



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS**

Flávio Henrique Feres

Efeito de Cavidade de Fônons-Polárítions em Heteroestruturas

Bidimensionais de hBN e G-hBN

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Barbosa Maia

Coorientadores: Dra. Ingrid D. Barcelos e Dr. Raul O. Freitas

Rio Claro – SP

2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Flávio Henrique Feres

Efeito de Cavidade de Fônons-Poláritons em Heteroestruturas

Bidimensionais de hBN e G-hBN

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Barbosa Maia

Coorientadores: Dra. Ingrid D. Barcelos e Dr. Raul O. Freitas

Rio Claro – SP

2020

F349e

Feres, Flávio Henrique

Efeito de cavidade de fônons poláritons em heteroestruturas bidimensionais de bidimensionais de hBN e G-hBN / Flávio Henrique Feres. -- Rio Claro, 2020

60 p. : il. + 1 CD-ROM

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Francisco Carlos Barbosa Maia

Coorientadora: Ingrid David Barcelos

1. Fônons-Poláritons. 2. Materiais Bidimensionais. 3. Infra vermelho. 4. Campo Próximo. 5. Síncrotron. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Flávio Henrique Feres

Efeito de Cavidade de Fônons-Polárítions em Heteroestruturas
Bidimensionais de hBN e G-hBN

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em 13/05/2020

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Francisco Carlos Barbosa Maia

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Prof. Dr. Christiano José Santiago de Matos

Resultado: **Aprovado**

Rio Claro, SP 13 de maio de 2020

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Júlio Cesar e Maria Elizabete, por me mostrarem que através do trabalho duro, da educação, da honra, da humildade, do respeito e do amor é possível partir do vale e alcançar o cume da montanha em algum momento da vida.

A minha namorada, Cleisla Souza que é uma inspiração e meu porto de paz. Agradeço por todo o apoio, paciência, compreensão e companhia nos momentos mais difíceis, que sempre vencemos e venceremos juntos.

Ao meu orientador Dr. Francisco Carlos Barbosa Maia, pelos ensinamentos, pelo companheirismo, pela confiança nos meus trabalhos e por estar sempre muito disposto em passar seu vasto conhecimento com paciência e competência.

Aos companheiros de laboratório: Thiago, Raíssa, Rafael, João, Dr. Ingrid e Dr. Raul por tornarem os meus dias mais alegres e por formarem uma equipe de excelência.

Também a Yves Pretroff, grande cientista que me ensinou uma das definições de ciência, o qual serei sempre grato por ter tido o privilégio de discutir física e alguns de meus humildes resultados.

Ao departamento de Física da Unesp de Rio Claro e aos docentes que lecionaram durante esses anos.

Ao CNPEM e ao LNLS por toda a infraestrutura e suporte.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro ao processo 2018/05425-3.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Resumo

Os fenômenos ópticos de cristais polares de van der Waals, em escala nanométrica, ocorrem majoritariamente via formação de poláritons, que são *quasi*-partículas originárias do acoplamento entre fótons e ressonâncias fundamentais da matéria. Existem diferentes tipos de poláritons, classificados de acordo com a interação luz-matéria: plasmons-poláritons, éxcitons-poláritons, mágnons-poláritons e fônons-poláritons. O presente trabalho concentra-se no estudo de fônons-poláritons, confinados em cristais de espessura nanométrica de nitreto de boro hexagonal (hBN), que possui ressonâncias fonônicas no infravermelho médio. O hBN é um cristal hiperbólico que suporta fônons-poláritons hiperbólicos (HP² de *hyperbolic phonon-polaritons*). A natureza hiperbólica do hBN permite o confinamento de luz na nanoescala por meio de modos HP² com comprimento de onda subdiferenciais. Esses modos são evanescentes, ou seja, não se propagam no espaço livre. No entanto, são modos confinados no volume do cristal onde se propagam com alto momentum. Desta maneira, apenas técnicas de campo óptico próximo são capazes de detectá-los, como a nano-espectroscopia de infravermelho síncrotron (*Synchrotron Infrared Nano Spectroscopy* - SINS) utilizada neste trabalho. Desta maneira, investigamos a resposta polaritônica de cristais de hBN depositados sobre superfícies planas de ouro (Au). Demonstramos que é possível descrever as ondas HP² como modos eletromagnéticos emitidos por dipolos Hertzianos. Este modelo resultou em uma publicação na revista *Nanoscale*. Estudamos também a influência de diferentes tipos de substratos sobre a propagação das ondas HP²: (i) substratos de anisotropia planar formados por trilhos de Au espaçados por trincheiras de ar e (ii) substratos de anisotropia fora-do-plano, formados por filmes de dióxido de silício depositados sobre Au. No primeiro caso, verificou-se a formação de microcavidades de HP² devido ao descasamento de momento nas interfaces das transições Au-ar. No segundo caso, vimos modulação de momentum e velocidade de grupo dos HP² em função da espessura do filme de SiO₂, estudo o qual foi publicado na revista *ACS Photonics*. Por fim apresentaremos os resultados relacionados com as heteroestruturas de G-hBN/Au. Entendemos que esta dissertação apresenta resultados pioneiros na área de polaritônica de hBN.

Palavras-Chave: Fônons Poláritons, Materiais Bidimensionais, Infra Vermelho Médio, Campo Próximo, Síncrotron

Abstract

Optical phenomena of polar van der Waals crystals, on the nanoscale, occur primarily via polaritons, which are *quasi*-particles originated from the coupling between photons and fundamental resonances of matter. There are different types of polaritons, named according to the presented light-matter interaction: plasmon-polaritons, exciton-polaritons, magnon-polaritons and phonon-polaritons. In this work, we study phonon-polaritons confined in two-dimensional crystals of hexagonal boron nitride (hBN). This crystal pertains to the class of hyperbolic materials, thus, supporting hyperbolic phonon-polaritons (HP²) of subdiffractional wavelength. Hyperbolic polaritons are evanescent modes meaning they are confined to the crystal volume and do not propagate in the free space. Therefore, only near field techniques are able to detect the HP² waves as the Synchrotron Infrared Nano Spectroscopy (SINS) utilized in this work. By means of SINS, we investigate first the hBN polaritonic response on gold (Au) flat substrates by proposing the Hertzian dipole antenna (*HDA*) modelling to characterize the HP² waves. We have recently published this novel approach in journal *Nanoscale*. Additionally, we study the influence of different type of substrates on HP² waves propagation: (i) in-plane anisotropic substrate composed by Au stripes spaced by Air gaps (Au-Air) and (ii) out-of-plane anisotropic substrate composed by silicon dioxide thin films deposited via sputtering on Au (Au/SiO₂). In the first case, we demonstrate the formation of HP² microcavities due to the momentum mismatch at the Au-Air substrate transitions. In the second case, we show modulation of wavelength and group velocity of HP² modes as function of the SiO₂ thickness. This work presents pioneer results for the polaritonic area in mid-infrared of two-dimensional crystals.

Keywords: Phonon Polariton, 2D materials, Mid Infrared, Near Field, Synchrotron

Lista de Siglas

vdW : van der Waals

hBN : Hexagonal Boron Nitride (Nitreto de Boro Hexagonal)

SiO₂ : Dióxido de Silício

Au : Ouro

G : Grafeno

MoS₂ : Dissulfeto de Molibdênio

MoO₃ : Trióxido de Molibdênio

CVD : Chemical Vapor Deposition (Deposição de vapor químico)

s-SNOM : scattering-Scanning Near-Field Optical Microscopy (Varredura de campo-próximo por espalhamento)

SINS : Synchrotron Infrared Near-Field Spectroscopy (Nano-espectroscopia de infravermelho síncrotron)

AFM : Atomic Force Microscope (Microscópio de Força Atômica)

Nano-FTIR : nano-Fourier Transform Infrared (Nano-espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)

HDA : Hertzian Dipole Antenna (Antena de Dipolo Herztiano)

HP² : Hyperbolic Phonons Polaritons (Fônons Poláritons Hiperbólicos)

HP³ : Hyperbolic Plasmons Phonons Polaritons (Plasmons Fônons Poláritons Hiperbólicos)

SP² : Surface Plasmons Polaritons (Plasmons Poláritons de Superfície)

SP³ : Surface Plasmons Phonons Polaritons (Plasmons Fônons Poláritons de Superfície)

TM : Transversais Magnéticos

TE : Transversais Elétricos

FDTD : Finite Difference Time Domain method (Método de domínio do tempo com diferenças finitas)

BFH : Banda Fotônica Híbrida

Sumário

1	Introdução e Objetivos	1
2	Métodos Experimentais	4
2.1	Construção de amostras 1: Cristais bidimensionais sobre substratos metálicos e/ou dielétricos	4
2.2	Construção de amostras 2: Transferências de cristais bidimensionais	5
2.3	Técnicas de caracterização de campo-próximo	6
2.3.1.	<i>Varredura de campo-próximo por espalhamento (s-SNOM)</i>	6
2.3.2.	<i>Nano-espectroscopia de infravermelho síncrotron (SINS)</i>	8
3	Fundamentação Teórica	10
3.1	Materiais Hiperbólicos	11
3.2	Hiperbolicidade do Nitreto de Boro Hexagonal (hBN)	13
3.3	Funções dielétricas do Ouro (Au) e Dióxido de Silício (SiO ₂)	15
3.4	Relações de Dispersão para os HP ² s.....	16
3.5	Relações de dispersão em heteroestrutura Grafeno-hBN (G-hBN).....	19
3.6	Cálculos de Velocidade de Grupo, Decaimento de Amplitude, Comprimento de Propagação e Tempo de Vida	22
3.7	Modelo para Poláritons de Superfície	22
3.8	Resposta dielétrica “não-propagativa”	24
3.9	Modelo de Antena de Dipolo Hertziano (modelo <i>HDA</i>)	25
4	Resultados	28
4.1	hBN sobre Au: descrevendo um sistema pelo modelo <i>HDA</i>	29

4.2	Microcavidades de hBN sobre trilhos de Au.....	33
4.3	Modulação de modos HP ² em hBN sobre meta-superfícies de Au/SiO ₂	38
4.4	Heteroestruturas de G-hBN	44
5	Conclusões	47
6	Referências	48
7	Anexos	52
7.1	Artigo Publicado: Dipole modelling for a robust description of subdiffractive polariton waves	52
7.2	Artigo Publicado: Acceleration of subwavelength polaritons by engineering dielectric-metallic substrates	53
	53

1 Introdução e Objetivos

A interação da luz com matéria de escala nanométrica origina miríade de fenômenos ópticos estudados pelo recente campo da Nanofotônica¹. No cerne dessa interação, estão presentes os polárítos, que são *quasi*-partículas bosônicas (spin inteiro) que surgem devido ao acoplamento entre fótons e vibrações fundamentais da matéria². No caso de cristais de van der Waals (vdW) e materiais bidimensionais, observam-se polárítos de comprimentos de onda ($\lambda_p = 2\pi/q_p$ em que q_p é o momento no plano do poláríton) menores que os comprimento de onda da excitação ($\lambda_{free} = 2\pi/q_{free}$). Há, portanto, confinamento de luz dado pelo fator $f_{con} = \lambda_{free}/\lambda_p$. De acordo com a literatura,^{3,4} $f_{con} \cong 50$ é o maior reportado para sistemas de hBN sobre substratos dielétricos de dióxido de Silício (SiO₂)³. Em geral, polárítos se propagam em um cristal nanométrico com a formação de modos bem definidos, como em um guia de onda formando ondas estacionárias⁵⁻⁷.

Com respeito aos diferentes tipos de polárítos, os plásmo-polárítos surgem do acoplamento de radiação eletromagnética às oscilações coletivas de cargas livres em metais e semicondutores dopados. Os fônon-polárítos são modos eletromagnéticos acoplados a fônons⁵⁻¹⁰. Existem também o acoplamento entre plasmons e fônons-polárítos, originando modos híbridos¹¹⁻¹³. Há também éxciton-polárítos, quando o a interação Coulombiana do par elétron-buraco participa do acoplamento, mágnon-polárítos, em que a luz se acopla com excitações magnéticas, e polárítos de pares de Cooper, quando este tipo de interação ocorre em substâncias supercondutoras¹⁴⁻¹⁶.

Os fônon-polárítos, núcleo do trabalho, são usualmente estudados em cristais de vdW (cristais bidimensionais) de nitreto de boro hexagonal^{7,9,17} (hBN), enquanto os plásmo-polárítos são amplamente investigados em grafeno¹⁸ (G) e seus híbridos na heteroestrutura G/hBN¹¹⁻¹³. Além do hBN, outros nanocristais também possibilitam o aparecimento de modos fônons-polárítos com grande f_{con} , como o dissulfeto de Molibdênio (MoS₂)¹⁹, o trióxido de Molibdênio (MoO₃)^{20,21} e intrigantemente um material natural utilizado em obras de Aleijadinho²², o Talco²³. Os cristais bidimensionais de vdW podem ser obtidos por meio de esfoliação mecânica ou por meio de crescimento CVD (*Chemical Vapor Deposition*), possuindo poucos nanômetros de espessura, uma vez que são constituídos por algumas camadas atômicas de material²⁴.

Para estudo de fenômenos polaritônicos em nanocristais, utiliza-se a técnica conhecida como s-SNOM²⁵ (*scattering-Scanning Near-Field Optical Microscopy* de conhecido acrônimo s-SNOM usado no decorrer do texto) que permite acessar fenômenos ópticos com resolução nanométrica, por meio da nano-focalização de ondas de excitação de baixo momento (q_{free}) no ápice de uma ponta de um microscópio de força atômica atômica (*Atomic Force Microscope* de conhecido acrônimo AFM usado no decorrer do texto). A nano-focalização gera um campo evanescente de alto confinamento de luz, ao redor do ápice da ponta, denominado campo-próximo (S_{nf}). Devido ao fenômeno de S_{nf} , a ponta de AFM utilizada em s-SNOM possui agora capacidade de excitar ondas eletromagnéticas de grande momento, proporcional ao inverso do raio da ponta ($q_{tip} \sim 1/a$)¹⁸. Em geral, a ordem de grandeza de q_{tip} é compatível com o momento de polárítos q_p confinados em cristais ($q_{tip} \sim q_p \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Portanto s-SNOM mostra-se ser uma técnica eficaz para a excitação e sondagem de fenômenos ópticos com grande f_{con} ¹⁸. Em s-SNOM utiliza-se lasers como fonte

de excitação, sendo possível realizar imageamento de fenômenos polaritônicos em nano escala. Empregando luz síncrotron como fonte de excitação de banda-larga, deriva-se do s-SNOM uma técnica denominada SINS²⁶⁻²⁸ (*Synchrotron Infrared Nano Spectroscopy*), diferenciando-se então apenas pela fonte de excitação. Em SINS é possível realizar nano-espectroscopia de infravermelho (nano-FTIR) e imagens hiperespectrais (imagens químicas)²⁸.

Nosso estudo se concentrou, primeiramente, na descrição da atividade fônons-polárítons de hBN depositados sobre um substrato plano, no caso Au (hBN/Au). No estudo, propomos um novo modelo para explicar a emissão e a propagação das ondas de fônons-polárítons ao longo do cristal. Basicamente, entendemos que nos locais do cristal, em que existe alta densidade de S_{nf} , como abaixo no ápice ponta de s-SNOM e nas bordas do cristal, surgem polarizações locais que podem ser representadas por antenas dipolares hertzianas (*Hertzian Dipole Antennas, HDA*). É mostrado que o modelo *HDA* não somente é capaz de extrair propriedades ópticas balizares, como momento complexo e velocidade de grupo, como também é auto-consistente porque gera amplitude e fase do campo elétrico polaritônico em boa concordância com as medidas de SINS. O modelo *HDA* é também eficaz na simulação de imagens hiperespectrais bidimensionais de ondas, reproduzindo bem os experimentos. Nosso modelo apresenta custo computacional mínimo com resultados produzidos em minutos sendo que horas são necessárias por softwares comerciais de simulação (COMSOL e Lumerical, por exemplo).

Após estudo de um sistema hBN/substrato empregando o modelo proposto, propusemos analisar o efeito de substrato nos modos fônons-polárítons presentes no cristal. Prosseguimos então, provocando dois tipos de alterações no substrato, sendo o primeiro caso um substrato com anisotropia no-plano e um segundo caso com anisotropia fora-do-plano. Para estudo do primeiro sistema, foi depositado um cristal de hBN sobre filetes de Au (com largura de 2 μm), espaçados por gaps de ar (com 1,9 μm de largura). Esse sistema permite analisar com clareza a influência de substratos metálicos (Au) e dielétricos (ar) em modos de fônons-polárítons confinados em hBN. Utilizando-se do modelo *HDA* para extração e simulação de dados, foi possível verificar o efeito direto dos diferentes nos valores de q_p . O estudo do efeito de substrato, com anisotropia fora-do-plano, foi realizado utilizando-se um cristal de hBN depositado sobre uma metasuperfície composta por um filme fino de SiO_2 , com espessura bem definida, sobre um substrato de Au. Nesse caso, verificou-se que os valores de q_p são fortemente dependentes da espessura de SiO_2 depositada, demonstrando sintonização do comprimento de onda dos fônons-polárítons. Além disso, verificou-se também a alteração da velocidade de grupo dos polárítons, levando a exóticas consequências como a aceleração de fônons-polárítons em cristais, efeito que foi confirmado posteriormente por meio de simulações no software Lumerical. Finalizamos o capítulo de resultados apresentando a previsão teórica da formação de bandas fotônicas híbridas em um hiper cristal formado por um arranjo periódico de G-hBN depositado sobre Au.

O trabalho primeiramente apresenta os métodos utilizados para fabricação das amostras, seguido da descrição da técnica de caracterização óptica SINS (capítulo 2). Em seguida, estão apresentadas as abordagens teóricas utilizadas para a descrição dos fenômenos físicos observados (capítulo 3). Por fim, apresentamos os resultados obtidos nos sistemas propostos (capítulo 4) bem como a conclusão do trabalho (capítulo 5).

Os resultados abordados na primeira parte do trabalho, relacionados ao sistema hBN/Au utilizando a abordagem *HDA*, foram publicados na revista *Nanoscale*⁵. Já os resultados relacionados a sintonização de modos polaritônicos em

hBN sobre metasuperfície como substratos foram publicados na revista *ACS Photonics*. Os artigos publicados encontram-se anexos nas seções 7.1 e 7.2, respectivamente.

2 Métodos Experimentais

A capítulo 2 está destinada a apresentação das técnicas experimentais utilizadas durante o trabalho. Primeiramente será apresentado o método para obtenção de cristais bidimensionais, depositados sobre substratos de superfícies planas (seção 2.1). Em seguida, apresentamos métodos de transferência de cristais para a fabricação de amostras com maior grau de complexidade (seção 2.2). Por fim, uma descrição detalhada da técnica SINS utilizada para caracterização óptica das amostras (seção 2.3).

2.1 Construção de amostras 1: Cristais bidimensionais sobre substratos metálicos e/ou dielétricos

Cristais de materiais bidimensionais (2D) podem ser obtidos por meio de esfoliação mecânica do floco do material desejado^{24,30} (**Figura 2.1 a**). Os cristais obtidos são posteriormente depositados sobre um substrato plano (**Figura 2.1 b**), no caso do presente trabalho, sobre os respectivos substratos Au e SiO₂. Os substratos de ouro são formados por uma placa de 50 x 50 x 1 (largura x comprimento x espessura) mm³ de Si recoberta com filme de 100nm de Au. Substratos de Sílica são formados por uma placa de 50 x 50 x 1 mm³ de Si com uma cobertura de 300 nm de SiO₂.

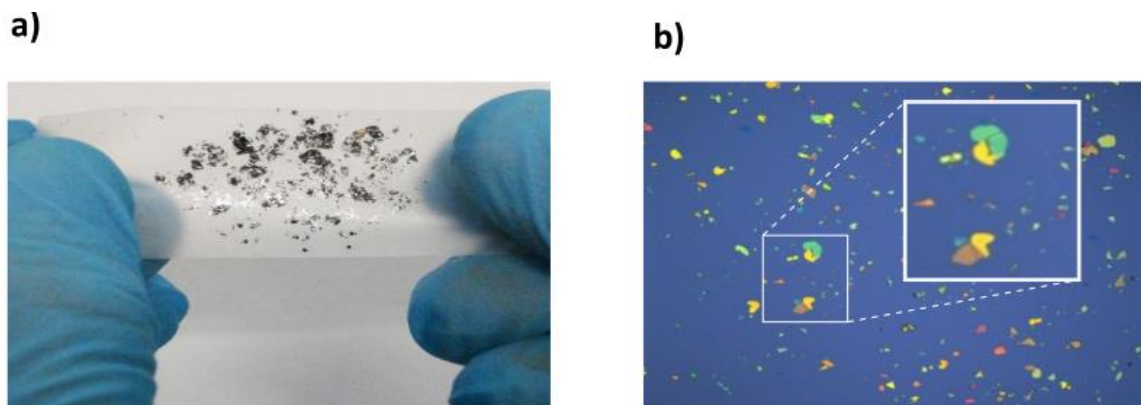


Figura 2.1- a) esfoliação mecânica de cristais bidimensionais. A fotografia apresenta flocos de grafite que foram esfoliados para obtenção de cristais de vdW e grafeno. b) cristais bidimensionais de hBN, observados por meio de microscopia óptica, com espessura na ordem 100 nm, esfoliados mecanicamente, com diferentes espessuras depositados sobre um substrato de SiO₂.

2.2 Construção de amostras 2: Transferências de cristais bidimensionais

Para construção de amostras que necessitam do empilhamento/deposição de materiais bidimensionais em locais específicos, foi utilizada a técnica detalhada na referência³¹, e ilustrada na **Figura 2.2**. As transferências foram realizadas no laboratório de microfabricação do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

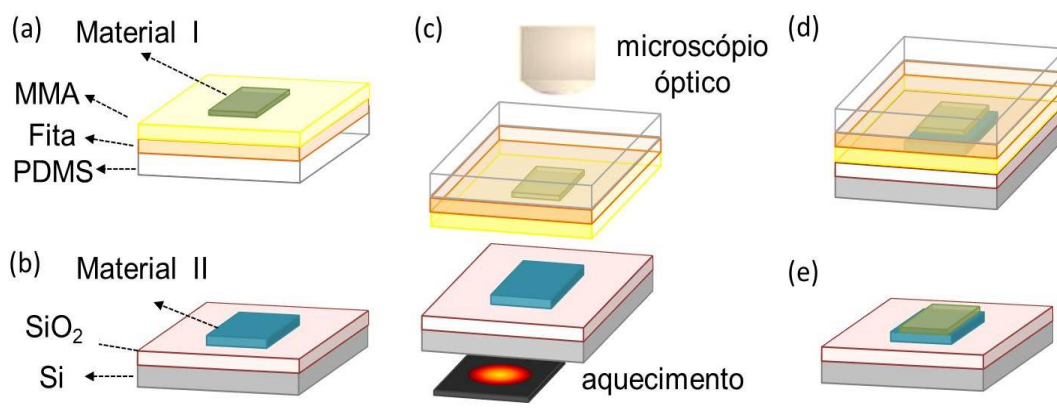


Figura 2.2- Etapas do processo de transferências materiais 2D: em (a) e (b) esquema da membrana transparente com o material I e do substrato com o material II, respectivamente. Etapas do processo de transferência: (c) aquecimento do material II até 120°C, aproximação com ajuste da posição relativa entre os materiais I e II até que sejam sobrepostos em contato (d) formando a heteroestrutura (e). A amostra é, posteriormente, limpa em acetona aquecida e tratada termicamente.

Concisamente, determinado material 2D (material I, **Figura 2.2** a) é esfoliado sobre uma membrana transparente composta por camadas de silicone, fita adesiva transparente e dupla camada de polímero MMA (**Figura 2.2** a). Esta membrana deve ser transparente para permitir a visualização do material em um microscópio óptico. A membrana é então posicionada sobre um suporte de vidro e inserida na foto-alinhadora com superfície do material I voltada para baixo (**Figura 2.2** c). O processo de transferência consiste na aproximação do material II (**Figura 2.2** b) em direção ao material I por meio de ajuste de alinhamento das posições relativas via microscópio óptico e micromanipulador da foto alinhadora. No passo seguinte temperatura da placa de aquecimento é elevada a 120°C (**Figura 2.2** c). O material I é sobreposto em contato com o material II. A 120 °C o MMA torna-se viscoso e se descola da membrana, resultando na transferência do Material I sobre o II (**Figura 2.2** d). O aquecimento também favorece o assentamento dos materiais 2D um sobre o outro minimizando a ocorrência de dobras nos cristais 2D. Por fim, o MMA é removido com acetona aquecida e a amostra é termicamente tratada, a 350°C em atmosfera de hidrogênio e argônio, para limpeza de superfície (**Figura 2.2** e).

2.3 Técnicas de caracterização de campo-próximo

2.3.1. Varredura de campo-próximo por espalhamento (s-SNOM)

A caracterização das amostras fabricadas foi realizada por meio das técnicas: microscopia por varredura de espalhamento de campo-próximo (s-SNOM) e nano-espectroscopia de infravermelho síncrotron (SINS). A técnica SINS deriva de s-SNOM, que consiste em um AFM contendo um arranjo óptico acoplado para aquisição do espalhamento da luz de campo-próximo vinda da ponta do AFM que, em geral, tem uma cobertura metálica.

