



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

VICTOR HUGO FREITAS SALES

**MODELAGEM COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO PONTA-MOS₂ EM UM
SISTEMA TERS USANDO FDTD**

FORTALEZA

2021

VICTOR HUGO FREITAS SALES

MODELAGEM COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO PONTA-MOS₂ EM UM SISTEMA
TERS USANDO FDTD

Dissertação apresentada ao Curso de do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F938m Freitas Sales, Victor Hugo.
Modelagem computacional da interação ponta-MoS2 em um sistema TERS usando FDTD / Victor Hugo Freitas Sales. – 2021.
56 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal.
1. FDTD. 2. Meep. 3. MoS2. 4. TERS. I. Título.

CDD 530

VICTOR HUGO FREITAS SALES

MODELAGEM COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO PONTA-MOS₂ EM UM SISTEMA
TERS USANDO FDTD

Dissertação apresentada ao Curso de do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha família, que possui confiança incondicional em mim.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mário e Silvana, e à minha irmã, Jéssika, pelo apoio ilimitado e integral.

Aos meus amigos, Higor, João, Afonso, Alehff, Bushi, Gabriel, Rômulo, Ednas, Alyson (os dois), Cássio, William e tantos outros que fiz durante esses anos de departamento, pelas histórias e as intermináveis conversas sobre tudo, e, inclusive, sobre o nada, também.

Aos membros do departamento Rosa, Saulo, Carmona e, claro, ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal, pela paciência, aprendizado e apoio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro através da manutenção da bolsa de fomento.

“Why are we here?”

Because we’re here. Roll the bones

Why does it happen?”

Because it happens. Roll the bones.”

(Rush - Roll the Bones)

RESUMO

Com o avanço da pesquisa em nanotecnologia e o crescimento da especificidade de nanodispositivos, uma miríade de materiais bidimensionais começaram a ser estudados. Um dos que ganharam destaque foi o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), por ser, enquanto monocamada, um semicondutor de *band gap* direto. De modo a caracterizar tais nanomateriais, uma técnica utilizada é a Espectroscopia Raman Intensificada por Ponta (TERS). Tal técnica, desde sua concepção, foi aprimorada devido, em parte, a modelos computacionais que simulam o ambiente experimental e podem verificar como diferentes parâmetros influenciam o resultado final. Neste trabalho, será empregado o método de diferenças finitas no domínio do tempo (FDTD) através do *software* Meep para a criação de um ambiente computacional que simule o arranjo experimental de ponta e excitação do TERS, a fim de analisar a interação entre pontas de ouro e de prata, e amostras de monocamada de MoS_2 .

Palavras-chave: FDTD. Meep. MoS_2 . TERS.

ABSTRACT

With the advancement of the research in nanotechnology and the increase of specificity of nanodevices, a large set of two-dimensional materials began to gain notoriety. Molybdenum disulfide (MoS_2) was one of those that stood out because, as a monolayer, it's a direct band gap semiconductor. In order to characterize such nanomaterials, one implemented technique is Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS). This technique, since its conception, has been improved due, in part, computational models that simulate the experimental environment and thus can verify how different parameters influence the final result. In this work, the Finite-Difference Time-Domain (FDTD) method will be employed through the software Meep to create a computational environment that simulates the tip and excitation of TERS experimental arrangement, in order to analyze the interaction between gold and silver tips, and MoS_2 monolayer samples.

Keywords: FDTD. Meep. MoS_2 . TERS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aproximação da derivada de uma função suave $u(x)$, $u'(\bar{x})$ por uma diferença finita $D_o u(\bar{x})$	20
Figura 2 – Distribuição dos campos eletromagnéticos na célula de Yee	22
Figura 3 – Ilustração da discretização de um círculo na célula de simulação	24
Figura 4 – Exemplo de duas células computacionais 2D feitas no Meep. As setas destacam os elementos de cada.	26
Figura 5 – Estrutura cristalina do MoS ₂	27
Figura 6 – Rede hexagonal dos MoS ₂ , a zona de Brillouin (em vermelho) e os pontos críticos Γ , A, L, M, H e K. Pontos críticos são pontos de alta simetria.	28
Figura 7 – Estrutura de banda do MoS ₂ com a diminuição do número de camadas. A seta indica a localização do <i>band gap</i>	28
Figura 8 – Comparação entre as partes reais, ϵ_1 , e as partes imaginárias, ϵ_2 , das funções dielétricas do MoS ₂ <i>bulk</i> e monocamada.	29
Figura 9 – Índice de refração para a monocamada (1L) e o <i>bulk</i> de MoS ₂ . A curva azul indica a parte real, enquanto a vermelha, a parte imaginária. A parte sombreada indica incerteza no cálculo.	30
Figura 10 – Reflectância e absorvância para a monocamada de MoS ₂	31
Figura 11 – Densidade de carga superficial induzida. A ponta acaba eletricamente neutra na situação em que a polarização incidente é perpendicular ao seu eixo, pois pontos diametralmente opostos possuem cargas iguais, mas opostas. Com a polarização incidente ao longo do eixo, a densidade de carga superficial possui maior amplitude no ápice da ponta.	32
Figura 12 – Célula computacional (2D) de dimensão 2400 x 1200 pixels utilizada para obter as propriedades óticas da monocamada de MoS ₂ . A linha em vermelho indica a fonte, a linha cinza, a monocamada de MoS ₂ , e as linhas em azul indicam as Regiões de Fluxo.	35

Figura 13 – Dois instantâneos demonstrando a implementação da fonte como um único pulso gaussiano. Na imagem a), tem-se a fonte no instante de tempo inicial. Já na imagem b), essa mesma fonte, em um tempo posterior. As cores vermelhas e azuis representam as oscilações dos campos. Ao atingir as periferias da célula, esses campos são absorvidos pela PML, denotada pela região esverdeada.	36
Figura 14 – Célula computacional (2D) de dimensão 2400 x 1200 pixels utilizada para obtenção das energias dos campos sem a monocamada. A linha em vermelho indica a fonte, enquanto as linhas em azul indicam as Regiões de Fluxo. . .	37
Figura 15 – Células computacionais (2D) de dimensões 1080 x 800 pixels utilizadas para obter os fatores de amplificação do sinal elétrico para diferentes configuração de ponta-substrato. As setas indicam a direção de incidência e a polarização das ondas geradas pelas fontes. Em a), tem-se o ambiente com a ponta sozinha; em b), a ponta com a monocamada suspensa a 2 nm de distância do seu ápice; e, em c), a ponta com a monocamada em cima do substrato de SiO ₂ , novamente a distância entre ponta e substrato é 2 nm. As cores que as estruturas assumem são determinadas automaticamente pelo Meep.	38
Figura 16 – Representação da célula computacional utilizada para a obtenção dos fatores de amplificação em função do ângulo de incidência da fonte.	38
Figura 17 – Função dielétrica da monocamada de MoS ₂ . Na imagem a) tem-se a parte real, enquanto na imagem b), a imaginária.	40
Figura 18 – Propriedades ópticas da monocamada simulada. Na imagem a) é apresentada a Reflectância e, em b), a Absorbância. As localizações e os valores das intensidade dos picos indicados estão na Tabela 1.	41
Figura 19 – Resultados da simulação com as pontas metálicas sozinhas. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Nas imagens a) e c), têm-se os fatores de amplificação em função do comprimento de onda para as pontas de ouro e prata, respectivamente. Já nas imagens b), d), e) e f), são apresentadas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nas células computacionais nos comprimentos de onda de 564 nm, 564 nm, 470 nm e 411 nm, respectivamente.	42

Figura 20 – Resultados da simulação com a monocamada de MoS ₂ a 1 nm da ponta de ouro. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), tem-se o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c) e d) são exibidas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 660 nm, 552 nm e 451 nm. A amplificação máxima encontra-se abaixo do ápice da ponta.	43
Figura 21 – Resultados da simulação com a monocamada de MoS ₂ sobre o bloco de SiO ₂ , a 1 nm da ponta de ouro. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c) e d) são apresentadas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 660 nm, 552 nm e 451 nm. A amplificação máxima encontra-se no espaço entre o ápice da ponta e monocamada.	44
Figura 22 – Resultados da simulação com o substrato de SiO ₂ a 1 nm da ponta. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Já na imagem b), tem-se a distribuição da intensidade do campo elétrico para o comprimento de onda 564 nm. A amplificação máxima encontra-se no espaço entre o ápice da ponta e o bloco.	44
Figura 23 – Comparação entre fatores de amplificação para diferentes configurações entre a ponta de ouro e os substratos.	45
Figura 24 – Comparação entre fatores de amplificação máximos para diferentes ângulos de incidência da fonte. Em todos os casos, a configuração utilizada foi o substrato de monocamada de MoS ₂ sobre um bloco de 90 nm de SiO ₂ , a 1 nm da ponta de ouro.	46
Figura 25 – Resultados da simulação com a monocamada de MoS ₂ a 1 nm da ponta de prata. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), tem-se o fator de amplificação do sinal elétrico em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c) e d), são mostradas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 564 nm, 459 nm e 387 nm.	47

Figura 26 – Resultados da simulação com a monocamada de MoS ₂ sobre o substrato de SiO ₂ , a 1 nm da ponta de prata. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), tem-se o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c), d) e e) são exibidas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 564 nm, 470 nm, 394 nm e 294 nm.	47
Figura 27 – Resultados da simulação com o substrato de SiO ₂ a 1 nm da ponta de prata. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), tem-se o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c) e d) são apresentadas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 564 nm, 470 nm e 394 nm.	48
Figura 28 – Comparação entre fatores de amplificação para diferentes configurações entre a ponta de prata e os substratos.	48
Figura 29 – Comparação entre fatores de amplificação máximos para diferentes ângulos de incidência da fonte. Em todos os casos, a configuração utilizada foi o substrato de monocamada de MoS ₂ sobre um bloco de 90 nm de SiO ₂ , a 1 nm da ponta de prata.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Posições e intensidades dos picos indicados na Figura 18.	41
Tabela 2 – Parâmetros utilizados para a função dielétrica da monocamada de MoS ₂ . . .	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TERS	<i>Tip-Enhanced Raman Spectroscopy</i>
FDTD	<i>Finite-Difference Time-Domain</i>
Meep	<i>MIT Electromagnetic Equation Propagation</i>
PML	<i>Perfectly Matched Layer</i>
DMTs	Dicalcogenetos de Metais de Transição

LISTA DE SÍMBOLOS

nm	Nanômetros
E	Campo elétrico
P_o	Potência obtida na simulação sem a estrutura
P_{ponta}	Potência obtida na simulação com a estrutura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	Método das diferenças finitas no domínio do tempo (FDTD)	19
2.1.1	<i>Meep: simulação eletromagnética via método FDTD</i>	23
2.2	Material simulado: Dissulfeto de Molibdênio (MoS ₂)	26
2.2.1	<i>Propriedades do MoS₂</i>	26
2.3	Plásmons: intensificação dos campos em uma ponta metálica	31
2.3.1	<i>Fator de Amplificação</i>	33
3	METODOLOGIA	35
4	RESULTADOS	40
4.1	Função dielétrica da monocamada de MoS ₂ simulada	40
4.2	Reflectância e absorbância da monocamada de MoS ₂ simulada	40
4.3	Fatores de amplificação do sinal elétrico em função do comprimento de onda para diferentes distâncias entre ponta-substrato e visualização da intensidade dos campos	41
4.3.1	<i>Simulações com a ponta de ouro</i>	42
4.3.2	<i>Simulações com a ponta de prata</i>	46
4.4	Discussão	50
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	52
	REFERÊNCIAS	53
	APÊNDICES	57
	APÊNDICE A – PARÂMETROS DA FUNÇÃO DIELETRICA DESCRITA A PARTIR DO MODELO DE LORENTZ-DRUDE DA MONOCAMADA DE MOS ₂	57

1 INTRODUÇÃO

A separação da monocamada de grafeno - um cristal de carbono com espessura atômica, causou uma revolução no estudo de nanomateriais. No entanto, algumas características inerentes do grafeno dificultam o seu uso em nanodispositivos específicos (LEMME *et al.*, 2007), de maneira que, outros materiais bidimensionais começaram a ser investigados. Dentre eles, os dicalcogenetos de metais de transição ganharam grande relevância, em especial, o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) (CHENG *et al.*, 2014). Portanto, existe a necessidade da obtenção de informações químicas e estruturais desses nano-objetos. De maneira geral, tais informações podem ser obtidas através da técnica de espectroscopia Raman, que é baseada na detecção da radiação espalhada inelasticamente por uma amostra que está sendo iluminada por um laser de comprimento de onda devidamente escolhido (RAMAN *et al.*, 1928). No entanto, esse método enfrenta dois obstáculos fundamentais: o limite de difração e a baixa intensidade do sinal Raman. Esses dois fatores se acumulam de modo que a espectroscopia Raman convencional tem sua resolução limitada a centenas de nanômetros, restringindo a análise dos nano-objetos supracitados.

Dessa forma, a Espectroscopia Raman Intensificada por Ponta, ou *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy* (TERS), surgiu como um aprimoramento da técnica Raman usual (STÖCKLE *et al.*, 2000), a fim de solucionar os dois obstáculos citados por meio da implementação de uma ponta metálica nanométrica que interage com o mesmo laser da técnica tradicional de maneira que se obtém a intensificação do campo elétrico local, e, portanto, do sinal Raman. Essa intensificação do sinal na vizinhança da ponta também burla o limite de difração, uma vez que a dimensão na qual a análise é feita passa a depender do tamanho da ponta escolhida.

Ao longo dos anos, houve um esforço para entender como essa amplificação do sinal elétrico depende da geometria e de outros fatores da sonda (FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2014), e, junto com o avanço computacional, métodos teóricos foram desenvolvidos de modo a, não só simular os resultados experimentais, mas também prever como eles seriam alterados em função dos parâmetros experimentais. O método empregado neste trabalho será o das Diferenças Finitas no Domínio do Tempo, ou *Finite-Difference Time-Domain* (FDTD), utilizado para resolver problemas de eletromagnetismo em condições de contorno arbitrárias (SULLIVAN, 2000) e, portanto, verificar as propriedades ópticas de estruturas de geometrias não convencionais. Assim, o método FDTD será implementado através do *software* de código aberto *MIT Electromagnetic Equation Propagation* (Meep), que permite a criação de um ambiente em que a estrutura de

interesse é simulada.

Portanto, este trabalho tem como objetivo criar um ambiente de simulação tal que se assemelhe com o arranjo experimental de uma medição de TERS, isto é, uma ponta metálica posicionada a certa distância de determinada amostra, e analisar a excitação resultante quando eles são iluminados. Deste modo, a partir dessa configuração básica, modificações podem ser introduzidas, como a inserção de uma inclinação na iluminação incidente (YANG *et al.*, 2009) e a comparação entre diferentes substratos interagindo com a sonda (STADLER *et al.*, 2013), a fim de estudar características específicas do sistema. No caso deste trabalho, serão executadas duas séries de simulações envolvendo pontas de ouro e de prata, interagindo com amostras de monocamadas de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) de duas maneiras: primeiramente com a monocamada suspensa, e, após isso, com ela sobre um substrato de dióxido de silício (SiO_2). Esses conjuntos serão iluminados por meio de fontes de campos elétricos com polarização linear, sendo, eventualmente, inseridas inclinações nessas fontes.

Assim, esta dissertação é dividida em duas partes: a primeira é a apresentação da teoria do método FDTD, junto com os principais aspectos do Meep. Ainda, são exibidas as propriedades eletrônicas e ópticas do MoS_2 , e a teoria básica da amplificação do sinal elétrico em uma sonda metálica. Já a segunda parte envolve a descrição do ambiente de simulação realizado, mostrando e discutindo os resultados obtidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, é desenvolvida a base teórica do método FDTD e alguns aspectos principais do Meep, *software* utilizado para a realização das simulações deste trabalho. Destas características principais, são destacadas como ocorre a discretização do ambiente computacional, a escolha das unidades de medida empregadas, a implementação dos campos eletromagnéticos e a simulação de materiais. Ainda, são apresentadas algumas propriedades eletrônicas e ópticas do MoS₂, e, por fim, uma breve explicação do conceito de plásmons, inerentemente ligado ao efeito de amplificação elétrica observado no TERS.

2.1 Método das diferenças finitas no domínio do tempo (FDTD)

Soluções gerais analíticas das equações de Maxwell para objetos de geometrias arbitrárias são impossíveis de serem obtidas devido à complexidade das condições de contorno, de modo que se faz necessário o emprego de métodos numéricos. Assim, o FDTD surge como um método simples, robusto e de aplicação geral, além de possuir alto nível de paralelização para ser executado em supercomputadores ou em *clusters* de computadores (OSKOOI *et al.*, 2010; PACHECO, 2011). Ainda, outra característica interessante, e que será amplamente explorada neste trabalho, é que os resultados podem ser obtidos para diferentes frequências simultaneamente (ZYGIRIDIS, 2017).

