

**Geração de Segundo Harmônico em Cristais
Bidimensionais de Nitreto de Boro**

Egleidson Frederik do Amaral Gomes

2017



Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
Instituto de Ciências Exatas - ICEx
Programa de Pós Graduação em Física

Geração de Segundo Harmônico em Cristais Bidimensionais de Nitreto de Boro

Egleidson Frederik do Amaral Gomes

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Maria de Paula

Dissertação apresentada ao departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, para a obtenção de Título de Mestre em Física

Áreas de Concentração: Ótica não-linear, Materiais bidimensionais

2017

*“A Estrada em frente vai seguindo
Deixando a porta onde começa.
Agora longe já vai indo,
Devo seguir, nada me impeça;
Em seu encalço vão meus pés,
Até a junção com a grande estrada,
De muitas sendas através.
Que vem depois? Não sei mais nada.*

Bilbo Baggins (O Senhor dos Anéis - A Sociedade do Anel)”

Agradecimentos

Dedico esse trabalho aos meus Pais, Roberto e Vânia e irmãos Gladston, Pablo e Hadassa por todo o auxílio durante meus estudos, bem como as minhas cunhadas Sharol e Jaqueline e os meus lindos sobrinhos, os quais amo de coração, Maria Clara, Ian, Luisa e Davi. Aos meus primos Bruno e Mari por todas risadas que tornaram o processo mais agradável e aos meus avós. Aos meus amigos Paulin, Anne, Lucas, Natália e Ana Clara pelo apoio e auxílio com matérias, estudos, diversões e tudo mais.

Aos meus companheiros de laboratório, Thonimar, Mychel, Aloísio, Dani, Bárbara, Fernanda e a Maria Gabriela (Provedora de Memes). À Maria Izabel que auxiliou bastante, durante seu período de Iniciação Científica, realizando algumas das medidas de SHG.

Aos amigos fora da universidade, como a Dani que tantas vezes foi meu ouvido em desabafos bem como seu marido Giovanni, também aos amigos de longa data Ramon, Derick, Daniel, Wesley e Alex por todo apoio e companhia ao longo dos anos.

Ao professor Leandro Malard e ao Lucas Lafetá pela ajuda com a discussão dos resultados que foram obtidos nesse trabalho bem como, pelo auxílio com as medidas de espectrografia Raman.

Ao pessoal do grupo de Laboratório de Nanoscopia: Prof. Bernardo Neves, Ana Paula, Camilla Oliveira (que inicialmente forneceu as amostras que tornaram esse trabalho possível) e Clara Machado, pelas imagens de AFM e pelas discussões dos resultados dessa técnica de microscopia.

E principalmente à minha orientadora Ana Maria por toda paciência em explicar os conceitos teóricos e experimentais e auxiliar em todas etapas da minha formação acadêmica.

À Pós-Graduação do Departamento de Física da UFMG.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFMG, especialmente à Shirley e demais bibliotecárias da Física. Um agradecimento especial também ao professor Ricardo Schor que ajudou muito na minha formação.

À Capes pela bolsa de estudos.

Ao CNPq, Fapemig, CAPES e INCT Nanomateriais de carbono pelo apoio financeiro ao laboratório.

Muito obrigado a todos.

Resumo

As propriedades físicas de materiais, em geral, dependem intrinsecamente de simetrias. Uma propriedade claramente dependente da simetria é a capacidade de materiais não centrosimétricos de gerar luz com o dobro da frequência incidente, o efeito denominado geração de segundo harmônico (SHG). O efeito não ocorre em materiais centrosimétricos. Nesta dissertação são apresentados resultados obtidos no estudo de cristais bidimensionais de nitreto de boro hexagonal (h-BN) por microscopia de geração de segundo harmônico. O h-BN é uma heteroestrutura de nitrogênio e boro, cujas camadas ímpares não possuem simetria de inversão e por isso possuem a condição necessária para a geração do segundo harmônico. Apresentamos resultados para amostras que passaram por tratamento térmico e apresentam rugas. Mostramos que as rugas são formadas de junções do tipo origami, e seguem preferencialmente a direção cristalina armchair. Nossos resultados também mostram que a microscopia por geração de segundo harmônico possibilita acessar informações da topografia cristalina que não são percebidas facilmente por outros tipos de microscopia. Mostramos também resultados de variações da intensidade do SHG para amostras com poucas camadas e uma monocamada de h-BN. Apresentamos um estudo comparativo entre amostras com e sem tratamento térmico. Os resultados mostram que a intensidade do sinal SHG diminui com o aumento do número de camadas, mas a variação é diferente para cada tipo de amostras.

Palavras-chave: Geração de Segundo Harmônico, SHG, Nitreto de Boro, h-BN, cristais bidimen-

sionais, microscopia multi-fótons.

Abstract

In general the physical properties of materials depend intrinsically on symmetries. A property clearly dependent on symmetry is the ability of non-centrosymmetric materials to generate light with twice the incident frequency, an effect named second harmonic generation (SHG). The effect is absent for centrosymmetric materials. In this work we present results for hexagonal boron nitride (h-BN) nano-crystals studied by second harmonic generation microscopy. The h-BN is a heterostructure of nitrogen and boron, whose odd layers have no inversion symmetry and therefore have the necessary condition for the generation of the second harmonic. We present results for samples that underwent thermal treatment that lead to wrinkle formation. We show that the wrinkles are formed from origami-like joints, and preferentially follow the crystal armchair direction. Our results also show that the second harmonic generation microscopy allows access to information of the crystalline topography that is not easily observed by other types of microscopy. We also show results of the SHG intensity dependence on the number of layers for samples with few layers and a monolayer of h-BN. We present a comparative study between samples with and without heat treatment. The results show that the intensity of the SHG signal decreases with the increase in the number of layers, but the layer number dependence is different for each type of sample.

Keywords: Second Harmonic Generation, SHG, Boron Nitride, h-BN, Two-dimensional crystals,

Multiphoton microscopy.

Sumário

Resumo	I
Abstract	II
Lista de Figuras	VI
Lista de Tabelas	VII
1 Introdução	1
2 Materiais Bidimensionais	3
2.1 O Nitreto de Boro Hexagonal	4
2.1.1 Propriedades Estruturais e Eletrônicas	4
2.1.2 Propriedades Óticas	5
3 Teoria Geral do Segundo Harmônico	8
3.1 Caso Geral	8
3.2 Materiais com simetria hexagonal	10
4 Parte Experimental	13
4.1 Laser	13
4.2 Microscópio	15
4.3 Medidas por microscopias de varredura por sonda	16
4.4 Amostras	16
4.4.1 Amostras I	16
4.4.2 Amostra II	17
4.4.3 Amostra III	17
5 Resultados e Discussões	18
5.1 Resultados SHG: Amostras I	18
5.1.1 Rugas	18
5.1.2 Geração de Segundo Harmônico e a topografia dos focos	25
5.2 Resultados SHG: Amostras II	28
5.3 Resultados SHG: Amostras III	32
6 Conclusões	35

Lista de Figuras

2.1	Direções cristalográficas em cristais com simetria hexagonal	3
2.2	Rede real e recíproca do h-BN	4
2.3	Estrutura de Bandas do h-BN	5
2.4	Absorção ótica do h-BN	5
2.5	Espectroscopia Raman do h-BN	6
2.6	Forma hexagonal do Nitreto de Boro	7
2.7	Representação de uma bicamada e uma tricamada de h-BN	7
3.1	Representação da propagação do feixe no plano da amostra	11
4.1	Esquema de funcionamento do laser Ti:safira	14
4.2	Microscópio confocal Olympus	15
5.1	Imagens ótica e de SHG para o floco de BN com rugas	19
5.2	Gráfico polar de segundo harmônico no plano	20
5.3	Gráfico polar de segundo harmônico em uma das linhas	20
5.4	Imagens de AFM e SHG das rugas na configuração mais estável	21
5.5	Imagens de AFM de um floco mostrando a topografia das rugas	22
5.6	Imagem de SHG do floco da figura 5.5	22
5.7	Modelo para junções do tipo Origami	23
5.8	Imagem de AFM de h-BN no qual foi depositado OPA	23
5.9	Imagens ótica e de SHG de um floco na direção zigzag	24
5.10	Imagem mostrando as diferenças entre o sinal de SHG e a imagem de AFM	25
5.11	Gráfico de Espectroscopia Raman	26
5.12	Deformação do floco de h-BN sob a ação de uma força	27
5.13	Imagens de AFM e SHG em um floco mostrando diferença de intensidade em suas camadas	28
5.14	Zoom na região do floco que é uma monocamada de h-BN	29
5.15	Zoom na região do floco que aparenta estar dobrado sobre si mesmo	30
5.16	Zoom na região do floco com menor intensidade	30
5.17	Imagem aumentada de um floco mostrando a seletividade do SHG	31
5.18	Gráfico de barras da intensidade do segundo harmônico em função do número de camadas	32
5.19	Imagem ótica de um floco sem tratamento térmico	33

5.20 Imagem de SHG do floco esfoliado sem tratamento térmico	33
5.21 Intensidade de SHG em função da potência	34
5.22 Imagem de AFM do floco mostrando uma sujeira	34

Lista de Tabelas

5.1	Intensidade média em função do número de camadas em h-BN	32
-----	--	----

Capítulo 1

Introdução

A ótica não-linear estuda os casos de interação entre um campo elétrico muito intenso e a matéria, um paralelo que pode ser traçado é com o de um sistema massa-mola, no regime linear a equação que descreve esse sistema é a lei de Hooke. Caso a força aplicada seja tal que a deformação causada não esteja mais nesse regime, surgem efeitos anarmônicos de ordens superiores. O mesmo ocorre com a interação do campo elétrico com a matéria e fora do regime linear temos a geração de harmônicos de ordem 2, 3, 4, ..., n.

A teoria que envolve o estudo de propriedades óticas não-lineares dos materiais já era conhecida bem antes de qualquer evidência experimental [1]. O experimento de Franken et al. [2] realizado no ano de 1961 no qual ele estudou a propagação de um laser de rubi com comprimento de onda 664,2 nm por um cristal de quartzo e observou radiação ultravioleta emitida pelo cristal em 347,1 nm (o segundo harmônico do laser) é considerado o nascimento do campo experimental de ótica não-linear [3]. Hoje ótica não-linear é amplamente utilizada para estudos de materiais em várias áreas de pesquisa, como por exemplo em materiais biológicos e nano-cristais. [4–6]

A geração de segundo harmônico (SHG) é um dos processos de ótica não-linear, na qual dois fótons com frequência ω interagem com a matéria e dessa interação temos a emissão de um fóton com uma frequência 2ω [3]. Uma das vantagens de utilizar essa técnica em imagens de microscopia se deve a sua sensibilidade à polarização e às simetrias do materiais. Com a criação dos lasers pulsados, os quais podem atingir uma alta potência de pico, foi possível compreender e estudar essas propriedades em filmes finos e materiais com poucas camadas atômicas.

Neste trabalho utilizamos a geração de segundo harmônico em microscopia multifótons para estudar as propriedades óticas não-lineares de cristais de nitreto de boro hexagonal. Os cristais são estruturas finitas nas quais os átomos se reorganizam de forma periódica, dessa forma é possível estudar suas propriedades por aproximação dos resultados encontrados para os casos de estruturas infinitas. Assumir uma periodicidade de um arranjo infinito de átomos é a forma mais comum de se obter os estados eletrônicos, pois uma distribuição periódica do potencial facilita os cálculos. Atualmente são conhecidas as estruturas de bandas para

várias estruturas cristalinas.

Heteroestruturas de van der Waals [7, 8] são estruturas formadas pelo empilhamento de materiais bidimensionais, geralmente formadas por semicondutores diferentes ou entre semicondutor e isolante. Nessas heteroestruturas as ligações no plano são do tipo covalente, enquanto as camadas são ligadas por interações mais fracas do tipo van der Waals.

O Nitreto de Boro é um cristal isolante, com grande potencial para inúmeras aplicações, podendo ser utilizado como substrato para o Grafeno em dispositivos dielétricos, na construção de dispositivos emissores de luz ultravioleta distante, dentre outras possibilidades. Isso se deve ao fato de ter uma estrutura de banda simples, ser quimicamente inerte e ter uma boa transparência e ter uma superfície plana. [9]

Com a descoberta dos cristais bidimensionais [10] os estudos das propriedades cristalográficas, como a direção de crescimento desses cristais, os seus empilhamentos, ou a direção cristalina de bordas passou a ser uma área intensa de pesquisa. Por exemplo saber identificar as direções de orientação da rede cristalina é importante para otimizar a construção de nano-dispositivos.

Mostramos, nesse projeto como utilizar a geração de segundo harmônico para determinar algumas dessas informações. Estudamos amostras de nitreto de boro hexagonal esfoliadas com poucas camadas. Algumas das amostras passaram por um processo de tratamento térmico que leva à formação de dobras (“rugas”) no material. Com medidas de SHG foi possível determinar as propriedades óticas e cristalográficas dessas rugas. Estudamos também como a intensidade do sinal de SHG varia com o número de camadas nas amostras.

A dissertação está organizada como a seguir. No capítulo 3 mostramos algumas das propriedades óticas e eletrônicas do Nitreto de boro utilizadas nas discussões dos resultados. O capítulo 2 apresenta a teoria que envolve a geração do segundo harmônico bem como o caso particular para materiais com simetria hexagonal. No capítulo 4 descrevemos as amostras e a montagem experimental utilizadas na pesquisa. No capítulo 5 mostramos os resultados experimentais obtidos durante a realização do mestrado e no capítulo 6 apresentamos as nossas conclusões.

Capítulo 2

Materiais Bidimensionais

Materiais bidimensionais (2D), em geral são formados por uma monocamada de átomos são amplamente utilizados em pesquisas atuais, especialmente para desenvolvimento de nano dispositivos. Desde a descoberta do grafeno em 2004 por Novoselov et al. [10], esse área de estudo vem crescendo, tanto com a obtenção de novos materiais 2D quanto nas aplicações desses materiais em Física de Materiais e Matéria Condensada. Por isso o estudo das propriedades físico-químicas desses materiais é de grande importância, saber como eles reagem com a luz, sua condutância, energias de excitação, por exemplo, pode nos levar a otimizar o desenvolvimento de dispositivos na área de nanotecnologia.