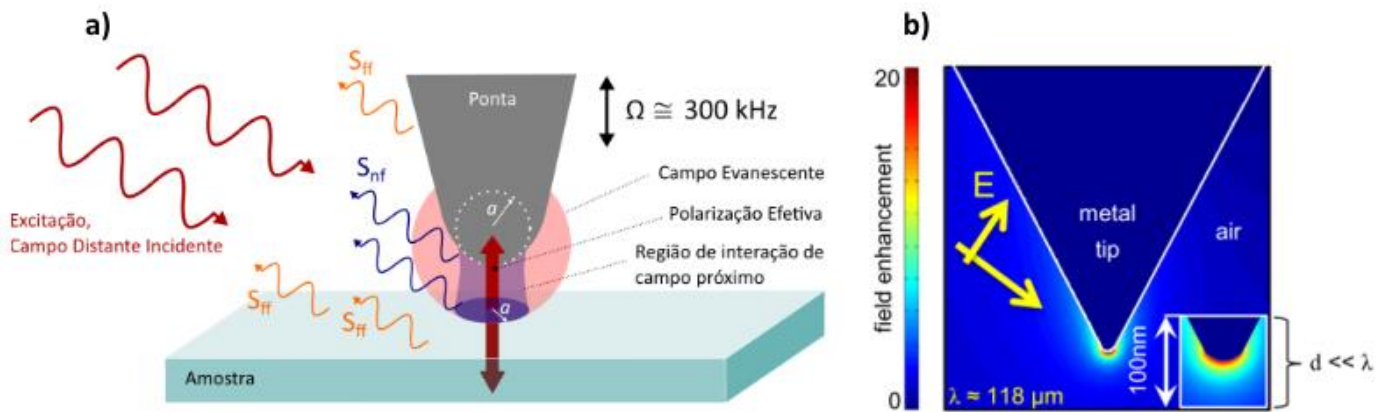


Figura 2.3 – a) Estrutura de campos no sistema ponta-amostra. Estão ilustradas a excitação de campo distante que ilumina uma área muito maior do que o ápice da ponta e o espalhamento S_{ff} . O campo próximo S_{nf} origina-se de uma região de interação entre o ápice da ponta e uma área definida pelo raio r do ápice da ponta. Para a maioria das pontas usadas em s-SNOM, $a \sim 30$ nm. b) simulação numérica da distribuição de campo elétrico de um cone de metal (representando a ponta de AFM), iluminada por radiação de infravermelho $\lambda_{free} = 118 \mu\text{m}$. (imagem retirada da ref³⁵)

Em s-SNOM a luz de excitação - tipicamente, lasers - é focalizada no sistema ponta-amostra. Parte da radiação provoca uma polarização efetiva no sistema, devido em grande parte à separação de cargas na cobertura de metal, aumentando significativamente a densidade de campo eletromagnético local, o campo próximo (S_{nf}), e causando o efeito antena³²⁻³⁴. S_{nf} é (Figura 2.3a e 2.3b), por definição, é um campo eletromagnético evanescente a partir da superfície metálica da ponta. A maior densidade de S_{nf} aparece na região do ápice da ponta, grosseiramente, delimitada por uma esfera de raio a (Figura 2.3b), onde a densidade de cargas elétricas é maior. Na grande maioria dos casos, são usadas pontas com $a \sim 30$ nm. A curtas distâncias da amostra, i. e., distâncias em que a amplitude de S_{nf} ainda não decaiu à $1/e$, a alta intensidade luminosa do ápice da ponta é capaz de polarizar uma região da amostra, aproximadamente e reciprocamente, de raio a . Nota-se que tal região polarizada da amostra depende, sensivelmente, da natureza do material: dielétrico, semicondutor ou metálico e se estes podem apresentar ressonâncias com a radiação de excitação. Lembrando que a ponta, atuando como antena, por sua vez, reconverte, por espalhamento, os campos resultantes das interações com a amostra em luz propagante que chega ao detector. Devido às propriedades dielétricas (incluindo perdas por

ressonâncias e afins) dos materiais utilizados no sistema ponta-amostra, o campo elétrico espalhado que chega ao detector é essencialmente complexo $S = \sigma e^{i\varphi}$, contendo amplitude σ e fase φ bem definidas.

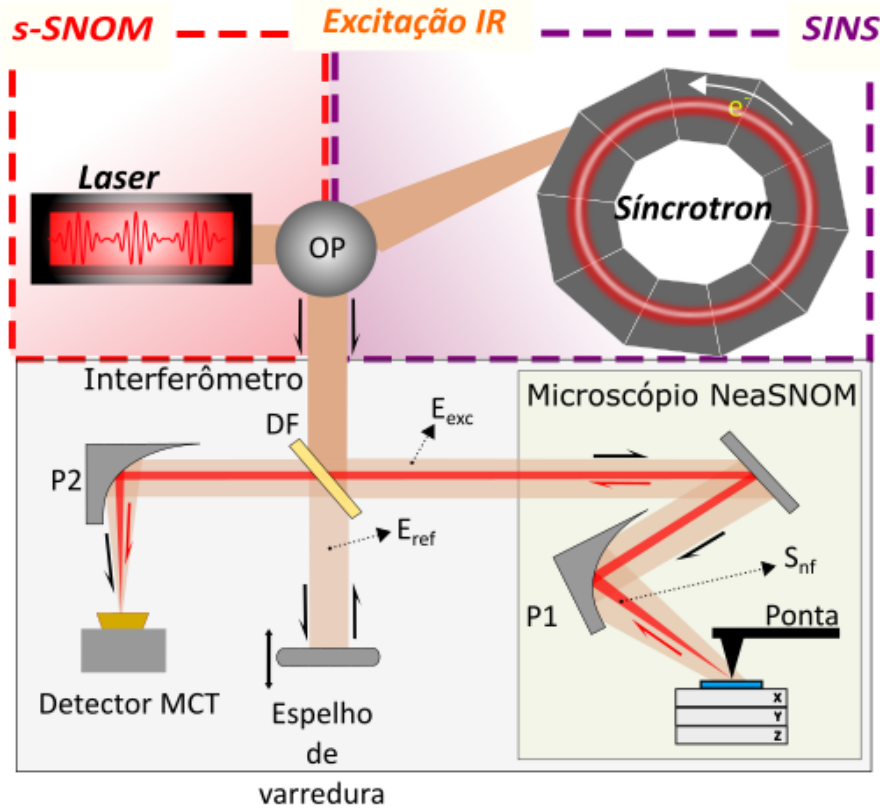


Figura 2.4- Arranjo utilizado em s-SNOM (Laser como fonte de excitação) e em SINS (Síncrotron como fonte de excitação). O diagrama esquemático também ilustra o arranjo utilizado no Laboratório Nacional da Luz Síncrotron (LNLS) na Linha de Nanoespectroscopia de Infravermelho.

A radiação que chega ao detector é composta por campo-próximo retroespalhado (S_{nf}) e campo distante espalhado (S_{ff}) que provém de espalhamentos da região confocal iluminada que é muito maior do que a área do ápice da ponta. Portanto, o campo total espalhado é dado por $S = S_{nf} + S_{ff}$. O campo S é modulado temporalmente devido à dinâmica da ponta, que oscila em modo semi-contato em sua frequência mecânica natural de $\Omega \sim 250$ kHz. Em modo semi-contato, a ponta no sistema ponta-amostra possui altura (h) modulada por $h = A \cos(\Omega t)$, onde $A \sim 80$ nm é amplitude de oscilação mecânica da ponta, **Figura 2.3 a**). Como S possui dependência temporal, pode ser expresso como soma de campos não lineares que são funções dos múltiplos inteiros de Ω

$$S^n = S_{nf} + S_{ff} = \sum_{n=0}^{\infty} S_{nf}^{(n)} \cos(n\Omega t) + \sum_{n=1}^{\infty} S_{ff}^{(n)} \cos(n\Omega t) \quad (2.1)$$

Onde n é a ordem do harmônico³⁵. Como S_{ff} é linear e não possui demodulação temporal para altos harmônicos, é possível negligenciar S_{ff} para $n > 0$, permitindo escrever a equação 2.1 como 2.2

$$S^n = \sum_{n=0}^{\infty} S_{nf}^{(n)} \cos(n\Omega t) + S_{ff}^{(0)} \quad (2.2)$$

Usa-se detecção síncrona, via *lock-in*, para se detectar o campo próximo genuíno $S_{nf}^{(n)}$ correspondente aos altos harmônicos ($n \geq 2$) da luz total espalhada. Em geral, para o regime de infravermelho médio o segundo ou terceiros harmônicos, respectivamente, $S_{nf}^{(2)}$ ou $S_{nf}^{(3)}$, são admitidos como a luz de campo-próximo.

2.3.2. Nano-espectroscopia de infravermelho síncrotron (SINS)

De acordo com o que já dissemos, SINS baseia-se nos fundamentos de s-SNOM descritos acima tendo como excitação, no entato, um feixe de infravermelho (IR) de uma fonte de luz síncrotron. No nosso caso, os experimento de SINS foram realizados na Linha de Nanoespectroscopia de Infravermelho do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)²⁸. No arranjo SINS, conforme mostra a **Figura 2.4**, o feixe IR é extraído do anel de armazenamento, através de uma óptica primária de colimação, e é direcionado para um interferômetro de Michelson construído em arranjo assimétrico^{28,36}. A partir do divisor de feixe (DF), a luz de incidência é dividida nas componentes de excitação E_{exc} e de referência E_{ref} . E_{exc} segue para o microscópio de s-SNOM (NeaSNOM, GmbH), onde é focalizada pelo espelho parabólico P1 no sistema ponta-amostra, definindo o braço fixo do interferômetro. O braço móvel do interferômetro é formado por E_{ref} que se propaga para o espelho de varredura (espelho plano montado sobre um estágio de varredura), retro-reflete e segue na direção colinear à de S^n originado da ponta até o detector de Mercúrio Cadmio Telúrio (MCT, IR-Associates). Portanto, chegam ao detector MCT os campos ópticos S^n e E_{ref} convoluídos, **Figura 2.4**. Conforme é feito FTIR convencional, obtém-se o interferograma desses campos através da varredura espacial de E_{ref} . A transformada de Fourier do interferograma de S^2 (ou S^3) resulta no espectro de σ^2 . Além disso, a interação do campo próximo com o sistema da amostra, também gera uma variação de fase temporal δ na demodulação dos harmônicos em Ω , **Figura 2.5**. A detecção síncrona via *lock-in* (250 kHz) permite identificar δ e assim obter φ^2 . Portanto em SINS, diferentemente de FTIR convencional onde só é possível obter espectros de amplitude σ^2 , obtém-se também a fase φ^2 .

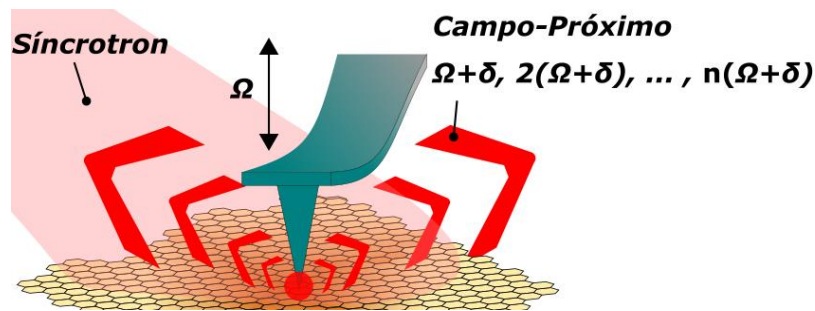


Figura 2.5- Demodulação em altos harmônicos devido a dinâmica da ponta de AFM. Além do campo próximo demodulado em Ω , há uma diferença de fase temporal (δ) presente na interação do campo próximo entre ponta e amostra

De modo geral, em um espectro de SINS no nosso sistema, estende-se com intensidade apreciável desde o corte (*cut-off*) do MCT em 650 cm^{-1} até 3000 cm^{-1} , região espectral em que o efeito antena da ponta e o detector começam a apresentar baixa eficiência.

Em SINS, a varredura espacial de determinada área da amostra, em relação à ponta fixa e alinhada a toda óptica do interferômetro, permite simultaneamente aquisição da topografia de AFM e da imagem de campo próximo com resolução nanométrica (imagem óptica). No caso de iluminação por infravermelho médio, s-SNOM/SINS é considerada, portanto, microscopia sub-difracional visto que a luz espalhada da ponta carrega informação de uma região da amostra cujo raio ~ 30 nm é muito menor do que o comprimento da radiação incidente que varia de 3 a 15 μ m. É possível dizer que, em SINS, acontece uma nano-focalização da radiação vencendo o limite da difração de Abbe, que define a resolução espacial do microscópio óptico (Δx_{min}) como função do comprimento de onda utilizado, dado por $\Delta x_{min} \approx \lambda_{free}/2$ ³⁵. Em microscópios convencionais de infravermelho médio ($\lambda_{free} \sim 10 \mu$ m), a resolução espacial está delimitada na ordem de 5 μ m, não sendo possível resolver estruturas menores (**Figura 2.6**).

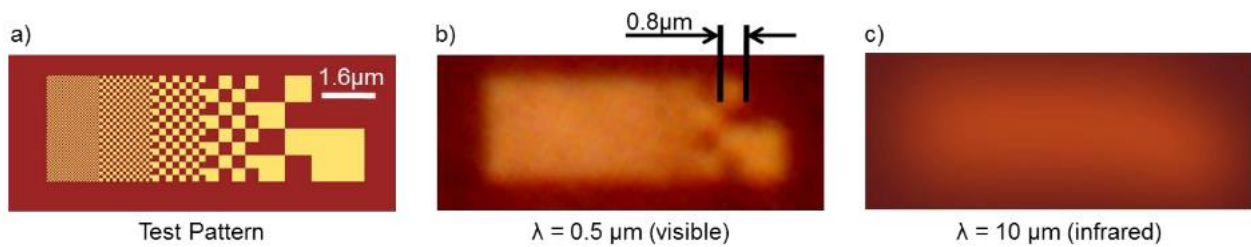


Figura 2.6-Simulações de imageamento limitado pela difração. a) diagrama esquemático de uma amostra padrão para testes, contendo estruturas com diferentes tamanhos (1,6 μ m – 100 nm); b) imagem do padrão utilizando luz visível $\lambda_{free} = 0,6 \mu$ m; c) imagem do padrão utilizando infravermelho médio $\lambda_{free} = 10 \mu$ m (imagens retiradas da ref³⁵)

A partir de SINS, é possível realizar análises espectrais de pontos ou regiões selecionadas via: (i) Imagem óptica de banda-larga integrada (**Figura 2.7 a**) (ii) espectros pontuais (**Figura 2.7 c**): onde a ponta é posicionada sobre determinada região (iii) mapas espectro-espaciais (**Figura 2.7 b**) (Linescans Espectrais): onde são adquiridos os conjunto de espectros ao longo de uma trajetória e (iv) imagens hiperespectrais (**Figura 2.7 d-e**): onde é definida uma área sobre a amostra, segmentando-a em $N \times N$ píxeis, assim obtendo um espectro por pixel no qual pode ser reconstruído para produzir mapas de intensidade de frequências arbitrárias. As imagens hiperespectrais também são conhecidas como imagens químicas.

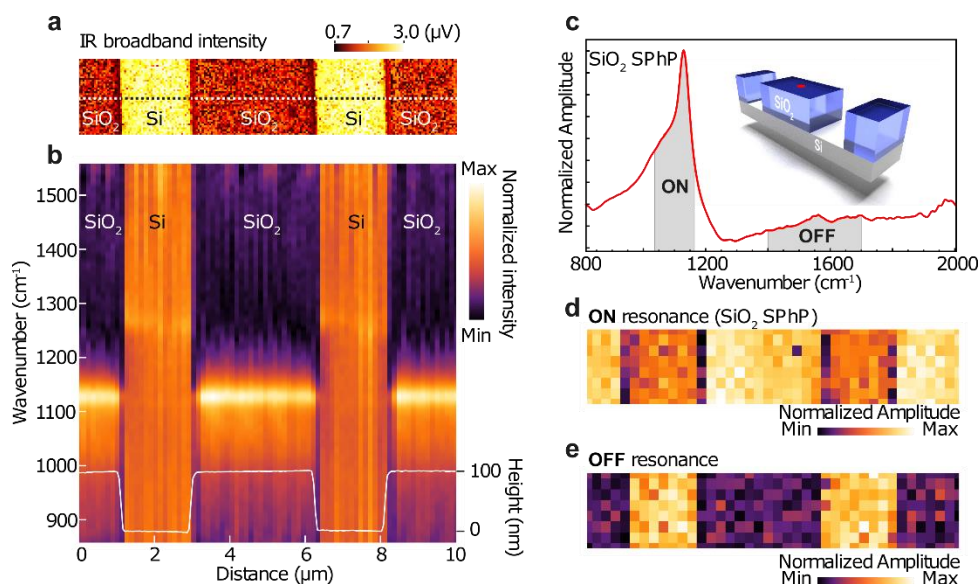


Figura 2.7- SINS de uma amostra composta por substrato de silício (Si) e plataformas de SiO₂: a) Imagem óptica integrada de banda-larga (S^2), b) Mapas espectro espaciais obtido ao longo da linha tracejada mostrada em a), c) espectro pontual obtido sobre a plataforma de SiO₂ (indicado pelo ponto vermelho), d) e e) imagens hiperespectrais obtidas. (Imagem retirada da Ref²⁸)

3 Fundamentação Teórica

Este capítulo apresenta a base teórica necessária para o entendimento da resposta polaritônica dos cristais de hBN, assentados em substratos de Au e SiO₂, quando interrogados via SINS. Ao fato já mencionado aqui de que o hBN suporta fônons-polártons, é adicionada a informação de que eles possuem, naturalmente, uma relação de dispersão hiperbólica de frequência versus momento. Devido a esse fato, os fônons-polártons presentes no hBN são denominados fônons-polártons hiperbólicos (Hyperbolic Phonons Polaritons, HP²). Essa característica hiperbólica é determinante para a compreensão das ondas polaritônicas medidas nos cristais de hBN via SINS. Portanto, o conceito geral de materiais hiperbólicos, definido integralmente em função do tensor de permissividade, é discutido. Em sequência, a hiperbolicidade do hBN é detalhada. As fórmulas analíticas para as permissividades do Au e SiO₂ são mostradas. Discutimos, então, com base nas relações de dispersão, as propriedades esperadas para os polártons nos sistemas: hBN/SiO₂, hBN/Au e hBN/SiO₂/Au. Também será discutido propriedades de acoplamento entre os plásmons polaritons de superfície (surface plasmons polaritons SP²) em grafeno e os HP², originando modos híbridos SP³ e HP³.

Os principais parâmetros físicos dos HP² são gerados por meio do conhecimento dos valores de momento (ou comprimento de onda) da onda polaritônica assim como no termo de amortecimento (parte imaginária do momento). Por esta razão, apresentamos nosso modelo de antena de dipolo Hertziano usado para se extraírem tais parâmetros ondulatórios. A análise final, desta maneira, é feita sempre através da comparação entre momento e amortecimento das ondas, obtidos experimentalmente, com as relações de dispersão previstas.

3.1 Materiais Hiperbólicos

O caráter hiperbólico, em geral, provém da anisotropia do tensor de permissividade elétrica (ou tensor dielétrico) $\vec{\epsilon}$ do material e da inversão de sinais entre as partes reais das componentes de $\vec{\epsilon}$ em determinadas regiões do espectro. Na equação 3.1, é apresentado $\vec{\epsilon}$ diagonal dado a partir do sistema de eixos cartesianos, com as coordenadas z alinhadas ao eixo óptico do cristal e as componentes xx e yy alinhadas ao plano basal do cristal.

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

É bastante ilustrativo explicar, primeiramente, o caso mais comum em que o cristal ou metamaterial é isotrópico no plano x - y mas anisotrópico fora do plano (direção z): $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$. Para obter a relação de dispersão da luz no interior de tais meios, resolve-se a equação de onda (3.2), no espaço de Fourier, obtida a partir das equações de Maxwell na ausência de fontes externas e para uma onda monocromática com frequência bem definida.

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) + (\omega/c)^2 \vec{\epsilon} \vec{E} = 0 \quad (3.2)$$

Considerando ondas eletromagnéticas harmônicas¹⁴, a resolução da equação (3.2) pode ser realizada desenvolvendo-se a matriz na forma:

$$\begin{bmatrix} k_0^2 \epsilon_{xx} - k_y^2 - k_z^2 & k_y k_x & k_z k_x \\ k_x k_y & k_0^2 \epsilon_{yy} - k_x^2 - k_z^2 & k_z k_y \\ k_x k_z & k_y k_z & k_0^2 \epsilon_{zz} - k_y^2 - k_x^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} = 0 \quad (3.3)$$

O problema de autovalores apresentado em (3.3) possui duas soluções não triviais dadas pela equação (3.4)

$$(k_0^2 \epsilon_{yy} - k_y^2 - k_z^2) \left(\frac{k_x^2}{\epsilon_{zz}} + \frac{k_z^2}{\epsilon_{xx}} - k_0^2 \right) = 0 \quad (3.4)$$

A equação (3.4) fornece as soluções de momentum em uma superfície de isofrequência no espaço k , ou, espaço de Fourier. A primeira solução da equação 3.4, $(k_0^2 \epsilon_{yy} - k_y^2 - k_z^2) = 0$, fornece soluções para ondas polarizadas no plano xy , que são demonimamos modos transversais elétricos (*TE Modes*). Contudo, a segunda solução da equação 3.4, $\left(\frac{k_x^2}{\epsilon_{zz}} + \frac{k_z^2}{\epsilon_{xx}} - k_0^2 \right) = 0$, apresenta as soluções para ondas polarizadas em relação ao eixo óptico do cristal, denominados modos transversais magnéticos (*TM Modes*). A análise de modos de poláritons em campo próximo em geral é feita prioritariamente para modos *TM*, uma vez que a polarização efetiva no sistema ponta-amostra, devida ao plano de incidência, presente em SINS privilegia a leitura de tais modos. Além disso, o caráter hiperbólico somente se manifesta em modos *TM*. Portanto, no cristal anisotrópico, a curva de isofrequência para modos *TM* será dado pela cônica na equação (3.5)

$$\frac{k_x^2}{\epsilon_{zz}} + \frac{k_z^2}{\epsilon_{xx}} = k_0^2 \quad (3.5)$$

Por conveniência, adota-se uma notação mais usual para identificar as componentes fora- e no-plano do tensor permissividade, bem como as componentes de momento. Utilizando como referência o eixo óptico do cristal (eixo z) tem-se que as componentes no-plano, que são ortogonais ao eixo óptico, serão descritas por $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \equiv \varepsilon_{\perp}$ e $k_x = k_y \equiv k_{\perp}$. Por analogia, as componentes fora-do-plano, que por sua vez são paralelas ao eixo óptico do cristal, serão dadas por $\varepsilon_{zz} \equiv \varepsilon_{\parallel}$ e por sua vez, o momento descrito como $k_z \equiv k_{\parallel}$.

A condição de hiperbolicidade surge da relação entre as partes reais das componentes da permissividade, presentes na equação (3.5). Quando a condição $Re(\varepsilon_{\parallel})/Re(\varepsilon_{\perp}) < 0$ é satisfeita, a equação (3.5) se apresenta como um hiperbolóide no espaço de isofrequência, daí originando o nome de material hiperbólico³⁷. Quando a condição $Re(\varepsilon_{\parallel}) < 0$ e $Re(\varepsilon_{\perp}) > 0$ acontece, o material apresenta hiperbolicidade fora-do-plano (**Figura 3.1 a**) ou mais comumente denominado hiperbolicidade Tipo 1. Entretanto, quando a condição $Re(\varepsilon_{\parallel}) > 0$ e $Re(\varepsilon_{\perp}) < 0$ acontece, o material apresenta hiperbolicidade no-plano (**Figura 3.1 b**) ou mais comumente denominado hiperbolicidade Tipo 2.

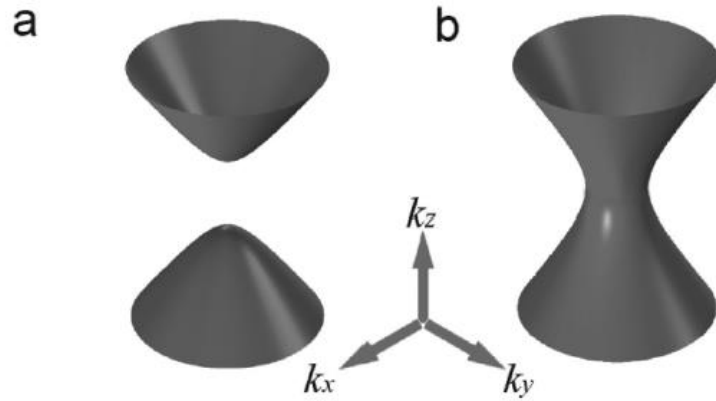


Figura 3.1- Hiperboloides de isofrequência para um material com hiperbolicidade a) Tipo 1 e b) Tipo 2. (Figura modificada da Ref³)

Uma característica única de materiais hiperbólicos é a forte propagação direcional de luz no interior do cristal. Além do alto confinamento de modos no interior do cristal, a luz sofre dispersão em frequência, apresentando assim velocidade de grupo na ordem de centenas de vezes mais lenta que a luz no vácuo, descrito classicamente. Com isso, o fluxo de energia no material, dado pela média temporal do vetor de Poynting $\vec{S} = \frac{1}{2}Re\{\vec{E} \times \vec{H}^*\}$, é altamente correlacionado com a direção da velocidade de grupo, já que são ortogonais no espaço de isofrequência^{3,16,37}. Devido às condições citadas, principalmente em relação ao alto confinamento de luz ($k_x = k_y \gg k_0$), os modos eletromagnéticos propagam-se de maneira preferencial no interior do cristal, com ângulo de propagação θ_v em relação ao eixo óptico do cristal \hat{z} , que independe da incidência, do ambiente ao redor do cristal e de sua espessura (**Figura 3.2**), dada pela equação³⁸ (3.6)

$$\theta_v = \tan^{-1} \left(\sqrt{-\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}}} \right) \quad (3.6)$$

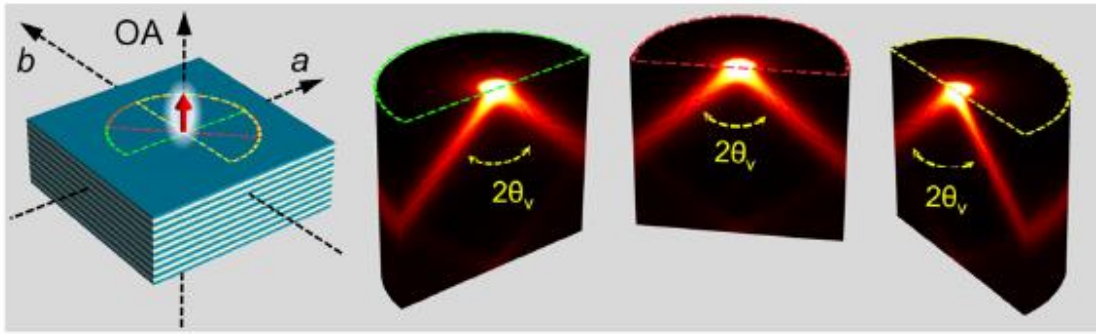


Figura 3.2 - Ângulos de propagação, em relação ao eixo óptico OA do cristal, de modos HP^2 em um cristal de hBN, lançados por um dipolo localizado sobre a superfície do cristal (Figura modificada da Ref³⁸).

