



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Engenharia Elétrica e Informática
Departamento de Engenharia Elétrica
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Dissertação de Mestrado

Modelagem e Caracterização de um Dispositivo Optoeletrônico Baseado no Fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície Operando no Modo de Grade

Eloise dos Passos Rodrigues

Prof. Antonio Marcus Nogueira de Lima, Dr.
Orientador

Campina Grande – PB
Junho de 2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
Centro de Engenharia Elétrica e Informática
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Modelagem e Caracterização de um Dispositivo Optoeletrônico Baseado no Fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície Operando no Modo de Grade

Eloise dos Passos Rodrigues

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Processamento da Informação

Prof. Antonio Marcus Nogueira de Lima, Dr.
Orientador

Campina Grande – PB

Junho - 2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R696m Rodrigues, Eloise dos Passos.
Modelagem e caracterização de um dispositivo optoeletrônico baseado no fenômeno de ressonância de plásmons de superfície operando no modo de grade / Eloise dos Passos Rodrigues.– Campina Grande, 2017.
74 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Engenharia Elétrica e Informática, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Antonio Marcus Nogueira de Lima".
Referências.

1. Grade Periódica. 2. Ressonância de Plásmons de Superfície. 3. Sensor. I. Lima, Antonio Marcus Nogueira de. II. Título.

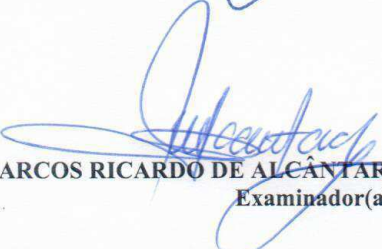
CDU 621.39(043)


**"MODELAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE UM DISPOSITIVO OPTOELETRÔNICO
BASEADO NO FENÔMENO DE RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE
OPERANDO NO MODO DE GRADE"**

ELOISE DOS PASSOS RODRIGUES

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 29/06/2017


ANTONIO MARCUS NOGUEIRA LIMA, Dr., UFCG
Orientador(a)


MARCOS RICARDO DE ALCÂNTARA MORAIS, D.Sc., UFCG
Examinador(a)


JOSÉ SÉRGIO DA ROCHA NETO, D.Sc., UFCG
Examinador(a)


FRANZ HELMUT NEFF, Dr, UFCG
Examinador(a)

CAMPINA GRANDE - PB

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por tudo, coisas boas, as quais me trazem felicidades e as ruins, que me trazem ensinamento.

A meus pais Maria da Penha dos Passos Rodrigues e Gerildo Rodrigues (in memoriam) e ao meu irmão, Eduardo Vicente, a quem sou grata por tudo que sou. Proporcionaram-me sempre o melhor que puderam, educação, saúde, carinho, amor. Apoiaram e acompanharam-me de perto toda minha trajetória de estudos e em todas as minhas conquistas. Se hoje torno-me mestre em Engenharia Elétrica, devo tudo a eles.

Ao meu namorado Helder Alves, que me apoiou e me deu carinho e suporte, tanto nos dias bons e como ruins.

Aos meus amigos, Paola Ribeiro, Noiana de Paula e Pablo Ribeiro por sua amizade e companheirismo.

A todos esses, peço desculpas pelos dias de estresse exagerado e pelos vários não que receberam, em virtude da conclusão de mais esta etapa. Obrigada, de verdade, o apoio de vocês foi crucial.

A meu orientador Antonio Marcus, que acreditou no meu potencial, me orientou e dedicou muito trabalho a ser realizado, todos cumpridos com louvor.

Aos professores Helmut Neff e Leiva Casemiro pela colaboração e apoio nesta etapa bem árdua desta caminhada rumo ao crescimento profissional.

Aos professores e funcionários do Departamento de Pós-Graduação Engenharia Elétrica da UFCG, que contribuíram para que mais este passo fosse dado.

Aos meus amigos Thiago Abreu, que ajudou desde o início, Thiago Cordeiro, Thamiles Rodrigues e Daniel e os demais componentes do LARCA e todos os companheiros de disciplinas pelo privilégio de trabalhar com todos vocês.

A Girlene Lima e Caio Gabi, os quais começamos esta jornada juntos. Matheus Cavalcante, agradeço pelas discussões demoradas, das quais surgiram muitas soluções.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPgEE - COPELE) da UFCG, pelo suporte administrativo durante o período do mestrado.

A todos os meus amigos pelo carinho, amizade e momentos de descontração, mesmo nos momentos mais difíceis.

*"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

Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um sistema sensor utilizando o fenômeno da ressonância de plásmons de superfície na grade periódica. Com a finalidade de avaliar a influência da geometria da interface na sensibilidade do sensor, é realizado um estudo teórico e prático para calcular a curva de ressonância na interface periódica. O sistema sensor é projetado a partir da construção de um dispositivo optoeletrônico, cuja caracterização em uma estrutura multicamada permite que seja utilizado para excitar os plásmons de superfície. O dispositivo possui uma região de sensoriamento composta por uma grade periódica com perfil dente de serra com bordas arredondadas. A análise da geometria dessa estrutura foi realizada através de um estudo teórico, que serviu como ponto de partida na abordagem matemática e formulação do problema. A solução foi avaliada a partir de uma ferramenta computacional comercial, que utiliza o método dos elementos finitos para resolver as equações envolvidas considerando todas as condições adotadas, cujos resultados foram validados através de experimentos. Para realização desses experimentos, foram confeccionados três dispositivos distintos, utilizando o processo de deposição metálica. Os metais ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) foram depositados em camadas de escala nanométrica formando um filme fino de metal sobre a grade. Simulações e testes experimentais foram realizados abordando cada dispositivo construído sob as mesmas condições. Dois tipos de estudos foram realizados a partir da incidência do feixe de luz: o primeiro variando o ângulo de incidência e o segundo, o comprimento de onda da luz. Em ambos os métodos, a luz teve sua incidência direta na grade metálica objetivando alcançar uma maior sensibilidade do dispositivo. Os resultados obtidos por simulações e experimentos, a partir da luz refletida pela grade periódica na ordem zero, foram apresentados como modelos de curva, cujos eixos: refletividade \times comprimento de onda e refletividade \times ângulo de incidência, demonstraram a queda da refletividade para uma determinada faixa de comprimento de onda, ou ângulo de ressonância. Aplicações do sistema sensor proposto neste trabalho foram vislumbradas para detecção de gases, mais especificamente vapor de água condensado, sendo analisada sua eficiência e sensibilidade na detecção deste composto.

Palavras-chave: Grade periódica, Ressonância de Plásmons de Superfície, Sensor.

Abstract

In this work the development of a sensor system using the surface plasmons resonance phenomenon in the periodic grating is presented. In order to evaluate the influence of interface geometry on sensor sensitivity, a theoretical and practical study is performed to calculate the resonance curve at the periodic interface. The sensor system is designed from the construction of an optoelectronic device whose characterization in a multilayer structure allows it to be used to excite the surface plasmons. The device has a sensing region composed of a periodic grating with sawtooth profile with rounded edges. The analysis of the geometry of this structure was carried out through a theoretical study, which served as starting point in the mathematical approach and formulation of the problem. The solution was evaluated from a commercial computational tool, which uses the finite element method to solve the equations involved considering all the conditions adopted, whose results were validated through experiments. For the accomplishment of these experiments, three distinct devices were made, using the metal deposition process. The metals gold (Au), silver (Ag) and copper (Cu) were deposited in layers of nanometer scale forming a thin film of metal on the grating. Simulations and experimental tests were performed on each device built under the same conditions. Two types of studies were carried out from the incidence of light beam: the first varying the angle of incidence and the second, the wavelength of light. In both methods, the light had its direct incidence in the metallic grating aiming to reach a improve the sensitivity of the device. The results obtained by simulations and experiments, from light reflected by the periodic grating in order zero, were presented as curve models, whose axes: reflectivity *times* wavelength and reflectivity *times* incidence angle, demonstrated the reflectivity drop for a given wavelength range, or resonance angle. Applications of the sensor system proposed in this work were glimpsed for the detection of gases, more specifically condensed water vapor, being analyzed their efficiency and sensitivity in the detection of this compound.

Keywords: Periodic grating, resonance of surface plasmons, sensor.

Lista de Siglas

AIM – *Angular Interrogation Mode*

ATR – *Attenuated Total Reflection*

DOCEs – *Diffraction Optical Coupling Elements*

FEM – *Finite Element Method*

GM – *Grating Mode*

GM - AIM – *Grating Mode - Angular Interrogation Mode*

GM - WIM – *Grating Mode - Wavelength Interrogation Mode*

LOD – *Limit of Detection*

PVD – *Deposição de vapor físico*

RCWA – *Rigorous Coupled-Wave Analysis*

RIU – *Refractive Index Unit*

SP – *Surface Plasmon*

SPP – *Surface Plasmon Polariton*

SPR – *Surface Plasmon Resonance*

SPW – *Surface Plasmon Wave*

TOPAS – *Thermoplastic Olefin-polymer of Amorphous Structure*

TE – *Transverso-Elétrico*

TM – *Transverso-Magnético*

UHV – *Ultra Alto Vácuo*

WIM – *Wavelength Interrogation Mode*

Lista de Símbolos

- ω (*rad/s*) – Frequência angular
 ε (*F/m*) – Permissividade elétrica do material
 β (*rad/m*) – Constante de propagação
 ε_0 (*F/m*) – Permissividade elétrica do vácuo
 Δ_{wr} – Flutuação na curva do sensorgrama
 Δ_λ (*nm*) – Variação do comprimento de onda de ressonância
 Δ_θ ($^\circ$) – Variação do ângulo de ressonância
 μ (*H/m*) – Permeabilidade magnética do material
 μ_0 (*H/m*) – Permeabilidade magnética do vácuo
 σ – Condutividade elétrica
 n – Índice de refração
 κ_x – Componente x do vetor de onda da luz incidente
 κ_y – Componente y do vetor de onda da luz incidente
 κ_z – Componente z do vetor de onda da luz incidente
 κ_{sp} – Vetor de onda dos plásmons
N – Vetor normal
n – Vetor normal
S – Vetor de Poynting
E(*V/m*) – Vetor campo elétrico
E_t(*V/m*) – Vetor campo elétrico transmitido
E_r(*V/m*) – Vetor campo elétrico refletido
H(*A/m*) – Vetor campo magnético
H_t(*A/m*) – Vetor campo magnético transmitido
H_r(*A/m*) – Vetor campo magnético refletido
 $r(\kappa)$ – Refletividade em função de κ
 $t(\kappa)$ – Transmitividade em função de κ
 q – Componente x do campo elétrico refletido
 p – Componente x do campo elétrico transmitido
 k_g – Vetor da grade
 h (*nm*) – Altura da grade

$\lambda(nm)$ – Comprimento de onda incidente

Λ – Periodicidade

$\theta_{in}(\circ)$ – Ângulo de incidência

$\theta_m(\circ)$ – Ângulo de ressonância de uma determinada ordem de difração

$\theta_{sp}(\circ)$ – Ângulo de ressonância

m – Ordem de difração

$S_{gm}^{AIM}(\circ/RIU)$ – Sensibilidade da grade no modo AIM

$S_{gm}^{WIM}(nm/RIU)$ – Sensibilidade da grade no modo WIM

$D_{\theta}(RIU)$ – Limite de detecção da grade no modo AIM

$D_{\lambda}(RIU)$ – Limite de detecção da grade no modo WIM

$Z_{TM}(\Omega)$ – Impedância da onda p-polarizada

Lista de Figuras

3.1	Modelo implementado para excitação de plásmons de superfície. No modelo (a) Configuração de Kretschmann, observa-se a camada metálica depositada diretamente no prisma e a onda de plásmons é confinada na região superior do metal associada ao dielétrico, enquanto que na (b) Configuração de Otto, a onda de plasmons fica confinada na região inferior do dielétrico devido a utilização de uma camada dielétrica entre o metal e o prisma.	11
3.2	Demonstração dos vetores de campo elétrico e magnético para os tipos de polarização P e S.	13
3.3	Propagação da onda eletromagnética em dois meios com índice de refração distintos. Para uma onda com polarização p, é possível apresentar as componentes k_x e k_z	14
3.4	Comportamento da intensidade do campo elétrico na interface metal/dielétrico ao longo do eixo x, onde $z = 0$	16
3.5	Condição de ressonância dos plásmons de superfície, onde é possível verificar que os vetores de onda da luz incidente e de plásmons de superfície se propagam na mesma direção e na mesma frequência.	17
3.6	Relação de dispersão da constante de propagação da luz em meios distintos. Nos pontos onde as curvas se tocam, há a excitação dos plásmons de superfície. Adaptado de Gupta [1]	17
3.7	Esquema de um feixe de luz incidente na grade periódica com seus raios refletidos e transmitidos. O raio refletido na ordem fundamental ($m=0$) tem o mesmo ângulo que o de incidência θ_{in} , no entanto, as demais ordens não seguem este critério.	18
3.8	Esquema de experimento via (a) método da reflexão total atenuada e (b) método da reflexão.	20
3.9	Representação dos vetores dos campos elétrico e magnético para um feixe incidente, refletida e transmitida, com polarização P, na superfície da metálica da grade.	23

3.10 a) Modelo de curva SPR para o modo de estudo AIM. É possível perceber que em uma faixa estreita de ângulos ocorre a absorção da luz, resultando em uma queda acentuada na refletividade da luz. b) Modelo de curva SPR para o modo de estudo WIM. É possível perceber que em uma faixa estreita de comprimentos de onda ocorre a absorção da luz, resultando em uma queda acentuada na refletividade da luz.	26
4.1 Estrutura de fabricação do chip Vir (a) Dimensionamento do dispositivo apresentando a região que pode ser utilizada, contendo interfaces simples e ranhurada (b)Vista do corte lateral do dispositivo na região ranhurada, a qual apresenta periodicidade aproximada de 478 nm.	28
4.2 Trecho do perfil original da grade calculado, onde A_{im} é a diferença por período, L_{im} é a largura total e a inclinação da reta é proporcional ao ângulo de incidência do feixe.	30
4.3 Perfil dente de serra suavizado através da série de Fourier para o período fundamental. Esse perfil senoidal foi utilizado como padrão para as simulações na grade, para os três tipos de metal utilizados e ambos os modos de estudo, WIM e AIM, respectivamente.	31
4.4 Estrutura de simulação no Comsol de dimensões 478×500 nm (base \times altura). A região azulada consiste no substrato BK7 com uma camada metálica revestindo sua superfície ranhurada. A região colorida apresenta a variação da intensidade do campo elétrico em V/m, cuja escala lateral apresenta os valores numéricos.	32
4.5 Discretização da estrutura para análise numérica e aplicação do FEM.	35
4.6 Detalhamento das etapas realizadas para simulação no <i>software</i>	37
4.7 Ilustração da parte interior da câmara usada no método de deposição por pulverização catódica (<i>magnetron sputtering</i>). Adaptado de [2]	39
4.8 Ilustração da parte interior da câmara usada no método de deposição por evaporação de feixe de elétrons (<i>electron beam Evaporation</i>). Adaptado de [3]	40
4.9 Fotografia dos dispositivos construídos de ouro, cobre e prata, respectivamente. A técnica utilizada para confecção foi a <i>Magnetron sputtering</i>	40
5.1 Esquema da montagem experimental no modo WIM. Para o estudo no modo WIM de faz necessário as lentes íris, colimadora e polarizadora. Após a reflexão do feixe, o espectrômetro captura essa luz e envia os dados que são apresentados pelo software.	42
5.2 Montagem experimntal construído para experimentos no modo WIM. O mesmo esquema foi utilizado para todos os tipos de dispositivos construídos.	42
5.3 Espectro da fonte de luz utilizada no experimento WIM, obtida através do espectrômetro.	43

5.4	Detalhamento da montagem construída para experimentos no modo AIM para o dispositivo com grade de ouro.	44
5.5	Detalhamento da montagem construída para experimentos no modo AIM para o o dispositivo com grade de prata.	44
5.6	Montagem construída para experimentos no modo AIM com o dispositivo com grade metálica de ouro. Semelhante ao setup utilizado no estudo WIM, com exceção de um filtro óptico que garante que apenas o feixe com comprimento de luz de 820 nm chegue até a superfície de grade.	45
5.7	Montagem construída para experimentos no modo AIM com o dispositivo com grade metálica de prata. Neste caso, como o laser já possui polarização P, só será necessário a lente cilíndrica para garantir o feixe convergente na região de grade.	46
5.8	Luz refletida pela grade com o feixe incidindo no ângulo de ressonância, a)imagem captada pela câmera, b)feixe interceptado entre a grade e a câmera.	46
6.1	Curvas de ressonância teórica para a camada de ouro com ângulos de incidência na variando e espessura da camada 50nm.	50
6.2	Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.	51
6.3	Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.	51
6.4	Influência do índice de refração no deslocamento da faixa de ressonância para camada de 50 nm de ouro.	52
6.5	Sensorgrama apresenta a variação do comprimento de onda de ressonância quando o experimento é submetido a uma camada vapor de água condensado quando utilizada uma camada de 50 nm de ouro.	52
6.6	Curvas de ressonância teórica para a camada de cobre com ângulos de incidência na variando e espessura da camada 100nm.	54
6.7	Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 100 nm de cobre.	55
6.8	Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 100 nm de cobre.	55
6.9	Influência do índice de refração no deslocamento da faixa de ressonância para camada de 100 nm de cobre.	56
6.10	Sensorgrama apresenta a variação do comprimento de onda de ressonância quando o experimento é submetido a uma camada vapor de água condensado quando utilizada uma camada de 100 nm de cobre.	56
6.11	Curvas de ressonância teórica para a camada de prata com ângulos de incidência na variando entre 20 e 50° e largura da camada metálica de 50 nm.	58

6.12	Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 35° e espessura da camada metálica 50 nm de prata.	58
6.13	Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 35° e espessura da camada metálica 50 nm de prata.	59
6.14	Influência do índice de refração no deslocamento da faixa comprimento de onda de ressonância para camada de 50 nm de prata.	59
6.15	Sensorgrama apresenta a variação do comprimento de onda de ressonância quando o experimento é submetido a uma camada vapor de água condensado quando utilizada uma camada de 50 nm de prata.	60
6.16	Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.	62
6.17	Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.	62
6.18	Influência do índice de refração na curva SPR para o índice do ar variando entre os valores de 1 a 1,05 para um estudo no modo AIM em uma grade metálica de ouro de espessura 50 nm.	63
6.19	Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.	64
6.20	Influência do índice de refração na curva SPR para o índice do ar variando entre os valores de 1 a 1,05 para um estudo no modo AIM em uma grade metálica de cobre de espessura 50 nm.	64
6.21	Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 35° e espessura da camada metálica 50 nm de prata.	65
6.22	Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 35° e espessura da camada metálica 50 nm de prata.	66
6.23	Influência do índice de refração na curva SPR para o índice do ar variando entre os valores de 1 a 1,05 para um estudo no modo AIM em uma grade metálica de prata de espessura 50 nm.	66

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Contextualização do assunto	1
1.2	Motivação	4
1.3	Objetivo geral	4
1.3.1	Objetivos específicos	4
1.4	Organização do trabalho	5
2	Revisão bibliográfica	6
2.1	Caracterização do sistema sensor	6
2.2	Modelagens e limitações com a grade	7
3	Fundamentação teórica	10
3.1	Breve histórico	10
3.2	Teoria eletromagnética	11
3.3	Ressonância de plásmos de superfície	15
3.4	Grade periódica	18
3.5	Ressonância de plásmos de superfície na grade periódica	19
3.6	Índice de refração e seleção dos materiais	21
3.7	Ângulo de incidência e comprimento de onda	22
3.8	Cálculo da resposta SPR	22
3.8.1	Sensibilidade e limite de detecção	26
4	Modelagem matemática e caracterização do dispositivo	28
4.1	Modelagem matemática	28
4.2	Simulação da grade metálica	31
4.3	Fabricação do dispositivo	38
5	Plataforma experimental	41
5.1	Montagem do sistema sensor	41
5.2	<i>Software</i>	46

6	Análise de resultados	49
6.1	Análise de resultados no modo WIM	49
6.1.1	Camada metálica de ouro	49
6.1.2	Camada metálica de cobre	54
6.1.3	Camada metálica de prata	57
6.2	Análise de resultados no modo AIM	61
6.2.1	Camada metálica de ouro	61
6.2.2	Camada metálica de cobre	63
6.2.3	Camada metálica de prata	65
6.2.4	Análise comparativa	67
7	Conclusão	68
7.1	Perspectivas de trabalhos futuros	69
	Referências bibliográficas	70

CAPÍTULO 1

Introdução

Contextualização do assunto

Sensores ópticos podem ser definidos como dispositivos que tem seu funcionamento baseado na emissão de um sinal mensurável a partir de alguma alteração óptica, seja ela índice de refração, espalhamento da luz ou reflectância/refletividade. Tais dispositivos contam com elementos capazes de converter um tipo de energia em outra, denominados dispositivo transdutores.

No caso dos sensores ópticos baseados em ressonância de plásmons de superfície (*Surface Plasmons Resonance* - SPR) é possível distinguir a função dos dispositivo com características de transdução e sensores. Sensores SPR têm sua característica baseada na alteração de vários parâmetros ópticos, como exemplo é possível citar a variação do índice de refração, enquanto a detecção da variação desse parâmetro é realizada pelo sensor, o dispositivo de transdução tem a função de transformar o sinal resultante da interação molecular em uma camada analisada em um sinal mensurável pelo sistema.

O modelo característico dos dispositivos com grades construídos para aplicações em sensores SPR consistem em um arranjo multicamadas, em escala nanométrica, para o qual é possível identificar uma camada de substrato e uma camada metálica depositada logo acima (modelo de Kretschmann). O arranjo utilizado poderá variar utilizando principalmente prismas, grades de difração e a fibra óptica. A escolha do tipo de material utilizado na construção do dispositivo com grade será crucial na resposta obtida, pois é necessário uma análise da viabilidade do substrato, que em alguns casos atuará como meio guiante do feixe incidente, e do metal, que necessita ser um ótimo condutor. Parâmetros como a fonte de luz utilizada, o tipo de geometria adotada, o ângulo de incidência, o método de captação da luz e tratamento dos dados, ou seja, todos o demais instrumentos utilizados no sistema sensor também deverão ser considerados na caracterização desse dispositivo.

Sensores SPR têm sido bastante utilizados nos últimos anos devido a oportunidade de se obter um sistema sensor com alta relação custo/benefício. A busca por estruturas mais econômicas

e confiáveis, faz com que os pesquisadores explorem características que podem ser alteradas nos dispositivos com grades, tais quais a espessura da camada metálica, a geometria da interface metal/dielétrico, o tipo de metal e de prismas. A mudança física desses dispositivos resulta em um leque de opções a serem analisadas com variadas combinações e sistemas sensores com resultados cada vez melhores. Na literatura já é possível encontrar tipos variados de dispositivos com grades utilizados com a finalidade de excitação dos plásmons na condição de ressonância em sistemas sensores de alta precisão.

O primeiro registro de estudo da ressonância dos plásmons se deu em uma superfície periódica, descoberta no início do século XX, quando em 1902 Wood observou faixas escuras na reflexão de um feixe incidente em um modelo construído na grade periódica [4], ao qual denominou anomalia. Apenas em 1986, os estudos realizados a partir do modelo construído no prisma foi estudado por Otto, Kretschmann e Raether, apresentaram resultados bastante satisfatórios no campo da plasmônica (área da ciência que estuda os plásmons de superfície), a partir dos quais alcançou-se um grande avanço. Popov [5] afirma que a anomalia de Wood pode levar a uma absorção total de luz por grades metálicas rasas com a profundidade das ranhuras não excedente a 10% do comprimento de onda do feixe de luz incidente, o que pode ter uma grande aplicabilidade na área de sensores. Tal anomalia é dependente da propagação da onda de plásmons de superfície, que é muito sensível à variação do índice de refração do dielétrico, sendo esta característica bastante utilizada para sistemas sensores.

SPR é um fenômeno fotoelétrico que ocorre na interface metal/dielétrico ao incidir um feixe luminoso na superfície [6] [7]. Quando a energia do fóton é transferida na superfície do metal, os elétrons livres são excitados gerando um forte campo eletromagnético, maior que a onda de luz incidente, resultando numa perda significativa de intensidade da luz refletida. Tal condição, denominada ressonância, pode ser alterada de acordo com a substância depositada na superfície do metal [8]. O fenômeno envolve a oscilação de carga dos elétrons na superfície do metal, confinando a energia do campo incidente na interface, o que a torna sensível a propriedades ópticas e estruturais da interface [9].

A interface metal/dielétrico, região de confinamento da onda de plásmons, pode variar consistindo em superfícies suaves, corrugadas e até uma geometria de grade periódica [10]. A geometria utilizada influencia diretamente na sensibilidade do sistema, pois durante a incidência de uma luz polarizada em uma grade periódica, a estrutura tem a vantagem do acoplamento do feixe em diversas ordens de difração.

Tomando como base o avanço nos estudos no campo da plasmônica, já é possível encontrar a aplicação dos plásmons de superfície em diversos campos da engenharia. Ruffato [11] afirma que SPR se revela um fenômeno útil para o estudo de propriedades ópticas com forte indicação para sensoriamento em diversas áreas. Diniz [12] menciona sobre aplicações tanto no ramo das telecomunicações com moduladores e chaves ópticas, quanto na área biológica com os biossensores. Evidenciando essa última aplicação, Oliveira [13] afirma que os biossensores são equipamentos bioquímico-eletrônicos para identificar, processar e quantificar um evento

biológico. No caso dos biossensores ópticos, pode-se dizer que é um sensor óptico utilizado para monitorar interações químicas em uma camada biológica, ou biocamada, que é depositada sobre a camada metálica para reagir com o composto a ser detectado. Sousa [14] evidencia os biossensores ópticos devido ao tamanho reduzido (na ordem de milímetros), baixo tempo de resposta, facilidade de integração, imunidade ao ruído eletromagnético, boa biocompatibilidade e não necessidade de elementos bioativos na biocamada. Hoa et al. [6] dá ênfase a um tipo específico de sensor óptico SPR utilizado em aplicações biológicas, sobre o qual afirma que este tipo de sensor além de ter se tornado ferramenta fundamental nos estudos para descobrimento de drogas medicamentosas, diagnósticos clínicos e monitoramento agrícola também permite medições qualitativas e quantitativas de interações biomoleculares em tempo real.

Será abordado nesse trabalho um tipo específico de dispositivo com grade óptico, o de Ressonância de Plásmons de Superfície, que tem seu funcionamento baseado na variação do índice de refração de uma determinada camada a ser analisada. A geometria adotada para construção do dispositivo com grade consiste no modelo de grade periódica. Segundo Popov [5], o fato da grade atuar como uma componente óptica dispersiva evidencia suas vantagens quando comparadas ao prisma:

- A grade pode ser um dispositivo plano com ranhuras periódicas, enquanto que a utilização do prisma requer um volume maior de vidro opticamente puro;
- Havendo um material com refletância adequada, o estudo com a grade é realizado a partir de regiões espectrais, onde não existe 'vidro' com transparência suficiente para tal dispersão.
- Enquanto que a dispersão na grade pode variar, dependendo do período das ranhuras, a dispersão no prisma dependerá do ângulo de incidência ou do material escolhido, o que resulta em um número limitado de possibilidades.

Para a incidência da luz na grade, foram realizados dois tipos distintos de estudo: o modo de interrogação do comprimento de onda (WIM), no qual o ângulo de incidência do feixe de luz que atinge a estrutura multicamada é fixo, enquanto que as condições de acoplamento dependem do comprimento de onda, e o modo modo interrogação angular (AIM), neste caso comprimento de onda do feixe de luz que atinge a estrutura multicamada é fixo, enquanto que as condições de acoplamento dependem do ângulo de incidência.

