



Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Instituto de Ciências Exatas - ICEX

Departamento de Física

**Espectroscopia de femtossegundos e propriedades
ópticas não lineares em nanomateriais
bidimensionais**

por

Thonimar Vieira de Alencar Souza

Belo Horizonte, 19 de dezembro de 2014.



Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Instituto de Ciências Exatas - ICEX

Departamento de Física

**Espectroscopia de femtossegundos e propriedades
ópticas não lineares em nanomateriais
bidimensionais**

por

Thonimar Vieira de Alencar Souza

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

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Malard Moreira

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL
DE MINAS GERAIS, como requisito parcial para
a obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA.

Belo Horizonte, 19 de dezembro de 2014.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço à minha família. Meus pais, Antônio S. Souza e Márcia M. V. A. Souza, incondicionalmente, são a mais importante fonte de motivação e apoio, sempre me impulsionando ao longo de toda trajetória acadêmica.

À Prof.^a Ana Maria de Paula e ao Prof. Leandro Malard Moreira, meus orientadores, responsáveis por nortearem com afincos meu desenvolvimento acadêmico durante o doutorado. Com eles aprendi a cultivar paciência e sistematização exigidas nos laboratórios. Agradeço por estarem presentes diariamente na minha formação e por acreditarem nas estratégias propostas para o plano de pesquisa. As suas contribuições estendem-se desde a preparação das amostras a redação dos artigos.

Aos colegas de laboratório Mychel G. Silva, Claudilene R. Chaves, Aloísio M. Garcia e Egleidson F. A. Gomes pelos bons momentos de convivência e colaborações, assim como pelas diversas ideias provenientes de nossas reuniões.

A toda equipe da Biblioteca Professor Manoel Lopes de Siqueira pelo empenho e disposição em esclarecer e solucionar qualquer problema acadêmico em seu âmbito. Destaco especialmente, todo o carinho e atenção expressos por Shirley Marciel da Silva a qual, decerto, possuo grande admiração.

A todos os colegas e companheiros do departamento, principalmente aqueles com quem pude compartilhar algumas atividades. Destaco a ajuda do Prof. Bernardo R. A. Neves, de Ana Paula M. Barboza e Camilla K. B. Q. M. Oliveira, pois sem eles não seria possível realizar medidas essenciais para o andamento das pesquisas.

À comissão examinadora por terem aceitado o convite e pelas diversas indicações de melhorias desta tese.

Por fim, agradeço as agências de fomento CNPq, CAPES, FAPEMIG e ao INCT Nanomateriais de Carbono pelo apoio financeiro. Ao Departamento de Física pela estrutura laboratorial disponibilizada, indispensável para a realização do trabalho como um todo.

Resumo

Materiais bidimensionais são estruturas cristalinas com apenas poucos átomos de espessura. O grafeno, assim como o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) são dois materiais bem conhecidos por esta característica. Nesta tese apresentaremos como estas nanoestruturas foram investigadas utilizando técnicas de espectroscopia e microscopia óptica para esclarecer acerca dos mecanismos de dissipação de energia dos elétrons em grafeno e sobre a interação óptica não linear com poucas camadas de MoS_2 .

Elétrons excitados em grafeno perdem energia devido a diversos processos de espalhamento. Porém, pouco se conhece sobre os efeitos do aumento de desordem na descrição da dinâmica eletrônica no grafeno. Nós investigamos a dinâmica de elétrons fotoexcitados em grafeno com diferentes densidades de defeitos utilizando espectroscopia óptica ultrarrápida em femtossegundos. Assim, obtemos o tempo de relaxação de energia destes portadores de carga e sua dependência com a densidade de defeitos. Observamos uma relação linear entre a taxa de espalhamento e a densidade de defeitos. Além disso, através de microscopia óptica não linear, medimos a fotoluminescência quente do grafeno analisando a dependência da temperatura eletrônica com a densidade de defeitos. Estes resultados podem ser explicados utilizando um modelo teórico de supercolisões.

Também investigamos a geração de segundo-harmônico (GSH) em amostras de MoS_2 através de microscopia óptica não linear. Obtivemos imagens por GSH para amostras de MoS_2 esfoliadas com poucas camadas e observamos GSH apenas para regiões com número ímpar de camadas. Análises da intensidade da GSH com a polarização e energia do laser permitiram estudar a cristalografia deste material.

Abstract

Two-dimensional materials are crystalline structures with just a few atoms thick. The graphene, as well as molybdenum disulfide (MoS_2) are two well-known materials by this feature. In this thesis, we present how these nanostructures were investigated using spectroscopy and optical microscopy techniques to clarify about the energy dissipation mechanisms of electrons in graphene and the nonlinear optical interaction with few-layered MoS_2 thin films.

Excited electrons in graphene lose energy due to various scattering processes. However, little is known about the effects of increasing disorder in the description of the electron dynamics in graphene. We investigated the dynamics of photo-excited electrons in graphene with different densities of defects using ultrafast optical spectroscopy in femtoseconds. Thus we obtain the energy relaxation time for these charge carriers and its dependence on the defect density. We observed a linear relationship between the scattering rate and the defect density. In addition, through a nonlinear optical microscopy, we measured the hot photoluminescence from graphene analyzing the electron temperature dependence on the defect density. These results can be explained using a theoretical model of supercollision.

We also investigated the second-harmonic generation (SHG) in samples of MoS_2 by nonlinear optical microscopy. We obtained SHG images for few layers MoS_2 exfoliated samples and we observed SHG for regions with odd number of layers. By Analyzing the intensity of the SHG with the polarization and energy of the laser allowed to study the crystallography of this two-dimensional material.

Sumário

Resumo	I
Abstract	II
1 Introdução	1
1.1 Apresentação da tese	1
1.2 Objetivos da pesquisa	4
1.3 Organização da Tese	4
2 Materiais bidimensionais	6
2.1 Alguns aspectos fundamentais do grafeno	7
2.1.1 Estrutura de bandas	8
2.1.2 Propriedades vibracionais: dispersão de fônons	10
2.1.3 Propriedades ópticas: absorção e emissão	12
2.1.4 Processo de supercolisões	19
2.1.5 Transmissão óptica diferencial	26
2.2 Molibdenita e suas características	30
2.2.1 Geração de segundo-harmônico em MoS ₂	32
3 Técnicas experimentais	40
3.1 Espectroscopia resolvida no tempo	40
3.2 Detalhes da montagem bombeio e prova	45
3.2.1 Autocorrelação interferométrica	47
3.3 Microscópio de varredura confocal	49

