



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE TUCURUÍ  
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA

WÊNDRIA CUNHA DA SILVA

**MODELAGEM DE SENSORES PLASMÔNICOS EM TERAHERTZ  
BASEADOS EM GRAFENO**

TUCURUÍ

2020

WÊNDRIA CUNHA DA SILVA

**MODELAGEM DE SENSORES PLASMÔNICOS EM TERAHERTZ  
BASEADOS EM GRAFENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Elétrica, do Campus Universitário de Tucuruí, da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa

Coorientador: Eng. Me. Rodrigo Rodrigues Paiva

TUCURUÍ

2020

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

C972m Cunha da Silva, Wêndria.  
Modelagem de Sensores Plasmônicos em Terahertz Baseados  
em Grafeno / Wêndria Cunha da Silva. — 2020.  
69 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa  
Coorientador(a): Prof. Me. Rodrigo Rodrigues Paiva  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade  
Federal do Pará, Campus Universitário de Tucuruí, Faculdade de  
Engenharia Elétrica, Tucuruí, 2020.

1. Ondas em terahertz. 2. Sensor plasmônico em grafeno.  
3. Configuração de Kretschmann e Otto. I. Título.

CDD 621.3

---

Dedico esse trabalho ao meu querido Paizinho (Deus) e aos meus pais amados, Marci Monteiro e M<sup>a</sup> de Jesus, que Ele me presenteou ao colocá-los na minha vida, pois são os melhores que poderia ter.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer ao meu Paizinho do Céu, por todo amor e cuidados nesses 5 anos. Mas principalmente pelo Seu consolo e amparo nos dias difíceis, por demonstrar durante a minha caminhada nessa graduação que se importava com cada sonho meu, mesmo os pequenos e através das pessoas que Ele colocou na minha vida.

À minha mãe quero agradecer por ter me mostrado sua fé inabalável, orando comigo antes das provas. Pelo colo, que várias vezes foi tão esperado no fim do dia. Pelo apoio incondicional, por acreditar nos meus sonhos e por me mostrar que quando um fracasso vinha, não era o fim do mundo. É a mulher mais sábia que conheço.

Ao meu Pai, agradeço por ter acreditado em mim mais do que qualquer outra pessoa nesse mundo, por ter sentindo tanta minha falta que não aceitou que eu vivesse longe e isso fez eu estar realizando esse sonho hoje. Por sempre tornar o retorno para casa tão aguardado, porque renovava minhas energias, com sua alegria que preenche nossa casa. Obrigada por sempre me incentivar a sonhar.

Obrigada meus queridos e amados pais por nunca medirem esforços para me ajudar a realizar esse sonho. Às minhas irmãs: Nely e Camila, pelo apoio e momentos em família. Em especial a Nely, por ter nos dado a princesa Helena, nosso pequeno milagre e amor das nossas vidas.

Agradeço ao amor da minha vida Bernard Bernardes, por sempre me incentivar, apoiar em tudo e por me lembrar que sou capaz, mesmo quando me esqueço e deixo o desânimo vir. Por ver em mim muito mais do que eu vejo e sempre me dizer. Obrigada por me mostrar como é bom dividir os sonhos com alguém.

Agradeço aos meus colegas de sala, que me ajudaram a chegar até aqui, não conseguiria sem o apoio de vocês. O incentivo, os grupos de estudo, os cafés e as brincadeiras que tornavam os dias mais leves: Robinho, Marcinho e Alex. Sou grata a elétrica especialmente por ter me dado o Gus como um irmão e o Caio, que é um presente na minha vida, a amizade de vocês foi muito importante. Obrigada ao meu amigo maranhense Kennedy por sempre se dispor a me ensinar, pelo abrigo em muitas noites de estudo e pelas conversas estranhas e engraçadas.

Agradeço minhas amigas que sempre me apoiaram e incentivaram: Nethe, Sâmya, Natahary, Bárbara, Tayla, Jehny e a minha amiga e tia, Ceila, por sempre me ouvir, mas principalmente por suas orações, que me fortaleceram.

Agradeço a Empresa Júnior: Esquadro Projetos e Consultoria por me mostrar o tipo de profissional que quero ser e a iniciação científica no laboratório de eletromagnetismo (LEMAG) por me mostrar o caminho que devo seguir.

Agradeço aos professores da UFPA, por compartilharem seus conhecimentos. Especialmente ao Professor Dr. Karlo Queiroz, por me orientar na iniciação científica e nesse TCC. Assim como ao Eng. Me. Rodrigo Paiva, por ser meu parceiro em pesquisa, por me coorientar nesse trabalho e pela sua amizade.

“Mas se essa transformação da inteligência não te reergue o coração com o aperfeiçoamento íntimo, se os princípios que abraças não te fazem melhor, à frente dos nossos irmãos da Humanidade, para que te serve o conhecimento? Se uma força superior não te educa as emoções, se a cultura não te dirige para a elevação do caráter e do sentimento, que fazes do tesouro intelectual que a vida te confia?” (XAVIER, Chico. **Roteiro**. FEB Editora, 2017.)

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma análise teórica de um sensor plasmônico em terahertz baseado em grafeno. O sensor é constituído por cinco camadas: prisma, SiO<sub>2</sub>, grafeno, amostra dielétrica e ar, em que a folha de grafeno tem espessura infinitesimal. O método dos elementos finitos (FEM) é utilizado para analisar a resposta eletromagnética do sensor através do *software* COMSOL *Multiphysics* 5.3a. Primeiro um sensor na configuração Otto é considerado para validação do modelo e comparação com os dados disponíveis na literatura. Em seguida, investigamos as respostas de refletividade e campo eletromagnético de um sensor na configuração de Kretschmann, para o caso sem amostra dielétrica e depois inserindo uma, onde o tamanho da espessura dessa amostra foi variado para análise das diferenças apresentadas na resposta do sensor. Os resultados mostram algumas semelhanças entre o grafeno em terahertz e os sensores ópticos metálicos.

Palavras-chave: Ondas em terahertz, sensor plasmônico em grafeno, configuração de Kretschmann e Otto.

## **ABSTRACT**

This coursework presents a theoretical analysis of a plasmonic sensor, in terahertz, based on graphene. This sensor consists of five layers: prism, SiO<sub>2</sub>, graphene, dielectric sample and air, with the graphene layer having infinitesimal thickness. The Finite Element Method (FEM) is used to analyze the electromagnetic response of the sensor using the COMSOL Multiphysics 5.3a software. First, a sensor, in the Otto configuration, is considered for model validation and comparison with data available in the literature. Then we investigate the reflectivity responses and electromagnetic field responses of a sensor in the Kretschmann configuration, for the case without a dielectric sample and after inserting one, where the size of the thickness of this sample was varied to analyze the differences in the sensor response. The results show some similarities between graphene in terahertz and metallic optical sensors.

Keywords: Terahertz waves, graphene plasmonic sensor, kretschmann and Otto configuration.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| <b>Fig. 1</b> Esquema que apresenta a distribuição eletrônica na camada de valência e os spins para: a) átomos de carbono, b) grafeno, onde um elétron do orbital s e dois dos orbitais p formam três orbitais híbridos entre si e em c) é ilustrado esses orbitais. (Adaptado [20])<br>.....   | 22 |
| <b>Fig. 2</b> (a) Grafeno, estrutura base pra outros alótropos b) Grafite c) Nanotubos de carbono (CNTs) d) Fulerenos. (Adaptado [21]).....   | 23 |
| <b>Fig. 3</b> (a) Hibridação do grafeno na ligação $\sigma$ . b) Ligação $\pi$ , seis ligações dos átomos de carbono com os átomos de H (c) Dispersão de elétrons linear. Banda de condução e banda de valência, degeneradas, pelo modelo de ligação forte, se tocando no ponto de energia zero. (Reproduzido [8]). .....   | 24 |
| <b>Fig. 4</b> Banda de valência em azul e em verde a banda de condução. São as condutividades formadas a partir das interações intrabanda e interbanda. (Adaptado [12]).....  | 25 |
| <b>Fig. 5</b> Parte real da condutividade superficial intrabanda em função da frequência. Com valores de $T = 300 K$ e $\tau = 0,5 ps$ .....  | 26 |
| <b>Fig. 6</b> Parte imaginária da condutividade superficial intrabanda em função da frequência. Com valores de $T = 300 K$ e $\tau = 0,5 ps$ .....  | 27 |
| <b>Fig. 7</b> Processo químico para síntese de dispersões aquosas de grafeno. (1) Oxidação de grafite a óxido de grafite, onde tem maior distância entre as camadas. (2) . Esfoliação de óxido de grafite em água por sonicação para obter colóides de óxido de grafeno (GO) que são estabilizados por repulsão eletrostática. (3). Conversão controlada de colóides de GO para produzir colóides de grafeno por meio de desoxigenação por redução de hidrazina. (Reproduzido de [36]). ..... | 29 |
| <b>Fig. 8</b> Método de esfoliação mecânica para obter grafeno. (Reproduzido de [39])......   | 30 |
| <b>Fig. 9</b> Aparato para crescimento de grafeno por CVD de baixa pressão. (Adaptado de [41]). .....   | 31 |
| <b>Fig. 10</b> Modelo equivalente eletromagnético do sensor plasmônico com grafeno, apresentando três camadas. A Folha de grafeno está situada na interface entre os dielétricos 2 e 3.....   | 34 |
| <b>Fig. 11</b> Configuração Otto para excitação de ondas SPP no grafeno, localizado na interface entre o ar ( $\epsilon_2$ ) e SiO <sub>2</sub> ( $\epsilon_1$ ), e o prisma ( $\epsilon_3$ ) com $L_p = 2,55 \mu m$ (Adaptada de [21]). .....  | 35 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Fig. 12</b> Sensor na Configuração Kretschmann para excitação de ondas SPP no grafeno, onde nesta configuração, a camada de ar ( $\epsilon_2$ ) é trocada pela camada de SiO <sub>2</sub> ( $\epsilon_1$ ). O prisma ( $\epsilon_3$ ) permanece na mesma posição e $L_p = 2,55 \mu\text{m}$ (Adaptada de [21]). | 36 |
| <b>Fig. 13</b> Estrutura original descrita pelo contorno contínuo sendo discretizada, formando a malha dos elementos finitos em 2D (Adaptada de [63]).   | 38 |
| <b>Fig. 14</b> Exemplos de elementos finitos, dependendo da geometria e do contorno do problema. (Adaptado de [64]).   | 39 |
| <b>Fig. 15</b> Estrutura mostrando exemplo de refinamento de malha. É possível notar que em a) temos poucos domínios, já em c) o número de domínios é muito maior e o tamanho deles é bem menor. (Reproduzido de [67]).  | 39 |
| <b>Fig. 16</b> Interface COMSOL Multiphysics 5.3a.   | 40 |
| <b>Fig. 17</b> Modelo do sensor criado no Comsol Multiphysics na Configuração Kretschmann com amostra.   | 43 |
| <b>Fig. 18</b> Condição de contorno Transition Boundary Condition selecionada no módulo de Eletromagnetic Waves, Frequency Domain.   | 44 |
| <b>Fig. 19</b> Condição de contorno Surface Current Density selecionada no módulo de Eletromagnetic Waves, Frequency Domain.   | 45 |
| <b>Fig. 20</b> Porta de incidência da onda eletromagnética definida no Comsol na estrutura.  | 47 |
| <b>Fig. 21</b> Regiões onde foram definidas no Comsol a condição periódica na estrutura.   | 48 |
| <b>Fig. 22</b> Configurações inseridas em Surface Current Density.   | 49 |
| <b>Fig. 23</b> A condição de contorno Surface Density Current usada para definir o grafeno no sensor destacada na estrutura.   | 50 |
| <b>Fig. 24</b> Estrutura em 2D modelada no Comsol Multiphysics 5.3a para simulações. A malha usada é destacada porque é muito fina.  | 51 |
| <b>Fig. 25</b> Frequency Domain inserido em Study para realizar análises no domínio da frequência.   | 52 |
| <b>Fig. 26</b> Função Results onde os resultados das simulações são apresentados.  | 52 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1</b> Parâmetros definidos no Comsol .....                                      | 41 |
| <b>Tabela 2</b> Permissividade dos materiais para a configuração Otto e Kretschmann ..... | 44 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|       |  |
|-------|--|
| SP    | <i>Plasmon de Superfície</i>               |
| THz   | Terahertz                                  |
| SPR   | <i>Surface Plasmon Resonance</i>           |
| SPP   | <i>Surface Plasmon Polariton</i>           |
| ATR   | <i>Attenuated Total Reflection</i>         |
| TMM   | Matriz de Transferência                    |
| FEM   | Método dos Elementos Finitos               |
| CNT   | Nanotubo de Carbono                        |
| CVD   | Deposição Química a Vapor                  |
| LPCVD | Deposição Química a Vapor de Baixa Pressão |
| GSP   | <i>Graphene Surface Plasmon</i>            |
| TM    | Transversal Magnético                      |
| PML   | <i>Perfectly Matched Layers</i>            |
| ABC   | Condição de fronteira absorvente           |
| RF    | Rádio Frequência                           |
| SPW   | <i>Surface Plasmon Wave</i>                |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....   | 16 |
| 1.1 Estado da arte do sensor plasmônico.....  | 17 |
| 1.2 Objetivos.....  | 19 |
| 1.3 Organização do Trabalho.....  | 20 |
| 2. GRAFENO .....  | 21 |
| 2.1 Propriedades e estrutura cristalina.....  | 21 |
| 2.1.1 Condutividade Superficial .....   | 24 |
| 2.2 Métodos de produção.....  | 28 |
| 2.2.1 <i>Esfoliação Química</i> .....   | 29 |
| 2.2.2 <i>Esfoliação Mecânica</i> .....  | 29 |
| 2.2.3 <i>Deposição Química a Vapor (CVD)</i> .....  | 30 |
| 2.3 Plasmônica no grafeno.....  | 31 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 34 |
| 3.1 Fonte de Excitação.....   | 37 |
| 3.2 Método do Elementos Finitos (FEM).....  | 37 |
| 3.3 Comsol Multiphysics.....  | 40 |
| 3.3.1 PML (Perfectly Matched Layers) .....  | 41 |
| 3.3.2 Geometria.....  | 42 |
| 3.3.3 Materiais .....   | 43 |
| 3.3.4 Física - RF Module .....  | 45 |
| 3.3.4.1 <i>Eletromagnetic Waves, Frequency Domain</i> (Ondas Eletromagnéticas, Domínio da Frequência) ..... | 46 |
| 3.3.4.2 Port (Porta).....   | 46 |
| 3.3.4.3 Periodic Condition (Condição Periódica) .....   | 47 |
| .....   | 48 |
| 3.3.3.4 Surface Current Density (Densidade Superficial de Corrente).....                                    | 48 |
| 3.3.5 Malha .....   | 50 |
| 3.3.6 Study (Estudo) .....  | 51 |
| 4. RESULTADOS.....  | 53 |
| 4.1 Análise dos Resultados Obtidos .....  | 54 |
| CONCLUSÃO.....  | 62 |
| REFERÊNCIAS .....   | 65 |

## 1. INTRODUÇÃO

A plasmônica foi exposta pela primeira vez por Wood [1], em 1902 onde foi observada a emissão inconstante da luz em um espectro de difração. Em 1879, Crookes [2], denominou de “matéria radiante” o quarto estado fundamental da matéria, onde íons positivos e elétrons negativos ou íons coexistem. Posteriormente, as oscilações nesse estado ionizado foram estudadas por Langmuir, o qual ele chamou de plasma [3]. Tonks e Crookes, em seguida, estudaram e verificaram que os plasmas podem desenvolver uma onda dilatacional de densidade de elétrons. Essa onda pode ser quantizada como oscilações de plasma, que pode ser chamado de plasmon [4].

Pines e Bohm desenvolveram trabalhos experimentais e teóricos, onde estudaram os elétrons ao passarem por lâminas, e sugeriram que a ocorrência de perda de energia característica deles é originada pela excitação de plasmon e é um comportamento coletivo [5]. Ritchie, no ano de 1957, descobriu que o elétron, ao percorrer filmes finos, produzia uma perda de energia anormal, tanto no deslocamento da frequência ressonante quanto na oscilação do plasmon. Diante disso, deduziu que esse fenômeno dependia da interface dos materiais [6].

Os plasmons de superfície (SPs), como primeiramente foram denominados, foram chamados assim por Stern e Ferrell em 1960, após terem estudados a vibração plasmática do gás de elétrons degenerados em relação à superfície do material [7-8].

Embora a plasmônica tenha sido estudada há bastante tempo, as tecnologias em terahertz (THz) e em plasmônica começaram a chamar atenção mais recentemente, devido suas propriedades e vantagens únicas, que possibilitam aplicação em diversas áreas atualmente. Para a frequência de THz, a área de detecção biomédica é considerada uma de suas principais aplicações. Também encontra aplicação na área de detecção biológica e de segurança, devido às suas vantagens exclusivas sobre radiações como raios X e raios gama, como impressões digitais não ionizantes. Os biossensores de Terahertz são de particular interesse, devido ao grande número de moléculas que têm seus modos vibracionais e rotacionais coletivos nessa faixa de frequência [9].

Na faixa de THz, as ondas plasmônicas de superfície em metais planos não são confinadas e, portanto, não podem ser usadas para a detecção de comprimento de onda. No entanto, devido às excelentes características elétricas apresentadas pelo grafeno na

região de THz, ele viabiliza o confinamento superficial da onda plasmônica, permitindo-lhe assim a atuação em biossensores ou em dispositivos eletromagnéticos que utilizem como princípio de funcionamento a plasmônica [10].

No início do século 21, a ciência dos materiais entrou em um estágio de rápido desenvolvimento. O grafeno passou a ser estudado por possuir alta estabilidade química e boa biocompatibilidade para ser utilizado como elemento de reconhecimento de biomoléculas, tem excelente aplicação em biossensores, além de sensores de gás, sensores químicos, entre outros [10].

### **1.1 Estado da arte do sensor plasmônico**

O conceito de sensor plasmônico tem como ideia principal investigar o confinamento de subcomprimentos de onda, através da interação do campo eletromagnético com a estrutura multicamada do sensor. Tal investigação visa explorar mudanças, mesmo sendo pequenas, no ambiente dielétrico local, visto que as frequências ressonantes de SPPs (*Surface Plasmon Polariton*) são altamente sensíveis às constantes ópticas do meio contíguo [11].

As pesquisas relacionadas à plasmônica na faixa de terahertz têm crescido, e hoje têm-se diversos exemplos de aplicações. Por exemplo, em [12], transistores de efeito de campo de grafeno (GFET) possibilitam sua utilização como sensor plasmônico, podendo atuar também no regime bolométrico na região de terahertz, com dependência direta da polarização de onda incidente configurada. Este princípio de funcionamento é possível em decorrência da alta sensibilidade de detecção plasmônica a agentes biológicos, e às aplicações de sensoriamento de transistores de grafeno.

