

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ANÁLISE NUMÉRICA DE SENSOR DE RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE  
SUPERFÍCIE BASEADO EM GRAFENO NA FAIXA DE TERAHERTZ

WÊNDRIA CUNHA DA SILVA

DM – 17/2022

UFPA / ITEC / PPGEE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

WÊNDRIA CUNHA DA SILVA

ANÁLISE NUMÉRICA DE SENSOR DE RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE  
SUPERFÍCIE BASEADO EM GRAFENO NA FAIXA DE TERAHERTZ

Dissertação submetida à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia elétrica da Universidade Federal do Pará para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica na Área de Eletromagnetismo Aplicado.

UFPA / ITEC / PPGEE  
Campus Universitário do Guamá  
Belém-Pará-Brasil

2022

**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)**

---

C972a Cunha da Silva, Wêndria.  
Análise Numérica de Sensor de Ressonância Plasmônica de  
Superfície Baseado em Grafeno na Faixa de Terahertz / Wêndria  
Cunha da Silva. — 2022.  
56 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Elétrica, Belém, 2022.

1. Ondas em Terahertz. 2. Sensor Plasmônico. 3. Grafeno.  
4. Configuração de Kretschmann. I. Título.

CDD 621.3

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**“Análise Numérica de Sensor de Ressonância Plasmônica de Superfície  
Baseado em Grafeno na Faixa de Terahertz”**

**AUTOR: WÊNDRIA CUNHA DA SILVA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, SENDO JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM: 24/06/2022

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Karlo Queiroz da Costa  
(Orientador – PPGEE/UFPa)

---

Prof. Dr. Nadson Welkson Pereira de Souza  
(Avaliador Externo – UNIFESSPA)

---

Prof. Dr. Marcos Benedito Caldas Costa  
(Avaliador Interno – PPGEE/UFPa)

**VISTO:**

---

Prof. Dr. Carlos Tavares da Costa Júnior  
(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPa)

*Este trabalho é dedicado à Deus, meus queridos pais e ao meu amor Bernard.*

# Agradecimentos

Agradeço Deus, por ter colocado em meu coração o sonho de me tornar mestre e por me dar forças e sabedoria para realiza-lo. Sou grata a cada dia por seu imenso amor e infinita bondade.

Aos meus pais por me incentivar e apoiar nessa trajetória. E em especial ao amor da minha vida, Bernard Bernardes, por estar ao meu lado em todo esse tempo, apoiando em cada detalhe do nosso cotidiano.

Ao professor e orientador Karlo Queiroz que me possibilitou essa oportunidade, por todo o suporte e conhecimento repassado, que contribuíram para meu amadurecimento acadêmico.

Aos meus colegas Yago Gomes e André Felipe pela amizade e apoio durante a pesquisa.

A CAPES, pelo apoio financeiro em forma de bolsa.

*“Não fui eu que ordenei a você?  
Seja forte e corajoso! Não se apavore, nem desanime,  
pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar*  
**JOSUÉ, 1:9**

# Resumo

Este trabalho propõe um sensor de índice de refração plasmônico em Terahertz baseado em Single-Layer Graphene operando como refratômetro na faixa de Terahertz. A configuração utilizada é Kretschmann, onde uma das variáveis que monitora a refletividade é o potencial químico. O sensor foi analisado através do método dos elementos finitos (FEM), utilizando o modelo baseado em estruturas bidimensionais. Foram calculadas as refletividades e as distribuições do campo magnético para diferentes parâmetros, tais como a espessura da amostra, frequência de operação, ângulo de incidência, variação do potencial químico e da permissividade elétrica.

Primeiramente foi feito um estudo para determinar a melhor frequência de operação, ângulo de incidência do sensor e espessura mínima que a amostra deveria possuir. Posteriormente comparou-se o modelo numérico com o analítico obtido através de duas literaturas. A partir dos resultados numéricos foram feitas análises paramétricas para verificar as variações na sensibilidade, largura a meia altura (FWHM) e resolução, todos parâmetros de qualidade do dispositivo. Os resultados numéricos são comparados com conceitos teóricos disponíveis na literatura e em trabalhos publicados recentemente.

**Palavras-chave:** Ondas em Terahertz, Sensor Plasmônico, Grafeno, Configuração de Kretschmann.



# Abstract

This work proposes a Terahertz plasmonic refraction index sensor based on Single-Layer Graphene operating as a refractometer in the Terahertz range. The configuration used is Kretschmann, where one of the variables that monitors the reflectivity is the chemical potential. The sensor was theoretically analyzed by the finite element method (FEM), using a bidimensional-based model structure. In it, the reflectivities and the field distributions were calculated for different parameters, such as sample thickness, operating frequency, incidence angle, chemical potential variation and electrical permittivity.

Firstly, a study was made to determine the best operating frequency, the sensor's angle of incidence and minimum sample thickness that the sample should have. Subsequently, the numerical model was compared with the analytical model obtained through two literatures.. From the numerical results, parametric analyzes were performed to verify variations in sensitivity, full width at half maximum (FWHM) and resolution, all parameters of device quality. Numerical results are compared with theoretical concepts available in the literature and in recently published works.

**Keywords:** Terahertz waves, Plasmonic Sensor, Graphene, Kretschmann Configuration.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Geometrias da estrutura multicamada planar para excitação de onda SPP por meio de feixe de luz tridimensional a partir de acoplamento de prisma nas configurações na Kretschmann. L representa a fonte de excitação modelada por um laser e D representa o detector do feixe refletido na interface metal. Destaque para o decaimento exponencial do campo nas camadas a partir da interface de excitação da onda SPP	14
Figura 2 – Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno. . . . .	17
Figura 3 – 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. . . . .	20
Figura 4 – Distância entre retículos e átomos de carbono C-C. . . . .	20
Figura 5 – Rede cristalina do grafeno em forma de favo de mel. A célula unitária primitiva é o paralelogramo equilátero (linhas tracejadas) com uma base da rede Bravais de dois átomos denominados como A e B. . . . .	22
Figura 6 – Rede recíproca. A área sombreada é a zona de Brillouin está localizada no meio. . . . .	23
Figura 7 – Banda de valência em azul e em verde a banda de condução. São as condutividades formadas a partir das interações intrabanda e interbanda.	24
Figura 8 – Dispersão de elétrons linear. Banda de condução e banda de valência, degeneradas, pelo modelo de ligação forte, se tocando no ponto de energia zero. b) Vetores de ondas próximos a energia de Fermi. . . . .	25
Figura 9 – Parte real da condutividade superficial intrabanda em função da frequência. Com valores de $T = 300 K$ e $\tau = 0,5ps$ . . . . .	26
Figura 10 – Parte Imaginária da condutividade superficial intrabanda em função da frequência. Com valores de $T = 300 K$ e $\tau = 0,5ps$ . . . . .	26
Figura 11 – Propriedades do grafeno e suas aplicações em soluções de energia. . . .	28
Figura 12 – (a) Hibridação do grafeno na ligação $\sigma$ . b) Ligação $\pi$ , seis ligações dos átomos de carbono com os átomos de H. . . . .	29
Figura 13 – Conceito de sensores de ressonância de plasmon de superfície . . . . .	33
Figura 14 – Intensidade da onda de luz interagindo com um plasmon de superfície em função do ângulo de incidência para dois índices de refração diferentes de superstrato. . . . .	33

Figura 15 – Intensidade da onda de luz interagindo com um plasmon de superfície em função do comprimento de onda para dois índices de refração diferentes de superstrato. . . . .	34
Figura 16 – 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. . . . .	36
Figura 17 – Configuração Kretschmann para excitação de ondas SPP no grafeno, localizado na interface entre SiO <sub>2</sub> e a amostra. . . . .	37
Figura 18 – Estrutura em 2D modelada no Comsol Multiphysics 5.3 <sup>a</sup> para simulações. As malhas utilizadas para cada região foram destacadas . . . . .	41
Figura 19 – Refletividade versus frequência $\mu_c = 0,5 eV$ para a estrutura da Figura 17, para os valores de $\theta = 62^\circ, 72^\circ$ e $82^\circ$ . . . . .	43
Figura 20 – Distribuição da componente de campo magnético Re [Hz] a) Para 1,66 THz; $\theta = 62^\circ$ . b) 1,85 THz, $\theta = 72^\circ$ , e c) 1,95 THz, $\theta = 82^\circ$ . . . . .	44
Figura 21 – Refletividade versus Potencial químico, variando $h = 1 - 10 \mu m$ e para os valores de permissividades: a) $\varepsilon = 2$ , b) $\varepsilon = 2$ e c) $\varepsilon = 4$ . . . . .	45
Figura 22 – Comparação das análises das refletividades da Figura 21 a), b) e c). . . . .	45
Figura 23 – Refletividade versus Potencial químico, para a frequência 1,66 THz, $\theta = 62^\circ$ , $\varepsilon = 2 - 4$ . . . . .	46
Figura 24 – Sensibilidade e variação do potencial químico em função do índice de refração do sensor proposto. . . . .	47
Figura 25 – Refletividade versus ângulo de incidência ( $\theta$ ), com $\mu_c = 0.9 eV$ e frequência de 1.5 THz. . . . .	48
Figura 26 – Zoom para comparação entre modelos. . . . .	48
Figura 27 – Distribuição da componente de campo magnético (Re[Hz]) com $\mu_c = 0,9 eV$ , 1,5 THz, $n_{s3} = 1,51$ e $\theta_{res} = 39,1999^\circ$ . . . . .	49

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Comparação dos métodos de preparação do grafeno. . . . .	18
Tabela 2 – Parâmetros da Condutividade do Grafeno . . . . .	40
Tabela 3 – Parâmetros Definidos no Software Comercial . . . . .	40

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos</b>	<b>15</b>
<b>1.2</b>	<b>Organização do Trabalho</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>GRAFENO</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Produção</b>	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>Estrutura do Grafeno</b>	<b>19</b>
2.2.1	A Rede Direta	21
2.2.2	A Rede Recíproca	22
2.2.3	Condutividade Superficial	23
2.2.4	Propriedades	27
2.2.5	Plasmônica no grafeno	29
<b>3</b>	<b>SENSOR PLASMÔNICO NA CONFIGURAÇÃO KRETSCHMANN</b>	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>Introdução</b>	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>Parâmetros característicos do Sensor</b>	<b>35</b>
<b>3.3</b>	<b>Descrição Funcional do Sensor</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>MODELAGEM NUMÉRICA DO SENSOR</b>	<b>39</b>
<b>4.1</b>	<b>Modelagem Numérica</b>	<b>39</b>
4.1.1	Discretização da Malha	40
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>42</b>
<b>5.1</b>	<b>Análise da Frequência e Ângulo</b>	<b>42</b>
<b>5.2</b>	<b>Análise da Espessura</b>	<b>44</b>
<b>5.3</b>	<b>Análise da Permissividade</b>	<b>46</b>
<b>5.4</b>	<b>Análise da Comparação Numérica e Analítica</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>50</b>
<b>6.1</b>	<b>Trabalhos futuros</b>	<b>50</b>
<b>6.2</b>	<b>Trabalhos Publicados</b>	<b>51</b>
	<b>Referências</b>	<b>52</b>

# 1 Introdução

A cada ano que passa a sociedade demanda por sistemas e dispositivos que possuam alto desempenho, baixo consumo e que sejam socialmente sustentáveis. Diante disso, o carbono e seus alótropos tornaram-se foco em vários estudos atuais, tendo em vista sua abundância e identificação em diversas aplicações, como por exemplo na área da eletroquímica [1].

A ciência dos materiais entrou em um estágio de rápido desenvolvimento, no início do século 21, nesse período o grafeno, um alótropo do carbono, passou a ser estudado por possuir alta estabilidade química e boa biocompatibilidade para ser utilizado como elemento de reconhecimento de moléculas. Possuindo excelente aplicação em biossensores, além de sensores de gás, sensores químicos, entre outros [2]. As excelentes características elétricas apresentadas pelo grafeno na região de THz tem possibilitado a pesquisa e desenvolvimento de biossensores e dispositivos eletromagnéticos baseados no fenômeno plasmônico [2]. A área de detecção biomédica é considerada uma de suas principais aplicações. 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. A área de detecção biomédica é considerada uma de suas principais aplicações. Os biossensores na faixa de frequência de Terahertz são de particular interesse, devido ao grande número de moléculas que têm seus modos vibracionais e rotacionais coletivos nessa faixa de frequência [3].

O grafeno, é um material formado por átomos de carbono dispostos em uma estrutura cristalina hexagonal, cuja forma é semelhante a um favo de mel [4]. Sua característica mais contrastante com relação aos outros alótropos do carbono, é o fato da sua espessura possuir uma única camada atômica de aproximadamente 0,345nm. Sua espessura é 300.000 vezes mais fina que uma folha de papel [4]. Uma outra característica do grafeno é que ele tem demonstrado suportar modos plasmônicos na faixa de Terahertz [5]. Na plasmônica existem os polaritons de superfície de plasma (SPP) que são ondas eletromagnéticas bidimensionais que se propagam na interface metal/dielétrico e apresentam decaimento exponencial do campo eletromagnético, na direção longitudinal à interface, em ambos os meios envolvidos [6]. Estas ondas de superfície surgem a partir do acoplamento entre o campo eletromagnético e o plasma de elétrons do metal. Com isso, a propagação da onda SPP gera oscilações coletivas de elétrons na direção normal à superfície metal/dielétrico e apresenta comprimento de onda inferior ao do campo de excitação [7].