<i>SUMÁRIO</i>	IV
3.3.1 Microscopia óptica não linear com GSH	51
3.3.2 Microscopia óptica não linear com fotoluminescência	52
3.4 Espectroscopia Raman	53
3.5 Preparação das amostras	54
3.5.1 Esfoliação mecânica	54
3.5.2 Produzindo defeitos em grafeno	56
4 Resultados e discussões	58
4.1 Relaxação de energia pelos portadores de carga fotoexcitados em gra- feno induzida por defeitos	59
4.2 Fotoluminescência em grafeno com defeito	66
4.3 GSH a partir de MoS ₂	69
5 Conclusões	76
Lista de Publicações	78
Referências Bibliográficas	79

Capítulo 1

Introdução

1.1 Apresentação da tese

Nesta tese apresentaremos os principais resultados que obtivemos sobre a implementação de técnicas ópticas e sua utilização no estudo de nanomateriais bidimensionais (2D). A pesquisa e o desenvolvimento neste âmbito foram tão intensos nestes últimos anos que acompanhar ou alcançar este ímpeto mostrou-se um desafio durante o período de doutoramento. Por isso, a seguir, apresentaremos em síntese o contexto na qual as pesquisas foram desenvolvidas.

Após a obtenção da primeira folha de grafeno em 2004 [1] por Andre Geim, Konstantin Novoselov e sua equipe da Universidade de Manchester, os pesquisadores na área de física da matéria condensada foram envolvidos com grande entusiasmo pelas propriedades físicas apresentadas por este material. Grafeno é o material mais fino conhecido com apenas um átomo de espessura [2]. É um dos materiais mais forte examinados, com grande elasticidade cristalina além de ser impermeável para diversos outros materiais. A sua condutividade térmica, a temperatura ambiente, é dez vezes maior do que o cobre e a sua alta mobilidade eletrônica (intrínseca) é cerca de cem vezes maior do que o silício [3]. É um material altamente transparente na região visível do espectro eletromagnético com absorção óptica em torno de 2,3%.

Em termos de aplicabilidade o grafeno tem-se mostrado muito versátil. Como

consequência de suas propriedades elétricas, mecânicas e ópticas, nos últimos 10 anos já foram propostas sua utilização em uma vasta variedade de aplicações que vão desde eletrônica flexível ao sequenciamento de DNA [4, 5]. Promessas oriundas da utilização do grafeno incluem melhorarias de produtos existentes e oportunidade de concepção de dispositivos com novas funcionalidades. Atualmente, o desenvolvimento de materiais e dispositivos de grafeno é mais maduro em algumas áreas, tais como eletrônica flexível e tintas condutoras, mas ainda encontra-se em estágio conceitual em outros, como a biomédica e tecnologias aeroespaciais [6]. Além disso, um problema comum para a introdução de grafeno em aplicações industriais é a falta de métodos para a produção em larga escala deste material enquanto suas características são preservadas.

Desde então, a quantidade de trabalhos científicos publicados sobre o tema aumentou vertiginosamente dando origem a uma nova área de pesquisa sobre cristais 2D. O reconhecimento da sociedade científica não demorou e, em 2010, Geim e Novoselov foram laureados com o prêmio Nobel de Física.

Por outro lado, neste mesmo período, o desenvolvimento científico sobre lasers pulsados, facilmente encontrados no mercado, já proporcionava o desenvolvimento de técnicas de espectroscopia óptica na escala de femtossegundos (10^{-15} s) utilizando pulsos ultracurtos. Lasers pulsados trouxeram uma grande contribuição em diversas áreas do campo científico ampliando o nosso entendimento sobre a maneira como moléculas e átomos interagem e sobre o comportamento de elétrons em um átomo. Além disso, devido à grande concentração de energia em um pulso óptico, o estudo da interação de luz com a matéria pôde ser estendido com a utilização de feixes intensos. O atual *estado da arte* no desenvolvimento de lasers pulsados já abrange a escala de attossegundos (10^{-18} s) [7] e em poucos anos, certamente também encontraremos estes lasers com facilidade a venda no mercado.

O entusiasmo acerca das descobertas sobre o grafeno não passou despercebido no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (DF-UFMG). Tradicionalmente reconhecido por sua infraestrutura laboratorial e pesquisas na área de

física do estado sólido, um interesse direcionado a esta nova área logo surgiu. Impulsionado pelos resultados de pesquisas estabelecidos sobre nanomateriais de carbono, o Departamento foi contemplado para ser a sede do virtual Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono (INCT-Nanocarbono): proporcionando uma significativa projeção do Departamento como liderança nacional nas diversas áreas de pesquisa com nanomateriais de carbono. No DF-UFMG grande parte da pesquisa era direcionada ao estudo das propriedades e aplicações de grafite, fulereno e nanotubos de carbono. Atualmente, entre outros temas, o grafeno e os demais materiais 2D foram adicionados as linhas de pesquisa de interesse do DF-UFMG.

A estrutura do DF-UFMG inclui muitos laboratórios dedicados a realizar pesquisas sobre a interação entre a luz e a matéria. Assim o conhecido prévio sobre a interação entre a luz e cavidades semicondutora utilizando lasers pulsados [8] foi usado para dar inicio a um plano de pesquisa envolvendo o grafeno e os demais materiais 2D, agregando compreensão a respeito do tema.

Neste contexto nasceu a ideia de estudar as propriedades físicas do grafeno e outros materiais 2D através da interação destes com pulsos de luz ultracurtos. É evidente que ao ingressar nesta área muito progresso científico já havia acontecido em relação ao entendimento das propriedades fundamentais do grafeno, mas, como qualquer ramo em desenvolvimento, existiam (e ainda existem) muitas perguntas a serem respondidas. Dessa maneira as pesquisas que nortearam o período de doutoramento foram fundamentadas na busca de algumas dessas respostas. Assim surgiram o nosso objeto de estudo e as ferramentas que seriam utilizadas.

Uma vez definido o objeto de estudo, e a possível metodologia a ser aplicada, definimos os objetivos da pesquisa listados a seguir.

1.2 Objetivos da pesquisa

- Implementar a técnica de espectroscopia óptica ultrarrápida de bombeio e prova.
- Implementar a técnica de microscopia óptica não linear.
- Utilizar as técnicas implementadas para estudar as propriedades ópticas do grafeno e outros materiais 2D.

1.3 Organização da Tese

A estrutura da Tese está organizada como segue. O Capítulo 2 contém uma breve revisão literária das principais propriedades dos materiais bidimensionais usados na pesquisa. Este capítulo é utilizado como base para o entendimento dos resultados descritos na tese e, certamente, é incapaz de cobrir todos os principais trabalhos na área tendo em vista a abundância de trabalhos produzidos sobre os materiais 2D. Além disso, este espaço apresenta os modelos teóricos utilizados na descrição e entendimento dos resultados de nossos experimentos destacando, em especial, a geração de segundo-harmônico em materiais nanoestruturados e o processo de relaxação de energia em grafeno conhecido como supercolisões.