Devido a suas propriedades interessantes e únicas, cristais hiperbólicos são materiais que despertam interesse da comunidade científica no âmbito da fotônica, para o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos³⁹. Materiais hiperbólicos podem ser construídos através do empilhamento periódico entre nanocamadas de metal (ϵ_m) e dielétricos (ϵ_d) (**Figura 3.3 a**) ou com a inserção de nanofios metálicos no interior de uma matriz dielétrica (**Figura 3.3 b**).

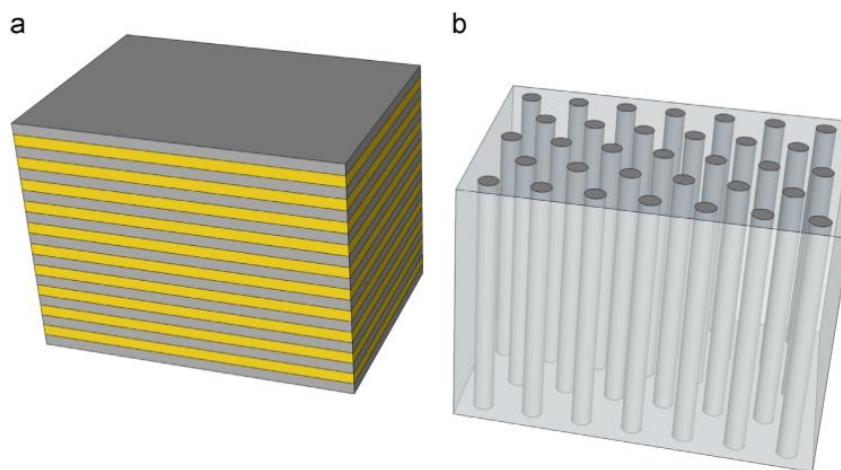


Figura 3.3- Diagrama esquemático de um material hiperbólico construído a partir de: a) empilhamento periódico entre ϵ_m (cinza) e ϵ_d (amarelo); b) inserção de nanofios metálicos em uma matriz dielétrica (Figura modificada da Ref³⁷)

3.2 Hiperbolicidade do Nitreto de Boro Hexagonal (hBN)

Em 2014 foi apresentado pela primeira vez, o Nitreto de Boro Hexagonal (hBN) como cristal de Van der Waals (VdW) com hiperbolicidade Tipo 1 e Tipo 2 (S.Dai *et al*⁹). Devido ao seu arranjo cristalino (**Figure 3.4**), e por ser um material polar (possui resultante do momento dipolar não nulo quando submetido a um campo elétrico), o hBN apresenta ressonâncias de fônons ópticos em duas faixas bem definidas na faixa de infravermelho médio. Devido às ressonâncias fônicas, as componentes do tensor permissividade elétrica são altamente dependentes da frequência de excitação, assim podem ser descritas pelo modelo de Drude-Lorentz, como na equação 3.7

$$\varepsilon_{\alpha}(\omega) = \varepsilon_{\infty\alpha} \left(1 + \frac{(\omega_{LO}^2)_{\alpha} - (\omega_{TO}^2)_{\alpha}}{(\omega_{TO}^2)_{\alpha} - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\alpha}} \right), \quad \alpha = \perp, \parallel \quad (3.7)$$

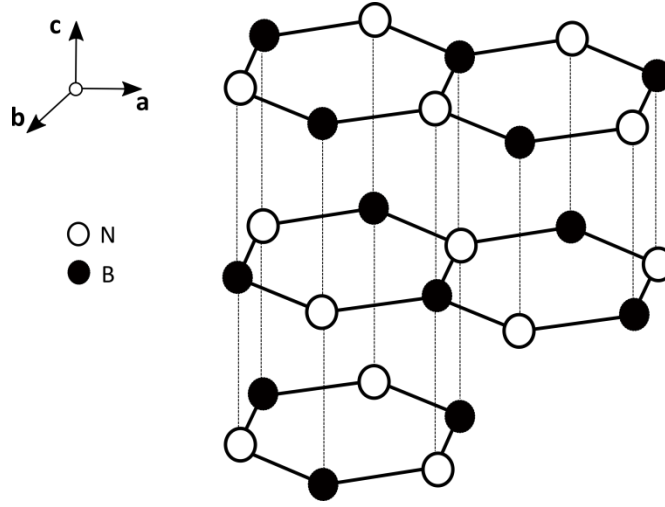


Figura 3.4-Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal (hBN)

No caso do hBN, o tensor de permissividade elétrica $\vec{\varepsilon}$ é escrito como na capítulo anterior, adequando-se ao sistema de referencia do cristal, mostrado na **Figura 3.4**

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{cc} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

em que as componentes no plano são $\varepsilon_{aa} = \varepsilon_{bb} = \varepsilon_{\perp}$ e a componente fora do plano como $\varepsilon_{cc} = \varepsilon_{\parallel}$. Para o hBN, ε_{\parallel} e ε_{\perp} têm ressonâncias de fônons ópticos: ε_{\parallel} é ressonante, na banda delimitada pelo fônon longitudinal óptico (ω_{LO}) em torno de 750 cm^{-1} e o fônon transversal óptico (ω_{TO}) em 820 cm^{-1} ^{7,9}, com vibrações de fônons ópticos fora do plano, enquanto que ε_{\perp} é ressonante, entre $\omega_{LO} = 1365$ e $\omega_{TO} = 1610 \text{ cm}^{-1}$, com fônons polarizados no plano da rede cristalina^{7,9}. Expressões para ε_{\parallel} e ε_{\perp} em função da excitação infravermelha são dadas pela equação (3.7), em que $\omega = 1/\lambda_{free}$ é o número de onda de excitação, $\varepsilon_{\infty\perp} = 4,9$ e $\varepsilon_{\infty\parallel} = 2,95$ são os valores das permissividades para cada componente em regimes de altas frequencias e $\Gamma_{\perp} = 5 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma_{\parallel} = 4 \text{ cm}^{-1}$ são constantes de amortecimento devido a perdas dieletricas.

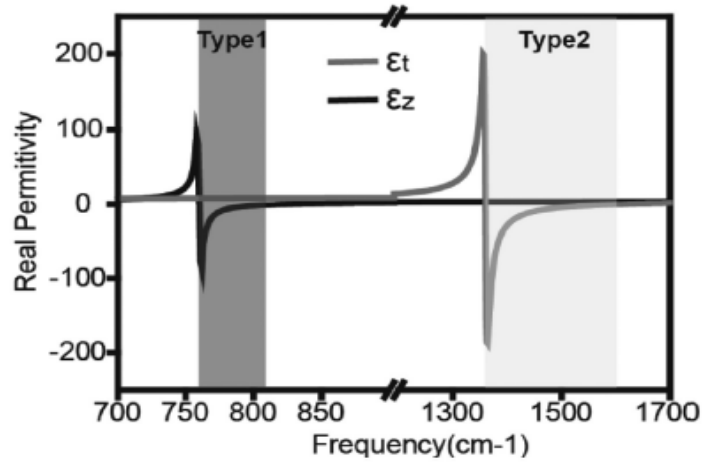


Figura 3.5-Parte Real das componentes do tensor dielétrico no- e fora do plano, delimitando as duas regiões hiperbólicas do nitreto de boro hexagonal (figura retirada da ref)³

A **Figura 3.5** mostra o comportamento de $Re(\epsilon_{\parallel})$ e $Re(\epsilon_{\perp})$ em função de ω para as duas bandas citadas. Nota-se que nas regiões sombreadas, rotuladas como Tipo 1 e Tipo 2, a condição de hiperbolicidade ocorre. Por sua vez, os modos HP² manifestam-se somente nessas bandas no interior do cristal, onde apresentam comprimento de onda (λ_p), velocidade de grupo (v_g) e tempo de vida (τ) totalmente dependentes do ambiente dielétrico entorno do cristal e de sua espessura.

3.3 Funções dielétricas do Ouro (Au) e Dióxido de Silício (SiO₂)

Os modos HP² são altamente dependentes do ambiente dielétrico (substrato e superestrato) em que o cristal se encontra³. Isso ficará claro nas seções subsequentes, em que será visto que, a depender da natureza dielétrica ou metálica do superstrato ou substrato, alterações significativas nas relações de dispersão e, conseqüentemente, no momento dos polaritons hiperbólicos do hBN, são notadas visivelmente. Conforme mencionado, essas afirmações são observadas a partir das investigações abaixo de hBN sobre filmes finos de Au (hBN/Au), hBN sobre filmes finos de SiO₂ (hBN/SiO₂) e, finalmente, para o caso de hBN sobre uma superfície estratificada formada por um filme de SiO₂, com diferentes espessuras, sobre um substrato de Au. Portanto, é imperativo descreverem-se as bases teóricas que derivaram as expressões analíticas para as permissividades usadas aqui.

A permissividade elétrica do ouro, $\epsilon_s(\omega)$, pode ser muito bem modelada pelo modelo de Drude, equação 3.9, uma vez que não há transições inter-banda no material na região de excitação utilizada, analogamente ao grafeno.⁴⁰

$$\epsilon_s(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_{Au}} \quad (3.9)$$

Onde $\omega_p = 8.45 \text{ eV}/\hbar$ é a frequência de ressonância plasmônica do ouro e $\Gamma_{Au} = 1/\tau_D$ é frequência de relaxamento plasmônico e está relacionado a perdas plasmônicas do material, onde o tempo de relaxamento adotado para o ouro é $\tau_D = 14 \text{ ps}$.

Já a permissividade elétrica do SiO₂ pode ser descrita pelo mesmo modelo utilizado para descrever as componentes do tensor dielétrico do cristal hBN, na equação 3.7. O cristal de SiO₂, possui ressonâncias de fônons ópticos no regime de infravermelho médio, com o pico centrado próximo à frequência de excitação de 1180 cm⁻¹. A equação 3.10 descreve a função dielétrica do SiO₂, ϵ_{SiO_2} , utilizada no presente trabalho

$$\epsilon_{SiO_2} = \epsilon_{\infty} \left(1 + \sum_j \frac{(\omega_{LO}^2)_j - (\omega_{TO}^2)_j}{(\omega_{TO}^2)_j - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} \right) \quad (3.10)$$

A equação 3.10 apresenta uma somatória, visto o caráter amorfo do cristal obtido, devido ao processo de fabricação de deposição por sputtering. Os parâmetros, ω_{TO} , ω_{LO} e Γ_{SiO_2} , são as frequências do fônion óptico transversal, longitudinal e perda dielétrica, respectivamente.

3.4 Relações de Dispersão para os HP²s

Devido aos modos HP² serem *quasi*-partículas análogas a fótons, sendo descritas principalmente por ondas eletromagnéticas confinadas em um meio, é possível utilizar-se de eletromagnetismo clássico (ainda não há abordagem quântica reportado em literatura para fônons-poláritons) para a determinação teórica das relações de dispersão ($\omega - q_p$). Esta teoria gera os valores previstos para parâmetros fundamentais dos HP² como: momento (q_p), velocidade de fase (v_f), velocidade de grupo (v_g) e tempo de vida (τ).

O método mais utilizado, reportado em literatura, para cálculo de ($\omega - q_p$) é utilizando os coeficientes de refletividade de Fresnel^{3,9}. Contudo, os coeficientes de refletividade derivam das soluções das equações de Maxwell para o sistema proposto (**Figura 3.6**). Portanto, as soluções das equações de Maxwell também geram ($\omega - q_p$)^{19,41}. Ambos os métodos são análogos, e conseqüentemente geram os mesmos resultados. Contudo, aqui será detalhado a obtenção de ($\omega - q_p$) via Fresnel.

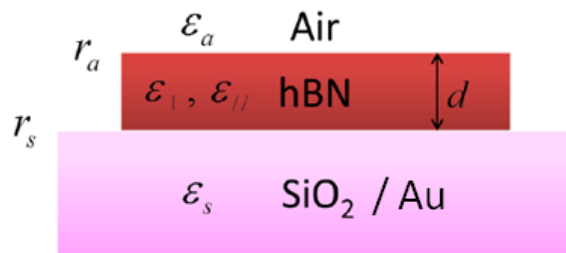


Figura 3.6- Diagrama esquemático de um sistema composto por um cristal de hBN, com espessura bem definida d , sobre um substrato plano (SiO₂/Au), contendo ar como superstrato. O sistema é utilizado para cálculo dos coeficientes de refletividade

Para um sistema simples (**Figura 3.6**), que suporta HP², o sistema será dado por um substrato infinito, um cristal de hBN com espessura d , e um sobrestrato infinito. Os coeficientes de Fresnel para o sistema são dados por

$$r_a = \frac{\epsilon_{\perp} k_a - \epsilon_a k_{\parallel}}{\epsilon_{\perp} k_a + \epsilon_a k_{\parallel}} \quad (3.11)$$

$$r_s = \frac{\epsilon_s k_{\parallel} - \epsilon_{\perp} k_s}{\epsilon_s k_{\parallel} + \epsilon_{\perp} k_s} \quad (3.12)$$

$$r_p = \frac{r_a - r_s e^{i2k_{\parallel}d}}{1 + r_a r_s e^{i2k_{\parallel}d}} \quad (3.13)$$

As equações (3.11), (3.12) e (3.13) são correspondentes ao sistema mostrado na **Figura 3.6**, as definições de seus parâmetros são: r_a é a refletividade na interface ar/hBN, r_s é a refletividade na interface Au/hBN e finalmente r_p é a refletividade total no interior do cristal devido a ondas eletromagnéticas polarizadas tipo-p (*TM*)⁹. Além disso, $k_a = \sqrt{\epsilon_a \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_{\perp}^2}$, $k_s = \sqrt{\epsilon_s \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_{\perp}^2}$ são os momentos fora do plano nas respectivas interfaces, ar e ouro. O momento extraordinário fora do plano no interior do cristal é representado por $k_{\parallel} = \sqrt{\epsilon_{\perp} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} k_{\perp}^2}$. Sendo ϵ_a a constante dielétrica do ar, ϵ_s a constante dielétrica do substrato, ϵ_{\perp} e ϵ_{\parallel} as componentes do tensor dielétrico do hBN.

Como citado na seção 3.1, a emissão dos modos hiperbólicos no interior do cristal independe da incidência (equação 3.6), assim é possível descartar a contribuição da amplitude do campo elétrico de incidência, $E_i \rightarrow 0$. Já que a refletividade r_p é descrita primordialmente como $r_p = E_r/E_i$, e devido a condição temos que $r_p \rightarrow \infty$. Logo, o momento no plano é obtido, e assim a relação de dispersão, calculando os pólos de r_p . Como é uma equação complexa, haverá infinitas soluções, onde cada ramo de solução é denominado ordem de momento, sendo o de ordem zero (*M0*) o primeiro ramo e assim sucessivamente, *M0*, *M1*, *M2*, ... *Mn*, (**Figura 3.7**). Na prática, os modos de maiores ordens existem, todavia são dificilmente acessados, no qual na maioria dos experimentos, apenas os modos *M0* são medidos. Uma das possíveis limitações para detecção dos modos de maiores ordens é a resolução espectro-espacial da técnica s-SNOM, já que os modos de maiores ordens apresentam maior confinamento.

A solução analítica para a dispersão pode ser obtida considerando a aproximação para grandes momentos, $k_a = k_s = ik_{\perp}$ e $k_{\parallel} = i \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}} k_{\perp}$, calculando o valor máximo do coeficiente de reflexão ($r_p r_p^*$) e considerando a condição de quantização angular de *Fabry-Perot*. Após exaustivos cálculos, a expressão analítica para a dispersão, resume-se em

$$k_{\perp}(\omega) = -\frac{\psi}{d} \left[\tan^{-1} \left(\frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\perp} \psi} \right) + \tan^{-1} \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\perp} \psi} \right) + \pi l \right], \quad l = 0, 1, 2, \dots, n \quad (3.14)$$

$$\psi = -i \sqrt{\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}}$$

Contudo, a equação (3.14) não fornece soluções confiáveis para qualquer substrato e ordens de momento, necessitando comparações com os mapas gerados numericamente por meio do cálculo dos pólos de r_p . Para contornar esse pequeno problema, outra maneira de se obter a expressão analítica para a dispersão é encontrar diretamente os pólos de r_p utilizando-se da equação (3.13). Os pólos serão as raízes da equação

$$1 + r_a r_s e^{i2k_{\parallel}d} = 0 \quad (3.15)$$

Utilizando novamente a aproximação para grandes momentos, encontramos a seguinte relação

$$k_{\perp}(\omega) = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}} \left[\ln \left(\frac{\epsilon_{\perp} - \epsilon_a \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}}}{\epsilon_{\perp} + \epsilon_a \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}}} \right) + \ln \left(\frac{\epsilon_s \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}} - \epsilon_{\perp}}{\epsilon_s \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}} + \epsilon_{\perp}} \right) \mp i\pi l \right], l = 1, 3, 5 \dots \quad (3.16)$$

A equação (3.16) fornece uma solução analítica semelhante à equação (3.14). Contudo, essa nova solução mostra que, para obter os ramos de maiores ordens de momento utiliza-se apenas a multiplicidade ímpar de $i\pi$. Além disso, a equação (3.16) possui duas soluções distintas para cada banda, e não é por acaso. A solução que descreve os estados de momento para a banda Tipo 1 é dada por

$$k_{\perp}(\omega) = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}} \left[\ln \left(\frac{\epsilon_{\perp} - \epsilon_a \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}}}{\epsilon_{\perp} + \epsilon_a \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}}} \right) + \ln \left(\frac{\epsilon_s \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}} - \epsilon_{\perp}}{\epsilon_s \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}} + \epsilon_{\perp}} \right) - i\pi l \right], l = 1, 3, 5 \dots \quad (3.17)$$

Para a banda Tipo 2

$$k_{\perp}(\omega) = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}} \left[\ln \left(\frac{\epsilon_{\perp} - \epsilon_a \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}}}{\epsilon_{\perp} + \epsilon_a \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}}} \right) + \ln \left(\frac{\epsilon_s \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}} - \epsilon_{\perp}}{\epsilon_s \sqrt{\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}}} + \epsilon_{\perp}} \right) + i\pi l \right], l = 1, 3, 5 \dots \quad (3.18)$$

As soluções são distintas devido ao transporte de energia nas bandas Tipo 1 e Tipo 2, que são modulados pela velocidade de grupo (negativa e positiva), serem antiparalelos. Devido a isso, matematicamente as soluções para a banda Tipo 1 e 2 estão localizadas em regiões opostas do plano de Argand-Gauss em relação ao plano real. O formalismo adotado pelas equações garante a generalização dos estados de momento de alto confinamento, presentes em um material hiperbólico qualquer. Portanto, para qualquer material hiperbólico, os estados de momento devido a oscilações fora-do-plano serão dados pela equação (3.17). Enquanto, para oscilações no-plano, a solução generalizada será a equação (3.18).

Ambas as representações são análogas, contudo, as equações (3.14), (3.17) e (3.18) tornam a manipulação matematicamente trivial e elegante, assim podem-se obter as curvas para velocidade de grupo, amortecimento e tempo de vida dos modos HP².

Por conveniência, os momentos no-plano k_{\perp} são denominados de momento dos modos polaritônicos e são denotados como $k_{\perp} \equiv q_p(1 + i\gamma)$. O momento extraordinário, k_{\parallel} , não é mensurável pois os modos polaritônicos são essencialmente evanescentes, na direção z , fora do cristal.

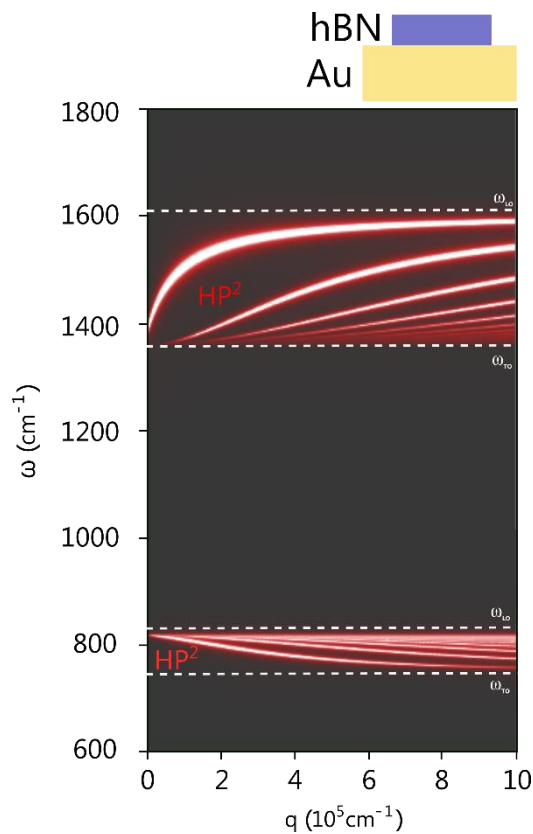


Figura 3.7- Relação de dispersão ($\omega - q_p$), obtidos pelo cálculo do $Im[r_p]$, para um cristal de hBN com espessura $d = 100$ nm, sobre um substrato plano de Au e superstrato de Ar. É possível observar as duas zonas hiperbólicas, fora-do- e no-plano (Tipo 1 e Tipo 2), respectivamente.

A **Figura 3.7** mostra um exemplo de relação de dispersão para modos HP^2 em um cristal de hBN com $d = 100$ nm, sobre um substrato de Au. O mapa foi obtido, plotando a parte imaginária de r_p , $Im[r_p]$, os pólos são evidenciados gerando as infinitas soluções para $(\omega - q_p)$. É possível observar também as duas zonas hiperbólicas do cristal, Tipo 1 e Tipo 2, delimitando os modos HP^2 nas regiões do espectro.

3.5 Relações de dispersão em heteroestrutura Grafeno-hBN (G-hBN)

A heteroestrutura de grafeno e nitreto de boro hexagonal (G-hBN) possui, além dos modos SP^3 existentes na interface entre os materiais, há a hibridização entre os plasmons polártons de superfície provenientes do grafeno e os modos HP^2 do hBN, originando um modo híbrido volumétrico, denominado plasmon fônon polártons hiperbólico (HP^3). A grande vantagem dos modos HP^3 é sua sintonização, devido à possibilidade de controlar, aplicando uma tensão de gate, o nível de Fermi do grafeno. Assim, sendo possível selecionar o comprimento de onda dos modos HP^3 propagantes na heteroestrutura. O que torna o modo HP^3 sintonizável é a alteração no ambiente dielétrico devido à presença do grafeno. Calculando os coeficientes de refletividade para o arranjo (G-hBN)/substrato, é fácil de notar a dependência explícita da energia de Fermi (mais precisamente do número de portadores, porém ambas as grandezas são proporcionais) do grafeno

$$r_a = \frac{Q_{hBN} - Q_a + \Lambda}{Q_{hBN} + Q_a + \Lambda}, \quad r_a' = \frac{Q_a - Q_{hBN} + \Lambda}{Q_{hBN} + Q_a + \Lambda} \quad (3.19)$$

$$r_s = \frac{Q_s - Q_{hBN}}{Q_s + Q_{hBN}} \quad (3.20)$$

$$r_p = \frac{r_a + r_s(1 - r_a - r_a')e^{i2k_{\parallel}d}}{1 - r_a'r_s e^{i2k_{\parallel}d}} \quad (3.21)$$

Onde os coeficientes Q_{hBN} , Q_a e Λ são dados por

$$Q_{hBN} = \frac{\epsilon_{\perp}}{k_{\parallel}} \quad (3.22)$$

$$Q_a = \frac{\epsilon_a}{k_a} \quad (3.23)$$

$$Q_s = \frac{\epsilon_s}{k_s} \quad (3.24)$$

$$\Lambda = \frac{4\pi}{\omega} \sigma(q, \omega) \quad (3.25)$$

E equação (3.21) demonstra a dependência explícita da condutividade do grafeno, $\sigma(q, \omega)$, na refletividade efetiva do material. Para o presente trabalho, utilizou-se o modelo de Drude, equação (3.26), desconsiderando possíveis efeitos não locais relacionados a excitações inter-banda do grafeno.

$$\sigma(q, \omega) = \frac{2e^2 v_F}{h} \frac{\sqrt{\pi n_s}}{1/\tau - i\omega} \quad (3.26)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi do grafeno, n_s é o número de portadores de carga e τ é o tempo de relaxamento.

A **Figura 3.8** ilustra as dispersões para diferentes sistemas, utilizando as equações de refletividades. A **Figura 3.8 a)** mostra a dispersão de modos SP² de uma folha de grafeno, com $n_s = 7.10^{12} \text{ cm}^{-2}$, suspensa em ar. A **Figura 3.8 b)** demonstra a dispersão já conhecida, para modos HP² em um cristal de hBN com 100 nm de espessura sobre um substrato de ouro. Além disso, colocando um arranjo onde há uma folha de grafeno, com o mesmo número de portadores utilizado anteriormente, sobre o cristal de hBN, há uma hibridização dos modos, surgindo HP³ nas zonas hiperbólicas e SP³ nas regiões entre bandas, como mostra a **Figura 3.8 c)**.