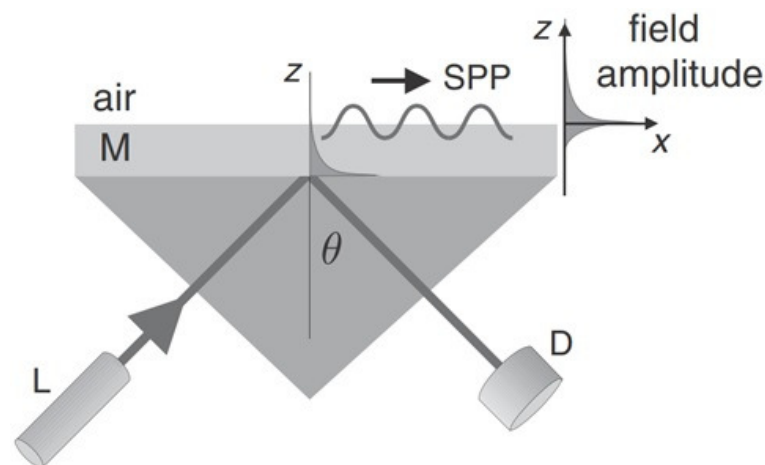
Existem dispositivos plasmônicos que podem ser baseados em grafeno, onde há um forte confinamento de onda, portanto, qualquer mudança nas características refrativas próximas a camada de grafeno produzem uma mudança na resposta plasmônica do

dispositivo, e assim está definindo o processo de sensoriamento [5]. Assim, o grafeno pode ser usado em projetos de sensores que se baseiam no fenômeno plasmônico..

Existem diversas configurações de sensores plasmônicos utilizados para medir as variações no índice de refração de uma amostra dielétrica (refratômetro). Em sua maioria, estes sensores operam na condição SPR (ressonância plasmônica de superfície), onde há propagação de ondas SPP sobre a camada de grafeno, que interage diretamente com a amostra de interesse [2][5].

Os sensores que são baseados em SPP são dispositivos fotônicos que permitem analisar pequenas mudanças nas variáveis envolvidas no acoplamento de onda de superfície SPP. Essa onda é excitada na interface entre metal-dielétrico, podendo estar relacionada com estímulos ou interações nas proximidades da estrutura do sensor. Tais sensores são usualmente chamados de sensores SPR [2]. Na aplicação de sensores SPR a configuração Kretschmann é mais utilizada, principalmente, devido à simplicidade de sua fabricação, baseada na prévia deposição de um filme fino de metal sobre o prisma [8], conforme mostra a Figura 1. O modelo geométrico da estrutura do sensor SPR na configuração Kretschmann é composto de um filme de metal entre dois dielétricos de diferentes permissividades [9].

Figura 1 – Geometrias da estrutura multicamada planar para excitação de onda SPP por meio de feixe de luz tridimensional a partir de acoplamento de prisma nas configurações na Kretschmann. L representa a fonte de excitação modelada por um laser e D representa o detector do feixe refletido na interface metal. Destaque para o decaimento exponencial do campo nas camadas a partir da interface de excitação da onda SPP



Fonte: Adaptado de [7].

Neste trabalho é proposto um sensor SPR baseado na configuração Kretschmann, com quatro camadas: Prisma/  $SiO_2$ / Amostra/ Ar. O grafeno é introduzido como elemento plasmônico entre as camadas de  $SiO_2$  e Amostra, além disso, devido a sua fina espessura, podemos modelá-lo como uma impedância superficial na interface entre os meios. O modelo foi simulado em um software comercial, que utiliza o método dos elementos finitos

(FEM). Devido a simetria geométrica apresentada pela estrutura, optou-se pela simulação numérica 2D, garantindo baixos custos computacionais. A partir destas simulações obtemos resultados de refletividade, campo magnético, e por fim foram feitas análises paramétricas dos parâmetros de qualidade do sensor proposto.

## 1.1 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo modelar numericamente um sensor plasmônico baseado em grafeno na faixa de Terahertz, utilizando a configuração Kretschmann, através do *software* COMSOL *Multiphysics*<sup>®</sup> que aplica o Método dos Elementos Finitos (FEM) para obtenção dos resultados e, desta forma, otimiza diferentes parâmetros que caracterizam o sensor. Como objetivos específicos, destacam-se:

- Modelar sensores SPR na configuração Kretschmann utilizando um *software*;
- Analisar os parâmetros de construção do sensor para otimizar seu desempenho: espessura da amostra, frequência de operação, ângulo de incidência, variação do potencial químico e permissividade elétrica.

## 1.2 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 é exposto uma visão geral de sensores. É mostrado os parâmetros característicos que serão estudados e a sua descrição funcional. Assim como o método de acoplamento de prisma que será utilizado como forma de excitação da onda plasmônica.

No Capítulo 4 são apresentados a modelagem numérica do sensor plasmônico na configuração Kretschmann. Também, são expostos os parâmetros para a condutividade do grafeno, os parâmetros utilizados na construção da estrutura e a discretização da malha gerada no COMSOL *Multiphysics*<sup>®</sup>.

O Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões para as curvas de refletividade e distribuições de campo magnético, obtidos pelas simulações do *software*, com o sensor plasmônico operando.



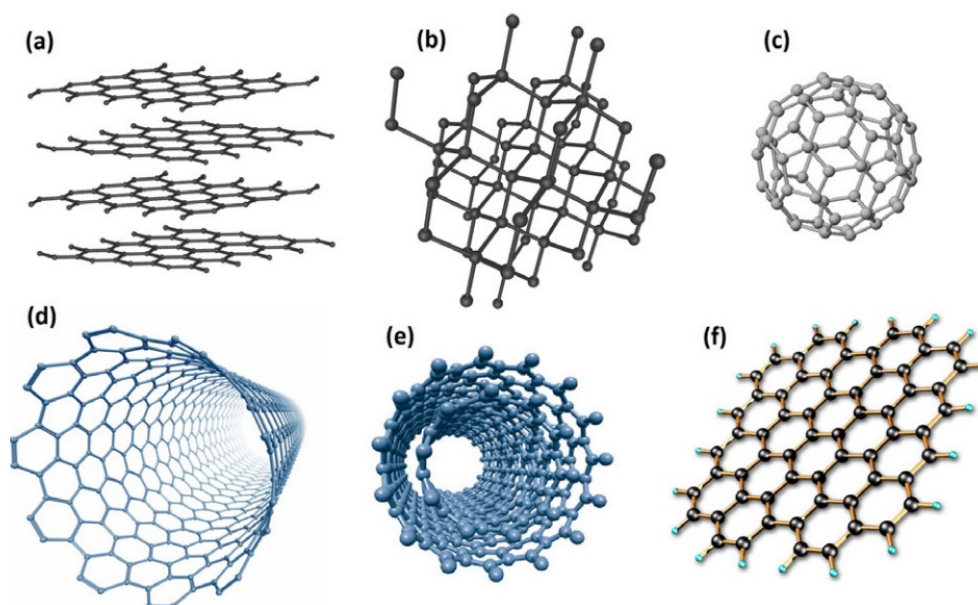
No Capítulo 6 é apresentada a conclusão e recomendações para trabalhos futuros. E, por fim, são apresentadas as principais referências bibliográficas.

## 2 Grafeno

O planeta Terra é rico em diversos elementos, um deles é o carbono, nome dado por Lavoisier em 1789, um elemento químico conhecido desde a antiguidade. Em quantidade, é o quarto que mais existe no Universo, sendo considerado o elemento mais dinâmico que a Tabela Periódica possui [10]. É possível ter diversos arranjos cristalinos e obter diferentes hibridizações:  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . Permite também um imenso número de moléculas. Na Figura 2 podemos observar diversas estruturas que o carbono pode tomar, de diferentes dimensões: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno [11]. O estudo do grafeno se deu inicialmente de forma teórica, pois o usavam para definir o cristal de grafite e o desenvolvimento de nanotubos de carbono. O cálculo da estrutura de banda do grafeno foi pesquisado bem antes dele ter sido descoberto experimentalmente, pois sua estrutura eletrônica e a relação de dispersão linear foram analisadas de forma teórica ainda em 1947 por Philip R. Wallace [10].

Os cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, Reino Unido, descobriram o grafeno em 2004. Por conta disso, em 2010 eles ganharam o Nobel de Física, pelas contribuições do seu trabalho: “Experimentos inovadores com respeito ao material bidimensional Grafeno”. A origem do nome “grafeno” se deu em 1962,

Figura 2 – Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.



Adaptado de [11].

o nome grafite foi ligado com o sufixo eno, pois existe uma dupla ligação no mesmo [1].

Os cientistas usaram o método chamado clivagem mecânica, que usa a esfoliação com fita adesiva, a mesma é usada para separar as camadas do grafite. Para finalizar o processo, a fita foi inserida em solvente orgânico para que uma única camada se desloque, obtendo assim o grafeno, que fica na interface do solvente e o ar.

## 2.1 Produção

A produção experimental do grafeno, baseia-se na remoção de uma única camada de grafite. Existem diversos métodos para isso, tais como: esfoliação mecânica, crescimento epitaxial sobre SiC, crescimento epitaxial CVD, redução do óxido de grafite, esfoliação em fase líquida, desenrolamento de nanotubos de carbono. Na Tabela 1 é mostrado mais detalhes sobre cada método.

Tabela 1 – Comparação dos métodos de preparação do grafeno.

Métodos de Preparação	Materiais de partida	Técnicas de Operação	Vantagens	Desvantagens
<b>Esfoliação mecânica</b>	HOPG (grafite pirolítico altamente orientado)	Scotch-tape	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento
<b>Crescimento epitaxial sobre SiC</b>	4H-/6H-SiC wafer	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura (1000°C) e UHV ( <i>ultrahigh</i> vácuo)	Produção em larga-escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento
<b>Crescimento epitaxial CVD</b>	Hidrocarbonetos (tal como CH <sub>4</sub> )	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento

<b>Redução química do óxido de grafite</b>	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, subsequente redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno
<b>Esfoliação em fase líquida</b>	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro
<b>Desenrolamento de nanotubos de carbono</b>	Nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento

Adaptado de [12].

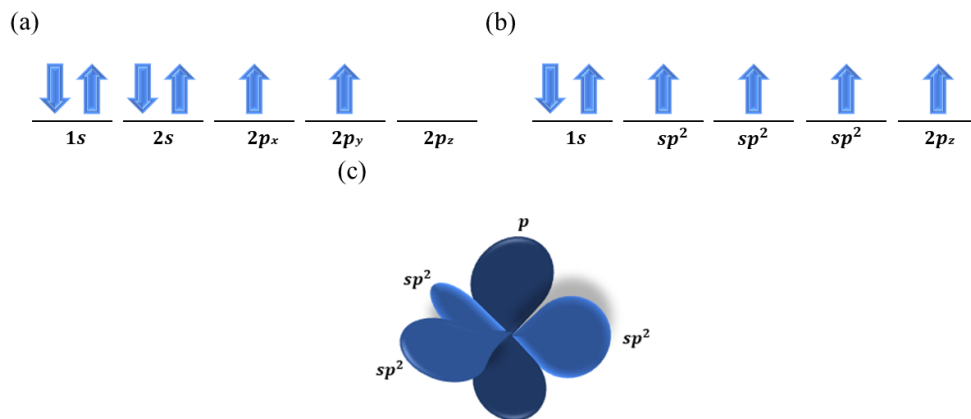
O grafeno apresenta vantajosa aplicação para ser usado como substrato de sensor, é possível observar isto em vários estudos que envolvem o processo de detecção de diversos tipos de analitos, como moléculas biológicas, gases e muitos compostos orgânicos e inorgânicos de aplicações eletroquímicas relacionadas à detecção e à energia. Como exemplo de trabalhos, temos: biossensores para detecção de glicose, maltose, frutose, dopamina, ácido úrico, ácido ascórbico, aminoácidos e DNA [1].

## 2.2 Estrutura do Grafeno

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  $1s^2 2s^2 2p^2$  [4]. 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 Figura 3 [13]. 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 Figura 3c), 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 [4].

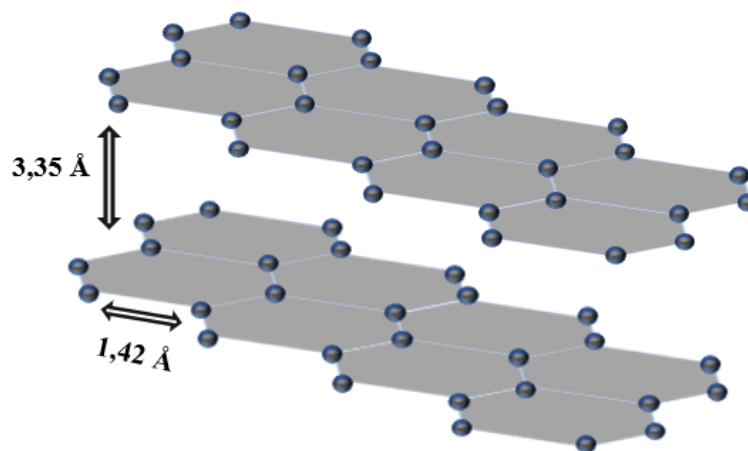
Figura 3 – Esquema que apresenta a distribuição eletrônica na camada de valência e os spins para: a) átomos de carbono, b) grafeno, onde um elétron do orbital s e dois dos orbitais p formam três orbitais híbridos entre si e em c) é ilustrado esses orbitais.



Fonte: Adaptado de [4].

