

**Propriedades Ópticas não-lineares de terceira ordem  
em materiais bi-dimensionais**

Lucas Lafetá Prates da Fonseca

Maio de 2018

**Propriedades ópticas não-lineares de terceira ordem  
em materiais bidimensionais**

Lucas Lafetá Prates da Fonseca

Orientador: Prof. Leandro Malard Moreira  
Coorientador: Prof. Ado Jorio de Vasconcelos

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do  
grau de MESTRE EM CIÊNCIAS (Física).

*”Eu não estou interessado em nenhuma teoria, nessas coisas do oriente, romances astrais, minha alucinação é suportar o dia dia e meu delírio é a experiência com coisas reais... Mas eu não estou interessado em nenhuma teoria, em nenhuma fantasia, nem no algo mais, longe o profeta do terror que a laranja mecânica anuncia, amar e mudar as coisas me interessa mais ”*

*-Belchior, Alucinação.*

# Agradecimentos

Agradeço especialmente a minha mãe Cristina, que sempre me apoiou nas minhas escolhas independente do que ela achasse que era melhor pra mim, me educou com muita paciência, amor e determinação sempre me incentivando a buscar os meus sonhos e chegar cada vez mais alto seja qual a carreira eu escolhesse, os demais membros da minha família, como meu pai Pedrão que sempre me deu suporte financeiro e psicológico para me aventurar na física mesmo vindo do interior do norte de minas e abandonando uma faculdade federal de engenharia elétrica e sem saber muito como isso aconteceria e que, além disso, me ensinou muitas outras coisas da vida que nenhuma academia conseguiria ensinar; muito obrigado pelas conversas e os momentos de descanso intelectual e trabalho físico na fazenda, aos meus irmãos Juana e Tiago, que pela diferença de idade os tenho como segundos pais e apesar do pouco convívio sempre me deram lições importantes na vida, de Juana sua polidez e a forma de sempre tratar bem e com muita educação a todos e sempre cultivar as amizades, de Tiago a persistência nas convicções, o trabalho duro e dedicado a tudo que se faz, obrigado minha família vocês são a coisa mais importante não só para este momento mas para tudo o que eu fui, sou e serei de agora em diante.

Um muito obrigado também ao meu avô Benício e avó Eny que muito gentilmente permitiram que eu morasse no seu apartamento para estudar e sempre apóiam e ajudam quando necessário, a minha avó Lili que sempre se preocupa com minha formação e conversa bastante comigo quando nos encontramos sobre diversos assuntos, seja sobre física ou não e à memória do meu avô Sanduca que não tive a honra de conhecer na idade adulta mas pelo que me falam teria muito orgulho de ter um neto físico, além dos tios, tias, primos e primas, obrigado a todos.

Um muito obrigado a todos os meus mestres de todas as escolas que eu passei, Coronel, Colégio, Prisma, Unifei e UFMG, em especial, Neto, Darlan, Márcio Lage e Mário Mazzoni, vocês foram muito importantes para minha formação e, sobretudo escolher a física como profissão.

Agradeço imensamente também aos meus amigos e aqui vale destacar talvez minha melhor amiga que hoje também é minha companheira Stella, você ao longo de todo esse tempo me transformou e se hoje eu sou uma pessoa melhor eu devo a você, muito obrigado. Destaco também os meus amigos do Prisma, que estão presentes até hoje nas minhas idas em Moc, meu amigo doutor Balas, Pepa, Roberim, Chupeta, Bahuan, Vaca, Grilo, Waleskinha, Mateuzera, Bola e Shin; aos amigos de Coras, em especial Marcão, Newton e Karen, por sempre darem aquela força e tomar aquele gole honesto; aos amigos da UNIFEI em especial o Smeagol; aos amigos da física em especial o Leo, Lud, Egleidson, Andreij, Luan e do Laboratório de Nanomateriais, que foram muito importantes para esse experimento, o Professor Leonardo e Alisson; ao pessoal do LabNS, Cacá, Márcia, Hudson, Aroldo, Áurea, Luiz, Arthur, Plínio e os grandes Filomeno e Emerson, além dos coordenadores Ado, Luiz Gustavo e Leandro, muito obrigado a vocês em especial meu orientador Leandro (Xubaka) que sem dúvida é o cara mais excepcional da UFMG, você Xubaka além de um excelente orientador saiba que também é um grande amigo, sem você nada disso estaria acontecendo, muito obrigado por tudo.

Por fim não posso deixar de agradecer aos órgãos de fomento que ajudaram a transformar meu sonho em realidade obrigado CAPES, FAPEMIG, Cnpq e Finep, além da minha eterna *Alma mater* Universidade Federal de Minas Gerais e departamento de física da UFMG.

*- Dedico todo este trabalho à memória do meu eterno amigo*

*Newton Luís Araújo Lafetá Rabelo.*

# Sumário

## Capítulo 1

<b>Introdução</b>	1
-------------------	---

## Capítulo 2

<b>Espectroscopia Raman</b>	3
2.1 Introdução a espectroscopia Raman	3
2.2 Teoria do espalhamento Raman	4
2.3 Montagem experimental	8

## Capítulo 3

<b>Four Wave Mixing e Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy</b>	11
3.1 Introdução ao FWM e CARS	11
3.2 Teoria do Four Wave Mixing e o caso especial (Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy)	12
3.3 Montagem experimental	20
3.4 Aplicações e exemplos	21

## Capítulo 4

<b>Materiais Bidimensionais</b>	24
4.1 Introdução aos materiais 2D	24
4.2 Grafeno	25
4.3 Nitreto de Boro Hexagonal	27
4.4 Preparação das amostras	29
4.5 Caracterização por espectroscopia Raman	30

## **Capítulo 5**

<b>Resultados e Discussão</b>	35
5.1 h-BN	35
5.2 Grafeno	37
5.3 Heteroestrutura grafeno/h-bn	38
5.4 Modelo de Fano	40
5.5 Discussão dos resultados	43

## **Capítulo 6**

<b>Conclusão</b>	48
<b>Apêndice A</b>	49
<b>Referências Bibliográficas</b>	51

# Lista de Figuras

<b>Figura 2.2.1:</b> Diagrama do espalhamento da luz	5
<b>Figura 2.2.2:</b> Modelo do espectro Raman	5
<b>Figura 2.3.1:</b> Ilustração da montagem experimental para realizar a microespectroscopia Raman	9
<b>Figura 2.3.2:</b> Espectro Raman do silício	10
<b>Figura 3.2.1:</b> Ilustração do processo de FWM e das transições eletrônicas ocorridas	14
<b>Figura 3.2.2:</b> Ilustração das transições ocorridas no CARS	15
<b>Figura 3.2.3:</b> Ilustração dos espectros dos processos DFWM e CARS	16
<b>Figura 3.2.4:</b> Gráficos mostrando a relação da amplitude do sinal em relação a variação de $\Delta$	19
<b>Figura 3.3.1:</b> Ilustração da montagem da mesa óptica para medidas CARS	20
<b>Figura 3.4.1:</b> Imagens feitas por CARS em ressonância com o pico associado aos lipídios	22
<b>Figura 3.4.2:</b> Espectro FWM do Poliestireno	23
<b>Figura 4.1.1:</b> Ilustração de uma rede cristalina hexagonal com suas direções preferenciais	25
<b>Figura 4.2.1:</b> Estrutura cristalina hexagonal do grafeno	26
<b>Figura 4.2.2:</b> Estrutura eletrônica do grafeno	27
<b>Figura 4.3.1:</b> Estrutura cristalina hexagonal do nitreto de boro	28
<b>Figura 4.3.2:</b> Estrutura eletrônica do nitreto de boro hexagonal (h-BN)	28
<b>Figura 4.4.1:</b> Ilustração do processo da esfoliação micromecânica	29
<b>Figura 4.5.1:</b> Espectro Raman da banda 2D do grafite HOPG	31
<b>Figura 4.5.2:</b> Espectro Raman de uma amostra de grafeno monolayer e few layer	32

<b>Figura 4.5.3:</b> Espectro Raman de uma amostra de h-BN.	33
<b>Figura 4.5.4:</b> Espectro Raman da heteroestrutura de grafeno sobre h-BN	34
<b>Figura 5.1.1:</b> Gráfico da variação da intensidade do FWM no h-BN	36
<b>Figura 5.2.1:</b> Gráfico da variação da intensidade do FWM no grafeno	37
<b>Figura 5.3.1:</b> Gráfico da variação da intensidade do FWM na heteroestrutura de grafeno sobre h-BN	39
<b>Figura 5.4.1:</b> Ilustração da fórmula de Fano como uma superposição de uma lorentziana do estado discreto e de um <i>continuum</i> .	41
<b>Figura 5.4.2:</b> Perfil da ressonância de fano para os diferentes valores do parametro de assimetria	42
<b>Figura 5.4.3:</b> Dados experimentais com a aproximação de Fano para obter os parâmetros $q$ e $\gamma$ para o Poliestireno	43
<b>Figura 5.5.1:</b> Ilustração da estrutura de banda do h-BN próximo ao ponto K da primeira zona de brillouin	45
<b>Figura 5.5.2:</b> Ilustração da estrutura de banda do grafeno próximo ao ponto K da primeira zona de brillouin e as consequências da existência da ressonância eletrônica e vibrônica no $\chi^{(3)}$ .	46
<b>Figura 5.5.3:</b> Dados experimentais com a aproximação de Fano para obter os parâmetros $q$ e $\gamma$ , para o experimento com h-BN, para o experimento com grafeno e para o experimento com a heteroestrutura grafeno/h-BN	47

# Resumo

Esta dissertação trata do estudo dos efeitos ópticos não lineares de terceira ordem, mais especificamente o comportamento da mistura de quatro ondas (do inglês, FWM), em materiais bidimensionais, neste caso o grafeno e o nitreto de boro hexagonal (h-BN), além de uma heteroestrutura, formada pelo depósito de uma camada de grafeno sobre poucas camadas de h-BN. Estudamos o comportamento do FWM ao variarmos a frequência do laser de bombeamento próximo da condição de ressonância com os fônons. Nesse caso o FWM é chamado de espectroscopia Raman anti-Stokes coerente (do inglês, CARS). Para o caso do h-BN houve um incremento de sinal do FWM próximo à ressonância do fônon. Porém, no caso do grafeno, ocorre um resultado não usual, o decréscimo acentuado do sinal na ressonância e na heteroestrutura há uma predominância do mesmo resultado do grafeno. Tal resultado pôde ser explicado ao analisar a estrutura eletrônica destes materiais. O h-BN é um isolante e as energias dos lasers usados têm baixa probabilidade de gerar transições eletrônicas reais neste material, portanto as transições de fônon predominam no efeito CARS desse material. Porém, no caso do grafeno, por ser um material de gap nulo, qualquer laser é capaz de efetuar transições eletrônicas, o que faz com que estas venham a competir com as transições dos fônons. A predominância do efeito na heteroestrutura se deve pelo fato da susceptibilidade de terceira ordem do grafeno ser maior que a do h-BN. Utilizamos então o modelo de Fano, que leva em conta as possíveis transições entre um contínuo de níveis eletrônicos e níveis discretos dos fônons para explicar nossos dados experimentais.

# Abstract

This dissertation deals with the study of third-order nonlinear optical effects, specifically the behavior of Four Wave Mixing (FWM), in two-dimensional materials; in this case graphene, hexagonal boron nitride (h-BN) and one heterostructure comprised by graphene on top of few layer h-BN. We have studied the behaviour of FWM intensity as a function of pumping laser energy close to the resonance with phonons in the materials. For h-BN, we have observed an increase in the FWM close to the phonon energy. However, for graphene the FWM is decreased at the phonon energy and for the heterostructure the optical response is dominated by the graphene. This unexpected result was explained by analyzing the electronic structure of both materials. Boron nitride is an insulator, therefore all the electronic transitions involved are virtual, and only the phonon transition is real. On the other hand, graphene is a zero gap semiconductor, and all the electronic transitions are real. We show that for the heterostructure, the graphene response is larger because the third order susceptibility in graphene is greater than h-BN. Finally, we have used the Fano model in order to describe our results as being due the interference between transitions with electronic continuum and discrete phonon states in these materials.

# Capítulo 1

## Introdução

Os materiais bidimensionais representam uma descoberta recente em física da matéria condensada. Nesse ano completaram 13 anos, apenas, que a dupla russo-britânica Andre Geim e Konstantin Novoselov descobriu o grafeno e deu grandes contribuições para a física e ciência dos materiais [1], [2].

O grafeno é um material com propriedades interessantes, possui alta resistência mecânica, excelente condutor elétrico e térmico, impermeável e transparente [47]-[50]. Ele e seus similares bi-dimensionais, como o nitreto de boro hexagonal, têm características extraordinárias porque suas propriedades de superfície se sobrepõem a suas propriedades de volume, e isso os torna materiais especiais e fascinantes a serem estudados [3]-[5].

A ideia de se estudar o comportamento e características desses materiais então surge dessa possibilidade de eles virem a ser extremamente úteis no futuro. Portanto, é de extrema importância que saibamos o máximo das suas propriedades físicas. A partir disso, entram em cena os processos ópticos de caracterização, dentre eles a espectroscopia Raman, que é capaz de nos dar informações acerca dos componentes do material, além de defeitos e, em alguns casos, espessura [6]. Dessa forma, se o grafeno e seus pares bi-dimensionais um dia chegarem a uma produção de escala industrial, será importante que existam mecanismos de caracterização que possam atestar sua pureza e qualidade.

Porém, o espalhamento Raman tradicional apesar de ser uma técnica robusta, é lenta, se pensarmos em um universo em que devem ser feitas milhares de análises diárias. Portanto, devemos pensar em outras alternativas tão eficientes quanto o espalhamento Raman convencional mas que seriam capazes de executar a mensuração destes materiais em menor tempo. Um exemplo de técnica deste tipo seria a espectroscopia Raman anti-Stokes coerente (do inglês, Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy, CARS), que é um tipo de Raman estimulado que faz parte da óptica não linear de terceira ordem [7]. Os processos ópticos não lineares de terceira ordem têm por característica a mistura de quatro ondas, do inglês Four Wave Mixing (FWM). O CARS é um caso específico onde a frequência dos fótons obedece à relação  $2\omega_p - \omega_s = \omega_{AS}$ , onde  $\omega_p$  é a frequência de um feixe de bombeamento (p de pump),  $\omega_{S,AS}$  são as frequências Stokes e anti-Stokes deslocadas de  $\omega_p$ . Isso quer dizer basicamente que na condição de CARS estamos em ressonância com os fônons da rede do material medido, o que deveria amplificar o sinal emitido pela amostra [8], [9].

Sendo assim, nosso objetivo neste trabalho é estudar e entender como variam as intensidades de sinal do FWM próximo às ressonâncias de fônons nos materiais escolhidos, neste caso o grafeno, h-BN e uma heteroestrutura de grafeno depositado sobre h-BN, e tentar compreender qual informação será fornecida pelo comportamento destes sinais [10].

Para isso devemos então: separar, preparar e catalogar as amostras em questão; preparar o sistema óptico necessário para fazer o FWM; calibrar com materiais de referência; usar os filtros, grades de difração e configurações do espectrômetro de forma adequada e fazer uma série de medidas anteriores, posteriores e no ponto de ressonância com os fônons do material; usar um laser pulsado sintonizável em diferentes frequências (oscilador paramétrico óptico, OPO), para poder chegar ao objetivo de forma robusta e concreta.

# Capítulo 2

## Espectroscopia Raman

### 2.1 Introdução à espectroscopia Raman

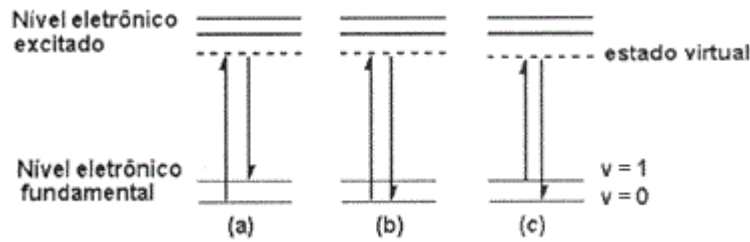
Existem diversas formas de a luz interagir com a matéria, em diferentes contextos e ordens de grandeza. Uma dessas formas é denominada de espalhamento Raman, em homenagem ao seu descobridor, o indiano Chandrasekhara Venkata Raman.