Na descrição da rede cristalina para materiais bidimensionais com simetria hexagonal foi definido duas direções características, a direção “armchair” que se assemelha a formação de um braço de cadeira e a direção “zigzag” que segue uma linha serpenteando a rede, como mostrado na figura 2.1. [11]

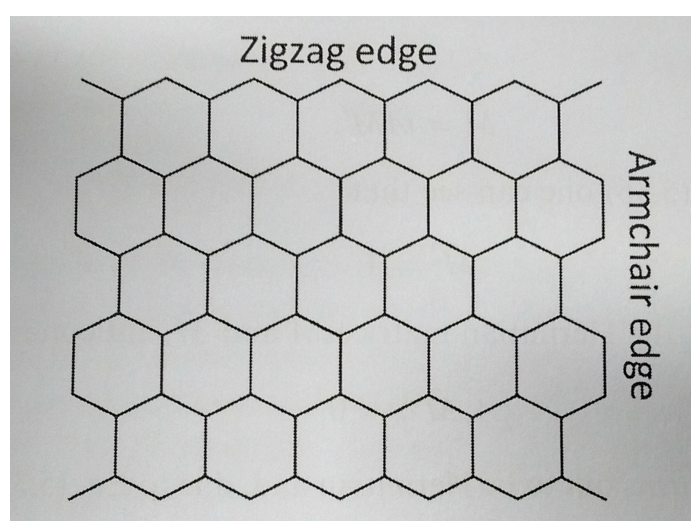


Figura 2.1: Direções armchair e zigzag em um cristal 2D hexagonal, em uma estrutura do tipo colméia, retirada de Katsnelson [11].

2.1 O Nitreto de Boro Hexagonal

2.1.1 Propriedades Estruturais e Eletrônicas

Dentre os materiais bidimensionais temos o Nitreto de Boro hexagonal (h-BN) que vem sendo utilizado como um substrato do grafeno em dispositivos eletrônicos. O h-BN é uma heteroestrutura formada por nitrogênio e boro na qual cada um dos átomos ocupa um vértice de um hexágono. As ligações entre o nitrogênio e o boro são covalentes do tipo σ e a configuração é sp^2 , a ligação entre as camadas é uma combinação entre as forças entre os íons de cargas diferentes e ligações do tipo van der Waals. [12]

A célula unitária contém um átomo de boro e um átomo de nitrogênio, e como acontece com materiais de simetria hexagonal a rede recíproca do nitreto de boro também é hexagonal, conforme mostrado na figura 2.2.

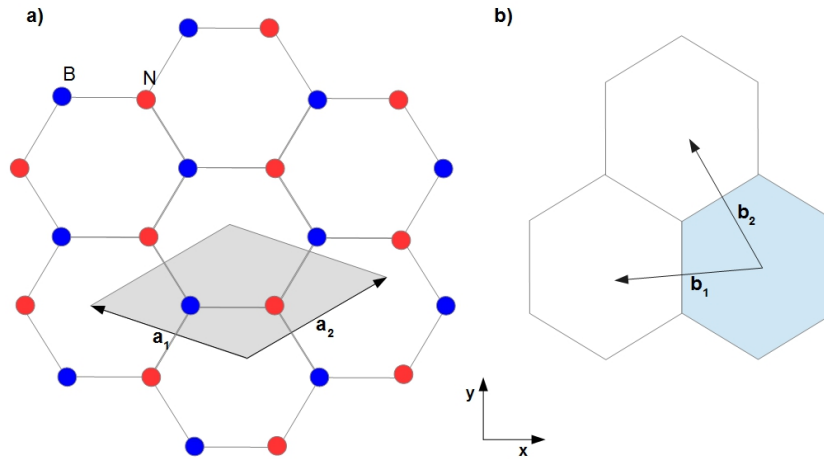


Figura 2.2: a) Representação da rede cristalina de uma monocamada de h-BN no espaço real, a área acinzentada é a célula unitária e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários. b) Rede recíproca do h-BN, em cinza temos a representação da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco e \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores unitários.

Os nano cristais de h-BN podem ser esfoliados de um bulk ou crescidos por deposição por evaporação química (CVD, na sigla em inglês). O nitreto de boro pode apresentar estruturas cristalinas diferenciadas, podendo ser cúbica, wurtzita e hexagonal, e cada uma delas possui diferentes bandas de energia, na figura 2.3 podemos ver a estrutura de bandas do nitreto de boro hexagonal.

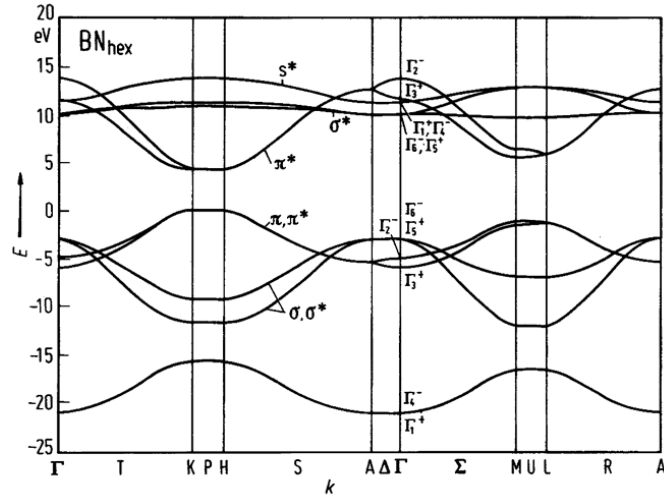


Figura 2.3: Estrutura de bandas do nitreto de boro hexagonal. [13]

Segundo Liu et al. [14] não existe um consenso sobre as propriedades eletrônicas do h-BN, o valor da banda de gap, por exemplo, possui diversos resultados indo de 3.6 eV a 7.1 eV [15] e na literatura podem ser encontradas evidências tanto de gap direto quanto indireto [16, 17].

2.1.2 Propriedades Óticas

O nitreto de boro é um isolante elétrico com lacuna de energia (gap) em aproximadamente 6.36 eV. É quimicamente inerte [9] e sua absorção ocorre no ultravioleta, como mostrado na figura 2.4.

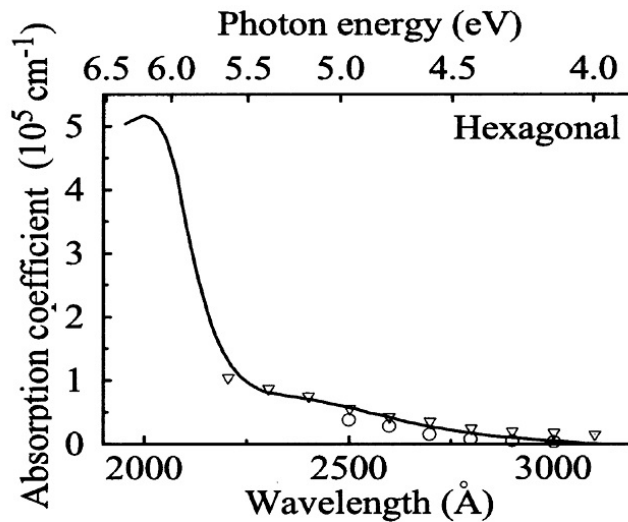


Figura 2.4: Gráfico mostrando a absorção do nitreto de boro hexagonal para diferentes comprimentos de onda (escala inferior), a escala superior mostra a energia em eV. O pico de absorção ocorre em torno de 195-210 nm, ou em energia está em torno de 6.36eV. Figura retirada de [18]

A espectroscopia Raman para o nitreto de boro hexagonal mostra um pico em 1367 cm^{-1} para o caso de um bulk e em 1370 cm^{-1} para o caso do h-BN exfoliado [19], mostrado na figura 2.5. Em geral o pico Raman é bastante sensível à defeitos na rede cristalina e pode ser utilizado para caracterizar mudanças estruturais em cristais bidimensionais. Como será discutido no capítulo 4 utilizamos espectroscopia Raman para estudar algumas das amostras que passaram por um tratamento térmico.

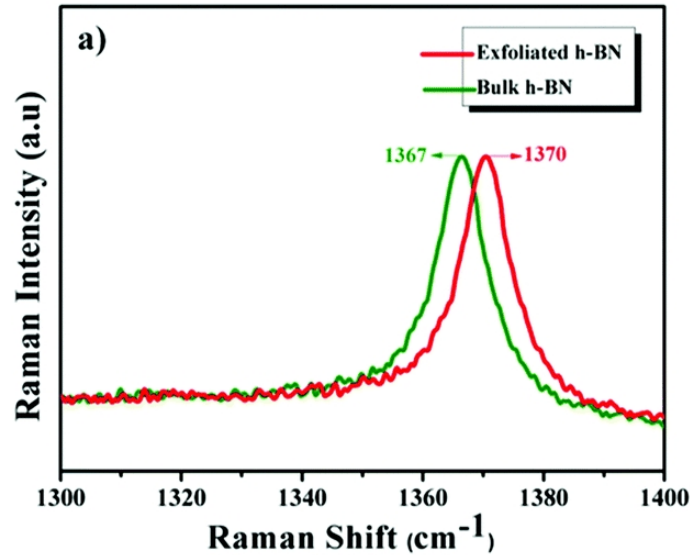


Figura 2.5: Gráfico mostrando o espectro Raman para os casos de h-BN esfoliado e bulk, os picos Raman se encontram em 1370 cm^{-1} e 1367 cm^{-1} , respectivamente, figura retirada de Siddiqui et al. [19].

Na Fig. 2.6 temos a representação atômica de uma bicamada molecular de um cristal de h-BN. O empilhamento mostrado na figura 2.7 para os casos de uma bicamada e uma tricamada de h-BN é do tipo AA' no qual, um átomo de Boro da camada superior está imediatamente acima do átomo Nitrogênio da camada inferior. Esse tipo de empilhamento é considerado o mais estável [20, 21]. As camadas pares de h-BN nesse tipo de empilhamento possuem simetria de inversão e por isso não geram segundo harmônico, já as camadas ímpares por não apresentarem essa simetria geram.

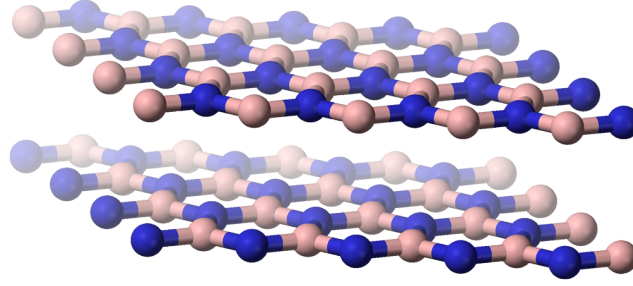


Figura 2.6: Figura mostrando o arranjo dos átomos de boro e nitrogênio em uma bicamada de nitreto de boro hexagonal em um empilhamento do tipo AA', figura retirada de [22].

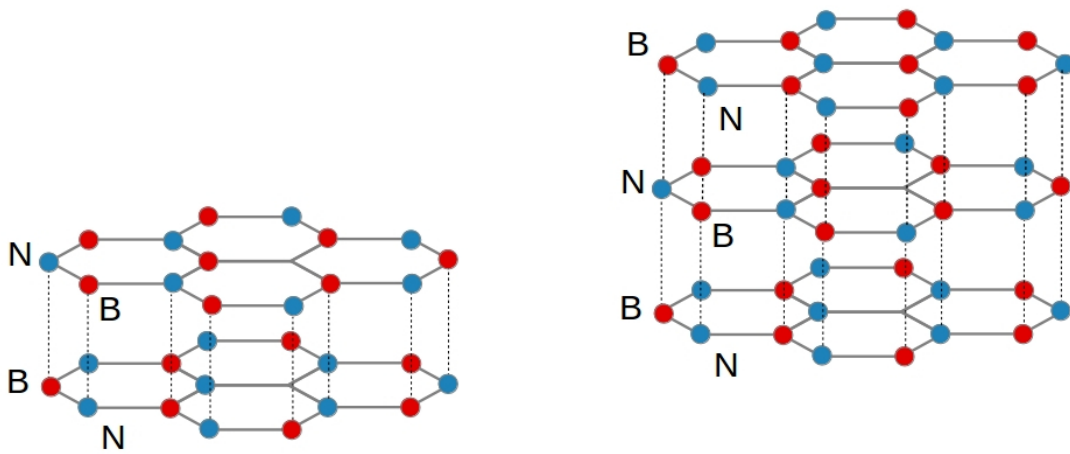


Figura 2.7: Representação da bicamada e da tricamada de h-BN, em um empilhamento do tipo AA'.

A microscopia por geração de segundo harmônico tem uma dependência explícita com a simetria dos materiais, como foi visto no capítulo 2. As camadas ímpares do Nitreto de Boro pertencem ao espaço de grupo de simetria D_{3h} e o tensor de susceptibilidade tem apenas os seguintes elementos diferentes de zero, $\chi_{BN}^{(2)} \equiv \chi_{xxx}^{(2)} = -\chi_{xyy}^{(2)} = -\chi_{yyx}^{(2)} = -\chi_{yxy}^{(2)}$, onde x corresponde a direção armchair e y a direção zigzag.

Quando tratamos o caso de materiais bidimensionais com poucas camadas não precisamos nos preocupar com casamento de fase ao realizarmos medidas por SHG. Isso porque a espessura do material é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, logo efeitos de interferência no sinal gerado são desprezíveis.

Capítulo 3

Teoria Geral do Segundo Harmônico

Este capítulo apresenta um resumo da teoria envolvida na geração de segundo harmônico. Através das equações de Maxwell mostramos o desenvolvimento das relações que serão usadas no capítulo 5 para analisar os dados obtidos em laboratório. Este capítulo está separado em duas seções, uma tratará o caso geral (seção 3.1) e a outra se restringirá aos materiais com simetria hexagonal (seção 3.2). Isso foi feito porque ao chegarmos a equação que fornece a matriz reduzida se faz necessário restringir ao caso específico desses cristais hexagonais para encontrar a relação entre o sinal obtido do segundo harmônico, no laboratório, e a direção cristalográfica do mesmo.

3.1 Caso Geral

Das equações de Maxwell na matéria temos que [23, 24]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho. \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0. \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi\vec{J}}{c}. \quad (3.4)$$

Para facilitar os cálculos iremos supor um material que possua permeabilidade unitária, ou seja, $\vec{B} = \vec{H}$ e também iremos supor que não existem correntes livres, $\rho = \vec{J} = 0$. Os campos \vec{D} e \vec{E} , estão relacionados pela seguinte equação:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \quad (3.5)$$

onde \vec{P} é a polarização do meio não-linear. Relacionando as equações 3.1 - 3.4 com a 3.5, podemos escrever uma equação de onda que nos fornece a propagação do campo elétrico no

meio material. Assim temos:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \quad (3.6)$$

A polarização \vec{P} na Eq. 3.6 pode ser interpretada como geradora do campo elétrico, da mesma forma que o campo \vec{B} gera o campo \vec{E} na equação de Maxwell e vice-versa. Sabemos que \vec{P} é uma função do campo elétrico, no caso em que \vec{E} tem baixa intensidade essa relação é linear e é dada por $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ ([25]). Para os casos não-lineares podemos expandir essa equação em potências de \vec{E} , onde a polarização \vec{P} será:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots), \quad (3.7)$$

onde $\chi^{(n)}$ é o tensor susceptibilidade elétrica do material de ordem n e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. Aqui iremos tratar apenas dos processos de segunda ordem, já que neste trabalho tratamos especificamente da geração de segundo harmônico e para esse caso podemos escrever a polarização não-linear $\vec{P}^{(2)}(2\omega)$, como [3]:

$$\vec{P}^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) \vec{E}(i) \cdot \vec{E}(j). \quad (3.8)$$

Para facilitar os cálculos, vamos escrever o campo elétrico como $\vec{E}_n(\omega) = \mathcal{E}_n(\vec{r})e^{-i\omega t} + c.c.$, onde $n = (x, y, z)$, substituindo o campo elétrico na equação 3.8 e considerando uma propagação na direção z , temos:

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) [\mathcal{E}_i(\vec{r})\mathcal{E}_j(\vec{r})e^{-i2\omega t} + \mathcal{E}_i(\vec{r})\mathcal{E}_j^*(\vec{r}) + c.c] \quad (3.9)$$

Podemos ver na equação 3.9 que a polarização tem um termo $(\mathcal{E}_i(\vec{r})\mathcal{E}_j(\vec{r})e^{-i2\omega t})$ que oscila com o dobro da frequência incidente, que chamamos de Segundo Harmônico. Vale lembrar que dobrar a frequência incidente implica em diminuir o comprimento de onda por um fator $1/2$. Note que a polarização possui também um termo de frequência zero, chamado de retificação ótica, que é um termo não radiativo.