O grafeno tem sua estrutura formada por átomos de carbono  $sp^2$  ligados e dispostos em um retículo bidimensional. A distância entre eles é de 3,35 Å e a ligação entre os átomos de carbono tem comprimento de 1,42 Å [14], conforme mostra a Figura 4.

Figura 4 – Distância entre retículos e átomos de carbono C-C.



Fonte: Autoria Própria.

### 2.2.1 A Rede Direta

A estrutura física do grafeno depende da disposição dos átomos de carbono para formação do cristal, sendo de fundamental importância o estudo de sua estrutura cristalina [15]. Nesse sentido, o grafeno apresenta um arranjo periódico de átomos de carbono. Estes podem ser descritos por meio de uma célula unitária, a qual é definida por meio de pontos (átomos) e por uma rede. A rede direta é construída por meio de repetição, sem que os átomos se sobreponham. Esta rede é uma rede de Bravais, levando em consideração que é necessário que ao olhar de qualquer direção para algum átomo que pertence a ela, a distribuição dos outros átomos seja a mesma [15].

A rede de Bravais para o grafeno é constituída por uma base de dois átomos, denominadas de A e B, como é possível ver na Figura 5, eles fornecem dois elétrons por célula unitária para definir as propriedades eletrônicas do grafeno. Tais átomos demonstram simetria somente se rotacionados por  $180^\circ$ . Na rede direta os vetores primitivos são  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , a distância entre dois átomos vizinhos é  $a_{c-c} \approx 1,42\text{Å}$  (comprimento da ligação carbono-carbono) e o parâmetro da rede (lado do paralelogramo equilátero) mede  $a = \sqrt{3}a_{c-c} = 2,46\text{Å}$  [4]. Os vetores unitários primitivos como definidos na Figura 5 são:

$$a_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad (2.1)$$

$$a_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.2)$$

sendo que  $|a_1| = |a_2| = a$ . Na Figura 5 é possível observar que cada átomo de carbono da rede está ligado a três átomos vizinhos. Através dos vetores-base primitivos pode-se medir a distância entre A e B e a posição referente aos outros átomos [4]:

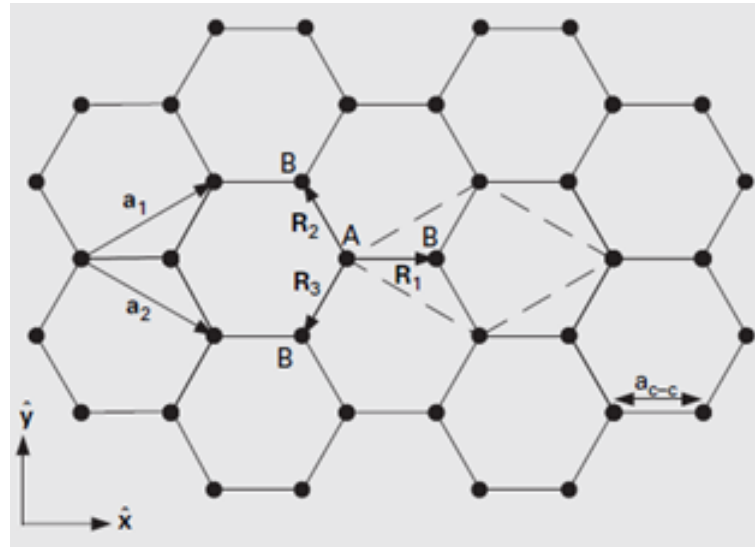
$$R_1 = \left( \frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right) \quad (2.3)$$

$$R_2 = -a_2 + R_1 = \left( -\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right) \quad (2.4)$$

$$R_3 = -a_1 + R_1 = \left( -\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right) \quad (2.5)$$

sendo que  $|R_1| = |R_2| = |R_3| = a_{c-c}$ .

Figura 5 – Rede cristalina do grafeno em forma de favo de mel. A célula unitária primitiva é o paralelogramo equilátero (linhas tracejadas) com uma base da rede Bravais de dois átomos denominados como A e B.



Fonte: Adaptado de [4].

### 2.2.2 A Rede Recíproca

O grafeno também possui a rede recíproca, que possui um formato hexagonal, porém esta é uma rede girada  $90^\circ$  quando relacionada à rede direta. Por meio dessa rede é possível estudar dados resultantes da difração de ondas eletromagnéticas que incidem nos materiais, assim como o desempenho das mesmas ao se propagarem dentro dos cristais de grafeno [15]. Portanto a rede recíproca é muito importante para a análise de diagramas de bandas de energia no grafeno. Podemos observar a rede recíproca na Figura 6. Os vetores recíprocos são dados por [4]:

$$b_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.6)$$

$$b_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.7)$$

sendo que  $|b_1| = |b_2| = 4\pi/\sqrt{3}a$ . Na Figura 6 é possível observar uma zona sombreada no hexágono central, esta é chamada zona de Brillouin, que é a ideia central na descrição das bandas eletrônicas dos sólidos. Os lados do hexágono são dados por  $b_{BZ} = b_1/\sqrt{3} = 4\pi/\sqrt{3}a$  e a área é dada por  $8\pi^2/\sqrt{3}a^2$ . Na zona de Brillouin possuem três pontos, um no centro ( $\Gamma$ ) no meio (M) e nos vértices (K), tais pontos contêm alta simetria, que devem ser levados em consideração para calcular as relações de dispersões e os vetores que descrevem a

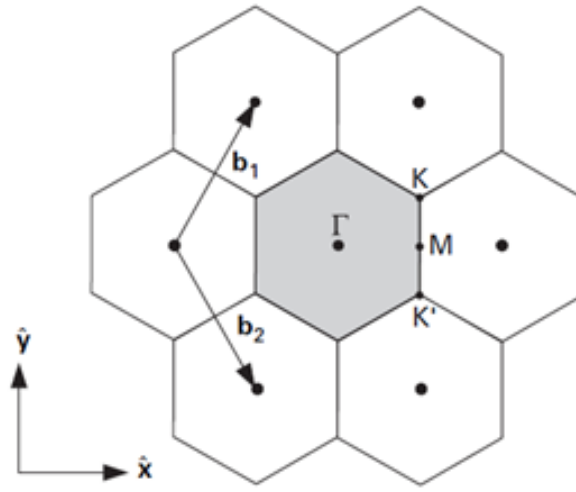
localização dos outros pontos em relação ao centro ( $\Gamma$ ) da zona que são [4]:

$$\Gamma M = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0 \right) \quad (2.8)$$

$$\Gamma K = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{3a} \right) \quad (2.9)$$

sendo  $|\Gamma M| = 2\pi/\sqrt{3}a$ ,  $|\Gamma K| = 4\pi/3a$  e  $|MK| = 2\pi/3a$ .

Figura 6 – Rede recíproca. A área sombreada é a zona de Brillouin está localizada no meio.



Fonte: Adaptado de [4].

### 2.2.3 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 [13]. 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  $f_d(\varepsilon) = \left( e^{\frac{\varepsilon - \mu_c}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}$  é a distribuição de Fermi-Dirac [16] é dada por:

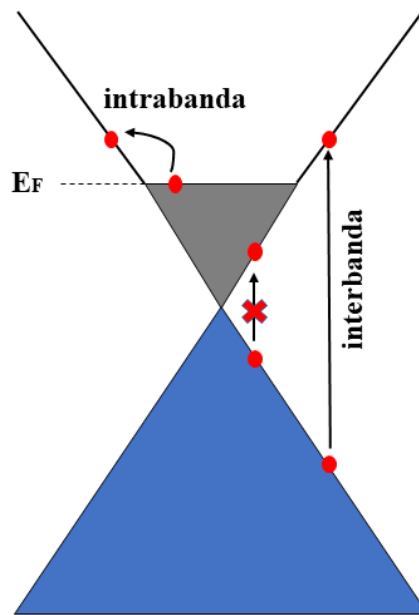
$$\tilde{\sigma} = (\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \frac{j q_e^2 (\omega - j2\Gamma)}{\mu \hbar^2} \left[ \frac{1}{(\omega - j2\Gamma)^2} \int_0^\infty \varepsilon \left( \frac{\partial f_d(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial f_d(-\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon - \int_0^\infty \varepsilon \left( \frac{f_d(-\varepsilon) - f_d(\varepsilon)}{(\omega - j2\Gamma)^2 - 4(\varepsilon/\hbar)^2} \right) d\varepsilon \right] \quad (2.10)$$



A condutividade é apresentada por dois termos, como ilustrados na Figura 7: a intrabanda, sendo descrito por transições dentro da banda de condução ou valência, e o de 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 [17], 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 [18]. Para o modelo de Drude, que relaciona a condutividade em função da frequência ótica  $\sigma(\omega)$ , são considerados 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 [19].

Figura 7 – Banda de valência em azul e em verde a banda de condução. São as condutividades formadas a partir das interações intrabanda e interbanda.

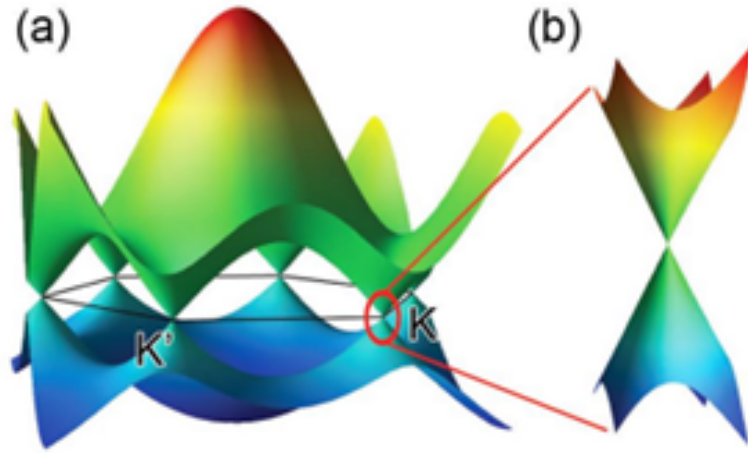


Fonte: Adaptado de [15].

As duas bandas do grafeno, a de condução e de valência, tocam-se na região chamada ponto de Dirac ou nível de Fermi [4], como pode ser observado no zoom da Figura 8, onde os dois cones de Dirac se tocam. Considerando a temperatura de  $0k$ , tem-se que nesse ponto, onde ocorre a intersecção dos cones, o nível energético está associado ao maior estado ocupado pelo elétron em um sólido em repouso [15]. E como acontece a intersecção dos pontos de Dirac, isso faz com que ele possa ser classificado como um material semimetálico. Isso se deve ao fato de que nos metais, em alguns níveis de energia ocorre a sobreposição das bandas de condução e de valência [15].

A condução dos elétrons no grafeno pode ser obtida através da velocidade de Fermi ( $c/300$ ), onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. Isso possibilita sua aplicação nas áreas da eletrônica e telecomunicação [15]. Como acontece a intersecção dos pontos de Dirac, isso faz com que ele possa ser classificado como um material semimetálico. Isso se deve ao fato de que nos metais, em alguns níveis de energia ocorre a sobreposição das bandas de condução e de valência [15].

Figura 8 – Dispersão de elétrons linear. Banda de condução e banda de valência, degeneradas, pelo modelo de ligação forte, se tocando no ponto de energia zero. b) Vetores de ondas próximos a energia de Fermi.



Fonte: Adaptado de [20].

A condutividade do grafeno, juntamente com os termos que a definem, é dada por [16]:

$$\sigma_g(\omega) = \sigma_{\text{intra}}(\omega) + \sigma_{\text{inter}}(\omega) \quad (2.11)$$

A condutividade superficial intrabanda é definida por:

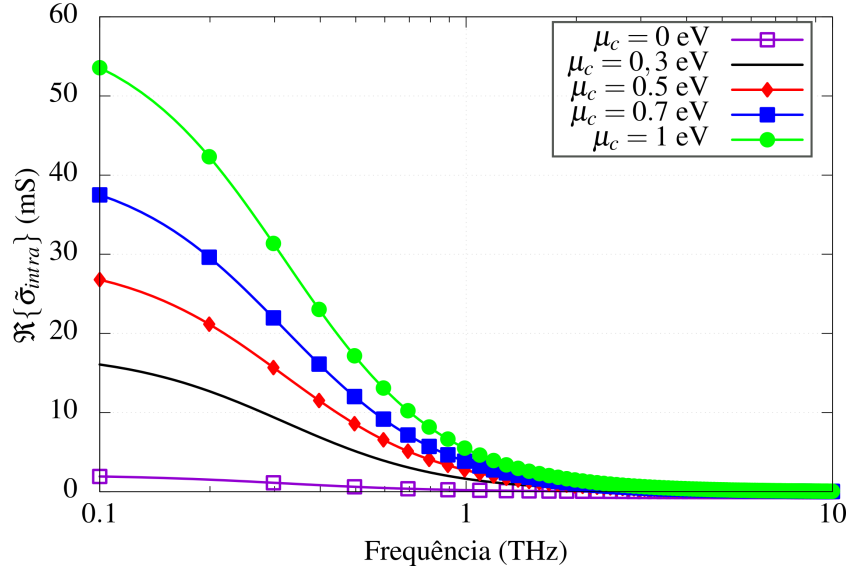
$$\tilde{\sigma}_{\text{intra}} = (\omega, \mu_c, \Gamma, T) = -\mathbf{j} \frac{q_e^2 k_B T}{\pi \hbar (\omega - \mathbf{j}2\Gamma)} \left( \frac{\mu_c}{k_B T} + 2 \ln \left( 1 + e^{\frac{-\mu_c}{k_B T}} \right) \right) \quad (2.12)$$