Nesta dissertação de mestrado, vinculada à linha de pesquisa do Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Controle no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica - Universidade Federal de Campina Grande, é apresentada a modelagem, o projeto e a implementação de um sistema sensor de ressonância de plásmons de superfície, onde o dispositivo para detecção gasosa construído apresenta características de uma grade metálica. O perfil dessa grade é calculado apresentando mínimas variações a cada período, assim é possível afirmar que a grade possui aperiodicidades. A modelagem é realizada e o perfil é expandido em séries de Fourier,

na qual é utilizada a primeira harmônica para que possa ser realizada simulação. O método utilizado para simulação é o método dos elementos finitos. O dispositivo é confeccionado a partir da deposição de uma camada metálica, em escala nanométrica, através do processo de pulverização catódica. A camada metálica é depositada sobre um chip, que é fabricado de um material denominando BK7 e possui regiões com grade. Três tipos de metais distintos foram utilizados, sendo eles ouro, prata e cobre. Testes de sensibilidade foram realizados com os dispositivo com grades para um feixe de luz incidente no modo grade com polarização TM, para a refletividade obtida no modo fundamental. A comparação de sensibilidade entre os três dispositivos é apresentada para dois tipos principais de estudo na grade, modo de interrogação angular (AIM) e modo de interrogação de comprimento de onda (WIM). Para variação do índice de refração e detecção dos níveis de sensibilidade foram realizados testes com gases em vapor condensado exalados pela boca.

Motivação

Consiste em utilizar o fenômeno de ressonância de plásmons de superfície para construção de um sistema sensor óptico com maior sensibilidade e precisão fazendo uso das características da grade periódica, para detecção em interfaces gasosa. Devido à suas características importantes, como exemplo, a alta sensibilidade, esses dispositivos são utilizados em diversos campos da engenharia. A possibilidade de caracterização do dispositivo com grade, através de deposição da camada metálica na região de grade, permite que sejam criados modelos distintos de dispositivos a serem utilizados no sistema sensor. Desse modo, poderá ser dado ênfase à comparação dos resultados obtidos em testes experimentais e simulações para detecção de substâncias gasosas, com a finalidade de obter melhores resultados de sensibilidade e limite de detecção.

Objetivo geral

Projetar, construir e caracterizar um dispositivo com grade óptico baseado no fenômeno da ressonância de plásmons de superfície no qual a camada metálica possui ranhuras periódicas.

Objetivos específicos

- Realizar a modelagem matemática e simulação do dispositivo com grade óptico e do sensor SPR;
- Construir e caracterizar o dispositivo optoeletrônico SPR com grade;
- Projetar e montar o sistema sensor SPR;
- Realizar testes experimentais e avaliar os resultados;

- Utilizar o sistema sensor para detecção de vapor de água condensado.
- Comparar os resultados teóricos e práticos obtidos para os diversos cenários.
- Comprovar a eficácia da utilização da grade metálica de ouro e de cobre através dos estudos no modo de variação do comprimento de onda de luz incidente.
- Apresentar os parâmetros sensibilidade e limite de detecção para os dispositivos construídos com ambos os metais.

Organização do trabalho

O trabalho está organizado da seguinte forma:

- Capítulo 2: será realizado um estudo na literatura com a finalidade de verificar o estado da arte relacionado a sensores ópticos SPR construídos em dispositivos com grades com interfaces periódicas.
- Capítulo 3: trata dos fundamentos técnicos e científicos para descrever a ressonância de plásmons de superfície tanto em superfícies planas como na grade periódica, bem como ressaltar as características dos biossensores ópticos baseados nesse fenômeno.
- Capítulo 4: serão apresentadas as contribuições do trabalho, sendo descrito de forma detalhada, os processos de modelagem, simulação e caracterização dos dispositivo com grade.
- Capítulo 5: serão apresentadas as plataformas experimentais construídas para testes, onde serão descritas as etapas realizadas para aquisição dos dados, bem como uma descrição do *software* utilizado.
- Capítulo 6: serão apresentados e comparados os resultados obtidos através de simulações e experimentos práticos do sistema sensor proposto neste trabalho.
- Capítulo 7: serão apresentadas a conclusões para o trabalho proposto, bem como propostas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Revisão bibliográfica

A excitação dos plásmons de superfície tem sido realizada em diversos modelos de transdutores, podendo-se utilizar o prisma, a fibra óptica ou a grade periódica, para um sistema multicamadas.

A excitação dos plásmons de superfície na grade periódica tem sido estudada e modificada com a finalidade de se obter dispositivos cada vez mais sensíveis. A literatura apresenta diversos trabalhos nos quais os autores deixam sua contribuição para o aumento da sensibilidade desses dispositivos sensores contruídos a partir de transdutores que utilizam a grade periódica. Jory *et al.* [15] utilizaram a grade periódica para detectar a condição de ressonância e obter a máxima sensibilidade comparando com a sensibilidade obtida na excitação dos plásmons de superfície em superfícies planas. Fontana [16], em seus estudos, fez uso dos parâmetros da grade para alcançar o máximo de sensibilidade de um transdutor. Bonod [17] *et al.* e Popov [5] enfatizaram que a introdução da segunda componente de Fourier à função do perfil aumentava a interação entre as ondas que se propagavam de plásmons de superfície em sentidos opostos. Nesse caso o vetor da grade da segunda harmônica tem sua magnitude duas vezes maior que o vetor da primeira, resultando no aumento da sensibilidade do dispositivo sensor. Ruffato [11] fez uso da grade periódica numa montagem cônica, onde a grade sofre uma rotação azimutal, para aumentar a sensibilidade, dentre outros trabalhos.

Caracterização do sistema sensor

São vários os fatores a serem considerados quando se trabalha com a grade metálica para a excitação dos plásmons, dentre quais é possível ressaltar o tipo de material que será utilizado. A escolha do material, geralmente metal, para configuração da grade influencia diretamente na sensibilidade. Kagawa [18] construiu dois tipos de transdutores com os metais ouro e prata, os resultados foram de um sistema sensor altamente sensível e seletivo para detecção de substâncias líquidas ou gasosas. As estruturas apresentadas vêm aumentando sua complexidade com o passar dos anos, Flammer *et al.* [19] inovaram o sistema de grade em seu trabalho apresentando

um sistema híbrido plasmônico/dielétrico em uma estrutura multicamada composta por vidro, SiN , dióxido de silício (SiO_2) e ouro. Neste caso, apesar da onda SPW ter seu pico no metal, a onda de plásmons ficam confinadas no SiN , devido sua característica de elevada constante dielétrica. Testes com mais de um tipo de metal para a fabricação da grade foi realizado por Hu [20], que fez uso de uma camada formada de alumínio e ouro para melhorar a curva de ressonância para outras ordens de difração, distintas da fundamental. Wei [21] também inova na escolha dos materiais, fazendo uso do SiO_2 em uma grade de fibra óptica de períodos longos baseada em grafeno de alta sensibilidade. Já Teotia [22] adota uma estrutura de grade multicamadas, a qual é composta por duas camadas lisas de Ouro e Alumínio, sendo a grade fabricada de sílica com periodicidade de 100 nm.

Outro fator importante a ser considerado é o tipo de polarização da luz incidente, parâmetro que geralmente utiliza a polarização tipo P. No entanto, poderá ser alterado conforme apresentou Luo *et al.* [23] em seu trabalho a ideia de um biosensor SPR na grade periódica utilizando detecção de fase de alta resolução para verificação de mudanças do índice de refração do material depositado na grade. A partir dessa ideia, os autores apresentam dois tipos de montagem, plana e cônica. No primeiro caso admite apenas a polarização da luz no modo TM, no entanto, para o segundo caso é possível os dois modos de polarização da luz, cujo campo elétrico é perpendicular (TE) e paralelo ao plano de incidência (TM), respectivamente. O modelo de transdutor criado resultou em um sistema sensor com precisão na ordem de 10^{-9} .

A caracterização do transdutor com grade periódica pode variar conforme a necessidade da aplicação, Fontana [16] e Yih et al. [24] realizaram experimentos com ressonância de plásmons de superfície utilizando como estrutura de grade as ranhuras periódicas de um disco compacto (CD). Kagawa [18], em seu projeto de construção de um sensor de gás utilizado em robôs, fez uso de cilindros de poliestireno igualmente espaçados com raio de 100 nm e os revestiu de um filme fino metálico, construindo assim a grade utilizada. Zhao *et al.* [25] também inovaram quando implementaram uma estrutura sensora SPR para detecção de gás utilizando um array de nano antenas de prata, formando assim uma grade metálica periódica. Nesse estudo foi ressaltado o alto nível de sensibilidade à mudanças nos meios envolvidos. Rui Ma [26] utilizou uma grade metálica de Bragg formada por nanofios de ouro espalhados periodicamente. Seu cenário tem como inovação o fato da grade ser construída nas faces superior e inferior de um dielétrico, além da sensibilidade ser calculada a partir do pico de transmitância, que sofre influência direta com a periodicidade e a altura da camada metálica.

Modelagens e limitações com a grade

Cada modo de caracterização da grade resulta de tipo de geometria adotada, que necessita de um tipo de abordagem específica dependente do perfil utilizado. A metodologia utilizada poderá conter restrições em seu uso, devido à algumas condições pré-estabelecidas. Um exemplo a ser citado é o estudo de Fontana, cujas características são aplicadas à um perfil com

forma de onda senoidal para uma restrição referente à razão entre a altura h da grade e a periodicidade (Λ), em que $\frac{h}{\Lambda} < 0,15$. A análise realizada em Hu [20] aborda um tipo de perfil de onda quadrada, cujas restrições são aplicadas para ordens de difração diferentes de 0, nesse caso comparando a razão entre a periodicidade e o comprimento de onda com a razão entre a ordem analisada e o índice de refração do dielétrico, limitando-se em $\frac{\Lambda}{\lambda} > \frac{m}{n_d}$, para $m > 0$, e $\frac{m}{2n_d} < \frac{\Lambda}{\lambda} < \frac{m}{n_d}$, para $m < 0$. Para solucionar as restrições matemáticas encontradas, alguns pesquisadores utilizam algumas ferramentas que tem como função calcular o problema na grade a partir da resolução das equações de Maxwell para a propagação das ondas eletromagnéticas na interface metal/dielétrico. Para o cálculo da curva SPR Lin *et al.* [27] utiliza o método RCWA (*Rigorous Coupled-Wave Analysis*) para estudar a performance do transdutor com grade para os modos ± 1 , enquanto que Bezus *et al.* [28] seguiu este padrão de ferramenta para obter uma solução da curva SPR no modo fundamental, $m = 0$.

As mesmas dificuldades para o calcular a curva SPR, foram encontradas para determinar a sensibilidade. Para cada modo de estudo aplicado, uma forma distinta é utilizada para calcular o deslocamento da curva. Para uma mínima alteração no índice de refração da camada analisada, a sensibilidade é calculada em $^{\circ}/RIU$ no estudo AIM ou em nm/RIU no modo WIM. Como exemplo de trabalhos que utilizaram o modo AIM tem-se Hu [20] que verificou em seu experimento uma alta sensibilidade, na faixa de $187^{\circ}/RIU$, para as ordens $+1$ e -1 , calculadas pelo método RCWA. Rui Ma [26], em um estudo WIM para uma grade metálica de Bragg, obtém a partir de simulações com o método FEM, resultados de sensibilidade alcançando o índice de $7321,8$ nm/RIU para ordens distintas da fundamental. Seguindo o mesmo método utilizado por Rui Ma [26], utilizado para ordem zero, foi calculada a sensibilidade do transdutor com grade para os modos de estudo WIM e AIM.

Partindo dos estudos realizados e considerando o tipo de problema da grade utilizada, cujo perfil é semelhante a uma onda dente de serra e os parâmetros não se encaixam nas restrições apresentadas, foi utilizado um método diferente para o cálculo da refletividade, no modo fundamental. Uma ferramenta computacional utilizando o método dos elementos finitos, que segundo Bodermann [29] é um método superior ao RCWA para o cálculo de grades mais complexas, foi empregada para o cálculo de soluções para a propagação da onda eletromagnética confinada à interface, obedecendo as condições de fronteiras impostas. Nesta dissertação de mestrado, vinculada à linha de pesquisa do Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Controle no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica - Universidade Federal de Campina Grande, é apresentada a modelagem, o projeto e a implementação de um sistema sensor de ressonância de plasmons de superfície, onde o transdutor construído apresenta características de uma grade metálica. O perfil dessa grade é calculado apresentando mínimas variações a cada período, assim é possível afirmar que a grade possui aperiodicidades. A modelagem é realizada e o perfil é expandido em séries de Fourier, na qual é utilizada a primeira harmônica para que possa ser realizada simulação. O método utilizado para simulação é o método dos elementos finitos. O transdutor é confeccionado a partir de um chip virgem, sobre o qual é depositado uma camada

metálica, em escala nanométrica, pelo método do *Sputtering*. Três tipos de metais distintos foram utilizados, sendo eles ouro, prata e cobre. Testes de sensibilidade foram realizados com os transdutores para um feixe de luz incidente no modo grade com polarização TM, para a refletividade obtida no modo fundamental. A comparação de sensibilidade entre os três dispositivos é apresentada para dois tipos principais de estudo na grade, modo de interrogação angular (AIM) e modo de interrogação de comprimento de onda (WIM). Para variação do índice de refração e detecção dos níveis de sensibilidade foram realizados testes com gases em vapor condensado exalados pela boca.

CAPÍTULO 3

Fundamentação teórica

Breve histórico

No ano de 1902, foi observado por Robert Wood, durante a incidência de um feixe de luz polarizado na superfície de uma grade de difração metálica, a existência de uma faixa escura na luz refletida, esse comportamento diferente ficou conhecido como anomalia de Wood [4, 30]. Segundo Zaidi *et. al* [31], o fenômeno apresentava grandes e rápidas alterações na intensidade da luz refletida para pequenas variações angulares e/ou espectrais. O fenômeno foi atribuído ao acoplamento ressonante dos fótons, a partir da luz polarizada, para oscilação de elétrons livres na superfície do metal (*surface plasmons polaritons* - SPP), gerando uma forte onda eletromagnética evanescente ligada à superfície do metal denominada onda de plásmons de superfície (*Surface Plasmons Wave* - SPW) [6].

A interpretação física desse fenômeno foi iniciada por Lord Rayleigh, em 1907, que tentou explicar o fenômeno a partir do surgimento, ou desaparecimento, de alguma das ordens de difração [31]. Mais tarde, em 1941, Fano tentou explicar a chamada "anomalia de Wood" separando o evento em duas possibilidades, a primeira com relação de uma das ordens de difração estar paralela à superfície metálica e a segunda com relação a excitação de uma onda superficial na interface metal/dielétrico [31]. No entanto, a explicação completa do fenômeno só foi possível a partir de 1968, quando Otto e, no mesmo ano, Kretschmann e Raether descreveram o fenômeno físico de excitação dos plásmons [4].

Otto e Kretschmann propuseram um método de excitação dos plásmons de superfície através da atenuação da reflexão total da luz, no qual foi utilizado um prisma para aumentar o número de onda proporcionalmente ao índice de refração do material [9]. Com incidência do feixe luminoso no prisma, em um ângulo θ , a luz é guiada e acoplada à superfície metálica resultando no confinamento do campo na interface metal/dielétrico [9]. Geralmente, uma fonte de luz p-polarizada, que possui campo elétrico paralelo ao plano de incidência, é utilizada e o filme metálico da interface tem espessura menor que o comprimento de onda da luz [32].

No entanto, há uma diferença significativa entre os modelos adotados entre eles, relacionado à posição da camada metálica na estrutura multicamada. Enquanto que no modelo de Otto há uma camada dielétrica entre o prisma e o metal, o modelo utilizado por Kretschmann deposita o metal diretamente no prisma [33], conforme é apresentado na Figura 3.1 .

A partir desses estudos, o efeito da ressonância de plásmons de superfície tem sido alvo de muitas pesquisas, principalmente no campo de biossensores [6]. Para Fontana [34], o fenômeno SPR em filmes finos metálicos possui alta sensibilidade às alterações de parâmetros ópticos e as propriedades estruturais de metal. Chou *et. al* [8] ressalta as vantagens de utilização do fenômeno na caracterização e quantificação de interações moleculares devido à sua alta sensibilidade e não possuir uma substância específica, denominada analito, podendo ser aplicado para diversos fins.

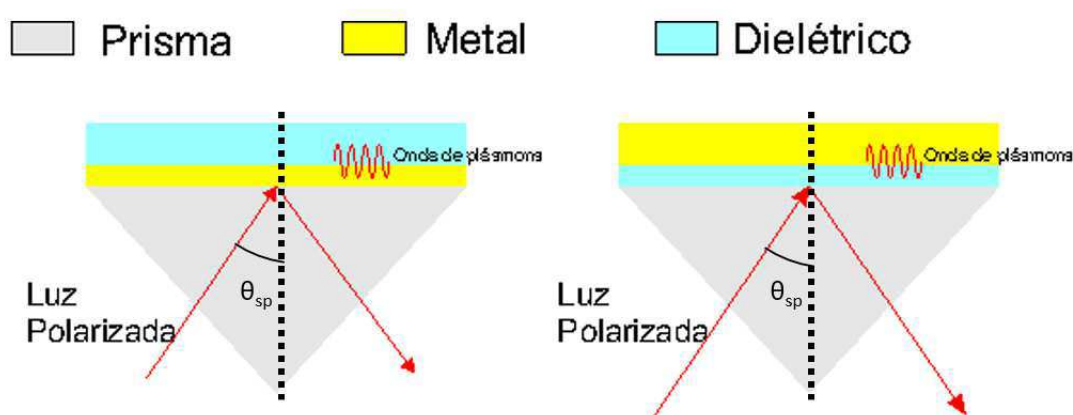


Figura 3.1 Modelo implementado para excitação de plásmons de superfície. No modelo (a) Configuração de Kretschmann, observa-se a camada metálica depositada diretamente no prisma e a onda de plásmons é confinada na região superior do metal associada ao dielétrico, enquanto que na (b) Configuração de Otto, a onda de plásmons fica confinada na região inferior do dielétrico devido a utilização de uma camada dielétrica entre o metal e o prisma.

A configuração apresentada por Kretschmann-Raether é utilizada na maior parte dos instrumentos SPR devido à sua maior facilidade de instrumentação [13].

Teoria eletromagnética

As equações de Maxwell (3.1) a (3.4) são um grupo de equações, na forma diferencial ou integral, que, juntamente com a lei da força de Lorentz, compõem a base do eletromagnetismo. A partir desse conjunto de equações é possível definir uma solução para problemas relacionados a campos eletromagnéticos.

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.4)$$

em que \mathbf{D} é a densidade de fluxo elétrico, dado por $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$, \mathbf{B} é a densidade de fluxo magnético $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ e \mathbf{J} a densidade de corrente, $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ e ρ a densidade de carga elétrica.

Numa interface entre dois meios, a condição de fronteira estabelece a relação de continuidade de propagação da onda eletromagnética a partir das equações (3.5) a (3.8) [35]:

$$\mathbf{n}_2 \times (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) = 0 \quad (3.5)$$

$$\mathbf{n}_2 \cdot (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2) = \rho_s \quad (3.6)$$

$$\mathbf{n}_2 \times (\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2) = \mathbf{J}_s \quad (3.7)$$

$$\mathbf{n}_2 \cdot (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2) = 0 \quad (3.8)$$

em que ρ_s e \mathbf{J}_s são a densidade de carga de superfície e a densidade de corrente na superfície.

No entanto, na interface entre um dielétrico e um bom condutor (ouro, por exemplo), sendo o condutor o meio 1, as condições de fronteira podem ser simplificadas para \mathbf{D} e \mathbf{E} , pois $\mathbf{D}_1 = 0$, $\mathbf{E}_1 = 0$, $\mathbf{H}_1 = 0$ e $\mathbf{B}_1 = 0$ [35]:

$$-\mathbf{n}_2 \times \mathbf{E}_2 = 0 \quad (3.9)$$

$$-\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{D}_2 = \rho_s \quad (3.10)$$

$$-\mathbf{n}_2 \times \mathbf{H}_2 = \mathbf{J}_s \quad (3.11)$$

$$-\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{B}_2 = 0 \quad (3.12)$$

Sendo \mathbf{E} variante no tempo é possível ser escrito como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}(\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cos(\omega t + \phi)) \approx \text{Re}(\mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{j\omega t}) \quad (3.13)$$

$$\mathbf{E} = E_0 e^{j\omega t - j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = E_0 e^{j\omega t - j(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (3.14)$$

em que E_0 é a amplitude do campo elétrico, ω é a frequência de oscilação da onda e κ é o vetor de onda, com r sendo o vetor de distância com relação à origem.

Considerando as condições de fronteira e aplicando o rotacional na equação (3.2) é possível chegar à equação característica de onda:

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (3.15)$$

em que ε é a permissividade elétrica do meio que assume a forma complexa, conforme a equação (3.16). Relacionando ε com o índice de refração do meio, onde $\varepsilon = n^2$, a equação (3.15) pode ser reescrita na forma (3.17).

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \varepsilon_m - \frac{j\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (3.16)$$

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 n^2 \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (3.17)$$

A magnitude do vetor de onda κ pode ser obtida por meio da equação (3.18) [4]:

$$\mathbf{k} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = n \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.18)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz incidente e k_x , k_y e k_z são as componentes do vetor de onda da luz incidente nas direções x , y , z , respectivamente.

A direção de propagação do campo elétrico de uma onda plana poderá ser alterada conforme sua polarização. Para o caso de polarização linear, é possível obter dois tipos de polarização distintos da onda eletromagnética, tipo s ou p, conforme pode ser visto na Figura 3.2.

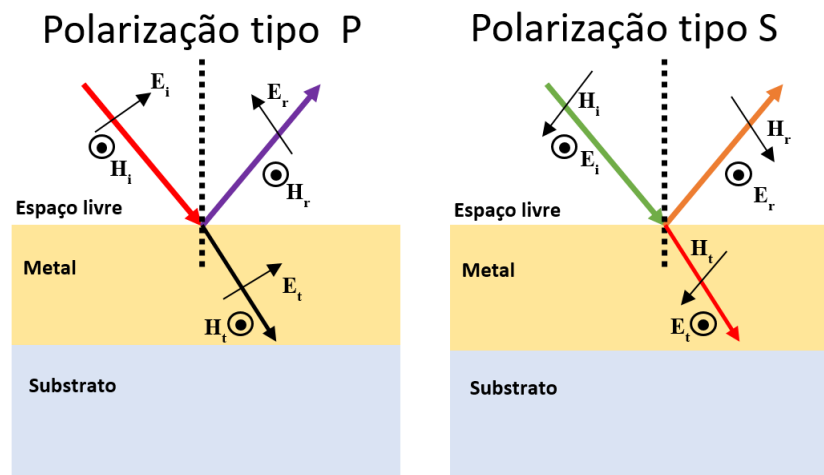


Figura 3.2 Demonstração dos vetores de campo elétrico e magnético para os tipos de polarização P e S.

Na Figura 3.2 é apresentada a direção dos vetores campo elétrico e campo magnético para a incidência de um feixe luminoso com a polarização P e S, respectivamente. Um feixe luminoso que possui a polarização tipo S, também denominada transversal elétrico (TE), tem o vetor campo elétrico perpendicular ao plano de incidência. No entanto, quando o feixe possui

polarização tipo P, também denominada transverso magnético (TM), o vetor campo elétrico é paralelo ao plano de incidência [36].

Para uma onda eletromagnética, com polarização p, propagando-se em dois meios com índice de refração distintos, com um ângulo de incidência α é possível afirmar, segundo a lei de Snell, que a onda sofre um desvio e propaga-se no meio n_2 formando um ângulo β com a componente normal à superfície, conforme ilustra a Figura 3.3.

$$n_1 \operatorname{sen} \alpha = n_2 \operatorname{sen} \beta \quad (3.19)$$

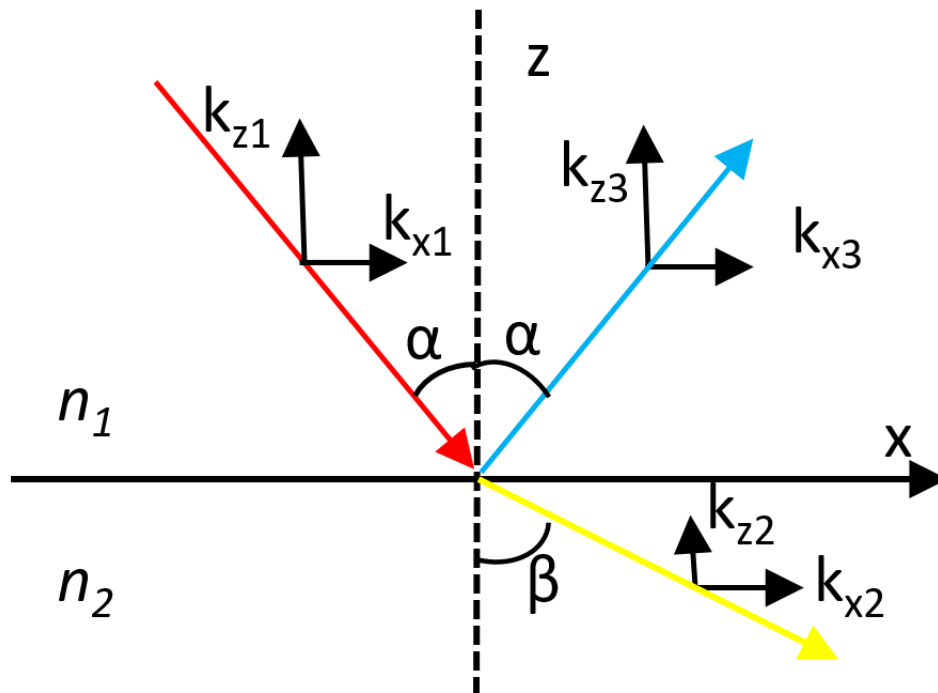


Figura 3.3 Propagação da onda eletromagnética em dois meios com índice de refração distintos. Para uma onda com polarização p, é possível apresentar as componentes k_x e k_z .

Na região de superfície, onde $Z = 0$, é possível definir a componente k_x como [4]:

$$k_{x1} = n_1 \frac{2\pi}{\lambda} \operatorname{sen} \alpha \quad (3.20)$$

$$k_{x2} = n_2 \frac{2\pi}{\lambda} \operatorname{sen} \beta \quad (3.21)$$

Assim, concordando com a equação (3.19), tem-se que [4]:

$$k_{x1} \frac{2\pi}{\lambda} = k_{x2} \frac{2\pi}{\lambda} = k_x \quad (3.22)$$

Ressonância de plásmons de superfície

Uma propriedade interessante de uma onda TM, quando forma um ângulo de incidência θ_{SP} com a normal, é a presença de uma componente de campo elétrico longitudinal e paralela à direção do movimento da onda. Em um metal, o campo longitudinal oscilante interage com os elétrons de condução que, por sua vez, oscilam na mesma direção. Os elétrons de condução essencialmente livres constituem os plásmons no metal. A oscilação desses elétrons da condução causada pela onda de superfície pode ser interpretada como uma onda SPW [37]. Fontana [16] ressalta que a componente paralela do vetor dessa onda complexa de plásmons de superfície do metal pode ser descrita matematicamente conforme a equação (3.23).

$$\kappa_{sp} = \kappa'_{sp} + j\kappa''_{sp} \quad (3.23)$$

em que as constantes de propagação κ'_{sp} e de amortecimento κ''_{sp} dependem exclusivamente da parte real da constante de permissividade elétrica do metal e da constante $\kappa_0 = 2\pi/\lambda$.

$$\kappa'_{sp} = \kappa'_0 \sqrt{2 \frac{\epsilon'_m}{\epsilon'_m + 1}} \quad (3.24)$$

$$\kappa''_{sp} = \kappa'_{sp} \frac{\epsilon''_m}{2\epsilon'_m(\epsilon'_m + 1)} \quad (3.25)$$

Raether [38] explicou que a frequência dessa oscilação (ω) é vinculada à componente x do vetor de onda (κ_x), a partir da relação de dispersão ($\omega(k_x)$) e que essas flutuações de carga podem ser vistas na direção do eixo z . O campo eletromagnético, associado a essa flutuação, tem seu máximo para a superfície ($z = 0$) e tende a desaparecer à medida que $|z|$ tende a infinito, conforme é apresentado na Figura 3.4. Challener *et. al* [39], reforça essa afirmação ressaltando que os plásmons de superfície (SP - *Surface Plamons*), confinados a se propagar na superfície do metal, produzem um campo elétrico que decai exponencialmente à medida em que se propaga no sentido do meio adjacente, ou seja, o dielétrico.