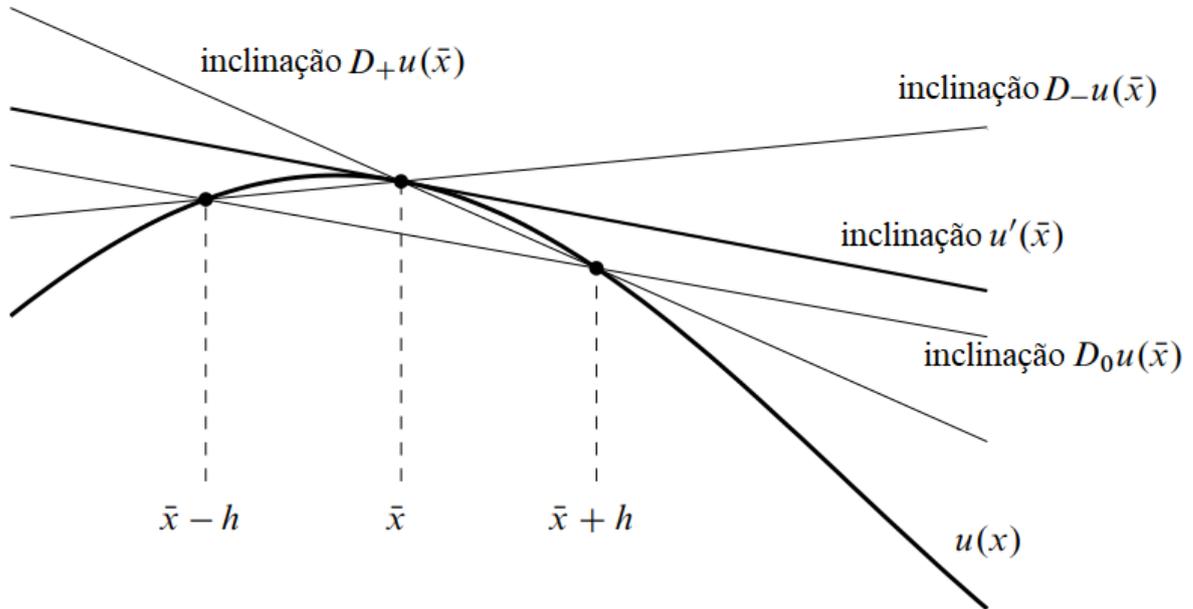
O método é empregado de maneira a resolver equações diferenciais através da aproximação de derivadas por diferenças finitas, gerando um grande sistema de equações algébricas que é, então, resolvido. Como exemplo básico de como essas aproximações ocorrem, toma-se uma função suave $u(x)$, um ponto de interesse \bar{x} , e a derivada da função nesse ponto $u'(\bar{x})$. Com o objetivo de aproximar tal derivada por uma diferença finita a partir de pontos na vizinhança de \bar{x} , uma escolha razoável é (LEVEQUE, 2007)

$$D_+u(\bar{x}) \equiv \frac{u(\bar{x} + h) - u(\bar{x})}{h}, \quad (2.1)$$

para um valor pequeno de h . Nota-se que $D_+u(\bar{x})$ representa a inclinação da reta que interpola u nos pontos \bar{x} e $\bar{x} + h$, de acordo com a Figura 1. Claramente, à medida que $h \rightarrow 0$,

$$D_+u(\bar{x}) = \left. \frac{du}{dx} \right|_{x=\bar{x}}. \quad (2.2)$$

Figura 1 – Aproximação da derivada de uma função suave $u(x)$, $u'(\bar{x})$ por uma diferença finita $D_o u(\bar{x})$.



Fonte: Adaptado de (LEVEQUE, 2007).

Uma vez que a Equação 2.1 avalia a função u apenas para valores de $x \geq \bar{x}$, ela é chamada de diferença finita avançada de u' . Do mesmo modo, uma aproximação que avalia u apenas para valores de $x \leq \bar{x}$ também pode ser concebida como

$$D_{-}u(\bar{x}) \equiv \frac{u(\bar{x}) - u(\bar{x} - h)}{h}, \quad (2.3)$$

denominada diferença finita atrasada.

Nos dois casos, as Equações 2.1 e 2.3 representam aproximações de u' de primeira ordem, isto é, os erros associados são proporcionais a h .

Agora, com a média das duas aproximações anteriores, é possível construir uma terceira, a diferença finita centrada:

$$D_o u(\bar{x}) \equiv \frac{u(\bar{x} + h) - u(\bar{x} - h)}{2h} = \frac{1}{2}(D_{+}u(\bar{x}) + D_{-}u(\bar{x})), \quad (2.4)$$

onde $D_o u(\bar{x})$ é a inclinação da reta que interpola u nos pontos $\bar{x} + h$ e $\bar{x} - h$, como mostra a Figura 1. Assim, a Equação 2.4 representa uma aproximação de segunda ordem, com o erro proporcional a h^2 e, conseqüentemente, muito menor do que o erro para aproximações de primeira ordem tomando h suficientemente pequeno.

Ainda, é importante notar que, em uma equação que envolve diferenças finitas, todos os termos necessariamente precisam ser avaliados no mesmo ponto, do contrário, qualquer simulação baseada nessas equações será instável.

No caso das equações de Maxwell, as aproximações feitas são diferenças finitas centradas para as leis de Ampère e Faraday (YEE, 1966) que, no vácuo, são dadas, respectivamente, por

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon_0} \nabla \times \vec{H} \quad (2.5)$$

e

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{E}. \quad (2.6)$$

Imediatamente indicando a interdependência dos campos elétrico e magnético, que será explorada mais a frente.

Geralmente, os campos eletromagnéticos são vetores em três dimensões, de modo que as Equações 2.5 e 2.6, em um sistema de coordenadas retangulares, são equivalentes a três equações cada. A fim de demonstrar a teoria com clareza, o caso tratado será o unidimensional (SULLIVAN, 2000), isto é, uma onda eletromagnética propagando-se na direção do eixo z, com os campos elétrico e magnético oscilando, respectivamente, na direção do eixo x e eixo y.

Assim, as Equações 2.5 e 2.6 ficam

$$\frac{\partial E_x(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial H_y(t)}{\partial z} \quad (2.7)$$

e

$$\frac{\partial H_y(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_x(t)}{\partial z}. \quad (2.8)$$

Tomando a Equação 2.7, ela pode ser reescrita como uma diferença finita central da seguinte forma:

$$\frac{E_x^{n+1/2}(k) - E_x^{n-1/2}(k)}{\Delta t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{H_y^n(k+1/2) - H_y^n(k-1/2)}{\Delta z}, \quad (2.9)$$

onde os sobrescritos indicam coordenadas temporais, em que $n = t/\Delta t$, e os termos em parênteses representam coordenadas espaciais, em que $k = z/\Delta z$. Logo, $n + 1/2$ e $k + 1/2$, indicam, respectivamente, meio passo de tempo e espaço posteriores.

De modo a entender a Equação 2.9, primeiramente, deve-se notar que, como já citado, os elementos de uma equação que envolve diferenças finitas devem ser analisados no mesmo ponto. No entanto, a Equação 2.7 apresenta duas variáveis: espaço e tempo. Portanto, a diferença finita à esquerda na Equação 2.9 deve ser avaliada na mesma coordenada temporal em

que se encontra a aproximação à direita. Da mesma maneira, a diferença finita à direita deve ser avaliada na mesma coordenada espacial que a da esquerda.

Similarmente, a Equação 2.8 é reescrita como

$$\frac{H_y^{n+1}(k+1/2) - H_y^n(k+1/2)}{\Delta t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{E_x^{n+1/2}(k+1) - E_x^{n+1/2}(k)}{\Delta z}. \quad (2.10)$$

Com tais aproximações, as Equações 2.9 e 2.10 sugerem que as componentes dos campos elétrico e magnético estão "atrasadas" espacialmente e temporalmente em relação umas às outras por um quantidade de 1/2. Portanto, reformulando as equações acima em relação às coordenadas futuras, o que se obtém é um algoritmo iterativo:

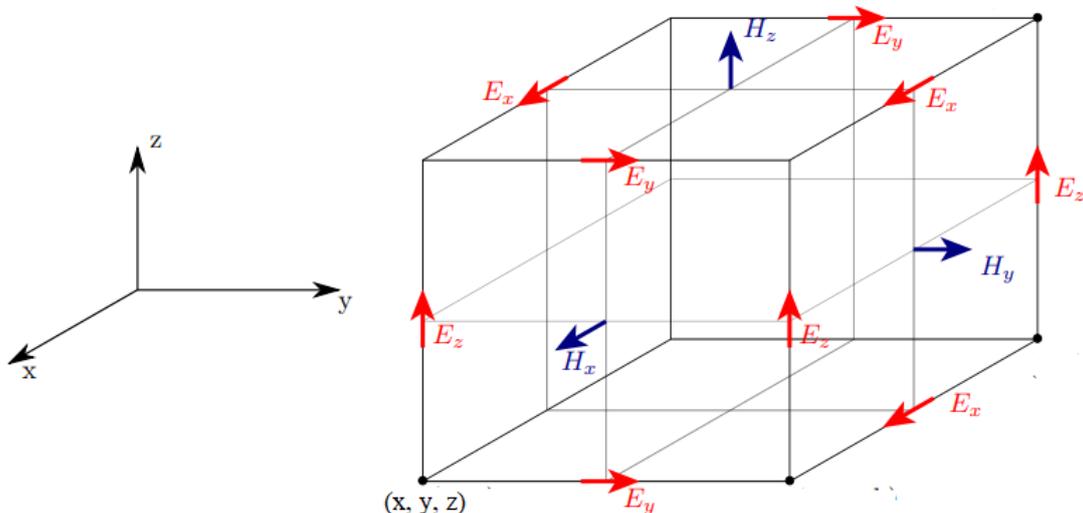
$$E_x^{n+1/2}(k) = E_x^{n-1/2}(k) - \frac{\Delta t}{\epsilon_0 \cdot \Delta z} [H_y^n(k+1/2) - H_y^n(k-1/2)] \quad (2.11)$$

e

$$H_y^{n+1}(k+1/2) = H_y^n(k+1/2) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \cdot \Delta z} [E_x^{n+1/2}(k+1) - E_x^{n+1/2}(k)]. \quad (2.12)$$

Computacionalmente, o método FDTD é implementado através da discretização do espaço de simulação que segue as Equações 2.11 e 2.12. Essa discretização pode ser generalizada para três dimensões de modo que, geometricamente, ela é representada por uma série de blocos em que, nas faces de cada um deles, as componentes do campo magnético estão rodeadas, a meio bloco de distância, pelas coordenadas dos campos elétricos, como ilustrado na Figura 2. Cada um desses blocos é denominado de célula de Yee (YEE, 1966).

Figura 2 – Distribuição dos campos eletromagnéticos na célula de Yee



Fonte: Adaptado de (LEHMANN, 2015).

À medida que as componentes dos campos eletromagnéticos vão sendo obtidas à cada passo de tempo, eventualmente esses campos vão interagir com o dispositivo simulado. Tal simulação ocorre através da configuração da permissividade e permeabilidade que melhor descrevem as propriedades ópticas desse dispositivo. Ainda, devido à memória computacional finita, o espaço de simulação também é finito, gerando situações onde os campos eletromagnéticos, ao atingirem as paredes das células nas periferias desse espaço, serão refletidos de volta, aumentando o tempo em que as simulações rodam. Desse modo, parâmetros adicionais devem ser configurados. Tais parâmetros que impedem reflexões nas bordas são denominados camadas perfeitamente combinadas, ou *Perfectly Matched Layer* (PML) (PEKEL; MITTRA, 1995).

2.1.1 Meep: simulação eletromagnética via método FDTD

O *software* utilizado para a modelagem eletromagnética computacional será o Meep, versão 1.12.0. Meep é um programa de código aberto desenvolvido pelo MIT (OSKOOI *et al.*, 2010) e aplicado por meio de *scripting* através das linguagens Scheme, variação do Lisp, C++ e Python. Neste trabalho, os códigos das simulações serão elaborados em Python.

A fim de executar as simulações eletromagnéticas, o usuário deve configurar, pelo menos, quatro componentes básicas: o ambiente computacional que vai corresponder ao espaço de simulação finito, a fonte originadora dos campos eletromagnéticos; o campo a ser analisado (elétrico ou magnético); e os materiais no interior desse ambiente.

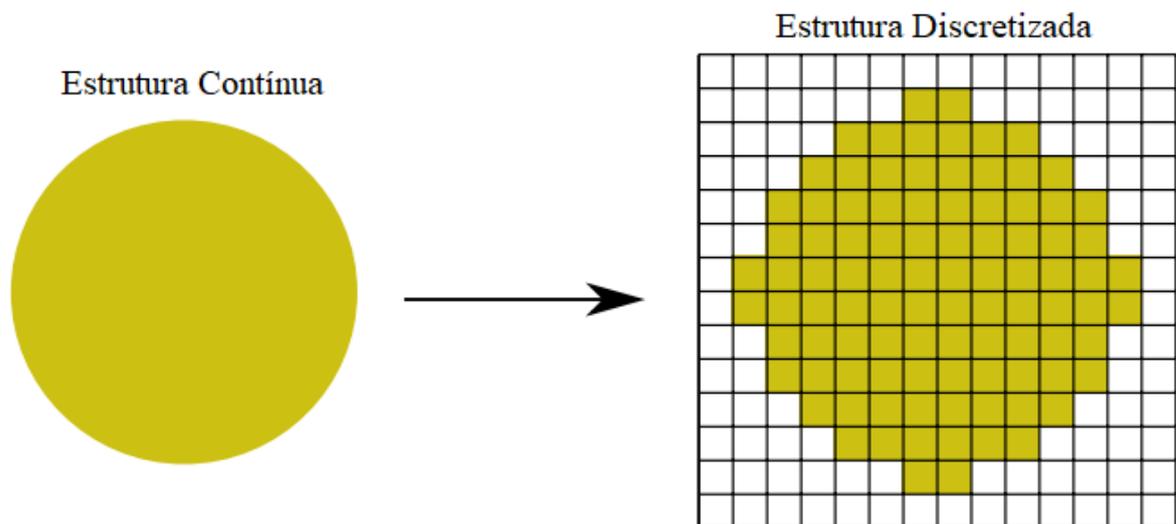
Para a configuração do ambiente computacional, deve-se chamar à atenção que o Meep trabalha com unidades adimensionais, de modo que constantes como a permissividade elétrica do vácuo (ϵ_0), permeabilidade magnética do vácuo (μ_0) e a velocidade da luz (c) são definidas como iguais a 1 (OSKOOI *et al.*, 2010), e não aparecerão em momento algum nos códigos. Ainda, como as equações de Maxwell são invariantes por escala, todos os resultados também o serão, de maneira que é necessário apenas definir uma unidade de distância a , característica para o problema que se queira analisar.

Neste trabalho, é considerado que a distância característica é $a = 100 \text{ nm}$ ¹. Isto pois a estrutura simulada - ponta para TERS e substratos - e os comprimentos de onda analisados estão nessa escala. Assim, como $c = 1$, a (ou a/c), além de medida de distância, é medida de tempo. A frequência angular é definida como $\omega = 2\pi c/a = 2\pi f$, onde a frequência é associada com o comprimento de onda no vácuo, λ na forma $f = a/\lambda$.

¹ A distância característica é diferente da resolução da simulação.

Definindo a distância característica, como visto na seção passada, o espaço computacional é discretizado em uma malha uniforme de células de Yee em formato de quadrados (2D) ou blocos (3D), em que as componentes dos campos eletromagnéticos são calculadas umas em relação às outras. Uma vez que o dispositivo a ser estudado estará inserido nesse espaço, ele também será discretizado dessa forma. Isto representa algumas consequências diretas: objetos arredondados apresentarão curvaturas diferentes uma vez simulados (Figura 3); possível aparecimento de *hostspots* nas bordas dos dispositivos, se a curvatura se tornar muito alta; e, para cada caso, deve haver um tamanho mínimo para a malha de modo que a discretização do objeto seja aceitável em relação ao contínuo.

Figura 3 – Ilustração da discretização de um círculo na célula de simulação



Fonte: Adaptado de (LEHMANN, 2015).

Desta maneira, a discretização tanto do espaço quanto do tempo são governadas majoritariamente pelo parâmetro de resolução, que vai definir a divisão tanto do espaço computacional quanto a do dispositivo, e é dado em quantidades de pixels/distância (pixels/a) característica. Assim, cada unidade de distância do ambiente computacional vai ter uma quantidade de pixels igual à definida pela resolução.

Com a especificação do domínio computacional, a implementação dos campos eletromagnéticos através do Meep é feita por meio de densidades de corrente, denominadas fontes, descritas por uma função, $J(\vec{x}, t)$, que pode ser separada no espaço e no tempo, isto é,

$$J(\vec{x}, t) = A(\vec{x}) \cdot f(t), \quad (2.13)$$

para tais funções A e f . Assim, quando o usuário define uma componente do campo elétrico ou

magnético (E_x, H_x , etc.) a ser analisada, o Meep configura a densidade de corrente na Equação 2.13 de acordo.

Agora, como também dito na seção anterior, a simulação dos materiais se dá através do ajuste da permissividade e da permeabilidade que melhor os descrevem. De maneira geral, essas quantidades dependem não só da posição, mas também da frequência (dispersão do material) e dos campos eletromagnéticos aplicados. Como materiais magnéticos não serão analisados, a permeabilidade pode ser ignorada.