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,  $\hbar = h/2\pi$  é a constante reduzida de Planck e  $\mathbf{j} = \sqrt{-1}$ . Tem-se que:

$$\tilde{\sigma}_g(\omega) = \sigma'_{\text{intra}}(\omega) + \sigma''_{\text{inter}}(\omega) \quad (2.13)$$

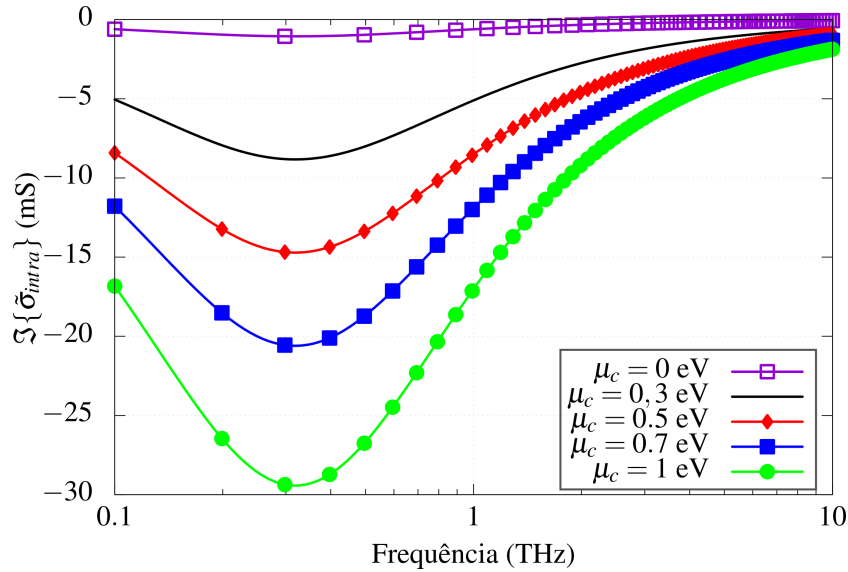
Além disso, nota-se que para  $\sigma'_{\text{intra}} > 0$  seu valor aumenta com o aumento gradativo do potencial químico  $\mu_c$  (Figura 9), e para  $\sigma'_{\text{intra}} < 0$  pode-se observar que ocorre o inverso com a parte imaginária, ao aumentar o potencial químico (Figura 10) [21].

Figura 9 – Parte real da condutividade superficial intrabanda em função da frequência. Com valores de  $T = 300 K$  e  $\tau = 0,5ps$ .



Fonte: Autoria Própria.

Figura 10 – Parte Imaginária da condutividade superficial intrabanda em função da frequência. Com valores de  $T = 300 K$  e  $\tau = 0,5ps$ .



Fonte: Autoria Própria.

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 [16].

É possível calcular o comprimento de onda plasmônico  $\lambda_{SPP}$  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 [16]:

$$\lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{\Re\{k_{SPP}\}} = \frac{v_g}{f} \quad (2.14)$$

onde o número de onda plasmônica é:

$$k_{SPP} = k_0 \sqrt{1 - \left(\frac{2}{\tilde{\sigma} \eta_0^2}\right)^2} \quad (2.15)$$

$\tilde{\sigma}$  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 [16].

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 [22]. Além disso,  $\Re\{k_{SPP}\}$  passa a assumir valores maiores que  $k_0$ , próximo à faixa de Terahertz ( $0,1 - 10THz$ ) [16].

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 [23], 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 (10), 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:

$$\tilde{\sigma}_{inter} = (\omega, \mu_c, \Gamma, 0) \approx -\frac{\mathbf{j} q_e^2}{4\pi\hbar} \ln \left( \frac{2|\mu_c| - (\omega - \mathbf{j}2\Gamma)\hbar}{2|\mu_c| + (\omega - \mathbf{j}2\Gamma)\hbar} \right) \quad (2.16)$$

Nota-se que para a taxa de espalhamento nula  $\Gamma = 0$ , a condutividade interbanda é puramente imaginária e para a condição  $2|\mu_c| < \hbar\omega$ ,  $\tilde{\sigma}_{inter}$  possuirá parte real e imaginária [16]. 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.

## 2.2.4 Propriedades

O grafeno possui uma estrutura eletrônica que produz várias propriedades, como por exemplo uma resistência mecânica maior que a encontrada no aço, condutividade térmica

mais elevada que do cobre, mobilidade eletrônica maior que o silício, um material mais leve que vários outros e área superficial maior que a encontrada no grafite, na Figura 11 está ilustrado algumas de suas propriedades [1]. 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 [24, 25].

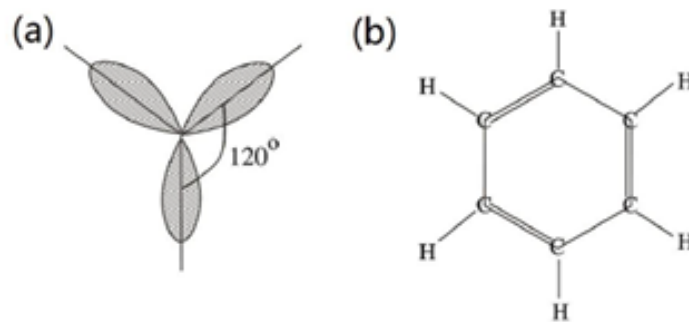
As propriedades mecânicas e a resistência desse material são justificadas por seis ligações covalentes realizadas pelos elétrons entre os átomos de carbono, com ângulos mútuos de  $120^\circ$  entre elas, do tipo  $\sigma$  [26], como ilustra a Figura 12 a). Já as propriedades eletrônicas, são justificadas 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 do tipo  $\pi$ , onde os elétrons são fracamente ligados ao núcleo, gerando assim elétrons deslocalizados, o que garante sua excelente propriedade condutiva [3], ilustrado na Figura 12 b). As propriedades dos elétrons em torno da energia de Fermi geralmente determinam as características dos dispositivos eletrônicos.

Figura 11 – Propriedades do grafeno e suas aplicações em soluções de energia.



Fonte: Adaptado de [1].

Figura 12 – (a) Hibridação do grafeno na ligação  $\sigma$ . b) Ligação  $\pi$ , seis ligações dos átomos de carbono com os átomos de H.



Fonte: Adaptado de [27].

### 2.2.5 Plasmônica no grafeno

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 [28]. A plasmônica ou nanoplasmônica é o estudo de ondas plasmônicas em nanoestruturas metálicas [29].

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 [30]. Ao compararmos o grafeno com materiais plasmônicos habituais, os GSPs no grafeno admitem alto nível de confinamento espacial e as perdas que estão propensos a sofrer são muito baixas, além de durabilidade ser maior e seu comprimento de propagação também [4].

O ouro (Au), prata (Ag), cobre (Cu) e alumínio (Al), são metais em 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 [31].

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 [7].

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 [7].

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 pela Equação 2.17 [32]:

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \quad (2.17)$$

tem-se que  $k_0$  é o vetor de onda da luz no espaço livre,  $\varepsilon_m$  é a permissividade relativa do meio e  $\varepsilon_d$  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  $\varepsilon_m$ , como mostrado na Equação 2.18, que pode ser derivado do modelo de Drude, ao se considerar materiais metálicos, através de [18].

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + i\tau^{-1}\omega} \quad (2.18)$$

em que o tempo de relaxamento dos elétrons em metais é representado por  $\tau$  na Equação 2.18 [33].

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 [21], 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 [34]. Esses sensores ópticos baseados em ondas SPP são conhecidos como sensores de ressonância plasmônica superficial (SPR - *Surface Plasmon Resonance*) [35].

Os plasmons de polaritons de superfície (SPPs) no grafeno podem ser excitados na região de Terahertz, com baixas perdas e excelente ajuste de frequência [36]. 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 [18].

No grafeno, os SPPs se comportam como férmions de Dirac sem massa, o que tem como consequência as excelentes propriedades que ele possui [37]. 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 [38].

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 [18].



# 3 Sensor Plasmônico Na Configuração Kretschmann

## 3.1 Introdução

O conceito de sensor plasmônico é que ele investiga 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 [5].

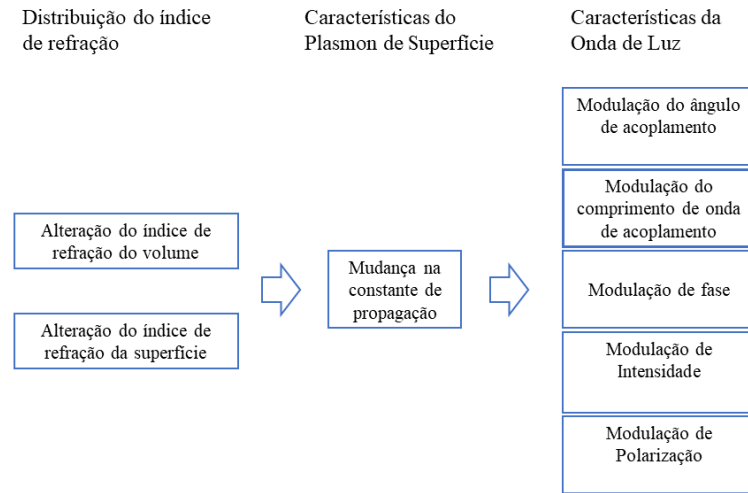
Sensores SPR são dispositivos fotônicos baseados na ressonância de superfície de plasma (SPR), que consiste na oscilação longitudinal coletiva do gás de elétrons livres na interface entre um metal e um dielétrico, gerando a onda superficial SPP caracterizada pelo decaimento exponencial do campo longitudinal em ambos os meios envolvidos [29]. Este tipo de sensor é capaz de detectar, nas proximidades de sua estrutura, pequenas variações no índice efetivo de refração eletromagnética, as quais podem ser relacionadas com a agregação de nanopartículas ou interações intermoleculares [39].

Os sensores SPR podem ter métodos de transdução específicos para o sinal que se pretende detectar, essa transdução é a forma com que vai ser convertido o sinal recebido pelo substrato do sensor. Portanto, para cada situação é necessário que seja usado o método que a sua sensibilidade mais se adeque ao sinal que precisar detectar. A técnica de SPR tem sido alvo de diversos estudos. Esse método foi encontrado a mais de um século, porém, foi demonstrado somente na década de 80 [40].

Para que os sensores SPR possam medir as mudanças no índice de refração, plasmons são excitados entre um filme metálico e um dielétrico. Quando ocorre uma variação no índice de refração do substrato devido a presença de analitos que queira-se detectar, ocorre também uma variação na constante de propagação do plasmon de superfície. Essa variação muda a condição da constante de acoplamento entre um feixe de luz incidente e o plasmon de superfície [39].

Os sensores SPR são classificados por modulação angular, intensidade, fase, comprimento de onda ou polarização, o que irá depender de qual característica do feixe de luz que interage com os plasmons de superfície será mensurada. Na Figura 13 é mostrado de forma resumida a resposta característica de um sensor SPR:

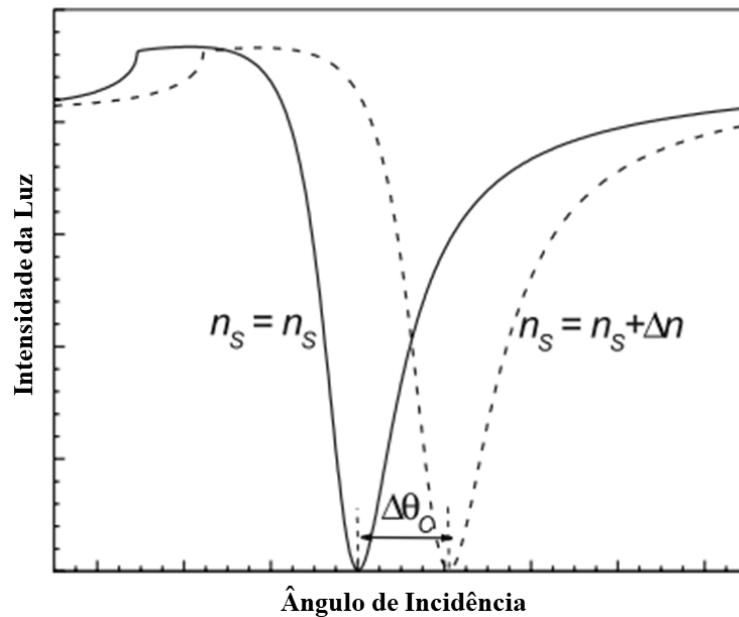
Figura 13 – Conceito de sensores de ressonância de plasmon de superfície



Fonte: Adaptado de [39].

Na modulação a resposta angular é encontrada através da análise da força de acoplamento da onda incidente e plasmons de superfície. Onde vários ângulos de incidência da onda são realizados e analisados, para que seja encontrado o ângulo que produz o acoplamento mais intenso, ou seja, o mínimo na Figura 14 [41]. A saída do sensor pode ser calibrada para diferentes índices de refração. Na Figura 14 é ilustrado a resposta da refletividade da onda interagindo com sensor plasmônico em função do ângulo de incidência.