Como resultado, foi mostrado que as respostas plasmônica de detecção de THz desses transistores com derivações perpendiculares dependem fortemente da polarização de onda incidente. A bolométrica, que é consequência do deslocamento do ponto de Dirac com a temperatura, é a resposta dominante para esse tipo de sensor. O mecanismo plasmônico de detecção foi consistente com a resposta de ondas plasmônicas, mostrando que a aplicação em dispositivos de sensoriamento é viável em toda a faixa de terahertz.

Em outro estudo, apresentado em [13], tem-se um sensor de biomoléculas que

utiliza camadas de grafeno, silício e ouro, baseado na ressonância plasmônica de superfície. Além disso a camada de grafeno é utilizada para otimizar a adsorção de biomoléculas. O silício é inserido entre a camada de ouro e grafeno, para melhorar a sensibilidade do sensor. Nesta aplicação, as espessuras das camadas de ouro e silício foram otimizadas em conjunto com o número de camadas de grafeno, para assim, melhorar a performance do sensor em relação à sua sensibilidade e largura total à meia altura (FWHM).

Este sensor SPR (*Surface Plasmon Resonance*) na configuração Kretschmann foi baseado no método de interrogação angular (*angular interrogation method*), Onde a fonte de luz é monocromática e o ângulo de incidência é variável para que a luz refletida seja mínima. Dessa forma, o sensor obtido apresentou uma sensibilidade melhor, bem como melhor precisão de detecção, quando comparado com os encontrados na literatura. Isto foi possível por meio da combinação dos seguintes parâmetros com seus valores otimizados: duas camadas de grafeno; comprimento de onda incidente de 633 nm; espessura do ouro de 40 nm e do silício de 7 nm. No geral, o seu desempenho se dá em consequência da adsorção de biomoléculas na superfície do grafeno, portanto, a excitação de ondas plasmônicas neste material desenvolve papel bastante relevante na performance de biossensores.

Um sensor de gás altamente sensível, baseado em grafeno para as frequências de terahertz, é apresentado em [14]. Tal sensor utiliza ressonância plasmônica de superfície obtida através de ondas SPPs produzidas no grafeno. Ainda, seu desempenho foi discutido através do método de matriz de transferências (TMM). O grafeno foi escolhido para aplicação nesse sensor de gás por possuir propriedades análogas às ondas plasmônicas na faixa óptica.

Os resultados apresentados demonstraram que o sensor obteve alta estabilidade e sensibilidade elevada. A sensibilidade máxima foi produzida através da otimização da energia de Fermi (potencial químico), da frequência da luz que incide e do tamanho da espessura da camada dielétrica. Sua sensibilidade também é estudada para índices de refração de meios distintos e pela variação do campo elétrico.

Um sensor de gás obtido, utilizando-se a configuração Otto e uma única camada de grafeno para excitação de SPPs, é apresentado em [15]. Diferentemente do que é apresentado na literatura para os tipos de acoplamento (casamento entre o momento de luz incidente e o momento de onda plasmônica no grafeno), no entanto, o acoplamento desta configuração foi realizado de forma modificada. Para este caso, o espaçamento

de ar é substituído por uma camada de dielétrico, com índice de refração assumindo os valores de: 1,44, 1,50 e 1,54, para uma frequência de operação de 5 THz. Além disso, a técnica de ATR (*Attenuated Total Reflection*) foi empregada.

Os parâmetros, tais como: espessura, sensibilidade do sensor e precisão de detecção foram novamente estudados pelo método de interrogação angular, esse método mede variações de refletividade em relação ao ângulo de incidência para encontrar a mínima refletividade e pelo método TMM. Foi percebido que com a elevação do índice de refração do dielétrico espaçador, (onde antes era a camada de ar) a resposta do sensor exibiu um conflito de escolha (*trade-off*) entre a precisão na detecção e a sua sensibilidade. Isto ocorre devido ao aumento nos índices de refração de algum dos meios ao redor do grafeno, o que aumenta a dispersão da onda SPP, ocasionando assim o aumento da sensibilidade do sensor.

Foi demonstrado experimentalmente em [16] que, ao inverter a população portadora de plasmons (produzidos pelas ondas eletromagnéticas), a excitação dos plasmons tem como consequência a propagação de SPP com alto ganho (alto confinamento) na faixa de THz. Essa inversão pode ser alcançada, por exemplo, através de uma incidência de radiação óptica controlada na folha de grafeno [16].

A eficiência quântica melhora devido aos plasmons no grafeno, que aumentam a interação da luz com a matéria. Através de um arranjo de microfitas de grafeno, a estrutura formada pode se comportar como um amplificador plasmônico ativo, atuando como um *laser*, com excelentes características de radiação por meio dos modos plasmônicos na faixa de THz. Porém, em consequência da propriedade hidrodinâmica não linear dos plasmons do grafeno, a não inversão da população portadora de plasmons, pode alterar de forma sensível a radiação eletromagnética, produzindo sensores ultrasensíveis em THz [16].

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo modelar numericamente sensores plasmônicos baseados em grafeno na faixa de terahertz, utilizando-se as configurações Otto e Kretschmann através do *software* COMSOL *Multiphysics* que aplica o Método dos Elementos Finitos (FEM) para obtenção dos resultados e, conseqüentemente, estudo e

otimização dos parâmetros que caracterizam o sensor. Como objetivos específicos, destacam-se:

- Modelar sensores SPR na configuração Otto e Kretschmann utilizando o software Comsol;
- Estudar e aplicar a condição de contorno de impedância de grafeno no Comsol;
- Estudar e apresentar os conceitos de plasmônica aplicadas a sensores que se baseiam no efeito de ressonância de plasmon de superfície, além de pesquisas em diversas bibliografias da área.

### 1.3 Organização do Trabalho

O trabalho é estruturado da seguinte forma:

Este capítulo apresenta a introdução;

O Capítulo 2 apresenta a revisão teórica para o grafeno e plasmônica. São apresentadas a estrutura cristalina do grafeno, suas propriedades físicas e elétricas, sua condutividade superficial e alguns métodos de produção. Por fim, é apresentado o efeito da plasmônica em folhas de grafeno.

No Capítulo 3 são apresentados a modelagem dos sensores plasmônicos nas configurações Otto e Kretschmann, e a fonte de excitação do sensor. Também, é exposto uma ideia geral do que é o FEM, e como o COMSOL *Multiphysics* foi utilizado para modelar as estruturas.

O Capítulo 4 apresenta os resultados para as curvas de refletividade e distribuições de campo magnético, obtidos pelas simulações do *software*, com o sensor plasmônico operando em ambas as configurações utilizadas (Otto e Kretschmann).

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e recomendações para trabalhos futuros. E, por fim, são apresentadas as principais referências bibliográficas.

## 2. GRAFENO

O carbono, nome dado por Lavoisier em 1789, é um elemento químico conhecido desde a antiguidade. Devido à sua camada de valência, outras formas cristalinas foram descobertas e são objetos de estudo atualmente [17]. Dentre essas, destaca-se o grafeno, o qual é um material formado por átomos de carbono dispostos em uma estrutura cristalina hexagonal, cuja forma é semelhante a um favo de mel, tendo sido observado experimentalmente por Geim e Novoselov, em 2004 [18]. Sua característica mais contrastante com relação aos outros alótropos do carbono, é o fato da sua espessura possuir uma única camada de átomos de carbono, cuja tamanho é igual a 0,345 nm [19]. O grafeno tem uma espessura 300.000 vezes mais fina que uma folha de papel, por conta disso, muitas vezes é chamado de sólido ou nanomaterial de dimensão reduzida [20].

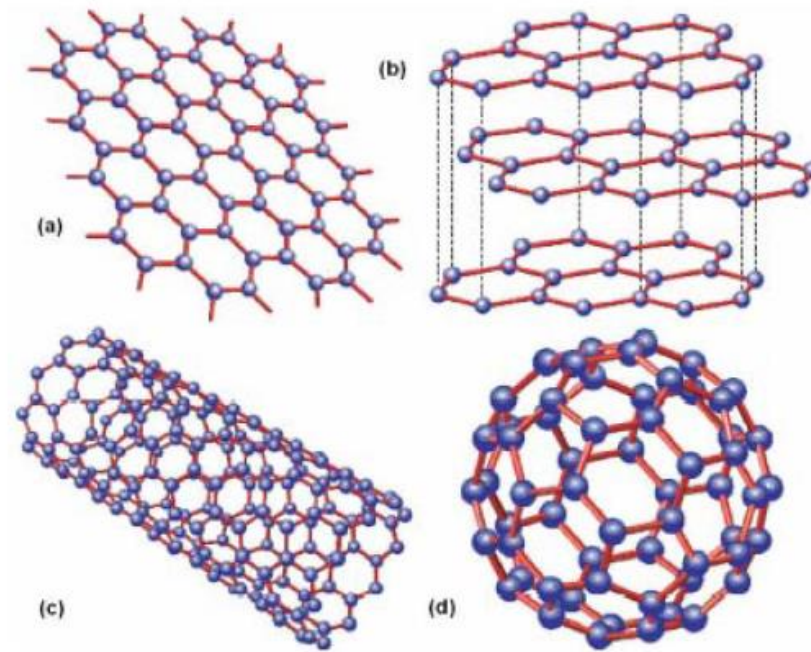
### 2.1 Propriedades e estrutura cristalina

O grafeno é um alótropo de geometria plana, formado por ligações covalentes de átomos de carbono devido às interações dos quatro elétrons da sua camada de valência, presentes na distribuição de Linus Pauling sob a forma  $1s^2 2s^2 2p^2$  [20]. Dessa forma, na formação do grafeno, um dos elétrons do orbital 2s do carbono é excitado para o orbital  $2p_z$ , usando para isso a energia dos núcleos adjacentes, o que diminui a energia total do sistema. Além disso, ligações ou interações subsequentes acontecem entre os elétrons dos orbitais 2s e 2p ( $2p_x$  e  $2p_y$ ) dos átomos vizinhos, formando assim três orbitais híbridos atômicos  $sp^2$ , tal como ilustra a Fig. 1 [21]. Os elétrons presentes no orbital  $2p_z$ , disposto perpendicularmente ao plano contendo os orbitais  $sp^2$ , formam as ligações covalente  $\pi$ , sendo responsável diretamente pela condutividade elétrica no grafeno. Por sua vez, os orbitais  $sp^2$  apresentam uma disposição espacial trigonal plana (ver Fig. 1 c), de modo que seus elétrons são responsáveis pela ligação covalente  $\sigma$  entre os átomos de carbono, conferindo ao grafeno uma alta rigidez mecânica devido à força desse tipo de ligação [20].



**Fig. 1** Esquema que apresenta a distribuição eletrônica na camada de valência e os spins para: a) átomos de carbono, b) grafeno, onde um elétron do orbital  $s$  e dois dos orbitais  $p$  formam três orbitais híbridos entre si e em c) é ilustrado esses orbitais. (Adaptado [20])

Existem outros alótropos do carbono, que possuem o grafeno como base para sua formação, os quais são compostos por folhas de grafeno de formatos diferentes, o que resulta em nanoestruturas variadas do carbono, tal como ilustra a Fig. 2 [19]. Na Fig. 2 a) é apresentada uma folha de grafeno. Na Fig. 2 b) tem-se o grafite, onde é necessário empilhar várias folhas de grafeno. Suas propriedades são semelhantes ao do metal, sendo excelente condutor, e sua principal aplicação está em baterias, painéis solares e dispositivos eletrônicos [22]. Na Fig. 2 c), o grafeno na formação cilíndrica, cuja estrutura formada é denominada nanotubos de grafeno (CNTs). Uma das aplicações de CNT está em nanotecnologia, na óptica e na eletrônica, por ter excelentes propriedades metálicas e de semicondutor [23]. Na Fig. 2 d) é ilustrado o fulereno, cuja geometria é semelhante a uma bola de futebol (buckyball), tendo a superfície formada por uma estrutura de grafeno. Ele pode ser aplicado na área biomédica, em nanotecnologia e na eletrônica, pois se comporta como semicondutor [24].

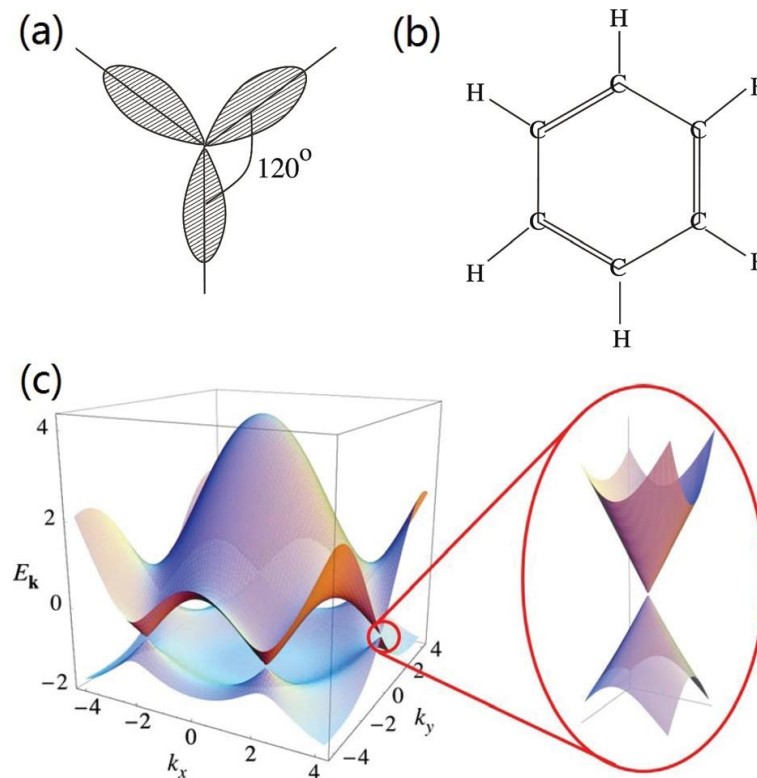


**Fig. 2** (a) Grafeno, estrutura base pra outros alótropos b) Grafite c) Nanotubos de carbono (CNTs) d) Fulereo. (Adaptado [21]).

O grafeno caracteriza-se por ter excelentes propriedades ópticas, mecânicas, químicas e eletrônicas [25]. Além de caracterizar-se por ser muito flexível e resistente, é um excelente condutor ao ser submetido à temperatura ambiente, quando comparado com todos os outros condutores já conhecidos. Outra característica importante, é a sua capacidade de absorver somente 2,3% da luz incidente, devido ao tamanho de sua espessura ser de apenas um átomo. Tal propriedade, torna o grafeno um material translúcido [26, 27].

As propriedades mecânicas e a resistência desse material são justificadas por seis ligações covalentes realizadas pelos elétrons entre os átomos de carbono, com ângulos mútuos de  $120^\circ$  entre elas, do tipo  $\sigma$  [28], como ilustra a Fig. 3 a). Já as propriedades eletrônicas, são justificadas por ligações covalentes, em que a nuvem de elétrons distribuída é perpendicular ao plano que conecta os átomos de carbono. Estas são chamadas de ligações  $\pi$ , onde os elétrons são fracamente ligados ao núcleo, gerando assim elétrons deslocalizados, o que garante sua excelente propriedade condutiva [20], ilustrado na Fig. 3 b). As duas bandas do grafeno, a de condução e de valência, tocam-se na região chamada ponto de Dirac, como pode ser observado na Fig. 3 c). As propriedades dos

elétrons em torno da energia de Fermi geralmente determinam as características dos dispositivos eletrônicos práticos.



**Fig. 3** (a) Hibridação do grafeno na ligação  $\sigma$ . b) Ligação  $\pi$ , seis ligações dos átomos de carbono com os átomos de H (c) Dispersão de elétrons linear. Banda de condução e banda de valência, degeneradas, pelo modelo de ligação forte, se tocando no ponto de energia zero. (Reproduzido [8]).

### 2.1.1 Condutividade Superficial

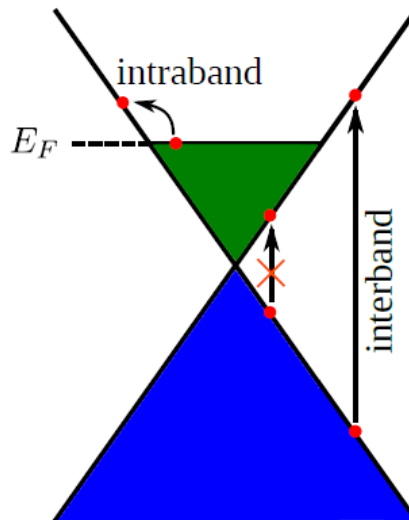
A condutividade óptica do grafeno e sua dispersão linear detêm informações importantes sobre a física que rege as interações eletromagnéticas entre o grafeno e as perturbações externas, como radiação eletromagnética. Por conta disso, essas características são a chave para a óptica e a plasmônica desse material [21]. Por isso, essa condutividade é representada matematicamente para modelagem de dispositivos eletromagnéticos. Portanto, é de suma importância que a aplicação dessa condutividade em análises computacionais seja de forma correta, para que se obtenha resultados mais realistas fisicamente.

A condutividade superficial do grafeno, considerando o formalismo de Kubo, de modo que  $\sigma = \sigma(\omega, \mu_c, \Gamma, T)$ ,  $\varepsilon$  é a energia e  $f_d(\varepsilon) = (e^{\frac{\varepsilon - \mu_c}{k_B T}} + 1)^{-1}$  é a distribuição de Fermi-Dirac [32] é dada por:

$$\tilde{\sigma} = (\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \frac{iq_e^2(\omega - j2\Gamma)}{\pi\hbar^2} \left[ \frac{1}{(\omega - j2\Gamma)^2} \int_0^\infty \varepsilon \left( \frac{\partial f_d(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial f_d(-\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon - \int_0^\infty \frac{f_d(-\varepsilon) - f_d(\varepsilon)}{(\omega - j2\Gamma)^2 - 4(\varepsilon/\hbar)^2} d\varepsilon \right] \quad (1)$$

A condutividade é apresentada por dois termos, como ilustrado na Fig. 4: a intrabanda, sendo descrito por transições dentro da banda de condução ou valência, e pela interbanda, onde acontecem transições verticais da banda de valência para banda de condução. Para este último caso, o momento é conservado.

Os dois tipos de transição nem sempre ocorrem simultaneamente. No caso de grafeno puro, são permitidas transições interbandas [29], já para grafeno dopado, podem acontecer transições intrabanda, neste último acontece o bloqueio de Pauli, que permite a existência de ondas plasmônicas, visto que o nível de energia de Fermi ( $E_f$ ) do grafeno está distante do ponto de Dirac [30]. Para o modelo de Drude, que relaciona a condutividade em função da frequência ótica  $\sigma(\omega)$ , são os efeitos das interações de interbanda. Para análises em frequências menores que 10 THz, esse efeito pode ser desconsiderado, visto que sua contribuição para a condutividade não é significativa [31].



**Fig. 4** Banda de valência em azul e em verde a banda de condução. São as condutividades formadas a partir das interações intrabanda e interbanda. (Adaptado [12]).