Oliveira [13] afirmou que a condição de ressonância irá acontecer quando a componente (κ_x) oscila na mesma frequência e amplitude dos plásmons de superfície, ou seja, quando o vetor κ_x for equivalente ao vetor κ_{sp} , conforme ilustrado na Figura 3.5. Ressalta ainda que para comprimentos de onda compreendidos na faixa entre 400 e 1000 nm, apenas a parte real de κ_{sp} é considerada devido a $\epsilon'' \approx 0$, logo:

$$\kappa_x = \kappa'_{sp} \quad (3.26)$$

$$n_1 \frac{2\pi}{\lambda} \text{sen}\alpha = \kappa'_0 \sqrt{2 \frac{\epsilon'_m}{\epsilon'_m + 1}} \quad (3.27)$$

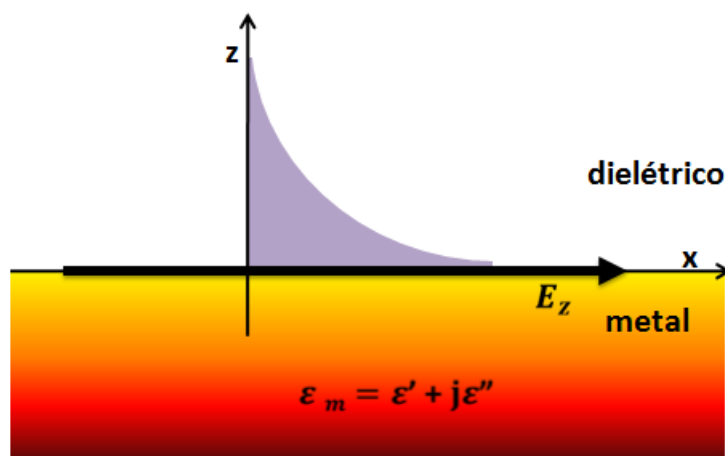


Figura 3.4 Comportamento da intensidade do campo elétrico na interface metal/dielétrico ao longo do eixo x , onde $z = 0$.

Para que haja acoplamento entre os vetores k_{sp} e k_x , é preciso satisfazer as condições de ressonância, sobre as quais Oliveira [13] estabelece cinco pontos essenciais:

- O feixe luminoso deverá incidir na interface na condição de reflexão interna total;
- A camada de metal deverá ter espessura inferior ao comprimento de onda da luz incidente;
- Conservação da energia e do momento do campo eletromagnético durante a excitação dos SPs, ou seja, estabelecimento das condições de contorno para transmissão e reflexão da onda SPW;
- A magnitude do vetor de onda da luz incidente deverá ser maior que o vetor de onda da oscilação dos plásmons de superfície. Logo, será necessário um meio dispersivo, tal qual o prisma óptico ou grade de difração.

Uma análise das curvas de dispersão da constante de propagação do vetor de onda da luz mostra que a relação de dispersão influencia a trajetória de propagação da onda quando há mudança do meio. Como é apresentado na Figura 3.6 as relações de dispersão são diferentes nos diferentes meios de propagação e que as mudanças nas direções de propagação ocorrem justamente em virtude de mudanças nos comprimentos de onda quando ondas com uma dada frequência atravessam a interface entre os diferentes meios. É possível observar que, além da origem, não há nenhum ponto em que a curva resultante da constante de propagação da onda de plásmons e a curva de luz no espaço livre se cruzem, o que implica que, desse modo não excitação dos plásmons de superfície. No entanto, em uma interface metal/dielétrico sendo a luz guiada pelo prisma, há um ponto no qual a curva de dispersão cruza a curva dos plásmons. Nesse ponto tem-se que $k_x = k_{sp}$, ocorrendo a excitação dos plásmons. Ao aplicar as equações de Fresnel nas duas interfaces, são encontradas equações de dispersão e a constante de propagação poderá ser calculada.

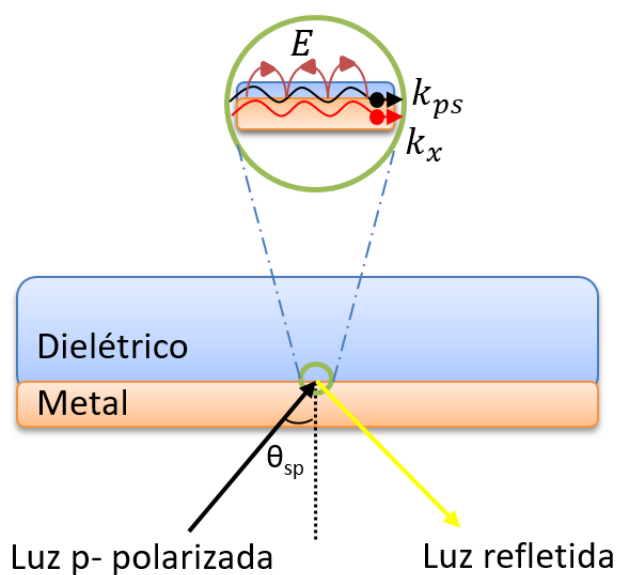


Figura 3.5 Condição de ressonância dos plásmons de superfície, onde é possível verificar que os vetores de onda da luz incidente e de plásmons de superfície se propagam na mesma direção e na mesma frequência.

Outra maneira de fornecer um vetor de onda apropriado para a excitação dos plásmons é o uso de uma camada de metal em uma estrutura periódica, cujo desempenho da constante de propagação sofre influência do vetor momento da grade [1].

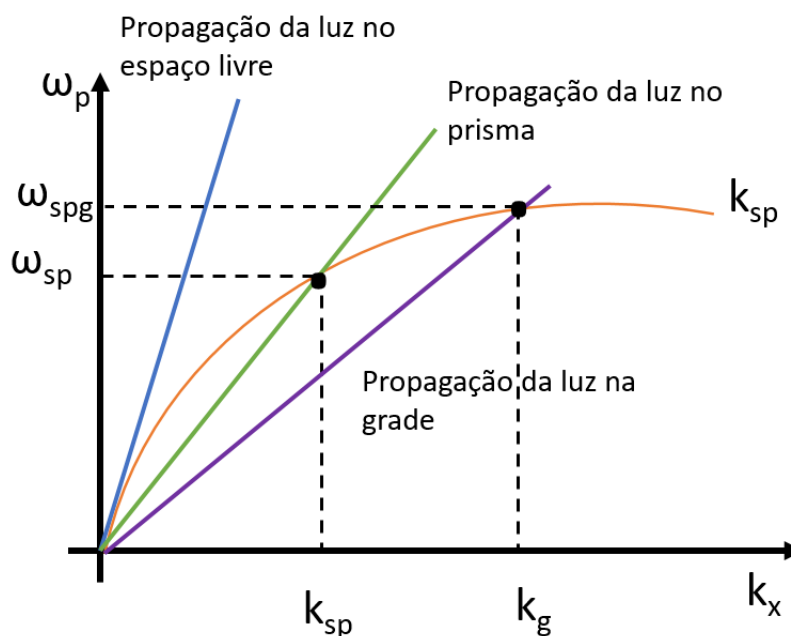


Figura 3.6 Relação de dispersão da constante de propagação da luz em meios distintos. Nos pontos onde as curvas se tocam, há a excitação dos plásmons de superfície. Adaptado de Gupta [1]

Grade periódica

Consiste um componente óptico com ranhuras paralelas, separadas por uma distância (Λ) inferior ao comprimento de onda do feixe incidente, que é utilizado para transmissão ou reflexão da luz [40]. Sua geometria poderá ser pensada como fendas transparentes numa superfície opaca ou um conjunto de ranhuras refletoras num substrato. Segundo Popov [5], a grade possui algumas vantagens com relação ao prisma, tais quais:

- A base a ser utilizada pela grade pode ser um dispositivo plano, enquanto que no prisma é um volume que requer volumes maiores de vidro opticamente puro;
- A dispersão da grade pode ser variada, dependendo da periodicidade das ranhuras, enquanto que a dispersão do prisma é limitada à escolha da combinação do tipo de material e do ângulo de incidência.

Ao incidir um feixe de luz monocromático em uma superfície de grade periódica, ele é difratado em direções discretas, denominadas ordens [40]. Logo, um conjunto de raios luminosos refletidos e transmitidos poderão ser analisados, cada qual, pertencente a uma determinada ordem de difração [5]. Para cada ordem, haverá um raio refletido e transmitido com diferentes ângulos com a normal [40], conforme é ilustrado na Figura 3.7.

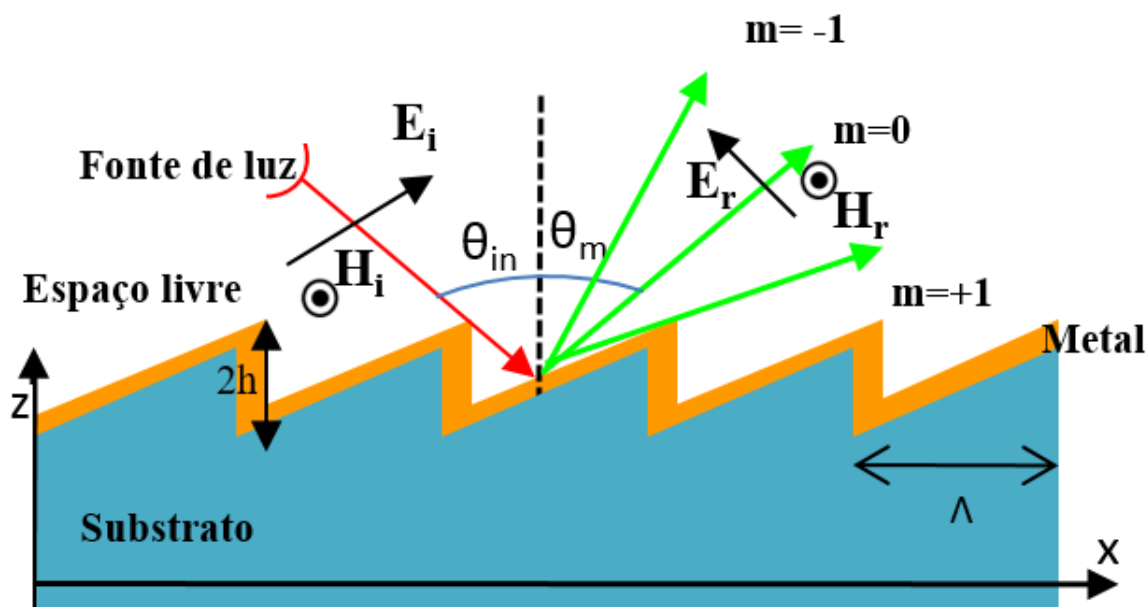


Figura 3.7 Esquema de um feixe de luz incidente na grade periódica com seus raios refletidos e transmitidos. O raio refletido na ordem fundamental ($m=0$) tem o mesmo ângulo que o de incidência θ_{in} , no entanto, as demais ordens não seguem este critério.

A análise teórica das propriedades da grade periódica é realizada por Popov [5], onde afirma que a principal característica de excitar uma interface periódica é a mudança no vetor de onda através da componente do vetor da grade, obtido a partir da equação (3.28):

$$\kappa_m = \kappa_x + m\kappa_g \quad (3.28)$$

onde κ_x é a componente x do vetor de onda na superfície, m serão as ordens de difração (inteiros positivos ou negativos) e $\kappa_g = 2\pi/\Lambda$ é o vetor da grade de difração. Essa componente será somada na análise de ordens positivas e subtraída para ordens negativas.

Sendo a incidência dos raios luminosos perpendicular à superfície periódica, Popov [5], R. Ritchie [37] e Palmer *et. al* [40] expressaram o comportamento da luz na grade através da equação (3.29):

$$\frac{m\lambda}{\Lambda} = \text{sen}(\theta_{in}) \pm \text{sen}(\theta_m) \quad (3.29)$$

onde m corresponde a ordem analisada, λ o comprimento de onda do feixe de luz, Λ a periodicidade e θ_{in} e θ_{out} são os respectivos ângulos de incidência e difração, respectivamente. O sinal de menos ou de mais é determinado pela incidência do feixe, caso seja no mesmo lado onde se encontra a grade metálica, utiliza-se o sinal positivo, caso a incidência do feixe seja através do substrato, utiliza-se o sinal de menos [37].

Para diversas ordens de difração, que poderão ser analisadas, existirá um caso especial denominado reflexão especular, ou ordem zero, no qual $m = 0$ para todos os comprimentos de onda e a grade atuará como um espelho [5].

Palmer [40] afirmou ainda que para $|m\lambda/\Lambda| < 2$ existirão várias ordens espectrais. No entanto, para o caso contrário, $|m\lambda/\Lambda| > 2$, é fisicamente impossível a existência de outros modos de difração, impedindo que a luz seja difratada. Assim, a partir dessa restrição, é possível afirmar que existe espectro para todas as ordens compreendidas no intervalo $-2\Lambda < m\lambda < 2\Lambda$, para todo ' m ' inteiro.

Ressonância de plásmons de superfície na grade periódica

Segundo Homola [10], a utilização da grade periódica é uma alternativa aos modelos de prismas, na qual diversos parâmetros poderão ser alterados para melhorar a sensibilidade. Para o caso específico da grade periódica, os resultados dependem de outros parâmetros além dos índices de refração e da permissividade do meio. Estão relacionados também com a periodicidade e a altura da grade, assim como a ordem utilizada.

Para Sedoglavich [41], as vantagens da detecção SPR baseada na grade periódica incluem o fato de que um prisma não é necessário para excitar plásmons, a qualidade óptica do substrato não é crucial e não é necessário um controle preciso da espessura da camada metálica. Essa afirmação é reiterada por Raether [38], que apresentou a excitação dos plásmons de superfície

na grade ocorrendo tanto pelo método da reflexão total atenuada, na qual faz uso do prisma, quanto pelo método da reflexão, também conhecido como modo de grade, ilustrados na Figura 3.8 (a) e (b), respectivamente. Raether [38] afirmou que a divergência na aplicação de cada técnica consiste em:

- Método da reflexão total atenuada (ATR): a luz é inserida no prisma, que serve como guia do feixe de luz. Nesse caso, o fenômeno SPR ocorrerá na interface entre o prisma e o metal.
- Método da reflexão: o feixe de luz vindo da fonte incide diretamente na superfície da grade metálica. Nesse caso, não será necessário um material com boas propriedades ópticas, sendo os SPW's produzidos via acoplamento na grade. A grade implusiona a onda incidente através do vetor momento da grade, logo a onda SPW na grade será escrita conforme a equação (3.28).

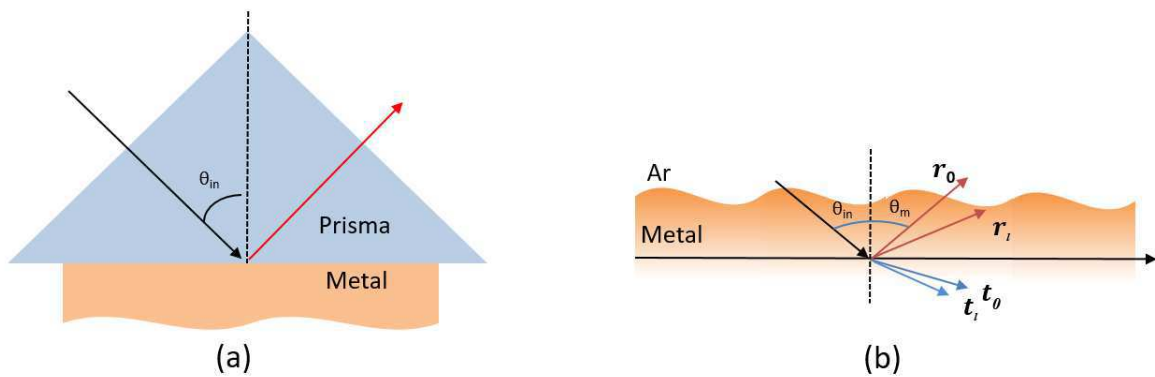


Figura 3.8 Esquema de experimento via (a) método da reflexão total atenuada e (b) método da reflexão.

O modo de reflexão será abordado neste trabalho como modo de grade (*grating mode* - GM), devido a incidência direta da luz na grade metálica. No entanto, para satisfazer as condições de ressonância e ser obtida a conservação do momento na grade é preciso garantir que o vetor de onda k_{SP} seja igual à soma dos vetores de onda da componente do fóton incidente que se encontra no plano da superfície e um múltiplo integral do vetor de grade [30]:

$$\kappa_{SP} = \kappa_x + m\kappa_g = n_d\kappa_0 [(sin(\theta_{in})cos(\theta_m)\mathbf{x} + (sin(\theta_{in})sin(\theta_m)\mathbf{y})] + \frac{2\pi m}{\Lambda}\mathbf{y} \quad (3.30)$$

onde n_d é o índice de refração do meio acima da grade (dielétrico), \mathbf{x} e \mathbf{y} são as componentes, na direção x e y , do vetor de κ_{SP} .

É apresentada na equação (3.31) a relação obtida pelo ângulo de ressonância do fóton incidente com a magnitude de ambos os vetores.

$$(n_d \kappa_0 \sin(\theta_{in}))^2 + \frac{2mn_d \lambda}{\Lambda} \sin(\theta_{in}) \sin(\theta_m) + \frac{m\lambda^2}{\Lambda} = \frac{\varepsilon_d \varepsilon'_m}{\varepsilon_d + \varepsilon'_m} \quad (3.31)$$

É válido ressaltar que para uma incidência perpendicular às ranhuras da grade, o ângulo $\theta_{out} = 90^\circ$, reduzindo a equação (3.31) para:

$$\sin(\theta_{in}) = - \left(\frac{m\lambda}{n_d \Lambda} \right) \pm \sqrt{\frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon_d + \varepsilon'_m}} \quad (3.32)$$

Segundo Sarid [30], para uma grade senoidal apenas na ordem $m = 1$ é gerado um forte efeito de ressonância.

Índice de refração e seleção dos materiais

A seleção dos materiais utilizados influenciam diretamente na resposta obtida. Segundo Raether [38], para haver existência desse modo SPW, dependente diretamente das constantes de permissividade do metal e do dielétrico, é preciso obedecer aos seguintes critérios:

$$\varepsilon'_m \ll \varepsilon'_d \quad (3.33)$$

$$\varepsilon'_d < 0 \quad (3.34)$$

$$|\varepsilon'_d| < 1 \quad (3.35)$$

em que ε'_m e ε'_d correspondem a parte real das constantes de permissividade do metal e do dielétrico, respectivamente.

O índice de refração do material também depende diretamente da permissividade do metal, assumindo assim a forma complexa, resultante da equação (3.36) [34]. Assim, dada uma determinada faixa de comprimento de onda, ε_m é determinado a partir do método apresentado por Johnson [42].

$$n_m = \sqrt{\varepsilon_m} \quad (3.36)$$

A relação de Sellmeier também poderá fornecer este parâmetro óptico, para meios transparentes, através da equação (3.37) [42].

$$n^2(\lambda) = \varepsilon(\lambda) = 1 + \left(\frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} \right) + \left(\frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} \right) + \left(\frac{B_3 \lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \right) \quad (3.37)$$

onde os coeficientes B_i e C_i , com $i = 1, 2, 3$, variam de acordo com o material utilizado [42].

Ângulo de incidência e comprimento de onda

Sobre o ângulo de incidência do feixe de luz, para obter o fenômeno da oscilação de plásmons de superfície na condição de ressonância, é possível afirmar que ele depende não somente dos índices de refração, mas também da parte real da constante de permissividade elétrica do metal, dada por $\varepsilon_m = \varepsilon' + j\varepsilon''$, conforme a equação (3.38) [43]:

$$\theta_{sp} = \arcsen \left(\frac{1}{n_1} \sqrt{\frac{\varepsilon' n^2}{\varepsilon' + n^2}} \right) \quad (3.38)$$

O ângulo θ_{sp} , denominado ângulo de ressonância, é utilizado para obter a aproximação de ordem zero [43], que apresenta maior absorção da luz, resultando assim em um declive na curva de reflectância, em outros termos, na redução da intensidade da luz refletida. Essa fenda é provocada pelo surgimento e confinamento na interface metal/dielétrico de uma onda de plásmons de superfície.

Dado um comprimento de onda, tem-se a permissividade e o índice de refração determinados, resultando em um ângulo de ressonância característico desses parâmetros. Assim, é possível perceber que há um par (λ, θ) ressonante.

A resposta SPR é calculada a partir refletividade captada pelo dispositivo óptico que poderá mudar conforme o ângulo de incidência, realizando um estudo de interrogação angular (*Angular Interrogation Mode* - AIM), ou ser alterado pelo comprimento de onda incidente, realizando um estudo de interrogação de comprimento de onda (*Wavelength Interrogation Mode* - WIM).

Cálculo da resposta SPR

O fenômeno SPR consiste em uma oscilação longitudinal na densidade de carga, ao longo da interface entre dois meios com constantes dielétricas de sinais opostos, onde um é metal e o outro, um dielétrico [32]. Como o fenômeno envolve oscilação dos plásmons na superfície, tendo sua energia confinada na interface, essas oscilações tornam-se sensíveis às propriedades ópticas e estruturais da interface [9].

Para cada tipo de interface, existe uma técnica distinta para calcular a queda na refletividade resultante do acoplamento dos vetores de onda incidente e vetor de plásmons de superfície. Em interfaces simples, ou lisas, toma-se como base as equações de Fresnel, conforme poderá ser observado, de forma detalhada em Oliveira [44] e Sousa [14]. Devido ao fato das equações de Fresnel não se aplicarem para superfícies periódicas, Fontana [16], baseado nas equações de Raether [38], elabora um conjunto de equações capazes de determinar a refletividade resultante de um feixe com polarização TM na grade periódica.

Para um feixe de luz p-polarizado incidente na grade periódica, conforme ilustrado na Figura 3.9, é possível escrever as equações dos campos elétrico e magnético das ondas incidente, conforme as equações (3.39) e (3.40) [16].

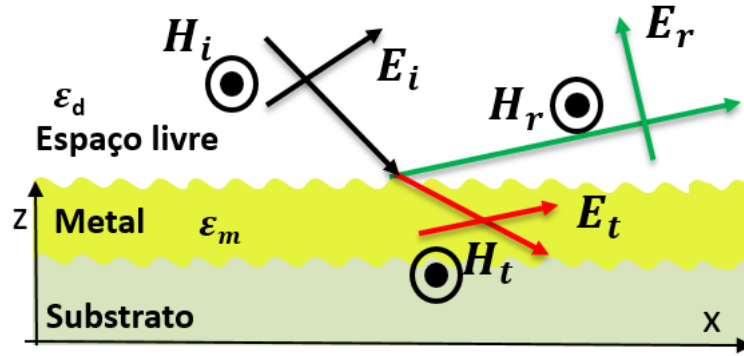


Figura 3.9 Representação dos vetores dos campos elétrico e magnético para um feixe incidente, refletida e transmitida, com polarização P, na superfície da metálica da grade.

$$\mathbf{E}_i = \frac{\omega\mu_0}{\kappa^2}(\kappa_1, 0, -\kappa_x)e^{-j(\kappa_x x + \kappa_1 z)} \quad (3.39)$$

$$\mathbf{H}_i = (0, 1, 0)e^{-j(\kappa_x x + \kappa_1 z)} \quad (3.40)$$

em que $\kappa_x^2 + \kappa_1^2 = \kappa_0^2$, e $(0, 1, 0)$ e $(\kappa_1, \kappa_0, -\kappa_x)$ são as componentes do campo nos eixos x , y e z respectivamente. Fontana [16] ressaltou que devido ao perfil periódico da interface, um conjunto discreto de espaços harmônicos é gerado, sendo possível escrever as equações dos campos refletido e transmitido, na região em que $|z| > h$, conforme as equações (3.41) - (3.44).

$$\mathbf{E}_r = \frac{\omega\mu_0}{\kappa^2} \sum_k r(k)(-p, 0, -\kappa)e^{-j(\kappa x - pz)} \quad (3.41)$$

$$\mathbf{H}_r = \frac{\omega\mu_0}{\kappa^2} \sum_k r(k)(0, 1, 0)e^{-j(\kappa x - pz)} \quad (3.42)$$

$$\mathbf{E}_t = \frac{\omega\mu_0}{\varepsilon\kappa^2} \sum_k t(k)(q, 0, -\kappa)e^{-j(\kappa x - qz)} \quad (3.43)$$

$$\mathbf{H}_t = \sum_k t(k)(0, 1, 0)e^{-j(\kappa x - qz)} \quad (3.44)$$

em que $k^2 + p^2 = \kappa_0^2$ e $k^2 + q^2 = \varepsilon\kappa_0^2$, ω é a frequência angular em radianos da onda e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Para essas soluções, considera-se ε como a permissividade do metal, k o intervalo que varia em função do número de ordens analisadas, $-m \leq k \leq m$, e $\kappa_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$, em que λ é o comprimento de onda do feixe de luz incidente.