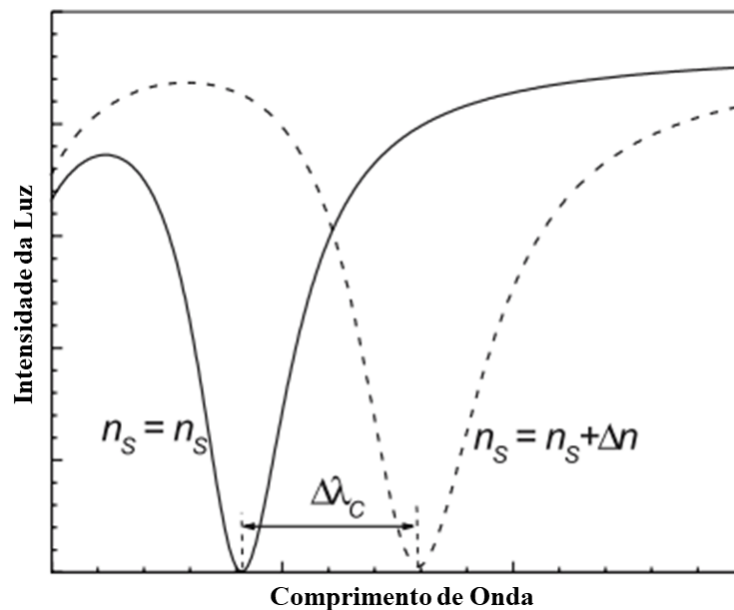
Figura 14 – Intensidade da onda de luz interagindo com um plasmon de superfície em função do ângulo de incidência para dois índices de refração diferentes de superstrato.



Fonte: Adaptado de [39].

A modulação de comprimento de onda em sensores SPR ocorre quando plasmons de superfície são excitados por um feixe de luz colimada (luz cujos raios são quase paralelos) abrangendo múltiplos comprimentos de onda, conforme Figura 15. Nesse caso, o ângulo no qual a onda incide sobre o filme metálico não varia. A saída do sensor é encontrada através da análise da intensidade de acoplamento entre a onda incidente e plasmons de superfície, onde são analisados múltiplos comprimentos de onda. Encontrado assim, o comprimento de onda que produz um acoplamento mais intenso [39].

Figura 15 – Intensidade da onda de luz interagindo com um plasmon de superfície em função do comprimento de onda para dois índices de refração diferentes de superstrato.



Fonte: Adaptado de [39].

Na modulação de intensidade, o sensor SPR tem como base a medição da intensidade de acoplamento entre a luz incidente e plasmons de superfície, para somente um ângulo de incidência e um comprimento de onda. A saída do sensor será a refletividade [42]. Já na modulação de fase, o deslocamento de fase da onda que interage com os plasmons de superfície é mensurado para somente um ângulo de incidência, a saída é o comprimento de onda [39]. Para a modulação de polarização, é mensurado as mudanças na polarização da onda que interage com os plasmons de superfície [43].

Existem dois tipos de sensores SPR, os diretos e os indiretos. Nos diretos, o que é medido (normalmente o índice de refração) modula diretamente as características da luz. Nos indiretos, o que é medido modula uma quantidade intermediária que em consequência modula as características da luz [39].

## 3.2 Parâmetros característicos do Sensor

Na literatura, são usados vários parâmetros de desempenho para sensores SPR, neste trabalho serão analisados quatro parâmetros que são considerados suficientes para determinar a confiabilidade e precisão do sensor, são eles: sensibilidade (S), resolução, largura total à meia altura (FWHM, do inglês, *Full Width at Half Maximum*) e Figura de mérito (FOM, do inglês, *Figure Of Merit*).

Todos os parâmetros característicos devem ter valores os mais altos possíveis, mas um FWHM menor, para obter um bom desempenho em qualquer sensor SPR. A sensibilidade é definida como a razão da mudança do ângulo de ressonância ( $\Delta\theta_{res}$ ) com a variação do índice de refração RI ( $\Delta\eta_a$ ) no analito [44]. É calculada através da Equação 3.1 [44]:

$$S = \frac{\Delta\theta_{res}}{\Delta\eta_a} \quad (3.1)$$

Em sensores, é importante a análise da precisão de detecção do comprimento de onda ressonante e do RI do meio sensível. A relação sinal-ruído possibilita esse estudo, e assim é possível saber a precisão do sensor. Nessa relação é considerado o parâmetro FWHM, que é um parâmetro que mede a abertura do vale na curva de refletividade do sensor.

A figura de mérito, relaciona a sensibilidade do sensor com o FWHM. Se o sensor apresentar valores altos de FWHM, isso reduzirá a sua precisão, em relação à detecção do comprimento de onda ressonante. Dessa forma, o sensor apresentaria uma queda no seu rendimento. Para valores altos de FOM, é obtido um sensor com uma alta sensibilidade e uma curva SPR estreita, com baixos valores de FWHM, implicando assim que o sensor terá um ótimo desempenho. A Equação 3.2 descreve a FOM [44]:

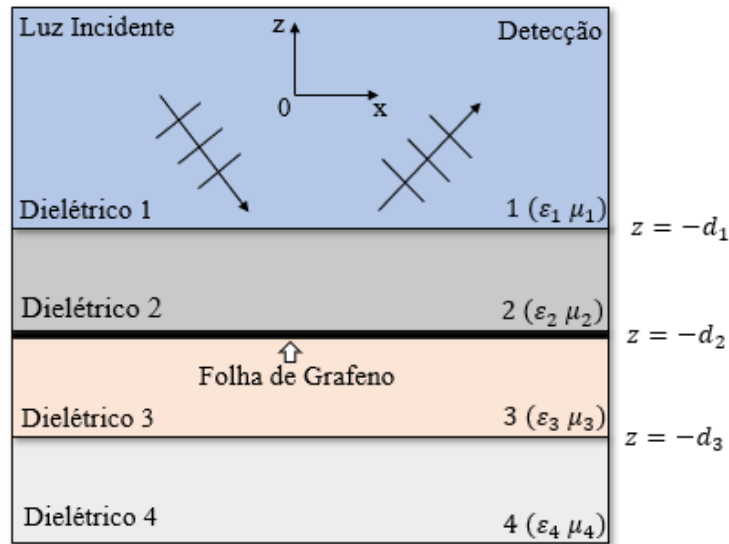
$$FOM = \frac{S}{FWHM} \quad (3.2)$$

O último parâmetro estudado nesta pesquisa é a resolução. A resolução do sensor caracterizada pelo menor descolamento espectral discernível, sendo definida como o produto  $S \times FWHM$ . A sensibilidade não define apenas a capacidade de detecção, mas também para quantificar os índices de refração das amostras, a resolução é igualmente importante, e essa resolução está fortemente ligada com FWHM [44]. A resolução tem uma importância crucial no estudo desempenho de sensores pois define a capacidade do sistema de distinguir dois picos de resposta ou duas respostas com uma distância pequena entre elas [45].

### 3.3 Descrição Funcional do Sensor

O modelo eletromagnético equivalente usado é mostrado na Figura 16. A estrutura do sensor resultante é formada por quatro camadas planares: prisma, SiO<sub>2</sub>, grafeno, amostra e ar. Esta configuração pode ser analisada aproximadamente por um sistema equivalente de  $N$  camadas, com  $N = 4$ . Nenhuma camada é magnética, ou seja,  $\mu_r = 1$ . Observa-se que cada região é caracterizada eletricamente através de sua permissividade elétrica  $\varepsilon$ . As interfaces são localizadas em  $z = -d_n$ , onde o sub-índice  $n$  representa o número da interface.

Figura 16 – 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.



Fonte: Autoria Própria.

Parte da onda incidente é refletida na primeira interface ao meio de origem e parte da onda é transmitida aos meios seguintes. Formando assim, ângulos iguais, na incidência ( $\theta_i$ ) e na reflexão ( $\theta_r$ ). O campo elétrico ( $\vec{E}$ ) e o campo magnético ( $\vec{H}$ ) na primeira região são dados pela composição dos campos incidentes e refletidos, desta forma o campo total na região pode ser dividido em duas componentes (incidente e refletida) [46]:

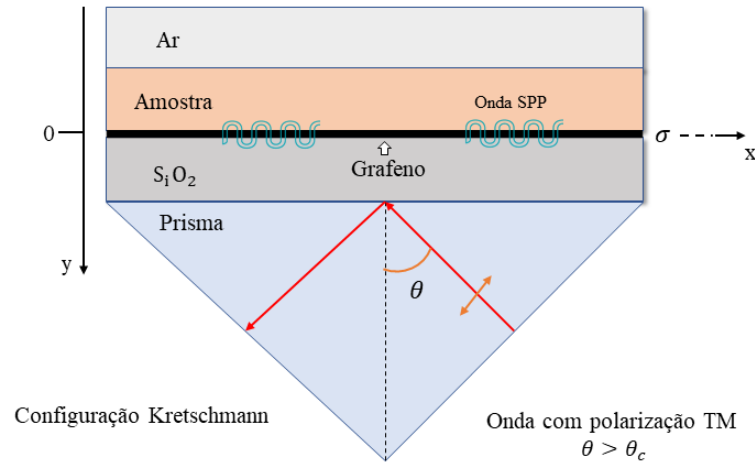
$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}^i(\vec{r}) + \vec{E}^r(\vec{r}) \quad (3.3)$$

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}^i(\vec{r}) + \vec{H}^r(\vec{r}) \quad (3.4)$$

onde o índice  $i$  representa a incidência e  $r$  a reflexão, respectivamente.

A estrutura multicamada é baseada na configuração clássica de Kretschmann (prisma-metal-dielétrico), Figura 17.

Figura 17 – Configuração Kretschmann para excitação de ondas SPP no grafeno, localizado na interface entre SiO<sub>2</sub> e a amostra.



Fonte: Autoria Própria.

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. O prisma possui o maior índice de refração dos materiais que compõem o dispositivo, a fim de produzir uma reflexão interna total da onda eletromagnética incidente [13].

Assim, nessa configuração, 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 Figura 17.

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 indo diretamente sobre o grafeno, por isso a necessidade do prisma [13]. Essa característica existe no grafeno e nos metais. Logo, os mesmos mecanismos de excitação das ondas SPP nos metais serão utilizados no grafeno.

Matematicamente, o ângulo de incidência  $\theta$  deve ser:

$$\theta > \theta_c = \text{sen}^{-1} \left( \frac{\epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_{prisma}} \right) \quad (3.5)$$

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

Na configuração Kretschmann pode ocorrer quatro diferentes modos de ondas, onde dois deles são denominados *leaky waves* (fundamental na análise transitória do problema) e os outros dois são denominados modos ímpar e par. Para os últimos, as curvas de dispersão

caracterizam, respectivamente, valores de frequência maiores e menores em relação a curva de dispersão da onda SPP comum para interface metal-dielétrico [47, 48].

Quando se trata dos modos de onda pares, demonstra-se que o confinamento de onda SPP diminui. Sendo caracterizado pelo aumento do comprimento de propagação, por meio do acoplamento inverso da onda evanescente em onda propagante na interface metal-prisma. Já os modos ímpares, demonstram um comportamento contrário ao dos modos pares. O confinamento da onda SPP cresce à proporção que diminui a espessura do filme de metal, sendo definido pela diminuição do comprimento de onda de propagação na interface metal-dielétrico [7].

Em decorrência da natureza TM da onda SPP, devido ao campo elétrico oscilar na direção normal a superfície metal-dielétrico, apenas um feixe polarizado em TM é capaz de excitar a onda. Portanto, o feixe de excitação polarizado em TM incide com ângulo  $\theta$ , como é mostrado na Figura 17. A componente tangencial, na direção do eixo  $x$ , da constante de propagação  $k_p$  é identificada por [29]:

$$k_x = k_0 \sqrt{\varepsilon_p} \sin(\theta) \quad (3.6)$$

onde  $\varepsilon_p$  é a permissividade elétrica do prisma e  $k_0$  é a constante de propagação do espaço livre.

A condição de casamento de fase para excitação da onda SPP é atendida quando o componente  $k_x$  do feixe de excitação se torna igual a parte real da constante de propagação da onda SPP  $\beta$ , como demonstra a Equação 3.7.

$$\text{Re}\{\beta\} = k_0 \sqrt{\varepsilon} \sin(\theta) \quad (3.7)$$

tal condição é atendida variando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) ou regulando o ângulo de incidência ( $\theta$ ) [29].

O melhor acoplamento de onda SPP é detectado para o comprimento de onda ( $\lambda_{SSP}$ ) ou o ângulo ( $\theta_{SSP}$ ). Onde acontecerá o mínimo na curva de refletividade  $R$ , dada em função do coeficiente de reflexão  $\mathbf{R}$  na interface com prisma [7].

# 4 Modelagem Numérica do Sensor

## 4.1 Modelagem Numérica

Para a simulação da estrutura multicamadas do sensor foi utilizado o software comercial COMSOL *Multiphysics*<sup>®</sup>, em sua versão 5.3, que é baseado no método dos elementos finitos (FEM). Através dele, é possível modelar numericamente a estrutura sob análise, por meio das seguintes etapas: construção da geometria do modelo, caracterização elétrica dos materiais (prisma, SiO<sub>2</sub>, grafeno, amostra e ar), definição das condições de contorno, excitação da onda plasmônica e representação da estrutura através de uma malha computacional.

O modelo numérico do sensor 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. 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 nas simulações. 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 [25].

Além disso, a condição de contorno (*Surface Current Density*) 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 da folha. A interface física escolhida foi o modo de Rádio Frequência. Por fim, com o auxílio das equações de Maxwell, é resolvida a equação de onda, utilizando-se o FEM. Na Tabela 2 são mostrados os valores utilizados para o cálculo da condutividade do grafeno.

