um cenário experimental. É indiscutível que a previsão de um resultado ajude na escolha das melhores características para a operação mais precisa e eficiente de um sensor RPS.

## 5.1 - Perspectivas de Trabalhos Futuros

Com o término deste trabalho, são abertas novas perspectivas para estudo futuros, seguem algumas sugestões:

- Construir os *biochips* propostos para testes na plataforma fabricada;
- Comparar os resultados computacionais com os resultados obtidos na plataforma de testes, para validar as simulações;
- Adicionar o modo de interrogação angular nas análises computacionais, afim de verificar qual modo possibilita uma melhor caracterização do sensor;
- Analisar outros filmes finos, como por exemplo o alumínio. Existe uma gama de materiais metálicos que podem ser usados com o mesmo propósito, é importante o estudo desses materiais, com a possibilidade de serem melhores do que os estudados neste trabalho;
- Analisar o desempenho do sensor para substâncias biológicas, computacionalmente e experimentalmente. É de grande importância a análise do efeito destas mudanças estruturais dos sensores para amostras biológicas, visto que, dentre as aplicações dos sensores RPS, o uso deles na área biomédica é de suma importância para sociedade;
- Investigar a adição de derivados do grafeno, como por exemplo o grafite e os nanotubos. Levando em consideração a grande melhora nas métricas de desempenho, devido a adição de camadas de grafeno, essa melhora pode ser encontrada também para seus derivados.

## 6- Produção Bibliográfica

### 6.1- Resumos publicados em Anais de congressos

QUEIROZ, I. J. C. L.; CRUZ, R. M.; MOREIRA, C. S. Plataforma baseada em estudo computacional de biochip's usando fibra óptica e ressonância de plásmons de superfície. **In: XIII Semana de educação, ciência e tecnologia Campus João Pessoa – IFPB**, 2018, João Pessoa.

QUEIROZ, I. J. C. L.; CRUZ, R. M.; MOREIRA, C. S. Plataforma de testes para sensores baseados na ressonância de plásmons de superfície em fibra óptica. **In: III SIMPIF – Simpósio de pesquisa, inovação e pós-graduação so IFPB**, 2019, João Pessoa.

### 6.2 – Trabalhos completos aceitos para publicação em anais de congressos

QUEIROZ, I. J. C. L.; MELO, A. A.; FERNANDES, F. P. M.; FIM, F.; WANG, Y.; BLAIR, S.; CRUZ, R. M. S.; MOREIRA, C. S. Sensitivity enhancement of silver-based spr sensors ultrathin gold film and graphene overlay. **IEEE Interational Instrumentation & Measurement Technology Conference**, 2020, Dubrovnik, Croatia.

## 7- Referências

- [1] J. Homola, S. Sinclair, & G.Y. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review", *Sens. Actuators B*, vol. 54, pp. 3–15, 1999.
- [2] A.K. Sharma, R. Jha, & B.D. Gupta, "Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: a comprehensive review", *IEEE Sens, J.* vol. 7, pp. 1118–1129, 2007.
- [3] L. Bilro, N. Alberto, J. L. Pinto, & R. Nogueira, "Optical sensors based on plastic fibers". *Sensors*, vol. 12, no. 9, pp. 12184-12207, 2012.
- [4] N. Cennamo, F. Chiavaioli, C. Trono, S. Tombelli, A. Giannetti, F. Baldini, and L. Zeni, "A complete optical sensor system based on a POF-SPR platform and a thermo-stabilized flow cell for biochemical applications." *Sensors*, vol 16, no. 2, pp. 196, 2016.
- [5] M. Hernaez, C. R. Zamarreño, S. Melendi-Espina, L. R. Bird, A. G. Mayes, and F. J. Arregui, "Optical fibre sensors using graphene-based materials: A review," *Sensors*, vol. 17, no. 1, p. 155, 2017.
- [6] M. E. Bosch, A. J. R. Sánchez, F. S. Rojas, & C. B. Ojeda. "Recent development in optical fiber biosensors." *Sensors*, vol. 7, no. 6, pp. 797-859, 2007.
- [7] L. Bilro, N. Alberto, J. L. Pinto, & R. Nogueira, "Optical sensors based on plastic fibers". *Sensors*, vol. 12, no. 9, pp. 12184-12207, 2012.
- [8] S. Roh, T. Chung, and B. Lee, "Overview of the characteristics of micro-and nanostructured surface plasmon resonance sensors," *Sensors*, vol. 11, no. 2, pp. 1565-1588, 2011.
- [9] R. Verma, & B. D. Gupta, "A novel approach for simultaneous sensing of urea and glucose by SPR based optical fiber multianalyte sensor." *Analyst*, vol. 139, no. 6, pp. 1449-1455, 2014.
- [10] R. Zakaria, W. Kam, Y. Ong, S. Yusoff, H. Ahmad, and W. S. Mohammed, "Fabrication and simulation studies on d-shaped optical fiber sensor via surface plasmon resonance," *Journal of Modern Optics*, vol. 64, no. 14, pp. 1443-1449, 2017.
- [11] Y. Yuan, X. Yang, D. Gong, F. Liu, W. Hu, W. Cai, J. Huang, and M. Yang, "Investigation for terminal reaction optical fiber SPR glucose sensor and glucose sensitive membrane with immobilized gods," *Optics express*, vol. 25, no. 4, p. 3884-3898, 2017.
- [12] H. Fu, S. Zhang, H. Chen, & J. Weng, "Graphene enhances the sensitivity of fiber-optic surface plasmon resonance biosensor." *biosensors*, vol. 4, pp. 7, 2015.
- [13] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. Van Der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, "Impermeable atomic membranes from graphene sheets," *Nano letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2458-2462, 2008.

