

Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física Gleb Wataguin

Kalebe Batista Estevam

Estudo da produção da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ e acoplamento da sua fotoluminescência em guias de onda de Silício

Study of photoluminescence and coupling of a MoS₂–WSe₂ heterostructure with silicon waveguides

Campinas 2024

Estudo da produção da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ e acoplamento da sua fotoluminescência em guias de onda de Silício

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataguin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física, na área de Física.

Orientador: Pierre Louis de Assis

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VER-SÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO KALEBE BATISTA ESTEVAM, E ORIENTADA PELO PROF. DR. PIERRE LOUIS DE ASSIS.

> Campinas 2024

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

Estevam, Kalebe Batista, 1998-Estudo da produção da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ e acoplamento da sua fotoluminescência em guias de onda de silício / Kalebe Batista Estevam. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.
Orientador: Pierre Louis de Assis. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.
1. Dicalcogenetos de metais de transição. 2. Heteroestruturas. 3. Espectroscopia Raman. 4. Semicondutores. 5. Acoplamentos. 6. Guias de ondas. 7. Teoria de modos acoplados. 8. Fator de Purcell. I. Assis, Pierre-Louis de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin.
II. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Study of photoluminescence and coupling of a MoS₂-WSe₂ heterostructure with silicon waveguides Palavras-chave em inglês: Transition metal dichalcogenides Heterostructures Raman spectroscopy Semiconductors Couplings Wave guides Coupled mode theory Purcell factor Área de concentração: Física Titulação: Mestre em Física Banca examinadora: Pierre Louis de Assis [Orientador] Felippe Alexandre Silva Barbosa Juliana Caldeira Brant Data de defesa: 27-03-2024 Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0001-8116-2308 - Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/0958876651816585



MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO ALUNO KALEBE BATISTA ESTEVAM - RA 265942, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 27/03/2024.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Pierre Louis de Assis - Presidente e Orientador (IFGW/ UNICAMP)

- Prof. Dr. Felippe Alexandre Silva Barbosa (IFGW/ UNICAMP)

- Dra. Juliana Caldeira Brant (Universidade Federal de Ouro Preto-Inst.de Ciências Exatas e Biológicas)

OBS.: Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

CAMPINAS

Dedico este trabalho aos meus pais, Izabel e Samuel, os quais sempre me ajudaram e apoiaram a ser quem eu sou e a conquistar meus sonhos.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Samuel e Izabel, por todo apoio provido na minha carreira acadêmica e profissional e por estarem sempre ao meu lado, não importa a dificuldade.

Em segundo, agradeço à minha amada e companheira Thaina por suportar todo esse difícil processo juntamente comigo, me proporcionando o apoio necessário para não desistir do Mestrado através das conversas no final do dia e dos pequenos momentos que tivemos para nós durante os recessos.

De Campinas, agradeço principalmente ao meu orientador Pierre, à Carol e a Ingrid que, durante minha vida acadêmica na UNICAMP me ensinaram, com muita paciência, tudo que aprendi sobre a área de trabalho. Os guardarei com carinho nas lembranças pela amizade que foi construída entre nós.

Ao Odilon e ao LAMULT (Laboratório Multiusuários do IFGW) por disponibilizarem os aparatos para que pudesse fazer a caracterização dos materiais.

Também agradeço à todos que construí um forte vinculo de amizade em Campinas, pelas conversas, distrações, "saideras", cooperação em disciplinas e ajuda sempre que possível. Cito principalmente, dentre eles, o José, o Lucas, a Bidu, o Vitor, o Carlos, o Pedro Cintra, o Pedrão, o Victor, o Higor, o Luiz, o Thiago, a Bárbara, o Jacinto e o Paulo. Agradeço também à todos meus amigos de Baraúna e Mossoró, principalmente Assis Junior, Alex e Guilherme pela força e ajuda que me deram.

Escrevo este parágrafo em especial para o meu primo Gabriel que nos deixou durante a pandemia, enquanto eu estava aqui em Campinas. Fico feliz em compartilhar aqui as conversas que tive com ele sobre o futuro, sobre o quanto seus olhos brilhavam quando falava sobre suas perspectivas de futuro, tanto acadêmico e profissional, quanto pessoal. Um dos seus maiores desejos era de desenvolver sua vida profissional na área de engenharia de produção, um curso que o motivou a criar um futuro a seguir, depois de tantas dificuldades pelo caminho. Deixo claro aqui que a pessoa que ele mais amava era a nossa vó, por mais que existisse o estresse do cotidiano por já estar velha, ele sempre declarava seu amor por ela, creio que poucas pessoas a amou tanto quanto ele. Além de primo, era também meu irmão e companheiro, compartilhávamos experiências inesquecíveis e se tornou um grande apoio na minha vida. E são por essas experiencias que tive que o agradeço por tudo que compartilhou e viveu comigo, pela pessoa sincera e benevolente que foi, por ser a ovelha mais colorida possível da nossa família.

Por fim, agradeço à U.S. Air Force, por apoiar financeiramente a compra de ferramentas do projeto, e à FUNCAMP - Fundação de Desenvolvimento da UNICAMP pela gestão do recurso complementar concedido pela PRP – Pró-Reitoria de Pesquisa da UNICAMP, através do FAEPEX - Fundo de Apoio ao Ensino, Pesquisa e Extensão, como bolsa de Mestrado (Processo N° 2482/20).

Resumo

Os materiais bidimensionais se tornaram uma grande área de estudo, principalmente desde a descoberta de propriedades como a supercondutividade do grafeno. Dentre esses materiais, temos os dicalcogenetos de metais de transição (DMT), que são materiais semicondutores que quando em uma única camada apresentam bandgap direto. Desta forma, monocamadas de DMTs são ótimos emissores de luz e podem ser utilizado como emissores de fótons únicos, podendo assim, serem integrados a dispositivos fotônicos de forma muito mais simples, além de ocuparem menos espaço, do que os semicondutores de gap direto convencionais, como os III-IV (GaAs). Este trabalho apresenta o processo de produção e caracterização de heteroestruturas de dicalcogenetos de metais de transição de MoS₂ e WSe₂ através das interações de van der Waals para futuras integrações em dispositivos fotônicos. Para verificar sua eficiência em dispositivos fotônicos, também foram produzidas simulações do tipo Finite element method (FEM) modal e Finite-difference time-domain method (FDTD) para diferentes tipos de guias de onda retangulares com o intuito de investigar seus respectivos modos guiados e também o acoplamento da fotoluminescência emitida por essas fontes. As simulações apresentaram ótimos resultados, principalmente para as guias de onda Ridge e Horizontal Slot, o qual obtiveram acoplamento maior do que 90% para vários valores de largura e altura da guia de onda, ou seja, proporcionando o mesmo acoplamento para erros de medida no processo de produção das guias de onda.

Palavras-chave: Dicalcogenetos de metais de transição; Heteroestrutura; Espectroscopia Raman; Semicondutores; Acoplamentos; Guias de ondas; Teoria de modos acoplados; Fator de Purcell.

Abstract

Two-dimensional materials have become a major area of study, especially since the discovery of properties such as the superconductivity of graphene. Among these materials, we have transition metal dichalcogenides (TMD), which are semiconductor materials that, when in a single layer, present direct bandgap. In this way, monolayers of TMDs are excellent light emitters and can be used as single photon emitters, thus being able to be integrated into photonic devices in a much simpler way, in addition to taking up less space than conventional direct gap semiconductors, such as III-IV (GaAs). This work presents the process of production and characterization of transition metal dichalcogenide heterostructures of MoS₂ and WSe₂ through van der Waals interactions for future integration into photonic devices. To verify their efficiency in photonic devices, simulations of the type modal Finite element method (FEM) and Finite-difference time-domain method (FDTD) were also produced for different types of rectangular waveguides with the aim of investigating their respective guided modes and also the coupling of photoluminescence by these sources. The simulations showed excellent results, mainly for the Ridge and Horizontal Slot waveguides, which obtained coupling greater than 90% for various values of waveguide width and height, that is, providing the same coupling for measurement errors in the waveguide production process.

Keywords: Transition metal dichalcogenides; Heterostructure; Raman spectroscopy; Semiconductors; Couplings; Wave guides; Coupled mode theory; Purcell factor.

Lista de Figuras

1.1	Figuras ilustrativas da estrutura cristalina de dicalcogenetos de metais	
	de transição no qual M (verde) representa um metal de transição e X	
	(vermelho) um calcogeneto. Em a) temos uma ilustração de uma mono-	
	camada de DMT e em b) a visão da parte superior de uma monocamada.	
	Em c) e d) temos as duas possíveis estruturas cristalinas apresentadas	
	por DMT, respectivamente, a trigonal prismática e a octaédrica. Em e)	
	temos a visão lateral de uma monocamada de DMT. Os tamanhos a e	
	b nas Figuras b) e e) são os parâmetros de rede da estrutura cristalina.	27

	• , , , ,	
1.2	Figura ilustrativa de uma rede unidimensional diatômica de átomos com mesma massa. K_1 e K_2 são as constantes elásticas associadas, respectivamente, à interação entre o átomo verde e o vermelho e entre o átomo vermelho e o verde.	29
1.3	Relação de dispersão na zona de Brillouin reduzida das vibrações para o caso diatômico unidimensional. Gráfico retirado de Steven H. Simon	
	[19]	30
1.4	Ondas transversais ópticas e acústicas numa rede diatômica linear com comprimento de ondas iguais. Ilustração produzida com base no Kittel	
	[20]	30
1.5	Imagem ilustrativa dos fônons ativos no Raman e suas respectivas si- metrias baseadas na paridade da quantidade de monocamadas (ím- par/par/bulk). As bolas verdes representam um metal de transição e as vermelhas calcogenetos. Os traços contínuos representam as ligações moleculares, os tracejados representam a ligação entre camadas (van der Waals) e as setas representam a direção de oscilação dos átomos. "CM" representa modos que cisalham as camadas e "RP" representa os modos que causam uma oscilação na distância entre as camadas do material. Imagem produzida com base em ilustrações no artigo da	
	O'Brien [22].	33

- 1.6 Propriedades ópticas e eletrônicas de DMTs. a) Ilustração da primeira zona de Brillouin de DMTs, que apresentam pontos com alta simetria.
 b) Visão superior da organização hexagonal dos átomos de um DMT.
 c) Ilustrações sobre as bandas eletrônicas em volta dos pontos K+ e K- de DMTs de Mo como metal de transição na composição. As setas representam os spins do elétron em cada banda. Imagens produzidas utilizando como referências as Figuras de Mak, Shan [18] e Zhao [30].
- 1.7 Interações entre elétrons (em rosa) e buracos (em ciano) nas bandas eletrônicas. Em a), temos, respectivamente, a formação de éxciton, trions com um elétron a mais e com um buraco a mais e um bi-éxciton. Em b) temos os tipos de éxcitons apresentados em uma monocamada de DMT com Mo como metal de transição. Em um mesmo ponto, como em K+, formam-se dois tipos de éxcitons, o *bright*, em que o elétron e o buraco tem spin contrários, e o *dark intra-valley*, em que o elétron e o buraco apresentam o mesmo spin. Também são formados éxcitons entre diferentes vales no qual se chamam *dark inter-valley*. Imagens produzidas utilizando como referências as Figuras de Zhao [30], Wang [32] e Pei [31].
- 1.8 Espectro Raman diferentes quantidades de camadas de MoS₂ com excitação em 488 nm. As linhas vermelhas indicam a localização dos picos de *bulk* para cada Fônon. Figura retirada de [33].
- 1.9 Estruturas de bandas eletrônicas calculadas para a) *bulk*, b) quatro camadas, c) duas camadas e d) monocamada de MoS₂. A seta preta indica a transição de menor energia. Figura retirada de Splendiani [36]. 38
- 1.11 Espectro Raman e fotoluminescência para o WSe₂. Em a) temos o espectro Raman para diferentes quantidades de camadas de WSe₂ com excitação em 488 nm. Em b) temos o gráfico da fotoluminescência para diferentes quantidades de camadas de WSe₂ com excitação em 488 nm. Figuras retiradas de Terrones [35].

36

38

2.1	Exemplo de procedimento de esfoliação mecânica para obtenção de mo-	
	nocamadas utilizando fita adesiva com baixa produção de resíduos. Em	
	a) mostramos a separação das duas metades da fita, para realizar a cli-	
	vagem dos flocos. A fita colocada sobre o polímero em uma lâmina é	
	mostrada em b) (créditos ao aluno de pós-graduação do IFGW Thiago	
	Brito pela imagem).	44
2.2	Figura com sequência ilustrativa, feita por Liu [12] em 2016, dos dois	
	métodos de transferências (<i>dry transfer</i> e <i>wet transfer</i>) e empilhamento	
	de poucas camadas.	45
2.3	Figura com sequência ilustrativa sobre o processo de transferência mo-	
	lhada a) utilizando um substrato solúvel em água e b) utilizando um subs-	
	trato hidrofílico com um polímero hidrofóbico. Sequências retiradas de	
	Frisenda <i>et al</i> [48]	45
2.4	Figura ilustrativa dos éxcitons intercamada a) no espaço real o qual d $_{ m vdW}$	
	representa a distância de van der Waals entre as camadas, b) da pri-	
	meira zona de Brillouin de dois DMTs diferentes, o qual os hexágonos	
	representam, cada um, a primeira zona de Brillouin de diferentes DMTs	
	e c) nas bandas eletrônicas para a heteroestrutura de MoS ₂ -WSe ₂	46
2.5	Figura ilustrativa da formação de padrões Moiré e do potencial de Moiré	
	criado em heteroestruturas de MoSe ₂ -WSe ₂ . Em a) está um exemplo	
	de formação de padrão Moiré na heteroestrutura de MoSe ₂ -WSe ₂ e a	
	formação de três padrões localizados com simetrias de rotação. Em b)	
	temos os três padrões de simetria de rotação formados no Moiré, os	
	quais mudam as regras de seleção para a transição óptica em cada tipo	
	de simetria. Em c) temos a formação do potencial de Moiré na estrutura	
	no padrão R_h^h . Figura retirada e adaptada de Tran [7]	47
2.6	Estrutura eletrônica calculada através de DFT (Density Functional The-	
	ory) para a primeira zona de Brillouin no a) MoS ₂ e no b) WSe ₂ . Em c)	
	llustração do alinhamento de bandas da heteroestrutura MoS_2 - WSe_2 e	
	a formação de éxcitons intracamada e intercamada. Em d) Espectro de	
	fotoluminescência da heteroestrutura de MoS ₂ - WSe ₂ em temperatura	
	ambiente. O espectro do WSe ₂ , em azul, foi reduzido por um fator de	
	50 para comparação com os demais. Gráficos e ilustrações retirados de	

- 2.7 Espectro Raman (a-d) da monocamada de MoS₂ (em azul), da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ sem o processo de *anneling* (em verde), da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ com o processo de *anneling* (em vermelho) e da monocamada de WSe₂ (em preto). Todos os espectros são de uma mesma amostra sobre safira. Gráficos retirados de M. Chiu [54]. 50

2.8	Efeito dos substrato no espectro Raman da monocamada de MoS ₂ . Em a) temos o espectro Raman do MoS ₂ para diferentes substratos e em b) o valor do centro dos picos associados, respectivamente, aos fônons $A_{1g} \in E_{2g}^1$ do MoS ₂ também para diferentes substratos. Gráficos retira- dos de M. Buscema [55].	50
3.1	Imagens de microscopia óptica das amostras de monocamadas (regiões demarcadas em vermelho) de MoS_2 , a) e b), e WSe_2 , c) e d), produzidas	50
3.2	Imagens de microscopia óptica (20x) das amostras de monocamadas (regiões demarcadas em vermelho) de WSe ₂ produzidas pelo discente	53
3.3	no laboratorio IQL ² do DFA	53
3.4	 a) Estação de transferência com microscópio óptico embutido do LAM. b) Controlador de temperatura da base da estação de transferências. c) e d) mostram a visão da lâmina com o polímero sobre a base (local no qual coloca-se o substrato) na estação de transferência. Créditos ao aluno de pós-graduação do IFGW Thiago Brito pelas imagens. Em e) está presente a foto da estação de transferência com microscópio óptico 	54
3.5	embutido do IQL ²	55
3.6	a) Monocamada de WSe ₂ e b) monocamada de MoS ₂ Imagem de microscopia óptica da heteroestrutura de MoS ₂ -WSe ₂ sobre hBN (amostra 1) produzida pelo discente no LAM. A região 1, demarcada por vermelho, indica a região em que há monocamada de MoS ₂ no substrato. Em 2, demarcado de azul claro, está localizada a heteroestrutura sobre o hBN. Em 3 demarcado de roxo está localizada a	55
3.7	monocamada de MoS_2 sobre hBN	56
	em vermeino) utilizadas para produzir a amostra de heteroestrutura 2. a) Monocamada de WSe ₂ e b) monocamada de MoS_2	56

3.8	Imagem de microscopia óptica da heteroestrutura de MoS ₂ -WSe ₂ sobre hBN (amostra 2) produzida pelo discente no LAM. A região 1, demar-	
	cada em vermelho, localiza a monocamada de MoS_2 que está sobre o substrato. A região 2 demarcada de preto localiza a monocamada	
	de WSe ₂ que está sobre o substrato. A região 3 demarcada de roxo	
	localiza a região em que está localizada a heteroestrutura sobre hBN.	57
3.9	Imagens de microscopia óptica da monocamada (regiões demarcadas	
	em vermelho) de WSe ₂ em a) no qual foi transferida para cima de hBN	
	em b) (amostra 3). A região 1 indica a localização da monocamada no	
	hBN	57
3.10	Imagens de microscopia óptica da monocamada (regiões demarcadas	
	em vermelho) de WSe $_2$ em a) no qual foi transferida para cima do subs-	
	trato em b) (amostra 4). A região 1 indica a localização da monocamada	
~		58
3.11	Imagem ilustrativa de como é feito a montagem, de forma simplificada,	F 0
2 1 2	da espectroscopia Raman.	59
3.12	tra 1 produzida pelo discente. Os púmeros indicam as regiões pas quais	
	foram feitas a espectrosconia Raman	61
3.13	Espectro Raman feito na amostra 1. O espectro foi medido no ponto	01
	3 da amostra presente na Figura 3.12 que está indicada na legenda	
	(região de heteroestrutura da amostra 1). As linhas verticais pontilhadas	
	indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.	62
3.14	Espectros Raman feito na amostra 1. Todos os gráficos são de análises	
	feitas na mesma localização da amostra presente na Figura 3.12 (região	
	de monocamada de MoS_2 sobre hBN da amostra 1 no ponto 4). As li-	
	nhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e	
	do pico do silício. A diferença de análise de gráfico cada está no tempo	
	de exposição do Raman e na quantidade de repetições, indicados, res-	
2 4 5	pectivamente, nos parenteses da Imagem.	62
3.15	espectros Raman leito na amostra 1. Todos os grancos são de anali-	
	indicadas na legenda (região de monocamada de MoS_0 da amostra 1	
	no ponto 1 e de monocamada sobre hBN da amostra 1 no ponto 4). As	
	linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e	
	do pico do silício.	63
3.16	Imagem de microscopia óptica com ampliação 20x e mapeada da amos-	
	tra 2 produzida pelo discente. Os números indicam as regiões nas quais	
	foram feitas a espectroscopia Raman.	64

- 3.17 Espectros Raman feitos nas amostras 1, 2 e 4. Todos os gráficos são de análises feitas nas regiões das diferentes amostras (região de monocamada de MoS₂ da amostra 1 no ponto 1, ver Figura 3.12, de heteroestrutura da amostra 2 no ponto 5, ver Figura 3.16, e de monocamada de WSe₂ na amostra 4 no ponto 1, ver Figura 3.22). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício. 64
- 3.18 Espectro Raman feito na amostra 2. O espectro foi medido na localização da amostra presente na Figura 3.16 que está indicada na legenda (região de monocamada de MoS₂ da amostra 2 no ponto 1). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.
- 3.19 Espectro Raman feito na amostra 2. O espectro foi medido na localização da amostra presente na Figura 3.16 que está indicada na legenda (região de monocamada de WSe₂ da amostra 2 no ponto 3). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.
- 3.20 Imagem de microscopia óptica com ampliação 20x e mapeada da amostra 3 produzida pelo discente. Os números indicam as regiões nas quais foram feitas a espectroscopia Raman.
 66
- 3.21 Espectros Raman feito na amostra 3. Todos os gráficos são de análises feitas nas regiões da amostra presente na Figura 3.20 que estão indicadas na legenda (região de monocamada de WSe₂ sobre hBN da amostra 3 nos pontos 2 e 3). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício. A diferença de análise, além do local no qual foi feita, de cada está no tempo de exposição do Raman, indicado na imagem, juntamente com o substrato da amostra. 66
- 3.22 Imagem de microscopia óptica com ampliação 20x e mapeada da amostra 4 produzida pelo discente. Os números indicam as regiões nas quais foram feitas a espectroscopia Raman.
- 3.23 Espectros Raman feito na amostra 4. Todos os gráficos são de análises feitas nas regiões da amostra presente na Figura 3.22 que estão indicadas na legenda (região de monocamada de WSe₂ da amostra 4). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.
- 4.1 Imagem ilustrativa do corte transversal em XY da guia de onda do tipo *Ridge* utilizada para a otimização da simulação. O cinza representa o substrato de sílica, o azul a guia de onda de Silício e o triângulo marrom a posição do dipolo.

- 4.2 Gráfico do acoplamento β (%) para guias de onda de Silício pela a distância entre o dipolo e o plano de fluxo (à esquerda) e pelo tamanho do espaço de simulação em Z (à direita). A reta vermelha representa a localização da estabilidade no valor do acoplamento.
- 4.3 Gráfico do acoplamento β (%) para guias de onda de Silício pela variação do espaço de simulação em X (à esquerda) e Y (à direita). A reta vermelha representa a localização da estabilidade no valor do acoplamento.

- 4.5 Gráfico do acoplamento β (%) para guias de onda de Silício pela variação do tamanho do plano de fluxo em x e y. A reta vermelha representa a estabilização do acoplamento da guia de onda. O pequeno aumento logo após é referente à radiação não-acoplante.
 76
- 4.7 Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Ridge* de Silício pela variação da altura da guia de onda com largura fixa de 200 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos 78
- 4.8 Corte transversal em XY a) da distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de indice efetivo 2.04 na guia de onda *Ridge* de Silício com 200 nm de largura e 600 nm de altura.
 78
- 4.9 Corte transversal em XY a) da distribuição da norma do campo elétrico e
 b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM
 de indice efetivo 2.83 na guia de onda *Ridge* de Silício com 200 nm de
 largura e 600 nm de altura.

4.10 Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda Ridge	
de Silício pela variação da largura da guia de onda com altura fixa de	
250 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho repre-	
sentam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos	
quasi-TE.	79
4.11 Corte transversal em XY da a) da distribuição da norma do campo elé-	
trico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental	
quasi-TE de índice efetivo 2.98 na guia de onda <i>Ridge</i> de Silício com	
600 nm de largura e 250 nm de altura.	80
4.12 Corte transversal em XY da a) da distribuição da norma do campo elé-	
trico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental	
quasi-TM de índice efetivo 2.63 na guia de onda <i>Ridge</i> de Silício com	
600 nm de largura e 250 nm de altura	81
4.13 Gráfico do Fator de Purcell para a guia de onda do tipo <i>Ridge</i> de Silício,	
com 300 nm de altura e 200 nm de largura, pela variação na localização	
em y do dipolo. As linhas em vermelho representam as regiões de con-	
torno na vertical da guia de onda, ou seja, a parte inferior e superior,	
respectivamente	82
4.14 Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda <i>Ridge</i> de Silício	
para diferentes larguras, alturas e posições do dipolo. O y representa a	
localização do dipolo e o h a altura da guia de onda	83
4.15 Imagem ilustrativa da guia de onda em a) três dimensões e do b) corte	
transversal em XY da guia de onda do tipo <i>Horizontal Slot</i> utilizada na	
simulação para o cálculo do acoplamento. A região em azul representa	
a guia de onda de silício e em cinza o substrato e também a <i>slot</i> da guia	
de onda feitos de sílica. O triângulo colorido representa a posição do	
dipolo simulada	84
4.16 Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda Horizontal	
<i>Slot</i> de Silício pela variação da altura da guia de onda com largura fixa	
de 200 nm e <i>Slot</i> com altura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam	
pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em	
tons de azul representam os modos quasi-TE	84
4.17 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico	
e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-	
TE de índice efetivo 1.84 na guia de onda <i>Horizontal Slot</i> de Silício com	
600 nm de altura e 200 nm de largura	85

4.18	Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico	
	e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-	
	TM de índice efetivo 2.37 na guia de onda Horizontal Slot de Silício com	
	600 nm de altura e 200 nm de largura	86
4.19	Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda Horizontal	
	<i>Slot</i> de Silício pela variação da largura da guia de onda com altura fixa	
	de 300 nm e <i>Slot</i> com altura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam	
	pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em	
	tons de azul representam os modos quasi-TE	86
4.20	Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico	
	e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-	
	TE de índice efetivo 2.75 na guia de onda <i>Horizontal Slot</i> de Silício com	
	300 nm de altura e 600 nm de largura	87
4.21	Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico	
	e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-	
	TM de índice efetivo 1.95 na guia de onda <i>Horizontal Slot</i> de Silício com	
	300 nm de altura e 600 nm de largura	87
4.22	Gráfico do Fator de Purcell para a guia de onda do tipo <i>Horizontal Slot</i>	
	de Silício pela variação na localização em y do dipolo. As linhas em	
	vermelho representam as regiões de contorno na vertical da guia de	
	onda, ou seja, a parte inferior da guia de onda, a parte inferior do <i>Slot</i> , a	
	parte superior do <i>Slot</i> e a parte superior da guia de onda, respectivamente.	88
4.23	Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda Horizontal Slot	
	de Silício para diferentes larguras, alturas e tamanhos da <i>slot</i> .	89
A.1	Figura ilustrativa de um corpo construído através de FEM	99
	Figure illustrative de um corpo construído atrovés de EDM	104
ם.ו ם ס	Pigura ilustrativa de un corpo constituido atraves de PDIVI	104
D.Z		100
C.1	Distribuição da componente do campo elétrico em x para um modo quasi-	
	TE. Gráfico retirado de C. Ranacher [76].	111
C.2	Distribuição da componente do campo elétrico em y para um modo quasi-	
	TM. Gráfico retirado de C. Ranacher [76].	112
D 1	Imagem ilustrativa da guia de onda em a) três dimensões e do b) corte	
2	transversal em XY da guia de onda do tipo <i>Rib</i> utilizada na simulação	
	para o cálculo do acoplamento. A região em azul representa a guia de	
	onda de silício e em cinza o substrato de sílica. Os triângulos coloridos	
	representam as diferentes posições do dipolo simuladas.	114
	, , , , , , ,	

- D.2 Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Rib* de Silício pela variação da altura e a *Rib* da guia de onda com largura fixa de 200 nm e *Slab* com altura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.
- D.3 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.22 na guia de onda *Rib* de Silício com 600 nm de altura juntamente com a *Slab* e 200 nm de largura.
- D.4 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2.84 na guia de onda *Rib* de Silício com 600 nm de altura juntamente com a *Slab* e 200 nm de largura.
- D.5 Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Rib* de Silício pela variação da largura da guia de onda com altura da guia de onda com a *Slab* fixa de 200 nm e *Rib* com 50 nm de altura. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos guasi-TM e os em tons de azul representam os modos guasi-TE.... 116
- D.6 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.86 na guia de onda *Rib* de Silício com 200 nm de altura juntamente com a *Slab* e 600 nm de largura.
- D.7 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2.19 na guia de onda *Rib* de Silício com 200 nm de altura juntamente com a *Slab* e 600 nm de largura.
- D.8 Gráfico do Fator de Purcell para a guia de onda do tipo *Rib* de Silício pela variação na localização em y do dipolo. As linhas em vermelho representam as regiões de contorno na vertical da guia de onda, ou seja, a parte inferior da *Slab*, a parte inferior da *Rib* e superior da *Slab* e a parte superior da *Rib*, respectivamente.
- D.9 Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda *Rib* de Silício para diferentes larguras, alturas, posições do dipolo e tamanhos da *slab*.
 O y representa a localização do dipolo e o h a altura da guia de onda.