Para a solução dessas equações é preciso considerar as condições de fronteira, a partir da qual é possível determinar a intensidade do campo em meios heterogêneos. Segundo Fontana [36], as equações (3.45) e (3.46) implicam que as componentes tangencial do campo elétrico e normal do campo magnético são contínuas em qualquer interface entre meios materiais distintos, independentemente da natureza dos meios.

$$\mathbf{N} \times \Delta \mathbf{E} = 0 \quad (3.45)$$

$$\mathbf{N} \times \Delta \mathbf{H} = 0 \quad (3.46)$$

em que \mathbf{N} é o vetor normal a superfície e pode ser descrito conforme a equação (3.47). Admitindo $z = s(x) = h \text{sen}(k_g x)$, que denota o perfil da grade periódica e que as equações dos campos são válidas nas condições de fronteira é possível afirmar que [16]:

$$\mathbf{N} = [h \kappa_g \cos(\kappa_g x), 0, -1] \quad (3.47)$$

Aplicando o produto vetorial na equação (3.47), tem-se que:

$$\mathbf{N}_z \Delta \mathbf{E}_x - \mathbf{N}_x \Delta \mathbf{E}_z = 0 \quad (3.48)$$

$$\mathbf{N}_z \Delta \mathbf{E}_x = \mathbf{N}_x \Delta \mathbf{E}_z \quad (3.49)$$

em que $\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_r - \mathbf{E}_t$. Logo, é possível escrever $\Delta \mathbf{E}_x$ e $\Delta \mathbf{E}_z$ conforme as equações (3.51) e (3.51), respectivamente [16]:

$$\Delta \mathbf{E}_x = \frac{\omega \mu_0}{\kappa^2} \left[(k_1 e^{-j(\kappa_x x + \kappa_1 z)} + \sum_k r(k)(-p) e^{-j(\kappa_x x - pz)} + \frac{1}{\varepsilon} \sum_k t(k)(q) e^{-j(\kappa_x x + qz)} \right] \quad (3.50)$$

$$\Delta \mathbf{E}_z = \frac{\omega \mu_0}{\kappa^2} \left[(-k_x e^{-j(\kappa_x x + \kappa_1 z)} + \sum_k r(k)(-k) e^{-j(\kappa_x x - pz)} + \frac{1}{\varepsilon} \sum_k t(-k)(q) e^{-j(\kappa_x x + qz)} \right] \quad (3.51)$$

Assim, com o resultado do produto vetorial entre o campo elétrico e o vetor de onda incidente normal, obtém-se a equação (3.52) em função de duas variáveis $r(k)$ e $t(k)$, as quais assumem valores de possíveis soluções para o sistema.

$$\begin{aligned} [\kappa_x h \kappa_g \cos(\kappa_g x) - \kappa_1] e^{-j(\kappa_x x + \kappa_1 z)} &= \frac{1}{\varepsilon} \sum_k t(-k) [\kappa h \kappa_g \cos(\kappa_g x) - q] e^{-j(\kappa_x x + qz)} \\ &\quad - \sum_k r(k) [\kappa h \kappa_g \cos(\kappa_g x) + p] e^{-j(\kappa_x x - pz)} \end{aligned} \quad (3.52)$$

As deduções são realizadas de maneira análoga para o campo magnético [16]. Logo, aplicando a equação (3.49), tem-se que:

$$\mathbf{N}_x \Delta \mathbf{H}_y - \mathbf{N}_z \Delta \mathbf{H}_y = 0 \quad (3.53)$$

$$\mathbf{N}_x \Delta \mathbf{H}_y = \mathbf{N}_z \Delta \mathbf{H}_y \quad (3.54)$$

em que $\Delta \mathbf{H} = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_r - \mathbf{H}_t$. Logo, é possível escrever $\Delta \mathbf{H}_y$ conforme a equação (2.29).

$$\Delta \mathbf{H}_y = e^{-j(\kappa_x x + \kappa_1 z)} + \sum_k r(k) e^{-j(\kappa x - pz)} + \sum_k t(k) e^{-j(\kappa x + qz)} \quad (3.55)$$

Realizando o produto vetorial entre o campo magnético e o vetor incidente normal, obtém-se a seguinte equação, também em função das variáveis $r(k)$ e $t(k)$:

$$\begin{aligned} [\kappa_x h \kappa_g \cos(\kappa_g x) + 1] e^{-j(\kappa_x x + \kappa_1 z)} &= \sum_k t(-k) [h \kappa_g \cos(\kappa_g x) + 1] e^{-j(\kappa x + qz)} \\ &- \sum_k r(k) [\kappa h \kappa_g \cos(\kappa_g x) + p] e^{-j(\kappa x - pz)} \end{aligned} \quad (3.56)$$

Devido à complexidade da representação das funções periódicas com as exponenciais obtidas nas equações (3.52) e (3.56), é possível simplificar a obtenção dos vetores dos coeficientes de transmitância e reflectância aplicando as funções de Bessel nessas equações, conforme apresentou Fontana [16], que toma $e^{-j\alpha \sin(u)} = \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n(\alpha) \varepsilon^{jnu}$ sendo é possível obter valores de reflectância e transmitância a partir das equações (3.57) e (3.58):

$$\begin{aligned} (m \kappa_1 - \kappa_1^2) J_m(\kappa_1 h) &= \sum_l t(\kappa_l) \frac{(m-l) \kappa_l \kappa_g - ql^2}{\varepsilon q_l} J_{m-1}(q_l h) + \\ &r(\kappa_l) (-1)^{m-l} \frac{(m-l) \kappa_l \kappa_g - pl^2}{p_l} J_{m-1}(p_l h) \end{aligned} \quad (3.57)$$

Analogamente, para a equação (3.55) do campo magnético:

$$J_m(\kappa_1 h) = \sum_l t(\kappa_l) J_{m-1}(q_l h) + r(\kappa_l) (-1)^{m-l} J_{m-1}(p_l h) \quad (3.58)$$

em que, $l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ e $n + l = m$, tal que n é o tipo da função de Bessel.

A metodologia aplicada por Fontana [16] para calcular a refletividade satisfaz as condições de excitação do plásmos de superfície. No entanto, possui uma limitação que restringe sua aplicação a razão entre a altura e a periodicidade da grade seja menor que 0,15 ($\frac{h}{\Lambda} < 0,15$). Devido à restrição dessa relação entre os parâmetros descritos, não será possível a utilização desse equacionamento para o cálculo da refletividade da grade utilizada ao longo do desenvolvimento desse trabalho de dissertação.

Para calcular a refletividade da resultante do dispositivo com grade confeccionado, foi utilizada uma ferramenta de simulação que utiliza o método dos elementos finitos. Os parâmetros

e condições de ressonância apresentados na seção 3.5 foram obedecidos. Todo o procedimento realizado para que a ferramenta apresentasse uma solução confiável é apresentada nos Capítulos 4 e 5.

Sensibilidade e limite de detecção

Uma vez satisfeita a condição de ressonância, é possível obter a curva SPR conforme é apresentada na Figura 3.10. A curva possui uma região na qual ocorre uma queda na refletividade da luz, que corresponde a uma faixa de ângulos ou comprimentos de onda de ressonância, resultantes dos modos de estudo AIM e WIM, respectivamente.

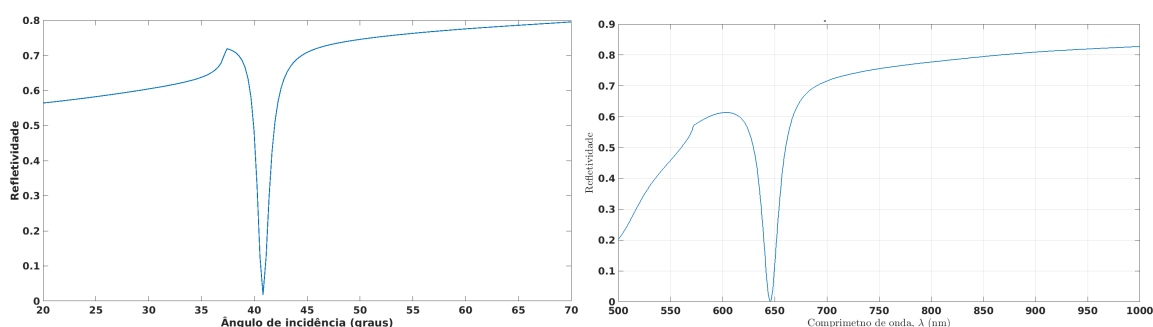


Figura 3.10 a) Modelo de curva SPR para o modo de estudo AIM. É possível perceber que em uma faixa estreita de ângulos ocorre a absorção da luz, resultando em uma queda acentuada na refletividade da luz. b) Modelo de curva SPR para o modo de estudo WIM. É possível perceber que em uma faixa estreita de comprimentos de onda ocorre a absorção da luz, resultando em uma queda acentuada na refletividade da luz.

A sensibilidade do sistema sensor apresentado neste trabalho é calculada a partir do deslocamento desse mínimo apresentado na curva para mudanças no índice de refração. Segundo [6] a sensibilidade do SPR reside no forte realce eletromagnético da onda de plásmons de superfície e é fortemente dependente de muitos parâmetros, mas é particularmente dependente de alterações na superfície. Para uma avaliação mais relevante, a sensibilidade será expressa em termos da variação detectável da unidade de índice de refração (RIU), para ambos os modos de estudo.

Para o modo de estudo AIM, a sensibilidade do ângulo de ressonância dos sensores SPR baseados na grade periódica para variações no índice de refração do analito pode ser determinada pela equação (3.59) [45].

$$S_{gm}^{AIM} = \frac{\Delta\theta}{\Delta n_d} \quad (3.59)$$

Já no modo WIM, segundo Homola [45] [44] a sensibilidade do comprimento de onda ressonante para variações no índice de refração do analito pode ser determinada a partir da equação (3.60).

$$S_{gm}^{WIM} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n_d} \quad (3.60)$$

O sistema sensor quando submetido a um experimento no qual a camada sobre o a grade metálica sofre uma alteração, neste caso é submetida por alguns instantes a vapor de água condensado, apresenta uma variação dos valores de λ e θ ressonante.

Enquanto a sensibilidade determina o parâmetro ligado diretamente a interação da camada de analito com a camada metálica, o limite de detecção relaciona esse parâmetro com a precisão do equipamento de medição. LOD é tomado como a menor concentração de um analito em uma amostra que pode ser detectada, ou seja, a concentração suficiente de analito deve estar presente para produzir um sinal analítico que seja diferenciável ruído produzido na ausência de analito [46]. Desse modo, a partir das equações (3.61) e (3.62), é possível obter o limite de detecção para os modos AIM e WIM, respectivamente, através da razão entre a resolução dos detectores ópticos-eletrônicos (Δ_{wr}) utilizados no sistema sensor e a sensibilidade [47] [48].

$$LOD_{WIM} = 3 \frac{\Delta_{wr}}{S_{gm}^{WIM}} \quad (3.61)$$

$$LOD_{AIM} = 3 \frac{\Delta_{wr}}{S_{gm}^{AIM}} \quad (3.62)$$

CAPÍTULO 4

Modelagem matemática e caracterização do dispositivo

Modelagem matemática

Para realização dos experimentos foi utilizado um chip disponível em laboratório (Figura 4.1), tal chip tem sua construção baseada em um dispositivo sensor e pode ser caracterizado como um dispositivo optoeletrônico SPR. A estrutura deste dispositivo tem a vantagem de poder ser utilizada para excitação dos plásmons em dois tipos de interfaces distintas, contendo dois tipos de superfícies, simples e ranhurada. A superfície ranhurada, com periodicidade aproximada de 478 nm, foi escolhida para ser analisada em um tipo de experimento de ressonância de plásmons. A confecção do dispositivo depende do processo de deposição metálica, que é detalhado futuramente na seção 4.3. Três modelos de dispositivos distintos foram construídos utilizando em sua camada metálica os metais ouro, prata e cobre. Para os três dispositivos foram realizados estudos nos modos AIM e WIM.

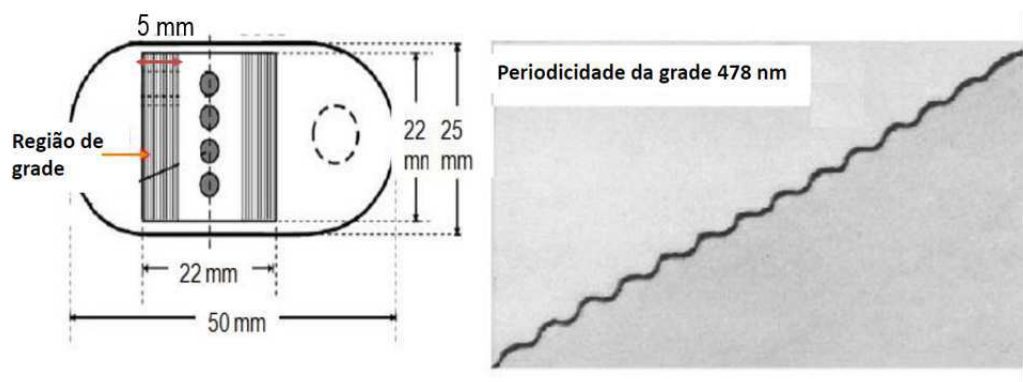


Figura 4.1 Estrutura de fabricação do chip Vir (a) Dimensionamento do dispositivo apresentando a região que pode ser utilizada, contendo interfaces simples e ranhurada (b) Vista do corte lateral do dispositivo na região ranhurada, a qual apresenta periodicidade aproximada de 478 nm.

O primeiro passo a ser executado foi a modelagem da estrutura ranhurada, através das equações disponíveis em Thirstrup [49] foi possível calcular e obter os reais parâmetros da grade que são essenciais para o estudo SPR na grade de difração. Utilizando os estudos nesta grade, é possível dimensionar seu perfil a partir de duas equações:

$$\theta = \arctan\left(\frac{L_{im}}{2t}\right) \quad (4.1)$$

$$A_{im} = \frac{|m|\lambda}{n_2} \sqrt{1 + \left(\frac{2t}{L_{im}}\right)^2} \quad (4.2)$$

tomando a grade como um padrão dente de serra, na qual os parâmetros L_{im} é o espaçamento da grade, A_{im} a diferença entre cada período, m a ordem de difração a ser analisada, θ o ângulo de inclinação por período, a distância do feixe luminoso até o centro do chip e λ o comprimento de onda da luz utilizada.

A partir destas equações foi elaborado um código no *Software Matlab* que determinou os parâmetros como periodicidade, altura da grade e também a diferença nanométrica entre os períodos, por volta de 0,4 nm por período, esta última será investigada sua influência nos resultados. No algoritmo elaborado foi possível obter a forma de toda a estrutura ranhurada do chip com periodicidade de aproximadamente 467 nm, utilizando alguns parâmetros fixos como, comprimento de onda utilizado 670 nm, a extensão total da área ranhurada 5,5 mm.

A altura varia durante toda sua extensão, porém, a análise do feixe é realizada apenas na área onde a luz é incidida. Como o feixe luminoso possui largura de aproximadamente 2 mm é possível reduzir esta área, diminuindo consequentemente esta variação e aumentando a tendência periódica da grade.

Após uma análise do perfil geométrico da superfície estudada foi possível verificar que a forma de onda da grade segue o perfil dente de serra, conforme é apresentado na Figura 4.2. A função $f(x)$ que descreve o perfil da grade dependente das equações (4.2) e (4.1), que interferem na inclinação e comprimento do período.

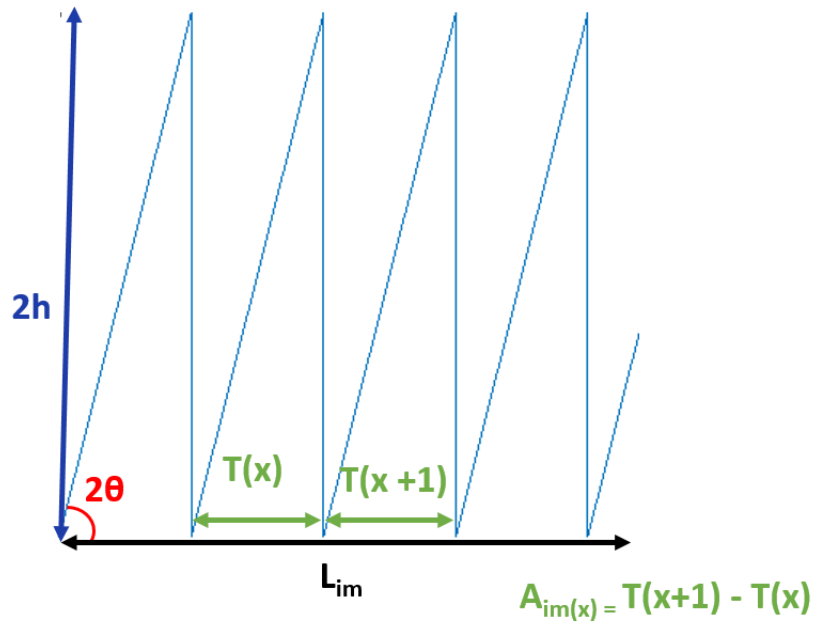


Figura 4.2 Trecho do perfil original da grade calculado, onde A_{im} é a diferença por período, L_{im} é a largura total e a inclinação da reta é proporcional ao ângulo de incidência do feixe.

No entanto, para obter de um melhor resultado a partir da simulação, o perfil de onda obtido foi suavizado através da expansão em série de Fourier. Desse modo, adota-se uma forma de onda periódica, com periodicidade igual a 467 nm e altura de 100 nm, que representa seus períodos a partir da soma de senos e cossenos, conforme as equação (4.3):

$$F(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1} a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \text{sen}(n\omega_0 t) \quad (4.3)$$

onde a_0 , a_n e b_n são calculados conforme as equações (4.4) a (4.6):

$$a_0 = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(x) dt \quad (4.4)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(x) \cos(\omega t) dt \quad (4.5)$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{-T/2} f(x) \text{sen}(\omega t) dt \quad (4.6)$$

onde $\omega = \frac{2\pi}{T}$, $f(x)$ é a função que descreve a forma de onda do perfil analisado e T é o período de 478 nm.

Uma vez calculados os coeficientes da série de Fourier, o algoritmo para elaboração da forma de onda do perfil foi adaptado para que a forma de onda seja suavizada e demonstrada a partir da soma de harmônicas. A Figura 4.3 apresenta o período fundamental utilizado para

representar o perfil da grade nos estudos computacionais, através de simulações no *software* Comsol.

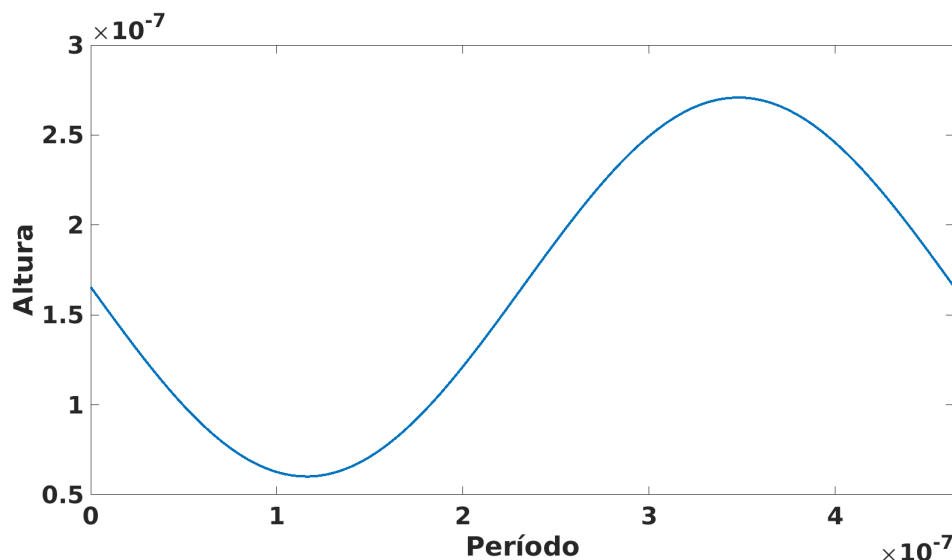


Figura 4.3 Perfil dente de serra suavizado através da série de Fourier para o período fundamental. Esse perfil senoidal foi utilizado como padrão para as simulações na grade, para os três tipos de metal utilizados e ambos os modos de estudo, WIM e AIM, respectivamente.

Para calcular os resultados teóricos, foi utilizado inicialmente um algoritmo baseado na dedução realizada por Fontana [16]. No entanto, o código foi testado para a relação h/λ abrangendo diversos valores e após a análise de resultados, foi constatada a inviabilidade do algoritmo para a grade utilizada. Uma nova solução foi então elaborada para calcular, através de simulações, os resultados teóricos.

Simulação da grade metálica

Para simulação do problema proposto foi escolhida a ferramenta Comsol, mais especificamente o módulo RF dessa ferramenta, que é capaz de otimizar a análise da propagação de ondas eletromagnéticas em alguns ambientes [35]. Dentro deste módulo foi escolhido o tipo de estudo eletromagnético no domínio da frequência. A simulação realizada no *software* seguiu um protocolo, cujo primeiro passo é a criação da estrutura ou peça a ser estudada.

No modelo de dispositivo SPR confeccionado, a área que corresponde a região com grade possui dimensões de $5,5 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$, com periodicidade de aproximadamente 478 nm . Caso toda a região fosse simulada, um grande espaço de memória e tempo de processamento seriam utilizados. Assim, algumas adaptações como simulação de apenas um período da grade e configuração de periodicidade nas extremidades nas bordas foram realizadas. Desse modo é possível afirmar que os resultados gerados seriam para uma estrutura periódica, conforme a grade utilizada. Uma vez configuradas as adaptações, os demais parâmetros do dispositivo confeccionado foram respeitados, para garantir a confiabilidade da resposta oferecida pelo *software*.

O período da peça criada correspondeu ao período fundamental da expansão de Fourier, conforme é ilustrada na Figura 4.4. No entanto, devido a necessidade de simetria no modo de simulação escolhido, a onda é defasada para que seja satisfeita essa condição. Os demais parâmetros de simulação seguiram os dados informados pela Tabela 6.1 tanto para os testes AIM, quanto para os WIM na grade. A estrutura é composta por 3 camadas, sendo a primeira composta pelo substrato (BK7), logo após a camada de metal, que será caracterizada por ouro, prata ou cobre, e por último a camada a ser analisada, simulada inicialmente com o ar, respectivamente.

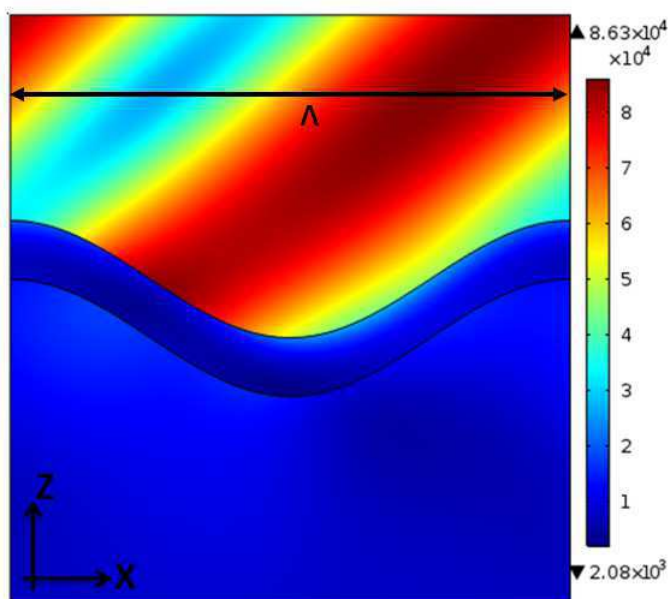


Figura 4.4 Estrutura de simulação no Comsol de dimensões 478×500 nm (base \times altura). A região azulada consiste no substrato BK7 com uma camada metálica revestindo sua superfície ranhurada. A região colorida apresenta a variação da intensidade do campo elétrico em V/m, cuja escala lateral apresenta os valores numéricos.

Tabela 4.1 Parâmetros atribuídos à estrutura simulada

Parâmetro	Valor
Periodicidade	478 (nm)
Altura da peça	500 (nm)
Altura da senoide	100 (nm)
Largura da peça	478 (nm)
Altura da camada metálica	50 (nm)
IR do ar	1
IR do Substrato (BK7)	1,52
Ângulo de incidência	$\alpha(\circ)$
Comp. de onda da luz	λ
Frequência	$3 \times 10^8 / \lambda$

Para ambos os modos de estudo, AIM e WIM, foram realizados estudos com camadas metálicas compostas por único metal, entretanto, três tipos de metais distintos foram utilizados. Para cada metal utilizado, o parâmetro $\varepsilon(\lambda)$ foi alterado conforme é calculado por Johnson e Cristy [42]. No estudo AIM, para um determinado comprimento de onda, a permissividade elétrica ($\varepsilon(\lambda)$) consiste em um único valor para cada metal escolhido. Porém, no modo de estudo WIM, para cada comprimento de onda utilizado, a ferramenta calcula $\varepsilon(\lambda)$ através de uma interpolação de dados previamente calculados, em uma faixa de comprimentos de onda, por Johnson e Cristy [42], realizando esse procedimento para cada metal utilizado. A faixa de comprimentos de onda abordados por Johnson e Cristy [42], compreende o intervalo de 187,9 a 1937 nm, sendo assim, a faixa de comprimento de onda escolhida deve estar dentro desse intervalo, sendo cada valor gerado a partir de uma interpolação realizada pelo COMSOL.

É importante ressaltar que a caracterização de cada camada é realizada através do índice de refração do material. Para o caso do metal, a relação definida pela equação (3.36) é obedecida e o índice de refração do metal é dado por um número complexo ($n + j\kappa$), em que as constantes n e κ são determinadas dependem do valor de ε .

O estabelecimento das características periódicas da estrutura é determinada através das condições de fronteiras periódicas. Para isso aplica-se a periodicidade de Floquet, cujas características são utilizadas para modelos com ondas planas interagindo com estruturas periódicas [35]. Ao adotar a periodicidade de Floquet considera-se que há uma mudança de fase entre os componentes tangenciais de campo elétrico, sendo esse deslocamento de fase determinado por um vetor de onda e uma distância entre a fonte e a detecção [35]. Considerando as condições periódicas de fronteira, garantindo as condições estabelecidas em (3.45) e (3.46), a equação (4.7) é resolvida para o campo disperso.

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \left[\varepsilon_m - \frac{j\sigma}{\omega\varepsilon_0} \right] \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (4.7)$$

onde ω representa a frequência da onda, ε_m é a permissividade do metal, ε_0 e μ_r são respectivamente a permissividade do ouro e do vácuo, a permissividade, σ é a condutividade, $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ e \mathbf{E} é o vetor campo elétrico dado conforme a equação (3.14).

Após a construção da estrutura, é preciso configurar o feixe de entrada através das portas. Para a estrutura construída, em ambos os casos de simulação, o feixe luminoso de entrada foi incidido no modo de grade (GM), ou seja, diretamente na camada metálica. Conforme mencionado anteriormente, a luz incidente precisa ser polarizada. A polarização da luz é realizada através das portas utilizadas, nesse caso dois tipos de porta ativas foram utilizadas, distinguindo-se apenas pelas componentes dos campos elétrico e magnético, sendo as componentes de campo magnético \mathbf{H} (0,0,1), para a polarização P, e as componentes de campo elétrico \mathbf{E} (0,0,1), para a polarização S. A luz teve polarização do tipo S (ou modo TE) e do tipo P (ou modo TM), sendo o resultado uma razão entre campos P/S do feixe refletido.

O resultado da reflexão da luz incidente nas portas, independentemente da polarização, é obtido através do cálculo do vetor de *Poynting* [35]:

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (4.8)$$

Com o cálculo do vetor de *Poynting* é possível saber o fluxo de potência luminosa em uma determinada porta. No entanto, para que seja traçada a curva de refletividade são utilizados os valores de potência normalizada, calculada através da média do vetor de *Poynting*, conforme a equação (4.12):

$$\mathbf{S}_m = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) \quad (4.9)$$

onde \mathbf{H}^* é o conjugado do campo magnético. A quantidade de energia que flui de uma porta é dada pela componente normal do vetor *Poynting*:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{S}_m = \mathbf{n} \cdot \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*) \quad (4.10)$$

Adotando o modelo para uma onda com polarização TM, é possível calcular o fluxo de potência que sai dessa porta considerando o campo magnético em função do campo elétrico [35]:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{Z_{TM}} \text{Re}(\mathbf{n} \times \mathbf{E}) \quad (4.11)$$

em que $Z_{TM} = \frac{\beta}{\omega \epsilon}$ e representa a impedância da onda polarizada, em função da constante de propagação β , da frequência da onda ω e da permissividade elétrica do meio ϵ [35].

Logo, o fluxo de potência calculado para uma onda p-polarizada é dado por [35]:

$$\mathbf{S}_m = \frac{1}{2Z_{TM}} (\mathbf{n} \cdot \text{Re}(\mathbf{E} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{E}))) = \frac{1}{2Z_{TM}} |\mathbf{n} \times \mathbf{E}|^2 \quad (4.12)$$

Dos diversos métodos numéricos existentes para estudo de estruturas periódicas foi utilizado o Método dos Elementos Finitos (*Finite Element Method* - FEM). O método FEM é conhecido devido a sua robustez, utilização em estruturas mais complexas e aplicação das condições de fronteiras. Seu princípio consiste na discretização do domínio, resolvendo não a estrutura original, mas uma forma aproximada, denominada forma fraca [50]. Assim, a malha é discretizada (Figura 4.5) em pequenas partes e as equações são aplicadas elemento a elemento. O FEM aproxima a solução dentro de cada elemento, usando alguma função de forma elementar que pode ser constante, linear ou de ordem superior. Dependendo da ordem dos elementos no modelo, é escolhida necessária uma malha mais fina ou mais grossa para resolver a solução [35].

