

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E COMPUTAÇÃO

ALINE DOS SANTOS ALMEIDA

ANÁLISE TEÓRICA DE SISTEMAS BASEADOS NA CONDIÇÃO DE RESSONÂNCIA
DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE PARA APLICAÇÕES EM SENSORIAMENTO NO
VISÍVEL E INFRAVERMELHO MÉDIO

São Paulo
2022

ALINE DOS SANTOS ALMEIDA

ANÁLISE TEÓRICA DE SISTEMAS BASEADOS NA CONDIÇÃO DE RESSONÂNCIA
DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE PARA APLICAÇÕES EM SENSORIAMENTO NO
VISÍVEL E INFRAVERMELHO MÉDIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutora em Engenharia Elétrica.

ORIENTADOR: PROF. DR. CHRISTIANO JOSÉ SANTIAGO DE MATOS

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. DARIO BAHAMON

São Paulo
2022

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da Mackenzie
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A447a

Almeida, Aline dos Santos

ANÁLISE TEÓRICA DE SISTEMAS BASEADOS NA CONDIÇÃO DE
RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE PARA APLICAÇÕES EM
SENSORIAMENTO NO VISÍVEL E INFRAVERMELHO MÉDIO [recurso
eletrônico] / Aline dos Santos - Almeida.

3972 KB ; il.

Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Computação) -
Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2022.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Christiano jose Santiago de Matos

Referências Bibliográficas: f. 80 -88

1. Ressonância de Plásmons de Superfície. 2. ito. 3. Sensibilidade. 4.
Infravermelho. I. Matos, Christiano jose Santiago de, *orientador(a)*.II.
Ardila Dario Andres Bahamon, *coorientador(a)*.III. Título.

Bibliotecário Responsável: Maria Gabriela Brandi Teixeira - CRB 8/6339

Folha de Identificação da Agência de Financiamento

Autor: ALINE DOS SANTOS ALMEIDA

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Elétrica e Computação

Título do Trabalho: ANÁLISE TEÓRICA DE SISTEMAS BASEADOS NA CONDIÇÃO DE RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE PARA APLICAÇÕES EM SENSORIAMENTO NO VISÍVEL E INFRAVERMELHO MÉDIO

O presente trabalho foi realizado com o apoio de ¹:

- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- Instituto Presbiteriano Mackenzie/Isenção integral de Mensalidades e Taxas
- MACKPESQUISA - Fundo Mackenzie de Pesquisa
- Empresa/Indústria:
- Outro:

¹ **Observação:** caso tenha usufruído mais de um apoio ou benefício, selecione-os.

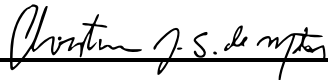
ALINE DOS SANTOS ALMEIDA

ANÁLISE TEÓRICA DE SISTEMAS BASEADOS NA CONDIÇÃO DE
RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE PARA APLICAÇÕES EM
SENSORIAMENTO NO VISÍVEL E INFRAVERMELHO MÉDIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutora em Engenharia Elétrica.

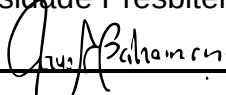
Aprovada em 02 de Fevereiro de 2022.

BANCA EXAMINADORA



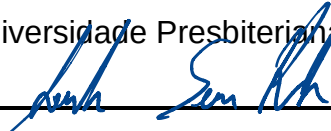
Prof. Dr. Christiano Jose Santiago de Matos

Universidade Presbiteriana Mackenzie




Prof. Dr. Dario Andres Bahamon Ardila

Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Leandro Seixas Rocha

Universidade Presbiteriana Mackenzie



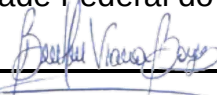
Prof.^a Dr.^a Jessica Eliza Silva Fonsaca

Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Daniel Grasseschi

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Ben Hur Viana Borges

Universidade de São Paulo – São Carlos

Dedico esse trabalho à minha mãe Aparecida e *inmemorian* à minha avó Irene, mulheres fortes, corajosas e determinadas, que inspiram minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por Sua infinita misericórdia e por Seu imensurável amor.

Aos meus pais Aparecida e Elias pela compreensão, principalmente, nos momentos mais difíceis desta jornada.

À minha tia Lucile, pelo apoio e ajuda contínuos ao longo de todo o processo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Christiano J. S. de Matos e coorientador Prof. Dr. Dario A. Bahamon por guiarem a elaboração deste trabalho com sabedoria e paciência.

Ao Prof. Dr. Christiano J. S. de Matos por sempre acreditar e me incentivar, mesmo quando as circunstâncias me fizeram duvidar.

Ao fundo Mackenzie de Pesquisa (Mackpesquisa) pelos recursos destinados a este trabalho.

Aos colegas do Mackgraphe, em especial, Rodrigo, Pilar, Alexandre e Vinícius pela ajuda em todas as horas.

RESUMO

Esta tese apresenta uma análise teórica utilizando simulações numéricas no software Matlab de sistemas baseados na condição de ressonância de plásmons de superfície (em inglês, *Surface Plasmon Resonance*, SPR) no visível, tendo como material plasmônico o ouro, e no infravermelho médio, explorando o óxido metálico transparente ITO (em inglês, *Indium Tin Oxide*), para sensoriamento químico e biossensoriamento. Para os estudos no visível será considerado o analito (substância de interesse) em meio aquoso. Já no infravermelho, o analito em estudo será a concentração de água presente no biocombustível etanol. A principal motivação deste trabalho foi a recente necessidade de desenvolvimento de novos biossensores para detecção de compostos químicos e biológicos prejudiciais ao ser humano. Um sensor químico, ou biossensor, convencional baseado em SPR é composto por um sistema multicamadas Prisma/Condutor/Analito. O analito é responsável por mudar o índice de refração próximo à superfície detectora, alterando a condição de SPR. O condutor comumente utilizado é um filme de ouro. Porém, no infravermelho, o ouro sofre perdas ópticas, e, neste caso, o ITO mostra-se mais adequado para geração de plásmons polárítos de superfície. A respeito do desempenho de sensores, a literatura reporta que, além de melhorar a fixação de biorreceptores e proteger contra oxidação, a adição de camadas de grafeno é capaz de aumentar a sensibilidade de sistemas baseados na condição de SPR do ouro. Um dos desafios desse trabalho foi, portanto, desenvolver um modelo teórico para um sistema multicamadas utilizando os coeficientes de Fresnel e as equações resultantes do método da matriz de transferência para o estudo da sensibilidade, bem como compreender a real influência do grafeno no desempenho de sistemas baseados na condição de SPR do ouro reportados na literatura. Neste estudo, o grafeno foi modelado de três maneiras distintas: como condutividade superficial (modelo 2D), como filme fino isotrópico e anisotrópico (modelos 3D). Os resultados mostraram que o aumento de sensibilidade utilizando o modelo 3D isotrópico reportado na literatura não é real, pois o grafeno deve ser modelado como uma condutividade superficial, ou como um filme fino anisotrópico, sendo que utilizando qualquer um desses dois tipos de modelamento não é possível obter aumento significativo de sensibilidade. Já no infravermelho, os resultados obtidos demonstraram que a sensibilidade em termos de unidade de índice de refração por concentração de água em etanol (RIU/%) é ~ 5 vezes maior que no visível, tornando sistemas baseados na condição de SPR do ITO muito atrativos para construção de sensores químicos e biossensores.

Palavras-chave: Ressonância de Plásmons de Superfície, ITO, Sensibilidade, Infravermelho.

ABSTRACT

This thesis presents a theoretical analysis using software simulations of systems based on the Surface Plasmons Polaritons (SPPs) excited in gold and ITO films, with surface plasmon resonance (SPR) condition in the visible and mid-infrared (M-IR) spectrum range, for chemical and biosensing. The analysis in the visible considers the analyte (target substance) in aqueous medium. In M-IR, the analyte will be the concentration of water present in the ethanol biofuel. The main motivation for this work was the recent need to develop new biosensors for detecting chemical and biological harmful compounds. A conventional SPR sensor is composed of a multilayer system: Prism/Conductor/Analyte. The analyte is responsible for changing the refractive index near the sensing surface, thus, changing the SPR condition. The commonly used plasmonic material is a gold film. However, in the infrared, gold suffers from optical losses, and, in this case, ITO is more suitable for generating SPPs in this region of the spectrum. Regarding the SPR sensor's performance, graphene is known to offer better bioreceptors' fixation and protect materials against oxidation. Besides that, the literature has reported that adding graphene layers increases the sensitivity of systems based in the gold's SPR. One of the main challenges of this work was, therefore, to develop a theoretical model for a multilayer system using Fresnel coefficients and the equations resulting from the transfer matrix method to study the sensitivity, as well as to understand the real influence of graphene in the system performance. In the present work, graphene was modeled in three different ways: as surface conductivity (2D model), and as an isotropic and an anisotropic thin film (3D models). The results showed that the increase in sensitivity using the 3D isotropic model reported in the literature is artificial, as graphene must be modeled as a surface conductivity or as an anisotropic thin film; when adopting either of these two last models there is no significant increase in the system's sensitivity. In the infrared, our results point that the sensitivity in terms of refractive index unit per concentration of water in ethanol (RIU/%) is ~ 5 times higher than in the visible, which make systems based in the ITO's SPR very attractive for building chemical and biosensors.

Keywords: Surface Plasmon Resonance, ITO, Sensitivity, Infrared.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE E MATERIAIS PLASMÔNICOS	19
	2.1 PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE	19
	2.2 METAIS NOBRES.....	24
	2.3 ÓXIDOS METÁLICOS TRANSPARENTES	26
	2.4 SEMICONDUTORES ALTAMENTE DOPADOS.....	35
	2.5 MATERIAIS 2D.....	37
3	EXCITAÇÃO DE PLÁSMONS EM SISTEMAS MULTICAMADAS.....	38
	3.1 ACOPLAMENTO DA LUZ: CONFIGURAÇÃO KRETSCHMANN-RAETHER ...	38
	3.2 REFLEXÃO DA LUZ E A MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA	40
4	SENSORES QUÍMICOS E BIOSSENSORES BASEADOS EM RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE	43
	4.1 PARÂMETROS DE SENSIBILIDADE	47
5	ANÁLISE TEÓRICA DA INFLUÊNCIA DO GRAFENO NA SENSIBILIDADE DE UM SISTEMA BASEADO NA SPR DO OURO	49
	5.1 MODELO TEÓRICO DO SISTEMA	53
	5.1.1 Modelamento do grafeno	55
	5.2 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO	57
	5.2.1 Efeito do grafeno monocamada na sensibilidade do sistema.....	57
	5.2.2 Efeito do grafeno multicamadas na sensibilidade do sistema	59
6	ANÁLISE TEÓRICA DE UM SISTEMA BASEADO NA SPR DO ITO PARA O CONTROLE DE QUALIDADE DO ETANOL.....	64
	6.1 MODELO TEÓRICO DO SISTEMA	66
	6.2 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO	69
	6.2.1 Caracterização dos plásmons de superfície do ITO em etanol/água	69
	6.2.2 Sensibilidade da SPR do ITO à variação da concentração de água	73
	6.2.3 Comparação com sistema baseado na SPR do ouro.....	73
7	CONCLUSÕES	78
	BIBLIOGRAFIA	80
	ANEXO I – MONTAGEM E MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE REFLETIVIDADE DE UM FILME DE ITO	89
	ANEXO II – DERIVAÇÕES MATEMÁTICAS.....	91

ANEXO III - CÓDIGO BASE PARA SIMULAÇÕES	99
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	107

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** (a) Ilustração da propagação de plásmos de superfície na direção x , com (b) decaimento exponencial na direção perpendicular à interface (z). Adaptada de [30]. Licenciado sob CC BY-NC-ND 2.0. 19
- Figura 2.** Representação esquemática dos campos elétrico e magnético na interface entre dielétrico (meio 1) e condutor (meio 2) na polarização p (TM). 20
- Figura 3.** Relação de dispersão para a prata: As curvas contínuas mostram os SPPs excitados na interface prata/ar (vermelha) e na interface prata/sílica (azul). As retas tracejadas-pontilhadas mostram a luz propagando-se pelo ar (vermelha) e pela sílica (azul). Os valores da constante dielétrica da sílica ($\epsilon_1 = \epsilon_{SiO_2} = 2,25$) e da prata $\epsilon_2 = \epsilon_{Ag}$ foram retiradas de Maier [1] e dos dados experimentais reportados em Johnson e Christy [34], respectivamente. 23
- Figura 4.** Parte imaginária experimental da constante dielétrica do cobre (linha pontilhada) como soma das perdas calculadas por transições eletrônicas interbandas (linha contínua) e por espalhamento de elétrons livres por modos vibracionais (linha tracejada). Adaptado de West *et al* [37], com permissão da Wiley VCH. 25
- Figura 5.** Comparação da constante dielétrica para a prata (Ag), em vermelho; e ouro (Au), em azul: (a) parte real, ϵ' , e (b) parte imaginária, ϵ'' , para os mesmos materiais. Valores extraídos de medidas experimentais de Johnson e Christy [34]. 26
- Figura 6.** Espectros de refletividade em função do número de onda. As linhas contínuas em vermelho e tracejadas em azul representam o espectro coletado em ângulos maiores de incidência ($\sim 52^\circ$) e menores ($\sim 41,5^\circ$), respectivamente. As linhas em preto representam o espectro coletado em intervalos de $0,7^\circ$ entre $41,5^\circ \sim 52^\circ$. (a-b) Variação da concentração de portadores: $n = 1,4 \cdot 10^{21}$ (a) e $8,7 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ (b). As linhas verticais em vermelho mostram o deslocamento da frequência de SPR. (c-e) Variação da mobilidade eletrônica $\mu = 32$ (c), 23 (d) e $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (e). As setas em laranja mostram o alargamento da curva de refletividade. Adaptado de Losego *et al* [45], com permissão da AIP Publishing. 28
- Figura 7.** Estruturas analisadas teoricamente utilizando filmes de ITO para otimizar o desempenho de sensores plasmônicos (a) Han *et al* [47], (b) Han e Wu [48] e (c) Huang *et al* [49] (licenciado sob CC BY 4.0). 30

Figura 8. Constante dielétrica do AZO, GZO e prata: curvas contínua, tracejada e pontilhada, respectivamente. (a) Parte real, ϵ' , e (b) parte imaginária, ϵ'' . Adaptado de West *et al* [37], com permissão da Wiley VCH.31

Figura 9. (a) Constantes dielétricas efetivas do metamaterial hiperbólico na direção paralela ϵ_{\parallel} e perpendicular ϵ_{\perp} à estrutura multicamadas AZO/ZnO. A parte real da constante dielétrica (ϵ_{\parallel}' e ϵ_{\perp}') é representada pelas curvas contínuas, e a parte imaginária (ϵ_{\parallel}'' e ϵ_{\perp}'') pelas curvas em pontilhado, na direção paralela (azul) e perpendicular (verde). (b) Simulações com feixe incidente em $2\mu\text{m}$ e 40° sobre o metamaterial hiperbólico (com posição destacada pelo retângulo laranja), mostrando refração positiva (à esquerda) e negativa (à direita). Adaptado de Naik *et al* [50], com permissão da PNAS.32

Figura 10. Relação de dispersão para o FTO: frequência ω e correspondente comprimento de onda λ incidente em função da parte real do vetor de onda de SPPs k . A curva tracejada azul mostra os SPPs excitados na interface FTO/ar; já a curva tracejada-pontilhada vermelha ilustra os SPPs na interface FTO/vidro. As retas contínua e tracejada mostram a luz propagando-se pelo ar e pelo vidro, respectivamente. No *inset*: $\text{diel}_{1,2}=\text{ar/vidro}$, \mathbf{q} é o vetor de onda e θ é o ângulo da luz incidente. Adaptado de [54].33

Figura 11. (a) Constante dielétrica complexa medida na faixa de $1,6 \sim 12 \mu\text{m}$ utilizando um elipsômetro espectroscópico de ângulo variável (IR-Vase, J. A. Woollam): linhas contínuas vermelha (parte imaginária) e preta (parte real); as linhas tracejadas mostram o ajuste a partir dos parâmetros determinados pelo modelo de Drude. (b) Caracterização dos SPPs gerados no filme de FTO: comprimento de propagação, L_x ; e profundidade de penetração a partir da interface FTO/ar: no condutor, p_c , e no dielétrico, p_d [55].34

Figura 12. Mínimo de refletividade indicando a geração de SPPs em um filme de 520 nm de CdO:Dy com $\mu= 478 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $n= 1,3 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ sobre substrato de MgO [58].35

Figura 13. Comparação das constantes dielétricas do ouro (curvas amarelas) e da prata (curvas cinzas) com materiais plasmônicos alternativos com os de metais convencionais: TiN (curvas azuis), ZrN (curvas verdes) e TCOs (AZO, GZO e ITO) (curvas coloridas sobrepostas). Partes real (a) e (b) imaginária. As setas mostram as faixas de comprimento de onda em que os nitretos e os TCOs são respectivamente metálicos [60].36

Figura 14. Incidência de luz diretamente na interface dielétrico/condutor.38

Figura 15. Configurações de (a) *Kretschmann-Raether* e (b) *Otto* para excitação de plásmons de superfície.39

Figura 16. Acoplamento da luz aos plásmons de um condutor por: (a) grades e (b) guia de onda para excitação de plásmons de superfície. Adaptado de [1], [29].	40
Figura 17. A refletividade em função do comprimento de onda ou ângulo de incidência. O mínimo da refletividade ocorre na condição de ressonância de plásmons de superfície[31].	40
Figura 18. Sistema utilizado para definição dos campos elétricos e magnéticos incidentes, refletidos e transmitidos.	41
Figura 19. Sistema utilizado para o cálculo da refletividade em um sistema de (a) três e (b) quatro meios.	42
Figura 20. Representação esquemática de um sensor químico composto por um sistema receptor/transdutor.	43
Figura 21. Esquema de um biossensor refractométrico.	44
Figura 22. (a) Esquema de biossensoriamento plasmônico. Adaptado de [69]. (b) Ilustração do funcionamento de um sensor plasmônico com deslocamento angular/em comprimento de onda. O comprimento de onda ou ângulo de ressonância se desloca à medida que o índice de refração na interface analito/material plasmônico muda de n (curva preta contínua) para $n + \Delta n$ (curva pontilhada).	45
Figura 23. (a) Esquema de um biossensor convencional baseado na SPR do ouro[31]. (b) Exemplo de filme de ouro ativado com 8-Amino 1-octanotiol (“ligante”) que irá conectar-se aos biorreceptores, adaptado de [75]. Licenciado sob CC BY-NC-SA 3.0. (c) Exemplo de esquema de um biossensor baseado na SPR do ouro, funcionalizado com a molécula “ligante”, camada biorreceptora estreptavidina-aptâmero biotinilados e molécula alvo [76]. Licenciado sob CC BY-NC-SA 3.0.	46
Figura 24. Esquema para determinação de FWHM, em °	47
Figura 25. (a) Esquema para medições de refletividade elipsométrica (Ψ) baseada na SPR de um filme de 43,5 nm de cobre. Ψ em função do comprimento de onda para cobre exposto ao ar, $\theta_i = 49,5^\circ$: (b) curva preta: recente; vermelha: após 30 dias de exposição, e (c) cobre revestido com uma camada de grafeno, $\theta_i = 49^\circ$: curva preta: recente; vermelha: após 6 meses de exposição [82]. Licenciado sob CC BY-NC-ND 4.0.	50
Figura 26. (a), (b), (c): Configuração dos sensores propostos teoricamente. (d), (e) e (f): Sensibilidade angular com o aumento de camadas de grafeno para Bhavsar e Prabhu [26] (licenciado sob CC BY 3.0), Wu <i>et al.</i> [14] e Saifur <i>et al.</i> [27] (licenciado sob CC BY-NC-ND 4.0), respectivamente.	50

Figura 27. (a) Modelo teórico do sistema multicamadas composto por silício/grafeno/silício utilizado por Bludov *et al* [36] para calcular a refletividade nas polarizações p (curva em vermelho) e s (curva em azul) em função do ângulo incidente do gráfico na parte inferior da figura. (b) Refletividade elipsométrica Ψ em função do comprimento de onda incidente λ calculada por Kravets *et al* [82] para o sistema da figura 23 (a) composto por prisma/cobre/grafeno/ar (curva vermelha) e prisma/cobre/ar (curva preta). Os autores modelaram o grafeno como condutividade superficial, σg . Licenciado sob CC BY-NC-ND 4.0.

.....53

Figura 28. (a) Modelo teórico do sistema multicamadas composto por Prisma/Ouro/Analito. (b) Grafeno modelado como: (b) condutividade superficial e espessura desprezível, representado pela linha em vermelho; e (c) filme fino.....54

Figura 29. Sistema para cálculo da refletividade na interface ouro ϵ_2 /grafeno σg /analito ϵ_355

Figura 30. (a) Refletividade $R_{p123}(1234)$ calculada em função do ângulo de incidência θ_i para o índice de refração do analito igual a 1,332 e 1,342 (curvas vermelha e preta, respectivamente). As linhas contínuas são para o sistema baseado apenas na condição de SPR do ouro. Grafeno como: condutividade superficial (linhas tracejadas); filme fino isotrópico (linhas pontilhadas) e anisotrópico (linhas tracejadas-pontilhadas), com $n_{3g} = n_{3ing} \sim 2 + 1,7119i$ e $n_{3zg} = 1,58$. (b) Ampliação do mínimo de refletividade em θ_{SPR} . As linhas verticais correspondem ao ângulo θ_{SPR} do sistema baseado apenas na condição de SPR do ouro em 1,332 ($\theta_{SPR} = 54,44^\circ$) e 1,342 ($\theta_{SPR} = 55,16^\circ$).57

Figura 31. (a) Refletividade calculada em função do ângulo de incidência θ_i para o índice de refração do analito igual a 1,332, para os modelos 2D, R_{p123} (curvas contínuas), 3D anisotrópico, R_{p1234} (curvas tracejadas). Em vermelho: uma camada de grafeno ($N=1$); em preto: cinco camadas de grafeno ($N=5$), e em azul: dez camadas de grafeno ($N=10$), (b) Ampliação do mínimo de refletividade em θ_{SPR}60

Figura 32. Refletividade calculada em função do ângulo de incidência θ_i para o índice de refração do analito igual a 1,332 e 1,342 (curvas contínuas e tracejadas, respectivamente). Em verde: sistema sem grafeno (apenas baseado na SPR do ouro); e, sistema com adição de: em vermelho: uma camada de grafeno ($N=1$); em preto: cinco camadas de grafeno ($N=5$), e em azul: dez camadas de grafeno ($N=10$), para os modelos (a) 2D, R_{p123} , e (b) 3D isotrópico, R_{p1234}60

Figura 33. Aumento de sensibilidade (ΔS_n) calculada com a adição de camadas de grafeno comparado com o sistema baseado apenas em ouro. Grafeno conforme modelos: 2D (com σ_0 , linha verde); 3D isotrópico (com $n_{3g} = 3 + 1,1491i$, linha vermelha), 3D isotrópico (com $n_{3g} \sim 2 + 1,7119i$, linha azul escura), e 3D anisotrópico (com $n_{3g} \sim 2 + 1,7119i$, linha azul clara). 62

Figura 34. Largura a meia altura, FWHM, à esquerda, em preto; e figura de mérito, FOM, à direita, em azul, em função do número de camadas de grafeno conforme modelo 2D, no visível, para índice de refração do analito $n_a = 1,332$ 63

Figura 35. (a) Sensor a fibra óptica baseado na condição de SPR do ouro. (b) Variação λ_{SPR} [nm] em função de $C_{\text{água}}$ [%] na faixa de 0~10% [77]. 65

Figura 36. (a) Sensor baseado na condição de SPR do ouro na configuração de *Kretschmann-Raether*. (b) Resposta do sistema em função de θ_{SPR} para a água, metanol e etanol, curvas vermelha, verde e azul, respectivamente. As linhas verticais tracejadas pretas demarcam θ_{SPR} para cada fluido. [101]. 65

Figura 37. Modelo teórico do sistema multicamadas composto por (a) Prisma/ITO/Analito e (b) Prisma/Ouro/Analito. 67

Figura 38. (a) Razão entre refletividades nas polarização p , R_p , e s , R_s , R_p/R_s em 1550 nm em função do ângulo de incidência: teórica (curva azul) e experimental (curva vermelha). (b) Constante dielétrica obtida para o ITO pelo modelo de Drude, com parâmetros adaptados de *Campione et al* [103] a partir de medidas de refletividade realizadas em laboratório: $\epsilon_\infty = 3,965$, $\omega_p = 2,93 \times 10^{15} \text{ 1s}$, $\gamma = 2,5 \times 10^{14} \text{ 1s}$. Curva contínua: parte real, curva tracejada: parte imaginária da constante dielétrica. 70

Figura 39. Parte (a) real e (b) imaginária do índice de refração da água e do etanol, curvas azul nh e vermelha contínua ne ; azul kh e vermelha ke pontilhada, respectivamente. 70

Figura 40. (a) Diferença entre as partes reais dos índices de refração do etanol e água: quanto maior o Δn , maior sensibilidade do sistema. Em pontilhado preto o λ_{op} selecionado: 2,756 μm . (b) Refletividade R_p (em escala de cores) em função do comprimento de onda (λ) e do ângulo incidente (θ_i). A parte escura do gráfico indica máxima eficiência na geração de SPPs, e o detalhe “+” em branco mostra que $\lambda_{op} = \lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$ 71

Figura 41. (a) R_p em função de θ_i e d_{ITO} em $\lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$, $n_a = 1,3169 + 0,003301i$ (8% água em etanol). O mínimo de refletividade refere-se à geração de SPPs no

sistema Vidro/ITO/Analito e corresponde a espessura ótima de $d_{ITO}=120$ nm (detalhe “+”). (b) Perfil de R_p em função de Θ_i para espessura ótima $d_{ITO}=120$ nm. 72

Figura 42. (a) θ_{SPR} e (b) índice de refração complexo do combustível (analito), $n_a = n + \kappa i$, em função da *Cágua* [%] em $\lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$ 73

Figura 43. R_p em função de Θ_i em $\lambda_{SPR} = 633$ nm para o sistema da figura 34 (b), com 8% água em etanol. 74

Figura 44. (a) θ_{SPR} e (b) índice de refração do combustível (analito) em função da *Cágua* [%] em $\lambda_{SPR} = 633$ nm. 75

Figura 45. (a) Largura a meia altura (FWHM) em função da *Cágua* [%], e (b) valor absoluto da figura de mérito ($|FOM|$) com respeito a *Cágua* [%] no infravermelho médio (linha preta) e no visível (linha azul), respectivamente. Os triângulos em vermelho da figura (b) mostram a $|FOM|$ calculada a partir dos dados experimentais obtidos por Srivastava *et al* [77]. As linhas verticais tracejadas em preto representam a FWHM para *Cágua* = 8 %..... 75

Figura 46. θ_{SPR} em função do n_a (a) no infravermelho médio, ITO ($\lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$), e (b) no visível, ouro ($\lambda_{SPR} = 633$ nm)..... 77

LISTA DE SIGLAS

SPPs - *Surface Plasmons Polaritons*

SERS - *Surface Enhanced Raman Scattering*

SPR - *Surface Plasmon Resonance*

IgG - imunoglobulina G

a-IgG - anti-globulina G

COVID-19 - *Coronavirus Disease of 2019*

SARS-COV-2 - *Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2*

TCOs - *Transparent Conductive Oxides*

AZO – Óxido de zinco dopado com alumínio

GZO – Óxido de zinco dopado com gálio

ITO – Óxido de estanho dopado com índio

FTO - Óxido de estanho dopado com flúor

CdO – Óxido de cádmio

RIU - *Refractive Index Unit*

TM – *Transverse Magnetic*

UV – *Ultraviolet*

ENZ - *Epsilon-Near-Zero*

TE – *Transverse Electric*

M-IR – *Mid Infrared*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

ANP – *Agência Nacional de Petróleo*

FWHM – *Full Width at Half Maximum*

FOM – *Figure of Merit*

EHR – *Etanol Hidratado de Referência*

PNAS – Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America

CC BY 4.0 – Creative Commons Attribution License: Attribution 4.0 International

*CC BY-NC-ND 2.0 – Creative Commons Attribution License: Attribution-NonCommercial-NoDerivs
2.0 Generic*

*CC BY-NC-SA 3.0 – Creative Commons Attribution License: Attribution-NonCommercial-ShareAlike
3.0 Unported*

LISTA DE SÍMBOLOS

- k_x – vetor de onda de *plásmons poláritons* de superfície
- q_i - coeficiente de extinção
- \mathbf{k}_i - vetor de onda no meio
- ε_i – constante dielétrica do meio
- ω - frequência angular
- k_0 - vetor de onda da luz
- L – comprimento de propagação
- λ_{SP} - comprimento de onda de plásmons
- p - profundidade de penetração
- k_{zi} – componente do vetor de onda em z
- γ - frequência característica
- τ - relaxação do elétron livre
- ω_p - frequência de plasma
- n - densidade de portadores de carga
- m^* - massa efetiva dos portadores de carga
- e - carga do elétron
- ε_0 - permissividade elétrica do vácuo
- \bar{n} - índice de refração complexo
- κ - coeficiente de extinção
- λ – comprimento de onda
- μ – mobilidade eletrônica
- $r_{p,s}$ – coeficiente de reflexão de Fresnel na polarização p (TM)/ s (TE)
- $S_{n,c}$ – sensibilidade em termos de índice e de concentração
- ΔS_n – aumento de sensibilidade

N – número de camadas de grafeno

θ_{SPR} – ângulo de ressonância

n_e – índice de refração do etanol

n_h – índice de refração da água

ρ – densidade da mistura água/etanol

ρ_e – densidade do etanol

ρ_h – densidade da água

w_e – fração de massa de etanol

w_h – fração de massa de água

x_e – fração molar de etanol

x_h – fração molar de água

M_e – massa molar de etanol

M_h – massa molar de água

\bar{M} – massa molar média da mistura água/etanol

1 INTRODUÇÃO

A plasmônica é uma importante parte da nanofotônica que estuda a interação entre radiação eletromagnética e elétrons de condução em interfaces metálicas. Quando os campos eletromagnéticos acoplam-se às cargas livres de um condutor surgem oscilações coletivas de cargas denominadas *Plásmons Poláritons de Superfície* (em inglês, *Surface Plasmons Polaritons*, SPPs) [1]. Suas aplicações incluem, dentre outras, espalhamento *Raman* aumentado pela superfície (*Surface Enhanced Raman Scattering*, SERS), sistemas de espectroscopia e sensores baseados na condição de ressonância de SPPs (em inglês, *Surface Plasmon Resonance*, SPR) [2]. Embora em alguns casos a interação da molécula alvo de detecção (analito) com a superfície sensora seja melhorada com o uso de marcadores, como por exemplo, marcadores moleculares (nanopartículas de ouro) [3], em geral, a técnica baseada em SPR é *label-free*. Sensores *label-free* dispensam o uso de proteínas, enzimas, reagentes químicos ou qualquer outra substância necessária para marcar o analito, como ocorre em sensores “*label-based*”, que utilizam para marcação substâncias fluorescentes, quimiluminescentes ou radioativas [4]. Além disso a técnica baseada em SPR possui resposta rápida e alta sensibilidade, e, por isso, popularizou-se na detecção de vários produtos químicos, analitos biológicos e índices de refração de soluções aquosas [5].

A condição de SPR representa a máxima eficiência na geração de SPPs. Esse fenômeno eletromagnético já descrito antes de 1900, teve sua formulação matemática estabelecida apenas no início do século XX com Sommerfeld (1899) e Zenneck (1907), que na época estudavam ondas de rádio propagando-se na superfície de um condutor. Simultaneamente, Wood (1902) também reportou a geração de SPPs ao descrever suas observações sobre uma anormal diminuição na intensidade do espectro quando luz visível era refletida em grades metálicas [1]. Contudo, a evolução dos estudos de SPPs também dependia da construção de mecanismos capazes de controlar sua geração.

Em 1968, Otto propôs uma configuração capaz de excitar SPPs utilizando um prisma, metal e um espaço de ar entre eles [6]. A onda evanescente gerada pela reflexão interna total na interface prisma/ar excitava SPPs na interface metal/ar. Porém, obter esta configuração na prática era difícil, pois a espessura máxima da camada de ar, $d_{máx}$, precisaria ser menor ou da ordem da penetração da onda evanescente [5]; por exemplo, $d_{máx} \sim 600$ nm para a prata em um comprimento de onda de 546 nm [6]. Para superar este inconveniente foi criada a configuração de *Kretschmann-Raether*. Nela, o filme metálico é depositado diretamente sobre

o prisma, e, uma vez atingido o casamento de fase entre luz/plásmons de superfície, a onda evanescente entre prisma/metal é que gera os SPPs na interface metal/ar [5], [7].

Em 1983 Lieberg utilizou a configuração de *Kretschmann-Raether* para construir o primeiro biossensor baseado na condição de SPR da prata. Neste trabalho o autor demonstrou a adsorção de anticorpos colocando um filme de prata de 60 nm em contato com uma solução aquosa contendo imunoglobulina G (IgG). Em seguida, anti-globulina humana (a-IgG) foi adicionada à solução e adsorvida pela camada de IgG, promovendo uma mudança do índice de refração nas proximidades da superfície (metal/solução), alterando a condição de SPR, e, portanto, deslocando o ângulo de ressonância do sistema [8], [9]. No entanto, a técnica baseada na condição de SPR não esteve disponível comercialmente até 1990, quando o primeiro biossensor baseado em SPR foi lançado no mercado pela *Pharmacia Biosensor AB*, que posteriormente tornou-se *Biacore*. Porém, mesmo após serem disponibilizados no mercado, estes sensores ainda são de alto custo [9], [10].

Recentemente, a pandemia da COVID-19 impulsionou as pesquisas científicas e o mercado para o desenvolvimento de novos biossensores com baixo custo e rápido diagnóstico não apenas para identificação do próprio vírus SARS-COV-2 [11], mas também para detecção de diversos outros compostos químicos e biológicos prejudiciais ao ser humano, como é o caso, por exemplo, de pesticidas e metais pesados presentes em água [12], [13].

Um biossensor típico baseado em SPR consiste em um prisma coberto por uma camada metálica com espessura da ordem de dezenas de nanômetros, e, sobre ela, o analito. O prisma é responsável por acoplar a luz (que no vácuo tem vetor de onda k_0) com os *plásmons* (com vetor de onda k_x). A camada metálica geralmente é composta por metais nobres, como ouro e prata, que possuem SPR em frequências no espectro do visível [14].

Porém, é no infravermelho médio, M-IR, que proteínas, lipídios, moléculas de DNA, e outras moléculas orgânicas como etanol apresentam espectros de absorção resultado de transições vibracionais moleculares únicas [15], [16]. Por exemplo, absorções características ocorrem em: 7,58 ~ 8,20 μm para a proteína amida III [17]; 2,85 ~ 3,33 μm para lipídios [18], ~ 8,16 μm para moléculas de DNA [19], e 3,33 ~ 3,63 μm para o etanol líquido [20]. Como absorções características também estão associadas a maiores alterações de índice de refração [21], resultando, portanto, em maior sensibilidade de sistemas baseados em SPR, a construção de biossensores e sensores químicos no infravermelho médio torna-se ainda mais interessante.

Contudo, os metais nobres sofrem perdas ópticas no infravermelho, limitando o desempenho destes dispositivos plasmônicos [22], já que a perda limita a distância de

propagação e pode prejudicar o confinamento dos SPPs [23]. Desta forma é necessário utilizar novos materiais plasmônicos que sejam alternativas aos metais nobres na geração de SPPs nesta região do espectro [22]. Os óxidos metálicos transparentes (em inglês, *Transparent Conductive Oxides*, TCOs) são semicondutores dopados compostos predominantemente por óxidos metálicos, como por exemplo, o Al:ZnO (AZO), o Ga:ZnO (GZO) e o Sn:In₂O₃ (ITO). Em geral, os TCOs possuem composição ternária, com dois elementos metálicos, e a concentração relativa entre eles regula sua mobilidade de portadores de carga, condutividade e condição de SPR. Estes semicondutores são mais adequados para geração de SPPs no infravermelho, pois, devido a menores valores da parte imaginária de sua constante dielétrica, sua atenuação óptica é inferior quando comparada aos metais nobres [24], [25]. Além disso, o ITO, por exemplo, possui desempenho muito estável mesmo em altas temperaturas e ambientes úmidos [24], sendo atrativo para construção de sensores com analito em meio aquoso.

A contribuição principal deste trabalho é explorar, por meio de simulações numéricas no *software Matlab*, a condição de SPR do ITO no infravermelho médio para o sensoriamento químico (e, potencialmente, biossensoriamento) utilizando como analito de estudo concentrações de água no biocombustível etanol. Para isso aplicamos ao modelo teórico desenvolvido para o sistema (Vidro/ITO/Analito) as equações resultantes do método da matriz de transferência, bem como as equações que definem os coeficientes de Fresnel para reflexão. Após otimizar os parâmetros do sistema e caracterizar os SPPs gerados, analisamos a sensibilidade do sistema no infravermelho e comparamos com um sistema convencional no visível (baseado na SPR do ouro), demonstrando que a sensibilidade em termos de unidade de índice de refração por concentração de água em etanol (RIU/%) é ~ 5 vezes maior no infravermelho médio que no visível.

Ainda em relação ao desempenho de sensores plasmônicos, a literatura reporta por meio de dados teóricos, que a adição de camadas de grafeno a sistemas baseados na SPR do ouro é capaz de aumentar sua sensibilidade em até 14% [26] e 25% para 10 camadas [14], e 200% para 5 camadas de grafeno [27]. Esta disparidade nos resultados motivou a busca pela compreensão da real influência do grafeno na sensibilidade destes sistemas.