D.11 Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda Vertical	
Slot de Silício pela variação da altura da guia de onda com largura fixa	
de 200 nm e Vertical Slot com largura fixa de 50 nm. As curvas que	
apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-	
ΤΜ	120
D.12 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico	
e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-	
TM de índice efetivo 2.29 na guia de onda Vertical Slot de Silício com	
600 nm de altura e 200 nm de largura	121
D.13 Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda Vertical	
<i>Slot</i> de Silício pela variação da largura da guia de onda com altura fixa	
de 200 nm e <i>Vertical Slot</i> com largura fixa de 50 nm. As curvas que	
apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-	
TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE	122
D.14 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico	
e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-	
TE de índice efetivo 2.26 na guia de onda Vertical Slot de Silício com	
200 nm de altura e 600 nm de largura	122
D.15 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e	
b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM	
de índice efetivo 2 na guia de onda <i>Vertical Slot</i> de Silício com 200 nm	
de altura e 600 nm de largura	123
D.16 Gráfico do Fator de Purcell para a guia de onda do tipo Vertical Slot	
de Silício pela variação na localização em y do dipolo. As linhas em	
vermelho representam as regiões de contorno na vertical da guia de	
onda, ou seja, a parte inferior e superior, respectivamente.	124
D.17 Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda <i>Vertical Slot</i> de	
Silicio para diferentes larguras, alturas e tamanhos da slot. Coloração	
do mapa mudado em comparação aos demais por conta do máximo do	405
	125
D.18 Imagem illustrativa da guia de onda em a) tres dimensoes e do b) corte	
transversal em XY da guia de onda do tipo <i>Ridge</i> com espeto utilizada na	
simulação para o calculo do acoplamento. A região em azul representa	
a guia de onda de silicio e em cinza o substrato e também o espeto da	
guia de onda leito de silica. O irlangulo colorido representa a posição	100
	126

- D.20 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.04 na guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de Sílica com 600 nm de altura e 200 nm de largura.
- D.21 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e
 b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM
 de índice efetivo 2.83 na guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de
 Sílica com 600 nm de altura e 200 nm de largura.
- D.22 Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de Sílica pela variação da largura da guia de onda com altura fixa de 200 nm e espeto com altura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos guasi-TM e os em tons de azul representam os modos guasi-TE.... 128
- D.23 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.84 na guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de Sílica com 200 nm de altura e 600 nm de largura.
- D.24 Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e
 b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM
 de índice efetivo 2.18 na guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de
 Sílica com 200 nm de altura e 600 nm de largura.
- D.26 Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda *Ridge* com espeto de Silício para diferentes larguras, alturas e tamanhos do espeto.
 Coloração do mapa mudado em comparação aos demais por conta do máximo do acoplamento.
 130

Sumário

Int	Introdução										
1	Semicondutores 2D - Dicalcogenetos de metais de transição (DMTs)										
	1.1	Propriedades ópticas	28								
		1.1.1 Fônons	28								
		1.1.2 Éxcitons	34								
	1.2	MoS ₂	37								
	1.3	WSe ₂	40								
2	Hete	eteroestruturas de van der Waals de DMT									
	2.1	Montagem de heteroestruturas com DMTs	43								
	2.2	Éxcitons intercamada	46								
	2.3	$MoS_2 - WSe_2 \dots \dots$	48								
3	Pro	lução das heteroestruturas	52								
	3.1	Preparação das monocamadas	52								
	3.2	Preparação das heteroestruturas	54								
	3.3	Espectroscopia Raman	58								
		3.3.1 Amostra 1 - heteroestrutura	61								
		3.3.2 Amostra 2 - heteroestrutura	63								
		3.3.3 Amostra 3 - WSe ₂ sobre hBN	66								
		3.3.4 Amostra 4 - WSe ₂	67								
		3.3.5 Tabela de picos	68								
4	Асо	plamento para guias de onda de Si	69								
	4.1	Fator de Purcell	70								
	4.2	Cálculo do acoplamento									
	4.3	Otimização	72								
	4.4	Ridge	77								
	4.5	Horizontal Slot	83								
	4.6	Vantagens e desvantagens para cada guia de onda									

5	Considerações finais e perspectivas	92
Re	eferências Bibliográficas	93
Aŗ	pêndices	98
Α	Finite element method	99
в	Finite-difference time-domain method	104
С	Modos quasi-TE e quasi-TM	110
	C.1 Quasi-TE	111
	C.2 Quasi-TM	112
D	Acoplamento em outras estruturas	114
	D.1 <i>Rib</i>	114
	D.2 Vertical Slot	119
	D.3 <i>Ridge</i> com espeto	125

Introdução

No século passado, a possibilidade de empilhar diferentes estruturas tornou possível a produção de equipamentos que revolucionaram a industria da tecnologia e da telecomunicação. Montar heteroestruturas de semicondutores proporcionou a utilização de efeitos físicos na prática, como a superinjeção de portadores, confinamento óptico e de elétrons, e a melhoria de determinados equipamentos. Lasers, LEDs de alta eficiência, células solares, transistores foram apenas alguns dos dispositivos e equipamentos que foram descobertos e aprimorados com a montagem de heteroestruturas de semicondutores [1].

Analogamente, nas últimas décadas, a descoberta do grafeno proporcionou grandes avanços e a criação de uma nova área de estudo, a dos materiais bidimensionais. A partir do grafeno, uma grande variedade de famílias de materiais com propriedades físicas incomuns em duas dimensões foram descobertos, como o Nitreto de Boro Hexagonal (hBN) e os óxidos e calcogenetos bidimensionais [2].

Consequentemente, não tardou o estudo da montagem de estruturas desses materiais, da construção da área de estudo das heteroestruturas de van der Waals de materiais bidimensionais, assim chamadas devido a forma de interação dominante entre as camadas de materiais distintos [3].

Dentre as propriedades mais interessantes das heteroestruturas de van der Waals (HvdWs) está a formação de padrões moiré, que criam uma superrede e modificam de forma significativa as propriedades ópticas e eletrônicas do conjunto [4–9], e a possibilidade de formação de éxcitons intercamada, caso em que o elétron fica em um dos materiais e o buraco no outro.

Dado o panorama sobre as HdvWs, este trabalho visa estudar a produção, caracterização e investigação das propriedades ópticas produzidas pelos éxcitons em monocamadas e heteroestruturas de van der Waals de dicalcogenetos de metais de transição (DMT) e o comportamento do acoplamento da radiação eletromagnética emitida pela recombinação de éxcitons nas heteroestruturas em estruturas fotônicas.

Para isto, foi elaborada uma revisão bibliográfica sobre os dicalcogenetos de metais de transição com o objetivo de entender suas propriedades físicas em poucas camadas e leva-las para a compreensão também do comportamento em heteroestruturas. Logo após, foi produzida também a revisão bibliográfica sobre as heteroestruturas com o interesse em revisar e estudar o processo de montagem e suas propriedades físicas a partir dos conceitos já revisados sobre os DMT em poucas camadas, para que sejam produzidas e caracterizadas no laboratório.

Dada toda a revisão, foi elaborado um estudo sistemático com objetivo de produzir e caracterizar monocamadas para futuras aplicações experimentais a partir de métodos físicos como a espectroscopia Raman.

A intenção deste estudo é verificar a integridade do material, ou seja, defeitos e rugosidade provocados pela execução das transferências ou produção do material e também para caracterizá-lo como monocamada dado que a microscopia óptica, por mais que eficiente, não oferece uma garantia física de que o material é genuinamente uma monocamada.

Além disso, com interesse na aplicação e produção de HvdWs de DMT em estruturas fotônicas, também investigamos o acoplamento da luz emitida por dipolos em diferentes estruturas de guias de onda de silício (Si).

Em resumo, o trabalho se dividiu em duas partes principais, uma experimental e outra computacional, no qual na primeira foi produzida uma revisão sobre materiais bidimensionais e montagem de heteroestruturas juntamente com todo o processo experimental da montagem das heteroestruturas nos laboratórios da UNICAMP e CN-PEM.

Na segunda foi elaborada um estudo completo sobre o acoplamento da fotoluminescência emitida pelas heteroestruturas em cinco guias de onda retangulares, no qual as principais são a *Ridge* e *Horizontal Slot*. Para isso, foram produzidas simulações computacionais do tipo *Finite element method* (FEM) modal e *Finite-difference timedomain method* (FDTD) para investigar tanto os modos guiados quanto o acoplamento e o fator de Purcell.

Capítulo 1

Semicondutores 2D - Dicalcogenetos de metais de transição (DMTs)

A física de semicondutores nas últimas décadas proporcionou um enorme avanço na tecnologia, como, por exemplo, na produção de transistores menores, viabilizando o avanço em equipamentos eletrônicos. Os semicondutores são a base da tecnologia atual, principalmente o Silício e o Germânio e a partir deles que são produzidos grande parte dos equipamentos eletrônicos. Contudo, estamos chegamos ao limiar deste avanço, principalmente na área da computação, já que os transistores estão chegando praticamente ao tamanho de um átomo.

Atualmente, estamos no processo de iniciação e investigação da computação quântica como outro caminho para a continuação deste avanço. Neste processo, pretende-se produzir qubits que atualmente há varias formas de serem fabricados, como, por exemplo, utilizando processos eletrônicos ou fotônicos.

Recentemente, foram descobertos que determinados materiais quando em duas dimensões (2D) apresentam uma grande melhora em propriedades físicas, ópticas e eletrônicas [2]. Estes materiais surgem como parte da solução para produção de bits quânticos.

O maior exemplo desses materiais é o grafeno, precursor dos materiais 2D, que consiste na grafite em uma única camada atômica de altura. Este material possui altas condutividade elétrica e rigidez mecânica que, em determinadas situações e propriedades físicas, também pode se tornar um supercondutor ou um isolante de Mott [10, 11].

Além do grafeno, outros materiais bidimensionais com propriedades físicas interessantes foram descobertos, como o nitreto de boro hexagonal e os dicalcogenetos de metais de transição (DMTs) [3, 12].

Nas Figuras 1.1 a), b) e e) há ilustrações da estrutura cristalina em diferentes ângulos de monocamadas de DMTs, que são materiais semicondutores com fórmula MX₂, no qual M (átomo verde) é um metal de transição e X (átomo vermelho) um calcogênio [3, 12].

Segundo Liu [12], estes materiais ganharam grande visibilidade na física de semicondutores 2D por suas propriedades, tal como o *bandgap* indireto quando em *bulk* e direto na forma de monocamada [13], e também por suas propriedades incomuns, como o efeito Hall induzido por simetria de rede [14], polarização de vales [15] e supercondutividade [16].



Figura 1.1: Figuras ilustrativas da estrutura cristalina de dicalcogenetos de metais de transição no qual M (verde) representa um metal de transição e X (vermelho) um calcogeneto. Em a) temos uma ilustração de uma monocamada de DMT e em b) a visão da parte superior de uma monocamada. Em c) e d) temos as duas possíveis estruturas cristalinas apresentadas por DMT, respectivamente, a trigonal prismática e a octaédrica. Em e) temos a visão lateral de uma monocamada de DMT. Os tamanhos a e b nas Figuras b) e e) são os parâmetros de rede da estrutura cristalina.

Observando-se de cima, todos os DMTs apresentam estrutura hexagonal, como podemos observar na Figura 1.1 b), com o empilhamento de um átomo da molécula (X-M-X). Os dois tipos mais comuns de estruturas cristalinas dos DMTs são a trigonal prismática, Figura 1.1 c), e a octaédrica, Figura 1.1 d). As diferenças entre essas estruturas não são meramente ilustrativas, enquanto os DMTs com fase octaédrica apresentam um comportamento metálico, os com fase trigonal prismática apresentam comportamento semicondutor [17].

Como os DMTs semicondutores são bons emissores de luz, mesmo à temperatura ambiente, e que podem ser integrados a dispositivos fotônicos de forma muito mais simples do que os semicondutores de *gap* direto convencionais, como os III-IV (GaAs), este trabalho visa estudar o acoplamento da luz emitida por DMTs em guias de onda. Desta forma, utilizamos DMTs que apresentam a estrutura com fase do tipo trigonal prismática.

Para que possamos estudar as propriedades ópticas nos materiais que foram produzidos, é necessário entender como essas propriedades ocorrem e também buscar trabalhos os quais estudaram essas propriedades para que possamos ter um base sobre como estudá-los.

Para isso, este capítulo visará em entender as propriedades ópticas dos DMTs e também será feita revisão bibliográfica sobre resultados obtidos nessas propriedades, como, por exemplo, no comportamento dos fônons e éxcitons nesses materiais.

1.1 Propriedades ópticas

Para que seja feito o estudo e caracterização dos DMTs, é necessário compreender suas propriedades ópticas. A partir delas, podemos identificar o material, a quantidade de camadas, conhecer sua emissão em fotoluminescência e como sintonizá-la, entre outros aspectos. Dentre elas, a espectroscopia Raman é um método físico que observa o espalhamento de luz, chamado espalhamento Raman, por fônons, utilizado para conhecer qual material temos e sua quantidade de camadas através dos fônons que se espalham no material.

Os DMTs, apresentam uma forte fotoluminescência quando em poucas camadas, principalmente em uma única camada. Isso se dá pela transição de *gap* indireto para direto, ocasionando a recombinação sem a necessidade de aplicar momento nas quasipartículas confinadas formadas em sua estrutura cristalina, como, por exemplo, os éxcitons, os trions e bi-éxcitons [18]. Como o foco deste trabalho está nos éxcitons, os trions e os bi-éxcitons não serão explorados.

Desta forma, será dada primeiramente uma abordagem geral sobre os fônons e éxcitons e, logo após, especificá-lo para os DMTs que serão utilizados em nosso trabalho (MoS₂ e WSe₂).

1.1.1 Fônons

Em uma rede cristalina em equilíbrio, átomos estão posicionados em seus respectivos sítios. Quando um átomo é deslocado da sua posição de equilíbrio, irá se movimentar e tender à sua posição de equilíbrio novamente. Devido à interação entre os átomos em cada sítio, este movimento irá se propagar em toda a rede cristalina, ocasionando uma vibração na rede. Ao tratar essas vibrações na rede como quasipartículas, ou seja, quantizando-as, as chamamos de fônons.

Uma rede cristalina, de acordo com a quantidade de átomos e geometria, pode apresentar diversos modos de vibração acústico e óptico. Considere, por exemplo, uma rede unidimensional diatômica, como na Figura 1.2 abaixo. Nela, há dois átomos de massas m iguais (verde e vermelho) com constante molar K_1 associada à interação entre o átomo verde e o vermelho e K_2 associada entre o átomo vermelho e o verde. Dado que o parâmetro de rede é o menor comprimento em que, ao repeti-los pode-se construir a rede inteira, foi escolhida a distância entre o átomo verde e o seu segundo vizinho, ou seja, o próximo átomo verde, como parâmetro de rede.



Figura 1.2: Figura ilustrativa de uma rede unidimensional diatômica de átomos com mesma massa. K_1 e K_2 são as constantes elásticas associadas, respectivamente, à interação entre o átomo verde e o vermelho e entre o átomo vermelho e o verde.

Aplicando as leis de Newton nesse sistema no átomo x e y, temos que,

$$m\delta\ddot{x}_n = K_2\left(\delta y_n - \delta x_n\right) + K_1\left(\delta y_{n-1} - \delta x_n\right), \qquad (1.1)$$

$$m\ddot{y}_n = K_1\left(\delta x_{n+1} - \delta y_n\right) + K_2\left(\delta x_n - \delta y_n\right).$$
(1.2)

Para encontrar a solução para ambos, será aplicado os dois seguintes ansätze:

$$\delta x_n = A_x e^{i\omega t - ikna},\tag{1.3}$$

$$\delta y_n = A_y e^{i\omega t - ikna}.\tag{1.4}$$

No qual A_x e A_y as amplitudes de oscilação para os átomos x e y, respectivamente, k o vetor de onda e ω é a frequência da vibração. Ao aplicar os *ansätzes* nas equações 1.1 e 1.2 e simplificar, podemos escrever o seguinte sistema de matrizes:

$$m\omega^{2}\begin{pmatrix}A_{x}\\A_{y}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}K_{1}+K_{2} & -K_{2}-K_{1}e^{ika}\\-K_{2}-K_{1}e^{-ika} & K_{1}+K_{2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}A_{x}\\A_{y}\end{pmatrix}$$
(1.5)

Por fim, ao resolver este sistema encontramos que ω é dado por:

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{K_1 + K_2}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{K_1^2 + K_2^2 + 2K_1 K_2 cos(ka)}}.$$
(1.6)

O modelo unidimensional diatômico apresentou dois ramos de vibrações na rede, como podemos observar na Figura 1.3. Para ω_{-} , o modo de vibração para grandes comprimentos de onda, ou seja, $ka \ll 1$ e na região da primeira zona de Brillouin, tende a ser linear. A proporcionalidade nessa linearidade é justamente a velocidade do som, por este motivo, estes modos se chamam de modos acústicos. Os modos de vibrações acústicos, observando a célula unitária, apresentam fases iguais na amplitude da oscilação, logo, $A_1 = A_2$. Como elas estão em fase, no limite em que $k \rightarrow 0$, ou seja, λ tende ao infinito, o que ocorre na rede é uma translação que, consequentemente, significa que as ligações entre os átomos não estarão comprimidas ou dilatadas, não tendo energia elástica no sistema.



Figura 1.3: Relação de dispersão na zona de Brillouin reduzida das vibrações para o caso diatômico unidimensional. Gráfico retirado de Steven H. Simon [19].

Para ω_+ , nota-se que no limite em que o vetor de onda é nulo, ou seja, para grandes comprimentos de onda, ainda existe energia elástica no sistema. Isso se dá justamente pelo fato de que os átomos estão em oposição de fase ($A_1 = -A_2$), logo, as ligações atômicas estarão ou comprimidas ou dilatadas.



Figura 1.4: Ondas transversais ópticas e acústicas numa rede diatômica linear com comprimento de ondas iguais. Ilustração produzida com base no Kittel [20].

Como para um ramo óptico as amplitudes de oscilação de cada átomo estão em oposição de fase, os átomos se polarizarão, como mostrado na Figura 1.4. Por este motivo, mesmo que o vetor de onda seja praticamente nulo, o modo ainda existe.

Desta forma, como os ramos acústicos são modos em que os átomos oscilam em fase, a cada grau de liberdade na movimentação atômica, surgem novos modos acústicos. Sendo *i* o número de dimensões possíveis, a quantidade de modos acústicos no sistema será *i*.

Os ramos ópticos, como estão associados a fases oposta no átomo, surgem a cada átomo diferente que exista no material. Ou seja, seja p o número de átomos presentes na molécula de uma rede, o número de ramos ópticos será $i \cdot p - i$.

Os dicalcogenetos de metais de transição por terem três átomos em sua célula unitária, apresentam nove modos de vibração (fônons), sendo três deles acústicos e seis ópticos. Dentre eles, temos um acústico para cada direção, no caso, longitudinal (LA), transversal (TA) e fora do plano (ZA). Enquanto para os ópticos, há dois modos de vibração para cada direção, longitudinal (LO), transversal (TO) e fora do plano (ZO) [21].

Na Tabela 1.1, temos uma tabela produzida por Chen [21], o qual investigou o comportamento dos fônons e suas simetrias em DMTs de acordo com a quantidade de camadas e também com a helicidade dos fótons incidentes os quais excitam os fônons nesses materiais.

# of	Sym.	ym. σ_h /i irp. Sym.*	1 A /T A	TA 7A	LO/TO			ZO			
Layer	Grp.		LAJIA	ZA	IC	IMC	Shear	OC	ОМС	Breathing	
1	D _{3h}	+	E	-	-	1 E		1 A' ₁	-	-	
1		-	-	A″2	1 E″	-	-	-	1 A″ ₂	-	
2	D _{3d}		+	-	-	1 E _g	1 E _g	1 E _g	1 A _{1g}	1 A_{1g}	1 A _{1g}
Z		-	Eu	A_{2u}	1 E _u	1 E _u	-	1 A _{2u}	1 A _{2u}	-	
odd M	D	+	E	-	(<i>N</i> -1)/2 E	(N+1)/2 E	(N-1)/2 E	(N+1)/2 A' ₁	(N-1)/2 A' ₁	(N-1)/2 A' ₁	
000 //	D _{3h}	-	-	A″2	(N+1)/2 E"	(N-1)/2 E″	(N-1)/2 E"	(N-1)/2 A″ ₂	(N+1)/2 A″ ₂	(N-1)/2 A" ₂	
ovon N	D _{3d}	+	-	-	N/2 E _g	N/2 E _g	N/2 E _g	N/2 A _{1g}	N/2 A _{1g}	N/2 A _{1g}	
even /v		-	Eu	A _{2u}	N/2 E _u	N/2 E _u	(<i>N-2</i>)/2 E _u	N/2 A _{2u}	N/2 A _{2u}	(N-2)/2 A _{2u}	
bulk	D ⁴	+		-	1 E _{lg}	1 E _{2g}	1 E _{2g}	1 A _{1g}	1 B _{2g}	1 B _{2g}	
DUIK	0 [.] 6h	-	E _{1u}	A _{2u}	1 E _{2u}	1 E _{1u}	-	1 B _{1u}	1 A _{2u}		

Tabela 1.1: Tabela da representação de simetria de fônons em *bulks* e poucas camadas de DMTs. Tabela retirada de Chen [21].

*A terceira coluna especifica se o modo é par (+) ou (mpar (-) sob reflexão do plano do espelho horizontal (inversão) para número (mpar de camadas (número par de camadas e volume).

Na primeira coluna está a quantidade de camadas do material, na segunda a simetria de grupo que muda de acordo com a paridade na quantidade de camadas ou para o *bulk*, a helicidade dos fótons incidentes que interagem com a rede que provocam diferentes modos de vibração e nas demais, os modos de vibração da rede. Nos modos, o "IC" se refere a modos com vibrações dos calcogenetos no plano da camada, o "IMC" se refere a vibrações de todos os átomos no plano da camada, "*Shear*" se refere aos que provocam um cisalhamento entre camadas e "*Breathing*" se refere aos que vibram fora do plano da camada e causam uma oscilação na distância entre as camadas do material. O "OC" e o "OMC", respectivamente, se referem ao mesmo que o "IC" e o "IMC", só que para fora do plano das camadas.

A letra de cada fônon representa a degenerescência e a simetria dos fônons em referência ao principal eixo de simetria da rede. Os índices estão associados às demais simetrias dos fônons na rede do material.

Os modos de vibrações dos materiais, além de suas aplicações, funcionam como uma digital do material, pois cada um tem diferentes modos de vibrações. Desta forma, identificar os fônons de determinado material, consequentemente, lhe dá informação do que ele é feito.

Para isso, a espectroscopia Raman é um método de identificar os fônons de um material a partir de fótons incidentes na rede nos quais observa-se o espalhamento inelástico da luz incidente no material e os picos de intensidade aparecem com uma diferença de energia em relação à da luz incidente que corresponde à energia do fônon.

Usualmente, ao tratar de Raman, por ser o cálculo de pequenas diferenças de energia entre a luz espalhada e a luz do laser de bombardeio, a unidade utilizada para essa diferença de energia é cm⁻¹. Em Elétron-volt (eV), 1 cm⁻¹ é igual a aproximadamente 1,24 $\cdot 10^{-4}$ eV.

Alguns modos ópticos da rede não conseguem interagir com os fótons para o espalhamento do tipo Raman. Os modos ópticos da rede que conseguem são chamados de Raman ativos.

Na Figura 1.5 foram ilustrados os fônons com Raman ativo nos DMTs. O "E" nos modos representam dupla degenerescência, justamente pelo fato da vibração ter duas direções, o "A" representa vibrações unidimensionais, no caso, em uma única direção com simetria em relação ao eixo principal de simetria e o "B" o mesmo que o "A", contudo, apresenta anti-simetria em relação ao eixo principal de simetria.

Para os índices, o "g" e o "u" representam, respectivamente, simetria e anti-simetria em relação ao centro de simetria (entre as camadas para DMTs, existente apenas para estruturas com quantidades pares de camadas). O "1" e o "2", respectivamente, representam simetria e anti-simetria em relação ao eixo perpendicular ao principal. A aspas e a dupla de aspas, respectivamente, representam simetria e anti-simetria em relação ao plano horizontal de simetria. O "CM" ou *Shear* se refere aos modos que causam cisalhamento entre as camadas e "RP" ou *Breathing* aos modos que causam uma oscilação na distância entre as camadas do material.

Por exemplo, em relação aos fônons apresentados na Figura 1.5, o modo E_{2g} apresenta dupla degenerescência, anti-simetria em relação ao eixo perpendicular ao principal e simetria em relação ao centro de simetria. Enquanto o modo A_{1g} apresenta vibrações unidimensionais com simetria em relação ao eixo principal de simetria, simetria em relação ao eixo perpendicular ao principal e também em relação ao centro



Figura 1.5: Imagem ilustrativa dos fônons ativos no Raman e suas respectivas simetrias baseadas na paridade da quantidade de monocamadas (ímpar/par/bulk). As bolas verdes representam um metal de transição e as vermelhas calcogenetos. Os traços contínuos representam as ligações moleculares, os tracejados representam a ligação entre camadas (van der Waals) e as setas representam a direção de oscilação dos átomos. "CM" representa modos que cisalham as camadas e "RP" representa os modos que causam uma oscilação na distância entre as camadas do material. Imagem produzida com base em ilustrações no artigo da O'Brien [22].

de simetria.

Assim como mostrado na Tabela 1.1, a Figura 1.5 mostra os fônons que, por mais que vibrem da mesma forma, mudam de simetria de acordo com a paridade na quantidade de camadas. Em a), por exemplo, o fônon apresenta anti-simetria em relação ao plano perpendicular ao eixo principal como *bulk*, contudo, em poucas camadas, esta anti-simetria desaparece. Enquanto para quantidade pares de camadas ele apresenta simetria em relação ao eixo principal de simetria, ímpares não apresentam e também surge simetria em reflexão ao plano horizontal de simetria.

A identificação da quantidade de camadas através dos fônons e do Raman se dá pela diferença entre os picos de Raman *shift* para cada fônon. Os fônons fora do plano, como o A'_1/A_{1g} , apresentam um *redshift* quando a quantidade de monocamadas é diminuída, isso se dá pelo fato de que quanto menos camadas, as forças de interações de van der Waals, que em várias camadas ficam suprimidas (produzindo uma força maior), tendem a diminuir [23]. Consequentemente, a energia do fônon também será menor. Entretanto, os modos no plano, como o $E'/E_g/E_{2g}$, apresentam um *blueshift* quanto à diminuição das camadas e este aumento se dá possivelmente pelas interações Coulombiana de longo alcance [23].

Outra forma de identificar a quantidade de monocamadas se dá pelos modos *Shear* e *Breathing*. Como são modos de vibrações diretamente relacionadas as interações de van der Waals e ao relaxamento e cisalhamento das camadas, sofrem uma grande diferença em suas energias. Quanto menor a quantidade de camadas, os fônons *Shear* sofrem um *redshift*, enquanto os *Breathing* sofrem um *blueshift* [21, 24]. Já que estão relacionados diretamente às interações de van der Waals, esses modos apresentam baixa energia e também devem desaparecer em uma única camada.

1.1.2 Éxcitons

Os éxcitons são quasipartículas formadas a partir da excitação de elétrons em materiais semicondutores e em alguns isolantes e líquidos. Ao excitar estes materiais, o elétron vai para a banda de condução e, consequentemente, aparece a ausência de um elétron na banda de valência. Esta ausência do elétron na banda de valência produz uma quasipartícula de carga igual a do elétron e oposta em sinal (+) chamada buraco (*hole*). O elétron que está na banda de condução interage através da força Coulombiana com o buraco. O tratamento do elétron e do buraco como uma única partícula, ou seja, quantizando-os, se chama éxciton.