Para que haja geração de segundo harmônico, é necessário que o material não tenha simetria de inversão. Através da expansão feita na Eq. 3.7, pode-se obter que os termos pares devem ser iguais a zero, para materiais com simetria de inversão [3]. Nesse caso, ao trocarmos a direção do campo elétrico incidente, ou seja, $\vec{E} \rightarrow -\vec{E}$, as propriedades físicas do material não podem mudar, o que implica que precisamos ter uma alteração no sinal do vetor de polarização, $\vec{P} \rightarrow -\vec{P}$. Isso só é possível, se os termos de ordens pares na expansão forem todos iguais a zero.

No caso mais geral, o tensor $\chi^{(2)}$ tem 27 componentes complexos independentes. Nesse tensor que estão contidas todas as informações das propriedades do material como, por exemplo, a simetria. Podemos utilizar as propriedades de simetria do tensor $\chi^{(n)}$, para reduzir bastante o número de elementos do mesmo, aqui vamos nos limitar apenas ao tensor de ordem 2. Uma dessas restrições, por exemplo, nos permite trocar as duas frequências no último argumento e nos dois últimos índices, chamada de simetria de permutação intrínseca, sem que haja alteração nas susceptibilidades, temos então:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) = \chi_{ikj}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega), \quad (3.10)$$

isso nos permite usar uma forma mais simples para representar o tensor χ_{ijk} , usando apenas 2 índices:

$$d_{is} \equiv \chi_{ikj}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) \quad (3.11)$$

onde o índice i varia de 1 a 3 representando x, y e z , respectivamente, e s varia de 1 a 6, de acordo com a relação dada abaixo:

s	1	2	3	4	5	6
jk	xx	yy	zz	yz	zx	xy

Essa simples mudança de notação já reduz o número de termos independentes para 18. Outra restrição que podemos utilizar, é a chamada Relação de Kleinman, ela nos diz que quando a dispersão pode ser ignorada podemos permutar os índices cartesianos, deixando apenas 10 elementos independentes no tensor de susceptibilidade de segunda ordem [3]:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} \quad (3.12)$$

Essa notação simplificada nos permite escrever a Eq. 3.8, na seguinte forma matricial:

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Esse é um resultado geral, que pode ser aplicado a qualquer material ao qual incidimos um campo elétrico muito intenso, que nos permita calcular a polarização e a intensidade do segundo harmônico.

Agora, como foi dito no início, vamos nos atentar aos cristais com simetria hexagonal, isso nos permitirá relacionar a teoria da geração de segundo harmônico com os dados obtidos em laboratório para os cristais de h-BN.

3.2 Materiais com simetria hexagonal

Apresentamos a seguir os cálculos para cristais com simetria hexagonal, no caso particular dos que pertencem ao grupo D_{3h} , que é o caso do h-BN, e a matriz reduzida para esses cristais tem apenas três elementos diferentes de zero [24]:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{16} \\ d_{16} & -d_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

e como $d_{16} = \chi_{xxy}^{(2)}$, as componentes não-nulas do tensor de susceptibilidade são (Eq. 3.12):

$$\chi_{yyy}^{(2)} = -\chi_{yxx}^{(2)} = -\chi_{xxy}^{(2)} = -\chi^{(2)}_{yxx}. \quad (3.15)$$

Considerando a incidência sobre o cristal de um campo elétrico \vec{E}^{inc} polarizado linearmente, da Eq. 3.13, temos o vetor polarização dado por:

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \chi_{xxy}^{(2)} \begin{pmatrix} 2E_x(\omega)E_y(\omega) \\ E_x^2(\omega) - E_y^2(\omega) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

A intensidade do sinal de segundo harmônico pode ser obtida da polarização gerada pelo campo elétrico incidente e o tipo de resposta do material depende também da orientação cristalográfica do cristal em relação a direção de polarização do campo. Para obter a intensidade, consideremos dois referenciais: um no microscópio, com coordenadas cartesianas x , y e z e outro com origem na amostra, x' , y' e z' , com $z = z'$, e $x - y \parallel x' - y'$ mas, separados por um ângulo ϕ , como pode ser visto na figura 3.1. Vamos supor também que o campo elétrico se propaga na direção z . Como não é possível garantir que a polarização na direção z seja zero, precisamos transformar o sistemas de coordenadas cartesianas para coordenadas esféricas. Isso pode ser feito usando a matriz de transformação unitária dada na Eq. 3.17.

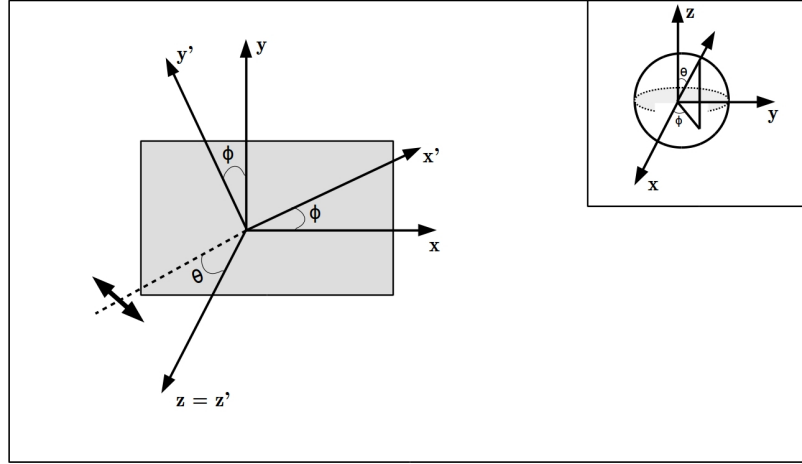


Figura 3.1: Representação da propagação do feixe linearmente polarizado sobre a amostra. As medidas de segundo harmônico exploram a simetria dos materiais, por isso a intensidade do sinal é medida em função do ângulo de rotação relativa entre a amostra e a polarização do campo.

$$\begin{pmatrix} \hat{e}_x \\ \hat{e}_y \\ \hat{e}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) & \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \sin(\phi) & \cos(\phi) \\ \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{e}_\rho \\ \hat{e}_\theta \\ \hat{e}_\phi \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

E o vetor polarização na direção \hat{e}_ϕ do polarizador (paralelo ao ângulo de incidência) será:

$$\vec{P} \cdot \hat{e}_\phi = \epsilon_0 \chi_{xxy}^{(2)} E_0^2(\omega) \cos(3\theta) \quad (3.18)$$

Por fim temos que a intensidade do sinal de segundo harmônico é proporcional à:

$$I_{\parallel} = I_0 \cos^2(3\theta) \quad (3.19a)$$

$$I_{\perp} = I_0 \sin^2(3\theta) \quad (3.19b)$$

onde os índices, \parallel e \perp indicam os casos do polarizador paralelo e perpendicular à polarização da luz incidente, respectivamente. Para o caso de cristais com simetria hexagonal, o gráfico polar dessa intensidade em relação ao ângulo do polarizador, é uma rosácea de seis pétalas [26]. É essa relação que nos possibilita determinar a direção cristalográfica de cristais bidimensionais, quando analisamos a intensidade do sinal de segundo harmônico desses materiais em função da polarização do sinal emitido. Comparando a curva polar gerada pelos dados obtidos em laboratório e a curva gerada por uma das equações 3.19 podemos afirmar se o cristal está na direção armchair ou zigzag.

Capítulo 4

Parte Experimental

Neste capítulo apresentamos as amostras estudadas, descrevemos a montagem experimental para as medidas de geração de segundo harmônico e a metodologia utilizada para os tratamentos dos dados experimentais.

4.1 Laser

Para as medidas dos processos não lineares foi utilizado um laser pulsado de Titânio:Safira (modelo Chamaleon, do fabricante Coherent). A figura 4.1 mostra uma esquema do funcionamento do laser. Um laser de diodo CW (do inglês Continuous Wave) em 1064 nm, é levado por fibra ótica para a cavidade onde é gerado o segundo harmônico, no esquema mostrado como Verdi Laser Head. O laser Verdi, em 532 nm, excita o cristal de safira dopado com titânio na cavidade Laser Head. Os espelhos mostrados, pump powertrack e cavity powertrack mirrors, ajustam o alinhamento da laser de excitação na cavidade para a sintonização em comprimentos de onda, através de software de controle. O laser pode ser sintonizado em comprimentos de ondas de 680 nm à 1080 nm e possui largura de pulso nominal de 140 fs com uma taxa de repetição de 80 MHz. Para as medidas de geração de segundo harmônico foi usado um comprimento de onda de excitação de 800 nm, que é na região de maior eficiência do laser, como mostrado na figura 4.1.

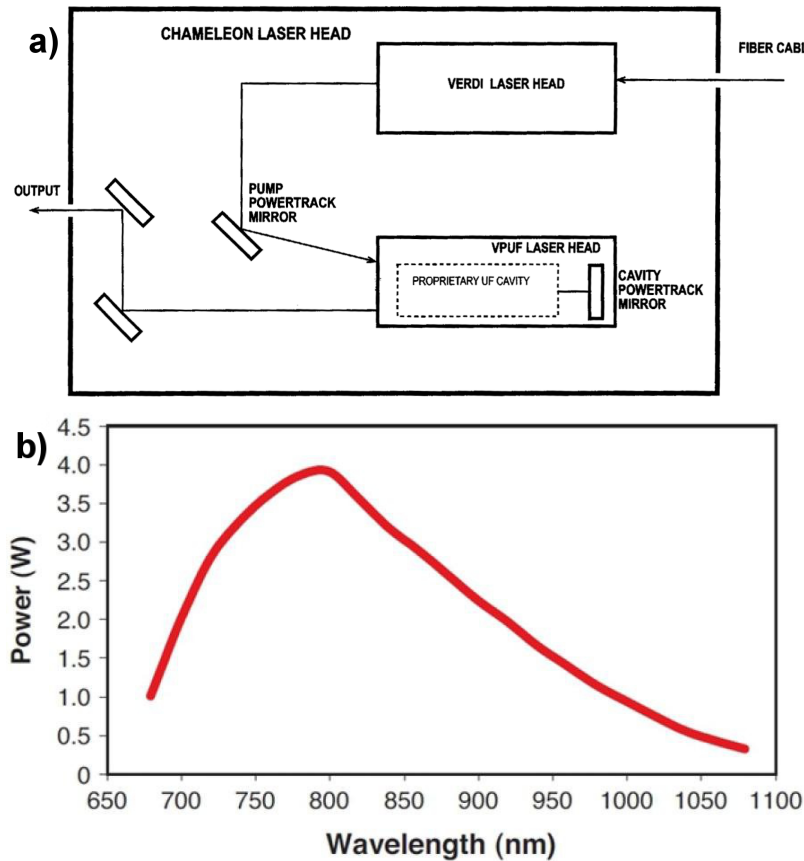


Figura 4.1: a) Esquema de funcionamento do laser Ti:safira, mostrando como é a parte principal do laser. b) Potência média do laser Ti:safira em função do comprimento de onda. [27]

Na saída do laser temos um isolador de Faraday de banda larga, um conjunto de placa de $\lambda/2$ e polarizador que nos permite ajustar a potência na amostra. Devido ao fato da absorção do BN ser no ultravioleta é possível incidir potências altas na amostra sem o risco de queimá-la. Essa potência para os casos de análise da direção cristalográfica dos flocos foi de aproximadamente 9 mW enquanto que para verificar a intensidade do sinal em função da potência foi feita uma variação entre 5.4 mW à 15,4 mW.

Algumas imagens óticas por reflexão foram feitas utilizando um laser CW com comprimento de onda em 543 nm. Essas imagens foram usadas como referência para facilitar o processo de localização do floco para as análises de intensidade do segundo harmônico. Para as medidas de intensidade do sinal SHG em função do ângulo de polarização, nos ângulos onde a intensidade é quase nula, fica difícil a localização do floco pelo sinal SHG. Para esses ângulos a focalização da área a ser medida a intensidade média foi feita pela imagem de reflexão ótica. No processo de rotação existe uma dificuldade de centralizar um floco micrométrico manualmente, dessa forma ao girar a amostra fixada no estágio, o floco sofre pequenos deslocamentos. Assim a imagem obtida simultaneamente pelo laser CW ajudava a recentralizar os flocos.

4.2 Microscópio

Para as medidas SHG foi utilizado um microscópio confocal Olympus Fluoview (FV300) acoplado ao microscópio BX61MI, como no desenho esquemático na 4.2. O laser Titânio:safira foi adaptado ao módulo confocal para as imagens de varredura utilizando os pulsos em femtossegundos. Um par de espelhos faz o escaneamento da amostra nas direções x e y , um espelho dicróico permite a transmissão do pulso infravermelho enquanto o segundo harmônico é refletido para a fotomultiplicadora. O sinal de segundo harmônico em 400 nm é coletado no foco por retro espalhamento pela mesma objetiva usada para focar o infravermelho na amostra. A amostra é montada sobre um estágio de translação e rotação.

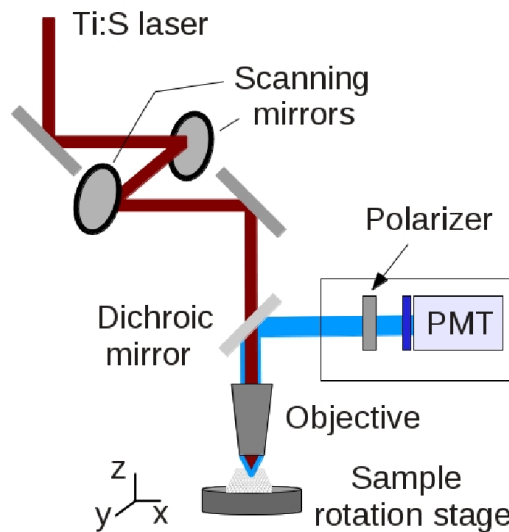


Figura 4.2: Esquema simplificado do processo de excitação e coleta do sinal de segundo harmônico. Os espelhos varrem o laser nas direções x, y , a objetiva foca o laser na amostra que está sobre um estágio de rotação e coleta o sinal que é enviado para o detector PMT.