- [14] V. Kravets, R. Jalil, Y.-J. Kim, D. Ansell, D. Aznakayeva, B. Thackray, L. Britnell, B. Belle, F. Withers, I. Radko, et al., "Graphene-protected copper and silver plasmonics," *Scientific reports*, vol. 4, p. 5517, 2014.
- [15] P. Leonard, S. Heart, J. Brennan, L. Dunn, J. Quinn, T. Chakraborty, and R. O'Kennedy, "Advances in biosensors for detection of pathogens in food and water." *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 32, no. 1, pp. 3-13, 2003.
- [16] H. Agrawal, A. M. Shrivastava, and B. D. Gupta, "Surface plasmon resonance based optical fiber sensor for atrazine detection using molecular imprinting technique," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 227, pp. 204-211, 2016.
- [17] A. d. S. Arcas, F. d. S. Dutra, R. C. Allil, and M. M. Werneck, "Surface plasmon resonance and bending loss-based u-shaped plastic optical fiber biosensors," *Sensors*, vol. 18, no. 2, p. 648, 2018.
- [18] N. Cennamo, M. Pesavento, L. Lunelli, L. Vanzetti, C. Pederzoli, L. Zeni, and L. Pasquardini, "An easy way to realize SPR aptasensor: A multimode plastic optical fiber platform for cancer biomarkers detection," *Talanta*, vol. 140, pp. 88-95, 2015.
- [19] S. K. Srivastava, V. Arora, S. Sapra, and B. D. Gupta, "Localized surface plasmon resonance-based fiber optic u-shaped biosensor for the detection of blood glucose," *Plasmonics*, vol. 7, no. 2, pp. 261-268, 2012.
- [20] Y. Zhao, Z.-Q. Deng, & H.-F. Hu, "Fiber-optic spr sensor for temperature measurement," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 64, no. 11, pp. 3099-3104, 2015.
- [21] H. E. Limodehi & F. Legaré, "Fiber optic humidity sensor using water vapor condensation," *Optics Express*, vol. 25, no. 13, pp. 15313-15321, 2017.
- [22] Y. Zhao, M. Lei, S.-X. Liu, and Q. Zhao, "Smart hydrogel-based optical fiber SPR sensor for ph measurements," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018.
- [23] Zubia, Joseba e Arrue, Jon, "Plastic Optical Fibers: An Introduction to Their Technological Processes and Applications." *Optical Fiber Technology* no 7, pp 101-140, 2001.
- [24] G. P. Agrawal, "Fiber-optic communication systems", vol. 222. John Wiley & Sons, 2012.
- [25] R. Ramaswami, K.N. Sivarajan, G.H. Sasaki, "Optical Networks", 3ed., Morgan Kaufmann, USA, 2010.
- [26] P.M.F Soares, "Avaliação do Desempenho de Fibras Óticas de Plástico", Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 142p, 2012
- [27] J.R.de A. Amazonas, "Projeto de sistemas de comunicações ópticas", 1 ed. São Paulo: Manole, 2005