No Meep, a permissividade é descrita através do modelo de Lorentz-Drude (LD), em que a função dielétrica pode ser separada em dois termos,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_L(\omega) + \varepsilon_D(\omega), \quad (2.14)$$

onde $\varepsilon_L(\omega)$ é o termo relativo à contribuição de elétrons ligados (efeitos interbanda), descrito através do modelo de Lorentz, e $\varepsilon_D(\omega)$ é o termo associado aos efeitos de elétrons livres (efeitos intrabanda), descritos pelo modelo de Drude. Cada uma dessas componentes é dada, respectivamente, por (MAIER, 2007; VIAL *et al.*, 2005)

$$\varepsilon_L(\omega) = \sum_{n=1}^k \frac{f_n \omega_p^2}{(\omega_n^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma'_n} \quad (2.15)$$

e

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{f_o \omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma'_o)} \quad (2.16)$$

em que ω_p é a frequência de plasma, isto é, a frequência natural de oscilação dos elétrons no plasma; k é o número de elétrons com frequência ω_k ; f_n é a força de cada oscilador n ; e Γ'_n é o fator de amortecimento para cada oscilação.

No caso do Meep, o modelo de LD é explicitamente aplicado através de um híbrido das Equações 2.15 e 2.16, de modo que a Equação 2.14 é escrita como (WEBSTER, 2011)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_n^k \frac{\sigma_n \omega_n^2}{(\omega_n^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma_n}, \quad (2.17)$$

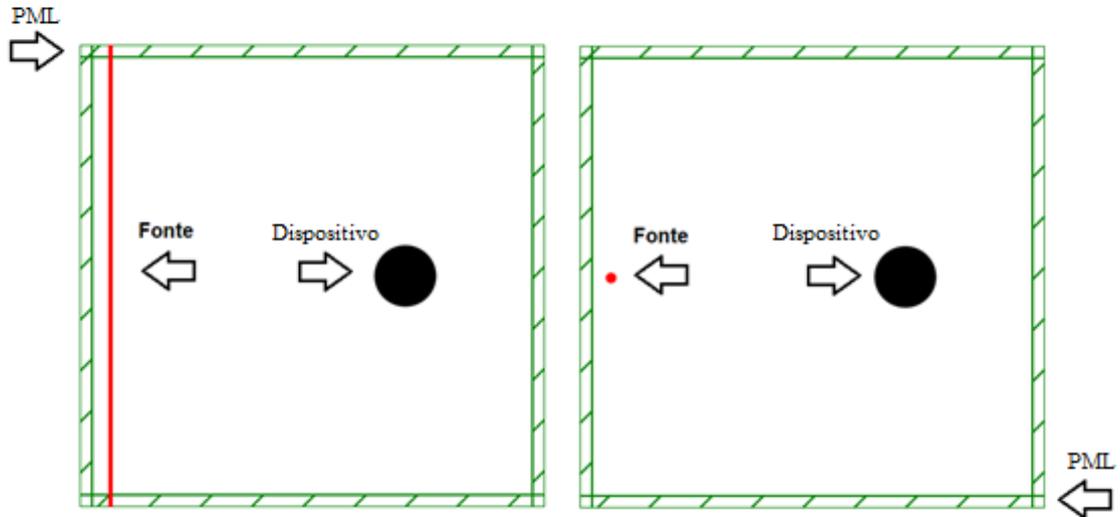
onde

$$\sigma_n = \frac{f_n \omega_p^2}{\omega_n^2}; \quad (2.18)$$

e ε_∞ é a resposta dielétrica instantânea, causada por uma polarização residual devido aos núcleos positivos dos íons.

Deste modo, na Figura 4 são mostradas duas células computacionais de exemplo, com os seus elementos indicados. Nota-se que a fonte pode assumir diferentes formatos.

Figura 4 – Exemplo de duas células computacionais 2D feitas no Meep. As setas destacam os elementos de cada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2 Material simulado: Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2)

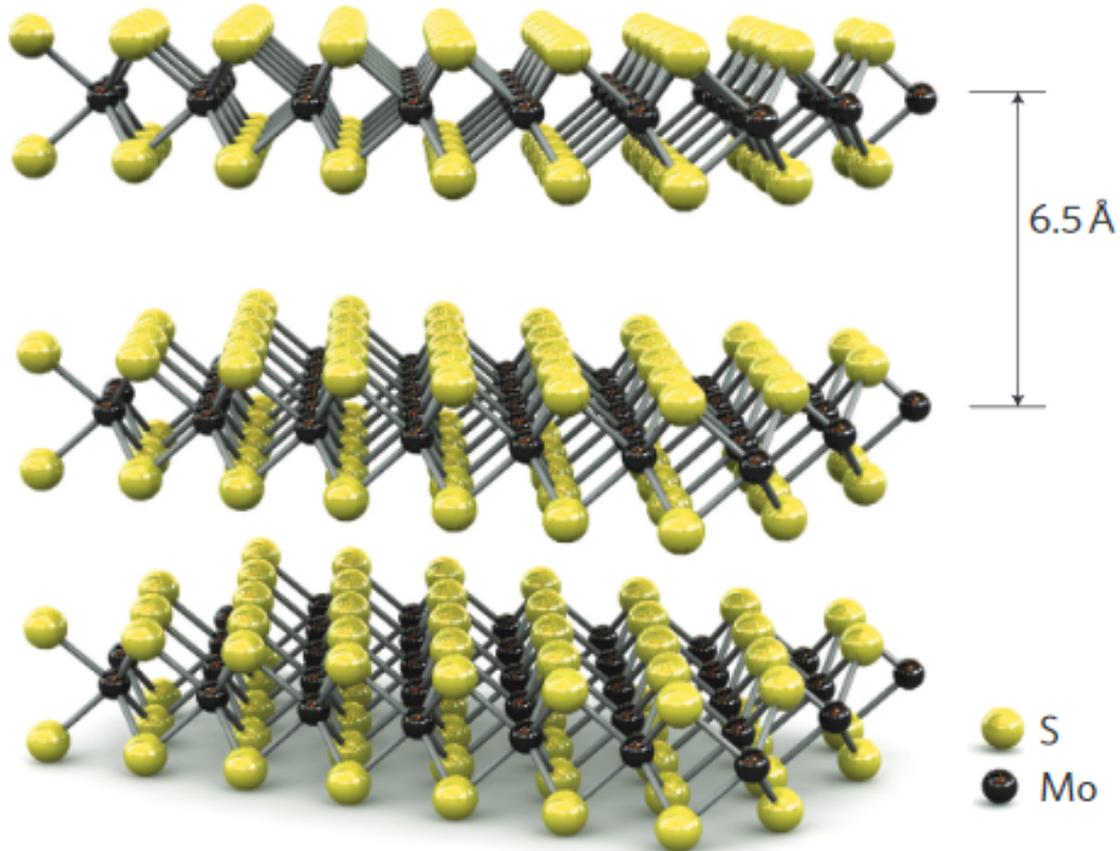
O interesse no estudo experimental e aplicação de materiais bidimensionais tem sua origem relacionado à descoberta do grafeno, em 2004 (NETO *et al.*, 2009), que, devido suas propriedades eletrônicas e mecânicas, possui aplicações diretas como eletrodo em, por exemplo, painéis *touch* (YIN *et al.*, 2012) e células solares (BONACCORSO *et al.*, 2010).

No entanto, o grafeno é um semicondutor de *band gap* nulo, dificultando sua utilização como canal em transistores, por exemplo. Desse modo, outros materiais bidimensionais começaram a ser explorados (XU *et al.*, 2013), com destaque aos Dicalcogenetos de Metais de Transição (DMTs). De maneira geral, eles têm a fórmula química MX_2 , com um dos metais de transição dos grupos 4, 5 ou 6 da tabela periódica, representados por M, entre duas camadas de calcogênios (Se, S ou Te), representados por X (JARIWALA *et al.*, 2014). O DMT foco deste trabalho será o dissulfeto de molibdênio (MoS_2).

2.2.1 Propriedades do MoS_2

Em sua forma *bulk*, monocamadas de MoS_2 estão empilhadas através de ligações de Van der Waals, de acordo com a Figura 5. Já as monocamadas em si são compostas por sequências S-Mo-S empacotadas hexagonalmente (SCHUMACHER *et al.*, 1993).

Figura 5 – Estrutura cristalina do MoS₂.

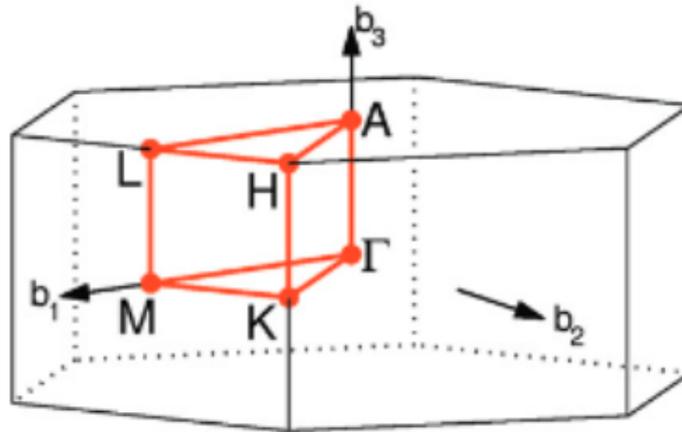


Fonte: Adaptado de (RADISAVLJEVIC *et al.*, 2011).

Agora, de modo a entender as propriedades eletrônicas do MoS₂, é necessário saber sua estrutura de banda, que é uma representação das energias que os elétrons em um sólido podem, ou não, assumir. Em Física do Estado Sólido, a obtenção da estrutura de bandas se dá através dos cálculos das energias dentro das chamadas zonas de Brillouin (ASHCROFT; MERMIN, 1976), células primitivas no espaço recíproco que descrevem a repetitividade da rede cristalina. Na Figura 6, é observada a representação da rede hexagonal formada pelo MoS₂, junto com a zona de Brillouin.

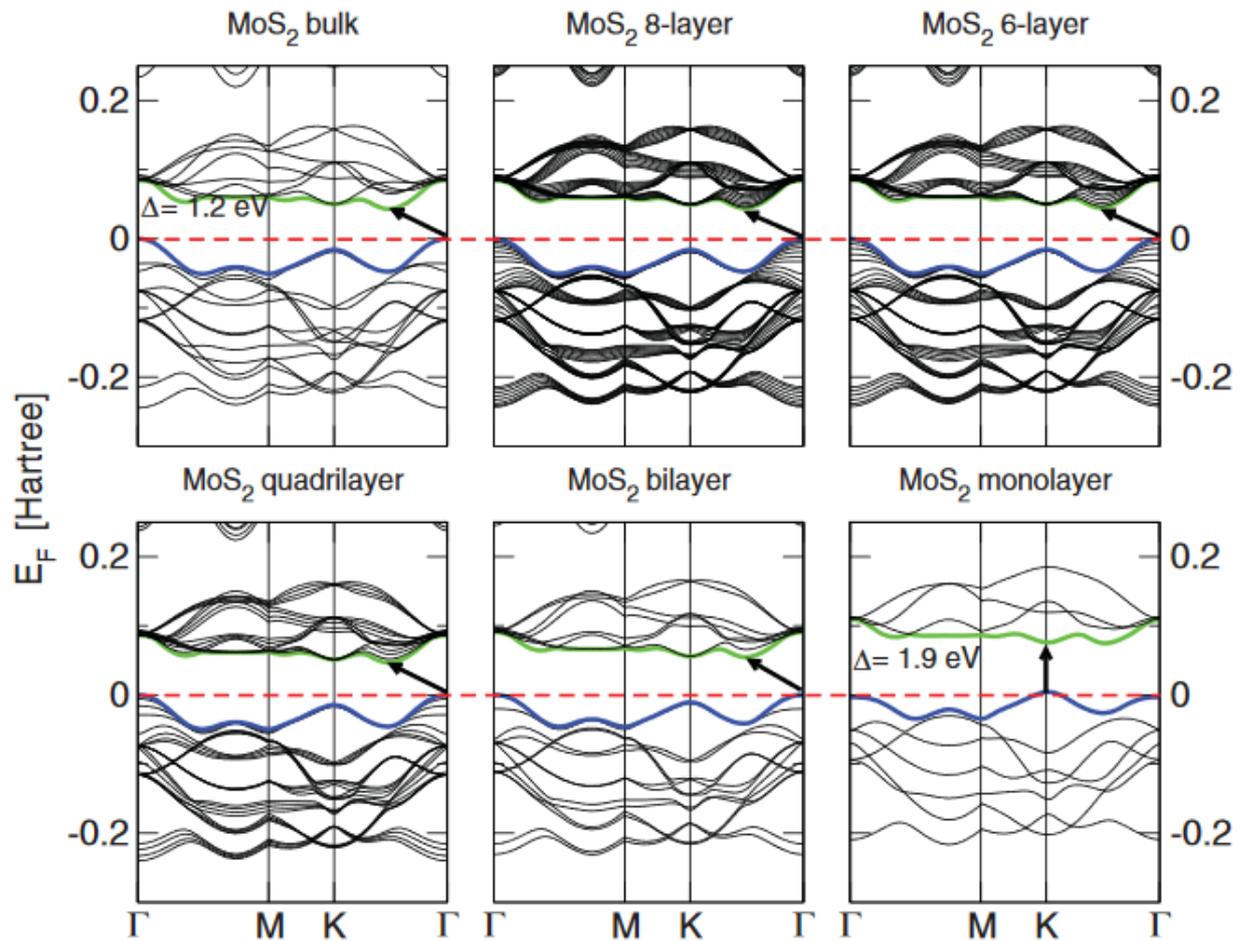
Deste modo, a partir da estrutura de bandas, é definido o chamado *band gap*: a diferença energética entre o topo da banda de valência e o limite inferior da banda de condução. O sólido estendido de MoS₂ é um semicondutor de *band gap* indireto de valor 1,2 eV (KUC *et al.*, 2011). No entanto, à medida que o número de camadas de cristal é diminuído, o que se observa é uma mudança não só no valor, mas como também no tipo de *band gap*: em monocamada, MoS₂ é um semicondutor de *band gap* direto de 1,9 eV (KUC *et al.*, 2011). Essa mudança é exemplificada em diferentes etapas na Figura 7.

Figura 6 – Rede hexagonal dos MoS₂, a zona de Brillouin (em vermelho) e os pontos críticos Γ , A, L, M, H e K. Pontos críticos são pontos de alta simetria.



Fonte: Adaptado de (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

Figura 7 – Estrutura de banda do MoS₂ com a diminuição do número de camadas. A seta indica a localização do *band gap*.



Fonte: Adaptado de (KUC *et al.*, 2011).

Assim, há um desvio para o azul da energia do *band gap* da estrutura *bulk*, que se encontra na região do infravermelho, em relação à energia do *band gap* da monocamada, que se encontra na região do espectro visível. Essa característica da monocamada, junto com a mudança do tipo de *band gap* para direto, a torna um excelente candidato para aplicações em optoeletrônica (JARIWALA *et al.*, 2014), visto que a recombinação entre um elétron da banda de condução e um buraco da banda de valência, emitindo um fóton, ocorre sem a necessidade de um fônon.

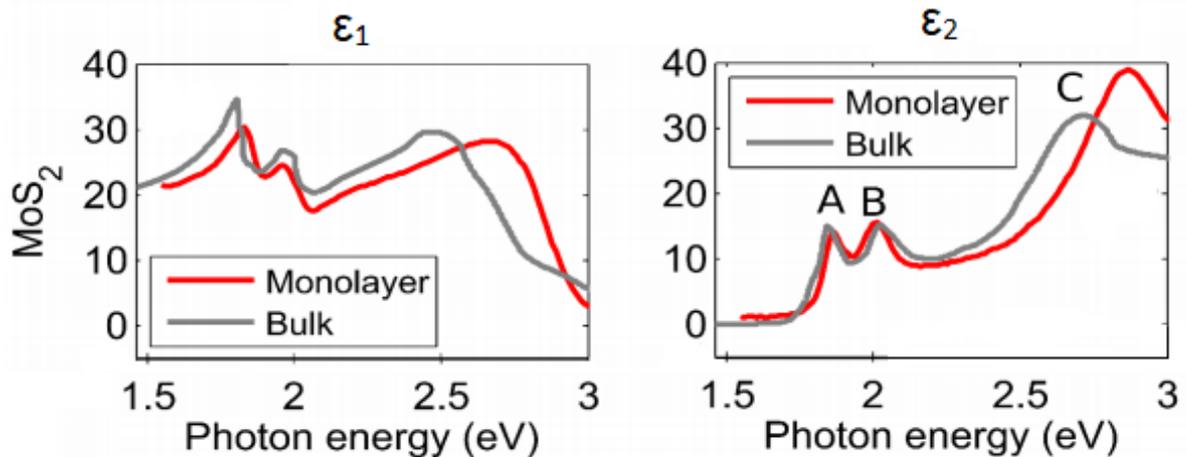
Outra categoria de propriedades que são relevantes para este trabalho são as ópticas. Como mencionado na seção anterior, de maneira a simular um material no Meep, é necessário conhecer sua função dielétrica. Em situações reais, um campo elétrico aplicado é dependente do tempo, e, como consequência, a função dielétrica assume uma parte complexa, isto é,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \quad (2.19)$$

onde ε_1 , a parte real, é associada ao grau de polarização do material, e ε_2 , a parte imaginária, é associada com perdas dielétricas, como, por exemplo, na forma de calor (ORFANIDIS, 2016).