Portanto, este trabalho ainda contempla uma outra linha de simulações para analisar o efeito do modelamento do grafeno mono e multicamadas (utilizando modelos aqui denominados 2D, 3D isotrópico e anisotrópico) na sensibilidade de um sistema baseado na condição de SPR do ouro, e compara com os resultados já reportados em [14], [26], [27]. Pelas simulações numéricas realizadas, a adição de camadas de grafeno não afeta a sensibilidade

quando ele é descrito por meio dos modelos 2D ou 3D anisotrópico. Porém, quando o grafeno é considerado um filme 3D isotrópico, conforme adotado em [14], [26], [27], o aumento na sensibilidade atinge $\sim 8\%$ para 10 camadas de grafeno, e é ainda maior quando o índice de refração adotado para o grafeno também é o mesmo usado em [14], [26], [27], chegando a $\sim 14\%$, e concordando com os resultados apresentados por Bhavsar e Prabhu [26].

Esta tese está organizada da seguinte forma: o capítulo 2 contém uma revisão sobre plásmons de superfície e materiais plasmônicos no visível (metais nobres) e no infravermelho (óxidos metálicos transparentes); o capítulo 3 apresenta um referencial teórico sobre como excitar SPPs em sistemas multicamadas; no capítulo 4 será abordado a estrutura de um sensor óptico baseado em SPR e discutidos alguns parâmetros quantitativos importantes para sensibilidade. No capítulo 5 serão apresentados os resultados das simulações e discutido o efeito do grafeno mono e multicamadas na sensibilidade de sistemas baseados na SPR do ouro. Já no capítulo 6 serão apresentados os resultados obtidos nas simulações sobre sistemas baseados na condição de SPR do ITO no infravermelho para sensoriamento químico. O capítulo 7 consiste em uma conclusão geral, apontando as principais contribuições deste trabalho e perspectivas futuras.

2 PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE E MATERIAIS PLASMÔNICOS

2.1 PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE

Um gás contendo alta densidade de cargas livres positivas e negativas é denominado *plasma* [28]. Durante o final da década de 1940, certos fenômenos eletrônicos observados em metais quando expostos a campos elétricos foram explicados em termos de oscilações de *plasma*. O *quantum* das oscilações de *plasma* é uma quase-partícula denominada *plasmon*. Em 1957, Ritchie explicou que as perdas de energia de um feixe de elétrons colidindo com um filme metálico era resultado da excitação de oscilações de *plasma* eletrônico nas superfícies do filme, e o *quantum* dessas oscilações passou a ser denominado *plasmon* de superfície (SP). O acoplamento de uma excitação eletromagnética com os elétrons livres na superfície de um material condutor é definido como *Plásmons Polaritons* de Superfície (*Surface Plasmons Polaritons*, SPPs) [29]. Assim, os SPPs são uma oscilação coletiva de cargas, acoplada a uma onda eletromagnética, que se propaga na interface entre um dielétrico e um condutor (figura 1 (a)). Essa onda eletromagnética é resultado da forte interação entre a luz e os elétrons livres do condutor, e, no caso da figura 1 (a), propaga-se na direção x e é evanescente na direção $\pm z$ (figura 1 (b)) [1], [30], [31].

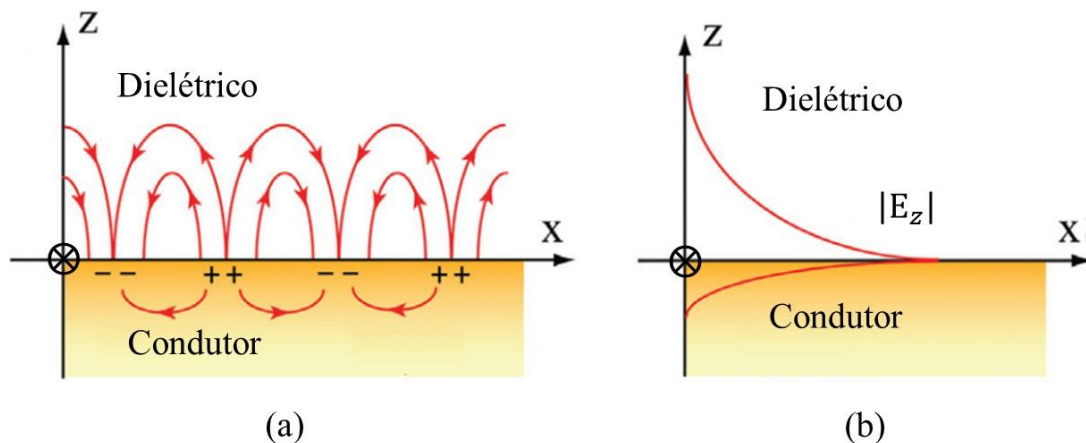


Figura 1. (a) Ilustração da propagação de plásmons de superfície na direção x , com (b) decaimento exponencial na direção perpendicular à interface (z). Adaptada de [30]. Licenciado sob CC BY-NC-ND 2.0.

Em geral, os plásmons polaritons de superfície são gerados apenas quando a onda eletromagnética incidente apresenta polarização TM (magnético transversal). Neste modo, o campo magnético é ortogonal e o campo elétrico é paralelo ao plano de incidência xz (portanto, a polarização também é denominada “*paralela*”, ou simplesmente polarização p).

Essas excitações plasmônicas superficiais são caracterizadas pela sua relação de dispersão, e pela quantificação do seu confinamento e da sua propagação [1]. Logo, a determinação da relação de dispersão é essencial no estudo dos SPPs, pois fornece a informação de todos os vetores de onda (k_x) e todas as frequências (f) que possibilitam sua excitação e propagação. A definição destas grandezas será realizada a seguir [32].

A figura 2 mostra a geometria para a qual as definições serão feitas, e é composta por um dielétrico e um condutor, com constantes dielétricas ϵ_1 e ϵ_2 , respectivamente. A onda confinada e propagante possui uma dependência harmônica do tempo $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$ e $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$, onde \mathbf{r} é o vetor posição no espaço xyz . Como trata-se de uma onda de superfície, e os campos são puramente evanescentes em z , para $z > 0$, os campos possuem a forma: $\mathbf{E}_1(x, z) = \mathbf{E}_{10}e^{ik_x x}e^{-q_1 z}$ e $\mathbf{H}_1(x, z) = \mathbf{H}_{10}e^{ik_x x}e^{-q_1 z}$; e para $z < 0$ a forma é $\mathbf{E}_2(x, z) = \mathbf{E}_{20}e^{ik_x x}e^{q_2 z}$ e $\mathbf{H}_2(x, z) = \mathbf{H}_{20}e^{ik_x x}e^{q_2 z}$; onde k_x é a componente em x do vetor de propagação dos SPPs, e $q_{1,2}$, que é uma constante real positiva, é o coeficiente de extinção ao longo da direção z . Para o modo TM os campos têm as seguintes componentes: para $z > 0$, $\mathbf{H}_1 = (0, H_{y_1}, 0)$, $\mathbf{E}_1 = (E_{x_1}, 0, E_{z_1})$; e para $z < 0$, $\mathbf{H}_2 = (0, H_{y_2}, 0)$, $\mathbf{E}_2 = (E_{x_2}, 0, E_{z_2})$. O módulo do vetor de onda \mathbf{k}_i é definido por $k_i = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_i}$, onde c é a velocidade de propagação da luz no vácuo em m/s, e ω é a frequência angular em rad/s; e o coeficiente de extinção por: $q_i = \sqrt{k_x^2 - k_i^2}$; onde $i = 1, 2$ [1], [33].

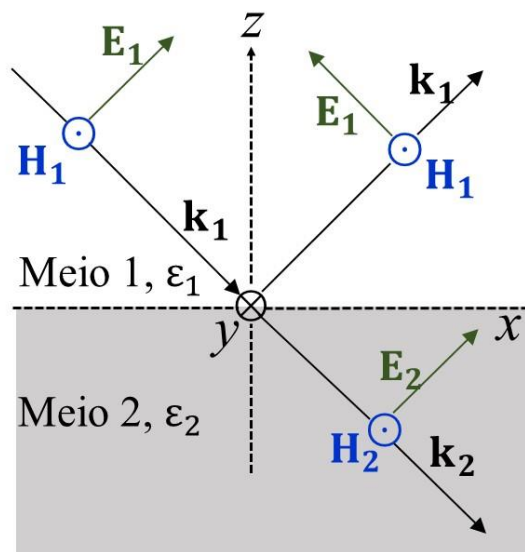


Figura 2. Representação esquemática dos campos elétrico e magnético na interface entre dielétrico (meio 1) e condutor (meio 2) na polarização p (TM).

A partir da solução das equações de *Maxwell* (e utilizando $E_{x_{1,2}} = -i \frac{1}{\omega \varepsilon_{1,2} \varepsilon_0} \frac{\partial H_{y_{1,2}}}{\partial z}$ e $E_{z_{1,2}} = -\frac{k_x}{\omega \varepsilon_{1,2} \varepsilon_0} H_{y_{1,2}}$) as expressões que definem os campos H_{y_1} , H_{y_2} , E_{x_1} , E_{z_1} , E_{x_2} e E_{z_2} serão da forma:

$$H_{y_1}(x, z) = A_1 e^{ik_x x} e^{-q_1 z}, \quad (2.1)$$

$$E_{x_1}(x, z) = iA_1 \frac{1}{\omega \varepsilon_1 \varepsilon_0} q_1 e^{ik_x x} e^{-q_1 z}, \quad (2.2)$$

$$E_{z_1}(x, z) = -A_1 \frac{k_x}{\omega \varepsilon_1 \varepsilon_0} e^{ik_x x} e^{-q_1 z}, \quad (2.3)$$

$$H_{y_2}(x, z) = A_2 e^{ik_x x} e^{q_2 z}, \quad (2.4)$$

$$E_{x_2}(x, z) = -iA_2 \frac{1}{\omega \varepsilon_2 \varepsilon_0} q_2 e^{ik_x x} e^{q_2 z}, \quad (2.5)$$

$$E_{z_2}(x, z) = -A_2 \frac{k_x}{\omega \varepsilon_2 \varepsilon_0} e^{ik_x x} e^{q_2 z}, \quad (2.6)$$

Sabe-se que os campos que estão no plano xy , isto é H_{y_1} , H_{y_2} , E_{x_1} e E_{x_2} devem ser contínuos na interface. Assim, quando $z = 0$, $H_{y_1} = H_{y_2}$ e $E_{x_1} = E_{x_2}$. Desta forma, tem-se respectivamente que [1], [33]:

$$A_1 = A_2, \quad (2.7)$$

$$\frac{q_2}{q_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (2.8)$$

Como q_1 e $q_2 > 0$, os SPPs são gerados apenas em interfaces onde os materiais possuem a parte real das constantes dielétricas com sinais opostos, como ocorre entre condutores ($Re[\varepsilon] < 0$) e isolantes ($Re[\varepsilon] > 0$). Para determinar k_x é necessário utilizar a equação que descreve o guiamento da onda de SPPs para a componente H_y (equação de *Helmholtz*) [1]:

$$\frac{\partial^2 H_{y_{1,2}}}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon_{1,2} - k_x^2) H_{y_{1,2}} = 0. \quad (2.9)$$

Desta forma, substituindo as expressões de H_{y_i} ($i = 1, 2$) para os meios 1 e 2 (equações 2.1 e 2.4, respectivamente) na equação 2.9, obtém-se as relações entre o vetor de onda da luz no vácuo (k_0) e o vetor de propagação de onda dos SPPs (k_x) [1]:

$$q_1^2 = k_x^2 - k_0^2 \varepsilon_1, \quad (2.10)$$

$$q_2^2 = k_x^2 - k_0^2 \varepsilon_2. \quad (2.11)$$

Como k_x é o mesmo para os dois meios, pelas equações 2.8, 2.10 e 2.11 é possível determinar a variação de k_x com a frequência, e esta por sua vez, define a relação de dispersão de SPPs (derivações matemáticas conforme anexo II):

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.12)$$

onde $k_0 = \frac{\omega}{c}$. A figura 3 representa uma relação de dispersão típica que se obtém utilizando a equação 2.12: frequência angular, ω , com respeito à parte real do vetor de onda de SPPs, $\text{Re}(k_x)$. Nela, observa-se a relação de dispersão para a prata considerando como dielétrico o ar ($\varepsilon_1 = \varepsilon_{ar} = 1$) e a sílica ($\varepsilon_1 = \varepsilon_{SiO_2} = 2,25$) [1]. A constante dielétrica complexa da prata ($\varepsilon_2 = \varepsilon_{Ag}$) foi retirada dos dados experimentais reportados em Johnson e Christy [34].

Na figura 3 as retas tracejadas-pontilhadas em vermelho e azul representam a linha de luz no ar e sílica, respectivamente; já as curvas em linha contínua em vermelho e azul representam os SPPs excitados na interface prata/ar e prata/sílica, respectivamente. Observa-se que as curvas contínuas não cruzam as tracejadas-pontilhadas da mesma cor, indicando que a incidência de luz diretamente nas interfaces prata/ar e prata/sílica não é suficiente para excitar SPPs, pois o vetor de onda de plásmons é maior que o vetor da luz propagando-se pelo dielétrico (ar ou sílica). Por exemplo, no detalhe “+” em vermelho na curva vermelha contínua da figura 3, $k_x \sim 2 \cdot 10^7$ 1/m, enquanto o correspondente valor de k_0 na mesma frequência é $\sim 1,7 \cdot 10^7$ 1/m (detalhe “+” em vermelho na reta vermelha pontilhada da figura 3).

Ainda é interessante ressaltar que, na figura 3, a curva contínua vermelha (SPPs na interface prata/ar) cruza a reta tracejada-pontilhada azul (luz propagando-se na sílica), indicando que para excitar SPPs entre prata/ar pode-se utilizar luz incidente por um meio com maior índice de refração, como a sílica. Desta forma, é necessário utilizar um mecanismo para acoplar a luz aos plásmons do condutor, como por exemplo, a configuração de *Kretschmann-Raether*, que será descrita na seção 3.1.

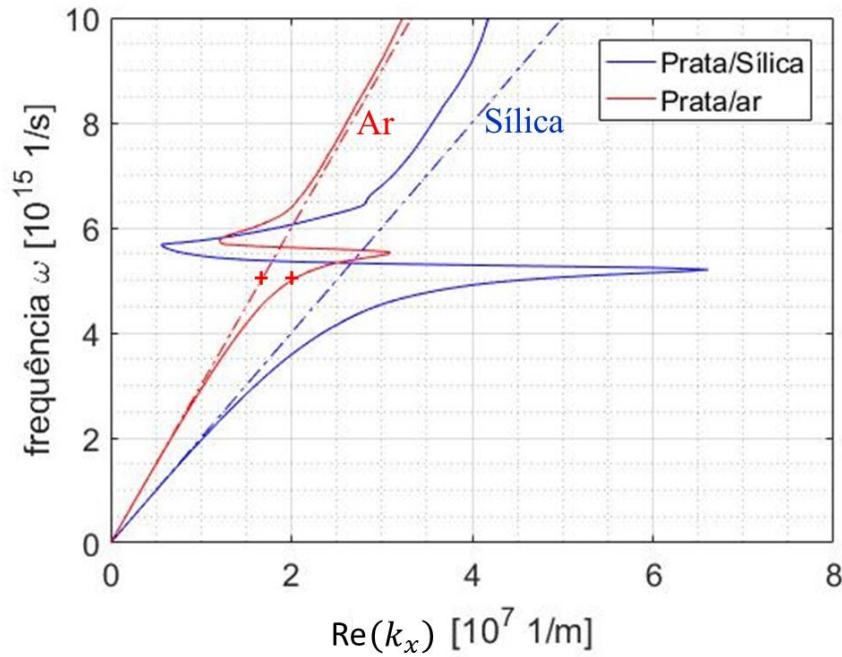


Figura 3. Relação de dispersão para a prata: As curvas contínuas mostram os SPPs excitados na interface prata/ar (vermelha) e na interface prata/sílica (azul). As retas tracejadas-pontilhadas mostram a luz propagando-se pelo ar (vermelha) e pela sílica (azul). Os valores da constante dielétrica da sílica ($\epsilon_1 = \epsilon_{SiO_2} = 2,25$) e da prata ($\epsilon_2 = \epsilon_{Ag}$) foram retiradas de Maier [1] e dos dados experimentais reportados em Johnson e Christy [34], respectivamente.

É relevante também definir outros parâmetros que caracterizam os SPPs gerados por determinado material plasmônico, como o comprimento de propagação, o comprimento de onda de plásmons (λ_{SP}) e a profundidade de penetração [1]:

$$L = \frac{1}{2\text{Im}(k_x)}, \quad (2.13)$$

$$\lambda_{SP} = \frac{2\pi}{\text{Re}(k_x)}, \quad (2.14)$$

$$p = \frac{1}{|k_{zi}|}. \quad (2.15)$$

Como os campos na interface devem decair exponencialmente, $\mathbf{E} \propto e^{-q_i|z|} = e^{ik_{zi}z}$ [35], onde k_{zi} é a componente do vetor de onda em z dada por: $k_{zi} = \sqrt{k_i^2 - k_x^2}$; e $|k_{zi}| = \sqrt{(k_{zi})(k_{zi})^*}$ [36], com $i = 1, 2$.

O comprimento de propagação (L) representa a distância percorrida pelos SPPs para que sua intensidade caia por um fator $1/e$ [33], e é importante pois indica a atenuação apresentada pela onda de superfície. Para a região do visível, por exemplo, os metais

apresentam $L = 10 \sim 100 \mu\text{m}$, dependendo do tipo de configuração adotada entre metal/dielétrico [1]. Outro parâmetro que pode caracterizar a atenuação de SPPs é a relação L/λ_{SP} , que representa quantas oscilações da onda de SPPs ocorrem ao longo do comprimento L , isto é, quanto maior o valor desta relação, menor é a atenuação apresentada pelos SPPs.

2.2 METAIS NOBRES

O fenômeno plasmônico em frequências ópticas e de telecomunicações é resultado da oscilação coletiva de cargas livres em um material e pode ser obtido com a aplicação de um campo eletromagnético (conforme já discutido na seção anterior). Por isso, dispositivos plasmônicos geralmente necessitam de componentes metálicos, que possuem elétrons livres em abundância. Tradicionalmente, são utilizados metais nobres como a prata e o ouro [25], [37], que, até o momento, têm protagonizado a maior parte dos trabalhos experimentais significativos em plasmônica. Por exemplo, a prata foi utilizada na demonstração de super lentes [38] e como material com excelente transmissão óptica [39]. Já o ouro foi utilizado em muitos estudos sobre *Surface-Enhanced Raman Scattering* (SERS), na fabricação de guias de onda de plásmons e de sensores baseados na ressonância de plásmons localizados [37].

As propriedades ópticas de um metal podem ser aproximadas pelo modelo de Drude, que considera os metais como um gás de elétrons livres oscilantes em resposta a um campo eletromagnético aplicado. Os elétrons são amortecidos por meio de colisões que ocorrem com uma frequência característica, $\gamma = 1/\tau$, onde τ é denominado tempo de relaxação do elétron livre [1]. De acordo com esse modelo, a constante dielétrica de um material é definida por [24], [25], [37], [40]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon' + \varepsilon''i, \quad (2.16)$$

onde, ε_{∞} representa a “constante dielétrica de fundo”; ω_p é a frequência de plasma, definida pela densidade de portadores de carga (n), massa efetiva dos portadores de carga no semicondutor (m^*), carga do elétron (e) e permissividade elétrica do vácuo (ε_0): $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*}}$.

A constante dielétrica $\varepsilon(\omega)$ possui parte real (ε') e parte imaginária (ε''), e também é definida como o quadrado do índice de refração complexo: $\varepsilon(\omega) = \bar{n}^2(\omega)$, com parte real n , e imaginária, κ (coeficiente de extinção): $\bar{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ [1], [24], [25], [37], [40].

A perda que os metais apresentam em determinadas regiões do espectro é uma importante característica que deve ser considerada para otimizar o desempenho de dispositivos plasmônicos. Por exemplo, a figura 4 mostra, para o cobre, os dados teóricos do tipo de perda, a região do espectro ao qual está associada, e sua contribuição na determinação experimental da parte imaginária da constante dielétrica do cobre, ϵ'' (linha pontilhada).

A linha contínua da figura 4 ilustra as perdas devido às transições eletrônicas inter e intrabandas [37], quando um elétron passa para um nível energético mais alto e vazio devido a absorção de um fóton [37], [41]. Observa-se que a linha contínua (perda transições interbanda) possui bom ajuste à perda experimental (linha pontilhada) no visível e ultravioleta, UV (regiões acima de 2eV). Já no infravermelho (regiões abaixo de 2eV) as perdas no cobre caracterizam-se pelo espalhamento de elétrons livres por modos vibracionais (fônons), como observa-se pelo ajuste da linha tracejada (perda elétrons livres) à perda experimental (linha pontilhada). Assim, de forma geral, independente do fenômeno físico associado à perda, materiais com baixos valores da parte imaginária da constante dielétrica estão associados a baixa perda [37].

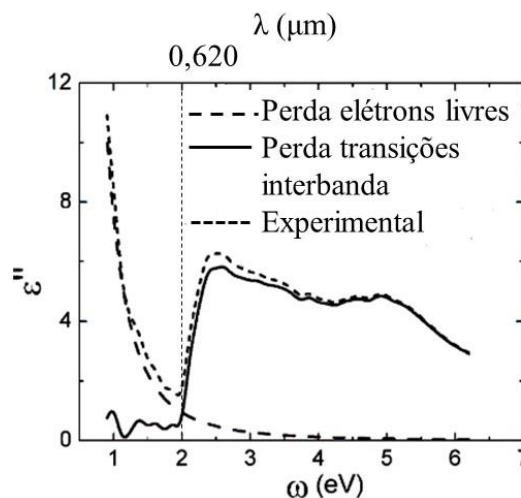


Figura 4. Parte imaginária experimental da constante dielétrica do cobre (linha pontilhada) como soma das perdas calculadas por transições eletrônicas interbandas (linha contínua) e por espalhamento de elétrons livres por modos vibracionais (linha tracejada). Adaptado de West *et al* [37], com permissão da Wiley VCH.

Outra propriedade essencial de qualquer material plasmônico é ter a parte real da constante dielétrica negativa, característica que é conferida pelos elétrons livres presentes nos metais. A figura 5 (a) mostra a parte real da constante dielétrica para a prata e o ouro, correspondendo às curvas vermelha e azul, respectivamente. É possível observar, por exemplo, altos valores negativos para a prata e ouro: $\epsilon'_{\text{prata}} \sim -17,5$ e $\epsilon'_{\text{ouro}} \sim -11$, em ~ 625 nm. Já a

figura 5 (b) mostra a parte imaginária da constante dielétrica para os mesmos materiais descritos na figura 5 (a). Observa-se que ouro tem altas perdas devido às transições interbandas em comprimentos de onda abaixo ou em torno de $\lambda \leq 500$ nm (visível e UV), como é possível observar pela parte imaginária de sua constante dielétrica descrita pela curva azul da figura 5 (b). Já a prata (curva vermelha da figura 5 (b)) apresenta menor perda comparada ao ouro, porém, oxida rapidamente quando exposta à umidade, e para obter filmes uniformes é necessário ter espessura máxima em torno de 12 ~ 23 nm [37].

Ainda sobre a figura 5 (b), observa-se que no infravermelho a parte imaginária da constante dielétrica dos metais aumenta, principalmente para $\lambda > 1000$ nm, resultando, por exemplo, em comprimentos de propagação mais baixos (equação 2.13), o que indica atenuação dos SPPs. Essas perdas são prejudiciais ao desempenho dos dispositivos, limitando a viabilidade de muitas aplicações plasmônicas nesta faixa. Além disso as propriedades metálicas como densidade de portadores de carga e mobilidade elétrica são fixas, não sendo possível se realizar ajustes significativos da condição de ressonância de plásmons. Portanto, a busca por materiais alternativos aos metais nobres para aplicações nesta região do espectro faz-se necessária [25], [37].

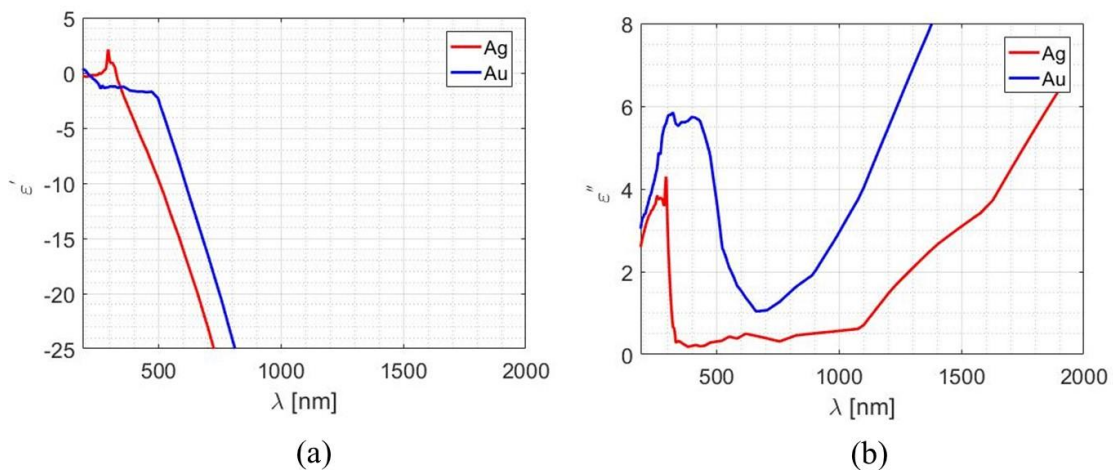


Figura 5. Comparação da constante dielétrica para a prata (Ag), em vermelho; e ouro (Au), em azul: (a) parte real, ϵ' , e (b) parte imaginária, ϵ'' , para os mesmos materiais. Valores extraídos de medidas experimentais de Johnson e Christy [34].

2.3 ÓXIDOS METÁLICOS TRANSPARENTES

Os óxidos metálicos transparentes ou óxidos condutivos transparentes (tradução literal do inglês, *Transparent Conductive Oxides*, TCOs) têm sido utilizados em dispositivos optoeletrônicos devido ao seu alto desempenho em condutividade elétrica ao mesmo tempo em

que são transparentes na região do visível. Já na região do infravermelho esses materiais são explorados como substitutos do ouro e da prata em aplicações plasmônicas. Estes óxidos semicondutores também exibem a interessante característica da parte real da constante dielétrica ser nula ($Re[\epsilon] = 0$) em determinado ponto espectral do infravermelho, tornando-o, além de plasmônico, um material *Epsilon-Near-Zero* (ENZ). Na região ENZ alguns interessantes fenômenos físicos podem ocorrer, como, por exemplo, alta não linearidade [24] e campos com aumento de intensidade que pode ser de várias ordens de grandeza maior em relação aos campos incidentes [33].

Os TCOs possuem um comportamento do “tipo metálico” no infravermelho, e, portanto, sua constante dielétrica também pode ser definida pela equação 2.16 [24]. Um dos principais TCOs utilizados em aplicações ópticas descritas na literatura é o ITO (*Indium Tin Oxide*). O ITO possui mobilidade de elétrons de $\sim 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$; condição de ressonância de plásmons [25] e região ENZ [42] no infravermelho próximo ($1 \sim 2 \mu\text{m}$). Estas características podem ser ajustadas controlando sua síntese e o seu nível de dopagem. Além disso, devido à sua alta condutividade e transparência, o ITO possui ampla disponibilidade no mercado, pois é utilizado na fabricação de diodos emissores de luz orgânicos, células solares e fotodetectores [43].

Na literatura existem alguns trabalhos sobre plásmons de superfície em ITO no infravermelho baseados na configuração de *Kretschmann-Raether* (que será descrita na seção 3.1). Por exemplo, Rhodes *et al* [44] demonstraram teórica e experimentalmente que a espessura ótima para um filme de ITO gerar SPPs é de $\sim 160 \text{ nm}$. Já Losego *et al* [45] investigaram a influência das propriedades de transporte eletrônico (concentração de portadores, n , e mobilidade eletrônica, μ) de filmes de ITO na resposta da condição de SPR de um sistema composto por vidro BK7/ITO/ar. Primeiramente foi analisada como a variação da concentração de cargas influencia na condição de SPR do ITO. Utilizando filmes de ITO com 150 nm de espessura depositados em um substrato de vidro BK7 com mobilidade eletrônica aproximadamente constante em torno de $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Os autores obtiveram os espectros de refletividade em função do número de onda descritos na figura 6. As linhas contínuas em vermelho representam o espectro coletado em ângulos maiores de incidência ($\sim 52^\circ$), as linhas tracejadas em azul representam o espectro coletado em ângulos menores de incidência ($\sim 41,5^\circ$), e por fim, as linhas em preto representam o espectro coletado em intervalos de $0,7^\circ$ entre estes valores $41,5^\circ \sim 52^\circ$. Pelas figuras 6 (a) e 6 (b) é possível observar que a redução da concentração de portadores de $n = 1,4 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$ (painel a) para $8,7 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ (painel b)

desloca a frequência de SPR para números onda mais baixos. Por exemplo, a condição de SPR em ângulos menores e próximos a $41,5^\circ$ (curva azul tracejada) é deslocada de 9500 1/cm (linha vertical tracejada em vermelho da figura 6 (a)) para $\sim 7800 \text{ 1/cm}$ (linha vertical tracejada em vermelho da figura 6 (b)).

Em seguida, foi analisada a influência da mobilidade eletrônica na condição de SPR do ITO, mantendo a concentração de portadores em torno de $1,2 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$. Os autores obtiveram os espectros de refletividade em função do número de onda da figura 6 (c-e). É possível observar que a redução na mobilidade eletrônica de $\mu = 32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (figura 6 (c)) para $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (figura 6 (e)) resulta em “alargamento” da curva de refletividade conforme destacado pelas setas em cor laranja. Os autores concluem que com a observação destas tendências é possível utilizar parâmetros do processo de síntese, como por exemplo, a pressão na deposição do filme e no *annealing*, para ajustar a concentração de portadores e a mobilidade eletrônica do ITO, parâmetros que influenciam sua condição de SPR.

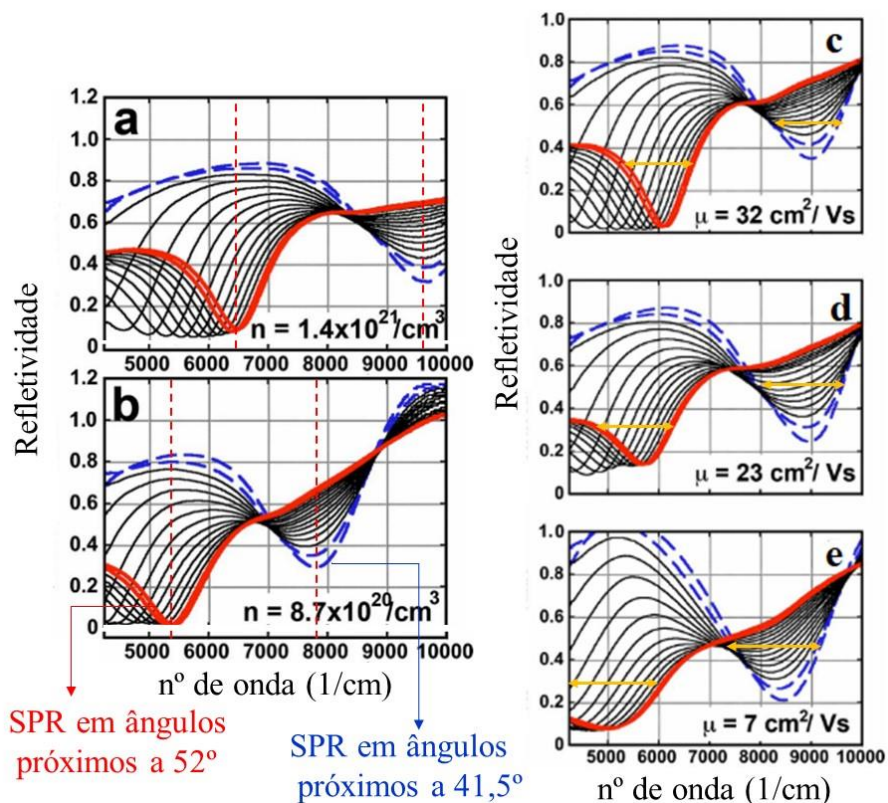


Figura 6. Espectros de refletividade em função do número de onda. As linhas contínuas em vermelho e tracejadas em azul representam o espectro coletado em ângulos maiores de incidência ($\sim 52^\circ$) e menores ($\sim 41,5^\circ$), respectivamente. As linhas em preto representam o espectro coletado em intervalos de $0,7^\circ$ entre $41,5^\circ \sim 52^\circ$. (a-b) Variação da concentração de portadores: $n = 1,4 \cdot 10^{21}$ (a) e $8,7 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ (b). As linhas verticais em vermelho mostram o deslocamento da frequência de SPR. (c-e) Variação da mobilidade eletrônica $\mu = 32$ (c), 23 (d) e $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (e). As setas em laranja mostram o alargamento da curva de refletividade. Adaptado de Losego *et al* [45], com permissão da *AIP Publishing*.

Já Franzen [46] realizou uma comparação teórica entre os SPPs do ITO, ouro e prata, e apontou que, ao contrário dos metais nobres, o ITO não apresenta absorção devido às transições interbandas em frequências próximas e acima da frequência de plasma (comprimentos de onda $\leq 1,124 \mu\text{m}$; energias $\geq 1\text{eV}$), isto é, na região do infravermelho próximo, e, portanto, possui baixa perda quando comparado ao ouro e a prata, que apresentam perdas crescentes nesta região, conforme já discutido anteriormente na figura 5 (b). O autor conclui que o ITO é um excelente material para o estudo de SPPs, com vantagens sobre o ouro e a prata, pois, ao contrário destes metais nobres [25], suas propriedades podem ser ajustadas sistematicamente pela alteração das suas condições de síntese.

Ainda, trabalhos teóricos reportam o uso de filmes de ITO em sistemas multicamadas em estruturas híbridas utilizando o método da matriz de transferência (que será explicado na seção 3.2) para otimizar o desempenho de sensores plasmônicos, como mostra a figura 7 (a-c). Han *et al* [47] propuseram a configuração de um biossensor baseado em SPR, que encontra-se ilustrado na figura 7 (a) e é composto por um sistema multicamadas com cobre, ouro, ou prata como filme metálico cobertos por um filme de ITO, que por sua vez é coberto por camadas de grafeno ou de materiais denominados dicalcogenetos de metais de transição (WS_2 , MoS_2 , MoSe_2 e WSe_2). O comprimento de onda de operação encontra-se no visível (632,8 nm) e o meio sensor é considerado aquoso ($n_s = 1,33$). A maior sensibilidade angular obtida foi apresentada pelo sistema composto por Prata/ITO/ WS_2 .

Han e Wu [48] estudaram o biossensor da figura 7 (b), composto por prata/ITO/grafeno. A luz incide em 632,8 nm e o meio sensor é considerado aquoso com alterações devido a adsorções de biomoléculas na superfície ($n_s = 1,33 + \Delta n_{bio}$). Os autores analisaram a sensibilidade de fase considerando diversas espessuras para a prata e o ITO, resultando na condição ótima de operação com espessuras de 20 nm para a prata e 220nm para o ITO.

Por fim, Huang *et al* [49] modelaram um guia de onda, composto pela estrutura MgF_2 /silício/água acoplado a um sistema plasmônico baseado na SPR do ITO (figura 7 (c)). Neste caso os SPPs excitados em 1550 nm na interface ITO/ MgF_2 acoplam-se ao modo que se propaga pelo guia de onda planar resultando no fenômeno de ressonância assimétrica ou ressonância de Fano. Os autores demonstraram que próximo à ressonância assimétrica a mudança de fase é acompanhada de alta refletividade, resultado essencial para melhora da relação sinal-ruído e para redução no consumo de energia do sistema.

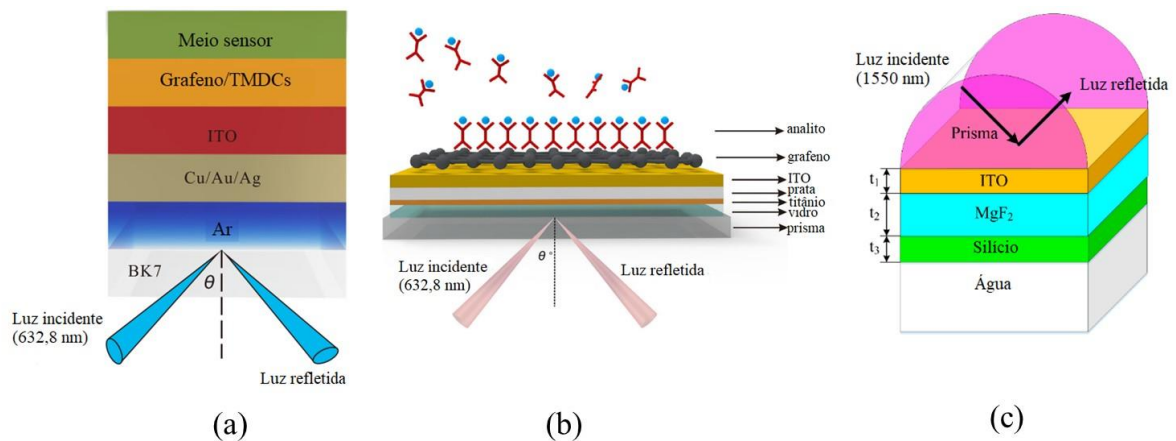


Figura 7. Estruturas analisadas teoricamente utilizando filmes de ITO para otimizar o desempenho de sensores plasmônicos (a) Han *et al* [47], (b) Han e Wu [48] (e (c) Huang *et al* [49] (licenciado sob CC BY 4.0).

Além do ITO, outros óxidos metálicos transparentes já foram desenvolvidos e estudados como materiais alternativos aos metais nobres em aplicações no infravermelho, como por exemplo, o óxido de alumínio-zinco (AZO), o óxido de gálio-zinco (GZO) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO). As curvas contínua e tracejada da figura 8 (a) mostram a parte real da constante dielétrica do AZO e GZO, respectivamente. É possível observar que a parte real da constante dielétrica destes TCOs é semelhante à parte real da constante dielétrica da prata (curva vermelha da figura 5 (a)), e suas dispersões plasmônicas devem, então, também assemelharem-se à da prata.