Antes de ser medido pelo detector o segundo harmônico passa por um polarizador analisador, para verificar a polarização do sinal. No caso desse trabalho, é feita a rotação da amostra que está sobre um estágio de rotação e translação. O laser que incidente perpendicular ao plano da amostra está com a polarização linear fixa em uma direção, e o polarizador analisador é orientado para selecionar o sinal de SHG paralelo ou perpendicular à essa direção de polarização do laser. Para estudar a dependência com a polarização giramos a amostra para mudar a sua orientação cristalográfica em relação ao polarizador fixo e campo incidente fixo. As medidas foram realizadas coletando imagens para rotações da amostra a cada 5° (ou 10°) para uma rotação total de 360° .

Os dados são coletados por um computador através de um software que mede o sinal pela fotomultiplicadora e nos permite visualizar a imagem de intensidade do foco.

As análises de intensidade nas imagens obtidas foram realizados utilizando o software imageJ [28].

4.3 Medidas por microscopias de varredura por sonda

Foram feitas também análises por microscopia de varredura por sonda, tipo Força Atômica (AFM), modo elétrico e PeakForce. Essas técnicas foram usadas para medir as alturas de alguns flocos, bem como estudar possíveis modificações causadas pelo tratamento térmico pelo qual as amostras passaram. As medidas tinham como objetivo analisar propriedades elétricas e mecânicas como, por exemplo, a deformação ao apertar o floco com a ponta da sonda.

Foram realizadas também, medidas de deformação na amostra através do método de PeakForce [29], no qual a ponta de prova do microscópio aperta a amostra e mede a deformação causada em relação ao ponto de apoio. Esse tipo de medida nos permite obter informações mecânicas da amostra. Nesse trabalho utilizamos essas medidas para observar diferenças entre partes do floco com diferentes intensidades de sinal SHG

Essas medidas permitem obter informações importantes como o módulo de Young dos cristais. Também verificamos se poderia existir a presença de cargas elétricas nos flocos, para essas medidas a ponta do microscópio tem uma tensão de 0 V e a medida que a amostra vai sendo mapeada pela agulha, esta pode ser atraída ou repelida pelo cristal.

4.4 Amostras

Neste trabalho estudamos as propriedades óticas de flocos de nitreto de boro hexagonal obtidos por esfoliação mecânica. Os resultados estão separados para 3 tipos diferentes de amostras: amostras que passaram por um tratamento térmico em altas temperaturas (que serão denominadas: Amostras I), amostras que passaram por um tratamento térmico usual para limpeza (Amostras II), e amostras apenas esfoliadas (Amostras III). Os procedimentos de preparação de cada tipo de amostras estão apresentados à seguir. As amostras I e II foram preparadas pela Dra. Camilla Oliveira para estudos por Microscopia de Força Atômica, como parte do seu doutorado [30].

4.4.1 Amostras I

O nitreto de boro hexagonal é preparado por esfoliação mecânica e transferidos para substratos de silício com uma camada de óxido de silício (SiO_2). Para estas amostras que passaram por um tratamento térmico em alta temperatura, o ideal é que os flocos esfoliados fiquem bem densos pois alguns são destruídos pelo calor no processo. Para o tratamento térmico a amostra é colocada em um forno e passa por uma rampa de aquecimento até 1000 °C. O tempo de rampa é de aproximadamente 20 minutos, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 50 °C/min. A amostra é deixada durante 25 minutos na temperatura de 1000 °C. Após esse tempo o forno é desligado e a amostra é deixada para resfriar. Foram realizados dois tipos de resfriamento, um resfriamento lento e um com choque térmico, ou resfriamento rápido. No resfriamento lento a taxa de resfriamento foi de aproximadamente 8 °C/min. Para o resfriamento lento o padrão de rugas segue uma direção bem definida, enquanto que se o resfriamento for feito rapidamente as rugas apresentam uma configura-

ção mais aleatória [30]. Mostramos pelas medidas de SHG que as “rugas” obtidas com o resfriamento lento seguem uma direção cristalográfica preferencial.

4.4.2 Amostra II

Da mesma forma que nas amostras I, os cristais de BN são esfoliados mecanicamente de um bulk e depositados sobre um substrato de silício com uma camada de óxido de silício (SiO_2). Após esse processo a amostra passou por um tratamento térmico que tinha como objetivo a limpeza do mesmo. Ele foi aquecido à $350\text{ }^\circ\text{C}$, por 3,5 horas com fluxo de Ar:H_2 (85% de Ar e 15% de H_2). Esses flocos não apresentam “rugas” [30].

4.4.3 Amostra III

Esta amostra foi obtida apenas fazendo os processos de esfoliação mecânica de um bulk e a transferência para o substrato de Si/SiO_2 . Não houve nenhum tratamento térmico. Um dos objetivos ao estudar essa amostra foi o de obter uma comparação dos sinais SHG com as amostras que sofreram tratamento térmico.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o mestrado.

Três tipos de amostras de Nitreto de Boro foram estudadas, conforme descritas no capítulo 4. Para os flocos que apresentam as “rugas”, o objetivo era estudar se essas rugas seguiam uma direção cristalográfica preferencial, e também a orientação cristalográfica do floco como um todo. Esse processo foi feito analisando a intensidade do sinal do Segundo Harmônico (SH) em relação a sua dependência angular. Para as amostras que foram simplesmente esfoliadas, além de verificar a direção cristalográfica, o objetivo era também obter as diferenças de intensidade no sinal do SH com o número de camadas, para flocos com poucas camadas.

5.1 Resultados SHG: Amostras I

5.1.1 Rugas

Os resultados de SHG para estas amostras permitiram determinar a direção cristalográfica da formação de rugas devido ao tratamento térmico, e foram publicados no artigo Oliveira et al. [31], do qual sou o segundo autor.

De modo geral todo material sofre algum tipo de deformação (stress) ao ser comprimido ou tensionado, seja mecânica ou termodinamicamente, para os casos de materiais bidimensionais quando aplicamos um stress monodimensional eles tendem a comprimir ou tensionar na direção na qual o stress é aplicado, enquanto ele encolhe ou expande numa direção perpendicular a esse stress.

Para o caso do nitreto de boro, o coeficiente de compressão é negativo. Isso implica que quando colocamos o nitreto de boro sobre um substrato no qual esse coeficiente é positivo, ao aquecermos essa composição substrato+BN o que ocorre é que o substrato se expande enquanto o nitreto de boro contrai. E o contrário ocorre no resfriamento. Assim os processos de tratamento térmicos levam à formação de rugas [31].

Sabe-se que essas rugas em materiais 2D podem alterar algumas propriedades fundamen-

tais desses cristais, no caso do nitreto de boro hexagonal temos uma alteração nos efeitos flexoeletrônicos. Flexoeletricidade é uma propriedade eletro-mecânica de um material na qual, ao ser submetido a gradientes de campo o material gera uma tensão como resposta [32].

A figura 5.1 mostra os resultados de intensidade de SHG para um floco de nitreto de boro que o sofreu o tratamento térmico que origina as rugas. Na esquerda temos a imagem ótica de transmissão do laser infravermelho e na direita a imagem por geração de segundo harmônico. Para essas medidas a potência média do laser no floco é de 11.5 mW. Devido ao gap no ultravioleta podemos aumentar bastante a potência incidente sem correr o risco de queimar a amostra. Mas, ao mesmo tempo, temos que tomar cuidado para não queimar o substrato. Um fato interessante de se notar é que a imagem ótica foi obtida por transmissão, o que não era esperado pois o substrato de silício cristalino é opaco para o comprimento de onda utilizado. Uma possível explicação é que devido ao tratamento térmico, as propriedades óticas do Silício modificaram, talvez pela presença de defeitos. Mas esse fato não foi explorado nessa dissertação.

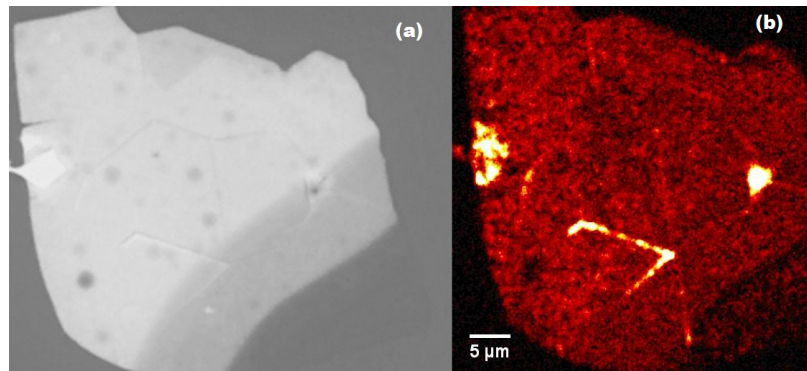


Figura 5.1: a) Imagem ótica de transmissão, mostrando todas as rugas presentes. b) Imagem por geração de segundo harmônico que mostra que as rugas possuem maior intensidade no sinal.

A maior intensidade de SHG na posição da rugas, indica que as rugas apresentam um maior stress. Para se obter a direção cristalográfica das rugas fizemos uma análise da intensidade do sinal de segundo harmônico do floco em função da polarização relativa à polarização do laser incidente. Para a imagem mostrada na figura 5.1 foi medido o sinal SHG paralelo à direção de polarização do laser (I_{\parallel}).

A direção cristalográfica do floco, em uma área fora das rugas, pode ser encontrada pelo gráfico polar que é feito analisando-se a intensidade do sinal de segundo harmônico em uma determinada área para as várias imagens em função do ângulo de rotação da amostra. O valor da intensidade é encontrado utilizando o software ImageJ, onde fizemos uma média do sinal na área selecionada. Os resultados foram plotados em gráfico polar utilizando o software Microcal Origin, onde também foi feito o ajuste teórico. A figura 5.2 mostra o gráfico obtido.

Para o caso do floco mostrado na figura 5.1, temos que as rugas neste cristal estão na direção Armchair como é mostrado na figura 5.3. E que todas as áreas no entorno das rugas estão nessa mesma orientação cristalográfica.

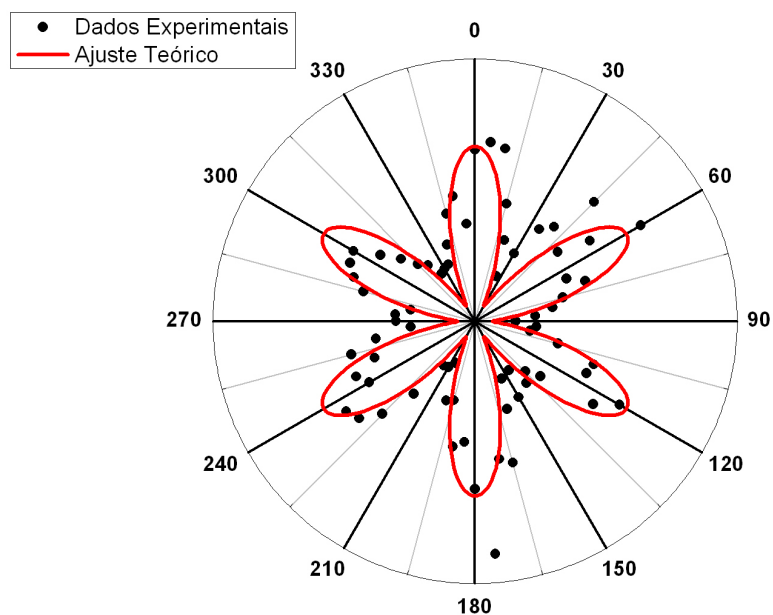


Figura 5.2: Gráfico polar da intensidade do sinal do Segundo Harmônico em uma das partes do floco que fica abaixo da ruga mais alta.

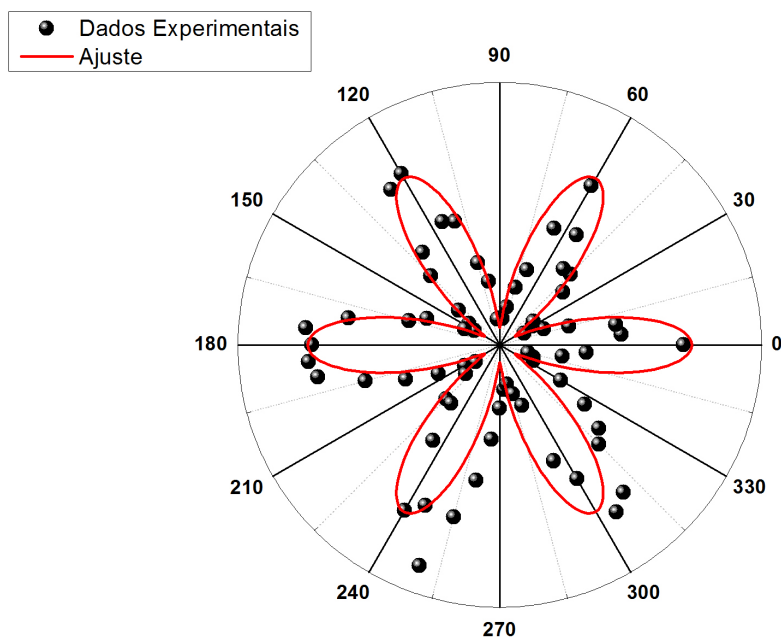


Figura 5.3: Gráfico polar da intensidade do sinal do Segundo Harmônico na linha do floco que possui maior intensidade de sinal.

Esse ajuste em um gráfico polar da intensidade em função da polarização é dado por uma função do tipo \cos^2 ou \sin^2 , como apresentado no capítulo 3. Se o gráfico teórico for dado por uma função cosseno, podemos afirmar que a direção cristalográfica da região medida é a direção Armchair, do contrário essa direção é a Zigzag.

Esses resultados indicam que as rugas acomodam todo o stress devido ao tratamento térmico e nas regiões planas o stress é desprezível. As direções cristalográficas permanecem as mesmas e ocorre apenas uma dobra ao longo de uma direção cristalográfica. Essa configuração de rugas se assemelha ao de uma dobradura em folha de papel, e denominamos as rugas como do tipo Origami (mais detalhes na figura 5.7).

Passado aproximadamente um ano, foram feitas novas medidas e análises nesse floco e com isso observamos que as rugas tendem a se ajustar com o tempo. A figura 5.4 mostra a nova imagem do floco já na configuração mais estável. Observamos que existe uma configuração de maior equilíbrio para a qual as rugas, de forma lenta, vão se acomodando. Isso corrobora o fato de que as rugas acomodam todo o stress da compressão térmica. A direção cristalográfica fica mais bem definida e os ângulos que as rugas fazem entre si aproximam cada vez mais de 60° .