A Figura 8 apresenta a função dielétrica do MoS₂ em sua forma *bulk* e monocamada, medida a partir de resultados experimentais da reflectância, de acordo com Yilei *et al.* (LI *et al.*, 2014). Os picos A e B estão associados à divisão (*splitting*) da banda de valência por acoplamento spin-órbita (MATTHEISS, 1973). Além disso, observa-se um leve desvio para o azul para o ponto A, enquanto esse desvio é mais notório para o ponto C.

Figura 8 – Comparação entre as partes reais, ε_1 , e as partes imaginárias, ε_2 , das funções dielétricas do MoS₂ *bulk* e monocamada.



Fonte: Adaptado de (LI *et al.*, 2014).

Ainda, a função dielétrica tem uma associação direta com outra propriedade óptica: o índice de refração, que, de maneira geral, também assume um valor complexo,

$$\underline{n} = n + ik, \quad (2.20)$$

onde n indica a refração de um raio de luz atravessando o meio, enquanto k indica a atenuação de parte dessa luz no meio (EUGENE, 2002).

Assumindo que o material não tem características magnéticas, o índice de refração é obtido diretamente a partir da constante dielétrica, tal que

$$\underline{n} = \sqrt{\underline{\epsilon}}. \quad (2.21)$$

A partir da Equação 2.19 e da Equação 2.20, tem-se que

$$(n + ik)^2 = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (2.22)$$

Portanto, as partes real e imaginária da função dielétrica podem ser escritas como

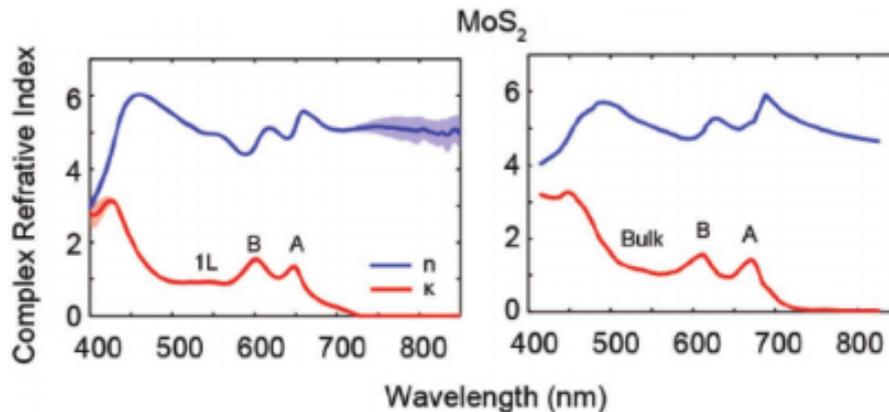
$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.23)$$

e

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (2.24)$$

O índice de refração para o MoS₂ *bulk* e monocamada é dado na Figura 9. Os picos A e B indicados referem-se aos mesmos apontados e explicados na Figura 8.

Figura 9 – Índice de refração para a monocamada (1L) e o *bulk* de MoS₂. A curva azul indica a parte real, enquanto a vermelha, a parte imaginária. A parte sombreada indica incerteza no cálculo.

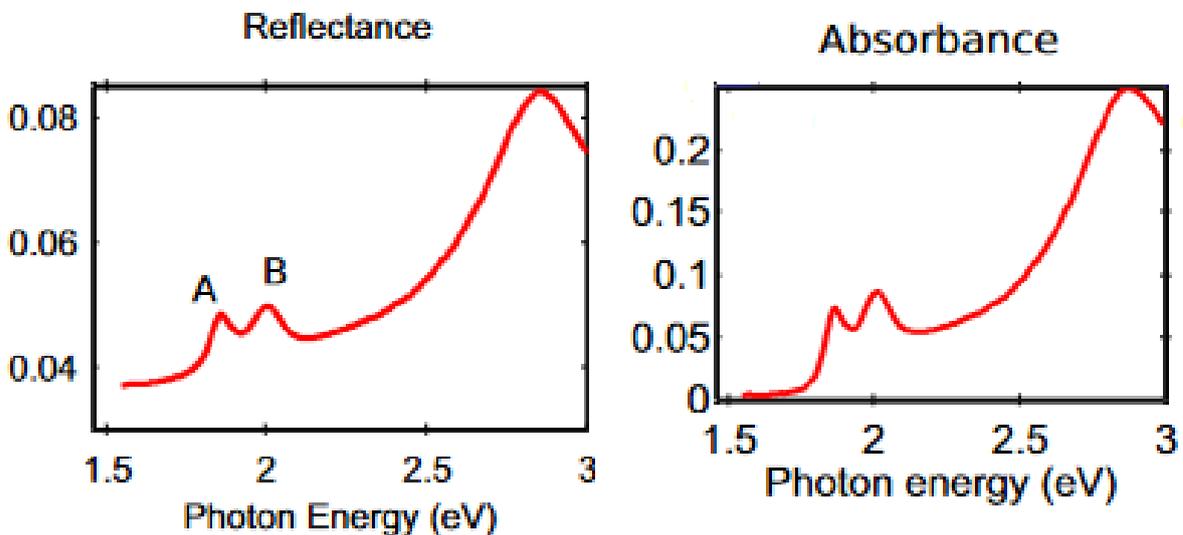


Fonte: Adaptado de (HSU *et al.*, 2019).

Logo, um raio de luz penetrando um meio será refratado (transmitido), enquanto uma parte será atenuada (absorvida). Ainda, uma terceira parte será refletida na superfície do meio. Cada um desses três casos são quantificados, respectivamente, através da transmitância, absorbância e reflectância, que levam em consideração a fração da potência eletromagnética de cada fenômeno. Por conservação de energia, a soma dos três deve ser igual à 100 %.

As informações sobre a reflectância e a absorbância são retiradas de Yilei *et al.* (LI *et al.*, 2014), e são mostradas na Figura 10. No caso, a reflectância foi obtida pela normalização das medidas em relação às de um substrato de silica fundida, com a absorbância calculada a partir dessas medidas.

Figura 10 – Reflectância e absorbância para a monocamada de MoS₂.



Fonte: Adaptados de (LI *et al.*, 2014).

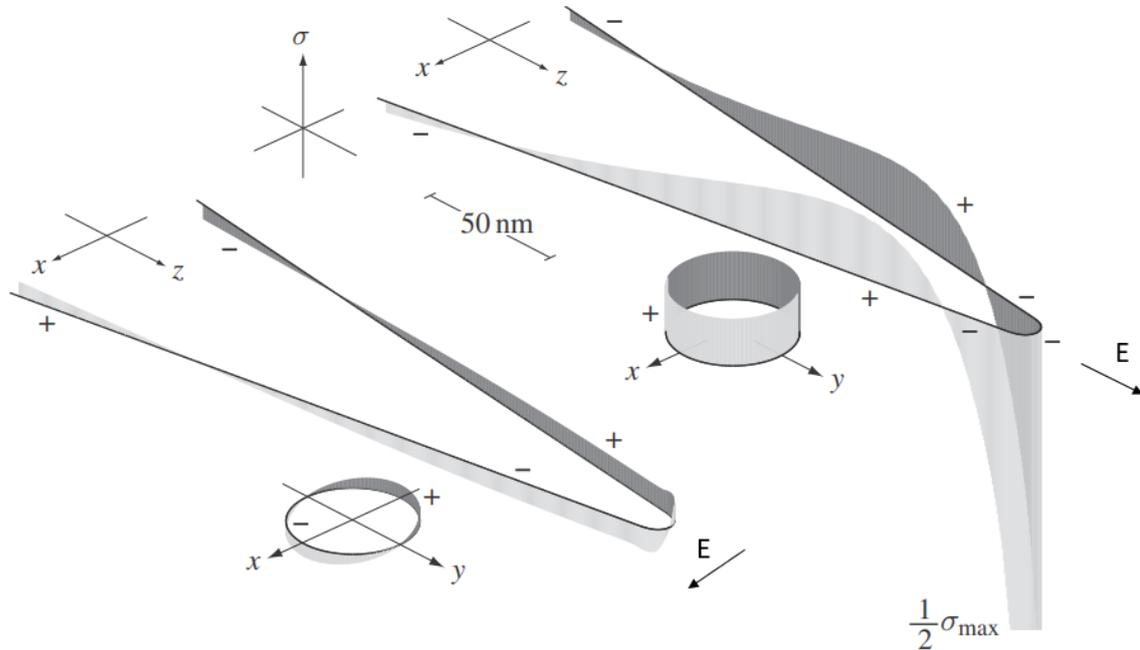
2.3 Plásmons: intensificação dos campos em uma ponta metálica

Um último conceito intrinsecamente ligado com as simulações realizadas neste trabalho é o de plásmons. Isto pois procura-se, em última análise, verificar a amplificação do sinal elétrico na interação de uma monocamada de MoS₂ em um ambiente de TERS.

No TERS, a interação entre a sonda metálica e a radiação eletromagnética incidente com polarização ao longo do eixo da ponta, produz uma densidade de carga em sua superfície que é axialmente simétrica e máxima em seu ápice, como indicado na Figura 11.

Assim, nas duas situações, as cargas superficiais induzidas formam ondas estacio-

Figura 11 – Densidade de carga superficial induzida. A ponta acaba eletricamente neutra na situação em que a polarização incidente é perpendicular ao seu eixo, pois pontos diametralmente opostos possuem cargas iguais, mas opostas. Com a polarização incidente ao longo do eixo, a densidade de carga superficial possui maior amplitude no ápice da ponta.



Fonte: Adaptados de (NOVOTNY L.; HECHT, 2012).

nárias. A quantização dessas oscilações é chamada de plásmos de superfície. Existem dois tipos de plásmos de superfície: plásmo-polárítos de superfície e plásmos de superfície localizados. Os primeiros são ondas eletromagnéticas evanescentes que se propagam ao longo da interface metal-dielétrico (PITARKE *et al.*, 2006). Os segundos são excitações plasmônicas acopladas com campos eletromagnéticos que estão confinadas, e ocorrem em estruturas metálicas nanoestruturadas, como nanopartículas (MAIER, 2007). O foco deste trabalho será o efeito causado por plásmos de superfície localizados, essencial para o TERS (ZHANG *et al.*, 2020).

Deste modo, considerando o caso ideal, em que o metal é formado por um gás de elétrons livres, isto é, sem nenhum tipo de amortecimento, a função dielétrica, $\epsilon(\omega)$, é predominantemente real e dada por (MAIER, 2007)

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (2.25)$$

onde ω é a frequência da onda eletromagnética, e ω_p , a frequência de plasma, é dada por

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}, \quad (2.26)$$

em que n é a densidade numérica de elétrons livres, e é a carga eletrônica, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, e m é a massa efetiva de cada elétron.

De acordo com a Equação 2.25, a permissividade do metal é positiva quando a frequência do campo elétrico incidente é maior do que a frequência plasmônica, isto é, a onda propaga-se através do metal. No caso contrário, quando a frequência do campo é menor que a frequência plasmônica, a permissividade é negativa, e a onda é refletida. Isto ajuda a explicar o porquê de frequências relativas ao espectro visível e infravermelho serem, em sua maior parte, refletidas da superfície de metais, enquanto as ondas de frequências ultravioleta e maiores passam através dos metais.

Ainda, outras propriedades superficiais podem ser obtidas através da análise de oscilações entre a superfície do metal em contato com um dielétrico. Com a onda incidente nessa interface metal-dielétrico, ocorre uma mudança na frequência das oscilações plasmônicas. No caso de duas superfícies planares, com a função dielétrica do metal sendo descrita pela Equação 2.25, essa mudança de frequência, ω_{ps} , é dada por (MAIER, 2007)

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon}}, \quad (2.27)$$

onde ϵ é a permissividade do dielétrico. Geralmente, como o dielétrico é o ar, ϵ é, aproximadamente, 1, de modo que

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}. \quad (2.28)$$

Logo, essa mudança torna possível que, para alguns metais, as frequências plasmônicas sejam atingidas no espectro visível. Além disso, essa excitação depende da geometria e tamanho do metal, acontecendo em nanopartículas, distâncias entre nanopartículas e filmes finos (STERN; FERRELL, 1960).

2.3.1 Fator de Amplificação

Como mencionado na seção anterior, com a incidência de um onda eletromagnética em um metal, as cargas livres deste começarão a vibrar de acordo com a onda propagada, produzindo fortes campos elétricos especialmente em sua superfície. Particularmente, como as estruturas tratadas neste trabalho serão pontas, espera-se uma grande distribuição do campo elétrico nos seus ápices (JACKSON, 1999). Essa amplificação será obtida ao longo de um intervalo de frequências, e, portanto, será apresentada em função do comprimento de onda.

Desta maneira, a fim de determinar quantitativamente a amplificação do sinal elétrico localizado no ápice da ponta, é definido o fator de amplificação, EF (do inglês, *enhancement*

factor), dado por

$$EF = \frac{|\vec{E}_{ponta}|^2}{|\vec{E}_0|^2}, \quad (2.29)$$

onde \vec{E}_{ponta} representa o campo elétrico no ambiente de simulação onde o dispositivo (ponta e substrato, ou só ponta) está inserido, enquanto \vec{E}_0 é o campo elétrico no ambiente computacional sem nenhum dispositivo (vácuo).

Existem estudos experimentais (HE *et al.*, 2017) e teóricos (MISHUK *et al.*, 2018) que exploram como a inserção do MoS₂ influencia o fator de amplificação em um aparato de TERS. No entanto, nesses casos, o MoS₂ encontra-se na forma de sólido estendido. Assim, a novidade que se quer implementar é a realização desse tipo de análise utilizando esse material enquanto monocamada.

No próximo capítulo, será discutida a metodologia aplicada para a realização das simulações.

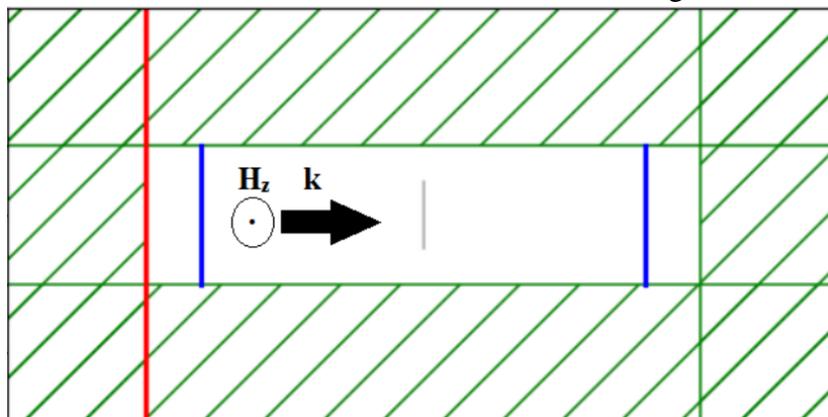
3 METODOLOGIA

Todas as simulações executadas neste trabalho foram estruturadas em três etapas: pré-processamento, com a configuração do ambiente de simulação; processamento, em que o método FDTD é aplicado através do Meep no ambiente concebido; e pós-processamento, por meio do tratamento dos dados e visualização dos resultados.

Já os resultados apresentados serão divididos em duas partes: a primeira engloba a obtenção da reflectância e absorbância da monocamada de MoS₂ através das simulações, a segunda é sobre a análise do fator de amplificação do sinal elétrico quando há a interação entre pontas metálicas e a monocamada em diferentes arranjos a serem especificados.

Para a primeira parte, o pré-processamento foi a configuração da célula computacional observada na Figura 12. A fonte é configurada de modo que os campos elétricos são gerados no plano xy . A espessura da monocamada simulada é de 0,646 nm (LI *et al.*, 2014). Além disso, as regiões em azul indicadas na figura são Regiões de Fluxo (*Flux Regions*), que são utilizadas para a acumulação da energia dos campos ao longo da simulação. A resolução dessa célula, que será mantida para todas as outras simulações, será de 400 pixels por 100 nm (400 pixels/ a). Esse valor foi escolhido levando em consideração que a documentação do Meep recomenda um valor mínimo razoável de 8 pixels/comprimento de onda¹ para a resolução. Assim, visto que o menor comprimento de onda emitido pela fonte analisado está na região de 300 nm, a menor resolução nas simulações será de, aproximadamente, 1200 pixels/comprimento de onda.