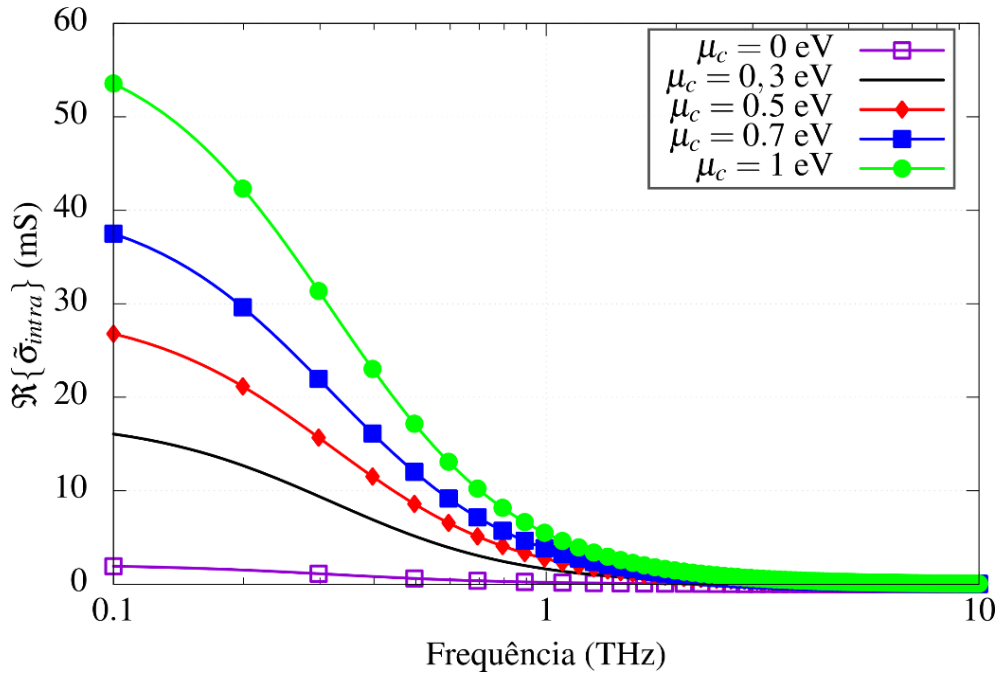
A condutividade do grafeno, juntamente com os termos que a definem, é dada por [32]:

$$\sigma_g(\omega) = \sigma_{intra}(\omega) + \sigma_{inter}(\omega) \quad (2)$$

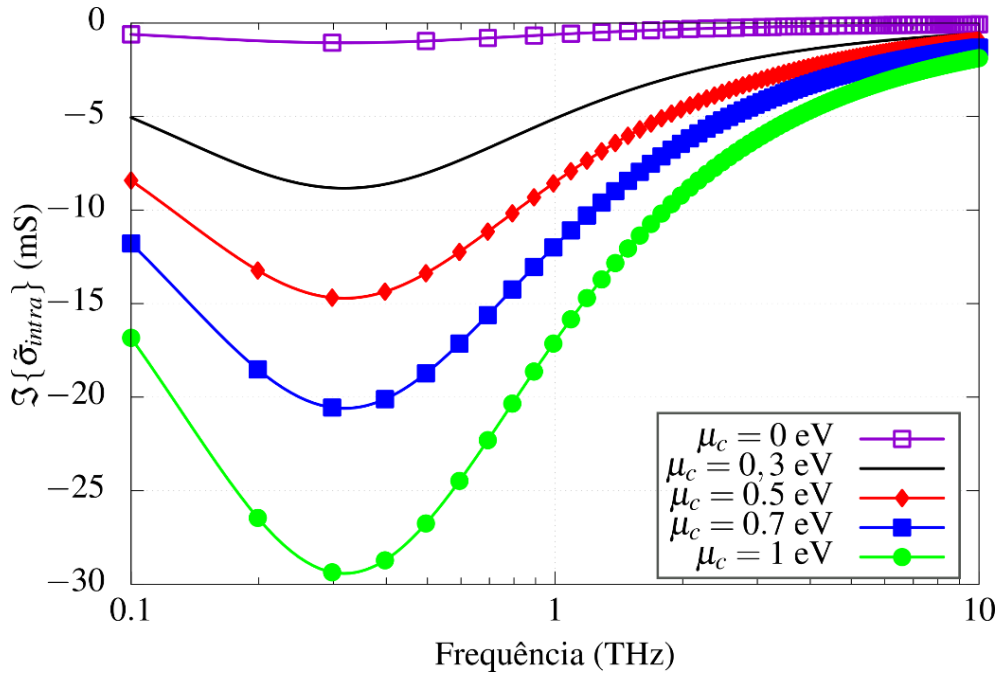
A condutividade superficial intrabanda é definida por:

$$\tilde{\sigma}_{intra} = (\omega, \mu_c, \Gamma, T) = -j \frac{q_e^2 k_B T}{\pi \hbar^2 (\omega - j2\Gamma)} \left( \frac{\mu_c}{k_B T} + 2 \ln \left( 1 + e^{\frac{-\mu_c}{k_B T}} \right) \right) \quad (3)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular,  $\mu_c$  é o potencial químico,  $\Gamma = 1/2\tau$  é a taxa de espalhamento,  $\tau$  é o tempo de relaxação,  $T$  é a temperatura,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\hbar = h/2\pi$  é a constante reduzida de Plank e  $j = \sqrt{-1}$ . Tem-se que  $\tilde{\sigma}_{intra} = \sigma'_{intra} + j\sigma''_{intra}$ . Além disso, nota-se que  $\sigma'_{intra} > 0$  e seu valor aumenta com o aumento gradativo do potencial químico  $\mu_c$  (Fig. 5), e para  $\sigma''_{intra} < 0$  pode-se observar que ocorre o inverso com a parte imaginária, ao aumentar o potencial químico (Fig. (6)) [32].



**Fig. 5** Parte real da condutividade superficial intrabanda em função da frequência. Com valores de  $T = 300 K$  e  $\tau = 0,5 ps$ .



**Fig. 6** Parte imaginária da condutividade superficial intrabanda em função da frequência. Com valores de  $T = 300 K$  e  $\tau = 0,5 ps$ .

A variação da condutividade intrabanda, em função de  $\mu_c$  e da frequência, é de suma importância para analisar a propagação de ondas eletromagnéticas em dispositivos. Isso é explicado pelo fato do aumento gradativo de  $|\tilde{\sigma}_{intra}(\omega)|$  estar diretamente relacionado com o nível de reflexão da onda eletromagnética incidente nas superfícies compostas por grafeno, através do aumento do potencial químico, esse aumento também torna o grafeno mais condutivo [32-33].

É possível calcular o comprimento de onda plasmônico  $\lambda_{SPP}$  [32-34] a partir da condutividade intrabanda, utilizado por exemplo, em análises de frequências de ressonâncias de dispositivos espalhadores de ondas eletromagnéticas. Para folhas de grafeno com área infinita no espaço livre, o cálculo do comprimento de onda plasmônica é representada por:

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{\Re\{k_{SPP}\}} = \frac{v_g}{f} \quad (4)$$

onde o número de onda plasmônica é:

$$k_{SPP} = k_0 \sqrt{1 - \left(\frac{2}{\tilde{\sigma}\eta_0^2}\right)^2} \quad (5)$$

$\tilde{\sigma}$  é a condutividade intrabanda,  $v_g$  é a velocidade da onda plasmônica,  $\eta_0 = 120\pi$  é a impedância do espaço livre e  $k_0 = 2\pi/\lambda$  é o número de onda no espaço livre [32].

Como ocorre com  $|\tilde{\sigma}_{intra}(\omega)|$ , o incremento gradual do potencial químico gera aumento de  $\lambda_{SPP}$  em folhas de grafeno infinitas, esse aumento está diretamente ligado com o aumento da velocidade plasmônica no grafeno [12]. Além disso,  $\Re\{k_{SPP}\}$  passa a assumir valores maiores que  $k_0$ , próximo à faixa de terahertz (0,1 -10 THz) [32].

Em folhas finitas de grafeno, não existem expressões analíticas para o cálculo de  $\lambda_{SPP}$ , sendo muitas vezes necessário recorrer às simulações obtidas através de softwares de simulação numérica, baseados nas equações de Maxwell, para excitação de onda plasmônica no grafeno. Dessa forma, como mostrado em [35], a relação  $\Re\{k_{SPP}\}/k_0$  aumenta à medida que a largura da folha de grafeno vai diminuindo. Isto ocorre em decorrência do efeito das bordas na folha de grafeno e  $\lambda_{SPP}$  diminui junto com a diminuição da largura da folha.

A condutividade interbanda pode ser obtida da equação (1), porém por ser muito complexa de se extrair essa parte, essa condutividade, ao estar sujeita à condição  $k_B T \gg |\mu_c|$ , pode ser escrita sob a forma:

$$\tilde{\sigma}_{inter} = (\omega, \mu_c, \Gamma, 0) \approx \frac{-jq_e^2}{4\pi\hbar} \ln \left( \frac{2|\mu_c| - (\omega - j2\Gamma)\hbar}{2|\mu_c| + (\omega - j2\Gamma)\hbar} \right). \quad (6)$$

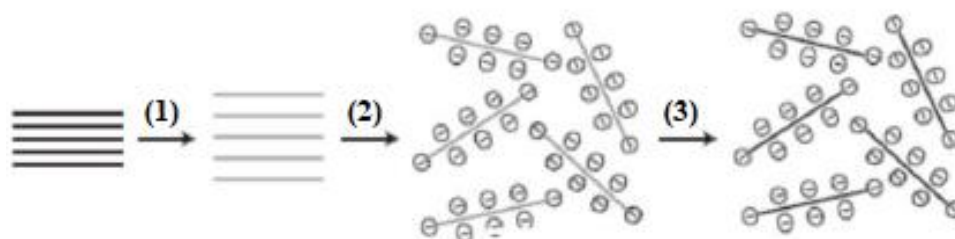
Nota-se que para a taxa de espalhamento nula  $\Gamma = 0$ , tem-se que a condutividade interbanda é puramente imaginária e, já para a condição  $2|\mu_c| < \hbar\omega$ ,  $\tilde{\sigma}_{inter}$  possuirá parte real e imaginária [32]. O que é um comportamento contrário da condutividade intrabanda, pois nela, o aumento gradativo do potencial químico  $\mu_c$ , faz com que diminua a parte real e a imaginária aumente.

## 2.2 Métodos de produção

A produção experimental do grafeno, baseia-se na remoção de uma única camada de grafite, cujos métodos podem ser: esfoliação química, esfoliação mecânica, deposição de vapor químico e etc [36].

### 2.2.1 Esfoliação Química

Para obter o grafeno pelo método de esfoliação química é necessário imergi-lo em uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio a 45°C por 2h. Ao inseri-lo nesses reagentes, contendo oxigênio, por oxidação completa, resulta no aumento do espaçamento entre as camadas de grafite, possibilitando posteriormente a obtenção do grafeno, pois ocasiona o enfraquecimento das forças de van der Waals, que prendem as folhas de grafeno e permite que elas sejam dispersas em água [36], esse processo é ilustrado na Fig. 7.



**Fig. 7** Processo químico para síntese de dispersões aquosas de grafeno. (1) Oxidação de grafite a óxido de grafite, onde tem maior distância entre as camadas. (2) . Esfoliação de óxido de grafite em água por sonicação para obter colóides de óxido de grafeno (GO) que são estabilizados por repulsão eletrostática. (3). Conversão controlada de colóides de GO para produzir colóides de grafeno por meio de desoxigenação por redução de hidrazina. (Reproduzido de [36]).

Porém, o material resultante é uma combinação mal definida de grafeno e óxido de grafeno. Para recuperar as propriedades específicas do grafeno, realiza-se mais uma etapa de tratamento de redução química [37].

### 2.2.2 Esfoliação Mecânica

A esfoliação mecânica consiste na retirada de camadas de um cristal de grafite. Essa retirada é possível devido a energia produzida pelas forças de Van der Waals ser considerada fraca e estar presente na interação entre as camadas de grafeno. Dessa forma, possibilitando que com uma fita adesiva essas camadas sejam deslocadas, ao friccionar com uma ponta afiada de vidro micropilares de grafite [37]. Na Fig. 8 é ilustrado o processo.

A fita pode deixar resíduos de cola no grafeno e, para remover esses resíduos orgânicos, é necessário o tratamento de redução térmica. Em seguida, o grafeno é

depositado sobre um substrato de Si/ SiO<sub>2</sub> [37]. Esse método foi utilizado em 2004 por Geim e Novoselov para extrair uma monocamada de grafeno. Em seguida, o material que estava na fita adesiva foi colocado em um substrato baseado em dióxido de silício e silício [38].

A esfoliação mecânica não é considerada muito eficiente por não ser possível a produção em larga escala, e por não haver possibilidade de controle do número de quantidade de camadas, assim como da quantidade e tamanho dos blocos obtidos. Sua vantagem está em produzir amostras monocristalinas com defeitos muito pequenos, logo as propriedades ópticas e eletrônicas são melhores [36].



**Fig. 8** Método de esfoliação mecânica para obter grafeno. (Reproduzido de [39]).

### 2.2.3 *Deposição Química a Vapor (CVD)*

Esse método foi apresentado por Li et. at [40], onde foi utilizado baixa pressão, por isso também é conhecido como CVD de baixa pressão (LPCVD). Na Fig. 9 é apresentado um aparato experimental usado para obter o grafeno.

O método de deposição química a vapor ocorre ao utilizar oxidantes químicos fortes, onde obtém-se o grafeno diretamente sobre substratos. Porém, o material resultante é denominado como óxido de grafeno, por conta de suas folhas conterem grupos funcionais como ácidos carboxílicos, hidroxílicos e epóxidos, o que permite o estudo em meio líquido ou fluído dessa folha de óxido de grafeno [41].

Essa técnica é umas das mais utilizadas para o estudo das propriedades do grafeno e tem grande potencial para produção em larga escala, por ser mais barata se comparada às outras e por possibilitar a produção de dispositivos de alta performance.



Fig. 9 Aparato para crescimento de grafeno por CVD de baixa pressão. (Adaptado de [41]).

### 2.3 Plasmônica no grafeno

O grafeno é um excelente material para sensoriamento, devido sua alta sensibilidade, pois tem uma elevada mobilidade eletrônica. Muitas pesquisas sobre outras aplicações do grafeno estão atualmente em desenvolvimento, por exemplo, em transistores ultrarrápidos [42] células solares transparentes [43], metamateriais [44] e plasmônica com grafeno [45].

A excitação de metais em frequências ópticas produz a oscilação de uma nuvem de elétrons com fase oposta ao campo elétrico da radiação incidente. Este efeito resulta em uma função dielétrica complexa com parte real negativa e a onda correspondente é conhecida como onda plasmônica [42]. A plasmônica ou nanoplasmônica é o estudo de ondas plasmônicas em nanoestruturas metálicas [46].

A plasmônica no grafeno passou a ser estudada recentemente em 2011, inspirada por experimentos de plasmon-polaritons de superfície de grafeno (GSPs), adquiridos através de uma monocamada pura de grafeno em matrizes periódicas de fitas de grafeno [47]. Ao compararmos o grafeno com materiais plasmônicos

habituais, os GSPs no grafeno admitem alto nível de confinamento espacial e as perdas que estão propensas a sofrer são muito baixas, além de durabilidade ser maior e seu comprimento de propagação também [20].

O ouro (Au), prata (Ag), cobre (Cu) e alumínio (Al), são metais que plasmons podem ser excitados, e já foram considerados como excelentes materiais plasmônicos comparando a outros metais, porém esses metais sofrem altas perdas de energia e o controle de SP é difícil, logo a aplicação desses materiais em dispositivos não se mostra muito viável. Já o grafeno tem uma enorme eficiência quântica para interações entre luz e matéria, além de conter plasmons com propriedades fora do comum [48].

As ondas plasmônicas só existem no modo de polarização transversal magnético (TM). Existem muitas aplicações dessas ondas de superfície confinadas, por exemplo, em guias de onda plasmônicos com dimensões menores que o limite de difração da luz, e em sensores ópticos com alta resolução e confinamento espacial [49].

Quando ondas plasmônicas ocorrem na interface entre metal-dielétrico, elas são chamadas ondas SPP (*Surface Plasmon Polariton*), onde campos evanescentes existem em ambos os meios próximos da interface e as ondas se propagam ao longo da interface com um comprimento de onda plasmônico SPP menor que o comprimento de onda no espaço livre [43].

A relação de dispersão, em teoria, entre frequência e o vetor de onda através das soluções sem radiação, para SPP que viajam ao longo de interfaces de meio semi-infinito e dielétrico, sob condições de contorno adequadas é dada por [50]:

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (7)$$

tem-se que  $k_0$  é o vetor de onda da luz no espaço livre,  $\epsilon_m$  é a permissividade relativa do meio e  $\epsilon_d$  é a permissividade relativa do dielétrico. Uma característica de SPPs é que não podem ser excitadas diretamente pela luz num meio semi-infinito plasmônico ideal. Pela relação de dispersão,  $k_{sp}$  pode ser complexo, onde a parte real positiva representa a propagação e a negativa representa a deterioração, que está sempre dependendo de  $\epsilon_m$ , como mostrado na equação (8), que pode ser derivado do modelo de Drude, ao se considerar materiais metálicos, através de [30].

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + i\tau^{-1}\omega} \quad (8)$$

, em que o tempo de relaxamento dos elétrons em metais é representado por  $\tau$  na equação (8) [51].

Devido as propriedades plasmônicas do grafeno, este pode ser utilizado como elemento base para construção de dispositivos que atuam como sensores plasmônicos na faixa de frequência de terahertz [52], pois ele resolve o problema dos sensores tradicionais que se baseiam no efeito de ressonância de plasmon de superfície (SPR). Essa ressonância plasmônica que ocorre na interface entre os dois meios (metal e dielétrico), na faixa de terahertz (0,1-10 THz), produz limitação na funcionalidade de tais sensores, quando utilizam esses metais, pois produzem baixo confinamento de ondas SPPs [53]. Esses sensores ópticos baseados em ondas SPP são conhecidos como sensores de ressonância plasmônica superficial (SPR - *Surface Plasmon Resonance*) [44].

Os plasmons de polaritons de superfície (SPPs) no grafeno podem ser excitados na região de terahertz, com baixas perdas e excelente ajuste de frequência [8]. Assim, o grafeno pode ser usado para ajustar as propriedades plasmônicas das nanoestruturas metálicas convencionais nas regiões visível e próximo ao infravermelho. Uma das dificuldades para aplicação em dispositivos plasmônicos é não haver materiais plasmônicos estáveis quimicamente de baixo custo e que tenham fácil confecção. Os metais não são uma boa solução pois perdem facilmente suas propriedades plasmônicas em consequência de se oxidarem e por serem normalmente quimicamente ativos [30].