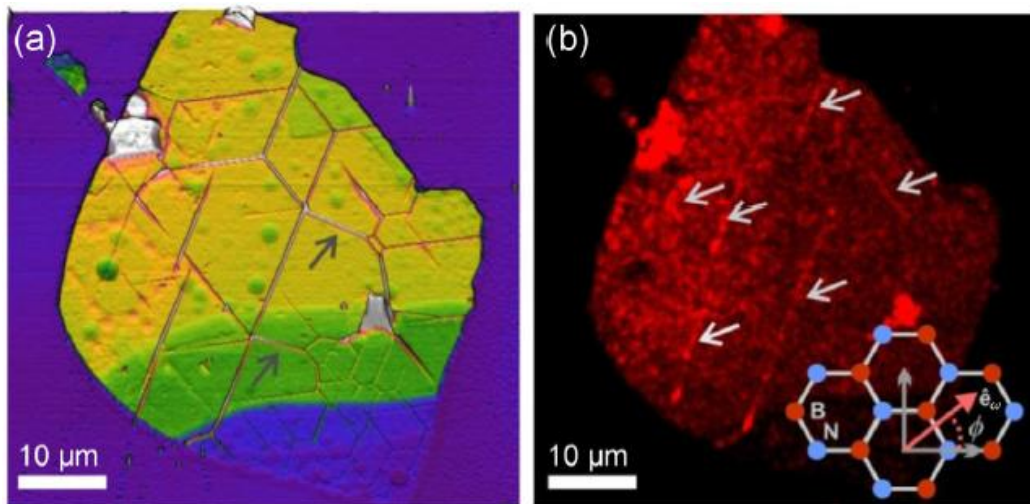


Figura 5.4: a) Imagem por AFM do floco confirmando que realmente as rugas do cristal se modificaram. As setas indicam as rugas que não estão em direções cristalográficas b) Imagem de Segundo Harmônico do floco feita um ano depois da mostrada na fig 5.1. As setas indicam as rugas com maior intensidade de sinal. No canto inferior direito temos um esquema da estrutura do h-BN mostrando o ângulo de polarização do laser com a direção armchair no eixo x.

Essas estruturas de rugas estão presentes em praticamente todos os flocos que passaram pelo tratamento térmico. As imagens AFM do Floco mostrado na figura 5.5 foi outro no qual foram estudados esse padrão de rugas do tipo origami. Neste floco podemos ver de forma mais clara que as rugas que surgem devido ao tratamento formam ângulos múltiplos de 60° , e que na junção entre as rugas temos uma dobra do tipo origami. Foi feito um zoom em regiões selecionadas marcadas pelo quadrado branco, nas figuras 5.5 (b) e (c). Na última imagem podemos ver com mais detalhes a topografia da junção das rugas que demonstram

que elas tem uma configuração de origami.

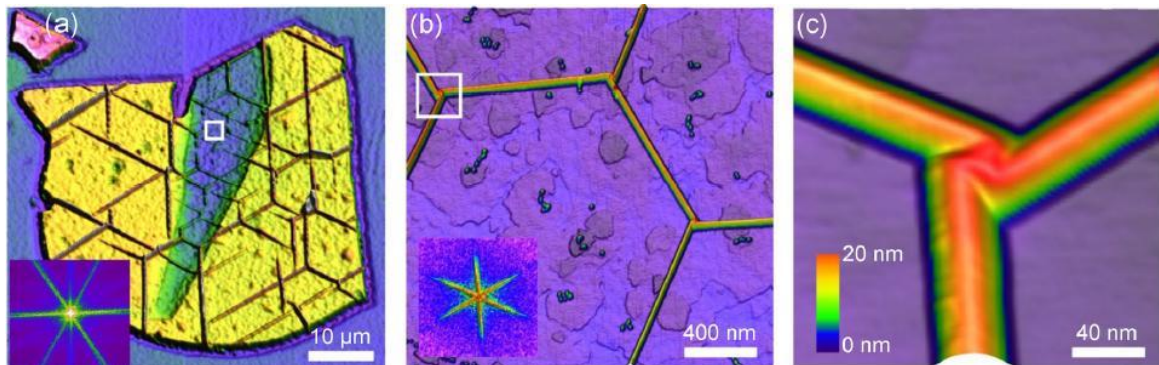


Figura 5.5: a) Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) do floco de Nitreto de Boro. Na parte inferior temos a imagem por transformada de Fourier indicando ângulos de 60° . b) Imagem aumentada da região marcada pelo quadrado branco na figura (a). c) Detalhe da topografia das rugas selecionadas pelo quadrado branco em (b). Todas as imagens estão em um padrão de cores, quanto mais claro maior a altura.

Na figura 5.6 mostramos a imagem por geração de segundo harmônico do mesmo floco da figura 5.5. As rugas nesse floco não apresentam um sinal muito intenso, provavelmente por não serem muito altas. A região ampliada mostrada na figura 5.7 se localiza na parte com menor intensidade do sinal de segundo harmônico, e não temos resolução para analisar o sinal de cada ruga nesse local. Uma das únicas rugas que mostram sinal mais intenso que o resto do floco é a que está na parte inferior central do mesmo.

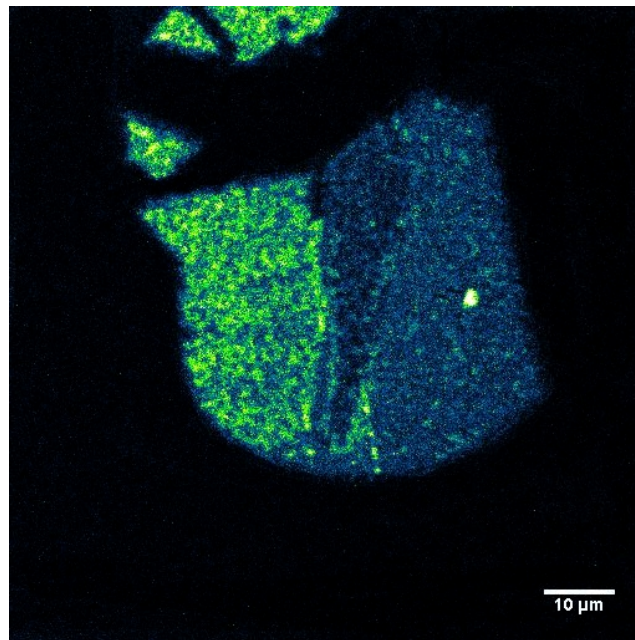


Figura 5.6: Imagens de Segundo Harmônico do mesmo floco mostrado na figura 5.5.

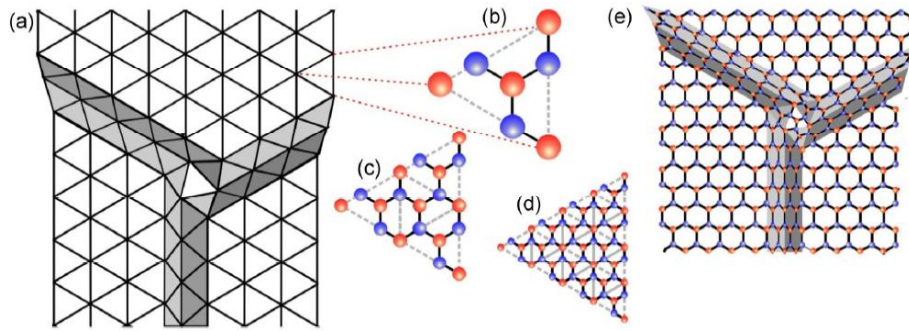


Figura 5.7: a) Modelo para explicar as junções do tipo origami nas rugas de h-BN, as células unitárias na imagem são representadas pelos triângulos que podem ter a escala modificada para diferentes tamanhos, mostrado nas imagens (b) (c) e (d). e) Sobreposição da folha de átomos que formam uma monocamada de nitreto de boro e do modelo proposto para explicar as rugas, mostrando que elas seguem a direção cristalográfica e no centro temos a junção delas formando um triângulo. [31]

Essa configuração de rugas se assemelha ao de uma dobradura em folha de papel. Para estudar essas configurações foi feito um modelo esquemático que demonstra que ao serem feitas dobraduras hexagonais numa folha de papel temos a superfície abaixo das rugas planas e as dobraduras ao longo das direções equivalentes à direções cristalográficas. Note que ao dobrar uma folha de papel no local que as rugas se conectam tem uma formação em triângulo, como pode ser observado na figura 5.7. Também fizemos um origami em papel dobrando nas partes corretas para comprovar esse fato.

Esse fato das rugas seguirem uma direção cristalográfica foi também corroborado por imagens da organização de moléculas na superfície dos flocos [33]. Nessa técnica pinga-se sobre o h-BN uma solução de ácido octadecilfosfônico (OPA, na sigla em inglês), que é uma molécula de cadeia longa e possui em sua cabeça um grupo ácido fosfônico e o corpo é uma longa cadeia linear alquila. Os estudos de Prado et al. [33] mostraram que esse corpo tende a se alinhar ao longo da direção zigzag enquanto que o grupo fosfônico se alinha na direção armchair. A figura 5.8 mostra os resultados dessas medidas que também mostram as rugas nos flocos preferencialmente na direção armchair.

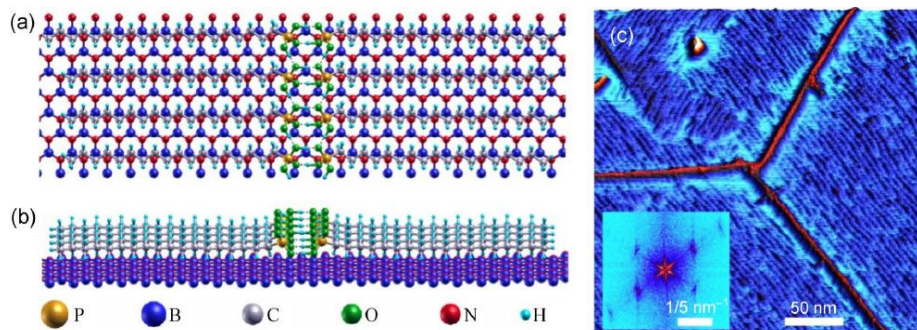


Figura 5.8: Visões (a) de cima e (b) na lateral do modelo teórico de como o ácido octadecilfosfônico se deposita sobre o h-BN. c) Imagem de fase de AFM de um floco de h-BN no qual foi depositado o OPA que forma as linhas vistas na imagem, no canto inferior temos a imagem por transformada de fourier do mesmo floco.

Das amostras que passaram pelo tratamento térmico, a grande maioria apresentava as rugas na direção armchair, na imagem abaixo temos um dos poucos flocos cuja rugas estão na direção cristalográfica zigzag. Ao contrário dos flocos mencionados anteriormente, as rugas nesse cristal não apresentam ângulos múltiplos de 60° , mas elas se agrupam em ângulos de 30° . Saber se isso é uma característica para flocos na direção zigzag ainda está em estudo tendo em vista que dos flocos analisados durante o trabalho esse é um dos únicos nessa direção. Abaixo, na figura 5.9 temos uma imagem ótica e por SHG do flocos.

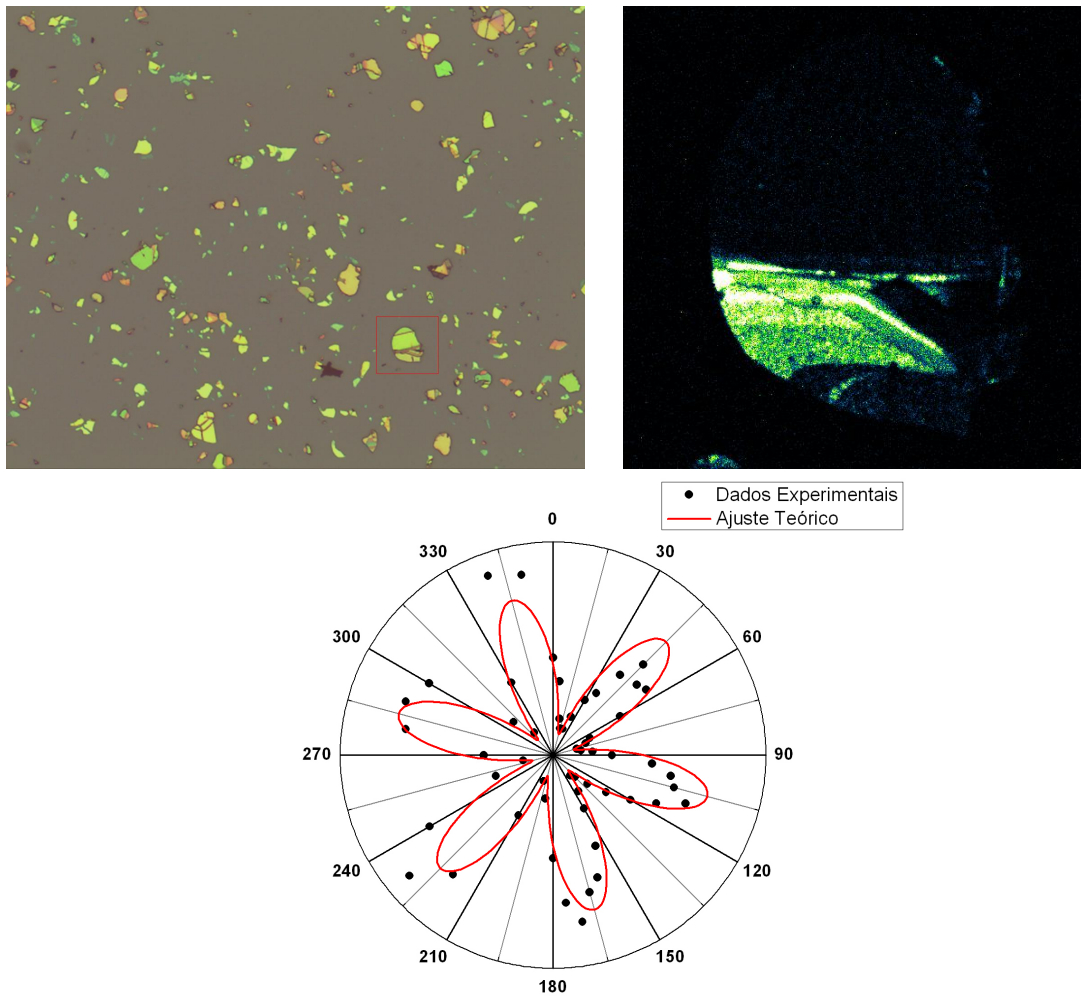


Figura 5.9: Esquerda: Temos a imagem ótica da região da amostra na qual se localiza o flocos. Direita: Temos a imagem por Geração de Segundo Harmônico desse cristal cuja análise do sinal nos mostrou que a direção cristalográfica do flocos é a zigzag. Abaixo: Temos o gráfico polar gerado pela análise das intensidades do segundo harmônico em função do ângulo para esse flocos, mostrando que ele está na direção armchair.

Ainda não sabemos o motivo da presença de poucos cristais na direção zigzag, assim como não temos ainda resultados que nos permitem confirmar se todos os flocos que estão nesta direção tem essa característica dos ângulos das rugas diferenciarem dos cristais armchair.