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.

$$\sigma^*(\omega) = \frac{2q_e^2}{\pi\hbar} \ln \left[ 2 \cosh \left[ \frac{\mu_c}{2k_B T} \right] \right] \frac{-j}{\omega - j\tau^{-1}} \quad (4.1)$$

onde  $\tau = 10^{-12} s$  é o tempo de relaxação,  $\mu_c$  é o potencial químico,  $T = 300K$  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.



Tabela 2 – Parâmetros da Condutividade do Grafeno

Parâmetros	Valor	Unidade	Descrição
$f$	$1.5 \times 10^{12}$	$Hz$	Frequência de Excitação
$\sigma_0$	$6.08 \times 10^{-5}$	$S$	Condutividade HF
$v_f$	$10^6$	$m/s$	Velocidade de Fermi
$T$	300	$K$	Temperatura
$\tau$	$0.5 \times 10^{-12}$	$s$	Tempo de relaxação
$\mu_c$	0.9	eV	Potencial químico
$\hbar$	$1.054 \times 10^{-34}$	$Js$	Const. de Plank Reduzida

Fonte: Autoria Própria.

Os parâmetros geométricos e construtivos da simulação são descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros Definidos no Software Comercial

Parâmetros	Valor	Unidade	Descrição
$\varepsilon_1$	1	Adm	Permissividade relativa do ar
$\varepsilon_2$	1.72; 2; 2.29	Adm	Permissividade relativa da amostra
$\varepsilon_3$	4	Adm	Permissividade relativa do SiO <sub>2</sub>
$\varepsilon_4$	14	Adm	Permissividade relativa do Prisma
$\delta_1$	10	$\mu_m$	Espessura da amostra
$\delta_2$	30	$\mu_m$	Espessura do SiO <sub>2</sub>

Fonte: Autoria Própria

#### 4.1.1 Discretização da Malha

A malha é uma região que representa a estrutura física do sensor através de um modelo discretizado em elementos finitos interligados por 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.

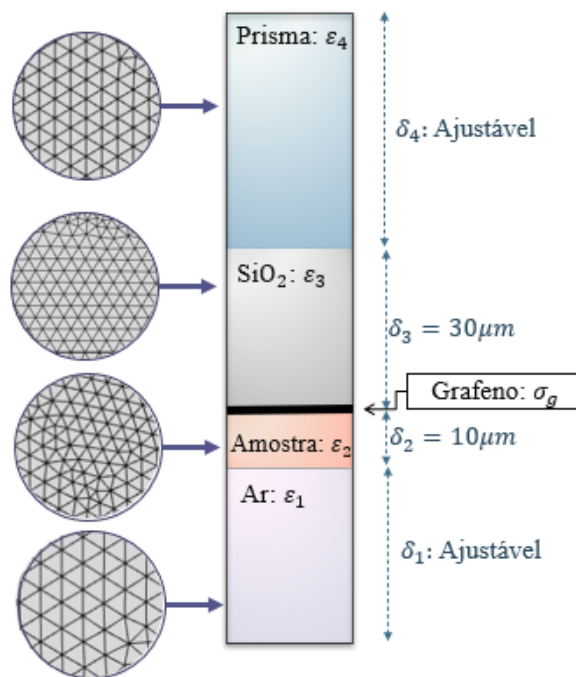
Para definir o tipo de malha do sensor foi escolhido a função *physics - controlled meshing*. Com ela, o Comsol utiliza uma malha que, é controlada pela física do material,

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 [49].

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 o sensor é mostrado na Figura 18:

Figura 18 – Estrutura em 2D modelada no Comsol Multiphysics 5.3<sup>a</sup> para simulações. As malhas utilizadas para cada região foram destacadas



Fonte: Autoria Própria.

# 5 Resultados e Discussões

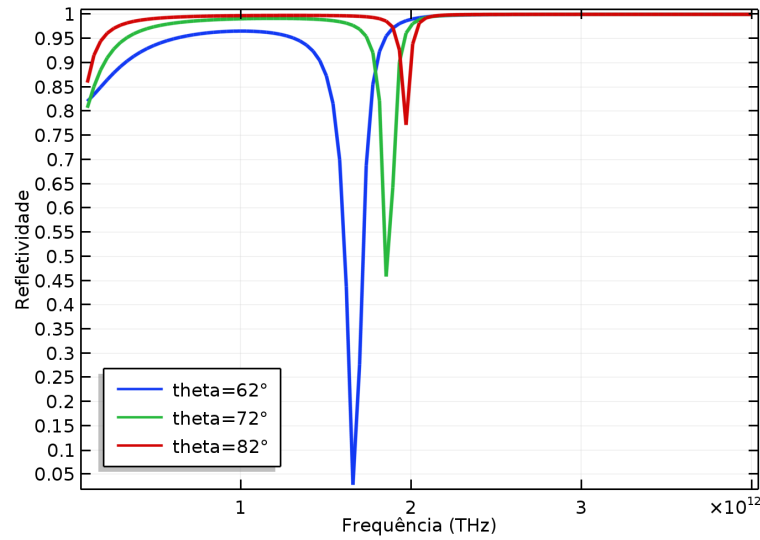
Depois de apresentar o desenvolvimento teórico e expor o problema desenvolvido nesse trabalho, é apresentado o resultado de algumas análises realizadas. A análise do modelo, irá demonstrar a efetividade do método comparando com os resultados analíticos encontrados em outras literaturas. Será apresentado os valores dos parâmetros utilizados para realizar as simulações e as características dos materiais propostos para o sensor. Por fim, serão expostos os resultados das simulações obtidas através do software COMSOL *Multiphysics*.

## 5.1 Análise da Frequência e Ângulo

A refletividade dos materiais é influenciada pela frequência e ângulo de incidência, portanto esses parâmetros foram analisados, para obter os valores que terão melhor refletividade. Nas simulações (Figura 19) o potencial químico ficou fixo em  $0,5 \text{ eV}$  e a espessura da amostra foi definida em  $h = 5 \mu\text{m}$ , esses valores foram usados a partir dos resultados obtidos na referência [50].

Na Figura 19, nota-se que a frequência de ressonância é deslocada em direção a valores mais altos à medida que os valores de  $\theta$  são aumentados, e a frequência de excitação correspondente também aumenta. Para  $\theta = 62^\circ, 72^\circ$  e  $82^\circ$ , as ressonâncias ocorrem em  $1,66$ ,  $1,85$  e  $1,97 \text{ THz}$ , respectivamente. 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  $\mu_c$  e frequência.

Figura 19 – Refletividade versus frequência  $\mu_c = 0,5 \text{ eV}$  para a estrutura da Figura 17, para os valores de  $\theta = 62^\circ, 72^\circ$  e  $82^\circ$ .



Fonte: Autoria Própria.

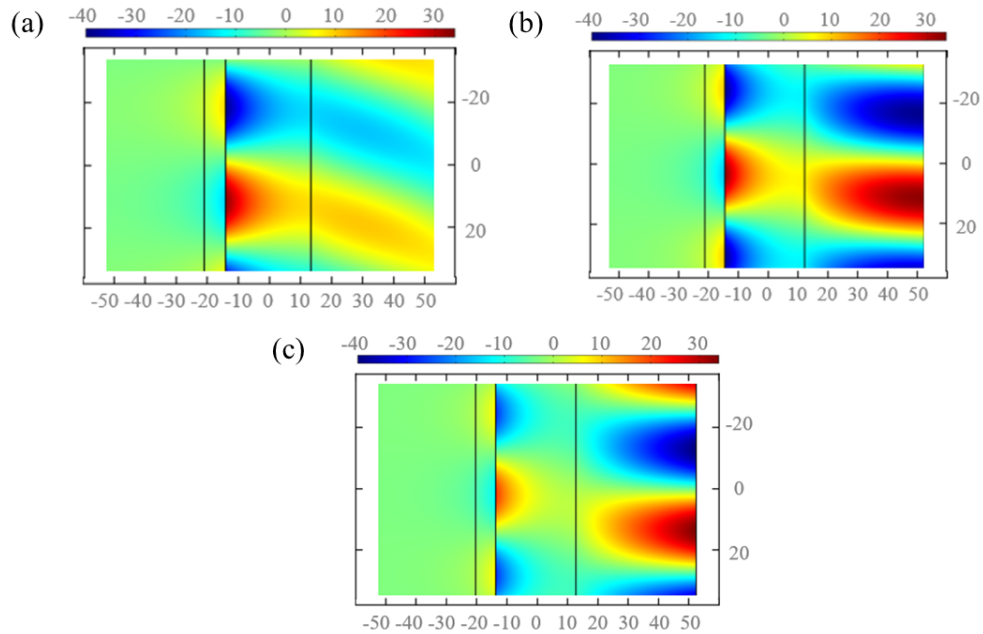
Para cada valor de  $\theta$ , as ressonâncias plasmônicas no grafeno estão em frequências diferentes, onde a refletividade é mínima, a menor refletividade observada foi em  $1,66 \text{ THz}$ . Nesses pontos de mínima, as ondas SPP são excitadas. Essa queda mais acentuada no espectro de refletividade, constitui uma marca registrada da excitação do GSP (*Graphene Surface Plasmons*) [13].

A Figura 20 mostra a distribuição espacial da parte real da componente  $z$  de campo magnético,  $\text{Re}[Hz]$ , para cada valor de  $\theta$  e sua frequência de ressonância respectiva. Na Figura 20 a), próximo a folha de grafeno, onde ocorre o SPP a variação é máxima, podemos observar o campo magnético mais intenso próximo à folha de grafeno, em ambos os lados, quando comparado com os outros casos, ilustrado na Figura 20 b) e c). Observa-se que ocorre um decaimento a partir do grafeno, que se estende até a próxima interface.

Essa variação está relacionada à profundidade de penetração pelicular ( $\zeta$ ) definida por [13], onde o resultado obtido na Figura 20 a) apresenta maior  $\zeta$  que o ilustrado na Figura 20 b) e c). 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 [13], 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 a diminuição da frequência [13].

Figura 20 – Distribuição da componente de campo magnético Re [Hz] a) Para  $1,66 \text{ THz}$ ;  $\theta = 62^\circ$ . b)  $1,85 \text{ THz}$ ,  $\theta = 72^\circ$ , e c)  $1,95 \text{ THz}$ ,  $\theta = 82^\circ$



Fonte: Autoria Própria.

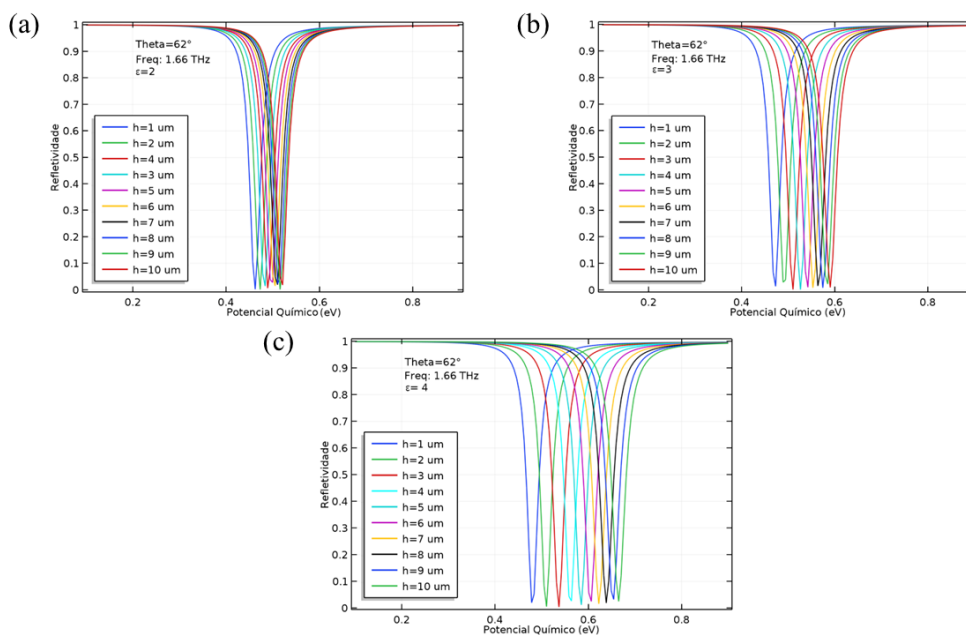
Portanto à medida que o comprimento de onda aumenta (frequência diminui), perde-se a capacidade dos SPPs de confinar o campo eletromagnético. Apesar do confinamento de campo ser mais fraco em frequências menores, o comprimento de propagação correspondente é maior.

## 5.2 Análise da Espessura

A onda plasmônica de superfície é muito sensível à variação do meio circundante [2]. Uma ligeira mudança no tamanho da amostra pode levar a uma mudança acentuada na curva de refletividade. Isto pode ser observado nos resultados obtidos na Figura 21.

Para evitar erros na detecção induzidos pela espessura da amostra, foi analisado a relação que ocorre entre as diferentes espessuras ( $h$ ) e o potencial químico, para 3 permissividades genéricas ( $\varepsilon = 2, 3$  e  $4$ ) possibilitando saber a partir de qual espessura a resposta do sensor não varia mais. Na Figura 21 a) para  $\varepsilon = 2$ , nota-se nas refletividades que a partir de  $h = 4 \mu\text{m}$  a tendência de comportamento das curvas é de convergir, na Figura 21 b) esse comportamento começa a ser verificado a partir  $h = 6 \mu\text{m}$  e na Figura 21 c) a partir de  $h = 8 \mu\text{m}$ .