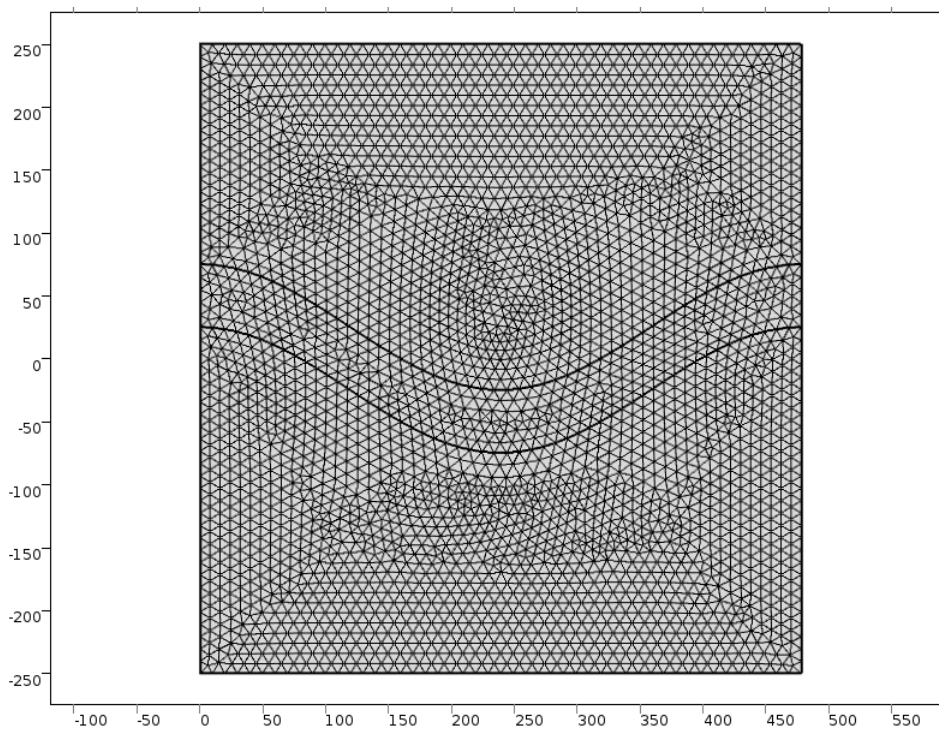


Figura 4.5 Discretização da estrutura para análise numérica e aplicação do FEM.

A simulação é realizada para o modo AIM, utilizando o COMSOL para solucionar as equações diversas vezes, para cada ângulo de incidência do feixe luminoso utilizado dentro de uma faixa escolhida. Já para o estudo no modo WIM, é variado o comprimento de onda da luz. Após a resolução das equações, a razão entre o módulo dos campos da luz refletida para as polarizações tipo S e P oferecem a curva a ser analisada.

Foram obtidas curvas de ressonância para a camada metálica composta individualmente por ouro, prata e cobre. As curvas são construídas a partir de valores de uma relação $\theta \times$ refletividade e $\lambda \times$ refletividade para os modos AIM e WIM, respectivamente.

A partir dos resultados gerados é possível obter um par (λ, θ) cuja ressonância ocorre de forma satisfatória, obtendo a curva de referência. A partir dessa curva é possível alterar, dentro de uma determinada faixa, algum outro parâmetro e assim poder analisar o comportamento da curva. Para o estudo realizado, foi alterado mínimamente o índice de refração da camada de analito, inicialmente igual a 1 (ar) chegando até 1,05 (gás), com o passo de 0,05. Essa variação foi realizada para que fosse possível calcular o deslocamento da curva de ressonância para uma mínima variação na camada de analito, sendo possível assim calcular a sensibilidade alcançada pelo dispositivo trabalhado.

O passo a passo das etapas realizadas no *software* é detalhado no fluxograma da Figura 4.6. Uma vez obtida a curva que servirá de referência, o parâmetro índice de refração da camada de ar é alterado minimamente para que seja verificado o deslocamento do mínimo da curva de ressonância. Ao alterar o índice de refração, altera-se também o tipo de camada, nesse caso simula-se uma interação gasosa na superfície. A configuração dos resultados será alterada que

seja plotada uma curva para cada índice de refração definido. Assim, será possível analisar cada curva em relação a referência. Tal procedimento é importante devido ao cálculo de sensibilidade basear-se na relação entre a variação do índice de refração e o deslocamento do mínimo da curva, seja ela para um estudo AIM ou WIM.

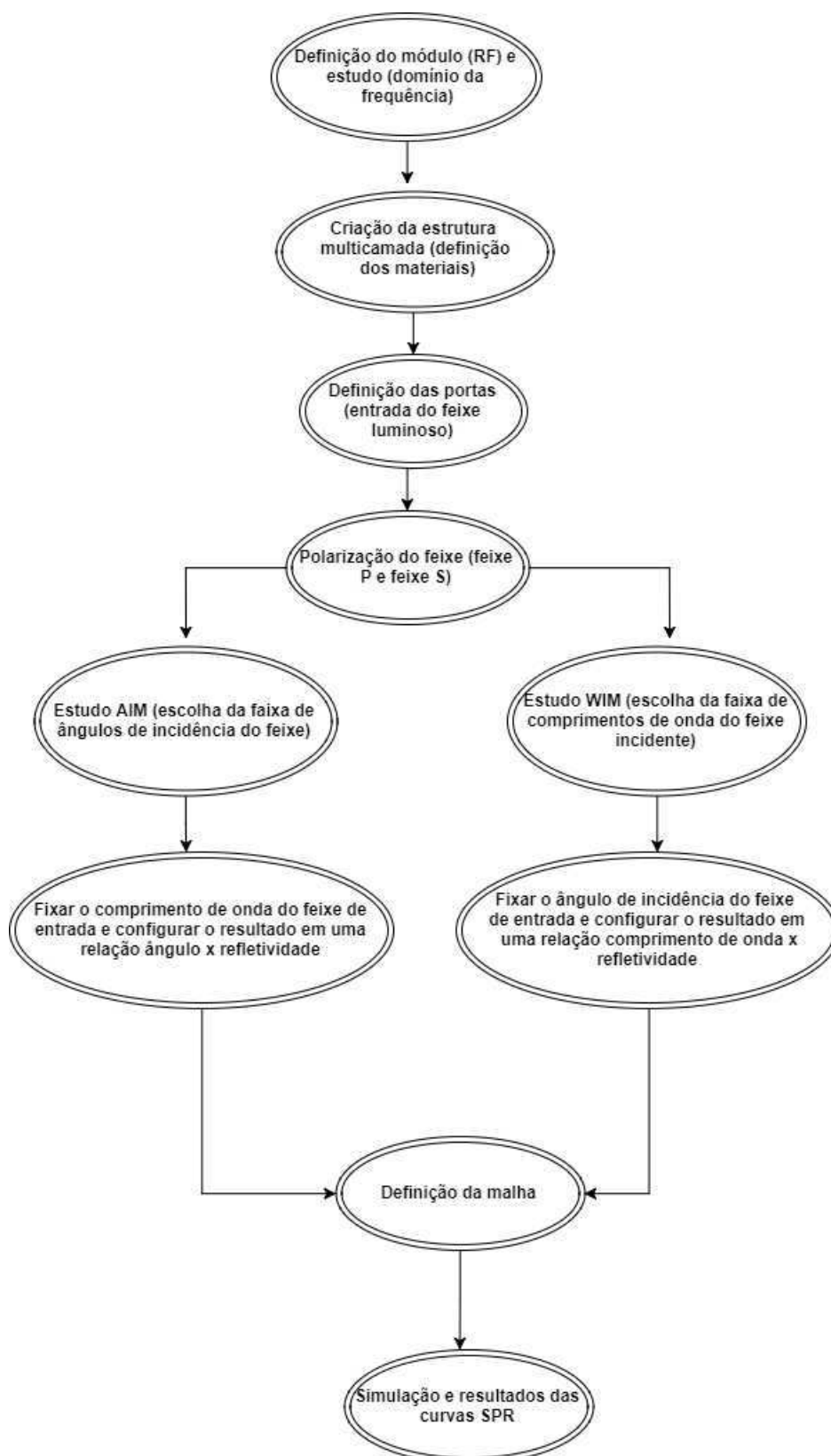


Figura 4.6 Detalhamento das etapas realizadas para simulação no *software*.

Fabricação do dispositivo

Para realização dos experimentos foi realizada a caracterização dos dispositivos com grade, que foram confeccionados a partir deposição de um filme fino metálico. Três tipos de dispositivos foram criados para testes, cada qual com uma camada metálica, sendo utilizados o ouro (50nm), o cobre (100 nm) e a prata (50 nm), respectivamente.

O dispositivo utilizado é um chip sensor SPR moldado por injeção por meio de elementos ópticos difractivos de acoplamento (*Diffraction Optical Coupling Elements* - DOCEs) [49]. A estrutura do DOCE permite o sensoriamento baseado em SPR para dois tipos de superfície, lisa e de grade. A deposição metálica para testes geralmente é aplicada em uma área quadrada, com lado de 22 mm. A região utilizada para deposição é simétrica, contendo uma região de grade com dimensão de 5 mm × 22 mm em ambos os lados, conforme a Figura 4.1.

Antes do processo de deposição, o dispositivo é limpo com uma solução de hipoclorito e água deionizada e também são cobertas as demais partes do chip para que a deposição ocorra apenas na área óptica. Após a preparação, o chip é fixado no equipamento para iniciar o processo de deposição.

Para a deposição foi utilizado o sistema CryoFox Explorer 600 LT, que é uma unidade compacta de alto vácuo para a produção de filme fino comercializado pela empresa Polyteknik e realiza esse processo através das técnicas *e-beam* ou *Magnetron sputtering* [51].

Na técnica de deposição física de vapor (PVD) *Magnetron sputtering*, detalhada em [2], o material de revestimento (alvo/metal) é colocado num cátodo de magnetron, como pode ser visualizado na Figura 4.8. Condição de ultra alto vácuo (UHV) é gerada na câmara para reduzir as impurezas e garantir um revestimento mais puro. Em seguida, o gás de processo, geralmente Argônio, é utilizado para encher a câmara. O potencial elétrico é então aplicado entre o material de revestimento e o substrato, que resultará na aceleração dos elétrons livres, enquanto os campos magnéticos do magnetron confina os elétrons próximos ao alvo. A colisão dos elétrons com o gás de processo cria íons de carga positiva. Alguns íons se recombinaem com os elétrons, a luz será emitida como pode ser observado pelo brilho do plasma. Entretanto, alguns dos íons irão acelerar em direção ao alvo e pulverização seus átomos de superfície, que irão deslocar-se para o substrato formando a película.

Para esta técnica, os testes experimentais comprovaram que a deposição ocorre de forma linear, tomando como referência que para uma camada de 50 nm é necessário um período de tempo de 160s.

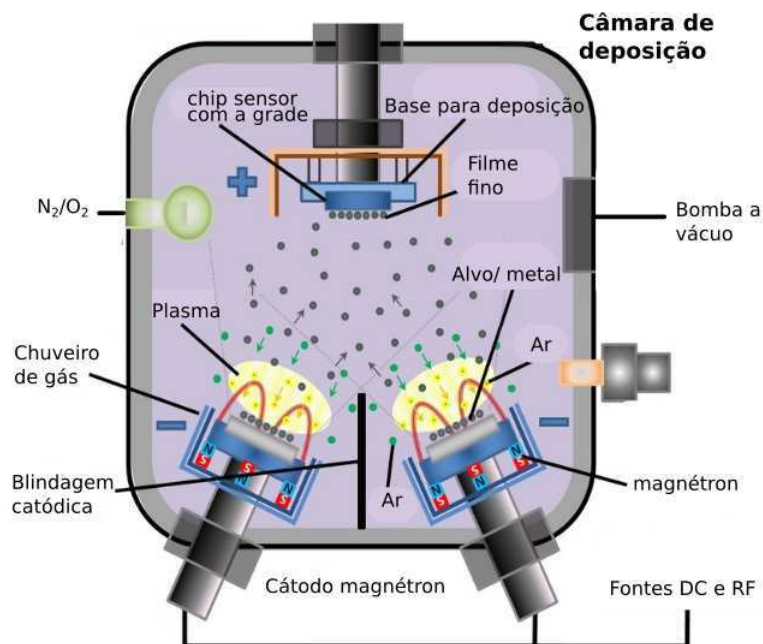


Figura 4.7 Ilustração da parte interior da câmara usada no método de deposição por pulverização catódica (*magnetron sputtering*). Adaptado de [2]

A técnica *e-beam* consiste em um outro método de deposição PVD, descrito em [3] na qual um filamento de Tungstênio gera um feixe de elétrons orientados através de campos elétricos e magnéticos para atingir o material de revestimento e vaporizá-lo dentro de um ambiente de vácuo. A troca de calor entre os átomos fornece energia suficiente para o material deixar a superfície e atravessar a câmara de vácuo e formar o filamento metálico.

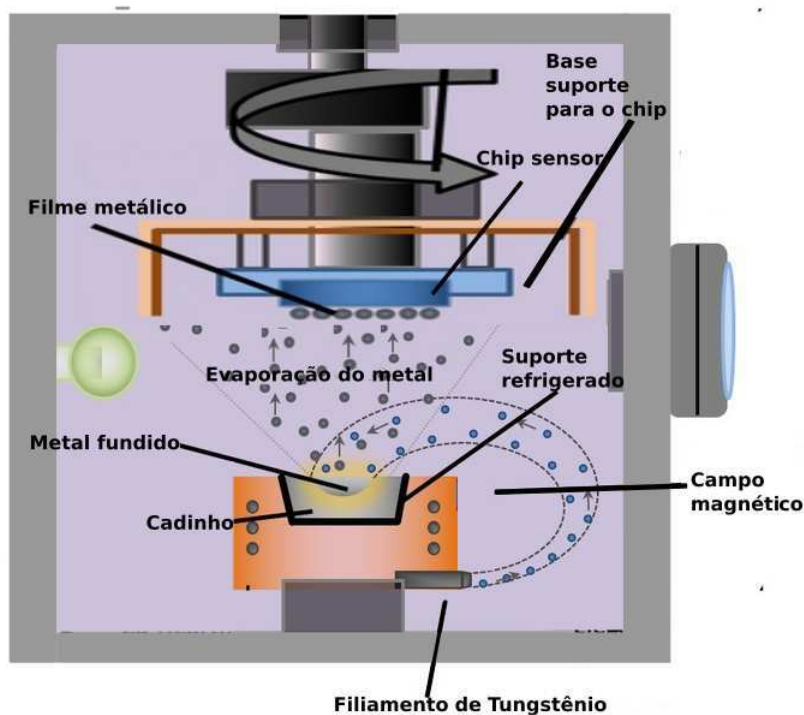


Figura 4.8 Ilustração da parte interior da câmara usada no método de deposição por evaporação de feixe de elétrons (*electron beam Evaporation*). Adaptado de [3]

A deposição da camada metálica nos dispositivos com grade de ouro, prata e cobre (Fig. 4.9) foi realizada pela técnica *Magnetron sputtering*, cujas dimensões são 50, 50 e 100 nm, respectivamente.

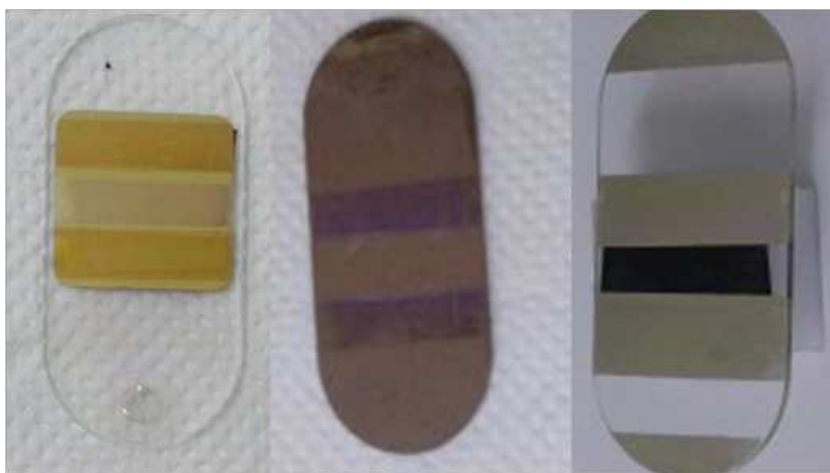


Figura 4.9 Fotografia dos dispositivos construídos de ouro, cobre e prata, respectivamente. A técnica utilizada para confecção foi a *Magnetron sputtering*.

CAPÍTULO 5

Plataforma experimental

Montagem do sistema sensor

Para cada tipo de estudo, AIM e WIM, foi construído uma montagem diferente. Para cada estrutura montada, foram testados os três dispositivos optoeletrônicos SPR. Os resultados obtidos a partir do experimento será comparado para cada tipo de metal depositado.

Experimento WIM

Para a construção do experimento no modo WIM (Fig. 5.2) foi preciso a utilização vários dispositivos ópticos, tais quais, fonte de luz, lentes diversas, espectrômetro, conforme é detalhado na Figura 5.1. A fonte de luz utilizada foi uma fonte de luz de tungstênio-halogênio estabilizada, comercializada pela Thorlabs, que proporciona um espectro de radiação de intensidade constante (Figura 5.3), 10 mW de corpo negro (espectro de corpo negro mede tanto no espectro de radiação visível como próximo do infravermelho) entre 360 e 2600 nm.

A luz recebe um tratamento até a chegada na região de grade, para isso, foram utilizados a íris e a lente colimadora, para direcionar o feixe na região sensora do dispositivo. A lente polarizadora garante que a luz chegue ao ponto desejado com a polarização necessária, sendo alterada de S para P. A mudança de polarização do feixe é realizado manualmente, rotacionando a lente do polarizador até o ponto máximo demarcado para cada tipo de modo utilizado. Após a chegada do feixe na grade, uma parte da luz é refletida e capturada. Para isso, foi utilizado um espectrômetro, que tem a função de captar o espectro de energia irradiada e a distribuição de intensidade de luz em função do comprimento de onda.

Os dados obtidos pelo espectrômetro são trabalhados por um software desenvolvido e detalhado por Oliveira [13] que a partir da identificação da faixa espectral captada, gera a curva de ressonância utilizando até três tipos de algoritmos para detecção do mínimo da curva SPR. A curva é resultante da razão P/S entre os espectros de luz refletidos, captados pelo espectrômetro, para um feixe incidente de plarização S (tomado como referência) e, em seguida, P.

Uma vez construída a montagem, a partir da curva SPR padrão tendo o ar como terceira camada do experimento, o índice de refração dessa camada é alterado com inserção de vapor de água condensado. Para testar a capacidade de detecção gasosa do sistema sensor construído gases são exalados na região localizada acima da camada metálica, assim será possível verificar o deslocamento da curva para uma mudança mínima do índice de refração. A visualização do comprimento de onda de ressonância, obtido a partir do mínimo da curva SPR, é melhor identificada nos sensorgramas gerados pelo *software*, o qual traça uma curva ($n \times \lambda_{res}$) que apresenta uma mudança acentuada no comprimento de onda para a variação do índice de refração.

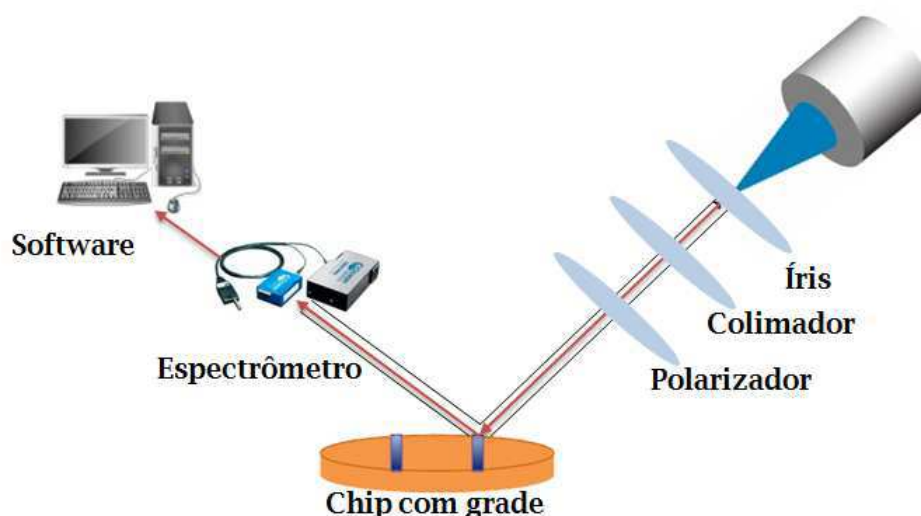


Figura 5.1 Esquema da montagem experimental no modo WIM. Para o estudo no modo WIM de faz necessário as lentes íris, colimadora e polarizadora. Após a reflexão do feixe, o espectrômetro captura essa luz e envia os dados que são apresentados pelo software.

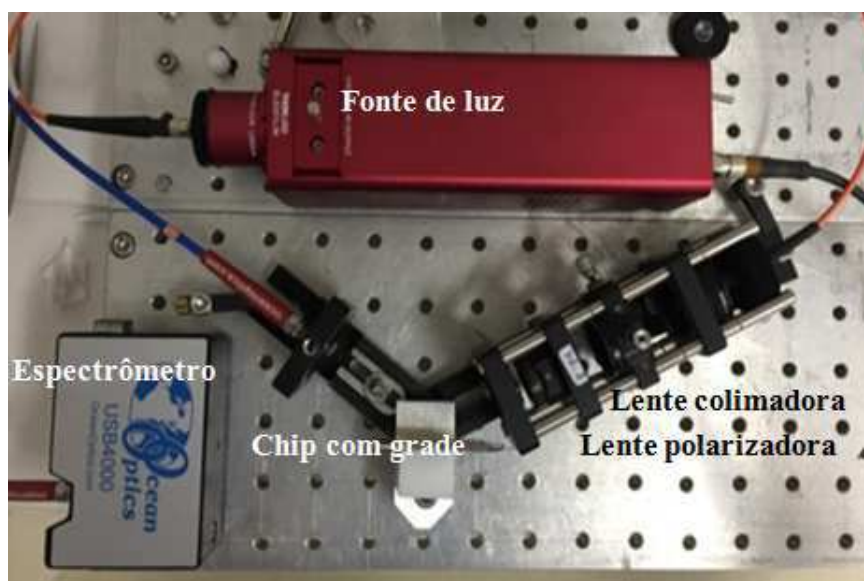


Figura 5.2 Montagem experimental construída para experimentos no modo WIM. O mesmo esquema foi utilizado para todos os tipos de dispositivos construídos.

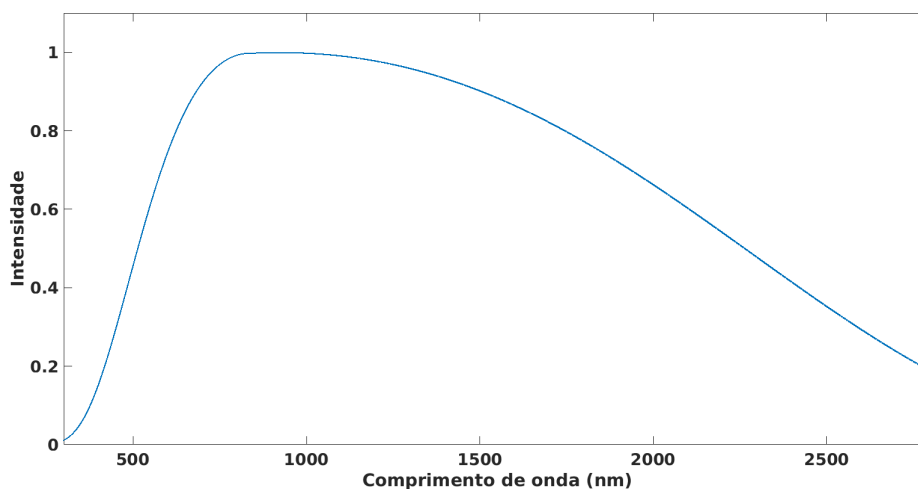


Figura 5.3 Espectro da fonte de luz utilizada no experimento WIM, obtida através do espectrômetro.

Experimento AIM

Conforme os resultados simulados e experimentais obtidos a partir do estudo WIM, foi possível restringir o estudo AIM conforme os pares formados pelos ângulos e comprimentos de onda de ressonância (θ_{res} , λ_{res}). A variação do ângulo de incidência é realizada manualmente e restrita a uma faixa de ângulos próximos ao ângulo de ressonância. Segundo os resultados do estudo WIM, foram fornecidos os dados obedecendo a condição de ressonância para os três tipos de dispositivos construídos.

Considerando esses resultados e também as limitações de equipamentos ópticos, duas montagens experimentais foram construídas para realização do estudo no modo AIM. Para o experimento com o dispositivo com grade metálica de ouro, o comprimento de onda de ressonância foi 820 nm para um ângulo de incidência de 40° e para o dispositivo com grade metálica de prata, 700 nm com $\theta_{res} = 35^\circ$. As figuras 5.4 e 5.5 demonstram o esquema montado para cada tipo de experimento, respectivamente. Devido ao rápido processo de oxidação do cobre depositado no chip, tornou-se inviável o experimento AIM nesse transdutor, pois não era possível garantir a confiabilidade do estado do metal depositado.

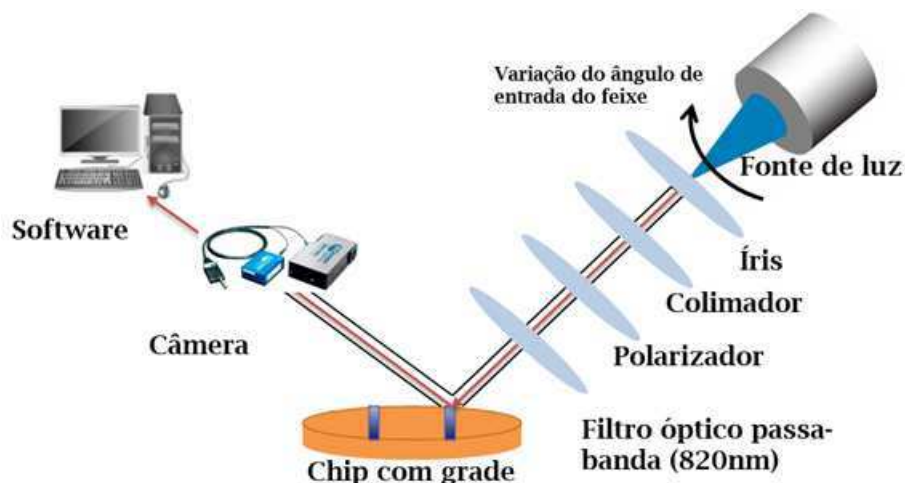


Figura 5.4 Detalhamento da montagem construída para experimentos no modo AIM para o dispositivo com grade de ouro.

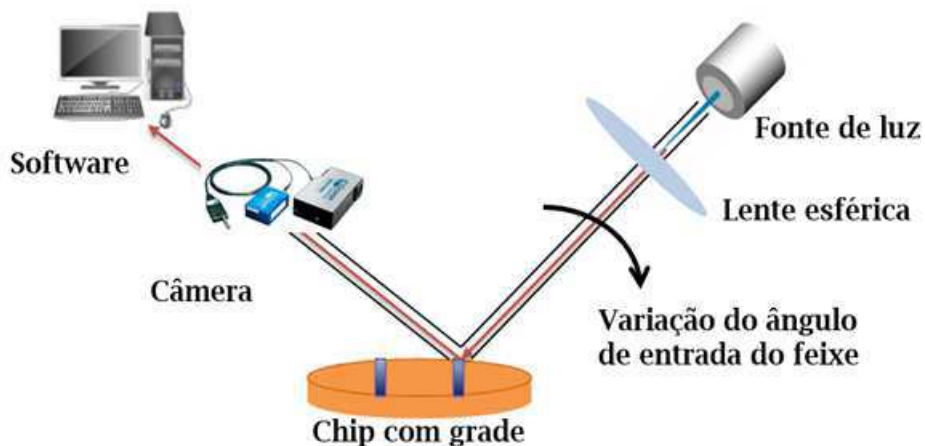


Figura 5.5 Detalhamento da montagem construída para experimentos no modo AIM para o dispositivo com grade de prata.

Devido às limitações de equipamentos ópticos, para realização do experimento AIM na grade de ouro foi realizada uma adaptação do modelo construído para o estudo no modo WIM, utilizando um filtro passa-banda de 820 nm para limitar o comprimento de onda da luz incidente na grade. Na Figura 5.6 é apresentada a imagem da montagem construída para realização do experimento. A variação angular de incidência do feixe compreendeu o intervalo de 20° a 60° com um passo de 5° . O espectrômetro foi utilizado para captar a intensidade de luz refletida no comprimento de onda de luz desejado. A cada movimentação do feixe incidente, a posição do espectrômetro foi reajustada para garantir a captura do feixe refletido no modo fundamental. Como o comprimento de onda de 820 nm não se encontra na faixa de comprimentos de onda

de luz visível, não é possível visualizar a faixa escura na luz refletida. No entanto, o software utilizado apresenta graficamente a intensidade de luz refletida na grade em cada ângulo de incidência, apresentando uma queda na intensidade no ângulo de ressonância.