Figura 12 – Célula computacional (2D) de dimensão 2400 x 1200 pixels utilizada para obter as propriedades óticas da monocamada de MoS₂. A linha em vermelho indica a fonte, a linha cinza, a monocamada de MoS₂, e as linhas em azul indicam as Regiões de Fluxo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

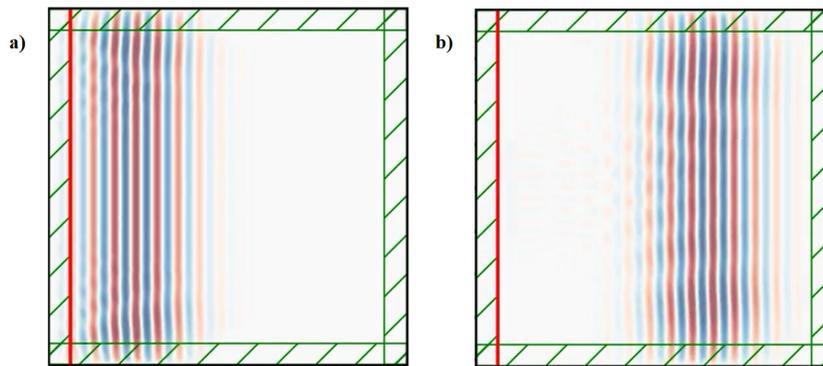
¹ <https://meep.readthedocs.io/en/latest/FAQ/#what-is-a-good-rule-of-thumb-for-the-grid-resolution>

Ainda, como o interesse é a análise da monocamada para diferentes comprimentos de onda, a fonte configurada é um pulso Gaussiano, que emite campos proporcionais a

$$\vec{E} \propto \exp \left[-i\omega t - \frac{(t - t_0)^2}{2w^2} \right], \quad (3.1)$$

onde \vec{E} é o campo elétrico da fonte, ω é a frequência dele, w é a largura do pulso gaussiano, t é o tempo atual e t_0 é o instante em que a fonte foi ligada. Assim, as ondas emitidas possuem um intervalo de frequências, em um único pulso, que é determinado pelo usuário. A Figura 13 mostra dois instantâneos em tempos distintos de uma fonte do mesmo tipo da Equação 3.1.

Figura 13 – Dois instantâneos demonstrando a implementação da fonte como um único pulso gaussiano. Na imagem a), tem-se a fonte no instante de tempo inicial. Já na imagem b), essa mesma fonte, em um tempo posterior. As cores vermelhas e azuis representam as oscilações dos campos. Ao atingir as periferias da célula, esses campos são absorvidos pela PML, denotada pela região esverdeada.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

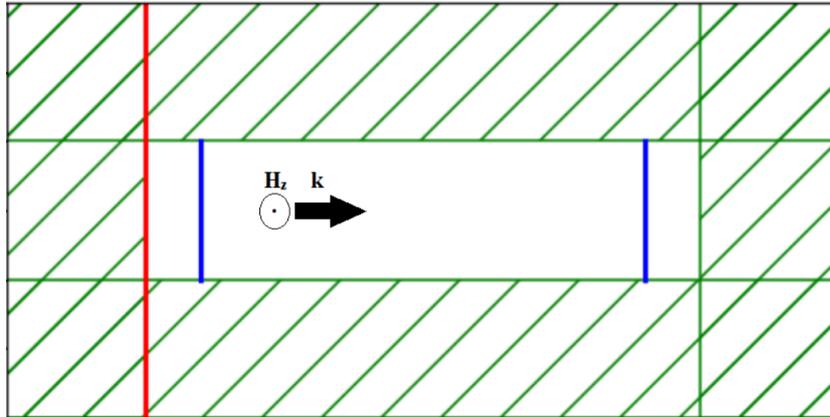
O processamento envolve rodar a simulação duas vezes: a primeira é sem a monocamada, como ilustrado na Figura 14, de modo a acumular os campos no espaço livre, a segunda é com a monocamada, repetindo o processo de acumulação.

O pós-processamento consiste justamente na comparação entre os dados das energias dos campos guardados nas duas simulações a fim de quantificar o quanto de energia foi refletida, transmitida e absorvida pela monocamada. Isto é executado levando em consideração que, no Meep, o cálculo da potência atravessando uma área é feito através da integral do vetor de Poynting,

$$P(\omega) = \text{Re} \hat{n} \cdot \int \vec{E}_\omega(\vec{x})^* \times \vec{H}_\omega(\vec{x}) d^2\vec{x}, \quad (3.2)$$

onde \hat{n} indica a direção do vetor de Poynting.

Figura 14 – Célula computacional (2D) de dimensão 2400 x 1200 pixels utilizada para obtenção das energias dos campos sem a monocamada. A linha em vermelho indica a fonte, enquanto as linhas em azul indicam as Regiões de Fluxo.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Desse modo, considerando $P_{direita}$ e $P_{direita_0}$, respectivamente, a potência obtida na simulação com a monocamada e a potência no espaço livre, em relação à Região de Fluxo à direita das Figuras 12 e 14, a transmitância, T , é dada pela razão entre as duas,

$$T = \frac{P_{direita}}{P_{direita_0}}. \quad (3.3)$$

No caso da reflectância, há uma certa complicação. Como se observa nas Figuras 12 e 14, a Região de Fluxo à esquerda acumula os dados tanto da energia dos campos emitidos pela fonte, quanto dos refletidos pela estrutura. Logo, para a reflectância, R , $P_{esquerda_0}$ deve ser subtraído de $P_{esquerda}$, isto é,

$$R = \frac{P_{esquerda} - P_{esquerda_0}}{P_{esquerda_0}}. \quad (3.4)$$

Portanto, como o que não foi refletido nem transmitido foi absorvido pela monocamada, a absorbância, A , é dada por

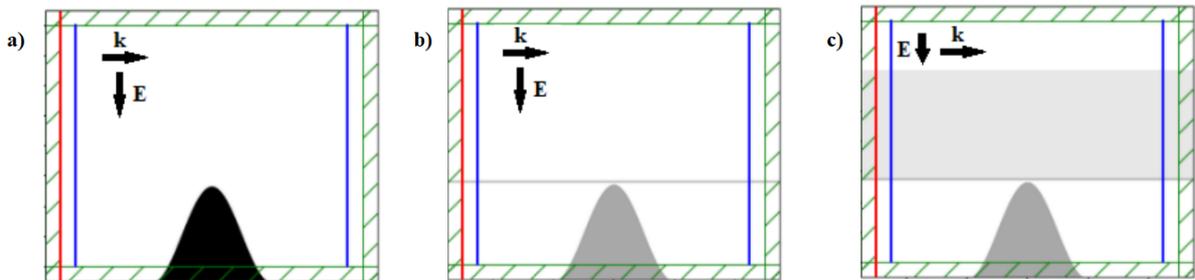
$$A = 1 - R - T. \quad (3.5)$$

Agora, para a segunda parte das simulações, a investigação do fator de amplificação dos campos elétricos foi executada avaliando, primeiramente, diferentes distâncias entre ponta e substrato e, após isso, diferentes ângulos de incidência para a fonte. No primeiro caso, os substratos considerados foram a própria monocamada de MoS₂ suspensa e a monocamada em contato com um bloco de dióxido de silício (SiO₂) com espessura de 90 nm. Essa espessura foi escolhida pois é uma das utilizadas experimentalmente para a identificação óptica de materiais bidimensionais (LI *et al.*, 2013). Dessa forma, as distâncias ponta-substrato estudadas foram

de 1 nm, 2 nm, 3 nm, 4 nm, 5 nm, 10 nm e 15 nm. No segundo caso, os ângulos de incidência considerados foram de 90°, 60° e 45° em relação ao eixo da ponta, e o substrato utilizado foi uma monocamada de MoS₂ em contato com o bloco de SiO₂, a 1 nm da ponta. Ainda, foram realizadas simulações com apenas as pontas metálicas, de maneira a se obter fatores de amplificação padrão.

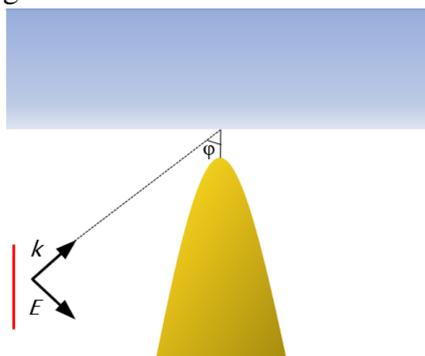
Assim, como consequência, as células computacionais configuradas na etapa de pré-processamento foram diferentes para cada distância. No entanto, como essa foi a única mudança significativa entre simulações de mesmo substrato, a Figura 15 sumariza bem as células utilizadas, enquanto a Figura 16 é uma representação da célula onde houve a implementação da fonte com um ângulo de incidência. As pontas empregadas foram de ouro e de prata, com parâmetros do modelo de Drude-Lorentz retirados de Rakić *et al.* (RAKIĆ *et al.*, 1998), possuindo uma curvatura no ápice de 15 nm, de acordo com as especificações propostas por Nicklaus (NICKLAUS, 2014). Também, elas possuem um comprimento de, aproximadamente, 76 nm, medido a partir da PML.

Figura 15 – Células computacionais (2D) de dimensões 1080 x 800 pixels utilizadas para obter os fatores de amplificação do sinal elétrico para diferentes configurações de ponta-substrato. As setas indicam a direção de incidência e a polarização das ondas geradas pelas fontes. Em a), tem-se o ambiente com a ponta sozinha; em b), a ponta com a monocamada suspensa a 2 nm de distância do seu ápice; e, em c), a ponta com a monocamada em cima do substrato de SiO₂, novamente a distância entre ponta e substrato é 2 nm. As cores que as estruturas assumem são determinadas automaticamente pelo Meep.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Figura 16 – Representação da célula computacional utilizada para a obtenção dos fatores de amplificação em função do ângulo de incidência da fonte.



Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

Do mesmo modo que na primeira parte, o estágio de processamento é executado realizando a simulação duas vezes, uma sem as estruturas, obtendo informações dos campos elétricos no espaço livre, e uma com as estruturas, de novo com o procedimento de obtenção de dados. No final desta etapa, dois arquivos, um para cada simulação, em formato HDF5, são gerados. Esses arquivos são, essencialmente, matrizes que guardam os valores das componentes dos campos elétricos para a cada instante de tempo determinado pelo usuário.

Porém, a análise do fator de amplificação foi feita em relação ao comprimento de onda. Desta maneira, o pós-processamento requereu a transformada de Fourier dos dados da etapa anterior. Além disso, esses resultados foram quadrados, a fim de obter os fatores de amplificação, de acordo com a Subseção 2.3.1. Por fim, esses dados são tratados de maneira que seja possível a visualização da intensidade dos campos junto às estruturas², permitindo a identificação das regiões onde os campos apresentam maior amplificação.

No próximo capítulo, os parâmetros utilizados para a simulação da monocamada de MoS₂ serão testados por meio do cálculo de sua reflectância e absorbância. Também, serão mostrados os gráficos dos fatores de amplificação em função do comprimento de onda para os diferentes ambientes de simulação citados, e a visualização da intensidade dos campos de maneira a confirmar em que parte da estrutura há maior amplificação.

² Processo realizado com o auxílio de <https://www.datacamp.com/community/tutorials/matplotlib-3d-volumetric-data>

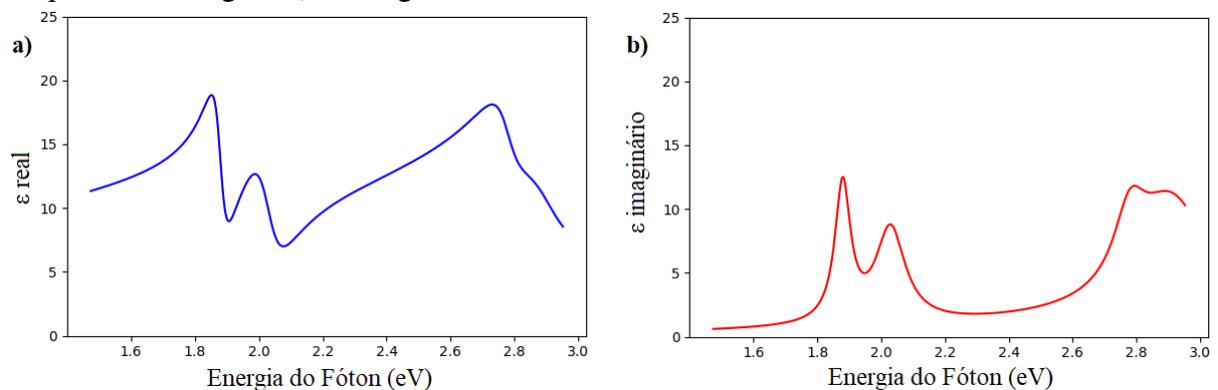
4 RESULTADOS

Neste capítulo, a partir dos parâmetros utilizados para a simulação da monocamada de MoS₂, serão apresentados a sua função dielétrica e a obtenção de sua reflectância e absorbância. Após isso, as interações entre as pontas metálicas e diferentes substratos serão analisadas por meio do fator de amplificação do sinal elétrico.

4.1 Função dielétrica da monocamada de MoS₂ simulada

Como dito na Seção 2.1.1, materiais são introduzidos no Meep por meio do modelo de Lorentz-Drude (LD). Os parâmetros que representam a monocamada de MoS₂ foram extraídos e modificados de Ansari *et al.* (ANSARI *et al.*, 2018) de modo a se compararem com os das simulações de Mukherjee *et al.* (MUKHERJEE *et al.*, 2015) e com os resultados experimentais e teóricos de Li *et al.* (LI *et al.*, 2014). Os parâmetros podem ser encontrados no Apêndice A. A partir deles, a parte real e imaginária da função dielétrica são mostradas na Figura 17.

Figura 17 – Função dielétrica da monocamada de MoS₂. Na imagem a) tem-se a parte real, enquanto na imagem b), a imaginária.

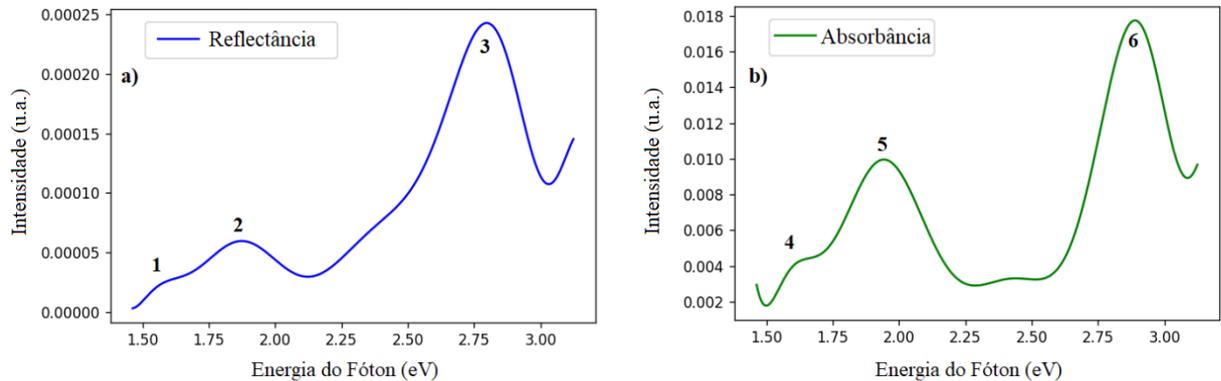


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.2 Reflectância e absorbância da monocamada de MoS₂ simulada

Com a configuração da monocamada de MoS₂, os resultados de reflectância e absorbância estão apresentados na Figura 18. As posições e as intensidades dos picos assinalados na figura encontram-se na Tabela 1.

Figura 18 – Propriedades ópticas da monocamada simulada. Na imagem a) é apresentada a Reflectância e, em b), a Absorbância. As localizações e os valores das intensidade dos picos indicados estão na Tabela 1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 1 – Posições e intensidades dos picos indicados na Figura 18.

Pico	Energia do Fóton (eV)	Intensidade (ua)
1	1,57	0,000025
2	1,87	0,00059
3	2,80	0,00024
4	1,62	0,00429
5	1,94	0,001
6	2,89	0,0018

Fonte: o autor.