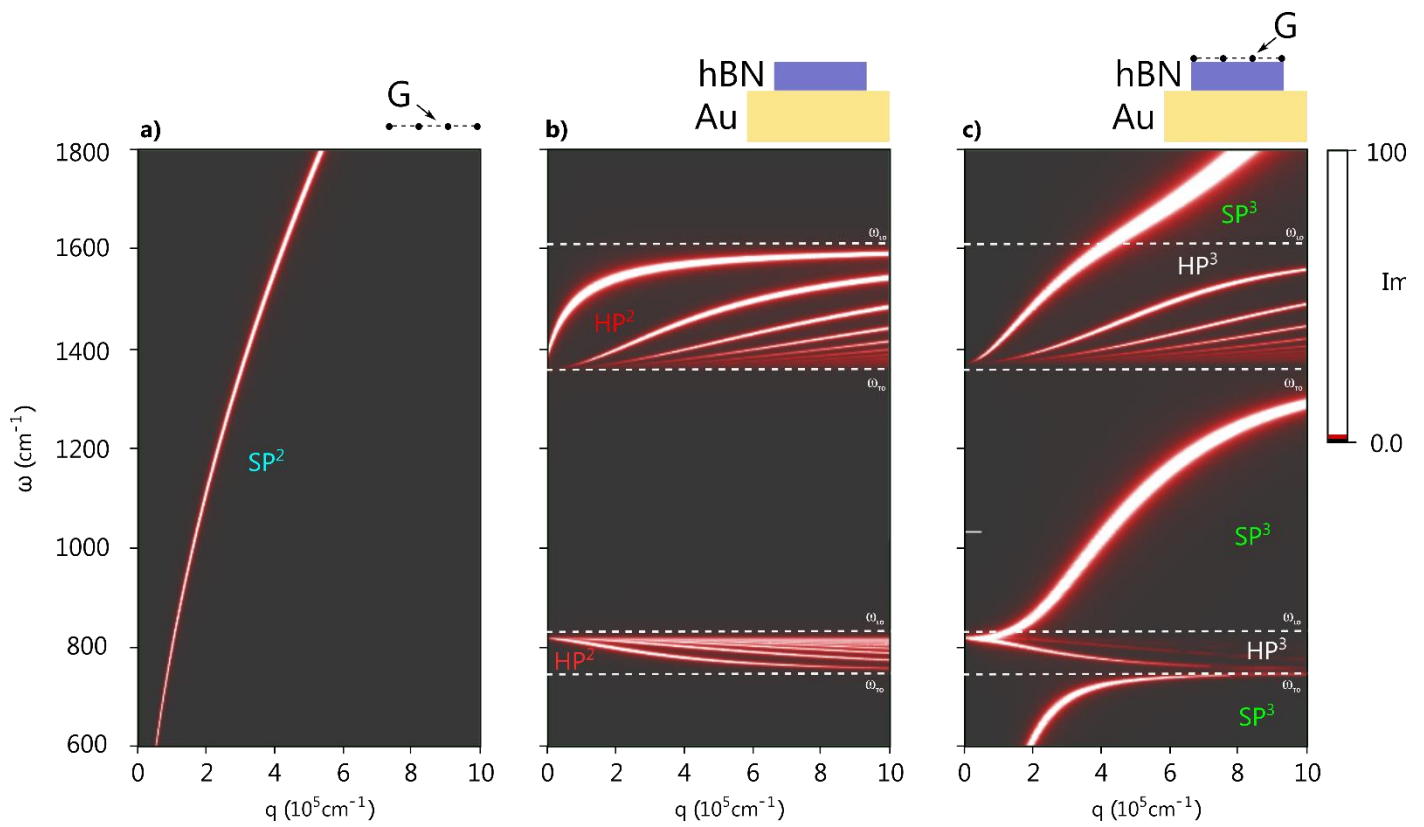


Figura 3.8- a) dispersão de modos SP^2 em uma camada de grafeno suspensa em ar, com número de portadores de $n_s = 7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$; b) dispersão de modos HP^2 em um cristal de hBN com 50 nm de espessura sobre substrato de ouro; c) modos híbridos HP^3 e SP^3 presentes em uma heteroestrutura (G-hBN)/Au constituída por uma folha de grafeno com $n_s = 7 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ e um cristal de hBN com 50 nm de espessura.

3.6 Cálculos de Velocidade de Grupo, Decaimento de Amplitude, Comprimento de

Propagação e Tempo de Vida

Outras interessantes grandezas dos poláritons, são medidas indiretamente, pois são obtidos através das relações de dispersão e fornecem informações importantes sobre a natureza dessas partículas. A velocidade de grupo, por exemplo, indica a velocidade do transporte de informação ou transporte de densidade de energia desses modos no interior do cristal. E como de costume, é descrita por

$$v_g(\omega) = \frac{\partial \omega}{\partial \text{Re}[k_{\perp}]} \quad (3.27)$$

Outro parâmetro interessante é o amortecimento, que é dado pela parte imaginária do momento $\text{Im}[k_{\perp}]$, já que é uma grandeza complexa. O amortecimento modula, juntamente com o decaimento geométrico da fonte emissora, a atenuação do campo elétrico ao longo da propagação. Outra variação do amortecimento que pode ser encontrado em literatura, todavia é análogo, é o fator $\gamma = \text{Re}[k_{\perp}]/\text{Im}[k_{\perp}]$, que torna a grandeza adimensional. Além disso, o comprimento de propagação, $L(\omega)$, que descreve a distância necessária para que o poláriton decaia em amplitude em um fator $1/e$ é dado por

$$L(\omega) = \frac{1}{\text{Im}[k_{\perp}]} \quad (3.28)$$

Por sua vez, o tempo necessário para que o poláriton em questão atinja esse comprimento, $L(\omega)$, é denominado tempo de vida

$$\tau(\omega) = \frac{L(\omega)}{v_g(\omega)} \quad (3.29)$$

3.7 Modelo para Poláritons de Superfície

A extração de parâmetros, como momento e amortecimento, é essencial para o estudo dos fenômenos polaritônicos. Em 2014, Woessner *et al*¹³ apresentou uma interessante abordagem para ajuste, e consequentemente extração de parâmetros, de perfis de oscilações de plasmons fônons poláritons de superfície (SP³) presentes em heteroestruturas de G-hBN. O modelo consiste em desacoplar as diferentes contribuições presentes na amplitude do campo elétrico dos modos SP³ medidos. A primeira contribuição apresentada é a própria borda física do cristal, no qual se comporta como um lançador de SP³, com padrão de radiação de campo elétrico dado por

$$E_{edge}(x) = A \frac{e^{iq_p x}}{x} \quad (3.30)$$

A contribuição da borda do cristal, em aproximação, é dada pela equação (3.30) e produz ondas de período λ_p , que são ondas não estacionárias.

No entanto, a contribuição da ponta de AFM para lançamento das ondas polaritônicas, obedece a um princípio de espalhamento circular, donde o período dessas ondas agora é $\lambda_p/2$, assim as ondas são emitidas pela ponta, refletidas pela borda e retornando a ponta, dando origem a ondas estacionárias. A contribuição da ponta como lançador é

$$E_{tip}(x) = B \frac{e^{2iq_p x}}{\sqrt{x}} \quad (3.31)$$

Além das contribuições $E_{tip}(x)$ e $E_{edge}(x)$ há outra contribuição denominada de resposta dielétrica não local, $Ce^{-i\alpha}$, que é um campo constante complexo e é invariante em relação à posição da sonda receptora, gerando um background no campo elétrico total. Tal campo é caracterizado pelo tipo de material utilizado na ponta de AFM, sua forma geométrica e do material bidimensional analisado e estabelece uma resposta ao campo próximo local. Portanto, o modelo é dado por

$$E_T(x) = E_{tip}(x) + E_{edge}(x) + Ce^{-i\alpha} \quad (3.32)$$

Quando a amplitude do campo elétrico emitido pela ponta (B) supera a amplitude do campo emitido pela borda (A), a periodicidade dos modos verificada experimentalmente é de $\lambda_p/2$. Não obstante, é possível obter periodicidade λ_p , utilizando-se antenas de alta eficiência como lançadores, assim a amplitude A tende a ser maior que B . A **Figura 3.9** mostra ambos os casos.

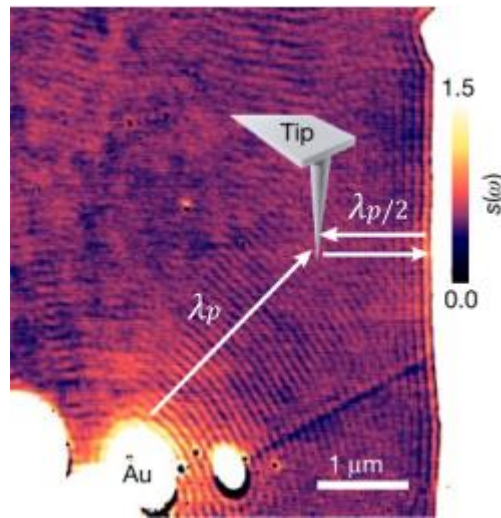


Figura 3.9- Imagem óptica de modos SP³ em uma heteroestrutura composta por hBN/Grafeno/hBN/SiO₂. É possível observar que nas proximidades da borda do cristal, a periodicidade dos modos corresponde a $\lambda_p/2$. Já nas proximidades da antena de Au, a eficiência da ponta é inferior, gerando periodicidade λ_p . (Imagem retirada e modificada da Ref⁴²)

O modelo apresentado é muito eficiente para ajuste de amplitude do campo elétrico de polaritons. Contudo, o mesmo falha em representar o campo complexo em sua completude, no qual não é possível reproduzir a fase do campo elétrico polaritônico verificado.

3.8 Resposta dielétrica “não-propagativa”

O campo elétrico não-propagativo, $C e^{-i\alpha}$, é um campo complexo que independe da posição, presente em todo o regime da amostra e que possui sua origem devida a interações relativas ao sistema ponta-amostra. A radiação de excitação ilumina todo o sistema oferecendo uma resposta ao campo próximo nas regiões em que a radiação se confina na ponta, tornando-se agora uma sonda emissora e receptora de campo próximo. A resposta do sistema depende de alguns fatores geométricos e intrínsecos relacionados ao material bidimensional e a ponta de AFM utilizada. O formato da ponta é um fator predominantemente importante, podendo ela, ser modelada por dipolos pontuais¹⁸ ou por geometrias mais complexas, como a adotada no presente trabalho, a de um dipolo finito, modelado geometricamente por um esferoide⁴³. Tais formatos e materiais utilizados na ponta alteram a polarizabilidade do dipolo induzido. Além disso, a resposta depende do material bidimensional utilizado, assim a interação ponta amostra é diferente para cada material. Em resumo, campo não-propagativo, depende da polarizabilidade do sistema e da refletividade do arranjo, assim dado por

$$C(\omega)e^{-i\alpha(\omega)} = (1 + r_p)^2 \left(\int_0^{2\pi} |\alpha_{eff}| e^{in\varphi} \frac{d\varphi}{2\pi} \right) \quad (3.33)$$

Onde α_{eff} é a polarizabilidade do sistema ponta amostra e n o número do harmônico. Para o modelo de dipolo finito, α_{eff} é dado pela equação (3.34)

$$\alpha_{eff} = a^2 L \frac{\frac{2L}{a} + \ln\left(\frac{a}{4eL}\right)}{\ln\left(\frac{a}{4eL}\right)} \left[2 + \frac{r_p \left(g - \frac{a+h}{L}\right) \ln\left(\frac{4L}{4h+3a}\right)}{\ln\left(\frac{4L}{a}\right) - r_p \left(g - \frac{3a+4h}{4L}\right) \ln\left(\frac{2L}{2h+a}\right)} \right] \quad (3.34)$$

A equação (3.34) requer alguns parâmetros como: a altura relativa entre ponta e amostra $h \sim 40 \text{ nm}$, o raio da ponta $a \sim 30 \text{ nm}$, a largura efetiva do esferoide $L \sim 100 - 600 \text{ nm}$ e a razão total de carga induzida no esferoide $g \sim 0,7$.⁴³

De fato, a equação 3.33 gera valores de campo não-propagativo como função da frequência de excitação ω , demodulado pela ponta em função do harmônico n . A **Figura 3.10** demonstra a boa concordância entre simulação, (utilizando as equações 3.33-3.34) e experimento para o campo não-propagativo, considerando um sistema hBN (180 nm)/Au, demodulado com $n = 2$.

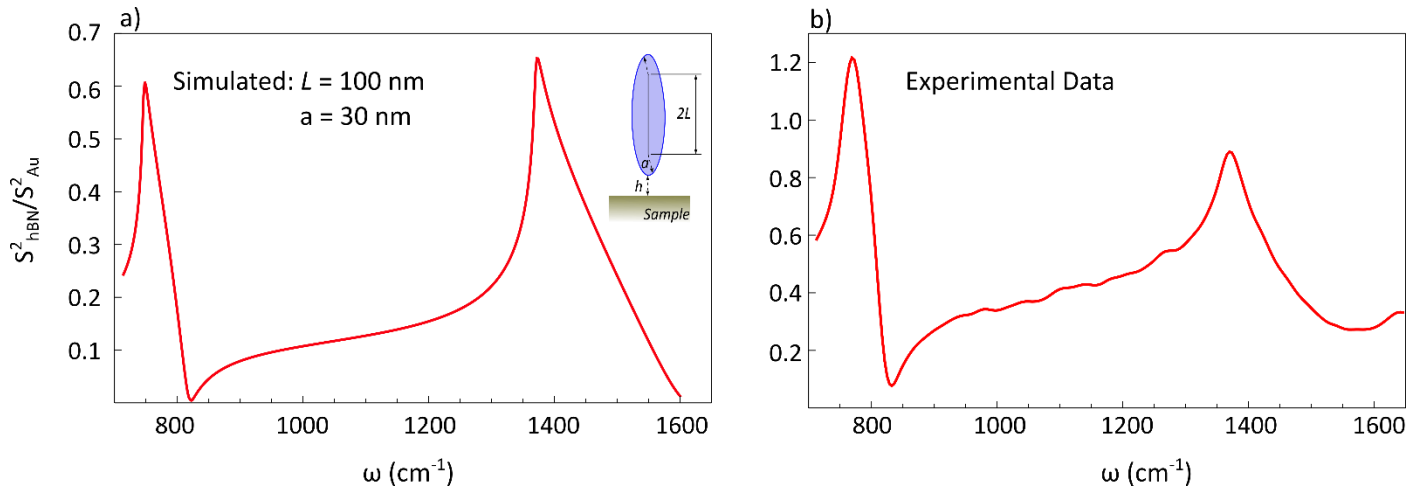


Figura 3.10- a) Espectro de SINS simulado para uma amostra de hBN (180 nm) sobre uma superfície plana de Au, considerando a ponta como um esferoide de raio $a = 30 \text{ nm}$ e $L = 100 \text{ nm}$, a uma altura $h = 40 \text{ nm}$. b) Espectro pontual obtido experimentalmente obtido via SINS de um cristal de hBN (180 nm) sobre substrato de Au.

3.9 Modelo de Antena de Dipolo Hertziano (modelo HDA)

A formação de poláritons em hBN, como já citado anteriormente, se deve ao acoplamento coerente entre fótons incidentes e os fônons presentes. Por serem *quasi*-partículas geradas por um campo de polarização, essas apresentam um campo eletromagnético bem definido. Esses fenômenos polaritônicos aqui apresentados, são excitados de maneira prioritária, ou com mais eficiência, pela campo-próximo na ponta de AFM. Além disso, verificou-se que os modos HP² presentes no material se propagam devido a lançadores tipo antenas presentes no cristal e possuem um campo elétrico bem-comportado. Os modos HP² podem ser lançados pela ponta, pela própria borda do cristal³⁸, por defeitos nas superfícies⁴⁴ e por antenas metálicas sobre o cristal^{3,7,8}. No entanto, esses lançadores são tratados do ponto de vista fenomenológico sem discutir as possíveis naturezas microscópicas. Para nosso modelo, no entanto, considera que a origem dos poláritons pode ser representada por dipolos irradiantes distribuídos ao longo dos contornos de regiões cristalinas polarizadas devido à alta de intensidade campo óptico próximo. O campo elétrico de cada dipolo é assumido como o de uma antena Hertziana sendo, portanto, o campo polaritônico total no cristal dado pela superposição dos campos elétricos irradiados por todos os dipolos. Como exemplo da aplicação do modelo de dipolo-antena Hertziana, em inglês *Hertzian Dipole Antenna* (HDA), consideramos as ondas polaritônicas do sistema simples hBN/substrato medido via SINS (ou s-SNOM) iluminado radiação ressonante. Os dipolos induzidos aparecem distribuídos ao longo da borda do cristal e sob a ponta de AFM conforme exhibe o esquema da **Figura 3.11**.

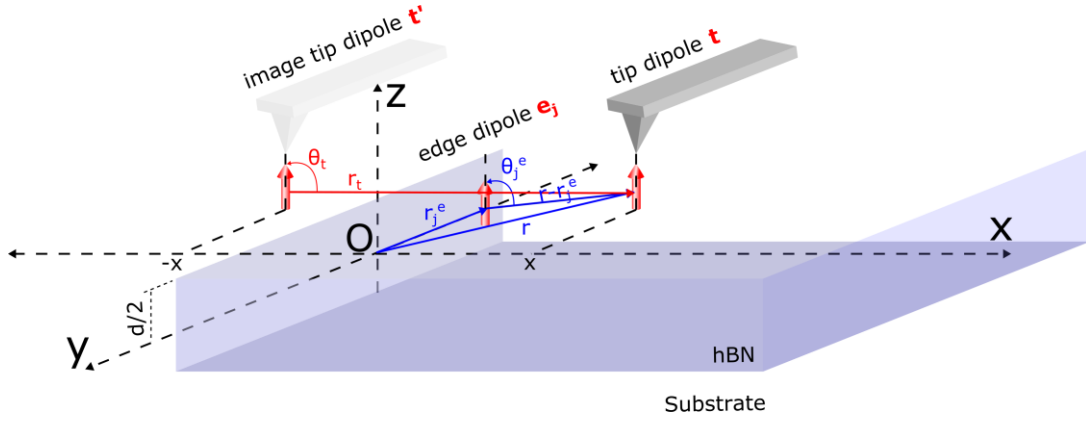


Figura 3.11-Diagrama esquemático de dipolos Hertzianos em um cristal de hBN

A **Figura 3.11** apresenta os dipolos induzidos pela excitação considerados na abordagem *HDA*. Devido a polarização do material, há o aparecimento de dipolos ao longo de toda a borda do cristal, representados individualmente pelo índice e_j , sendo j o número total de dipolos induzidos. Cada dipolo e_j está localizado na coordenada r_j^e em relação a origem O do sistema. Sob o ápice da ponta de AFM, há o aparecimento do dipolo da ponta, representado pelo índice t , e está localizado a uma distância r da origem. Por fim, há a formação de um dipolo imagem da ponta (t'), espelhada pela borda do cristal, espaçado do dipolo real t a uma distância dada pela coordenada r_t .

O campo elétrico emitido por cada dipolo, pode ser obtido genericamente a partir do potencial vetor $\vec{A}(r)$, considerando um momento de dipolo \vec{p} , alinhado paralelamente ao eixo óptico do cristal (equação 3.35)

$$\vec{A}(r) = -iA \frac{e^{-ikr}}{4\pi r} \vec{p} \quad (3.35)$$

Assim, utilizando a equação 3.35 é possível obter o campo magnético $\vec{H}(r) = \frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \vec{A}$, considerando a permeabilidade magnética do meio como $\mu = 1$. O campo elétrico pode ser encontrado por $\vec{E}(r) = i \frac{Z}{k} \vec{\nabla} \times \vec{H}$, onde Z é a impedância do meio. Assim o campo elétrico, em coordenadas esféricas, emitido pelo dipolo é (equação 3.36)

$$\vec{E} = i \frac{kAe^{-ikr}}{4\pi r} \left[\left(\frac{1}{ikr} + \frac{1}{(ikr)^2} \right) 2 \cos \theta \hat{r} + \left(1 + \frac{1}{ikr} + \frac{1}{(ikr)^2} \right) \sin \theta \hat{\theta} \right] \quad (3.36)$$

Onde k é o vetor de onda, A a amplitude e r a distância entre o dipolo e o observador.

Em SINS e s-SNOM, a maior contribuição de campo óptico próximo medido é dada pela componente polarizada, paralelamente, na direção do eixo da ponta de AFM que coincide com o eixo z do sistema de referência de acordo com a **Figura 3.10**. Portanto, apenas a componente z de \vec{E} (equação 3.36) é considerada no modelo.

$$\vec{E}_z = -iA \frac{ke^{-ikr}}{4\pi r} \sin^2 \theta \hat{z} \quad (3.37)$$

As ondas emitidas pelo dipolo da ponta, subscriptas com o índice (t), propagam-se pelo cristal de forma isotrópica. Parte dela caminha e é refletida na borda do cristal, retornando para a ponta. Por outro lado, as ondas emitidas pelos

dipolos da borda do cristal (e) chegam diretamente à ponta. Portanto, o deslocamento total de uma onda emitida pela ponta é dada por $|\vec{r}_t| = \sqrt{(y - y_e)^2 + (d/2)^2 + (2x)^2}$ e $\theta_t = \cos^{-1}\left(\frac{z \cdot \vec{r}_t}{|\vec{r}_t|}\right)$. Para a borda do cristal, o deslocamento é dado por $|\vec{r} - \vec{r}_j^e| = \sqrt{(y - y_e)^2 + (d/2)^2 + (x)^2}$ e $\theta_j^e = \cos^{-1}\left(\frac{z \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j^e)}{|\vec{r} - \vec{r}_j^e|}\right)$. Portanto o campo propagativo dos modos HP² é formado pela contribuição do dipolo da ponta, que possui amplitude A , e dos campos gerados pelos dipolos da borda, que possuem amplitudes B_j . Além disso, há uma diferença de fase intrínseca, ϕ , entre cada uma das ondas geradas pelos diferentes emissores, devido a inércia e impedâncias do sistema ao gerar a emissão dos HP². Por fim, é necessário considerar o campo não-propagativo do sistema (equação 3.33), que gera o *background* intrínseco do campo elétrico total.

$$E_z = -iq_p A \frac{e^{-iq_p(|\vec{r}_t| + \phi)}}{4\pi|\vec{r}_t|} \sin^2 \theta_t - \sum_{j=1}^N iq_p B_j \frac{e^{-iq_p|\vec{r} - \vec{r}_j^e|}}{4\pi|\vec{r} - \vec{r}_j^e|} \sin^2 \theta_j^e + C(\omega)e^{-i\alpha(\omega)} \quad (3.38)$$

4 Resultados

Primeiramente, será apresentada a análise da propagação de modos HP^2 em hBN/Au sob a perspectiva do modelo HDA. Demonstramos que nosso modelo, além de produzir resultados que satisfazem as previsões teóricas, é auto-consistente porque gera amplitude e fase, a partir de um mesmo conjunto de parâmetros, em boa concordância com as medidas experimentais.

Em seguida, será apresentado o estudo de interessantes fenômenos relacionados à propagação de modos HP^2 em cristais de hBN sujeitos a alterações em seu respectivo substrato. O primeiro sistema propõe o estudo de ondas em cristais em um substrato com anisotropia no-plano, formado por trilhos de ouro equidistantes espaçados por gaps de ar. Demonstramos com esse estudo, que é possível alterar os estados de momento dos modos HP^2 de acordo com o substrato utilizado. Além disso, com esse sistema pode-se negligenciar os modos emitidos pela ponta, formando microcavidades de HP^2 , confinados entre os gaps de Ar e trilhos de Au. O segundo sistema propõe o estudo de cristais sobre substratos com anisotropia fora-do-plano. Para o estudo, foram produzidos metasuperfícies compostas de um filme de Au e um filme de SiO_2 depositado via *Sputtering*, com espessura bem definida, formando assim o substrato. Com esse sistema, foi possível modular o comprimento de onda dos modos HP^2 confinados no cristal em função da espessura de SiO_2 depositado. Além da modulação do comprimento de onda, observou-se modulação da velocidade de grupo dos modos. Com isso, foi possível prever teoricamente o efeito de aceleração de HP^2 em cristais de hBN. Finalizaremos o trabalho apresentando os resultados relacionados a heteroestrutura formada por monocamadas de grafeno sobre cristais de hBN. Não foi possível realizar todo o estudo experimental devido à alta complexidade das amostras propostas. Contudo, um estudo teórico foi realizado, onde foi possível observar a formação de um meta-material (um material com propriedades híbridas) por meio do empilhamento periódico de G-hBN inúmeras vezes. O meta-material também chamado de hiper cristal, apresenta fenômenos ópticos interessantes, como a formação de uma banda fotônica híbrida. Pretende-se continuar o estudo dos hiper cristais, por meio de colaborações futuras.

4.1 hBN sobre Au: descrevendo um sistema pelo modelo *HDA*

Estão mostrados aqui a análise por SINS de um cristal de hBN de 180 nm de espessura suportado por substrato de Au (capítulo 2.1). Na investigação foram realizadas varreduras espectro-espaciais (**Figura 4.1**) e imagens hiperespectrais (**Figura 4.4**) cujos detalhes experimentais encontram-se na capítulo 2.3.