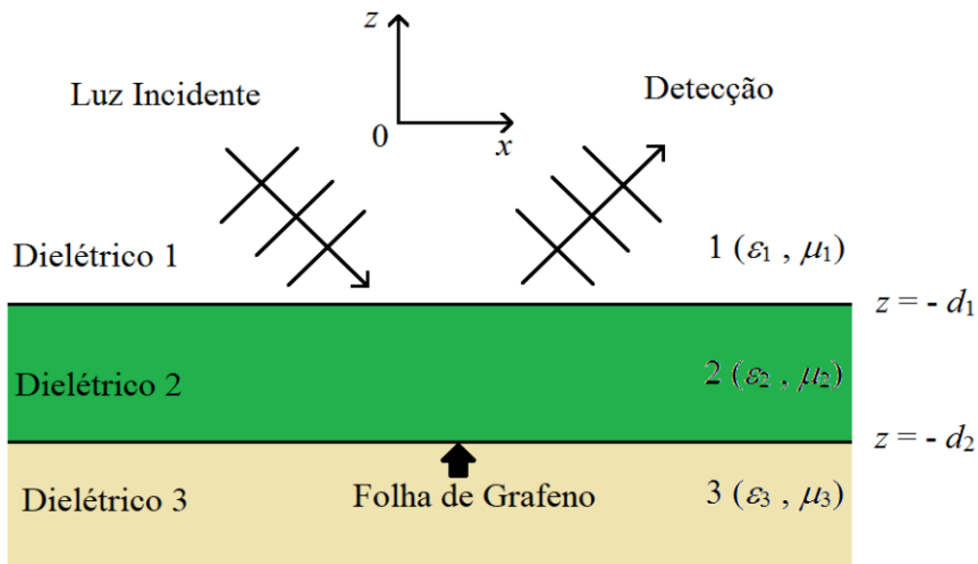
No grafeno, os SPPs se comportam como férmions de Dirac sem massa, o que tem como consequência as excelentes propriedades que ele possui [54]. Em consequência da natureza exclusiva, os plasmons intrínsecos de grafeno, se comparados com os plasmons em metais nobres, têm grande vantagem, visto que podem ser sintonizados por meio de gating (portas), doping (dopagem) e meios químicos [55].

A região da frequência de terahertz e no médio infravermelho, é uma região onde os metais plasmônicos tradicionais não conseguem cobrir, pois os SPPs em um filme metálico contínuo são essencialmente radiação livre, ou seja, existe um fraco confinamento espacial. Diante disso o grafeno se mostrou uma alternativa para essas regiões espectrais [30].

Em decorrência da possibilidade de aplicação da plasmônica, ocorreu avanços em várias áreas, como no caso da nanofotônica [56], dos metamateriais [57], em dispositivos fotovoltaicos [58] e em sensores [59].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

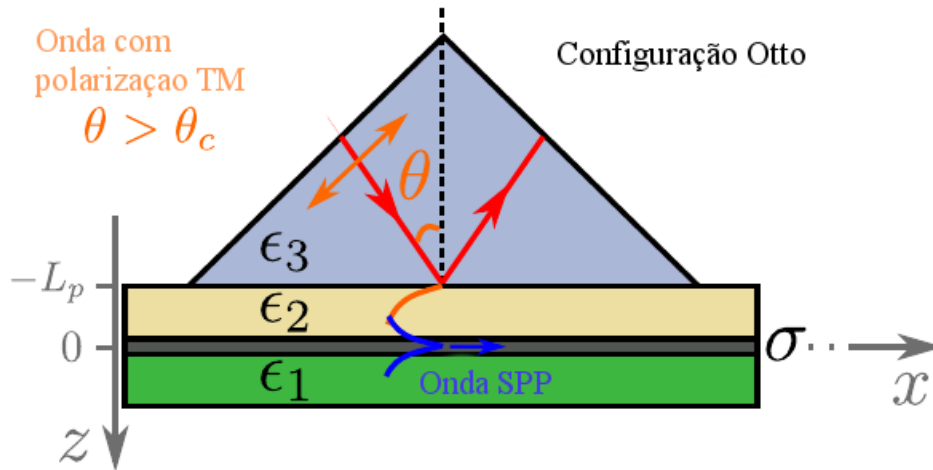
O sensor foi modelado utilizando-se duas configurações: inicialmente a configuração Otto e, em seguida, a configuração Kretschmann. O modelo eletromagnético equivalente usado nas duas configurações é mostrado na Fig. 10. As duas estruturas são semelhantes, porém as características de cada uma delas será apresentada separadamente a seguir.



**Fig. 10** Modelo equivalente eletromagnético do sensor plasmônico com grafeno, apresentando três camadas. A Folha de grafeno está situada na interface entre os dielétricos 2 e 3.

#### A. Configuração Otto

O sensor na configuração Otto foi modelado conforme a estrutura ilustrada na Fig. 11. É constituída por três camadas, a saber: prisma, ar e  $\text{SiO}_2$ . Na interface entre esses dois últimos, existe uma folha de grafeno. O espaçamento entre o prisma e o  $\text{SiO}_2$ , região onde está o ar, é de  $L_p = 2,55 \mu\text{m}$ .



**Fig. 11** Configuração Otto para excitação de ondas SPP no grafeno, localizado na interface entre o ar ( $\epsilon_2$ ) e SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_1$ ), e o prisma ( $\epsilon_3$ ) com  $L_p = 2,55 \mu\text{m}$  (Adaptada de [21]).

Após a representação da estrutura ter sido construída no *software*, foi possível obter os resultados numéricos das curvas de refletividade, os quais puderam ser comparados com os analíticos apresentados da literatura [21]. As equações analíticas, para o cálculo da refletividade, cujos resultados estão ilustrados na Fig. 11, também podem ser consultadas em [21].

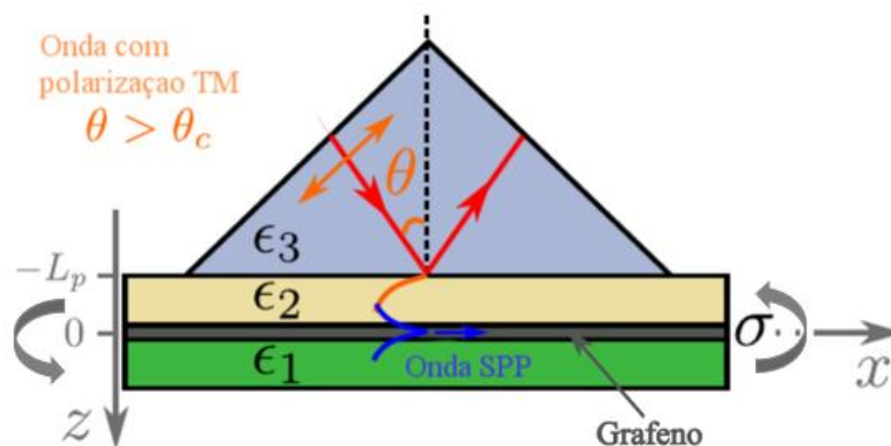
Essa comparação dos resultados possibilitou a validação do modelo proposto neste trabalho. Isto foi necessário, pois não existem expressões analíticas, considerando-se folhas de grafeno de área finita, utilizadas nos projetos de sensores reais. Além disso, mesmo considerando folhas de grafeno com área muito maiores que a dimensão física do sensor, materiais dielétricos reais apresentam perdas (não ideal), o que reflete em expressões demasiadamente complexas para o cálculo da refletividade e outros parâmetros de espalhamento. Tais problemas são resolvidos recorrendo-se a *softwares* de simulações numéricas. Dessa forma, a validação do modelo torna mais consistente fisicamente os resultados obtidos ao longo deste trabalho, visto que na estrutura a folha de grafeno foi modelada como sendo infinita.

De forma mais detalhada, em folhas finitas de grafeno, não existem expressões analíticas para o cálculo do comprimento de ondas plasmônicas ( $\lambda_{SPP}$ ), portanto se faz necessário recorrer às simulações obtidas através de *softwares* de simulação numérica, baseados nas equações de Maxwell, para excitação e análise dessas ondas [60]. Outro motivo importante para utilização de tais *softwares* é a correta modelagem de substratos dielétricos na faixa de terahertz. Em situações reais, esses substratos para essa faixa de

frequência são materiais dispersivos, cuja permissividade pode variar com a frequência, caracterizando em perdas para o material, devido à relação entre a permissividade e a condutividade no domínio da frequência.

### B. Configuração Kretschmann

Com o modelo validado, foi implementado o sensor na configuração Kretschmann, para estudo e análise. Para esta configuração, é necessário que a camada de ar e SiO<sub>2</sub> tenham suas posições permutadas, como é mostrado na Fig. 12. Ainda, uma camada de amostra dielétrica deve ser inserida sobre a camada de ar.



**Fig. 12** Sensor na Configuração Kretschmann para excitação de ondas SPP no grafeno, onde nesta configuração, a camada de ar ( $\epsilon_1$ ) foi trocada pela camada de SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_2$ ). O prisma ( $\epsilon_3$ ) permanece na mesma posição e  $L_p = 2,55 \mu\text{m}$  (Adaptada de [21]).

Em seguida, as distribuições de campo magnético e o coeficiente de reflexão foram analisados para diferentes parâmetros do problema, tais como: o tamanho da espessura da amostra, a influência do potencial químico na resposta do sensor e para variação de frequências na faixa terahertz.

Na seção 3.3 deste capítulo, será apresentado de forma detalhada como foi realizada a modelagem da estrutura do sensor para a configuração Kretschmann no *software* COMSOL. Como as duas configurações são análogas, não existe a necessidade de mostrar detalhadamente as mesmas de forma separada.

### 3.1 Fonte de Excitação

As ondas SPP são excitadas na folha de grafeno através do tunelamento de ondas evanescentes, que originam a reflexão interna total da luz em um prisma. A permissividade do prisma é a maior das camadas que compõem o dispositivo, a fim de produzir uma reflexão interna total da onda eletromagnética incidente [21].

Devido ao descasamento entre o momento de radiação incidente e o momento de onda SPP na folha de grafeno, não há acoplamento de ondas SPP no grafeno a partir de um feixe de onda eletromagnética incidente [21]. Essa característica existe no grafeno e nos metais. Logo, os mesmos mecanismos de excitação das ondas SPP nos metais serão utilizados no grafeno. Assim, nas configurações Otto e Kretschmann, utiliza-se o método de acoplamento de prisma para excitação de ondas SPP no grafeno.

O método consiste na excitação de uma onda plana incidente em um prisma cujo ângulo de incidência produz reflexão interna total, conforme mostrado na Fig. 11. Matematicamente, o ângulo de incidência  $\theta$  deve ser:

$$\theta > \theta_c = \sin^{-1} \left( \sqrt{\frac{\epsilon_{diel.}}{\epsilon_{prisma}}} \right) \quad (9)$$

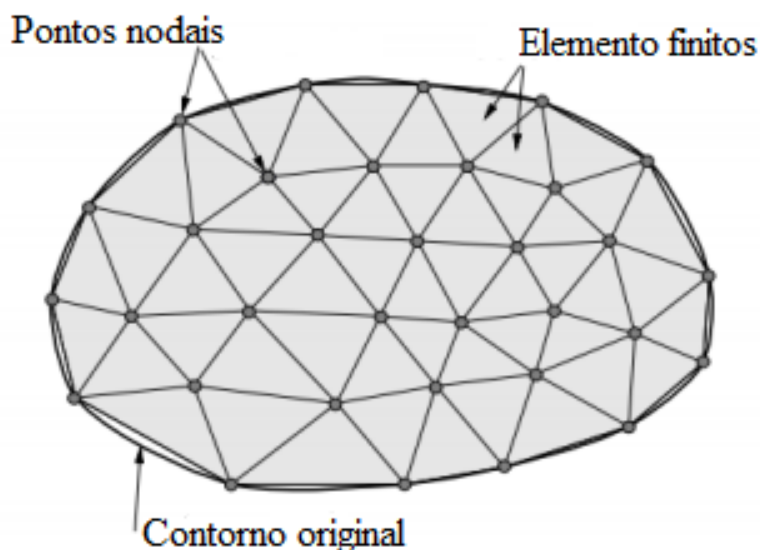
onde  $\theta_c$  é o ângulo crítico,  $\epsilon_{prisma}$  e  $\epsilon_{diel.}$  são as permissividades do prisma e do dielétrico, respectivamente (Fig. 11). Além disso,  $\epsilon_{prisma}$  deve ser a permissividade mais alta presente no dispositivo.

### 3.2 Método do Elementos Finitos (FEM)

Durante o século XX, vários pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento do Método dos Elementos Finitos (FEM), mas sua formulação foi estabelecida tal como é conhecida atualmente, em 1956, com o trabalho de M. J. Turner, R. W. Clough, H. C. Martin e L. J. Topp, que trabalhavam em projetos estruturais de aeronaves [61]. Com a evolução dos computadores, o FEM passou a ser utilizado em diversos campos da engenharia, sendo hoje uma ferramenta fundamental para a solução de diversos problemas, como por exemplo, na análise de tensões e

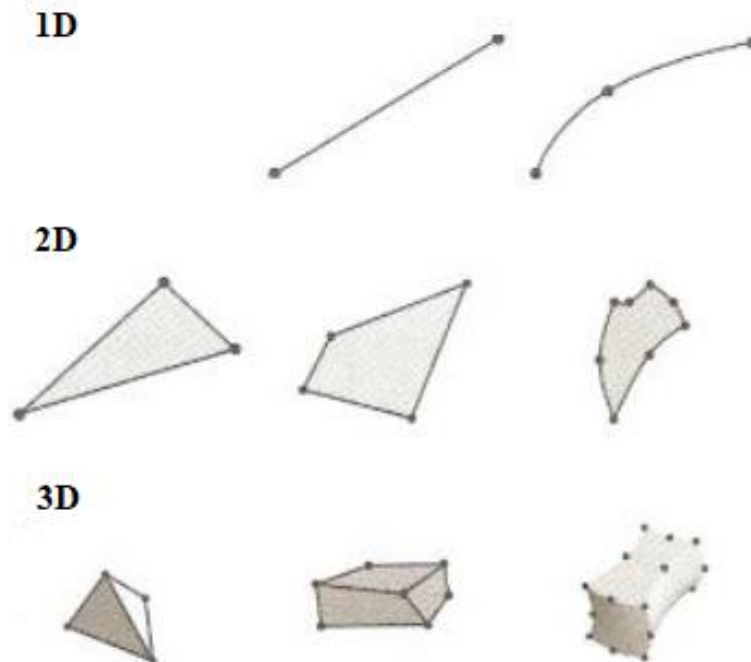
deformações, transferência de calor, mecânica dos fluidos e reologia, eletromagnetismo, etc.

Esse método é uma análise numérica que discretiza a geometria de um meio contínuo em elementos muito menores e mais simples, os quais são descritos por equações diferenciais e resolvidos por modelos matemáticos em cada nó formado pela malha resultante, após a discretização do espaço físico (1D, 2D ou 3D). A Fig. 13 mostra uma superfície sendo discretizada. Dessa forma, transformando um problema complexo em vários outros mais simples, formando assim a malha dos elementos finitos [62-63].



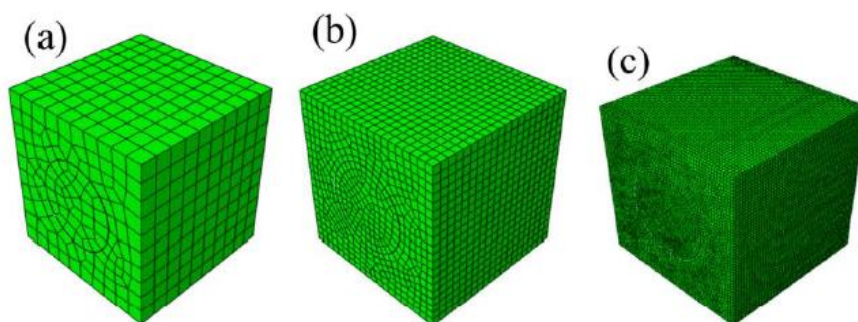
**Fig. 13** Estrutura original descrita pelo contorno contínuo sendo discretizada, formando a malha dos elementos finitos em 2D (Adaptada de [63]).

A escolha do tipo de elemento e da função de forma são aspectos que tem grande influência na convergência dos resultados. Na Fig. 14 são expostos exemplos de formas de elementos finitos. Além, do grau de aproximação, a escolha do número de elementos também tem muita importância na convergência.



**Fig. 14** Exemplos de elementos finitos, dependendo da geometria e do contorno do problema. (Adaptado de [64]).

O aumento no nível de discretização, tornando a malha mais refinada, está relacionado com a melhor caracterização física e elétrica do objeto discretizado, resultando em soluções mais precisas. Todavia, pode-se pensar que aumentando a discretização do espaço físico, o nível de erro da solução obtida diminua. Embora isso seja verdade, no entanto, o aumento da discretização pode provocar erros indevidos de arredondamento (erro de *roundoff*) [77]. Na Fig. 15 é possível ver o aumento do número dos elementos ao refinar a malha. Porém, é importante ressaltar que quanto maior forem esses elementos, o custo computacional também aumentará, assim como o tempo para processamento [63], [65-66].



**Fig. 15** Estrutura mostrando exemplo de refinamento de malha. É possível notar que em a) temos poucos domínios, já em c) o número de domínios é muito maior e o tamanho deles é bem menor. (Reproduzido de [67]).

### 3.3 Comsol Multiphysics

O COMSOL *Multiphysics* 5.3a foi o *software* utilizado para realizar este trabalho [69]. Através dele, é possível modelar numericamente a estrutura sob análise, por meio das seguintes etapas: construção da geometria; caracterização elétrica dos materiais presentes, definição das condições de contorno, excitação do problema e representação da estrutura através de uma malha computacional. Por fim, com o auxílio das equações de Maxwell, é resolvida a equação de onda, utilizando-se o método dos elementos finitos. Em seguida, obtêm-se os resultados.

Além de modelar inúmeros fenômenos físicos, o Comsol também aceita modelagens em várias dimensões: 0D, 1D, 1D assimétrico, 2D, 2D assimétrico e 3D. Outra vantagem é a possibilidade de interface com outros programas, como por exemplo o Matlab e Microsoft Excel. Para esse trabalho, a dimensão utilizada será em 2D e a interface física escolhida é modo de Rádio Frequência. Na Fig. 16 é apresentada a interface do Comsol.

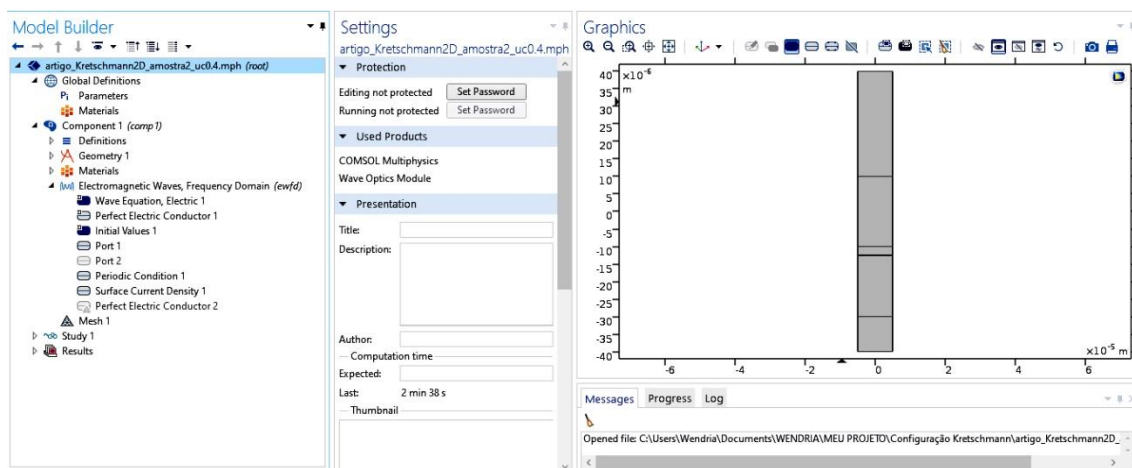


Fig. 16 Interface COMSOL *Multiphysics* 5.3a.