- [28] I.A.S. Oliveira, “Estudo e Caracterização de Fibras Ópticas Plásticas para Aplicações em Telecomunicações”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 162p, 2004.
- [29] Eska, “Specification sheet ck-80.” <http://i-fiberoptics.com/pdf/ck80.pdf>. Acessado em 01 de dezembro 2018.
- [30] R. W. Wood, “On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum,” *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 18, no. 1, p. 269, 1902.
- [31] J. Zenneck, “Über die Fortpflanzung ebener elektromagnetischer Wellen längs einer ebenen Leiterfläche und ihre Beziehung zur drahtlosen Telegraphie,” *Annalen der Physik*, vol. 328, no. 10, pp. 846-866, 1907.
- [32] A. Sommerfeld, “Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie,” *Annalen der Physik*, vol. 333, no. 4, pp. 665-736, 1909.
- [33] R. H. Ritchie, “Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films,” *Physical Review*, vol. 106, pp. 874-881, jun 1957.
- [34] T. Turbadar, “Complete Absorption of Light by Thin Metal Films,” *Proceedings of the Physical Society Email alert RSS feed*, vol. 73, no. 1, p. 40, 1959.
- [35] A. Otto, “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 216, no. 4, pp. 398-410, 1968.
- [36] E. Kretschmann and H. Raether, “Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light,” 1968.
- [37] F. Villuendas and J. Pelayo, “Optical fibre device for chemical sensing based on surface plasmon excitation,” *Sensors and Actuators*, vol. A21-A23, pp. 1142-1145, 1990.
- [38] I. Garcés, C. Aldea, and J. Mateo, “Four-layer chemical fibre optic plasmon-based sensor,” *Sensors and Actuators: B. Chemical*, vol. 7, no. 1-3, pp. 771-774, 1992.
- [39] R. Jorgenson and S. Yee, “A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 12, no. 3, pp. 213-220, 1993.
- [40] L. De Maria, M. Martinelli, and G. Vegetti, “Fiber-optic sensor based on surface plasmon interrogation,” *Sensors and Actuators: B. Chemical*, vol. 12, no. 3, pp. 221-223, 1993.
- [41] R. Alonso, F. Villuendas, J. Tornos, and J. Pelayo, “New 'in-line' optical-fibre sensor based on surface plasmon excitation,” *Sensors and Actuators: A. Physical*, vol. 37-48, no. C, pp. 187-192, 1993.

- [42] C. S. Moreira, "Projeto e realização de um biochip óptico para aplicações biológicas baseado no princípio de ressonância de plásmons de superfície," Tese de Doutorado, UFCG, 136p, 2010.
- [43] M. Kanso, Cuenot, Stéphane & G. Lourn, "Sensitivity of optical fiber sensor based on surface plasmon resonance: modeling and experiments." *Plasmonics*, vol. 3, no. 2-3, pp. 49-57, 2008.
- [44] D. Michel, F. Xiao, and K. Alameh, "A compact, flexible fiber-optic Surface Plasmon Resonance sensor with changeable sensor chips," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 246, pp. 258-261, 2017.
- [45] E. Klantsataya, P. Jia, H. Ebendorff-Heidepriem, T. M. Monro, and A. François, "Plasmonic fiber optic refractometric sensors: From conventional architectures to recent design trends," 2017.
- [46] D. Ciprian, & P. Hlubina, "Theoretical model of the influence of oxide overlayer thickness on the performance of a surface plasmon fibre-optic sensor," *Measurement Science and Technology*, vol. 24, no. 2, pp. 025105, 2013.
- [47] L.C. Oliveira, A.M.N Lima, E.U.K Melcher, L.H.C.L Júnior, A.G.S.B. Neto, C.S. Moreira, H. Neff, "Biosensor SPR, com substrato polimérico, usando fontes monocromáticas e policromáticas para aplicações biológicas." In: Congresso Brasileiro de Automática, 19ed, 2012, Campina Grande. Anais do do XIX Congresso Brasileiro de Automática. Campina Grande, 2012.
- [48] B. D. Gupta, R. K. Verma, "Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic Sensors: Principle, Probe Designs, and Some Applications." *Journal of Sensors*, 2009.
- [49] H. Moayyed, I. T. Leite, L. Coelho, J. L. Santos, and D. Viegas, "Analysis of phase interrogated spr fiber optic sensors with bimetallic layers," *IEEE Sensors Journal*, vol. 14, no. 10, pp. 3662-3668, 2014.
- [50] R. Tabassum and B. D. Gupta, "SPR based fiber-optic sensor with enhanced electric field intensity and figure of merit using different single and bimetallic configurations," *Optics Communications*, vol. 367, pp. 23-34, 2016.
- [51] Y. Yuan, L. Ding, and Z. Guo, "Numerical investigation for SPR-based optical fiber sensor," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 157, no. 1, pp. 240-245, 2011.
- [52] A. K. Mishra, S. K. Mishra, and R. K. Verma, "Graphene and beyond Graphene MoS<sub>2</sub>: A New Window in Surface-Plasmon-Resonance-Based Fiber Optic Sensing," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 5, pp. 2893-2900, 2016.
- [53] I. Haddouche and L. Cherbi, "Comparison of finite element and transfer matrix methods for numerical investigation of surface plasmon waveguides," *Optics Communications*, vol. 382, pp. 132-137, 2017.
- [54] M. Erdmanis, D. Viegas, M. Hautakorpi, S. Novotny, J. L. Santos, and H. Ludvigsen,