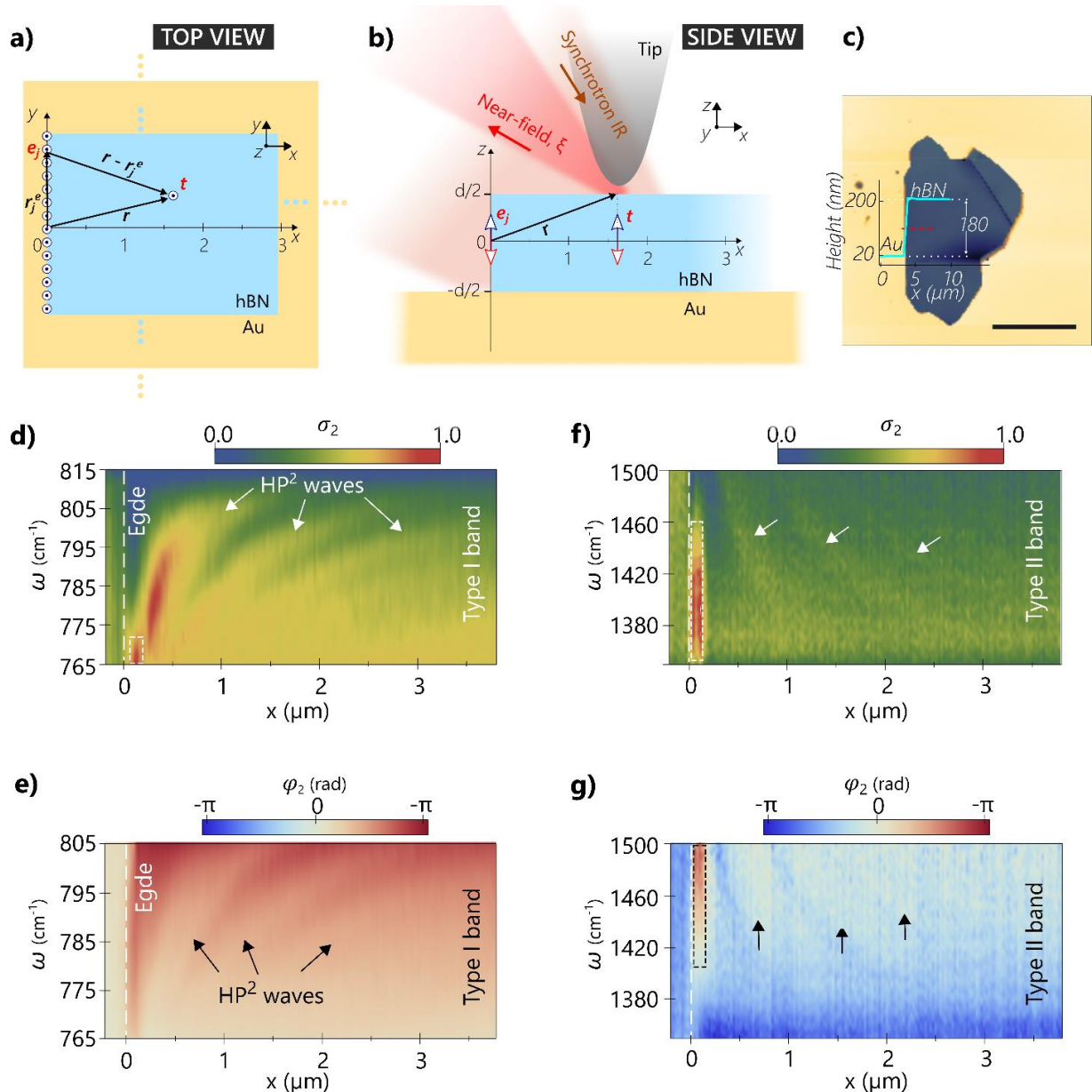


Figura 4.1- Varredura espectro-espacial (*linescan*) obtido via SINS das duas zonas hiperbólicas (Tipo 1 e Tipo 2) de um cristal de hBN depositado sobre substrato de Au. Planos de referência a) $y - x$ (*top view*) e b) $z - x$ (*side view*) adotados para análise utilizando o modelo *HDA* para descrever o experimento SINS no sistema hBN/Au. Os dipolos da ponta t e da borda e , estão localizados em x e $x = 0$, respectivamente. c) Topografia de AFM do cristal de hBN com espessura de 180 nm. A barra de escala possui 10 μm . A linha vermelha tracejada indica a localização do *linescan* realizado (d - g). d) Amplitude normalizada σ_2 e e) fase φ_2 do *linescan* obtido para a banda Tipo 1. f) σ_2 e g) φ_2 do *linescan* na banda Tipo 2. As setas presentes em (d - g) apresentam a dispersão espectro-espacial das ondas HP². Os *linescans* foram realizados com uma resolução espectral de $3,57 \text{ cm}^{-1}$

A **Figura 4.1** a) - b) ilustra o diagrama esquemático da técnica SINS, bem como na formação de sondas emisoras de HP² como borda e ponta, considerando o modelo *HDA*. A **Figura 4.1** c) exibe a topografia do cristal analisado de espessura de 180 nm depositado sobre substrato de Au. As **Figura 4.1** c) - f) mostram as amplitudes σ_2 e fases φ_2 normalizadas do Linescan realizado a partir da borda do cristal ($x = 0$), indicado pela linha branca tracejada, ao longo da superfície do cristal. A da linha vermelha tracejada em c) indica a região do Linescan realizado para as bandas Tipo 1 e 2. As franjas evidenciadas pelas setas brancas e pretas nos mapas de amplitude e fase respectivamente, indicam a propagação e dispersão espectral característica dos modos HP² presentes nas zonas hiperbólicas. As zonas de maior intensidade (amarelo - vermelho) em σ_2 , indicam os máximos do campo elétrico polaritônico, enquanto as regiões de menor intensidade (verde - azul), indicam os vales. É possível extrair o perfil de oscilação para uma frequência fixa, assim evidenciando a propagação dos modos HP². **Figura 4.2** a) e c) mostram os perfis de oscilação da amplitude do campo elétrico de modos HP², extraídos diretamente do *linescan*, propagando-se a partir da borda para as frequências de $\omega = 795 \text{ cm}^{-1}$ (Tipo 1) e $\omega = 1465 \text{ cm}^{-1}$ (Tipo 2), respectivamente. Os símbolos (\circ) indicam dos dados experimentais, enquanto a linha vermelha contínua representa o *fitting* realizado pelo modelo *HDA*. Observando os perfis dos modos HP², verifica-se que o campo dos modos HP² oscilam e decaem assintoticamente para valores do *background*. O amortecimento ocorre devido a perdas dielétricas presentes no próprio hBN e nos substratos, que geram momento complexo, no qual a parte imaginária γ é principal contribuinte. Há também o decaimento intrínseco da fonte, que no caso do *HDA*, é dado por $1/r$. Portanto, no modelo *HDA*, E_z possui amplitude modulada proporcional a $\propto e^{-i\gamma r}/r$. As oscilações verificadas possuem periodicidade de $\lambda_p/2$, já que nesse caso a amplitude do dipolo induzido pela aponta é cerca de 5 vezes maior que a amplitude dos dipolos da borda, $A/\sum B_j \sim 5$.

Para demonstrar a auto consistência e robustez do modelo proposto, os parâmetros livres gerados por ajuste, tais como amplitude dos dipolos (A, B), momento real (q_p), amortecimento (γ), fase relativa (ϕ) entre os emissores e campo dielétrico não-propagativo (*background*), foram utilizados para a geração da fase do campo E_z , como observado nas **Figura 4.2** b) e d). Como mostra a **Figura 4.2** e), simulações numéricas realizadas pelo software Lumerical, comprovam que a magnitude do campo próximo medido é majoritariamente dado pela componente E_z , onde a componente E_x pode ser desconsiderada devido a polarização efetiva do sistema ponta-amostra ser tipo-p. Para a simulação, foi considerado uma ponta como um tronco de cone, com altura $H = 625 \text{ nm}$, com ápice da ponta arredondada de raio de 25 nm , a uma altura de 40 nm do sistema hBN(180nm)/Au. O diagrama esquemático da simulação está representado na **Figura 4.2** f). Por fim, foi possível simular o fasor de campo elétrico para o perfil de oscilação de 795 cm^{-1} , como apresentado na **Figura 4.2** g). O fasor apresenta um caráter de espiral devido a oscilação do campo elétrico, e tende a um ponto fixo, que é dado pelo *background* do campo elétrico. A orientação de rotação do fasor, que no caso da banda Tipo 1 é anti-horário, indica que o fluxo de energia do sistema em relação ao eixo x, que é paralelo a velocidade de grupo, é negativa. Para a banda Tipo 2, espera-se sentido de rotação no sentido horário, contrário a banda Tipo 1.

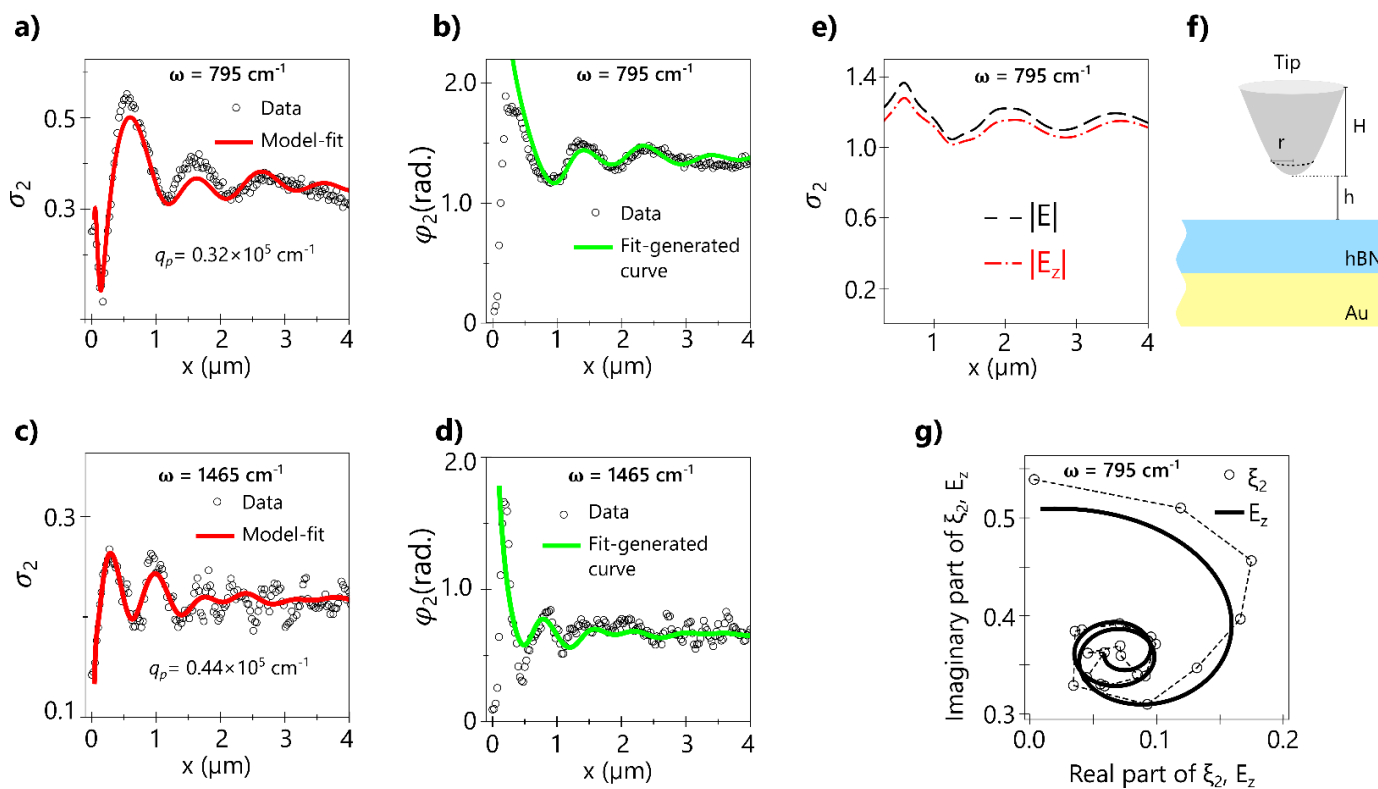


Figura 4.2- Ajustes das ondas HP² gerados a partir do modelo *HDA* para as bandas Tipo 1 e Tipo 2. a) σ_2 e b) φ_2 são perfis extraídos do linescan espectral para uma frequência de $\omega = 795 \text{ cm}^{-1}$ da banda Tipo 1. Os ajustes correspondentes a banda Tipo 2, para a frequência $\omega = 1465 \text{ cm}^{-1}$, estão representadas em c) e d). e) Simulação numérica dos campos elétricos comparando os valores absolutos entre a componente E_z e total E lançados pela ponta em um cristal de hBN de 180 nm de espessura sobre Au considerando o diagrama esquemático f). g) Fator experimental ξ_2 (representado pelos círculos conectados pela linha tracejada) e fator gerado pelos fittings E_z (representado pela curva sólida preta) para uma frequência de 795 cm^{-1} .

O modelo *HDA* foi utilizado para extrair, via ajuste teórico (*fitting*), momento complexo e amplitude do campo dos HP²s. Como observado na **Figura 4.3** a) e c), os momentos no-plano, q_p , dos HP² extraídos pelo *HDA* são coerentes com as previstas teoricamente para a banda Tipo 1 e Tipo 2, respectivamente. Valores de confinamento encontrados também são coerentes com os já reportados em literatura, alcançando $f_{con} \sim 18$ em $\omega = 776 \text{ cm}^{-1}$ e $f_{con} \sim 6$ em $\omega = 1479 \text{ cm}^{-1}$. A **Figura 4.3** b) e d) apresentam as respectivas velocidades de grupo, onde é possível observar que ambas apresentam valores centenas de vezes inferiores a velocidade da Luz no vácuo. Devido a esse fato, os fenômenos polaritônicos no hBN são denominados também de “ultra-slow light”⁶. Contudo, cada banda possui sua peculiaridade. Como já verificado analisando o fator de campo elétrico, as velocidades de grupo obtida pela relação de dispersão apresentam sinais opostos de propagação. Para a banda Tipo 1, a velocidade de grupo é negativa, contudo, para a banda Tipo 2, a velocidade de grupo apresenta sinal positivo.

A análise de tais parâmetros permitiu obter valores consistentes para $v_g \sim c/100$ e $\tau \sim 0,1 - 2 \text{ ps}$ desses modos em ambas as bandas, as quais foram comparadas com os resultados já obtidos em literaturas para arranjos semelhantes

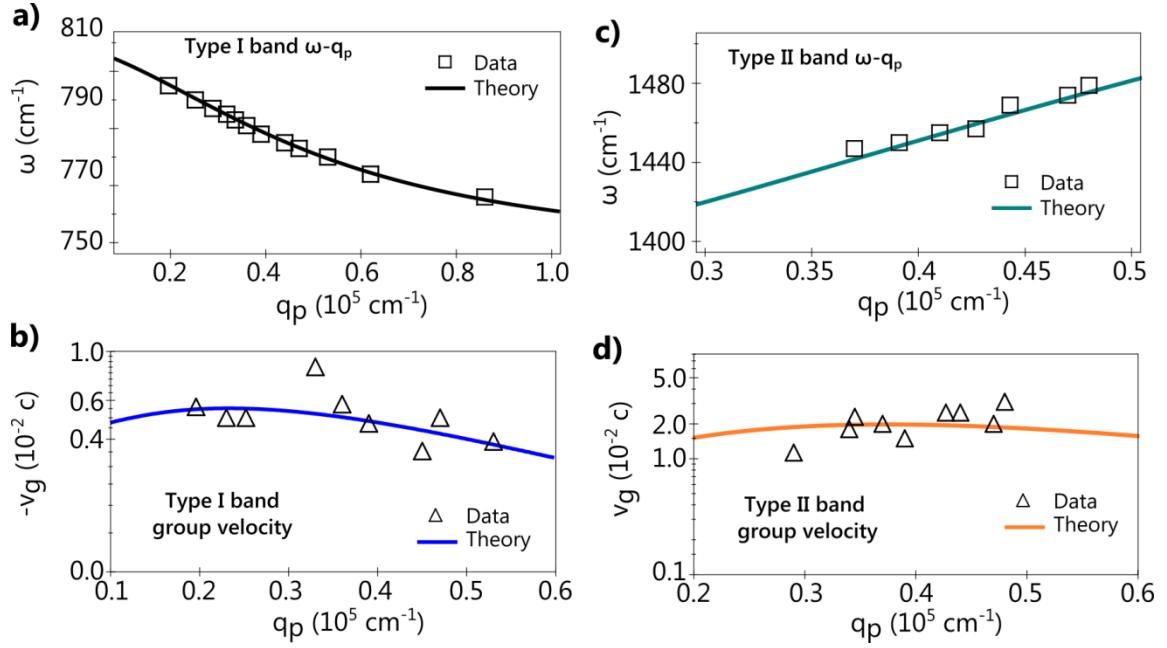


Figura 4.3- $\omega - q_p$ e velocidades de grupo v_g para as duas bandas hiperbólicas. a) e b) dados extraídos por ajuste e curvas teóricas da dispersão e velocidade de grupo dos modos HP^2 para a banda Tipo 1, respectivamente. E analogamente para a banda Tipo 2 em c) e d)

Não restrito somente a extração confiável de parâmetros, o modelo *HDA* foi utilizado para simular precisamente imagens hiperespectrais realizadas em diferentes cristais com diferentes orientações de borda. A **Figura 4.4** demonstra algumas dessas imagens simuladas com o modelo *HDA* em comparação direta para com as obtidas via SINS. A **Figura 4.4a)** apresenta a imagem hiperespectral, na frequência de 795 cm^{-1} , de um cristal de hBN com 100 nm sobre Au com uma borda quase linear. A **Figura 4.4 b)** apresenta imagem hiperespectral de outro cristal em uma frequência de 1478 cm^{-1} , também depositado sobre Au, com espessura de 90 nm, contendo uma borda geometricamente não linear em relação ao plano de superfície do cristal. As **Figura 4.4 c) e d)** apresentam o arranjo de dipolos posicionados ao longo da borda para cada cristal e a localização do dipolo da ponta em relação aos demais emissores. Os dipolos da borda, e_j , foram posicionados a cada 30 nm de seu vizinho, sendo distribuídos ao longo da borda para simular a geometria mais próxima a verificada experimentalmente. Portanto, os dipolos e_j permaneceram-se em coordenadas fixas, enquanto t percorre todo o plano da superfície do cristal ($x - y$). As amplitudes utilizadas para simulação satisfizeram a razão obtida por meio dos fittings, $A/\sum B_j \sim 5$, assim gerando padrões oscilatórios com periodicidade $\lambda_p/2$. As **Figura 4.4 e) e f)** apresentam as simulações para cada cristal, onde é possível observar que os padrões de interferência simulados são compatíveis com as imagens experimentais. Além disso, extraindo perfis de oscilação ao longo de uma linha, **Figura 4.4 g) e h)**, é possível observar a boa concordância entre os experimentos e teoria utilizando a abordagem *HDA*. É interessante ressaltar que o modelo *HDA* reproduz imagens hiperespectrais com certa precisão, rapidez e pouco custo computacional comparados a softwares de simulação sofisticados, como por exemplo, Lumerical e COMSOL.

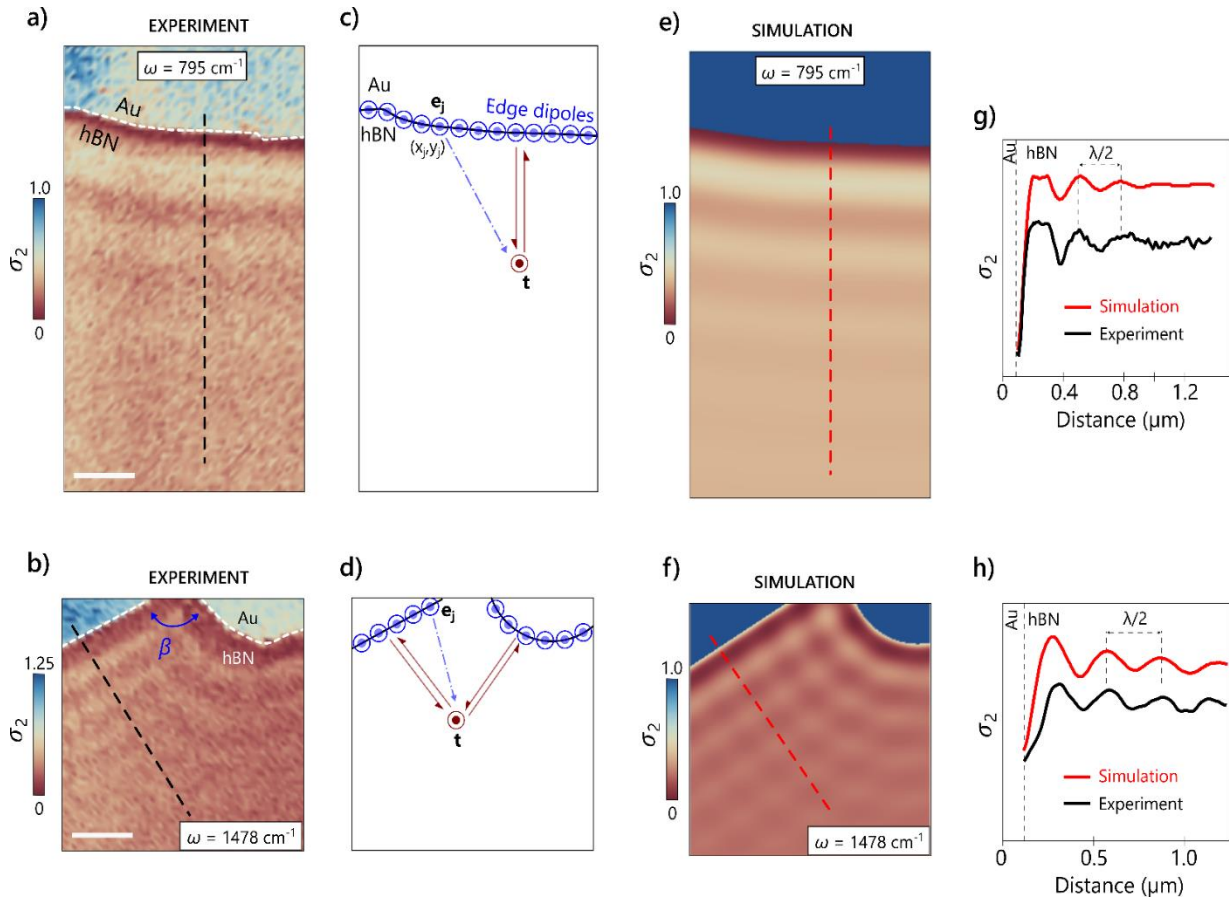


Figura 4.4- Imagens de mapas hiperespectrais, de amplitude dos modos HP^2 , experimentais e simuladas utilizando o modelo *HDA*. a), b) e e), f) são as imagens dos mapas de amplitude medidos e simulados para $\omega = 795 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega = 1478 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. c) e d) são os diagramas esquemáticos dos arranjos dipolares ao longo da borda de cada cristal. g) e h) são os perfis extraídos dos mapas experimentais e simulados em a), b) e e), f), respectivamente.

Os resultados apresentados nesse capítulo foram recentemente publicados na revista *Nanoscale*, onde o artigo encontra-se anexo na capítulo 7.1.

4.2 Microcavidades de hBN sobre trilhos de Au

Como mostrado na capítulo 3.4, o substrato (metal ou dielétrico) pode alterar os estados de momento permitidos q_p no cristal. Para analisar de maneira evidente esse fenômeno, foram construídas amostras de cristais de hBN transferidas sobre um substrato contendo trilhos de Au com aproximadamente $2 \mu\text{m}$ de largura, espaçados por com gaps de ar de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ de largura, utilizando o método descrito na capítulo 2.2. Nos sistemas hBN/(Au-ar) mostrados nas **Figura 4.5 e 4.6**, o superstrato do cristal de hBN é sempre ar, enquanto que o substrato é alternado entre Au e ar.

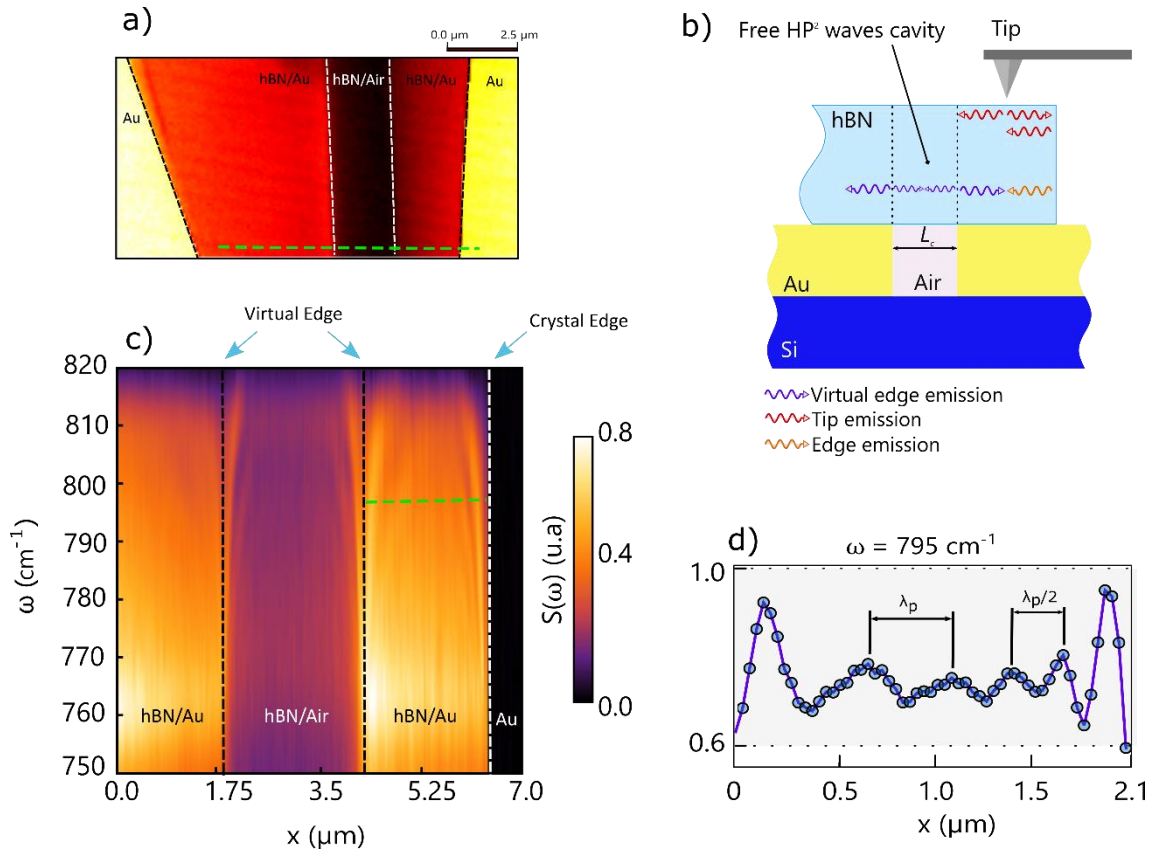


Figura 4.5-a) Imagem óptica de campo próximo da amostra de hBN/(Au-ar). O cristal de hBN tem 50 nm de espessura. A cavidade de ar tem largura de 2.1 μm e profundidade de 70 nm. b) Diagrama esquemático da amostra em a) apresentando ondas HP², lançadas por ponta SINS e bordas do Au, aprisionadas na cavidade. c) Mapa espectro-espacial feito ao longo da linha verde em a); d) perfil de oscilação de HP² extraído de c) indicado pela linha verde tracejada.