Inicialmente, definem-se os parâmetros que serão utilizados no trabalho, conforme apresentados na Tabela 1, isso é feito em *Global Definitions* por meio da inserção das variáveis do problema. É importante estar atento às unidades, pois o *software* pode apresentar erros durante a solução do problema, ou até mesmo, não convergir se uma unidade for inserida de forma errada ou esquecida.

**Tabela 1** Parâmetros definidos no Comsol

| Nome      | Expressão         | Valor         | Descrição                  |
|-----------|-------------------|---------------|----------------------------|
| $\Lambda$ | c_const/4 [THz]   | 7.4948E-5m    | Mínimo comprimento de onda |
| esp_SiO2  | 20[ $\mu$ m]      | 2E-5 m        | Espessura do Substrato     |
| Vf        | 1e6[m/s]          | 1E6 m/s       | Velocidade de Fermi        |
| T         | 300[K]            | 300K          | Temperatura                |
| $\Gamma$  | 5[meV]/ $\hbar$   | 1.5193E11 1/s | Taxa de Propagação         |
| nAr       | 1[1]              | 1             | Índice de Refração Ar      |
| nSiO2     | sqrt (4)[1]       | 2             | Índice de Refração SiO2    |
| ePrism    | sqrt (14)[1]      | 3.7417        | Índice de Refração Prisma  |
| nAmost    | sqrt (2)          | 1.4142        | Índice de Refração Amostra |
| Mc        | 0.5[eV]           | 8.0109E-20 J  | Potencial Químico          |
| T         | 1/ (2* $\gamma$ ) | 3.2911E-12 s  | Tempo de Relaxação         |
| B         | asin(nSiO2/nPris) | 0.56394 rad   | Ângulo Crítico             |

Para o segundo passo, são inseridas as ferramentas necessárias para solução do problema, as quais estão inseridas em *Component 1* (ver Fig 16), tais como: o material que será utilizado; o tipo de malha do modelo; a geometria; a PML (*Perfectly Matched Layers*); as condições de contorno e tipos de excitação presentes na interface física escolhida. Essas ferramentas são descritas a seguir.

### 3.3.1 PML (Perfectly Matched Layers)

Em aplicações, cujos dispositivos são modelados numericamente, há a necessidade de impor limites no domínio de análise. Tais limites em problemas fechados, são dados pela caracterização elétrica dos contornos, de forma que paredes elétricas terminam o domínio, levando a reflexões da onda eletromagnética. Em problemas abertos, é necessário truncar o domínio numérico de análise por condições de fronteira absorvente (ABCs) [68], caso contrário, devido ao problema ser aberto, deve-se considerar a onda propagando-se para o infinito, o que requer uma quantidade infinita de memória e de processamento computacionais. Dentre essas ABCs, a que se mostra bastante eficiente é a PML, sendo aplicada em diversos *softwares* e métodos numéricos. Na sua formulação, estão presentes meios dispersivos artificiais com níveis de atenuação graduais da onda ao longo de camadas providas com casamento perfeito de impedância

com a região de análise [68]. Além disso, na última camada da PML existe uma região metálica que envolve todas as outras duas (região de análise e região de PML), a fim de anular as componentes de campo elétrico tangenciais com baixa amplitude que não são absorvidas completamente.

Na modelagem numérica do sensor, foi inserida a PML como destacado na Fig. 17, a fim de simular o meio infinito, de modo que as ondas eletromagnéticas são absorvidas gradualmente ao penetrarem nesse meio. Dessa forma, os resultados obtidos são coerentes fisicamente, pois através da aplicação correta da PML, garante-se que a solução resultante seja livre de reflexões espúrias de sinais eletromagnéticos.

### 3.3.2 Geometria

O modelo numérico do sensor criado no Comsol [69], foi desenvolvido utilizando uma geometria bidimensional. Isso é possível devido à simetria mostrada na estrutura do sensor, onde qualquer plano perpendicular às interfaces será sempre o mesmo. Além disso, são utilizadas as condições de contorno periódicas nas direções  $x$  e a condição de contorno para componentes de campo magnético tangenciais à folha de grafeno, para o modelo de sua condutividade [21]. Outra vantagem para o uso de um modelo bidimensional é a possibilidade de atingir um nível mais alto de discretização e um custo computacional mais baixo usado nas simulações.

O sensor de grafeno pode operar na configuração Kretschmann, onde a estrutura é semelhante a da Fig. 11, com a diferença que as camadas de  $\text{SiO}_2$  e de ar são permutadas. Nesse caso, foi incluída uma amostra dielétrica, com permissividade relativa  $\epsilon_4 = 2$  entre a folha de grafeno e a camada de ar, tal como ilustra a Fig. 12. Neste sensor convencional, a luz com polarização TM, emitida por uma fonte de laser, colide com a interface prisma-metal com um ângulo de incidência theta ( $\theta$ ) e a onda refletida é analisada. A operação com a configuração Kretschmann é semelhante ao caso Otto. Na Fig. 17 é apresentada o modelo do sensor criado no *software* Comsol:

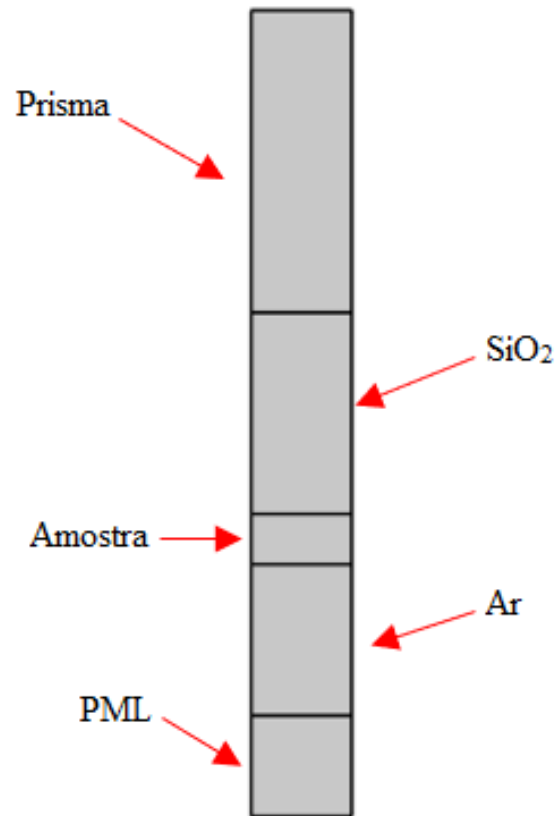


Fig. 17 Modelo do sensor criado no Comsol *Multiphysics* na Configuração Kretschmann com amostra.

### 3.3.3 Materiais

É definido aqui o material utilizado em cada objeto. Existem diversos materiais predefinidos do próprio *software*, mas também é possível definir um material com características elétricas e magnéticas diversas. Como exemplo de material que é necessário definir, para este trabalho temos o prisma e o SiO<sub>2</sub>, os quais são modelados através da definição das suas permissividades. O grafeno também não é predefinido, porém nesse caso é necessária a implementação de uma condição de contorno apropriada presente no *software*, que modele a folha de grafeno com uma espessura infinitesimal. Existem várias características possíveis de serem definidas para diferentes materiais, indo desde a condutividade do material, densidade, viscosidade, até condutividade térmica.

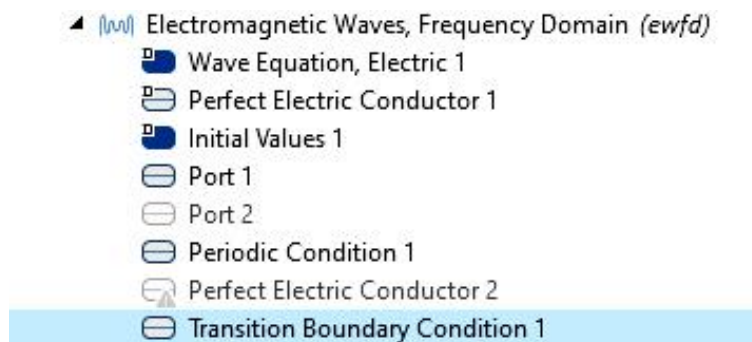
As propriedades elétricas utilizadas para o ar, prisma e SiO<sub>2</sub> foram obtidas através da referência [21] e, para o dielétrico, sua permissividade foi proporcional àquela definida para o SiO<sub>2</sub>. Além disso, a disposição dos materiais dielétricos, com suas respectivas permissividades, foi definida a fim de proporcionar a excitação de ondas plasmônicas no

grafeno pelo método de acoplamento de prisma. Os valores de permissividade para cada material estão presentes na Tabela 2.

**Tabela 2** Permissividade dos materiais para a configuração Otto e Kretschmann

| Material       | SiO <sub>2</sub> | Ar               | Prisma            | Amostra          |
|----------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Permissividade | $\epsilon_1 = 4$ | $\epsilon_2 = 1$ | $\epsilon_3 = 14$ | $\epsilon_4 = 2$ |

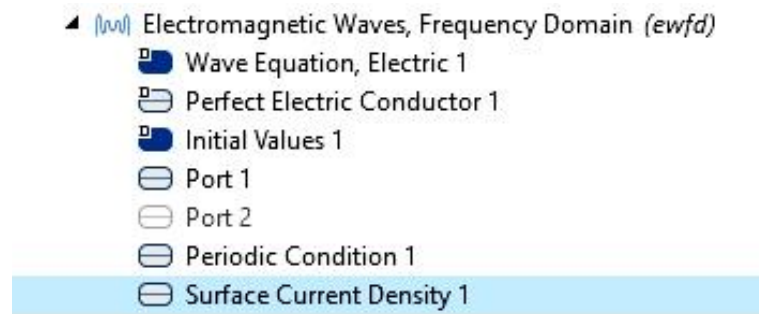
O grafeno é um material que não possui um modelo predefinido no *software* Comsol, porém existem formas consistentes de modelá-lo. Para este modelo, foram utilizadas duas condições de contorno. A primeira foi *Transition Boundary Condition*, encontrada no módulo *Eletromagnetic Waves, Frequency Domain*, como mostra a Fig. 18.



**Fig. 18** Condição de contorno *Transition Boundary Condition* selecionada no módulo de *Eletromagnetic Waves, Frequency Domain*.

Essa condição de contorno foi utilizada no plano de trabalho de PIBIC [70]. A mesma é aplicada na folha de grafeno com o intuito de substituir essa região por uma relação de impedância apropriada entre os campos elétrico e magnético na superfície do grafeno. Porém, ao ser aplicada juntamente com o modelo do sensor, não foram obtidos resultados coerentes quando comparado com o resultado analítico.

A segunda condição de contorno aplicada foi a *Surface Current Density*, apresentada na Fig. 19. Esta apresentou resultados bastante satisfatórios e, também é encontrada em *Eletromagnetic Waves, Frequency Domain*. Esta será explicada mais detalhadamente na Subseção 3.3.4.4.



**Fig. 19** Condição de contorno *Surface Current Density* selecionada no módulo de *Electromagnetic Waves, Frequency Domain*.

### 3.3.4 Física - RF Module

O *software* possui o *RF module* (Módulo de Rádio Frequência) para simulações envolvendo ondas eletromagnéticas, em aplicações de RF e micro-ondas, na óptica e na fotônica. As equações intrínsecas do eletromagnetismo (equações de Maxwell) estão disponíveis em todas as interfaces físicas. O módulo suporta todos os tipos de meio: linear, não linear, homogêneo, não homogêneo, isotrópico ou anisotrópico, podendo as estruturas modeladas terem qualquer tamanho. Também, é possível trabalhar com materiais dispersivos em relação a frequência e aqueles onde as suas propriedades possuem variação em função do tempo [69].

A propagação de ondas eletromagnéticas no espaço 3D e a análise completa do modo vetorial em 2D e 3D são interfaces físicas que envolvem as simulações de campos eletromagnéticos e trabalham com problemas de harmônicos de tempo ou modo próprio.

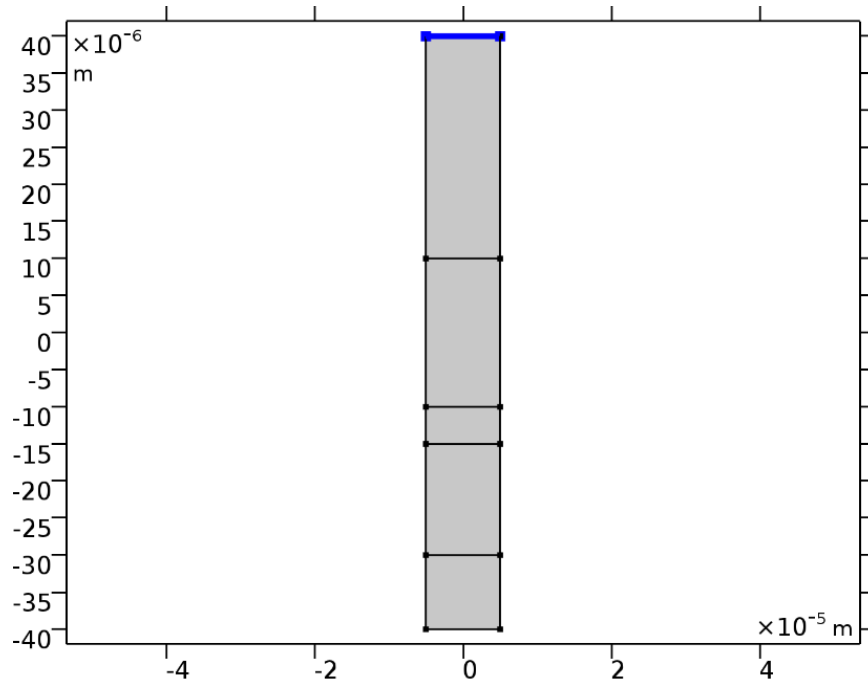
Para os problemas envolvendo o eletromagnetismo, é possível encontrar no módulo RF ferramentas completas para suas simulações. Além do mecanismo de pós-processamento, existem diagramas de campo distante e computação direta dos parâmetros S. Também, são aceitos materiais não homogêneos e completamente anisotrópicos, assim como materiais com propriedades de valores complexos [71]. Neste trabalho, para modelar numericamente o sensor, foi usado especificamente no Comsol, *Electromagnetic Waves, Frequency Domain*, que estão dentro da física de *RF module*.

### 3.3.4.1 *Eletromagnetic Waves, Frequency Domain* (Ondas Eletromagnéticas, Domínio da Frequência)

A modelagem numérica do sensor será feita utilizando a interface *Eletromagnetic Waves, Frequency Domain*, a qual é usada para resolver problemas que necessitam da solução completa da equação de onda para campos eletromagnéticos. Pois ela suporta algumas formas de estudos: *Frequency Domain, Eigenfrequency, Mode Analysis, and Boundary*. Será utilizado para a solução, juntamente com a interface física escolhida, o domínio da frequência (*Frequency Domain*) pois ele é usado para simulações que são realizadas para uma única frequência ou uma banda delas. Para a interface física escolhida, existem ferramentas padrões encontradas no software que representam o tipo de equação a ser resolvida, condição de contorno para superfícies metálicas e os valores iniciais utilizados para solução, são eles: *Wave Equation, Electric, Perfect Electric Conductor, e Initial Values*, respectivamente. Neste trabalho, além desses, serão utilizados outros tipos de condições de contorno, bem como a fonte de excitação para a modelagem do sensor. Estes serão apresentados a seguir:

### 3.3.4.2 Port (Porta)

O *port* é usado para definir a região de excitação de onda plana. Tal região está destacada na Fig. 20. Essa estrutura de excitação pode excitar e absorver modos específicos, também suporta cálculos de parâmetros de espalhamento para onda eletromagnética (parâmetros S). Como a onda que incide sobre o dispositivo é uma onda plana, foi escolhido no *software* o tipo de porta *Periodic*, visto que são aplicadas condições periódicas (condições de *Floquet*) nas direções  $x$  e  $y$ . Para a excitação do modo eletromagnético em *Port*, foi escolhido o campo magnético, sob a forma,  $\vec{H} = 1 \hat{a}_z$  A/m, cujo ângulo de incidência theta ( $\theta$ ) e a fase igual a 0.



**Fig. 20** Porta de incidência da onda eletromagnética definida no Comsol na estrutura.

### 3.3.4.3 Periodic Condition (Condição Periódica)

A condição *Periodic Condition*, aplica periodicidade ou antiperiodicidade entre dois limites ou mais de uma estrutura [71]. Na Fig. 21 é mostrado onde a condição foi aplicada na geometria do problema.

É necessário definir o tipo de periodicidade que será usado no modelo. Nesse modelo, é aplicado *Floquet periodicity*, pois nesse caso a onda plana interage com uma estrutura periódica [71].

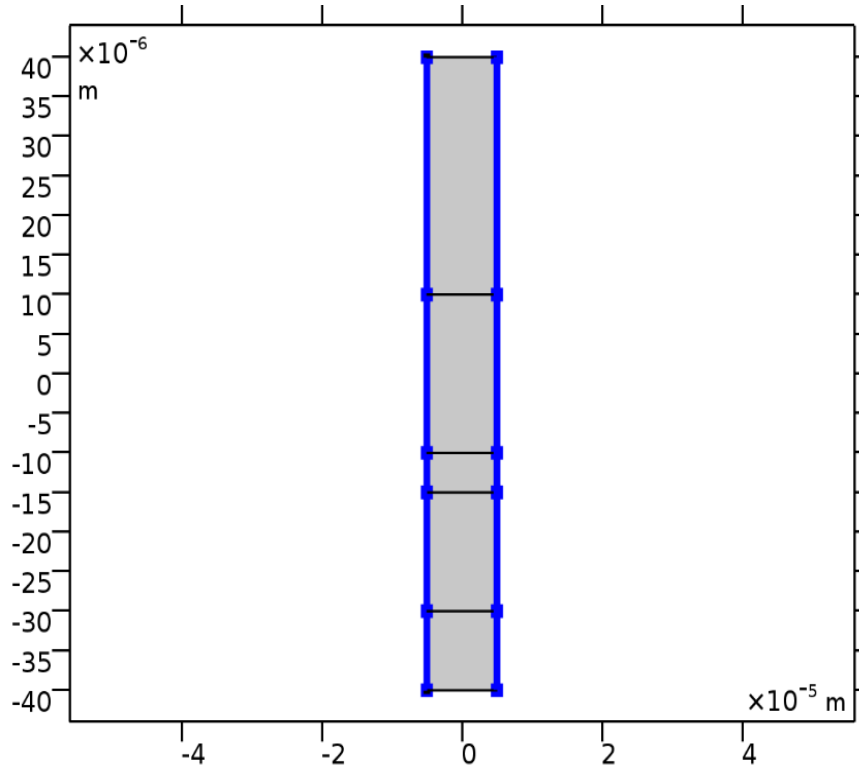


Fig. 21 Regiões onde foram definidas no Comsol a condição periódica na estrutura.