Além disso, os óxidos de zinco (AZO/GZO) têm sido reportados na literatura como potenciais substitutos da prata em aplicações plasmônicas no comprimento de onda de telecomunicações, pois apresentam perda \sim três vezes menor que a prata. Esta característica pode ser observada pelas curvas contínua e tracejada da figura 8 (b), que mostra a parte imaginária da constante dielétrica do AZO e GZO, respectivamente. Observa-se que ambas são inferiores à da prata (figura 8 (b), curva pontilhada) em ~ 1500 nm [37].

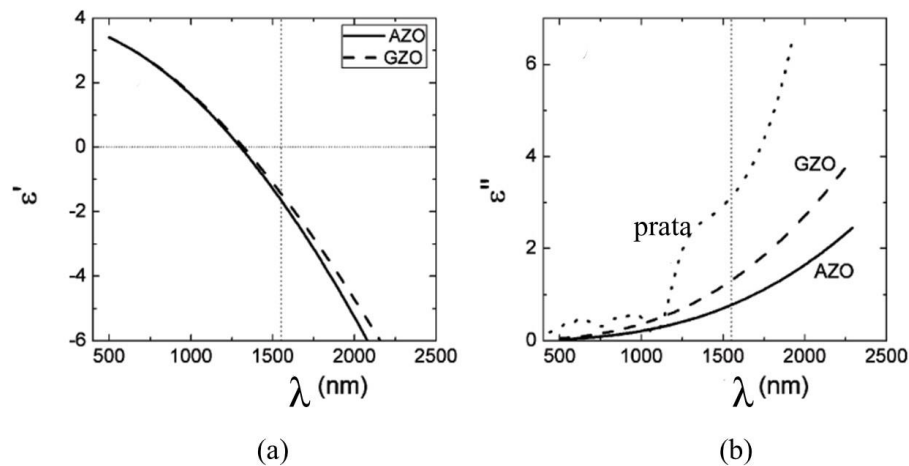


Figura 8. Constante dielétrica do AZO, GZO e prata: curvas contínua, tracejada e pontilhada, respectivamente. (a) Parte real, ϵ' , e (b) parte imaginária, ϵ'' . Adaptado de West *et al* [37], com permissão da Wiley VCH.

Até o momento, AZO, GZO e FTO têm sido menos utilizados em trabalhos sobre plásmons de superfície e outras aplicações plasmônicas no infravermelho quando comparados com o ITO. Por exemplo, Naik *et al* [50] modelaram e fabricaram um metamaterial hiperbólico [51] utilizando como componente plasmônico na região do infravermelho 16 camadas alternadas de AZO e ZnO com ~ 60 nm de espessura cada, e depositado em um substrato de silício (esquema da estrutura no *inset* da figura 9 (a)). O objetivo dos autores era demonstrar experimentalmente o fenômeno de refração negativa no metamaterial hiperbólico [51] proposto e baseado em Al:ZnO/ZnO.

Materiais com refração negativa foram estudados teoricamente em 1968 por Veselago, e sua ideia era que se um material pudesse ter simultaneamente permissividade elétrica e permeabilidade magnética negativas, este poderia apresentar índice de refração negativo. Neste caso a luz incidente na fronteira entre um material com índice de refração positivo e um material com índice de refração negativo não cruzaria a linha da normal, pois refrataria para o mesmo lado da normal onde encontra-se a luz incidente [52].

A figura 9 (a) mostra as constantes dielétricas efetivas do metamaterial hiperbólico [53] na direção paralela (ϵ_{\parallel}) e perpendicular (ϵ_{\perp}) à estrutura multicamadas AZO/ZnO. Materiais hiperbólicos são fortemente anisotrópicos, e possuem sinais opostos da parte real da constante dielétrica em direções ortogonais. Estes materiais exibem dispersão hiperbólica, isto é, a superfície de energia constante no domínio k é um hiperbolóide [53]. As propriedades ópticas da estrutura multicamadas AZO/ZnO (metamaterial hiperbólico) foram extraídas das medidas de elipsometria usando um modelo uniaxial. A parte real da constante

dielétrica (ϵ'_{\parallel} e ϵ'_{\perp}) é representada pelas curvas contínuas, e a parte imaginária (ϵ''_{\parallel} e ϵ''_{\perp}) pelas curvas em pontilhado, na direção paralela (azul) e perpendicular (verde).

Para comprimentos de onda maiores que $2,4 \mu\text{m}$, os sinais da parte real da constante dielétrica nas duas direções são opostos um ao outro ($\epsilon'_{\parallel} < 0$ e $\epsilon'_{\perp} > 0$), exibindo dispersão transversa negativa. Já na faixa entre $1,84 \mu\text{m} \sim 2,4 \mu\text{m}$, a estrutura possui dispersão transversa positiva ($\epsilon'_{\parallel} > 0$ e $\epsilon'_{\perp} < 0$), característica essencial para existência do fenômeno de refração negativa. A figura 9 (b) mostra os resultados de simulações de um feixe incidente em $2 \mu\text{m}$, e em um ângulo de 40° sobre a estrutura multicamadas AZO/ZnO nas polarizações perpendicular (s , modo TE) e paralela (p , modo TM). Na polarização s (campo elétrico paralelo ao plano incidente) a estrutura comporta-se como um meio com constante dielétrica isotrópica com parte real dada por ϵ'_{\parallel} , e a refração é a usual, isto é, positiva (painel à esquerda da figura 9 (b)).

Porém, na polarização p , como o campo elétrico possui componente perpendicular à estrutura, as duas constantes dielétricas (ϵ'_{\parallel} e ϵ'_{\perp}) são consideradas, e, portanto, o sistema comporta-se como material com dispersão , resultando em refração "negativa", isto é, a luz refrata do mesmo lado da normal por onde incidiu (painel à direita da figura 9 (b)). Na figura 9 (b) os retângulos em laranja mostram a posição do metamaterial hiperbólico [51]. A estrutura proposta e baseada em AZO/ZnO demonstra ainda desempenho superior a um metamaterial hiperbólico [51] baseado em metais nobres, com figura de mérito ~ 3 vezes maior.

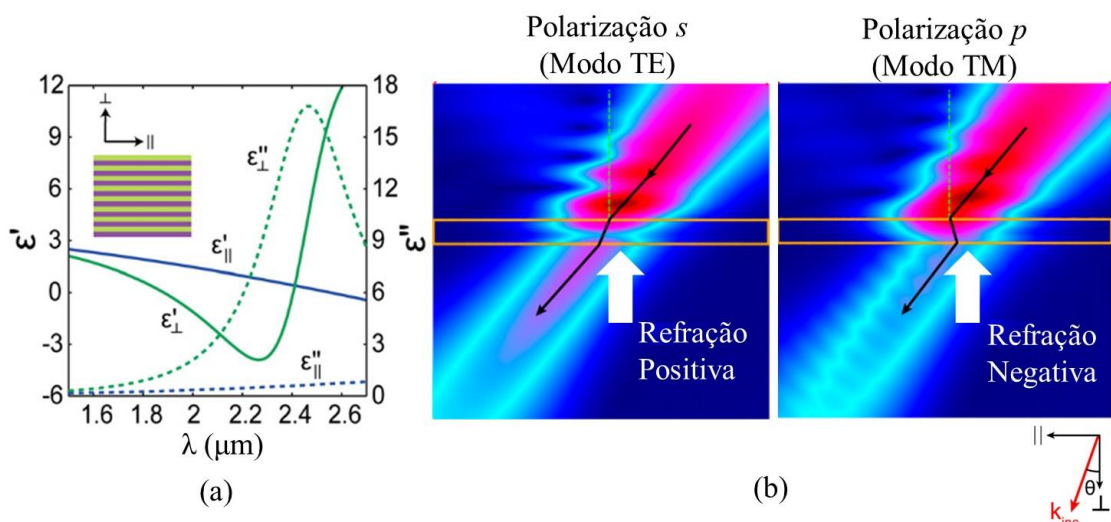


Figura 9. (a) Constantes dielétricas efetivas do metamaterial hiperbólico na direção paralela (ϵ_{\parallel}) e perpendicular (ϵ_{\perp}) à estrutura multicamadas AZO/ZnO. A parte real da constante dielétrica (ϵ'_{\parallel} e ϵ'_{\perp}) é representada pelas curvas contínuas, e a parte imaginária (ϵ''_{\parallel} e ϵ''_{\perp}) pelas curvas em pontilhado, na direção paralela (azul) e perpendicular (verde). (b) Simulações com feixe incidente em $2\mu\text{m}$ e 40° sobre o metamaterial hiperbólico (com posição destacada pelo retângulo laranja), mostrando refração positiva (à esquerda) e negativa (à direita). Adaptado de Naik *et al* [50], com permissão da PNAS.

Dominici *et al.* [54] investigaram teoricamente a excitação de SPPs em filmes de FTO. Foram realizadas medidas experimentais de reflexão e transmissão com um espectrofotômetro na faixa de $1 \sim 5 \mu\text{m}$ de uma amostra de FTO com espessura de 510 nm em um substrato de 3 nm de vidro *Soda-lime*. Então, a partir destas medidas os autores derivaram o modelo de Drude para a constante dielétrica do FTO. A figura 10 mostra a relação de dispersão calculada para o FTO, isto é, a frequência, (ω), e o correspondente comprimento de onda, (λ), incidente em função do vetor de onda de SPPs (k). A curva tracejada azul mostra os SPPs excitados na interface FTO/ar; já a curva tracejada-pontilhada vermelha ilustra os SPPs na interface FTO/vidro. As retas contínua e tracejada mostram a luz propagando-se pelo ar e pelo vidro, respectivamente. A parte da curva em azul que se encontra no interior do cone delimitado pelas linhas de luz propagando-se pelo ar/vidro mostram que é possível excitar SPPs na interface FTO/ar acima de $2,1 \mu\text{m}$, desde que seja utilizado um mecanismo de acoplamento entre os vetores de onda da luz e de plásmons (ex., a configuração de *Kretschmann-Raether*). De acordo com os cálculos realizados pelos autores, o FTO precisaria de uma espessura ótima em torno de $\sim 200 \text{ nm}$ para geração de SPPs para nesta região espectral.

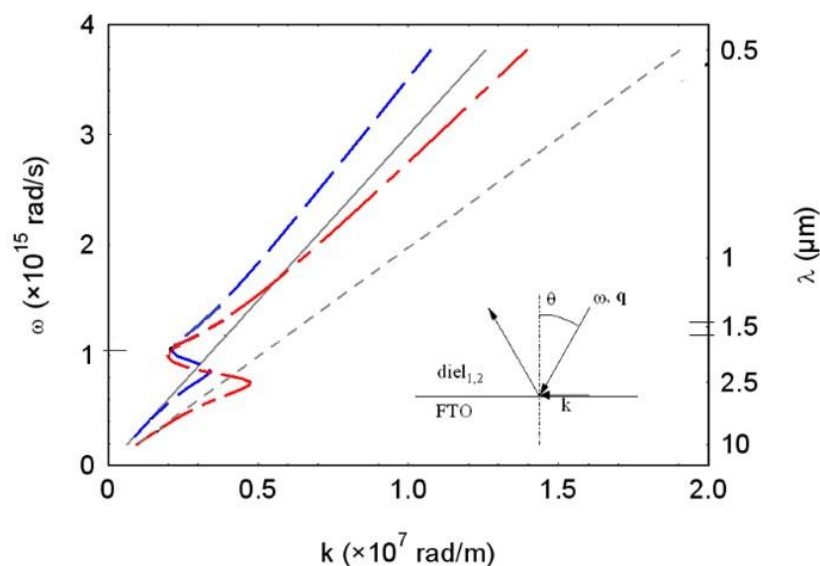


Figura 10. Relação de dispersão para o FTO: frequência (ω) e correspondente comprimento de onda (λ) incidente em função da parte real do vetor de onda de SPPs (k). A curva tracejada azul mostra os SPPs excitados na interface FTO/ar; já a curva tracejada-pontilhada vermelha ilustra os SPPs na interface FTO/vidro. As retas contínua e tracejada mostram a luz propagando-se pelo ar e pelo vidro, respectivamente. No *inset*: $\text{diel}_{1,2}=\text{ar}/\text{vidro}$, \mathbf{q} é o vetor de onda e θ é o ângulo da luz incidente. Adaptado de [54].

Khalilzadeh-Rezaie *et al* [55] também investigaram filmes de FTO para aplicações plasmônicas no infravermelho. Os filmes de FTO foram depositados em substratos de silício pelo método de deposição química por *spray*. Os espectros da constante dielétrica

complexa foram medidos na faixa de 1,6 ~ 12 μm utilizando um elipsômetro espectroscópico de ângulo variável (IR-Vase, J. A. Woollam) e estão ilustrados na figura 11 (a) pelas linhas contínuas vermelha (parte imaginária) e preta (parte real); as linhas tracejadas mostram o ajuste a partir dos parâmetros determinados pelo modelo de Drude. Os autores caracterizaram os SPPs gerados no filme de FTO calculando importantes parâmetros como comprimento de propagação, L_x ; e profundidade de penetração a partir da interface FTO/ar: no condutor, p_c , e no dielétrico, p_d (figura 11 (b)). O trabalho concluiu que entre 4 ~ 5 μm os SPPs gerados em filmes de FTO são adequados para aplicações plasmônicas, seguindo o critério de $p_c < 3 \lambda$ e $L_x > 2 \lambda$, já que, por exemplo, em $\lambda = 5 \mu\text{m}$ $p_c \sim 0,2 \mu\text{m}$, e $L_x \sim 12 \mu\text{m}$.

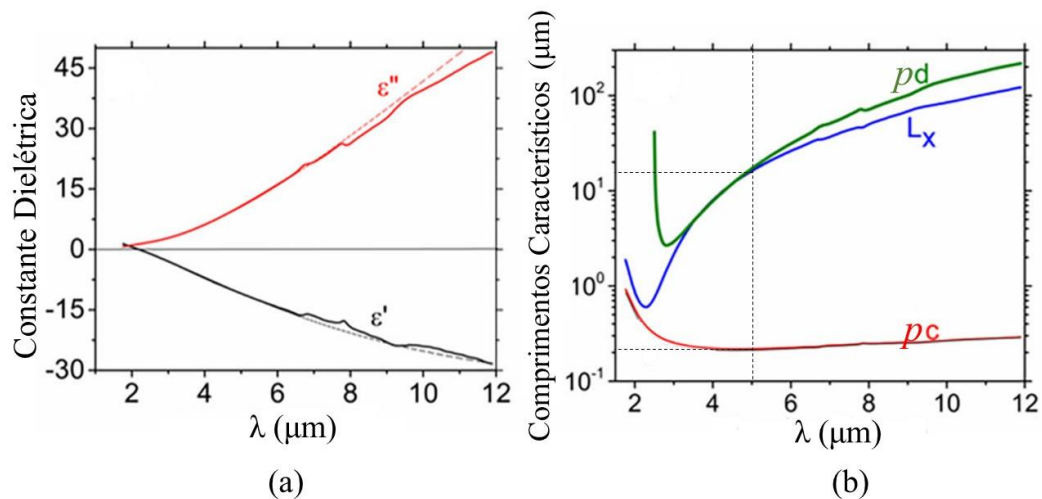


Figura 11. (a) Constante dielétrica complexa medida na faixa de 1,6 ~ 12 μm utilizando um elipsômetro espectroscópico de ângulo variável (IR-Vase, J. A. Woollam): linhas contínuas vermelha (parte imaginária) e preta (parte real); as linhas tracejadas mostram o ajuste a partir dos parâmetros determinados pelo modelo de Drude. (b) Caracterização dos SPPs gerados no filme de FTO: comprimento de propagação, L_x ; e profundidade de penetração a partir da interface FTO/ar: no condutor, p_c , e no dielétrico, p_d [55].

Por fim, outro TCO recentemente demonstrado por Sachet *et al* [56] como potencial material para aplicações plasmônicas no infravermelho médio é o óxido de cádmio dopado com disprósio (CdO:Dy). Neste trabalho, os autores atribuíram os resultados com baixas perdas apresentados pelos filmes de CdO:Dy à sua alta mobilidade eletrônica ($\mu > 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) na faixa de $2 \cdot 10^{20} \sim 8 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3$. Embora existam diversos dopantes para CdO, como ítrio, Y, flúor, F, [25] e índio, In [57], o disprósio foi o primeiro dopante utilizado para estudar as propriedades deste material no infravermelho médio. Para demonstrar experimentalmente a aplicação do CdO:Dy em sistemas plasmônicos, filmes deste material foram preparados em um substrato de MgO (100) e SPPs foram excitados pela configuração de *Kretschmann-Raether*

(discutida na seção 3.1) entre 4,0 e 6,7 μm (2500 e 1500 cm^{-1} , respectivamente). Para visualizar esta resposta, os dados foram reunidos em mapas da intensidade refletida em função do ângulo de incidência e do número de onda (figura 12). A dispersão de SPPs é representada por uma banda de mínimo de intensidade refletida. Neste caso, a espessura e mobilidade eletrônica estimadas para o filme foram de 520 nm e $\mu \sim 474 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

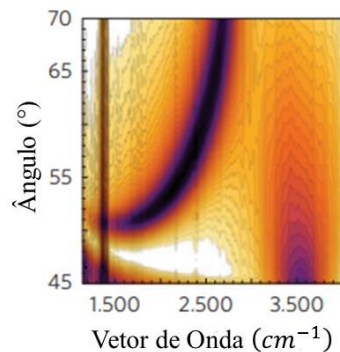


Figura 12. Mínimo de refletividade indicando a geração de SPPs em um filme de 520 nm de CdO:Dy com $\mu = 478 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $n = 1,3 \times 10^{20} \text{ 1/cm}^3$ sobre substrato de MgO [58].

2.4 SEMICONDUTORES ALTAMENTE DOPADOS

Outros materiais semicondutores também têm sido explorados como alternativas para superar as limitações apresentadas pelos SPPs dos metais nobres no infravermelho: os semicondutores altamente dopados convencionais como o silício (Si) e o germânio (Ge); os semicondutores formados por elementos das colunas III–V da tabela periódica, como GaAs, InP, GaN, GaP; e os nitretos metálicos. Estes materiais possuem SPPs em frequências dentro da faixa do M-IR [25], [37], [59], [60].

Porém, a alta dopagem destes materiais pode ser um problema, e, portanto, deve ser considerada ao adotá-los como alternativa para materiais plasmônicos. No caso do Si e do Ge, por exemplo, os altos níveis de dopagem necessários para utilizá-los como materiais plasmônicos no M-IR podem resultar em redução da frequência de plasma. Além disso, caso a matriz semicondutora (Si/Ge), esteja em equilíbrio termodinâmico com a densidade dos átomos dopantes (fósforo, P), a solubilidade dos dopantes na matriz semicondutora, que possui limites típicos entre 10^{19} e 10^{21} 1/cm^3 para átomos de P em Si e Ge, por exemplo, será limitada. Assim, à medida que a concentração de portadores se aproxima do limite de solubilidade, a eficiência de dopagem diminui. De forma geral, as concentrações de portadores livres no Si dopado são

muito baixas, e, portanto, os materiais à base de silício não são muito adequados para aplicações no infravermelho médio [25], [59].

A figura 13 mostra, por exemplo, a comparação entre a constante dielétrica dos TCOs (AZO, GZO e ITO), metais nobres (ouro, Au, e prata, Ag) e nitretos metálicos (TiN e ZrN) realizada por Naik *et al* [60]. Na figura 13 (a) as setas mostram a partir de qual faixa espectral os nitretos e os TCOs são metálicos. Observa-se que, em suas respectivas faixas metálicas, tanto os TCOs (curvas coloridas sobrepostas) quanto os nitretos (curvas azul e verde para o TiN e o ZrN, respectivamente) têm magnitudes da parte real da constante dielétrica muito menores do que as do ouro ou da prata (curvas amarela e cinza, para o ouro e a prata, respectivamente). Mesmo assim, como os nitretos metálicos possuem ressonância plasmônica no visível, podem ser boas alternativas aos metais nobres nesta região espectral [53], [60].

Já a figura 13 (b) mostra a parte imaginária da constante dielétrica dos mesmos materiais da figura 13 (a). Conforme já discutido, menores valores da parte imaginária da constante dielétrica indica material plasmônico com perdas menores. Observa-se que os TCOs permanecem como boa escolha para muitas aplicações plasmônicas nas faixas de infravermelho próximo e infravermelho médio quando comparados aos nitretos, já que apresentam valores de parte imaginária muito menores que aos nitretos metálicos. Por exemplo, para $\lambda \sim 1000$ nm a parte imaginária dos TCOs é ~ 0 ; já para para ZrN é ~ 20 , e para TiN ~ 10 (curvas verde e azul da figura 13 (b), respectivamente).

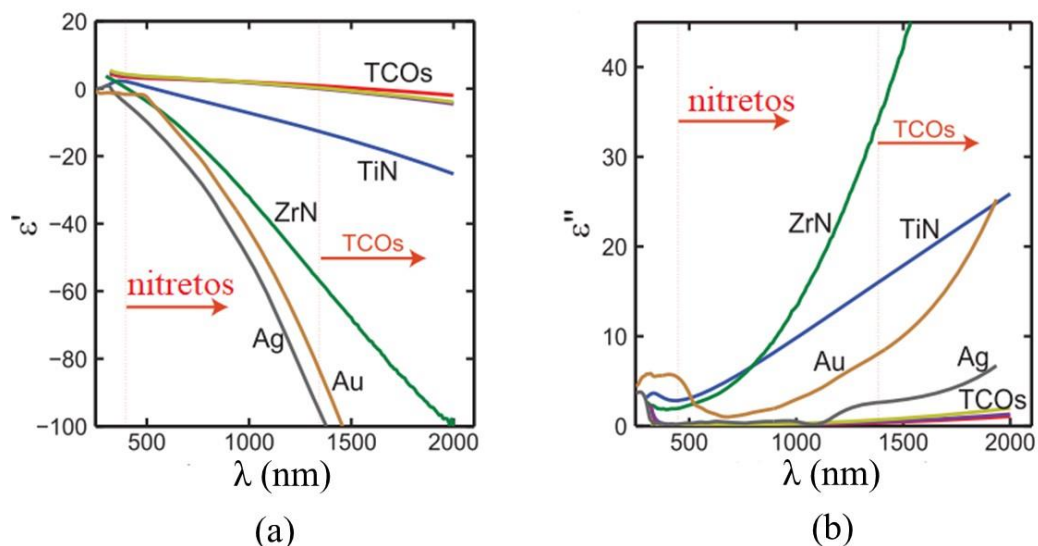


Figura 13. Comparação das constantes dielétricas do ouro (curvas amarelas) e da prata (curvas cinzas) com materiais plasmônicos alternativos com os de metais convencionais: TiN (curvas azuis), ZrN (curvas verdes) e TCOs (AZO, GZO e ITO) (curvas coloridas sobrepostas). Partes real (a) e (b) imaginária. As setas mostram as faixas de comprimento de onda em que os nitretos e os TCOs são respectivamente metálicos [60].

2.5 MATERIAIS 2D

Outra classe de materiais que tem sido estudada para aplicações plasmônicas no M-IR são os materiais 2D. Embora a ressonância plasmônica de uma nanoestrutura de grafeno já tenha sido experimentalmente utilizada para construir e demonstrar um biossensor no M-IR por Rodrigo *et al* [15], a geração de SPPs com materiais 2D apresenta a seguinte desvantagem: os materiais 2D requerem altas concentrações de portadores para gerar SPPs no M-IR. Para o grafeno, por exemplo, são necessários $n \sim 1,4 \cdot 10^{12}$ 1/cm²; já o MoS₂, outro material 2D muito utilizado na literatura, requer concentrações ainda maiores que o grafeno devido a sua maior massa efetiva (por exemplo, $n \sim 3 \cdot 10^{13}$ 1/cm²) [53].

3 EXCITAÇÃO DE PLÁSMONS EM SISTEMAS MULTICAMADAS

3.1 ACOPLAMENTO DA LUZ: CONFIGURAÇÃO KRETSCHMANN-RAETHER

Em geral, os plásmons de superfície não são excitados com a incidência de luz diretamente entre dielétrico e condutor, pois o vetor de onda dos plásmons (k_x) que se propagam ao longo do condutor é maior que o vetor de onda da luz que se propaga pelo dielétrico ($k_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1}$), ou seja, $k_x > k_1$ (para prata/ar, por exemplo, conforme figura 3 da seção 2.1, tipicamente $k_x \sim 2 \cdot 10^7$ e $k_1 = k_0 \sim 1,7 \cdot 10^7$ 1/m). Além disso, a projeção do vetor de onda incidente em um ângulo θ_i ao longo da interface será sempre menor que o vetor de onda dos plásmons de superfície, isto é, $\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1} \text{sen}(\theta_i) < k_x$, não permitindo o acoplamento (figura 14) [1].

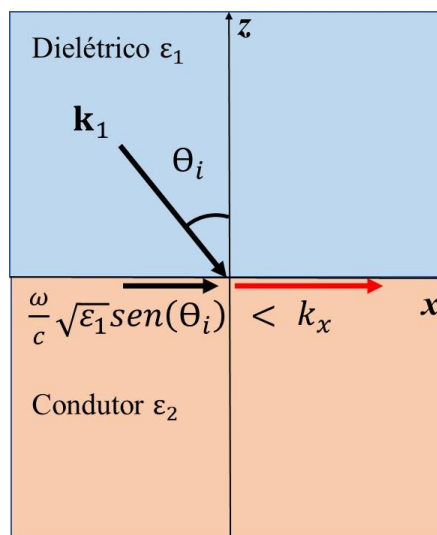


Figura 14. Incidência de luz diretamente na interface dielétrico/condutor.

O acoplamento entre k_1 e k_x pode ser obtido utilizando a configuração de *Kretschmann-Raether*, também conhecida como reflexão total interna atenuada, ilustrada na figura 15 (a), onde o condutor (ϵ_2) posiciona-se entre dois dielétricos diferentes: prisma (ϵ_1) e ar (ϵ_3). A luz incide a partir do prisma (dielétrico com maior constante dielétrica), e a projeção do vetor de onda incidente ao longo da interface prisma / condutor é aumentada de maneira a torná-lo igual ao vetor de onda dos plásmons excitados na interface condutor/ar, isto é: $k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1} \text{sen}(\theta_{inc})$. Esta condição é denominada condição de ressonância de plásmons de superfície, em inglês, *Surface Plasmon Resonance* (SPR) [1]. Existem outras configurações que

podem ser utilizadas para realizar o acoplamento da luz aos plásmons, como é o caso da configuração de *Otto* ilustrada na figura 15 (b), onde o prisma é separado do material condutor por uma fina lacuna de ar. Nela, é o campo evanescente da interface prisma/ar, e que atinge a interface ar/condutor, o responsável pela excitação de SPPs.

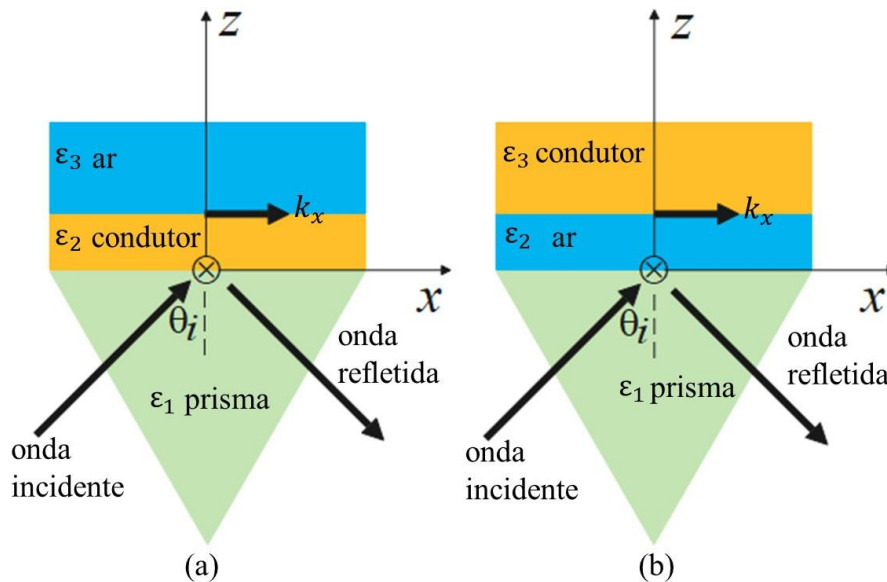


Figura 15. Configurações de (a) *Kretschmann-Raether* e (b) *Otto* para excitação de plásmons de superfície.

A incompatibilidade entre \mathbf{k}_1 e \mathbf{k}_x também pode ser resolvida utilizando uma superfície condutora em forma de grade com ranhuras de periodicidade a , como mostra a figura 16 (a). Nela, o módulo do vetor da grade, $g = \frac{2\pi}{a}$, é somado ao módulo da projeção do vetor no dielétrico (k_1): $k_x = k_1 \sin \theta_{inc} \pm M \frac{2\pi}{a}$, onde M é o número de ranhuras. SPPs também podem ser excitados utilizando um guia de onda para acoplamento. Conforme mostra a figura 16 (b) uma camada condutora coberta por um dielétrico é colocada sobre um guia de onda dielétrico depositado em um substrato [29]. A onda evanescente da luz que se propaga no guia é utilizada para estimular os SPPs na interface condutor/dielétrico desde que $\beta = \text{Re}[k_x]$, onde β é a constante de propagação da luz no guia de onda [61].

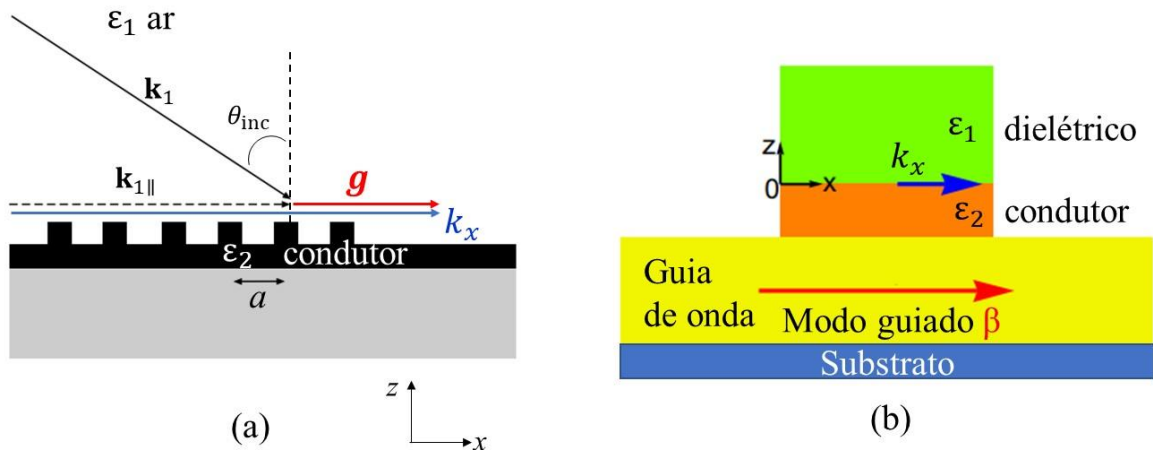


Figura 16. Acoplamento da luz aos plásmons de um condutor por: (a) grades e (b) guia de onda para excitação de plásmons de superfície. Adaptado de [1], [29].

Neste trabalho será utilizada a configuração de *Kretschmann-Raether*, pela sua simplicidade e eficácia.

3.2 REFLEXÃO DA LUZ E A MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA

Para estudar os SPPs em um sistema multicamadas é importante determinar o coeficiente de reflexão e a refletividade do sistema (ambos na polarização p , como visto na seção 2.1), pois é por meio da redução na refletividade na condição de SPR que a excitação dos os SPPs pode ser verificada [1] (em geral em um gráfico de refletividade versus comprimento de onda ou ângulo, figura 17).

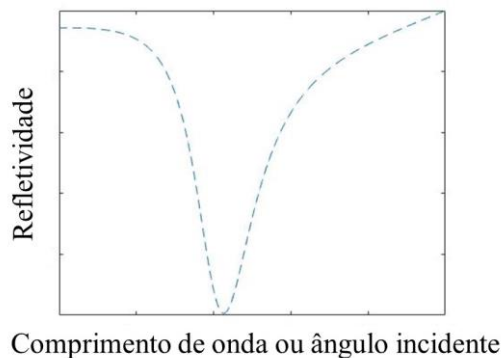


Figura 17. A refletividade em função do comprimento de onda ou ângulo de incidência. O mínimo da refletividade ocorre na condição de ressonância de plásmons de superfície[31].

A figura 18 mostra o sistema considerado para determinar o coeficiente de reflexão, r_p . Para $z > 0$ tem-se o meio com constante dielétrica ϵ_1 ; para $z < 0$ tem-se o meio

com constante dielétrica ε_2 . Os vetores de onda incidente, refletido e transmitido são \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_r e \mathbf{k}_t , respectivamente; o plano de incidência é yz , com ângulo θ_i . Pela figura 18 é possível inferir que o vetor unitário que aponta na direção perpendicular à interface xy será: $\mathbf{e}_z = (0,0,1)$. O vetor unitário para representar a polarização s terá componente perpendicular ao plano yz , logo: $\mathbf{e}_{s,1(2)} = (1,0,0)$. Já o vetor polarização p será definido, de acordo com Gonçalves e Peres [33], pelos vetores unitários paralelos ao plano yz : $\mathbf{e}_{p,1(2)}^\mp = \left(0, \mp \frac{k_{z1(2)}}{k_{1(2)}}, \frac{k_y}{k_{1(2)}}\right)$. Os campos elétricos presentes no meio 1 são: incidente, \mathbf{E}_i , e refletido, \mathbf{E}_r ; e, no meio 2, o transmitido, \mathbf{E}_t . Logo, $\mathbf{E}_1 = (\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_r)$ e $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_t$. Além disso, os campos incidente, refletido e transmitido serão, na polarização p , descritos como: $\mathbf{E}_i = \left(0, E_i \frac{k_{z1}}{k_1}, E_i \frac{k_y}{k_1}\right)$, $\mathbf{E}_r = \left(0, -E_r \frac{k_{z1}}{k_1}, E_r \frac{k_y}{k_1}\right)$ e $\mathbf{E}_t = \left(0, E_r \frac{k_{z2}}{k_2}, E_r \frac{k_y}{k_2}\right)$. Já os campos magnéticos presentes no meio 1 são: incidente, \mathbf{H}_i , e refletido, \mathbf{H}_r ; e, no meio 2, o transmitido, \mathbf{H}_t . Logo,: $\mathbf{H}_i = \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\mu_0 \mu_1}} E_i, 0, 0\right)$, $\mathbf{H}_r = \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\mu_0 \mu_1}} E_r, 1, 0, 0\right)$ e $\mathbf{H}_t = \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2}{\mu_0 \mu_2}} E_t, 0, 0\right)$.

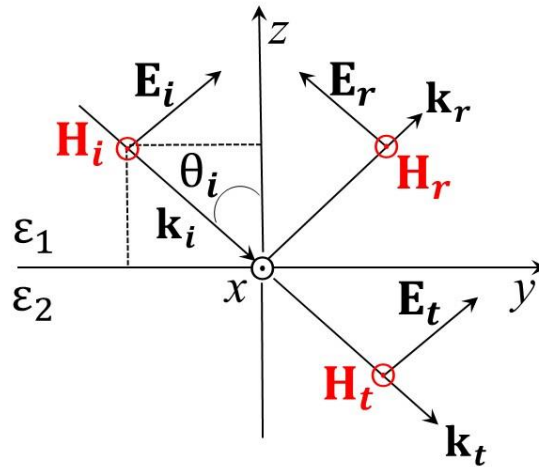


Figura 18. Sistema utilizado para definição dos campos elétricos e magnéticos incidentes, refletidos e transmitidos.

Utilizando os campos acima definidos, as equações de *Maxwell* e apropriadas condições de contorno (conforme anexo II), é possível determinar o coeficiente de Fresnel para reflexão de um sistema de dois meios como:

$$r_p = -\frac{E_r}{E_i} = \frac{k_{z1}\varepsilon_2 - k_{z2}\varepsilon_1}{k_{z1}\varepsilon_2 + k_{z2}\varepsilon_1}, \quad (3.1)$$

e a refletividade (ou intensidade de reflexão) na polarização paralela é obtida por:

$$R_p = (r_p)(r_p)^* = |r_p|^2. \quad (3.2)$$

Uma vez realizado o cálculo do valor de R_p para um sistema de dois meios (figura 18), é possível ampliar a análise para o sistema de três meios da figura 19 (a) utilizando o método da matriz de transferência (conforme anexo II). Este método considera os coeficientes de reflexão e transmissão para cada interface ($r_{p12}, r_{p23}, t_{p12}, t_{p23}$), bem como o deslocamento de fase na propagação dos campos (ϕ_2) devido à espessura apresentada pelo meio 2.

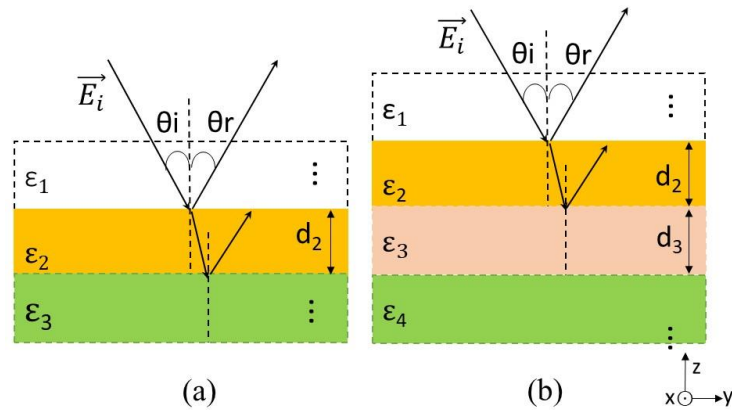


Figura 19. Sistema utilizado para o cálculo da refletividade em um sistema de (a) três e (b) quatro meios.

Neste caso, a expressão do coeficiente de reflexão para os três meios (anexo II) será:

$$r_{p123} = \frac{r_{p12} + r_{p23} e^{i2\phi_2}}{1 + r_{p12} r_{p23} e^{i2\phi_2}}, \quad (3.3)$$

onde cada coeficiente de reflexão (r_{p12}, r_{p23}) é dado pela equação 3.1; ϕ_2 é calculado por $\phi_2 = k_{z2} d_2$, onde d_2 é a espessura do meio 2. Posteriormente, calcula-se a refletividade R_{p123} utilizando a equação 3.2.