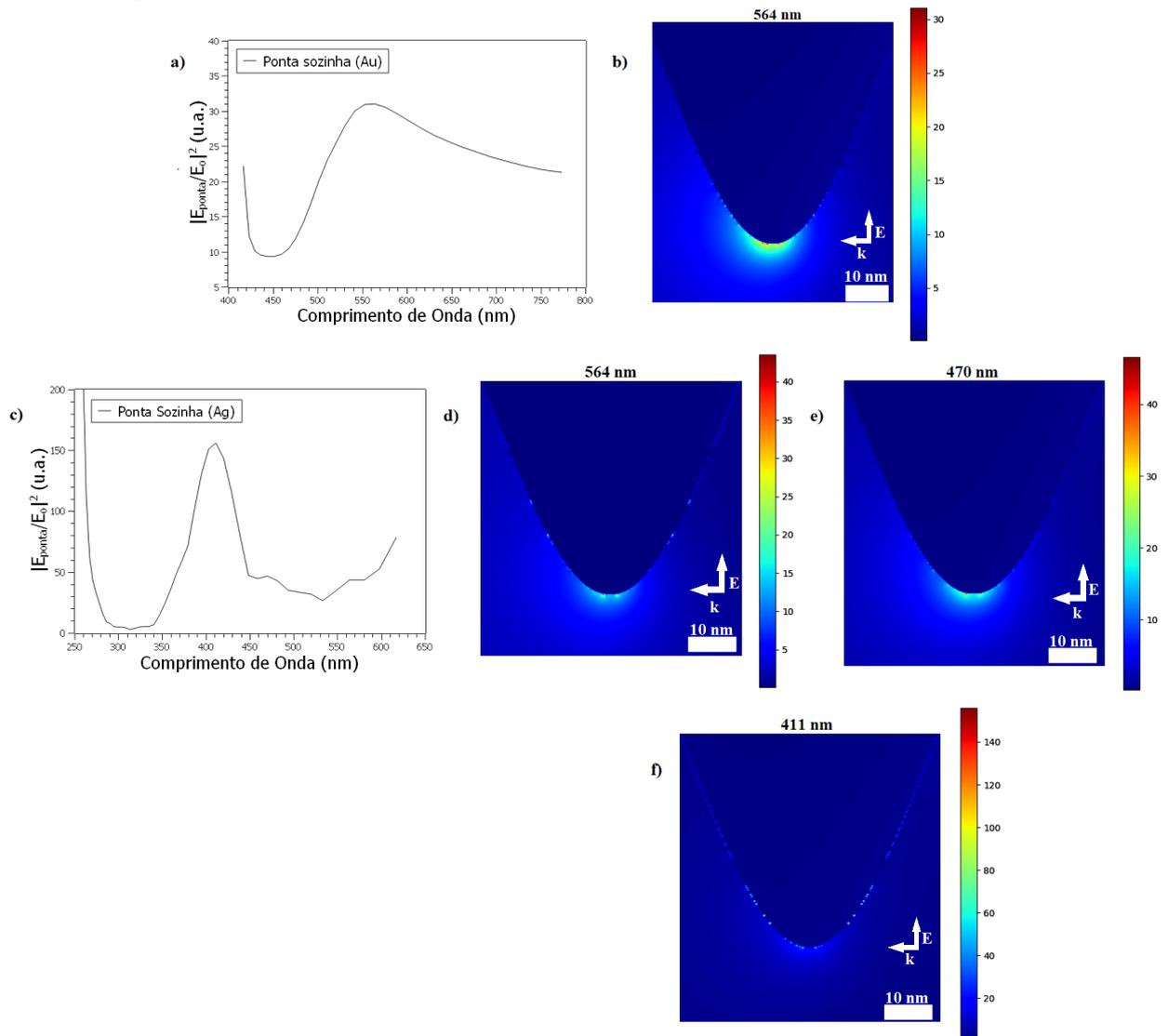
Observa-se que, no caso da reflectância, há um desvio para o vermelho nos picos 1 e 2 em relação ao resultados relatados em Li *et al.* (indicados como A e B na Figura 10), com o pico 1 aparecendo menos definido. O mesmo é observado, em menor escala, para a absorbância, nos picos 4 e 5.

Agora, também nas duas situações, os terceiros picos, 3 e 6, se localizam, praticamente, nas mesmas posições dos que os em Li *et al.*

4.3 Fatores de amplificação do sinal elétrico em função do comprimento de onda para diferentes distâncias entre ponta-substrato e visualização da intensidade dos campos

Primeiramente, foi feita a simulação para a obtenção do fator de amplificação em função do comprimento de onda para as pontas de ouro e prata sozinhas, e a subsequente visualização da intensidade dos campos, resultados que são mostradas na Figura 19. Essas simulações são importantes pois fornecem um fator de amplificação base para ser comparado com as próximas simulações.

Figura 19 – Resultados da simulação com as pontas metálicas sozinhas. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Nas imagens a) e c), têm-se os fatores de amplificação em função do comprimento de onda para as pontas de ouro e prata, respectivamente. Já nas imagens b), d), e) e f), são apresentadas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nas células computacionais nos comprimentos de onda de 564 nm, 564 nm, 470 nm e 411 nm, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.3.1 Simulações com a ponta de ouro

Após o caso com a ponta sozinha, foi introduzida a monocamada de MoS₂ suspensa a 1 nm de distância da ponta, em que o fator de amplificação e a visualização dos campos estão apresentadas na Figura 20. As simulações, então, foram repetidas para as diferentes distâncias descritas de acordo com o Capítulo 3. No entanto, a única distância que gerou um perfil de amplificação relevante foi a de 1 nm.

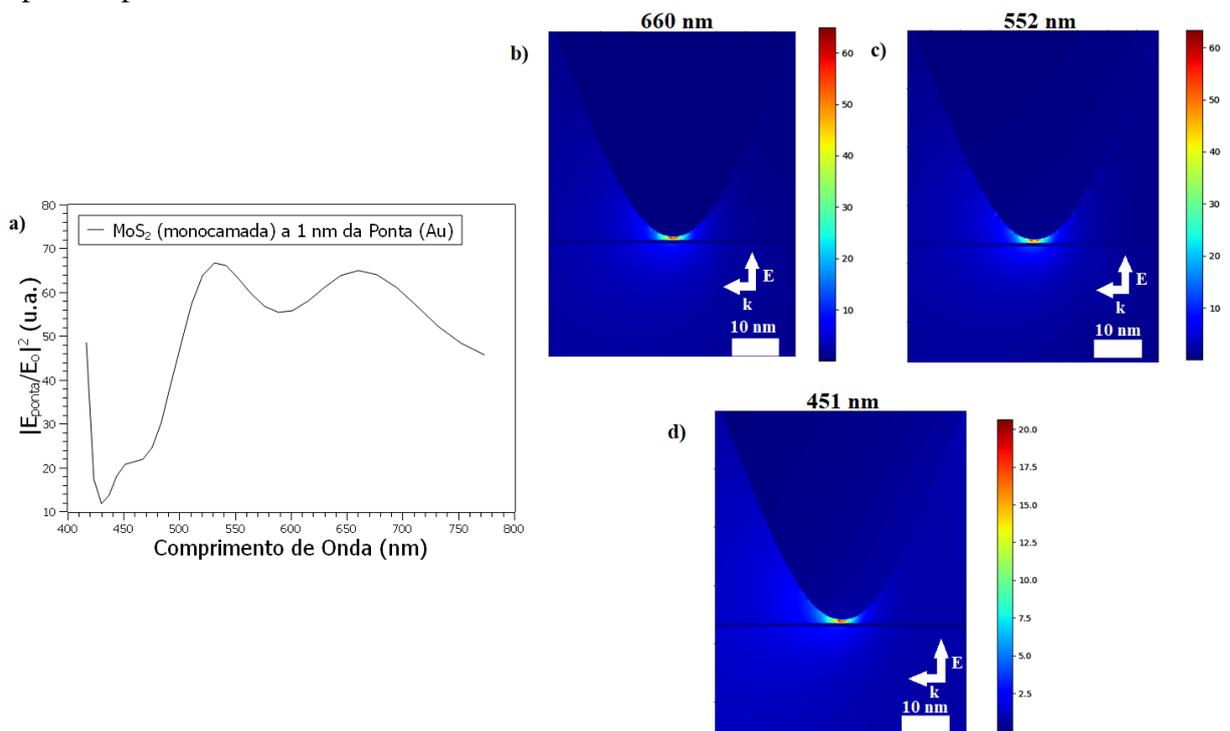
Então, as simulações foram realizadas com a monocamada sobre um substrato de

SiO₂. A visualização dos campos e o fator de amplificação foram obtidos e estão mostrados na Figura 21. Novamente, as simulações foram repetidas para outras distâncias.

Por fim, com o objetivo de isolar os efeitos do SiO₂, as simulações foram executadas para apenas o bloco a uma distância de 1 nm da ponta. Os resultados estão apresentados na Figura 22. Mais uma vez, diferentes espaçamentos entre ponta e substrato foram analisadas.

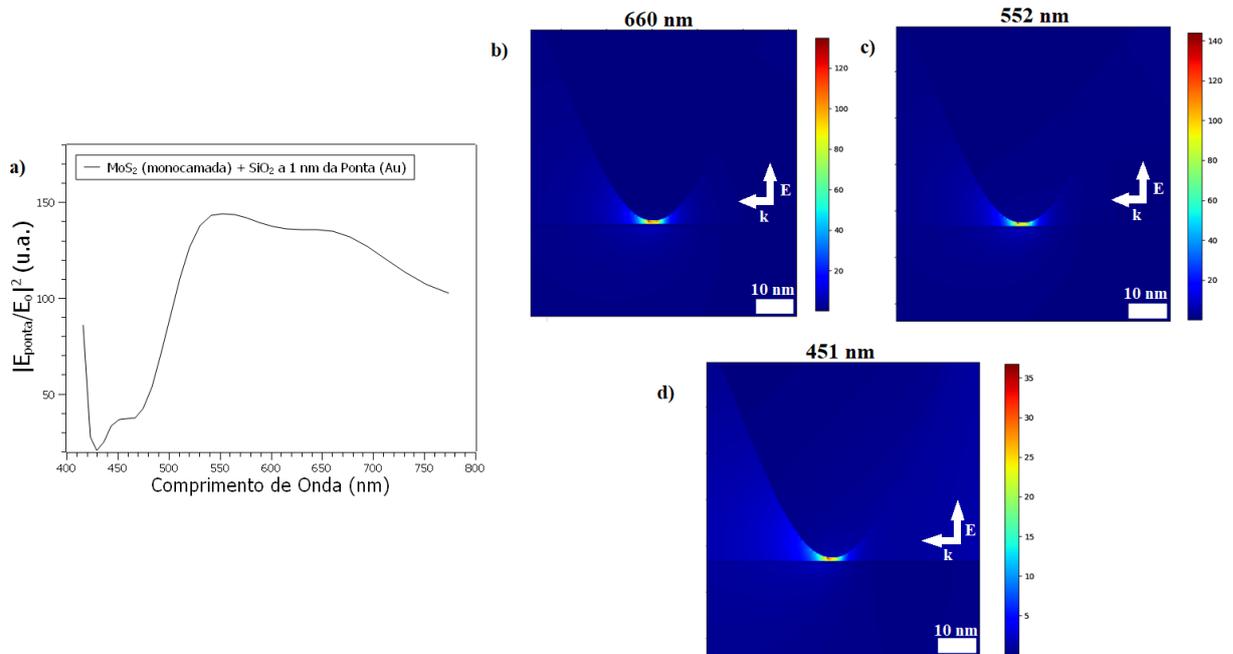
Dessa forma, de modo a comparar os efeitos que diferentes substratos tiveram no fator de amplificação, foram selecionadas algumas distâncias chaves para cada um deles e traçadas no gráfico da Figura 23.

Figura 20 – Resultados da simulação com a monocamada de MoS₂ a 1 nm da ponta de ouro. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), tem-se o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c) e d) são exibidas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 660 nm, 552 nm e 451 nm. A amplificação máxima encontra-se abaixo do ápice da ponta.



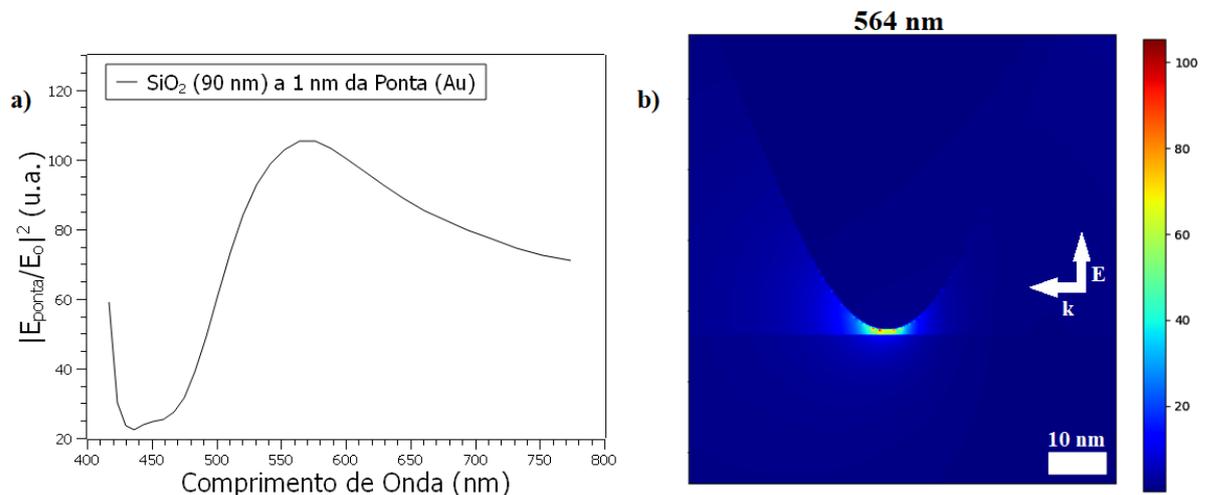
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 21 – Resultados da simulação com a monocamada de MoS₂ sobre o bloco de SiO₂, a 1 nm da ponta de ouro. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c) e d) são apresentadas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 660 nm, 552 nm e 451 nm. A amplificação máxima encontra-se no espaço entre o ápice da ponta e monocamada.



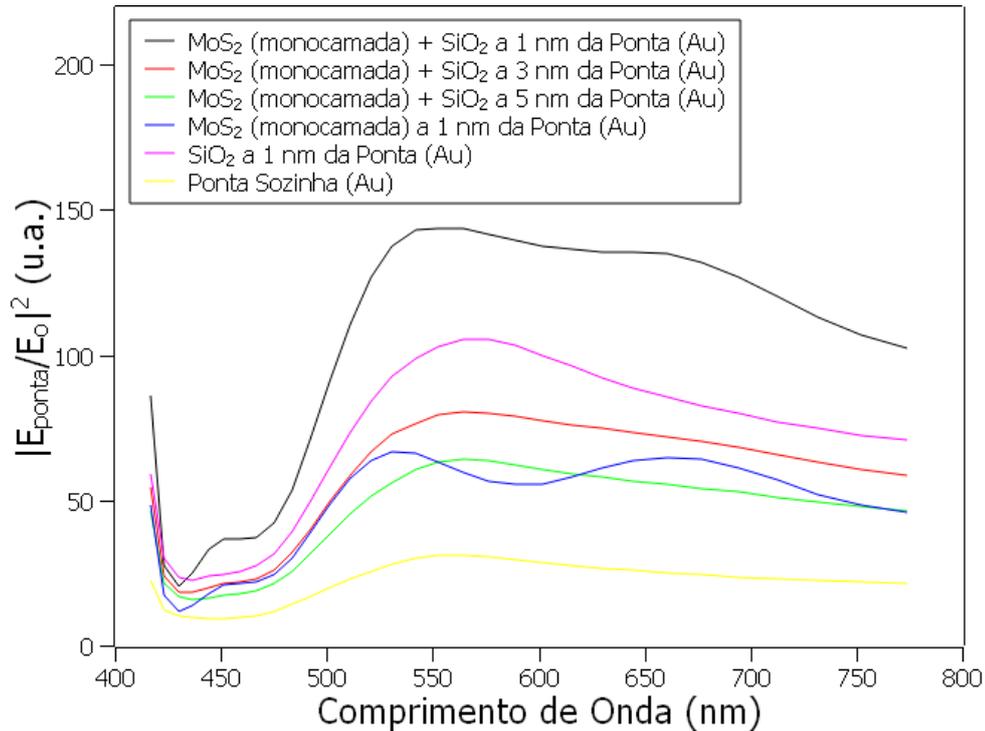
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 22 – Resultados da simulação com o substrato de SiO₂ a 1 nm da ponta. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Já na imagem b), tem-se a distribuição da intensidade do campo elétrico para o comprimento de onda 564 nm. A amplificação máxima encontra-se no espaço entre o ápice da ponta e o bloco.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 23 – Comparação entre fatores de amplificação para diferentes configurações entre a ponta de ouro e os substratos.



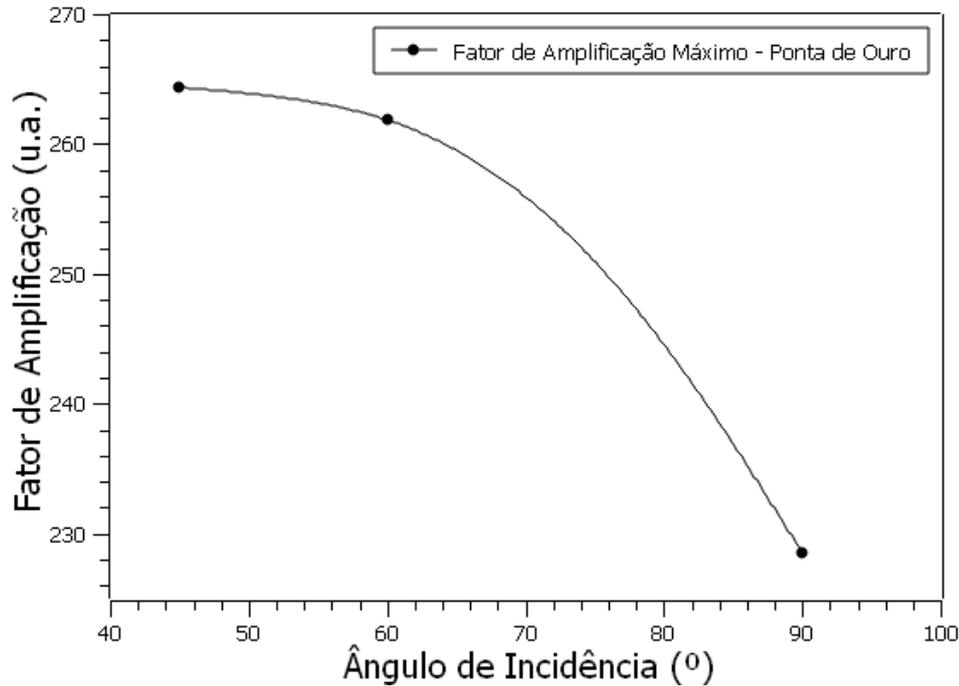
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Para a curva relativa à interação entre SiO₂ a 1 nm de distância da ponta (Figura 23, curva rosa), o único pico está localizado em 564 nm. Isto indica que, à medida que a distância aumenta, para o caso da monocamada sobre SiO₂ (Figura 23, curvas preta, vermelha e verde), a influência da monocamada é atenuada a ponto de apenas a interação com o SiO₂ ser relevante. Para confirmar isso, basta observar a curva referente à apenas a monocamada de MoS₂ com a ponta (Figura 23, curva azul). As posições dos picos são 660 nm, 552 nm e 451 nm, isto é, exatamente nos mesmos comprimentos de onda dos que na situação da monocamada e SiO₂ com a ponta.