Para construção do experimento no modo AIM para o dispositivo com grade de prata, adequações também foram realizadas, conforme é apresentado na Figura 5.7. Uma fonte de luz com o comprimento de onda mais próximo do calculado foi utilizada, assim foi escolhido um laser com comprimento de onda de 670 nm. Devido ao fato do laser ser uma fonte de luz coerente e já ter polarização definida, foi dispensado o uso do polarizador e da lente colimadora, sendo utilizada apenas uma lente cilíndrica para direcionar o feixe. O método de incidência é idêntico ao anteriormente descrito com o dispositivo de ouro, no entanto, como o comprimento de onda de 670 nm se encontra na faixa de comprimentos de onda da luz visível, é possível identificar uma faixa escura na imagem obtida através da câmera e também na luz refletida (Fig. 5.8), que pode ser explicada pelo acoplamento dos plásmons e absorção total da luz.

Em ambos os casos, a abertura do feixe permite a incidência da luz em diversos ângulos, sendo possível captar a porção de luz refletida para uma faixa determinada de ângulos.



Figura 5.6 Montagem construída para experimentos no modo AIM com o dispositivo com grade metálica de ouro. Semelhante ao setup utilizado no estudo WIM, com exceção de um filtro óptico que garante que apenas o feixe com comprimento de luz de 820 nm chegue até a superfície de grade.

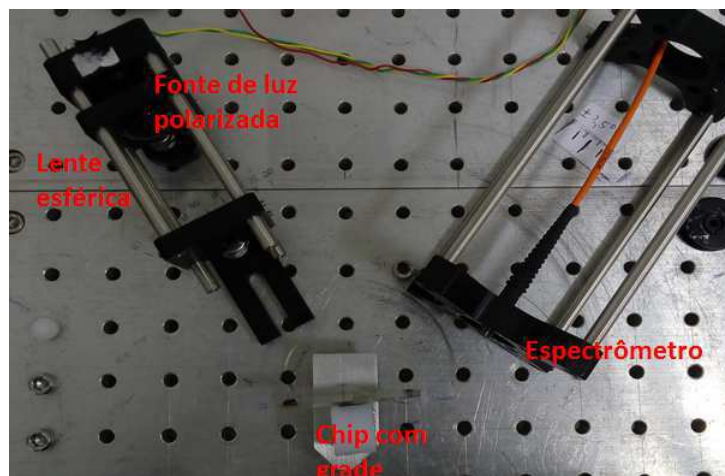


Figura 5.7 Montagem construída para experimentos no modo AIM com o dispositivo com grade metálica de prata. Neste caso, como o laser já possui polarização P, só será necessário a lente cilíndrica para garantir o feixe convergente na região de grade.

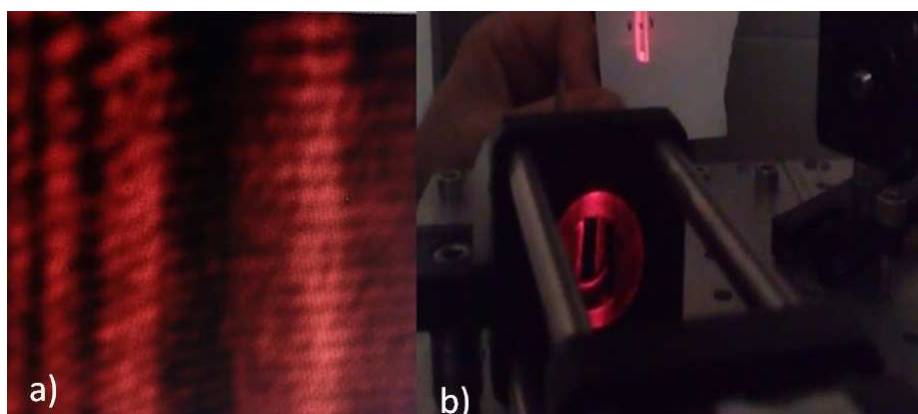


Figura 5.8 Luz refletida pela grade com o feixe incidindo no ângulo de ressonância, a) imagem captada pela câmera, b) feixe interceptado entre a grade e a câmera.

Software

O *software* utilizado para gerar a curva SPR experimental é manuseado de dois modos distintos, obedecendo o tipo de estudo realizado.

Para o estudo WIM, o *software* processa os dados obtidos do espectrômetro, cuja captura da informação pela máquina ocorre através da conexão USB. Uma vez que todos os componentes estão corretamente posicionados, o *software* é inicializado para verificação da conexão com o espectrômetro. Sendo detectado o dispositivo, alguns parâmetros, como o suavização da curva, tempo de integração e o algoritmo mínimo do detector podem ser alterados a partir de uma interface gráfica, para obter um sinal estável. Uma verificação sobre a calibração inicial do sistema sensor é realizada. O processo de aquisição de dados é iniciado para determinar a curva SPR, que faz uma relação $\text{pixel} \times \lambda$. Assim se faz necessário necessário um sinal de

referência, gerado a partir dos dados coletados na reflexão do feixe refletido na grade com polarização S. Armazenado o sinal de referência, um novo sinal é obtido a partir da luz refletida com polarização P. O *software* calcula a razão entre o novo sinal e a referência, gerando a curva SPR. A partir da curva SPR obtida, é possível verificar o mínimo da curva através do algoritmo escolhido inicialmente. Realizando alterações no índice de refração da camada gasosa, localizada acima da grade metálica, é possível verificar o deslocamento desse mínimo, através de um outro sinal denominando sensorgrama. O sensorgrama gerado faz uma análise da mudança do comprimento de onda de ressonância em função do índice de refração, tomando como sinal de referência o ar.

Para realização do experimento no modo WIM são realizados os seguintes passos:

- Verificação da conexão do aparelho espectrômetro;
- Configuração dos parâmetros do *software*, como suavização dos dados e tempo de integração da curva;
- Após a configuração dos parâmetros, inicia-se o processo de aquisição dos dados;
- Verifica-se a calibração inicial do biossensor com o sinal de referência para o ar;
- Captura da curva de referência para o feixe incidente com polarização tipo S;
- Captura de um novo sinal para o feixe incidente com polarização tipo P;
- É calculada pelo *software* a razão entre o novo sinal captado e a curva de referência, ou seja, a razão (P/S) entre as curvas, resultando na curva SPR;
- Alteração do índice de refração da camada superior à grade metálica e análise do comportamento da curva SPR através do sensorgrama.

No modo de estudo AIM, o *software* processa os dados capturados pelo espectrômetro apresentando um pico de luminosidade na faixa de comprimento de onda incidente para cada ângulo. Para cada ângulo é armazenado o valor da intensidade para que possa ser gerada a curva com a relação refletividade $\times \theta$.

Para realização do experimento no modo AIM, o processo ocorre conforme a realização dos seguintes passos:

- Verificação da conexão do aparelho espectrômetro;
- Configuração dos parâmetros do *software*, como suavização dos dados e tempo de integração da curva;
- Após a configuração dos parâmetros, inicia-se o processo de aquisição dos dados;
- Verifica-se a calibração inicial do biossensor com o sinal de referência para o ar;

- Captura de um novo sinal para o feixe incidente com polarização tipo P;
- Armazenamento dos valores de intensidade máxima de luz refletida, apenas para o comprimento de onda do feixe incidente, para cada ângulo;
- Utilização dos resultados armazenados para gerar a curva SPR no modo AIM.

CAPÍTULO 6

Análise de resultados

A análise de resultados será dividida para cada modo de estudo, abordando os três dispositivos confeccionados. Será realizada uma análise das curvas de ressonância e dos sensorgramas para os modos AIM e WIM, calculando parâmetros de sensibilidade e limite de detecção (*Limit of Detection* - LOD).

Análise de resultados no modo WIM

No modo WIM foram realizados testes com o COMSOL e experimental para cada tipo de metal utilizado. Os resultados serão divididos por tipo de camada metálica.

Os resultados de sensibilidade experimentais foram obtidos a partir de experimentos com elipsometria laser. A elipsometria é um método óptico que permite medir o índice de refração, espessura da camada tanto de filmes finos depositados em um substrato, quanto de substâncias que aderem à camada depositada. Nesse caso, os experimentos com elipsômetro foram realizados para determinar a altura da camada metálica depositada e da camada de aderência na grade para uma substância depositada. A substância depositada tem índice de refração conhecido e a partir de um estudo realizado [49] foi possível redimensionar os valores para uma camada de água de $110nm \pm 10nm$ que adere à mesma superfície metálica.

Camada metálica de ouro

A simulação para o modelo proposto no modo WIM utilizando a camada metálica de ouro resultou nas curvas da Figura 6.1 que ilustra a variação da intensidade da luz refletida, obtida a partir da razão entre os campos elétricos para as duas polarizações perpendiculares da luz, tipo S e P. A relação P/S gera a curva SPR, nesse caso em função do comprimento de onda, é testada para diferentes ângulos de incidência. Este procedimento elimina quaisquer características que se originam das características espectrais da fonte de luz e receptor óptico, pois a simulação representa uma situação ideal. O mínimo localizado na faixa próxima de 800 nm é atribuído

à ressonância SP e desloca-se para um comprimento de onda de ressonância mais longo, de acordo com a mudança do ângulo de incidência da luz.

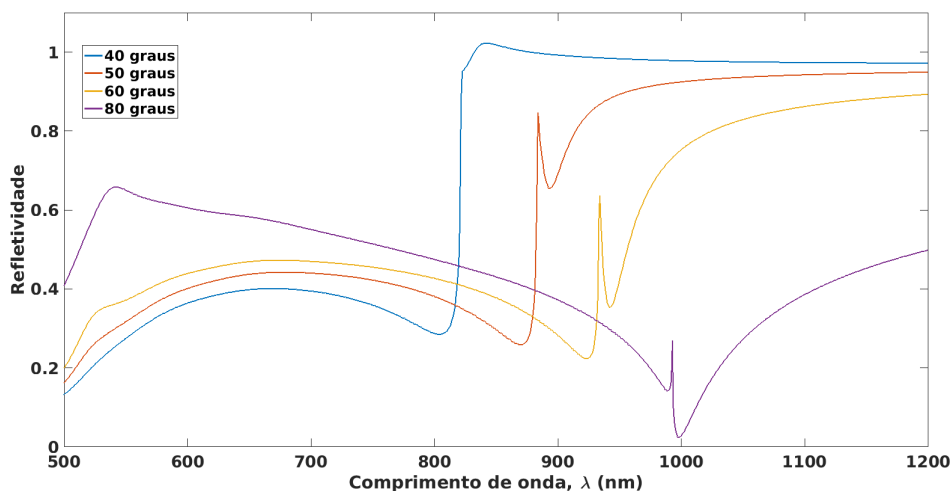


Figura 6.1 Curvas de ressonância teórica para a camada de ouro com ângulos de incidência variando e espessura da camada 50nm.

O ângulo de 40° foi escolhido para realização dos experimentos. Conforme pode ser visto na Figura 6.2 a faixa de comprimento de onda cuja ressonância ocorre encontra-se entre 800 a 820 nm.

Para os resultados experimentais a curva SPR é obtida a partir da razão entre a luz refletida pela grade com polarização S e P. A curva obtida do feixe refletido na grade para ambas as polarizações da luz, assim como o resultado da razão P/S experimental que gera curva de ressonância que pode ser vista na Figura 6.2. A curva de ressonância para uma camada de 50 nm de ouro obtido experimentalmente apresenta a ressonância na faixa de comprimento de onda entre 820 a 850 nm.

A ressonância no modo GM-WIM na ordem fundamental $m = 0$, obtida de forma teórica e experimental é exibida nas Figuras 6.2 e 6.3, respectivamente. Ao comparar as curvas é possível perceber que os resultados teóricos têm o mínimo da curva de ressonância em valores ligeiramente superiores aos obtidos experimentalmente. Isto está possivelmente relacionado com a aproximação baseada apenas na primeira harmônica espacial. Outro fato a ser ressaltado é que na simulação considera-se uma superfície metálica perfeitamente depositada em todos os pontos, o que possivelmente não ocorre na prática.

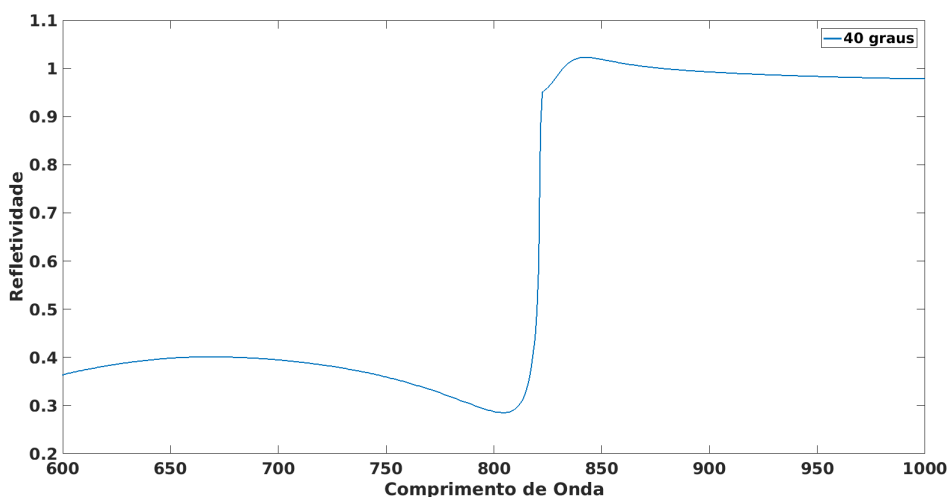


Figura 6.2 Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.

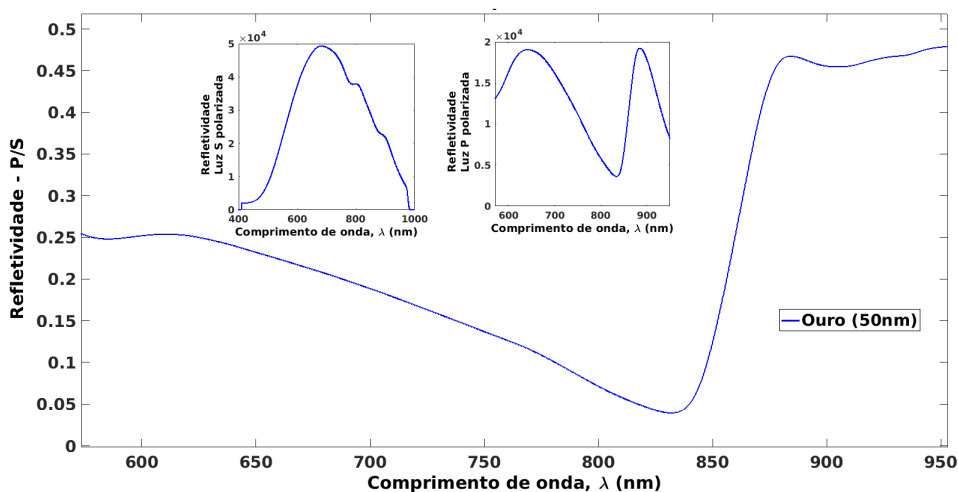


Figura 6.3 Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.

O efeito das alterações do índice de refração n na região da acima da estrutura de grade é ilustrado na Figura 6.4. Ao aumentar o índice de refração, as características espectrais movem-se conjuntamente com aumento na para comprimento de onda mais longo e com a profundidade crescente da ressonância. A responsividade associada, representada na inserção superior direita da Figura, aproxima-se de um valor de 420 nm / RIU.

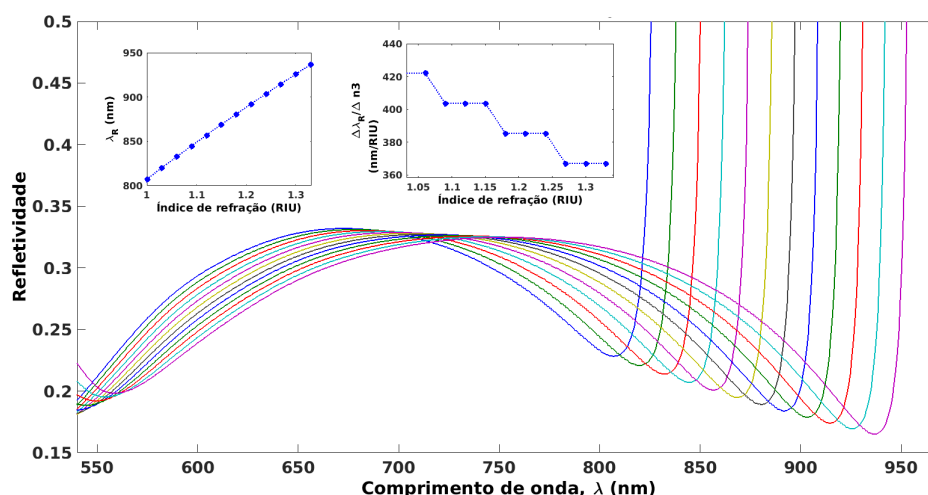


Figura 6.4 Influência do índice de refração no deslocamento da faixa de ressonância para camada de 50 nm de ouro.

No sensorgrama da Figura 6.5 é mostrada a variação do comprimento de onda de ressonância em função do tempo, retirado de um algoritmo de busca de mínimo e processado em tempo real, devido à adsorção da fase gasosa. Em $t = 16$ s, $t = 43$ s e $t = 75$ s, a superfície de rede com ouro foi brevemente exposta a vapor de água exalado. Os dados ilustram o efeito rápido de condensação e dissorção do vapor em sua superfície, compreendendo um intervalo de tempo bastante curto de 5 a 7 s, com mudança máxima de comprimento de onda alcançável de 2,2 nm para o ouro [47,48].

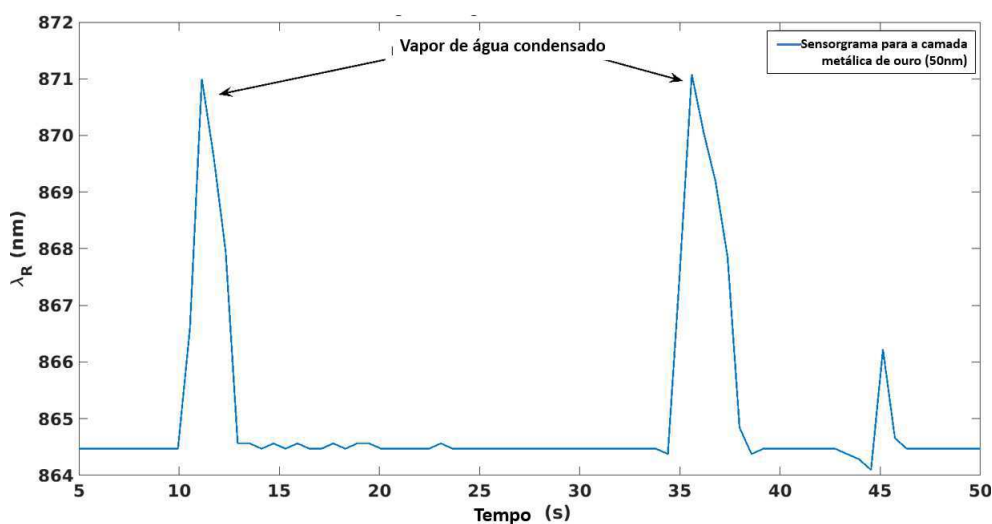


Figura 6.5 Sensorgrama apresenta a variação do comprimento de onda de ressonância quando o experimento é submetido a uma camada vapor de água condensado quando utilizada uma camada de 50 nm de ouro.

O deslocamento do mínimo de ressonância, gerado após a exposição da superfície de grade a instantes de ar condensado exalado é mostrado no sensorgrama WIM da Figura 6.5. O fluxo de ar exalado sob a temperatura de $38 \pm 2^\circ$ C se condensa na superfície de ouro a 23° C, tendo

sua espessura máxima verificada por elipsometria a laser (*Sentec GmbH*) de 110 ± 10 nm. O sinal de saída SP digitalmente processado é uma alteração do índice de refração (RIU). Esta quantidade é proporcional à espessura do filme [49].

Para extrair a responsividade S_{gm}^{WIM} do sensor SPR na fase gasosa, o valor de 7×10^{-3} RIU de uma película protéica, com espessura de 7nm e índice de refração conhecido de $n_{pr} = 1,45$ [49] é redimensionado para o de uma película de água condensada com espessura conhecida no ouro, compreendendo um índice de refração de $n_w = 1,33$ através da relação:

$$\frac{n_w - 1}{n_{pr} - 1} = \frac{1,33 - 1}{1,45 - 1} = 0,733 \quad (6.1)$$

assim, sendo 0,733 a relação entre a película de água e a película protéica é possível determinar a responsividade:

$$7 \times 10^{-3} \times 0,733 = 5,1 \times 10^{-3} RIU \quad (6.2)$$

No entanto, a camada protéica possui uma espessura de 7nm e para determinar a responsividade para uma camada de 1nm tem-se que, segundo Neff [52], para camadas de até 150nm existe uma relação linear entre os valores de espessura da camada e a responsividade (RIU). Assim será possível determinar a responsividade associada do sensor SPR com a camada metálica de ouro para 1nm de água através de $5,1 \times 10^{-3}/7 = 0,73 \times 10^{-3}$. Logo, para uma camada de 110nm de vapor de água condensado é correto afirmar que a responsividade é $0,73 \times 10^{-3} \times 110 = 80,3 \times 10^{-3}$ RIU [47, 48].

A mudança máxima de comprimento de onda alcançável foi de 7 nm, conforme é apresentada no sensorgrama da Figura 6.5. Após uma rápida condensação de vapor inicial, as moléculas de água estão em uma taxa similar [52]. Determinando a sensibilidade do sistema sensor a partir da equação 3.43 tem-se que:

$$S_{gm}^{WIM} = \frac{7nm}{80,3 \times 10^{-3} RIU} = 87,13nm/RIU \quad (6.3)$$

Para calcular o limite de detecção, é preciso considerar a a variação entre os picos, que apresenta um valor $\Delta_{wr} = 2,2nm$. Assim, é possível determinar o LOD:

$$LOD = 3 \frac{\Delta_{wr}}{S_{gm}^{WIM}} = 3 \frac{2,2}{87,13nm/RIU} = 75,7 \times 10^{-3} RIU \quad (6.4)$$

A responsividade S_{gm}^{WIM} foi estimada em 87,13 nm / RIU e o limite de detecção retirado do sensor é de 13,2 RIU. É importante ressaltar que esse pequeno valor de responsividade resulta da película fina de ar exalado condensado, que aumentaria em um fator 4-5 no caso de uma fase de analito adjacente homogênea e espessura de várias centenas de nm [47, 48].

Camada metálica de cobre

Para a simulação com a camada metálica de cobre no modo WIM é importante ressaltar que a espessura da camada utilizada foi 100 nm, a qual foi obtido o resultado apresentado na Figura 6.6 que ilustra a variação da intensidade da luz refletida, obtida a partir da razão entre os campos elétricos para as duas polarizações perpendiculares da luz tipo S e P.

Os mínimos localizados variam na faixa de 550 a 880 nm atribuídos à ressonância SP deslocam-se para um comprimento de onda mais longo, com ângulo de incidência crescente. O experimento com o dispositivo com grade e camada metálica de cobre foi realizado com ângulo de incidência da luz de 40 graus. Conforme pode ser visto na Figura 6.7 a faixa de comprimento de onda cuja ressonância ocorre é mais estreita, quando comparado ao ouro, encontram-se entre 780 a 790 nm.

A razão P/S experimental pode ser vista na Figura 6.8, assim como as curvas P e S polarizadas refletidas pela grade. A curva de ressonância para uma camada de 100 nm de cobre obtida experimentalmente apresenta a ressonância na faixa de comprimento de onda entre 810 a 830 nm [48]. O modo GM-WIM na ordem fundamental $m = 0$ é apresentado nas Figuras 6.7 e 6.8. Quando comparadas, as curvas experimental e teórica, é possível perceber que os resultados teóricos têm o mínimo da curva de ressonância em valores ligeiramente superiores aos obtidos experimentalmente, também apresentada na camada de ouro. Tal fato é explicado anteriormente para camada metálica de ouro.

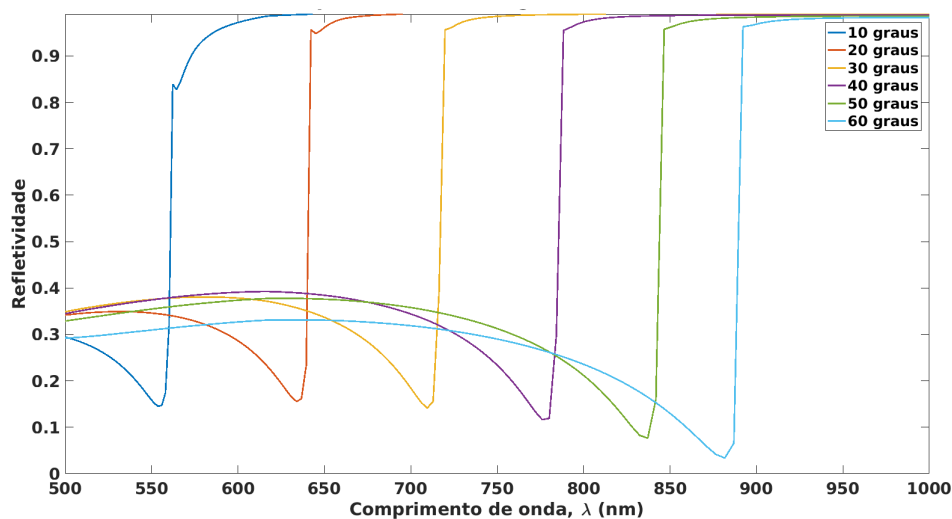


Figura 6.6 Curvas de ressonância teórica para a camada de cobre com ângulos de incidência variando e espessura da camada 100nm.

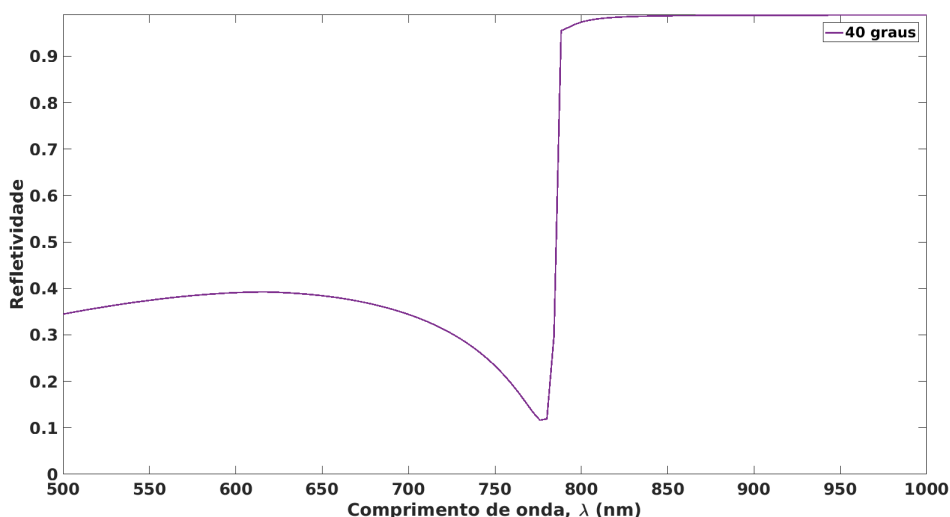


Figura 6.7 Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 100 nm de cobre.