O efeito Raman é o espalhamento inelástico da luz que, quando um feixe de luz monocromático incide em determinado material, a luz espalhada possui energia maior ou menor que a incidente. Dessa maneira, o comprimento de onda da luz espalhada será diferente do comprimento de onda do fóton incidente [11]–[13].

Atualmente a espectroscopia Raman é usada para caracterizar materiais e o seu uso associado a microscópios deu origem a micro-espectroscopia Raman. Neste trabalho usamos um laser diodo, com comprimento de onda de 561 nm, associado a um microscópio para caracterizar os materiais estudados. A vantagem desta técnica é a manutenção das propriedades da amostra sem nenhum dano, o que permite o uso da mesma para demais experimentos. A espectroscopia Raman, portanto, é um método de estudo e caracterização eficiente e não destrutivo, com várias aplicações [14]–[18].

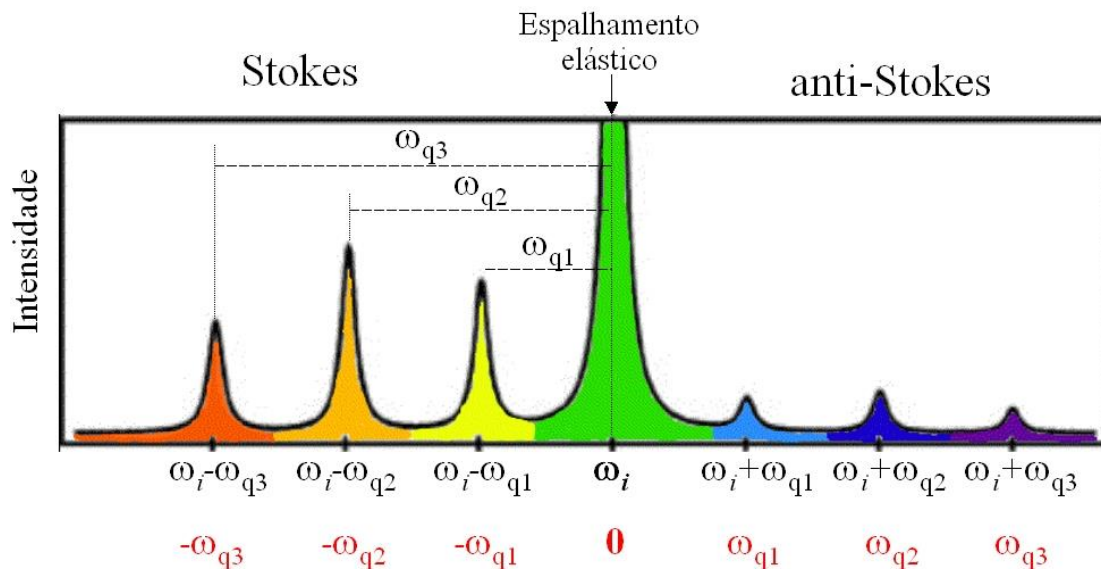
## 2.2 Teoria do espalhamento Raman

O espalhamento Raman é um efeito óptico de primeira ordem onde um campo eletromagnético incidente é espalhado em um determinado material, gerando assim uma resposta eletromagnética com maior ou menor energia do que o campo incidente. Por isso é considerado um tipo de espalhamento inelástico da luz. Isso ocorre porque ao interagir com o material o campo incidente pode perder (ou ganhar) energia à partir das transições eletrônicas pelos níveis vibracionais do material. Um campo elétrico gerado com menor (maior) energia do que o incidente, é chamado de espalhamento Raman Stokes (anti-Stokes). Podemos ver o diagrama do espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico Stokes e anti-Stokes Raman na figura 2.2.1, que mostra a transição de um elétron no nível eletrônico fundamental e, quando excitado por um campo eletromagnético, passa para um estado virtual excitado e decai, novamente, para o nível eletrônico fundamental, emitindo um outro campo eletromagnético com mesma energia (espalhamento Rayleigh). Porém, dentro dos níveis eletrônicos, existem níveis vibracionais do material. Portanto, o elétron pode voltar ao estado eletrônico fundamental, mas em um nível vibracional excitado dentro desse nível eletrônico, ou seja, ir de  $v=0$  para  $v=1$ , que seria o espalhamento Raman Stokes, pois o campo eletromagnético emitido tem menor energia que o absorvido. Ou partindo do  $v=1$  e decaindo para  $v=0$ , que seria o espalhamento Raman anti-Stokes, pois o campo eletromagnético emitido tem maior energia que o absorvido[11], [19]. Em estado sólido não temos os níveis vibracionais discretos como em moléculas, para este caso temos bandas de energia relativas aos modos normais de vibração que são denominadas de fônons.



**Figura 2.2.1:** Diagrama do espalhamento da luz; no caso (a) temos o espalhamento Raman Stokes; (b) espalhamento elástico Rayleigh; (c) espalhamento Raman anti-Stokes [11].

Portanto, um espectro Raman de um determinado material deve ser como mostrado na figura 2.2.2, onde temos a ilustração de espectro Raman com três picos, cada um deles representando um modo normal de vibração do material e, portanto, correspondendo a fônons diferentes. A frequência desses fônons pode ser obtida pela diferença entre o pico central, associado ao espalhamento elástico, do pico Stokes (ou anti-Stokes) que se deseja saber, como podemos ver em preto no eixo X da figura, porém o que é mais usual é considerar o pico central como zero e calcular as frequências relativas a esse zero, como podemos ver em vermelho[20].



**Figura 2.2.2:** Modelo de um espectro Raman. No centro temos o espalhamento elástico (Rayleigh), à direita os picos anti-Stokes de maior energia e à esquerda os picos Stokes de menor energia. No eixo horizontal em preto temos as frequências absolutas e em vermelho as frequências relativas ao laser incidente [20].

Estes efeitos ópticos têm origem na polarização do material causada pela incidência de um campo eletromagnético, nesse caso a luz. A polarizabilidade, que é o quanto um determinado material pode ser polarizado devido à ação de um campo eletromagnético externo, pode ser expressa como a soma de um termo linear com um termo não-linear[21], gerando portanto uma polarização do tipo:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t), \quad 2.2.1$$

onde L faz menção a polarização linear e o NL a parte não-linear.

A relação entre  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  (polarização) e  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  (campo elétrico) pode ser aproximada como uma relação linear para o caso de baixas intensidades da fonte. A resposta espacial local da polarização elétrica para baixas intensidades poderá então ser escrita como:

$$\mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad 2.2.2$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica e  $\chi^{(1)}$  é o tensor susceptibilidade elétrica linear ou de primeira ordem. Em geral, a relação entre  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  é uma entidade tensorial que pode ser escrita como:

$$P_{L,i} = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j, \quad 2.2.3$$

onde “i” representa as coordenadas cartesianas e a soma é realizada sobre “j”, que também são coordenadas do plano cartesiano. Portanto, o tensor  $\vec{\chi}^{(1)}$  terá 9 componentes (xx, xy, xz, yx, yy, yz, zx, zy, zz). Em um meio isotrópico, há somente uma componente independente não nula, e a susceptibilidade elétrica pode ser escrita como uma quantidade escalar  $\chi^{(1)}$ . A polarização linear é responsável por fenômenos ópticos tais como a refração, absorção da luz e

também do espalhamento Raman. Para gerar efeitos não-lineares é necessário, no entanto, que haja uma fonte de luz muito intensa, como a radiação de lasers pulsados. Quando a intensidade da luz é muito alta, considerar a polarização não-linear passa a ser necessário para uma abordagem completa.

Se o material em questão apresenta uma vibração em um modo normal, que chamaremos de  $\mathbf{Q}(\mathbf{r},t)$ , cuja rede tem uma frequência de vibração  $\omega_q$ , podemos então escrever  $\mathbf{Q}(\mathbf{r},t) = \mathbf{Q}_0 \cos(\omega_q t)$ . Expandido  $\chi^{(1)}$  em uma série de Taylor em  $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$  em torno do ponto de mínimo temos [22]:

$$\chi^{(1)} = \chi_0^{(1)} + \left( \frac{\partial \chi^{(1)}}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad 2.2.4$$

Portanto, tomando apenas o termo da expansão em primeira ordem  $(\partial \chi^{(1)}/\partial \mathbf{Q})_0$ , caso ele seja não nulo para a condição em que o campo eletromagnético é incidido no material este modo será ativo em Raman. Se consideramos um campo eletromagnético incidente na forma abaixo.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_i t). \quad 2.2.5$$

Podemos então escrever a polarização linear como:

$$\mathbf{P}_L = \mathbf{P}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}), \quad 2.2.6$$

onde  $\mathbf{P}_0(\mathbf{r},t) = \chi_0^{(1)} \mathbf{E}_0 \cos(\omega_i t)$  é a polarização em fase com o campo incidente e  $\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r},t,\mathbf{Q}) = \mathbf{E}_0 \mathbf{Q}_0 (\partial \chi^{(1)}/\partial \mathbf{Q})_0 \cos(\omega_i t) \cos(\omega_q t)$  é a polarização induzida pelos fônons do material, que então pode ser descrita como:

$$\mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) =$$

$$\chi_0^{(1)} \mathbf{E}_0 \cos(\omega_i t) + \mathbf{E}_0 \mathbf{Q}_0 \left( \frac{\partial \chi^{(1)}}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \cos(\omega_i t) \cos(\omega_q t). \quad 2.2.7$$

Usando as identidades trigonométricas apropriadas, podemos escrever a  $\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q})$  da seguinte forma:

$$\mathbf{P}_{ind}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) =$$

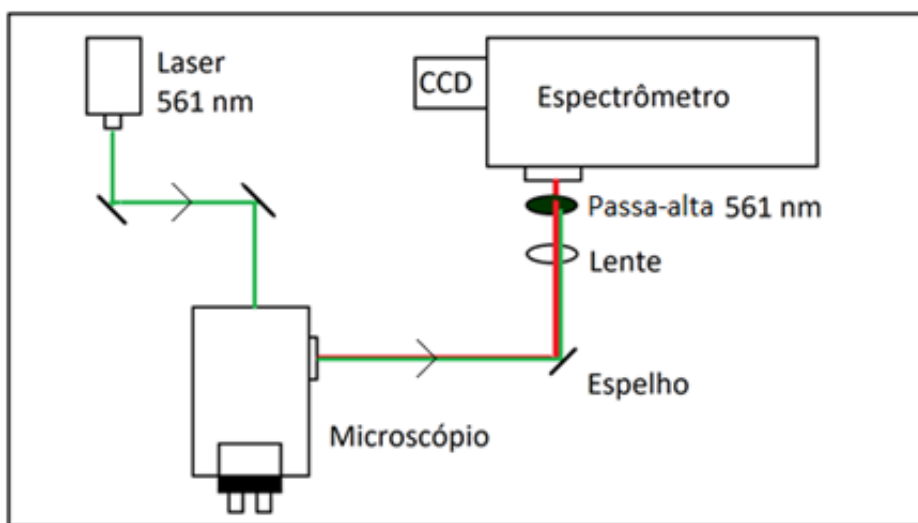
$$\frac{1}{2} \mathbf{E}_0 \mathbf{Q}_0 \left( \frac{\partial \chi^{(1)}}{\partial \mathbf{Q}} \right)_0 \{ \cos[(\omega_i - \omega_q)t] + \cos[(\omega_i + \omega_q)t] \}. \quad 2.2.8$$

Isso significa que, para as condições supracitadas em que o  $(\partial \chi^{(1)} / \partial \mathbf{Q})_0$  é diferente de zero, há a possibilidade dos campos eletromagnéticos incidentes absorverem ou cederem energia para a rede cristalina em determinado modo de vibração, estes modos de vibração estão associados ao tipo de ligação entre as moléculas do material, portanto cada tipo de modo normal de vibração terá um fônon com uma energia específica e um espectro Raman diferente. Por esse motivo, a espectroscopia Raman pode ser usada como um método de caracterização de materiais usando apenas luz, pois cada material apresenta ligações interatômicas diferentes, seja alterando os átomos que estão ligados [20], [23], [24] ou mesmo alterando apenas a estrutura em que os mesmo átomos se apresentam na sua organização [25]. Portanto a espectroscopia Raman é uma impressão digital de um determinado material. Além disso, as propriedades da amostra podem ser medidas sem nenhum dano, o que permite o uso da mesma para demais experimentos. A espectroscopia Raman, portanto, é um método robusto e com várias aplicações.

## 2.3 Montagem experimental

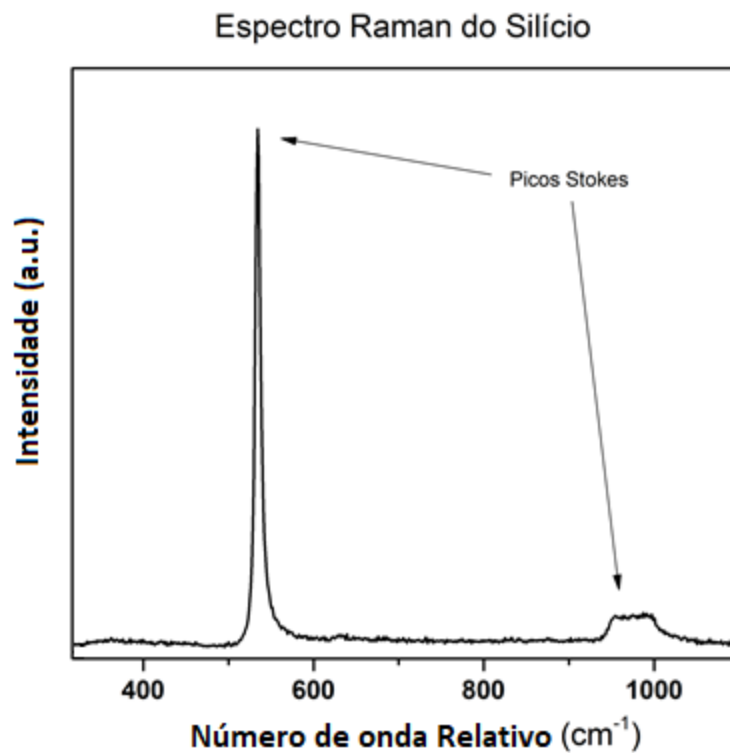
Para este estudo a montagem experimental para a microespectroscopia Raman é constituída por um laser semiconductor contínuo de 561 nm, um espelho dicróico de 45 graus, objetiva Nikon, microscópio invertido Nikon Eclipse, espelhos de prata, lente focalizadora, um filtro passa-alta (long pass) e espectrômetro Princeton com câmera CCD acoplada.

O Laser gera uma luz monocromática em 561 nm que é ajustada no centro da objetiva do microscópio, que foca o laser na amostra. O feixe então é refletido pelo dicróico que reflete abaixo de 561 nm e transmite valores acima deste comprimento de onda. O espalhamento Stokes menos energético é transmitido pelo dicróico e encaminhado para o espectrômetro, que possui um filtro passa alta (long pass) de 561 nm para bloquear o restante da luz do laser. No espectrômetro a grade de difração (1200 l/mm com blaze de 500 nm) abre o espectro luminoso que é detectado pela CCD, como mostrado na figura 2.3.1.



**Figura 2.3.1:** Ilustração da montagem experimental para realizar a micro-espectroscopia Raman convencional.

Dessa maneira, podemos fazer o estudo espectroscópico dos materiais e determinar os picos Raman Stokes associado aos fônons do material de interesse, como exemplificado na figura 2.3.2 a seguir, onde é mostrado o espectro de uma amostra de silício cristalino utilizando um laser de 561 nm e apresentando seus principais picos em aproximadamente 521  $\text{cm}^{-1}$  e 975  $\text{cm}^{-1}$ , 578 nm e 593 nm respectivamente, em comprimento de onda .



**Figura 2.3.2:** Exemplo do espectro Raman de uma amostra de silício cristalino apresentando os dois picos Raman Stokes desse material.