Por fim, o coeficiente de reflexão para o sistema de quatro meios da figura 19 (b) utilizando a seguinte matriz de transferência (anexo II) [62] é definido por:

$$r_{p1234} = \frac{(r_{p12} + r_{p23} e^{2i\phi_2}) + (r_{p12} r_{p23} + e^{2i\phi_2}) r_{p34} e^{2i\phi_3}}{(1 + r_{p12} r_{p23} e^{2i\phi_2}) + (r_{p23} + r_{p12} e^{2i\phi_2}) r_{p34} e^{2i\phi_3}}, \quad (3.4)$$

Onde, novamente, cada coeficiente de reflexão ($r_{p12}, r_{p23}, r_{p34}$) é dado pela equação 3.1; ϕ_3 é calculado por $\phi_3 = k_{z3} d_3$, onde d_3 é a espessura do meio 3; e a refletividade R_{p1234} é calculada pela equação 3.2.

4 SENSORES QUÍMICOS E BIOSENSORES BASEADOS EM RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE

Sensores químicos são dispositivos que convertem informações químicas sobre a presença de um composto alvo em um sinal analítico, isto é, mensurável [63]. Dentre as possíveis informações químicas está a concentração de uma ou mais espécies químicas presentes em uma determinada amostra. Uma possível implementação de um sensor químico está ilustrada na figura 20, e é composta por um elemento receptor, que se conecta à molécula de interesse (analito), e, um elemento transdutor, que, quantifica e processa o estímulo recebido pelo sistema. Os transdutores podem ser de natureza eletroquímica (como, por exemplo, os sensores potenciométricos e amperométricos, que medem tensão e corrente, respectivamente), óptica (como os sensores refractométricos, que monitoram alterações de índice de refração), física (sensores de ondas acústicas, que podem ser utilizados na detecção de pequenas alterações de massa de moléculas químicas adsorvidas), dentre outras [64], [65].

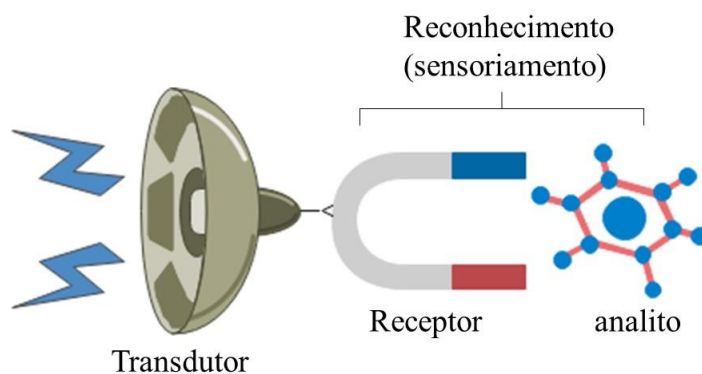


Figura 20. Representação esquemática de um sensor químico composto por um sistema receptor/transdutor.

Os biossensores são uma classe especial de sensores químicos [65], e, de acordo com a definição da *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC, são dispositivos capazes de fornecer informações analíticas quantitativas ou semiquantitativas específicas utilizando receptores biológicos acoplados diretamente a transdutores [66]. São utilizados em diversas áreas como, por exemplo, em diagnósticos médicos, no controle de qualidade de alimentos, no monitoramento ambiental, dentre outros [67]. Conforme esquematizado na figura 21, um biossensor é composto por uma camada de elementos de reconhecimento biológico, isto é, biorreceptores (como enzimas, anticorpos, ácidos nucleicos, dentre outros) e uma camada transdutora. Além de receptores biológicos “naturais”, também

são utilizados receptores artificialmente desenvolvidos, como por exemplo, aptâmeros e peptídeos sintéticos, que imitam o comportamento de anticorpos [63].

Em específico, os biossensores com transdução óptica, ou seja, os biossensores ópticos, possuem um bom desempenho na detecção de sistemas bioquímicos. Geralmente, estes dispositivos exploram a mudança no índice de refração resultado da adsorção da molécula alvo, e são denominados refractométricos. Dentre as técnicas de transdução óptica refractométrica usualmente empregadas está a técnica baseada na condição de ressonância de plásmons de superfície (SPR) [63], [66]–[71].

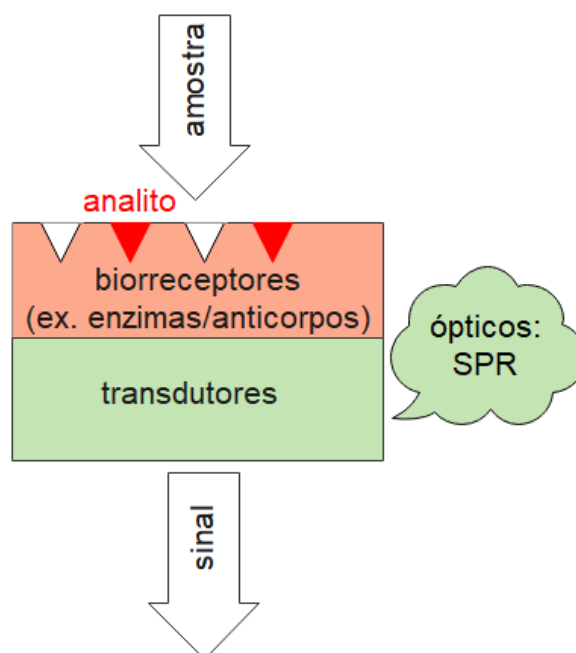


Figura 21. Esquema de um biossensor refractométrico.

Os sensores baseados em SPR são simples, geralmente não invasivos, possuem medição direta e em tempo real, e são utilizados no monitoramento da mudança do índice de refração de região próxima a um filme fino metálico. Uma das possíveis aplicações de sensores baseados em SPR é a construção de biossensores, conforme ilustrado na figura 22 (a). A adsorção e dessorção das moléculas do analito à superfície do material plasmônico altera o índice de refração, e portanto, a condição de SPR na interface material plasmônico/dielétrico [72], [73]. A curva contínua da figura 22 (b) mostra a intensidade de luz refletida (por exemplo, para um sistema baseado na configuração de *Kretschmann-Raether*, discutido na seção 3.1) com respeito ao ângulo/comprimento de onda incidente antes da adsorção da molécula do analito, situação para a qual a interface possui índice de refração n . O mínimo observado caracteriza a máxima eficiência na geração de SPPs (intensidade máxima do campo

eletromagnético gerado na superfície [74]), e ocorre na condição de SPR (seção 3.1) do sistema. Quando a molécula do analito é adsorvida (curva tracejada da figura 22 (b)) o índice de refração da interface é alterado ($n + \Delta n$), e sua condição de SPR é deslocada [31].

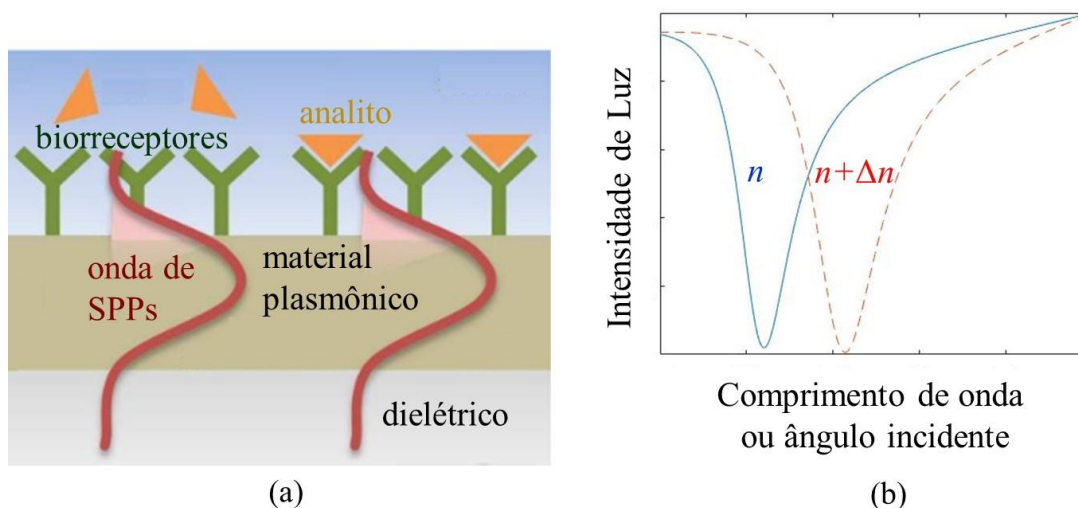


Figura 22. (a) Esquema de biossensoriamento plasmônico. Adaptado de [69]. (b) Ilustração do funcionamento de um sensor plasmônico com deslocamento angular/em comprimento de onda. O comprimento de onda ou ângulo de ressonância se desloca à medida que o índice de refração na interface analito/material plasmônico muda de n (curva preta contínua) para $n + \Delta n$ (curva pontilhada).

Um biossensor convencional baseado em SPR (figura 23 (a)) é composto por um prisma na configuração de *Kretschmann-Raether* coberto por um filme fino (tipicamente ~ 50 nm) de ouro, que suporta a propagação de SPPs no visível [14]. O ouro é o substrato escolhido pois é relativamente estável em ambientes aquosos, que são necessários para monitorar interações biomoleculares. Além disso, a superfície do ouro precisa ser preparada, por exemplo, por meio da adição de monocamadas auto estruturadas de alcanotióis (figura 23 (b)), para recepção das moléculas “ligantes” (por exemplo, figura 23 (c)), que realizam a ponte entre a superfície metálica e os biorreceptores [14], [31]. No entanto, conforme já discutido nas seções 2.2, o ouro apresenta perdas devido ao espalhamento de elétrons livres por modos vibracionais (fônons) no infravermelho médio, dificultando sua utilização em aplicações plasmônicas nesta região [37].

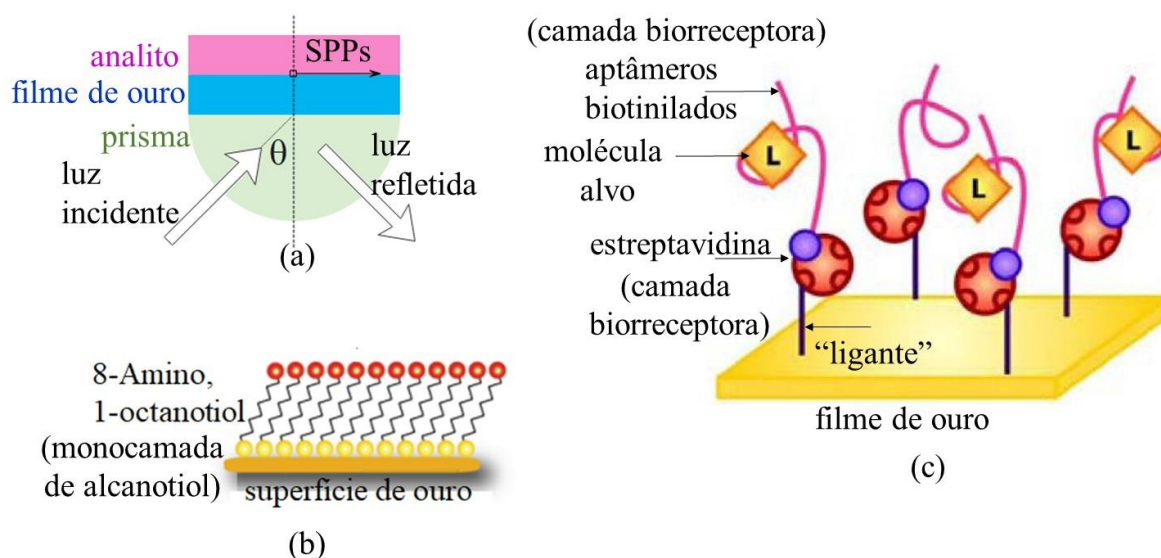


Figura 23. (a) Esquema de um biossensor convencional baseado na SPR do ouro[31]. (b) Exemplo de filme de ouro ativado com 8-Amino 1-octanotiol (“ligante”) que irá conectar-se aos biorreceptores, adaptado de [75]. Licenciado sob CC BY-NC-SA 3.0. (c) Exemplo de esquema de um biossensor baseado na SPR do ouro, funcionalizado com a molécula “ligante”, camada biorreceptora estreptavidina-aptâmero biotinilados e molécula alvo [76]. Licenciado sob CC BY-NC-SA 3.0.

Embora sensores baseados em SPR sejam, em princípio, muito úteis para detectar (bio)moléculas em baixa concentração adsorvidas na superfície, modelar eletromagneticamente tais moléculas exige certa complexidade e informações ainda não bem documentadas pela literatura como polarizabilidade em regiões específicas do espectro (infravermelho médio, M-IR, por exemplo). Por isso, este trabalho utilizará outra aplicação de sensores baseados em SPR para realização de prova de conceito da aplicabilidade e vantagens da condição de SPR do ITO no M-IR (capítulo 6): a determinação da concentração de uma mistura água-etanol.

O etanol é um biocombustível amplamente utilizado devido a finitude dos derivados de combustíveis fósseis, como a gasolina, por exemplo. Porém uma grande preocupação com o uso do etanol como biocombustível é que ele deve ser pelo menos 93% puro. Durante seu processo de fabricação, a água, que é completamente miscível neste biocombustível, geralmente surge como subproduto e impureza. Assim, a existência de concentração de água em etanol acima da referência permitida pela agência reguladora (Agência Nacional de Petróleo, ANP) é considerada ilegal. Portanto, a detecção do teor de água em etanol é determinante para seu uso como biocombustível, tornando relevante a construção de sensores capazes de realizar tal monitoramento [77].

4.1 PARÂMETROS DE SENSIBILIDADE

O desempenho dos sensores baseados em SPR é frequentemente avaliado por sua sensibilidade e precisão de detecção. A sensibilidade S do sensor é definida como a razão entre a variação do parâmetro de saída do sensor, Y (que pode ser, por exemplo, ângulo, θ_{SPR} em $^\circ$ ou comprimento de onda de ressonância, λ_{SPR} em nm ou μm) com relação à mudança do índice de refração do meio detectado, \bar{n}_a , em unidades de índice de refração (em inglês, *Refractive Index Unit*), ou ainda, com respeito à concentração do analito (C_a):

$$S_n = \frac{d\theta_{SPR}}{d\bar{n}_a}, \text{ e} \quad (4.1)$$

$$S_c = \frac{d\theta_{SPR}}{dC_a}. \quad (4.2)$$

Outro relevante parâmetro diz respeito à acurácia de detecção (em inglês, *detection accuracy*, DA):

$$DA = \frac{1}{FWHM}, \quad (4.3)$$

onde, em inglês, *Full Width at Half Maximum*, é a largura à meia altura da refletividade do sistema. Quanto maior a FWHM, mais larga é a ressonância, e, portanto, mais difícil é identificar o mínimo de refletividade (menor a acurácia). No estudo de sensores baseados na configuração de *Kretschmann-Raether*, a FWHM é calculada como a largura em ângulo ($FWHM = \Delta\theta$, em $^\circ$) correspondente a 50% da refletividade do sistema, como ilustra a figura 24.

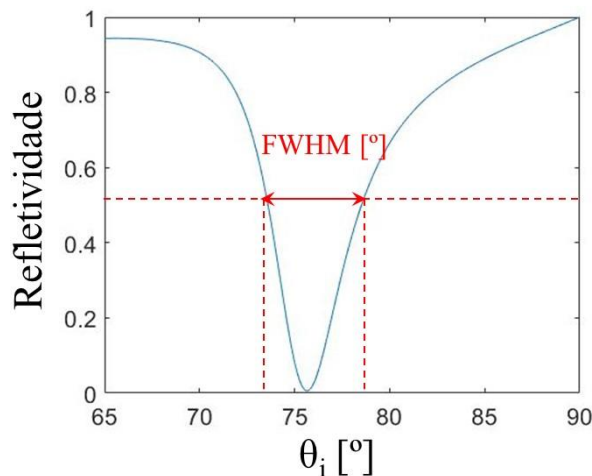


Figura 24. Esquema para determinação de FWHM, em $^\circ$.

Por fim, a figura de mérito FOM (do inglês, *Figure of Merit*) é determinada pela expressão:

$$\text{FOM} = S_{n,c} \cdot \text{DA} = S_{n,c} \cdot \frac{1}{\text{FWHM}}, \quad (4.4)$$

e será dada em termos de 1/RIU ou 1/% [22], [31], [78].

Desta forma, utilizando as equações 4.1-4.4, o próximo capítulo apresentará os resultados das simulações numéricas e analisará o efeito do grafeno mono e multicamadas na determinação do aumento da sensibilidade de um sistema baseado na condição de SPR do ouro. Como os aumentos de sensibilidades calculados por artigos teóricos da literatura são muito divergentes entre si, este trabalho busca compreender a real influência do grafeno em sistemas baseados em SPR quando este material bidimensional é modelado de acordo com os modelos 2D, 3D isotrópico e 3D anisotrópico.

5 ANÁLISE TEÓRICA DA INFLUÊNCIA DO GRAFENO NA SENSIBILIDADE DE UM SISTEMA BASEADO NA SPR DO OURO

Conforme já discutido, um biossensor convencional baseado em SPR é composto por um filme de ouro coberto por uma camada de moléculas “ligantes” e biorreceptores. Para que o filme de ouro receba mais facilmente as moléculas “ligantes” é necessário que sua superfície seja preparada, isto é, tratada quimicamente para introduzir grupos funcionais [79], como por exemplo, um dos mais utilizados, o alcanotiol [80]. Neste caso, o uso do grafeno como superfície biofuncional pode ser vantajoso por apresentar maior facilidade na funcionalização de sua superfície para maior seletividade. Isto ocorre pois o grafeno possui interações $\pi - \pi$ com as estruturas de anel aromático à base de carbono presentes nas biomoléculas [26], [81].

Além disso, o grafeno possui outras vantagens, como proteger os metais contra oxidação. Kravets *et al.* [82] e Wu *et al.* [83] demonstraram experimentalmente que a adição de uma camada de grafeno à superfície do cobre é capaz de proteger o sistema contra oxidação quando exposto ao ar e à água, preservando também suas propriedades plasmônicas. A figura 25 (a) mostra o sistema baseado na configuração de *Kretschmann-Raether* para um filme de 43,5 nm de cobre utilizado por Kravets *et al* [82] para medir a reflexão elipsométrica (Ψ) em função do comprimento de onda (em nm) para o sistema exposto ao ar sem (figura 25 (b)), e com uma monocamada de grafeno (figura 25 (c)). As medidas de Ψ relacionam-se com os coeficientes de Fresnel na polarização paralela, r_p , e perpendicular, r_s , pela equação: $\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s}$, onde Δ é a fase entre as polarizações paralela e perpendicular. Na figura 25 (b) a curva em preto refere-se ao sistema logo após fixação do cobre sobre o prisma (recente); já a curva em vermelho representa a medida realizada após 30 dias de exposição do cobre ao ar. Neste caso é nítida a deterioração da refletividade e do deslocamento do comprimento de onda de ressonância, mostrando a degradação das propriedades plasmônicas do cobre.

A curva em vermelho da figura 25 (c) representa a medida realizada após 6 meses de exposição ao ar, quando o grafeno é utilizado. Observa-se neste caso sua sobreposição à curva preta (recente), demonstrando a preservação da ressonância plasmônica do cobre. Kravets *et al.* [82] também demonstram experimentalmente que situação semelhante ocorre com o cobre sem grafeno na presença de água, sendo que neste caso a degradação das propriedades plasmônicas acontece em 24 horas.

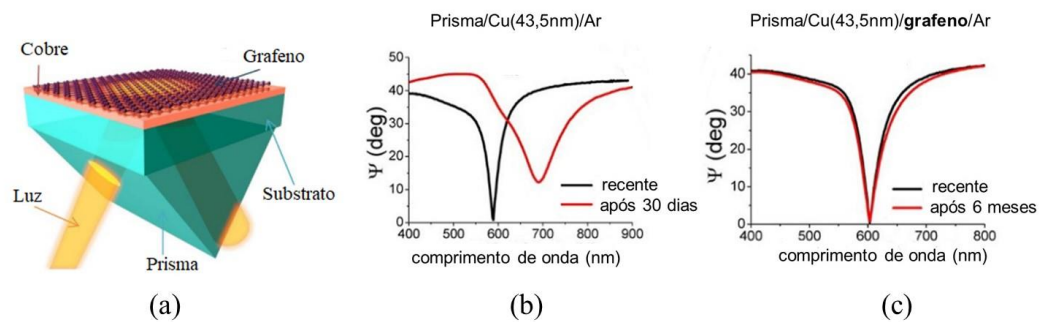


Figura 25. (a) Esquema para medições de refletividade elipsométrica (Ψ) baseada na SPR de um filme de 43,5 nm de cobre. Ψ em função do comprimento de onda para cobre exposto ao ar, $\theta_i = 49,5^\circ$; (b) curva preta: recente; vermelha: após 30 dias de exposição, e (c) cobre revestido com uma camada de grafeno, $\theta_i = 49^\circ$: curva preta: recente; vermelha: após 6 meses de exposição [82]. Licenciado sob CC BY-NC-ND 4.0.

Alguns trabalhos teóricos da literatura afirmam ainda que há outra vantagem do uso do grafeno: aumento da sensibilidade quando adicionado em sistemas plasmônicos baseados na condição de SPR do ouro, conforme esquemas (a-c) da figura 26. Nelas, o sistema baseado na configuração de *Kretschmann-Raether* (descrita na seção 3.1) possui quatro camadas: prisma, ouro, grafeno e analito em meio aquoso ($n_a = 1,33$). O feixe de luz no visível (633 nm) incide por um dos catetos do prisma, excita SPPs na interface ouro/analito por meio de campo evanescente, e, por reflexão interna total atravessa o outro cateto. As figuras 26 (d-f) mostram os resultados obtidos a partir do estudo dos sistemas da figura 26 (a-c).

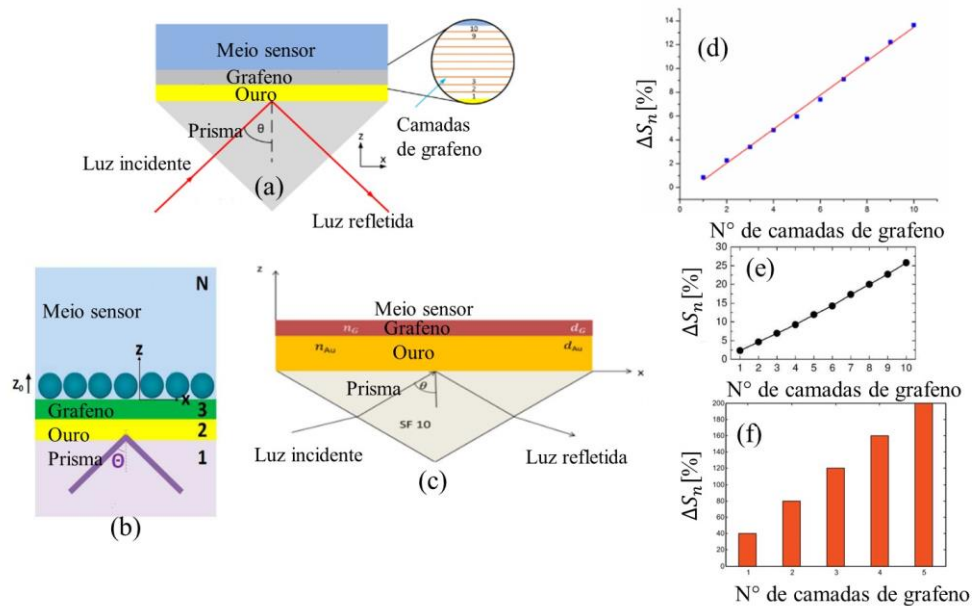


Figura 26. (a), (b), (c): Configuração dos sensores propostos teoricamente. (d), (e) e (f): Sensibilidade angular com o aumento de camadas de grafeno para Bhavsar e Prabhu [26] (licenciado sob CC BY 3.0), Wu *et al.* [14] e Saifur *et al.* [27] (licenciado sob CC BY-NC-ND 4.0), respectivamente.

Bhavsar e Prabhu [26], por exemplo, utilizaram a configuração da figura 26 (a) para calcular os aumentos de sensibilidades, ΔS_n . Na figura 26 (c), os pontos em azul são todos os ΔS_n calculados em função do número de camadas de grafeno. Observa-se que, a adição de 10 camadas de grafeno corresponde a um $\Delta S_n \sim 14\%$, onde a sensibilidade, S_n , desloca-se de $70,4^\circ/\text{RIU}$ (apenas com ouro) para $80,26^\circ/\text{RIU}$ (ouro com 10 camadas de grafeno).

Já Wu *et al.* [14], utilizaram a configuração do sensor ilustrada na figura 26 (b), que, adicionalmente à configuração dos sistemas da figura 26 (a) e (c), ilustra um exemplo de adsorção das moléculas de DNA com tamanho $z_0 = 100$ nm. Contudo, os autores não consideraram o tamanho da molécula do analito no cálculo das S_n . Os pontos em preto da figura 26 (d) representam todos ΔS_n calculados em função ao número de camadas de grafeno. Neste caso, observa-se que a adição de 10 camadas de grafeno resulta em $\Delta S_n \sim 25\%$, e que S_n desloca-se de $52^\circ/\text{RIU}$ (apenas com ouro) para $65^\circ/\text{RIU}$ (ouro com 10 camadas de grafeno). Por fim, Saifur *et al* [27], basearam-se na configuração ilustrada na figura 26 (c) para calcular os resultados apresentados na figura 26 (f), onde as barras mostram os ΔS_n calculados em função do número de camadas de grafeno. O ΔS_n reportado, neste caso, foi de 200% com a adição de 5 camadas de grafeno.

A tabela 1 resume os dados teóricos utilizados e os resultados obtidos pelos três últimos trabalhos acima descritos. O prisma e o analito foram considerados com meios semi-infinitos. Já para o ouro e o grafeno foram adotadas espessuras $d_{\text{ouro}} = 50$ nm e $d_g = 0,34$ nm, respectivamente. Cada camada do sistema foi caracterizada pelo seu índice de refração, conforme tabela 1. Para gerar a curva SPR, os autores utilizam o método da matriz de transferência (descrito na seção 3.2) para calcular a refletividade da estrutura multicamadas. Para simular a adsorção de moléculas do analito pela superfície do ouro, Saifur *et al.* [27] variaram o n_a de $1,33 \sim 1,37$; já Bhavsar e Prabhu [26] e Wu *et al* [14] adotaram um passo de $\Delta n = 5 \cdot 10^{-3}$ para variar o n_a do meio aquoso em 633 nm. Os autores modelaram o grafeno como um filme fino isotrópico, isto é, um material que possui o mesmo valor de índice de refração nas direções paralelas e perpendicular ao plano basal (característica que será discutida na seção 5.1.1). Para analisar o grafeno multicamadas, os autores consideraram a espessura efetiva total como sendo o produto do número de camadas de grafeno (N) pela espessura da monocamada ($N d_g$).

Pela última linha da tabela 1, observa-se que os valores de aumento de sensibilidade são muito diferentes entre si, embora os autores tenham adotado a mesma geometria e os mesmos parâmetros de estudo. Como a razão desta discrepância ainda é

desconhecida, é necessário atentar-se para a forma como o grafeno é modelado, tópico que, portanto, será objeto de estudo neste trabalho.

Tabela 1. Resumo dos parâmetros utilizados e resultados obtidos por [14], [26], [27].

	Parâmetros	Artigo		
		[26]	[14]	[27]
	n_{prisma}	1,7786	1,723	
	n_{ouro}	0,1834+3,4322i	0,1726+3,4218i	
	n_{grafeno}	3+1,149106i		
	n_{analito}	1,33		
	d_{ouro}	50 nm		
	d_{grafeno}	N*0,34 nm, N=camadas, isotrópico		
Aumento de S_n (ΔS_n)	1 camada grafeno	~1%	~2,5%	~40%
	5 camadas grafeno	~6%	~12,5%	~200%
	10 camadas grafeno	~14%	~25%	~

É conhecido que modelar o grafeno como filme isotrópico (modelo 3D isotrópico) gera resultados eletromagnéticos não físicos em uma série de situações [84]–[87]. No caso de se modelar este material 2D como um filme fino, o grafeno deve ser considerado anisotrópico (3D anisotrópico) [88], [89]. De acordo com [85], [87], modelar o grafeno conforme um modelo 3D isotrópico resulta em uma ressonância plasmônica não física (de natureza metálica artificial), pois o mesmo índice de refração é adotado no plano onde o grafeno se encontra ($n_x = n_y$) e fora dele (n_z). Neste caso, como na polarização p a componente do campo elétrico incidente normal ao plano do grafeno (E_z) não é zero, é gerada uma corrente não física dentro do filme fino ao longo de z , resultando nesta ressonância artificial. O modelo 3D anisotrópico corrige este problema ao considerar um valor de n_z diferente de $n_x = n_y$.

Por outro lado, o grafeno tem sido modelado como uma condutividade óptica superficial (modelo 2D) em importantes trabalhos teóricos sobre o estudo de sistemas multicamadas. Por exemplo, Bludov *et al* [36] estudaram o sistema descrito na parte superior da figura 25 (a). Nela, o grafeno é introduzido entre dois meios com constantes dielétricas $\epsilon_{1,2} = 11,9$ (silício) por meio de sua condutividade superficial σ_g . A incidência luminosa na estrutura ocorre em $\lambda \sim 496\mu\text{m}$, em um ângulo θ_i . $H_{i,r}^{s,p}$ são os campos magnéticos incidentes e refletidos

nas polarizações s e p . A parte inferior da figura 27 (a) mostra a refletividade nas polarizações p (R_p , curva em vermelho) e s (R_s , curva em azul) em função de θ_i para o sistema da parte superior da figura 27 (a). Já na figura 27 (b) tem-se a refletividade elipsométrica Ψ calculada utilizando os coeficientes de Fresnel (discutidos na seção 3.2) em função do comprimento de onda incidente, λ , do sistema estudado por Kravets *et al* [82] e ilustrado na figura 25 (a), já discutido no início desta seção, e composto por cobre/grafeno/ar. No gráfico da figura 27 (b), a curva preta é a refletividade calculada para o sistema prisma/cobre/ar; já a curva vermelha representa a refletividade calculada para o sistema prisma/cobre/grafeno monocamada/ar.

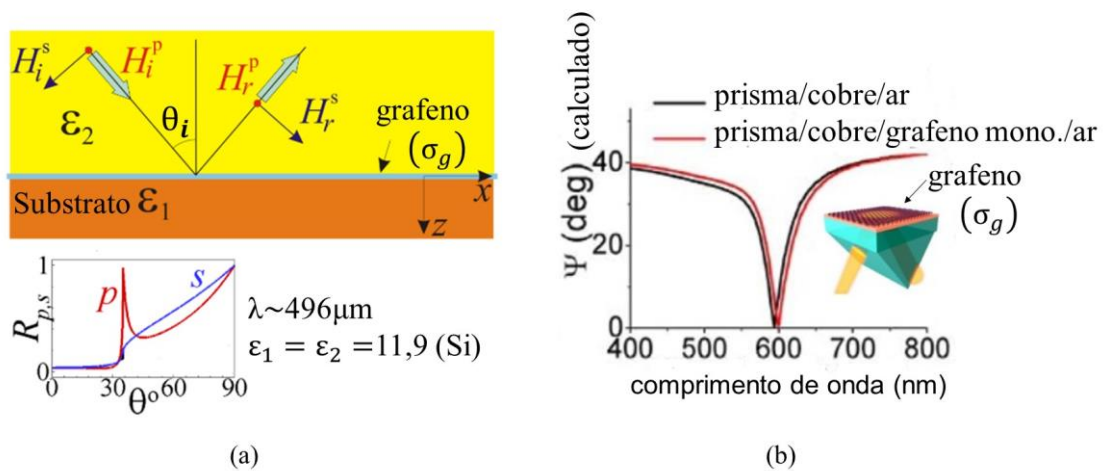


Figura 27. (a) Modelo teórico do sistema multicamadas composto por silício/grafeno/silício utilizado por Bludov *et al* [36] para calcular a refletividade nas polarizações p (curva em vermelho) e s (curva em azul) em função do ângulo incidente do gráfico na parte inferior da figura. (b) Refletividade elipsométrica Ψ em função do comprimento de onda incidente λ calculada por Kravets *et al* [82] para o sistema da figura 23 (a) composto por prisma/cobre/grafeno/ar (curva vermelha) e prisma/cobre/ar (curva preta). Os autores modelaram o grafeno como condutividade superficial, σ_g . Licenciado sob CC BY-NC-ND 4.0.

Pelo exposto, o presente trabalho irá, portanto, investigar a influência de três maneiras diferentes de se modelar o grafeno na determinação da sensibilidade de sistemas baseados na SPR do ouro: como condutividade superficial (modelo 2D), como filme fino isotrópico (modelo 3D isotrópico) e como filme fino anisotrópico (modelo 3D anisotrópico).

5.1 MODELO TEÓRICO DO SISTEMA

Os modelos teóricos para estudo do sistema baseado na condição de SPR do ouro em 633 nm estão ilustrados na figura 28 (a-c).

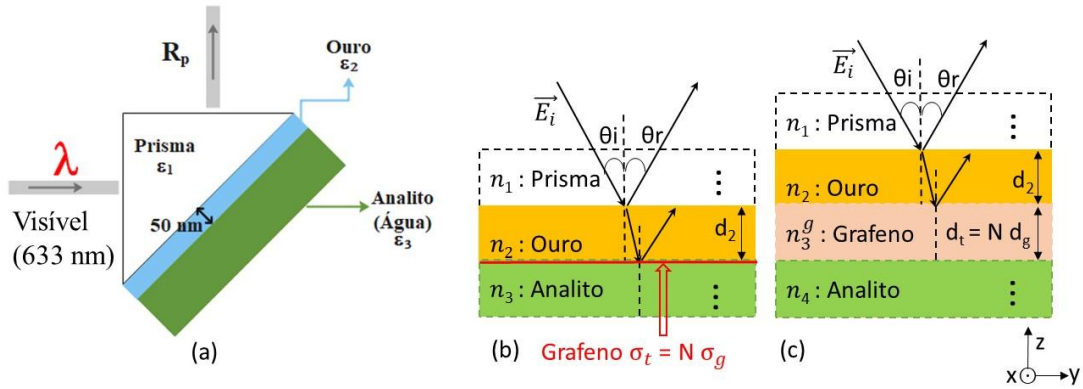


Figura 28. (a) Modelo teórico do sistema multicamadas composto por Prisma/Ouro/Analito. (b) Grafeno modelado como: (b) condutividade superficial e espessura desprezível, representado pela linha em vermelho; e (c) filme fino.

O sistema da figura 28 (a) é composto por: prisma, filme de ouro com espessura $d_2 = 50$ nm, grafeno e analito (meios 1, 2 e 3, respectivamente). O grafeno será modelado de três formas: modelo 2D, (figura 28 (b)); modelo 3D isotrópico, (figura 28 (c)), e modelo 3D anisotrópico, (figura 28 (c)). Nos modelos 3D isotrópico e anisotrópico, a espessura do grafeno será $d_g = 0,34$ nm [14], [26], [27], [86], [90]. No modelo 3D isotrópico, o índice de refração do grafeno é o mesmo dentro e fora do plano ($n_3^g = n_{3in}^g$). Já no modelo 3D anisotrópico o índice de refração adotado para o plano (n_{3in}^g) é diferente do adotado fora do plano (n_{3out}^g). Para o sistema com multicamadas de grafeno, a condutividade total será definida como $\sigma_t = N \sigma_g$ [91] e a espessura total será calculada por $d_t = N d_g$. Neste caso, é válido desprezar o acoplamento intercadas de grafeno pois, como já comprovado experimentalmente, esta aproximação é precisa para a condutividade do grafeno multicamadas na faixa do visível [92].

Para o modelo 2D (figura 28 (b)) o sistema será composto por três camadas: um prisma de vidro SF11 (semi infinito) com índice de refração $n_1 = 1,7786$ revestido por um filme de ouro com índice de refração $n_2 = 0,1834 + 3,4332i$, e o analito em meio aquoso (semi infinito) com índice de refração $n_3 = 1,332$ [26]. Aplicando o método da matriz de transferência, descrito na seção 3.2, será calculado o coeficiente de reflexão r_{p123} (equação 3.3).

Já nos modelos 3D isotrópico e anisotrópico (figura 28 (c)), o sistema será composto por quatro camadas, e, neste caso, o grafeno será considerado como a terceira camada com espessura d_g e índice de refração, n_3^g , para o modelo 3D isotrópico, e n_{3in}^g , e n_{3out}^g para o modelo 3D anisotrópico. A região semi infinita do analito constituirá a quarta camada do sistema. Neste caso, o método da matriz de transferência determinará o coeficiente de reflexão

$r_{p_{1234}}$ (equação 3.4). Por fim, para todos os modelos descritos (2D, 3D isotrópico e 3D anisotrópico) será calculada a refletividade R_p (equação 3.2).

Conforme já discutido no Capítulo 4, o mecanismo de detecção do analito consiste em monitorar o deslocamento do ângulo de ressonância (θ_{SPR}) conforme o índice de refração do analito em meio aquoso ($n_{3(4)}$) é alterado. Neste trabalho, $n_{3(4)}$ será variado de 1,332 a 1,35 com passo de $\Delta n = 5.10^{-6}$. Para cada valor de $n_{3(4)}$ será obtido um valor correspondente de θ_{SPR} , e, a partir de θ_{SPR} e $n_{3(4)}$ será ajustada uma equação $\theta_{\text{SPR}}(n_{3(4)})$, que fornecerá ao final do processo a sensibilidade do sistema: $S_n = \frac{d\theta_{\text{SPR}}}{dn_{3(4)}}$ (equação 4.1) em $^\circ/\text{RIU}$ (unidade de índice de refração). Todos os cálculos serão realizados utilizando o *software Matlab*.