5.1.2 Geração de Segundo Harmônico e a topografia dos flocos

A maioria dos flocos estudados nas amostras 1, apresentam rugas. Alguns possuem sinal de segundo harmônico intenso, outros possuem um sinal mais fraco e os demais não possuem sinal (que na amostragem que tínhamos eram os de maior incidência). Dos flocos que possuem segundo harmônico a maioria tem o sinal homogêneo ao longo de todo o cristal. Entretanto alguns flocos apresentam intensidades diferentes em algumas regiões específicas do floco, apesar de parecerem planos quando vistos na imagem ótica ou de AFM.

A figura 5.10 mostra exemplo destes flocos. A imagem de AFM mostra que existem algumas regiões (assinaladas na imagem com 1, 2, 3, 4, 5) que aparentam serem planas ou com pequenas diferenças no número de camadas. Já na imagem por geração de segundo harmônico podemos ver diferentes intensidades para as mesmas regiões do floco. Foram realizadas também medidas por microscopia de varredura por sonda, medidas elétricas e químicas e não se observou nenhuma mudança nas várias regiões.

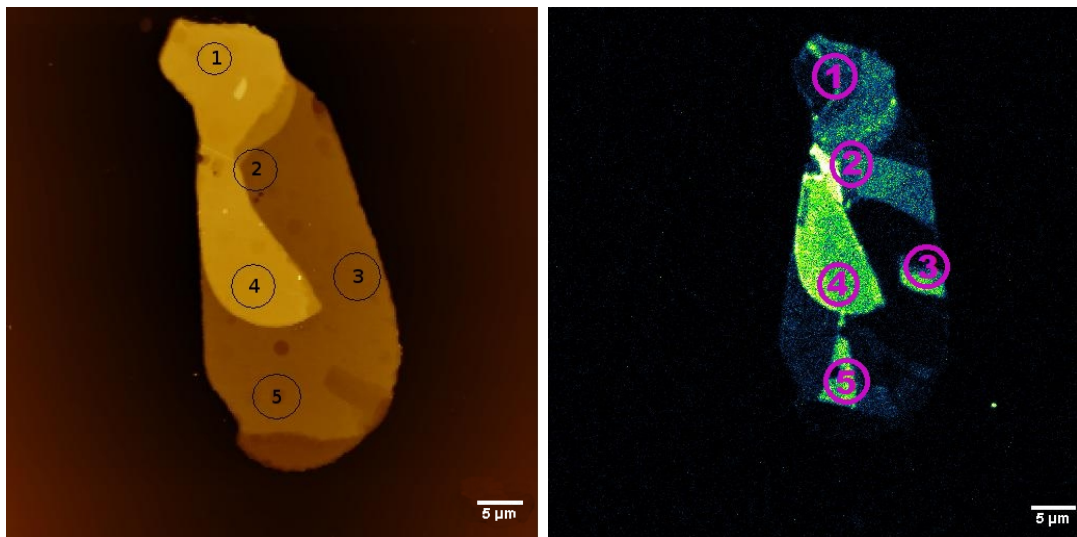


Figura 5.10: Esquerda: Imagem de microscopia de força atômica de um floco de nitreto de boro, as regiões marcadas na imagem aparentam ser visualmente planas. Direita: Imagem por geração de segundo harmônico que mostra haver diferenças de intensidades nas regiões marcadas na primeira imagem.

Medidas Raman

Ao observar esses flocos testamos várias possibilidades de explicar as mudanças de intensidade. A primeira hipótese foi a presença de defeitos estruturais. Foi feita espectroscopia Raman para saber se o tratamento térmico pelo qual a amostra passou poderia ter alterado a estrutura do BN, como mostrado na figura 5.11, mas não foi encontrada nenhuma discrepância entre os sinais de uma amostra esfoliada e da amostra que passou pelo tratamento, o sinal para o BN esfoliado é em $1350\text{-}1375\text{cm}^{-1}$. [34]

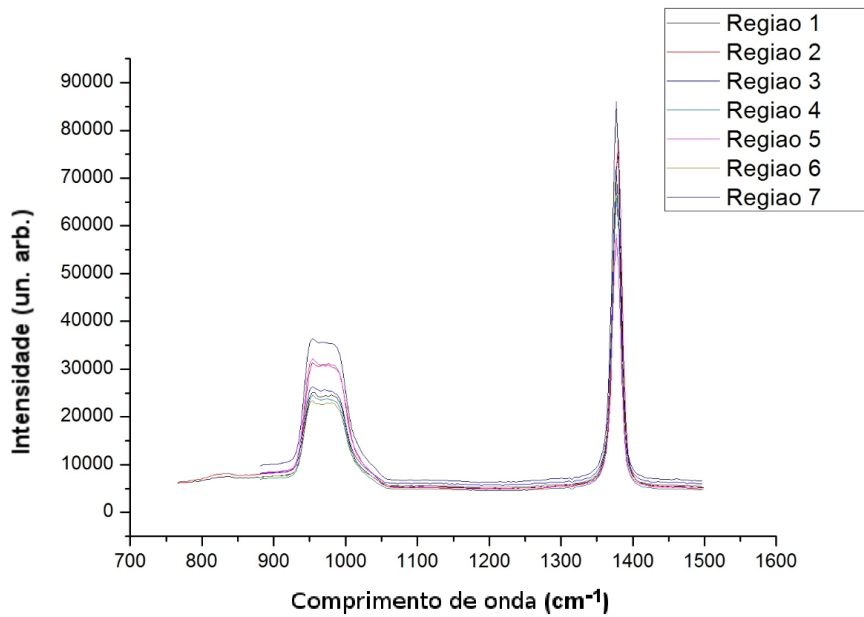


Figura 5.11: Gráfico de espectroscopia Raman do Flocos mostrado na figura 5.10, as medidas de não mostrou nenhuma alteração estrutural significativa nesse flocos que passou por tratamento térmico.

Medidas de deformação

Uma das hipóteses para esse comportamento não esperado observado para a intensidade de SHG nos flocos de h-BN é o fato de que, por ser um flocos muito espesso (>100 nm), algumas camadas mais externas se descolam e emitem o sinal de segundo harmônico como se fossem flocos com poucas camadas. Já as áreas cujo sinal tem uma intensidade fraca o comportamento do flocos é semelhante ao de um bulk porque possui todas as camadas ligadas entre si. Ou seja, o segundo harmônico nos permite observar diferenças estruturais que não podem ser facilmente observadas por medidas de topografia com microscopia AFM.

Para testar esse fato tentamos uma técnica de microscopia de força atômica que consiste em aplicar uma força variável sobre o cristal de forma a deformá-lo e avaliar essa deformação. Fizemos medidas em duas regiões do flocos como mostrada na figura 5.12. Essa análise nos mostrou que a região do flocos que possui maior intensidade de sinal é deformada sobre pressão, já a parte cujo brilho é muito menor não sofre deformação. Esses resultados corroboram a hipótese de que algumas camadas estão levemente descoladas do flocos na regiões onde o sinal SHG é mais intenso.

Assim, em resumo, demonstramos que as imagens por microscopia de geração de segundo harmônico permitem observar mudanças estruturais não facilmente observadas por outras técnicas.

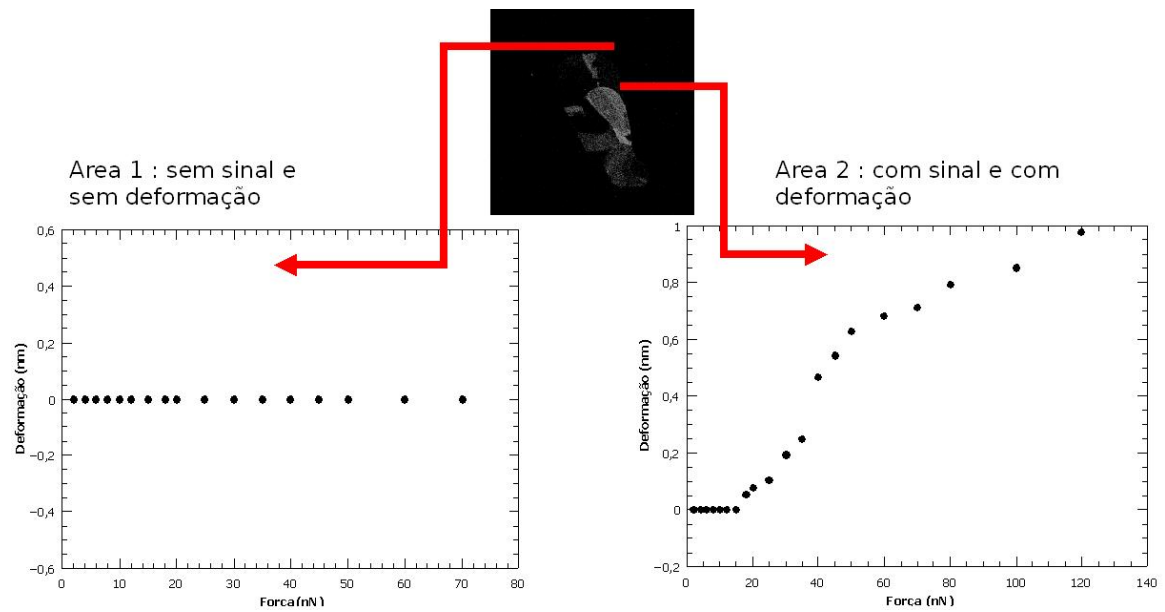


Figura 5.12: Gráficos mostrando como as partes do floco com diferentes intensidades de sinal também deformam de forma diferente.

5.2 Resultados SHG: Amostras II

Para estas amostras estudamos a intensidade do sinal SHG em flocos com poucas camadas. A imagem mostrada na figura 5.13 mostra uma região com alguns desses flocos. Inicialmente as imagens de AFM indicavam que o floco alongado no canto esquerdo da imagem fosse uma monocamada. Mas o mesmo não apresentou sinal de segundo harmônico o que indica que o floco deve ter um número par de camadas. As análises mais detalhadas de AFM desse floco confirmaram o resultado obtido pelo segundo harmônico, mostrando que esse floco é uma bicamada de h-BN. Mas o fato interessante é que o floco que vemos a direita na imagem, apresenta diferença de intensidades do sinal com um número diferente de camadas.

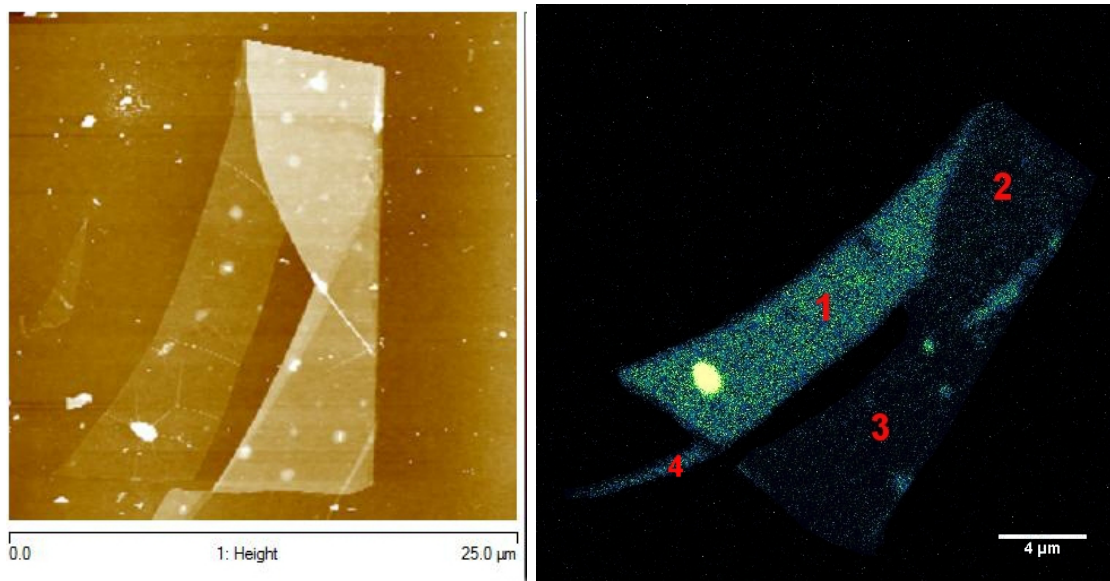


Figura 5.13: Esquerda: Imagem de Microscopia de Força Atômica em mapa de cores, partes mais claras indicam maiores alturas no floco. Direita: Imagem de Segundo Harmônico mostrando a diferença de intensidade no sinal nas diferentes camadas.

Análises posteriores de imagens de AFM, nos mostraram que na verdade a parte que tem uma intensidade de sinal SHG mais alta é uma monocamada de h-BN, ao passo que as partes menos intensas 2 e 3 apresentam 27 e 13 camadas, respectivamente, veja figura 5.13. Isso a princípio explica a diferença de sinal entre as partes do floco, pois com o aumento do número de camadas pode haver uma interferência destrutiva do sinal SHG entre as elas, algo que pode ser desprezado para números menores de camadas [35].

Selecionando regiões específicas nesse floco foram feitas imagens de AFM que mostram diferenças no número de camada. E mostramos como o segundo harmônico é seletivo a essas diferenças. As figuras 5.14 a 5.16 mostram ampliações nessas regiões que foram analisadas por microscopia de força atômica e também por geração de segundo harmônico. Na figura 5.14 temos um aumento na área da figura na região 1, nessa parte do floco temos uma monocamada h-BN.

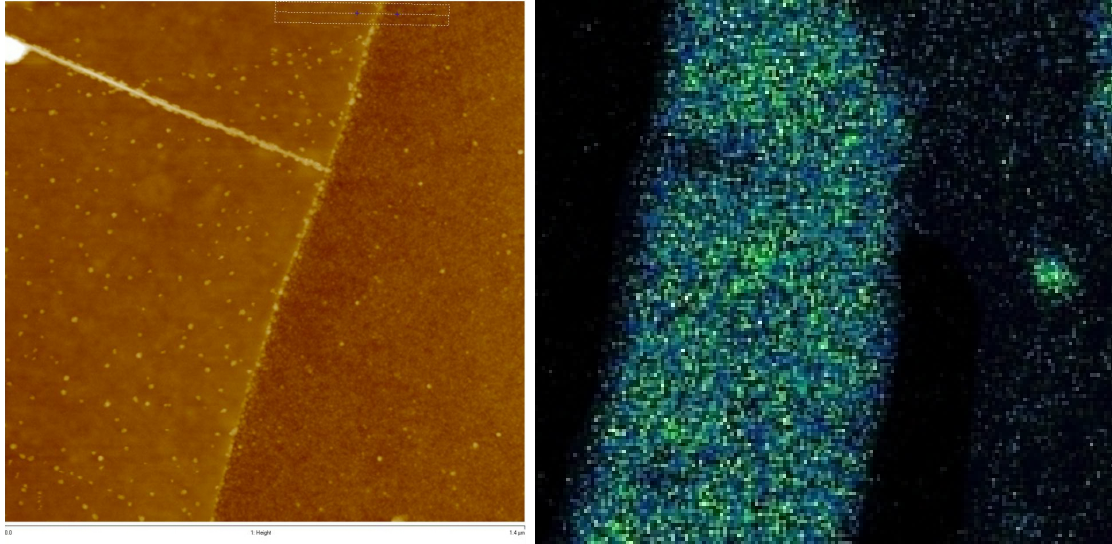


Figura 5.14: Esquerda: Zoom de uma das regiões do floco de h-BN, a região selecionada tem a maior intensidade do sinal do segundo harmônico e é uma monocamada. b) Para comparação temos a imagem de segundo harmônico aumentada, essa imagem é apenas um zoom digital da imagem SHG da figura 5.13.