# Capítulo 3

## Four-Wave Mixing e Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy

### 3.1 Introdução ao FWM e CARS

A mistura de quatro ondas, do inglês Four Wave Mixing (FWM), é a geração de um campo eletromagnético pela combinação de outros três, portanto é um fenômeno ligado à óptica não linear de terceira ordem. Todos os fenômenos dessa natureza são chamados de FWM, porém existem alguns casos especiais como, por exemplo, a Espectroscopia Raman Anti-Stokes Coerente, do inglês Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS), [8], [26]. O CARS foi descoberto nos laboratórios da Ford na década de 60 e pode ser descrito como a combinação de dois campos eletromagnéticos degenerados em energia com um terceiro, cuja diferença entre eles é exatamente a frequência de um modo de vibração do material e gerando um quarto campo eletromagnético com energia igual à do pico anti-Stokes do material em questão [27]. Portanto, o CARS é chamado de efeito Raman estimulado. Sendo assim, este se torna uma grande ferramenta para fazer imagens, pois além de ser mais eficiente que o efeito Raman, é possível selecionar o pico anti-Stokes que se deseja amplificar, tornando se uma ferramenta de análise por imagem muito robusta para o uso em sistemas onde não seja interessante que haja modificações no meio da amostra pelo uso de corantes, como em amostras biológicas *in vivo*[28].

A ideia de se usar essa técnica, portanto, é uma expectativa de uso futuro para o mapeamento de materiais 2D em larga escala, onde a espectroscopia Raman convencional se torna inviável para este tipo de abordagem. É necessário, portanto, o uso de uma técnica com resultados mais rápidos condizentes com a escala industrial, uma vez que se espera que estes novos materiais façam parte do futuro da tecnologia e, portanto, seja necessário caracterizá-los e classificá-los de acordo com critérios de pureza, entre outros.

### 3.2 Teoria do Four Wave Mixing e o caso especial (Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopy)

Como dito anteriormente no capítulo sobre espalhamento Raman, o fenômeno do espalhamento Raman tradicional advém da polarização de primeira ordem, portanto linear. Porém num regime de maiores intensidades de luz os materiais podem apresentar respostas não lineares de ordem superior como vemos a seguir [8], [21].

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_L(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}_{NL}(\mathbf{r}, t), \quad 3.2.1$$

onde  $\mathbf{P}_L$  é o termo linear e  $\mathbf{P}_{NL}$  é parte não linear. Podemos escrever essa última como:

$$P_{NL,i} = \epsilon_0 \left( \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right). \quad 3.2.2$$

De forma análoga ao caso linear, os  $\vec{\chi}^{(2)}$  e  $\vec{\chi}^{(3)}$  também são tensores, porém, agora de maior dimensionalidade, pois os parâmetros  $i, j, k, l$  dos diversos campos devem assumir todas as direções  $x, y$  e  $z$  no somatório. Dessa forma,  $\vec{\chi}^{(2)}$ , que é a susceptibilidade de segunda ordem, será um tensor com 27 termos. Este termo é responsável pelos efeitos de segunda ordem como, por exemplo, a geração de segundo harmônico (SHG). Já o  $\vec{\chi}^{(3)}$ , que é a susceptibilidade de terceira ordem, será um tensor de 81 termos, que está associado aos fenômenos de terceira ordem, como o Four Wave Mixing (FWM) e o Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS). Este último termo nos interessa, pois a partir dele são gerados os efeitos de interesse. Ele pode ser chamado de polarização não linear de terceira ordem e depende dos três campos eletromagnéticos incidentes e da susceptibilidade elétrica de terceira ordem. Assim como o  $\chi^{(1)}$ , o  $\chi^{(3)}$  depende exclusivamente das propriedades de simetria do material e a existência do sinal de FWM e CARS na amostra depende da existência e do quão representativa é a grandeza desse  $\chi^{(3)}$ .

O FWM e CARS, portanto dependem da polarização não linear de terceira ordem, escrita abaixo, onde  $j=k=l$ .

$$P_{NL}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} E^3(t). \quad 3.2.3$$

O campo elétrico pode ser escrito como:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c, \quad 3.2.4$$

onde  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  são as frequências dos campos incidentes e  $c.c.$  é o complexo conjugado da expressão. Calculando então  $E^3(t)$  obtemos várias combinações de frequências, que chamaremos de  $\omega_4$ , mostradas a seguir:

$$\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3,$$

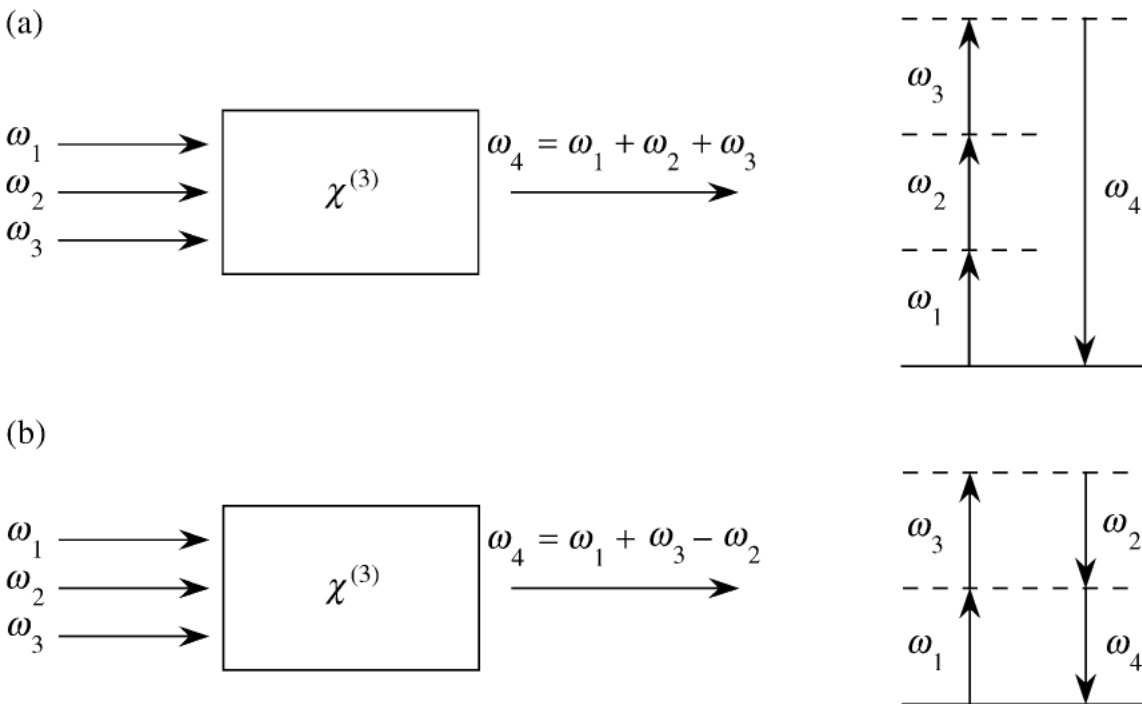
$$(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (\omega_1 + \omega_3 - \omega_2),$$

$$(\omega_2 + \omega_3 - \omega_1), (2\omega_1 \pm \omega_2),$$

3.2.5

$$(2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1), (2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_3 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2).$$

Cada uma dessas combinações está associada a um processo não linear de terceira ordem diferente. Podemos observar, por exemplo, na figura 3.2.1 uma ilustração do processo relativo à mistura de frequência do tipo  $(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$  e  $(\omega_4 = \omega_1 + \omega_3 - \omega_2)$ .

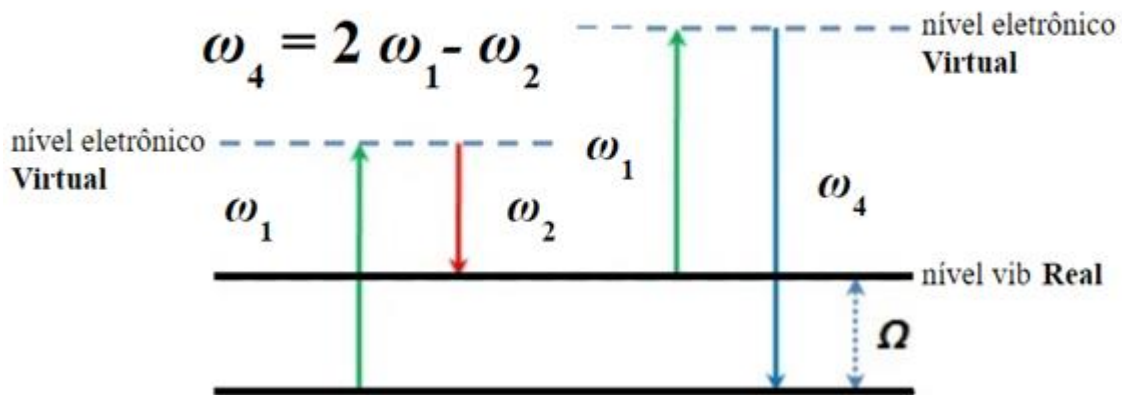


**Figura 3.2.1:** Ilustração do processo de FWM e das transições eletrônicas ocorridas, (a) para o caso onde  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ ; (b) para o caso onde  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_3 - \omega_2$ . (Adaptado de [8])

Os tipos de “mistura” que vão nos interessar neste trabalho são os que geram a mistura de quatro ondas degenerada, do inglês, *Degenerated Four Wave Mixing* (DFWM) que são as combinações do tipo  $(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2)$ , mas quando  $\omega_1$  e  $\omega_3$  são degenerados, transformando se em  $(2\omega_1 - \omega_2)$ .

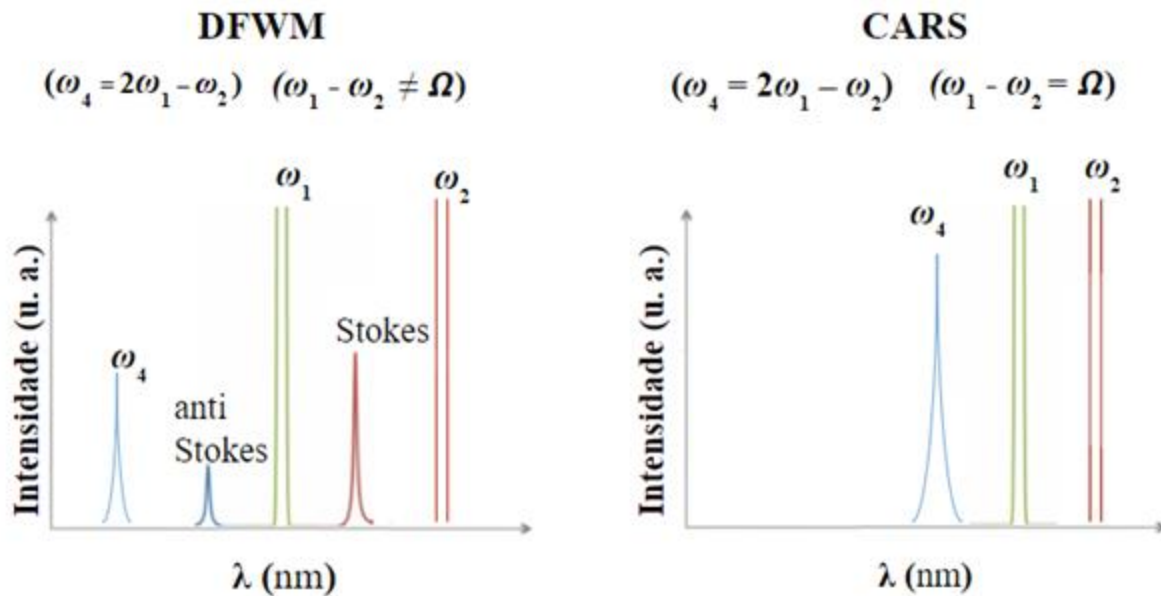
O CARS é o caso especial do DFWM, quando a diferença entre  $\omega_1$  e  $\omega_2$  é o valor da frequência do fônon na rede ( $\omega_1 - \omega_2 = \Omega$ ), onde  $\Omega$  é a frequência do fônon. A figura 3.2.2 abaixo é uma ilustração do processo ocorrido no CARS. Nela podemos observar a transição do laser de bombeamento ( $\omega_1$ ) do estado fundamental para um nível eletrônico virtual, a transição do laser Stokes ( $\omega_2$ ) do nível eletrônico virtual para um nível vibracional real, a transição do laser de bombeamento do nível vibracional real para um outro nível eletrônico virtual e o decaimento do elétron para o estado fundamental com energia do bombeamento mais a energia do fônon ( $\omega_1 + \Omega$ ), com energia igual ao anti-Stokes ( $\omega_4$ ).

### Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS)



**Figura 3.2.2:** Ilustração das transições ocorridas para o caso especial do CARS, onde  $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2$  e  $\omega_1 - \omega_2 = \Omega$ . (Adaptado de [28])

Observando as transições que ocorrem no FWM (Figura 3.2.1) de forma geral e comparando com a do CARS (Figura 3.2.2) podemos perceber que no caso do CARS a transição vibracional sempre será real devido à condição dos feixes com frequência  $\omega_1$  (chamado de feixe de bombeamento) e  $\omega_2$  (chamado de feixe Stokes) terem sempre a diferença de energia do fônon, portanto essa transição será ressonante com a vibração. A figura 3.2.3 abaixo apresenta uma ilustração do espectro do DFWM fora das condições de ressonância (direita) e do CARS (esquerda), que nada mais é do que o DFWM ressonante com a energia do fônon. No caso do DFWM fora da ressonância, podemos observar o laser de bombeamento ( $\omega_1$ ) duplamente degenerado em verde, gerando um Raman convencional (aparecimento dos picos Stokes e anti-Stokes) e o laser Stokes ( $\omega_2$ ) em vermelho gerando em conjunto com o bombeamento o pico de FWM ( $\omega_4$ ) em azul. Porém na condição de ressonância (CARS) a diferença de energia entre  $\omega_1$  e  $\omega_2$  é igual a do fônon do material e por isso o FWM ( $\omega_4$ ) é gerado com a mesma energia do anti-Stokes, amplificando assim o seu sinal.



**Figura 3.2.3:** Ilustração dos espectros do DFWM (a esquerda) e do CARS (a direita) onde  $\omega_1$  é a frequência do laser de bombeamento,  $\omega_2$  é a frequência do laser Stokes e  $\omega_4$  é a frequência do efeito de terceira ordem gerado.

Portanto, quando estamos na condição de CARS no material, o sinal gerado terá a frequência  $\omega_4$  com o mesmo valor da frequência do anti-Stokes que seria criado por um efeito Raman convencional a partir do feixe de bombeamento.