### 3.3.3.4 Surface Current Density (Densidade Superficial de Corrente)

A folha de grafeno é modelada pela condição de contorno *Surface Current Density*, produzindo uma densidade de corrente  $J_s$  (A/m) em sua superfície. Dessa forma, na superfície do grafeno existem apenas as componentes x e y para a densidade de corrente. Na direção z, as correntes são desprezadas, visto que esse material possui uma espessura infinitesimal. Além disso, através das equações de Maxwell, sabe-se que as componentes de campo tangenciais na interface (folha de grafeno), resulta em uma densidade de corrente apenas na superfície desta interface. Matematicamente, a condição de contorno *Surface Current Density* está descrita em (10) e (11):

$$-\mathbf{n} \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_s \quad (10)$$

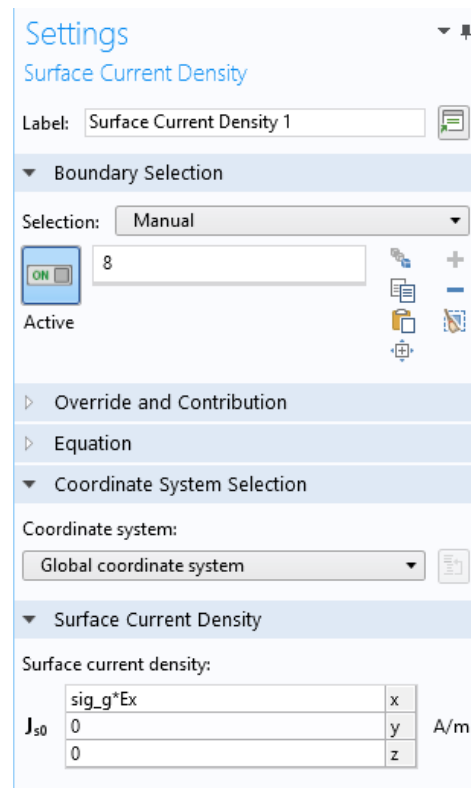
$$\mathbf{n}_2 \times (\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2) = \mathbf{J}_s \quad (11)$$

Uma vez que  $\vec{J}_s = \sigma^*(\omega)\vec{E}$ , em *Surface Current Density* é adicionada a expressão para a condutividade do modelo de Drude [21,72] para o grafeno.

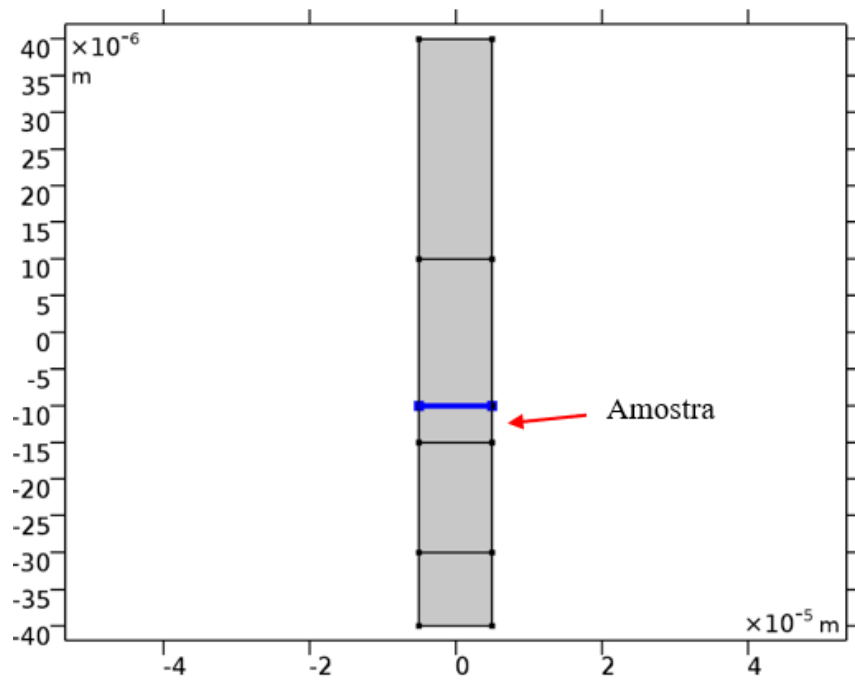
$$\sigma^*(\omega) = \frac{2q_e^2 k_B T}{\pi \hbar} \ln \left[ 2 \cosh \left[ \frac{\mu_c}{2k_B T} \right] \right] \frac{-j}{\omega - j\tau^{-1}} \quad (12)$$

onde  $\tau = 10^{-12} \text{ s}$  é o tempo de relaxação,  $\mu_c$  é o potencial químico,  $T = 300 \text{ K}$  é a temperatura,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\omega$  é a frequência dada em radianos/segundo,  $q_e$  é o valor da carga de um elétron e  $j$  é unidade imaginária.

Após selecionar *Surface Current Density* para o grafeno, como mostra a Fig. 19, é necessário inserir algumas configurações, tais como informar ao *software* a componente de excitação para  $\vec{J}_s$ , bem como defini-la por meio do produto da condutividade do grafeno e da componente de campo elétrico na direção de excitação adotada, como pode ser visto na Fig. 22. Na Fig. 23 é mostrada a condição de contorno aplicada na estrutura.



**Fig. 22** Configurações inseridas em *Surface Current Density*.



**Fig. 23** A condição de contorno *Surface Density Current* usada para definir o grafeno no sensor destacada na estrutura.

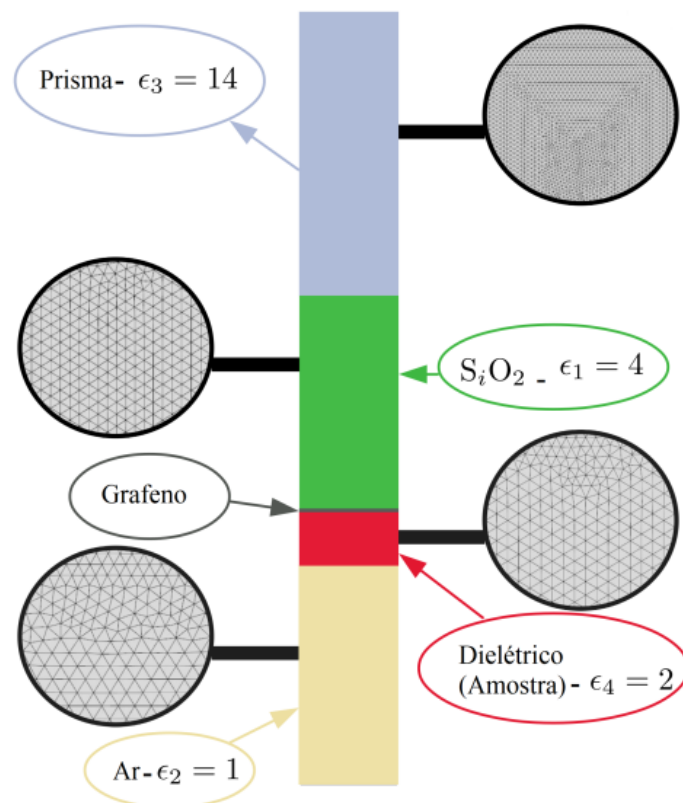
### 3.3.5 Malha

A malha é uma região que representa a estrutura física do modelo discretizado em elementos constituintes de nós. Em cada nó do domínio, são calculados os campos elétrico e magnético, utilizando-se o método dos elementos finitos no Comsol. Para a geometria 2D, o gerador de malha discretiza os domínios em elementos de malha poligonal (reunião de um número finito de regiões triangulares não-sobrepostas e coplanares). Na geometria formada pela estrutura do sensor, os limites foram discretizados em arestas de malhas (arestas da estrutura), chamados de elementos limites, os quais precisam estar em concordância com os elementos de malha dos domínios adjacentes.

Para definir o tipo de malha do sensor foi escolhido a função *physics - controlled meshing*. Com ela, o Comsol utiliza uma malha que, é controlada pela física do material, adaptando-se às suas configurações. Para se obter a malha apropriada para cada material, essa função considera as propriedades físicas de cada meio, bem como a banda de frequências a qual a solução é realizada, para este trabalho a banda de frequência foi definida de 0,5 a 4 THz [69].

Para o *Eletromagnetic Waves, Frequency Domain*, o tamanho máximo do elemento da malha deve ser limitado a uma fração do comprimento de onda para a correta representação dos meios considerados, geralmente adotando-se  $\lambda/8$  para o maior tamanho. O tamanho do domínio computacional (quantidade de elementos na malha) que pode ser simulado varia de acordo com a quantidade de memória disponível no computador.

O modelo de malha criado no Comsol para os dois sensores é mostrado na Fig. 24:

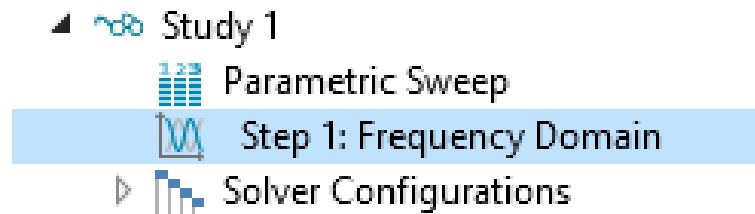


**Fig. 24** Estrutura em 2D modelada no Comsol Multiphysics 5.3a para simulações. A malha usada é destacada porque é muito fina.

### 3.3.6 Study (Estudo)

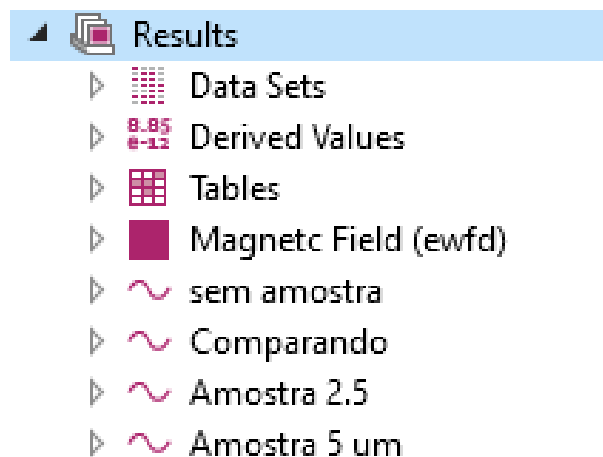
Por fim, após ser construída a geometria que representa a estrutura do sensor, definido os materiais, aplicada as condições de contorno e realizada a excitação do

problema, é preciso definir o tipo de estudo que será realizado pelo Comsol. Existem vários, alguns exemplos são: domínio do tempo, da frequência, autovalor, autovetor, etc. Neste caso, será utilizado o domínio da frequência, portanto é necessário selecionar em *Study* o *Frequency Domain*, mostrado na Fig. 25



**Fig. 25** *Frequency Domain* inserido em *Study* para realizar análises no domínio da frequência.

As simulações e suas variações em relação ao ângulo, potencial químico e frequência são definidos nesse momento, em *Parametric Sweep* e os resultados obtidos podem então ser analisados pela função *Results*, onde existem abas em que os gráficos podem ser plotados separadamente, como é mostrado na Fig. 26.



**Fig. 26** Função *Results* onde os resultados das simulações são apresentados.

## 4. RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados e analisados os resultados obtidos através do nó *Results*. Nesse nó, são analisados os resultados obtidos pela simulação proposta. Tais análises são realizadas através de gráficos em duas e/ou três dimensões. Dentre eles, podem-se citar: mapas de corrente, variação dos parâmetros  $S$  com a frequência; distribuições de campo elétrico ou magnético, etc. Além disso, é possível esboçá-los por meio da combinação de expressões e funções matemáticas.

No estudo de sensores, é comum utilizar os gráficos da refletividade e das distribuições de campo para caracterização do sensor, bem como o estudo dos parâmetros físicos e elétricos associados a este. Dessa forma, neste trabalho foram realizados estudos sobre a refletividade, a qual é obtida no *software* Comsol ao inserir a expressão  $abs(ewfd.S11)^2$ , onde  $ewfd.S11$  é o coeficiente de reflexão com relação à onda eletromagnética incidente. Esta função pode ser encontrada em *Results* → *Derived Values*. Ainda, foram analisadas as distribuições de campo magnético para o estudo do efeito de ondas plasmônicas produzidas pelo grafeno. Antes será apresentado o conceito de refletividade, de forma resumida, para utilizá-lo na obtenção dos resultados a serem apresentados nas seções posteriores.

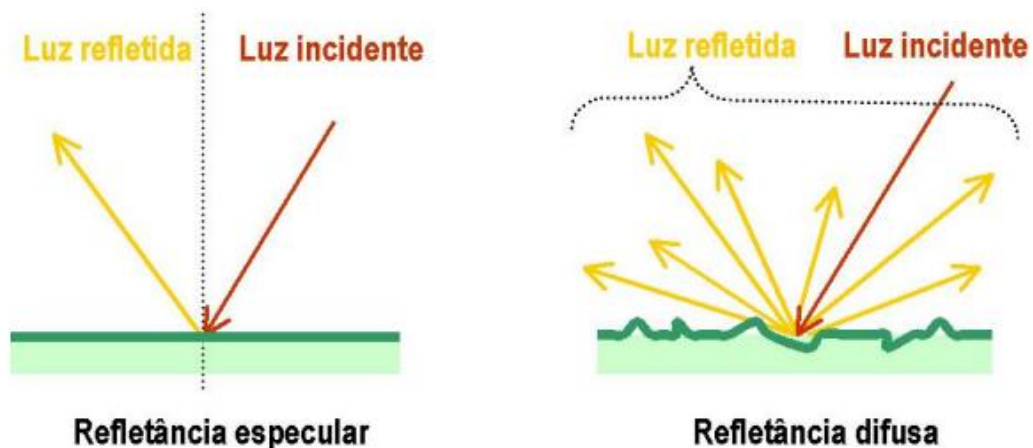
### ***Refletividade***

Os materiais detêm uma vasta gama de propriedades ópticas que geram uma fonte de informações de grande importância sobre a identidade de cada material. Cada material tem sua maneira de refletir, transmitir, refratar, dispersar e polarizar a luz em diferentes extensões, fornecendo assim um conjunto rico de pistas ópticas para que os materiais possam ser diferenciados uns dos outros [73].

Nos materiais, em sua maioria, a luz não é totalmente absorvida, portanto, uma parte é refletida da superfície, logo, as propriedades de refletância de uma superfície é umas das características ópticas mais importantes de um material. Quando uma superfície reflete a luz incidente, normalmente ela é espalhada em diversas direções, o que resulta em um padrão característico do material [74].

A refletividade é definida como a relação entre o fluxo eletromagnético incidente sobre uma superfície e o fluxo que é por ela refletido. Os materiais têm comportamentos

refletivos diferentes, pois isso depende da refletância especular e da difusa. A primeira acontece quando a superfície da amostra pode refletir toda a luz que incide num mesmo ângulo, se comportando com um espelho. Na difusa, a reflexão da luz pela superfície da amostra acontece em vários ângulos dispersos, em consequência de superfícies irregulares [73].



**Fig. 27** Comportamento de luz incidente em diferentes tipos de superfícies, produzindo refletância especular ou difusa (Adaptada de [73]).

A refletância dos materiais é influenciada pelas variáveis do meio ambiente que está inserido, assim como o material da superfície. Para o último, podemos considerar como exemplos, substratos rugosos, (onde a sua rugosidade é definida por micro irregularidades geométricas) pois eles podem apresentar uma refletância superficial menor em relação a um liso, isso se deve a efeitos geométricos e às partículas suspensas no ar que se acumulam nas partes irregulares das superfícies [74].

#### 4.1 Análise dos Resultados Obtidos

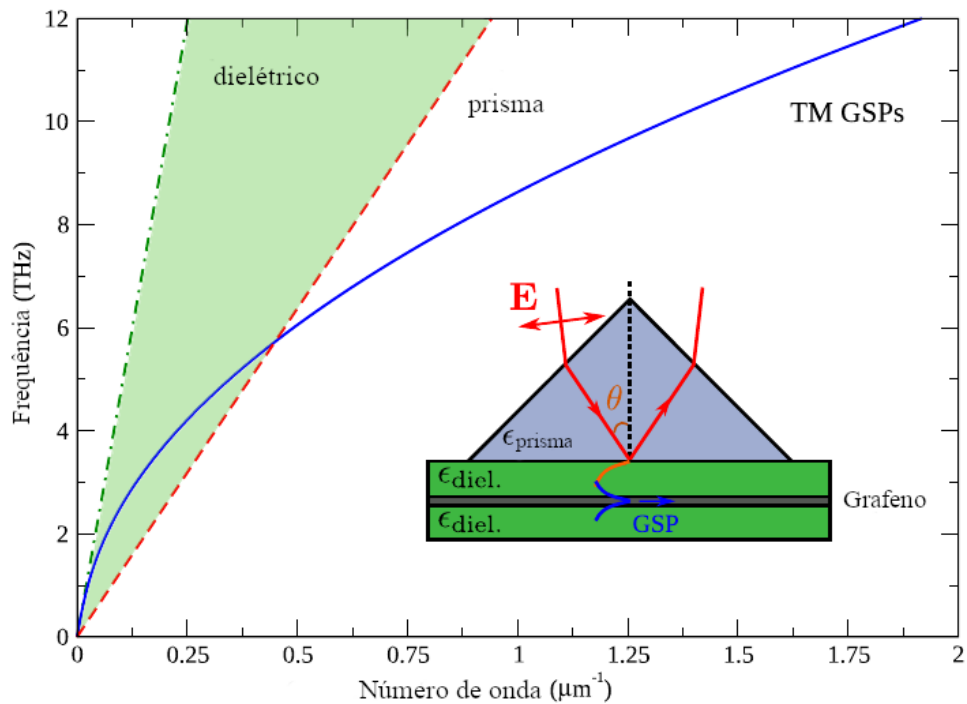
##### A. *Validação do modelo numérico para Configuração Otto*

Para a configuração Otto, serão apresentados os resultados de excitação e detecção de plamons polaritons de superfície (SPPs) de grafeno, pelo método de acoplamento de prima obtidos através do *software* Comsol. Os mesmos são validados pelos resultados apresentados em [21], onde são apresentadas equações analíticas para o cálculo da refletividade mostrada pela estrutura apresentada na Fig. 11.