No Capítulo 3 está uma descrição detalhada das técnicas experimentais desenvolvidas e utilizadas. Além do desenvolvimento de um aparato óptico capaz de realizar espectroscopia óptica em femtossegundo, nós utilizamos uma técnica puramente óptica para gerar defeitos em grafeno. Também apresentamos como adaptamos um microscópio óptico de varredura para produzir imagens de fotoluminescência e segundo-harmônico de nanomateriais.

No Capítulo 4 são apresentados os principais resultados relacionados com as medidas de espectroscopia bombeio e prova sobre amostras de grafeno com diferentes concentrações de defeitos. Além de sistematicamente implementar o método de geração de defeitos por exposição da amostra a pulsos de femtossegundos, nós medimos o tempo de relaxação eletrônica dessas amostras. Nossos resultados mostram que os elétrons

fotoexcitados perdem energia mais rapidamente com o acréscimo da densidade de defeitos. O mesmo efeito foi observado através de medidas de fotoluminescência. Estes resultados corroboram com as previsões do modelo de supercolisões no qual a perda de energia torna-se mais efetiva devido ao espalhamento por defeitos [9, 10]. Neste capítulo, também destacamos a utilização da técnica de microscopia óptica não linear por GSH para estudar a estrutura cristalina de materiais 2D não centrossimétricos.

A tese é finalizada com a apresentação das principais conclusões no Capítulo 5 seguida pela lista das principais publicações obtidas durante a tese e da lista de referências bibliográficas utilizadas nesta redação.

Capítulo 2

Materiais bidimensionais

Desde a publicação do trabalho seminal de Andre Geim e Konstantin Novoselov, dez anos atrás sobre a física do grafeno [1], as pesquisas sobre esse material 2D progrediram rapidamente. Foi revelada uma extensa lista de propriedades intrigantes que puseram em evidência o potencial do grafeno em uma variedade de aplicações, principalmente no campo da eletrônica [2]. Estas descobertas levaram à busca de outros materiais 2D. Os avanços na metodologia de síntese têm permitido a produção de grandes quantidades de grafeno além da expectativa de sintetização de folhas já em escala industrial [11]. Um investimento maciço em pesquisas sobre grafeno tem ocorrido em todo mundo [12]. Mas, antes de transformar qualquer material em uma aplicação tecnológica real é necessário adquirir conhecimento e domínio sobre suas propriedades fundamentais.

A próxima Seção (2.1) traz alguns aspectos fundamentais sobre a física do grafeno e como estes aspectos são aplicados para a compreensão dos resultados obtidos. Certamente que um dos aspectos mais surpreendentes sobre a física do grafeno foi a observação do efeito Hall quântico a temperatura ambiente em 2007 [13]. Igualmente interessantes são as medidas de variáveis como a condutividade óptica, térmica e elétrica mostrando sempre um amplo potencial de aplicações do grafeno: estas e outras características estão apresentadas de maneira sistemática em artigos de revisão [14–16]. Aqui enfatizaremos apenas as principais características pertinentes às

propriedades ópticas do grafeno.

A mesma estratégia foi utilizada para apresentar algumas das propriedades físicas do MoS₂. Este semicondutor dicalcogênio de metal de transição tem chamado atenção devido a suas distintas propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas, tanto quanto sua utilização como lubrificante [17–20]. O MoS₂ está dentro da classe de materiais que podem ser encontrados como cristais bidimensionais devido a sua relativamente fraca interação entre camadas. Nesta condição a sua estrutura de banda eletrônica muda completamente e uma transição de gap¹ de energia indireta para direto é observada [21]. Diferentemente do grafeno, a presença de gap de energia direto propiciou a projeção mais significativa desse novo material nos campos da nanoeletrônica, optoeletrônica e spintrônica [22]. Na Seção 2.2 mostraremos alguns aspectos importantes de camadas de MoS₂ no que se refere as suas propriedades ópticas, destacando a resposta óptica não linear deste material.

2.1 Alguns aspectos fundamentais do grafeno

O grafeno é um material formado por uma monocamada de átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal: um cristal 2D. Este material tem atraído muito interesse na comunidade científica desde que foi isolado de forma bem sucedida utilizando uma fita adesiva em 2004 [1]. Além da sua dimensionalidade reduzida ele impressiona por suas diversas propriedades: os elétrons em grafeno seguem a equação de Dirac bidimensional ao invés da usual equação de Schrödinger permitindo uma excelente analogia entre sistemas da matéria condensada e da eletrodinâmica quântica [23]. Devido as suas propriedades eletrônicas, o grafeno possui grande potencial para ser utilizado como plataforma para fabricação de nanodispositivos a base de carbono [24].

Para tornar realidade os dispositivos eletrônicos baseados em grafeno, como transistores de efeito de campo, diodos com junções p-n e dispositivos fotônicos, é necessário entender qual é o comportamento dinâmico dos portadores de cargas em cada situação. Por exemplo, para medidas de transporte elétrico a condução eletrônica é

¹Ao longo da tese usaremos a palavra em inglês gap ao invés de lacuna.

regida por elétrons próximos ao nível de Fermi e em transistores de alta velocidade a dinâmica é regida por elétrons quentes [25].

Mesmo com diversos estudos sobre as propriedades de condução e transporte em grafeno, a utilização deste para fins de aplicações tecnológicas ainda está distante de se tornar realidade: defeitos estruturais, dopagem, interação com o substrato, entre outras coisas, inviabilizam a utilização deste material neste momento. Assim, entender as mudanças das propriedades físicas do grafeno sobre condições adversas é um desafio a ser superado.

Inicialmente neste capítulo, discutiremos as propriedades eletrônicas básicas do grafeno seguido da descrição de dois aspectos gerais da resposta óptica do grafeno: absorção e emissão de luz. Por fim, apresentaremos o modelo de espalhamento eletrônico devido a defeitos em grafeno e como estes defeitos alteram a transmitância diferencial óptica da folha.

2.1.1 Estrutura de bandas

Do ponto de vista eletrônico, os átomos de carbono da folha de grafeno possuem hibridização sp^2 (Fig. 2.1). Cada átomo é constituído por três ligações do tipo- σ . Os elétrons mais deslocalizados formam ligações tipo- π via orbitais p_z . As faixas de energia relativas a esses orbitais são as mais energéticas e dão origem as bandas π do grafite. De forma geral, o grafite é considerado um cristal formado pelo empilhamento de várias camadas de grafeno. De fato, várias das propriedades físicas do grafite podem ser derivadas considerando as propriedades do grafeno, uma vez que a distância entre as camadas de grafeno (3,35 Å) é maior do que a distância entre os átomos de carbono $a=1,42$ Å.