A **Figura 4.5 a)** mostra a imagem óptica de banda-larga integrada do cristal de hBN com 50 nm de espessura, depositado sobre a cavidade de Ar com largura de 2.1 μm e profundidade de 70 nm, escavada em um substrato de Au. A **Figura 4.5 b)** é um diagrama esquemático representando a função de cada lançador de HP²s no sistema. A ponta SINS comporta-se como um lançador, como já descrito nas seções 3.8 e 4.1, todavia apenas a região ponta-borda do cristal produz ondas estacionárias de periodicidade $\lambda_p/2$, já que a reflexão desses modos nessa região é completa ($R = 1$), devido a interface física da borda do cristal. Por outro lado, a transição Au-Ar, forma ondas de periodicidade λ_p , pois as bordas virtuais não refletem por completo as ondas emitidas pela ponta, sendo que nesse sistema, o que é captado pela ponta de AFM são somente os modos lançados pelo dipolo formado na transição Au-Ar. Logo, dentro da cavidade os modos medidos experimentalmente são os lançados somente pelas transições Au-Ar, que podem ser interpretadas como interfaces virtuais ou bordas ópticas. O fenômeno é evidenciado observando o perfil retirado do linescan espectral para uma frequência de 795 cm⁻¹, **Figura 4.5 c)**. A **Figura 4.5 d)** demonstra que na região próxima à borda do cristal, a periodicidade entre os picos segue $\lambda_p/2$, característico de uma onda estacionária com influência prioritária da ponta como lançador. Já na região referente à borda virtual, a periodicidade é dada por λ_p . Esse resultado já era esperado, devido ao trabalho reportado por Maia *et al*¹¹, onde foi estudado o fluxo assimétrico de modos HP³ presentes em

heteroestruturas de G-hBN sobre trilhos de Au. A previsão teórica de reflexão assimétrica em cada região¹¹ estabelece que, a reflexão dos modos eletromagnéticos de momento bem definidos, provenientes do cristal sobre ouro em direção ao cristal sobre ar não são recíprocas. Além disso, também são diferentes para cada banda. O modelo de reflexão assimétrico é dado pela equação 4.1

$$r = \frac{k'_{\perp 0} - k_{\perp 0}}{k'_{\perp 0} + k_{\perp 0}} \prod_{n=1}^s \frac{(1 - k_{\perp 0}/k'_{\perp n})(1 + k_{\perp 0}/k_{\perp n})}{(1 - k_{\perp 0}/k_{\perp n})(1 + k_{\perp 0}/k'_{\perp n})} \quad (4.1)$$

A equação 4.1 utiliza os momentos presentes para cada ambiente dielétrico, sendo $k_{\perp n}$ o momento no-plano de um modo proveniente de uma determinada região viajando para outra região com momento $k'_{\perp n}$. Para o caso do presente trabalho, já que há infinitos ramos de momentos possíveis, os ramos com $n > 2$ foram excluídos, para facilitar os cálculos, como realizado em Maia *et al*¹¹.

Os valores dos coeficientes de reflexão para a banda Tipo 1, em ambos os ambientes dielétricos, atingem valores máximos de 20% para frequências de excitação próximas a 810 cm⁻¹ e são quase nulos em todo o restante da banda. Isso indica que, para a banda Tipo 1, a ponta pode ser negligenciada em cavidades de interfaces virtuais. Além disso, para a banda Tipo 2, em cavidades formadas em hBN/ar, utilizando os mesmos cálculos também possível descartar os efeitos de ponta. Portanto, é possível descrever os modos confinados em cavidades propondo um arranjo de dipolos do tipo borda do tipo *HDA*, simetricamente espaçados na determinada amostra, excluindo então toda a contribuição proveniente da ponta.

Para comprovar tal fato, outro cristal de hBN com 50 nm de espessura foi transferido, utilizando o processo descrito na capítulo 2.2, sobre trilhos de ouro, com comprimento de 2.1 μm espaçados entre gaps de ar de 1.9 μm de comprimento, formando assim arranjos periódicos de cavidades hBN/Au e hBN/ar, como mostra diagrama esquemático na **Figura 4.6 a)** e a imagem óptica integrada presente na **Figura 4.6 b)**. A **Figura 4.6 c)** apresenta o linescan espectral feito sobre cavidades vizinhas, a esquerda tem-se a cavidade hBN/Au e a direita hBN/ar. Como é possível observar, os padrões de interferência em cada cavidade diferem-se devido aos estados de momentos em cada região serem diferentes. Utilizando o modelo proposto (modelo *HDA*), considerando nesse caso somente os dipolos induzidos pelas bordas virtuais, os perfis de amplitude do campo elétrico em cada região foram ajustados, como mostra a **Figura 4.6 d)** e **Figura 4.6 e)**. Para ajuste dos dados, foram considerados dois dipolos simétricos por cavidade, um posto na origem em $x_{e1} = 0$ e outro em $x_{e2} = L$, onde L é o comprimento da cavidade. Como observado, o modelo *HDA* apresentou ótimos ajustes para ambas as cavidades. Nota-se também, como já explicado acima, a diferença entre os estados de momentos, isso pode ser observado pela alteração no número de máximos dos perfis extraídos em cada região, considerando uma condição de isofrequência. É importante visar que, apesar da semelhança, a abordagem utilizada não considera ondas estacionárias delimitadas pelas condições geométricas de contorno da cavidade, apenas uma interação entre dois emissores de antenas próximos. Também, é inevitável a analogia com uma partícula em uma caixa, todavia a interpretação quântica desse fenômeno necessita de um tempo maior de análise, devido ao grau de complexidade do sistema. Toda a abordagem utilizada no sistema é clássica.

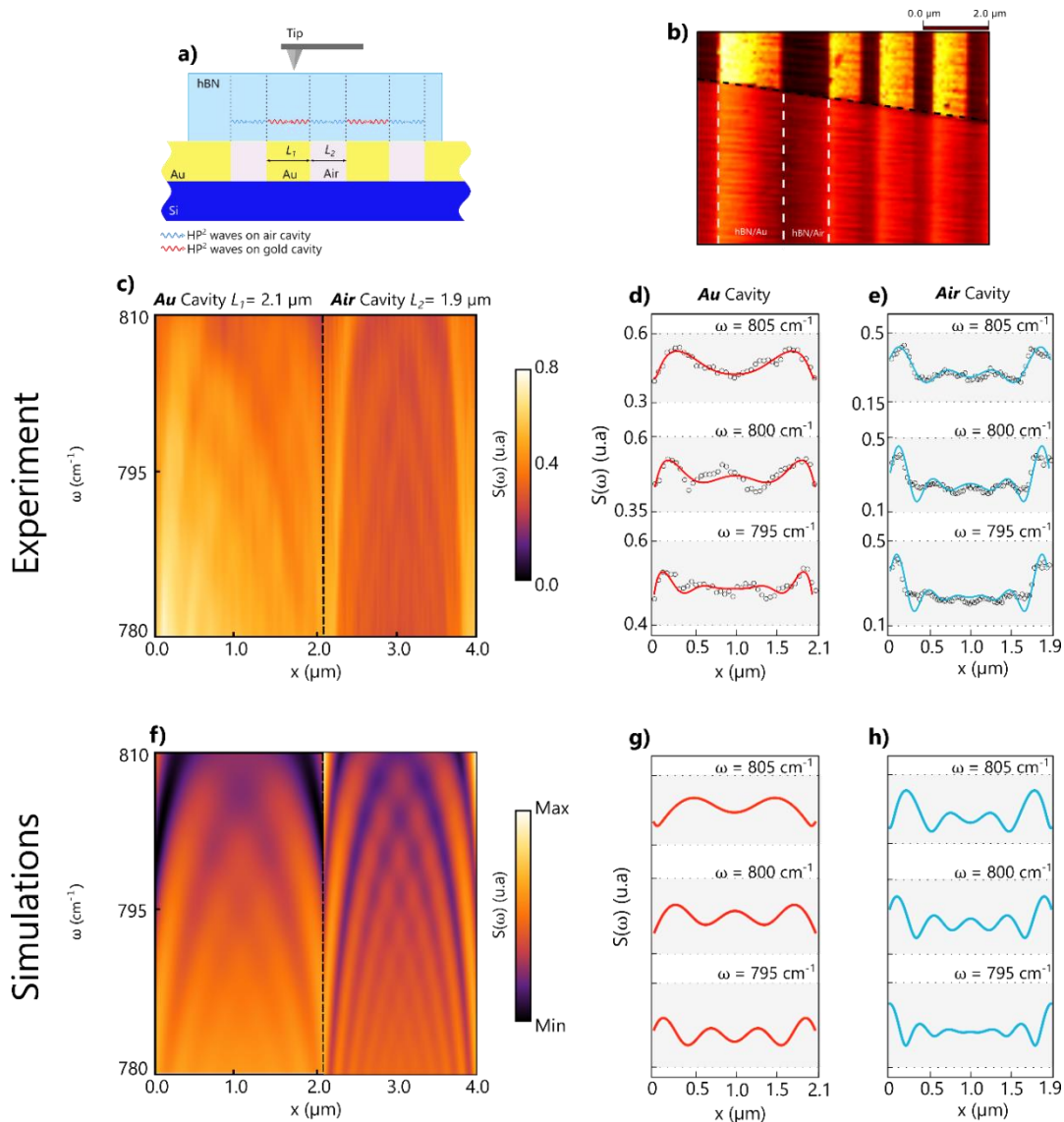


Figura 4.6-a) Diagrama esquemático de um cristal de hBN transferido sobre uma grade de ouro, com comprimentos $L_1=2.1$ μm espaçadas por cavidades de ar de $L_2=1.9$ μm ; b) imagem óptica integrada de um cristal de hBN com 50 nm de espessura sobre as grades de ouro com comprimentos L_1 espaçadas pelas cavidades de ar; c) Linescan espectral realizado sobre uma cavidade hBN/Au e uma cavidade hBN/ar. Perfis e oscilatórios e ajuste de modos HP² confinados em cavidades ressonantes de d) hBN/Au e e) hBN/ar.

Além disso, utilizando o modelo *HDA* para simulações, os linescans espectrais para cada cavidade foram simulados, como mostra a **Figura 4.6 f)** gerando padrões de interferência muito semelhantes aos medidos. Analisando os perfis de amplitude, mostrados na **Figura 4.6 g)**, é possível notar a eficiência na representação do modelo *HDA* para emissores de modos HP² mesmo em sistemas mais complexos como este.

Usando o modelo *HDA*, extraímos momento e amplitude das ondas em cada substrato e demonstramos que, para o presente sistema, é possível excluir por completo a contribuição de emissão dada pela ponta. Através dos ajustes, foi

possível comparar os momentos e parâmetros de decaimento (amortecimento) dos modos HP² para cada cavidade, como mostra a **Figura 4.7**.

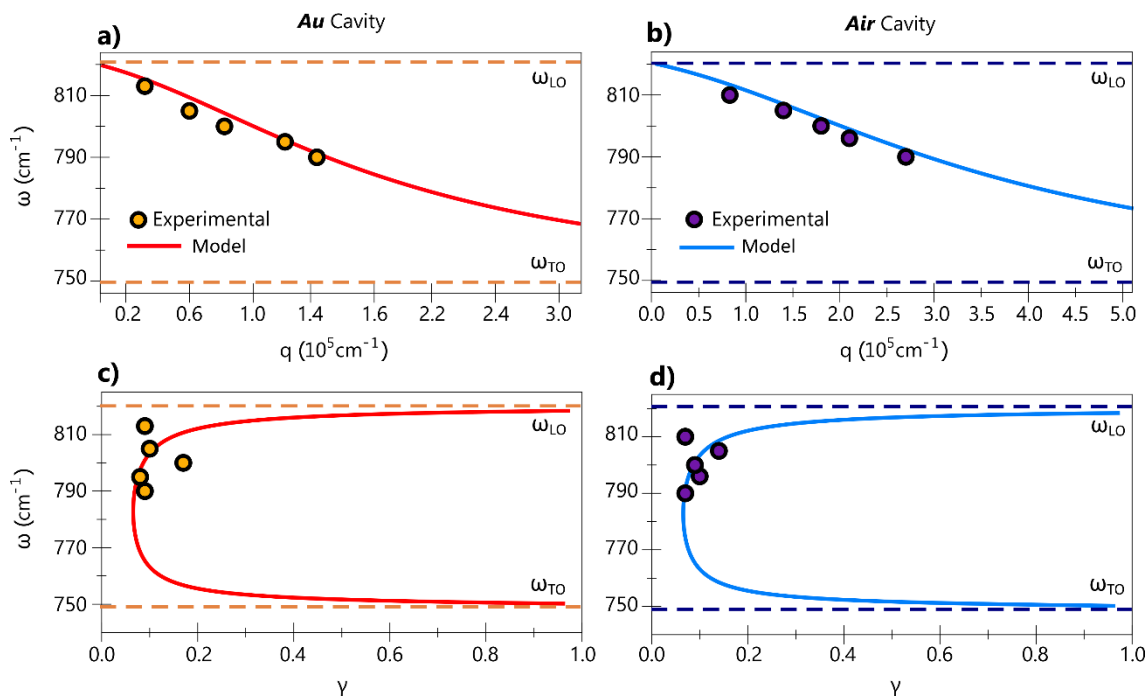


Figura 4.7- Dispersão dos modos HP² nas cavidades de a) hBN/Au e b) hBN/Ar. Amortecimento ou decaimento dos modos HP² nas cavidades c) hBN/Au e d) hBN/Ar

As **Figura 4.7** a) e b) apresentam as dispersões para cada ambiente dielétrico, sendo, hBN/Au e hBN/Ar respectivamente. Já as **Figura 4.7** c) e d) apresentam os decaimentos para as respectivas cavidades. Nota-se aqui, um bom acordo entre previsão teórica e dados extraídos por ajuste.

Essas regiões tornam-se cavidades porque admitem, de acordo com o substrato, certos valores de q_p . Na intersecção destas regiões formam-se barreiras virtuais/ópticas que aprisionam as ondas HP² devido ao descasamento entre os estados de momento em cada cavidade, Au e no ar ($q_p^{Au} \neq q_p^{Ar}$).

O presente trabalho ainda se encontra em processo de análise e pretende-se iniciar a escrita de um manuscrito contendo os resultados aqui discutidos.

4.3 Modulação de modos HP² em hBN sobre meta-superfícies de Au/SiO₂

No caso anterior, apresentou-se uma anisotropia no-plano, constituída de trilhos de ouro e gaps de ar. Não obstante, há outro tipo de anisotropia em metasuperfície, a fora-do-plano, responsável por alterar os fenômenos HP² no cristal de maneira diferente da apresentada anteriormente. Para isso, foram fabricadas metasuperfícies de SiO₂/Au, com espessura de SiO₂ muito bem definida. O filme de SiO₂, de poucos nanômetros, foi fabricado por meio de evaporação por *Sputtering*, no laboratório de nano-fabricação do LNNano. Por fim, a metasuperfície foi utilizada como substrato para a deposição de cristais hBN, obtidos por esfoliação mecânica, descrito na capítulo 2.1.

A **Figura 4.8** mostra o sistema composto por um cristal de hBN, com espessura bem definida d_{hBN} , sobre um filme amorfo de SiO₂ de espessura d depositado sobre um filme de Au de 100 nm de espessura, que nesse caso pode ser considerado infinito, já que o *skin depth* da radiação incidente do infra-vermelho médio em superfícies de Au é da ordem de 20 nm⁴⁵.

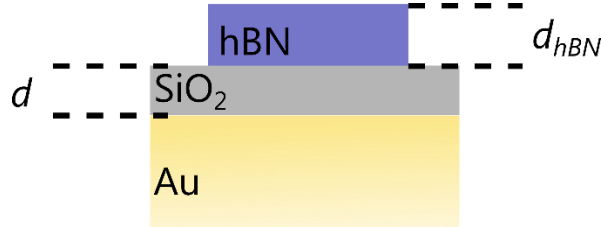


Figura 4.8- Diagrama esquemático de um cristal de hBN com espessura d_{hBN} depositado sobre uma metasuperfície composta por um filme amorfo de SiO₂ com espessura d em Au.

Para obter as curvas de dispersão dos modos HP² no interior do cristal, foi utilizado os índices de refletividade de Fresnel do sistema, como descrito na capítulo 3.4, realizando pequenas modificações nas equações 3.11 – 3.13 , para de obter a dependência direta de d nos valores de q_p . As equações de Fresnel para o sistema são representadas pelas equações 4.2 - 4.6

$$r_p = \frac{r_a - r_s e^{i2k_{ez}d_{hBN}}}{1 + r_a r_s e^{i2k_{ez}d_{hBN}}} \quad (4.2)$$

$$r_a = \frac{\epsilon_{\perp} k_{air} - \epsilon_{air} k_{ez}}{\epsilon_{\perp} k_{air} + \epsilon_{air} k_{ez}} \quad (4.3)$$

$$r_s = \frac{r_a' - r_s' e^{i2k_{SiO_2}d}}{1 + r_a' r_s' e^{i2k_{SiO_2}d}} \quad (4.4)$$

$$r_a' = \frac{\epsilon_{SiO_2} k_{ez} - \epsilon_{\perp} k_{SiO_2}}{\epsilon_{SiO_2} k_{ez} + \epsilon_{\perp} k_{SiO_2}} \quad (4.5)$$

$$r_s' = \frac{\epsilon_{Au} k_{SiO_2} - \epsilon_{SiO_2} k_{Au}}{\epsilon_{Au} k_{SiO_2} + \epsilon_{SiO_2} k_{Au}} \quad (4.6)$$

Onde os termos r_a' e r_s' representam os coeficientes de refletividade nas interfaces hBN/SiO₂ e SiO₂/Au, respectivamente. Os momentos em cada material são definidos como $k_i = \sqrt{\epsilon_i k_0^2 - q_p^2}$, onde $i = \text{air, Au e SiO}_2$. O momento extraordinário do hBN, como já conhecido, é escrito como $k_{\parallel} = \sqrt{\epsilon_{\perp} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} q_p^2}$. As dispersões para os modos HP² do sistema são obtidas localizando os pólos de r_p .

Considerando um cristal de hBN com espessura de 80 nm, para diferentes espessuras do filme de SiO₂, é possível modular-se a relações de dispersões das bandas Tipo 1 e Tipo 2, como apresentadas na **Figura 4.9**.

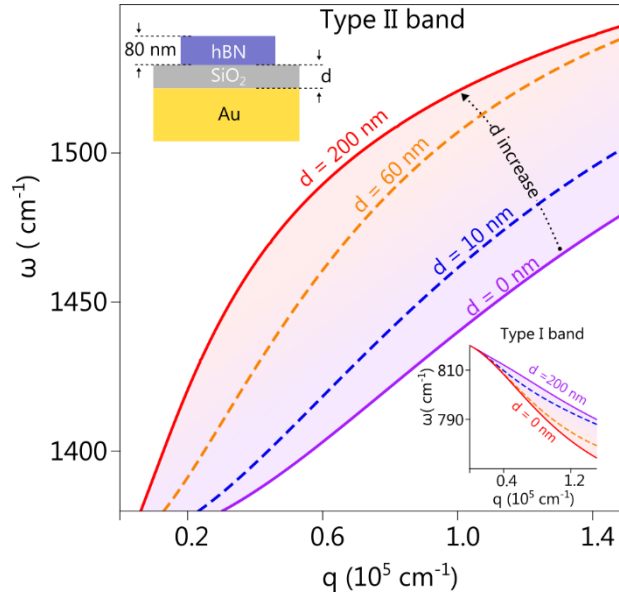


Figura 4.9- Previsão teórica das relações de dispersão para a banda Tipo 2 de um cristal de hBN com espessura de 80 nm, depositado sobre uma metasuperfície de SiO₂/Au como substrato, considerando $d = 0, 10, 60$ and > 200 nm. O inset, demonstra as curvas de dispersão para a banda Tipo 1.

A previsão teórica demonstra que, para a banda Tipo 2, os valores de q_p dos HP² no cristal sobre uma superfície metálica (Au) são maiores em comparação aos estados em um cristal depositado sobre um dielétrico (SiO₂). A diferença entre os estados de momento em cada substrato evidência um gap fotônico delimitado pelas duas relações dispersão, região hachurada na **Figura 4.9**, no qual é possível modular o comprimento de onda dos modos HP² como função da espessura do dielétrico depositado. Com o aumento gradativo da espessura de SiO₂ sobre Au, a curva de dispersão tende a se deslocar em direção a dispersão do sistema hBN/SiO₂, provocando um deslocamento para menores valores de q_p (redshift). O comportamento verificado é assintótico, pois para valores de d superiores a 200 nm de espessura possuem pouca variação, sendo os estados de momento análogos a uma superfície infinita de SiO₂ como substrato. Intrigantemente, o inverso acontece na banda Tipo 1 do hBN, como mostrado no inset da **Figura 4.9**. Nesse caso, com o aumento da espessura do filme dielétrico, há um deslocamento para maiores valores de q_p (blueshift).

As previsões teóricas foram verificadas experimentalmente para a banda Tipo 2, utilizando linescans espectrais em cristais de hBN com espessuras próximas a 80 nm sobre as metasuperfícies SiO₂/Au com $d = 0, 10, 60$ and 300 nm, **Figura 4.10 a) - d)**.

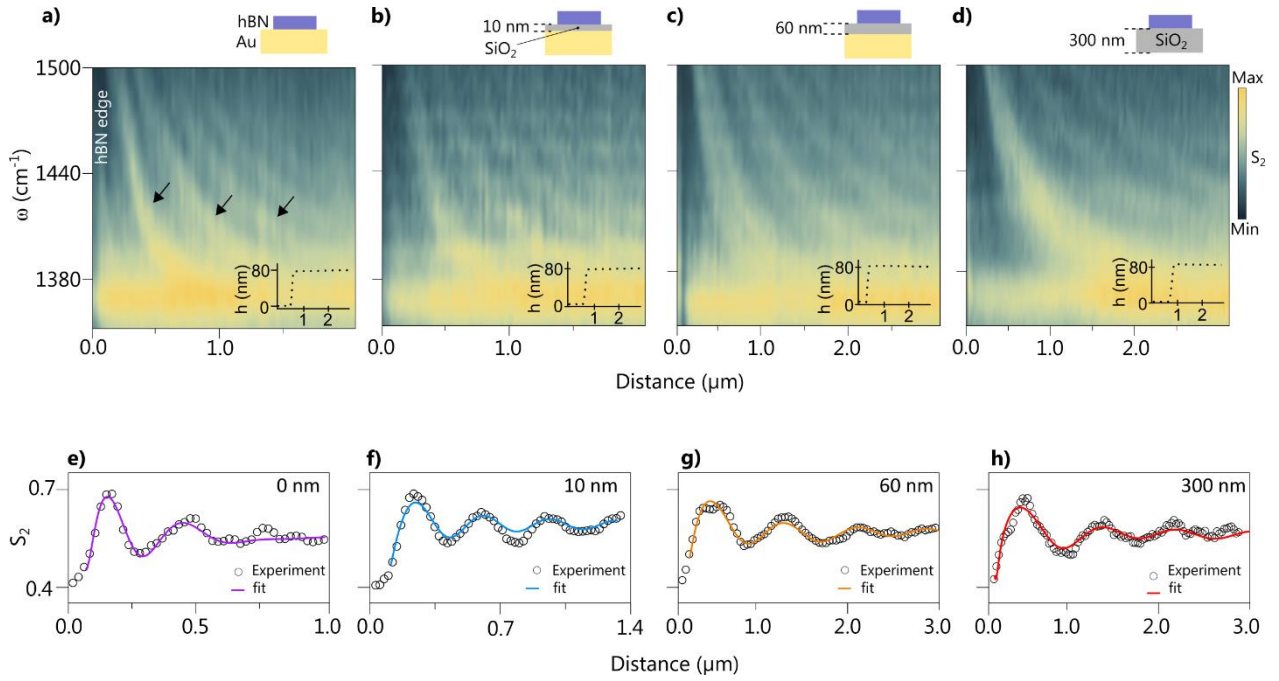


Figura 4.10- a) – d) Linescans espectrais ao longo de cristais de hBN com espessuras próximas a 80 nm, sobre as metasuperfícies SiO₂/Au com $d = 0, 10, 60$ and 300 nm, respectivamente. e) – h) Perfis de oscilações de modos HP² experimentais (círculos), extraídos dos linescans respectivos (a - d) na frequência de excitação de $\omega = 1445 \text{ cm}^{-1}$ e os fittings correspondentes (curvas sólidas) performados pelo modelo *HDA*.