A região 2 aparenta ter um maior número de camadas, em torno de 27, como mostrado na figura 5.15 mas acreditamos que nessa parte o floco está dobrado sobre si mesmo e que na realidade teríamos um número menor de camadas em cada parte da folha dobrada. Isto foi considerado pois, essa quantidade grande de camadas deveria apresentar um comportamento semelhante ao de um bulk que não possui sinal de SHG. Mas o fato de estar dobrada permitiria uma assimetria que poderia causar uma interferência no sinal de segundo harmônico que: ou seria nulo caso esse número fosse par ou poderia apresentar uma maior intensidade caso fossem poucas camadas ímpares.

Na imagem 5.16 temos uma ampliação na área que possui a menor intensidade de sinal, essa região tem 13 camadas. É interessante o comportamento observado nesse floco porque como foi dito anteriormente, a previsão para o nitreto de boro hexagonal era de que houvesse uma quasi-uniformidade na intensidade do brilho para os diferentes números de camadas [35].

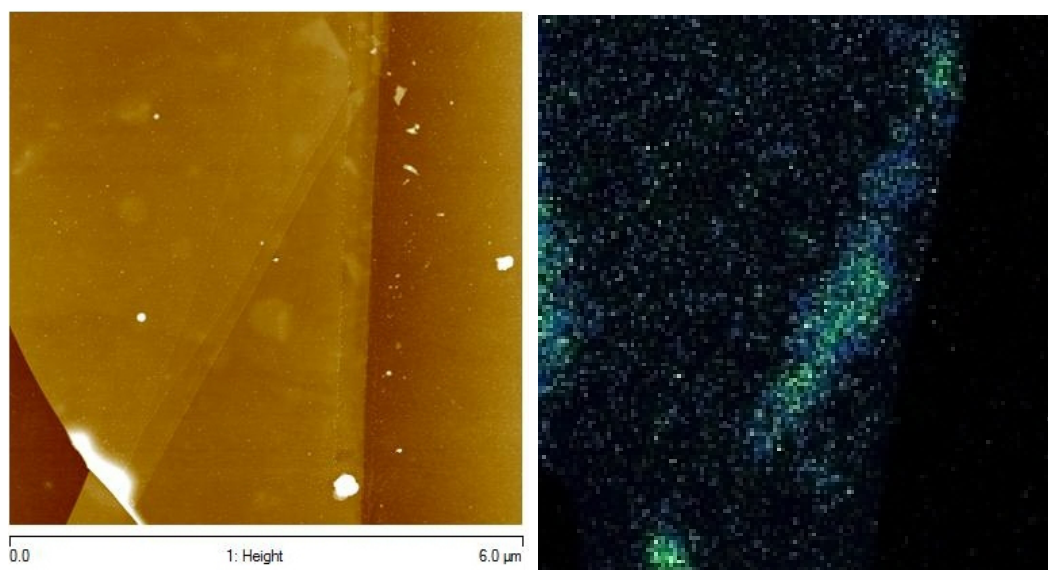


Figura 5.15: Esquerda: Zoom de uma das regiões do floco de h-BN, a região selecionada tem uma intensidade baixa do sinal do segundo harmônico, mas aparenta ser uma dobra do floco sobre si mesmo. b) Para comparação temos a imagem aumentada de segundo harmônico aumentada, essa imagem é apenas um zoom digital da imagem SHG da figura 5.13.

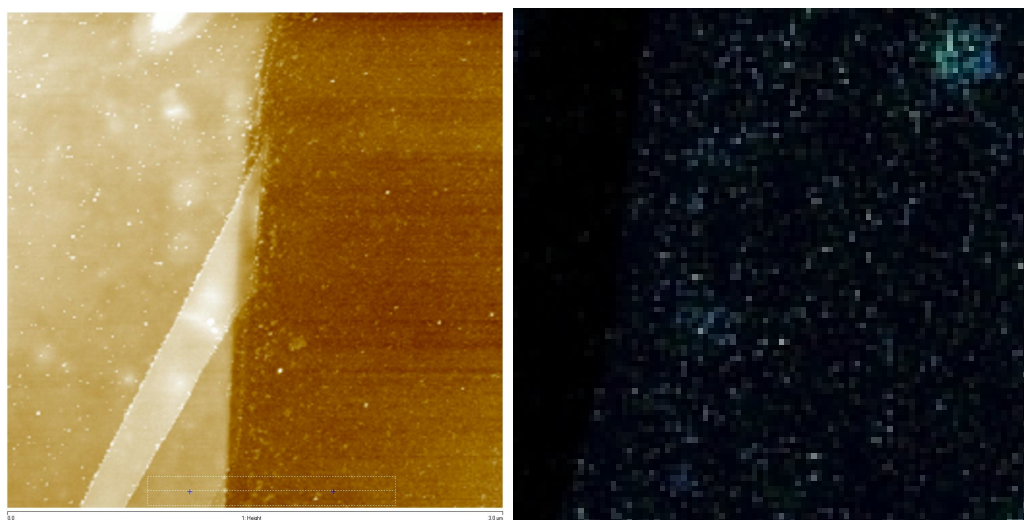


Figura 5.16: Esquerda: Zoom de uma das regiões do floco de h-BN, a região selecionada tem uma intensidade menor no sinal do segundo harmônico. b) Imagem aumentada de segundo harmônico aumentada para comparação com a imagem de AFM, essa imagem é apenas um zoom digital da imagem SHG da figura 5.13.

Nas figuras 5.17 (a) e (b) temos as imagens por microscopia de força atômica da região da parte inferior do floco que mostra números de camadas 4, 8 e 9 respectivamente. Na figura 5.17 (c) temos a imagem aumentada do sinal de segundo harmônico dessa região, mostrando que apenas na camada ímpar é que ocorre emissão do sinal SHG.

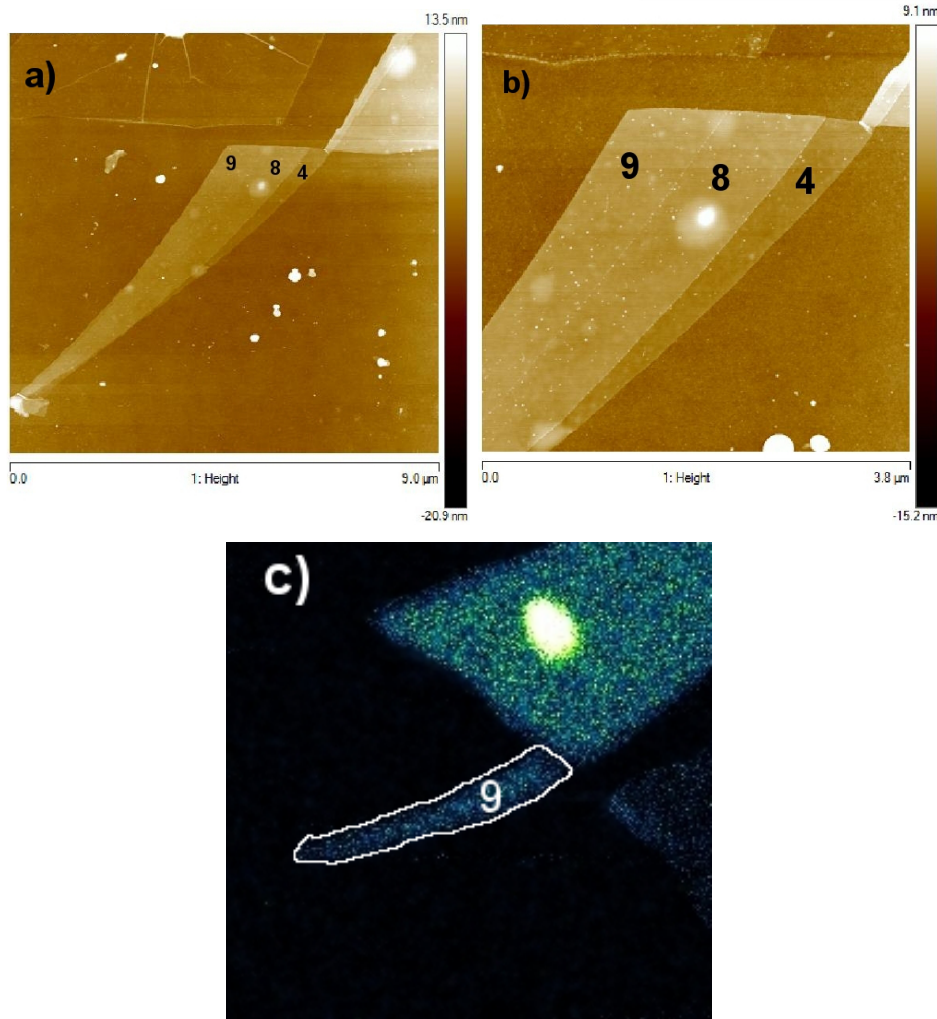


Figura 5.17: a) Zoom em uma região do floco de h-BN mostrando os diferentes números de camadas. b) Aumento na mesma região mostrada na figura (a) mostrando de forma mais clara as diferentes camadas. c) Imagem por SHG que mostra a seletividade do processo quanto ao número de camadas, apenas a área do floco com número ímpar de camadas apresenta sinal.

Quanto maior o número de camadas, o comportamento do floco começa a se aproximar de um bulk e desse modo as interferências destrutivas causam uma atenuação maior no sinal de segundo harmônico. A tabela 5.2 abaixo mostra a intensidade média nas regiões do floco que possuem intensidades de sinal diferentes. No artigo de Li et al. [35] é dito que a diferença de intensidade da monocamada para as demais camadas ímpares (3 e 5) é de 2%. Entretanto os dados obtidos para esse floco que estudamos mostra que a intensidade das camadas maiores é cerca de 30%. Esse dados são mostrados também no gráfico 5.18.

Região Seleccionada	Intensidade Média SHG (Un. Arb.)	Número de Camadas
1	882	1
2	265	27
3	200	13
4	490	9

Tabela 5.1: Intensidade média do segundo harmônico em áreas com variações no sinal, e as medidas por AFM do número de camadas em cada região.

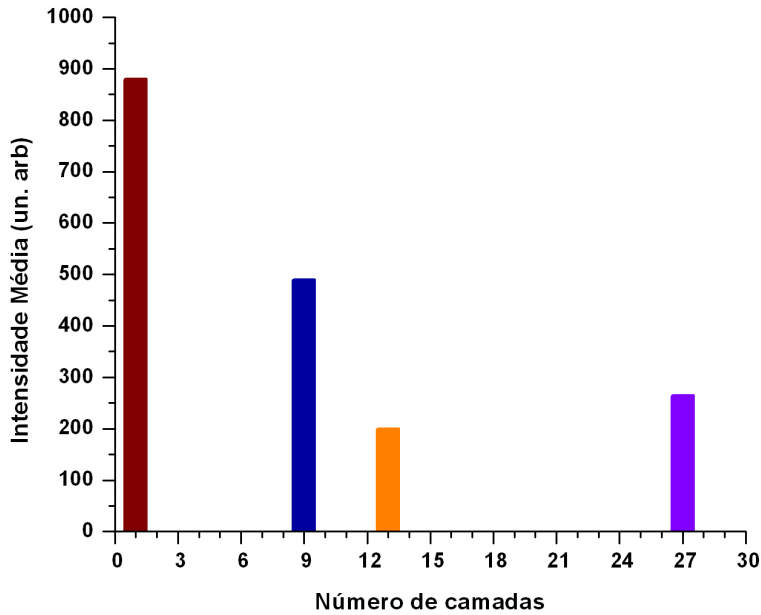


Figura 5.18: Gráfico de barras da intensidade média do sinal do segundo harmônico nas regiões seleccionadas em função do número de camadas.

Uma das hipóteses é que o tratamento térmico pelo qual a amostra foi submetida alterou de alguma forma o floco, levando a essa alteração no sinal. Outra possibilidade é que essa previsão de que o sinal de segundo harmônico é constante, independente do número de camadas, só é válida para o casos de poucas camadas (1-5). Para flocos com uma maior quantidade de camadas pode se ter interferências que levem a variações da intensidade do SH. Cálculos mais detalhados serão necessários para explicar melhor essa variação de intensidade.

5.3 Resultados SHG: Amostras III

Essa amostra foi estudada na tentativa de obter imagens SHG para flocos com poucas camadas e preferencialmente uma monocamada de h-BN. Assim poderíamos comparar o sinal de Segundo Harmônico com o obtido para as amostras II. Na figura 5.19 temos a imagem ótica de um cristal que supunhamos ser uma monocamada. A figura 5.20 mostra a imagem SHG

e um zoom da região na imagem ótica. Note que observamos o sinal SHG no floco bastante uniforme na figura, com algumas regiões escuras. Isso indica que devem ser regiões com um número par de camadas. Entretanto pela imagem ótica é possível perceber que não se tem a mesma quantidade de camadas ao longo do floco.

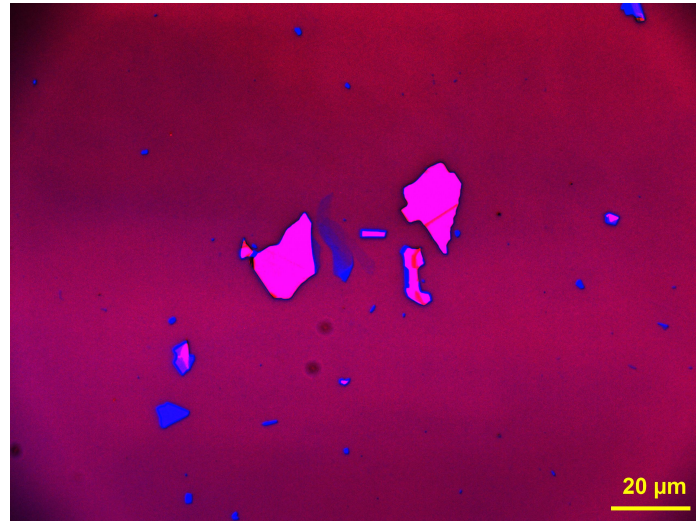


Figura 5.19: Imagem ótica de um floco de Nitreto de Boro com poucas camadas e que não sofreu tratamento térmico nenhum.