A partir das equações 3.2.3, 3.2.4 e 3.2.5, a polarização induzida com os termos de mistura de frequência ( $\omega_1 + \omega_3 - \omega_2$ ,  $2\omega_1 - \omega_2$ ,  $2\omega_3 - \omega_2$ ) são dados por:

$$\begin{aligned} P_1^{(3)}(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2) &= 6 \epsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_3 E_2^* , \\ P_2^{(3)}(2\omega_1 - \omega_2) &= 3 \epsilon_0 \chi^{(3)} E_1^2 E_2^* , \\ P_3^{(3)}(2\omega_3 - \omega_2) &= 3 \epsilon_0 \chi^{(3)} E_3^2 E_2^* . \end{aligned} \tag{3.2.6}$$

Porém, para o caso degenerado ( $\omega_1 = \omega_3$ ) temos  $\omega_1 + \omega_3 - \omega_2 = 2\omega_1 - \omega_2 = 2\omega_3 - \omega_2$  então teremos uma polarização total que chamaremos de  $P_T^{(3)}$ , onde  $P_T^{(3)}(2\omega_1 - \omega_2) = P_1^{(3)} + P_2^{(3)} + P_3^{(3)} = 12 \epsilon_0 \chi^{(3)} E_1^2 E_2^*$ , sabendo que a intensidade é dada por uma proporção ao quadrado da polarização temos a seguinte expressão.

$$I \propto |P|^2. \tag{3.2.7}$$

Portanto:

$$I_{\omega_4} \propto \left| P_T^{(3)}(2\omega_1 - \omega_2) \right|^2, \tag{3.2.8}$$

$$I_{\omega_4} \propto \left| \chi^{(3)} \right|^2 |E_1^2|^2 |E_2^*|^2. \tag{3.2.9}$$

Sendo assim, a intensidade na frequência  $\omega_4$  ( $I_{\omega_4}$ ) depende de três variáveis, que são o valor do campo elétrico do feixe de bombeamento ( $E_1$ ), do feixe Stokes ( $E_2$ ) e da susceptibilidade de terceira ordem do material. Se variarmos, portanto, a frequência do feixe de bombeamento (ou a frequência do feixe Stokes), admitindo que utilizamos os mesmos valores para a intensidade dos campos elétricos, o único parâmetro que pode mudar o valor da intensidade  $I_{\omega_4}$  é o  $\chi^{(3)}$ . Um modelo para explicar como  $\chi^{(3)}$  depende da energia de excitação dos feixes pode ser visto na referência [28]. Nesse modelo admite-se que o  $\chi^{(3)}$  pode ser escrito como uma soma entre uma parte ressonante ( $\chi_r^{(3)}$ ) e outra não ressonante ( $\chi_{nr}^{(3)}$ ), de forma que a intensidade será dada como:

$$I_{\omega_4} \propto |\chi^{(3)}|^2, \quad 3.2.10$$

$$I_{\omega_4} \propto \left| \chi_r^{(3)} + \chi_{nr}^{(3)} \right|^2. \quad 3.2.11$$

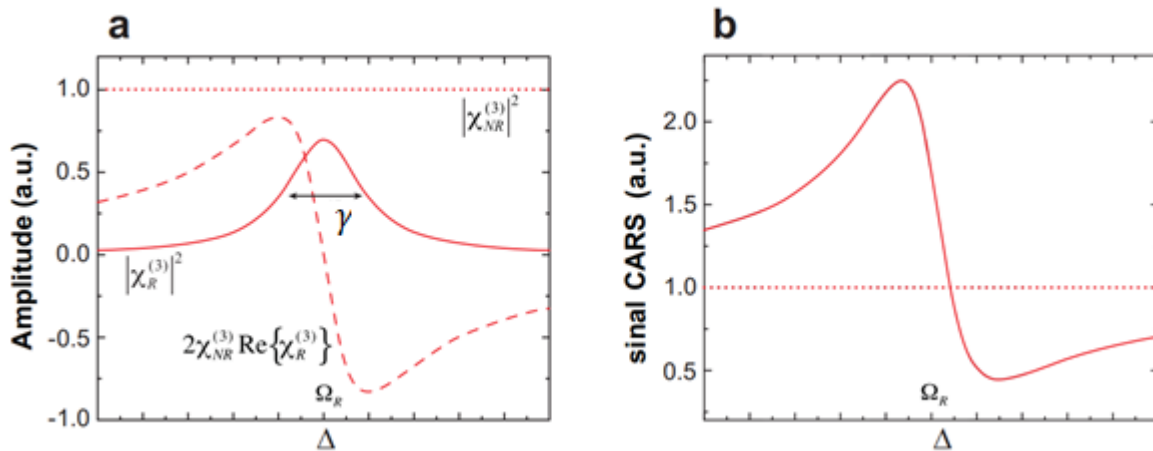
Supondo que não existam transições eletrônicas reais, podemos admitir que o  $\chi_{nr}^{(3)}$  será uma constante pois independe das configurações de frequência usadas. Já o  $\chi_r^{(3)}$  pode ser descrito na forma da amplitude de um oscilador harmônico forçado como:

$$\chi_r^{(3)} = \frac{A}{(\Delta - i\gamma)}, \quad 3.2.12$$

onde  $\Delta = \omega_1 - \omega_2 - \Omega_R$ , sendo  $\omega_1$  a frequência do laser de bombeamento,  $\omega_2$  a frequência do laser Stokes e  $\Omega_R$  a frequência do centro de um pico Raman relacionado a um fônon do material, onde  $\gamma$  é a largura desse pico (inverso do tempo de vida da vibração) e  $A$  é uma amplitude arbitrária. Desta maneira a intensidade pode ser escrita da seguinte forma:

$$I_{\omega_4} \propto \left| \chi_r^{(3)} \right|^2 + \left| \chi_{nr}^{(3)} \right|^2 + 2 \chi_{nr}^{(3)} \operatorname{Re} \left\{ \chi_r^{(3)} \right\}. \quad 3.2.13$$

Isso resulta nos gráficos da figura 3.2.4 a seguir. A parte (a) mostra como cada termo da equação 3.2.13 se comporta. A parte (b) mostra como  $I_{\omega_4}$  se comporta. Podemos concluir então que devido à interferência entre os termos ressonantes e não ressonantes, a forma de linha do CARS não se apresenta como uma Lorentziana, sendo comum ter formas de linha assimétricas. De toda forma, existe um aumento de sinal próximo às condições de ressonância com os fônons.

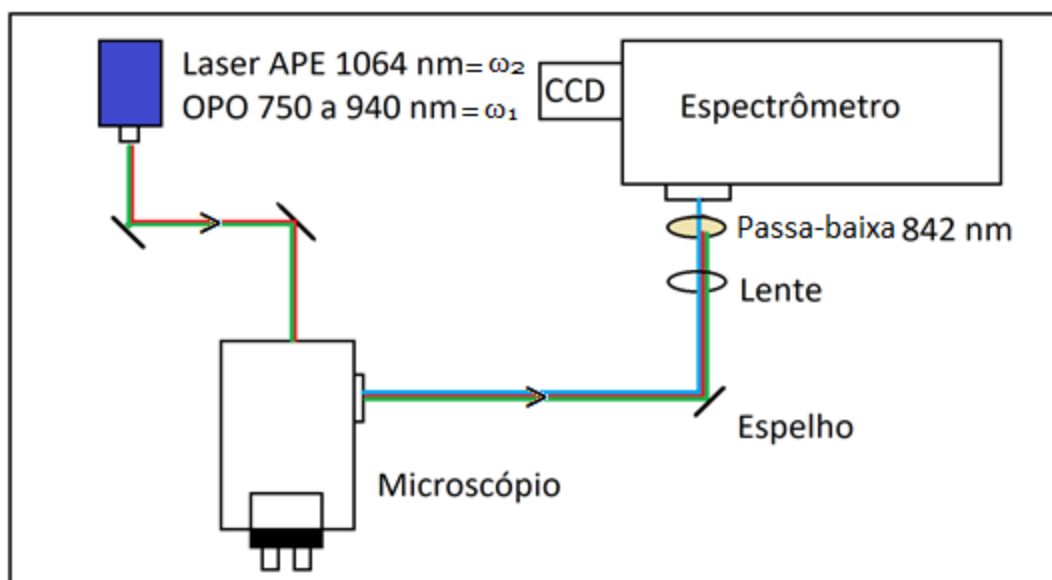


**Figura 3.2.4:** Gráficos mostrando a relação da amplitude do sinal em relação à variação de  $\Delta$ , (a) de cada termo da intensidade separadamente; (b) da intensidade total do CARS em relação ao background não ressonante  $|\chi_{nr}^{(3)}|^2$ . (Adaptado de [28])

Isso torna o CARS uma ferramenta importante para o estudo de materiais que não podem ter longa exposição, necessária para uma medida de Raman convencional. Com o CARS é possível amplificar o sinal anti-Stokes desejado, desde que usemos as configurações de lasers corretas.

### 3.3 Montagem experimental

Para conseguir mensurar o FWM e também o efeito CARS neste trabalho foram usados um laser (APE picoemerald) de 7 picosegundos, que emite dois feixes sincronizados, um fixo em 1064 nm e outro que pode variar seu comprimento de onda numa faixa de 780 a 950 nm. Este laser é pulsado para que atinja uma alta potência por pico, que é necessária para observar efeitos não lineares, mas de forma que a potência média seja baixa, no caso do grafeno foi usado 1 mW e no caso do h-BN 30 mW, para não deteriorar as amostras. O feixe entra no microscópio óptico através um divisor de feixe (*beam splitter*) que o conduz à objetiva Nikon 60x a ar, que deve ser apocromática para que os feixes de comprimento de onda diferentes sejam focados no mesmo lugar. O feixe emitido pela amostra é retroespalhado, colimado pela mesma objetiva, através o *beam splitter*, e é direcionado para o espectrômetro. Para remover o laser da entrada do espectrômetro é utilizado um filtro passa baixa (*short pass*) de 842 nm. Na figura 3.3.1 podemos ver uma ilustração dessa montagem.

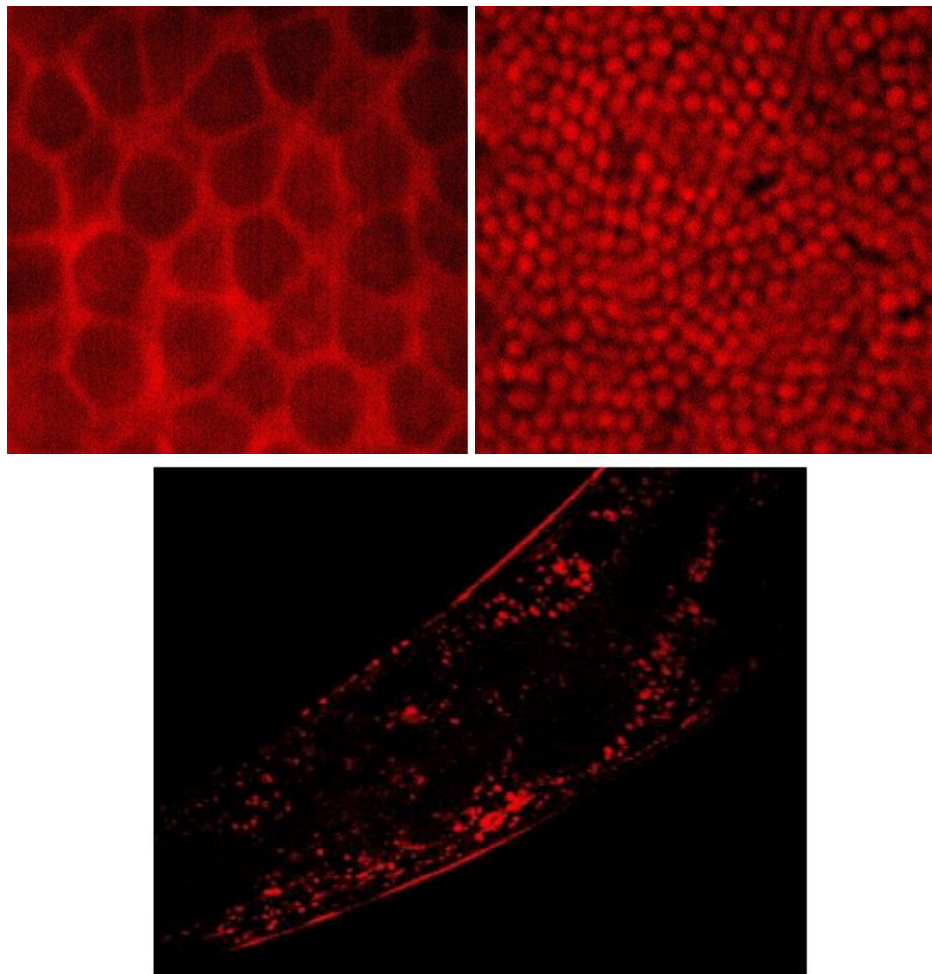


**Figura 3.3.1:** Ilustração da montagem da mesa óptica para medidas CARS, o que muda essencialmente em relação ao Raman convencional é o laser pulsado e o filtro passa baixa.

### 3.4 Aplicações e exemplos

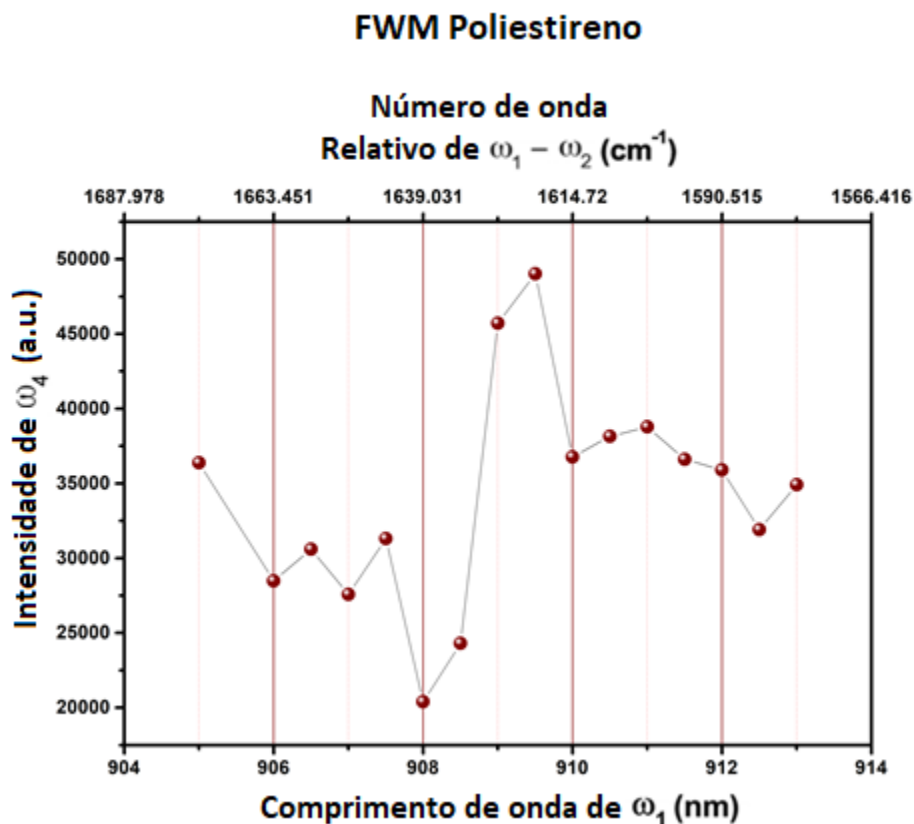
Existem diversas aplicações para a microscopia CARS, como por exemplo, em microbiologia, para estudos do funcionamento de órgãos, tecidos in vivo e cinética de fármacos. Várias aplicações de CARS são de uso para imageamento na biologia, bioquímica e biofísica, além de novos estudos em aplicações médicas [29]–[31]. Portanto, é uma ferramenta que pode ser ainda muito útil, se aplicada a materiais de rápida degradação. O CARS pode ser muito mais útil e rápido em relação ao Raman convencional para mapeamento e identificação de diferentes materiais.

Alguns exemplos do uso do CARS no próprio Laboratório de Nanoespectroscopia da UFMG foram o estudo de depósitos de gordura em *Caenorhabditis elegans* e as alterações que podem ser provocadas pela adição de dopaminérgicos na cultura destes nematoides [29]. Além disso, há pesquisas com uso de CARS para mapeamento de tumores [30] e em substituição a imunofluorescência na biologia, visto que o CARS não carece do uso de corantes [28], [31]. Na figura 3.4.1 podemos ver algumas imagens feitas por CARS dessas aplicações citadas.



**Figura 3.4.1:**Imagens feita por CARS em ressonância com o pico associado aos lipídios: superior à esquerda, células ganglionares da retina e superior à direita, células fotorreceptoras de um camundongo. Na figura inferior o tecido adiposo do nematóide *C. Elegans* [29].

Na figura 3.4.2 é mostrado o espectro do FWM, próximo a condição de CARS, para o poliestireno, que condiz com os gráficos teóricos feitos pela referência [28]. Este material é muito usado como material de referência, pois apresenta picos Raman próximo a picos de interesse biológico como proteínas e lipídeos.



**Figura 3.4.2:** Espectro FWM obtido na montagem experimental do Poliestireno, próximo a ressonância com o fônon de energia  $1609 \text{ cm}^{-1}$ , que é quando o pump está sintonizado próximo a  $909 \text{ nm}$ .

Porém, nosso estudo tem a intenção de apresentar o espectro do FWM próximo às condições de ressonância (CARS) dos materiais bidimensionais.