Alguns aspectos particularmente interessantes relacionados com a física do grafeno são consequências direta de sua peculiar estrutura de bandas. Suas principais características são (1) a ausência de gap de energia, (2) dispersão de energia linear próximo ao ponto K e (3) singularidade próxima do ponto M [27].

Utilizando o modelo de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*) é possível encon-

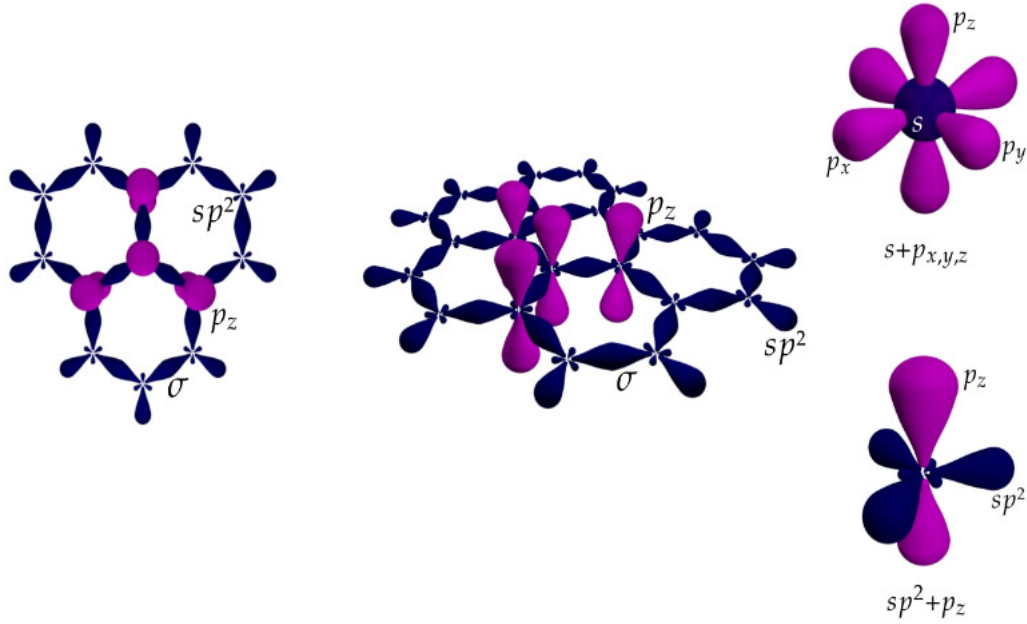


Figura 2.1: Representação da rede cristalina do grafeno. Os orbitais s e p hibridizam para formar os orbitais sp^2 . O orbital p_z não hibridizado encontra-se perpendicular ao plano da folha. (Retirado da Ref. [26]).

trar a dependência da energia com o vetor de onda levando em consideração apenas interação entre os primeiros vizinhos de um átomo de carbono na rede [28]. Esta relação pode ser escrita como [16]:

$$E^\pm(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}), \quad (2.1)$$

sendo $f(\vec{k}) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a) \times \cos(\frac{3}{2}k_x a)$. Os parâmetros t e t' são escolhidos de maneira que a função melhor se ajuste aos dados experimentais. O valor de t' é conhecido por cálculos de primeiros princípios [16]. Para cálculos que incluem os efeitos dos terceiros mais próximos átomos vizinhos produzem o valor de cerca de 0,07 eV. Para $t' = -0,2t$ a estrutura de banda é esboçada na Fig. 2.2.

É importante lembrar que os autovalores da energia $E(\vec{k})$ são funções periódicas no espaço recíproco, a qual, é descrita dentro da primeira Zona de Brillouin. No entanto, encontrar a dispersão de energia para qualquer vetor de onda utilizando o *tight-binding* em sólidos e cristais com defeitos torna-se uma tarefa simples apenas após encontrar as direções de alta simetria na Zona de Brillouin. Logo, para aplicar este método a qualquer sistema é necessário conhecer a simetria cristalina em detalhes. Além disso,

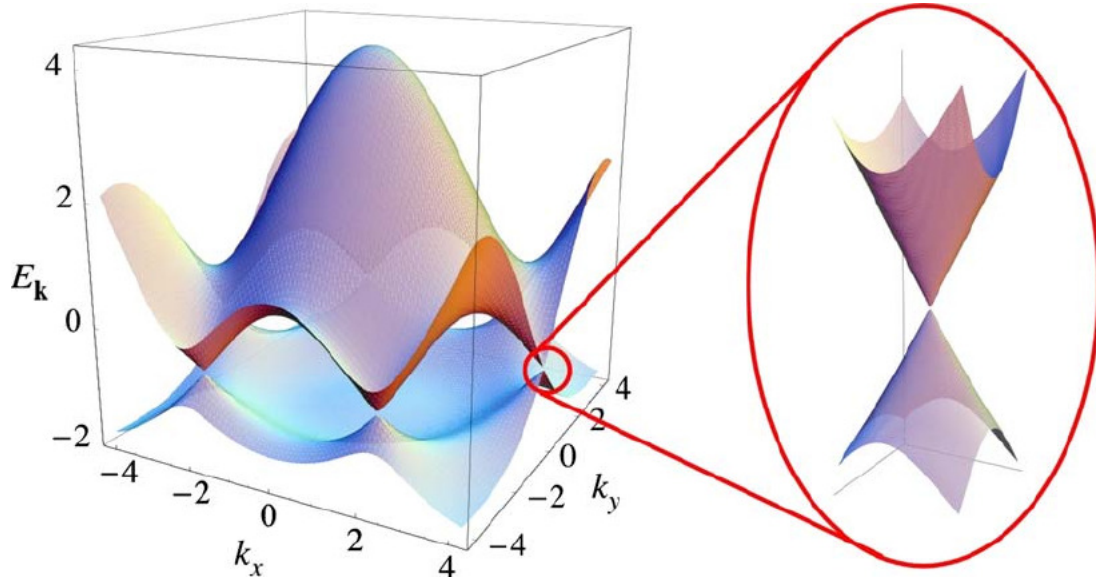


Figura 2.2: Estrutura de bandas do grafeno obtida via *tight-binding* (Retirado da Ref. [16]).

os parâmetros de ajuste são frequentemente considerados de maneira que melhor reproduzam a estrutura de bandas obtida via medidas experimentais ou cálculos de primeiros princípios.