- “Comprehensive numerical analysis of a surface-plasmon-resonance sensor based on an H-shaped optical fiber,” *Optics Express*, vol. 19, no. 15, pp. 13980-13988, 2011.
- [55] Y. S. Dwivedi, A. K. Sharma, and B. Gupta, “Inuence of design parameters on the performance of a surface plasmon sensor based fiber optic sensor,” *Plasmonics*, vol. 3, no. 2-3, pp. 79-86, 2008.
- [56] J. T. Lin, D. C. Cheng, M. Jiang, Y. S. Chiang, and H. W. Liu, “Analysis of scaling law and figure of merit of fiber-based biosensor,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, 2012.
- [57] H. Moayyed, I. T. Leite, L. Coelho, J. L. Santos, and D. Viegas, “Analysis of phase interrogated spr fiber optic sensors with bimetallic layers,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 14, no. 10, pp. 3662-3668, 2014.
- [58] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris, “Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes,” *ACS Photonics*, vol. 2, no. 3, 2015.
- [59] M. N. Polyanskiy, “Refractive index database.” <<https://refractiveindex.info>.> Acessado em 07 de janeiro 2019.
- [60] Eska, “Specification sheet ck-80.” <<http://i-fiberoptics.com/pdf/ck80.pdf>.> Acessado em 09 de janeiro 2019.
- [61] D.F. Merchant, P.J. Scully & N.F. Schmitt “Chemical tapering of ploymer optical fibre,” *Sensors and Actuators* 76, pp. 365-371, 1999.
- [62] N. Cennamo, et al. “Low Cost Sensors Based on SPR in a Plastic Optical Fiber for Biosensor Implementation,” *Sensors*, p.11752-11760, 2011.
- [63] G.C. Vasile, I.M.N. Vasile, V. Sava, “A method to remove optical fibers coating,” *U.P.B.Sci.Bull*, Series A, Vol. 75, 2013.
- [64] T. B. Silva, R. M. S. Cruz & C. S. Moreira, “Construção de sensor em fibra óptica utilizando a ressonância de plásmons de superfície,” dissertação, 2018
- [65] B. D. Gupta & A. J. Sharma, “Sensitivity evaluation of a multi-layered surface plasmon resonance-based fiber optic sensor: a theoretical study,” *Sensors and Actuators B107*, pp. 40-46, 2005.
- [66] H. A. Macleod, “Thin-film optical filters,” 3 ed. *New York: Taylor & Franci*, 2001.
- [67] M. L. F. Silva, C. S. Moreira, R. M. S. Cruz and T. M. P. Silans, “Estudo e desenvolvimento de sensor em fibra óptica polimérica baseada na ressonância de plásmons de superfície,” dissertação, 2017.
- [68] QUORUM,”K550X Sputter Coater.” Disponível em: <[https://www.quorumtech.com/\\_\\_assets\\_\\_/pdf/Manuals/K550X-Manual-Iss5-NEWLOGO.pdf](https://www.quorumtech.com/__assets__/pdf/Manuals/K550X-Manual-Iss5-NEWLOGO.pdf)> Acessado em 24 de janeiro 2019.