# Capítulo 4

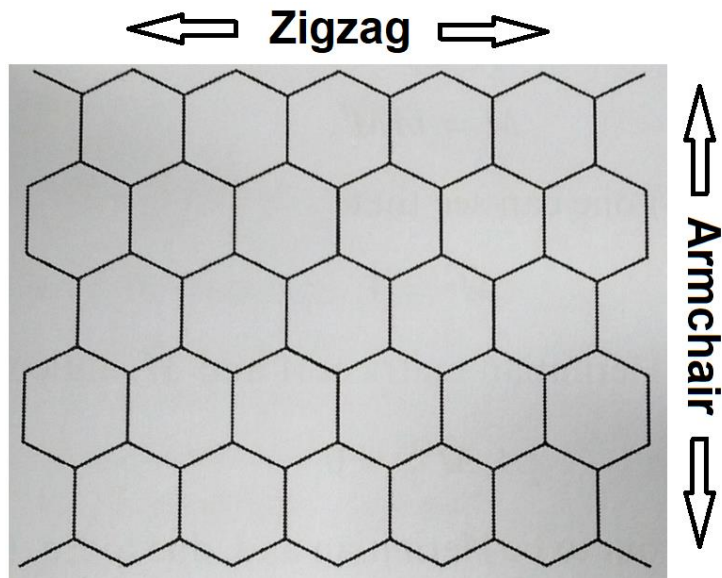
## Materiais Bidimensionais

### 4.1 Introdução aos materiais 2D

Experimentos nos materiais bidimensionais (ou 2D) deslancharam a não mais que 13 anos com a descoberta do grafeno. Apesar de já haverem modelos teóricos e trabalhos em física de superfícies usando este tipo de abordagem, até a descoberta do grafeno não havia materiais bidimensionais de fato, mas a partir dos trabalhos feitos pelos russo-britânicos Andre Geim e Konstantin Novoselov [1], [2] muitos experimentos surgiram utilizando este tipo de material, além da descoberta de outros tipos de materiais bidimensionais (como o h-BN) [32]–[35].

Estes materiais, ditos 2D, são definidos como os materiais cuja espessura é muito pequena, tendendo ao tamanho atômico, de forma que suas propriedades de superfície predominarem, devido principalmente à sua área ser ordens de grandeza maior do que sua espessura [11].

A escolha do grafeno e do h-BN para esse experimento se deve principalmente a dois fatores: primeiro, esses materiais apresentam o mesmo tipo de estrutura cristalina, que é uma rede hexagonal, como pode ser visto na figura 4.1.1, que mostra uma rede hexagonal e o nome das suas duas principais direções, armchair e zigzag [36].



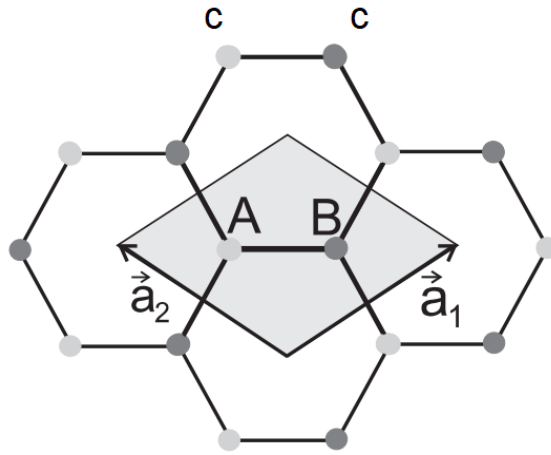
**Figura 4.1.1:** Ilustração de uma rede cristalina hexagonal com suas direções preferenciais chamadas de Armchair e Zigzag. (Adaptado de [36])

segundo, apesar de apresentarem a mesma estrutura cristalina, são materiais com propriedades eletrônicas muito diferentes como veremos nos próximos tópicos.

## 4.2 Grafeno

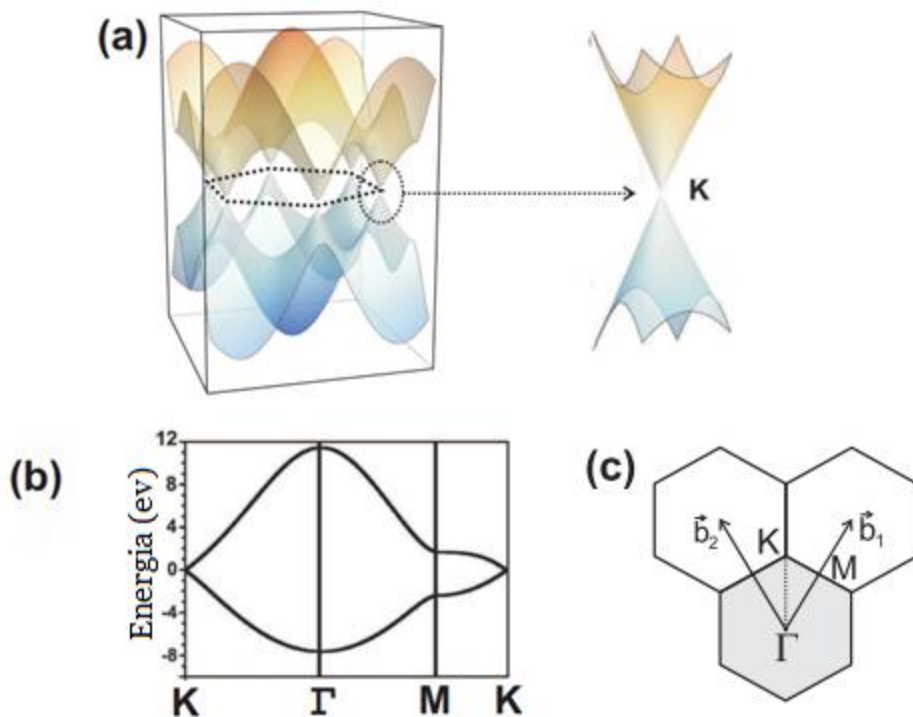
O grafeno, como já dito, foi o material pioneiro em todo o estudo experimental na área dos materiais bidimensionais. Sua descoberta veio carregada de otimismo e expectativas na física, devido principalmente às suas propriedades até então únicas, como por exemplo a dispersão linear, o gap nulo, entre outras qualidades como o fato de ser um condutor transparente, impermeável e resistente [47]-[50].

O grafeno é um material formado apenas por átomos de carbono, organizados em uma estrutura bidimensional hexagonal. Como podemos ver na figura 4.2.1, a estrutura cristalina do grafeno tem uma célula unitária (losango hachurado) com dois átomos de carbono idênticos, mas que ocupam dois sítios não equivalentes, representados por A e B, com os vetores unitários da rede representados por  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  [25].



**Figura 4.2.1:** Estrutura cristalina hexagonal do grafeno. No losango hachurado podemos ver sua célula unitária. A e B representam as posições dos átomos em sítios não equivalentes.  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores da rede cristalina [25].

O grafeno apresenta gap nulo entre as bandas de valência e condução eletrônicos, como podemos ver na figura 4.2.2, que mostra podemos observar a estrutura eletrônica do grafeno na primeira zona de Brillouin. Perceba que no ponto K da primeira zona de Brillouin do grafeno apresenta gap igual a zero.

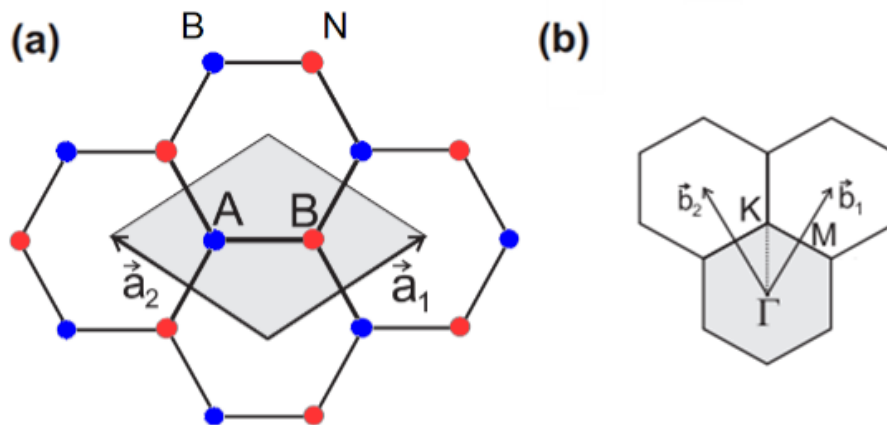


**Figura 4.2.2:** Estrutura eletrônica do grafeno. Em (a) temos a representação tridimensional da estrutura eletrônica à esquerda, e um zoom no cone de Dirac nas proximidades do ponto K em torno da primeira zona de Brillouin, a direita; em (b) temos a representação bidimensional da estrutura eletrônica do grafeno; em (c) temos a primeira zona de Brillouin do grafeno, onde os vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são os os vetores no espaço recíproco da rede cristalina [25].

Por isso apesar de ser chamado de semiconductor, o grafeno realiza transições eletrônicas independente da energia recebida por ele.

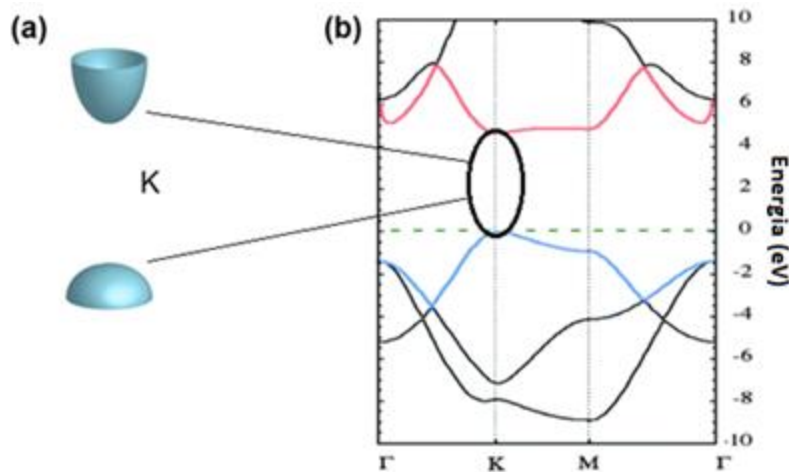
### 4.3 Nitreto de Boro Hexagonal

O nitreto de Boro hexagonal (h-BN) é um material bidimensional, de estrutura hexagonal, como o grafeno. Porém, diferentemente do grafeno, que é composto apenas por átomos de carbono, a célula unitária do h-BN é composta por um átomo de boro e outro de nitrogênio [36], como pode ser visto na figura 4.3.1.



**Figura 4.3.1:** (a) Estrutura cristalina hexagonal do nitreto de boro. No losango hachurado podemos ver sua célula unitária. A e B representam as posições dos átomos, neste caso nitrogênio e boro não equivalentes.  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  vetores da rede cristalina; (b) temos a primeira zona de Brillouin do grafeno, onde os vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são os os vetores no espaço recíproco da rede cristalina. (Adaptado de [36])

Também, diferente do grafeno, o h-BN é um material isolante, por apresentar um gap elevado (3.6 eV) entre as bandas de valência e condução eletrônicas, como pode ser visto na figura 4.3.2, que mostra a estrutura eletrônica do nitreto de boro hexagonal.

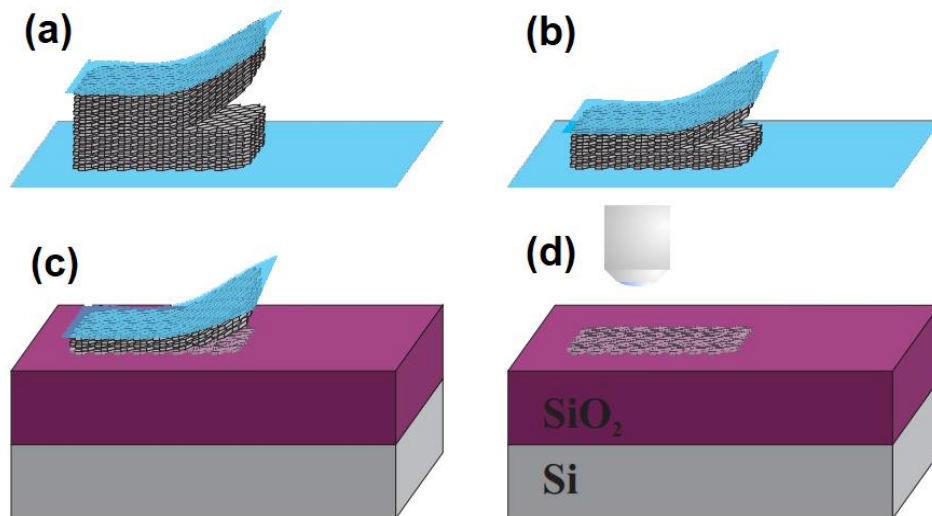


**Figura 4.3.2:** Estrutura eletrônica do nitreto de boro hexagonal (h-BN). Em (a) temos a representação da estrutura eletrônica nas proximidades do ponto K em torno da primeira zona de Brillouin. Em (b) temos a representação bidimensional da estrutura eletrônica do h-BN em direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin [46].

Portanto, para que transições eletrônicas via interação com a luz ocorram de maneira efetiva, é necessário que o gap de energia que este material impõe seja superado pela energia dos fótons. Não sendo, portanto uma espécie de *continuum* de transições eletrônicas como no grafeno. Entretanto, isso só é possível com uma luz na faixa do ultravioleta.

## 4.4 Preparação das amostras

Amostras de grafeno e h-BN foram preparadas através de esfoliação micromecânica, uma técnica simples que consiste em aplicar uma fita adesiva em um bulk do material e aplicá-lo em outra fita, a fim de retirar as camadas do material, até ficar bem fino e, posteriormente, aplicar o que restou no substrato de interesse [25]. Uma ilustração do processo pode ser visto na figura 4.4.1.

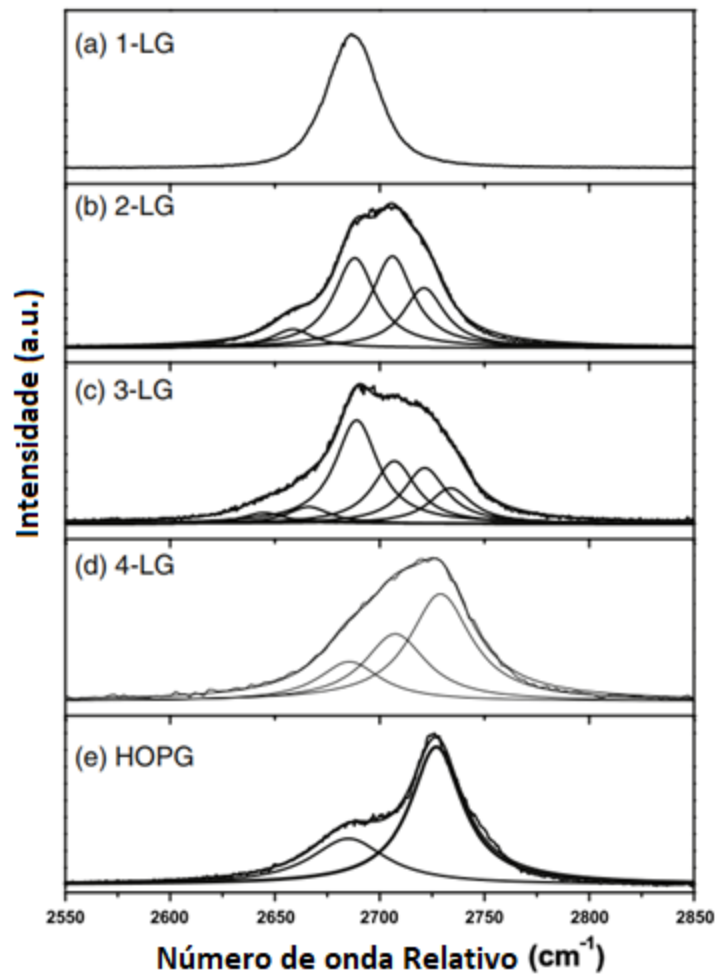


**Figura 4.4.1:** Ilustração do processo da esfoliação micromecânica. (a) Esfoliação de uma camada do bulk formando um material de poucas camadas (few layers). (b) Poucas camadas de um material sendo esfoliadas para diminuir o número de camadas. (c) Aplicação de poucas camadas de um material em um substrato, a fim de deixar apenas camadas mais finas ou monocamadas no substrato. (d) Indica um processo de análise microscópica da amostra para encontrar monocamadas.

O grafeno foi esfoliado de uma amostra de grafite do tipo HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) e o h-BN esfoliado foi obtido através de parceria com o laboratório de nanomateriais do departamento de física da UFMG, e com os pesquisadores japoneses Kenji Watanabe e Takashi Taniguchi [37], [38]. A heteroestrutura de grafeno sobre h-BN foi feita a partir da transferência de um grafeno para a superfície do h-BN, também em parceria com o laboratório de nanomateriais. Detalhes dessa técnica estão descritos na referência [39].