Eles são classificados em dois tipos: os éxcitons de Frenkel e os de Wannier-Mott. Os de Frenkel são normalmente encontrados em cristais orgânicos, como o antraceno e o tetraceno [25]. Eles apresentam elétron e buracos fortementes ligados através da interação Coulombiana, ou seja, a energia de ligação entre eles é da ordem de 0.1 a 1 eV.

Os éxcitons de Wannier-Mott são encontrados normalmente em cristais semicondutores com baixo *gap* de energia e constantes dielétricas com alto valor. Por isso, a interação Coulombiana entre o elétron e o buraco é fortemente atenuada, logo, eles estão fracamente ligados. São chamados de *large excitons* por terem um raio de Bohr grande, de forma análoga a um átomo de hidrogênio.

Os DMTs, por serem semicondutores com altos valores de constante dielétrica e pequenos valores em seu *gap* de energia, apresentam éxcitons de Wannier-Mott. O Hamiltoniano deste modelo para os éxcitons para que os autoestados possam ser calculados é dado por [26]

$$H = -\frac{1}{\mu_{ij}} \nabla_{2D}^2 - V_{eh}(\vec{\rho}).$$
(1.7)

No qual $\mu_{ij} = \left(1/m_e^i + 1/m_h^j\right)^{-1}$ é a massa reduzida efetiva do par elétron-buraco confinados em suas respectivas camadas $i \in j$, $\vec{\rho} = \vec{\rho}_e - \vec{\rho}_h$ é a posiçao relativa do par e V_{eh} é o potencial de interação no plano entre o par.

Como mostrado anteriormente na Figura 1.1 e), em uma monocamada de DMT observando-a lateralmente é descrita por três regiões, uma folha superior, uma folha inferior de calcogeneto e outra intermediária de metal de transição. O potencial de Rytova e Keldysh [27–29] descreve o potencial para estruturas com diferentes constantes dielétricas assim como a dos DMTs. O potencial de Rytova e Keldysh para o

par elétron-buraco é dado por

$$V_{RK}(\rho) = \frac{\pi e^2}{2\rho_0} \left[\mathbf{H}_0 \left(\frac{\kappa \rho}{\rho_0} \right) - \mathbf{Y}_0 \left(\frac{\kappa \rho}{\rho_0} \right) \right].$$
(1.8)

No qual ρ_0 é a medida do comprimento de blindagem dielétrica produzida pela polarizadade do DMT, **H**₀ e **Y**₀ são as funções especiais de Struve e Neumann de ordem zero e $\kappa = (\epsilon_t + \epsilon_b)/2$ o qual ϵ_t é a constante dielétrica do material superior à localização do par e ϵ_b o inferior.

As monocamadas de DMTs semicondutores são materiais que vistos de cima apresentam estrutura cristalina hexagonal semelhante a um favo de mel, como apresentado na Figura 1.6 b). No espaço recíproco, também apresenta estrutura hexagonal com quebra na simetria de inversão e pontos com alta simetria, como na Figura 1.6 a).



Figura 1.6: Propriedades ópticas e eletrônicas de DMTs. a) Ilustração da primeira zona de Brillouin de DMTs, que apresentam pontos com alta simetria. b) Visão superior da organização hexagonal dos átomos de um DMT. c) Ilustrações sobre as bandas eletrônicas em volta dos pontos K+ e K- de DMTs de Mo como metal de transição na composição. As setas representam os spins do elétron em cada banda. Imagens produzidas utilizando como referências as Figuras de Mak, Shan [18] e Zhao [30].

Estes materiais quando em *bulk* apresentam *band gap* indireto, ou seja, o topo da banda de valência não está alinhado com o mínimo da banda de condução no espaço do momento, necessitando da aplicação de momento no exciton para que possa acontecer a recombinação. O topo da banda de valência dos *bulk* está localizada entre K e Γ e o mínimo da banda de condução localizada no ponto Γ da primeira zona de Brillouin hexagonal.

Ao se aproximar de uma única camada, suas bandas se alinham até apresentar band gap direto nos pontos $K\pm$ [18, 31, 32], ou seja, o topo da banda de valência está alinhado com o mínimo da banda de condução no espaço do momento, desta forma, a recombinação do elétron e do buraco ocorre sem a necessidade da aplicação de momento.

Nos pontos K±, a ordem das bandas de condução dependem de qual metal de transição o DMT é composto. Na Figura 1.6 c) está o alinhamento das bandas de valência e de condução nesses pontos. Primeiramente, nota-se que os pontos obedecem regras de seleção para a transição óptica de acordo com os pontos K±. Fótons circularmente polarizados positivamente, induzem transições ópticas no ponto K+ enquanto os negativamente polarizados no ponto K-.

Em segundo, os spins referentes à banda de condução nos pontos K± mudam de acordo com qual metal de transição o material apresenta. Na Figura 1.6 c) está ilustrado para DMTs com Molibdênio (Mo) como metal de transição, para estruturas que apresentam Tungstênio (W), os spins na banda de condução são contrários aos de Mo. A diferença de energia entre os spins up e down nos pontos K vem de um forte acoplamento spin-órbita.



Figura 1.7: Interações entre elétrons (em rosa) e buracos (em ciano) nas bandas eletrônicas. Em a), temos, respectivamente, a formação de éxciton, trions com um elétron a mais e com um buraco a mais e um bi-éxciton. Em b) temos os tipos de éxcitons apresentados em uma monocamada de DMT com Mo como metal de transição. Em um mesmo ponto, como em K+, formam-se dois tipos de éxcitons, o *bright*, em que o elétron e o buraco tem spin contrários, e o *dark intra-valley*, em que o elétron e o buraco tem spin contrários entre diferentes vales no qual se chamam *dark inter-valley*. Imagens produzidas utilizando como referências as Figuras de Zhao [30], Wang [32] e Pei [31].

Por serem semicondutores, os DMTs propiciam a formação de éxcitons e demais partículas que apresentam buracos e elétrons, através da interação Coulombiana entre eles. Quando éxcitons são formados num mesmo ponto, ou seja, tanto o elétron quanto o buraco estão no mesmo ponto, são formados os éxcitons neutros (X^0) e existem dois tipos de éxcitons neutros, o *bright* e o *dark*. Os *brights* são éxcitons nos quais o elétron e o buraco apresentam spin contrários, logo, eles conseguem recombinar facilmente, enquanto os *dark*, por apresentarem spins iguais, não conseguem recombinar diretamente devido a ausência na conservação do momento angular [30].

Na Figura 1.7 a), no primeiro exemplo (X^0) , temos um exemplo de um éxciton
neutro. Em b), estão ilustrados os éxcitons neutros *bright* e *dark* nas bandas eletrônicas. Outro tipo de éxciton formado nesses materiais é o formado entre os vales das bandas e, pelo fato de também precisarem de momento para recombinar, ou seja, não recombinam diretamente, também são chamados de *dark*.

A formação de outras quasipartículas também acontece, como os trions (X^{\pm}) e os biéxcitons (XX). Os trions são formados com dois elétrons e um buraco (X^{-}) ou um elétron e dois buracos (X^{+}) . Os biexcitons (XX) são formados por dois elétrons e dois buracos. Na Figura 1.7 a) estão ilustrados todas as quasipartículas citadas.

A recombinação de éxcitons nas monocamadas de DMT emitem fótons únicos, desta forma, os DMTs são ótimas fontes de fótons. Esta propriedade propicia o estudo e aplicação dos DMT como fonte de fótons únicos para circuitos fotônicos. Para isso, é necessário confinar esses éxcitons a partir de potenciais, como, por exemplo, defeitos que podem ser produzidos por estresse mecânico.

Nos DMTs naturalmente, independente da quantidade de camadas, os excitons apresentam uma alta energia de ligação, o que os torna estáveis mesmo em temperatura ambiente. Como em monocamada o *gap* se torna direto e os éxcitons são estáveis, os DMTs apresentam forte fotoluminescência em uma única camada.

1.2 MoS₂

O Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2) é um dicalcogeneto de metal de transição composto por enxofre (S) como calcogeneto e Molibdênio (Mo) como metal de transição. Como comentado anteriormente, ele tem a estrutura cristalina do tipo trigonal prismática e, visto de cima, apresenta estrutura hexagonal. Como toda estrutura cristalina que apresenta simetria também é simétrico no espaço recíproco, o MoS_2 é simétrica no espaço recíproco com a estrutura também hexagonal.

No MoS₂ os fônons de maior intensidade são o E_{2g}^1 e o A_{1g} . Na Figura 1.8 está o espectro Raman para diferentes camadas de MoS₂. Nela, podemos observar a localização e o comportamento dos picos relacionados a estes fônons no material de acordo com a quantidade de camadas. Ao diminuir a quantidade de camada, o pico do fônon E_{2g}^1 apresentam um aumento no Raman *shift*, consequentemente, um *blueshift* no valor de sua energia enquanto o pico de intensidade relacionado ao fônon A_{1g} teve uma diminuição no seu Raman *shift*, logo, um *redshift* no seu valor de energia.

A localização dos fônons E_{2g}^1 e o A_{1g} , respectivamente, para monocamadas estão em 391.50 cm⁻¹ e 411.07 cm⁻¹ [23, 33–35]. Logo, a diferença entre a localização dos picos para que indique uma monocamada é de aproximadamente 19 cm⁻¹.

Em uma única camada apresenta *bandgap* direto nos pontos K± no espaço recíproco. Os DMTs compostos por Molibdênio como metal de transição apresentam



Figura 1.8: Espectro Raman diferentes quantidades de camadas de MoS₂ com excitação em 488 nm. As linhas vermelhas indicam a localização dos picos de *bulk* para cada Fônon. Figura retirada de [33].

em K+ a banda de condução e a de valência com *spin up* para os vales mais próximos e *spin down* para os vales mais distantes enquanto para os vales K- os vales mais próximos apresentam *spin down* e os mais distantes *spin up*.



Figura 1.9: Estruturas de bandas eletrônicas calculadas para a) *bulk*, b) quatro camadas, c) duas camadas e d) monocamada de MoS₂. A seta preta indica a transição de menor energia. Figura retirada de Splendiani [36].

A Figura 1.9 apresenta as estruturas de bandas eletrônicas calculadas, respectivamente, para o *bulk*, quatro camadas, bicamadas e monocamadas. Nela, observa-se que, em *bulk* e poucas camadas, a banda de valência com maior valor de energia está localizado no ponto Γ do espaço recíproco, contudo, ao diminuir a quantidade de camadas, ele tende a diminuir seu pico e, enquanto isso, a banda de condução em K aumenta, até que, em uma única camada, em K está localizado a banda de valência

com maior energia.

O mesmo acontece para as bandas de condução a qual, em *bulk* e poucas camadas, tem seu vale de menor energia localizado na região entre K e Γ . Em uma única camada este vale tem um aumento no seu valor da energia enquanto o vale em K diminui e se torna o vale de menor energia na estrutura eletrônica. Desta forma, em uma única camada as bandas de condução e valência de, respectivamente, menor e maior energia estão alinhados no mesmo ponto (K), tornando o *bandgap* do material direto.

Para o MoS₂, os *neutral bright excitons*, que são os éxcitons nos pontos K \pm , ao recombinarem emitem entre 1.85 – 1.9 eV ($\approx 650 - 670$ nm), como mostrado na Figura 1.10.



Figura 1.10: Fotoluminescência para o MoS_2 . O gráfico superior mostra o gráfico da fotoluminescência para MoS_2 em bicamada e monocamada com fótons linearmente polarizados e o inferior mostra o mesmo, contudo, com fótons circularmente polarizados. Figura retirada de Zeng [15].

Esta figura apresenta o gráfico da fotoluminescência circularmente e linearmente polarizada para monocamadas e bicamadas de MoS₂. Observa-se que a monocamada, independente da polarização, apresenta uma forte fotoluminescência. Enquanto para a bicamada, nota-se que ao incidir com luz circularmente polarizada, a luminescência circular é insignificante e ao incidir luz linearmente polarizada, como no gráfico superior da Figura 1.10, apresenta fotoluminescência um pouco menor que a da monocamada. A luminescência circular surge como uma consequência das regras de seleção para a transição óptica decorrente da quebra e preservação, respectivamente, de simetria de inversão em monocamadas e bicamadas de MoS₂ [15].

1.3 WSe₂

O Disseleneto de Tungstênio é um dicalcogeneto de metal de transição composto por Selênio (Se) como calcogeneto e Tungstênio (W) como metal de transição. Analogamente ao MoS₂, ele apresenta estrutura cristalina do tipo trigonal prismática na fase 2H e ao ser visto de cima apresenta estrutura hexagonal e apresenta também estrutura hexagonal no espaço recíproco.

Os fônons de maior intensidade no WSe₂ são, assim como no MoS₂, o E_{2g}^1 e o A_{1g} . Contudo, além desses fônons, também surge um fônon longitudinal e acústico de segunda ordem nos DMTs (2LA) com Tungstênio [35, 37].

Quando excitados à 488 nm, como mostrado na Figura 1.11 a), os fônons E_{2g}^1 e A_{1g} são quase degenerados em poucas camadas e *bulk* e degenerados em monocamada. Este novo modo de segunda ordem que aparece no WSe₂ também tem energia próxima aos E_{2g}^1 e A_{1g} , logo, os picos da ressonância entre E_{2g}^1 e A_{1g} e o 2LA são bem próximos.



Figura 1.11: Espectro Raman e fotoluminescência para o WSe₂. Em a) temos o espectro Raman para diferentes quantidades de camadas de WSe₂ com excitação em 488 nm. Em b) temos o gráfico da fotoluminescência para diferentes quantidades de camadas de WSe₂ com excitação em 488 nm. Figuras retiradas de Terrones [35].

Ao excitar o WSe₂ com fótons de comprimento de ondas maiores, como por exemplo à 633 nm, a degenerescência entre E_{2g}^1 e A_{1g} é quebrada. Para identificar, a partir do Raman e dos fônons do material, se a amostra é uma monocamada é necessário identificar a degenerescência entre E_{2g}^1 e A_{1g} quando excitado em 488 nm e verificar a diferença entre o pico ressonante e o Raman de segunda ordem 2LA que tem valor entre $10 \text{ cm}^{-1} - 13 \text{ cm}^{-1}$. Os picos, respectivamente, para os modos ressonantes e o 2LA estão localizados próximo a 250 cm⁻¹ e entre 260 cm⁻¹ e 263 cm⁻¹ [35, 38–42].

A estrutura de bandas eletrônicas no WSe₂ se comporta parecido com o do MoS_2 , com *spins* invertidos na banda de condução. Em poucas camadas e *bulk*, a banda de valência de maior energia está localizada em Γ e a de condução de menor energia entre K e Γ . E, analogamente ao MoS_2 , em uma única camada as bandas de condução e valência ficam alinhados em K, tornando o *bandgap* direto.

Quanto aos éxcitons no WSe₂, como mostrado na Figura 1.11 b), os *neutral bright excitons* em uma única camada emitem em torno de 1.6 ~ 1.65 eV (\approx 750 ~ 775 nm) [35]. Observa-se que também em poucas camadas ainda existe a fotoluminescência. Isso se dá pelo fato de que não haverá seleção de um ou outro vale na monocamada enquanto para quantidades maiores de camada não há seletividade.

Capítulo 2

Heteroestruturas de van der Waals de DMT

O estudo de montagem de heteroestruturas começou a ser explorado no século passado para produção de vários tipos de dispositivos, como LED's e transistores. Com o avanço tecnológico e possibilidade de explorar e investigar o mundo bidimensional, no qual determinados materiais apresentaram características incomuns, possibilitou-se explorar a montagem de estruturas de diferentes materiais bidimensionais.

A montagem de heteroestruturas de dicalcogenetos de metais de transição tornou-se uma ampla área de investigação pelo surgimento de propriedades ópticas e eletrônicas interessantes, como, por exemplo, o aparecimento de novos picos de emissão na fotoluminescência, causados pelo surgimento de éxcitons intercamadas (o qual o elétron fica em uma camada e o buraco em outra), e a possibilidade da formação de padrões Moiré, que criam uma superrede e modificam de forma significativa as propriedades ópticas e eletrônicas do conjunto [4–9].

Desta forma, baseado no capítulo anterior, no qual foram revisadas as propriedades ópticas dos dicalcogenetos de metais de transição em poucas camadas, este capítulo visa estudar a formação da heteroestrutura desses materiais através da interação de van der Waals, como uma fonte de fótons.

Para isso, explicaremos teoricamente como são produzidas essas heteroestruturas, desde a produção das monocamadas até o empilhamento e estudaremos o comportamento dos éxcitons intercamada, que produzem um novo pico de fotoluminescência em relação às monocamadas não empilhadas.

A necessidade de estudar este pico de fotoluminescência causado pelos éxcitons intercamada está na diferença no comprimento de onda de emissão em relação à monocamadas não empilhadas para determinados materiais em específicos, como a heteroestrutura a ser estudada de MoS₂-WSe₂.

Como este trabalho visa estudar o acoplamento de fótons com comprimento de

onda no infravermelho próximo, a maioria das monocamadas de DMT não apresentam pico nessa região do espectro eletromagnético (poucos apresentam, como o MoTe₂ [21, 43]), foi necessário buscar a formação de fontes que possibilitam isto.

Desta forma, a heteroestrutura de van der Waals de MoS₂-WSe₂ foi escolhida como fonte para este estudo, já que apresenta um pico de fotoluminescência próximo à 1180 nm e com possibilidade de sintonização através de efeito Stark para próximo da banda O de telecomunicações entre 1260 nm e 1360 nm [44].

Logo, para finalizar o estudo sobre a heteroestrutura neste capítulo será explorado em especifico o comportamento dos éxcitons intercamadas e suas respectivas propriedades ópticas para a heteroestrutura de van der Waals de MoS₂-WSe₂.

2.1 Montagem de heteroestruturas com DMTs

A montagem das heteroestruturas ocorre exclusivamente por conta das interações de van der Waals, que se dão pela soma das forças de interação dos dipolos formados pelas ligações covalentes no material [45]. Esta força, como podemos observar no segundo termo do potencial de Leonnard-Jones [20] apresentado na equação 2.1, o qual apresenta as interações presentes nos materiais em distâncias atômicas e subatômicas, é uma força do tipo atrativa e é ela quem mantêm as camadas de determinados materiais, como os dicalcogenetos de metais de transição, juntas.

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right]$$
(2.1)

O termo σ representa a distância de equilíbrio de van der Waals, R representa a distância entre os átomos interagentes e ϵ o valor do potencial no poço de Leonnard-Jones. O primeiro termo do potencial de Leonnard-Jones se refere às interações dos *spins* dos elétrons pelo princípio de exclusão de Pauli presentes nas moléculas interagentes.

Desta forma, as heteroestruturas de DMT são produzidas justamente através da mesma interação que une o material. Ao empilhar diferentes DMT, as camadas interagem entre si através das forças de van der Waals, mantendo uma distância de equilíbrio entre elas, chamada distância de van der Waals.

Dadas as interações de van der Waals, o primeiro passo para que seja feita a montagem das heteroestruturas de DMT é a produção das monocamadas. Existem três principais formas de produzi-las que são por crescimento CVD (Chemical Vapor Deposition), esfoliação química e esfoliação mecânica.

O crescimento CVD é um método *bottom-up*, ou seja, que a construção vem de baixo para cima, o qual envolve um complexo mecanismo de crescimento, como processos de sublimação e difusão de múltiplos precursores [46]. Basicamente, este

método se dá no crescimento do material através da sua deposição na forma gasosa em um substrato o qual envolve, como dito anteriormente, várias etapas, processos e condições físicas para que o material possa ser posto na forma gasosa e depositado.

A esfoliação química é um método do tipo *top-down*, ou seja, com a construção do material de cima para baixo, o qual consiste em utilizar cátions grandes que são inseridos nas amostras entre as camadas para enfraquecer a ligação entre elas para que as camadas superiores possam ser retiradas facilmente com a aplicação de uma força externa, mantendo apenas uma única camada no substrato [46].

A esfoliação mecânica, método utilizado neste trabalho, é um método do tipo *top-down* [12, 47], o qual a estrutura é montada de cima para baixo que consiste em clivar várias vezes um floco de DMT em fitas adesivas limpas até que o tamanho dos flocos sejam pequenas suficiente para que possam apresentar possíveis monocamadas, como mostrado na Figura 2.1 a).



Figura 2.1: Exemplo de procedimento de esfoliação mecânica para obtenção de monocamadas utilizando fita adesiva com baixa produção de resíduos. Em **a**) mostramos a separação das duas metades da fita, para realizar a clivagem dos flocos. A fita colocada sobre o polímero em uma lâmina é mostrada em **b**) (créditos ao aluno de pós-graduação do IFGW Thiago Brito pela imagem).

Após o processo de clivagem na fita adesiva, as fitas adesivas são sobrepostas e logo após retiradas de polímeros (PDMS GelPak 4, cortados em pequenos pedaços para facilitar o processo de procura no microscópio) que estão sobre lâminas de vidro, transferindo grande parte dos flocos para os polímeros, para que possam ser visualizados através de microscopia óptica, como mostrado na Figura 2.1 b). As monocamadas de DMT são altamente atraídas por polímeros, desta forma, o processo de transferência dos flocos das fitas para os polímeros ajudam também no processo de esfoliação e separação dos *bulks* das monocamadas.

Por fim, os vários polímeros são varridos através da microscopia óptica para encontrar possíveis monocamadas. A verificação para diferenciar monocamadas, poucas camadas e *bulk* se dá pelo contraste dos flocos, dado justamente pelas diferentes alturas por conta das diferentes quantidade de camadas. Quando próximo do *bulk*, o contraste tende a ser alto e em poucas camadas o contraste diminui razoavelmente a



cada camada de diferença.

Figura 2.2: Figura com sequência ilustrativa, feita por Liu [12] em 2016, dos dois métodos de transfer rências (*dry transfer* e *wet transfer*) e empilhamento de poucas camadas.

Logo após, as possíveis monocamadas são separadas para o processo de transferência para um substrato ou para cima de outra amostra. Para que seja verificada se as amostras separadas são realmente monocamadas é feita a espectroscopia Raman que, para as diferentes quantidades de camadas, apresentam mudanças nos picos de fônons dos DMTs.

Produzida as monocamadas, o próximo passo está em empilhar-las, para que seja montada a heteroestrutura. Para empilhar existem duas formas, a transferência à seco e a molhada, mostrados na Figura 2.2. A transferência à seco consiste, como mostrado na Figura 2.2, em empilhar a monocamada diretamente a partir do polímero, sem transferir anteriormente para um substrato.



Figura 2.3: Figura com sequência ilustrativa sobre o processo de transferência molhada a) utilizando um substrato solúvel em água e b) utilizando um substrato hidrofílico com um polímero hidrofóbico. Sequências retiradas de Frisenda *et al* [48].

A transferência molhada consiste na retirada da monocamada ou de um substrato solúvel em água, para que seja dissolvido e logo após transferido, como mostrado na sequência ilustrativa na Figura 2.3 a), ou a partir da utilização de um substrato hidrofílico e um polímero hidrofóbico [48], os quais farão a água intercalar a região entre a monocamada e o substrato, o soltando do substrato para assim ocorrer o processo de transferência, como mostrado na sequência ilustrativa na Figura 2.3 b).

Dados esses processos para que a amostra de monocamada esteja no polímero, basta empilhar, utilizando uma estação de transferência com um microscópio óptico, uma monocamada sobre a outra. O substrato é aquecido para que o polímero atinja sua transição vítrea para que solte a monocamada a ser empilhada, assim formando a heteroestrutura.

2.2 Éxcitons intercamada

O empilhamento de diferentes DMTs proporcionam a formação do que chamamos de éxcitons intercamada, que se alinham na direção perpendicular ao plano e que apresentam o buraco e o elétron nas diferentes camadas empilhadas, como mostrado na Figura 2.4 a). Ao empilharmos diferentes camadas de DMT, ocorre o alinhamento das bandas eletrônicas desses materiais, ocasionando o surgimento de novas interações de pares de elétron-buraco nas bandas de valência e condução dos diferentes materiais [49].





Figura 2.4: Figura ilustrativa dos éxcitons intercamada a) no espaço real o qual d_{vdW} representa a distância de van der Waals entre as camadas, b) da primeira zona de Brillouin de dois DMTs diferentes, o qual os hexágonos representam, cada um, a primeira zona de Brillouin de diferentes DMTs e c) nas bandas eletrônicas para a heteroestrutura de MoS₂-WSe₂.

O alinhamento de bandas dos éxcitons intercamadas, como pode-se observar na Figura 2.4 c), apresenta um alinhamento do tipo 2 [7, 50], o qual o vale de menor valor da banda de condução está em um material e a crista de maior valor da banda de valência no outro.

Os éxcitons intercamada formados nessas heteroestruturas proporcionam justamente o surgimento de um novo pico de emissão na fotoluminescência. Esta emissão pode ser de fótons muito próximos do comprimento de onda das próprias monocamadas ou também bem maior do que elas, ou seja, com uma energia de emissão menor do que a das monocamadas. Isso possibilita a formação de uma estrutura de emissão de fótons de até três comprimentos de onda para uma heteroestrutura de dois DMTs, um para o primeiro DMT, outro para o segundo DMT e mais um para os éxcitons formados na heteroestrutura. Ou seja, isso torna possível a utilização de fótons com diferentes energias em uma mesma estrutura ou também utilizá-lo como uma forma de sintonizar o comprimento de onda para valores maiores.

O elétron está em uma das monocamadas e o buraco em outra, formam um éxciton com uma grande diferença espacial, como podemos observar novamente nas Figuras 2.4 a) e c), que apresentam, a distância espacial do éxciton que envolve a distância de van der Waals entre as camadas e também a própria distância espacial das monocamadas e o seu respectivo alinhamento do tipo II na estrutura de bandas. E, devido a sua natureza espacialmente indireta, a sobreposição das funções de onda do par elétron-buraco intercamadas proporcionam uma vida longa para eles, alcançando centenas de nanosegundos ou até mesmo microssegundos, possibilitando o transporte dos mesmos [51].



Figura 2.5: Figura ilustrativa da formação de padrões Moiré e do potencial de Moiré criado em heteroestruturas de MoSe₂-WSe₂. Em a) está um exemplo de formação de padrão Moiré na heteroestrutura de MoSe₂-WSe₂ e a formação de três padrões localizados com simetrias de rotação. Em b) temos os três padrões de simetria de rotação formados no Moiré, os quais mudam as regras de seleção para a transição óptica em cada tipo de simetria. Em c) temos a formação do potencial de Moiré na estrutura no padrão R_{h}^{h} . Figura retirada e adaptada de Tran [7].

Por estarem em materiais diferentes, por mais que os éxcitons intercamada pos-

sam estar no mesmo ponto de simetria dos diferentes materiais, não necessariamente significa que estão alinhados no espaço do momento. Na Figura 2.4 c), na qual está uma ilustração da primeira zona de Brillouin para dois DMTs diferentes, observa-se que também há um não alinhamento das bandas no espaço do momento, necessitando assim também de momento para que ocorra a recombinação.

Além disso, durante o empilhamento da heteroestrutura, é possível criar uma superrede com diferentes padrões Moiré ao empilhar-los com uma pequena diferença na angulação da rede cristalina dos materiais que possibilitam a formação de uma rede de potencial com simetria rotacional que confina os éxcitons intercamada, como podemos observar na Figura 2.5.

Cada padrão de rotação está associado a uma regra de seleção de transição óptica para os éxcitons. Para o padrão R_h^h , para que haja a recombinação dos éxcitons, deve-se excitá-los com luz circularmente polarizada para esquerda, ou seja, positivamente. Para o R_h^X , é necessário excitar com luz circularmente polarizada para direita, ou seja, negativamente. No último padrão, o R_h^M , a emissão é proibida para incidência normal.