5.1.1 Modelamento do grafeno

No modelo 2D, o grafeno é caracterizado como uma condutividade de superfície e é introduzido nas condições de contorno dos campos eletromagnéticos na interface ouro/analito para obter o coeficiente de reflexão nesta interface na presença de grafeno, r_{pg23} . Para defini-lo, será considerado o sistema composto por ouro/grafeno/analito ilustrado na figura 29. Nela, o grafeno localiza-se entre analito, ϵ_3 , para $z > 0$; e ouro, ϵ_2 , para $z < 0$, e a condutividade de superfície do grafeno, (σ_g), em azul na figura 29.

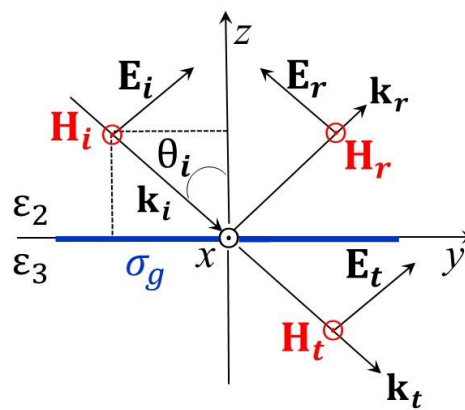


Figura 29. Sistema para cálculo da refletividade na interface ouro (ϵ_2)/grafeno (σ_g)/analito (ϵ_3).

O grafeno será introduzido nas condições de contorno das equações de *Maxwell* (conforme anexo II), para obter o coeficiente de reflexão de Fresnel na interface ouro/analito com grafeno, r_{pg23} [33]:

$$r_{pg23} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{k_{z2}\varepsilon_3 - k_{z3}\varepsilon_2 + \frac{k_{z2}k_{z3}\sigma_g}{\varepsilon_0\omega}}{k_{z2}\varepsilon_3 + k_{z3}\varepsilon_2 + \frac{k_{z2}k_{z3}\sigma_g}{\varepsilon_0\omega}}, \quad (5.1)$$

onde $k_{zi=2,3}$ é a componente do vetor de onda em z para cada meio em $1/m$, já definida na seção 2.1. Em seguida, utilizando r_{pg23} será calculado o coeficiente de reflexão do sistema $r_{p_{123}}$ (equação 3.3) e a refletividade $R_{p_{123}}$ (equação 3.2).

O valor considerado para a condutividade do grafeno será sua condutividade óptica universal $\sigma_g = \sigma_0 = e^2/4\bar{h}$ [92], [93], onde $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C é carga do elétron, e $\bar{h} = 1,05 \times 10^{-34}$ Js é a constante de *Planck* reduzida. Esta aproximação é adequada, pois, no visível ($\lambda = 633$ nm), a energia de fóton ($\bar{h}\omega \sim 1,96$ eV) é muito maior que a energia de Fermi usualmente adotada para o grafeno ($\sim 0,23$ eV) [33].

Utilizando o sistema de quatro camadas e o modelo 3D isotrópico, o grafeno será modelado conforme adotado por Wu *et al.* [14], Saifur *et al.* [27] e Bhavsar e Prabhu [26]. Entretanto, o índice de refração adotado pelos autores ($n_3^g = 3 + 1,1491i$, tabela 1) corresponderia a níveis de Fermi excessivamente altos, não sendo, portanto, realista. Por isso, neste trabalho, a análise será principalmente feita considerando um índice de refração calculado a partir de $\sigma_g = \sigma_0$, e que será dado por $n_3^g = \sqrt{\varepsilon_3^g} = \sqrt{1 + i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega d_{\text{graf}}}} \sim 2 + 1,7119i$ [94]. O valor do índice de refração adotado por Wu *et al.* [14], Saifur *et al.* [27] e Bhavsar e Prabhu [26], também será utilizado em alguns casos (que serão sempre devidamente indicados).

Para o modelo 3D anisotrópico, o índice de refração dentro do plano será $n_{3in}^g = \sqrt{\varepsilon_{3in}^g} = \sqrt{\varepsilon_3^g} = n_x = n_y$. Para o índice fora do plano o valor considerado será $n_{3z}^g = \sqrt{\varepsilon_{3z}^g} = \sqrt{2,5} \sim 1,58$ [86], [88], [89]. Neste modelo, o coeficiente de reflexão do sistema de quatro camadas, $r_{p_{1234}}$, continuará sendo calculado pela equação 3.8, mas considerando $\phi_3 = k_{z3e} d_{\text{graf}}$ com:

$$k_{z3e} = \sqrt{\left(\varepsilon_{3in}^g \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\varepsilon_{3in}^g}{\varepsilon_{3z}^g} k_x^2\right)}, \quad (5.2)$$

e coeficiente de Fresnel nas interfaces que contemplam grafeno [33], [95]:

$$r_{pi3} = \frac{(n_{3in}^g)^2 k_{zi} - (n_i)^2 k_{z3e}}{(n_{3in}^g)^2 k_{zi} + (n_i)^2 k_{z3e}}, \quad (5.3)$$

onde $i=2,4$ (ouro e analito, respectivamente).

5.2 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO

5.2.1 Efeito do grafeno monocamada na sensibilidade do sistema

O primeiro passo deste estudo foi calcular a refletividade do sistema R_{p123} (figura 28 (b), modelo 2D) e R_{p1234} (figura 28 (c), modelo 3D isotrópico e anisotrópico) em função do ângulo de incidência θ_i por meio da equação 3.6 para adição de grafeno monocamada ao filme de ouro. Nesta etapa o objetivo foi analisar o efeito do grafeno modelado a partir dos três diferentes modelos: 2D, 3D isotrópico e 3D anisotrópico, conforme mostrado na figura 30, curvas tracejada, pontilhada, e tracejada-pontilhada, respectivamente. A curva contínua representa o sistema baseado apenas na SPR do ouro. As curvas em vermelho correspondem a um índice de refração do analito $n_{3(4)} = 1,332$; já as curvas em preto referem-se a $n_{3(4)} = 1,342$. As linhas verticais correspondem ao ângulo de θ_{SPR} do sistema baseado apenas na condição de SPR do ouro (sem grafeno) com $n_{3(4)} = 1,332$ ($\theta_{SPR} = 54,44^\circ$) e $1,342$ ($\theta_{SPR} = 55,16^\circ$).

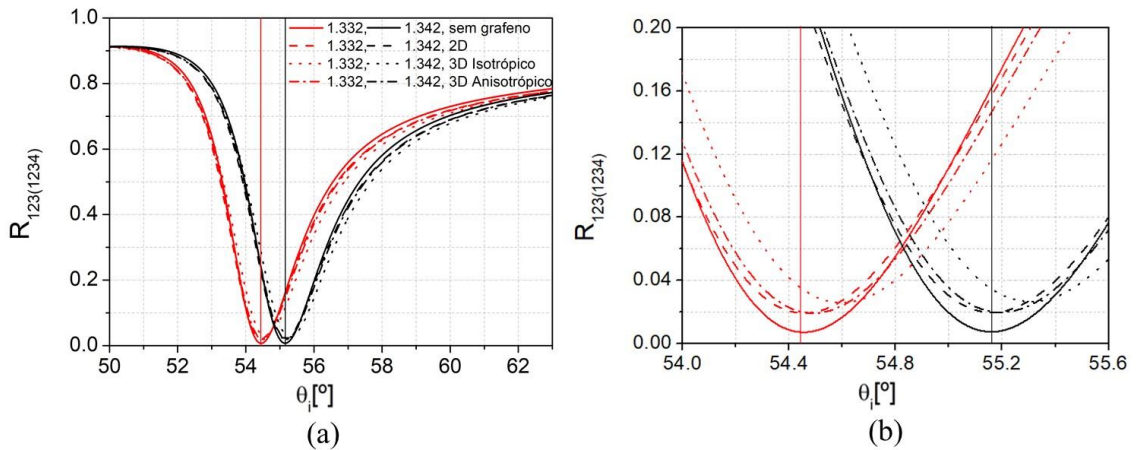


Figura 30. (a) Refletividade ($R_{p123(1234)}$) calculada em função do ângulo de incidência (θ_i) para o índice de refração do analito igual a 1,332 e 1,342 (curvas vermelha e preta, respectivamente). As linhas contínuas são para o sistema baseado apenas na condição de SPR do ouro. Grafeno como: condutividade superficial (linhas tracejadas); filme fino isotrópico (linhas pontilhadas) e anisotrópico (linhas tracejadas-pontilhadas), com $n_3^g = n_{3in}^g \sim 2 + 1,7119i$ e $n_{3z}^g = 1,58$. (b) Ampliação do mínimo de refletividade em θ_{SPR} . As linhas verticais correspondem ao ângulo θ_{SPR} do sistema baseado apenas na condição de SPR do ouro em 1,332 ($\theta_{SPR} = 54,44^\circ$) e 1,342 ($\theta_{SPR} = 55,16^\circ$).

Em uma primeira análise, a figura 30 (a) aparentemente mostra que os três modelos produzem curvas de refletividade semelhantes. Já a figura 30 (b) amplia o mínimo de refletividade no ângulo de ressonância (θ_{SPR}) da figura 30 (a). Para os 2 índices de refração considerados para o analito observa-se que tanto no modelo 2D quanto no 3D anisotrópico o grafeno monocamada praticamente não desloca θ_{SPR} (figura 30 (b) curvas tracejada e tracejada-pontilhada, respectivamente) com respeito ao sistema baseado em ouro puro (figura 30 (b), curva contínua).

Porém, utilizando o grafeno conforme modelo 3D isotrópico e com $n_{3(4)} = 1,332$ (figura 30 (b), curva pontilhada vermelha, $\theta_{SPR} = 54,6^\circ$), verifica-se que θ_{SPR} é ligeiramente deslocado ($\Delta\theta_{SPR} = 0,16^\circ$) com respeito ao sistema baseado em ouro (figura 30 (b), curva contínua vermelha). Além disso, a refletividade é degradada em todos os modelos ao adicionar camadas de grafeno devido sua absorção. Por exemplo, na figura 30 (b), para o índice de refração do analito $n_{3(4)} = 1,332$, o sistema sem grafeno apresenta mínimo de refletividade de $\sim 0,715\%$ (figura 30 (b) curva vermelha contínua).

Adicionando grafeno monocamada ao sistema e utilizando o modelo 2D (figura 30 (b), curva vermelha tracejada) a refletividade mínima calculada é de $\sim 1,917\%$; e utilizando o modelo 3D anisotrópico (figura 30 (b), curva vermelha tracejada-pontilhada) a refletividade mínima é $\sim 1,921\%$. Já para o grafeno monocamada sendo utilizado conforme modelo 3D isotrópico (figura 30 (b), curva vermelha pontilhada) a refletividade mínima é de $\sim 2,587\%$. Observa-se que os resultados obtidos em termos de $\Delta\theta_{SPR}$ e em mínimo de refletividade são semelhantes utilizando os modelos 2D e 3D anisotrópico, e inferiores aos valores obtidos para o modelo 3D isotrópico.

No entanto, o ponto central do presente estudo é verificar como o grafeno afeta a sensibilidade do sensor em cada modelo. A tabela 2 resume as sensibilidades obtidas para os para os três modelos estudados ao adicionar grafeno monocamada, e o aumento percentual da sensibilidade (ΔS_n) em relação ao sistema baseado em ouro: $\Delta S_n = \left(\frac{(S_n^{gr} - S_n^{Au})}{S_n^{Au}} \right) \times 100$. Os resultados utilizando o modelo 2D e o modelo 3D anisotrópico são, novamente, semelhantes entre si, não levando a aumentos significativos na sensibilidade do sistema em relação ao sistema baseado apenas na condição de SPR do ouro ($\Delta S_n \sim 0,0016$ e $-0,0863\%$, respectivamente). Porém, quando o grafeno é considerado conforme modelo 3D isotrópico, que é conhecido por levar a resultados irreais conforme discutido por [86], o aumento da

sensibilidade é de $\Delta S_n \sim 0,7848\%$, sendo 2 ordens de magnitude superior ao obtido com o modelo 2D.

Tabela 2. Sensibilidades com grafeno monocamada (S_n^{gr}) e aumentos de sensibilidades (ΔS_n) com relação ao sistema baseado apenas na SPR do ouro (S_n^{Au}) para os três modelos estudados: 2D, 3D isotrópico e 3D anisotrópico com $n_3^g = n_{3in}^g \sim 2 + 1,7119i$.

Modelo	$S_n^{Au(gr)}$ (°/RIU)	ΔS_n (%)
Ouro	70,8951	0
2D (σ_0)	70,8962	0,0016
3D Iso. (σ_0) $n_3^g \sim 2 + 1,7119i$	71,4515	0,7848
3D Aniso. (σ_0) $n_{3in}^g \sim 2 + 1,7119i$	70,8339	-0,0863

5.2.2 Efeito do grafeno multicamadas na sensibilidade do sistema

Após analisar o impacto do grafeno monocamada no desempenho do sistema baseado na condição de SPR do ouro, esta seção aborda a influência do número de camadas de grafeno na sensibilidade do sistema sensor, de modo a tentar reproduzir os resultados obtidos por Wu *et al.* [13], Saifur *et al.* [25] e Bhavsar e Prabhu [24].

Os resultados considerando grafeno multicamadas para o modelo 3D anisotrópico são semelhantes ao modelo 2D, conforme figura 31. A figura 31 (a) mostra a refletividade $R_{p123(1234)}$ calculada em função do ângulo de incidência (θ_i) para o índice de refração do analito igual a 1,332. As curvas contínuas dizem respeito ao grafeno no modelo 2D, R_{p123} ; já as curvas tracejadas representam o grafeno no modelo 3D anisotrópico, R_{p1234} , com $n_3^g = n_{3in}^g \sim 2 + 1,7119i$. As curvas em vermelho, preto e azul representam a adição de uma (N=1), cinco (N=5) e dez (N=10) camadas de grafeno, respectivamente. Já a figura 31 (b) amplia o mínimo de refletividade no ângulo de ressonância (θ_{SPR}) da figura 31 (a). Pela figura 31 (a) observa-se que a adição de grafeno monocamada (N=1) provoca resposta similar entre os modelos, e conforme o número de camadas de grafeno cresce, as respostas começam a diferenciar-se ligeiramente. Por exemplo, para N=5, no modelo 2D $\theta_{SPR} \sim 54,47^\circ$, e no modelo 3D anisotrópico, $\theta_{SPR} \sim 54,64^\circ$; já para N=10 no modelo 2D $\theta_{SPR} \sim 54,48^\circ$, e no modelo 3D anisotrópico, $\theta_{SPR} \sim 54,92^\circ$.

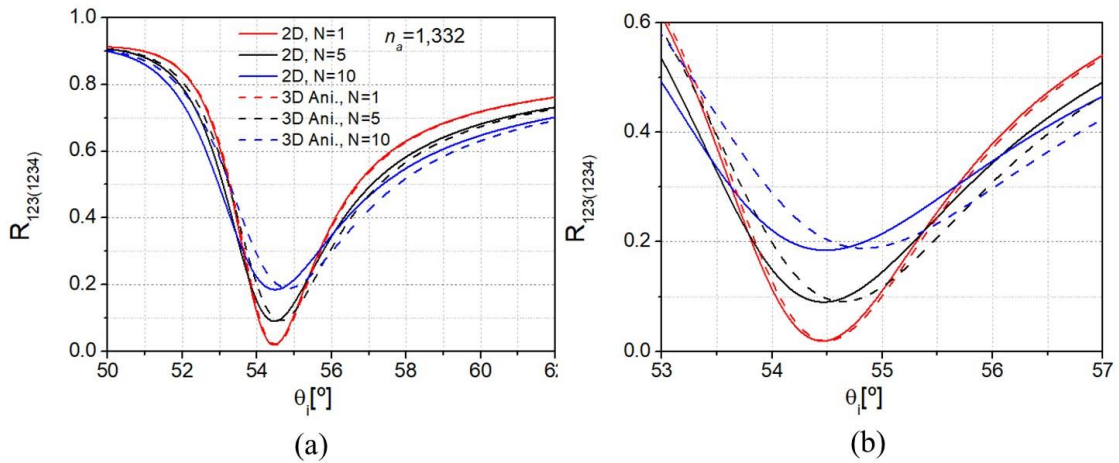


Figura 31. (a) Refletividade calculada em função do ângulo de incidência (θ_i) para o índice de refração do analito igual a 1,332, para os modelos 2D, R_{p123} (curvas contínuas), 3D anisotrópico, R_{p1234} (curvas tracejadas). Em vermelho: uma camada de grafeno ($N=1$); em preto: cinco camadas de grafeno ($N=5$), e em azul: dez camadas de grafeno ($N=10$), (b) Ampliação do mínimo de refletividade em θ_{SPR} .

A figura 32 mostra a comparação entre as refletividades obtidas pelos modelos 2D e 3D isotrópico, calculadas em função do ângulo de incidência (θ_i) para índices de refração do analito iguais a 1,332 e 1,342 (curvas contínuas e tracejadas, respectivamente). As curvas em verde representam, ainda, o sistema sem grafeno (apenas baseado na SPR do ouro). As curvas em vermelho, preto e azul representam a adição de uma ($N=1$), cinco ($N=5$) e dez ($N=10$) camadas de grafeno, respectivamente, para os modelos 2D, R_{p123} (figura 32 (a)) e 3D isotrópico, R_{p1234} (figura 32 (b)).

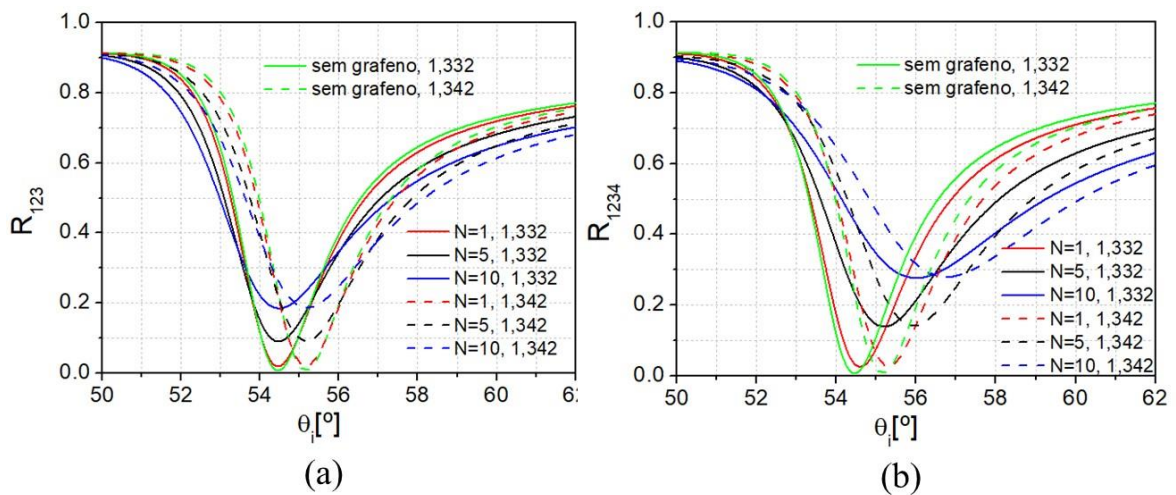


Figura 32. Refletividade calculada em função do ângulo de incidência (θ_i) para o índice de refração do analito igual a 1,332 e 1,342 (curvas contínuas e tracejadas, respectivamente). Em verde: sistema sem grafeno (apenas baseado na SPR do ouro); e, sistema com adição de: em vermelho: uma camada de grafeno ($N=1$); em preto: cinco camadas de grafeno ($N=5$), e em azul: dez camadas de grafeno ($N=10$), para os modelos (a) 2D, R_{p123} , e (b) 3D isotrópico, R_{p1234} .

Pela figura 32 (a) observa-se que no caso do modelo 2D é a alteração do índice de refração do analito (de 1,332, curvas contínuas; para 1,342, curvas tracejadas) que desloca o ângulo de ressonância (θ_{SPR}). Nele, a adição de camadas de grafeno praticamente não é capaz de aumentar o deslocamento de θ_{SPR} , e apenas degrada o sinal de refletividade (assim como observado na figura 31), que em $n_3 = 1,332$, por exemplo, vai de 0,715% (sem grafeno, figura 32 (a), curva verde contínua) para 18,5% (com N=10, figura 32 (a), curva azul contínua). Os resultados considerando grafeno multicamadas para o modelo 3D anisotrópico são semelhantes ao modelo 2D.

Por outro lado, a figura 32 (b) mostra que o sistema no modelo 3D isotrópico com 1 camada de grafeno (curvas em vermelho) desloca mais θ_{SPR} que o sistema apenas baseado na SPR do ouro (sem grafeno, curvas em verde). Já o modelo 3D isotrópico com 5 camadas de grafeno (curvas em preto) desloca mais θ_{SPR} que o sistema com 1 camada de grafeno (curvas em vermelho). E por fim, o modelo 3D isotrópico com 10 camadas de grafeno (curvas em azul) desloca muito mais θ_{SPR} que o sistema com 5 camadas de grafeno (curvas em preto). Desta forma, além de θ_{SPR} ser alterado com a variação do índice de refração do analito, a adição de grafeno também aumenta este deslocamento, e, portanto, a sensibilidade do sistema sensor. No modelo 3D isotrópico a refletividade é, ainda, mais degradada com o aumento do número de camadas de grafeno; em $n_3 = 1,332$, por exemplo, vai de 0,715% (sem grafeno, figura 32 (b), curva verde contínua) para 27,66% (com N=10, figura 32 (b), curva azul contínua).

A figura 33 mostra ΔS_n (descrito na seção 5.1.1) em função das camadas de grafeno considerando o grafeno como: modelo 2D e σ_0 (linha verde); modelo 3D com $n_3^g = 3 + 1,1491i$ (linha vermelha), e $n_3^g \sim 2 + 1,7119i$ (linha azul escura); e, por fim, modelo 3D anisotrópico com $n_{3in}^g \sim 2 + 1,7119i$ (linha azul clara). Quando o grafeno é modelado por meio dos modelos 2D ou 3D anisotrópico (linha verde e azul claro na figura 33, respectivamente), a adição de camadas de grafeno praticamente não afeta a sensibilidade do sistema com base apenas no SPR do ouro (conforme analisado pela figura 32 (a) para o modelo 2D). No entanto, quando o modelo 3D isotrópico é aplicado, o aumento na sensibilidade com a adição de camadas de grafeno é considerável (linha azul escura, figura 33), atingindo $\Delta S_n \sim 8\%$ para N=10. Além disso, se o índice de refração do grafeno é alterado para aquele usado em [14], [26], [27] ($n_3^g = 3 + 1,1491i$), o aumento na sensibilidade é ainda maior (linha vermelha azul,

figura 33), atingindo resultados que concordam com Bhavsar e Prabhu [26] ($\Delta S_n \sim 14\%$ para $N=10$).

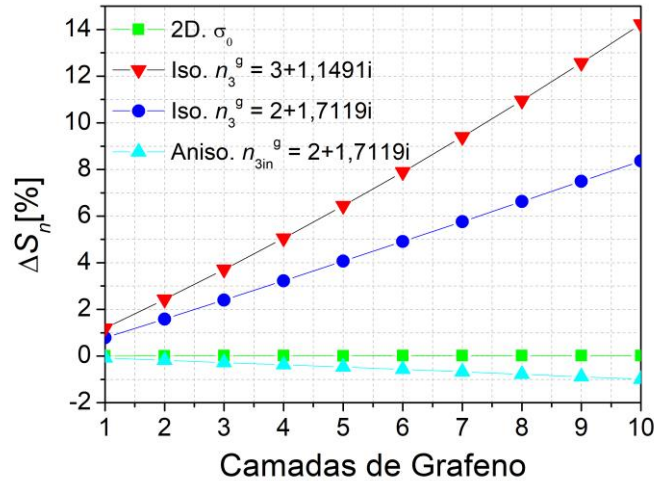


Figura 33. Aumento de sensibilidade (ΔS_n) calculada com a adição de camadas de grafeno comparado com o sistema baseado apenas em ouro. Grafeno conforme modelos: 2D (com σ_0 , linha verde); 3D isotrópico (com $n_3^g = 3 + 1,1491i$, linha vermelha), 3D isotrópico (com $n_3^g \sim 2 + 1,7119i$, linha azul escura), e 3D anisotrópico (com $n_3^g \sim 2 + 1,7119i$, linha azul clara).

Acreditamos que este aumento de sensibilidade, obtido exclusivamente com o modelo 3D isotrópico, está relacionado ao fato de que, neste caso, o filme de grafeno muda a constante dielétrica e o guiamento dos SPPs na interface ouro/analito. Conforme recentemente discutido por Grasseschi *et al* [96], a alteração de propriedades ópticas e o ajuste de características ressonantes de um substrato podem ser realizados com a deposição de filmes com espessura nanométrica sobre ele. Neste caso a estrutura resultante (filme/substrato) terá constante dielétrica efetiva ajustável em espessura. Além disso, também é conhecido na literatura que metais cobertos com filmes dielétricos finos possuem aumento do campo elétrico na superfície [74], [97].

Acrescentamos ainda que, a ligeira redução de $\sim -1\%$, para 10 camadas de grafeno anisotrópico com $n_3^g \sim 2 + 1,7119i$ (figura 33, linha azul clara), pode indicar uma redução da profundidade de penetração do campo evanescente no analito. Neste caso é como se o ouro estivesse sendo recoberto por um filme isotrópico de constante dielétrica efetiva $n_{eff} = n_{3in}^g n_{3out}^g = 3,16 + 2,7i$ [98]. Outra hipótese seria um possível deslocamento de θ_{SPR} em sentido contrário ao deslocamento apresentado pelo sistema baseado apenas em ouro.

Por fim, para caracterizar o sistema baseado na SPR do ouro com grafeno além da sensibilidade é necessário calcular a largura a meia altura FWHM e a figura de mérito FOM

(equação 4.4) de acordo com modelo considerado mais assertivo para este estudo: o modelo 2D.

A FWHM em função do número de camadas de grafeno é mostrada pela curva preta, à esquerda da figura 34. É possível observar que a adição de 10 camadas de grafeno aumenta a FWHM em torno de 35% em relação ao sistema baseado apenas em ouro, indicando redução da precisão na detecção do ângulo de Θ_{SPR} . Já a curva em azul, à direita da figura 34 contempla a figura de mérito, FOM, em função do número de camadas de grafeno, e inclui tanto a FWHM quanto a sensibilidade. Neste caso, observa-se que, para 10 camadas de grafeno a FOM é reduzida em $\sim 26\%$.

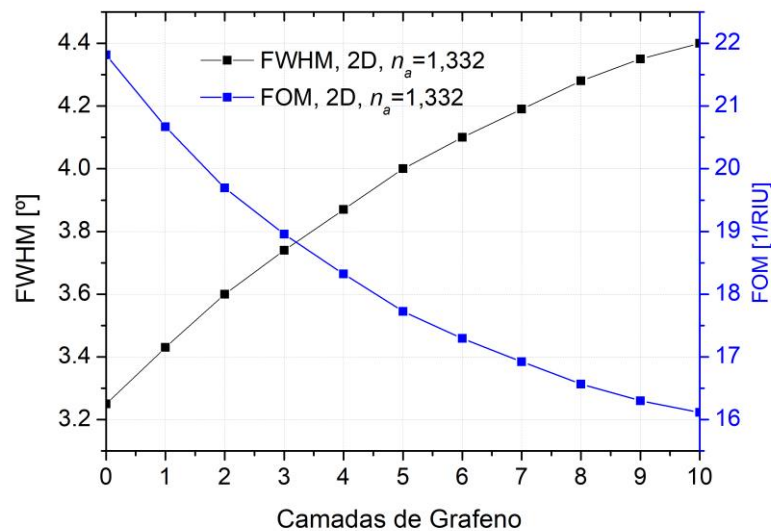


Figura 34. Largura a meia altura, FWHM, à esquerda, em preto; e figura de mérito, FOM, à direita, em azul, em função do número de camadas de grafeno conforme modelo 2D, no visível, para índice de refração do analito $n_a = 1,332$.

O estudo sobre as formas de modelamento para o grafeno (modelo 2D, modelo 3D isotrópico e modelo 3D anisotrópico) apresentado neste capítulo é relevante, pois os cálculos e simulações realizados mostram que o tipo de modelamento adotado para o grafeno afeta significativamente os resultados de sensibilidade baseada na condição de SPR, e sugerem que o modelo 3D isotrópico deve ser evitado. Além disso, as simulações descritas nesta seção mostram que incluir o grafeno (seja por meio do modelo 2D ou 3D anisotrópico) não é relevante para o aumento de sensibilidade. Portanto, embora o grafeno seja importante para fixação de biorreceptores, como não afeta a sensibilidade, não será considerado nos resultados apresentados no próximo capítulo.

6 ANÁLISE TEÓRICA DE UM SISTEMA BASEADO NA SPR DO ITO PARA O CONTROLE DE QUALIDADE DO ETANOL

O etanol é um biocombustível mundialmente utilizado que alia boa eficiência energética (cerca de 70% da potência da gasolina por galão) a menores taxas de emissão de gases de efeito estufa. No entanto, seu principal problema como combustível veicular é a facilidade de adulteração pela adição de água acima dos valores padrão, resultando em mau funcionamento do motor. Esta fraude é difícil de ser percebida devido à alta miscibilidade do etanol em água, além do aspecto incolor da mistura. De acordo com a agência reguladora brasileira, ANP, o teor de água máximo permitido no combustível etanol hidratado de referência (EHR) é de 7,5% [99].

Assim, a existência de concentração de água acima desta referência é considerada ilegal, resultando em aplicação de multa e outras punições administrativas. Neste cenário, o desenvolvimento de métodos simples, precisos e rápidos para avaliação da concentração de água em etanol é de grande importância [100].

Na literatura já existem estudos sobre este tipo de sensores no visível, baseados, por exemplo, na condição de SPR do ouro. Srivastava *et al.* [77] fabricaram um sensor de fibra óptica baseado na condição de SPR do ouro para a detecção de baixo teor de água no etanol, conforme configuração experimental ilustrada na figura 35 (a). A estrutura possui dois canais pelos quais ocorre a entrada e a saída da solução de água/etanol. Uma parte do núcleo que não está revestido pela capa protetora de plástico foi recoberto por um filme de 50 nm de ouro.

O sensor utiliza a técnica de interrogação espectral. Luz policromática não polarizada de uma lâmpada de tungstênio-halogênio (AvaLight-HAL) foi focalizada na entrada da fibra óptica com a ajuda de lentes de microscópio. Um espectrômetro (AvaSpec-3648) foi usado para coletar o sinal de saída na extremidade da fibra. A partir do sinal medido foi construído o espectro de transmissão em função da concentração de água ($C_{\text{água}}$), isto é, comprimentos de onda nos quais ocorre a condição de SPR, λ_{SPR} [nm] em função da $C_{\text{água}}$ [%] (figura 35 (b)). Na figura 35 (b), os quadrados representam as medidas experimentais, e a linha contínua preta, o ajuste destes dados. As barras de erro nos quadrados que representam os dados experimentais consideram a resolução espectral do espectrômetro, a constância da potência transmitida e a resolução da micropipeta usada para preparar a mistura etanol/água. Neste trabalho, os autores reportaram uma sensibilidade $S_c = 1,149$ nm/%.

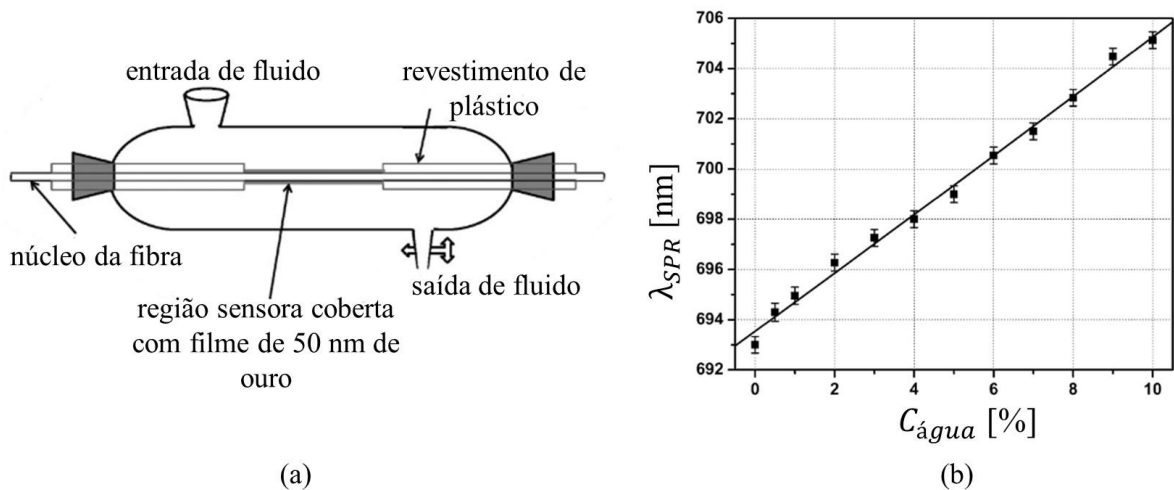


Figura 35. (a) Sensor a fibra óptica baseado na condição de SPR do ouro. (b) Variação λ_{SPR} [nm] em função de $C_{\text{água}} [\%]$ na faixa de 0~10% [77].

Já Yanza *et al.* [101] utilizou a configuração de *Kretschmann-Raether* para propor experimentalmente um sensor baseado na condição de SPR do ouro para detecção de água, metanol e etanol. O dispositivo está ilustrado na figura 36 (a), e consiste em um feixe de luz polarizada, prisma, filme de ouro e fotodiodos para detecção. A luz incidente excita SPPs na interface ouro/fluido e por meio de reflexão interna total é detectada pelos fotodiodos. A figura 36 (b) mostra a resposta do sistema em função do ângulo de incidência para a água, metanol e etanol, curvas vermelha, verde e azul, respectivamente. Neste experimento o ângulo de SPR, θ_{SPR} , foi de 61,418°, 63,070° e 65,640°, para a água, metanol e etanol, respectivamente. Observa-se que o etanol puro é o fluido que mais provoca deslocamento de θ_{SPR} . Na figura 36 (b), as linhas verticais tracejadas pretas representam θ_{SPR} obtido para cada fluido.

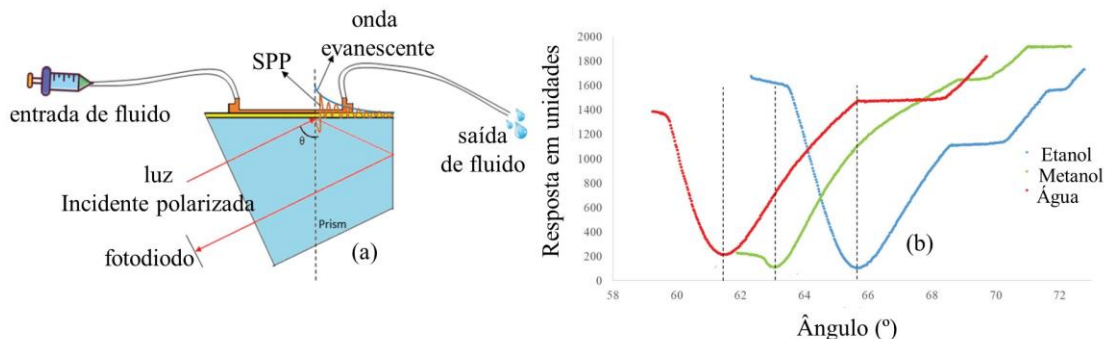


Figura 36. (a) Sensor baseado na condição de SPR do ouro na configuração de *Kretschmann-Raether*. (b) Resposta do sistema em função de θ_{SPR} para a água, metanol e etanol, curvas vermelha, verde e azul, respectivamente. As linhas verticais tracejadas pretas demarcam θ_{SPR} para cada fluido. [101].

Existem ainda, outros métodos empregados na detecção de água em etanol, como por exemplo, o trabalho de Vello *et al* [100], que baseia-se em medidas de capacitância para avaliar as concentrações de água.

Assim, embora já existam na literatura estudos sobre sensores para detecção de água em etanol no visível, este trabalho irá demonstrar por meio de simulações numéricas no *software Matlab* que a sensibilidade para detecção de água em etanol em termos de índice de refração no infravermelho médio é muito maior que no visível. Para isso, a condição de SPR no infravermelho será explorada, considerando como analito uma mistura de etanol/água para possível aplicação no controle de qualidade deste combustível. O material plasmônico utilizado neste estudo será o ITO, pois, quando comparado com outros TCOs como o AZO e o FTO, apresentou a maior relação L/λ_{SP} ($L/\lambda_{SP} \sim 2,3$), indicando melhor desempenho dos SPPs gerados.

Conforme discutido no capítulo anterior, adicionar grafeno em sistemas baseados em SPR não aumenta significativamente a sensibilidade destes. Porém, como o grafeno apresenta SPPs na região do M-IR, em princípio, os SPPs do grafeno poderiam acoplar-se aos SPPs do ITO nesta região espectral. Ao longo da execução deste trabalho, utilizando simulações numéricas, foram realizadas tentativas para observar tal acoplamento. Contudo, as condições necessárias seriam irreais para implementação física, como por exemplo, elevados níveis de *Fermi*. Desta forma, as análises para o M-IR apresentadas a seguir não contemplam o uso do grafeno nas simulações.

6.1 MODELO TEÓRICO DO SISTEMA

O modelo teórico para o sistema sensor está ilustrado na figura 37 (a), e é composto por três meios: prisma, filme de ITO e analito (meios 1, 2 e 3, respectivamente). O prisma e o analito serão considerados meios semi infinitos; já o filme de ITO terá uma espessura definida d , que será otimizada para obtenção de maior sensibilidade do sensor. Serão calculados os coeficientes de Fresnel para reflexão, $r_{p_{123}}$ (equação 3.3), e a refletividade, $R_{p_{123}}$ (equação 3.2) utilizando o *software Matlab* para o sistema de três meios da figura 37 (a). Estes parâmetros serão utilizados na construção dos gráficos apresentados na seção 6.2.