Portanto, o que se tem é a intensificação do sinal elétrico na situação da monocamada de MoS₂ quando esta encontra-se sobre o substrato de SiO₂ e está a uma distância crítica < 3 nm da ponta. Acima disso, os efeitos de amplificação estão associados, primariamente, ao SiO₂.

Com os resultados para diferentes distâncias, foi escolhido o substrato de monocamada sobre o bloco de SiO₂, posicionando-os a 1 nm da ponta, dessa vez variando os ângulos de incidência da fonte. Na Figura 24 são mostrados os fatores de amplificação máximos em função dos ângulos considerados. Observa-se que as intensificações crescem à medida que as inclinações são introduzidas.

Figura 24 – Comparação entre fatores de amplificação máximos para diferentes ângulos de incidência da fonte. Em todos os casos, a configuração utilizada foi o substrato de monocamada de MoS₂ sobre um bloco de 90 nm de SiO₂, a 1 nm da ponta de ouro.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

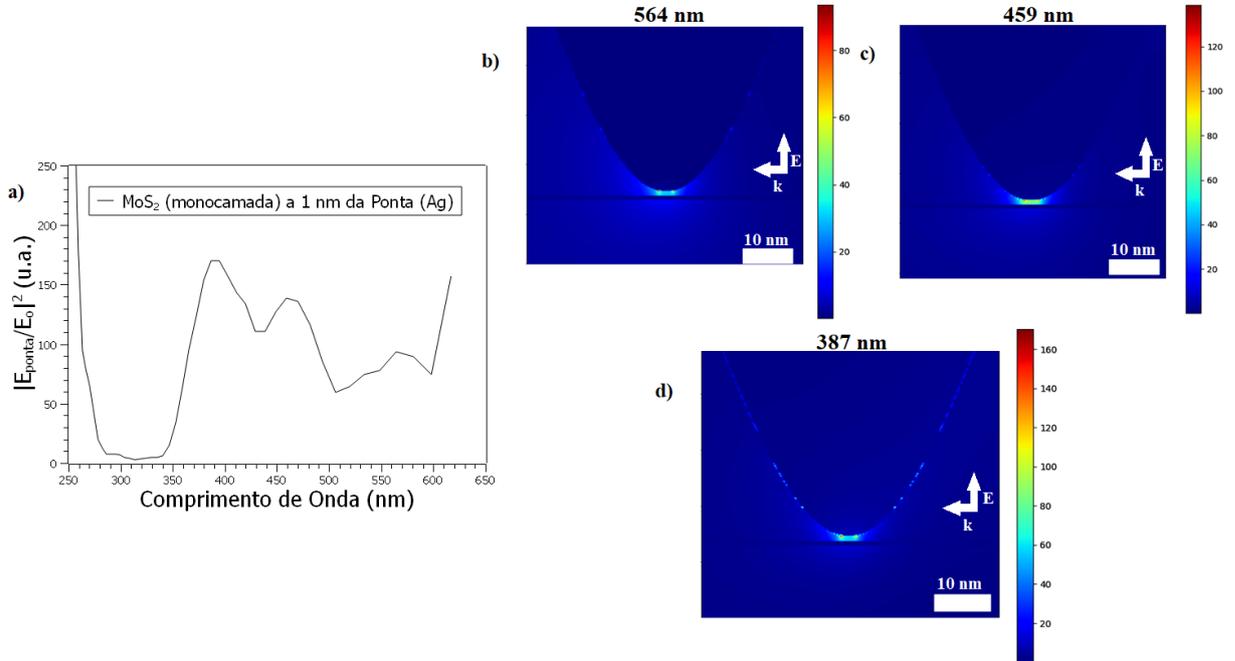
4.3.2 Simulações com a ponta de prata

Como anteriormente, as simulações foram inicialmente executadas considerando diferentes substratos a diferentes distâncias da ponta. A Figura 25 mostra os resultados do fator de amplificação e a visualização da intensidade dos campos para a monocamada de MoS₂ suspensa a 1 nm de distância da ponta. Da mesma forma que no caso da ponta de ouro, a única distância que gerou um perfil de amplificação relevante foi a de 1 nm.

Já as Figuras 26 e 27 se referem, respectivamente, aos resultados do caso da monocamada sobre o substrato de SiO₂ a 1 nm da ponta e aos resultados do substrato de SiO₂ a 1 nm da ponta.

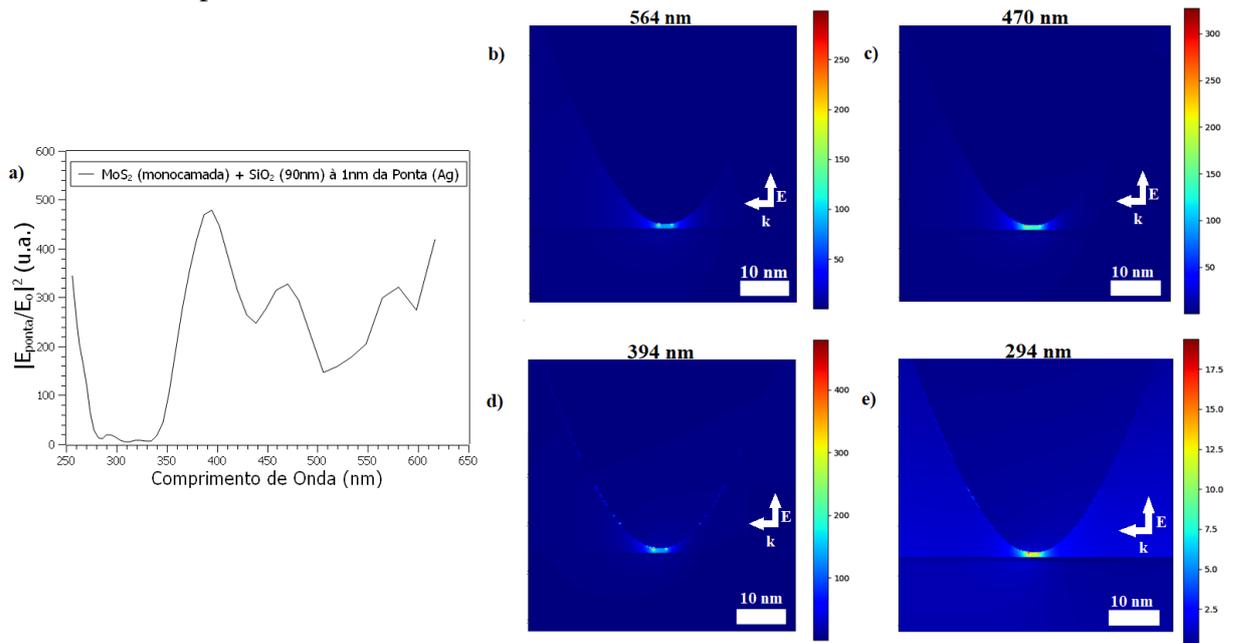
Desse modo, a comparação entre os fatores de amplificação para diferentes substratos para distâncias chaves é apresentada na Figura 28.

Figura 25 – Resultados da simulação com a monocamada de MoS₂ a 1 nm da ponta de prata. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), tem-se o fator de amplificação do sinal elétrico em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c) e d), são mostradas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 564 nm, 459 nm e 387 nm.



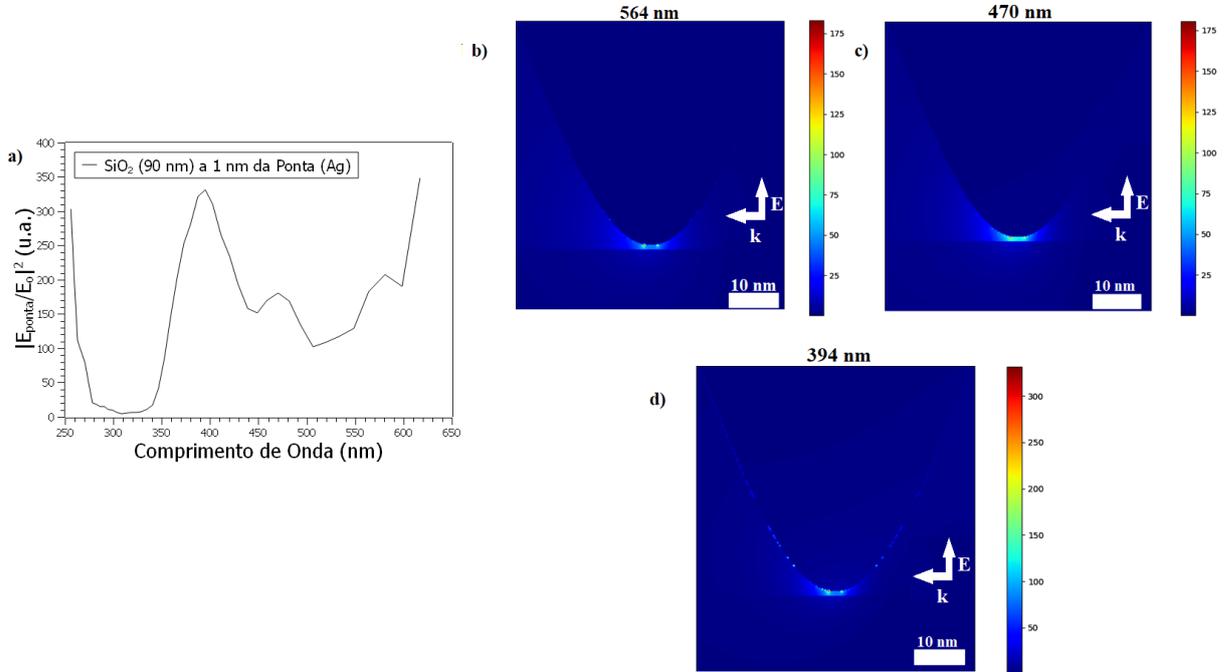
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 26 – Resultados da simulação com a monocamada de MoS₂ sobre o substrato de SiO₂, a 1 nm da ponta de prata. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), tem-se o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c), d) e e) são exibidas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 564 nm, 470 nm, 394 nm e 294 nm.



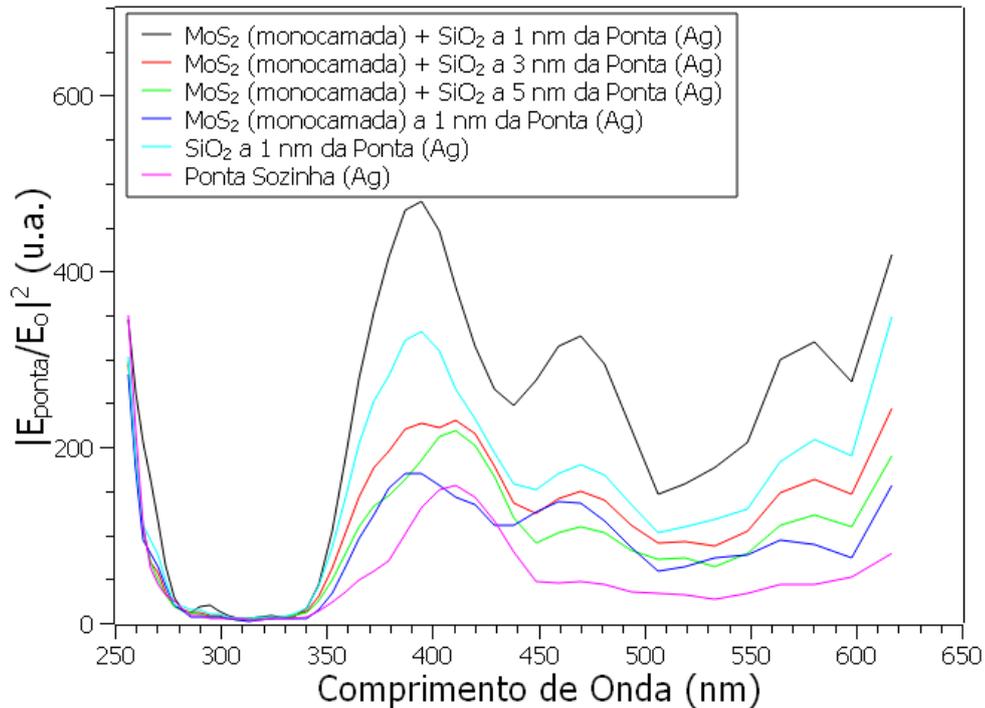
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 27 – Resultados da simulação com o substrato de SiO₂ a 1 nm da ponta de prata. As setas indicam a direção de incidência e a polarização da fonte. Na imagem a), tem-se o fator de amplificação em função do comprimento de onda. Nas imagens b), c) e d) são apresentadas as distribuições das intensidades dos campos elétricos nos comprimentos de onda de, respectivamente, 564 nm, 470 nm e 394 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 28 – Comparação entre fatores de amplificação para diferentes configurações entre a ponta de prata e os substratos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

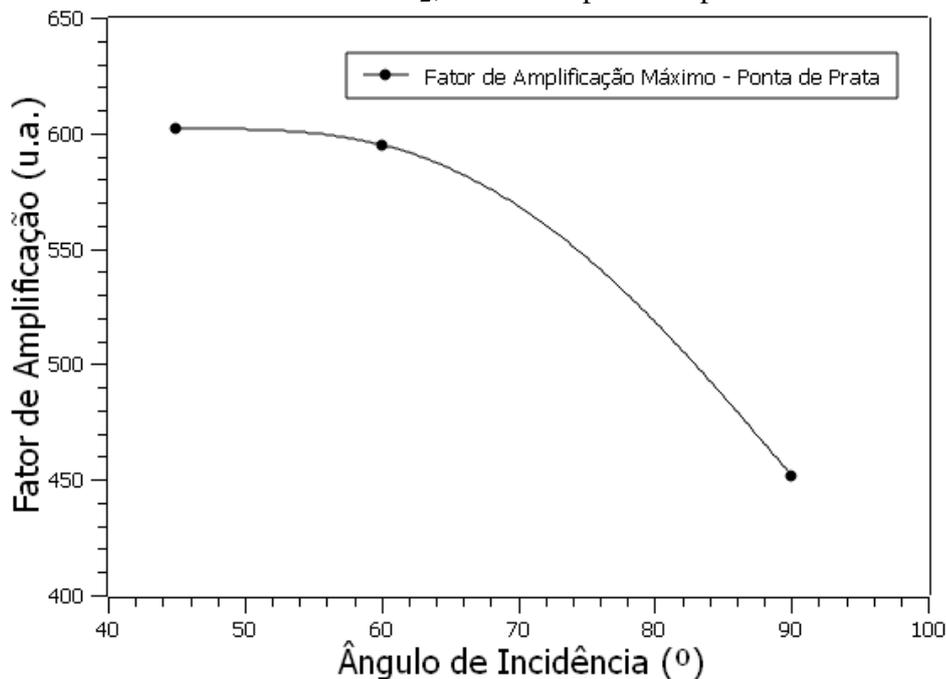
Portanto, para a interação da monocamada sobre o SiO_2 com a ponta de prata, à distância de 1 nm (Figura 28, curva preta), os picos localizam-se em 564 nm, 470 nm, 394 nm e 294 nm. À 3 nm (Figura 28, curva vermelha), o pico em 294 nm desaparece, enquanto outro em 411 nm toma forma. À 5 nm (Figura 28, curva verde), o pico em 394 nm também desaparece completamente, enquanto o de 411 nm se mantém. Este pico está associado a ponta sozinha (Figura 28, curva rosa).

No caso da curva referente ao bloco de SiO_2 a 1 nm da ponta de prata (Figura 28, curva azul claro), os picos encontram-se em 564 nm, 470 nm e 394 nm. Já para a monocamada a 1 nm da ponta (Figura 28, curva azul escuro), os picos estão em 564 nm, 459 nm e 387 nm.

Assim, observa-se que, apesar da interação relativa à monocamada sobre o SiO_2 possuir a amplificação do sinal mais forte do que às relativas a esses materiais sozinhos, os picos de amplificação referentes ao bloco de SiO_2 dominam sobre os do MoS_2 .

Finalmente, diferentes ângulos de incidência para a fonte foram analisados para o substrato de monocamada sobre o bloco de SiO_2 a 1 nm da ponta. A Figura 29 compara os fatores de amplificação máximos para cada ângulo. Novamente, assim como na Figura 24, para a ponta de ouro, os fatores crescem com as inclinações.