A formação de redes de padrões Moiré com regras de seleção para a transição óptica propicia o estudo da valetrônica, o qual utiliza dessas regras para diferentes vales como forma de aplicação.

2.3 MoS₂ - WSe₂

A heteroestrutura de MoS_2 - WSe_2 , assim como comentado anteriormente, proporciona o surgimento de um novo pico de emissão relacionados aos éxcitons intercamada em torno de 1180 nm em baixas temperaturas (20 K) [51–53]. Como o trabalho visa a integração da fonte de fótons com a fotônica de Silício, esta heteroestrutura é propicia para o estudo da integração desde a banda O de telecomunicações com possibilidade de sintonização para bandas mais altas, como a banda C e S [44].

A estrutura eletrônica dos DMTs que compõem a heteroestrutura forma um alinhamento do tipo 2, no qual o vale de menor valor da banda de condução está presente nos pontos $K\pm$ da primeira zona de Brillouin do MoS₂ enquanto o topo da banda de valência está presente nos pontos $K\pm$ da primeira zona de Brillouin do WSe₂, como podemos observar na Figura 2.6 a) e b) de O.Karni [44] que apresentam a estrutura eletrônica calculada através de DFT (Density Functional Theory) na zona primitiva de Brillouin para o MoS₂ e WSe₂ e o alinhamento das bandas de forma ilustrativa na Figura 2.6 c).

De acordo com o alinhamento espacial da rede no espaço real, o alinhamento dos vales e picos, respectivamente, da condução do MoS₂ e da valência do WSe₂, pro-

porcionam o surgimento de diferentes regras de seleção ópticas nas diferentes regiões de alinhamento.



Figura 2.6: Estrutura eletrônica calculada através de DFT (Density Functional Theory) para a primeira zona de Brillouin no a) MoS_2 e no b) WSe_2 . Em c) Ilustração do alinhamento de bandas da heteroestrutura MoS_2 - WSe_2 e a formação de éxcitons intracamada e intercamada. Em d) Espectro de fotoluminescência da heteroestrutura de MoS_2 - WSe_2 em temperatura ambiente. O espectro do WSe_2 , em azul, foi reduzido por um fator de 50 para comparação com os demais. Gráficos e ilustrações retirados de O. Karni [44].

No caso desta heteroestrutura, como mostrado na Figura 2.6 c), cada camada apresenta seus respectivos excitons neutros, no qual para o MoS_2 recombina com 1.9 eV (650 nm) e para o WSe_2 com 1.65 eV (750 nm). E para os excitons intercamada, nos quais o elétron se localiza na banda de condução do MoS_2 e na de valência do WSe_2 , a emissão pode chegar a valores maiores que 1.0 eV (1240 nm) com a aplicação de um campo elétrico para sintonizá-lo através de efeito Stark.

Na fotoluminescência presente na Figura 2.6 d) do trabalho de O. Karni [44], podemos observar o comportamento dos excitons intracamada e intercamada recombinantes. Na heteroestrutura, surgiu um pico que não aparece para as monocamadas próximo à 1.0 eV e também um pico com menor intensidade relacionado aos excitons intracamada do WSe₂. Enquanto isso, o WSe₂ emitiu somente próximo à 1.6 eV com intensidade bem maior do que os demais e o MoS₂ próximo à 1.9 eV.

Quanto ao comportamento dos fônons para cada monocamada ao forma a heteroestrutura, podem ocorrer variações nas diferenças de energia associada a eles. Após o processo de empilhamento, o fônon E' associado ao MoS₂ sobre uma pequena diminuição na sua energia, como podemos observar na Figura 2.7 em que M. Chiu [54] estudou o espectro Raman para observar o comportamento da heteroestrutura, antes e depois do processo de *anneling*.

Para o WSe₂ na heteroestrutura em comparação à monocamada, foi observado também uma pequena diminuição na energia dos fônons degenerados $A'_1 + E'$. Logo,



Figura 2.7: Espectro Raman (a-d) da monocamada de MoS₂ (em azul), da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ sem o processo de *anneling* (em verde), da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ com o processo de *anneling* (em vermelho) e da monocamada de WSe₂ (em preto). Todos os espectros são de uma mesma amostra sobre safira. Gráficos retirados de M. Chiu [54].

para a formação da heteroestrutura, o comportamento dos fônons pouco mudam. A mudança na energia do fônon E' do MoS₂, por se propagar no plano da monocamada, pode estar associado à formação de bolhas.

Já a mudança nos fônons degenerados $A'_1 + E'$ do WSe₂, está associada à tensão criada entre as monocamadas, pois o fônon A'_1 se propaga fora do plano. Além da mudança no comportamento da energia dos fônons associado à heteroestrutura, a mudança de substrato também pode afetar este comportamento.



Figura 2.8: Efeito dos substrato no espectro Raman da monocamada de MoS₂. Em a) temos o espectro Raman do MoS₂ para diferentes substratos e em b) o valor do centro dos picos associados, respectivamente, aos fônons A_{1g} e E_{2g}^1 do MoS₂ também para diferentes substratos. Gráficos retirados de M. Buscema [55].

M. Buscema [55], ao estudar o comportamento do MoS₂ em diferentes substrato, observou a influência dos substrato na localização dos picos de fônons A_{1g} e E_{2g}^1 . Foi observado que há uma grande influência do substrato sobre a localização desses picos

no espectro Raman, como mostrado na Figura 2.8 a).

As amostras produzidas neste trabalho foram postas sobre hBN e, como mostrado na Figura 2.8 b), há uma diferença pequena o suficiente para ser ignorada do substrato de SiO₂ para o hBN na localização do pico do fônon E_{2g}^1 . Enquanto isso, para a localização do pico do fônon A_{1g} , há uma diferença maior do que 1 cm⁻¹ do SiO₂ para o hBN, ou seja, há uma forte influencia.

Capítulo 3

Produção das heteroestruturas

Para que sejam feitas as heteroestruturas de van der Waals é necessário produzir suas respectivas monocamadas que serão utilizadas, procurá-las utilizando um microscópio óptico e caracterizá-las. As monocamadas podem ser produzidas utilizando *Chemical Vapor Deposition* (CVD), esfoliação mecânica ou esfoliação química [46]. As caracterizações das amostras são necessárias para garantir se realmente há monocamada e também para investigar demais características, como a rugosidade. A espectroscopia Raman terá o intuito de garantir que temos uma monocamada.

Realizada a produção das monocamadas, são empilhadas para que seja formada a heteroestrutura. A heteroestrutura deve passar pelo mesmo processo de caracterização das monocamadas visto que podem ocorrer imprevistos como dobragem ou aumento da rugosidade.

3.1 Preparação das monocamadas

Para a preparação e produção das monocamadas neste trabalho utilizamos a esfoliação mecânica, método que consiste em por flocos de cristais macroscópicos, chamados de cristais semente, dos materiais para criar a heteroestrutura (WSe₂ ou MoS₂) na fita adesiva e executar repetidas vezes o processo de adesão e descolamento da fita na região no qual estava o floco para poder produzir demais flocos menores.

Ao repetir várias vezes o processo, assim como na Figura 2.1 a), aprimoramos o método de forma a produzir consistentemente fitas com alta probabilidade de ter monocamadas.

Este método foi descoberto por Geim e Novoselov [56] em 2004 no qual conseguiram isolar uma camada de grafeno. A grande vantagem de isolar monocamadas de materiais bidimensionais utilizando esfoliação mecânica é o seu baixo custo e o alto nível de pureza do material esfoliado no processo [57]. A partir deste método, foram produzidas as primeiras amostras no Laboratório de Amostras Microscópicas (LAM) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em 2021, pelo qual a Dra. Ingrid Barcelos é responsável.



Figura 3.1: Imagens de microscopia óptica das amostras de monocamadas (regiões demarcadas em vermelho) de MoS₂, a) e b), e WSe₂, c) e d), produzidas pelo discente no LAM.

Na Figura 3.1 temos alguns exemplos de amostras de MoS₂ e WSe₂ produzidas no LAM com a cooperação da Dr. Ingrid Barcelos. Essas amostras produzidas também foram utilizadas para a produção de heteroestruturas.



Figura 3.2: Imagens de microscopia óptica (20x) das amostras de monocamadas (regiões demarcadas em vermelho) de WSe₂ produzidas pelo discente no laboratório IQL² do DFA.

Com a chegada dos equipamentos necessários, também foram produzidas amostras no *Integrated Quantum Light Lab* (IQL²), integrante do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), pelo qual o Dr. Pierre-Louis de Assis é responsável.

Na Figura 3.2 temos também alguns exemplos de amostras de WSe₂ que foram produzidas no IQL² do DFA. A diferente coloração se dá pelo fato dos microscópios do LAM e do IQL² apresentarem lâmpadas com diferentes espectros e intensidades. A Figura 3.3 apresenta as amostras de MoS₂ produzidas no IQL² do DFA.



Figura 3.3: Imagens de microscopia óptica (20x) das amostras de monocamadas (regiões demarcadas em vermelho) de MoS_2 produzidas pelo discente no laboratório IQL² do DFA.

Após a produção das monocamadas, elas foram transferidas utilizando a estação de transferência para substratos de sílica (SiO₂) com 300 nm de espessura sobre silício (Si). Este substrato foi escolhido pelo fato de apresentar um ótimo contraste para monocamadas, facilitando a visualização delas no microscópio óptico.

3.2 Preparação das heteroestruturas

Para empilhar as monocamadas e assim produzir as heteroestruturas é utilizada uma estação de transferência como mostrada na Figura 3.4 a), do LAM, e na Figura 3.4 e), a nova estação do IQL². Temos nas estações posicionadores tridimensionais (eixos presentes nas Figuras 3.4 a) e c) os quais são utilizados para alinhar e aproximar o substrato ao polímero que contêm a monocamada. Na base com os posicionadores é posto o substrato e no apoiador de lâminas o polímero com a superfície para baixo. O microscópio óptico embutido na estação é utilizado para alinhar precisamente o substrato com a monocamada.

Na estação do IQL² os posicionadores do substrato, o posicionador Z (normal ao plano do substrato) do apoiador de lâminas e o posicionador angular motorizado



Figura 3.4: a) Estação de transferência com microscópio óptico embutido do LAM. b) Controlador de temperatura da base da estação de transferências. c) e d) mostram a visão da lâmina com o polímero sobre a base (local no qual coloca-se o substrato) na estação de transferência. Créditos ao aluno de pósgraduação do IFGW Thiago Brito pelas imagens. Em e) está presente a foto da estação de transferência com microscópio óptico embutido do IQL².

são automatizados, dando maior precisão no processo de transferência e alinhamento das estruturas cristalinas das monocamadas para a produção de padrões moiré.

Usando um controlador de temperatura (mostrado na Figura 3.4 b), a base é aquecida até a temperatura de transição vítrea do polímero (por volta de 60 °C) e aproxima-se o substrato ao polímero até que a monocamada seja tocada pelo substrato.



Figura 3.5: Imagens de microscopia óptica das monocamadas (regiões demarcadas em vermelho) utilizadas para produzir a amostra de heteroestrutura 1. a) Monocamada de WSe₂ e b) monocamada de MoS₂.

Para verificar se ocorreu o contato entre a monocamada e o substrato, deve-se observar a mudança de contraste na região da monocamada ocasionada justamente pelo contato entre o polímero e o substrato. Após alguns minutos, sobe-se o polímero com cautela utilizando o posicionador Z, ou seja, variando aos poucos, e a monocamada estará transferida para o substrato. O processo de empilhamento acontece da mesma forma, alinhando a monocamada presente no substrato e a no polímero durante todo o processo de aproximação.



Figura 3.6: Imagem de microscopia óptica da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ sobre hBN (amostra 1) produzida pelo discente no LAM. A região 1, demarcada por vermelho, indica a região em que há monocamada de MoS₂ no substrato. Em 2, demarcado de azul claro, está localizada a heteroestrutura sobre o hBN. Em 3, demarcado de roxo, está localizada a monocamada de MoS₂ sobre hBN.

Foram produzidas quatro amostras principais para o estudo e caracterização. A primeira amostra empilhada e produzida utilizou as monocamadas presente na Figura 3.5. Primeiramente foi transferido um floco de hBN para cima do substrato, logo após foi transferido para cima do hBN a monocamada de WSe₂ presente na Figura 3.5 a) e por fim, transferido o MoS₂ da Figura 3.5 b) que cobriu todo o WSe₂ e região. Na Figura 3.6 está a heteroestrutura formada após o processo de transferência.



Figura 3.7: Imagens de microscopia óptica das monocamadas (regiões demarcadas em vermelho) utilizadas para produzir a amostra de heteroestrutura 2. a) Monocamada de WSe₂ e b) monocamada de MoS₂.

Na heteroestrutura há três regiões para caracterização, como marcada na imagem. A região 1 para no qual está presente a monocamada de MoS_2 sobre o substrato, a região 2 no qual está presente a heteroestrutura sobre o hBN e a região 3 no qual temos MoS_2 sobre o hBN. Para produzir a segunda amostra, em que também foi feita uma heteroestrutura, foram utilizadas as monocamadas que estão na Figura 3.7.



Figura 3.8: Imagem de microscopia óptica da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ sobre hBN (amostra 2) produzida pelo discente no LAM. A região 1, demarcada em vermelho, localiza a monocamada de MoS₂ que está sobre o substrato. A região 2, demarcada de preto, localiza a monocamada de WSe₂ que está sobre o substrato. A região 3, demarcada de roxo, localiza a região em que está localizada a heteroestrutura sobre hBN.

Primeiramente foi esfoliado e transferido o hBN e sobre ele foi transferido a monocamada de WSe₂ que está na Figura 3.7 a) e por fim empilhada a monocamada de MoS_2 da Figura 3.7 b) sobre eles.



Figura 3.9: Imagens de microscopia óptica da monocamada (regiões demarcadas em vermelho) de WSe₂ em a) no qual foi transferida para cima de hBN em b) (amostra 3). A região 1 indica a localização da monocamada no hBN.

Na Figura 3.8 está a heteroestrutura após o processo de empilhamento. Nela há também três regiões de interesses. Na região 1 está a monocamada de MoS_2 sobre o substrato, na região 2 está a monocamada de WSe_2 sobre o substrato e na região 3 está a heteroestrutura de MoS_2 -WSe₂ sobre hBN.

Como ainda faltavam algumas regiões de estudo para a caracterização, foram produzidas mais duas amostras de WSe₂, uma sobre hBN e a outra apenas no substrato. Na terceira amostra, ilustrada na Figura 3.9 b), foi empilhado o WSe₂ sobre hBN esfoliado. A Figura 3.9 a) mostra a amostra de WSe₂ esfoliada antes do processo de transferência. Em 1 temos a região de interesse a ser estudada, no caso, a monocamada que está totalmente sobre o hBN.



Figura 3.10: Imagens de microscopia óptica da monocamada (regiões demarcadas em vermelho) de WSe₂ em a) no qual foi transferida para cima do substrato em b) (amostra 4). A região 1 indica a localização da monocamada no substrato.

Por fim, foi produzida a última amostra principal, a quarta amostra. Nela foi transferida a monocamada de WSe₂ diretamente para o substrato. Na Figura 3.9 a) está a monocamada antes do processo de transferência para o substrato e na Figura 3.9 b) após a transferência. Na região 1 está localizada a região de interesse para caracterização, no qual temos a monocamada de WSe₂.

3.3 Espectroscopia Raman

Com as heteroestruturas e monocamadas feitas, é necessário verificar se realmente são monocamadas através de métodos físicos. Para isso, foram feitas caracterizações das amostras usando a espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman é um método físico que utiliza do espalhamento Raman para verificar o espectro da luz espalhada pela matéria. O espalhamento Raman é um fenômeno físico no qual a luz sofre espalhamento inelástico ao incidir na matéria.

Simplificadamente, o espalhamento Raman pode ser visto como um sistema de dois níveis de estados virtuais relacionados aos fótons incidentes e de estados vibracionais relacionados aos modos de vibração ópticos da rede do material.

Os fótons incidentes na matéria podem sofrer dois tipos de espalhamento Raman, o Stokes, o qual o fóton é espalhado com menor energia, ou seja, excitou a rede do material e o anti-Stokes, no qual o fóton incidente é espalhado com maior energia, ou seja, o fóton ao interagir com um estado vibracional da rede excitado ganhou energia.

A espectroscopia Raman das amostras foi feita no laboratório do GPO (Grupo de Propriedades Ópticas da Matéria) no IFGW, utilizando laser de 488 nm e com resolução espectral de 0.7 cm⁻¹. Como mostrado na Figura 3.11, a espectroscopia Raman consiste em incidir fótons na amostra e verificar a diferença na energia dos fótons incidentes pelos que voltaram da amostra.

Para que isso seja feito, é necessário incidir o laser na amostra e evitar que ele incida no detector, para isto, é posto um filtro que suprima o comprimento de onda do laser e passe os demais, como mostrado na Figura 3.11. Após a incidência do laser na amostra, serão refletidos os fótons que interagiram com a rede do material e, depois de passarem pelo filtro, irão para uma grade de difração que tem como intuito separar todos os comprimentos de onda que serão enviados para o detector.



Figura 3.11: Imagem ilustrativa de como é feito a montagem, de forma simplificada, da espectroscopia Raman.

Por consequência, o detector irá verificar as diferença de energia entre o fóton que incidiu na amostra pelo fóton refletido e cada diferença de energia está relacionada aos diferentes fônons da rede.

Após a realização da espectroscopia Raman, o tratamento dos espectros foi realizado através do programa *fityk*, e consistiu em remover o background de intensidade, centralizar os picos e corrigir desvios de calibração que causam um deslocamento não linear das linhas, em energia. Os espectros Raman apresentaram um deslocamento no pico do silício que está no substrato. Como o deslocamento no Raman *shift* é do tipo não linear, a distância entre os picos de fônons são alteradas. Logo, alinhando o pico do silício para o valor das referências (520 cm⁻¹) [58], o deslocamento será corrigido. Para isso, como todos os picos apresentaram um deslocamento à direita (positivo), foi necessária fazer uma correção para a esquerda (negativo). Dado que o Raman *shift* ($\Delta\lambda^{-1}$) é igual à diferença entre o inverso do comprimento de onda do laser (λ_L) e o da luz espalhada (λ_e), temos que,

$$\Delta \lambda^{-1} = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_e},\tag{3.1}$$

aplicando um termo que correção do tipo $\lambda_e = \lambda'_e - \Delta \lambda_c$, podemos reescrever,

$$\Delta \lambda^{-1} = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_L} - \Delta \lambda'^{-1}\right)^{-1} - \Delta \lambda_c},$$
(3.2)

no qual λ'_e é o comprimento de onda da luz espalhada dada a correção, $\Delta \lambda_c$ é o termo de correção e $\Delta \lambda'^{-1}$ é o *shift* relacionado ao comprimento de onda da luz espalhada dada a correção. O termo de correção é dado por,

$$\Delta\lambda_c = \left| \left(\frac{1}{\lambda_L} - \Delta\lambda_a^{-1} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{\lambda_L} - \Delta\lambda_s^{-1} \right)^{-1} \right|,$$
(3.3)

$$\Delta\lambda_{c} = \left| \frac{\Delta\lambda_{a}^{-1} - \Delta\lambda_{s}^{-1}}{\left(\frac{1}{\lambda_{L}} - \Delta\lambda_{a}^{-1}\right) \left(\frac{1}{\lambda_{L}} - \Delta\lambda_{s}^{-1}\right)} \right|, \qquad (3.4)$$

no qual $\Delta \lambda_a^{-1}$ é o Raman *shift* do silício apresentado no artigos [58] e $\Delta \lambda_s^{-1}$ é o Raman *shift* do silício medido no experimento.

Segundo as referências sobre espectroscopia Raman de monocamadas [23, 33–35], o MoS₂ apresenta os modos de vibrações E_{2g}^1 e A_{1g} . Quando excitados por laser com comprimento de onda 488 nm, a monocamada desse material apresenta picos Raman desses modos, respectivamente, próximos à 391.50 cm⁻¹ e 411.07 cm⁻¹. A diferença desses picos, que nos dá o indicativo de que é monocamada, é de aproximadamente 19 cm⁻¹, com limiar para bicamada próximo a 22 cm⁻¹.

Analogamente, para o WSe₂ [35, 38–42], os autores comentam a existência de dois picos ressonantes, o $A'_1 + E'$ e o 2LA. O primeiro pico se localiza próximo a 250 cm^{-1} e o segundo entre 260 cm^{-1} e 263 cm^{-1} . Logo, as monocamadas de WSe₂ apresentam uma diferença de 10 cm^{-1} - 13 cm^{-1} entre os picos.

Quanto às heteroestruturas, como os picos Raman do MoS₂ e do WSe₂ estão

localizadas em regiões diferentes, espera-se que o espectro Raman medido nessas estruturas apresente todos os picos citados anteriormente. Desta forma, podemos calcular separadamente a diferença de energia de cada um deles na heteroestrutura.

3.3.1 Amostra 1 - heteroestrutura

Na amostra 1 foi produzida uma das heteroestruturas de MoS_2 -WSe₂ sobre hBN, com regiões também de outras estruturas, como por exemplo, de MoS_2 diretamente posto no substrato e de MoS_2 sobre o hBN, como podemos observar no mapeamento da amostra na Figura 3.12, no qual os números indicam as regiões em que a espectroscopia Raman foi feita.



Figura 3.12: Imagem de microscopia óptica com ampliação 10x e mapeada da amostra 1 produzida pelo discente. Os números indicam as regiões nas quais foram feitas a espectroscopia Raman.

Para a verificação da heteroestrutura, na Figura 3.13 temos o espectro Raman medido na região da heteroestrutura (3). Segundo a localização dos picos, temos que as diferenças dos picos de fônons para o MoS_2 é de 24.1 ± 0.8 cm⁻¹ e para o WSe₂ de 12 ± 1 cm⁻¹. Logo, temos o indicativo de que temos uma monocamada de WSe₂, porém, possívelmente não há uma de MoS₂.

Visualmente, como pode ser visto na Figura 3.12, não há quaisquer indicio de dobramento ou quebra. Logo, é possível que a rugosidade pode ter movimentado o pico A_{1g} . Desta forma, tudo indica que a amostra é uma bicamada e não uma monocamada, ou seja, a rugosidade pode estar alta o suficiente para ser uma monocamada, ou o hBN influencia fortemente no desvio do pico A_{1g} , já que, a mesma monocamada ao ser medida sobre o substrato é uma monocamada.



Figura 3.13: Espectro Raman feito na amostra 1. O espectro foi medido no ponto 3 da amostra presente na Figura 3.12 que está indicada na legenda (região de heteroestrutura da amostra 1). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.

Na Figura 3.14 foi feito o gráfico Raman da monocamada de MoS₂ sobre hBN presente na amostra 1. As monocamadas e heteroestruturas que estavam sobre hBN apresentaram baixa intensidade no sinal Raman com o mesmo tempo de integração utilizado para as amostras diretamente sobre o substrato, impossibilitando a identificação dos picos. Desta forma, o tempo de integração foi aumentado para obter um aumento no sinal.



Figura 3.14: Espectros Raman feito na amostra 1. Todos os gráficos são de análises feitas na mesma localização da amostra presente na Figura 3.12 (região de monocamada de MoS₂ sobre hBN da amostra 1 no ponto 4). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício. A diferença de análise de gráfico cada está no tempo de exposição do Raman e na quantidade de repetições, indicados, respectivamente, nos parênteses da imagem.

Observou-se que o hBN realmente tende a diminuir a intensidade dos picos e, como pode ser visto na Figura 3.14, é necessário um tempo bem maior de exposição para que os picos fiquem evidentes. Neste gráfico a diferença entre os picos da monocamada de MoS_2 apresentou o valor de 20.5 \pm 0.6 cm⁻¹, valor intermediário entre

monocamada e bicamada, indicando que o material possa estar rugoso. Este valor também, comparado ao da heteroestrutura que está na mesma amostra, indica uma divergência entre eles.

Além da divergência entre os valores da heteroestrutura e o hBN, também foram encontradas divergências nos valores da monocamada no hBN e no substrato. Na Figura 3.15 temos um gráfico comparativo da monocamada no hBN e no substrato na amostra 1.

Nota-se que na Figura 3.15 há um evidente deslocamento nos picos da amostra no hBN para a amostra no substrato, além disso, enquanto a monocamada no substrato apresentou a diferença de picos igual a $19.3 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$, resultado dentro do intervalo de monocamada, a mesma monocamada sobre o hBN mostrou uma diferença de $20.5 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$, indicando uma diferença de aproximadamente 1 cm⁻¹, tornando evidente a influência do hBN sobre os picos dos fônons [55].



Figura 3.15: Espectros Raman feito na amostra 1. Todos os gráficos são de análises feitas nas regiões da amostra presente na Figura 3.12 que estão indicadas na legenda (região de monocamada de MoS₂ da amostra 1 no ponto 1 e de monocamada sobre hBN da amostra 1 no ponto 4). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.

3.3.2 Amostra 2 - heteroestrutura

Na amostra 2 foi produzida outra heteroestrutura de MoS_2-WSe_2 sobre hBN, com regiões também de outras estruturas, como por exemplo, de MoS_2 e WSe_2 diretamente posto no substrato, como podemos observar no mapeamento da amostra na Figura 3.16, o qual os números indicam as regiões em que a espectroscopia Raman foi feita.

Para a heteroestrutura sobre hBN formada na amostra 2, as diferenças entre os picos foram um pouco menores, mesmo que ainda há uma divergência em relação ao valor das monocamadas sobre o substrato. Na Figura 3.17 há o comparativo entre os



Figura 3.16: Imagem de microscopia óptica com ampliação 20x e mapeada da amostra 2 produzida pelo discente. Os números indicam as regiões nas quais foram feitas a espectroscopia Raman.

gráficos da heteroestrutura sobre hBN formada na amostra 2 e as duas monocamadas (MoS₂ e WSe₂) de outras amostras que apresentaram valores consistentes para monocamadas, de acordo com a literatura.



Figura 3.17: Espectros Raman feitos nas amostras 1, 2 e 4. Todos os gráficos são de análises feitas nas regiões das diferentes amostras (região de monocamada de MoS₂ da amostra 1 no ponto 1, ver Figura 3.12, de heteroestrutura da amostra 2 no ponto 5, ver Figura 3.16, e de monocamada de WSe₂ na amostra 4 no ponto 1, ver Figura 3.22). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.

Os valores da diferença entre os picos das monocamadas são $19.3 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ para o MoS₂ e 11.7 ± 0.4 cm⁻¹ para o WSe₂. Na heteroestrutura os valores foram de 20 ± 0.4 cm⁻¹ para o MoS₂ e 11 ± 2 cm⁻¹ para o WSe₂, indicando uma garantia de que o WSe₂ da heteroestrura é uma monocamada.

Para verificar se este MoS_2 é uma monocamada, medimos o espectro Raman em uma região da amostra no qual estivesse apenas a monocamada e sem a hetero-

estrutura. No gráfico mostrado na Figura 3.18, está o gráfico deste Raman. Segundo a diferença entre os picos (19.3 \pm 0.3 cm⁻¹), a região é composta por uma monocamada, o que induz que temos também uma monocamada na heteroestrutura e que a diferença possivelmente é causada pelo hBN.



Figura 3.18: Espectro Raman feito na amostra 2. O espectro foi medido na localização da amostra presente na Figura 3.16 que está indicada na legenda (região de monocamada de MoS₂ da amostra 2 no ponto 1). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.

O mesmo foi feito para o WSe₂ na amostra 2 em uma região em que há monocamada no substrato. O gráfico Raman apresentado na Figura 3.19 indicou que a diferença entre os picos dos fônons é igual a 11.6 ± 0.5 cm⁻¹, indicando que realmente temos uma monocamada.



Figura 3.19: Espectro Raman feito na amostra 2. O espectro foi medido na localização da amostra presente na Figura 3.16 que está indicada na legenda (região de monocamada de WSe₂ da amostra 2 no ponto 3). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.