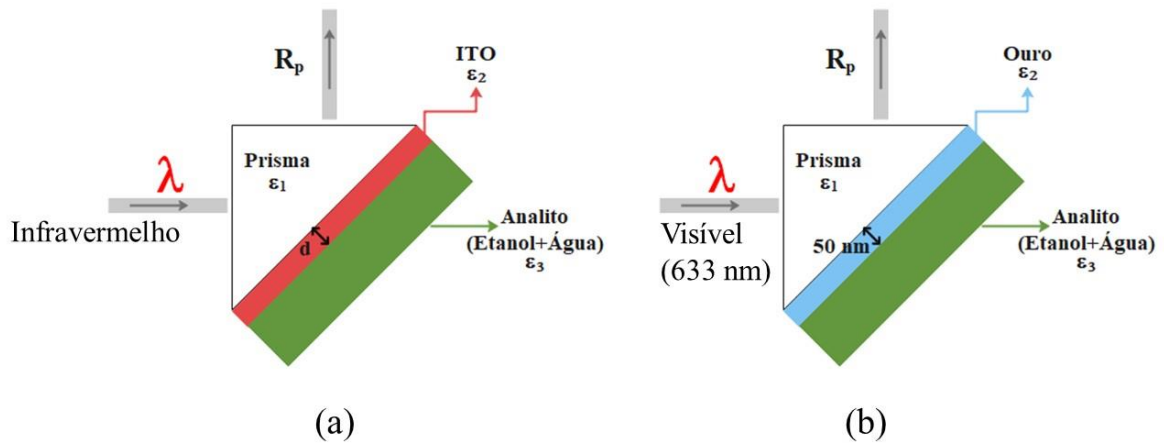


Figura 37. Modelo teórico do sistema multicamadas composto por (a) Prisma/ITO/Analito e (b) Prisma/Ouro/Analito.

A constante dielétrica do prisma será dada pela equação modificada de *Sellmeier* para SiO₂ válida entre 1,44 ~ 4,77 μm [102]: $\epsilon_1(\lambda) = n_{SiO_2}^2(\lambda) = \left(1 + 1,10970 + \frac{-0,00356}{\lambda^2} + \frac{-0,01593}{\lambda^4} + \frac{-0,05053}{\lambda^6} + \frac{0,92422\lambda^2}{(\lambda^2 - 9,749592)}\right)$. Já a constante dielétrica para o ITO será definida pelo modelo de Drude ($\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{ITO}(\omega)$) utilizando como ponto de partida os parâmetros de *Campione et al* [103], que serão corrigidos para os parâmetros do ITO disponível em laboratório, uma vez que os mesmos são alterados pela dopagem do material (a montagem experimental utilizada está descrita no anexo I). Para os cálculos da relação entre o comprimento de propagação, L , e o comprimento de onda de plásmons, λ_{SP} (L/λ_{SP} , definidos na seção 2.1) utilizando AZO e FTO foram considerados os parâmetros para o modelo de Drude: $\epsilon_{AZO}(\omega)$: $\epsilon_{\infty AZO} = 3,32$, $\omega_{pAZO} = 1,2293 \times 10^{15} \text{ 1/s}$, $\gamma_{AZO} = 2,3695 \times 10^{14} \text{ 1/s}$ [104]; e $\epsilon_{FTO}(\omega)$: $\epsilon_{\infty FTO} = 2,95$, $\omega_{pFTO} = 1,89 \times 10^{15} \text{ 1/s}$, $\gamma_{FTO} = 2,03 \times 10^{14} \text{ 1/s}$ [54].

O índice de refração, n_3 , (e a constante dielétrica $\epsilon_3 = n_3^2$) da mistura de etanol e água (analito) possui um comportamento anômalo; isto é, devido a mudanças nas interações intermoleculares da mistura, no visível, n_3 aumenta para baixas concentrações de água, embora o índice de refração da água seja menor que o do etanol, atingindo seu máximo para uma fração molar de água em torno de ~ 41 % [105]. Devido às interações intermoleculares entre etanol e água, o aumento da concentração de etanol provoca a expansão do volume e a consequente redução da densidade da mistura, comportamento observado experimentalmente no visível (linha D do espectro de sódio, 589 nm), por exemplo, por *Herráez e Belda* [106]. De forma similar, para um aumento da concentração de água na mistura, tem-se contração de volume e consequente aumento da densidade, conforme descrito experimentalmente por *Arce et al* [107].

Como as informações experimentais das densidades, em kg/m³, do etanol, da água e da mistura água/etanol; e a fração molar do etanol, da água e da mistura água/etanol independem do comprimento de onda, para o cálculo do índice de refração da mistura no M-IR será utilizada a equação proposta por *Gladstone-Dale* que utiliza as informações experimentais de densidade e massa molar do etanol, da água e da mistura água/etanol [106]:

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_a = \varepsilon_m = n_3^2 = \left(\left(\frac{\rho w_e}{\rho_e} (n_e - 1) + \frac{\rho w_h}{\rho_h} (n_h - 1) \right) + 1 \right)^2, \quad (6.1)$$

onde n_e e n_h são os índices de refração do etanol e da água, respectivamente; ρ é a densidade experimental da mistura água/etanol, em kg/m³; ρ_e e ρ_h , em kg/m³, são as densidades experimentais do etanol e da água, respectivamente. w_e e w_h são as frações de massa de etanol e água, respectivamente. As frações de massa de etanol e água são calculadas por $w_e = x_e \frac{M_e}{\bar{M}}$ e $w_h = x_h \frac{M_h}{\bar{M}}$, onde $x_e \cdot 100$ é a fração molar experimental de etanol em %; $x_h = 1 - x_e$ é a fração molar de água. $M_e \sim 46,07$ g/mol é a massa molar de etanol; $M_h \sim 18,02$ g/mol é a massa molar de água. \bar{M} é a massa molar média da mistura calculada por $\bar{M} = x_e M_e + x_h M_h$. Todas as informações experimentais utilizadas neste trabalho para aplicação da equação 6.1 foram interpoladas dos dados obtidos experimentalmente por Herráez e Belda [106].

O estudo considera a concentração de água, $x_h \cdot 100$, de 0 a 10%. Os índices de refração complexos da água ($\varepsilon_h = \bar{n}_h^2$) e do etanol ($\varepsilon_e = \bar{n}_e^2$) serão obtidos por meio de interpolação no *Origin Lab* dos dados de Palmer e Williams [108] e Downing e Williams [109]; e Sani e Dell'Oro [110], respectivamente. Para cada valor de índice de refração complexo do analito (\bar{n}_a), que é função da concentração de água, $C_{\text{água}}$, será obtido um valor correspondente de Θ_{SPR} , e, a partir de Θ_{SPR} e $\bar{n}_a/C_{\text{água}}$, serão ajustadas equações de $\Theta_{\text{SPR}}(\bar{n}_a)$ e $\Theta_{\text{SPR}}(C_{\text{água}})$ utilizando o *software Matlab*, que fornecerão as sensibilidades do sistema S_n e S_c (equações 4.1 e 4.2, respectivamente). Em seguida será realizada uma comparação da S_c obtida com o sistema baseado na SPR do ITO (infravermelho médio) com os resultados para um sistema baseado na SPR do ouro (visível). A S_n será utilizada para o cálculo da variação do índice de refração em função da concentração de água, $dn/dC_{\text{água}}$, que será dada por $dn/dC_{\text{água}} = (S_n)^{-1} \times S_c$. Para o sistema com ouro (figura 37 (b)), os parâmetros serão dados por: filme de ouro com 50 nm de espessura; constante dielétrica do prisma dada pela equação de *Sellmeier* [41] para *Soda Lime Glass* (SLG) com validade entre $0,31 \sim 4,6 \mu\text{m}$: $\varepsilon_1(\lambda) = n_{\text{SLG}}^2(\lambda) = \left(1,5130 - \right.$

$0,003169\lambda^2 + \frac{0,003962}{\lambda^2}$)² [111]; constante dielétrica para o ouro $\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{ouro}(\omega)$ definida pelo modelo de Drude com os seguintes parâmetros: $\varepsilon_{\infty\text{ouro}} = 9,5$, $\omega_{p\text{ouro}} = 1,3765 \times 10^{16} \text{ 1/s}$, $\gamma_{ouro} = 1,0787 \times 10^{14} \text{ 1/s}$ [40]; constante dielétrica do etanol dada pela equação de *Sellmeier*[41] $\varepsilon_e(\lambda) = n_e^2(\lambda) = 1 + \frac{0,0165\lambda^2}{\lambda^2 - 9,8} + \frac{0,8268\lambda^2}{\lambda^2 - 0,01039}$ [110]; e por fim, para a água a constante dielétrica é dada pela equação de *Sellmeier* [41] $\varepsilon_h(\lambda) = n_h^2(\lambda) = 1 + \frac{5,666959820 \times 10^{-1}\lambda^2}{\lambda^2 - 5,084151894 \times 10^{-3}} + \frac{1,731300098 \times 10^{-1}\lambda^2}{\lambda^2 - 1,818488474 \times 10^{-2}} + \frac{2,095951857 \times 10^{-2}\lambda^2}{\lambda^2 - 2,625439472 \times 10^{-2}} + \frac{1,1252284066 \times 10^{-1}\lambda^2}{\lambda^2 - 1,073842352 \times 10^1}$ [112].

6.2 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO

6.2.1 Caracterização dos plásmons de superfície do ITO em etanol/água

O primeiro passo para realização deste estudo foi definir as constantes dielétricas do ITO e da água. Para o ITO utilizou-se, como ponto de partida para os parâmetros do modelo de Drude, ε_{∞} , γ e ω_p , os valores reportados em Campione *et al* [103]. No entanto, estes valores foram ajustados de forma a aproximar o espectro de refletividade do sistema Prisma/ITO/Ar obtido em laboratório (anexo I) do espectro calculado por meio das equações 3.2 e 3.3. Desta forma, utilizando uma amostra de 130 nm de ITO (fornecimento da *MSE Supplies/EUA*) foram realizadas medidas de refletividade na polarização paralela R_p e perpendicular R_s para 1550 nm, conforme mostrado na curva vermelha da figura 38 (a). Depois, utilizando a constante dielétrica de Campione *et al* [103] foi determinado o coeficiente de reflexão para o Prisma/ITO/Ar (equação 3.3), e, em seguida, sua refletividade (equação 3.2). Então, para aproximar a curva teórica da experimental, foram alterados os parâmetros da constante dielétrica de Campione *et al* [103], obtendo finalmente os seguintes parâmetros para o ITO, $\varepsilon_{\text{ITO}}(\omega)$: $\varepsilon_{\infty\text{ITO}} = 3,965$, $\omega_{p\text{ITO}} = 2,93 \times 10^{15} \text{ 1/s}$, $\gamma_{\text{ITO}} = 2,5 \times 10^{14} \text{ 1/s}$. O ajuste teórico da refletividade é mostrado pela curva azul da figura 38 (a), e a constante dielétrica obtida é ilustrada na figura 38 (b).

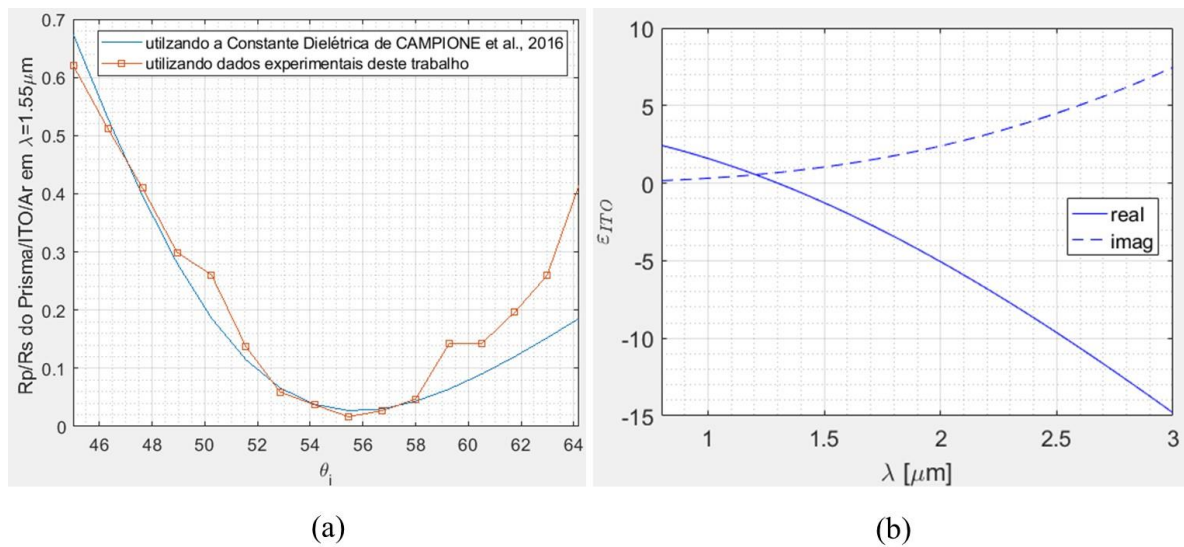


Figura 38. (a) Razão entre refletividades nas polarizações p , R_p , e s , R_s , $\left(R_p/R_s\right)$ em 1550 nm em função do ângulo de incidência: teórica (curva azul) e experimental (curva vermelha). (b) Constante dielétrica obtida para o ITO pelo modelo de Drude, com parâmetros adaptados de Campione *et al* [103] a partir de medidas de refletividade realizadas em laboratório: $\epsilon_\infty = 3,965$, $\omega_p = 2,93 \times 10^{15} \text{ 1/s}$, $\gamma = 2,5 \times 10^{14} \text{ 1/s}$. Curva contínua: parte real, curva tracejada: parte imaginária da constante dielétrica.

Os valores para a parte real do índice de refração da água e do etanol ($n_{h/e}$) (curvas azul e vermelha da figura 39 (a), respectivamente) e para parte imaginária ($\kappa_{h/e}$) (curvas azul e vermelha da figura 39 (b), respectivamente) foram obtidos por meio de interpolação no *Origin Lab* dos dados obtidos em Palmer e Williams [108] e Downing e Williams [109], para a água; e em Sani e Dell'Oro [110], para o etanol.

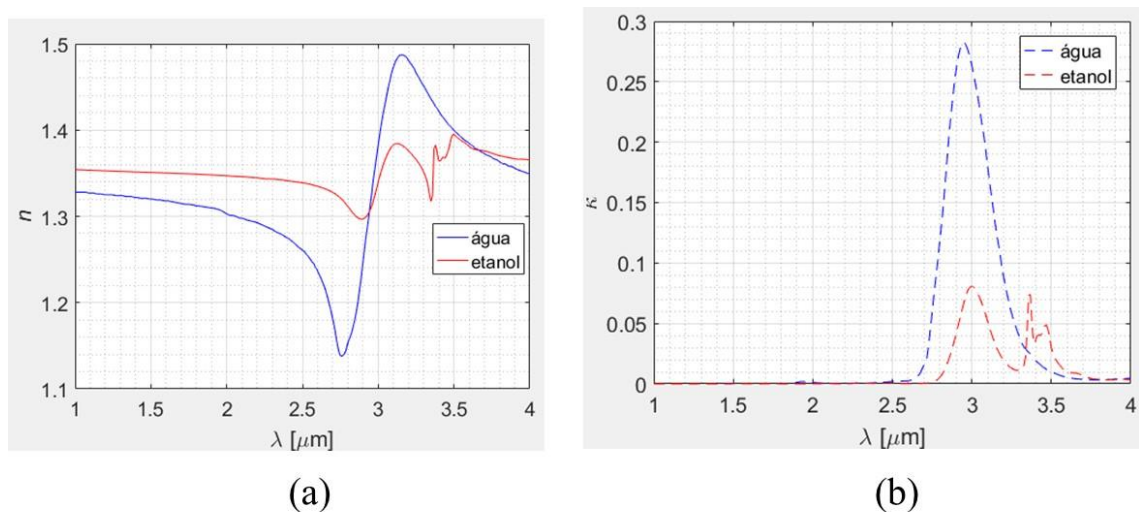


Figura 39. Parte (a) real e (b) imaginária do índice de refração da água e do etanol, curvas azul (n_h) e vermelha contínua (n_e); azul (κ_h) e vermelha (κ_e) pontilhada, respectivamente.

Já a figura 40 (a) mostra a diferença calculada entre a parte real do índice de refração complexo do etanol e da água ($\Delta n = n_e - n_h$). Para maximizar a sensibilidade no sistema, foi selecionado o comprimento de onda ótimo de operação ($\lambda_{op} = 2,756 \mu\text{m}$) que corresponde ao Δn máximo (0,1823; linha vertical preta tracejada da figura 40 (a)). O comprimento de onda ótimo de operação selecionado corresponde também ao comprimento de onda onde SPPs são excitados $\lambda_{op} = \lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$, como mostra o mínimo de R_p no detalhe “+” em branco da figura 40 (b).

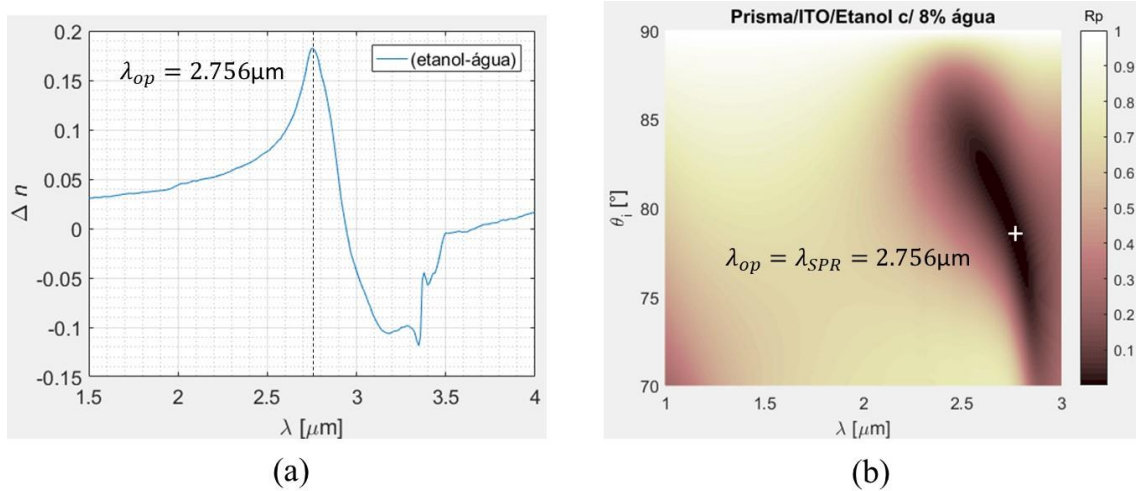


Figura 40. (a) Diferença entre as partes reais dos índices de refração do etanol e água: quanto maior o Δn , maior sensibilidade do sistema. Em pontilhado preto o λ_{op} selecionado: $2,756 \mu\text{m}$. (b) Refletividade R_p (em escala de cores) em função do comprimento de onda (λ) e do ângulo incidente (θ_i). A parte escura do gráfico indica máxima eficiência na geração de SPPs, e o detalhe “+” em branco mostra que $\lambda_{op} = \lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$.

Para caracterizar os plásmons de superfície do ITO quando o analito corresponde a uma situação de ilegalidade a ser detectada, isto é, contendo 8% de água, foi calculada a relação entre o comprimento de propagação, L (equação 2.13) e o comprimento de onda dos SPPs, λ_{SP} (equação 2.14), L/λ_{SP} considerando ITO e analito como meios semi-infinitos, isto é, considerando-se uma única interface ITO/analito, sendo neste caso, uma aproximação do sistema discutido na figura 37, composta por prisma/ITO/analito. É importante observar que, caso o prisma seja considerado nos cálculos, e, portanto, neste caso, existam 2 interfaces: prisma/ITO e ITO/analito, os valores de L , λ_{SP} e L/λ_{SP} serão alterados. Neste comprimento de onda, a relação $L/\lambda_{SP} \sim 2,3$, mostrando que os SPPs gerados pelo ITO possuem melhor desempenho quando comparados aos SPPs gerados pelo FTO e AZO, com $L/\lambda_{SP} \sim 0,21$ (em $2,756 \mu\text{m}$) e $0,15$ (acima de $3 \mu\text{m}$), respectivamente.

Uma vez selecionado o comprimento de onda de operação ($\lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$) foram realizadas simulações considerando o sistema Vidro/ITO/Analito para otimizar a espessura do ITO e obter a maior sensibilidade possível do sistema. Para isso foi construído um mapa da refletividade (R_p , em escala de cores) em função do ângulo incidente (θ_i) e da espessura do ITO (d_{ITO}), considerando o analito contendo 8% de água ($\bar{n}_a = 1,3169 + 0,003301i$), conforme mostra a figura 41 (a).

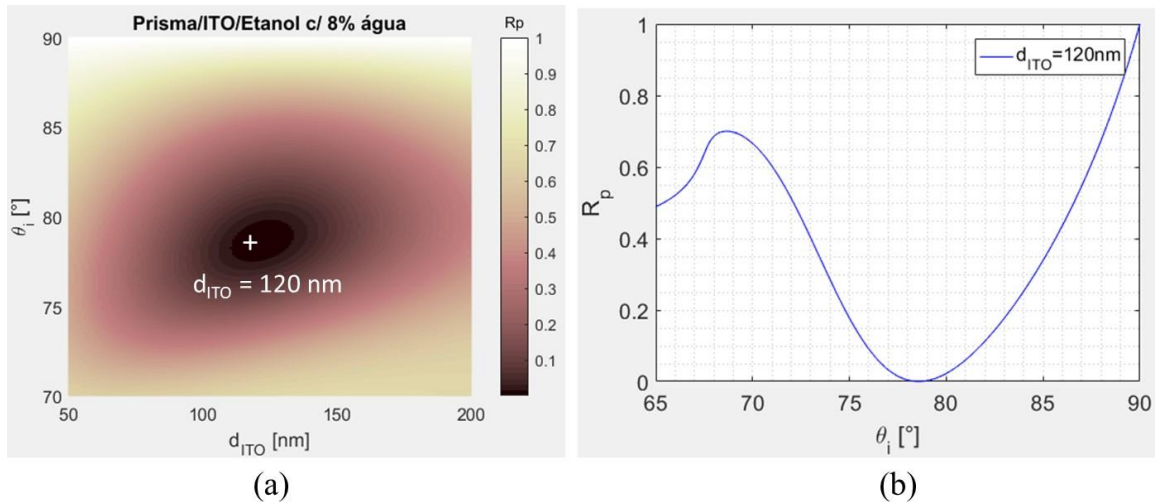


Figura 41. (a) R_p em função de θ_i e d_{ITO} em $\lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$, $\bar{n}_a = 1,3169 + 0,003301i$ (8% água em etanol). O mínimo de refletividade refere-se à geração de SPPs no sistema Vidro/ITO/Analito e corresponde a espessura ótima de $d_{ITO} = 120 \text{ nm}$ (detalhe “+”). (b) Perfil de R_p em função de θ_i para espessura ótima $d_{ITO} = 120 \text{ nm}$.

É possível observar que o menor valor de refletividade corresponde a uma espessura ótima de $\sim 120 \text{ nm}$ (parte escura do gráfico com detalhe “+” da figura 41 (a)). Espessuras acima de 120 nm dificultam que o campo evanescente incidente no vidro atinja a interface ITO/Analito, resultando em maior refletividade, e, portanto, menor geração de SPPs. A figura 41 (b) mostra o perfil de refletividade em função do ângulo incidente para a espessura ótima $d_{ITO} = 120 \text{ nm}$.

Após definidos e otimizados os parâmetros para detecção de 8% de etanol em água ($\lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$ e $d_{ITO} = 120 \text{ nm}$), o próximo passo foi calcular a sensibilidade do sistema baseado na condição de SPR do ITO; isto é, a variação do deslocamento de θ_{SPR} em relação à alteração do índice de refração complexo do analito (\bar{n}_a) devido à variação da

concentração de água de $C_{\acute{a}gua} = 0 \sim 10\%$ em etanol. Esses resultados serão apresentados na próxima seção.

6.2.2 Sensibilidade da SPR do ITO à variação da concentração de água

Para calcular a sensibilidade S_C do sistema (equação 4.1) foram realizadas simulações para o Vidro/ITO/Analito, onde cada valor de concentração de água, $C_{\acute{a}gua}$, (que corresponde a um valor de índice de refração complexo do analito, \bar{n}_a) gerou um valor mínimo de R_p correspondente a um Θ_{SPR} . Utilizando estes dados foi construído um gráfico de Θ_{SPR} em função da $C_{\acute{a}gua}$ [%] (com passo de $\Delta C_{\acute{a}gua} = 1 \times 10^{-3}$ %) em $\lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$ (figura 42 (a)), que pode ser bem ajustada com a equação linear: $\Theta_{SPR} = -0,0727C_{\acute{a}gua} + 79,1576$. Calculando a sensibilidade S_C^{ITO} do sistema (equação 4.1), obteve-se: $S_C^{ITO} \sim -0,073\%/%$. A figura 42 (b)), mostra o perfil do índice de refração complexo de $\bar{n}_a = n + \kappa i$ em função da $C_{\acute{a}gua}$ [%] (equação 6.1) para $\lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$.

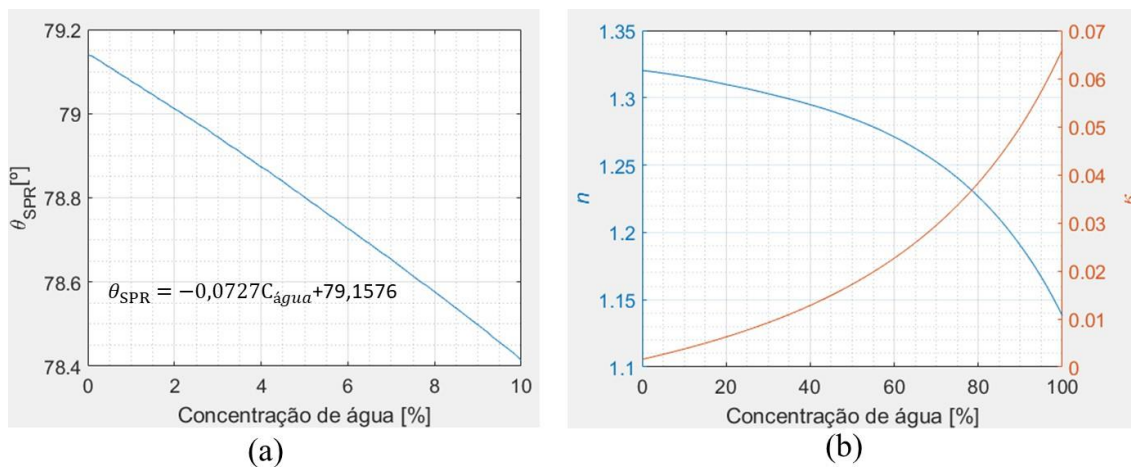


Figura 42. (a) θ_{SPR} e (b) índice de refração complexo do combustível (analito), $\bar{n}_a = n + \kappa i$, em função da $C_{\acute{a}gua}$ [%] em $\lambda_{SPR} = 2,756 \mu\text{m}$.

6.2.3 Comparação com sistema baseado na SPR do ouro

Para comparar a sensibilidade no infravermelho com os sensores construídos no visível, para o sistema da figura 37 (b) determinamos o perfil de refletividade R_p em função do deslocamento do ângulo de ressonância do sistema (Θ_{SPR}) para uma mistura de 8% de água em etanol, como mostra a figura 43. A relação L/λ_{SP} em 633nm é ~ 13 , isto é, $\sim 6,5$ vezes maior que a relação para o ITO ($L/\lambda_{SP} \sim 2,3$) em seu comprimento de onda de operação ($\lambda_{SPR} = 2,756$

μm). Contudo, será demonstrado mais adiante que é muito mais vantajoso operar no infravermelho, mesmo com uma L/λ_{SPR} inferior à do visível.

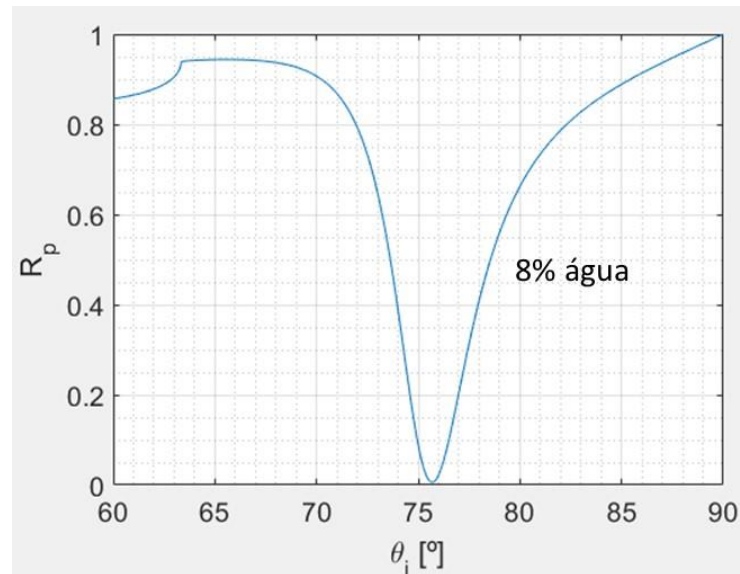


Figura 43. R_p em função de θ_i em $\lambda_{SPR} = 633 \text{ nm}$ para o sistema da figura 34 (b), com 8% água em etanol.

A partir dos parâmetros definidos na seção 6.1 calculamos para o comprimento de onda incidente de $\lambda_{SPR} = 633 \text{ nm}$ os seguintes valores de índice de refração: $n_{SLG}=1,522$; $\bar{n}_{ouro}=0,1123 + 3,443i$, $n_{água}=1,332$ e $n_{etanol}=1,359$. E, novamente, variamos a concentração de água em etanol, de $C_{água} 0 \sim 10\%$ (com passo de $\Delta C_{água} = 1 \times 10^{-3} \%$). Desta vez, as simulações realizadas para o Vidro/Ouro/Analito resultaram no gráfico de θ_{SPR} em função da $C_{água} [\%]$ da figura 44 (a), ajustado com a equação: $\theta_{SPR} = 0,0175C_{água}+75,5456$. Calculando a sensibilidade S_C do sistema (equação 4.1), obteve-se: $S_C^{Au} \sim 0,02 \text{ } \%/ \%$.

Desta forma, embora os SPPs em 633nm possuam menor atenuação (maior relação L/λ_{SP}) os resultados mostram ser muito mais vantajoso operar no infravermelho médio, dado o maior valor de sensibilidade obtido em $2,756 \mu\text{m}$ (em módulo, $|S_{ITO}^c| \sim 0,073 \text{ } \%/ \%$). Por fim, a figura 44 (b)), mostra o perfil do índice de refração da mistura em função da $C_{água} [\%]$ (equação 6.1) para $\lambda_{SPR} = 633 \text{ nm}$.

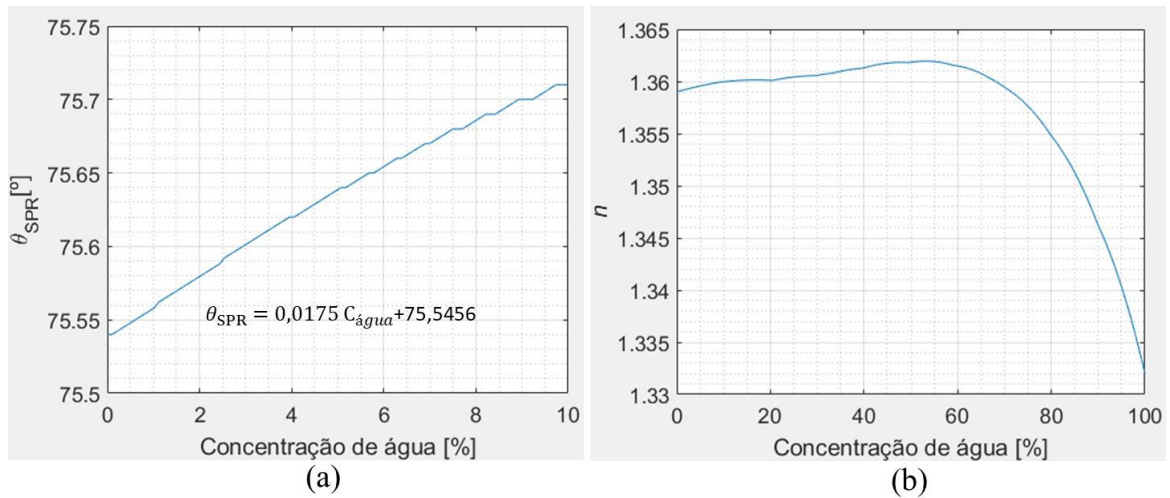


Figura 44. (a) θ_{SPR} e (b) índice de refração do combustível (analito) em função da $C_{\acute{a}gua}$ [%] em $\lambda_{SPR} = 633$ nm.

Conforme discutido na seção 4.1, além da sensibilidade é necessário calcular a largura a meia altura FWHM e a figura de mérito FOM (equação 4.4) para caracterização do sistema. A FWHM e o |FOM| em função da concentração de água no infravermelho médio e no visível são mostradas na figura 45 (a) e (b), respectivamente. Em ambos os casos, as curvas em preto e azul representam os cálculos realizados no M-IR (ITO), e no visível (ouro). Os triângulos em vermelho da figura 45 (b) mostram a |FOM| calculada a partir das medidas experimentais obtidas por Srivastava *et al* [77] para um sistema baseado em fibra com núcleo coberto por 50 nm de ouro, para 0, 5 e 10% de água em etanol.

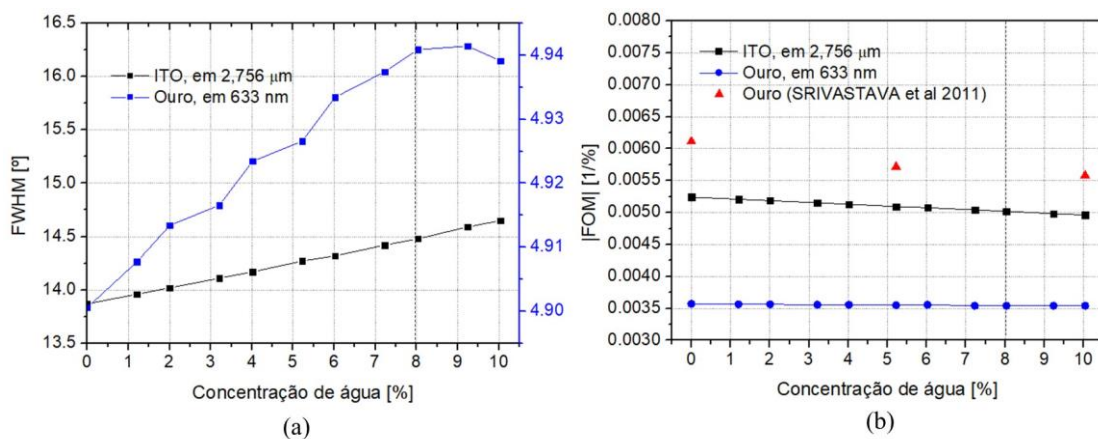


Figura 45. (a) Largura a meia altura (FWHM) em função da $C_{\acute{a}gua}$ [%], e (b) valor absoluto da figura de mérito (FOM) com respeito a $C_{\acute{a}gua}$ [%] no infravermelho médio (linha preta) e no visível (linha azul), respectivamente. Os triângulos em vermelho da figura (b) mostram a |FOM| calculada a partir dos dados experimentais obtidos por Srivastava *et al* [77]. As linhas verticais tracejadas em preto representam a FWHM para $C_{\acute{a}gua} = 8$ %.

Para uma situação de ilegalidade a ser detectada, isto, é 8 % de água em etanol (linha vertical preta tracejada, figura 45 (a)), o sistema apresenta largura de meia altura ~ 3 vezes mais estreita no visível quando comparada ao infravermelho ($FWHM_{\text{Ouro}} \sim 4.94^\circ$ e $FWHM_{\text{ITO}} \sim 14.48^\circ$, respectivamente), mostrando, em princípio, maior precisão na detecção do ângulo de deslocamento Θ_{SPR} . No entanto, o melhor parâmetro de comparação é a FOM, que inclui tanto a FWHM quanto a sensibilidade.

Em seguida, para facilitar a comparação, foi calculado o módulo da figura de mérito com respeito à variação da concentração de água ($|FOM|$ [1/%]) em etanol no infravermelho e no visível (linha preta e azul da figura 45 (b), respectivamente). É possível observar que, embora possua FWHM mais larga, a FOM no infravermelho é superior ao visível, $FOM_{\text{ITO}} > FOM_{\text{Ouro}}$, para todas as concentrações de água analisadas. Contudo, observa-se que o sistema no infravermelho apresenta desempenho ligeiramente inferior a FOM obtida utilizando os dados experimentais obtidos por Srivastava *et al* [77], por exemplo para 5% de água em etanol, $FOM_{\text{ITO}} \sim 0,00509$ (triângulos em vermelho da figura 45 (b)), enquanto que $FOM_{\text{Ouro experimental}} \sim 0,00572$, (curva em preto da figura 45 (b)). Observa-se, no entanto, que na faixa de interesse, $C_{\text{água}} = 0 \sim 10\%$, o valor do índice de refração da mistura em função da concentração de água obtida por Srivastava *et al* [77] é bem diferente dos valores de índice de refração obtidos com a equação 6.1 (maior inclinação da curva), o que pode ser uma indicação do motivo da FOM calculada com os dados de simulação no M-IR (ITO) e no visível (ouro) ser inferior à FOM no visível (ouro) calculada a partir dos dados experimentais de Srivastava *et al* [77].

As simulações realizadas também resultaram nos gráficos de Θ_{SPR} em função da parte real do índice de refração do analito, n_a , para o ITO (figura 46 (a)), com a equação: $\theta_{\text{SPR}}^{\text{ITO}} = 165,5374 n_a + 139,4218$; e para o ouro (figura 46 (b)), com a equação $\theta_{\text{SPR}}^{\text{ouro}} = 178,7277 n_a - 167,3547$, figuras 46 (a) e (b), respectivamente. Calculando a sensibilidade S_n do sistema (equação 4.1), obteve-se: $S_n^{\text{ITO}} \sim 165,54^\circ/\text{RIU}$ e $S_n^{\text{Au}} \sim 179^\circ/\text{RIU}$.