Esse fato se torna interessante, quando vemos que no floco citado na sessão anterior, amostra II, o brilho do segundo harmônico é maior para um número menor de camadas. Esse resultado concorda com os apresentados na literatura por Li et al. [35]), de que existe apenas uma pequena mudança na intensidade do sinal com o aumento do número de camadas.

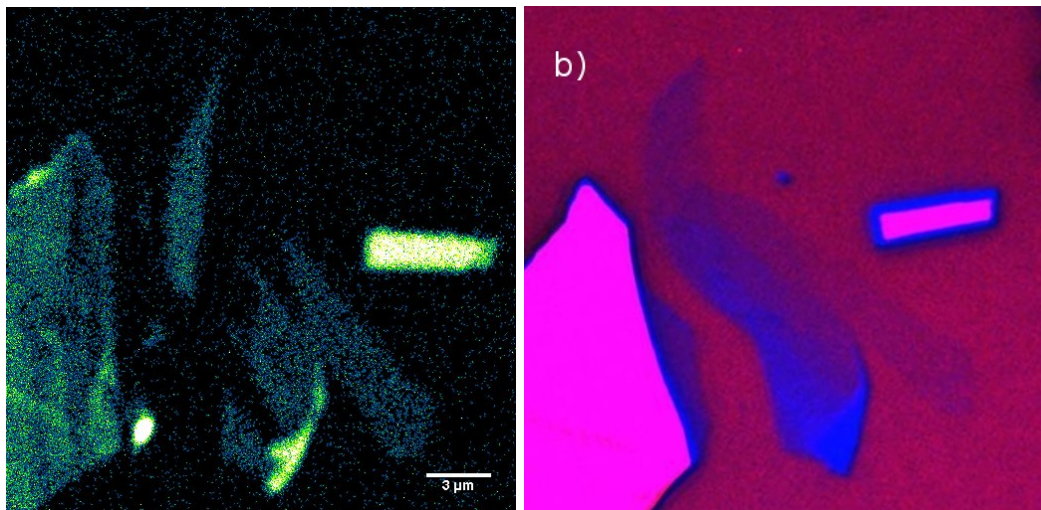


Figura 5.20: a) Imagem por Geração de Segundo Harmônico de um floco de Nitreto de Boro, de início suspeitávamos que esse cristal era uma monocamada. b) Imagem ótica aumentada do mesmo floco visto na figura (a).

Para confirmar que o sinal é de SHG fizemos medidas da dependência da intensidade do SHG com a potência de excitação. Para essas medidas, o laser de excitação foi mantido em

um comprimento de onda fixo de 800 nm, e a potência incidente foi variada de 5,1 mW até 15,4 mW. As análises de intensidade estão apresentadas na figura 5.21 em escala logarítmica. Através de um ajuste linear verificamos que a reta tem uma inclinação bem próxima a dois, confirmando a segunda ordem do sinal.

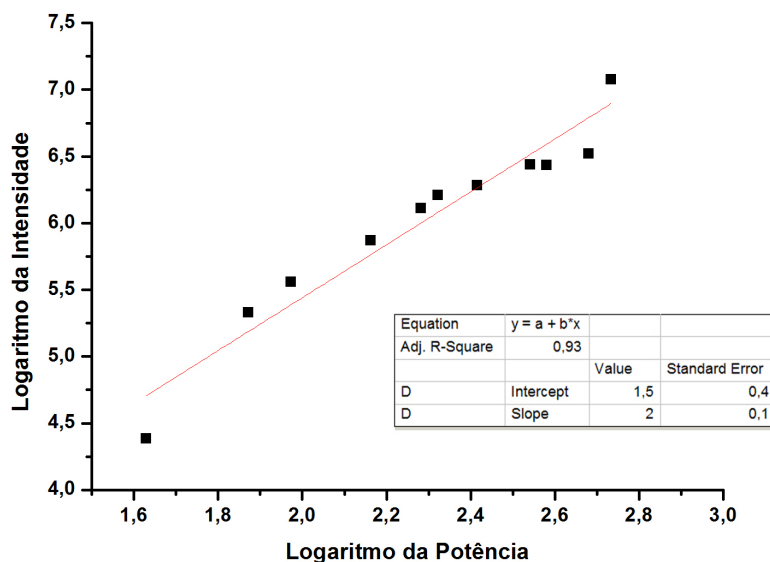


Figura 5.21: Gráfico da intensidade do sinal de Segundo Harmônico em função da potência.

Infelizmente não foi possível obter boas imagens de AFM desse floco. As imagens de AFM, figura 5.22, mostram que existe alguma sujeira sobre esse cristal. Talvez resquícios de cola, que não permitiram uma medida clara do número de camadas. Mas é interessante notar que essas sujeiras não afetam significativamente o sinal do Segundo Harmônico.

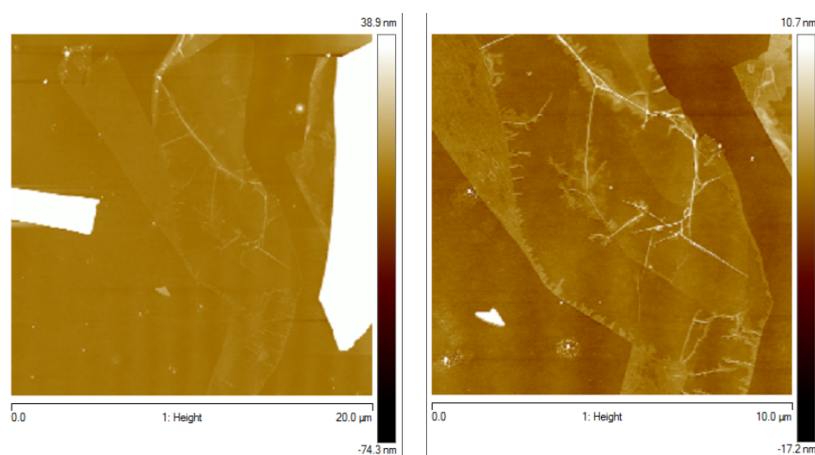


Figura 5.22: Imagem de Microscopia de Força Atômica, mostrando que sobre o floco está depositado alguma sujeira.

Capítulo 6

Conclusões

Nesse trabalho apresentamos resultados de microscopia por geração de segundo harmônico para três tipos de amostras de cristais bidimensionais de nitreto de boro hexagonal.

Em amostras de cristais de Nitreto de Boro que passaram por um tratamento térmico a microscopia SHG permitiu determinar a direção cristalográfica de formação de rugas do tipo Origami. Com um resfriamento lento das amostras as rugas podem se ajustar em uma configuração de maior equilíbrio, acomodando o stress de compressão principalmente nas rugas e mantendo o restante da camada plano. Nessa configuração observamos que as rugas se alinham preferencialmente com a direção cristalográfica armchair do cristal. Isso implica no fato de que as rugas tem entre si ângulos múltiplos de 60° . Em alguns poucos focos a direção de alinhamento foi a zigzag, com ângulos de 30° . É preciso salientar que caso o resfriamento não seja feito de forma lenta, ou seja, se é provocado um choque térmico no cristal as rugas apresentam direções aleatórias e não seguiram a direção cristalográfica do floco. Estes resultados estão publicados no artigo de Oliveira et al. [31], onde sou o segundo autor.

Nas amostras com tratamento térmico observamos também que vários focos apresentam intensidades de SHG diferentes em algumas regiões específicas do floco, apesar de parecerem planos quando vistos na imagem ótica ou de AFM. Estes resultados indicam que nesses focos algumas poucas camadas superficiais estão com ligações modificadas entre as camadas, talvez levando a um “descolamento” de algumas camadas. Essas poucas camadas desacopladas do floco apresentam intensidade SHG bem maior que o restante do floco. Assim esses resultados evidenciam mudanças topográficas não facilmente observadas por outras técnicas de microscopia. Porém, mais estudos precisam ser realizados para entender melhor o fenômeno.

Outro fato a ser notado é a mudança da dependência da intensidade SHG com o número de camadas para os cristais submetidos ao aquecido para limpeza. As amostras com número de camadas até da ordem de 27 apresentam maiores intensidades do que o sugerido na literatura [35]. Amostras sem tratamento térmico mostram resultados comparáveis com os da literatura, onde foi observado pouca variação com o número de camadas. Esse é também um fato que ainda precisa de mais estudos para entender melhor o fenômeno responsável por estas mudanças.

Referências Bibliográficas

- [1] Erwin Schrödinger. Non-linear optics. In *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences*, pages 77–117. JSTOR, 1941.
- [2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7:118–119, Aug 1961. doi: 10.1103/PhysRevLett.7.118.
- [3] Yuen-Ron Shen. *Principles of nonlinear optics*. Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 1984.
- [4] Oleg Nadiarnykh, Ronald B. LaComb, Molly A. Brewer, and Paul J. Campagnola. Alterations of the extracellular matrix in ovarian cancer studied by second harmonic generation imaging microscopy. *BMC Cancer*, 10(1):94, 2010. ISSN 1471-2407. doi: 10.1186/1471-2407-10-94. URL <http://dx.doi.org/10.1186/1471-2407-10-94>.
- [5] Edward Brown, Trevor McKee, Alain Pluen, Brian Seed, Yves Boucher, Rakesh K Jain, et al. Dynamic imaging of collagen and its modulation in tumors in vivo using second-harmonic generation. *Nature medicine*, 9(6):796–800, 2003.
- [6] Fei-Fei Mao, Chun-Li Hu, Xiang Xu, Dong Yan, Bing-Ping Yang, and Jiang-Gao Mao. Bi (io₃) f₂: The first metal iodate fluoride with a very strong second harmonic generation effect. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(8):2151–2155, 2017.
- [7] Andre K Geim and Irina V Grigorieva. Van der waals heterostructures. *Nature*, 499 (7459):419–425, 2013.
- [8] KS Novoselov, A Mishchenko, A Carvalho, and AH Castro Neto. 2d materials and van der waals heterostructures. *Science*, 353(6298):aac9439, 2016.
- [9] Qiucheng Li, Xiaolong Zou, Mengxi Liu, Jingyu Sun, Yabo Gao, Yue Qi, Xiebo Zhou, Boris I Yakobson, Yanfeng Zhang, and Zhongfan Liu. Grain boundary structures and electronic properties of hexagonal boron nitride on Cu (111). *Nano Letters*, 15(9): 5804–5810, 2015.
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004. doi: 10.1126/science.1102896.
- [11] M.I. Katsnelson. *Graphene: Carbon in Two Dimensions*. Cambridge University Press, 2012. ISBN 9780521195409.

- [12] Ado Jorio. Raman spectroscopy in graphene-based systems: prototypes for nanoscience and nanometrology. *ISRN Nanotechnology*, 2012, 2012.
- [13] Ioffe Physico-Technical Institute. Boron Nitride. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/BN/bandstr.html>, 2016.
- [14] Lei Liu, YP Feng, and ZX Shen. Structural and electronic properties of h-bn. *Physical Review B*, 68(10):104102, 2003.
- [15] VL Solozhenko, AG Lazarenko, J-P Petitet, and AV Kanaev. Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(7):1331–1334, 2001.
- [16] Yong-Nian Xu and WY Ching. Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures. *Physical review B*, 44(15):7787, 1991.
- [17] J Furthmüller, J Hafner, and G Kresse. Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials. *Physical review B*, 50(21):15606, 1994.
- [18] A Zunger, A Katzir, and A Halperin. Optical properties of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 13(12):5560, 1976.
- [19] Ghayas Uddin Siddiqui, Muhammad Muqet Rehman, Young-Jin Yang, and Kyung Hyun Choi. A two-dimensional hexagonal boron nitride/polymer nanocomposite for flexible resistive switching devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017.
- [20] Gabriel Constantinescu, Agnieszka Kuc, and Thomas Heine. Stacking in bulk and bilayer hexagonal boron nitride. *Physical review letters*, 111(3):036104, 2013.
- [21] Matheus Josué de Souza Matos. *Estudo teórico das propriedades de nitreto de boro hexagonal e grafeno*. PhD thesis, UFMG, 2014.
- [22] Wikipedia. Boron Nitride. https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride/, 2016.
- [23] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, New York, NY, 3rd ed. edition, 1999. ISBN 9780471309321. URL <http://cdsweb.cern.ch/record/490457>.
- [24] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics, Third Edition*. Academic Press, 3rd edition, 2008. ISBN 0123694701, 9780123694706.
- [25] D.J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, 1999. ISBN 9780138053260.
- [26] Leandro M. Malard, Thonimar V. Alencar, Ana Paula M. Barboza, Kin Fai Mak, and Ana M. de Paula. Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals. *Phys. Rev. B*, 87:201401, May 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.87.201401.

- [27] Mychel Gonçalves Silva. Estudos de fenômenos óticos não lineares em nanocristais semicondutores para aplicações como marcadores biológicos. Master's thesis, UFMG, 2012.
- [28] Caroline A Schneider, Wayne S Rasband, and Kevin W Eliceiri. NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat Meth*, 9(7):671–675, 2012. doi: 10.1038/nmeth.2089. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [29] Bruker. PeakForce Tapping. <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/modes/modes/imaging-modes/peakforce-tapping/overview.html>, 2017.
- [30] Camilla K. Oliveira. *Estudo de nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal por microscopia de varredura por sonda*. PhD thesis, UFMG, 2012.
- [31] Camilla K. Oliveira, Egleidson F. A. Gomes, Mariana C. Prado, Thonimar V. Alencar, Regiane Nascimento, Leandro M. Malard, Ronaldo J. C. Batista, Alan B. Oliveira, Helio Chacham, Ana M. Paula, and Bernardo R. A. Neves. Crystal-oriented wrinkles with origami-type junctions in few-layer hexagonal boron nitride. *Nano Research*, 8(5): 1680–1688, 2015. doi: 10.1007/s12274-014-0665-y.
- [32] Ivan Naumov, Alexander M Bratkovsky, and V Ranjan. Unusual flexoelectric effect in two-dimensional noncentrosymmetric sp²-bonded crystals. *Physical Review Letters*, 102(21):217601, 2009.
- [33] Mariana C Prado, Regiane Nascimento, Luciano G Moura, Matheus JS Matos, Mario SC Mazzoni, Luiz G Cancado, Helio Chacham, and Bernardo RA Neves. Two-dimensional molecular crystals of phosphonic acids on graphene. *ACS Nano*, 5(1):394–398, 2010.
- [34] Roman V. Gorbachev, Ibtisam Riaz, Rahul R. Nair, Rashid Jalil, Liam Britnell, Branson D. Belle, Ernie W. Hill, Kostya S. Novoselov, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Andre K. Geim, and Peter Blake. Hunting for monolayer boron nitride: Optical and raman signatures. *Small*, 7(4), 2011. doi: 10.1002/sml.201001628.
- [35] Yilei Li, Yi Rao, Kin Fai Mak, Yumeng You, Shuyuan Wang, Cory R. Dean, and Tony F. Heinz. Probing symmetry properties of few-layer MoS₂ and h-bn by optical second-harmonic generation. *Nano Letters*, 13(7):3329–3333, 2013. doi: 10.1021/nl401561r.