3.3.3 Amostra 3 - WSe₂ sobre hBN



Figura 3.20: Imagem de microscopia óptica com ampliação 20x e mapeada da amostra 3 produzida pelo discente. Os números indicam as regiões nas quais foram feitas a espectroscopia Raman.

Diferente das outras amostras, na amostra 3 foi produzida uma estrutura de WSe₂ sobre hBN, como podemos observar no mapeamento da amostra na Figura 3.20, o qual os números indicam as regiões em que a espectroscopia Raman foi feita.



Figura 3.21: Espectros Raman feito na amostra 3. Todos os gráficos são de análises feitas nas regiões da amostra presente na Figura 3.20 que estão indicadas na legenda (região de monocamada de WSe₂ sobre hBN da amostra 3 nos pontos 2 e 3). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício. A diferença de análise, além do local no qual foi feita, de cada está no tempo de exposição do Raman, indicado na imagem, juntamente com o substrato da amostra.

Para esta amostra, em que há apenas a monocamada de WSe₂ sobre hBN, foi novamente analisado e verificado a mesma resposta ao tempo de exposição por conta do hBN.

A diferença entre os picos apresentada no gráfico da Figura 3.21 foi igual a 11.3 \pm 0.7 cm⁻¹, indicando que é uma monocamada. Nota-se também que, caso a diferença no *shift* seja causada pelo hBN, a influência dele está diretamente ligada ao MoS₂ e

não ao WSe₂, pois não houve grande influência nesta amostra do WSe₂ sobre hBN. Ou seja, é um indicio de que o calcogeneto enxofre (S) sofra mais influência do que o Selênio (Se).

Length: 117,77 µm

3.3.4 Amostra 4 - WSe₂

Figura 3.22: Imagem de microscopia óptica com ampliação 20x e mapeada da amostra 4 produzida pelo discente. Os números indicam as regiões nas quais foram feitas a espectroscopia Raman.

Para a amostra 4 foi feita uma estrutura de WSe₂ posta diretamente no substrato, como podemos observar no mapeamento da amostra na Figura 3.22, o qual os números indicam as regiões em que a espectroscopia Raman foi feita.



Figura 3.23: Espectros Raman feito na amostra 4. Todos os gráficos são de análises feitas nas regiões da amostra presente na Figura 3.22 que estão indicadas na legenda (região de monocamada de WSe₂ da amostra 4). As linhas verticais pontilhadas indicam a localização dos picos de fônons e do pico do silício.

Nela foram verificadas várias regiões de monocamadas, como mostrado na Figura 3.23. Todas as regiões nos quais foi feita a espectroscopia Raman nessa amostra indicaram que realmente temos uma monocamada de WSe₂ por apresentarem valores abaixo de 13 cm⁻¹ na diferença entre os picos.

Diferente das demais, o WSe₂ mostrou uma menor quantidade tanto de ruído quanto maior intensidade nos picos, principalmente quando posto diretamente no substrato.

3.3.5 Tabela de picos

Para verificar e comparar os valores, foi elaborada a Tabela 3.1. Nela está inserida a localização dos picos de fônons e a diferença entre eles de todas as amostras.

Amostra	Fonôns (cm $^{-1}$)				Diferença dos fonôns (cm ⁻¹)	
e região	E_{2g}^{1}	A_{1g}	$A'_1 + E'$	2LA	$A_{1g} - E_{2g}^1$	$2LA - (A_1' + E')$
1-1	384.6 ± 0.2	403.9 ± 0.2	-	-	19.3 ± 0.3	-
1-2	384.7 ± 0.4	404 ± 0.5	-	-	19.3 ± 0.6	-
1-3	383.1 ± 0.5	407.2 ± 0.6	248.5 ± 0.6	260 ± 1	24.1 ± 0.8	12 ± 1
1-4	382.3 ± 0.4	402.8 ± 0.4	-	-	20.5 ± 0.6	-
2-1	384.7 ± 0.2	404 ± 0.2	-	-	19.3 ± 0.3	-
2-2	384 ± 1	403.9 ± 0.9	-	-	20 ± 1	-
2-3	-	-	248.6 ± 0.1	260.2 ± 0.5	-	11.6 ± 0.5
2-4	384 ± 1	403.9 ± 0.9	-	-	20 ± 1	-
2-5	383.3 ± 0.3	403.3 ± 0.3	248.1 ± 0.7	259 ± 2	20 ± 0.4	11 ± 2
3-3	-	-	248.9 ± 0.2	260.2 ± 0.7	-	11.3 ± 0.7
4-1	-	-	248.4 ± 0.1	260.1 ± 0.4	-	11.7 ± 0.4
4-2	-	-	248.6 ± 0.2	260.3 ± 0.5	-	11.7 ± 0.6
4-3	-	-	248.7 ± 0.2	260 ± 0.7	-	11.3 ± 0.7
4-4	-	-	248.7 ± 0.1	260.6 ± 0.3	-	11.9 ± 0.3
4-5	-	-	248.4 ± 0.2	260.7 ± 0.4	-	12.3 ± 0.5
4-6	-	-	248.5 ± 0.1	260.3 ± 0.4	-	11.8 ± 0.4

Tabela 3.1: Localização e diferença dos picos de fonôns para cada amostra e região.

Podemos concluir pela Tabela 3.1 que para o WSe₂ não houve nenhum valor no qual apresentasse dúvidas sobre termos monocamada, enquanto isso, foram observadas algumas discrepâncias dos valores para o MoS₂ que está sobre o hBN. Como esta influência não foi única (em apenas um amostra), mas sim em todas as regiões analisadas de hBN e também pelas monocamadas no substrato da mesma amostra apresentarem valores de monocamada, pode-se generalizar que realmente há uma interferência no picos causada pelo hBN.

Capítulo 4

Acoplamento para guias de onda de Si

Os circuitos fotônicos integrados surgiram como uma possibilidade de tanto aprimorar quanto diminuir o tamanho dos dispositivos. Integrar diretamente no dispositivo suas partes externas, como a fonte de fótons, possibilita a produção de um único dispositivo ao invés de vários interligados.

Para isso, é necessário verificar a eficiência dos dispositivos integrados em relação aos não-integrados para examinar se integrar, por exemplo, a fonte de fótons diretamente no dispositivo traz melhoras substanciais.

Este trabalho, além de estudar a produção de heteroestruturas, investigou também o comportamento dos dipolos (éxcitons) em relação a guia de ondas de Si através de simulações computacionais com o objetivo de verificar a eficiência do acoplamento e confinamento dos fótons emitidos pela heteroestrutura.

Desta forma, foram produzidas simulações em dois programas para o cálculo do acoplamento para guias de onda de silício, o COMSOL *Multiphysics* e o Ansys LUMERICAL.

A primeira do tipo modal, no caso, uma simulação FEM (*Finite Element Method*) bidimensional na secção transversal da guia de onda para encontrar e verificar o comportamento dos modos guiados para as diferentes guias de ondas de diferentes tamanhos a qual foi produzida no *software* COMSOL *Multiphysics* (para entender como diferenciar modos quasi-TE e quasi-TM, ver Apêndice C); e outra simulação do tipo FDTD (*Finite-difference time-domain method*) tridimensional para calcular o acoplamento dos fótons associados à heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ nos diferentes tipos de guias de ondas a qual foi produzida no *software* LUMERICAL. Para entender detalhadamente sobre esses dois métodos, ver os Apêndices A e B.

Para a simulação FEM em busca dos modos efetivos na guia de onda, os índices de refração dos materiais (Si e SiO₂) utilizados foram retirados dos trabalhos de Schinke [59] e L. Gao [60]. Como os materiais apresentados na biblioteca do LUME-RICAL apresentam praticamente os mesmos valores que os das referencias citadas acima, foram utilizados o Si e o SiO₂ do próprio LUMERICAL. Para o cálculo do acoplamento no LUMERICAL foi posto um monitor de transmissão na guia de onda a certa distância do dipolo da heteroestrutura.

Conhecer o Fator de Purcell ajuda a encontrar regiões, a partir das simulações, as quais podem apresentar melhores valores de acoplamento, como pode-se observar no cálculo da transmissividade real. Logo, o Fator de Purcell será calculado com o objetivo de conhecer as regiões com diferentes taxas de emissão para cada tipo de guia de onda e em diferentes regiões.

Além disso, como a simulação FDTD exige de uma capacidade computacional maior por ser tridimensional, foi feito também um estudo de otimização das características associadas à simulação com intuito de obter resultados coerentes com uma pequena faixa de erro e também com um menor tempo de simulação.

Como comentado anteriormente, cada seção deste capítulo irá discutir o modos efetivos acoplantes, o Fator de Purcell e o acoplamento para dois tipos de guias de onda: a *Ridge* e *Horizontal Slot*. Outras estruturas de guias de onda (*Rib*, *Vertical Slot* e *Ridge* com espeto) foram simuladas para verificar suas respectivas eficiências, os quais foram postas no Apêndice D.

4.1 Fator de Purcell

Emissores espontâneos ganharam notoriedade por suas diversas aplicações na nanofotônica e nanoengenharia [61] como, por exemplo, na produção de *nanolasers* [62] e por apresentar interessantes propriedades ópticas em cavidades ópticas.

Os éxcitons presentes nos DMT são emissores espontâneos, ou seja, a emissão nos DMT ocorrem quando é formado o éxciton pela excitação do elétron que vai para a banda de condução e volta para o estado fundamental, recombinando o par elétronburaco e emitindo um fóton.

A principal característica desses emissores é a influencia dos materiais em sua proximidade que alteram a taxa de transição óptica que, consequentemente, alteram a taxa de emissão do emissor [63].

Desta forma, esta mudança na taxa de emissão pode afetar também o acoplamento e confinamento desses fótons emitidos em estruturas fotônicas, como em cavidades ópticas e guias de onda.

Consequentemente, para o estudo deste trabalho que tem como foco observar o comportamento do acoplamento dos éxcitons intercamada da heteroestrutura de MoS₂-WSe₂, conhecer o comportamento da mudança da taxa de emissão de acordo com onde está o dipolo nos sugerem regiões em que o acoplamento possa melhorar.

O Fator de Purcell [64] permite medir esta mudança na taxa de transição do emissor [65–67] e é dado pela razão entre a potência de radiação emitida pelo emis-

sor na proximidade de diferentes materiais pela emitida pelo emissor em um espaço homogêneo [68], ou seja,

$$F_P(f) = \frac{dipolepower(f)}{sourcepower(f)}.$$
(4.1)

No qual *dipolepower* representa a potência da emissão que sai na simulação, ou seja, a emissão real, *sourcepower* a potência da emissão associada ao espaço homogêneo do material em que está e f a frequência de emissão.

O Fator de Purcell também pode ser calculado de outras formas, como a partir do tempo de vida (razão entre o tempo de vida do dipolo no espaço homogêneo pelo dipolo na cavidade) ou também a partir do fator de qualidade da cavidade Q e a região de volume em que a radiação está ativa V_a [62] pela equação

$$F_P = \frac{\tau_{\text{homogêneo}}}{\tau_{\text{cavidade}}} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q}{V_a} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3$$
(4.2)

Na qual $\tau_{\text{homogêneo}}$ é o tempo de vida do emissor em um espaço infinitamente homogêneo, τ_{cavidade} é o tempo de vida do emissor na cavidade, λ é o comprimento de onda de emissão e *n* é o índice de refração do material de que a cavidade é feita.

4.2 Cálculo do acoplamento

Para o cálculo do acoplamento da radiação emitida pelo dipolo nas guias de ondas na simulação tridimensional FDTD do LUMERICAL será posto um plano de transmissão transversal à guia de onda e longe o suficiente do dipolo para que apenas a radiação acoplante à guia de onda atravesse o plano de transmissão. Este plano de transmissão nos fornece o fluxo de diferentes componentes, como o campo elétrico, o campo magnético, do vetor de poynting e também da transmissividade.

No LUMERICAL, a transmissividade é calculada a partir da potência de radiação emitida pelo emissor em um espaço homogêneo e não pela emissão exposta na simulação. A transmissividade calculada no LUMERICAL é dada por [69],

$$T(f) = \frac{\frac{1}{2} \int_{\text{monitor}} \text{Re}[\mathbf{P}(f)] \cdot d\mathbf{S}}{sourcepower(f)}.$$
(4.3)

No qual P é o vetor de poynting e S representa a superfície do monitor.

Levando em conta esta mudança na taxa de emissão do Fator de Purcell, ou seja, relacionando a taxa de emissão do espaço homogêneo com a posta na simulação, o cálculo da transmissividade real que ocorre na simulação a partir da transmissividade do monitor será dada por,

$$T_{real}(f) = \frac{\frac{1}{2} \int_{\text{monitor}} \text{Re}[\mathbf{P}(f)] \cdot d\mathbf{S}}{dipolepower(f)} = \frac{\frac{1}{2} \int_{\text{monitor}} \text{Re}[\mathbf{P}(f)] \cdot d\mathbf{S}}{sourcepower(f)} \frac{sourcepower(f)}{dipolepower(f)}, \quad (4.4)$$

$$T_{\text{real}}(f) = \frac{T(f)}{F_P(f)}.$$
(4.5)

Logo, o acoplamento será,

$$\beta(f) = T_{\text{real}}(f) = \frac{T(f)}{F_P(f)}.$$
(4.6)

O acoplamento também pode ser calculado a partir da taxa de decaimento dos emissores. Dado um emissor qualquer, o fator de acoplamento da emissão com a guia de onda será a taxa de decaimento do dipolo na guia de onda pela taxa de decaimento radiativa, ou seja, do decaimento que emite radiação em forma de onda eletromagnética. A taxa de decaimento radiativa também é o mesmo que a soma de todo decaimento que ocorre no espaço, ou seja, a soma da taxa de decaimento no espaço livre na presença da guia de onda com a taxa de caimento na guia de onda.

Logo, o acoplamento também pode ser calculado pela equação [70]

$$\beta = \frac{\Gamma_{\text{wg}}}{\Gamma_{\text{rad}}} = \frac{\Gamma_{\text{wg}}}{\Gamma_{\text{wg}} + \Gamma_{\text{livre}}}.$$
(4.7)

No qual Γ_{rad} é a taxa de decaimento da radiação que sofre recombinação radiativa, Γ_{livre} a taxa de decaimento no espaço livre na presença da guia de onda (taxa relacionada à luz que ele emite para fora da guia de onda, mesmo estando dentro dela) e Γ_{wq} a taxa de decaimento do dipolo na guia de onda em forma de modos guiados.

4.3 Otimização

Para otimização das características da simulação, utilizamos a guia de onda do tipo *Ridge* como base. Na Figura 4.1 logo abaixo, temos uma ilustração do corte transversal em XY na guia de onda utilizada para otimizar a simulação.

Como pretendemos realizar varreduras de parâmetros geométricos, que podem se tornar muito demoradas pois envolvem repetir a simulação FDTD para cada nova geometria, fizemos uma otimização do tamanho do volume de simulação e do tamanho da *mesh* que discretiza o espaço simulado e da seção transversal na qual é calculado o acoplamento, para que a simulação seja executada no menor tempo e com o menor erro possível dadas as capacidades computacionais disponíveis no laboratório.

Na otimização do volume de simulação em Z (direção de propagação) foi produzida uma simulação com volume de 5x5x17 μm com uma guia de onda de 0.3 μm


Figura 4.1: Imagem ilustrativa do corte transversal em XY da guia de onda do tipo *Ridge* utilizada para a otimização da simulação. O cinza representa o substrato de sílica, o azul a guia de onda de Silício e o triângulo marrom a posição do dipolo.

de altura e 0.2 µm de largura, *mesh* de 20 nm na região da guia de onda e *mesh* automática da simulação na região mais externa à guia de onda.

Como a simulação não tem como apresentar um espaço infinito, é necessário por camadas de absorção da radiação nas regiões mais externas à simulação para evitar sua reflexão na simulação e para que não afete os resultados. Essas camadas postas para evitar esse tipo de problema se chamam *Perfectly Matched Layer* (PML) e na simulação de otimização o dipolo está a uma distância de 2 µm da PML em no sentido negativo da direção de propagação Z.

O dipolo orientado em y na simulação (para fora do plano da heteroestrutura e da guia de onda, para entender melhor ver o capítulo 2) foi posto 10 nm acima da guia de onda e, para o cálculo do acoplamento, foi utilizado um plano de fluxo (plano na secção transversal da guia de onda que calcula as propriedades físicas que atravessam o plano, como a distribuição do campo elétrico e a transmissividade da radiação) tem 0.5 µm de altura e 0.4 µm de largura posto no final da guia de onda no sentido positivo da direção de propagação. Este tamanho adicional referente ao tamanho do plano de fluxo se dá pelo fato da radiação também ter acoplamento na parte externa da guia de onda.

Para investigar o menor tamanho em Z que não ocorra alteração no valor da transmissão calculada, foram feitas simulações nas quais o tamanho do espaço em Z é uma distância fixa entre o dipolo e a PML de 2 μ m, mais a distância entre o dipolo e o plano que foi variada e mais outra distância fixa de 2 μ m entre o plano de fluxo e a PML. O aumento da distância entre o dipolo e o espaço de simulação em Z é igual. Este aumento foi de 2 λ para cada simulação.

Na Figura 4.2 à esquerda temos o gráfico do acoplamento em termos da vari-



Figura 4.2: Gráfico do acoplamento β (%) para guias de onda de Silício pela a distância entre o dipolo e o plano de fluxo (à esquerda) e pelo tamanho do espaço de simulação em Z (à direita). A reta vermelha representa a localização da estabilidade no valor do acoplamento.

ação da distância entre o dipolo e o plano de fluxo. Nele, observa-se que a partir de 3λ o acoplamento tende para um valor fixo de aproximadamente 12%. A partir de 5λ praticamente não há diferença no valor do acoplamento em Z.

No gráfico à direita temos o acoplamento em termos do tamanho do espaço de simulação em Z. Segundo o gráfico, o tamanho total em que o valor do acoplamento se torna fixo é de 9.9 µm, o mesmo ponto do 5λ no gráfico à esquerda. Desta forma, escolhemos 10 µm como o tamanho do espaço de simulação em Z.

A mesma simulação foi elaborada utilizando a otimização feita em Z (um único plano de fluxo com distância de 5λ) para o cálculo da otimização do tamanho do espaço de simulação em X e Y. Desta forma, o espaço de simulação escolhido em Z é de 10 µm. Este espaço inclui a distância entre o dipolo e o plano de fluxo, a distância entre o dipolo e a PML e a distância entre o plano de fluxo e a PML. Foram variados o tamanho da simulação em X e Y entre 3 a 10 µm.

Na Figura 4.3 temos os resultados das simulações referente à otimização do espaço em X e Y. Observa-se que para todos os tamanhos investigados não há influência direta no valor do acoplamento, desta forma, na simulação principal será utilizado o menor tamanho (3 µm) para X e Y.

A simulação para a otimização da *mesh* utilizou os resultados anteriores (espaço de simulação $3x3x10 \mu m$). Nela variou-se o tamanho da *mesh* da simulação em todas as três dimensões igualmente. Foram feitas duas variações, a primeira de entre 0.005 e 0.1 μm com intervalos 0.005 μm e a segunda de 0.004 a 0.02 μm com intervalos de 0.002 μm .

No caso da otimização da *mesh* busca-se uma que apresente um resultado coerente e com tempo de simulação intermediário. *Mesh* com tamanhos extremamente pequenos (menor do que 0.02 µm) demoram muito, por mais que o espaço de simula-



Figura 4.3: Gráfico do acoplamento β (%) para guias de onda de Silício pela variação do espaço de simulação em X (à esquerda) e Y (à direita). A reta vermelha representa a localização da estabilidade no valor do acoplamento.

ção esteja pequeno o suficiente.

Na Figura 4.4 está o Gráfico do acoplamento referente ao tamanho da *mesh*. Em a) está o resultado de ambas as variações feitas e em b) apenas a segunda. Observase que a partir de 0.035 µm, o valor do acoplamento tem uma variação menor do que 1%.



Figura 4.4: Gráfico do acoplamento β (%) para guias de onda de Silício pela variação do tamanho da *mesh*. Em a) variou-se a *mesh* entre 0.005 e 0.1 µm com intervalos 0.005 µm e em b) entre 0.004 e 0.02 µm com intervalos 0.002 µm. Em a) também estão contidos os resultados de b). A reta vermelha representa a *mesh* com melhor acoplamento, a reta azul a *mesh* com melhor acoplamento e tempo de simulação e a reta cinza a diferença de acoplamento entre elas.

Observando b), nota-se que a partir de 0.005 µm há uma estabilização no valor do acoplamento da *mesh* em aproximadamente 12.68%. Contudo, o tempo de simulação para essas *meshs* é inviável. Logo, para a simulação principal foi escolhida a mesh com 0.02 µm de tamanho que apresenta um erro menor que 1% referente à melhor mesh.

A não-linearidade do valor do acoplamento em termos do tamanho da *mesh*, como pode ser observado nos pontos entre 0.04 e 0.02 μ m deve se dar por causa da região de contorno entre a guia de onda e o dipolo. Como a *mesh* está um pouco maior mas praticamente do tamanho do espaço entre eles (0.01 μ m), em alguns casos a simulação no contorno reconhece o dipolo dentro da guia de onda e em outro fora dela.

Como a simulação principal tem variação na localização do dipolo, foi escolhida a menor *mesh* (0.02 µm) ao invés de *meshs* maiores para otimizar o tempo no intervalo de erro de 1%.

E, por fim, para otimizar o plano de fluxo que calcula a transmissão, foi produzida a mesma simulação com todas as condições anteriormente calculada nas simulações de otimização (espaço de simulação $3x3x10 \mu m$, mesh 20 nm). Nela foi variado o tamanho do plano de fluxo em X e Y igualmente desde o menor tamanho (altura da guia de onda 0.3 μm) até 1.2 μm .



Figura 4.5: Gráfico do acoplamento β (%) para guias de onda de Silício pela variação do tamanho do plano de fluxo em x e y. A reta vermelha representa a estabilização do acoplamento da guia de onda. O pequeno aumento logo após é referente à radiação não-acoplante.

A Figura 4.5 apresenta o Gráfico do acoplamento pelo tamanho do plano de fluxo. Observa-se que em aproximadamente 0.7 μm o valor do acoplamento começa a estabilizar. Desta forma, entre 0.3 e 0.7 μm conclui-se que temos valores referentes à radiação acoplada na parte externa da guia de onda. Após 0.7 μm, o acoplamento continua aumentando razoavelmente. Este pequeno aumento constante se dá por radiação externa à guia de onda.

Para a simulação principal, considerando o resultado mostrado, utilizamos o plano de fluxo com tamanho igual a 0.8 µm até 1.2 µm de largura com aumento de

0.1 µm para cada passo de largura da guia de onda e 0.8 µm de altura até 1.05 µm com passo de acordo com a quantidade de pontos utilizados na simulação. Este resultado leva em conta que, segundo o gráfico 4.5 a região externa à guia de onda de até aproximadamente 0.4 µm recolhe a radiação acoplada na parte externa da guia de onda.

4.4 Ridge

A guia de onda *Ridge* apresenta estrutura retangular posta diretamente no substrato, como mostrado na Figura 4.6 a) que apresenta a ilustração da guia de onda simulada em três dimensões, no qual Z é a direção de propagação. A região em azul apresenta a guia de onda de silício do tipo *Ridge* e em cinza o substrato de sílica.



Figura 4.6: Imagem ilustrativa da guia de onda em a) três dimensões e do b) corte transversal em XY da guia de onda do tipo *Ridge* utilizada na simulação para o cálculo do acoplamento. A região em azul representa a guia de onda de silício e em cinza o substrato de sílica. Os triângulos coloridos representam as diferentes posições do dipolo simuladas.

A Figura 4.6 do corte transversal à guia de onda apresenta os diversos parâmetros a serem variados na simulação. Os triângulos indicam as diferentes localizações nas quais foram simuladas as posições do dipolo, respectivamente, de baixo para cima, embaixo da guia de onda, em 1/4 da guia de onda, em 1/2 da guia de onda, em 3/4 da guia de onda, em cima da guia de onda e 20 nm acima da guia de onda.

O dipolo, como comentando anteriormente, se refere aos éxcitons presentes na heteroestrutura de MoS₂-WSe₂ que emitem com pico próximo à 1180 nm, comprimento de onda de emissão utilizado para o dipolo nas simulações.

Primeiramente, com intuito de encontrar valores de largura e altura da guia de onda que acoplem os modos, principalmente os fundamentais, foram feitas simulações utilizando o COMSOL *Multiphysics* para varrer os modos efetivos, separadamente, para variações na largura e altura da guia de onda *Ridge*.



Figura 4.7: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Ridge* de Silício pela variação da altura da guia de onda com largura fixa de 200 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.

Para a variação na altura, foram feitas simulações com variação entre 200 e 600 nm com 10 nm de passo e largura fixa de 200 nm. Na Figura 4.7 temos o gráfico da varredura feita na altura da guia de onda. Nele, observa-se que foram encontrados guatro modos diferentes.

Em toda varredura os dois primeiros modos apareceram, logo, a guia de onda apresentará apenas o modo fundamental para valores menores que 200 nm. No intervalo entre 200 e 400 nm apenas os dois primeiros modos acoplam e a partir de 400 nm surgem novos modos.



Figura 4.8: Corte transversal em XY a) da distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de indice efetivo 2.04 na guia de onda *Ridge* de Silício com 200 nm de largura e 600 nm de altura.

Analisando os modos fundamentais da guia de onda, nas Figuras 4.8 a) e b), respectivamente, temos o corte transversal da distribuição da norma e da componente x do campo elétrico para o modo fundamental quasi-TE. Em b), como podemos observar pela descontinuidade nas bordas laterais da guia de onda, a componente x do campo elétrico apresenta uma polarização horizontal, que, consequentemente o caracteriza um modo quasi-TE. Este modo apresenta um bom confinamento por apresenta uma

menor área de concentração do modo, contudo, grande parte da radiação se acopla na parte externa da guia de onda, o que resulta em um possível menor acoplamento da radiação para guias de onda mais altas.

Na Figura 4.9 a) temos o outro modo fundamental que acopla nesta guia de onda. Observando a Figura 4.9, pode-se concluir que este outro modo fundamental é um modo quasi-TM observando a descontinuidade da componente y do campo elétrico na parte superior e inferior à guia de onda e seu alongamento na vertical, indicando a polarização vertical desta componente.



Figura 4.9: Corte transversal em XY a) da distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de indice efetivo 2.83 na guia de onda *Ridge* de Silício com 200 nm de largura e 600 nm de altura.

Para a variação na largura, foram feitas simulações com variação entre 200 e 600 nm com 10 nm nm de passo e altura fixa de 250 nm. Na Figura 4.10 temos o gráfico da varredura feita na largura da guia de onda. Nele, observa-se que foram encontrados seis modos diferentes. Entre 200 e 300 nm, a guia de onda apresenta apenas os dois modos mais fundamentais e a partir de 300 nm começam a surgir novos modos de maior ordem.



Figura 4.10: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Ridge* de Silício pela variação da largura da guia de onda com altura fixa de 250 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.

Diferentemente da variação na altura, a variação na largura da guia de onda é mais suscetível ao surgimento de novos modos, ou seja, os modos com polarização horizontal no campo elétrico (quasi-TE) surgem com menores variações de largura do que os com polarização vertical (quasi-TM) para variações na altura.

Observando o comportamento da norma do campo elétrico dos modos nas Figuras 4.11 a) e 4.12 a), temos também os mesmos modos fundamentais da varredura para a altura, contudo, seu comportamento e índice efetivo mudam por ser uma guia de onda com largura bem maior que a altura. Na Figura 4.11, como podemos observar em b), este modo é quasi-TE por apresentar a componente x do campo elétrico com polarização na horizontal.



Figura 4.11: Corte transversal em XY da a) da distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.98 na guia de onda *Ridge* de Silício com 600 nm de largura e 250 nm de altura.

Enquanto isso, na Figura 4.12, temos o modo fundamental quasi-TM da guia de onda, justamente pela descontinuidade apresentada na componente y do campo elétrico na parte superior e inferior à guia de onda.