Os perfis extraídos dos linescans espectrais, selecionados na frequência de excitação igual a $\omega = 1445 \text{ cm}^{-1}$ para efeitos comparativos, comprovam qualitativamente o comportamento esperado. É possível observar, de acordo com as **Figuras 4.10 e) - h)**, o aumento do comprimento de onda para com o aumento da espessura de SiO₂ depositada. Como já citado acima, o redshift demonstrado experimentalmente para a banda Tipo 2 é totalmente concordante com a previsão teórica. Utilizando-se do modelo *HDA*, considerando como dipolos emissores dados pela ponta ($\lambda_p/2$) e borda (λ_p), foi possível ajustar os perfis de oscilações dos modos HP² de cada linescan espectral e extrair valores confiáveis de q_p . A **Figura 4.11 a)** apresenta os valores de momento q_p extraídos por meio dos fittings e as respectivas curvas teóricas obtidas pelos cálculos dos pólos de r_p , sendo possível notar uma boa concordância entre experimento e teoria. Levando em conta a mesma faixa de frequência dos fittings apresentados, é possível obter uma breve análise da modulação obtida. A **Figura 4.11 b)** elucida a eficiência de modulação do comprimento de onda dos modos HP², onde a curva vermelha representa a previsão teórica para q_p em função da espessura de SiO₂ da metasuperfície, para a frequência de 1445 cm^{-1} . Levando em conta os valores extremos de momento, foi possível variar o comprimento de onda do modo HP² ($\lambda_p = 2\pi/q_p$) de $0.63 \text{ } \mu\text{m}$ ($d = 0 \text{ nm}$) para $1.8 \text{ } \mu\text{m}$ ($d = 300 \text{ nm}$), demonstrando uma sintonização de aproximadamente $1.2 \text{ } \mu\text{m}$ em comprimentos de onda. Com a variação do estado de momento, devido ao redshift, há uma alteração muito bem-comportada da velocidade de grupo do modo HP². Como observado, os valores de v_g obtidos experimentalmente (quadrados azuis) e previstos teoricamente (curva sólida azul), como função da espessura de SiO₂, aumentam gradativamente a medida em que o momento q_p diminui. A alteração na velocidade de fase e grupo dos polárítons, está fortemente relacionada com a alteração de sua massa efetiva (m^*). Polárítons com menor confinamento, tendem a

possuir m^* menor, aumentando a velocidade do transporte de energia no interior do cristal fotônico. Com o aumento do confinamento, há o aumento de m^* , assim reduzindo v_g .

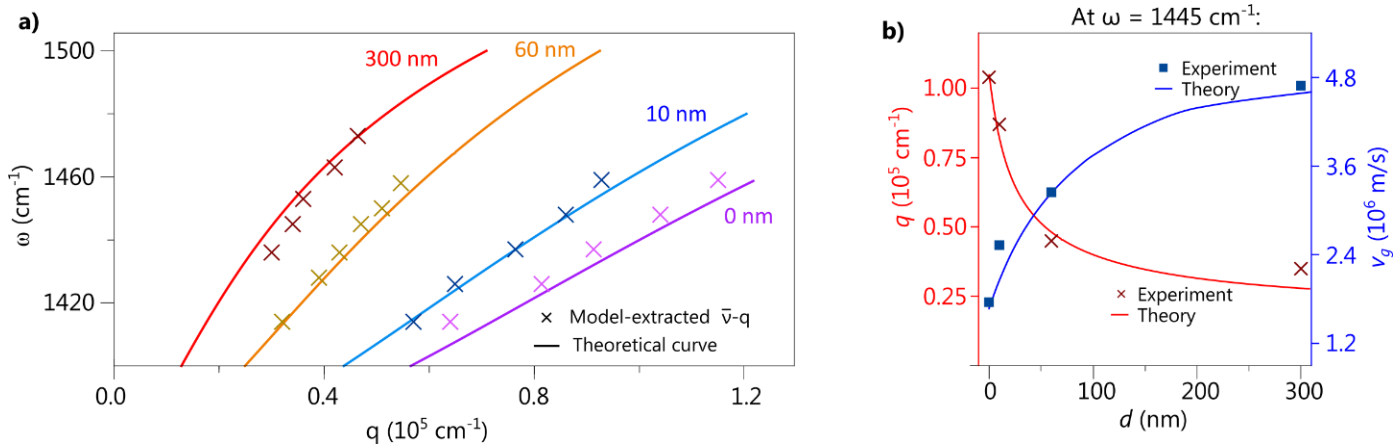


Figura 4.11- a) Curvas de dispersão em frequência teóricas $\omega - q_p$ (curvas sólidas) e experimentais (símbolos) para os modos HP² no sistema hBN sobre a metasuperfície SiO₂/Au. b) Curva de modulação de q_p (vermelho) e v_g (azul) em função da espessura d , para a frequência de excitação de 1445 cm^{-1}

Para explorar o sistema, foi proposto a análise teórica de um cristal de hBN com espessura de 80 nm, depositado sobre uma metasuperfície plana composta por uma cunha de SiO₂ com inclinação conhecida $\beta = 0.76^\circ$, escavada em um filme de Au. A análise do sistema foi realizada utilizando-se finite-difference time-domain (FDTD) como método de simulação, pelo software Lumerical. Como fonte de excitação, foi proposto um dipolo (D), localizado a uma altura de 170 nm sobre a borda do cristal de hBN, emitindo um pulso de radiação infravermelho, centrado em $\omega_c = 1440 \text{ cm}^{-1}$, com a largura da banda de $\Delta\omega = 37 \text{ cm}^{-1}$. O pulso de HP² originado da excitação, propaga-se ao longo do cristal, sofrendo uma variação contínua de seu comprimento de onda, λ_p . A magnitude do campo elétrico do modo HP² lançado por D (**Figura 4.12 a**), obtido por simulação, corrobora o redshift esperado para o sistema, onde $\lambda_1 < \lambda_2$. Não obstante, para o modo HP² confinado no cristal sobre uma superfície plana de Au (**Figura 4.12 e**), obedece aos resultados experimentais e teóricos obtidos nas seções anteriores mostrando que comprimento de onda é constante $\lambda_1 = \lambda_2$. O redshift indica aumento contínuo da velocidade de grupo ao longo do cristal, evidenciando aceleração do pulso de HP².

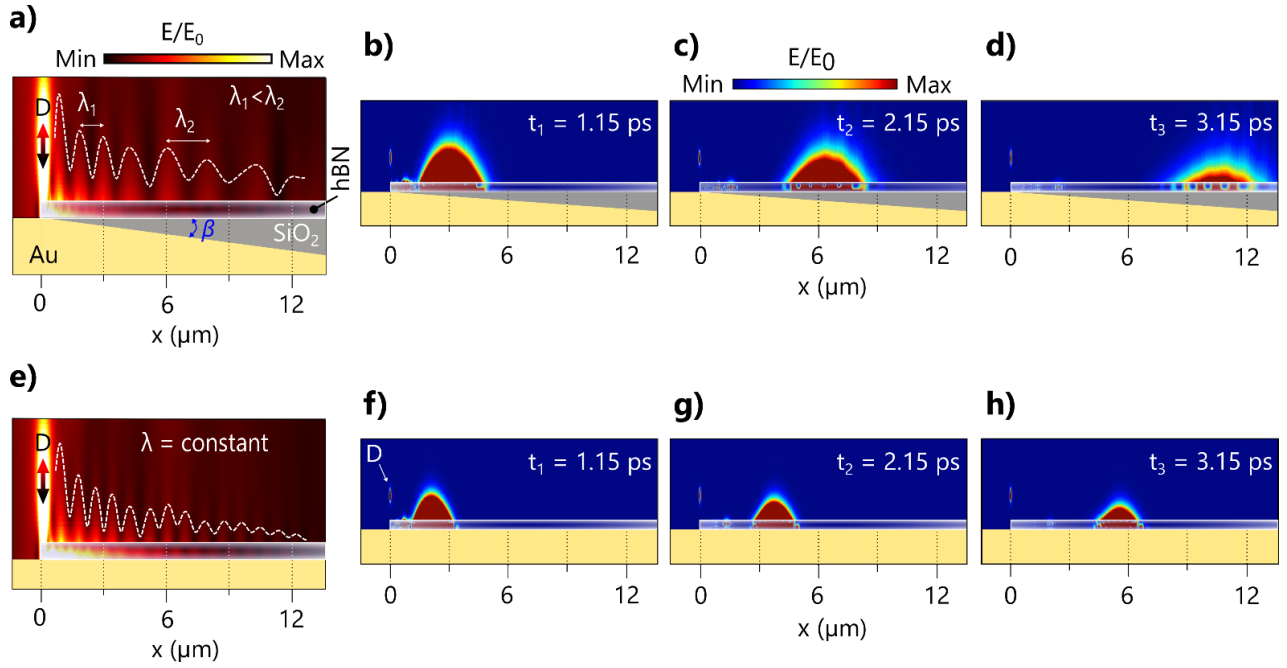


Figura 4.12- a) Perfil de oscilação do campo elétrico de um pulso de HP² na banda Tipo 2, propagando-se ao longo de um cristal de hBN possuindo 80 nm de espessura sobre a cunha de SiO₂ com inclinação de $\beta=0.76^\circ$, escavada em um filme de Au. b) – d) intensidades e posições do pulso de HP² propagando-se ao longo do cristal sobre a cunha, relativas ao eixo x , nos respectivos tempos $t_{1,2,3}$. e) simulação análoga a realizada em a), de um cristal de hBN depositado sobre uma superfície plana de Au. f) – g) intensidades e posições do pulso propagando-se ao longo do cristal sobre Au plano, nos respectivos tempos $t_{1,2,3}$.

A diferença entre as velocidades de propagação nos dois diferentes sistemas pode ser observada comparando-se as posições dos pulsos ao longo do cristal (eixo x) em diferentes instantes de tempo $t_{1,2,3}$. As **Figuras 4.12 b) – d)** apresentam a propagação do HP² para o sistema contendo cunha. Já as **Figuras 4.12 f) – g)** contém a propagação do modo para o sistema com substrato de Au plano.

Extraindo a posição do centro de massa dos pulsos em diferentes instantes de tempo, foi possível obter deslocamento do HP² ao longo do cristal (eixo x). A **Figura 4.13 a)** demonstra o comportamento não linear do deslocamento do pulso em função do tempo para no sistema com cunha (\square), comprovando variação de v_g bem como a_p não nula. Para o sistema plano (\times), o comportamento apresenta-se linear, já que v_g é constante.

Teoricamente, a equação horária do movimento para o sistema plano pode ser facilmente obtida por meio de $x^{Au}(t) = v_g^{Au}t$, onde $v_g^{Au} = 1,85 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ foi extraído diretamente da curva teórica apresentada na **Figura 4.11 b)**. Em contraste, para descrever a equação horária do pulso acelerado, foi utilizado uma abordagem semi-clássica. Considerando o poláriton como uma partícula pontual, livre de potenciais externos, sua energia cinética pode ser descrita como $T_{HP^2} = \frac{\hbar^2 q_p^2(\omega_0, x)}{2m^*} = \frac{m^*}{2} \left(\frac{dx^w}{dt} \right)^2$. Para o sistema de cunha, devido a variação de q_p a massa efetiva da partícula, $m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{HP^2}}{\partial q_p^2} \right)^{-1}$, deve variar, já que o confinamento do modo é variável. Considerando um sistema com m^* como função da posição e que a energia total do modo é dada por $E_{HP^2} = \hbar\omega$, a posição horária para o pulso HP² propagando-se sobre a cunha, é encontrado estabelecendo a condição $d = x \cdot \tan(\beta)$. Pela mudança de variável tem-se as curvas para $v_g^w(x)$ e $q_p(x)$ dados pelas relações já conhecidas de $v_g^w(d)$ e $q_p(d)$. Por fim obtém-se a equação 4.7.

$$t = \int_0^{x^w(t)} \frac{1}{\left[\frac{\partial v_g^w(\omega_0, x)}{\partial q_p} \right] q_p(\omega_0, x)} dx \quad (4.7)$$

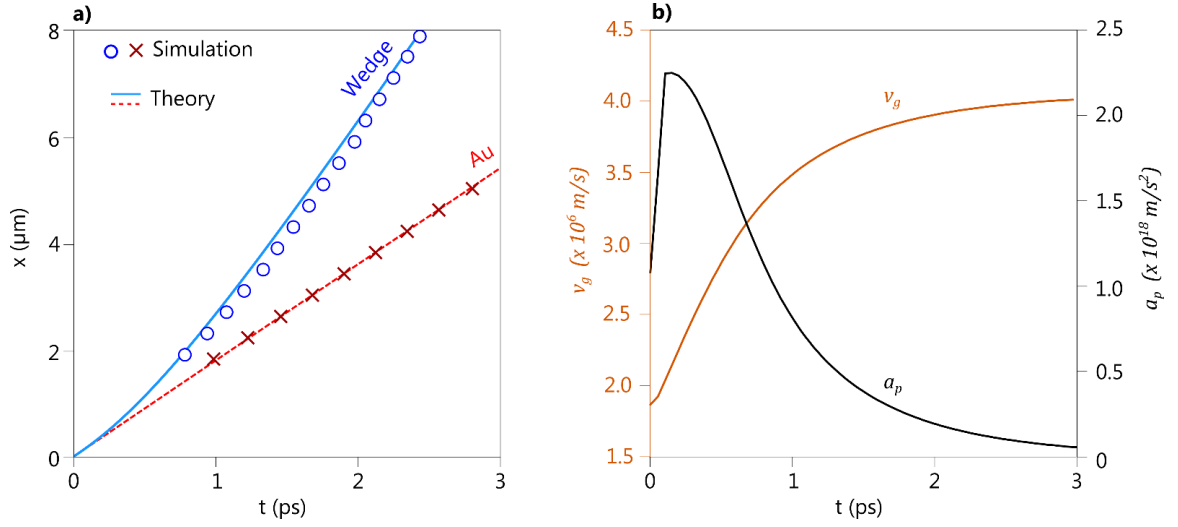


Figura 4.13- a) posições do centro de massa em função do tempo extraídos via simulação para os pulsos de HP² no sistema com cunha (símbolo azul) e no sistema plano (símbolo vermelho), comparados com as respectivas curvas teóricas para equação horário do movimento $x(t)$. b) Curvas teóricas da velocidade de grupo e aceleração em função do tempo.

Derivando a curva obtida teoricamente para o sistema com cunha, foi possível obter as curvas de velocidade de grupo e aceleração do modo HP², apresentado na **Figura 4.13 b)**. A velocidade de grupo apresenta variação abrupta de 0 - 2 ps, quando $d \sim 60 \text{ nm}$, e tende a valores assintóticos próximos a $4.0 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, quando a espessura da cunha é $d = 150 \text{ nm}$, aproximando-se do valor previsto de $4.2 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ para o sistema SiO_2/Au para a mesma espessura, apresentado na **Figura 4.13 b)**.

Além disso, foi possível estimar a aceleração média do sistema, \bar{a}_e , utilizando dados experimentais obtidos no capítulo anterior. Assumindo que a energia do pulso é totalmente convertida em energia cinética, propondo um valor médio para a massa efetiva $\bar{m}^* \sim 2.43 \times 10^{-4} m_0$ (m_0 é a massa do elétron no vácuo) no intervalo de variação de momento, $\Delta q = q_f - q_i$, tem-se a equação 4.8

$$\bar{a}_e = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{\bar{m}^*} \right)^2 \frac{(q_f^2 - q_i^2)}{d/\tan(\beta)} \quad (4.8)$$

Utilizando os valores para $q_i = 1.04 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ em $d = 0$ e $q_f = 0.45 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ em $d = 60 \text{ nm}$, o valor estimado para aceleração média do sistema é de $\bar{a}_e \sim 1.45 \times 10^{18} \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ que está de total acordo com a média calculada a partir da **Figura 4.11 b)**, obtendo um valor de $\bar{a} = (1/t') \int_0^{t'} a_p dt \sim 1.5 \times 10^{18} \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

No ponto de vista da física básica, é a primeira vez que é apresentado comportamento corpuscular em modos HP², onde partimos de uma teoria eletromagnética essencialmente ondulatória e descrevemos a dinâmica da partícula associada por meio de uma abordagem semi-clássica. Além disso, no ponto de vista de aplicabilidade, foi demonstrado que é possível obter controle temporal entre dois pulsos de HP² por meio de alterações via substratos e não no cristal.

Com os resultados obtidos no presente capítulo, foi escrito um manuscrito (capítulo 7.2) o qual foi submetido na revista *Physical Review X*.

4.4 Heteroestruturas de G-hBN

Na busca pelo primeiro resultado relacionado à heteroestrutura de (G-hBN) proposto pelo projeto, uma monocamada de grafeno (G) foi crescida utilizando a técnica de *CVD* e depositada sobre um substrato de ouro. Um cristal de hBN com 100 nm de espessura foi transferido sobre essa monocamada, formando a primeira heteroestrutura (hBN-G/Au). No entanto, outra monocamada de grafeno foi depositada sobre o sistema, formando agora um empilhamento entre os materiais bi-dimensionais, (G-hBN-G)/Au. Houve a tentativa da produção de multicamadas de G-hBN, contudo com o sistema de transferência e deposição utilizado não foi possível obter amostras ideais. O intuito desse sistema, como explicado nas seções anteriores, era estudar os múltiplos acoplamentos entre plasmons polaritons de superfície (SP²) e fônons polaritons hiperbólicos (HP²), originando os plasmons fônons polaritons hiperbólicos (HP³).

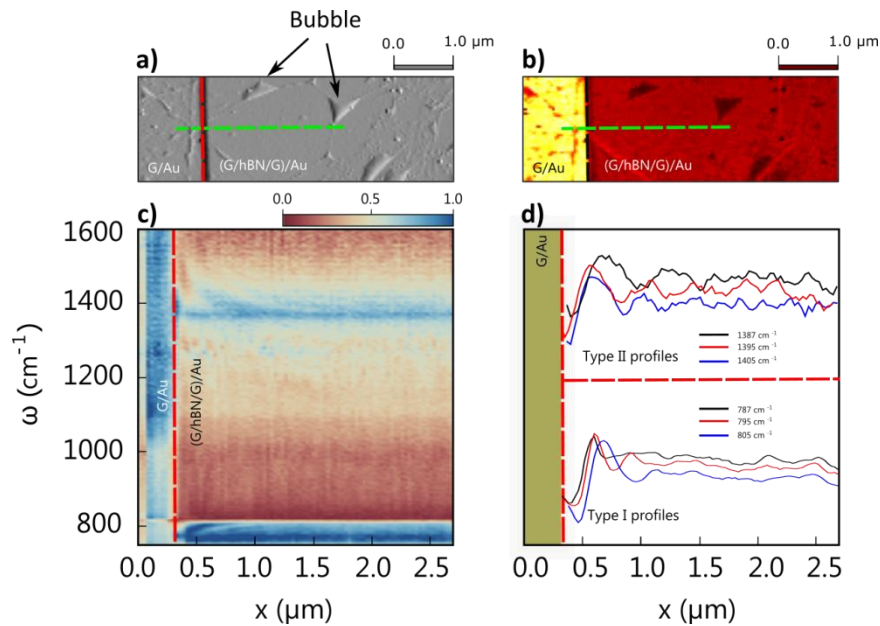


Figura 14- a) Imagem de topografia obtida por *AFM* da heteroestrutura de (G-hBN-G)/Au; b) Imagem óptica integrada do mesmo local; c) linescan espectral realizado sobre a heteroestrutura (G-hBN-G)/Au, a região está indicada nas figuras a) e b) pela linha tracejada verde; d) perfis de oscilação de modos HP³ presentes nas bandas tipo I e II.

As **Figura 14a)** e **Figura 14b)** apresentam as imagens de topografia e campo óptico, respectivamente. Nas imagens, podemos observar uma característica de grafeno gerado por crescimento *CVD*, que é a formação de pequenas bolhas, indicadas pelas setas pretas na **Figura 14 a)**, provocam um espalhamento difuso nos modos polaritônicos, principalmente os confinados em superfície. Uma heteroestrutura contendo bolhas e defeitos não é viável, contudo foi possível observar perfis de oscilação de modos HP³ presentes na heteroestrutura, como mostra as **Figura 14 c)** e **Figura 14d)**. Entretanto, a extração de dados, como o momento, não foi realizada, pois após a realização das medidas percebeu-

se que, para cálculo da dispersão de modos HP^3 é necessário ter conhecimento exato do número de portadores presentes nas monocamadas de grafeno. O número de portadores é uma grandeza obtida através de um controle de gate^{7,11,15,20} e sem o número de portadores, a previsão teórica dos estados de momentos ficam completamente arbitrárias. O presente arranjo medido, (G-hBN-G)/Au, não possuía um dispositivo tal que houvesse a possibilidade de sintonizar o número de portadores. Sendo assim pretende-se construir um dispositivo nas próximas etapas, para que haja a possibilidade do controle do número de portadores e assim acessar os estados de momentos de HP^3 . Não obstante, foi realizado um estudo teórico para as relações de dispersão dos modos em heteroestruturas de $(G-hBN)_n/Au$ contendo diferentes números de camadas.

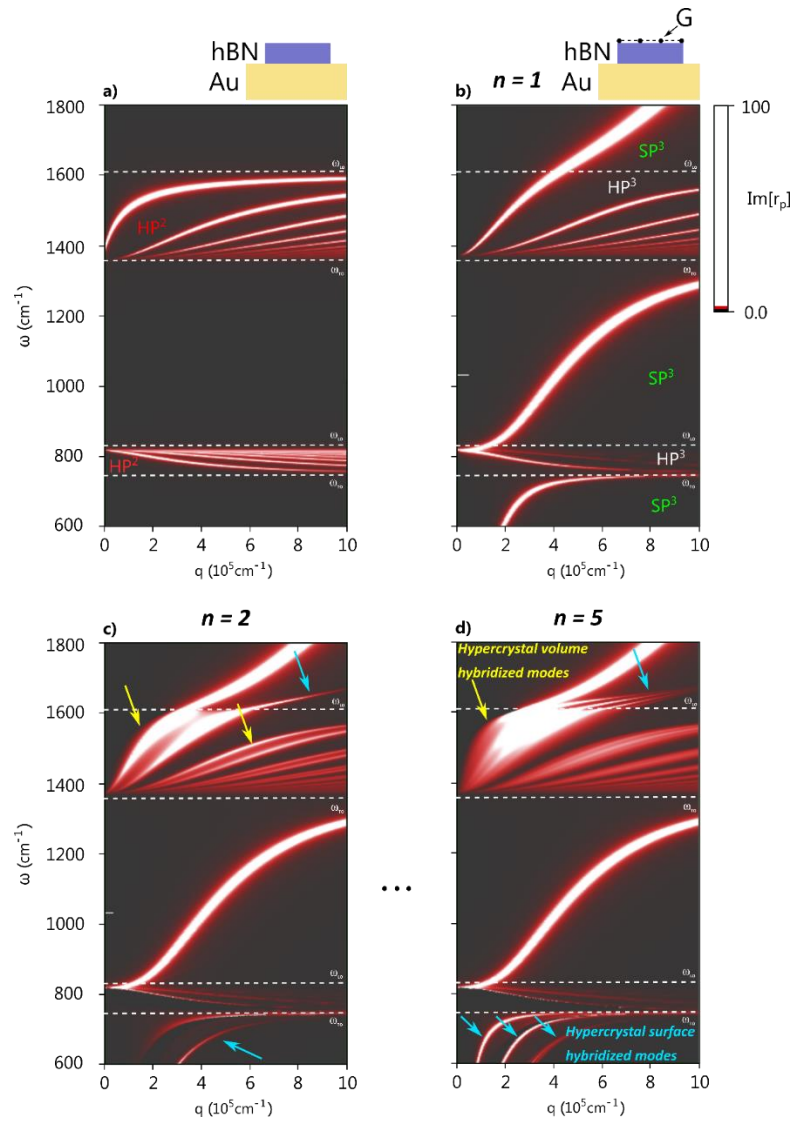


Figura 4.15 – a) Relação de dispersão para um cristal de hBN com 50 nm de espessura sobre Au. b) Relação de dispersão para uma heteroestrutura de G-hBN/Au, constituída por uma única camada de hBN com 50 nm de espessura e uma única camada de grafeno com $n_s = 7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. c) relação de dispersão de um empilhamento periódico de (G-hBN)/Au com $n=2$ e d) relação de dispersão para uma heteroestrutura com $n=5$.

A **Figura 4.15** apresenta as relações de dispersão para diferentes arranjos. A **Figura 4.15** a) e b) evidenciam a diferença, já discutida na capítulo 3.5, entre a configuração hBN/Au e G-hBN/Au. Onde pode-se observar a hibridização entre os modos HP^2 e SP^2 , originando os modos híbridos SP^3 e HP^3 . A partir do empilhamento periódico das

heteroestruturas, com $n \geq 2$, é possível observar a formação de uma banda fotônica híbrida (BFH), evidenciada pela seta amarela para os modos HP^3 na banda tipo 2, **Figura 4.15 c**). As setas azuis, demonstram a formação de modos híbridos de superfícies fora das regiões hiperbólicas do hBN. A **Figura 4.15 d**) apresenta a formação de um hiper cristal fotônico para um empilhamento periódico com $n \geq 5$. O hiper cristal é definido como um meta-material com propriedades ópticas híbridas que se originam dos materiais utilizados. Os fenômenos ópticos para esse novo material são únicos. No presente caso, é apresentado a formação completa de uma BFH para os modos HP^3 na banda tipo 2, onde o comprimento de onda do modo ali presente não é bem definido. O hiper cristal formado no presente caso, possui 250 nm de espessura, desconsiderando as dimensões das monocamadas de grafeno. Além da BFH, é possível observar a hibridização de modos de SP^3 fora das zonas hiperbólicas, por meio do aparecimento de novos ramos de SP^3 . Em regiões abaixo da banda tipo 1, nota-se o desdobramento de três modos SP^3 evidentes em baixas frequências. Devido às limitações encontradas para a produção do hiper cristal, não foi possível obter uma caracterização experimental. Contudo, não há registros na literatura relacionados a modos de hiper cristais nanométricos de G-hBN. Pretende-se, através de colaborações externas futuramente, fabricar o hiper cristal, bem como verificar experimentalmente a formação das bandas fotônicas e os modos híbridos.