2.1.2 Propriedades vibracionais: dispersão de fônons

As propriedades vibracionais do grafeno também são de grande interesse uma vez que este material pode ser utilizado em aplicações no campo da fonônica [29]. O grafeno se destaca por sua alta condutividade térmica, a qual pode ser atribuída a alta velocidade de propagação das ondas sonoras (≈ 20 km/s) [30]. Aqui, iremos destacar algumas características das propriedades vibracionais do grafeno devido a sua importância sobre a dinâmica eletrônica: as propriedades eletrônicas do grafeno são fortemente afetadas devido ao acoplamento elétron-fônon [30].

Para encontrar a relação de dispersão de fônons do grafeno é necessário considerar que a célula unitária do grafeno contém dois átomos não equivalentes, onde cada átomo tem liberdade de vibrar nas três dimensões do espaço. No ponto Γ na zona de Brillouin ($q = 0$), os fônons ópticos pertencem a representação irreduzível E_{2g} e B_{2g} . Os fônons pertencentes a E_{2g} , ativos por Raman [32], são degenerados neste ponto: o

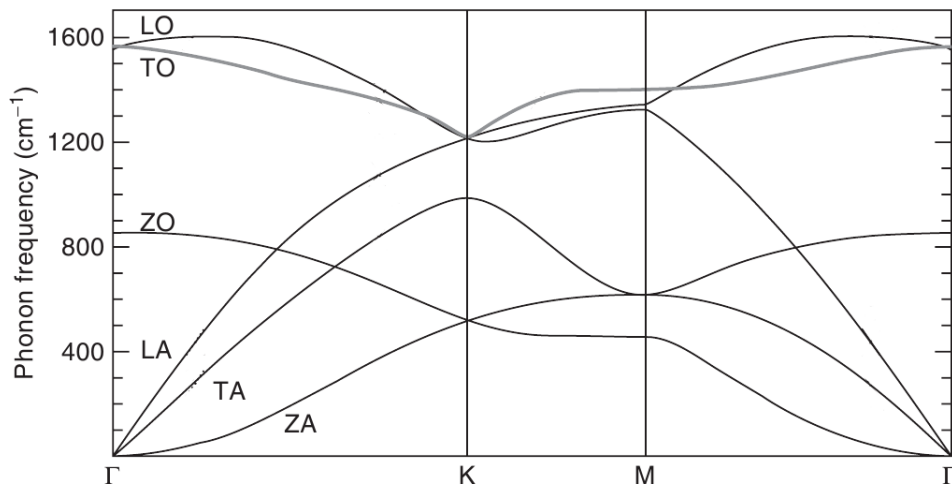


Figura 2.3: Relação de dispersão de fônons do grafeno ao longo das direções de alta simetria (Adaptada da Ref. [31]).

modo transversal óptico (TO) e o modo longitudinal óptico (LO) surgem em virtude da vibração no plano de dois átomos vizinhos em direções opostas com frequência de $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$. O grafeno ainda apresenta dois modos de vibração fora do plano, ZA (acústico) e ZO (óptico) e mais dois modos no plano da folha: transversal acústico (TA) e longitudinal acústico (LA).

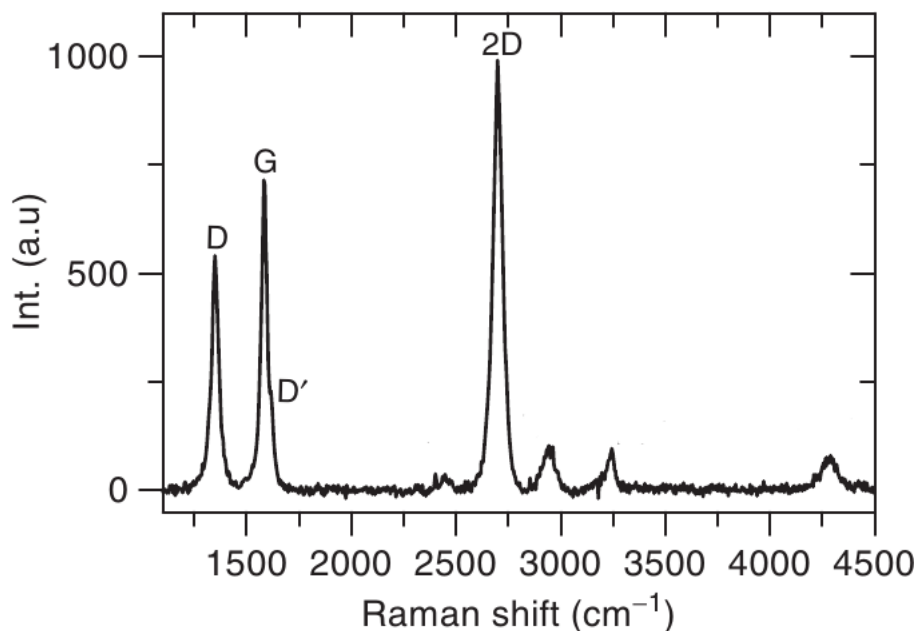


Figura 2.4: Espectro Raman do grafeno obtido com laser em 514 nm. (Adaptada da Ref. [33]).

A Figura 2.3 mostra a relação de dispersão de fônons para o grafeno ao longo das direções de alta simetria. Podemos observar que o ramo ZA, diferente dos outros

modos acústicos (TA e LA), possui uma dispersão quadrática ($\omega \propto q^2$).

Uma parte dos modos vibracionais nos pontos de alta de simetria do grafeno pode ser observada através de espectroscopia Raman. A Figura 2.4 mostra o espectro Raman de grafeno obtida com um laser em 514 nm. O pico no espectro Raman em $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ é conhecido como banda G e é característico dos materiais grafiticos. Esta banda está relacionada com os fônons E_{2g} : o espalhamento Raman de primeira ordem envolvem apenas os modos vibracionais com vetor de onda $q \approx 0$. As outras bandas no espectro Raman estão associadas aos processos de ordem maior para o vetor de onda $q \neq 0$ [34].

Estes processos de alta ordem podem ser classificados em dois tipos: (i) os modos induzidos por defeito onde um vetor de onda adicional é fornecida pelo espalhamento elástico por defeitos na rede cristalina e, (ii) o processo envolvendo a excitação de dois fônons com vetores de onda opostos, sem a necessidade do espalhamento por defeitos. O primeiro processo da origem a banda D do espectro Raman (indicado na Fig. 2.4). A banda D, observada em todos os materiais grafiticos com defeitos, está associada aos fônons próximos do ponto K . O segundo tipo de processo da origem a banda 2D (também conhecida como G') em $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda é frequentemente utilizada para determinar o número de camadas de grafeno empilhadas [32].