Em comparação ao comportamento dos modos fundamentais em relação à variação da altura e largura, nota-se que o modo com polarização vertical no campo elétrico se guia melhor dentro da guia de onda na variação da largura do que o modo com polarização horizontal na variação da altura.

Esta relação do surgimento dos modos na variação da largura e também do confinamento na parte interna da guia de onda que se apresentam melhores nesta variação implica a possibilidade de um bom acoplamento da radiação para dipolos que não sejam normais à superfície da guia de onda, ou seja, em X e Z.

Como os éxcitons intercamada da heteroestrutura são normais à superfície, ou seja, em Y, esta relação não se aplica, contudo, ressalta-se a possibilidade de bons acoplamento para éxcitons intracamada, que apresentam dipolos que não são normais à superfície.

Dadas as relações entre os modos e a variação da altura e largura da guia de onda, para a simulação FDTD para o cálculo do acoplamento da radiação à guia de



Figura 4.12: Corte transversal em XY da a) da distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2.63 na guia de onda *Ridge* de Silício com 600 nm de largura e 250 nm de altura.

onda selecionamos o intervalo entre 250 e 500 nm para a variação da altura com um passo de 50 nm e para variação da largura, que está melhor relacionada à acoplamento de dipolos não normais à guia de onda, foi selecionado o intervalo de 200 a 600 nm com passo de 100 nm. Desta forma, foram feitas cinco simulações principais, para cada largura, varrendo a altura da guia de onda.

Com intuito de determinar as regiões de proximidade do dipolo com maior influência dos materiais, foi calculado o Fator de Purcell para diferentes posições do dipolo na guia de onda. Para isto, foi utilizada exatamente a mesma guia de onda da otimização com os parâmetros de otimização encontrados (300 nm de altura e 200 nm de largura).

O dipolo foi posto desde a base, localizada em zero, até à 50 nm acima da guia de onda, em 0.35 µm, de altura com passo de 10 nm. Esta mudança na taxa de transição que proporciona uma mudança na taxa de emissão influencia diretamente no valor do acoplamento, como apresentado na equação 4.6. O aumento ou diminuição no Fator de Purcell não necessariamente determina que teremos um bom acoplamento, contudo, nos da informação das regiões propicias a isto.

Quando o Fator de Purcell é igual a um, temos que não houve mudanças na taxa de emissão do emissor. Quando $F_p > 1$, implica que houve um aumento na taxa de emissão do emissor e se $F_p < 1$ implica que houve uma diminuição no mesmo.

Segundo o gráfico do Fator de Purcell pela variação da localização do dipolo apresentado na Figura 4.13 a região interna à guia de onda apresenta uma diminuição na taxa de emissão e parte superior externa e próxima à guia de onda um grande aumento na taxa de emissão. A parte central da guia de onda é distante o suficiente das bordas para que o Fator de Purcell seja praticamente um, o que implica que dipolos centralizados na guia de onda *Ridge*, dados os parâmetros utilizados, não afetam na taxa de emissão do dipolo.

Quando o dipolo é posto dentro da guia de onda é perceptível que o acoplamento



Figura 4.13: Gráfico do Fator de Purcell para a guia de onda do tipo *Ridge* de Silício, com 300 nm de altura e 200 nm de largura, pela variação na localização em y do dipolo. As linhas em vermelho representam as regiões de contorno na vertical da guia de onda, ou seja, a parte inferior e superior, respectivamente.

deve melhorar em relação à parte externa. Contudo, em que parte interna da guia de onda o acoplamento tende a melhorar? Segundo a equação 4.6 a redução na taxa de emissão implica que haverá um aumento no acoplamento caso a transmissividade não mude, contudo, a transmissividade diminui quanto mais próximo à parte externa da guia de onda, ou seja, o centro seria a melhor região.

Para verificar estas afirmações, além do estudo em relação à variação da altura e largura da guia de onda para observar o acoplamento, também foi posto o dipolo em diferentes posições para que saibamos a região de melhor acoplamento. Logo, o dipolo na simulação FDTD foi posto embaixo, em um quarto, no meio, em três quartos, em cima e 20 nm acima da guia de onda.

Desta forma, a simulação FDTD da guia de onda *Ridge* foi produzida utilizando os parâmetros de otimização que são: espaço de simulação 3x3x10 μm, *mesh* de 20 nm e plano de fluxo com largura e altura com tamanho da guia de onda mais 0.4 μm.

Como dito anteriormente, foram feitas cinco simulações principais, cada para determinada largura da guia de onda no qual variou-se a altura e a localização do dipolo na guia de onda. Na Figura 4.14 temos os gráficos em mapa de cores para diferentes larguras do acoplamento em relação à altura da guia de onda para as diferentes localizações do dipolo. O valor do acoplamento mostrado nos gráficos levam em consideração a propagação em ambas as direções.

Segundo os gráficos e como previsto, o acoplamento tende a ser maior para os dipolos dentro da guia de onda, além disso, o acoplamento para dipolos externos ou nas bordas da guia de onda apresentam pouca variação no valor do acoplamento em referência aos dipolos internos.





Figura 4.14: Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda *Ridge* de Silício para diferentes larguras, alturas e posições do dipolo. O y representa a localização do dipolo e o h a altura da guia de onda.

Para os dipolos internos à guia de onda, nota-se que para larguras de 400 e 500 nm houve um grande decaimento no valor do acoplamento enquanto em 600 nm o valor do acoplamento volta a ser maior, principalmente para o dipolo no meio da guia de onda, assim como estava para larguras de 200 e 300 nm.

As simulações para guia de onda de silício do tipo *Ridge* deixam claro que quando posto o dipolo na parte interna da guia de onda, principalmente no meio, quase toda radiação é acoplante, principalmente para menores valores de largura.

4.5 Horizontal Slot

A guia de onda do tipo *Horizontal Slot* apresenta duas estruturas retangulares iguais na horizontal com uma outra estrutura retangular intermediária entre elas na direção horizontal e de material diferente. Na Figura 4.15 a) está a ilustração tridimensional desta guia de onda a qual z é a direção de propagação.

A região em azul representa as duas estruturas retangulares e o *Slot* é a região cinza (silica) que juntos formam a guia de onda. O cinza representa a sílica, tanto no substrato quanto na *Slot*.

Como podemos observar na Figura 4.15 b), a guia de onda *Horizontal Slot* é semelhante à *Vertical Slot*, contudo, a sua *slot* está direcionada na horizontal. Neste



Figura 4.15: Imagem ilustrativa da guia de onda em a) três dimensões e do b) corte transversal em XY da guia de onda do tipo *Horizontal Slot* utilizada na simulação para o cálculo do acoplamento. A região em azul representa a guia de onda de silício e em cinza o substrato e também a *slot* da guia de onda feitos de sílica. O triângulo colorido representa a posição do dipolo simulada.

caso, como o *slot* não tem como ser feito de ar, é necessário encapsular a heteroestrutura em outro material para que possa ser feito o *slot*. Neste caso o material utilizado é o mesmo do substrato, a sílica, o intuito é utilizar a sílica para encapsular a heteroestrutura, ou seja, o dipolo estará localizado no centro da *slot*.

Na simulação FEM bidimensional para soluções modais feita no COMSOL *Multiphysics*, analogamente as demais simulações, variou-se a altura e a largura da guia de onda com intuito de verificar as regiões de modos guiados para que possamos encontrar um bom intervalo para o cálculo do acoplamento.



Figura 4.16: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Horizontal Slot* de Silício pela variação da altura da guia de onda com largura fixa de 200 nm e *Slot* com altura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.

Para a variação da altura, fixamos a largura da guia de onda em 200 nm e o

tamanho da *slot* em 50 nm e variamos a altura entre 300 nm e 600 nm com passos de 10 nm. Esta diminuição no intervalo de altura em comparação com a simulação modal para as demais guias de onda se dá pelo fato de que para valores menores do que 300 nm os modos não surgiram. O valor da altura da guia de onda nas simulações representam o valor total, neste caso, incluindo o tamanho dos retângulos de silício e o da *slot*.

Como mostrado na Figura 4.16, foram encontrados três modos guiados na varredura da altura, dos quais dois são quasi-TM e um quasi-TE. Observa-se que de 300 nm até 450 nm de altura a guia de onda apresenta apenas dois modos guiados, um quasi-TM e outro quasi-TE. Pelo aumento estar na altura da guia de onda, os modos quasi-TM crescem mais rapidamente do que os modos quasi-TE, justamente pelo aumento da guia de onda na direção de polarização do campo elétrico que favorece o crescimento dos modos quasi-TM. A partir de 450 nm acontece o surgimento de mais um modo quasi-TM.

O primeiro modo fundamental encontrado foi o de índice efetivo 1.84, como mostrado na Figura 4.17 a). Ao analisar a distribuição da componente x do campo elétrico na Figura 4.17 b), observa-se que temos um modo quasi-TE, ou seja, com polarização horizontal, dada a descontinuidade do campo elétrico na bordas laterais à guia de onda.



Figura 4.17: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 1.84 na guia de onda *Horizontal Slot* de Silício com 600 nm de altura e 200 nm de largura.

O próximo modo fundamental encontrado está guiado na *slot* da guia de onda, o que proporciona um maior confinamento e consequentemente um acoplamento melhor, como mostrado na Figura 4.18 a). Além disso, ao analisar a distribuição da componente y do campo elétrico na Figura 4.18 b), nota-se que temos um modo fundamental quasi-TM.

Logo, analisando o gráfico dos modos na Figura 4.16, o surgimento de modos altamente confinados, ou seja, confinados na *slot*, surgem independente do valor da altura, dado o intervalo simulado.

Para a variação na largura, fixamos a altura em 300 nm e o tamanho da slot em



Figura 4.18: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2.37 na guia de onda *Horizontal Slot* de Silício com 600 nm de altura e 200 nm de largura.

50 nm e variamos a largura entre 200 nm e 600 nm com passos de 10 nm. O valor da altura, assim como para a varredura para a altura, representa o valor total da altura da guia de onda, incluindo os retângulos de silício e a *slot*.



Figura 4.19: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Horizontal Slot* de Silício pela variação da largura da guia de onda com altura fixa de 300 nm e *Slot* com altura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.

Segundo o gráfico apresentado na Figura 4.19 do índice efetivo pela variação na largura da guia de onda observamos que, no intervalo de variação, surgiram cinco modos, três deles quasi-TE e dois deles quasi-TM. Entre 200 nm e 340 nm observa-se que a guia de onda apresenta apenas dois modos guiados, sendo um quasi-TE e outro quasi-TM. Em 350 nm e 430 nm surgem outros dois modos quasi-TE e em 570 nm um modo quasi-TM.

Para a variação na largura foram encontrados dois modos fundamentais, um que confina na guia de onda, na Figura 4.20 a), e outro que confina na *slot*, como mostrado na Figura 4.21 a).



Figura 4.20: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.75 na guia de onda *Horizontal Slot* de Silício com 300 nm de altura e 600 nm de largura.

O modo fundamental quasi-TE mostrado na Figura 4.20 a), como podemos garantir ao analisar a Figura 4.20 b) da distribuição da componente x do campo elétrico, se confina na guia de onda. O modo fundamental quasi-TM, mostrado na Figura 4.21 a), está confinado na *slot* da guia de onda, proporcionando um maior confinamento e consequentemente também um maior acoplamento.

O surgimento desse modo quasi-TM que confina na *slot* tanto para a variação na altura quanto na largura, mesmo com, respectivamente, largura e altura proporcionalmente menores, possibilita uma ampla variedade de guias de onda, com diferentes alturas e larguras, que conseguem confinar e também apresentar um alto acoplamento.



Figura 4.21: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 1.95 na guia de onda *Horizontal Slot* de Silício com 300 nm de altura e 600 nm de largura.

Para verificar o comportamento da taxa de emissão nas regiões de contorno, foi produzida uma simulação FDTD tridimensional também que varreu a posição do dipolo na guia de onda verticalmente. Para isto, utilizamos uma guia de onda com largura de 200 nm, altura de 300 nm e *slot* de 50 nm. Este valor de altura da guia de onda contempla todas as componentes, tanto os retângulos de silício quanto a *slot*.

Diferentemente da guia de onda *Vertical Slot* (Apêndice D), na horizontal *slot* temos várias regiões de contorno que influenciam diretamente no valor do Fator de Purcell. Enquanto as mudanças do Fator de Purcell para a *Vertical Slot* estava diretamente ligada aos contornos com os materiais na horizontal, para a guia de onda



Horizontal Slot a influência da proximidade dos materiais está na direção de variação.

Figura 4.22: Gráfico do Fator de Purcell para a guia de onda do tipo *Horizontal Slot* de Silício pela variação na localização em y do dipolo. As linhas em vermelho representam as regiões de contorno na vertical da guia de onda, ou seja, a parte inferior da guia de onda, a parte inferior do *Slot*, a parte superior do *Slot* e a parte superior da guia de onda, respectivamente.

Segundo o gráfico mostrado na Figura 4.22, observamos que a taxa de emissão do dipolo tem uma redução drástica ao ser posto no silício, com valores do Fator de Purcell próximos à zero. Na região da sílica na qual está o *slot*, observa-se um enorme pico no Fator de Purcell, ou seja, um aumento drástico na taxa de emissão do dipolo. Na região superior à guia de onda, ocorre o esperado, assim como para as demais simulações um aumento drástico na taxa de emissão do dipolo.

Para o cálculo do acoplamento, foi produzida uma simulação FDTD tridimensional na qual variou-se a largura da guia de onda entre 200 nm e 600 nm com passos de 100 nm e a altura entre 250 nm e 500 nm com passos de 10 nm. O dipolo fica localizado exatamente no meio da *slot*, consequentemente, está também no meio da guia de onda.

Com intuito de verificar também a influência da *slot*, foram simuladas também para duas *slots* diferentes, uma de 50 nm e outra de 100 nm. Como podemos observar na Figura 4.23, que apresenta os valores do acoplamento dados os parâmetros comentados para diferentes valores de altura e largura, determinadas geometrias apresentam resultados ótimos, com acoplamento de 90% da radiação para ambas direções de propagação.

Para larguras menores, o acoplamento tende a ser maior com guias de onda que apresentam maiores valores de altura e bem menor para baixos valores de altura. Com 400 nm de largura o grande valor no acoplamento ainda continua, contudo, começa a decair e apresenta valor máximo próximo à 80%. Em 500 nm de largura surge a tendência de acoplamento próximo à 50% com mudança apenas no começo, o qual é alto ou baixo, dependendo do tamanho da *slot*.

Em 600 nm o comportamento do valor do acoplamento se estabiliza próximo à



Figura 4.23: Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda *Horizontal Slot* de Silício para diferentes larguras, alturas e tamanhos da *slot*.

40%, com uma leve queda no começo e um grande aumento no valor do acoplamento chegando à 80% para a *slot* de 50 nm.

Quanto ao comportamento relacionado ao tamanho da *slot*, observamos que, no geral, a *slot* de 50 nm apresentou valores melhores do que a de 100 nm, ou seja, pequenas *slots* tendem a apresentar resultados melhores.

Para valores menores na largura de 200 nm e 300 nm, a *slot* de 50 nm em todos os momentos apresentou resultados melhores do que a de 100 nm. Contudo, para os demais valores de larguras que são maiores, o valor do melhor acoplamento oscila entre as *slots*.

Os melhores valores de acoplamentos se apresentarem para menores valores de larguras podem ser explicados, como comentado e mostrado anteriormente no perfil dos modos guiados, pelo alto confinamento. Contudo, a guia de onda deve ser grande o suficiente em relação à altura para que o modo possa se confinar na *slot*.

No geral, o acoplamento para a guia de onda *Horizontal Slot* apresentou altos valores de acoplamento da radiação para diversos tamanhos, tanto de altura e largura, com exceção para *slots* grandes com baixos valores de altura e largura.

4.6 Vantagens e desvantagens para cada guia de onda

Como forma de sintetizar e condensar as informações das simulações de acoplamento do trabalho, foi produzida a Tabela 4.1 com os valores do maior e menor acoplamento, vantagens e desvantagens para cada guia de onda.

Tabela 4.1: Tabela com análise sintetizada sobre o acoplamento e as vantagens e desvantagens de cada guia de onda.

	Ridge	Rib	Vertical Slot	Horizontal Slot	<i>Ridge</i> com espeto
Máximo de acoplamento	95% dentro, 60% fora e 73,4% embaixo.	94,3% dentro e 40,2% fora.	53,3% para slot = 50 nm.	90,3% para slot = 50 nm.	32,8% para espeto com altura = 20 nm.
Mínimo de acoplamento	35% dentro e 12,5% fora e 21% embaixo.	10,66% dentro e 2% fora.	11,2% para slot = 100 nm.	0,2% para slot = 100 nm.	1% para espeto com altura = 150 nm.
Fator de Purcell	$F_P < 1$ dentro, $F_P = 1$ no meio e $F_P > 5$ em cima.	$F_P < 1$ dentro, $F_P = 1$ no meio e $F_P > 5$ em cima.	$\begin{array}{l} 1 \geq F_P \leq 2 \\ \text{na parte} \\ \text{inferior,} \\ F_P = 2 \text{ no} \\ \text{meio,} \\ 0.5 \geq F_P \leq 2 \\ \text{na parte} \\ \text{superior e} \\ F_P > 2.5 \text{ em} \\ \text{cima.} \end{array}$	$\begin{array}{l} F_{P}\approx 0 \text{ na}\\ \text{região de}\\ \text{silício,}\\ 8\geq F_{P}<13\\ \text{na $slot,}\\ F_{P}>12 \text{ no}\\ \text{meio e}\\ F_{P}=5 \text{ em}\\ \text{cima.} \end{array}$	$\begin{array}{l} F_P < 1 \\ \text{dentro,} \\ F_P = 1 \text{ no} \\ \text{meio e} \\ 2 \geq F_P < 4 \\ \text{na região do} \\ \text{espeto.} \end{array}$
Vantagens	Altos valores de acoplamento para diversos tamanhos.	Altos valores de acoplamento para diversos tamanhos com rib de 50 nm.	Valores médios no acoplamento para dipolos em cima da guia de onda.	Altos valores de acoplamento para guias de onda com baixa largura e altura grande e processo de produção razoável.	Possibilidade da criação de pontos quânticos com defeitos e bom acoplamento para dipolos fora da guia de onda.
Desvantagens	Processo de produção ex- tremamente complexo para heteroestrura dentro da guia de onda.	Processo de produção ex- tremamente complexo para hetero- estrutura dentro da guia de onda e baixo acoplamento para ribs altas.	Os modos guiados não apresentam campo elétrico na mesma direção do dipolo na he- teroestrutura.	Pequenos valores no acoplamento para guias de ondas com baixas alturas.	Pequenos valores no acoplamento para espetos altos.

Os resultados e análises referentes às demais guias de onda que não estão apresentadas aqui, que neste caso são a *Rib*, *Horizontal Slot* e *Ridge* com espeto, estão presentes no Apêndice D.

Capítulo 5

Considerações finais e perspectivas

As amostras de heteroestruturas de MoS_2 - WSe_2 produzidas neste trabalho mostraram, em parte, que suas camadas são realmente monocamadas, com ressalva para o MoS_2 da amostra 1. Contudo, é necessário conduzir um estudo detalhado da influencia do hBN nos picos de fônons para diferentes calcogenetos nos DMTs.

O fato da mesma monocamada de MoS_2 da amostra 1 ao ser verificada diretamente no substrato e sobre o hBN na heteroestrutura apresentar uma grande divergência em seus valores, o qual no substrato se garante uma monocamada e na heteroestrutura sobre o hBN, demonstra uma possível influencia tanto do hBN quanto do WSe₂ sobre os fônons do MoS₂, dado que pela microscópia óptica não foi observada nenhuma dobragem. Caso eles não influenciem, a rugosidade do MoS₂ pode ser também um dos motivos do desvio do pico A_{1g}.

Com o sucesso na produção das heteroestruturas, as perspectivas futuras são de integrá-las diretamente em dispositivos fotônicos como fonte de fótons únicos, como, por exemplo, em circuitos fotônicos para a produção de *qubits*.

O acoplamento das respectivas heteroestruturas em guias de ondas de Silício, claramente mostrou-se efetiva, principalmente quando integrada dentro das guias de onda.

O alto valor do acoplamento que chegam à mais de 90%, principalmente para as guias de onda *Ridge* e *Horizontal Slot*, demonstra a alta efetividade de integrá-los diretamente no dispositivos, evitando perdas e produzindo dispositivos com integração de fótons mais frequentes.

Contudo, como uma guia de onda de silício cristalino não há como crescer, pôr a heteroestrutura dentro da guia de onda exige o processo de empilhamento das respectivas metade das guias de onda, ou seja, um processo extremamente difícil.

Para materiais que podem ser crescidos, como o Nitreto de Silício, a integração de fótons únicos dentro da guia de onda torna-se possível, no qual espera-se também altos valores de acoplamento, já que, como observou-se no Silício, colocar a fonte dentro da guia de onda oferece um acoplamento quase total da radiação.

Referências Bibliográficas

- 1. Alferov, Z. I. The history and future of semiconductor heterostructures. *Semiconductors* **32**, 1–14 (1998).
- Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* 499, 419– 425 (2013).
- 3. Novoselov, K. S., Mishchenko, A., Carvalho, A. & Castro Neto, A. H. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science* **353**, aac9439 (2016).
- Yu, H., Liu, G. B., Tang, J., Xu, X. & Yao, W. Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit–coupled artificial lattices. *Science Advances* 3, 1–8 (2017).
- Jin, C. *et al.* Observation of moiré excitons in WSe2/WS2 heterostructure superlattices. *Nature* 567, 76–80 (2019).
- Alexeev, E. M. *et al.* Resonantly hybridized excitons in moiré superlattices in van der Waals heterostructures. *Nature* 567, 81–86 (2019).
- Tran, K. *et al.* Evidence for moiré excitons in van der Waals heterostructures. *Nature* 567, 71–75 (2019).
- Seyler, K. L. *et al.* Signatures of moiré-trapped valley excitons in MoSe2/WSe2 heterobilayers. *Nature* 567, 66–70 (2019).
- 9. Rosenberger, M. R. *et al.* Twist Angle-Dependent Atomic Reconstruction and Moiré Patterns in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures. *ACS nano* **14**, 4550–4558 (2020).
- 10. Cao, Y. *et al.* Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 80–84 (2018).
- 11. Cao, Y. *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 43–50 (2018).
- 12. Liu, Y. *et al.* Van der Waals heterostructures and devices. *Nature Reviews Materials* **1**, 16042 (2016).
- 13. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS2: A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters* **105**, 2–5 (2010).

- 14. Mak, K. F., McGill, K. L., Park, J. & McEuen, P. L. The valley Hall effect in MoS2 transistors. *Science* **344**, 1489–1492 (2014).
- 15. Zeng, H., Dai, J., Yao, W., Xiao, D. & Cui, X. Valley polarization in MoS2 monolayers by optical pumping. *Nature Nanotechnology* **7**, 490–493 (2012).
- Ye, J. T. *et al.* Superconducting Dome in a Gate-Tuned Band Insulator. *Science* 338, 1193–1196 (2012).
- Rodin, A. em 2D Semiconductor Materials and Devices (ed. Chi, D., Goh, K. J. & Wee, A. T.) 1–23 (Elsevier, 2020).
- Mak, K. F. & Shan, J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics* **10**, 216–226 (2016).
- 19. Simon, S. H. The Oxford solid state basics (Oxford Univ. Press, Oxford, UK, 2013).
- 20. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics (John Wiley e Sons, Inc, 2005).
- 21. Chen, B. *et al.* Environmental changes in MoTe2 excitonic dynamics by defectsactivated molecular interaction. *ACS Nano* **9**, 5326–5332 (2015).
- O'Brien, M. *et al.* Mapping of Low-Frequency Raman Modes in CVD-Grown Transition Metal Dichalcogenides: Layer Number, Stacking Orientation and Resonant Effects. *Scientific Reports* 6 (2016).
- 23. Li, H. *et al.* From bulk to monolayer MoS2: Evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials* **22**, 1385–1390 (2012).
- 24. Iqbal, M. W., Shahzad, K., Akbar, R. & Hussain, G. A review on Raman finger prints of doping and strain effect in TMDCs. *Microelectronic Engineering* **219**, 111152 (2020).
- 25. Knoester, J. & Agranovich, V. M. em *Electronic Excitations in Organic Nanostructures* 1–96 (Elsevier, 2003).
- Cavalcante, L. S. R., Chaves, A., Duppen, B. V., Peeters, F. M. & Reichman, D. R. Electrostatics of electron-hole interactions in van der Waals heterostructures. *Physical Review B* 97 (2018).
- 27. Tuan, D. V., Yang, M. & Dery, H. Coulomb interaction in monolayer transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B* **98** (2018).
- 28. Rytova, N. The screened potential of a point charge in a thin film. *Moscow University Physics Bulletin* **3**, 18 (1967).
- 29. Keldysh, L. V. Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **29**, 658 (1979).

- Zhao, L. *et al.* Strong exciton-photon interaction and lasing of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *Nano Research* 14, 1937–1954 (2020).
- Pei, J., Yang, J., Yildirim, T., Zhang, H. & Lu, Y. Many-Body Complexes in 2D Semiconductors. *Advanced Materials* **31**, 1706945 (2018).
- 32. Wang, G. *et al.* Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Reviews of Modern Physics* **90**, 21001 (2018).
- Liang, L. & Meunier, V. First-principles Raman spectra of MoS2, WS2 and their heterostructures. *Nanoscale* 6, 5394–5401 (2014).
- Muehlethaler, C. *et al.* Ultrahigh Raman Enhancement on Monolayer MoS2. ACS Photonics 3, 1164–1169 (2016).
- Terrones, H. *et al.* New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides. *Scientific Reports* 4 (2014).
- Splendiani, A. *et al.* Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS2. *Nano Letters* 10, 1271–1275 (2010).
- Corro, E. D. *et al.* Atypical Exciton-Phonon Interactions in WS2 and WSe2 Monolayers Revealed by Resonance Raman Spectroscopy. *Nano Letters* 16, 2363– 2368 (2016).
- 38. Zeng, H. *et al.* Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides. *Scientific Reports* **3** (2013).
- Corro, E. D. *et al.* Excited Excitonic States in 1L, 2L, 3L, and Bulk WSe2 Observed by Resonant Raman Spectroscopy. *ACS Nano* 8, 9629–9635 (2014).
- 40. Zhang, X. *et al.* Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society Reviews* **44**, 2757–2785 (2015).
- Corro, E. D. *et al.* Atypical Exciton-Phonon Interactions in WS2 and WSe2 Monolayers Revealed by Resonance Raman Spectroscopy. *Nano Letters* 16, 2363– 2368 (2016).
- 42. Shi, W. *et al.* Raman and photoluminescence spectra of two-dimensional nanocrystallites of monolayer WS2 and WSe2. *2D Materials* **3** (2016).
- 43. Yang, J. *et al.* Robust Excitons and Trions in Monolayer MoTe2. *ACS Nano* **9**, 6603–6609 (2015).
- 44. Karni, O. *et al.* Infrared Interlayer Exciton Emission in MoS2/WSe2 Heterostructures. *Physical Review Letters* **123**, 1–7 (2019).
- 45. Margenau, H. Van der waals forces. Rev. Mod. Phys. 11, 1–35 (1939).