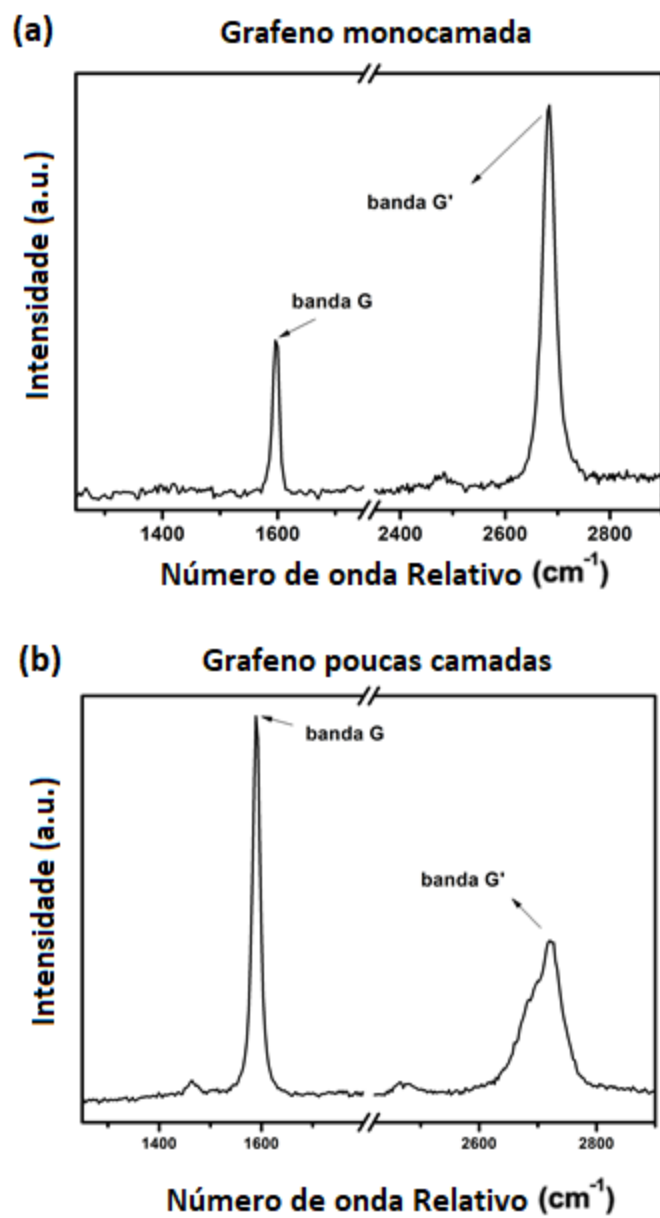
## **4.5 Caracterização por espectroscopia Raman**

A caracterização de ambos os materiais foi feita por espectroscopia Raman. O grafeno (monocamada) apresenta espectro diferente das suas outras configurações (bicamada, tricamada e poucas camadas), devido ao seu pico chamado G' ser mais pronunciado em intensidade que o pico chamado de banda G. Além disso, o pico G', no caso do monolayer, se apresenta como apenas uma curva Lorentziana, diferente dos empilhamentos com camadas de ordem superior como pode ser observado na figura 4.5.1 que mostra a banda G' para diferentes números de camadas de grafite [25].



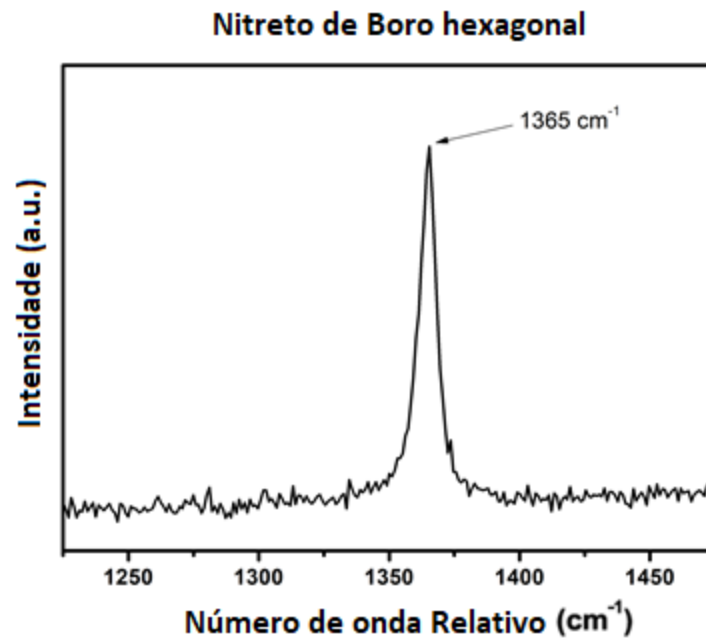
**Figura 4.5.1:** Espectro Raman da banda G' de materiais de grafeno, (a) para uma camada, (b) duas camadas, (c) três camadas, (d) quatro camadas, (e) bulk (HOPG) [25].

Podemos ver ainda na Figura 4.5.2 o espectro Raman completo para o grafeno monolayer e para poucas camadas, com sua banda G e G', onde podemos ver a diferença do espectro que possibilita a identificação de uma camada de grafite para o few layer.



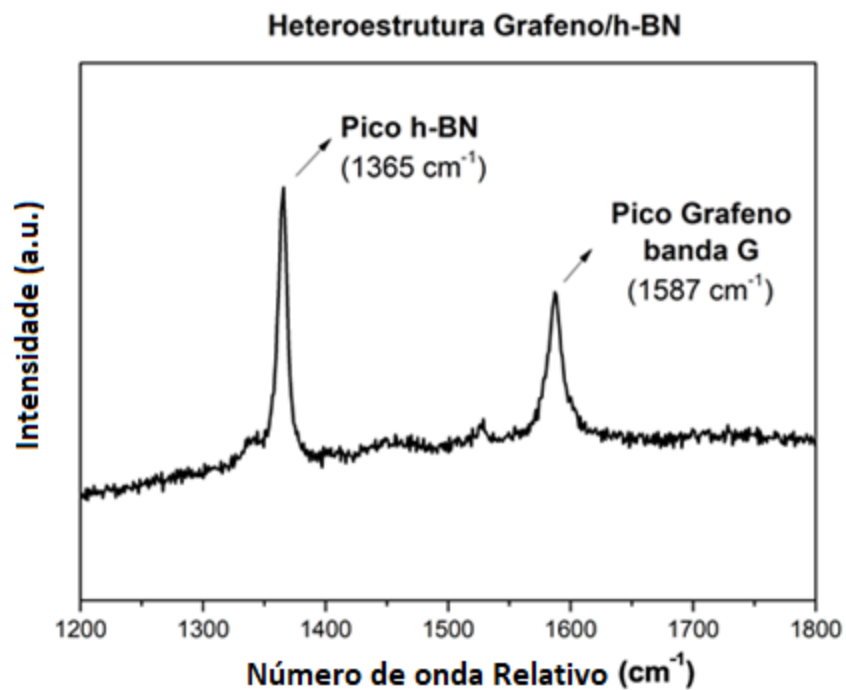
**Figura 4.5.2:** Espectro Raman, usando laser 561 nm, de uma amostra de, (a) grafeno monocamada e de (b) grafeno poucas camadas.

Para o caso do h-BN a confirmação da amostra é feita devido ao aparecimento de um pico em  $1365\text{ cm}^{-1}$ , que configura o fônon relacionado ao estiramento da ligação boro-nitrogênio na configuração hexagonal. O espectro Raman do material pode ser visto na figura 4.5.3 abaixo.



**Figura 4.5.3:** Espectro Raman, usando laser de 561 nm, de uma amostra de h-BN com poucas camadas.

No caso da heteroestrutura, foi feito o espectro Raman e confirmado o aparecimento dos picos relacionados tanto ao h-BN quanto do grafeno, como visto na figura 4.5.4, confirmando, portanto, que há uma heteroestrutura h-BN/grafeno.



**Figura 4.5.4:** Espectro Raman, usando laser com 561 nm, da heteroestrutura de grafeno sobre h-BN, onde identificamos os picos associados a cada um destes materiais.

Lembrando que sempre antes das medidas de FWM serem feitas, foram efetuadas medidas de Raman convencional, a fim de confirmar a medida sobre a amostra desejada.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

### 5.1 h-BN

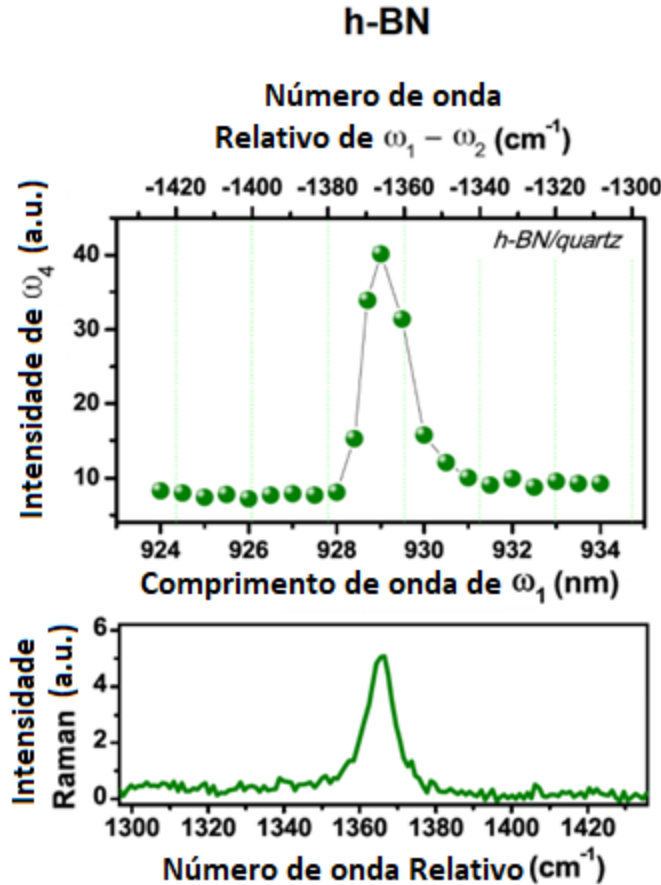
As medidas de FWM no h-BN foram feitas utilizando dois feixes do laser pulsado, um fixo com comprimento de onda em 1064 nm =  $\omega_2$ , chamado de laser Stokes, e outro variando de 924 nm a 934 nm =  $\omega_1$ , chamado de laser de bombeamento. Na condição de CARS, ou seja, de ressonância com os fônons relacionados ao pico Raman de 1365  $cm^{-1}$ , o laser de bombeamento produz um comprimento de onda com valor igual a 929 nm ( $\omega_2 = 929$  nm, vide equação 5.1.1). Desta forma a frequência ( $\omega_4$ ) gerada terá o mesmo valor que o pico anti-Stokes do Raman do h-BN que queremos, ou seja, está na mesma energia do fônon correspondente a esse pico.

$$\omega_4 = \left( \frac{1}{\lambda_{bombeio}} \right) - \left( \frac{1}{\lambda_{stokes}} \right),$$

$$\omega_4 = \left( \frac{1}{1064} - \frac{1}{929} \right) \times 10^7 \text{ (cm}^{-1}\text{)}, \quad 5.1.1$$

$$\omega_4 \approx 1365 \text{ cm}^{-1}.$$

Foi medido então o valor da intensidade do feixe gerado pelo FWM através da amostra de h-BN que vai para o espectrômetro. Variando o comprimento de onda do  $\omega_2$  em passos de 0,5 nm, podemos montar o gráfico da Figura 5.1.1., onde é mostrada a intensidade do FWM para cada valor do laser de bombeamento usado.

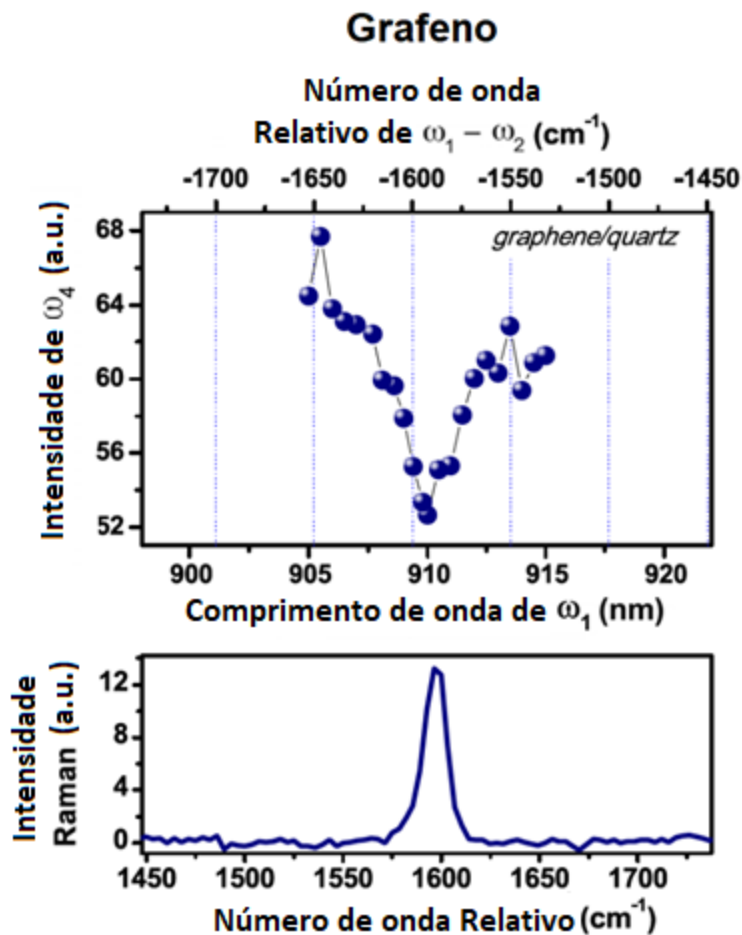


**Figura 5.1.1:** Gráfico da variação da intensidade do FWM no h-BN com poucas camadas, mantendo o laser Stokes ( $\omega_2$ ) fixo em 1064 nm e variando o laser de bombeamento ( $\omega_1$ ) de 924 a 934 nm, com passos de 0,5 nm, o que gera cada ponto no gráfico. Abaixo é apresentado o espectro Raman convencional na mesma escala do gráfico acima mostrando a energia do fônon do pico Raman do h-BN.

Nesse gráfico podemos observar um aumento significativo do sinal quando o FWM está na condição de CARS. Isso pode ser comprovado ao colocarmos o espectro Raman do h-BN no gráfico logo abaixo. Esse resultado é esperado, já que próximo à ressonância de fônon se espera um aumento da intensidade do FWM, conforme equação 3.2.13.

## 5.2 Grafeno

As medidas no grafeno foram feitas sob as mesmas condições do h-BN porém, pelo fato do pico Raman a ser estudado ter o valor de  $1587\text{ cm}^{-1}$ , a condição de ressonância com seus fônons se dá quando o laser OPO está ajustado para emitir um laser de bombeamento com o valor próximo a  $910\text{ nm}$ . Portanto, variamos seu comprimento de onda entre  $905$  e  $915\text{ nm}$  a fim de obter um espectro de FWM. O resultado das medidas está apresentado na figura 5.2.1.