Na descrição da dinâmica dos portadores de carga, mostraremos a importância da contribuição relativa dos modos acústicos e ópticos nos processos de dissipação de energia eletrônica em grafeno.

2.1.3 Propriedades ópticas: absorção e emissão

As propriedades ópticas do grafeno estão diretamente relacionadas com sua estrutura eletrônica. Os estados eletrônicos importantes para as propriedades ópticas do grafeno surgem a partir do elétron adicional no orbital p_z dos átomos de carbono. Estes orbitais se sobrepõem para formar estados ligados e antiligados e correspondem as bandas π . Como resultado da simetria entre as duas subredes que formam a célula unitária, os estados de condução e valência são degenerados nos pontos K e K' na

zona de Brillouin. Próximos desses vales os elétrons se comportam como férmions de Dirac sem massa e possuem degenerescência de 4 em cada vale [35]. Esta degenerescência reflete os graus de liberdade do vale, tanto de spin quanto a degenerescência da banda. A estrutura de bandas em pontos distantes dos pontos K e K' não apresentam dispersão linear, mas existe uma singularidade (um ponto de sela) no ponto M (ver Fig. 2.2) o que torna efeitos excitônicos aparentes.

Principalmente por estas características em sua estrutura eletrônica, o grafeno mostra propriedades ópticas interessantes. Por exemplo, é possível identificar o número de camadas atômicas considerando sua absorção óptica aproximadamente constante na região do visível [36]. A dispersão linear de elétrons de Dirac torna possível realizar aplicações em uma larga banda espectral. Absorção saturável é observada como consequência do bloqueio de Pauli [37] e cargas fora do equilíbrio levam a luminescência quente [38]. Tratamento químico e físico também levam a luminescência [39–41]. Estas propriedades fazem dele um material fotônico e eletrofotônico promissor.

Nesta seção apresentaremos as principais características físicas sobre a absorção e emissão de luz em grafeno. Em particular, como será discutido no Cap. 4, medidas de fotoluminescência quente após excitação por pulsos de femtossegundos podem ser utilizadas para caracterizar a densidade de defeitos em amostra de grafeno. Aqui faremos uma breve revisão sobre a interpretação física da fotoluminescência quente e os principais trabalhos existentes na área.

Absorção óptica

A absorção óptica em grafeno surge a partir de duas distintas contribuições com origem na transição óptica intrabanda e na transição óptica interbanda [42], representadas na Fig. 2.5. A importância relativa das duas contribuições depende da região espectral de interesse. No infravermelho distante a resposta óptica é dominada pela contribuição de cargas livres intrabanda, a qual, com boa aproximação, pode ser descrita pelo modelo de Drude [43]. Na região do infravermelho médio e próximo, a absorção óptica é atribuída primeiramente a transições interbanda [44]. Nesta região

a resposta óptica é aproximadamente independente da frequência e é aproximadamente igual a constante de estrutura fina [45]. Na região espectral do ultravioleta, com transições próximas do ponto de singularidade, a absorção óptica interbanda aumenta bem acima da constante de estrutura fina e exibe características de efeitos excitônicos (ver Fig. 2.6) [46, 47].

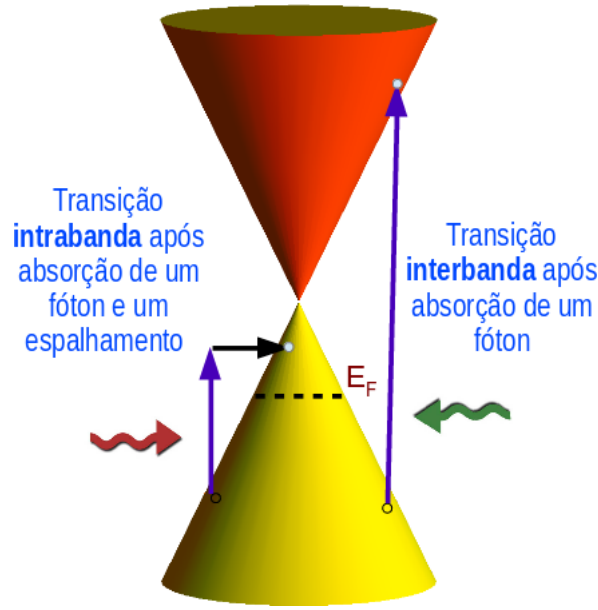


Figura 2.5: Representação das transições ópticas no grafeno dentro da aproximação linear da curva de dispersão. As setas vermelha e verde representam os fótons incidentes enquanto as demais representam a mudança do estado de energia do elétron.

Como a velocidade da luz é aproximadamente 300 vezes maior do que a velocidade de Fermi do grafeno [48], a absorção direta de fótons por uma transição óptica intrabanda não satisfaz a conservação de momento. Para conservar momento um espalhamento adicional deve ocorrer por fônons ou por defeitos. Uma simples descrição da resposta óptica de cargas livres é dado pelo modelo de Drude para condutividade dependente da frequência como descrito na Ref. [48]. Em termos experimentais, espectroscopia de infravermelho distante já foi utilizada para examinar a absorção intrabanda em amostras de grafeno crescidas por CVD apresentados nas medidas realizadas por Kim e coautores [49].

A absorção interbanda surge diretamente da transição óptica de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução. Para o grafeno puro, a temperatura zero, a condutividade óptica no regime de dispersão linear é independente da frequência.

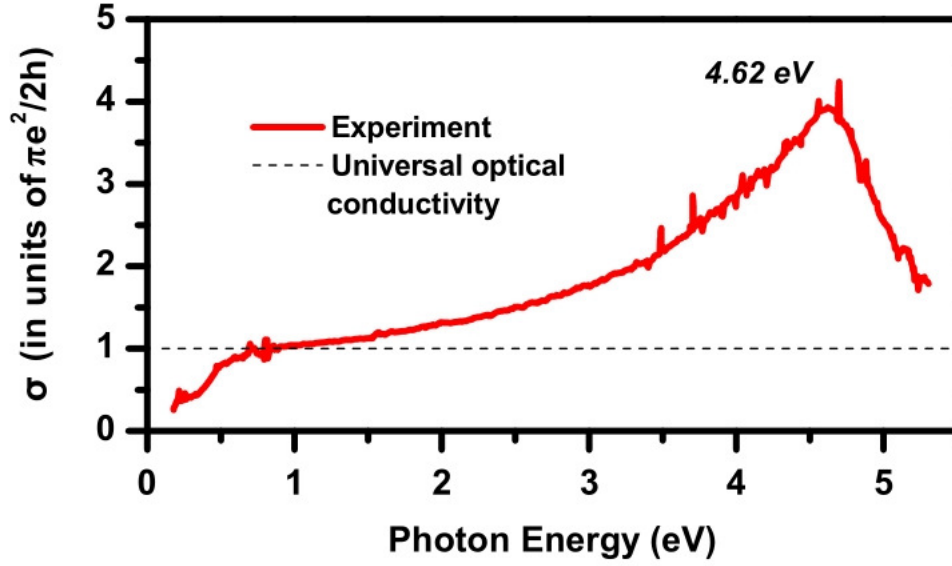


Figura 2.6: Medida da condutividade óptica de uma folha de grafeno entre 0,2 e 5,5 eV com um pico em 4,62 eV. A linha tracejada representa a condutividade óptica constante esperada próximo ao ponto de Dirac (Retirado da Ref. [50]).