Em seguida, quantificamos $dn/dC_{\text{água}}$ a partir de: $dn/dC_{\text{água}} = (S_n^{\text{ITO}})^{-1} \times S_C^{\text{ITO}} \sim -4,392 \cdot 10^{-4}$ RIU/% para o ITO; e $dn/dC_{\text{água}} = (S_n^{\text{Au}})^{-1} \times S_C^{\text{Au}} \sim 9,791 \cdot 10^{-5}$ RIU/% para o ouro. Observa-se, então, que a origem da maior sensibilidade do ITO em função da concentração é a taxa de variação do índice de refração do analito com a concentração de água no infravermelho médio ($dn/dC_{\text{água}}$). Concluímos, portanto, que o sistema para detecção da concentração de água em etanol é mais sensível no infravermelho médio porque a taxa de

variação do índice com a concentração, nessa região espectral, é em módulo, ~ 5 vezes maior que no visível.

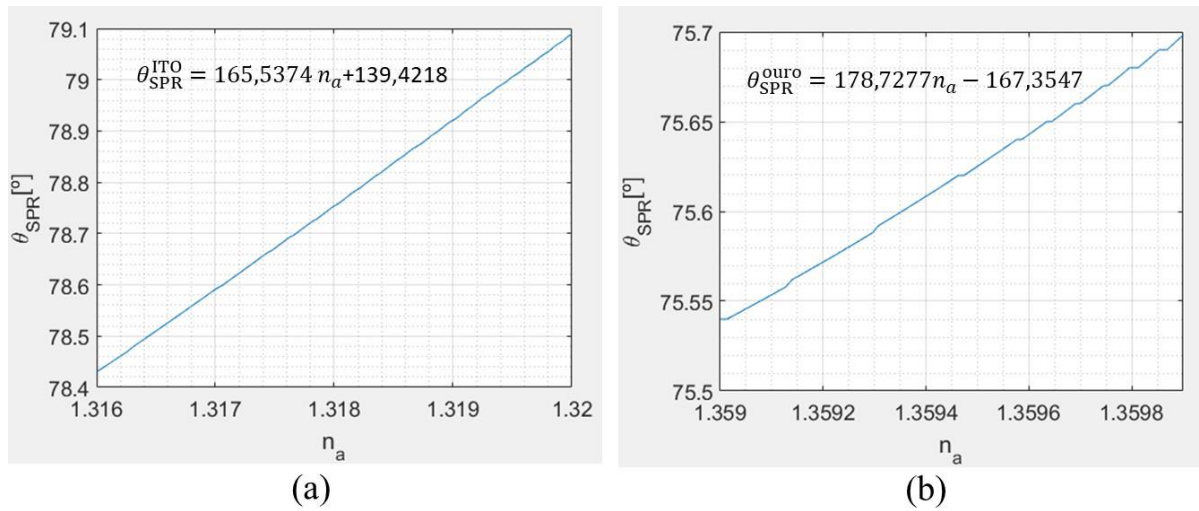


Figura 46. θ_{SPR} em função do n_a (a) no infravermelho médio, ITO ($\lambda_{\text{SPR}} = 2,756 \mu\text{m}$), e (b) no visível, ouro ($\lambda_{\text{SPR}} = 633 \text{ nm}$).

7 CONCLUSÕES

Esta tese baseou-se no estudo teórico realizado por meio de simulações numéricas no *software Matlab* de sistemas baseados na condição de ressonância de plásmons de superfície (SPR) para sensoriamento químico e biossensoriamento. O trabalho foi dividido em duas linhas principais. Na primeira, foi analisado o efeito do grafeno sobre a sensibilidade de um sistema baseado na condição de SPR do ouro, operando no visível, para detecção de um analito em meio aquoso. Já na segunda, foi explorada a condição de SPR do ITO no infravermelho médio para detecção de concentrações de água em etanol. Para isso foram aplicados os coeficientes de Fresnel em sistemas multicamadas (equações resultantes do método da matriz de transferência) para determinação da refletividade do sistema modelado na configuração de *Kretschmann-Raether*, e composto por vidro/ouro(ITO)/analito.

No estudo de sensores refractométricos baseados na SPR do ouro, buscou-se compreender a influência da adição de camadas de grafeno na sensibilidade deste sistema. Devido a significantes divergências reportadas na literatura [14], [26], [27] a respeito da melhora no desempenho do sistema sensor ao adicionar grafeno mono e multicamadas, foi realizada uma análise do impacto de três diferentes modelamentos para o grafeno: 2D, 3D isotrópico, e 3D anisotrópico. No modelo 2D o grafeno é considerado como uma condutividade superficial e espessura desprezível. Já no modelo 3D o grafeno comporta-se como um filme fino.

Verificou-se que quando o grafeno é modelado por meio dos modelos 2D ou 3D anisotrópico, a adição de camadas de grafeno não afeta significativamente a sensibilidade do sistema sensor. Contudo, quando o grafeno é considerado um filme isotrópico, o aumento na sensibilidade com a adição de camadas de grafeno é considerável, e atinge até $\Delta S_n \sim 8\%$ para 10 camadas de grafeno. Esse aumento é ainda maior quando o índice de refração adotado é o mesmo usado em [14], [26], [27], chegando a $\Delta S_n \sim 14\%$, e concordando com os resultados apresentados em Bhavsar e Prabhu [26].

Porém, este aumento de sensibilidade utilizando o modelo 3D isotrópico não é real, pois o grafeno deve ser modelado como uma condutividade superficial, conforme discutido em [86]. Assim, conclui-se que modelar o grafeno como uma condutividade superficial ou como um filme fino anisotrópico são as alternativas mais precisas para o estudo de sistemas plasmônicos baseados na condição de SPR do ouro, e, que esse tipo de modelamento não resulta em aumento significativo de sensibilidade.

Para o estudo realizado explorando a condição de SPR do ITO, foi demonstrado que a taxa de variação do índice de refração com a concentração de água ($C_{\text{água}}$ 0 ~10%) em etanol (RIU/%) no infravermelho médio é ~5 vezes maior que no visível, tornando este material muito atrativo para construção de sensores nesta região do espectro. Além disso, os atuais sensores baseados em SPR para detecção de água em etanol utilizam como material plasmônico o ouro [77], [101] ou a prata [113], que no infravermelho tendem a apresentar maior perda na onda plasmônica gerada. Já o ITO, além de ter sua própria condição de SPR no infravermelho ainda apresenta versatilidade de suas propriedades eletro-ópticas, que podem ser ajustadas pela alteração das suas condições de síntese.

Por fim, tendo em vista a crescente demanda de novos dispositivos com baixo custo e rápida resposta para biossensoriamento na atualidade, o presente trabalho é ponto inicial para estudos envolvendo a condição de SPR do ITO no M-IR para detecção de biomoléculas. Primeiramente, estudos futuros poderiam focar-se na utilização e modelamento de sistemas biomoleculares tipicamente utilizadas para provas de conceito como, por exemplo, o sistema biotina-estreptavidina. Uma vez validado este modelamento, seria então possível realizar aplicação em biomoléculas de maior complexidade e interesse prático. No caso da biotina-estreptavidina, a principal dificuldade inicial a ser transposta seria a obtenção da constante dielétrica no M-IR. Neste sentido, os esforços poderiam centralizar-se, por exemplo, em tentativas para derivação de sua constante dielétrica a partir de seu espectro de absorção.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [2] R. S. Anwar, H. Ning, and L. Mao, “Recent advancements in surface plasmon polaritons-plasmonics in subwavelength structures in microwave and terahertz regimes,” *Digit. Commun. Networks*, vol. 4, no. 4, pp. 244–257, 2018, doi: 10.1016/j.dcan.2017.08.004.
- [3] M. Matsishin, A. Rachkov, A. Lopatynskyi, V. Chegel, A. Soldatkin, and A. El’skaya, “Selective Amplification of SPR Biosensor Signal for Recognition of rpoB Gene Fragments by Use of Gold Nanoparticles Modified by Thiolated DNA,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, p. 252, Dec. 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2031-y.
- [4] S. Sang, Y. Wang, Q. Feng, Y. Wei, J. Ji, and W. Zhang, “Progress of new label-free techniques for biosensors: A review,” *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 36, no. 3, pp. 465–481, 2016, doi: 10.3109/07388551.2014.991270.
- [5] B. D. Gupta, A. M. Shrivastav, and S. P. Usha, “Surface plasmon resonance-based fiber optic sensors utilizing molecular imprinting,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, no. 9, 2016, doi: 10.3390/s16091381.
- [6] A. Otto, “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, 1968, doi: 10.1007/BF01391532.
- [7] E. Kretschmann and H. Raether, “Radiative decay of non-radiative surface plasmons by light,” *Z. Naturforsch.*, vol. 23, no. a, pp. 2135–2136, 1968.
- [8] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lunström, “Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing,” *Sensors and Actuators*, vol. 4, no. C, pp. 299–304, 1983, doi: 10.1016/0250-6874(83)85036-7.
- [9] E. Helmerhorst, D. J. Chandler, M. Nussio, and C. D. Mamotte, “Real-time and label-free bio-sensing of molecular interactions by surface plasmon resonance: A laboratory medicine perspective,” *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 33, no. 4, pp. 161–173, 2012.
- [10] P. Damborský, J. Švitel, and J. Katrlík, “Optical biosensors,” *Essays Biochem.*, vol. 60, no. 1, pp. 91–100, 2016, doi: 10.1042/EBC20150010.
- [11] L. F. de Lima, A. L. Ferreira, M. D. T. Torres, W. R. de Araujo, and C. de la Fuente-Nunez, “Minute-scale detection of SARS-CoV-2 using a low-cost biosensor composed of pencil graphite electrodes,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 118, no. 30, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1073/pnas.2106724118.
- [12] T. O. Hara and B. Singh, “Electrochemical Biosensors for Detection of Pesticides and Heavy Metal Toxicants in Water: Recent Trends and Progress,” *ACS ES&T Water*, vol. 1, no. 3, pp. 462–478, 2021, doi: 10.1021/acsestwater.0c00125.
- [13] E. Bernalte *et al.*, “Rapid and on-site simultaneous electrochemical detection of copper, lead and mercury in the Amazon river,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 307, no.

- December 2019, p. 127620, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.snb.2019.127620.
- [14] L. Wu, H. S. Chu, W. S. Koh, and E. P. Li, “Highly sensitive graphene biosensors based on surface plasmon resonance,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 14, p. 14395, 2010, doi: 10.1364/oe.18.014395.
- [15] D. Rodrigo *et al.*, “Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene,” *Science (80-.)*, vol. 349, no. 6244, pp. 165–168, Jul. 2015, doi: 10.1126/science.aab2051.
- [16] G. Du, X. Bao, S. Lin, H. Pang, S. Bannur Nanjunda, and Q. Bao, “Infrared polaritonic biosensors based on two-dimensional materials,” *Molecules*, vol. 26, no. 15, 2021, doi: 10.3390/molecules26154651.
- [17] B. R. Singh, “Basic aspects of the technique and applications of infrared spectroscopy of peptides and proteins,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 750, pp. 2–37, 2000, doi: 10.1021/bk-2000-0750.ch001.
- [18] K. V. Hackshaw, J. S. Miller, D. P. Aykas, and L. Rodriguez-Saona, “Vibrational Spectroscopy for Identification of Metabolites in Biologic Samples,” *Molecules*, vol. 25, no. 20, p. 4725, Oct. 2020, doi: 10.3390/molecules25204725.
- [19] M. L. S. Mello and B. C. Vidal, “Changes in the Infrared Microspectroscopic Characteristics of DNA Caused by Cationic Elements, Different Base Richness and Single-Stranded Form,” *PLoS One*, vol. 7, no. 8, p. e43169, Aug. 2012, doi: 10.1371/journal.pone.0043169.
- [20] I. Doroshenko, V. Pogorelov, and V. Sablinskas, “Infrared Absorption Spectra of Monohydric Alcohols,” *Dataset Pap. Chem.*, vol. 2013, pp. 1–6, 2013, doi: 10.7167/2013/329406.
- [21] J. E. Chamberlain, “On a relation between absorption strength and refractive index,” *Infrared Phys.*, vol. 5, no. 4, pp. 175–178, 1965, doi: 10.1016/0020-0891(65)90020-5.
- [22] B. Ruan *et al.*, “Improving the Performance of an SPR Biosensor Using Long-Range Surface Plasmon of Ga-Doped Zinc Oxide,” *Sensors*, vol. 18, no. 7, p. 2098, Jun. 2018, doi: 10.3390/s18072098.
- [23] J. B. Khurgin and A. Boltasseva, “Reflecting upon the losses in plasmonics and metamaterials,” *MRS Bull.*, vol. 37, no. 8, pp. 768–779, Aug. 2012, doi: 10.1557/mrs.2012.173.
- [24] Z. Wang, C. Chen, K. Wu, H. Chong, and H. Ye, “Transparent Conductive Oxides and Their Applications in Near Infrared Plasmonics,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 216, no. 5, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1002/pssa.201700794.
- [25] H. Khamh, E. Sachet, K. Kelly, J. P. Maria, and S. Franzen, “As good as gold and better: conducting metal oxide materials for mid-infrared plasmonic applications,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 31, pp. 8326–8342, 2018, doi: 10.1039/c7tc05760a.
- [26] K. Bhavsar and R. Prabhu, “Investigations on sensitivity enhancement of SPR biosensor using tunable wavelength and graphene layers,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol.

- 499, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/499/1/012008.
- [27] M. Saifur Rahman, M. S. Anower, L. Bin Bashar, and K. A. Rikta, “Sensitivity analysis of graphene coated surface plasmon resonance biosensors for biosensing applications,” *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 16, no. August, pp. 41–45, 2017, doi: 10.1016/j.sbsr.2017.11.001.
- [28] D. Bohm and E. P. Gross, “Theory of plasma oscillations. A. Origin of medium-like behavior,” *Phys. Rev.*, vol. 75, no. 12, pp. 1851–1864, 1949, doi: 10.1103/PhysRev.75.1851.
- [29] A. Polo, John A. Jr.; Mackay, Tom G.; Lakhtakia, *Eletromagnetic Surface Waves, A modern Perspective*. Elsevier, 2013.
- [30] K. Yao and Y. Liu, “Plasmonic metamaterials,” *Nanotechnol. Rev.*, vol. 3, no. 2, pp. 177–210, 2014, doi: 10.1515/ntrev-2012-0071.
- [31] E. Wijaya *et al.*, “Surface plasmon resonance-based biosensors: From the development of different SPR structures to novel surface functionalization strategies,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 15, no. 5, pp. 208–224, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.cossms.2011.05.001.
- [32] M. C. Saleh, Bahaa E. A.; Teich, *Fundamentals of Photonics*, 2nd ed. Estados Unidos da América: Wiley, 2007.
- [33] P. A. D. Gonçalves and N. M. R. Peres, *An Introduction to Graphene Plasmonics*. WORLD SCIENTIFIC, 2016.
- [34] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical Constant of the Nobel Metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, 1972.
- [35] E. Fort, “Plasmonics,” in *Optics in Instruments*, Hoboken, NJ USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 179–216.
- [36] Y. V. Bludov, N. M. R. Peres, and M. I. Vasilevskiy, “Unusual reflection of electromagnetic radiation from a stack of graphene layers at oblique incidence,” *J. Opt. (United Kingdom)*, vol. 15, no. 11, 2013, doi: 10.1088/2040-8978/15/11/114004.
- [37] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, “Searching for better plasmonic materials,” *Laser Photonics Rev.*, vol. 4, no. 6, pp. 795–808, 2010, doi: 10.1002/lpor.200900055.
- [38] N. Fang, H. Lee, C. Sun, and X. Zhang, “Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens,” *Science (80-)*, vol. 308, no. 5721, pp. 534–537, Apr. 2005, doi: 10.1126/science.1108759.
- [39] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, “Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays,” *Nature*, vol. 391, no. 6668, pp. 667–669, Feb. 1998, doi: 10.1038/35570.
- [40] R. Yu, L. M. Liz-Marzán, and F. J. García De Abajo, “Universal analytical modeling of

- plasmonic nanoparticles,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 22, pp. 6710–6724, 2017, doi: 10.1039/c6cs00919k.
- [41] K. S. Simmons, Joseph H.; Potter, *Optical Materials*. Academic Press, 2000.
- [42] M. Z. Alam, I. De Leon, and R. W. Boyd, “Large optical nonlinearity of indium tin oxide in its epsilon-near-zero region,” *Science (80-.)*, vol. 352, no. 6287, pp. 795–797, 2016, doi: 10.1126/science.aae0330.
- [43] W. S. Leung, Y. C. Chan, and S. M. Lui, “A study of degradation of indium tin oxide thin films on glass for display applications,” *Microelectron. Eng.*, vol. 101, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1016/j.mee.2012.08.002.
- [44] C. Rhodes *et al.*, “Dependence of plasmon polaritons on the thickness of indium tin oxide thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, 2008, doi: 10.1063/1.2908862.
- [45] M. D. Losego, A. Y. Efremenko, C. L. Rhodes, M. G. Cerruti, S. Franzen, and J.-P. Maria, “Conductive oxide thin films: Model systems for understanding and controlling surface plasmon resonance,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 2, p. 024903, Jul. 2009, doi: 10.1063/1.3174440.
- [46] S. Franzen, “Surface plasmon polaritons and screened plasma absorption in indium tin oxide compared to silver and gold,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 15, pp. 6027–6032, 2008, doi: 10.1021/jp7097813.
- [47] L. Han, X. He, L. Ge, T. Huang, H. Ding, and C. Wu, “Comprehensive Study of SPR Biosensor Performance Based on Metal-ITO-Graphene/TMDC Hybrid Multilayer,” *Plasmonics*, vol. 14, no. 6, pp. 2021–2030, Dec. 2019, doi: 10.1007/s11468-019-01004-w.
- [48] L. Han and C. Wu, “A Phase Sensitivity-Enhanced Surface Plasmon Resonance Biosensor Based on ITO-Graphene Hybrid Structure,” *Plasmonics*, vol. 14, no. 4, pp. 901–906, 2019, doi: 10.1007/s11468-018-0872-6.
- [49] T. Huang, S. Zeng, X. Zhao, Z. Cheng, and P. P. Shum, “Fano resonance enhanced surface plasmon resonance sensors operating in near-infrared,” *Photonics*, vol. 5, no. 3, 2018, doi: 10.3390/photonics5030023.
- [50] G. V. Naik, J. Liu, A. V. Kildishev, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, “Demonstration of Al:ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 109, no. 23, pp. 8834–8838, Jun. 2012, doi: 10.1073/pnas.1121517109.
- [51] Z. Guo, H. Jiang, and H. Chen, “Hyperbolic metamaterials: From dispersion manipulation to applications,” *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 7, 2020, doi: 10.1063/1.5128679.
- [52] H. J. Lezec, J. A. Dionne, and H. A. Atwater, “Negative refraction at visible frequencies,” *Science (80-.)*, vol. 316, no. 5823, pp. 430–432, 2007, doi: 10.1126/science.1139266.
- [53] G. V. Naik, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, “Alternative plasmonic materials: Beyond

- gold and silver,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 24, pp. 3264–3294, 2013, doi: 10.1002/adma.201205076.
- [54] L. Dominici, F. Michelotti, T. M. Brown, A. Reale, and A. Di Carlo, “Plasmon polaritons in the near infrared on fluorine doped tin oxide films,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 12, p. 10155, 2009, doi: 10.1364/oe.17.010155.
- [55] F. Khalilzadeh-Rezaie *et al.*, “Fluorine-doped tin oxides for mid-infrared plasmonics,” *Opt. Mater. Express*, vol. 5, no. 10, p. 2184, 2015, doi: 10.1364/ome.5.002184.
- [56] E. Sachet *et al.*, “Dysprosium-doped cadmium oxide as a gateway material for mid-infrared plasmonics,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 414–420, Apr. 2015, doi: 10.1038/nmat4203.
- [57] Y. Yang *et al.*, “Femtosecond optical polarization switching using a cadmium oxide-based perfect absorber,” *Nat. Photonics*, vol. 11, no. 6, pp. 390–395, Jun. 2017, doi: 10.1038/nphoton.2017.64.
- [58] E. Sachet *et al.*, “Dysprosium-doped cadmium oxide as a gateway material for mid-infrared plasmonics,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 414–420, 2015, doi: 10.1038/nmat4203.
- [59] T. Taliercio and P. Biagioni, “Semiconductor infrared plasmonics,” *Nanophotonics*, vol. 8, no. 6, pp. 949–990, May 2019, doi: 10.1515/nanoph-2019-0077.
- [60] G. V. Naik, J. Kim, and A. Boltasseva, “Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range [Invited],” *Opt. Mater. Express*, vol. 1, no. 6, p. 1090, Oct. 2011, doi: 10.1364/OME.1.001090.
- [61] J. Wang, W. Lin, E. Cao, X. Xu, W. Liang, and X. Zhang, “Surface plasmon resonance sensors on Raman and fluorescence spectroscopy,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 12, pp. 1–19, 2017, doi: 10.3390/s17122719.
- [62] J. P. Landry, “Optical oblique-incidence reflectivity difference microscopy: Application to label-free detection of reactions in biomolecular microarrays,” Physics, University of California, 2008.
- [63] D. Compagnone, G. Di Francia, C. Di Natale, G. Neri, R. Seeber, and A. Tajani, “Chemical sensors and biosensors in Italy: A review of the 2015 literature,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 4, pp. 1–22, 2017, doi: 10.3390/s17040868.
- [64] F.-G. Bănică, “What are Chemical Sensors?,” *Chem. Sensors Biosens.*, pp. 1–20, 2012, doi: 10.1002/9781118354162.ch1.
- [65] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors*, 4th ed. New York, NY: Springer New York, 2010.
- [66] D. R. Thevenot, K. Tóth, R. A. Durst, and G. S. Wilson, “Electrochemical Biosensors: Recommended Definitions and Classification,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, no. 12, pp. 2333–2348, Jan. 1999, doi: 10.1351/pac199971122333.

- [67] M. Gonchar, O. Smutok, M. Karkovska, N. Stasyuk, and G. Gayda, "Yeast-Based Biosensors for Clinical Diagnostics and Food Control," in *Biotechnology of Yeasts and Filamentous Fungi*, Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 391–412.
- [68] T. Ozer, B. J. Geiss, and C. S. Henry, "Review—Chemical and Biological Sensors for Viral Detection," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 3, p. 037523, 2020, doi: 10.1149/2.0232003jes.
- [69] C. Chen and J. Wang, "Optical biosensors: An exhaustive and comprehensive review," *Analyst*, vol. 145, no. 5, pp. 1605–1628, 2020, doi: 10.1039/c9an01998g.
- [70] Y. Chen, J. Liu, Z. Yang, J. S. Wilkinson, and X. Zhou, "Optical biosensors based on refractometric sensing schemes: A review," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 144, no. July, p. 111693, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.bios.2019.111693.
- [71] R. Samson, G. R. Navale, and M. S. Dharne, "Biosensors: frontiers in rapid detection of COVID-19," *3 Biotech*, vol. 10, no. 9, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1007/s13205-020-02369-0.
- [72] Y. Tang, X. Zeng, and J. Liang, "Surface Plasmon Resonance: An Introduction to a Surface Spectroscopy Technique," *J. Chem. Educ.*, vol. 87, no. 7, pp. 742–746, Jul. 2010, doi: 10.1021/ed100186y.
- [73] P. K. Maharana, R. Jha, and P. Padhy, "On the electric field enhancement and performance of SPR gas sensor based on graphene for visible and near infrared," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 207, no. Part A, pp. 117–122, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.10.006.
- [74] H. Raether, "Surface plasmons on smooth surfaces," 1988, pp. 4–39.
- [75] A. Taninaka, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, "Reconsideration of dynamic force spectroscopy analysis of streptavidin-biotin interactions," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 2135–2151, 2010, doi: 10.3390/ijms11052134.
- [76] W. Mok and Y. Li, "Recent progress in nucleic acid aptamer-based biosensors and bioassays," *Sensors*, vol. 8, no. 11, pp. 7050–7084, 2008, doi: 10.3390/s8117050.
- [77] S. K. Srivastava, R. Verma, and B. D. Gupta, "Surface plasmon resonance based fiber optic sensor for the detection of low water content in ethanol," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 153, no. 1, pp. 194–198, 2011, doi: 10.1016/j.snb.2010.10.038.
- [78] S. Pal, A. Verma, Y. K. Prajapati, and J. P. Saini, "Figure of Merit Enhancement of Surface Plasmon Resonance Biosensor Using Ga-Doped Zinc Oxide in Near Infrared Range," *Photonic Sensors*, no. December 2019, 2020, doi: 10.1007/s13320-020-0583-4.
- [79] O. B. G. Assis and L. G. Paterno, "Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl₄ para a retenção de compostos orgânicos," *Cerâmica*, vol. 57, no. 344, pp. 422–427, 2011, doi: 10.1590/s0366-69132011000400008.
- [80] S. Choi and J. Chae, "Methods of reducing non-specific adsorption in microfluidic biosensors," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 20, no. 7, 2010, doi:

10.1088/0960-1317/20/7/075015.

- [81] B. Song, D. Li, W. Qi, M. Elstner, C. Fan, and H. Fang, “Graphene on Au(111): A highly conductive material with excellent adsorption properties for high-resolution bio/nanodetection and identification,” *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 3, pp. 585–589, 2010, doi: 10.1002/cphc.200900743.
- [82] V. G. Kravets *et al.*, “Graphene-protected copper and silver plasmonics,” *Sci. Rep.*, vol. 4, Jul. 2014, doi: 10.1038/srep05517.
- [83] F. Wu *et al.*, “Layered material platform for surface plasmon resonance biosensing,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 20286, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-56105-7.
- [84] L. Matthes, O. Pulci, and F. Bechstedt, “Influence of out-of-plane response on optical properties of two-dimensional materials: First principles approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 20, 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.205408.
- [85] B. Majérus, E. Dremetsika, M. Lobet, L. Henrard, and P. Kockaert, “Electrodynamics of two-dimensional materials: Role of anisotropy,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, no. 12, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.125419.
- [86] R. E. P. De Oliveira and C. J. S. De Matos, “Graphene Based Waveguide Polarizers: In-Depth Physical Analysis and Relevant Parameters,” *Sci. Rep.*, vol. 5, 2015, doi: 10.1038/srep16949.
- [87] I. Valuev, S. Belousov, M. Bogdanova, O. Kotov, and Y. Lozovik, “FDTD subcell graphene model beyond the thin-film approximation,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 123, no. 1, Jan. 2017, doi: 10.1007/s00339-016-0635-1.
- [88] W. Gao, J. Shu, C. Qiu, and Q. Xu, “Excitation of plasmonic waves in graphene by guided-mode resonances,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 7806–7813, Sep. 2012, doi: 10.1021/nn301888e.
- [89] M. S. Kwon, “Discussion of the Epsilon-Near-Zero Effect of Graphene in a Horizontal Slot Waveguide,” *IEEE Photonics J.*, vol. 6, no. 3, Jun. 2014, doi: 10.1109/JPHOT.2014.2326667.
- [90] Z. H. Ni *et al.*, “Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 9, pp. 2758–2763, Sep. 2007, doi: 10.1021/nl071254m.
- [91] H. Min and A. H. MacDonald, “Origin of universal optical conductivity and optical stacking sequence identification in multilayer graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 6, pp. 3–6, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.067402.
- [92] R. R. Nair *et al.*, “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene,” *Science (80-.)*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, Jun. 2008, doi: 10.1126/science.1156965.
- [93] T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, “Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78,

- no. 8, pp. 1–8, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.085432.
- [94] L. Matthes, O. Pulci, and F. Bechstedt, “Optical properties of two-dimensional honeycomb crystals graphene, silicene, germanene, and tinene from first principles,” *New J. Phys.*, vol. 16, 2014, doi: 10.1088/1367-2630/16/10/105007.
- [95] B. Majérus, E. Dremetsika, M. Lobet, L. Henrard, and P. Kockaert, “Electrodynamic models of 2D materials: Can we match thin film and single sheet approaches?,” *arXiv*. arXiv, Jul. 01, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.125419.
- [96] D. Grasseschi, D. A. Bahamon, F. C. B. Maia, I. D. Barcelos, R. O. Freitas, and C. J. S. de Matos, “Van der Waals materials as dielectric layers for tailoring the near-field photonic response of surfaces,” *Opt. Express*, vol. 30, no. 1, p. 255, 2022, doi: 10.1364/oe.445066.
- [97] I. Pockrand, “Surface plasma oscillations at silver surfaces with thin transparent and absorbing coatings,” *Surf. Sci.*, vol. 72, no. 3, pp. 577–588, Apr. 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90371-0.
- [98] A. A. Krokhin, A. Neogi, and D. McNeil, “Long-range propagation of surface plasmons in a thin metallic film deposited on an anisotropic photonic crystal,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 23, pp. 1–5, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.235420.
- [99] Agência Nacional de Petróleo, “Resolução nº 764, 20/12/2018,” 2018. https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/56416199/do1-2018-12-21-resolucao-n-764-de-20-de-dezembro-de-2018-56416135 (accessed Sep. 20, 2021).
- [100] T. P. Vello, R. F. De Oliveira, G. O. Silva, D. H. S. De Camargo, and C. C. B. Bufon, “A simple capacitive method to evaluate ethanol fuel samples,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. February, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1038/srep43432.
- [101] N. Yanza, R. D. Mayasari, Y. Pradana, A. E. Mulyono, A. S. Budi, and R. Nuryadi, “A change of surface plasmon resonance (SPR) characteristics due to fluids type variation as a basic study of biosensor,” in *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2169, no. November, p. 060007, doi: 10.1063/1.5132685.
- [102] C. Z. Tan and J. Arndt, “Temperature dependence of refractive index of glassy SiO₂ in the infrared wavelength range,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 8, pp. 1315–1320, 2000, doi: 10.1016/S0022-3697(99)00411-4.
- [103] S. Campione, I. Kim, D. de Ceglia, G. A. Keeler, and T. S. Luk, “Experimental verification of epsilon-near-zero plasmon polariton modes in degenerately doped semiconductor nanolayers,” *Opt. Express*, vol. 24, no. 16, p. 18782, 2016, doi: 10.1364/oe.24.018782.
- [104] V. Romanyuk *et al.*, “Optical and Electrical Properties of Highly Doped ZnO:Al Films Deposited by Atomic Layer Deposition on Si Substrates in Visible and Near Infrared Region,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 129, no. 1a, p. A-36-A-40, 2016, doi: 10.12693/aphyspola.129.a-36.

- [105] R. J. Jiménez Riobóo, M. Philipp, M. A. Ramos, and J. K. Krüger, “Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: Influence of intermolecular interactions,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 30, no. 1, p. 19, Sep. 2009, doi: 10.1140/epje/i2009-10496-4.
- [106] J. V. Herráez and R. Belda, “Refractive Indices, Densities and Excess Molar Volumes of Monoalcohols + Water,” *J. Solution Chem.*, vol. 35, no. 9, pp. 1315–1328, Oct. 2006, doi: 10.1007/s10953-006-9059-4.
- [107] A. Arce, A. Blanco, A. Soto, and I. Vidal, “Densities, refractive indices, and excess molar volumes of the ternary systems water + methanol + 1-octanol and water + ethanol + 1-octanol and their binary mixtures at 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, no. 2, pp. 336–340, Apr. 1993, doi: 10.1021/je00010a039.
- [108] K. F. Palmer and D. Williams, “Optical Properties of Water in the Near Infrared.,” *J Opt Soc Am*, vol. 64, no. 8, pp. 1107–1110, 1974, doi: 10.1364/JOSA.64.001107.
- [109] H. D. Downing and D. Williams, “Optical constants of water in the infrared,” *J. Geophys. Res.*, vol. 80, no. 12, pp. 1656–1661, Apr. 1975, doi: 10.1029/JC080i012p01656.
- [110] E. Sani and A. Dell’Oro, “Spectral optical constants of ethanol and isopropanol from ultraviolet to far infrared,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 60, pp. 137–141, 2016, doi: 10.1016/j.optmat.2016.06.041.
- [111] M. Rubin, “Optical properties of soda lime silica glasses,” *Sol. Energy Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 275–288, 1985, doi: 10.1016/0165-1633(85)90052-8.
- [112] M. Daimon and A. Masumura, “Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region,” *Appl. Opt.*, vol. 46, no. 18, pp. 3811–3820, 2007, doi: 10.1364/AO.46.003811.
- [113] V. KUMAR, Sushil; SHARMA, Gaurav; SINGH, “Modelling of surface plasmon resonance sensor for detection of mass concentration of ethanol and methanol in a binary mixture,” *Infrared Phys. Technol.*, vol. 67, pp. 190–196, 2014, doi: 10.1016/j.infrared.2014.07.021.
- [114] A. I. Mahan, “A Mathematical Proof of Stokes’ Reversibility Principle,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 33, no. 11, p. 621, Nov. 1943, doi: 10.1364/JOSA.33.000621.

ANEXO I – MONTAGEM E MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE REFLETIVIDADE DE UM FILME DE ITO

As medidas de refletividade para o filme de ITO descritas na seção 6.1 foram realizadas utilizando a montagem experimental da figura A1 (a), composta por uma fonte de espectro supercontínuo, modelo *SuperK Extreme EXB-6* do fabricante *NKT Photonics* e faixa de comprimento de onda entre 400~2400 nm, um atenuador variável, um polarizador, o sistema prisma/amostra (ITO/Ar) e um analisador de espectros *OSA AQ6370B* do fabricante *Yokogawa* com faixa entre 600~1700 nm. Como o filme de ITO está depositado sobre um vidro *Soda-Lime*, para evitar reflexões entre o prisma e o vidro *Soda-Lime*, que, portanto, compõe a amostra, utilizou-se o petrolato líquido *Nujol*. A figura A1 (b) mostra imagens da montagem experimental.

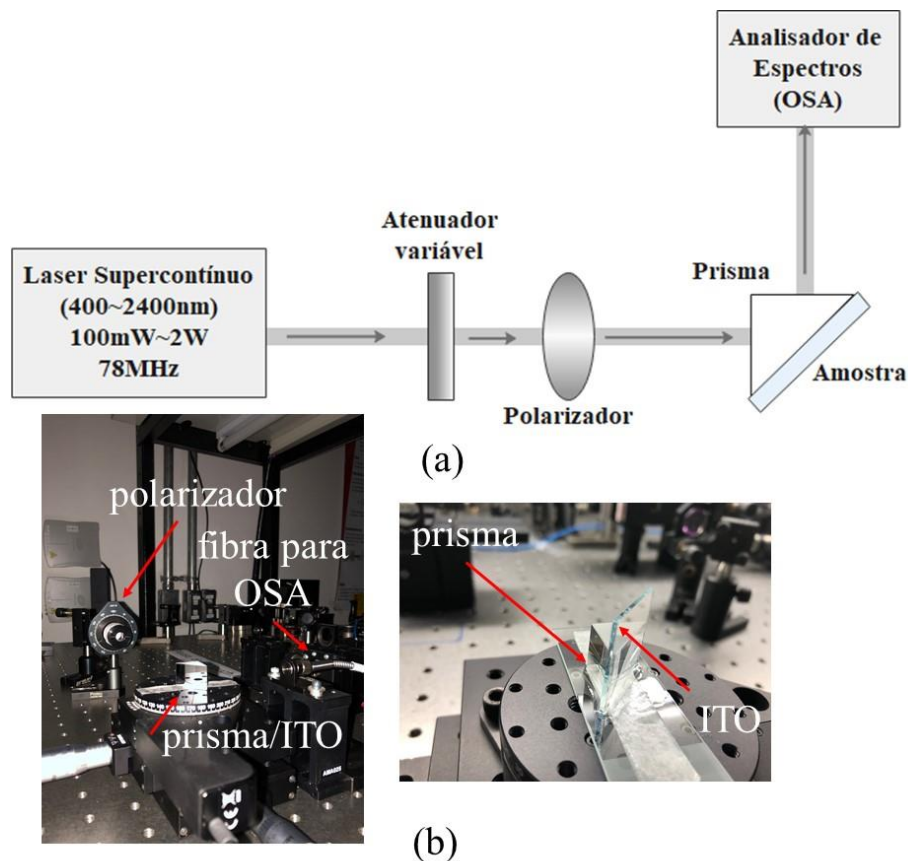


Figura A1. (a) Montagem experimental para medição da refletividade e geração de SPPs no sistema Prisma/ITO/Ar. (b) Imagens da montagem experimental.

O feixe passa pelo atenuador variável de potência, e em seguida por um polarizador que é ajustado na polarização paralela (p) para medir a refletividade R_p , e, logo em seguida, na polarização perpendicular (s) para medir a refletividade R_s . O prisma foi fixado

sobre um estágio de rotação motorizado que permitia o ajuste do ângulo desejado, e posicionadores uniaxiais permitiam a movimentação da amostra em três eixos.

Para cada ângulo de incidência considerado ($45 \sim 64,2^\circ$), os espectros nas polarizações s e p foram medidos, para posterior normalização $\frac{R_p}{R_s}$ ou $R_p - R_s$ (em caso de medidas em dBm), já que R_s não é afetada pela geração de SPPs e é ~ 1 . Após passar pelo polarizador, o feixe atinge o prisma, e, devido à reflexão interna total na amostra (que está sobre o prisma), o sinal é refletido e coletado por meio de fibra óptica multimodo para o analisador de espectros. O contato do feixe incidente com a amostra (ITO/Ar) é indireto, e ocorre por meio de campo evanescente do feixe para o vidro *Soda-Lime* que compõe a amostra.

A figura A2 (a) mostra espectros de refletividade coletados no ângulo de ressonância $\theta_{SPR} = 55,4^\circ$ na entrada n -do prisma, P_{in} , na polarização p (curva preta); na entrada do prisma, P_{in} , na polarização s (curva vermelha); após a reflexão na polarização p (R_p , curva azul) e após reflexão na polarização s (R_s , curva rosa). Observa-se que no espectro de R_p , há uma redução significativa de potência especificamente no comprimento de onda de ressonância, em torno de 1550 nm. A figura A2 (b) mostra o espectro R_p normalizado por R_s após descontar em ambos os casos as medidas de P_{in} em 3 ângulos de incidência diferentes: 45° e $64,2^\circ$ onde não ocorre ressonância (curvas vermelha e azul, respectivamente); e em $\theta_{SPR} = 55,4^\circ$ (curva preta), onde novamente é possível observar o mínimo em R_p normalizado, indicando geração de SPPs.