5 Conclusões

Estudamos ondas HP^2 em hBN sobre Au (hBN/Au) para consolidar o conhecimento das ondas polaritônicas, que é um sistema básico, simples pouco reportado em literatura, hBN sobre substrato metálico. No caso do presente trabalho, utilizou-se o metal nobre ouro (Au). O arranjo hBN/Au produziu interessantes resultados. Propusemos também, uma nova abordagem teórica para modos de volume, HP^2 , para a análise de dados e extração de parâmetros. O novo modelo considera um arranjo de dipolos antenas emissoras de poláritons. Essa nova abordagem generaliza o efeito para qualquer cristal hiperbólico. O novo modelo, proposto pelo aluno e seu orientador, não só extrai parâmetros confiáveis e precisos como simula adequadamente medidas mais complexas como imagens hiperspectrais com baixo custo computacional. Com os resultados obtidos com essa nova abordagem foram recentemente publicados na revista *Nanoscale*. Além disso, sistema de cavidades ressonantes de HP^2 foram estudadas, mostrando a alteração dos fenômenos ópticos para com uma alteração no substrato. Mais uma vez a eficácia do modelo *HDA* foi verificada, onde foi possível descrever o complexo sistema de maneira simples. Outro tipo de alteração no substrato realizada, foi a produção de metasuperfícies de SiO_2 com espessura bem definida, sobre um filme de ouro. Nesse caso, foi possível obter uma modulação do comprimento de onda dos modos HP^2 confinados no cristal de hBN depositados sobre as metasuperfícies. Utilizando o modelo *HDA* para a extração de dados, foi possível observar boa concordância entre as previsões teóricas e os resultados experimentais. Para o sistema proposto, foi possível obter modulação de até $1.2 \mu m$ em comprimento de onda. Outro fenômeno que abrolhou desse sistema, foi a aceleração de pulsos polaritônicos em cristais. Utilizando simulações computacionais e uma abordagem semi-classica, foi possível demonstrar a existência de aceleração, com valores na ordem de $10^{18} m. s^{-2}$. A partir desses resultados, foi escrito um manuscrito já disponível no arXiv e que será submetido em uma revista com relevância na área. Por fim, pretende-se futuramente, por meio de colaborações externas, continuar o estudo das heteroestruturas de (G-hBN) $_n$ a fim de realizar a construção e a caracterização dos hiper cristais. Onde verificou-se teoricamente o aparecimento de bandas fotônicas de modos híbridos. Visto que não foi possível realizar a construção do hiper cristal devido a sua complexidade. Entende-se que o estudo dos fenômenos apresentados no presente trabalho, são de alta relevância para o campo de nanofotônica, já que grande parte desses resultados foram discutidos pela primeira vez no presente trabalho. O trabalho apresentado foi fomentado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), número do processo 2018/05425-3.

6 Referências

- (1) Novotny, L.; Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*, 2nd Editio.; Cambridge University Press, 2006.
- (2) Basov, D. N.; Fogler, M. M.; Garcia de Abajo, F. J. Polaritons in van Der Waals Materials. *Science (80-.)*. **2016**, *354* (6309), aag1992–aag1992. <https://doi.org/10.1126/science.aag1992>.
- (3) Duan, J.; Chen, R.; Li, J.; Jin, K.; Sun, Z.; Chen, J. Launching Phonon Polaritons by Natural Boron Nitride Wrinkles with Modifiable Dispersion by Dielectric Environments. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (38), 1702494. <https://doi.org/10.1002/adma.201702494>.
- (4) Tamagnone, M.; Ambrosio, A.; Chaudhary, K.; Jauregui, L. A.; Kim, P.; Wilson, W. L.; Capasso, F. Ultra-Confined Mid-Infrared Resonant Phonon Polaritons in van Der Waals Nanostructures. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (6), eaat7189. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat7189>.
- (5) Feres, F. H.; Barcelos, I. D.; Mayer, R. A.; dos Santos, T. M.; Freitas, R. O.; Raschke, M. B.; Bahamon, D. A.; Maia, F. C. B. Dipole Modelling for a Robust Description of Subdiffractive Polariton Waves. *Nanoscale* **2019**, *11* (44), 21218–21226. <https://doi.org/10.1039/C9NR07387F>.
- (6) Yoxall, E.; Schnell, M.; Nikitin, A. Y.; Txoperena, O.; Woessner, A.; Lundeberg, M. B.; Casanova, F.; Hueso, L. E.; Koppens, F. H. L.; Hillenbrand, R. Direct Observation of Ultraslow Hyperbolic Polariton Propagation with Negative Phase Velocity. *Nat. Photonics* **2015**, *9* (9), 674–679. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.166>.
- (7) Dai, S.; Ma, Q.; Andersen, T.; McLeod, a. S.; Fei, Z.; Liu, M. K.; Wagner, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Thiemens, M.; et al. Subdiffractive Focusing and Guiding of Polaritonic Rays in a Natural Hyperbolic Material. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6963. <https://doi.org/10.1038/ncomms7963>.
- (8) Tamagnone, M.; Ambrosio, A.; Chaudhary, K.; Jauregui, L. A.; Kim, P.; Wilson, W. L.; Capasso, F. Ultra-Confined Mid-Infrared Resonant Phonon Polaritons in van Der Waals Nanostructures. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (6), 4–10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat7189>.
- (9) Dai, S.; Fei, Z.; Ma, Q.; Rodin, A. S.; Wagner, M.; McLeod, A. S.; Liu, M. K.; Gannett, W.; Regan, W.; Watanabe, K.; et al. Tunable Phonon Polaritons in Atomically Thin van Der Waals Crystals of Boron Nitride. *Science (80-.)*. **2014**, *343* (6175), 1125–1129. <https://doi.org/10.1126/science.1246833>.
- (10) Fei, Z.; Rodin, a. S.; Andreev, G. O.; Bao, W.; McLeod, a. S.; Wagner, M.; Zhang, L. M.; Zhao, Z.; Thiemens, M.; Dominguez, G.; et al. Gate-Tuning of Graphene Plasmons Revealed by Infrared Nano-Imaging. *Nature* **2012**, *487* (7405), 82–85. <https://doi.org/10.1038/nature11253>.
- (11) Maia, F. C. B.; O’Callahan, B. T.; Cadore, A. R.; Barcelos, I. D.; Campos, L. C.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Deneke, C.; Belyanin, A.; Raschke, M. B.; et al. Anisotropic Flow Control and Gate Modulation of Hybrid Phonon-Polaritons. *Nano Lett.* **2019**, *19* (2), 708–715. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03732>.
- (12) Dai, S.; Ma, Q.; Liu, M. K.; Andersen, T.; Fei, Z.; Goldflam, M. D.; Wagner, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Thiemens, M.; et al. Graphene on Hexagonal Boron Nitride as a Tunable Hyperbolic Metamaterial. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (8), 682–686. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.131>.
- (13) Woessner, A.; Lundeberg, M. B.; Gao, Y.; Principi, A.; Alonso-González, P.; Carrega, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Vignale, G.; Polini, M.; et al. Highly Confined Low-Loss Plasmons in Graphene–Boron Nitride

- Heterostructures. *Nat. Mater.* **14** (4), 421–425. <https://doi.org/10.1038/nmat4169>.
- (14) Mills, D. L.; Burstein, E.; Gunawan, V. Polaritons: The Electromagnetic Modes of Media. *Reports Prog. Phys.* **1974**, *37* (7), 817–926. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/37/7/001>.
- (15) Basov, D. N.; Fogler, M. M.; Garcia de Abajo, F. J. Polaritons in van Der Waals Materials. *Science* (80-.). **2016**, *354* (6309), aag1992–aag1992. <https://doi.org/10.1126/science.aag1992>.
- (16) Low, T.; Chaves, A.; Caldwell, J. D.; Kumar, A.; Fang, N. X.; Avouris, P.; Heinz, T. F.; Guinea, F.; Martin-Moreno, L.; Koppens, F. Polaritons in Layered Two-Dimensional Materials. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (2), 182–194. <https://doi.org/10.1038/nmat4792>.
- (17) Giles, A. J.; Dai, S.; Vurgaftman, I.; Hoffman, T.; Liu, S.; Lindsay, L.; Ellis, C. T.; Assefa, N.; Chatzakis, I.; Reinecke, T. L.; et al. Ultralow-Loss Polaritons in Isotopically Pure Boron Nitride. *Nat. Mater.* **2018**, *17* (2), 134–139. <https://doi.org/10.1038/NMAT5047>.
- (18) Fei, Z.; Andreev, G. O.; Bao, W.; Zhang, L. M.; McLeod, A. S.; Wang, C.; Stewart, M. K.; Zhao, Z.; Dominguez, G.; Thiemens, M.; et al. Infrared Nanoscopy of Dirac Plasmons at the Graphene–SiO₂ Interface. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4701–4705. <https://doi.org/10.1021/nl202362d>.
- (19) Hu, D.; Yang, X.; Li, C.; Liu, R.; Yao, Z.; Hu, H.; Corder, S. N. G.; Chen, J.; Sun, Z.; Liu, M.; et al. Probing Optical Anisotropy of Nanometer-Thin van Der Waals Microcrystals by near-Field Imaging. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1471. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01580-7>.
- (20) Ma, W.; Alonso-González, P.; Li, S.; Nikitin, A. Y.; Yuan, J.; Martín-Sánchez, J.; Taboada-Gutiérrez, J.; Amenabar, I.; Li, P.; Vélez, S.; et al. In-Plane Anisotropic and Ultra-Low-Loss Polaritons in a Natural van Der Waals Crystal. *Nature* **2018**, *562* (7728), 557–562. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0618-9>.
- (21) Zheng, Z.; Chen, J.; Wang, Y.; Wang, X.; Chen, X.; Liu, P.; Xu, J.; Xie, W.; Chen, H.; Deng, S.; et al. Highly Confined and Tunable Hyperbolic Phonon Polaritons in Van Der Waals Semiconducting Transition Metal Oxides. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (13), 1705318. <https://doi.org/10.1002/adma.201705318>.
- (22) Mariuzzo, P. Artes Plásticas: Aleijadinho - 200 Anos de Encantamento. *Cienc. Cult.* **2015**, *67* (1), 58–60. <https://doi.org/10.21800/2317-66602015000100019>.
- (23) Barcelos, I. D.; Cadore, A. R.; Alencar, A. B.; Maia, F. C. B.; Mania, E.; Oliveira, R. F.; Bufon, C. C. B.; Malachias, Â.; Freitas, R. O.; Moreira, R. L.; et al. Infrared Fingerprints of Natural 2D Talc and Plasmon–Phonon Coupling in Graphene–Talc Heterostructures. *ACS Photonics* **2018**, *5* (5), 1912–1918. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01017>.
- (24) Qi, H.; Wang, L.; Sun, J.; Long, Y.; Hu, P.; Liu, F.; He, X. Production methods of van Derwaals Heterostructures Based on Transition Metal Dichalcogenides. *Crystals* **2018**, *8* (1). <https://doi.org/10.3390/cryst8010035>.
- (25) Keilmann, F.; Hillenbrand, R. Near-Field Microscopy by Elastic Light Scattering from a Tip. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362* (1817), 787–805. <https://doi.org/10.1098/rsta.2003.1347>.
- (26) Barcelos, I. D.; Bechtel, H. A.; de Matos, C. J. S.; Bahamon, D. A.; Kaestner, B.; Maia, F. C. B.; Freitas, R. O. Probing Polaritons in 2D Materials with Synchrotron Infrared Nanospectroscopy. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, 1901091. <https://doi.org/10.1002/adom.201901091>.
- (27) Pollard, B.; Maia, F. C. B.; Raschke, M. B.; Freitas, R. O. Infrared Vibrational Nanospectroscopy by Self-Referenced Interferometry. *Nano Lett.* **2016**, *16* (1), 55–61. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02730>.

- (28) Freitas, R. O.; Deneke, C.; Maia, F. C. B.; Medeiros, H. G.; Moreno, T.; Dumas, P.; Petroff, Y.; Westfahl, H. Low-Aberration Beamline Optics for Synchrotron Infrared Nanospectroscopy. *Opt. Express* **2018**, *26* (9), 11238. <https://doi.org/10.1364/OE.26.011238>.
- (29) Feres, F. H.; Mayer, R. A.; Barcelos, I. D.; Freitas, R. D. O.; Maia, F. C. B. Group Velocity Modulation and Wavelength Tuning of Phonon-Polaritons by Engineering Dielectric-Metallic Substrates.
- (30) Yi, M.; Shen, Z. A Review on Mechanical Exfoliation for the Scalable Production of Graphene. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (22), 11700–11715. <https://doi.org/10.1039/C5TA00252D>.
- (31) Zomer, P. J.; Dash, S. P.; Tombros, N.; van Wees, B. J. A Transfer Technique for High Mobility Graphene Devices on Commercially Available Hexagonal Boron Nitride. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (23), 232104. <https://doi.org/10.1063/1.3665405>.
- (32) Seok, T. J.; Jamshidi, A.; Kim, M.; Dhuey, S.; Lakhani, A.; Choo, H.; Schuck, P. J.; Cabrini, S.; Schwartzberg, A. M.; Bokor, J.; et al. Radiation Engineering of Optical Antennas for Maximum Field Enhancement. *Nano Lett.* **2011**, *11* (7), 2606–2610. <https://doi.org/10.1021/nl2010862>.
- (33) Bharadwaj, P.; Deutsch, B.; Novotny, L. Optical Antennas. *Adv. Opt. Phot.* **2009**, *1*, 438–483. <https://doi.org/10.1364/AOP.1.000438>.
- (34) Crozier, K. B.; Sundaramurthy, A.; Kino, G. S.; Quate, C. F. Optical Antennas: Resonators for Local Field Enhancement. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94* (7), 4632–4642. <https://doi.org/10.1063/1.1602956>.
- (35) Fisika, M.; Departamento, S.; Materiales, D. E. F. D. E.; Huth, F. Nanoscale Infrared Near-Field Spectroscopy - PhD Thesis -. **2015**.
- (36) Pollard, B.; Maia, F. C. B.; Raschke, M. B.; Freitas, R. O. Infrared Vibrational Nanospectroscopy by Self-Referenced Information_Supporting Information. *Nano Lett.* **2016**, 1–10.
- (37) Ferrari, L.; Wu, C.; Lepage, D.; Zhang, X.; Liu, Z. Hyperbolic Metamaterials and Their Applications. *Prog. Quantum Electron.* **2015**, *40* (2014), 1–40. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2014.10.001>.
- (38) Li, P.; Dolado, I.; Alfaro-Mozaz, F. J.; Nikitin, A. Y.; Casanova, F.; Hueso, L. E.; Vélez, S.; Hillenbrand, R. Optical Nanoimaging of Hyperbolic Surface Polaritons at the Edges of van Der Waals Materials. *Nano Lett.* **2017**, *17* (1), 228–235. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03920>.
- (39) Sanvitto, D.; Kéna-Cohen, S. The Road towards Polaritonic Devices. *Nat. Mater.* **2016**, *15* (10), 1061–1073. <https://doi.org/10.1038/nmat4668>.
- (40) Olmon, R. L.; Slovick, B.; Johnson, T. W.; Shelton, D.; Oh, S. H.; Boreman, G. D.; Raschke, M. B. Optical Dielectric Function of Gold. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86* (23), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235147>.
- (41) Ambrosio, A.; Tamagnone, M.; Chaudhary, K.; Jauregui, L. A.; Kim, P.; Wilson, W. L.; Capasso, F. Selective Excitation and Imaging of Ultraslow Phonon Polaritons in Thin Hexagonal Boron Nitride Crystals. *Light Sci. Appl.* **2018**, *7* (1). <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0039-4>.
- (42) Ni, G. X.; McLeod, A. S.; Sun, Z.; Wang, L.; Xiong, L.; Post, K. W.; Sunku, S. S.; Jiang, B. Y.; Hone, J.; Dean, C. R.; et al. Fundamental Limits to Graphene Plasmonics. *Nature* **2018**, *557* (7706), 530–533. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0136-9>.
- (43) Liao, B.; Guo, X.; Hu, D.; Zhai, F.; Hu, H.; Chen, K.; Luo, C.; Liu, M.; Yang, X.; Dai, Q. A Multibeam

- Interference Model for Analyzing Complex Near-Field Images of Polaritons in 2D van Der Waals Microstructures. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 1904662, 1904662. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904662>.
- (44) Gilburd, L.; Kim, K. S.; Ho, K.; Trajanoski, D.; Maiti, A.; Halverson, D.; De Beer, S.; Walker, G. C. Hexagonal Boron Nitride Self-Launches Hyperbolic Phonon Polaritons. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 (10), 2158–2162. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00748>.
- (45) Cuadrado, A.; González, F. J.; Agustí, J.; Alda, J. Material Dependence of the Distributed Bolometric Effect in Resonant Metallic Nanostructures; Stockman, M. I., Ed.; 2012; p 845724. <https://doi.org/10.1117/12.934124>.

7.1 Artigo Publicado: Dipole modelling for a robust description of subdiffractive polariton waves

<https://doi.org/10.1039/C9NR07387F>



Nanoscale

PAPER



Dipole modelling for a robust description of subdiffractive polariton waves†

Cite this: *Nanoscale*, 2019, **11**, 21218

Flávio H. Feres,^{a,b} Ingrid D. Barcelos,^a Rafael A. Mayer,^{a,c} Thiago M. dos Santos,^{b,d} Raul O. Freitas,^{b,e} Markus B. Raschke,^d Dario A. Bahamon^a and Francisco C. B. Maia^{b,*}

The nanophotonics of van der Waals (vdW) materials relies critically on the electromagnetic properties of polaritons defined on sub-diffraction length scales. Here, we use a full electromagnetic Hertzian dipole antenna (HDA) model to describe the hyperbolic phonon polaritons (HP²s) in vdW crystals of hexagonal boron nitride (hBN) on a gold surface. The HP² waves are investigated by broadband synchrotron infrared nanospectroscopy (SINS) which covers the type I and type II hyperbolic bands simultaneously. Basically, polariton waves, observed by SINS, are assigned to the resultant electric field from the summation over the irradiated electric fields of dipoles distributed along the crystal edge and at the tip location and a non-propagating field. The values of polariton momenta and damping extracted from the HDA model present excellent agreement with theoretical predictions. Our analysis shows that the confinement factor of type I HP²s exceeds that of the type II ones by up to a factor of 3. We extract anti-parallel group velocities (v_g) for type I ($v_{g,type I} = -0.005c$, c is the light velocity in a vacuum) in relation to type II ($v_{g,type II} = 0.05c$) polaritonic pulses, with lifetimes of ~ 0.6 ps and ~ 0.3 ps, respectively. Furthermore, by incorporating consolidated optical-near field theory into the HDA model, we simulate real-space images of polaritonic standing waves for hBN crystals of different shapes. This approach reproduces the experiments with a minimal computational cost. Thus, it is demonstrated that the HDA modelling self-consistently explains the measured complex-valued polariton near-field, while being a general approach applicable to other polariton types, like plasmon- and exciton-polaritons, active in the wide range of vdW materials.

Received 27th August 2019,
Accepted 7th October 2019
DOI: 10.1039/C9NR07387F
rsc.li/nanoscale

Introduction

Phonon-polaritons^{1–3} are hybrid electromagnetic modes of polarizable media in the form of collective phononic excitation resonantly coupled with the infrared (IR) excitation field. In hexagonal boron nitride (hBN) van der Waals (vdW) crystals, for example, subwavelength hyperbolic phonon-polaritons (HP²s) lead to intriguingly strong and exotic light-matter interactions.^{1–4} In general, these subdiffractive electromag-

netic modes are supported by anisotropic crystals with hyperbolic dispersion relations conventionally visualized by plots of excitation frequency ω versus polariton momentum q_p . The hyperbolic behavior of hBN emerges in the spectral region where the real parts of the in-plane ϵ_{\perp} and out-of-plane ϵ_{\parallel} components of the permittivity tensor $\vec{\epsilon}$ [$\vec{\epsilon} = (\epsilon_{\perp}, \epsilon_{\perp}, \epsilon_{\parallel})$, with the \perp and \parallel symbols defined with respect to the c axis of hBN, see ESI†] have opposite signs, i.e., $\text{Re}(\epsilon_{\perp}) \cdot \text{Re}(\epsilon_{\parallel}) < 0$. Hyperbolic crystals are therefore also coined as indefinite media⁵ since the hyperbolic nature of $\omega - q_p$ permits the HP² wavelength λ_p ($\lambda_p = 2\pi/q_p$) to be much shorter than the corresponding free-space excitation wavelength λ_m . hBN possesses type I and type II hyperbolic bands featuring characteristic polaritons spectrally separated in the mid-IR spectrum. The type I band spans the range of 13.33–12.2 μm (750–820 cm^{-1}), wherein $\text{Re}(\epsilon_{\parallel}) < 0$ and $\text{Re}(\epsilon_{\perp}) > 0$. Correspondingly, type II HP²s are formed by the mid-IR field hybridized with out-of-plane polarized phonons. On the other hand, type II HP²s are excited by 7.33–6.21 μm (1365–1610 cm^{-1}) light coupled to in-plane polarized phonons.

HP²s in hBN-based systems^{6–8} have been intensely studied by scattering-scanning near field optical microscopy

^aBrazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPq), Zip Code 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil. E-mail: francisco.maia@lnls.br

^bPhysics Department, Institute of Geosciences and Exact Sciences, São Paulo State University – UNESP, Rio Claro 13506-900, Brazil

^cInstituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, SP, Brazil

^dDepartment of Physics, Department of Chemistry, and JILA, University of Colorado, Boulder, Colorado 80509, USA

^eMarkGraphix - Graphene and Nanomaterials Research Center, Mackenzie Presbyterian University, 05302-907 São Paulo, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/C9NR07387F

7.2 Artigo Publicado: Acceleration of subwavelength polaritons by engineering dielectric-metallic substrates

<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c00563>



pubs.acs.org/journal/acphotonics

Letter

Acceleration of Subwavelength Polaritons by Engineering Dielectric-Metallic Substrates

Flávio H. Feres,* Rafael A. Mayer, Ingrid D. Barcelos, Raul O. Freitas, and Francisco C. B. Maia*

Cite This: ACS Photonics 2020, 7, 1396–1402

Read Online

ACCESS |

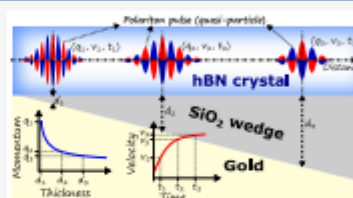
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: By synchrotron infrared nanospectroscopy, we demonstrate modulation of momentum and group velocity of subfractional hyperbolic phonon-polaritons (HP²), in hexagonal boron nitride nanocrystals, by varying the SiO₂ film thickness in the hBN/SiO₂/Au heterostructure. We reveal acceleration of the HP² pulse in a hBN/(SiO₂ wedge)/Au heterostructure with gradient of the SiO₂ thickness. The acceleration is explained by a semiclassical modeling considering the polariton pulse as a free quantum particle with effective mass dependent on its group velocity. In quantitative agreement with simulations and semi-empirical analysis, the modeling predicts an average acceleration of $1.5 \times 10^{18} \text{ m s}^{-2}$ close to that of $\sim 1.45 \times 10^{18} \text{ m s}^{-2}$ obtained from experimental inputs. From the fundamental aspect, the polariton acceleration allows discussing the undulatory-coapsular behavior of polariton quasi-particles. The acceleration induced by the wedge is a general effect that can provide for control of the polariton pulse dynamics, which is compelling for future polaritonic devices.

KEYWORDS: polariton wave-particle behavior, polariton acceleration, group velocity modulation, polariton momentum-tuning, subwavelength polariton, substrate engineering



Downloaded via UNIVERSIDADE DE CAMERUNAS on September 17, 2020 at 04:06:18 (UTC). See <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> for options on how to legitimately share published articles.

Polaritons^{1–3} feature intrinsically the wave-particle duality since they are hybrids formed by the coherent coupling of photons to a matter resonance. This dual aspect has manifested itself in single plasmon-polaritons unveiling associated quantum and wave phenomena in metallic nanowires^{4,5} and in elaborated plasmonic platforms.⁶ The duality was noted also from the acceleration of exciton-polaritons in a micrometer-sized wedge cavity⁷ and, recently, in response to the stimuli of external fields.⁸ In analogy, we show here that hyperbolic phonon-polaritons, supported by van der Waals (vdW) crystals of hexagonal boron nitride (hBN), can be accelerated by engineering the dielectric/metal substrates. We demonstrate that these polaritons behave as a free quantum particle with an associated effective mass dependent on the group velocity of the polaritonic wave packet. Our observations shed light on the interconnection between the undulatory and coapsular aspects of the subwavelength polaritons existing in vdW materials⁹ opening the possibility of quantum control of light confined at the nanometer scale: exquisite goals in quantum plasmonics¹⁰ and nanophotonics.¹¹

Phonon-polaritons supported by hBN crystals can be defined in terms of its phononic resonant dielectric tensor $\vec{\epsilon} = (\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz})$. This crystal is in-plane isotropic ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$) and out-of-plane anisotropic ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$) featuring types I and II hyperbolic isofrequency surfaces in the momenta space,^{12,13} which can be obtained from the frequency (ω)–

momentum (q) dispersion relations. The type I ω – q occurs at 750 – 820 cm^{-1} , wherein ϵ_{zz} is resonant with out-of-plane phonons whilst ϵ_{xx} is a real positive constant, thereby, satisfying the type I hyperbolic condition, $\text{Re}(\epsilon_{zz}) < 0$ and $\text{Re}(\epsilon_{xx}) > 0$. In contrast, the type II ω – q appears at 1370 – 1610 cm^{-1} , since ϵ_{zz} becomes resonant with in-plane phonons, with ϵ_{zz} being a positive real constant leading to type II hyperbolic condition: $\text{Re}(\epsilon_{zz}) > 0$ and $\text{Re}(\epsilon_{xx}) < 0$. In such corresponding infrared windows, therefore, high- q types I and II hyperbolic phonon-polaritons (HP²) exist in hBN. The nano-optics of such polaritons has been characterized for a cornucopia of hBN-based systems¹⁴ using high-momenta optical techniques like photoinduced force microscopy (PFM)^{15,16} and scattering-scanning near-field optical microscopy (s-SNOM)¹⁸ and synchrotron infrared nanospectroscopy (SINS).¹⁷ Within those studies, increased attention has been posed on the interplay between the surrounding media and the hBN polaritonic response.^{18,19} In hBN/black phosphorus

Received: April 7, 2020
Published: May 19, 2020



ACS Publications

© 2020 American Chemical Society

1396

<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c00563>
ACS Photonics 2020, 7, 1396–1402