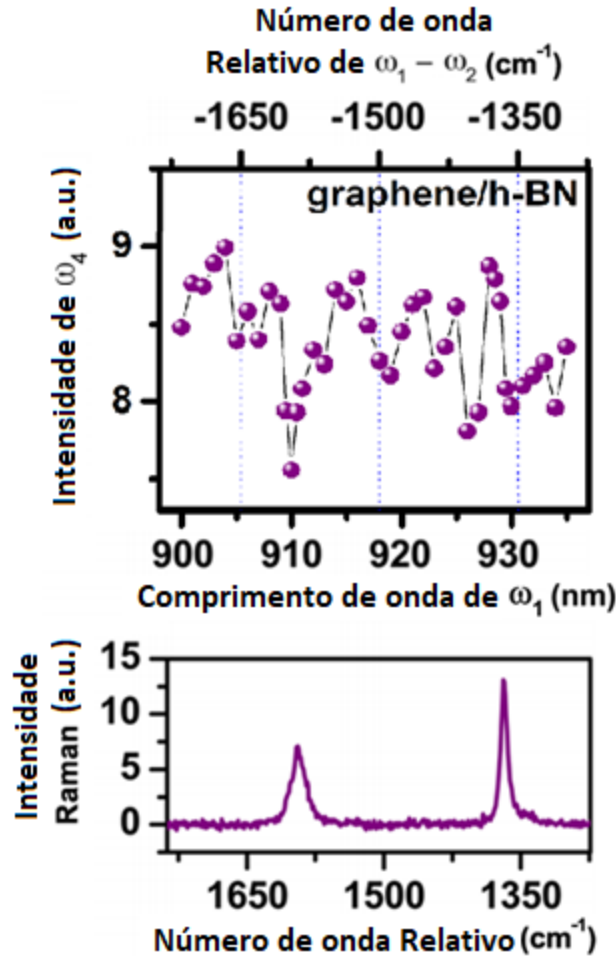
**Figura 5.2.1:**Gráfico da variação da intensidade do FWM no grafeno monocamada, mantendo o laser Stokes ( $\omega_2$ ) fixo em  $1064\text{ nm}$  e variando o laser de bombeamento ( $\omega_1$ ) de  $905$  a  $915\text{ nm}$ , com passos de  $0,5\text{ nm}$ , o que gera cada ponto no gráfico. Abaixo é apresentado o espectro Raman convencional na mesma escala do gráfico acima, mostrando a energia do fônon do pico Raman da banda G do grafeno.

O que pode ser observado na figura é que, na condição de CARS, para o caso do grafeno, temos uma anti-ressonância, como mostrado na figura 5.2.1. Portanto, o grafeno apresenta um comportamento anômalo para o efeito CARS: o sinal que sai da amostra é maior fora da ressonância do que quando está em ressonância. Como veremos a seguir, nas seções 5.4 e 5.5, isso ocorre porque a estrutura eletrônica singular do grafeno é como um contínuo de ressonâncias eletrônicas. Por isso tais transições devem entrar na descrição do  $\chi^{(3)}$ .

### **5.3 Heteroestrutura grafeno/h-bn**

A heteroestrutura foi medida da mesma maneira que os materiais separados, porém a “janela” de medida foi ampliada e o laser de bombeamento varia de 900 a 935 nm, a fim de capturar o comportamento das duas ressonâncias, como podemos ver na figura 5.3.1.

## Heteroestrutura Grafeno/h-BN



**Figura 5.3.1:** Gráfico da variação da intensidade do FWM na heteroestrutura de grafeno sobre h-BN, mantendo o laser Stokes ( $\omega_2$ ) fixo em 1064 nm e variando o laser de bombeamento ( $\omega_1$ ) de 900 a 935 nm, o que gera cada ponto no gráfico. Abaixo é apresentado o espectro Raman convencional na mesma escala do gráfico acima, mostrando a energia do fônon dos picos Raman do grafeno e do h-BN.

Como podemos ver, o efeito de anti-ressonância do grafeno é mais pronunciado do que a ressonância do h-BN, que mal aparece. Para entender por que isso acontece, decidimos medir o valor de  $\chi^{(3)}$  para o grafeno e h-BN, como explicado no Apêndice A. Os valores de susceptibilidade de superfície para o grafeno são de  $\chi^{(3)}_{\text{sheet}} = (9 \pm 1) \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{V}^2$  fora da ressonância com o fônon (laser de bombeamento em  $\omega_1 = 907 \text{ nm}$ ) e  $\chi^{(3)}_{\text{sheet}} = (5 \pm 1) \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{V}^2$  na ressonância com o fônon (laser de bombeamento em  $\omega_1 = 910 \text{ nm}$ ). Já do h-BN são

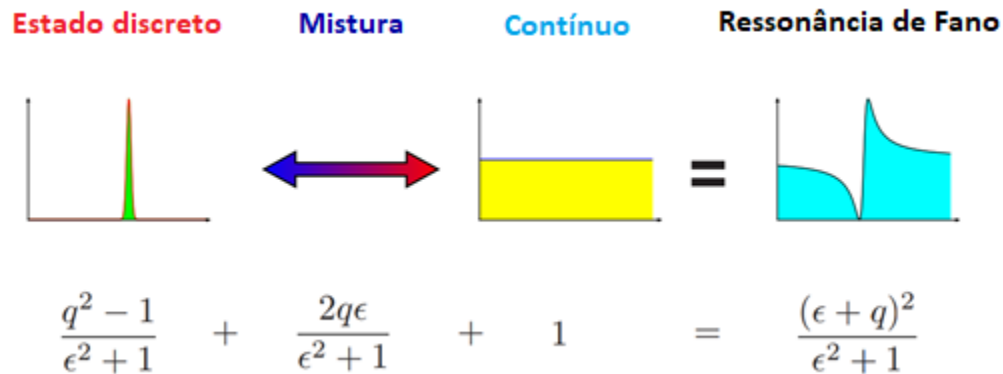
de  $\chi^{(3)}_{\text{sheet}} = (9 \pm 1) \times 10^{-31} \text{ m}^3/\text{V}^2$  fora da ressonância com o fônon (laser de bombeamento em  $\omega_1 = 926 \text{ nm}$ ) e  $\chi^{(3)}_{\text{sheet}} = (12 \pm 1) \times 10^{-31} \text{ m}^3/\text{V}^2$  na ressonância com o fônon (laser de bombeamento em  $\omega_1 = 929 \text{ nm}$ ). Portanto, a intensidade que deve ser usada para obter o efeito CARS ou mesmo o FWM no h-BN é bem maior do que no caso do grafeno, tão altas que danificam a amostra de grafeno. Por isso, não temos uma medida em que aparece ambos os efeitos de forma bem pronunciada.

## 5.4 Modelo de Fano

A interferência é um fenômeno físico onde dois sistemas interagem gerando variação na intensidade resultante, criando geralmente um padrão simétrico dessas intensidades. No entanto em alguns casos podem ser gerados padrões assimétricos, um desses casos é a ressonância de Fano, que recebe esse nome devido a Ugo Fano, quem primeiro propôs e calculou tal situação [40]. A interferência de Fano é um fenômeno puramente quântico que ocorre quando há duas ondas que são geradas por diferentes “canais” que interagem. Do ponto de vista da mecânica quântica, a ressonância de Fano aparece quando temos dois tipos de transições distintas, uma com níveis discretos e a outra representada por um contínuo de níveis, que interferem produzindo o perfil assimétrico de Fano dado pela equação 5.4.1 [41] e ilustrado na figura 5.4.1.

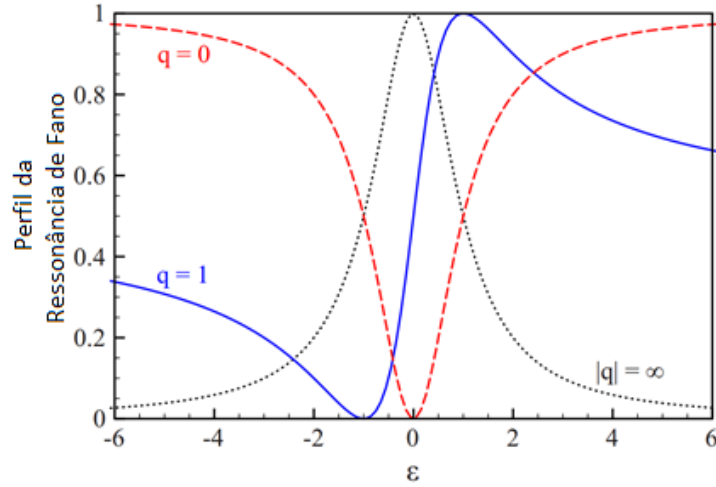
$$f(\epsilon) = \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1}, \quad 5.4.1$$

onde  $\epsilon$  é um parâmetro de energia adimensional  $\epsilon = \frac{2(E - E_R)}{\gamma}$ , usado para medir a diferença entre a energia variável  $E$  e a energia na posição do pico  $E_R$ .  $\gamma$  por sua vez é a largura da ressonância,  $q$  é o parâmetro de assimetria que pode ser obtido quantitativamente pelo grau de assimetria da curva gerada.



**Figura 5.4.1:** Ilustração da fórmula de Fano (eq. 5.4.1) como uma superposição de uma Lorentziana do estado discreto e de um contínuo [42].

No artigo original de Ugo Fano [40], o parâmetro “ $q$ ” foi introduzido como a proporção do valor esperado da transição entre a mistura dos estados (discreto e contínuo) pelo contínuo. No limite de  $|q| \rightarrow \infty$ , a transição para o contínuo é muito fraca e, portanto, as transições no estado discreto predominam, gerando um perfil Lorentziano de uma distribuição de Breit-Wigner [42]. Quando  $|q| \sim 1$  o contínuo e os níveis discretos têm o mesmo peso e o padrão assimétrico é gerado. A condição de  $|q| = 0$ , por sua vez, é exclusiva da ressonância de Fano e revela o domínio do contínuo nas transições, gerando uma curva simétrica negativa, geralmente chamada de anti ressonância, como podemos ver na figura 5.4.2.



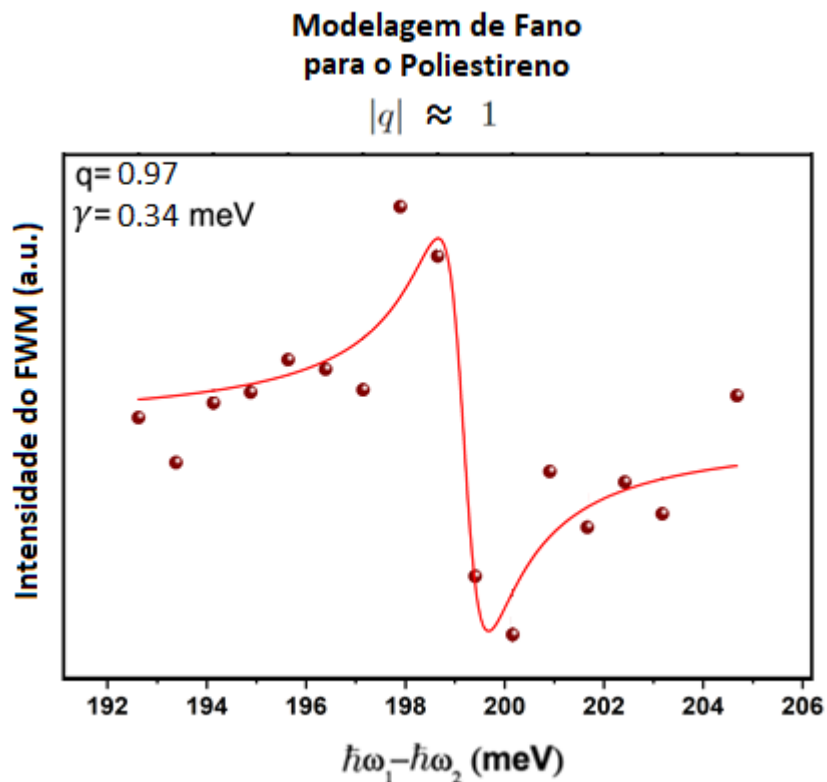
**Figura 5.4.2:** Perfil da ressonância de Fano (eq 5.4.1) para os diferentes valores do parâmetro de assimetria [42]

Adaptando a teoria de Fano ao FWM [43] de uma forma mais simplificada [10], chegamos à intensidade do FWM dado pela equação 5.4.2 a seguir:

$$I_{\omega_4} = A \frac{[(E - E_{ph}) + \gamma q]^2}{(E - E_{ph})^2 + \gamma^2} \quad 5.4.2$$

Onde  $I_{\omega_4}$  é a intensidade do sinal FWM,  $A$  é uma constante arbitrária,  $E$  é a diferença de energia do laser de bombeamento e do laser Stokes ( $E = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$ ),  $E_{ph}$  é a energia do fônon,  $\gamma$  é agora, a largura do pico Raman associado ao fônon de energia  $E_{ph}$  (inverso do tempo de vida do fônon) que está relacionado a largura da ressonância, e  $q$ , como dito anteriormente, é um parâmetro de assimetria que mostra a contribuição da transição dos estados discretos e do contínuo, neste caso, na intensidade do FWM.

Usando a ressonância de Fano para modelar o espectro dopoliestireno da figura 3.4.2, obtivemos os resultados a seguir demonstrado na figura 5.4.3.



**Figura 5.4.3:** Aproximação de Fano (em vermelho) para obter os parâmetros  $q$  e  $\gamma$  para o experimento com Poliestireno.

A aproximação de fano para o poliestireno nos retornou valores próximos ao esperado para este caso, como o parâmetro “ $q$ ” aproximadamente igual a um, e o parâmetro  $\gamma$  próximo do valor da largura do pico Raman associado a esta medida para este material.

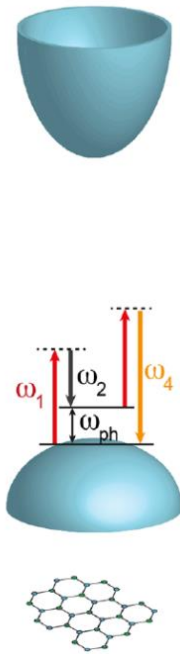
## 5.5 Discussão dos resultados

Unindo o modelo de Fano à estrutura de banda dos materiais e ao resultado obtido para o espectro do FWM, conseguimos compreender o que ocorre no caso do CARS e porque, apesar de contra intuitivo, existe uma anti-ressonância no grafeno quando os lasers estão em ressonância com os fônons do

material. A chave para a compreensão do fenômeno está em analisar o  $\chi^{(3)}$  na fórmula da polarização de terceira ordem, pois seu valor ao quadrado está diretamente ligado à intensidade do efeito de terceira ordem (eq. 3.2.10). O  $\chi^{(3)}$  guarda informações sobre o material de estudo, de forma que, quando em ressonância, podemos dividir esse  $\chi^{(3)}$  em uma parte ressonante e outra não ressonante (eq. 3.2.11). A parte ressonante por sua vez pode ser dividida entre uma ressonância eletrônica, quando a energia de um dos feixes de laser ressona com uma transição eletrônica, ou uma ressonância vibrônica, quando existe uma componente dos laser que ressona com as transições vibrônicas dos materiais, como explicado na equação 5.5.1 a seguir:

$$\chi_r^{(3)} = \chi_{r,elec}^{(3)} + \chi_{r,vib}^{(3)} \quad 5.4.3$$

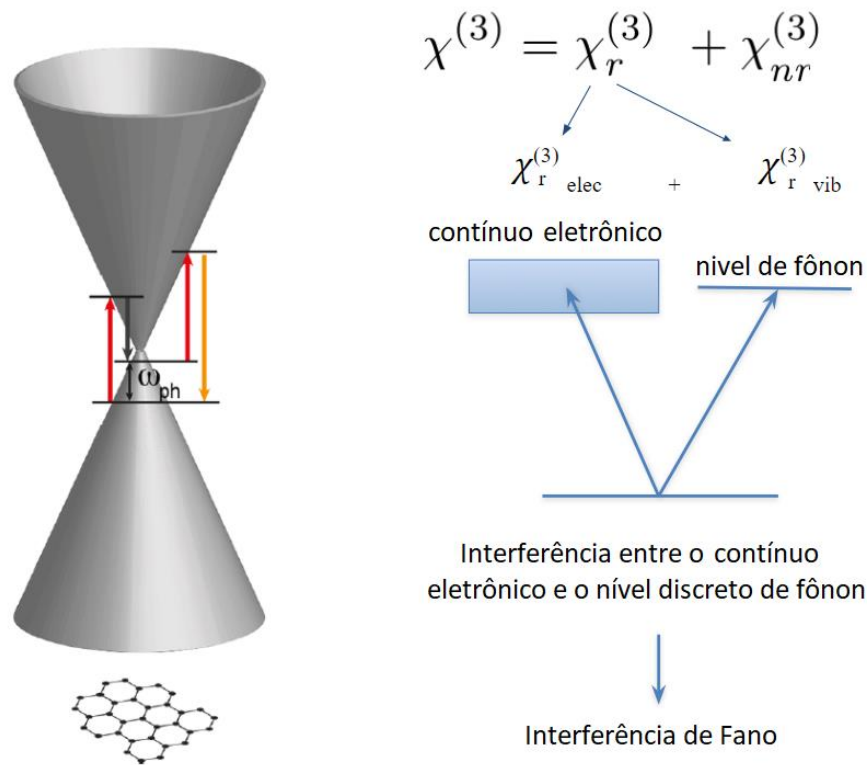
No caso do nitreto de boro hexagonal, o h-BN possui um gap bem maior do que a energia dos lasers usados no experimento, como podemos ver na figura 5.5.1.