A condutância do grafeno é determinada somente por constantes fundamentais dada por $\sigma(\omega) = \pi e^2/2h$ [44, 51]. Esta condutividade corresponde a uma absorbância de $\alpha_{abs}(\omega) = (4\pi/c)\sigma(\omega) = 2,3\%$ [45, 52]. Esta porcentagem é relativamente alta se considerarmos que o grafeno possui apenas uma camada atômica de espessura, ao mesmo tempo, esta porcentagem permite que o grafeno possa ser utilizado como base para telas transparentes em dispositivos.

É observado que o comportamento universal da resposta óptica não se estende por todo o espectro. Abaixo de 0,5 eV a absorbância não mais se comporta como um valor universal e varia de amostra para amostra [52]. Este comportamento surge em função da presença de dopagem não intencional: neste caso o nível de energia de Fermi e a temperatura finita da amostra devem ser considerados [48].

Os efeitos ópticos em grafeno na região do infravermelho e no visível podem ser satisfatoriamente explicados com modelos de uma única partícula sem considerar efeitos de interação de muitos corpos. Correções na absorbância universal devido a efeitos de interação de muitas partículas já foram previstas [53, 54], mas até a presente data, não foi reportado nenhum resultado experimental mostrando estes efeitos para baixas energias. No entanto, a absorção óptica próximo da singularidade no ponto de sela é

explicada em termos de efeitos excitônicos [46, 47, 50]. Na região espectral do ultravioleta, a condutividade óptica exibe um pico assimétrico e expressivo a uma energia de 4,62 eV. Esta discrepância pode ser explicada levando em consideração correções excitônicas para resposta óptica do grafeno próximo ao ponto M na zona de Brillouin. Além disso, a influência da mudança de interações elétron-elétron sobre excítons no ponto de sela tem sido recentemente observado [48]. A análise desses efeitos não produz apenas um modelo para resposta óptica do grafeno, mas também, informações sobre os aspectos fundamentais de efeitos de muitos corpos e a influência da dopagem sobre os mecanismos de relaxação de quasepartículas excitadas.

Emissão de luz

A emissão de luz por transição interbanda é o processo inverso da absorção óptica. Mesmo que na região de dispersão linear o grafeno absorva 2,3 % da luz incidente o processo de emissão não é igualmente eficiente. Isso ocorre devido a diversos processos de relaxação de cargas os quais induzem a perda de energia dos portadores excitados, além é claro, da ausência de gap de energia [55–57]. Ainda assim, é observada a emissão de luz a partir de elétrons termalizados [38, 58] e não termalizados sobre condições apropriadas [59]. Investigar a emissão de luz do grafeno permite-nos compreender a relaxação ultrarrápida e os processos de decoerência.

A Fig. 2.7(a) mostra a transição eletrônica no grafeno quando submetido a excitação com laser contínuo: não é observada nenhuma emissão de luz devido ao forte acoplamento entre elétrons e fônons e baixo número de portadores na banda de condução. Utilizando uma excitação com laser pulsado esta situação muda completamente (Fig. 2.7(b)). Excitando grafeno com pulsos com energia em 1,55 eV (infravermelho próximo) [38] uma emissão de luz é observada estendendo desde a região do visível até o ultravioleta próximo. Ademais, a intensidade integrada sobre a região espectral deslocada para o azul exibe uma dependência não linear com a fluência de excitação [58]. O espectro observado e sua dependência com a fluência pode ser entendido em termos do modelo de emissão térmica: a emissão do grafeno

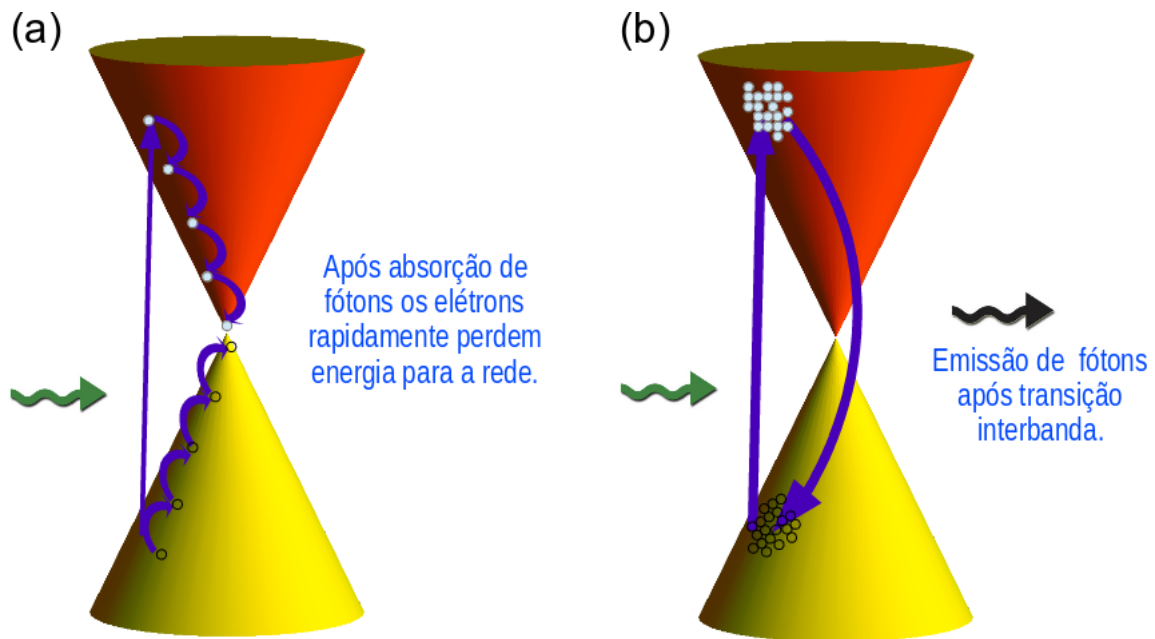


Figura 2.7: Excitação e relaxação eletrônica: (a) A emissão de luz não é observada após excitação com laser contínuo devido ao forte acoplamento elétron-fônon. (b) A fotoluminescência em grafeno é observada após excitação com pulsos de laser. Um pulso de laser concentra muitos fótons em uma certa faixa de energia. Uma vez que a densidade de elétrons fotoexcitados é muito grande a probabilidade de recombinação entre elétrons e buracos também é amplificada.