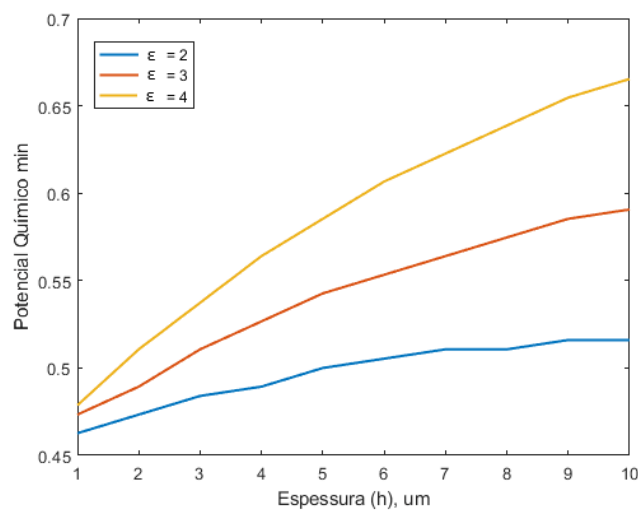
Figura 21 – Refletividade versus Potencial químico, variando  $h = 1 - 10 \mu m$  e para os valores de permissividades: a)  $\epsilon = 2$ , b)  $\epsilon = 2$  e c)  $\epsilon = 4$ .



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 22 podemos confirmar que a tendência das curvas SPR é coincidir gradativamente umas com as outras à medida que a espessura da amostra aumenta para mais de  $h = 10 \mu m$ , portanto o local mais profundo que a onda evanescente pode penetrar é cerca de  $h = 10 \mu m$ . Essa rápida atenuação da onda evanescente significa que qualquer objeto fora de  $h = 10 \mu m$  não afetará a medição. Logo, é possível deduzir que a altura da camada da amostra pode ser fixada para valores maiores do que  $h = 10 \mu m$ , pois não haverá influência na resposta do sensor.

Figura 22 – Comparação das análises das refletividades da Figura 21 a), b) e c).

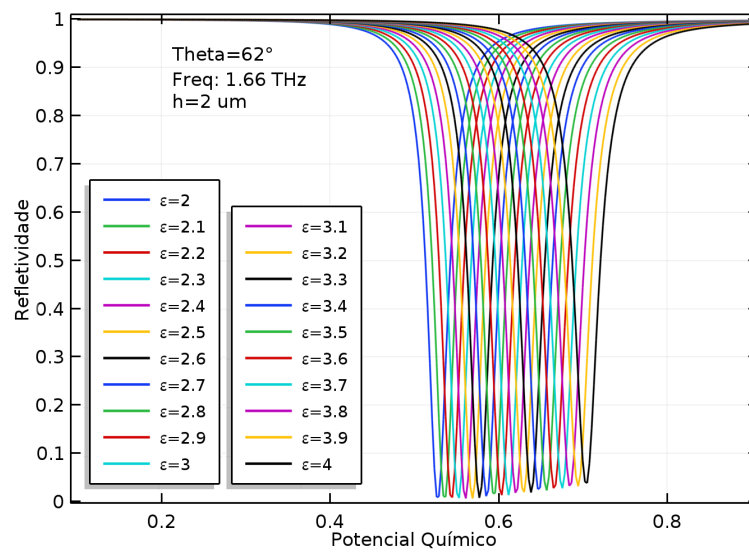


Fonte: Autoria Própria.

### 5.3 Análise da Permissividade

Ao alterarmos o potencial químico (Energia de Fermi) no grafeno, é possível detectar qualquer pequena mudança na permissividade do material, por meio da mudança na curva SPR. Portanto a análise foi feita variando a permissividade de 2 – 4, com incremento de 0,1 entre elas. Podemos observar que os pontos de mínimo na curva de refletividade mudam de 0,5267 eV para 0,7052 eV conforme a permissividade da amostra aumenta de 2 para 4 (Figura 23).

Figura 23 – Refletividade versus Potencial químico, para a frequência 1,66 THz,  $\theta = 62^\circ$ ,  $\varepsilon = 2 - 4$ .



Fonte: Autoria Própria.

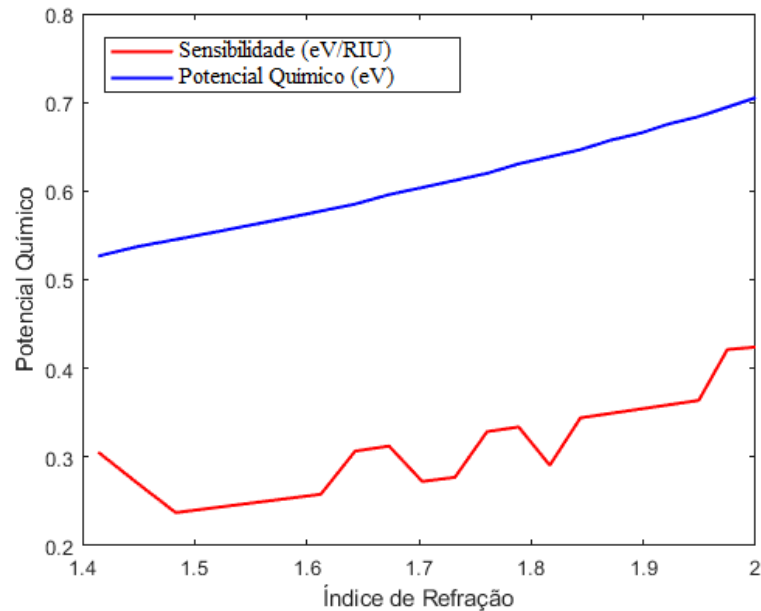
Podemos observar na Figura 23 a dependência da sensibilidade com a permissividade da amostra. Para poder avaliar quantitativamente a sensibilidade do sensor proposto, foi calculado o índice de refração (IR), tirando a raiz quadrada das permissividades da Figura 23 em seguida, na Figura 24 é mostrado as posições espectrais com a variação do IR e do potencial químico. Como esperado, quanto maior o IR da amostra, maior será o deslocamento da curva de refletividade.

Para avaliar o desempenho do sensor, foi calculado a sua sensibilidade média da curva em vermelho da Figura 24  $S(\Delta\mu_c) = 0,312 \text{ eV}/RIU$  e, para os 20 valores de IR em que as curvas foram geradas, foi medido o FWHM para cada um dos valores diferentes, variou-o de 0,032 a 0,03467. Calculando a média dos resultados obtidos, temos: 0,03399 eV. A resolução do sensor é 0,0106 RIU. Observamos que a sensibilidade do sensor muda de forma não linear com o aumento do potencial químico à medida que o RI também aumenta, o que torna a sensibilidade dependente de RI.

O FWHM tendo um valor baixo, como neste caso, permite medir o deslocamento espectral causado pela ligeira alteração de 0,1 na permissividade amostra do sensor

proposto, aumentando, assim, a sua resolução.

Figura 24 – Sensibilidade e variação do potencial químico em função do índice de refração do sensor proposto.



Fonte: Autoria Própria.

## 5.4 Análise da Comparação Numérica e Analítica

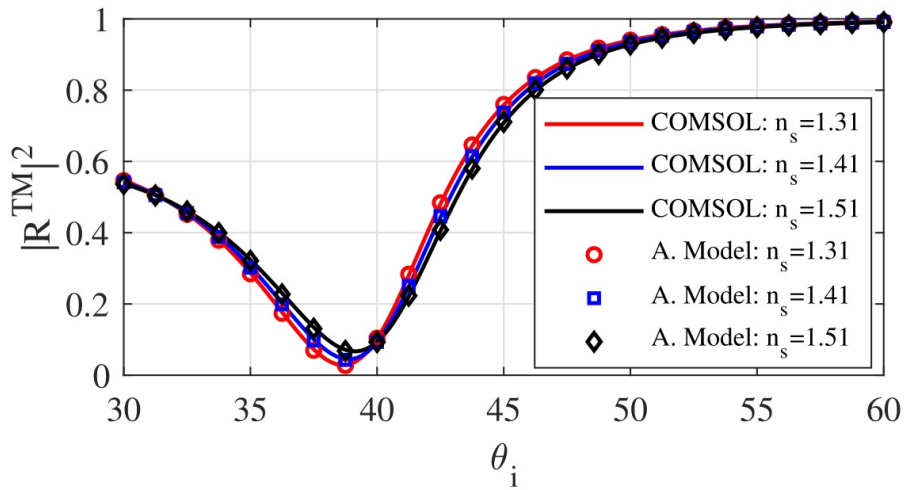
A partir da simulação numérica, obtemos a magnitude da onda refletida na região do prisma, em função do ângulo de incidência variado de  $30^\circ$  a  $60^\circ$ . A refletividade é o parâmetro que indica a intensidade do sinal refletido, no COMSOL ela é obtida a partir da expressão  $abs(ewfd.S11)^2$ , onde  $ewfd.S11$  é o coeficiente de reflexão com relação à onda eletromagnética incidente.

Para verificar as mudanças na resposta eletromagnética do sensor, propomos realizar três simulações variando o RI da amostra em três valores:  $n_{s1} = 1,31$ ,  $n_{s2} = 1,41$  e  $n_{s3} = 1,51$ . Para validar tais resultados numéricos, propomos comparar as curvas de refletividade obtidas com resultados analíticos obtidos a partir da literatura [4, 44].

A Figura 25 ilustra as refletividades encontradas nas duas análises, para os três índices de refração em função do ângulo de incidência ( $\theta$ ).



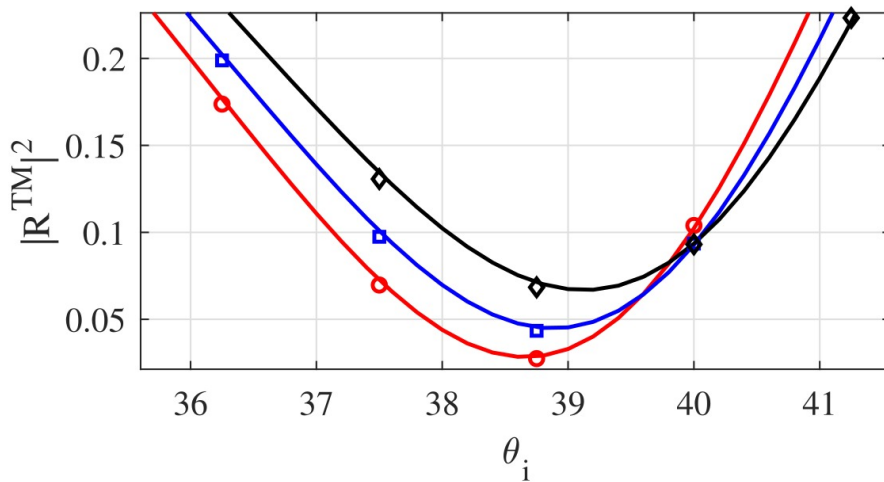
Figura 25 – Refletividade versus ângulo de incidência ( $\theta$ ), com  $\mu_c = 0.9 eV$  e frequência de  $1.5 THz$ .



Fonte: Autoria Própria.

O aparecimento de vales nas curvas da Figura 25 é claramente mostrado, indicando uma refletividade mínima para uma determinada ressonância ângulo, em todos os casos. Podemos ver que a variação no RI da amostra altera o ângulo de ressonância plasmônica. Na Figura 26, um zoom das curvas na faixa de  $35^\circ$  a  $42^\circ$  é mostrado.

Figura 26 – Zoom para comparação entre modelos.



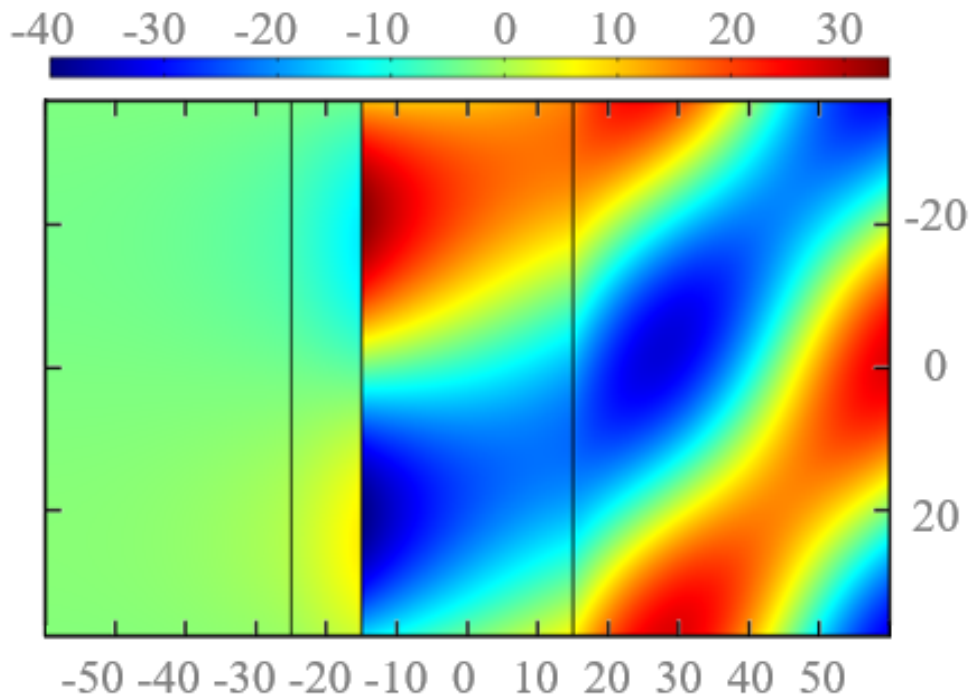
Fonte: Autoria Própria.