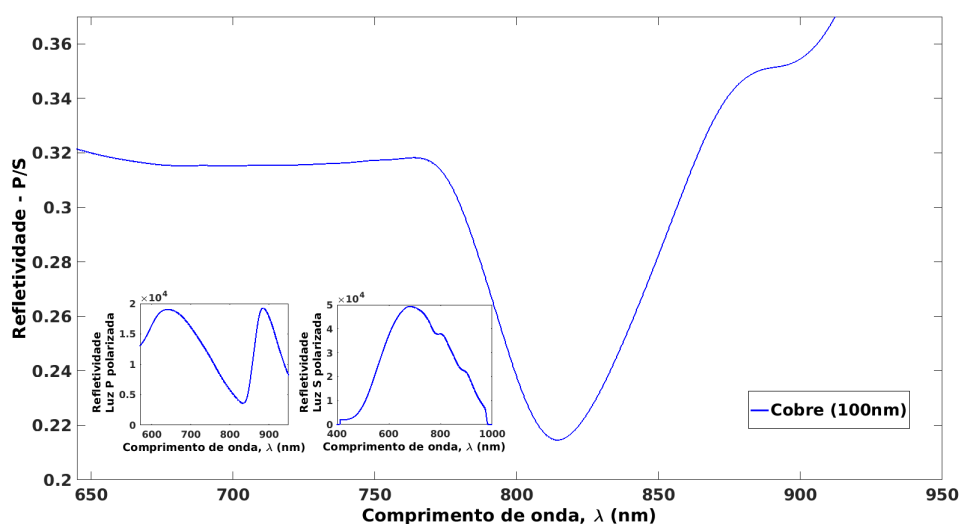


Figura 6.8 Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 100 nm de cobre.

As alterações do índice de refração n na região da acima da estrutura de grade, quando submetida a vapor de água condensado é mostrado na Figura 6.9. Ao aumentar o índice de refração, as características espectrais movem-se conjuntamente com aumento na para comprimento de onda mais longo e com a profundidade crescente da ressonância. A responsividade associada, representada na inserção superior direita da Figura 6.9, aproxima-se de um valor de 420 nm/RIU [48].

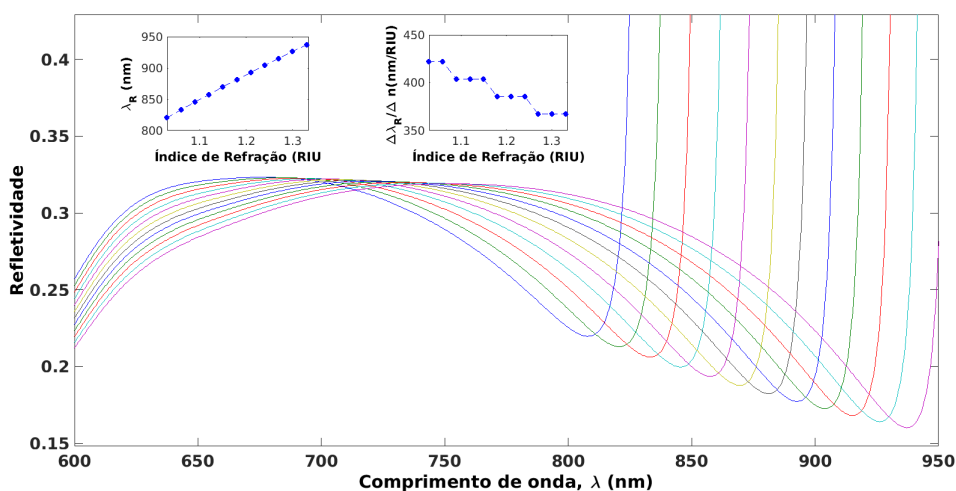


Figura 6.9 Influência do índice de refração no deslocamento da faixa de ressonância para camada de 100 nm de cobre.

No sensorgrama da Figura 6.10 é demonstrada a variação do comprimento de onda de ressonância em função do tempo devido à adsorção da fase gasosa. Em $t = 16$ s, $t = 58$ s e $t = 115$ s, a superfície de grade com ouro foi brevemente exposta a vapor de água exalado. Os dados ilustram o efeito rápido de condensação e dissorção do vapor em sua superfície, compreendendo um intervalo de tempo bastante curto de 3 a 5 s, com mudança máxima de comprimento de onda alcançável de 2,5 nm para o cobre [48].

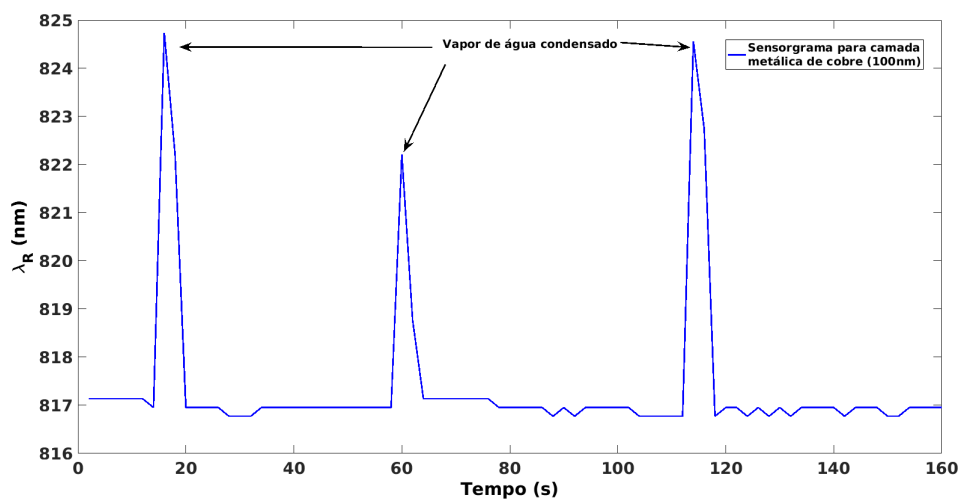


Figura 6.10 Sensorgrama apresenta a variação do comprimento de onda de ressonância quando o experimento é submetido a uma camada vapor de água condensado quando utilizada uma camada de 100 nm de cobre.

O deslocamento do mínimo de ressonância, gerado após a exposição da superfície de grade a instantes de ar condensado exalado é mostrado no sensorgrama WIM da Figura 6.10. O fluxo de ar exalado seguiu os padrões de temperatura $38 \pm 2^\circ$ C se condensa na superfície de cobre a 23° C, tendo sua espessura máxima foi verificada independentemente por elipsometria a laser

rápida (*Sentec GmbH*) a 110 ± 10 nm. O sinal de saída digitalmente processado é uma alteração do índice de refração (RIU). Esta quantidade é proporcional à espessura do filme [49].

A responsividade S_{gm}^{WIM} do sensor SPR na fase gasosa, obtida a partir do valor em RIU de uma película proteica, com espessura e índice de refração conhecidos [52] é redimensionado para o de uma película de água condensada conforme apresentada nos resultados anteriores para o ouro, compreendendo um índice de refração de 1,33. Logo, para uma camada de 110nm de vapor de água condensado é correto afirmar que a responsividade é $0,73 \times 10^{-3} \times 110 = 80,3 \times 10^{-3}$ RIU.

A mudança máxima de comprimento de onda alcançável foi de 7,5 nm, conforme é apresentada no sensorgrama da Figura 6.10 [48]. Determinando a sensibilidade do sistema sensor a partir da equação 3.43 tem-se que:

$$S_{gm}^{WIM} = \frac{7,5nm}{80,3 \times 10^{-3}RIU} = 92,93nm/RIU \quad (6.5)$$

Para calcular o limite de detecção, é preciso considerar a variação entre os picos, que apresenta um valor $\Delta_{wr} = 2,5nm$. Assim, é possível determinar o LOD [48]:

$$LOD = 3 \frac{\Delta_{wr}}{S_{gm}^{WIM}} = 3 \frac{2,5}{92,93nm/RIU} = 80,7 \times 10^{-3}RIU \quad (6.6)$$

Camada metálica de prata

Para a simulação com a camada metálica de prata no modo WIM, foi caracterizado o dispositivo optoeletrônico confeccionado com uma camada metálica de 50 nm na região de grade. Para a simulação correspondente aos parâmetros estabelecidos na grade de prata foi obtido o resultado apresentado na Figura 6.11 que ilustra a variação da intensidade da luz refletida, obtida a partir da razão entre os campos elétricos para as duas polarizações perpendiculares da luz tipo S e P.

É possível afirmar, após uma análise da Figura 6.11 que o comprimento de onda de ressonância mudará, para cada ângulo de incidência. Os mínimos localizados variam na faixa de 630 a 830 nm, para uma variação angular de 20 a 50°, atribuídos à ressonância SP deslocam-se para um comprimento de onda mais longo. O experimento com o dispositivo com grade metálica de prata foi realizado com ângulo incidência da luz de 35°. Conforme pode ser visto na Figura 6.12 a faixa de comprimento de onda cuja ressonância ocorre é mais estreita, quando comparado ao ouro, encontram-se entre 700 a 710 nm.

A razão P/S experimental pode ser vista na Figura 6.13, assim como as curvas P e S polarizadas refletidas pela grade. A curva de ressonância para uma camada de 50 nm de prata obtida experimentalmente apresenta a ressonância na faixa de comprimento de onda entre 700 a 705 nm. O modo GM-WIM na ordem fundamental $m = 0$ é apresentado nas Figuras 6.12 e 6.13. Quando comparadas, as curvas experimental e teórica, é possível perceber que os re-

sultados teóricos têm o mínimo da curva de ressonância em valores ligeiramente superiores aos obtidos experimentalmente, conforme observado anteriormente nos resultados do ouro e do cobre. Tal fato fortalece a possibilidade da deposição metálica não ocorrer de forma linear somando ao erro aproximado da expansão em série de Fourier da curva do perfil original.

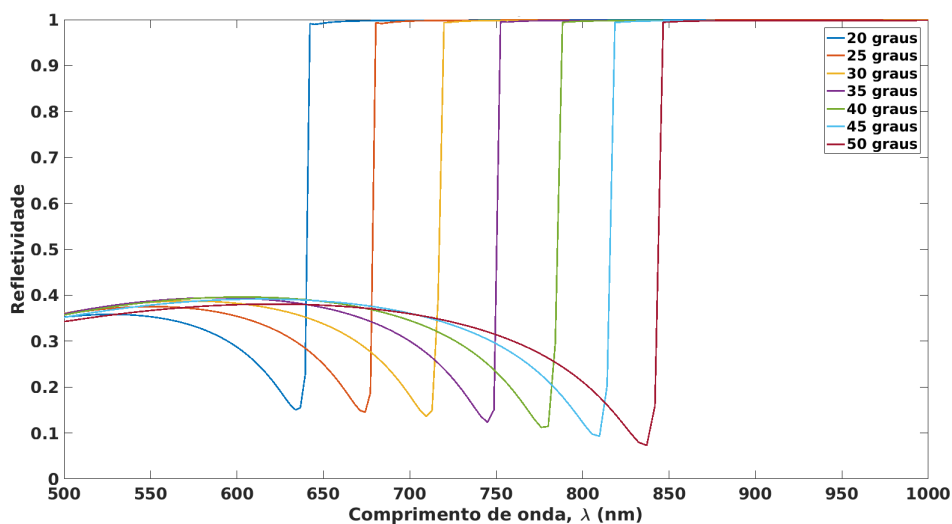


Figura 6.11 Curvas de ressonância teórica para a camada de prata com ângulos de incidência variando entre 20 e 50° e largura da camada metálica de 50 nm.

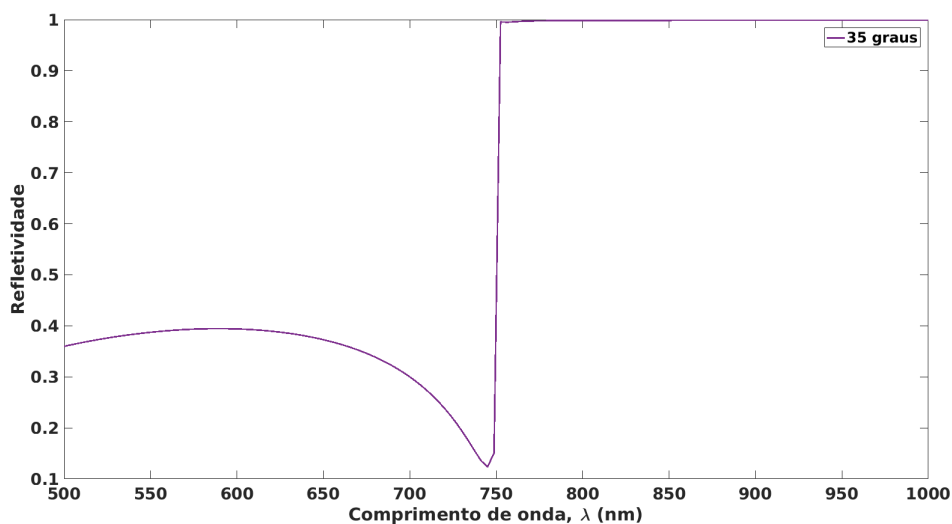


Figura 6.12 Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 35° e espessura da camada metálica 50 nm de prata.

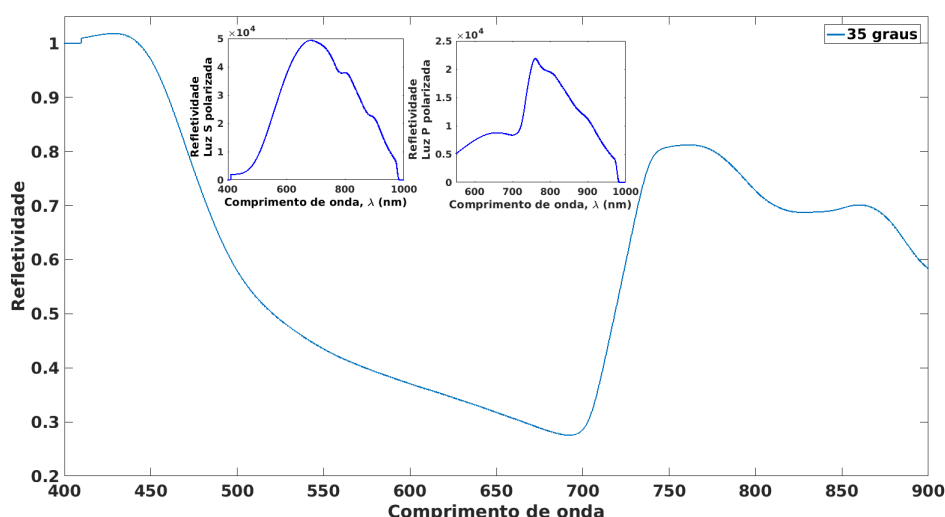


Figura 6.13 Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 35° e espessura da camada metálica 50 nm de prata.

O sistema sensor com a grade metálica de prata também apresentou bons resultados com a alteração do índice de refração da camada superior à grade metálica. As alterações do índice de refração n na região da acima da estrutura de grade, quando submetida a vapor de água condensado é mostrado na Figura 6.14. Os resultados demonstrados comprovam que o aumento do comprimento de onda de ressonância é diretamente proporcional ao aumento do índice de refração da camada superior à grade, antes composta por ar, agora com o índice de refração de uma composição gasosa. A responsividade associada, representada na inserção superior direita da Figura 6.14, aproxima-se de um valor de 420 nm / RIU.

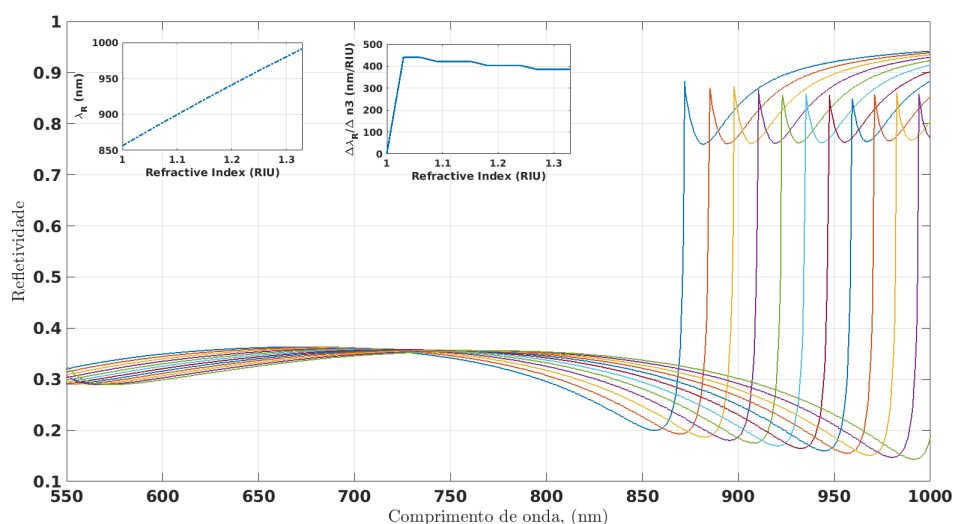


Figura 6.14 Influência do índice de refração no deslocamento da faixa comprimento de onda de ressonância para camada de 50 nm de prata.

No sensorgrama da Figura 6.15 é apresentada a variação do comprimento de onda de ressonância em função do tempo devido à adsorção da fase gasosa. Em $t = 40$ s, $t = 70$ s e $t = 100$ s, a

superfície de grade metálica de prata foi brevemente exposta a vapor de água exalado. Os dados ilustram o efeito rápido de condensação e dessorção do vapor em sua superfície, compreendendo um intervalo de tempo bastante curto, de 8 a 12 s, no entanto, o maior quando comparado aos demais testes. Os resultados com o dispositivo com grade metálica de prata apresentaram uma mudança máxima de comprimento de onda alcançável de 8 nm.

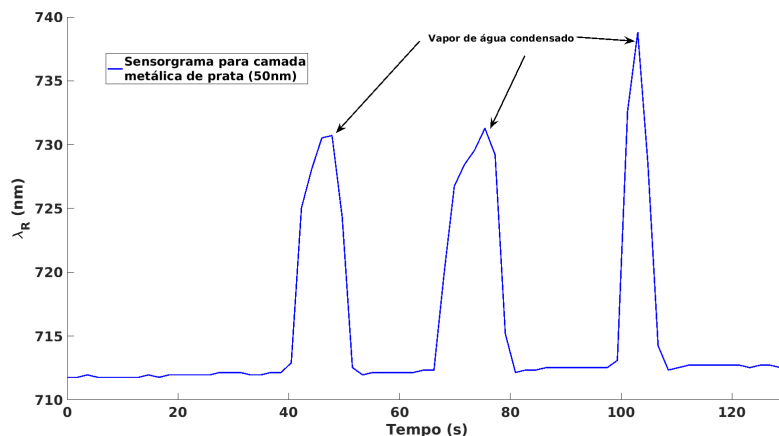


Figura 6.15 Sensorgrama apresenta a variação do comprimento de onda de ressonância quando o experimento é submetido a uma camada vapor de água condensado quando utilizada uma camada de 50 nm de prata.

O deslocamento do mínimo de ressonância, gerado após a exposição da superfície de grade a instantes de ar condensado exalado é mostrado no sensorgrama WIM da Figura 6.15. O fluxo de ar exalado seguiu os padrões de temperatura $38 \pm 2^\circ \text{C}$ se condensa na superfície de cobre a 23°C , tendo sua espessura máxima foi verificada independentemente por elipsometria a laser rápida (*Sentec GmbH*) a $110 \pm 10 \text{ nm}$. O sinal de saída digitalmente processado é uma alteração do índice de refração (RIU), proporcional à espessura do filme [49].

A mudança máxima de comprimento de onda alcançável foi de 26 nm. Após uma rápida condensação de vapor inicial, as moléculas de água estão dessorbing em uma taxa similar [52]. A espessura inicial da camada de água condensada foi determinada a $110 \pm 10 \text{ nm}$. A responsividade S_{gm}^{WIM} do sensor SPR na fase gasosa, obtida a partir do valor em RIU de uma película proteica, com espessura e índice de refração conhecidos [52] é redimensionado para o de uma película de água condensada conforme apresentada nos resultados anteriores para o ouro, compreendendo um índice de refração de 1,33. Logo, para uma camada de 110nm de vapor de água condensado é correto afirmar que a a responsividade é $0,73 \times 10^{-3} \times 110 = 80,3 \times 10^{-3} \text{ RIU}$.

A mudança máxima de comprimento de onda alcançável foi de 26 nm, conforme é apresentada no sensorgrama da Figura 6.10. Determinando a sensibilidade do sistema sensor a partir na grade de prata tem-se que:

$$S_{gm}^{WIM} = \frac{26 \text{ nm}}{80,3 \times 10^{-3} \text{ RIU}} = 323,78 \text{ nm/RIU} \quad (6.7)$$

Para calcular o limite de detecção, é preciso considerar a a variação entre os picos, que apresenta um valor $\Delta_{wr} = 6,2nm$. Assim, é possível determinar o LOD:

$$LOD = 3 \frac{\Delta_{wr}}{S_{gm}^{WIM}} = 3 \frac{6,2}{323,78nm/RIU} = 57,44 \times 10^{-3} RIU \quad (6.8)$$

Análise de resultados no modo AIM

A análise dos resultados AIM foram realizadas de modo similar aos dados WIM, resultando na comparação entre os resultados obtidos a partir da simulação e experimentalmente. No entanto, para o modo AIM não foi possível traçar curvas para detecção da variação do índice de refração da camada superior à camada metálica, pois devido a alta sensibilidade da câmera utilizada e a bancada de experimentos não ter os equipamentos necessários, durante uma possível inserção de vapor de água condensado ocorreram variações que diminuem a confiabilidade dos resultados.

Devido a inconstante variação os resultados de sensorgrama para todos os tipos de metal foram suprimidos, dispondo nesta seção apenas a comparação para as curvas SPR simuladas e experimentais.

Camada metálica de ouro

A partir dos resultados obtidos no estudo WIM, é possível diminuir a faixa de comprimentos de onda utilizados para o estudo no modo AIM. Conforme foram apresentados nos resultados WIM, durante a incidência de um feixe p-polarizado na grade metálica de ouro, para um ângulo de incidência de 40° , o comprimento de onda de ressonância compreende uma faixa de 800 a 820 nm [53].

Devido a limitações instrumentais, o comprimento de onda de 820 nm foi escolhido para realização da simulação e do experimento. As Figuras 6.16 e 6.17 apresentam os resultados simulação para o referido comprimento de onda para a simulação e o experimento, respectivamente.

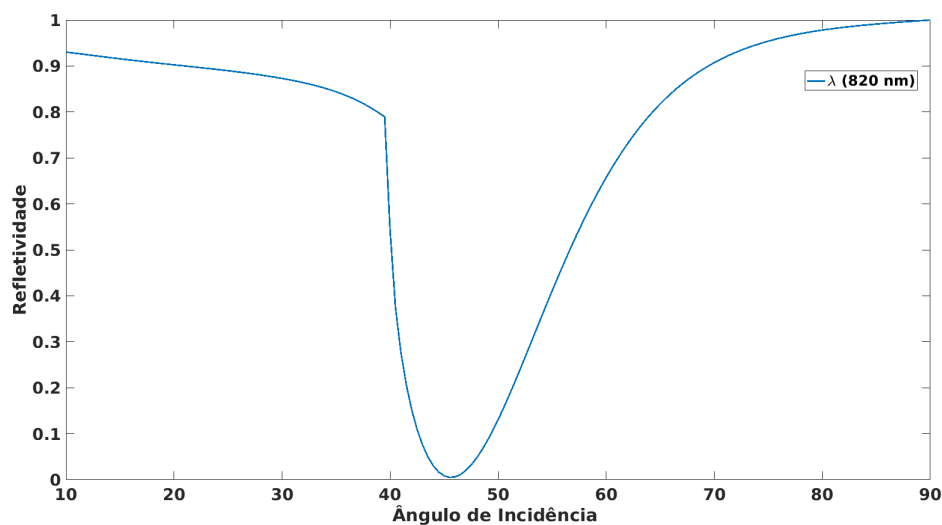


Figura 6.16 Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.

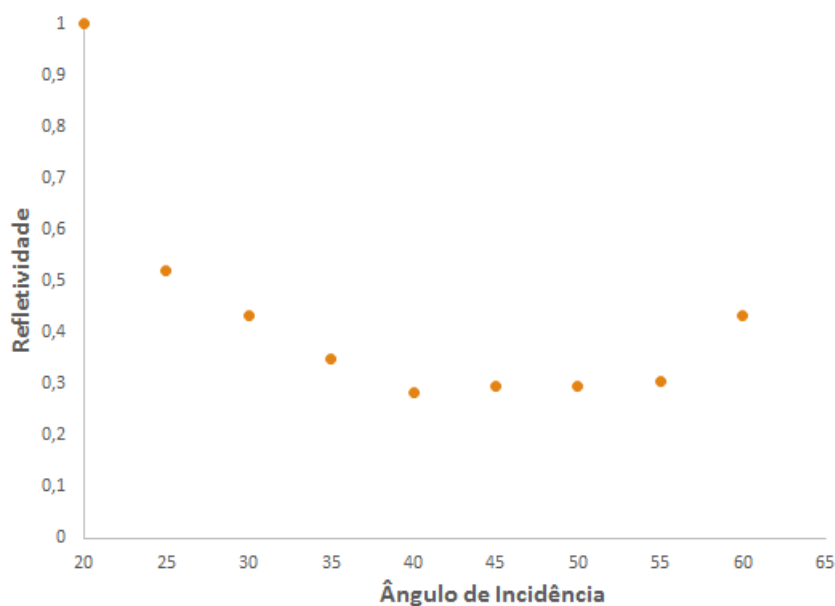


Figura 6.17 Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.

Ao analisar as Figuras 6.16 e 6.17 é possível afirmar que ambos concordam quanto ao ângulo de ressonância na grade metálica de ouro, apesar do ruído na curva do resultado experimental [48]. Tal variação se deve ao fato da alta sensibilidade da câmera, assim como a variação de luz no ambiente de medição. No entanto, é possível determinar a sensibilidade calculada a partir do *software* para uma mudança mínima no índice de refração, conforme é apresentado na Figura 6.18.

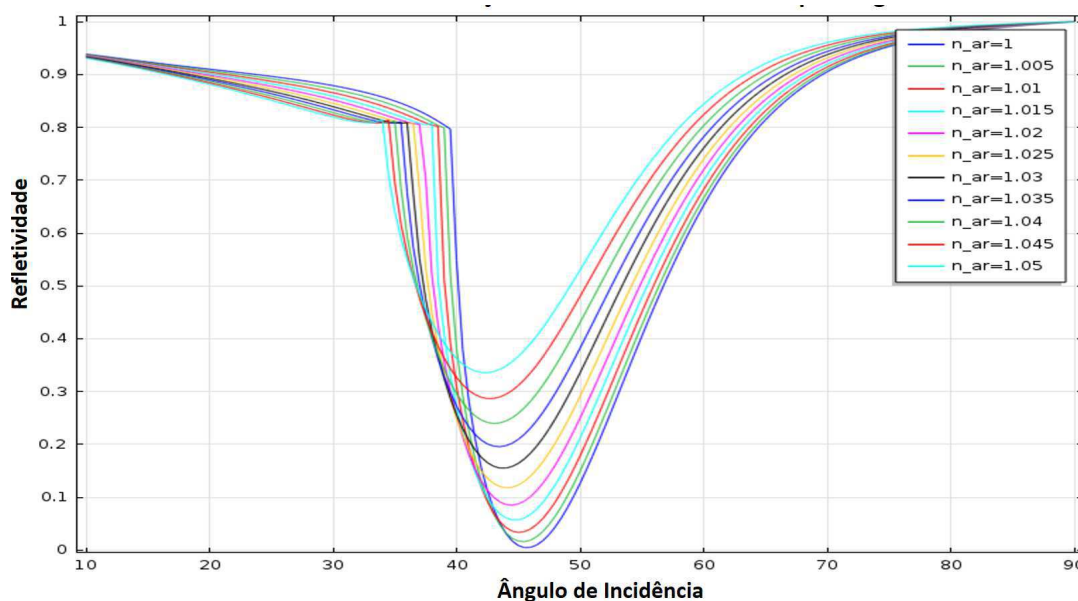


Figura 6.18 Influência do índice de refração na curva SPR para o índice do ar variando entre os valores de 1 a 1,05 para um estudo no modo AIM em uma grade metálica de ouro de espessura 50 nm.