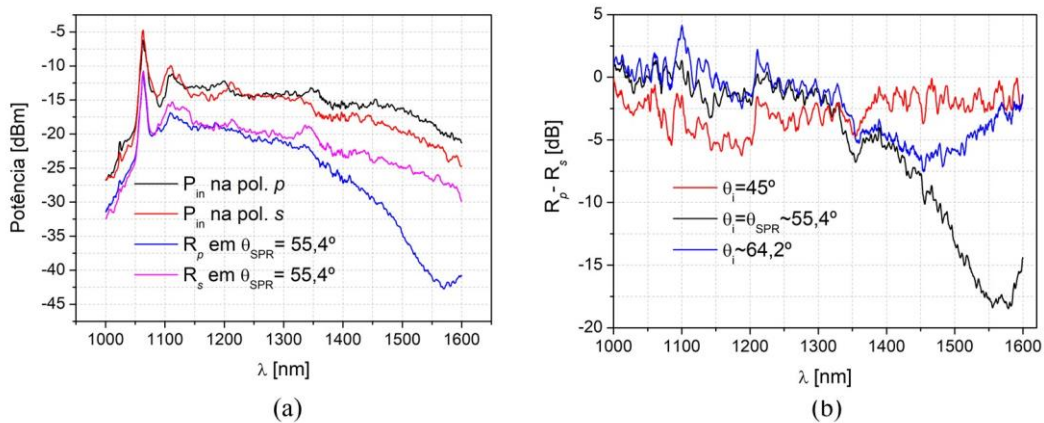


Figura A2. (a) Medidas de espectro na entrada no prisma: P_{in} , na polarização p (curva preta) e P_{in} , na polarização s (curva vermelha); e após reflexão nas polarizações p (R_p , curva azul) e s (R_s , curva rosa). (b) R_p normalizado por R_s após descontar P_{in} em 3 ângulos de incidência diferentes: 45° e $64,2^\circ$ onde não ocorre ressonância (curvas vermelha e azul, respectivamente); e em $\theta_{SPR} = 55,4^\circ$ (curva preta).

ANEXO II – DERIVAÇÕES MATEMÁTICAS

- **Relação de dispersão $k_x(\omega)$:**

A relação de dispersão (equação 2.12) descrita na seção 2.1 é definida a partir das equações 2.8, 2.10 e 2.11. Assim, da equação 2.8:

$$\begin{aligned}
 q_2 &= -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} q_1, \\
 (q_2)^2 &= \left(-\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} q_1\right)^2, \\
 q_2^2 &= \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2} q_1^2, \\
 q_2^2 &= \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2} q_1^2. \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

Substituindo (A.1) na equação 2.11:

$$\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2} q_1^2 = k_x^2 - k_0^2 \varepsilon_2, \tag{A.2}$$

e, por fim, substituindo a equação 2.10 em (A.2):

$$\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2} (k_x^2 - k_0^2 \varepsilon_1) = k_x^2 - k_0^2 \varepsilon_2,$$

$$\varepsilon_2^2 k_x^2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2^2 k_0^2 = \varepsilon_1^2 k_x^2 - \varepsilon_2 \varepsilon_1^2 k_0^2,$$

$$\varepsilon_2^2 k_x^2 - \varepsilon_1^2 k_x^2 = \varepsilon_1 \varepsilon_2^2 k_0^2 - \varepsilon_2 \varepsilon_1^2 k_0^2,$$

$$(\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1^2) k_x^2 = (\varepsilon_1 \varepsilon_2) k_0^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1),$$

$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) (\varepsilon_2 + \varepsilon_1) k_x^2 = (\varepsilon_1 \varepsilon_2) k_0^2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1),$$

$$(\varepsilon_2 + \varepsilon_1) k_x^2 = (\varepsilon_1 \varepsilon_2) k_0^2,$$

$$k_x^2 = k_0^2 \frac{(\varepsilon_1 \varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)},$$

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 + \epsilon_1}}, \quad (A.3)$$

$$k_x(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}.$$

- **Coefficiente de reflexão na polarização paralela r_p :**

O coeficiente de reflexão da equação 3.1 é definido utilizando os campos elétrico e magnético descritos na seção 3.2, a condição de contorno onde os campos tangenciais são contínuos na interface:

$$\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0. \quad (A.4)$$

Calculando o produto vetorial:

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}} & \hat{\mathbf{y}} & \hat{\mathbf{z}} \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & \left(\frac{k_{z2}}{k_2} \mathbf{E}_t - \left(\frac{k_{z1}}{k_1} \mathbf{E}_i - \frac{k_{z1}}{k_1} \mathbf{E}_r \right) \right) & \left(\frac{k_y}{k_2} \mathbf{E}_t - \frac{k_y}{k_1} \mathbf{E}_i - \frac{k_y}{k_1} \mathbf{E}_r \right) \end{bmatrix} = 0,$$

temos:

$$-\left(\frac{k_{z2}}{k_2} \mathbf{E}_t - \left(\frac{k_{z1}}{k_1} \mathbf{E}_i - \frac{k_{z1}}{k_1} \mathbf{E}_r \right) \right) = 0 = \left(-\frac{k_{z2}}{k_2} \mathbf{E}_t + \left(\frac{k_{z1}}{k_1} \mathbf{E}_i - \frac{k_{z1}}{k_1} \mathbf{E}_r \right) \right) = 0,$$

e, por fim:

$$\frac{k_{z2}}{k_2} \mathbf{E}_t = \frac{k_{z1}}{k_1} \mathbf{E}_i - \frac{k_{z1}}{k_1} \mathbf{E}_r. \quad (A.5)$$

Considerando os meios não magnéticos ($\mu_1 = \mu_2 = 1$), e a densidade superficial de corrente nula, $\mathbf{J}_{\text{ext}} = 0$ em A.6

$$\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \mathbf{J}_{\text{ext}}, \quad (A.6)$$

e, calculando o produto vetorial:

$$\begin{bmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & 1 \\ \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2}{\mu_0 \mu_2}} E_t - \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\mu_0 \mu_1}} E_i + \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\mu_0 \mu_1}} E_r \right) \right) & 0 & 0 \end{bmatrix} = 0,$$

temos:

$$\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2}{\mu_0 \mu_2}} E_t - \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\mu_0 \mu_1}} E_i - \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{\mu_0 \mu_1}} E_r = 0,$$

$$\sqrt{\varepsilon_2} E_t = \sqrt{\varepsilon_1} E_i + \sqrt{\varepsilon_1} E_r,$$

simplificando:

$$E_t = \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2}} E_i + \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2}} E_r. \quad (\text{A.7})$$

Substituindo a equação A.7 na equação A.5:

$$\frac{k_{z2}}{k_2} \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2}} E_i + \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2}} E_r \right) = \frac{k_{z1}}{k_1} E_i - \frac{k_{z1}}{k_1} E_r,$$

$$\frac{k_{z2}}{c\sqrt{\varepsilon_2}} \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2}} E_i + \frac{\sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2}} E_r \right) = \frac{k_{z1}}{c\sqrt{\varepsilon_1}} E_i - \frac{k_{z1}}{c\sqrt{\varepsilon_1}} E_r,$$

$$\frac{k_{z2}\sqrt{\varepsilon_1} E_i}{\varepsilon_2} - \frac{k_{z1}}{\sqrt{\varepsilon_1}} E_i = -\frac{k_{z1}}{\sqrt{\varepsilon_1}} E_r - \frac{k_{z2}\sqrt{\varepsilon_1}}{\varepsilon_2} E_r.$$

Multiplicando os dois lados da equação por $\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1}}\right)$:

$$\frac{k_{z2} E_i}{\varepsilon_2} - \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} E_i = -\frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} E_r - \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} E_r,$$

$$E_i \left(\frac{\varepsilon_1 k_{z2} - \varepsilon_2 k_{z1}}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right) = -E_r \left(\frac{\varepsilon_2 k_{z1} + \varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right),$$

$$-E_i \left(\frac{\varepsilon_1 k_{z2} - \varepsilon_2 k_{z1}}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right) = E_r \left(\frac{\varepsilon_2 k_{z1} + \varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right),$$

e, por fim:

$$-\frac{E_r}{E_i} = \frac{k_{z1}\varepsilon_2 - k_{z2}\varepsilon_1}{k_{z1}\varepsilon_2 + k_{z2}\varepsilon_1} = r_p.$$

- **Matriz de transferência e coeficientes de reflexão para sistemas multicamadas:**

Para aplicar o método da matriz de transferência é necessário, primeiramente, determinar a matriz de transferência M_i para cada interface, com seus respectivos coeficientes de reflexão e transmissão. Sendo assim, primeiramente será definida a matriz de transferência M_1 para interface entre os meios 1 e 2 da figura A3. Nela os campos incidente e refletido no meio 1 são: $U_1^{(+)}$ e $U_1^{(-)}$, respectivamente; e os campos transmitido e refletido no meio 2 são: $U_2^{(+)}$ e $U_2^{(-)}$, respectivamente [32].

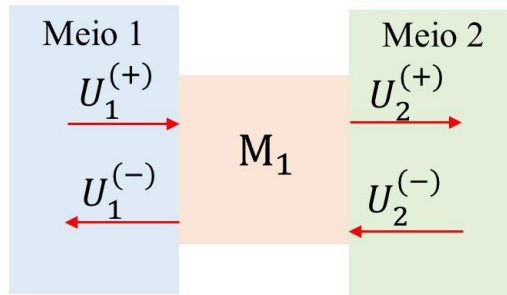


Figura A3. Esquema para determinação da matriz de transferência M_1 entre os meios 1 e 2. os campos incidente e refletido no meio 1 são: $U_1^{(+)}$ e $U_1^{(-)}$, respectivamente; e os campos transmitido e refletido no meio 2 são: $U_2^{(+)}$ e $U_2^{(-)}$, respectivamente [32].

A equação matricial que transfere os campos eletromagnéticos do meio 1 para o meio 2 pode ser descrita por [32]:

$$\begin{bmatrix} U_2^{(+)} \\ U_2^{(-)} \end{bmatrix} = M_1 \begin{bmatrix} U_1^{(+)} \\ U_1^{(-)} \end{bmatrix},$$

onde M_1 será [32]:

$$M_1 = \frac{1}{t_{p21}} \begin{bmatrix} t_{p12}t_{p21} - r_{p12}r_{p21} & r_{p21} \\ -r_{p12} & 1 \end{bmatrix}. \quad (A.8)$$

De acordo com a relação de *Stokes* [114]: $r_{p21} = -r_{p12}$, e $t_{p12}t_{p21} + r_{p12}^2 = 1$. Logo,

$$M_1 = \frac{1}{t_{p21}} \begin{bmatrix} 1 & r_{p21} \\ r_{p21} & 1 \end{bmatrix},$$

e, para sistemas sem perdas e com simetria recíproca, isto é, sistemas cuja transmissão/reflexão nas direções direta e reversa são idênticas, $t_{p12} = t_{p21}$ e $r_{p12} = r_{p21}$ [32]:

$$M_1 = \frac{1}{t_{p12}} \begin{bmatrix} 1 & r_{p12} \\ r_{p12} & 1 \end{bmatrix}. \quad (A.9)$$

Analogamente, para o sistema composto por 3 meios da figura A4, tem-se a matriz de transferência M_1 para a interface entre os meios 1 e 2; e a matriz de transferência M_2 , para a interface entre os meios 2 e 3. Neste caso os meios 1 e 2 são considerados semi-infinitos, e o meio 2 possui uma espessura determinada d . Desta forma, é preciso considerar a matriz de propagação dos campos eletromagnéticos P_2 [32].

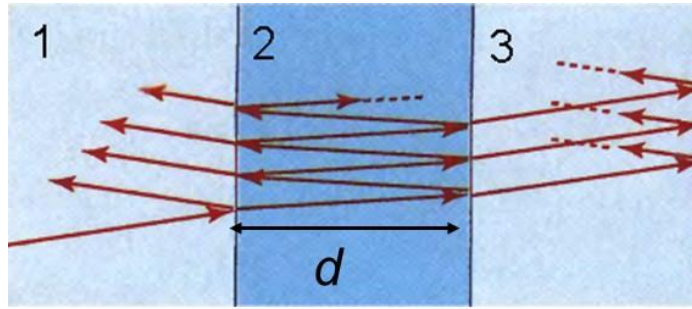


Figura A4. Esquema para determinação da matriz de transferência M_1 na interface entre os meios 1 e 2, e M_2 na interface entre os meios 2 e 3. Os meios 1 e 2 são considerados semi-infinitos e o meio 2 possui espessura d [32].

Neste caso, a matriz de transferência do sistema total, M_{123} , será definida por [32], [44], [62]:

$$M_{123} = M_1 P_2 M_2,$$

$$M_{123} = \frac{1}{t_{p12} t_{p23}} \begin{bmatrix} 1 & r_{p12} \\ r_{p12} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\phi_2} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{p23} \\ r_{p23} & 1 \end{bmatrix},$$

$$M_{123} = \frac{e^{-i\phi_2}}{t_{p12} t_{p23}} \begin{bmatrix} 1 + r_{p12} r_{p23} e^{2i\phi_2} & r_{p23} + r_{p12} e^{2i\phi_2} \\ r_{p12} + r_{p23} e^{2i\phi_2} & r_{p12} r_{p23} e^{2i\phi_2} \end{bmatrix},$$

Sabendo que a matriz total M_{123} relaciona-se com os campos elétrico incidente, refletido e transmitido por meio de [62]:

$$M_{123} \begin{bmatrix} E_p^t \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_p^r \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} M_{123}^{11} & M_{123}^{12} \\ M_{123}^{21} & M_{123}^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_p^t \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_p^i \\ E_p^r \end{bmatrix},$$

tem-se [62]:

$$M_{123}^{11} E_p^t = E_p^i, \quad (A.10)$$

e,

$$M_{123}^{21} E_p^t = E_p^r. \quad (A.11)$$

Dividindo as equações: A.10 e A11 [32], [44], [62]:

$$r_{p13} = \frac{M_{123}^{21}}{M_{123}^{11}} = \frac{r_{p12} + r_{p23} e^{i2\phi_2}}{1 + r_{p12} r_{p23} e^{i2\phi_2}}.$$

De maneira semelhante, é possível determinar a matriz de transferência total, M_{1234} , para o sistema de 4 meios descrito na seção 3.2. Para isso, basta considerar as matrizes de transferência M_1 , M_2 e M_3 nas interfaces entre os meios 1 e 2, 2 e 3, e 3 e 4, respectivamente; bem com as matrizes de propagação dos campos P_2 e P_3 para os meios 2 e 3 que possuem espessura, já que os meios 1 e 4 são considerados semi-infinitos.

$$M_{1234} = M_1 P_2 M_2 P_3 M_3,$$

$$M_{1234} = \frac{1}{t_{p12} t_{p23} t_{p34}} \begin{bmatrix} 1 & r_{p12} \\ r_{p12} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\phi_2} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{p23} \\ r_{p23} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\phi_3} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{p34} \\ r_{p34} & 1 \end{bmatrix},$$

$$M_{1234} = \frac{e^{-i(\phi_2+\phi_3)}}{t_{p12} t_{p23} t_{p34}} \begin{bmatrix} \left((1 + r_{p12} r_{p23} e^{2i\phi_2}) + (r_{p23} + r_{p12} e^{2i\phi_2}) r_{p34} e^{2i\phi_3} \right) & \left((1 + r_{p12} r_{p23} e^{2i\phi_2}) r_{p34} + (r_{p12} + r_{p23} e^{2i\phi_2}) e^{2i\phi_3} \right) \\ \left((r_{p12} + r_{p23} e^{2i\phi_2}) + (r_{p12} r_{p23} + e^{2i\phi_2}) r_{p34} e^{2i\phi_3} \right) & \left((r_{p12} + r_{p23} e^{2i\phi_2}) r_{p34} + (r_{p12} r_{p23} + e^{2i\phi_2}) e^{2i\phi_3} \right) \end{bmatrix},$$

e, novamente, como $r_{p1234} = \frac{M_{1234}^{21}}{M_{1234}^{11}}$, a expressão do coeficiente de reflexão para os quatro meios será:

$$r_{p1234} = \frac{(r_{p12} + r_{p23} e^{2i\phi_2}) + (r_{p12} r_{p23} + e^{2i\phi_2}) r_{p34} e^{2i\phi_3}}{(1 + r_{p12} r_{p23} e^{2i\phi_2}) + (r_{p23} + r_{p12} e^{2i\phi_2}) r_{p34} e^{2i\phi_3}}.$$

- **Coeficiente de reflexão na polarização paralela com grafeno, r_{pg} :**

O grafeno será introduzido de acordo com sua condutividade de superfície (σ_g), na equação A.6. Desta forma, considerando $J_{\text{ext}} = \frac{-\sigma_g E_i k_{z2}}{k_2} + \frac{\sigma_g E_r k_{z2}}{k_2}$:

$$\sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_3}{\mu_0 \mu_3}} E_t - \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{\mu_0 \mu_2}} E_i - \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_2}{\mu_0 \mu_2}} E_r = \frac{-\sigma_g E_i k_{z2}}{k_2} + \frac{\sigma_g E_r k_{z2}}{k_2},$$

e, considerando os meios não magnético, $\mu_1 = \mu_2 = 1$:

$$\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (\sqrt{\epsilon_3} E_t - \sqrt{\epsilon_2} E_i - \sqrt{\epsilon_2} E_r) = \frac{\sigma_g}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_2} \omega} (-E_i k_{z2} + E_r k_{z2}),$$

$$(\sqrt{\epsilon_3} E_t - \sqrt{\epsilon_2} E_i - \sqrt{\epsilon_2} E_r) = \frac{\sigma_g}{\sqrt{\epsilon_2 \epsilon_0} \omega} (-E_i k_{z2} + E_r k_{z2}).$$

Então, simplificando, tem-se:

$$E_t = \frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\sqrt{\epsilon_3}} E_i + \frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\sqrt{\epsilon_3}} E_r + \frac{\sigma_g}{\sqrt{\epsilon_2 \epsilon_3 \epsilon_0} \omega} (-E_i k_{z2} + E_r k_{z2}). \quad (\text{A.12})$$

Então, substituindo a equação A.12 na equação A.5:

$$\frac{k_{z3}}{k_3} \left(\frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\sqrt{\epsilon_3}} E_i + \frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\sqrt{\epsilon_3}} E_r + \frac{\sigma_g}{\sqrt{\epsilon_2 \epsilon_3 \epsilon_0} \omega} (-E_i k_{z2} + E_r k_{z2}) \right) = \frac{k_{z2}}{k_2} E_i - \frac{k_{z2}}{k_2} E_r,$$

$$\frac{k_{z3}}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_3} \omega} \left(\frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\sqrt{\epsilon_3}} E_i + \frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\sqrt{\epsilon_3}} E_r + \frac{\sigma_g}{\sqrt{\epsilon_2 \epsilon_3 \epsilon_0} \omega} (-E_i k_{z2} + E_r k_{z2}) \right) = \frac{k_{z2}}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_2} \omega} (E_i -$$

$E_r)$,

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2} k_{z3}}{\omega \varepsilon_3} E_i + \frac{\sqrt{\varepsilon_2} k_{z3}}{\omega \varepsilon_3} E_r + \frac{\sigma_g k_{z3}}{\sqrt{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_0 \omega^2}} (-E_i k_{z2} + E_r k_{z2}) \right) = \frac{k_{z2}}{\sqrt{\varepsilon_2 \omega}} (E_i - E_r), \\
& \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2} k_{z3}}{\omega \varepsilon_3} E_i + \frac{\sqrt{\varepsilon_2} k_{z3}}{\omega \varepsilon_3} E_r - \frac{\sigma_g k_{z2} k_{z3}}{\sqrt{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_0 \omega^2}} E_i + \frac{\sigma_g k_{z2} k_{z3}}{\sqrt{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_0 \omega^2}} E_r \right) = \frac{k_{z2}}{\sqrt{\varepsilon_2 \omega}} (E_i - E_r), \\
& \left(\varepsilon_2 k_{z3} E_i + \varepsilon_2 k_{z3} E_r - \frac{\sigma_g k_{z2} k_{z3}}{\varepsilon_0 \omega} E_i + \frac{\sigma_g k_{z2} k_{z3}}{\varepsilon_0 \omega} E_r \right) = k_{z2} \varepsilon_3 (E_i - E_r), \\
& -E_i \left(-\varepsilon_2 k_{z3} + \frac{\sigma_g k_{z2} k_{z3}}{\varepsilon_0 \omega} + k_{z2} \varepsilon_3 \right) = -E_r \left(+\varepsilon_2 k_{z3} + \frac{\sigma_g k_{z2} k_{z3}}{\varepsilon_0 \omega} + k_{z2} \varepsilon_3 \right), \\
& \frac{-E_i}{-E_r} = \frac{\left(-\varepsilon_2 k_{z3} + \frac{\sigma_g k_{z2} k_{z3}}{\varepsilon_0 \omega} + k_{z2} \varepsilon_3 \right)}{\left(+\varepsilon_2 k_{z3} + \frac{\sigma_g k_{z2} k_{z3}}{\varepsilon_0 \omega} + k_{z2} \varepsilon_3 \right)}. \tag{A.13}
\end{aligned}$$

Assim, a expressão para o coeficiente de reflexão com grafeno é [33]:

$$r_{pg23} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{k_{z2} \varepsilon_3 - k_{z3} \varepsilon_2 + \frac{k_{z2} k_{z3} \sigma_g}{\varepsilon_0 \omega}}{k_{z2} \varepsilon_3 + k_{z3} \varepsilon_2 + \frac{k_{z2} k_{z3} \sigma_g}{\varepsilon_0 \omega}}.$$

ANEXO III - CÓDIGO BASE PARA SIMULAÇÕES

```

%%%%%% Modelo 2D %%
clc;
clear all;
dito = 50e-9;%em nm
c=3e8;%em m/s
hbarVs = 6.582119514e-16;
hbarJs = 1.0545716818e-34;% hbar em J.s
e = 1.60217656535e-19;% carga do elétron[C]
kB= 8.617e-5;% constante boltzman [eV/K]
eps0 = 8.854187812813e-12;% constante dielétrica do vácuo em F*m^-1
thetai = 45:0.01:80;
thirad= (thetai.*pi)./180;
lambda = 0.633e-6;% em m
lambda_1 = lambda/1e-6;
f = c/lambda;
w = (2*pi).*f;% em rad/s
% n3_complex_h20_1=1.332:0.005:1.35;% hale - 625nm água:1.332
n3_complex_h20_1= 1.33:5e-6:1.35;
eps3= n3_complex_h20_1.^2;
[x,y] = meshgrid(eps3,thirad);
% Condutividade óptica do grafeno %%%%%%%%%
sigma0 = ((e^2)/(4*hbarJs));
N = 1;% n° de camadas de grafeno
sigma1_f = N*sigma0
%%%%%%%%%%
eps1 = 1.7786^2;% BHAVSAR 2019, prisma 633nm
eps2 = (0.1834+1i*3.4332).^2;% BHAVSAR 2019, ouro 633nm
%% --- modulos k-
k0= (w./c); % vetor de propagação da luz no vacuo
K1 = k0.*sqrt(eps1);
K2 = k0.*sqrt(eps2);

```

```

K3 = k0.*sqrt(x);
kx = K1.*sin(y);% vetor de onda paralelo ao plano, em 1/m
%% --- kx e kz
kz1 = K1.*cos(y);
kz2 = sqrt( K2.^2 - kx.^2);% referência sistema xyz: artigo Bludov “Unusual reflection of
%electromagnetic radiation from a stack of graphene layers at oblique incidence”
kz3 = sqrt( K3.^2 - kx.^2);
%% %% Reflexão polarização P %%% %%% %%% %%% %%% %%% %%% %%% %%% %%% %%%
%dois meios
rp12 = ((eps2.*kz1)-(eps1.*kz2))/((eps2.*kz1)+(eps1.*kz2));
rp23 = ((x.*kz2 - eps2.*kz3 +((kz2.*kz3).*(sigma1_f./(w.*eps0)))))/(x.*kz2+
eps2.*kz3+((kz2.*kz3).*(sigma1_f./(w.*eps0))));
%três meios com espessura
fase = dito.*kz2;
rp13 = (rp12 + rp23.*exp(i*2*fase))/(1 + rp12.*rp23.*exp(i*2*fase));
Rp13 = rp13.*conj(rp13);
for xx=1:1:length(eps3)
M = min(Rp13(:,xx));
R_min(xx) = M; % mínimo de ressonância para cada valor de índice de refração
Theta_index(xx) = find(Rp13(:,xx)== R_min(xx));% índice da linha onde ocorre o
comprimento de onda com o mínimo de refletividade em micrometros
Theta_min = thetai(1,Theta_index);% comprimento de onda onde ocorre o mínimo de
refletividade em micrometros
end
Poly = polyfit(real(n3_complex_h20_1),Theta_min,1)
S = Poly(1,1)
% sem grafeno
rp23_sg = ((x.*kz2)-(eps2.*kz3))/((x.*kz2)+(eps2.*kz3));
rp13_sg = (rp12 + rp23_sg.*exp(i*2*fase))/(1 + rp12.*rp23_sg.*exp(i*2*fase));
Rp13_sg = rp13_sg.*conj(rp13_sg);
for xx=1:1:length(eps3)
M_sg = min(Rp13_sg(:,xx));
R_min_sg(xx) = M_sg;

```

```

Theta_index_sg(xx) = find(Rp13_sg(:,xx)== R_min_sg(xx));
Theta_min_sg = thetai(1,Theta_index_sg);
end
Poly = polyfit(real(n3_complex_h20_1),Theta_min_sg,1)
Sg = Poly(1,1)
%%%%%%%% 3D Isotrópico %%
d1 = 50e-9;%em nm espessura do ouro
N=1;%camadas de grafeno
d2 = N*0.34e-9;%em nm espessura do grafeno
% n4_h20_1=1.332:0.005:1.35;%hale - 625nm água:1.332
n4_h20_1= 1.33:5e-6:1.35;
eps4= n4_h20_1.^2;
[x,y] = meshgrid(eps4,thirad);
% Condutividade óptica do grafeno %%%%%%%%%%%
sigma0 = ((e^2)/(4*hbarJs));% Condutividade óptica do grafeno
sigma_graf_2D = sigma0;
d_graf= 0.34e-9;% espessura monocamada grafeno, em m
eps_graf = 1 + 1i.*((sigma_graf_2D./(d_graf*eps0.*w)))
n_graf = (sqrt(eps_graf))
%%%%%%%%%%
eps1 = 1.7786^2;%BHAVSAR 2019, prisma 633nm
eps2 = (0.1834+1i*3.4332).^2;%BHAVSAR 2019, ouro 633nm
eps3 = (3+1i*1.1491).^2;%BHAVSAR 2019, grafeno 633nm
% eps3 = eps_graf;
%% --- modulos k-
k0= (w./c); % vetor de propagação da luz no vacuo
K1 = k0.*sqrt(eps1);
K2 = k0.*sqrt(eps2);
K3 = k0.*sqrt(eps3);
K4 = k0.*sqrt(x);
kx = K1.*sin(y);%vetor de onda paralelo ao plano, em 1/m
%% --- kx e kz
kz1 = K1.*cos(y);

```

```

kz2 = sqrt( K2.^2 - kx.^2);
kz3 = sqrt( K3.^2 - kx.^2);
kz4 = sqrt( K4.^2 - kx.^2);
%%%% Reflexão polarização P %%%%%%%%%%%%%%
rp12 = ((eps2.*kz1)-(eps1.*kz2))./((eps2.*kz1)+(eps1.*kz2));
rp23 = ((eps3.*kz2)-(eps2.*kz3))./((eps3.*kz2)+(eps2.*kz3));
rp34 = ((x.*kz3)-(eps3.*kz4))./((x.*kz3)+(eps3.*kz4));
%Fase
fase1 = d1.*kz2;
fase2 = d2.*kz3;
rp14=((rp12+rp23.*exp(i*2*fase1))+((rp12.*rp23+exp(i*2*fase1)).*rp34.*exp(i*2*fase2)))./(
(1 + rp12.*rp23.*exp(i*2*fase1))+((rp23+rp12.*exp(i*2*fase1)).*rp34.*exp(i*2*fase2)));
Rp14 = rp14.*conj(rp14);
for xx=1:length(eps4)
M = min(Rp14(:,xx));
R_min(xx) = M;
Theta_index(xx) = find(Rp14(:,xx)== R_min(xx));
Theta_min = thetai(1,Theta_index);
end
Poly = polyfit(real(n4_h20_1),Theta_min,1)
S = Poly(1,1)
%%%%%%%% 3D Anisotrópico %%
d2 = 50e-9;%em nm espessura do ouro
graf_espes = 0.34e-9;%em nm espessura do grafeno
N = 1; %camadas de grafeno
d3 = N*0.34e-9;%em nm espessura das camadas do grafeno
n4_h20_1=1.332:0.005:1.35;%hale - 625nm água:1.332
% n4_h20_1= 1.33:5e-6:1.35;
eps4= n4_h20_1.^2;
[x,y] = meshgrid(eps4,thirad);
%%%%%%%%
eps1 = 1.7786^2;%BHAVSAR 2019, prisma 633nm
eps2 = (0.1834+1i*3.4332).^2;%BHAVSAR 2019, ouro 633nm

```

```

% grafeno anisotrópico eps3x=eps3y; eps3z=2.5
% eps3x = (3+1i*1.1491).^2;%BHAVSAR 2019, grafeno 633nm
eps3z = 2.5;
%% Condutividade óptica/Constante dielétrica do grafeno %%%%%%%%%%
sigma0 = ((e^2)/(4*hbarJs));% Condutividade óptica do grafeno
sigma_graf_2D = sigma0;
eps3x = 1 + 1i.*((sigma_graf_2D./(graf_espes*eps0.*w)))
n3x = (sqrt(eps3x))
%% --- modulos k-
k0= (w./c); % vetor de propagação da luz no vacuo
K1 = k0.*sqrt(eps1);
K2 = k0.*sqrt(eps2);
K4 = k0.*sqrt(x);
kx = K1.*sin(y);%vetor de onda paralelo ao plano, em 1/m
%% --- kx e kz
kz1 = K1.*cos(y);
kz2 = sqrt( K2.^2 - kx.^2);
kz3 = sqrt( eps3x.*(k0.^2 - ((kx.^2)./eps3z)));
kz4 = sqrt( K4.^2 - kx.^2);
%% % Reflexão polarização P %%%%%%%%%%
rp12 = ((eps2.*kz1)-(eps1.*kz2))./((eps2.*kz1)+(eps1.*kz2));
rp23 = ((eps3x.*kz2)-(eps2.*kz3))./((eps3x.*kz2)+(eps2.*kz3));
rp34 = ((x.*kz3)-(eps3x.*kz4))./((x.*kz3)+(eps3x.*kz4));
%Fase
fase1 = d2.*kz2;
fase2 = d3.*kz3;
rp14=((rp12+rp23.*exp(1i*2*fase1))+((rp12.*rp23+exp(i*2*fase1)).*rp34.*exp(i*2*fase2))).
/((1 + rp12.*rp23.*exp(i*2*fase1))+((rp23+rp12.*exp(i*2*fase1)).*rp34.*exp(i*2*fase2)));
Rp14 = rp14.*conj(rp14);
%% % % % % Caracterizacao SPPs gerados entre Ouro(ITO,AZO,FTO)/Analito % %
dito = 120e-9;%em nm
lambda = ((xlsread('lambda_etanol_h20'))).*1e-6;% no infravermelho
% lambda =(0.5:0.001:0.8).*1e-6;% comp. de onda em m% no visível

```

```

%% Constante dielétrica ITO
% paper Salvatore
Epsinf2 = 3.965;
wp2 = 2.93e15;% em rad/s
% gama2 = 2.19e14;% em rad/s
gama2 = 2.5e14;% ajustado de valores experimentais
eps_ito2 = Epsinf2 - (wp2^2)/(w.^2 + i*w*gama2);
%% FTO
% espessura de 510nm
Epsinf_fto = 2.95;
wp_fto = 1.89e15;% em rad/s
gama_fto = 2.03e14;% em rad/s
eps_fto = Epsinf_fto - (wp_fto^2)/(w.^2 + 1i.*w.*gama_fto);
%% AZO com 2% Al %%
N_AZO = (1.98e20)/1e-6;% densidade de portadores em m^-3
mi_AZO = 17.8/1e4;% mobilidade em m^2/(V*s)
m0 = 9.10938356e-31;% massa do elétron em Kg
qe = 1.60217662e-19;% carga do elétron em C
meff_AZO = 0.417*m0;% massa efetiva em Kg
wp_AZO = sqrt((N_AZO*(qe^2))/(meff_AZO*eps0));% frequência de plasma em rad/s
tau_AZO = (mi_AZO*meff_AZO)/qe;% tempo de relaxação em s
gama_AZO = 1/tau_AZO;% "damping rate" em 1/s
Epsinf_AZO = 3.32;
eps_AZO = Epsinf_AZO - (wp_AZO^2)/(w.^2 + i*w*gama_AZO);
% ouro
W_ouro = (hbar*Vs*c*2*pi)/lambda;% em eV
hbarVs = 6.582119514e-16;
Epsinf_ouro = 9.5;
Wp_ouro = 9.06; % frequência de plasma em eV
Gama_ouro = 0.071; % em eV
eps_ouro = Epsinf_ouro - (Wp_ouro^2)/(W_ouro.^2 + i*W_ouro*Gama_ouro);
%% Constante dielétrica Etanol infravermelho
n_real_etanol = ((xlsread('n_real_etanol_1_4')));

```

```

n_imag_etanol = ((xlsread('n_imag_etanol_1_4')));
n_complex_etanol = n_real_etanol + 1i.*n_imag_etanol;
% n_complex_etanol = + 1i.*n_imag_etanol;
% n_complex_etanol = n_real_etanol;
eps_etanol = n_complex_etanol.^2;
%% %% Etanol 0.185-2.8 microm
% lambda_1 = (c./(y./(2*pi)))./1e-6;% em microm
% n_etanol_qd = 1 + (0.0165.*(lambda_1.^2))./((lambda_1.^2)-9.08) +
(0.8268.*(lambda_1.^2))./((lambda_1.^2)-0.01039);
% eps_etanol = n_etanol_qd;
%% Constante dielétrica Água infravermelho
n3_h20_real= (xlsread('n_real_h20_1_4'));
n3_h20_imag= (xlsread('n_imag_h20_1_4'));
% n3_h20_real= (xlsread('n3_h20_real'));
% n3_h20_imag= (xlsread('n3_h20_imag'));
eps_h20= (n3_h20_real+1i.*n3_h20_imag).^2;
%% %% H2O
% n_h20_qd = 1 + (5.666959820e-1.*(lambda_1.^2))./((lambda_1.^2)-5.084151894e-3) +
(1.731300098e-1.*(lambda_1.^2))./((lambda_1.^2)-1.818488474e-2)+(2.095951857e-
2.*(lambda_1.^2))./((lambda_1.^2)-2.625439472e-2)+(1.1252284066e-
1.*(lambda_1.^2))./((lambda_1.^2)-1.073842352e1);
% eps_h20 = n_h20_qd;
concentra = 0.08;% 8% de água, 92% etanol
eps_anali = (concentra).*eps_h20 + (1-concentra).*eps_etanol;
%% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %% %%
eps1 = nSi_quadrado;
eps2 = eps_fto;
eps3= eps_anali;
%% --- modulos k-
k0= (w./c); % vetor de propagação da luz no vacuo
K1 = k0.*sqrt(eps1);
K2 = k0.*sqrt(eps2);
K3 = k0.*sqrt(eps3);

```



```

% kx = K1.*sin(thirad(1,2201));%vetor de onda paralelo ao plano, em 1/m 67°
kx = K1.*sin(thirad(1,3201));%77°
%% --- kx e kz
kz1 = K1.*cos(thirad(1,3201));
kz2 = sqrt( K2.^2 - kx.^2);
kz3 = sqrt( K3.^2 - kx.^2);
%% Parâmetros dos SPPs gerados, para 2 meios semi-infinitos
beta = K3.*(sqrt((eps2.*eps3)./(eps2+eps3))); % ITO/eps3, em 1/metros
L = (1./(2.*imag(beta)))./1e-6; %em microns
Z = (1./sqrt((kz2.*conj(kz2))))./1e-9;% em nanômetros
l_sp= ((2*pi)./(real(beta)))./1e-6;%em microns
L_l_sp= L./l_sp;
tudo=[lambda',L',l_sp',Z'];

```

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

CV: <http://lattes.cnpq.br/3221526947166835>

Apresentações e publicações relacionadas ao trabalho:

1. ALMEIDA, A. dos S.; MATOS, C. J. S. de; BAHAMON, D. A. Interação de Grafeno com Plásmons de Superfície do ITO, In: 7º encontro do INCT Nanomateriais de Carbono. 2019. (Apresentação de Trabalho/Outra).
2. ALMEIDA, A. dos S.; BAHAMON, D. A.; PERES, N. M. R.; MATOS, C. J. S. de. A critical analysis on the sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensors with graphene. Preprint. 2022. (Outra produção bibliográfica). Referências adicionais: Brasil/Inglês. Meio de divulgação: Meio digital. Home page: <http://arxiv.org/abs/2201.12172>

Publicações provenientes de colaborações:

3. VIANNA, PILAR GREGORY ; ALMEIDA, ALINE DOS S. ; GEROSA, RODRIGO M ; BAHAMON, DARIO ANDRES ; DE MATOS, CHRISTIANO J. S. . Second-harmonic generation enhancement in monolayer transition-metal dichalcogenides by an epsilon-near-zero substrate. Nanoscale Advances, v. 2020, p. 1-8, 2020.

Trabalhos completos e resumos em congressos provenientes de colaborações:

4. VIANNA, PILAR G.; ALMEIDA, ALINE DOS S.; GEROSA, RODRIGO M.; BAHAMON, DARIO A.; DE MATOS, CHRISTIANO J. S. Enhancement of the SHG in monolayer MoS2 by an epsilon-near-zero substrate. In: CLEO: Science and Innovations, 2020, Washington. Conference on Lasers and Electro-Optics. Washington: OSA, 2020. p. SM1Q.5.