- 46. Taniguchi, T., Nurdiwijayanto, L., Ma, R. & Sasaki, T. Chemically exfoliated inorganic nanosheets for nanoelectronics. *Applied Physics Reviews* **9** (2022).
- 47. Liu, F. Mechanical exfoliation of large area 2D materials from vdW crystals. *Progress in Surface Science* **96**, 100626 (2021).
- Frisenda, R. *et al.* Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials. *Chemical Society Reviews* 47, 53–68 (2018).
- 49. Zhang, C. *et al.* Interlayer couplings, Moiré; patterns, and 2D electronic superlattices in MoS2/WSe2 hetero-bilayers. *Science Advances* **3**, e1601459 (2017).
- 50. Chiu, M.-H. *et al.* Determination of band alignment in the single-layer MoS2/WSe2 heterojunction. *Nature Communications* **6** (2015).
- 51. Jiang, Y., Chen, S., Zheng, W., Zheng, B. & Pan, A. Interlayer exciton formation, relaxation, and transport in TMD van der Waals heterostructures. *Light: Science & Applications* **10** (2021).
- 52. Tan, Q. *et al.* Layer-dependent correlated phases in WSe2/MoS2 moiré superlattice. *Nature Materials* **22**, 605–611 (2023).
- 53. Liu, Y. *et al.* Interlayer Excitons in Transition Metal Dichalcogenide Semiconductors for 2D Optoelectronics. *Advanced Materials* **34** (2022).
- 54. Chiu, M.-H. *et al.* Spectroscopic Signatures for Interlayer Coupling in MoS2/WSe2 van der Waals Stacking. *ACS Nano* **8**, 9649–9656 (2014).
- Buscema, M., Steele, G. A., van der Zant, H. S. J. & Castellanos-Gomez, A. The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of singlelayer MoS2. *Nano Research* 7, 561–571 (2014).
- Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- 57. Ottaviano, L. *et al.* Mechanical exfoliation and layer number identification of MoS 2 revisited. *2D Materials* **4**, 045013 (2017).
- Kadlečíková, M. *et al.* Raman spectroscopy of porous silicon substrates. *Optik* 174, 347–353 (2018).
- 59. Schinke, C. *et al.* Uncertainty analysis for the coefficient of band-to-band absorption of crystalline silicon. *AIP Advances* **5** (2015).
- Gao, L., Lemarchand, F. & Lequime, M. Refractive index determination of SiO2 layer in the UV/Vis/NIR range: spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs. *Journal of the European Optical Society - Rapid publications* 8 (2013).

- 61. Pelton, M. Modified spontaneous emission in nanophotonic structures. *Nature Photonics* **9**, 427–435 (2015).
- Gu, Q. & Fainman, Y. em *Semiconductor Nanolasers* 65–90 (Cambridge University Press, 2017).
- 63. Manga Rao, V. S. C. & Hughes, S. Single quantum-dot Purcell factor and β factor in a photonic crystal waveguide. *Phys. Rev. B* **75**, 205437 (2007).
- 64. Purcell, E. M. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *Physical Review* **69**, 681 (1946).
- 65. Quan, Q., Bulu, I. & Lončar, M. Broadband waveguide QED system on a chip. *Physical Review A* **80** (2009).
- Huang, H. *et al.* Bright Single Photon Emission from Quantum Dots Embedded in a Broadband Planar Optical Antenna. *Advanced Optical Materials* 9, 2001490 (2021).
- 67. Friedler, I. *et al.* Solid-state single photon sources: the nanowire antenna. *Opt. Express* **17**, 2095–2110 (2009).
- Gubaydullin, A. R., Ivanov, K. A. & Kaliteevski, M. A. Simulation of spontaneous emission in hyperbolic media. *Journal of Physics: Conference Series* 917, 092026 (2017).
- 69. Doeser, L. Coupling of Light Into a Silicon-on-Silica Strip Waveguide Quantum Photonic Integrated Circuit Simulations diss. de mestr. (2019).
- 70. Liebermeister, L. Photonic Waveguides Evanescently Coupled with Single NVcenters. *Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universitaet Muenchen* (2015).
- 71. Springer Handbook of Materials Measurement Methods (ed. Czichos, H., Saito, T. & Smith, L.) (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- 72. em. *Introduction to Optical Waveguide Analysis* 59–115 (John Wiley & Sons, Ltd, 2001).
- 73. em. *Introduction to Optical Waveguide Analysis* 233–249 (John Wiley & Sons, Ltd, 2001).
- Pollock, C. R. & Lipson, M. em *Integrated Photonics* 209–239 (Springer US, Boston, MA, 2003).
- 75. Jackson, J. D. Classical electrodynamics; 2nd ed. (Wiley, New York, NY, 1975).
- 76. Ranacher, C. *et al.* Mid-infrared absorption gas sensing using a silicon strip waveguide. *Sensors and Actuators A: Physical* **277**, 117–123 (2018).

Apêndices

Apêndice A

Finite element method

O *Finite element method* usa um sistema complexo de pontos interligados chamados *nodes* que produzem várias grades, chamadas de *mesh*. A *mesh* é programada para conter as informações e propriedades da estrutura do material [71]. Assim como mostrado na Figura A.1, as *meshs*, juntamente com os *nodes*, criam uma rede de vetores que carregam as informações das propriedades para o objeto, criando vários elementos.



Figura A.1: Figura ilustrativa de um corpo construído através de FEM.

Dado um determinado corpo com determinada geometria, a análise de elemento finito divide este corpo em uma coleção discreta de vários elementos. Esses elementos estão juntos através dos nós (*nodes*) e esta coleção de *nodes* com estes elementos finitos são a *mesh*.

Esta análise de elementos finitos normalmente seguem os seguintes passos [71]:

Discretização ou subdivisão do domínio do corpo de interesse;

- Selecionar as funções de interpolação para fornecer uma aproximação da solução desconhecida dentro de um elemento;
- Formular um sistema de equação;
- Solução do sistema de equação.

Para formular um sistema de equação, esses são os dois métodos comumente utilizados: o método variacional e o método de resíduos ponderados (método de Galerkin).

No método variacional a função de onda não é resolvida diretamente, a região de análise é dividida em vários elementos e o principio variacional é aplicado à soma dos funcionais discretizados para todos os elementos.

Analisando uma dada região Ω cercada por um contorno Γ e sendo \hat{n} o vetor normal que sai do contorno Γ e ψ a função de onda escalar para um dado índice efetivo n_{eff} , a equação de onda será

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + k_0^2 (\epsilon_r - n_{eff}^2) \psi = 0.$$
(A.1)

Multiplicando a equação por uma variação $\delta \psi$ e integrando na região Γ ,

$$\iint_{\Omega} \delta \psi \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) + \iint_{\Omega} \delta \psi k_0^2 (\epsilon_r - n_{eff}^2) \psi = 0.$$

A partir de manipulações matemáticas, obtêm-se

$$\delta \frac{1}{2} \left[\iint_{\Omega} \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 - k_0^2 (\epsilon_r - n_{eff}^2) \psi^2 \right\} dx dy \right] - \delta \left[\int_{\Gamma} \psi \frac{\partial \psi}{\partial x} dy + \int_{\Gamma} \psi \frac{\partial \psi}{\partial y} dx \right] = 0.$$
 (A.2)

Sendo I um funcional que depende de ψ dada por

$$I = \frac{1}{2} \left[\iint_{\Omega} \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 - k_0^2 (\epsilon_r - n_{eff}^2) \psi^2 \right\} dx dy \right] - \left[\int_{\Gamma} \psi \frac{\partial \psi}{\partial x} dy + \int_{\Gamma} \psi \frac{\partial \psi}{\partial y} dx \right].$$
(A.3)

A partir da equação A.2, observa-se que para I temos que,

$$\delta I = 0. \tag{A.4}$$

Portanto, solucionar a equação de onda A.1 é equivalente à definição da variação do funcional *I* obtido ser nula. Para poder aplicar o método variacional ao FEM basta tomar que a região está dividida em elementos e que agora, o funcional *I* é escrito em termos da soma de todos os funcionais I_e referente à cada elemento, ou seja,

$$I = \sum_{e} I_{e}, \tag{A.5}$$

a qual,

$$\delta I = \sum_{e} \delta I_{e} = 0. \tag{A.6}$$

Analogamente, expandindo a função de onda, temos que,

$$\psi_e = \sum_{i=1}^{M_e} N_i \psi_{ei} = [N_e]^T \{\psi_e\}.$$
 (A.7)

No qual $[N_e]$ a função de base do elemento e, M_e o número de *nodes* no elemento e e T é a transposta da matriz. A partir de operações matemáticas e desta base, podemos escrever que o funcional I_e será dado por

$$I_e = \frac{1}{2} \{\psi_e\}^T ([A_e] - \lambda^2 [B_e]) \{\psi_e\} - \int_{\Gamma_e} \{\psi_e\} \frac{\partial \{\psi_e\}}{\partial n} d\Gamma$$

A qual $[A_e]$ e $[B_e]$ são as matrizes e λ a quantidade, respectivamente,

$$[A_e] = \iint_e \left(\frac{\partial [N_e]}{\partial x} \frac{\partial [N_e]^T}{\partial x} + \frac{\partial [N_e]}{\partial y} \frac{\partial [N_e]^T}{\partial y} \right) dx dy, \tag{A.8}$$

$$[B_e] = \iint_e [N_e] [N_e]^T dx dy, \qquad (A.9)$$

$$\lambda^2 = k_0^2 (\epsilon_r - n_{eff}^2). \tag{A.10}$$

Aplicando as condições de contorno de Dirichlet ($\psi = 0$) e Neumann ($\partial \psi / \partial n = 0$) podemos reescrever o funcional *I* dado por,

$$I = \frac{1}{2} \sum_{e} \{\psi_e\}^T ([A_e] - \lambda^2 [B_e]) \{\psi_e\} = \frac{1}{2} \{\psi\}^T ([A] - \lambda^2 [B]) \{\psi\}$$
(A.11)

Obtido o funcional *I*, para poder aplicar o princípio variacional, por mais que seja impossível utilizar apenas dois *nodes* para secções transversais de guias de onda (para uma seção transversal em 2D, é necessário pelo menos três nós que não são colineares, senão só será possível resolver equações unidimensionais), tomaremos

como base para melhor entendimento, logo,

$$\{\psi\} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \tag{A.12}$$

е

$$[S] = [A] - \lambda^{2}[B] = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{22} \end{pmatrix}.$$
 (A.13)

Dado que [S] é uma matriz simétrica, ou seja, $[S] = [S]^T$, teremos que o funcional *I* será

$$I = \frac{1}{2} \{\psi\}^{T} [S] \{\psi\} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \psi_{1} & \psi_{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{1} \\ \psi_{2} \end{pmatrix},$$
$$I = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} S_{11} \psi_{1}^{2} + 2S_{12} \psi_{1} \psi_{2} + S_{22} \psi_{2}^{2} \end{pmatrix}.$$
(A.14)

Ao derivar a equação A.14, obtemos

$$\frac{\partial I}{\partial \psi_1} = S_{11}\psi_1 + S_{12}\psi_2,$$
$$\frac{\partial I}{\partial \psi_2} = S_{12}\psi_1 + S_{22}\psi_2.$$

Ou seja, teremos que

$$\frac{\partial I}{\partial \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix},$$
$$\frac{\partial I}{\partial \{\psi\}} = ([A] - \lambda^2 [B]) \{\psi\}.$$
(A.15)

Logo, para resolver a equação de onda ψ com o principio variacional, basta impor a condição estacionária do funcional *I* dadas por

$$\frac{\partial I}{\partial \{\psi\}} = 0. \tag{A.16}$$

Tal que é equivalente a resolver os autovalores da equação de matriz

$$([A] - \lambda^2 [B])\{\psi\} = 0, \tag{A.17}$$

a qual [A] e [B] são dados por

$$[A] = \sum_{e} [A_{e}] = \sum_{e} \iint_{e} \left(\frac{\partial [N_{e}]}{\partial x} \frac{\partial [N_{e}]^{T}}{\partial x} + \frac{\partial [N_{e}]}{\partial y} \frac{\partial [N_{e}]^{T}}{\partial y} \right) dxdy$$
(A.18)

е

$$[B] = \sum_{e} [B_{e}] = \sum_{e} \iint_{e} [N_{e}] [N_{e}]^{T} dx dy.$$
(A.19)

Esta função de onda representa, para a simulação modal, o campo elétrico e magnético associado à radiação eletromagnética a serem solucionados numa dada secção transversal de guia de onda.

Para isto, é necessário representar todo sistema em uma base que pode ser triangular ou quadrada para que seja criado uma rede de *meshs* nos quais [N] são as funções que dão forma à *mesh* em que estão postas sobre os nós e ψ o campo associado a eles.

Os cálculos feitos nesta seção foram todos feitos com base no capítulo três do livro *Introduction to Optical Waveguides Analysis* [72] dos autores Kenji Kawano e Tsutomu Kitoh.

Apêndice B

Finite-difference time-domain method

O FDM (*Finite-difference method*) também é um método que utiliza de um sistema que discretiza todo o domínio do espaço em malhas e pontos (que não são interconectados), assim como o FEM, como mostrado na Figura B.1. Contudo, o FDM consiste em resolver diretamente as equações diferenciais parciais através da aproximação de finitas diferenças enquanto o FEM resolve indiretamente a solução através da aproximação de funções de interpolação ou demais métodos.

Logo, enquanto o FEM busca solucionar os autovalores através da interpolação entre os elementos interconectados que são resolvidos individualmente, o FDM busca solucionar os autovalores diretamente nas equações diferenciais parciais ao utiliza uma finita diferença entre as componentes da equação.



Figura B.1: Figura ilustrativa de um corpo construído através de FDM.

Analogamente ao FEM, o FDM no geral também segue os seguintes passos para encontrar a solução[71]:

· Discretização ou subdivisão do domínio do corpo de interesse;

- Selecionar as funções a partir das diferenças finitas para fornecer uma aproximação das derivadas na solução desconhecida em um *node*;
- Formular um sistema de equações para todos os nodes;
- Solução do sistema de equações.

O FDM também é utilizado para soluções do tipo modal, assim como o FEM. Contudo, ao inserir nas equações de Maxwell o domínio do tempo, para encontrar uma solução também é necessário discretizar o tempo. Ao discretizar o espaço e tempo para encontrar a solução através de diferenças finitas nas equações de Maxwell o método é conhecido como FDTD (*Finite-difference time-domain*).

Para aplicar o FDTD nas equações de Maxwell sem fonte, ou seja, para uma onda eletromagnética, basta aplicar o método das diferenças finitas nas equações dependente do tempo. Dado que as equações de Maxwell dependente do tempo para uma onda eletromagnética são

$$-\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \nabla \times \vec{E}, \tag{B.1}$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \nabla \times \vec{H}.$$
(B.2)

Logo, ao aplicar o rotacional e relacionar suas componentes em equações diferenciais parciais para um espaço tridimensional, temos as seguintes relações entre as componentes:

$$-\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z},$$
(B.3)

$$-\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x},$$
(B.4)

$$-\mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y},$$
(B.5)

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z},$$
 (B.6)

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x}, \tag{B.7}$$

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y}.$$
 (B.8)

Assumindo a discretização das três dimensões espaciais e do tempo igual à função F(x, y, z, t) na equação

$$F^{n}(i, j, k) = F(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = F(x, y, z, t)$$
(B.9)

para as funções dos campos elétricos e magnéticos, podemos representar o sistema de coordenadas com uma rede de Yee, como mostrado na Figura B.2.



Figura B.2: Rede de Yee.

Dado um α para representar as dimensões espaciais, será definido que

$$E_{\alpha} = \begin{cases} \text{coordenada espacial } \alpha \text{: semi-inteiro,} \\ \text{outras coordenadas espaciais: inteiro,} \\ \text{tempo: inteiro.} \end{cases}$$
(B.10)
$$H_{\alpha} = \begin{cases} \text{coordenada espacial } \alpha \text{: inteiro,} \\ \text{outras coordenadas espaciais: semi-inteiro,} \\ \text{tempo: semi-inteiro.} \end{cases}$$

Dadas as equações e os parâmetros, é necessário definir o centro referente às *grids* do espaço de coordenadas e também do tempo na rede de Yee para poder discretizar as equações. Desta forma, dadas as definições em B.10, os centros das *grids* para cada uma das equações B.3 à B.8 são:

Equação B.3 :
$$x = i\Delta x$$
, $y = \left(j + \frac{1}{2}\right)\Delta y$, $z = \left(k + \frac{1}{2}\right)\Delta z$, $t = n\Delta t$ (B.11)

Equação B.4 :
$$x = \left(i + \frac{1}{2}\right)\Delta x$$
, $y = j\Delta y$, $z = \left(k + \frac{1}{2}\right)\Delta z$, $t = n\Delta t$ (B.12)

Equação B.5 :
$$x = \left(i + \frac{1}{2}\right)\Delta x$$
, $y = \left(j + \frac{1}{2}\right)\Delta y$, $z = k\Delta z$, $t = n\Delta t$ (B.13)

Equação B.6 :
$$x = \left(i + \frac{1}{2}\right)\Delta x$$
, $y = j\Delta y$, $z = k\Delta z$, $t = \left(n + \frac{1}{2}\right)\Delta t$ (B.14)

Equação B.7 :
$$x = i\Delta x$$
, $y = \left(j + \frac{1}{2}\right)\Delta y$, $z = k\Delta z$, $t = \left(n + \frac{1}{2}\right)\Delta t$ (B.15)

Equação B.8 :
$$x = i\Delta x$$
, $y = j\Delta y$, $z = \left(k + \frac{1}{2}\right)\Delta z$, $t = \left(n + \frac{1}{2}\right)\Delta t$ (B.16)

Desta forma, aplicando o método da diferença finita tridimensional na equação B.3 obteremos

$$-\frac{\mu_{0}}{\Delta t} \left[H_{x}^{n+1/2} \left(i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - H_{x}^{n-1/2} \left(i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{1}{\Delta y} \left[E_{z}^{n} \left(i, j + 1, k + \frac{1}{2} \right) - E_{z}^{n} \left(i, j, k + \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{1}{\Delta z} \left[E_{y}^{n} \left(i, j + \frac{1}{2}, k + 1 \right) - E_{y}^{n} \left(i, j + \frac{1}{2}, k \right) \right].$$
(B.17)

Isolando o primeiro termo do lado esquerdo para encontrar a equação diferencial parcial que relaciona o campo magnético H_x com as demais componentes, teremos

$$H_{x}^{n+1/2}\left(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) = H_{x}^{n-1/2}\left(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right)$$
$$-\frac{\Delta t}{\mu_{0}}\left\{\frac{1}{\Delta y}\left[E_{z}^{n}\left(i,j+1,k+\frac{1}{2}\right)-E_{z}^{n}\left(i,j,k+\frac{1}{2}\right)\right]\right.$$
$$-\frac{1}{\Delta z}\left[E_{y}^{n}\left(i,j+\frac{1}{2},k+1\right)-E_{y}^{n}\left(i,j+\frac{1}{2},k\right)\right]\right\}.$$
(B.18)

Analogamente, aplicando a mesma sequência para as equações B.4 e B.5 obteremos para os campos H_y e H_z

$$H_{y}^{n+1/2}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) = H_{x}^{n-1/2}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right)$$
$$-\frac{\Delta t}{\mu_{0}}\left\{\frac{1}{\Delta z}\left[E_{x}^{n}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+1\right)-E_{x}^{n}\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right)\right]\right.$$
$$\left.-\frac{1}{\Delta x}\left[E_{z}^{n}\left(i+1, j, k+\frac{1}{2}\right)-E_{z}^{n}\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right)\right]\right\}$$
(B.19)

е

$$H_{z}^{n+1/2}\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k\right) = H_{x}^{n-1/2}\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k\right)$$
$$-\frac{\Delta t}{\mu_{0}}\left\{\frac{1}{\Delta x}\left[E_{y}^{n}\left(i+1,j+\frac{1}{2},k\right)-E_{y}^{n}\left(i,j+\frac{1}{2},k\right)\right]\right.$$
$$\left.-\frac{1}{\Delta y}\left[E_{x}^{n}\left(i+\frac{1}{2},j+1,k\right)-E_{x}^{n}\left(i+\frac{1}{2},j,k\right)\right]\right\}.$$
(B.20)

Da mesma forma, para encontrar as equações de campo elétrico discretizadas, aplicando as definições apresentadas em B.10 na equação B.6, obteremos

$$\frac{\epsilon_{0}\epsilon_{r}}{\Delta t} \left[E_{x}^{n+1} \left(i + \frac{1}{2}, j, k \right) - E_{x}^{n} \left(i + \frac{1}{2}, j, k \right) \right] = \frac{1}{\Delta y} \left[H_{z}^{n+1/2} \left(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) - H_{z}^{n+1/2} \left(i + \frac{1}{2}, j - \frac{1}{2}, k \right) \right] - \frac{1}{\Delta z} \left[H_{y}^{n+1/2} \left(i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) - H_{y}^{n+1/2} \left(i + \frac{1}{2}, j, k - \frac{1}{2} \right) \right].$$
(B.21)

Isolando o primeiro termo do lado esquerdo para encontrar a equação diferencial parcial que relaciona o campo elétrico E_x com as demais componentes, teremos que

$$E_{x}^{n+1}\left(i+\frac{1}{2},j,k\right) = E_{x}^{n}\left(i+\frac{1}{2},j,k\right) + \frac{\Delta t}{\epsilon_{0}\epsilon_{r}}\left\{\frac{1}{\Delta y}\left[H_{z}^{n+1/2}\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k\right) - H_{z}^{n+1/2}\left(i+\frac{1}{2},j-\frac{1}{2},k\right)\right] - \frac{1}{\Delta z}\left[H_{y}^{n+1/2}\left(i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2}\right) - H_{y}^{n+1/2}\left(i+\frac{1}{2},j,k-\frac{1}{2}\right)\right]\right\}.$$
 (B.22)

Ao aplicar as mesmas sequências nas equações B.7 e B.8, assim como feito para o campo elétrico E_x , obteremos as equações diferenciais parciais associadas às componentes E_y e E_z do elétrico que são

$$E_{y}^{n+1}\left(i,j+\frac{1}{2},k\right) = E_{y}^{n}\left(i,j+\frac{1}{2},k\right) + \frac{\Delta t}{\epsilon_{0}\epsilon_{r}} \left\{ \frac{1}{\Delta z} \left[H_{x}^{n+1/2}\left(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) - H_{x}^{n+1/2}\left(i,j+\frac{1}{2},k-\frac{1}{2}\right) \right] - \frac{1}{\Delta x} \left[H_{z}^{n+1/2}\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k\right) - H_{z}^{n+1/2}\left(i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k\right) \right] \right\}$$
(B.23)
$$E_{z}^{n+1}\left(i,j,k+\frac{1}{2}\right) = E_{z}^{n}\left(i,j,k+\frac{1}{2}\right) + \frac{\Delta t}{\epsilon_{0}\epsilon_{r}} \left\{\frac{1}{\Delta x} \left[H_{y}^{n+1/2}\left(i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2}\right)\right] - H_{y}^{n+1/2}\left(i-\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2}\right)\right] - \frac{1}{\Delta y} \left[H_{x}^{n+1/2}\left(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) - H_{x}^{n+1/2}\left(i,j-\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right)\right]\right\}.$$
 (B.24)

Observamos que, seguindo a sequência de discretização, calculam-se primeiro as componentes do campo magnético com passo $(n + 1/2)\Delta t$ utilizando as componentes do campo elétrico do passo $n\Delta t$ e as equações das componentes do campo magnético calculadas nas equações B.18 à B.20. Desta forma, o próximo passo das componentes do campo elétrico E_{α}^{n+1} no tempo $(n+1)\Delta t$ é calculado com base nas componentes do campo magnético calculado anteriormente utilizando as equações B.22 à B.24. Repetindo esses passos, a propagação dos campos elétricos e magnéticos são calculadas no tempo.

Os cálculos feitos nesta seção foram todos feitos com base no capítulo seis do livro *Introduction to Optical Waveguides Analysis* [73] dos autores Kenji Kawano e Tsutomu Kitoh e no capítulo nove do livro *Integrated Photonics* [74] dos autores Clifford R. Pollock e Michal Lipson.

е

Apêndice C

Modos quasi-TE e quasi-TM

Os modos são as diferentes formas que a luz como onda eletromagnética se comporta ao ser guiada por uma guia de onda. Para o caso mais simples de uma guia de onda, na qual o material da guia de onda é um condutor perfeito e em sua parte externa existe vácuo, uma onda eletromagnética em seu interior pode se propagar de duas formas.

A primeira, na qual exista apenas o campo elétrico na direção de propagação, é conhecida como modos TM, em que os campos magnéticos são transversos à direção de propagação, o qual as equações de Maxwell e condições são [75],

$$\left(\nabla_t^2 + \gamma^2\right) E_z = 0, \tag{C.1}$$

$$\mathbf{E}_z|_S = 0, \tag{C.2}$$

$$\gamma^2 \vec{E}_t = \pm ik \nabla_t E_z, \tag{C.3}$$

$$\vec{B}_t = \pm \frac{\omega}{c^2 k} \hat{z} \times \vec{E}_t. \tag{C.4}$$

E, no caso em que apenas o campo magnético está na direção de propagação, conhecidos como modos TE, em que os campos elétricos são transversos à direção de propagação, as equações de Maxwell e condições são [75],

$$\left(\nabla_t^2 + \gamma^2\right) B_z = 0, \tag{C.5}$$

$$B_z|_S = 0, \tag{C.6}$$

$$\gamma^2 \vec{B}_t = \pm i k \nabla_t B_z, \tag{C.7}$$

$$\vec{E}_t = \mp \frac{\omega}{k} \hat{z} \times \vec{B}_t. \tag{C.8}$$

No qual E_j representam as componentes do campo elétrico, B_j representam as componentes do campo magnético, t indica transversalidade, k é o número de onda, S a superfície do material, ω é a frequência angular da onda, c a velocidade da luz e

 $\gamma = \tfrac{\omega^2}{c^2} - k^2.$

Contudo, para uma guia de onda dielétrica, como é o caso do silício, não haverá, necessariamente, apenas um dos campos na direção de propagação. Mas, ainda existiram os modos quasi-TE e quasi-TM, que são modos em que seguem a mesma definição de modos TE e TM, porém, ao invés de existir apenas um campo na propagação, existirá um campo dominante.

C.1 Quasi-TE

Os modos quasi-TE são as diferentes formas que uma onda eletromagnética se comporta em uma guia de onda dielétrica na qual os campos elétricos são quase totalmente transversos e com campo magnético dominante na direção de propagação (z).

Nesses modos, em guias de ondas retangulares e dielétricas, a distribuição da componente do campo elétrico x se orienta horizontalmente na guia de onda e a distribuição da componente do campo magnético y se orienta verticalmente na guia de onda [74, 76].

Para diferenciar um modo quasi-TE de um modo quasi-TM, é necessário observar o comportamento de uma dessas componentes na guia de onda. No Figura C.1 do C. Ranacher [76], podemos observar que, para um modo fundamental quasi-TE, a distribuição do campo elétrico na direção x se alinha horizontalmente. Uma forma de observar este alinhamento está em observar as descontinuidades do campo elétrico na borda da guia de onda



Figura C.1: Distribuição da componente do campo elétrico em x para um modo quasi-TE. Gráfico retirado de C. Ranacher [76].

Nesta distribuição, nota-se que o campo elétrico é contínuo na vertical e descontinuo na horizontal, indicando o seu alinhamento horizontal. Por mais que o exemplo mostrado seja para um modo fundamental, o mesmo conceito se aplica para modos de maiores ordens, nos quais serão observados também o surgimento de nós na distribuição dentro da guia de onda.

O mesmo processo pode ser feito para a distribuição do campo magnético na direção y como forma de verificar se o modo é quasi-TE em guias de ondas dielétricas retangulares.

C.2 Quasi-TM

Analogamente aos modos quasi-TE, os modos quasi-TM são as diferentes formas em que uma onda eletromagnética se comporta em uma guia de onda dielétrica, contudo, os campos magnéticos são quase totalmente transversos e com campo elétrico dominante na direção de propagação (z).

Para os modos quasi-TM em guias de ondas retangulares e dielétricas, ocorre o contrário do quasi-TE, ou seja, a distribuição da componente y do campo elétrico se orienta verticalmente na guia de onda e a distribuição da componente x do campo magnético se orienta horizontalmente à guia de onda [74, 76].