- [69] OPTICS, Industrial Fiber. Disponível em: <[http://i-fiberoptics.com/pdf/if-pk\\_2001.pdf](http://i-fiberoptics.com/pdf/if-pk_2001.pdf)> Acessado em 24 de janeiro 2019.
- [70] G Hársanyi, “Sensors in biomedical applications fundamentals, technology and applications,” *Department of Electronics Technology Budapest University of Technology and Economics*, 2000.
- [71] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [72] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature materials*, vol. 6, no. 3, p. 183, 2007.
- [73] A. C. Neto, F. Guinea, and N. M. Peres, “Drawing conclusions from graphene,” *Physics World*, vol. 19, no. 11, p. 33, 2006.
- [74] V. W. Brar, M. S. Jang, M. Sherrott, J. J. Lopez, and H. A. Atwater, “Highly confined tunable mid-infrared plasmonics in graphene nanoresonators,” *Nano letters*, vol. 13, no. 6, pp. 2541-2547, 2013.
- [75] M. Polini, R. Asgari, G. Borghi, Y. Barlas, T. Pereg-Barnea, and A. MacDonald, “Plasmons and the spectral function of graphene,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 8, p. 081411, 2008.
- [76] M. Bruna and S. Borini, “Optical constants of graphene layers in the visible range,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 3, p. 031901, 2009.
- [77] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. Peres, and A. K. Geim, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308-1308, 2008.
- [78] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. Van Der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, “Impermeable atomic membranes from graphene sheets,” *Nano letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2458-2462, 2008.
- [79] V. Kravets, R. Jalil, Y. J. Kim, D. Ansell, D. Aznakayeva, B. Thackray, L. Britnell, B. Belle, F. Withers, I. Radko, et al., “Graphene-protected copper and silver plasmonics,” *Scientific reports*, vol. 4, p. 5517, 2014.
- [80] J. A. Kim, T. Hwang, S. R. Dugasani, R. Amin, A. Kulkarni, S. H. Park, and T. Kim, “Graphene based fiber optic surface plasmon resonance for bio-chemical sensor applications,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 187, pp. 426-433, 2013.
- [81] C. Li, Y. Shi, X. Chen, D. He, L. Shen, & N. Bao, “Controlled synthesis of graphite oxide: formation process, oxidation kinetics, and optimized conditions,” *Chemical Engineering Science*, vol. 176, pp. 319-328, 2018.

- [82] A. A. Melo, T. B. Silva, C. S. Moreira and Cruz, R. M., “Theoretical Analysis and Proposition of an Enhanced Surface Plasmon Resonance Based Optical Fiber Tip Sensor with Graphene Overlay,” *In 2019 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)*, pp. 1-6, 2019.
- [83] G. D. D. Souza, M. A. Rodrigues, P. P. Silva, & W. Guerra, “Prata: breve histórico, propriedades e aplicações.” *Educación química*, v. 24, no. 1, pp. 14-16, 2013.
- [84] J. Zhao, S. Cao, C. Liao, Y. Wang, G. Wang, X. Xu, ... & Y. Wang, “Surface plasmon resonance refractive sensor based on silver-coated side-polished fiber,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 230, p. 206-211, 2016.
- [85] A. De Rooij, “The oxidation of silver by atomic oxygen,” *EsA Journal*, vol. 13, pp. 363-382, 1989.
- [86] P. N. Peters, R. C. Sisk, Y. Brown, J. C. Gregory, P. K. Nag, and L. Christl, “Measurements of the optical properties of thin films of silver and silver oxide,” 1995.
- [87] A. De Rooij, “The oxidation of silver by atomic oxygen,” *EsA Journal*, vol. 13, pp. 363-382, 1989
- [88] P. N. Peters, R. C. Sisk, Y. Brown, J. C. Gregory, P. K. Nag, and L. Christl, “Measurements of the optical properties of thin films of silver and silver oxide,” 1995.