Como podemos observar, os dois métodos apresentam uma boa concordância. Na Figura 26 podemos observar de forma clara como o método analítico e o numérico estão sobrepostos. Para avaliar o desempenho do sensor, foi calculado a sua sensibilidade,  $S = 2,3190^\circ RIU^{-1}$ , o  $FWHM = 12,2774^\circ$ , a  $FOM = 0,1889 RIU^{-1}$  e a resolução do sensor, que é  $28,4713 RIU$ . O FWHM apresentou um valor relativamente baixo, que

permite medir o deslocamento espectral causado pela ligeira alteração de 0,1 no IR da amostra, e conseqüentemente uma boa resolução.

Para verificar o perfil de campo magnético na estrutura, a Figura 27 mostra as distribuições espaciais da parte real da componente  $z$  de campo magnético ( $\text{Re}[Hz]$ ) para IR  $n_{s3} = 1,51$  e para seu respectivo ângulo de ressonância,  $\theta_3 = 39,1999^\circ$ . Pode-se observar, na Figura 27, que o campo magnético próximo à folha de grafeno tem bastante intensidade. 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.

Figura 27 – Distribuição da componente de campo magnético ( $\text{Re}[Hz]$ ) com  $\mu_c = 0,9 \text{ eV}$ ,  $1,5 \text{ THz}$ ,  $n_{s3} = 1,51$  e  $\theta_{res} = 39,1999^\circ$ .



Fonte: Autoria Própria.

## 6 Conclusões

Neste trabalho, foi apresentado um sensor plasmônico na configuração Kretschmann baseado em grafeno. A análise numérica foi realizada pelo método dos elementos finitos (FEM), através de um software comercial para obter os resultados das curvas de refletividade para diversos parâmetros e seus campos H. Os resultados mostraram que o ponto de operação do sensor depende da frequência, ângulo de incidência, potencial químico da folha de grafeno, a espessura da camada da amostra e a permissividade do material.

Esses sensores usam a mudança do comprimento de onda ressonante do plasmon de grafeno como uma ferramenta para detectar pequenas mudanças no RI ambiente nas proximidades da estrutura base do grafeno. Devido à alteração do caráter metálico no grafeno, ou seja, quando um elemento é tanto mais metálico quanto maior é sua capacidade de perder elétrons, isto pode ocorrer através da variação do potencial químico, portanto a análise dessa propriedade é de fundamental importância para a inclusão desse material no projeto de sensores.

Observou-se que quanto menor o mínimo de refletividade, melhor é o acoplamento entre a onda SPP e o feixe de excitação. Esse mínimo é causado pela interferência destrutiva entre o feixe refletido na interface com o prisma e a luz gerada pelo acoplamento inverso do campo evanescente no metal, em função da onda SPP, na mesma interface.

O sensor de RI mostrou boa sensibilidade e alta resolução, pois a média de FWHM é bem estreita, podendo assim, detectar desvios espectrais ocasionados por pequenas variações na permissividade entre 2 e 4. Os dados aqui estudados possibilitam a seleção de sensores específicos para otimizar sua aplicação de acordo com as necessidades de resolução e sensibilidade.

### 6.1 Trabalhos futuros

Como uma forma de dar prosseguimento aos estudos iniciados nesta dissertação, cita-se, aqui, a proposta de alguns trabalhos que podem ser realizados a partir desta:

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.

## 6.2 Trabalhos Publicados

Em decorrência dos estudos realizados para essa dissertação, os resultados alcançados foram submetidos a avaliações em forma de artigos científicos. Sendo eles:

- DA SILVA, Wêndria C.; DA CONCEIÇÃO, Yago G.; DA COSTA, Karlo Q. **Sensor Plasmônico Kretschmann Baseado em Grafeno na Faixa de Terahertz**. SBrT, Fortaleza, 2021
- W. Cunha, A. Cruz, A. Pires and K. Costa. **Numerical Analysis of a Graphene Surface Plasmon Resonance Sensor in Terahertz**. In: 2021 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC). IEEE, 2021. p. 1-3.
- CRUZ, André; DA CONCEIÇÃO, Yago G, CUNHA, Wêndria et al. **Spectral Analysis of a Multilayer Graphene Plasmonic Sensor operating in Far Infrared**. In: 2021 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC). IEEE, 2021. p. 1-3.
- CRUZ, André; CUNHA, Wêndria et al. **Spectral Analysis of a SPR Sensor based on Multilayer Graphene in the Far Infrared Range**. Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications, Vol. X, No. Y, Month 2022. p. 1-12

## Referências

- 1 SEGUNDO, J.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 13, 18, 19 e 28.
- 2 XIANG, Y. et al. Highly sensitive terahertz gas sensor based on surface plasmon resonance with graphene. *IEEE Photonics Journal*, IEEE, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 44.
- 3 LANGMUIR, I. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, National Academy of Sciences, v. 14, n. 8, p. 627, 1928. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 28.
- 4 WONG, H.-S. P.; AKINWANDE, D. *Carbon nanotube and graphene device physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011. v. 01. Citado 9 vezes nas páginas 13, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 29 e 47.
- 5 ANKER, J. N. et al. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials*, Nature, v. 7, p. 442–453, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat2162>>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 32.
- 6 AGRANOVICH, V. M. *Surface polaritons*. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado na página 13.
- 7 NOVOTNY, L.; HECHT, B. *Principles of nano-optics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 13, 14, 29, 30 e 38.
- 8 SÁNCHEZ, J. E. H. *Assembly of a surface plasmon resonance (spr) spectrometer for the characterization of thin organic films*. Tese (Doutorado) — Master's thesis, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2013. Citado na página 14.
- 9 KIM, K. Y. *Plasmonics: Principles and Applications*. [S.l.]: BoD–Books on Demand, 2012. Citado na página 14.
- 10 SOUZA, M. D. de O. *Estudo teórico de materiais à base de grafeno modificado para aplicações em eletrocatalise*. 103 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, 2020. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/194088>>. Citado na página 17.
- 11 ZARBIN, A. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? *Química Nova*, Scielo Brasil, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>>. Citado na página 17.
- 12 CHEN, D.; TANGA, L.; LI, J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, The Royal Society of Chemistry, v. 39, p. 3157–3180, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B923596E>>. Citado na página 19.
- 13 GONÇALVES, P. A. D.; PERES, N. M. R. *An introduction to graphene plasmonics*. [S.l.]: World Scientific, 2016. v. 01. Citado 4 vezes nas páginas 19, 23, 37 e 43.

- 14 SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, v. 48, n. 8, p. 2127–2150, 2010. ISSN 0008-6223. Citado na página 20.
- 15 PAIVA, R. R. *Superfície seletiva de frequências inteligente baseada em grafeno*. 92 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Belém, 2019. Disponível em: <<http://repositorio.ufpa.br:8080/jspui/handle/2011/11928>>. Citado 4 vezes nas páginas 21, 22, 24 e 25.
- 16 HANSON, G. W. Dyadic green's functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 6, p. 064302, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 23, 25, 26 e 27.
- 17 MAK, K. F. et al. Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet. *Solid State Communications*, v. 152, n. 15, p. 1341–1349, 2012. ISSN 0038-1098. Exploring Graphene, Recent Research Advances. Citado na página 24.
- 18 BAO, Q.; HOH, H.; ZHANG, Y. *Graphene Photonics, Optoelectronics, and Plasmonics*. [S.l.]: CRC Press, 2017. v. 01. Citado 3 vezes nas páginas 24, 30 e 31.
- 19 VARGAS, R.; GONÇALVES, A. *Estudo da condutividade elétrica do grafeno e aplicações em dispositivos*. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica), UFPa (Universidade Federal do Pará), Belém, Brasil. Citado na página 24.
- 20 CASTRO, E. V. et al. Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 99, p. 216802, Nov 2007. Citado na página 25.
- 21 ZHAO, Y. et al. Infrared biosensors based on graphene plasmonics: modeling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 15, p. 17118–17125, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 30.
- 22 SHUR, M. et al. Plasmonic and bolometric terahertz graphene sensors. In: *SENSORS, 2013 IEEE*. [S.l.: s.n.], 2013. p. 1–3. Citado na página 27.
- 23 NIKITIN, A. Y. et al. Edge and waveguide terahertz surface plasmon modes in graphene microribbons. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 161407, Oct 2011. Citado na página 27.
- 24 NAIR, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, v. 320, n. 5881, p. 1308–1308, 2008. Citado na página 28.
- 25 PASTRANA-MARTÍNEZ, L. et al. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! *Química*, v. 128, p. 21–27, 2013. Disponível em: <<https://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/8300>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 39.
- 26 ZAGHIB, K. et al. Purification process of natural graphite as anode for li-ion batteries: chemical versus thermal. *Journal of Power Sources*, v. 119-121, p. 8–15, 2003. ISSN 0378-7753. Selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries. Citado na página 28.

- 27 ZHAO, Y.; ZHU, Y. Graphene-based hybrid films for plasmonic sensing. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 14561–14576, 2015. Citado na página 29.
- 28 SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007. Citado na página 29.
- 29 MAIER, S. A. et al. *Plasmonics: fundamentals and applications*. [S.l.]: Springer, 2007. v. 1. Citado 3 vezes nas páginas 29, 32 e 38.
- 30 JU, L. et al. Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 10, p. 630–634, 2011. Citado na página 29.
- 31 GRIGORENKO, A. N.; POLINI, M.; NOVOSELOV, K. Graphene plasmonics. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 11, p. 749–758, 2012. Citado na página 29.
- 32 RAETHER, H. Surface plasmons on smooth surfaces. In: \_\_\_\_\_. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988. p. 4–39. ISBN 978-3-540-47441-8. Citado na página 30.
- 33 KREIBIG, U.; VOLLMER, M. *Optical properties of metal clusters*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 25. Citado na página 30.
- 34 WU, J. et al. Design of infrared surface plasmon resonance sensors based on graphene ribbon arrays. *Optics Laser Technology*, v. 59, p. 99–103, 2014. ISSN 0030-3992. Citado na página 30.
- 35 RAETHER, H. Surface plasmon on smooth and rough surfaces and on gratings. *Springer Tracts in Modern Physics*, v. 111, 1988. Citado na página 30.
- 36 BOHM, D.; PINES, D. A collective description of electron interactions. i. magnetic interactions. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 82, p. 625–634, Jun 1951. Citado na página 30.
- 37 NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 81, p. 109–162, Jan 2009. Citado na página 30.
- 38 KOPPENS, F. H. L.; CHANG, D. E.; ABAJO, F. J. García de. Graphene plasmonics: A platform for strong light–matter interactions. *Nano Letters*, v. 11, n. 8, p. 3370–3377, 2011. Citado na página 31.
- 39 HOMOLA, J.; PILIARIK, M. Surface plasmon resonance (spr) sensors. In: \_\_\_\_\_. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. p. 45–67. ISBN 978-3-540-33919-9. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 34.
- 40 SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, v. 48, n. 8, p. 2127–2150, 2010. ISSN 0008-6223. Citado na página 32.
- 41 MATSUBARA, K.; KAWATA, S.; MINAMI, S. A compact surface plasmon resonance sensor for measurement of water in process. *Applied Spectroscopy*, v. 42, n. 8, p. 1375–1379, 1988. Citado na página 33.

- 42 NYLANDER, C.; LIEDBERG, B.; LIND, T. Gas detection by means of surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators*, v. 3, p. 79–88, 1982. ISSN 0250-6874. Citado na página 34.
- 43 KRUCHININ, A.; VLASOV, Y. Surface plasmon resonance monitoring by means of polarization state measurement in reflected light as the basis of a dna-probe biosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 30, n. 1, p. 77–80, 1996. ISSN 0925-4005. Citado na página 34.
- 44 JIANG, H. et al. Enhancing sensitivity to ambient refractive index with tunable few-layer graphene/hbn nanoribbons. *Photon. Res.*, OSA, v. 7, n. 7, p. 815–822, Jul 2019. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 47.
- 45 PRÓSPERO, A. G. et al. Aplicação de métodos matemáticos para análise de resolução espacial em sensores bac. *Rev. Bras. Física Médica*, v. 13, p. 43–46, 2019. Citado na página 35.
- 46 SOUZA, N. *Análise de Sensores Plasmônicos Baseados em Nano Estruturas Estratificadas Utilizando o Método das Imagens Complexas Discretas [Doctoral thesis]*. 93 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Belém, 2018. Disponível em: <<http://repositorio.ufpa.br:8080/jspui/handle/2011/10215>>. Citado na página 36.
- 47 KAMINOW, I. P.; MAMMEL, W. L.; WEBER, H. P. Metal-clad optical waveguides: Analytical and experimental study. *Appl. Opt.*, OSA, v. 13, n. 2, p. 396–405, Feb 1974. Citado na página 38.
- 48 JIANG, W.; WANG, Z.; REN, N. Properties of the fundamental tm waveguide mode in the narrow metal/dielectric/metal waveguide. *Optik*, v. 126, n. 6, p. 630–634, 2015. ISSN 0030-4026. Citado na página 38.
- 49 COMSOL. *COMSOL Multiphysics: Reference Manual*. 5.3. ed. [S.l.], 2017. Disponível em: <[https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL\\_ReferenceManual.pdf](https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_ReferenceManual.pdf)>. Citado na página 41.
- 50 SILVA, W. C. da et al. Graphene-based terahertz plasmonic sensor. In: *2019 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC)*. [S.l.: s.n.], 2019. p. 1–3. Citado na página 42.