Desta forma, para diferenciar um modo quasi-TM de um modo quasi-TE, basta fazer o mesmo processo, contudo, para a distribuição da componente y do campo elétrico, verificando seu alinhamento na guia de onda. Dado a Figura C.2 do C. Ranacher [76] a qual apresenta a distribuição da componente y do campo elétrico para um modo quasi-TM fundamental, nota-se o alinhamento do campo elétrico na vertical da guia de onda.



Figura C.2: Distribuição da componente do campo elétrico em y para um modo quasi-TM. Gráfico retirado de C. Ranacher [76].

Confirma-se este alinhamento ao observar a distribuição do campo elétrico na borda da guia de onda, a qual apresenta uma descontinuidade na sua direção de alinhamento, ou seja, vertical, enquanto na outra direção não apresenta descontinuidade nas bordas, ou seja, na direção horizontal. A mesma análise e definição é feita para modos de ordens maiores, mesmo com o surgimento de nós dentro da guia de onda. O mesmo processo pode ser feito para a distribuição do campo magnético na direção x como forma de verificar se o modo é quasi-TM em guias de ondas dielétricas retangulares.

Apêndice D

Acoplamento em outras estruturas

D.1 *Rib*

A guia de onda do tipo *Rib* tem estrutura retangular, assim como a *Ridge*, porém também apresenta uma placa (*slab*) do mesmo material logo abaixo da guia de onda que abrange todo o substrato.



Figura D.1: Imagem ilustrativa da guia de onda em a) três dimensões e do b) corte transversal em XY da guia de onda do tipo *Rib* utilizada na simulação para o cálculo do acoplamento. A região em azul representa a guia de onda de silício e em cinza o substrato de sílica. Os triângulos coloridos representam as diferentes posições do dipolo simuladas.

Nas Figuras D.1 a) e b) estão a ilustração tridimensional da guia de onda *Rib* o qual, como podemos observar, apresentam duas regiões de silício, sendo a inferior a *slab* e superior a *rib* e a ilustração do corte transversal à guia de onda. A região em azul representa a guia de onda a qual faz a *slab*, que é uma placa infinitamente grande em X e Z, e a *Rib*, que é infinitamente grande apenas na direção de propagação Z. Em cinza temos o substrato feito de sílica e os triângulos coloridos representam as duas localizações do dipolo simuladas que são no meio e em cima da guia de onda.

Os parâmetros da simulação que foram utilizados são os mesmos que o da *Ridge* feito na otimização, juntamente com o comprimento de onda em que emite a heteroestrutura. Analogamente, nesta guia de onda também foram buscados os modos efetivos para verificar o melhor intervalo de variação para altura e largura.



Figura D.2: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Rib* de Silício pela variação da altura e a *Rib* da guia de onda com largura fixa de 200 nm e *Slab* com altura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.

Para variação da altura da guia de onda na simulação modal, com passo de 10 nm, em busca dos modos fixamos a largura da guia de onda e a altura da *Slab* em, respectivamente, 200 nm e 50 nm. Na Figura D.2 podemos observar que surgem quatro modos guiados.



Figura D.3: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.22 na guia de onda *Rib* de Silício com 600 nm de altura juntamente com a *Slab* e 200 nm de largura.

Em comparação a guia de onda *Ridge*, nas Figuras D.3 e D.4 observamos que enquanto na *Ridge* a radiação externa a guia de onda na parte superior tinham pouca diferença por conta da diferença do índice de refração do ar e da silica, na *Rib* há uma maior diferença nesta radiação justamente por conta da *Slab*. De 200 a 400 nm,

apenas os dois modos mais fundamentais aparecem e a partir de 400 nm começam a surgir modos de ordem superior, neste caso, dois.

Dado o modo apresentado na Figura D.3 a) e analisando a distribuição da componente x do campo elétrico em D.3 b), este modo ainda está surgindo na guia de onda e pra diferenciar se é quasi-TE ou quasi-TM se torna mais complicado, além do fato que a *Slab* puxa este modo para baixo. Contudo, verificando a descontinuidade na bordas laterais, podemos afirmar que este modo é fundamental e quasi-TE, por mais que ainda esteja muito mal confinado.



Figura D.4: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2.84 na guia de onda *Rib* de Silício com 600 nm de altura juntamente com a *Slab* e 200 nm de largura.

Na Figura D.4 b), analisando a distribuição da componenete y do campo elétrico, pela descontinuidade apresentada na parte superior e inferior, temos o modo fundamental quasi-TM à guia de onda. Assim como no outro modo, a radiação tem uma distribuição maior na parte inferior do que na superior por conta da *Slab*.



Índice efetivo para o Rib por Largura

Figura D.5: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Rib* de Silício pela variação da largura da guia de onda com altura da guia de onda com a *Slab* fixa de 200 nm e *Rib* com 50 nm de altura. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.

Para a variação da largura da guia de onda foram fixadas a largura e a altura da *Slab*, respectivamente, em 200 nm e 50 nm. Nela também foi dado passos de 10 nm na variação. Observou-se o surgimento de quatro modos, assim como para a variação na altura. De acordo com a guia de onda *Ridge*, alguns modos não surgiram e isto pode se dar justamente por conta da *Slab*.

Analisando a distribuição da componente x do campo elétrico na Figura D.6 b) do modo apresentado na Figura D.6 a), o modo apresenta polarização vertical na componente, ou seja, um modo quasi-TE.



Figura D.6: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.86 na guia de onda *Rib* de Silício com 200 nm de altura juntamente com a *Slab* e 600 nm de largura.

Para o outro modo fundamental, o quasi-TM, como mostrado na Figura D.7 a), o modo mostra que grande parte da radiação está acoplada na parte externa da guia de onda. A distribuição da componente y do campo elétrico, mostrada na Figura D.7 b), deixa nítido que temos um modo fundamental quasi-TM.



Figura D.7: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2.19 na guia de onda *Rib* de Silício com 200 nm de altura juntamente com a *Slab* e 600 nm de largura.

Para verificar as regiões de interesse nas quais podemos inserir a heteroestrutura, também foi estudado o Fator de Purcell para a guia de onda do tipo *Rib*. Analogamente ao que foi feito para a guia de onda *Ridge*, o dipolo foi posto em diferentes localizações, desde à base da *Rib* (em 0) até acima da guia de onda 0.35 µm com um passo de 10 nm.

Como podemos observar na Figura D.8 o comportamento do Fator de Purcell de acordo com a variação da localização do dipolo na vertical é semelhante à da guia

de onda *Ridge* com uma pequena mudança no começo, onde se localiza a *Rib*. Desta forma, esperou-se que a tendência do acoplamento para diferentes larguras e localizações de dipolos sejam parecidas com a guia de onda *Ridge*.



Figura D.8: Gráfico do Fator de Purcell para a guia de onda do tipo *Rib* de Silício pela variação na localização em y do dipolo. As linhas em vermelho representam as regiões de contorno na vertical da guia de onda, ou seja, a parte inferior da *Slab*, a parte inferior da *Rib* e superior da *Slab* e a parte superior da *Rib*, respectivamente.

Dentro da guia de onda apresentou uma redução na taxa de emissão enquanto na parte superior e externa da guia de onda um grande aumento na taxa de emissão. Enquanto isso, no meio da guia de onda, por apresentar valor próximo à um, não houve mudança na taxa de emissão, assim como para a *Ridge*.

Por fim, para verificar o acoplamento dos éxcitons intercamada da heteroestrutura de MoS_2 -WSe_2 na guia de onda do tipo *Rib* foram feitas cinco principais simulações para diferentes larguras em que variou-se a altura da guia de onda, o tamanho da *Rib* e a localização do dipolo. A altura da guia de onda, juntamente com a altura da *Rib*, foi variada no intervalo de 250 nm à 500 nm, para a *Rib* foram escolhidos 50, 100 e 200 nm e o dipolo foi posto no meio e em cima da guia de onda.

Na Figura D.9 estão os gráficos do acoplamento para diferentes larguras pela variação da altura da guia de onda. De acordo com os gráficos, observa-se que no geral as guias de onda com *Slab* de 50 nm e com o dipolo no meio da guia de onda apresentaram valores com melhor acoplamento. Quanto maior o tamanho da *Slab*, menor o valor do acoplamento e, como já esperado pelos resultados da *Ridge*, o dipolo posto no meio da guia de onda apresenta melhores valores de acoplamento do que em cima.

Este comportamento referente à *Slab* de quanto maior seu valor em relação ao tamanho da guia de onda diminuir o valor do acoplamento é esperado. Ao aumentar a altura da *Slab* basicamente está adicionando mais um grau de liberdade para a propa-



Figura D.9: Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda *Rib* de Silício para diferentes larguras, alturas, posições do dipolo e tamanhos da *slab*. O y representa a localização do dipolo e o h a altura da guia de onda.

gação da luz na guia de onda, se aproximando mais a uma guia de onda do tipo *Slab* do que uma *Rib*.

Quanto aos valores do acoplamento comparado à *Ridge*, a tendência de diminuição dos valores para 400 e 500 nm aparecem enquanto para 200, 300 e 600 nm o acoplamento apresenta comportamento semelhantes e altos valores, o qual praticamente quase toda radiação é acoplante, principalmente para as guias de onda com dipolo no centro e com *Slabs* menores (50 e 100 nm).

A guia de onda do tipo *Rib* comparado à *Ridge* ainda apresenta bons valores, com pequenas diminuições em alguns casos e grandes valores de acoplamentos também que passam os 90%.

D.2 Vertical Slot

A guia de onda do tipo *Vertical Slot* apresenta duas estruturas retangular com uma pequena distância entre elas, formando uma abertura (*slot*) vertical entre elas de ar, que estão diretamente sobre o substrato. Na Figura D.10 está a tridimensional desta guia de onda a qual Z é a direção de propagação.

A Figura D.10 apresenta o corte transversal da guia de onda, no qual o triângulo representa a posição do dipolo, as duas estruturas retangulares em azul são feitas de silício e, juntas à sua região intermediária em branco (feito de ar), formam a guia de onda. A região em cinza representa o substrato feito de sílica.



Figura D.10: Imagem ilustrativa da guia de onda em a) três dimensões e do b) corte transversal em XY da guia de onda do tipo *Vertical Slot* utilizada na simulação para o cálculo do acoplamento. A região em azul representa a guia de onda de silício e em cinza o substrato de sílica. O triângulo colorido representa a posição do dipolo simulada.

Dado o formato da guia de onda, para encontrar os modos guiados na guia de onda *Vertical Slot* foi produzida uma simulação FEM bidimensional no COMSOL *Multiphysics*. Para isto, primeiramente a largura da guia de onda foi fixada em 200 nm com uma *Slot* de 50 nm, ou seja, 75 nm de largura para cada retângulo da guia de onda.



Figura D.11: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Vertical Slot* de Silício pela variação da altura da guia de onda com largura fixa de 200 nm e *Vertical Slot* com largura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM.

Logo, a altura foi variada no intervalo entre 250 nm à 600 nm com passos de 10 nm. Feita a simulação, obtivemos dois modos guiados neste intervalo, como mostrado na Figura D.11. Entre 250 nm e 510 nm esta guia de onda apresenta um único modo, ou seja, é *single mode*. A partir de 510 nm surge também outro modo de ordem maior. Observa-se que ambos os modos encontrados são quasi-TM, ou seja, guias de onda do tipo *Vertical Slot*, quando apresenta larguras comparavelmente pequenas em relação à altura, tendem a guiar modos com polarização vertical no campo elétrico (quasi-TM) e não os modos com polarização horizontal (quasi-TE).

Para este caso, o segundo modo que surgiu para alturas maiores da guia de onda ainda está muito mal confinado a ponto de conseguir diferenciar se é um modo quasi-TE ou quasi-TM. Por ser uma guia de onda alta e pouco larga, os modos quasi-TM são mais suscetiveis de surgirem, justamente por apresentarem polarização vertical no campo elétrico.

Na Figura D.12 a) e b), temos, respectivamente, a distribuição da norma e da componente y do campo elétrico associado ao modo de índice efetivo 2.29. Neste caso, como podemos observar em b), temos um modo quasi-TM, pois o modo apresenta polarização vertical no campo elétrico.



Figura D.12: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2.29 na guia de onda *Vertical Slot* de Silício com 600 nm de altura e 200 nm de largura.

Este resultado implica que, como mostrado na Figura D.12 da distribuição do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM guiado, o aumento na altura da guia de onda proporciona modos guiados na guia de onda e não na *Slot*.

Consequentemente, os modos confinados na *Slot* terão uma área efetiva menor e um confinamento menor já que o objetivo de utilizar uma guia de onda do tipo *Slot* é confinar o modo o máximo possível, ou seja, que apareçam modos guiados e confinados na *Slot*.

Para a varredura feita na largura, fixamos a altura da guia de onda em 200 nm e o tamanho da *Slot* em 50 nm. A largura total da guia de onda (tamanho dos retângulos mais a *Slot*) foi variada entre 250 nm à 600 nm.

A Figura D.13 mostra o gráfico do índice efetivo dos modos guiados pela a largura da guia de onda da simulação feita com os parâmetros comentados. Diferentemente da variação na altura, ao variar a largura da guia de onda modos com polarização horizontal no campo elétrico, ou seja, quasi-TE, surgem.

Observa-se que entre 250 nm à 350 nm a guia de onda é *single mode* e este modo apresenta campo elétrico polarizado na vertical, ou seja, um modo quasi-TM. A



Índice efetivo para a Vertical Slot por Largura

Figura D.13: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Vertical Slot* de Silício pela variação da largura da guia de onda com altura fixa de 200 nm e *Vertical Slot* com largura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.

partir de 360 nm surgem modos quasi-TE e também quasi-TM.

O surgimento dos modos quasi-TE tornou possível o surgimento também de modos confinados na *Slot* da guia de onda, já que, por esta guia de onda apresentar *Slot* na vertical os modos guiados na *Slot* tendem a ser polarizados horizontalmente.





Na Figura D.14 a) está o modo guiado na *slot* da guia de onda, proporcionando um maior confinamento e também, possivelmente, um maior acoplamento. Pela Figura D.14 b) observa-se que este modo, além de ser fundamental, é um modo com polarização na vertical na componente x do campo elétrico, ou seja, um modo quasi-TE.



Figura D.15: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2 na guia de onda *Vertical Slot* de Silício com 200 nm de altura e 600 nm de largura.

Também há o surgimento do modo fundamental quasi-TM à guia de onda, como podemos ver na Figura D.15 a). Este modo se acopla à guia de onda e não à *slot*, ou seja, proporcionando uma maior área modal e menor confinamento. Na Figura D.15 b), observando a polarização da componente y do campo elétrico, temos a garantia de que este modo fundamental é quasi-TM.

Para verificar as regiões de contorno que proporcionam uma mudança na taxa de emissão do dipolo, foi produzida uma simulação FDTD assim como para as demais. Nela, foi utilizada uma guia de onda com 300 nm de altura e 250 nm de largura total (100 nm para cada retângulo e 50 nm no *slot*).

O dipolo foi posto imediatamente acima da guia de onda, ou seja, em 300 nm na vertical e centralizado na horizontal. Esta escolha se dá pelo fato de que neste tipo de guia, diferentemente da *ridge*, não ocorre problema de contorno ao por o dipolo imediatamente acima da guia de onda porque a *slot* é composta pelo mesmo material externo.

Verticalmente, o dipolo não sofre nenhuma mudança de material, está sempre diretamente posto no ar já que ele, ao ser variado sua posição vertical, estará na *slot* e ao sair da guia de onda, diretamente no ar.

Quaisquer influências que o dipolo sofre nesta varredura ocorre pela sua proximidade de materiais na horizontal, que, ao ser posto em diferentes posições verticais, seus materiais próximos na horizontal mudam.

Dado o gráfico do Fator de Purcell pela variação na localização vertical do dipolo na Figura D.16, observamos que o dipolo, dentro da *slot* apresenta um aumento na taxa de emissão que dobra ao ser posto no meio da guia de onda.

Ao se aproximar da parte superior da guia de onda, o contrário acontece, no qual a taxa de emissão apresenta uma redução que pode cair até à metade em 275 nm. Na região externa ocorre o mesmo que aconteceu com as demais guias de onda, o surgimento de um grande aumento na taxa de emissão. Ao ser posto imediatamente em



Figura D.16: Gráfico do Fator de Purcell para a guia de onda do tipo *Vertical Slot* de Silício pela variação na localização em y do dipolo. As linhas em vermelho representam as regiões de contorno na vertical da guia de onda, ou seja, a parte inferior e superior, respectivamente.

cima da guia de onda, a taxa de emissão de acordo com o Fator de Purcell apresentou um aumento de 50%.

Observando a simulação FEM com solução modal e sabendo que não há regiões de contorno próximas o suficiente para interferir na simulação quando o dipolo é posto imediatamente em cima da guia de onda, foi produzida a simulação FDTD tridimensional o qual variou-se a altura de 250 nm até 500 nm com passos de 50 nm e a largura de 200 nm até 600 nm com passos de 100 nm.

Os valores de larguras apresentados nos gráficos da Figura D.17 referem-se à soma do tamanho da largura dos dois retângulos que compõem a guia de onda, sem considerar o tamanho da *slot*, já que, com intuito de verificar os melhores tamanhos para *slot* também foram simuladas as guias de onda para diferentes tamanhos de *slot* que são 20, 50 e 100 nm.

O acoplamento para ambas as direções de propagação, dada a Figura D.17, para a guia de onda *Vertical Slot* apresentou ótimos resultados. Normalmente, como feito para as guias de onda *ridge* e *rib*, o valor do acoplamento para dipolos imediatamente em cima ou acima da guia ótimos para *ridge* e ruins para *rib*.

Os melhores resultados de acoplamento para a *Vertical Slot* se comparam aos melhores resultados para a *ridge*, entre 50% e 60%. Contudo, a *Vertical Slot* apresentou mais regiões, principalmente de picos, com alto valores de acoplamento em comparação com a *ridge*.

Quanto ao tamanho das *slots*, percebemos que quanto menor o tamanho da *slot* melhor o valor do acoplamento, justamente pelo fato de que os modos guiados tendem a ter um confinamento maior, expondo menos radiação ao ambiente externo.

No geral, o acoplamento para a guia de onda Vertical Slot apresentou regiões



Figura D.17: Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda *Vertical Slot* de Silício para diferentes larguras, alturas e tamanhos da *slot*. Coloração do mapa mudado em comparação aos demais por conta do máximo do acoplamento.

de vales e picos, que, respectivamente, apresentam valores de mínimo próximo a 10% e máximo próximo a 55% para ambas direções de propagação da guia de onda.

Desta forma, por mais que a *Vertical Slot* seja uma guia de onda que tende a acoplar radiação de dipolos na direção de propagação justamente pela direção favorecer isto, os resultados para o dipolo posto dos emissores referentes à heteroestrutura que são dipolos verticais à guia de onda, apresentou bons resultados.

Isto se dá ao surgimento de modos quasi-TM na estrutura, como visto nas simulações modais. Os modos quasi-TM proporcionam que a radiação consigam acopla em toda a guia de onda, contudo, não são de interesse já que guias de onda do tipo *slot* apresentam o intuito de acoplar na *slot* e não na guia inteira, proporcionando maior acoplamento e confinamento.

D.3 *Ridge* com espeto

Esta guia de onda apresenta a mesma estrutura da guia de onda *Ridge*, contudo, apresenta uma outra estrutura adicional que tem o intuito de estresse o material utilizado como fonte, um pequeno espeto na parte superior da guia de onda, como mostrado na Figura 4.6 a) que apresenta uma ilustração tridimensional da guia de onda dado que z é a direção de propagação.

A Figura 4.6 b) apresenta um corte transversal à guia de onda, no qual a região em azul representa a guia de onda, em cinza o substrato e o espeto, feitos de sílica, o triângulo verde a posição do dipolo e em branco temos o ar como material externo.

Ressalta-se que o espeto não é infinitamente grande na direção de propagação, como podemos observar na Figura 4.6 a), e o mesmo apresenta o mesmo tamanho na base em X e Z. A sua altura segue uma proporção de 2:1 pelo tamanho da base, ou seja, o dobro.

Dito isso, espera-se que o comportamento dos modos sejam semelhantes à *Ridge*. Contudo, deve-se levar em conta que as simulações bidimensionais observam



Figura D.18: Imagem ilustrativa da guia de onda em a) três dimensões e do b) corte transversal em XY da guia de onda do tipo *Ridge* com espeto utilizada na simulação para o cálculo do acoplamento. A região em azul representa a guia de onda de silício e em cinza o substrato e também o espeto da guia de onda feito de sílica. O triângulo colorido representa a posição do dipolo simulada.

o modo naquela secção sendo que o modo ao se propagar na guia de onda, passando pelo espeto, se comportará para uma guia de onda *Ridge*.

Ou seja, por mais que foram produzidas simulações para verificar o comportamento do modo bidimensional com o espeto em cima da guia de onda, este comportamento deve ser considerado apenas no corte transversal referente ao espeto, o qual grande parte da radiação estará envolvida no acoplamento.

Para o comportamento geral dos modos guiados nesta guia de onda, após a radiação passar pelo espeto, os modos voltaram a se comportar de acordo com as simulações feitas anteriormente para a guia de onda *Ridge*.



Figura D.19: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de Sílica pela variação da altura da guia de onda com largura fixa de 200 nm e espeto com altura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.

Dado o panorama, para a variação da altura a variamos entre 200 nm e 600 nm, fixamos a largura em 200 nm e a altura do espeto com geometria piramidal em 50 nm

com uma base do tamanho da metade da altura. A altura da guia de onda não leva em conta a altura do espeto, ou seja, os gráficos apresentaram a relação de variação em relação somente à altura da guia de onda.

Na Figura D.19 temos o gráfico do índice efetivo pela variação da altura da guia de onda e observamos que o comportamento dos modos nesta variação é idêntica à *Ridge*, como esperado.



Figura D.20: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.04 na guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de Sílica com 600 nm de altura e 200 nm de largura.

Assim com para a *Ridge*, de 200 nm à 390 nm surgem os dois modos fundamentais à guia de onda, sendo o de maior índice efetivo apresentado na Figura D.21 a) com polarização vertical no campo elétrico, ou seja, quasi-TM, e o de menor índice efetivo apresentado na Figura D.20 a) com polarização horizontal no campo elétrico, ou seja, quasi-TE. Nas Figuras D.20 b) e D.21 b) estão a distribuição da componente, respectivamente, x e y do campo elétrico, utilizadas para diferenciar se o modo é quasi-TE ou quasi-TM.



Figura D.21: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2.83 na guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de Sílica com 600 nm de altura e 200 nm de largura.

Ambos os modos fundamentais apresentam o mesmo comportamento da guia de onda *Ridge* sem o espeto, contudo, principalmente para o modo apresentado na Figura D.20 a), houve um pequeno aumento na intensidade do campo elétrico na parte superior à guia de onda por causa do espeto.



Figura D.22: Gráfico do índice efetivo dos modos guiados da guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de Sílica pela variação da largura da guia de onda com altura fixa de 200 nm e espeto com altura fixa de 50 nm. As curvas que apresentam pontos em tons de vermelho representam os modos quasi-TM e os em tons de azul representam os modos quasi-TE.

Para a variação de largura a variamos entre 200 nm e 600 nm, fixamos a altura em 200 nm e a altura do espeto em 50 nm. Diferentemente para a variação na altura da guia de onda, ao variar a largura o comportamento dos modos guiados mudaram radicalmente, como podemos observar no gráfico da Figura D.22.

A grande primeira diferença está no não aparecimento de dois modos guiados que surgiram ao simular a *Ridge*. Na variação com o espeto surgiram apenas quatro modos guiados.



Figura D.23: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente x do campo elétrico do modo fundamental quasi-TE de índice efetivo 2.84 na guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de Sílica com 200 nm de altura e 600 nm de largura.

Aparentemente, como podemos observar na Figura D.22, o espeto causou uma translação vertical nos modos guiados com polarização vertical no campo elétrico (quasi-TM). Os valores do índice efetivo para estes modos reduziram bastante, contudo, o comportamento continua o mesmo.

Consequentemente, dificultou o surgimento de novos modos quasi-TM guiados

e o espeto também pode ter causado a dificuldade no surgimento do último modo quasi-TE, que também não surgiu.



Figura D.24: Corte transversal em XY da a) distribuição da norma do campo elétrico e b) da componente y do campo elétrico do modo fundamental quasi-TM de índice efetivo 2.18 na guia de onda *Ridge* de Silício com espeto de Sílica com 200 nm de altura e 600 nm de largura.

Analogamente à variação da altura, na variação da largura não houve grandes diferenças nos modos fundamentais guiados, como mostrado nas Figuras D.23 a) e D.24 a).

Ambos os modos se comportam iguais aos encontrados na simulação da guia de onda *Ridge* sem o espeto, com uma pequena mudança na parte superior da guia de onda onde está localizado o espeto, o qual houve uma diminuição na intensidade no espeto do modo D.23 a) e um aumento no espeto do modo D.24 a).



Figura D.25: Gráfico do Fator de Purcell para a guia de onda do tipo *Ridge* de Silício com espeto de Sílica pela variação na localização em y do dipolo. As linhas em vermelho representam as regiões de contorno na vertical da guia de onda, ou seja, a parte inferior, a superior ou também inferior do espeto e a parte superior do espeto, respectivamente.

Nas Figuras D.23 b) e D.24 b) estão, respectivamente, a distribuição das componentes x e y do campo elétrico associado aos seus modos, utilizados para diferenciar se são quasi-TE ou quasi-TM, como apresentados nas figuras.

Para o cálculo do Fator de Purcell, utilizamos uma guia de onda com 300 nm de altura, 200 nm de largura e o espeto com altura 50 nm com geometria piramidal e base

com tamanho da metade da altura. Comparando com a guia de onda sem o espeto, para o Fator de Purcell espera-se que ocorre uma mudança na região do espeto que apresenta várias regiões de contorno.

No gráfico do Fator de Purcell pela localização do dipolo na vertical apresentado na Figura D.25, observamos que o comportamento do Fator de Purcell é idêntico à guia de onda sem espeto na região interna da guia de onda.

Todavia, na região externa e superior à guia de onda a qual se localiza o espeto, nota-se que o aumento drástico continuou, contudo, ao se aproximar da ponta do espeto, há um leve decréscimo e, ao sair do espeto, o valor volta a decair.



Figura D.26: Mapa de cores do acoplamento β (%) para guias de onda *Ridge* com espeto de Silício para diferentes larguras, alturas e tamanhos do espeto. Coloração do mapa mudado em comparação aos demais por conta do máximo do acoplamento.

Para o cálculo do acoplamento apresentado na Figura D.26 variamos a largura entre 200 nm e 600 nm e a altura entre 250 nm e 500 nm. Também foram estudados os quatro tamanhos de espeto: 20, 50, 100 e 150 nm. Como o objetivo do espeto nesta guia de onda é justamente estressar a heteroestrutura para formar uma fonte de fóton único, o dipolo foi posto 20 nm acima da ponta do espeto para evitar a região de contorno da ponta da guia de onda.

Os valores de acoplamento na Figura D.26 que levam em consideração ambas direções de propagação da guia de onda apresentaram resultados interessantes para dipolos postos na parte superior da guia de onda, com valores que chegam à 35%. Para as diferentes larguras, menos para 600 nm, o valor do acoplamento apresentou uma tendência de pico de acoplamento entre 400 nm e 450 nm.

Outra tendência clara dos gráficos é que o acoplamento é bem maior para espetos menores, no caso, para 20 nm e 50 nm. Esta tendência faz sentido, já que, ao aumentar o tamanho do espeto, a fonte estará mais longe da guia de onda e, consequentemente, terá menos radiação acoplante.

Ao comparar os resultados com os valores da *Ridge* sem espeto imediatamente acima e 20 nm acima da guia de onda, observamos que, por mais que os valores apresentados sejam bons, não ter o espeto apresentou resultados bem melhores do que com o espeto.

No geral, nos resultados o espeto tendeu à diminuição do acoplamento na guia de onda, contudo, para pequenos valores na altura do espeto, o acoplamento apresentado ainda é suficientemente bom para ser utilizado como fonte de fótons únicos.