Na Fig. 28 é apresentado o princípio do método de acoplamento de prisma para que o leitor entenda melhor os resultados obtidos para a configuração Otto. Nela, é apresentada a variação do número de onda plasmônico  $q$  em função da frequência para diferentes meios. Além disso, observa-se que o vetor de onda para luz incidente produz excitação de ondas SPPs, sempre que sua componente no plano

$$q = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{prisma}} \sin \theta \quad (13)$$

corresponder ao número de onda SPP no grafeno. Dessa forma, na equação 13,  $\theta$  deve ser maior que o ângulo limite para que ocorra reflexão interna total e, obviamente,  $\epsilon_{prisma}$  é a maior permissividade presente na estrutura que compõe o sensor. Os dielétricos inseridos para criar a estrutura do sensor no *software* foram: prisma, com permissividade de  $\epsilon_3 = 14$ , o ar com  $\epsilon_2 = 1$  e  $\text{SiO}_2$  com  $\epsilon_1 = 4$ .

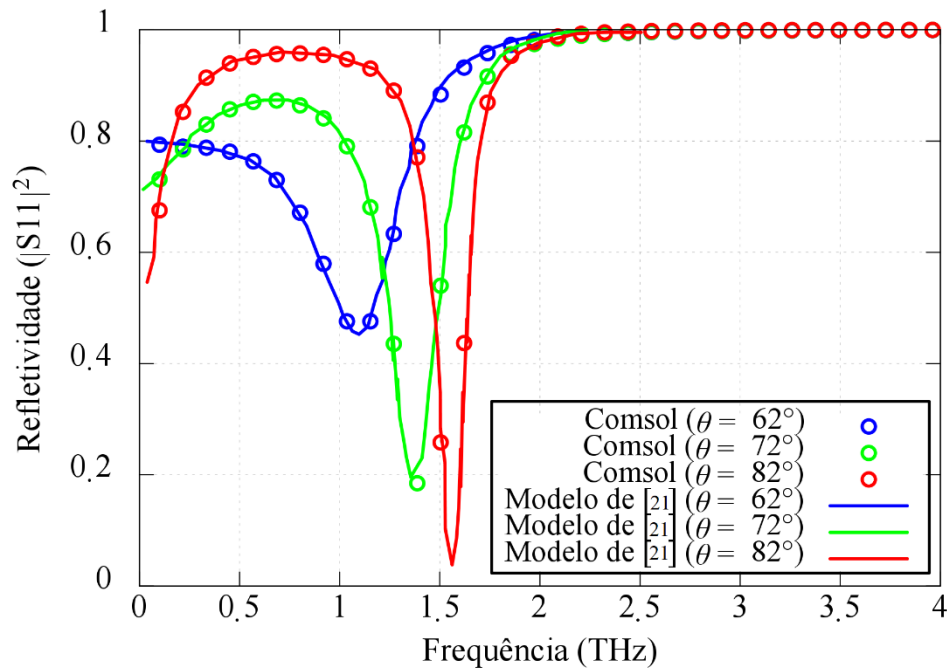


**Fig. 28** Princípio do método de acoplamento de prisma para excitar GSPs (*Graphene Surface Plasmons*), por tunelamento de ondas eletromagnéticas evanescentes, onde seu diagrama esquemático é apresentado. O grafeno possui potencial químico  $\mu_c = 0,45 \text{ eV}$ , estando entre duas camadas dielétricas com  $\epsilon = 1$  e o prisma com  $\epsilon = 14$  (Adaptada de [21]).

As Figs. 29 e 30 ilustram a refletividade do sensor em função do ângulo de incidência  $\theta$  e do potencial químico  $\mu_c$ , respectivamente, calculados pela Comsol e os resultados obtidos pelo modelo analítico apresentados em [21]. Para a Fig. 29, nota-se

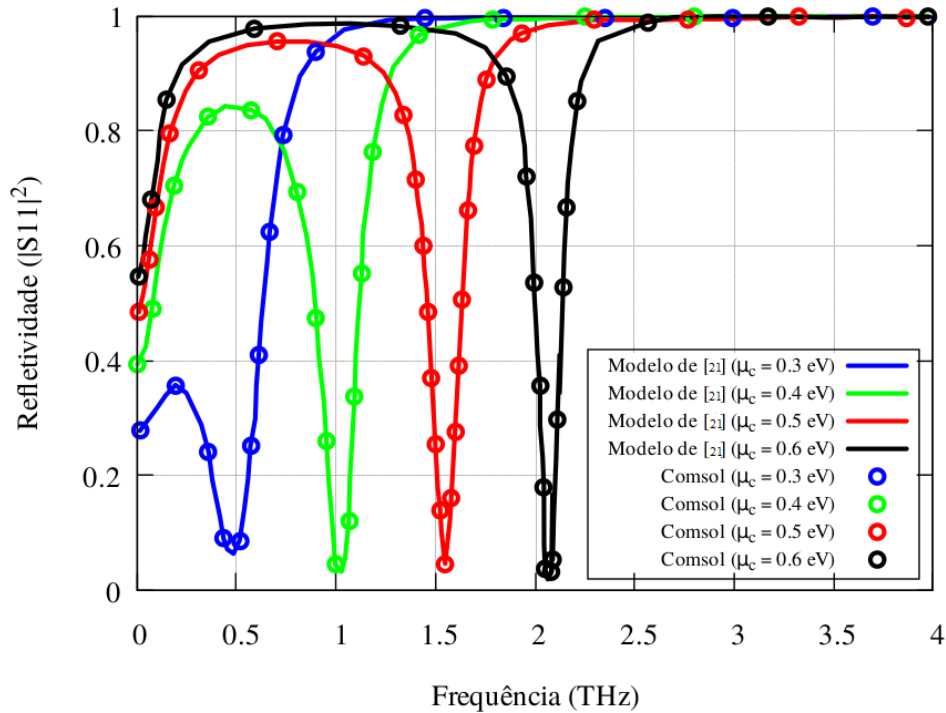
que a frequência de ressonância é deslocada em direção a valores mais altos à medida que aumenta os valores de  $\theta$ , logo a frequência de excitação correspondente também aumenta.

Na Fig. 29, para  $\theta = 62^\circ, 72^\circ$  e  $82^\circ$ , as ressonâncias ocorrem em 1,1, 1,4 e 1,5 THz, respectivamente. Nestes resultados, o potencial químico foi fixado em  $\mu_c = 0,5$  eV. Isso mostra que é possível controlar os níveis de refletividade na estrutura variando o ângulo da luz incidente ( $\theta > \theta_c$ ), para um determinado valor fixo de  $\mu_c$ .



**Fig. 29** Refletividade *versus* frequência e ângulo de incidência  $\theta$  para a estrutura presente na Fig. 11. Nestes resultados, fixa-se  $\mu_c = 0.5$  eV.

Na Fig. 30 é verificada a dependência do potencial químico nos espectros de refletância. Onde o ângulo de incidência foi fixado em  $\theta = 82^\circ$ , com os potenciais químicos variando de  $\mu_c = 0.3$  a  $0.6$  eV ao passo de  $0.1$  e variando-se a frequência de  $0.5$  a  $4$  THz.



**Fig. 30** Refletividade versus frequência e potencial químico para a estrutura da Fig. 1. Nestes resultados, fixamos  $\theta=82^\circ$ .

Devido à alteração do caráter metálico no grafeno, através da variação do potencial químico, essa propriedade é de fundamental importância para a inclusão desse material no projeto de sensores. É possível notar uma boa concordância entre os resultados. Para cada valor de  $\theta$  e  $\mu_c$ , as ressonâncias plasmônicas no grafeno estão em frequências diferentes, onde a refletividade é mínima, a menor refletividade observada foi em 2,2. Nesses pontos de mínima, as ondas SPP são excitadas. Essa queda mais acentuada no espectro de refletância, tal como ilustram as Figs. 29 e 30, constitui uma marca registrada da excitação do GSP (*Graphene Surface Plasmons*) [21].

### **B. Resultados para a Configuração de Kretschmann**

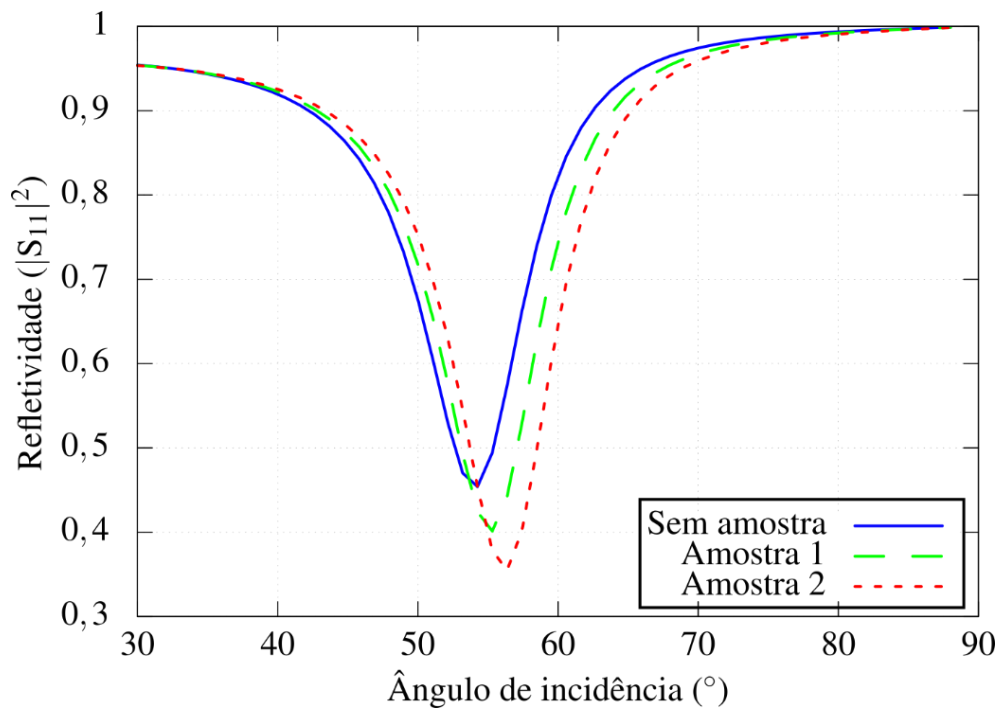
Na Fig. 31, é apresentado o gráfico de refletividade do sensor, comparando-se seu comportamento sem a amostra e com duas amostras de diferentes espessuras. A primeira com  $2,5 \mu\text{m}$  e a segunda com  $5 \mu\text{m}$ . Em ambos os casos, a permissividade foi definida como  $\epsilon_4 = 2$ .

O ângulo de incidência, para esse caso, varia de  $30^\circ < \theta < 90^\circ$  para uma frequência fixa de 1,1 THz, cuja frequência foi escolhida a partir dos resultados da Fig. 30, onde as mínimas refletividades observadas foram em 0,5, 1,1, 1,52 e 2,2, por ser uma

das menores refletividades, visto que o sensor projetado deve possuir alto coeficiente de transmissão na frequência ou banda de frequências escolhida. O potencial químico foi definido como  $\mu_c = 0,4$  eV.

A SPW (*Surface Plasmon Wave*) é muito sensível à variação do meio circundante [75]. Uma ligeira mudança no tamanho da amostra pode levar a uma mudança acentuada na curva de refletividade. Isto pôde ser observado nos resultados obtidos na Fig. 31.

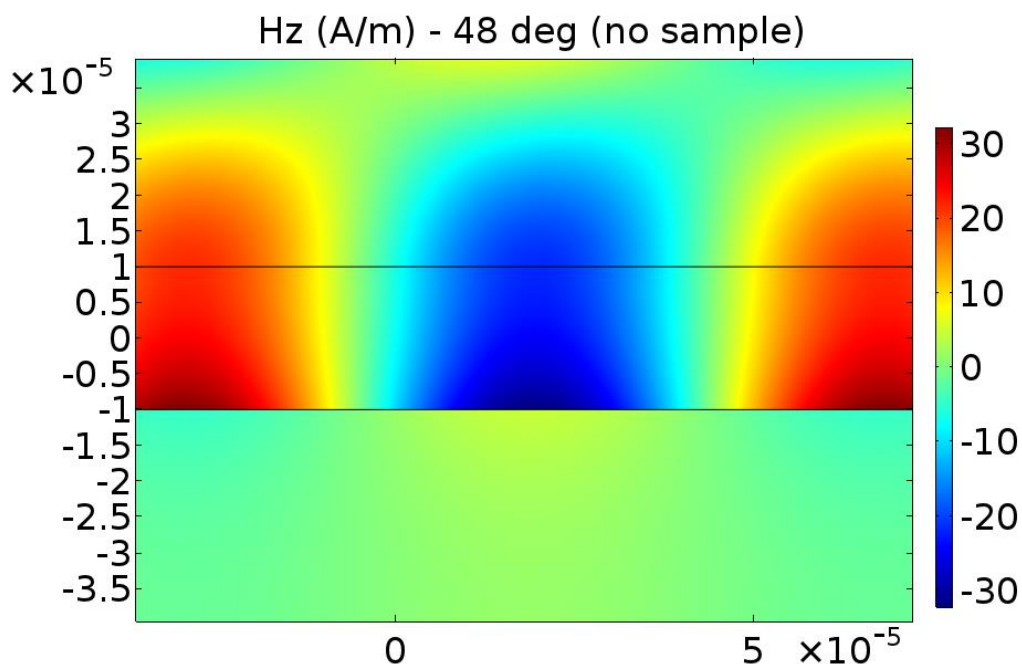
As curvas de refletividade na Fig. 31, que contêm a amostra, mostram um deslocamento em frequência com relação à curva sem ela. No caso com as amostras, temos que para a amostra 1, houve um deslocamento para a direita da curva. Esse deslocamento foi menor que o observado na amostra 2, onde houve uma maior variação da curva em relação ao caso sem amostra, assim como a diminuição da mínima refletividade. O nível de variação da curva de refletividade está relacionado à sensibilidade do sensor. Portanto, o tamanho da amostra está diretamente relacionado à sua sensibilidade. O ponto de operação ocorreu na frequência de 2THz, ou seja, onde ele será sensível e irá atuar.



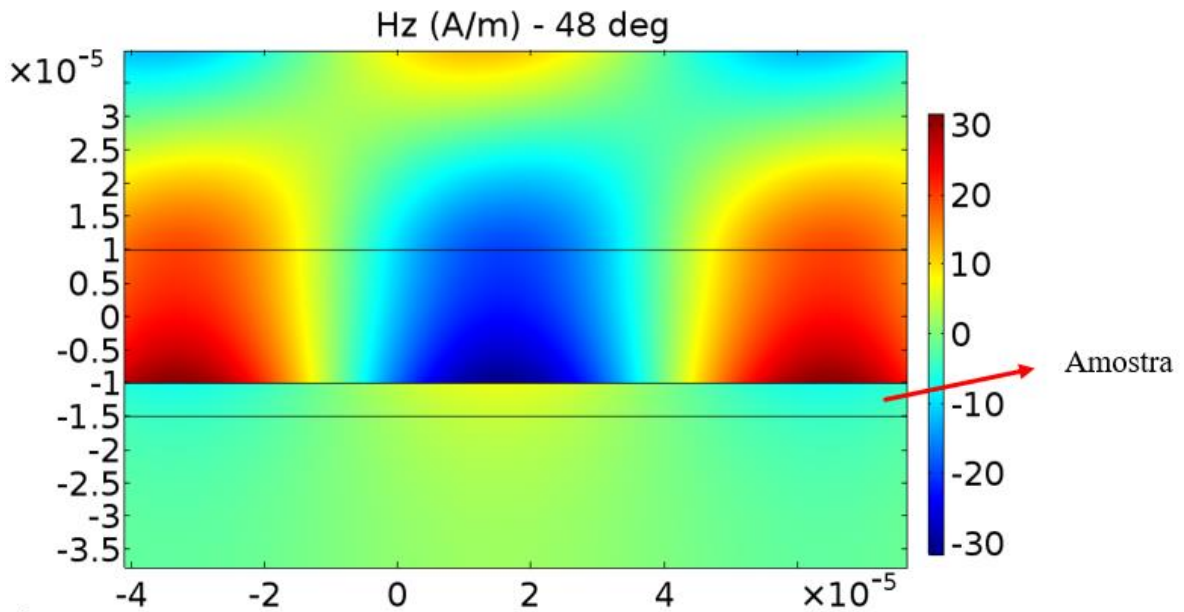
**Fig. 31** Curvas de refletividade com e sem amostras, em que a espessura dos casos amostrados é de 2,5 e 5  $\mu\text{m}$ , para as amostras 1 e 2, respectivamente. A frequência usada é 1,1 THz.

Ao analisar a curva de refletividade (curva SPR) ilustrada na Fig. 31, podemos obter informações úteis sobre as reações biológicas ou químicas correspondentes. Como exemplo, temos sensores bioquímicos [76] que, ao ocorrer mudança no meio dielétrico, o mínimo de reflexão é alterado. Essa mudança ocorre quando existe modificação no meio dielétrico, próximo à região onde está localizada a folha de grafeno, por uma alteração generalizada da concentração de uma solução que contenha um analito de interesse, ou pela ligação de um anticorpo ou molécula. A mudança do mínimo de refletividade pode ser usada na detecção de presença e/ou concentração do material bioquímico.

As Fig. 32 e Fig. 33 mostram a distribuição espacial da parte real da componente  $z$  de campo magnético,  $\text{Re}[H_z]$ , para uma frequência de 1,1 THz.



**Fig. 32** Distribuição da componente de campo magnético  $\text{Re}[H_z]$  para 1,1 THz, para o caso sem amostra.



**Fig. 33** Distribuição da componente do campo magnético  $\text{Re} [H_z]$  com a amostra 2 (espessura de  $5 \mu\text{m}$ ), para a frequência ressonante de  $1,1 \text{ THz}$ .

Na Fig. 33, vemos uma pequena variação na intensidade do campo magnético próximo à folha de grafeno, em ambos os lados, quando comparado com o caso sem amostra ilustrado na Fig. 32. Essa variação está relacionada à profundidade de penetração pelicular ( $\zeta$ ) definida por [21]. Matematicamente, esta profundidade é descrita por

$$\zeta_i = \frac{1}{\text{Re}\left(\sqrt{q_{SPP} - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_i}\right)} \quad (14)$$

onde o resultado obtido na Fig. 33 (com amostra) apresenta maior  $\zeta$  que o ilustrado na Fig. 32. Como a permissividade do substrato não varia, tem-se uma redução da constante de propagação do plasma ( $q_{SPP}$ ) que resulta na alteração da curva de refletividade mostrada na Fig. 31.

Os SPPs têm a capacidade de confinar o campo eletromagnético na direção normal à interface, nas escalas de comprimento de onda abaixo do limite de difração. Essa é uma característica importante de SPPs. De acordo com [21], sabe-se que no metal, e conseqüentemente no grafeno, a profundidade de penetração torna-se aproximadamente constante para comprimentos de onda abaixo da frequência de ressonância plasmônica de superfície (SPR) e pode ser de várias ordens de magnitude menor que no dielétrico.

Já para o dielétrico, a profundidade de penetração do campo eletromagnético aumenta de acordo com o aumento do comprimento de onda incidente [21]. Portanto à medida que o comprimento de onda aumenta (frequência diminui), perde-se a capacidade dos SPPs de confinar o campo eletromagnético. Apesar do confinamento de campo ser mais fraco em frequências menores, o comprimento de propagação correspondente é maior.