**Figura 5.5.1:** Ilustração da estrutura de banda do h-BN próximo ao ponto K da primeira zona de Brillouin, com as transições promovidas pelo experimento de FMW nas condições em que as medidas foram realizadas.

Ou seja, não existe ressonância com as transições dos elétrons e portanto a parte ressonante do  $\chi^{(3)}$  do h-BN se resume a ressonância com os fônons. Portanto esperamos que para o caso do h-BN o módulo do parâmetro  $q$  seja maior que um ( $|q| > 1$ ).

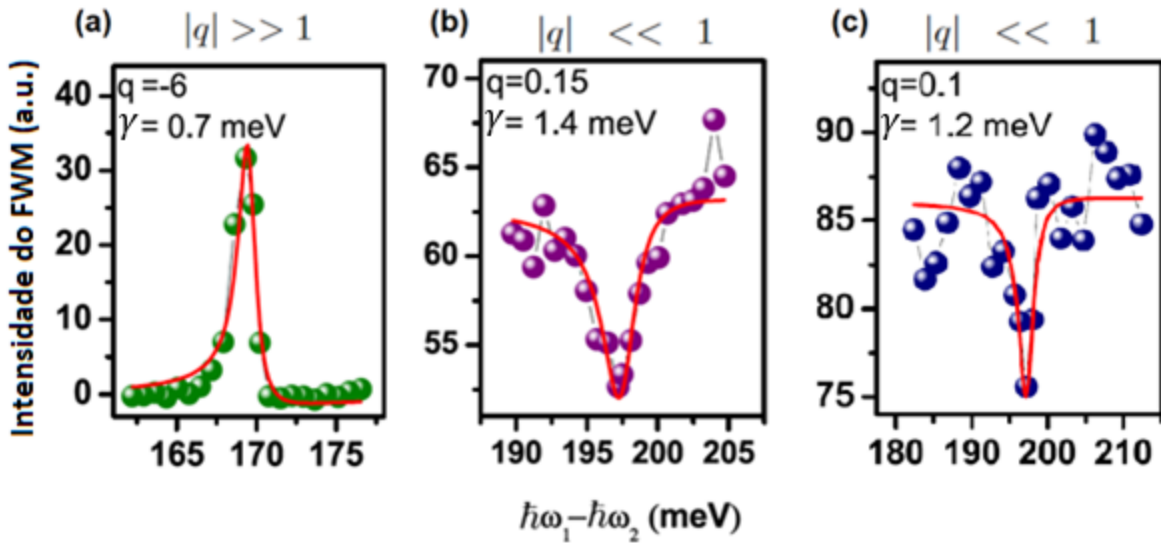
Para o caso do grafeno, no entanto, existe um contínuo eletrônico e, na condição em que ocorre o CARS, o  $\chi^{(3)}$  ressonante do grafeno fica dependente de uma combinação entre as ressonâncias vibrônicas, que são discretas, e as eletrônicas, que são um contínuo, como podemos ver na figura 5.5.2, que à direita, mostra a estrutura eletrônica de gap nulo do grafeno com as transições geradas pela configuração do experimento, e a esquerda, o  $\chi^{(3)}$  sendo decomposto para mostrar a interferência de Fano.



**Figura 5.5.2:** Ilustração da estrutura de banda do grafeno próximo ao ponto K da primeira zona de Brillouin, com as transições promovidas pelo experimento de FMW nas condições em que as medidas foram realizadas e as consequências da existência da ressonância eletrônica e vibrônica no  $\chi^{(3)}$ .

Desta maneira, espera-se que o módulo do parâmetro  $q$  para o grafeno seja menor que um ( $|q| < 1$ ), assim como no caso da heteroestrutura em que o grafeno domina o efeito.

A partir da modelagem de Fano, podemos modelar os dados obtidos experimentalmente (seção 5.1, 5.2 e 5.3) de maneira que os parâmetros para esse ajuste estão na figura 5.5.3 a seguir:



**Figura 5.5.3:** Dados experimentais com a aproximação de Fano (em vermelho) para obter os parâmetros  $q$  e  $\gamma$ : (a) para o experimento com h-BN (seção 5.1); (b) para o experimento com grafeno (seção 5.2); (c) para o experimento com a heteroestrutura grafeno/h-BN (seção 5.3).

A partir do ajuste com os dados experimentais, é possível extrair os parâmetros da equação da intensidade para cada um dos materiais. Podemos então observar o parâmetro “ $q$ ” que, como dito anteriormente, mede as relações entre o domínio da ressonância. Para o grafeno  $q$  possui um valor menor que um em módulo, indicando que o contínuo dos estados eletrônicos dominam a resposta. Já para o h-BN, o valor de  $q$  extraído é muito maior que um em módulo, indicando que a ressonância com o estado discreto domina o resultado.

# Capítulo 6

## Conclusão

A partir desse trabalho, fica demonstrada a capacidade dos fenômenos ópticos não lineares de terceira ordem de nos fornecer informações intrincadas das propriedades eletrônicas dos materiais. Foi possível mostrar a influência que existe das transições eletrônicas e das transições vibrônicas no espectro CARS dos materiais. Por esse motivo, é de se esperar que o estudo do CARS próximo às ressonâncias tenha um papel relevante na determinação de propriedades de um material.

Mais especificamente, além de geração de imagens em um tempo curto, o CARS também pode servir à física como forma de mensurar susceptibilidade elétrica e, além disso, definir a natureza de sua estrutura eletrônica, podendo servir à indústria como método de caracterização e medida em larga escala devido à sua robustez e velocidade na obtenção de imagens e dados.

Como perspectiva deste trabalho, pode-se estudar o espectro CARS de diferentes nanotubos de carbono metálicos e semicondutores. Identificando, a partir do espectro CARS, a estrutura eletrônica destes nanomateriais.

# Apêndice A

## Determinação do $\chi^{(3)}$ para o grafeno e h-BN

A determinação do  $\chi^{(3)}$  pode ser feita a partir da referência [44] e, para poucas camadas, pela referência [45]. Portanto para determinar o valor de  $\chi^{(3)}$  em materiais finos usamos a susceptibilidade de superfície ( $\chi^{(3)sheet}$ ), dada pela equação a seguir:

$$I_{FWM}^{sheet} = \frac{1}{16 \epsilon_0^2 c^4} (2\omega_1 - \omega_2)^2 \left(\frac{2}{1+n}\right)^8 \left| \chi_{sheet}^{(3)} \right|^2 I_1^2 I_2, \quad \text{A. 1}$$

onde  $\omega_{1,2}$  e  $I_{1,2}$  são as frequências e intensidades dos lasers,  $n$  é o índice de refração do substrato (nesse caso o substrato é o quartzo fundido com valor de  $n = 1,45$ ) e  $\chi^{(3)sheet}$  é a susceptibilidade não-linear de terceira ordem do material 2D. Para obter o  $\chi^{(3)sheet}$  para o grafeno e h-BN usamos o valor do quartzo fundido como referência. A intensidade do FWM para quartzo bulk[45] é dada por:

$$I_{FWM}^{bulk} = \frac{1}{16 \epsilon_0^2 c^2} \left(\frac{1}{n^5(1+n)^2}\right) \left| \chi_{qtz}^{(3)} \right|^2 I_1^2 I_2, \quad \text{A. 2}$$

onde  $\chi^{(3)}_{qtz}$  é a susceptibilidade não linear de terceira ordem para o quartzo fundido e tem valor igual a  $4.76 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{V}^2$ .

Após as medidas de intensidade do FWM para o grafeno ( $I_{gr}$ ), para o h-BN ( $I_{BN}$ ) e para o quartzo fundido ( $I_{qtz}$ ), usando os mesmo parâmetros de intensidade e frequência do laser, podemos combinar as equações anteriores para obter a seguinte relação:

$$\chi^{(3)}_{sheet} = \chi^{(3)}_{qtz} \left( \frac{I_{gr,BN}}{I_{qtz}} \right)^{1/2} \frac{c(1+n)^3}{16(2\omega_1 - \omega_2)n^{5/2}}. \quad \text{A. 3}$$

Obtivemos então, os seguintes valores para o  $\chi^{(3)}$  do grafeno,  $\chi^{(3)}_{sheet} = (9 \pm 1) \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{V}^2$  fora da ressonância com o fônon (laser de bombeamento em  $\omega_1 = 907 \text{ nm}$ ) e  $\chi^{(3)}_{sheet} = (5 \pm 1) \times 10^{-30} \text{ m}^3/\text{V}^2$  na ressonância com o fônon (laser de bombeamento em  $\omega_1 = 910 \text{ nm}$ ). Já do h-BN os valores são,  $\chi^{(3)}_{sheet} = (9 \pm 1) \times 10^{-31} \text{ m}^3/\text{V}^2$  fora da ressonância com o fônon (laser de bombeamento em  $\omega_1 = 926 \text{ nm}$ ) e  $\chi^{(3)}_{sheet} = (12 \pm 1) \times 10^{-31} \text{ m}^3/\text{V}^2$  na ressonância com o fônon (laser de bombeamento em  $\omega_1 = 929 \text{ nm}$ ).

# Referências Bibliográficas

- [1] K. S. Novoselov, “Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, nº 3, p. 837, 2011.
- [2] A. K. Geim e I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures”, *Nature*, vol. 499, nº 7459, p. 419–425, 2013.
- [3] M. J. Allen, V. C. Tung, e R. B. Kaner, “Honeycomb carbon: a review of graphene”, *Chem. Rev.*, vol. 110, nº 1, p. 132–145, 2009.
- [4] F. Xia, H. Wang, D. Xiao, M. Dubey, e A. Ramasubramaniam, “Two-dimensional material nanophotonics”, *Nat. Photonics*, vol. 8, nº 12, p. 899–907, 2014.
- [5] “Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009) - The electronic properties of graphene”. [Online]. Disponível em: <https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.81.109>. [Acessado: 01-nov-2017].
- [6] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene”, *Phys. Rep.*, vol. 473, nº 5, p. 51–87, 2009.
- [7] J.-X. Cheng e X. S. Xie, *Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: instrumentation, theory, and applications*. ACS Publications, 2004.
- [8] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.
- [9] J.-X. Cheng, A. Volkmer, e X. S. Xie, “Theoretical and experimental characterization of coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy”, *JOSA B*, vol. 19, nº 6, p. 1363–1375, 2002.
- [10] Lafetá, L., A. R. Cadore, T. G. Mendes-de Sa, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. C. Campos, A. Jorio, and L. M. Malard, 2017, *Nano Lett.* 17(6), 3447, PMID: 28541053.

- [11] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and G. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- [12] C. V. Raman e K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation”, *Nature*, vol. 121, n° 3048, p. 501–502, 1928.
- [13] C. V. Raman, “A new radiation”, *Nature* **121**, 619 (1928)
- [14] B. Schrader, *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [15] I. R. Lewis e H. Edwards, *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. CRC Press, 2001.
- [16] A. T. Tu, *Raman spectroscopy in biology: principles and applications*. John Wiley & Sons, 1982.
- [17] J. M. Chalmers, H. G. Edwards, e M. D. Hargreaves, *Infrared and Raman spectroscopy in forensic science*. John Wiley & Sons, 2012.
- [18] A. C. Ferrari e D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene”, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 4, p. 235–246, 2013.
- [19] M. Fox, *Optical properties of solids*. AAPT, 2002.
- [20] J. R Soares, “Group theory and Raman spectroscopy applied to the study of vibrational properties of two-dimensional materials”, Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [21] G. A. Quintero Rojas, “Polarização eletrotérmica de vidros e fibras ópticas”, PUC - Rio, 2005.
- [22] P. Y. Yu e M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer, 2010.
- [23] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*, vol. 14. Elsevier, 2012.
- [24] R. V. Gorbachev *et al.*, “Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman signatures”, *Small*, vol. 7, n° 4, p. 465–468, 2011.

- [25] L. M. Malard, “Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonons interactions”, Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [26] G. R. Fowles, *Introduction to modern optics*. Courier Corporation, 1975.
- [27] P. D. Maker e R. W. Terhune, “Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength”, *Phys. Rev.*, vol. 137, nº 3A, p. A801, 1965.
- [28] C. L. Evans e X. S. Xie, “Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy: chemical imaging for biology and medicine”, *Annu Rev Anal Chem*, vol. 1, p. 883–909, 2008.
- [29] A. G. de Almeida Barros *et al.*, “Dopamine signaling regulates fat content through  $\beta$ -oxidation in *Caenorhabditis elegans*”, *PloS One*, vol. 9, nº 1, p. e85874, 2014.
- [30] E. Tolstik *et al.*, “Linear and Non-Linear Optical Imaging of Cancer Cells with Silicon Nanoparticles”, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 17, nº 9, set. 2016.
- [31] E. O. Potma e X. S. Xie, “CARS microscopy for biology and medicine”, *Opt. Photonics News*, vol. 15, nº 11, p. 40–45, 2004.
- [32] K. Watanabe, T. Taniguchi, e H. Kanda, “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal”, *Nat. Mater.*, vol. 3, nº 6, p. 404–409, 2004.
- [33] Z. Liu *et al.*, “In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes”, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, nº 2, p. 119–124, 2013.
- [34] L. Liu, Y. P. Feng, e Z. X. Shen, “Structural and electronic properties of h-BN”, *Phys. Rev. B*, vol. 68, nº 10, p. 104102, 2003.
- [35] Q. Li *et al.*, “Grain boundary structures and electronic properties of hexagonal boron nitride on Cu (111)”, *Nano Lett.*, vol. 15, nº 9, p. 5804–5810, 2015.
- [36] E. F. A. Gomes, “Geração de segundo harmônico em cristais bidimensionais de Nitreto de Boro”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

- [37] W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. F. Crommie, e A. Zettl, “Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, nº 24, p. 242105, 2011.
- [38] C. R. Dean *et al.*, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics”, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, nº 10, p. 722–726, 2010.
- [39] A. R. Cadore, “Estudo das propriedades elétricas e de sensoriamento de H<sub>2</sub> em heteroestruturas bidimensionais”, Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- [40] U. Fano, “Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts”, *Phys. Rev.*, vol. 124, nº 6, p. 1866, 1961.
- [41] T. Ahmed, “Classical Analogy of Fano Interference”, Harish-Chandra Research Institute, 2012.
- [42] A. E. Miroschnichenko, S. Flach, e Y. S. Kivshar, “Fano resonances in nanoscale structures”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, nº 3, p. 2257, 2010.
- [43] T. Meier, A. Schulze, P. Thomas, H. Vaupel, e K. Maschke, “Signatures of Fano resonances in four-wave-mixing experiments”, *Phys. Rev. B*, vol. 51, nº 20, p. 13977, 1995.
- [44] N. Bloembergen e P. S. Pershan, “Light waves at the boundary of nonlinear media”, *Phys. Rev.*, vol. 128, nº 2, p. 606, 1962.
- [45] R. I. Woodward *et al.*, “Characterization of the second- and third-order nonlinear optical susceptibilities of monolayer MoS<sub>2</sub> using multiphoton microscopy”, *2D Mater.*, vol. 4, nº 1, p. 11006, 2017.
- [46] Miró, P.; Audiffred, M.; Heine, T.; An Atlas of Two-Dimensional Materials *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 6537– 6554 .
- [47] B. Davaji, H. D. Cho, M. Malakoutian, J. K. Lee, G. Panin, T. W. Kang, C. H. Lee; "A patterned single layer graphene resistance temperature sensor"; *Scientific Reports* vol. 7, Article number: 8811(2017).
- [48] Berry V. "Impermeability of graphene and its applications"; *Carbon* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.052>.

- [49] Elizabeth Gibney; "Graphene conducts electricity ten times better than expected"; *Nature*; 2014, doi:10.1038/nature.2014.14676.
- [50] H. Wang, H. Zhao, G. Hu, S. Li, H. Su, J. Zhang; "Graphene Based Surface Plasmon Polariton Modulator Controlled by Ferroelectric Domains in Lithium Niobate"; *Scientific Reports* | 5:18258 | DOI: 10.1038/srep18258.