Figura 29 – Comparação entre fatores de amplificação máximos para diferentes ângulos de incidência da fonte. Em todos os casos, a configuração utilizada foi o substrato de monocamada de MoS_2 sobre um bloco de 90 nm de SiO_2 , a 1 nm da ponta de prata.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

4.4 Discussão

A implementação do modelo LD não é só utilizada pelo Meep, mas também em outros pacotes de FDTD, justamente por sua fácil execução e estabilidade numérica (LEHMANN, 2015). No entanto, por vezes esse modelo acaba apresentando a informação incompleta em relação à função dielétrica (MUKHERJEE *et al.*, 2015), como é o caso da Figura 17: apesar da localização dos picos coincidir com a literatura utilizada neste trabalho, especialmente Li *et al.* (LI *et al.*, 2014), as intensidades, principalmente na parte imaginária da função dielétrica, não estão de pleno acordo. Desse modo, tais diferenças na função dielétrica certamente podem explicar os desvios observados para a reflectância e a absorbância. Além disso, outras possíveis explicações envolvem a parte computacional, como o tamanho finito da célula de simulação e a quantidade limitada de poder de processamento e memória disponíveis.

Como citado na Seção 2.3, o TERS tem seu funcionamento baseado no conceito de plásmons, principalmente plásmons de superfície localizados, que são originados das oscilação de elétrons na superfície de um metal causada por uma radiação incidente. Essa oscilação localizada intensifica os campos elétricos no ápice da sonda metálica, o que é exatamente o observado na Figura 19, referente às simulações com as pontas sozinhas. Os picos de intensidades estão localizados em 564 nm, para a ponta de ouro; e em 564 nm, 470 nm e 411 nm para a ponta de prata. Os comprimentos de onda em que ocorrem as amplificações máximas nas superfícies desses dois materiais (564 nm para o ouro, e 411 nm para a prata) são consistentes com os de nanopartículas de 60 nm de ouro (aproximadamente 520 nm) e de prata (aproximadamente 390 nm) (SARID; CHALLENGER, 2010), com os desvios para o vermelho dos picos referentes às pontas em relação aos das nanopartículas podendo ser explicados através das suas diferentes geometrias, o que vai influenciar nas frequências de ressonância dos plásmons de superfície (RITCHIE, 1957; VINCENT *et al.*, 2011). É interessante notar que, no caso da ponta de prata, além da amplificação máxima se localizar no seu ápice, ela também está situada ao longo de sua superfície, o que também é observado para a ponta de ouro, em menor escala. Isto é consequência direta da discretização do domínio computacional, e pode ser solucionada por meio do aumento do parâmetro de resolução, aumentando também consideravelmente o tempo de simulação.

Ainda, essa amplificação dos campos pode ser otimizada por meio do acoplamento dos plásmons de superfície da ponta e do substrato. Mesmo sendo um dielétrico, o substrato de SiO₂ introduz um fator de amplificação considerável quando interage com as pontas, como mostrado nas Figuras 22 e 27. É esperado que, utilizando materiais metálicos como substratos,

as ampliações sejam ainda maiores (STADLER *et al.*, 2013). Também, é importante observar que, com a inserção do SiO₂, não há nenhuma alteração significativa nas posições dos picos para as simulações com a ponta de ouro, e um leve desvio para o azul do pico de intensidade máxima associado à ponta de prata, passando de 411 nm para 394 nm. Já a amostra de monocamada de MoS₂ apresenta picos próprios que são mais facilmente detectáveis e evidenciados utilizando a ponta de ouro.

Nos experimentos de TERS, o arranjo comumente utilizado para o estudo de amostras opacas é o que o conjunto ponta-amostra é iluminado lateralmente, de tal modo que a polarização da onda incidente seja linear e esteja ao longo do eixo da ponta. Alguns ângulos incidência implementados podem variar de 45° (LI *et al.*, 2018) a 55° (SABANÉS *et al.*, 2016). Teoricamente, seria esperado que, nesse caso, a amplificação do sinal elétrico seja máxima quando o campo incide fazendo um ângulo de 90° com o eixo da ponta. Porém, não é isso que foi observado nas simulações (Figuras 24 e 29), onde, na verdade, a introdução de uma inclinação na incidência da fonte ocasionou no aumento do fator de amplificação. A possível explicação para esse fenômeno envolve a pequena distância entre a ponta e o substrato. O campo total vertical localizado no vão entre os dois é altamente afetado pelos campos incidente e refletido. À medida que em que a fonte incide perpendicularmente ao eixo da ponta, a amplitude do campo vertical refletido é máxima, mas a sua fase é oposta ao o do campo incidente, e essa interferência causa uma intensidade diminuída na superfície do substrato (MARTIN; GIRARD, 1997).

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi apresentada uma aplicação do método FDTD através do *software* Meep, permitindo a modelagem de um ambiente computacional que simule a disposição experimental de sonda e excitação de TERS, utilizada para a caracterização de nanomateriais. As simulações analisadas foram os efeitos de diferentes distâncias entre duas sondas metálicas, uma de ouro e uma de prata, e diferentes substratos envolvendo a monocamada de MoS₂ e o sólido estendido de SiO₂ na amplificação do sinal elétrico local em função do comprimento de onda.

Os resultados mostram que, a amostra simulada de monocamada de MoS₂ apresenta um perfil de intensificação do sinal elétrico próprio, ao interagir com as duas pontas. Já a introdução do substrato de 90 nm de SiO₂ abaixo da monocamada acentua esse perfil, deixando ele melhor definido, no caso da sonda de ouro. No entanto, para a situação com a ponta de prata, o substrato acaba cobrindo os picos relativos à monocamada, ao invés de os evidenciar. Ainda, a verificação da distribuição da intensidade dos campos elétricos no ambiente computacional junto às estruturas simuladas comprova que a amplificação máxima encontra-se, de fato, abaixo do ápice da ponta. Portanto, conclui-se que o ambiente de simulação é satisfatório, apesar de ser inerentemente limitado, por possuir apenas duas dimensões.

Como perspectivas futuras, mais análises serão feitas variando outros parâmetros da ponta, como, por exemplo, o raio do ápice e a introdução de possíveis deformações superficiais. Ainda, espera-se realizar as simulações discutidas até então em um ambiente tridimensional e, de modo a aproximar mais o ambiente computacional com o aparato experimental do laboratório de TERS da UFC, também almeja-se a implementação das fontes dos campos elétricos incidentes de maneira que eles possuam a polarização radial.

REFERÊNCIAS

- ANSARI, N.; GHORBANI, F.; MORADI, M. Investigation of the gauss model on improvement of permittivity and optical absorption of tmdc monolayers in the visible spectrum. **Journal of Research on Many-body Systems**, Shahid Chamran University of Ahvaz, v. 8, n. 16, p. 1–11, 2018.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [S. l.]: Cengage Learning, 1976.
- BONACCORSO, F.; SUN, Z.; HASAN, T.; FERRARI, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. **Nature Photonics**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 9, p. 611–622, 2010.
- CHENG, R.; JIANG, S.; CHEN, Y. e. Few-layer molybdenum disulfide transistors and circuits for high-speed flexible electronics. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2014.
- EUGENE, H. **Optics**. 4^o. ed. [S. l.]: Addison-Wesley, 2002.
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, R.; SONNERFRAUD, Y.; FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ, A.; GIANNINI, V.; MAIER, S. Design considerations for near-field enhancement in optical antennas. **Contemporary Physics**, Taylor Francis, v. 55, n. 1, p. 1–11, 2014.
- HE, Z.; VORONINE, D. V.; SINYUKOV, A. M.; LIEGE, Z. N.; BIRMINGHAM, B.; SOKOLOV, A. V.; ZHANG, Z.; SCULLY, M. O. Tip-enhanced raman scattering on bulk MoS₂ substrate. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, IEEE, v. 23, n. 2, p. 113–118, 2017.
- HSU, C.; FRISENDA, R.; SCHMIDT, R.; ARORA, A.; VASCONCELLOS, S. de; BRATSCHITSCH, R.; ZANT, H. S. J. van der; CASTELLANOS-GOMEZ, A. Thickness-dependent refractive index of 1L, 2L, and 3L MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂. **Advanced Optical Materials**, Wiley-VCH, v. 7, n. 13, p. 1900239 1–6, 2019.
- JACKSON, J. **Classical Electrodynamics**. 3^o. ed. New York: Wiley, 1999. 104-107 p.
- JARIWALA, D.; SANGWAN, V. K.; LAUHON, L. J.; MARKS, T. J.; HERSAM, M. C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. **ACS Nano**, American Chemical Society, v. 8, n. 2, p. 1102–1120, 2014.
- KUC, A.; ZIBOUCHE, N.; HEINE, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 83, n. 24, p. 245213–1 – 245213–4, 2011.
- LEHMANN, C. **Plasmonic enhancement in graphene: A resonance Raman study**. Tese (Doctor Rerum Naturalium) – Fachbereich Physik, Freien Universität Berlin, Berlin, 2015.
- LEMME, M.; ECHTERMEYER, T.; BAUS, M.; KURZ, H. A graphene field-effect device. **IEEE Electron Device Letters**, IEEE, v. 28, n. 4, p. 282–284, 2007.
- LEVEQUE, R. J. **Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-state and time-dependent problems**. Philadelphia: SIAM, 2007.
- LI, H.; WU, J.; HUANG, X.; LU, G.; YANG, J.; LU, X.; XIONG, Q.; ZHANG, H. Rapid and reliable thickness identification of two-dimensional nanosheets using optical microscopy. **ACS Nano**, American Chemical Society, v. 7, n. 11, p. 10344–10353, 2013.

- LI, X.; LIU, Y.; ZENG, Z.; WANG, P.; FANG, Y.; ZHANG, L. Investigation on tip enhanced raman spectra of graphene. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 190, p. 378–382, 2018.
- LI, Y.; CHERNIKOV, A.; ZHANG, X.; RIGOSI, A.; HILL, H. M.; ZANDE, A. M. van der; CHENET, D. A.; SHIH, E.; HONE, J.; HEINZ, T. F. Measurement of the optical dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 90, n. 15, p. 205422–1 – 205422–6, 2014.
- MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and applications**. [S. l.]: Springer, 2007.
- MARTIN, O. J. F.; GIRARD, C. Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 70, n. 6, p. 705–707, 1997.
- MATTHEISS, L. F. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 8, n. 8, p. 3719–3740, 1973.
- MISHUK, M. N.; RAHMAN, S.; HOQUE, M. A. Comparative analysis of fdfd intensity profile of 2d and noble materials for ters application. In: **TENCON 2018 - 2018 IEEE Region 10 Conference**. [S. l.: s. n.], 2018. p. 0276–0281.
- MUKHERJEE, B.; TSENG, F.; GUNLYCKE, D.; AMARA, K.; EDA, G.; SIMSEK, E. Complex electrical permittivity of the monolayer molybdenum disulfide (MoS₂) in near uv and visible. **Optical Materials Express**, Optical Society of America, v. 5, n. 2, p. 447–455, 2015.
- NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, American Physical Society, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- NICKLAUS, M. **Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Nanoelectronics**. [S. l.]: Verlag: books on demand, 2014.
- NOVOTNY L.; HECHT, B. **Principles of Nano-Optics**. [S. l.]: Cambridge University Press., 2012.
- ORFANIDIS, S. J. **Electromagnetic Waves and Antennas**. [S. n.], 2016. v. 1. Disponível em: <https://www.ece.rutgers.edu/~orfanidi/ewa/>. Acesso em: 25 mar. 2021.
- OSKOOI, A. F.; ROUNDY, D.; IBANESCU, M.; BERMEL, P.; JOANNOPOULOS, J.; JOHNSON, S. G. Meep: A flexible free-software package for electromagnetic simulations by thefdtd method. **Computer Physics Communications**, Elsevier, v. 181, n. 3, p. 687–702, 2010.
- PACHECO, P. **An Introduction to Parallel Programming**. [S. l.]: Morgan Kaufmann Publishers Inc., 2011.
- PEKEL, Ü.; MITTRA, R. An application of the perfectly matched layer (PML) concept to the finite element method frequency domain analysis of scattering problems. **IEEE Microwave and Guided Wave Letters**, IEEE, v. 5, n. 8, p. 258–260, 1995.
- PITARKE, J.; SILKIN, V.; CHULKOV, E.; ECHENIQUE, P. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 70, n. 1, p. 1–87, 2006.

- RADISAVLJEVIC, B.; RADENOVIC, A.; BRIVIO, J.; GIACOMETTI, V.; KIS, A. Single-layer MoS₂ transistors. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 147–150, 2011.
- RAKIĆ, A. D.; DJURIŠIĆ, A. B.; ELAZAR, J. M.; MAJEWSKI, M. L. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. **Applied Optics**, Optical Society of America, v. 37, n. 22, p. 5271 – 5283, 1998.
- RAMAN, C.; KRISHNAN, K.; CHEN. A new type of secondary radiation. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.
- RITCHIE, R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films. **Physical Review**, American Physical Society, v. 106, n. 5, p. 874–881, 1957.
- SABANÉS, N. M.; DRIESSEN, L. M. A.; DOMKE, K. F. Versatile side-illumination geometry for tip-enhanced raman spectroscopy at solid/liquid interfaces. **Analytical Chemistry**, American Chemical Society, v. 88, n. 14, p. 7108–7114, 2016.
- SARID, D.; CHALLENGER, W. **Modern Introduction to Surface Plasmons**. New York: Cambridge University Press, 2010. 206 p.
- SCHUMACHER, A.; SCANDELLA, L.; KRUSE, N.; PRINS, R. Single-layer MoS₂ on mica: Studies by means of scanning force microscopy. **Surface Science Letters**, Elsevier, v. 289, n. 1-2, p. L595–L598, 1993.
- SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.
- STADLER, J.; OSWALD, B.; SCHMID, T.; ZENOBI, R. Characterizing unusual metal substrates for gap-mode tip-enhanced raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, John Wiley Sons, v. 44, n. 2, p. 227–233, 2013.
- STERN, E.; FERRELL, R. Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas. **Physical Review**, American Physical Society, v. 120, n. 1, p. 130–136, 1960.
- STÖCKLE, M.; SUH, Y.; DECKERT, V.; ZENOBI, R. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced raman spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 318, n. 1-3, p. 131–136, 2000.
- SULLIVAN, D. M. **Electromagnetic Simulation Using The FDTD Method**. [S. l.]: Wiley–Blackwell, 2000.
- VIAL, A.; GRIMAULT, A.-S.; MACÍAS, D.; BARCHIESI, D.; CHAPELLE, M. Lamy de la. Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 71, n. 8, p. 1–7, 2005.
- VINCENT, R.; JUARISTI, J. I.; APELL, P. Geometry and surface plasmon energy. **arXiv: Materials Science**, 2011.
- WEBSTER, A. **Notes on Metals in MEEP**. 2011. Disponível em: http://falsecolour.com/aw/meep_metals/meep-metals.pdf. Acesso em: 11 mar. 2021.

- XU, M.; LIANG, T.; SHI, M.; CHEN, H. Graphene-like two-dimensional materials. **Chemical Reviews**, American Chemical Society, v. 113, n. 5, p. 3766–3798, 2013.
- YANG, Z.; AIZPURUA, J.; XU, H. Electromagnetic field enhancement in ters configurations. **Journal of Raman Spectroscopy**, John Wiley Sons, v. 40, n. 10, p. 1343–1348, 2009.
- YEE, K. S. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, IEEE Antennas Propagation Society, AP-14, n. 3, p. 302–307, 1966.
- YIN, Z.; LI, H.; JIANG, L.; SHI, Y.; SUN, Y.; LU, G.; ZHANG, Q.; CHEN, X.; ZHANG, H. Single-layer MoS₂ phototransistors. **ACS Nano**, American Chemical Society, v. 6, n. 1, p. 74–80, 2012.
- ZHANG, J.; YOUSSEF, A.; DÖRFLER, G.; MERLEN, A.; RUEDIGER, A. Sample induced intensity variations of localized surface plasmon resonance in tip-enhanced raman spectroscopy. **Optics Express**, Optical Society of America, v. 28, n. 18, p. 25998–26006, 2020.
- ZYGIRIDIS, T. T. A short review of FDTD-based methods for uncertainty quantification in computational electromagnetics. **Mathematical Problems in Engineering**, Hindawi Publishing Corporation, v. 1, n. 1, 2017.

APÊNDICE A – PARÂMETROS DA FUNÇÃO DIELÉTRICA DESCRITA A PARTIR DO MODELO DE LORENTZ-DRUDE DA MONOCAMADA DE MOS₂

No caso de Ansari *et al.*, (ANSARI *et al.*, 2018), a função dielétrica é dada por duas partes,

$$\varepsilon_D(\omega) = -\frac{a_j}{\omega^2 - i\omega b_j} \quad (\text{A.1})$$

e

$$\varepsilon_L(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^k \frac{a_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\omega b_j}, \quad (\text{A.2})$$

respectivamente representando os modelos de Drude e Lorentz.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados para a função dielétrica da monocamada de MoS₂.

ε_∞	$4,4$		
	$\omega_j(\text{eV})$	$a_j (\text{eV}^2)$	$b_j (\text{eV})$
1	0	0,14	0,01
2	1,8	0,04	0,05
3	2,0	0,057	0,11
4	2,7	0,058	0,11
5	2,9	0,23	0,28
6	4,3	3,12	0,78

Fonte: (ANSARI *et al.*, 2018).