Os resultados apresentados para as duas configurações foram satisfatórios. A grande disparidade entre elas deve-se ao fato de existir um grande desafio na preparação da amostra para a configuração Otto, devido à pequena lacuna entre o prisma e o SiO<sub>2</sub> (camada de ar). Essa lacuna é necessária na constituição da geometria do sensor, o que dificulta suas aplicações de detecção em situações reais.

A maioria dos sensores é baseado na configuração de Kretschmann, sob o espectro de luz visível, onde o filme metálico é depositado diretamente na base do prisma (ver Fig. 12). Além disso, na frequência de THz, a parte imaginária da constante dielétrica da folha de grafeno é alta, portanto, a excitação de SPPs nessa configuração necessita de um prisma de índice de refração elevado.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho, são apresentados dois sensores plasmônicos baseados em grafeno, utilizando-se as configurações Otto e Kretschmann. A análise numérica foi realizada pelo método dos elementos finitos (FEM), através do *software* COMSOL *Multiphysics* 5.3a para obter os resultados das curvas de refletividade, para cada caso, e das distribuições de campo magnético. Para a configuração Otto, os resultados numéricos obtidos pelo *software* foram comparados com os analíticos encontrados na literatura.

Inicialmente, foi modelado o sensor na configuração Otto com os dados encontrados na literatura para validação do modelo numérico proposto e, conseqüentemente, comparação dos resultados. A primeira análise foi realizada para o sensor variando-se a frequência de 0,5 a 4 THz. Nesta configuração, a contribuição interbanda para a condutividade superficial do grafeno é desprezada, visto que para frequências abaixo de 10 THz, esta possui valor muito menor que a condutividade apresentada pelo termo de intrabanda. Sendo assim, a modelagem numérica de tal material tornou-se mais simples. Os valores do ângulo de incidência para onda eletromagnética foram:  $\theta = 62^\circ, 72^\circ, 82^\circ$ , para  $\mu_c = 0,5 \text{ eV}$ . Com os resultados obtidos, observou-se que as frequências de ressonâncias ocorreram em 1,1, 1,4 e 1,5 THz, respectivamente. Concluindo-se assim que a frequência de ressonância é deslocada para valores mais altos à medida que valores de  $\theta$  aumentam.

No segundo momento, foi estudado o comportamento do sensor ao variar a mesma faixa de frequências, porém variando-se os valores do potencial químico, sendo  $\mu_c = 0,3$  a  $0,6 \text{ eV}$  ao passo de  $0,1$  e o ângulo de incidência fixo em  $\theta = 82^\circ$  onde as mínimas refletividades observadas foram em 0,5, 1,1, 1,52 e 2,2. Dessa forma, foi verificada a dependência do potencial químico nos espectros de refletância.

Os resultados mostraram que o ponto de operação do sensor depende da frequência, ângulo de incidência e potencial químico da folha de grafeno. Além do que, obtiveram excelente concordância com os resultados oriundos de expressões analíticas para o cálculo da refletividade, encontrados na literatura. Essa validação foi necessária para uma modelagem satisfatória, no *software* numérico, de estruturas reais, pois a formulação analítica, necessária para validação do modelo, é feita para estruturas ideais, onde a folha de grafeno é modelada como sendo infinita e para dielétricos sem perdas. Já

para a modelagem numérica, como neste trabalho, onde foi utilizado um *software* comercial, a modelagem é feita considerando-se folhas finitas, podendo existir perdas na modelagem dos dielétricos que compõem o sensor.

A segunda parte do trabalho foi modificar a estrutura do sensor para configuração Kretschmann. Isso é feito de forma simples, apenas trocando-se a camada de SiO<sub>2</sub> pela de ar. Para essa configuração, foi investigada a sensibilidade do sensor em função da espessura de duas amostras. A primeira, com espessura de 2,5 μm e a segunda com 5 μm. Com relação ao ângulo de incidência da onda eletromagnética de excitação, este sofre variação no intervalo de  $30^\circ < \theta < 90^\circ$  para uma frequência fixa de 1,1 THz. Esta mesma frequência foi escolhida a partir dos resultados obtidos das simulações para a configuração Otto, por ser a frequência de ressonância ótima. O potencial químico foi definido como  $\mu_c = 0,4$  eV, também obtido de resultados anteriores. Foi observado que, uma ligeira mudança no tamanho da amostra, leva a uma mudança na curva de refletividade. Portanto, o tamanho da amostra está diretamente relacionado à sensibilidade do dispositivo.

Em seguida, foi apresentada a distribuição da componente z de campo magnético ( $\text{Re}[H_z]$ ), para o modo TM, sem amostra e com amostra, respectivamente. Para esta análise, observou-se uma pequena variação na intensidade do campo magnético próximo à folha de grafeno, em ambos os lados, quando comparado com o caso sem amostra. Essa variação está relacionada à profundidade de penetração pelicular ( $\zeta$ ) (o caso com amostra apresenta maior  $\zeta$  que o caso sem a amostra). Como a permissividade do substrato não varia, temos uma redução da constante de propagação do plasma ( $q_{SPP}$ ) que justifica a alteração da curva de refletividade.

Portanto, a espessura da amostra tem uma influência considerável na curva de refletividade *versus* ângulo de incidência. Além disso, o material do prisma e a espessura da camada de SiO<sub>2</sub> também influenciam na resposta do sensor. Logo, para sua otimização, é necessário escolher os valores apropriados dessas variáveis no início da análise.

Conclui-se que a funcionalidade dos sensores plasmônicos de grafeno para frequências na faixa de terahertz é satisfatória e pode ser útil em várias aplicações. Isso é possível porque a ressonância plasmônica de grafeno apresenta alto confinamento de campo e é muito sensível às mudanças no meio ao redor da folha de grafeno.

As análises das técnicas apresentadas nesse trabalho podem servir como base para aplicações em estudos de interação biomoleculares, em detecção de analitos químicos e biológicos, biofísica e, por se tratar da faixa de terahertz, também são encontradas aplicações principalmente na detecção biológica e de segurança. Em suma, biossensores operando na faixa de terahertz são de particular interesse devido ao grande número de moléculas que têm seus modos vibracionais e rotacionais coletivos nessa faixa de frequência.

Para trabalhos futuros destacam-se as seguintes propostas:

1. Otimizar a precisão de detecção do sensor, com multicamadas de grafeno;
2. Melhorar a sensibilidade do sensor por dopagem química no grafeno;
3. Aplicar o método de duas cores para caracterizar amostras dielétricas;
4. Modelar sensor para a configuração SPCE em 2D no *software* COMSOL.

### **Trabalhos Publicados**

W. C. Silva, R. R. Paiva, G. T. C. Sousa and K. Q. Costa, “Graphene-Based Terahertz Plasmonic Sensor” *Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC), SBMO/IEEE MTT-S International*, Aveiro, Portugal, 2019.

## REFERÊNCIAS

- [1] Wood, R. (1902). XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4, pp. 396–402.
- [2] Fano, U. (1941). The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves), *Journal of the Optical Society of America*, 31, pp. 213–222. Zhao,
- [3] H., Guo, Q., Xia, F., and Wang, H. (2014). Two-dimensional materials for nanophotonics application, *Nanophotonics*, 4, pp. 128–142.
- [4] Rayleigh, L. (1907). III. Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood, *The London, Edinburgh, and Dublin Crookes, W. (1879). On radiant matter, Journal of the Franklin Institute*, 108, pp. 305–316.
- [5] Langmuir, I. (1928). Oscillations in ionized gases, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14, pp. 627–637.
- [6] Ritchie, R. H. (1957). Plasma losses by fast electrons in thin films, *Physical Review*, 106, pp. 874–881.
- [7] Tonks, L., and Langmuir, I. (1929). Oscillations in ionized gases, *Physical Review*, 33, pp. 195–210.
- [8] Bohm, D., and Pines, D. (1951). A collective description of electron interactions. I. Magnetic interactions, *Physical Review*, 82, pp. 625–634.
- [9] GLOBUS, Tatiana et al. Sub-millimetre wave absorption spectra of artificial RNA molecules. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 11, p. 1314, 2003.
- [10] XIANG, Yuanjiang et al. Highly sensitive terahertz gas sensor based on surface plasmon resonance with graphene. **IEEE Photonics Journal**, v. 10, n. 1, p. 1-7, 2017.
- [11] Anker, J. N., Hall, W. P., Lyandres, O., Shah, N. C., Zhao, J., and Duyn, R.P. V. (2008). Biosensing with plasmonic nanosensors, *Nature Materials* 7, pp. 442 – 453.
- [12] SHUR, M. et al. Plasmonic and bolometric terahertz graphene sensors. In: **SENSORS, 2013 IEEE**. IEEE, 2013. p. 1-3.
- [13] VERMA, Roli; GUPTA, Banshi D.; JHA, Rajan. Sensitivity enhancement of a surface plasmon resonance-based biomolecules sensor using graphene and silicon layers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 160, n. 1, p. 623-631, 2011.
- [14] XIANG, Yuanjiang et al. Highly sensitive terahertz gas sensor based on surface plasmon resonance with graphene. *IEEE Photonics Journal*, v. 10, n. 1, p. 1-7, 2017.
- [15] SRIVASTAVA, Triranjita; PURKAYASTHA, Amrita; JHA, Rajan. Graphene based surface plasmon resonance gas sensor for terahertz. *Optical and Quantum Electronics*, v. 48, n. 6, p. 334, 2016.
- [16] OTSUJI, Taiichi et al. Graphene active plasmonics and their applications to terahertz lasers and sensors. In: *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices Xi*. International Society for Optics and Photonics, 2014. p. 899327.
- [17] K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” in *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. World Scientific, 2010, pp. 11–19.

- [18] H.-S. P. Wong and D. Akinwande, *Carbon nanotube and grapheme device physics*. Cambridge University Press, 2011. Y. Zhao and Y. Zhu, “Graphene-based hybrid films for plasmonic sensing,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 35, pp. 14 561–14 576, 2015., in press.
- [19] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat Mater* 6 (2007) 183-191.
- [20] H.-S. P. Wong and D. Akinwande, *Carbon nanotube and graphene device physics*. Cambridge University Press, 2011.
- [21] P. A. D. Gonçalves and N. M. Peres, *An introduction to graphene plasmonics*. World Scientific, 2016.
- [22] K. Zaghbi, X. Song, A. Guerfi, R. Rioux, and K. Kinoshita, “Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal,” *Journal of power Sources*, vol. 119, pp. 8–15, 2003.
- [23] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. De Heer, “Carbon nanotubes—the route toward applications,” *science*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, 2002.
- [24] J. Gao, H. L. Wang, A. Shreve, and R. Iyer, “Fullerene derivatives induce premature senescence: A new toxicity paradigm or novel biomedical applications,” *Toxicology and applied pharmacology*, vol. 244, no. 2, pp. 130–143, 2010.
- [25] Y. Zhao and Y. Zhu, “Graphene-based hybrid films for plasmonic sensing,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 35, pp. 14 561–14 576, 2015., in press.
- [26] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science* 320 (2008) 1308-1308.
- [27] PASTRANA-MARTÍNEZ, Luisa et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono!. *Química*, v. 128, p. 21-27, 2013.
- [28] X. Luo, T. Qiu, W. Lu e Z. Ni, *Mater. Sei. Eng., R*, 2013, 74, 351-376.
- [29] M. Kin Fai, J. Longo, W. Feng e TF Heinz, *Solid State Commun.*, 2012, 152, 1341-1349.
- [30] BAO, Qiaoliang; HOH, Huiying; ZHANG, Yupeng (Ed.). *Graphene Photonics, Optoelectronics, and Plasmonics*. CRC Press, 2017.
- [31] E. S. Costa. Estudo da condutividade elétrica do grafeno e aplicações em dispositivos. ITEC – Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Belém - PA, 2016.
- [32] G. W. Hanson, “Dyadic Green’s functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 6, p. 064302, 2008.
- [33] I. Llatser, C. Kremers, A. Cabellos-Aparicio, J. M. Jornet, E. Alarcón, and D. N. Chigrin, “Graphene-based nano-patch antenna for terahertz radiation,” *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 10, no. 4, pp. 353–358, 2012.
- [34] A. Vakil and N. Engheta, “Transformation optics using graphene,” *Science*, vol. 332, no. 6035, pp. 1291–1294, 2011.
- [35] A. Y. Nikitin, F. Guinea, F. García-Vidal, and L. Martín-Moreno, “Edge and waveguide terahertz surface plasmon modes in graphene microribbons,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 16, p. 161407, 2011.
- [36] VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, Eudésio Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, 2016.
- [37] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Produção, propriedades e potencial do grafeno. *Carbon*. 2010, 48: 2127-2150.

- [38] K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," in *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. World Scientific, 2010, pp. 11–19.
- [39] SOARES, Felipe Bamberg et al. Análise numérica de antenas de grafeno na faixa de terahertz. 2016.
- [40] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312-1314, 2009.
- [41] ROMAGNOLI, Priscila et al. Grafeno em substratos transparentes dielétricos para aplicações fotônicas. 2017.
- [42] F. Schedin, AK Geim, SV Morozov, D. Jiang, EH Hill, P. Blake, KS Novoselov, detecção de moléculas individuais de gás adsorvido em grafeno, *Nat. Mater.* 6 (2007) 652-655.
- [43] L. Novotny, and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, 2nd ed., Cambridge: New York, 2012.
- [44] H. Raether, *Surface Plasmon on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer-Verlag: Berlin, 1988.
- [45] Roh, T. Chung, and B. Lee, "Overview of the characteristics of micro- and nano-structured surface plasmon resonance sensors," *Sensors*, vol. 11, pp. 1565-1588, 2011.
- [46] A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer: New York, 2007.
- [47] Ju et al. (2011)]. PROCURAR Ju, L., Geng, B., Horng, J., Girit, C., Martin, M., Hao, Z., Bechtel, H. A., Liang, X., Zettl, A., Shen, Y. R., and Wang, F. (2011). graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials, *Nature Nanotechnology* 6, pp. 630–634.
- [48] Grigorenko, A., Polini, M., and Novoselov, K. (2012). Graphene plasmonics, *Nature Photonics*, 6, pp. 749–758.
- [49] L. Novotny, and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, 2nd ed., Cambridge: New York, 2012.
- [50] Raether, H. (1988). Surface plasmons on smooth surfaces. In *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [51] Kreibig, U., and Vollmer, M. (1995). *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [52] Y. Zhao, X. Hu, G. Chen, X. Zhang, Z. Tan, J. Chen, R. S. Ruoff, Y. Zhu, and Y. Lu, "Infrared biosensors based on graphene plasmonics: modeling," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 40, pp. 17 118–17 125, 2013.
- [53] J. Wu, C. Zhou, J. Yu, H. Cao, S. Li, and W. Jia, "Design of infrared surface plasmon resonance sensors based on graphene ribbon arrays," *Optics & Laser Technology*, vol. 59, pp. 99–103, 2014.
- [54] Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, 81, pp. 109.
- [55] Koppens, F. H., Chang, D. E., and Garcia de Abajo, F. J. (2011). Graphene plasmonics: A platform for strong light–matter interactions, *Nano Letters*, 11, pp. 3370–3377.
- [56] Pendry, J. B. (2000). Negative refraction makes a perfect lens, *Physical Review Letters*, 85, pp. 3966.
- [57] Zheludev, N. I., and Kivshar, Y. S. (2012). From metamaterials to metadevices, *Nature Materials*, 11, pp. 917–924.
- [58] Atwater, H. A., and Polman, A. (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, 9, pp. 205–213.

- [59] Anker, J. N., Hall, W. P., Lyandres, O., Shah, N. C., Zhao, J., and Van Duyne, R. P. (2008). Biosensing with plasmonic nanosensors, *Nature Materials*, 7, pp. 442–453.
- [60] PAIVA, R. R. **Superfície Seletiva de Frequências Inteligente baseada em Grafeno**. Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Melo E Silva de Oliveira. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.
- [61] PEKEL, Ü.; MITTRA, R. A finite-element-method frequency-domain application of the perfectly matched layer (PML) concept. **Microwave and optical technology letters**, v. 9, n. 3, p. 117-122, 1995.
- [62] AZEVEDO, Alvaro Ferreira Marques. Método dos Elementos Finitos. 1ª Edição, Portugal: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2003.
- [63] SOUZA, Remo Magalhães. O problema dos elementos finitos aplicado a condução de calor. Material Didático. Núcleo de Instrumentação e Computação Aplicada à Engenharia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.
- [64] SILVA, Samuel. *Introdução ao método dos elementos finitos*. Notas de Aula– Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Unioeste, Foz do Iguaçu, 2009.
- [65] BATHE, Klaus Jorgen. *Finite Element Procedures*. Prentice Hall: New Jersey, 1996.
- [66] SOUTO FILHO, Marcello Varella. *Modelagem numérica de reforço estrutural em vigas de concreto armado*. 2002. 110 f. Mestrado (em engenharia de estruturas). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2002.
- [67] W. G. Jiang, R. Z. Zhong, Q. H. Qin, Y. G. Tong. *Homogenized Finite Element Analysis on Effective Elastoplastic Mechanical Behaviors of Composite with Im-Perfect Interfaces*. *International Journal of Molecular Sciences*, vol 15 (12), pg. 23389-23407, 2014.
- [68] PEKEL, Ü.; MITTRA, R. A finite-element-method frequency-domain application of the perfectly matched layer (PML) concept. **Microwave and optical technology letters**, v. 9, n. 3, p. 117-122, 1995.
- [69] COMSOL. COMSOL MULTIPHYSICS. [Online]. Available: [br.comsol.com](http://br.comsol.com).
- [70] LOPES J. T., LUZ B. E. K., SILVA C. W. & COSTA Q. K. **Manual Para Elaboração de Trabalhos Acadêmicos e Científico: Modelagem de Antenas de Grafeno no Comsol Através de Condição de Contorno de Impedância**. Tucuruí, 2015.
- [71] COMSOL. RF Module. [Online]. Available: [br.comsol.com](http://br.comsol.com).
- [72] B. D. Dawson, et.al, “*Measurement of plasmon dispersion in graphene: tunable graphene plasmonics*” American Physical Society, APS March Meeting, 2012.
- [73] IKEMATSU, Paula; UEMOTO, Kai Loh. “*Estudo da refletância e sua influência no comportamento térmico de tintas refletivas e convencionais de cores correspondentes*”. Universidade de São Paulo, 2007.
- [74] BRETZ, S.; AKBARI, H. “*Long-term performance of high-albedo roof coatings*”. *Energy and Buildings*, v. 23, p. 159-167, 1997.
- [75] XIANG, Yuanjiang et al. Highly sensitive terahertz gas sensor based on surface plasmon resonance with graphene. **IEEE Photonics Journal**, v. 10, n. 1, p. 1-7, 2017.
- [76] SONG, Bo et al. Graphene on Au (111): a highly conductive material with excellent adsorption properties for high-resolution bio/nanodetection and identification. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 3, p. 585-589, 2010.

[77] BONA, Jerry L. et al. Finite Element Methods for a System of Dispersive Equations. **Journal of Scientific Computing**, v. 77, n. 3, p. 1371-1401, 2018.