Na Figura 6.18 é demonstrada a influência do índice de refração na curva SPR no modo AIM, para um feixe de luz incidente com comprimento de onda 820 nm. A partir da mudança do índice de refração em 0,05 é possível verificar um deslocamento de aproximadamente 4° na curva de ressonância, sendo assim possível calcular sua sensibilidade $S_{gm}^{AIM} = 4/0,05 = 80^{\circ}/RIU$ [48].

Camada metálica de cobre

Para o estudo AIM na grade metálica de cobre é apresentado apenas o resultado simulado, devido ao fato do metal cobre sofrer um processo de oxidação mais rápido que o ouro e a prata. Sendo o experimento AIM realizado meses depois do WIM, o dispositivo construído não apresentou boas condições para o experimento.

Para o comprimento de onda selecionado entre a faixa de ressonância determinada no estudo WIM, foi realizada a simulação variando o comprimento de onda que resultou no gráfico da Figura 6.19.

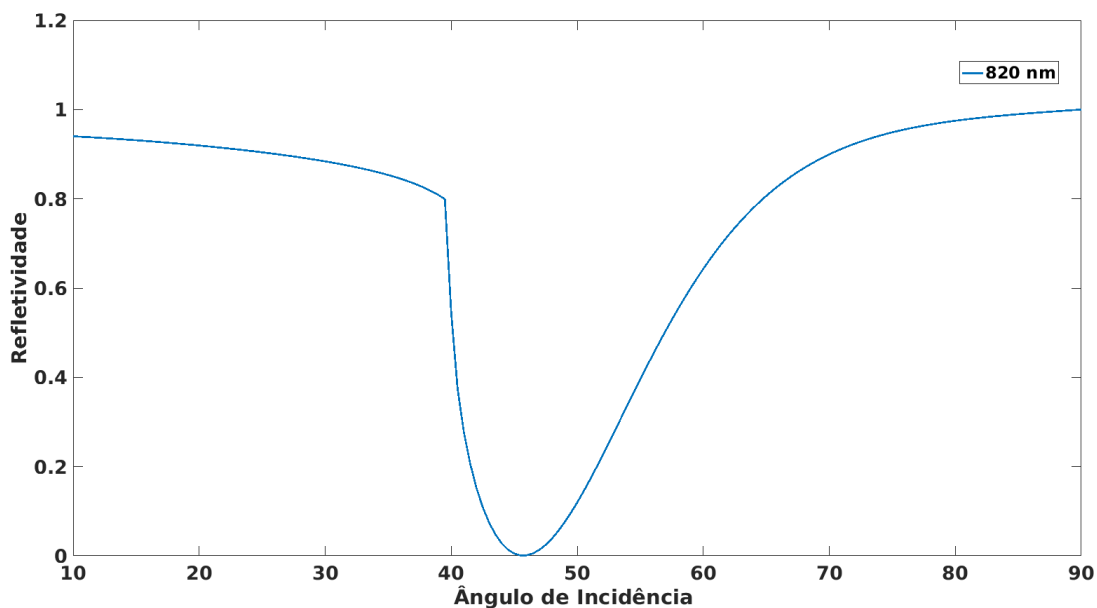


Figura 6.19 Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 40° e espessura da camada metálica 50 nm.

Comparando o resultado simulado para o cobre para os estudos AIM e WIM, é possível observar que há convergência dos resultados, pois para o comprimento de onda escolhido 820 nm, o ângulo de ressonância apresentado encontra-se em 45° . A sensibilidade é calculada a partir do *software* para uma mudança mínima no índice de refração.

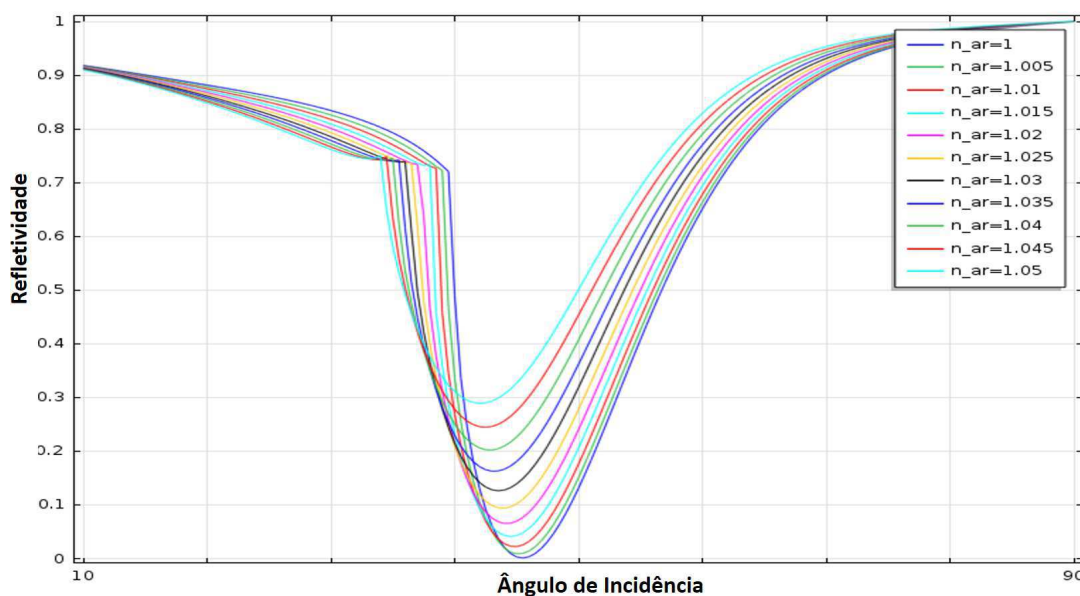


Figura 6.20 Influência do índice de refração na curva SPR para o índice do ar variando entre os valores de 1 a 1,05 para um estudo no modo AIM em uma grade metálica de cobre de espessura 50 nm.

A influência do índice de refração na curva de ressonância para um estudo no modo AIM é apresentada na Figura 6.20, para um feixe de luz incidente com comprimento de onda 820 nm. A partir da mudança do índice de refração em 0,05 é possível verificar um deslocamento de

aproximadamente $4,5^\circ$ na curva de ressonância, sendo assim possível calcular sua sensibilidade $S_{gm}^{AIM} = 4,5/0,05 = 90^\circ/RIU$.

Camada metálica de prata

Conforme foi citado anteriormente, o experimento AIM para o dispositivo construído com grade de prata foi realizado de forma distinta dos demais. Porém, a forma de captação dos dados e utilização do software ocorreram de forma idêntica. Para o experimento realizado no dispositivo com grade metálica de prata, foi escolhido o comprimento de onda de 670 nm, logo a simulação seguiu este parâmetro. Nas Figuras 6.21 e 6.22 são apresentados os resultados obtidos para a variação angular compreendendo na faixa de 10 a 90° .

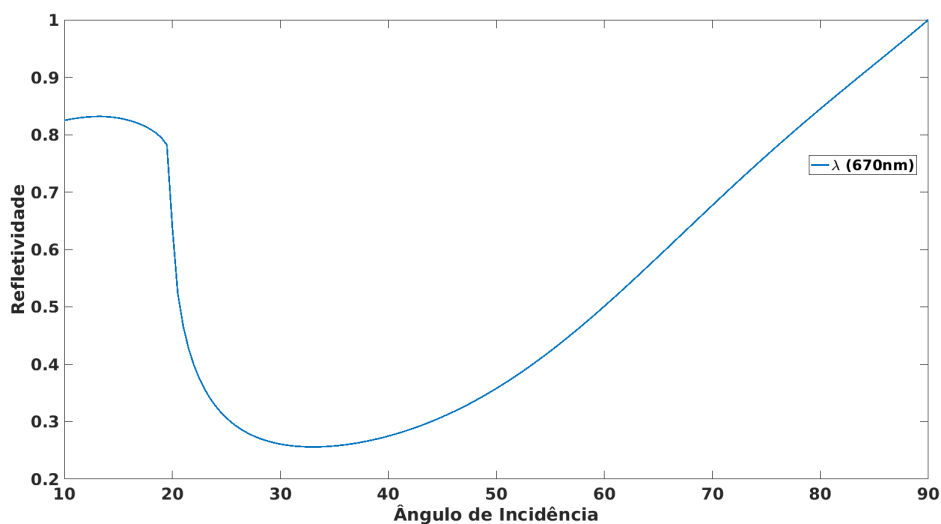


Figura 6.21 Curva de ressonância teórica para o ângulo de incidência 35° e espessura da camada metálica 50 nm de prata.

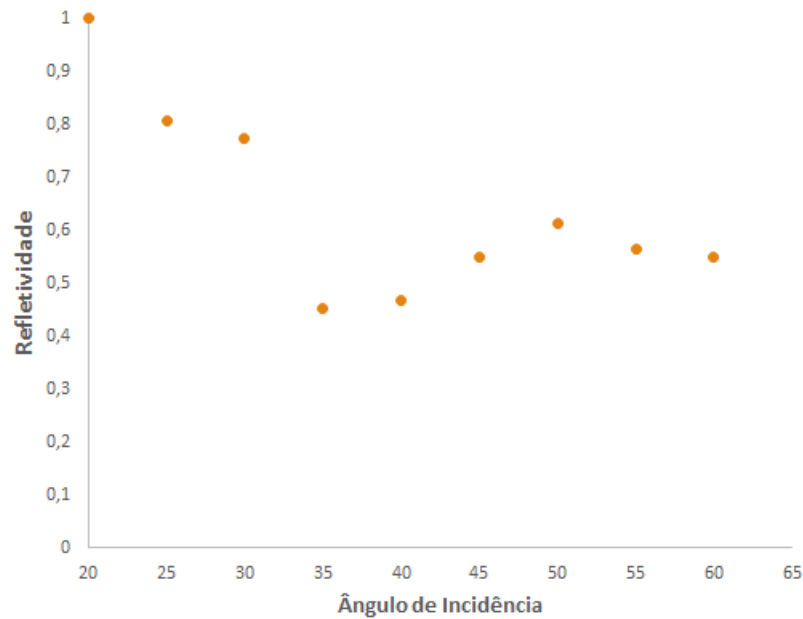


Figura 6.22 Curva de ressonância experimental para o ângulo de incidência 35° e espessura da camada metálica 50 nm de prata.

A sensibilidade calculada a partir do *software* para uma mudança mínima no índice de refração em uma interface com a grade metálica de prata é apresentada na Figura 6.18.

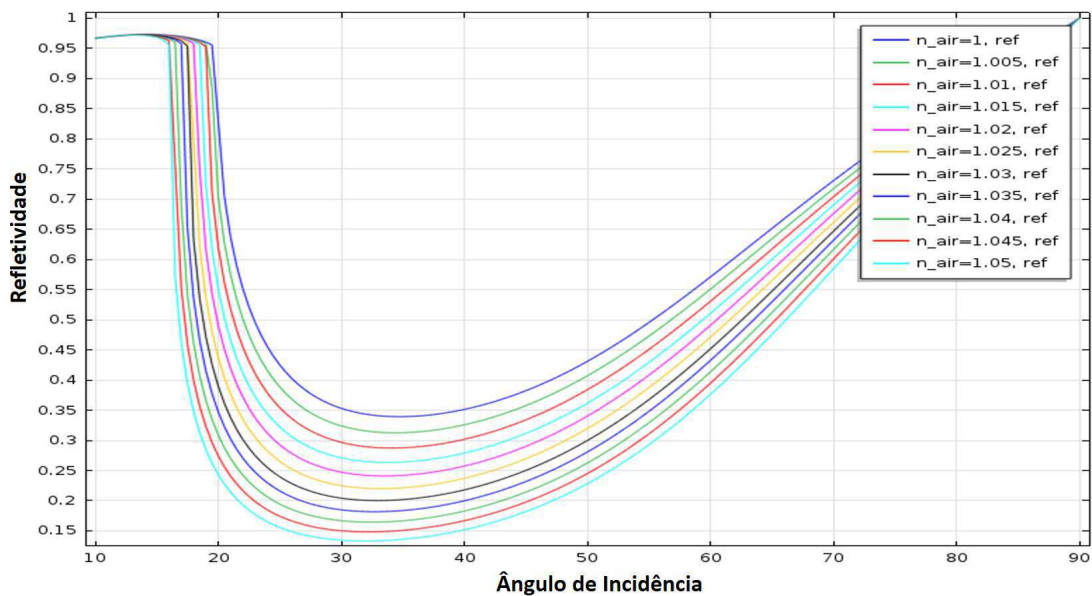


Figura 6.23 Influência do índice de refração na curva SPR para o índice do ar variando entre os valores de 1 a 1,05 para um estudo no modo AIM em uma grade metálica de prata de espessura 50 nm.

A partir da Figura 6.23 é possível verificar a influência do índice de refração na curva SPR no modo AIM, para um feixe de luz incidente com comprimento de onda 670 nm. Para uma mudança do índice de refração em 0,05 é possível verificar um deslocamento de aproximadamente 7° na curva de ressonância, sendo assim possível determinar a sua sensibilidade $S_{gm}^{AIM} = 7/0,05 = 140^\circ/RIU$.

Análise comparativa

Na tabela são apresentados os valores obtidos de sensibilidade para os três dispositivos construídos e testados nos dois modos de interrogação.

Tabela 6.1 Resultados de sensibilidade obtidos para os modos AIM e WIM

Camada metálica	S_{gm}^{WIM}	S_{gm}^{AIM}
ouro	87,13 nm/RIU	80°/RIU
cobre	92,93 nm/RIU	90°/RIU
prata	323,78 nm/RIU	140°/RIU

Em uma análise comparativa dos resultados obtidos é possível afirmar que o dispositivo optoeletrônico construído com a camada metálica de prata apresentou a maior sensibilidade para alterações gasosas, tanto no modo de estudo AIM quanto WIM.

Os resultados obtidos para o ouro e o cobre apresentam uma proximidade, demonstrando que a interação gasosa com a camada metálica ocorre de modo semelhante para ambos os metais. No entanto, é possível afirmar que o dispositivo construído com a camada metálica de cobre apresenta uma sensibilidade levemente maior que a do ouro.

A partir dos resultados de sensibilidade calculados, ressalta-se a viabilidade dos dispositivos com grade construídos para detecção de alterações gasosas.

CAPÍTULO 7

Conclusão

Após a realização das etapas para o desenvolvimento do sistema de controle multivariável na plataforma experimental, foram reunidos os resultados obtidos em simulação e nos testes experimentais, de modo que fosse avaliada a contribuição dada nesta dissertação de mestrado.

Este trabalho de dissertação apresenta estudos teóricos e práticos para um sistema de detecção de SPR baseado superfície de grade metálica, em escala nanométrica. A ferramenta computacional Comsol é apresentada como uma confiável solução para o cálculo da resposta SPR no modo fundamental. Simulações de todos os cenários experimentais construídos foram realizadas pela ferramenta, que apresentou resultados teóricos validados a partir da comparação das curva teóricas e práticas.

Com o objetivo de alcançar uma alta sensibilidade para a variação do índice de refração, três tipos de dispositivos optoeletrônicos SPR com mesma periodicidade foram confeccionados com metais distintos, sendo 50 nm para o ouro, 50 nm para a prata e 100 nm para cobre. Todos os dispositivos foram avaliados sob condições experimentais de teste similares, onde o analito utilizado consistiu em vapor de água condensado. Ao realizar uma análise crítica dos resultados simulados e experimentais em ambos os modos, é possível perceber que uma diferença mínima é encontrada entre os métodos utilizados. As curvas simuladas apresentam uma razão entre os campos de duas fontes de luz com polarizações distintas, P e S, incidentes direto na grade metálica. A curva SPR simulada, gerada pela razão P/S, é comparada com a curva de refletividade obtida experimentalmente, que é gerada por uma razão das curvas de refletividade (P/S), no entanto, depende do bom posicionamento e funcionamento dos receptores ópticos.

Além desses fatores é possível considerar características experimentais que não são considerados na simulação, como o fato de a deposição não ocorrer de forma perfeitamente linear, conforme é considerado no software. Outro ponto a ser ressaltado é que a simulação é realizada com a forma suavizada do perfil, através da primeira harmônica da expansão em série de Fourier, enquanto que o modelo de grade utilizado para experimento não altera.

Mesmo apresentando algumas características distintas entre simulação e prática, é possível afirmar que existe um acordo entre resultados experimentais e teóricos, que confirmam a viabilidade do sistema de detecção proposto.

Resultados de sensibilidade e limite de detecção apresentados demonstram que o sistema sensor construído com os diversos dispositivos com grade apresenta resultados satisfatórios quanto a detecção gasosa. Em uma análise comparativa entre os modelos de dispositivos confeccionados foi possível demonstrar que o sistema de sensor construído com filme fino periódico de prata exibiu um melhor desempenho do que um sistema de detecção equivalente feito com filme fino periódico de ouro e cobre. Análises de sensibilidade realizadas no modo AIM e WIM demonstraram que o transdutor de prata apresentou um melhor desempenho para detecção gasosa com resultados de $140^\circ/\text{RIU}$ no modo AIM e $420\text{nm}/\text{RIU}$ no modo WIM.

Perspectivas de trabalhos futuros

Como sugestão de trabalhos futuros, seguem os seguintes tópicos:

- Analisar a detecção do o sistema sensor para outros tipos de analitos;
- Otimização do sistema de captação da luz refletida, para os modos AIM e WIM;
- Analisar a deposição de mais de uma camada de metal diferente;
- Utilização de uma célula de fluxo para melhorar as condições de detecção e possibilitar a detecção líquida;

Referências Bibliográficas

- [1] B. D. Gupta, A. M. Shrivastav, and S. P. Usha, “Surface plasmon resonance-based fiber optic sensors utilizing molecular imprinting,” *Sensors*, vol. 16, no. 9, p. 1381, 2016.
- [2] Polyteknik AS, “Cryofox explorer 600 It,” Disponível em: <http://www.adnanotek.com/magnetron-sputtering-deposition-msd.html>. Acesso em: 27 abril 2017, 2014.
- [3] I. AJA INTERNATIONAL, “What is electron beam (e-beam) evaporation?” Disponível em:<http://www.ajaint.com/what-is-e-beam-evaporation.html>. Acesso em: 27 abril 2017.
- [4] R. B. Schasfoort and A. J. Tudos, *Handbook of surface plasmon resonance*. Royal Society of Chemistry, 2008.
- [5] E. Popov, *Gratings: theory and numeric applications*. Popov, Institut Fresnel, 2012.
- [6] X. Hoa, A. Kirk, and M. Tabrizian, “Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: a review of recent progress,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 23, no. 2, pp. 151–160, 2007.
- [7] A. Baba, K. Kanda, T. Ohno, Y. Ohdaira, K. Shinbo, K. Kato, and F. Kaneko, “Multi-mode surface plasmon excitation on metallic diffraction gratings,” in *Proceedings of the International Symposium on Electrical Insulating Materials*. IEEE, 2008, pp. 219–221.
- [8] S.-Y. Chou, W.-Y. Meng, K.-C. Chiu, C.-M. Lin, Y.-S. Lan, N.-J. Cheng, and J.-N. Yih, “Surface plasmon resonance biosensor based on compact discs,” in *Nano/Molecular Medicine and Engineering (NANOMED), IEEE International Conference on*. IEEE, 2009, pp. 231–234.
- [9] G. O. Cavalcanti, “Caracterizacao precisa de filmes metalicos e novas propostas de transdutores opticos por ressonancia de plasmons de superficie,” Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.
- [10] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, “Surface plasmon resonance sensors: review,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 54, no. 1, pp. 3–15, 1999.

-
- [11] G. Ruffato and F. Romanato, "Grating-coupled surface plasmon resonance in conical mounting with polarization modulation," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 13, pp. 2718–2720, Jul 2012.
- [12] L. O. Diniz, "Modelagem de dispositivos opticos em escala nanometrica," Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.
- [13] L. C. Oliveira, "Sistema computacional para biossensor baseado na ressonancia de plasma de superficie," Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2011.
- [14] T. A. T. de Sousa, "Contribuição ao estudo de tecnicas de extração de parametros para bio-sensores opticos," Dissertação de mestrado, Universidade federal de Campina Grande, 2013.
- [15] M. Jory, P. Vukusic, and J. Sambles, "Development of a prototype gas sensor using surface plasmon resonance on gratings," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 17, no. 3, pp. 203–209, 1994.
- [16] E. Fontana, "Theoretical and experimental study of the surface plasmon resonance effect on a recordable compact disk," *Applied optics*, vol. 43, no. 1, pp. 79–87, 2004.
- [17] N. Bonod, E. Popov, and R. C. McPhedran, "Increased surface plasmon resonance sensitivity with the use of double fourier harmonic gratings," *Optics express*, vol. 16, no. 16, pp. 11 691–11 702, 2008.
- [18] Y. Kagawa, M. Satoh, T. Numata, H. Ishida, and N. Umeda, "Compact spr gas sensor for mobile robot olfaction using metal nanostructure and led light source," in *Sensors, 2007 IEEE*. IEEE, 2007, pp. 628–631.
- [19] P. D. Flammer, T. E. Furtak, C. G. Durfee, R. T. Collins, and R. E. Hollingsworth, "Grating coupling with hybrid plasmonic/dielectric structure efficiently converts light to surface plasmons," in *Quantum Electronics and Laser Science Conference*. Optical Society of America, 2010, p. JThE17.
- [20] C. Hu, "Surface plasmon resonance sensor based on diffraction grating with high sensitivity and high resolution," *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 122, no. 21, pp. 1881–1884, 2011.
- [21] W. Wei, J. Nong, G. Zhang, L. Tang, X. Jiang, N. Chen, S. Luo, G. Lan, and Y. Zhu, "Graphene-based long-period fiber grating surface plasmon resonance sensor for high-sensitivity gas sensing," *Sensors*, vol. 17, no. 1, p. 2, 2016.
- [22] P. K. Teotia and R. Kaler, "Multilayer with periodic grating based high performance spr waveguide sensor," *Optics Communications*, 2016.

-
- [23] Z. Luo, T. Suyama, X. Xu, and Y. Okuno, "A grating-based plasmon biosensor with high resolution," *Progress In Electromagnetics Research*, vol. 118, pp. 527–539, 2011.
- [24] J.-N. Yih *et al.*, "Grating-coupled surface-plasmon-resonance disc biosensor for monitoring growth of self-assembled monolayer," *Sensors and Materials*, 2013.
- [25] H.-J. Zhao, Y.-Y. Tian, and J.-H. Lei, "Gas sensors for refractive index detection using surface plasmon resonance on nanosystem," in *International Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO)*. International Society for Optics and Photonics, 2014, pp. 92 332B–92 332B.
- [26] R. Ma, Y. Liu, Z. Yu, Y. Zhang, L. Chen, D. Wu, Y. Li, and H. Ye, "The sensing characteristics of periodic staggered surface plasmon gratings," *Optics Communications*, vol. 381, pp. 391–395, 2016.
- [27] K. Lin, Y. Lu, J. Chen, R. Zheng, P. Wang, and H. Ming, "Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity," *Optics express*, vol. 16, no. 23, pp. 18 599–18 604, 2008.
- [28] E. A. Bezus, L. L. Doskolovich, and V. A. Soifer, "Near-wavelength diffraction gratings for surface plasmon polaritons," *Optics letters*, vol. 40, no. 21, pp. 4935–4938, 2015.
- [29] B. Bodermann and G. Ehret, "Comparison of different approaches for modelling microscope images on the basis of rigorous diffraction calculation," in *Optical Metrology*. International Society for Optics and Photonics, 2005, pp. 585 809–585 809.
- [30] D. Sarid and W. Challener, *Modern introduction to surface plasmons: theory, Mathematica modeling, and applications*. Cambridge University Press, 2010.
- [31] S. H. Zaidi, M. Yousaf, and S. R. Brueck, "Grating coupling to surface plasma waves. i. first-order coupling," *JOSA B*, vol. 8, no. 4, pp. 770–779, 1991.
- [32] R. M. de Carvalho, S. Rath, and L. T. Kubota, "Spr-uma nova ferramenta para biossensores," *Química Nova*, vol. 26, no. 1, pp. 97–104, 2003.
- [33] F. L. Maximino, "Caracterização de plasmons de superfície em filmes de metais nobres através de tunelamento ótico," Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2011.
- [34] E. Fontana, "Thickness optimization of metal films for the development of surface-plasmon-based sensors for nonabsorbing media," *Applied optics*, vol. 45, no. 29, pp. 7632–7642, 2006.
- [35] R. COMSOL, "Module user's guide," 2012.

-
- [36] E. Fontana, “Eletromagnetismo, Parte II,” 2013. [Online]. Available: <http://www3.ufpe.br/fontana/Eletromagnetismo2/>
- [37] R. Ritchie, E. Arakawa, J. Cowan, and R. Hamm, “Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction,” *Physical Review Letters*, vol. 21, no. 22, p. 1530, 1968.
- [38] H. Raether, *Surface plasmons on smooth surfaces*. Springer, 1988.
- [39] W. Challener, R. Ollmann, and K. Kam, “A surface plasmon resonance gas sensor in a compact disc format,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 56, no. 3, pp. 254–258, 1999.
- [40] C. A. Palmer and E. G. Loewen, *Diffraction grating handbook*. Newport Corporation Springfield, Ohio, USA, 2005.
- [41] N. Sedoglavich, R. Künnemeyer, S. Talele, and J. Sharpe, “Interferometric surface plasmon resonance based on low-cost grating substrates,” in *Biomedical Optics (BiOS)*. International Society for Optics and Photonics, 2007, pp. 64 500S–64 500S.
- [42] P. B. Johnson and R.-W. Christy, “Optical constants of the noble metals,” *Physical review B*, vol. 6, no. 12, p. 4370, 1972.
- [43] E. Fontana, “Chemical sensing with gold coated optical fibers,” in *Microwave and Optoelectronics Conference. SBMO/IEEE MTT-S, APS and LEOS-IMOC’99. International*, vol. 2. IEEE, 1999, pp. 415–419.
- [44] L. C. Oliveira, “Construção e caracterização de sensores spr: Influência da camada metálica e do substrato dielétrico.” Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, 2016.
- [45] J. Homola, I. Koudela, and S. S. Yee, “Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 54, no. 1, pp. 16–24, 1999.
- [46] A. Shrivastava and V. Gupta, “Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods,” *Chronicles of Young Scientists*, vol. 2, no. 1, pp. 21–21, 2011.
- [47] E. P. Rodrigues, L. C. Oliveira, A. M. N. Lima, T. A. T. Sousa, and H. F. Neff, “Surface plasmon resonance features of corrugated gold films: wavelength interrogation mode for exhaled gas detection,” in *Proceedings of the "Joint IMEKO TC1-TC7-TC13 Symposium: Measurement Science Challenges in Natural and Social Sciences*. IMEKO, 2017, no prelo.

-
- [48] —, “Surface plasmon resonance features of corrugated copper and gold films: Grating mode operation with wavelength interrogation,” in *Proceedings of the 2nd International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers*. IEEE, 2017, no prelo.
- [49] C. Thirstrup, W. Zong, M. Borre, H. Neff, H. Pedersen, and G. Holzhueter, “Diffractive optical coupling element for surface plasmon resonance sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 100, no. 3, pp. 298–308, 2004.
- [50] B. L. Giacchini, “Uma breve introdução ao método dos elementos finitos,” *Departamento de Matemática: Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais*, 2012.
- [51] Polytechnik AS, “Cryofox explorer 600 lt,” Disponível em: <http://www.polytechnik.com/PDF/Explorer600LT.pdf>. Acesso em: 27 abril 2017, 2010.
- [52] H. Neff, H. Laborde, and A. Lima, “Periodic protein adsorption at the gold/biotin aqueous solution interface: evidence of kinetics with time delay,” *Scientific reports*, vol. 6, 2016.
- [53] E. P. Rodrigues, L. C. Oliveira, A. M. N. Lima, T. A. T. Sousa, and H. F. Neff, “Sensing properties of the grating excited surface plasmon resonance in the angular interrogation mode,” in *Proceedings of the 17th Microelectronics Students Forum*. SBC, 2017, no prelo.