é espectralmente próximo de um corpo negro ideal. Podemos observar na Fig 2.8(a) o espectro de emissão do grafeno para duas diferentes fluências de excitação. O aumento da energia absorvida leva a um respectivo aumento da temperatura dos elétrons na banda de condução. O gráfico da intensidade de emissão pela fluência absorvida mostra, Fig 2.8(b), que este processo é não linear com expoente de 2,5.

A fotoluminescência não linear do grafeno, após excitação com pulsos de femtossegundos, surge a partir de uma larga distribuição de pares elétron-buraco fora do equilíbrio criados via um rápido espalhamento entre a alta concentração de cargas fotoexcitadas [58]. Embora este efeito já tenha sido observado em outros materiais, a natureza 2D do grafeno e sua não usual estrutura de bandas dramaticamente aumenta a eficiência da fotoluminescência e a largura de banda da emissão.

Além da emissão de luz a partir de elétrons termalizados utilizando pulsos de luz laser, a emissão de fótons por elétrons não termalizados também pode acontecer. Chen e sua equipe [59] conseguiram medir uma larga fotoluminescência com excitação

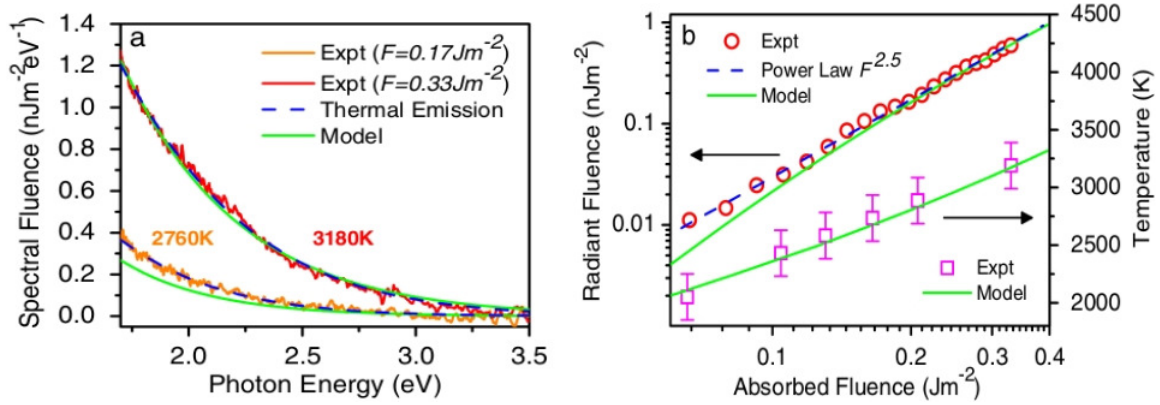


Figura 2.8: A intensidade de fotoluminescência do grafeno após excitação por pulsos de femtossegundos comporta-se como a emissão produzida por um corpo negro. Observando a dependência da fluência absorvida com a fluência radiada podemos perceber que a fotoluminescência quente é um fenômeno não linear (retirada da Ref. [38]).

de laser contínuo controlando o nível de Fermi do grafeno. Neste caso, a emissão deslocada para o azul torna-se completamente proibida e a luminescência de elétrons quentes torna-se possível apenas para fótons com energia menor que duas vezes a energia de Fermi [59].

Muito esforço tem sido dedicado para obter luminescência através de gap de energia induzido. Um dos principais métodos tem sido o corte de folhas de grafeno com o objetivo de produzir fitas ou mesmo pontos quânticos². Luminescência com materiais baseados em grafeno pode agora ser rotineiramente produzida cobrindo as escalas espectrais do infravermelho, visível e ultravioleta [39–41]. De fato, grafeno tem sido utilizado para fabricação de diversos dispositivos ópticos e optoeletrônico³.

Como será mostrado no Cap. 4, estudamos a emissão de luz em grafeno através de imagens da intensidade de fotoluminescência após excitação com pulsos de femtossegundos. Nós observamos que a intensidade de fotoluminescência decresce com o aumento da densidade de defeitos.

²Nanofitas de grafeno tem sido produzidas com uma variedade de gaps de energia [60], mas, até o momento, nenhuma fotoluminescência destas folhas foi reportada

³Veja a Ref. [35] para uma descrição detalhada

2.1.4 Processo de supercolisões

A perda de energia de elétrons que se encontram fora do equilíbrio termodinâmico depende das características de cada material. A dinâmica dos portadores de carga pode ser influenciada por uma série de fatores como as vibrações da rede cristalina, a presença de defeitos estruturais, a posição do nível de Fermi, a presença (ou ausência) de gap de energia, etc. Dessa forma, ao estudar um material com o intuito de utilizá-lo como base para alguma aplicação tecnológica, ou mesmo para conhecimento de suas características fundamentais, é necessário entender e dominar como um estado eletrônico evolui com o tempo. Conhecer os mecanismos de perda de energia dos elétrons é um problema central no campo da física da matéria condensada.

Uma vez que o elétron ocupa um estado excitado à interação com outras partículas ou quasepartículas deve sempre satisfazer duas condições básicas: a conservação de energia e momento linear. Por exemplo, um elétron movendo-se no espaço livre não pode emitir um fóton sem transferir momento para um terceiro corpo [61]. Em um material, os processos de relaxação ou perda de energia restringem-se a aqueles disponíveis no espaço de fase respeitando regras de seleção.

Em grafeno não é diferente. Neste caso a dinâmica de elétrons fora do equilíbrio torna-se particularmente interessante porque, diferente de um semicondutor com banda parabólica, os elétrons movem-se com velocidade constante v_F enquanto dissipam energia emitindo fônons. Estes elétrons, na banda de condução, primeiro experimentam o processo de espalhamento elétron-elétron [62]. Depois, dissipam energia emitindo fônons ópticos com energia ($\hbar\omega_{op}$) da ordem de ~ 200 meV [63,64]. Para elétrons com energia abaixo desse limite a conservação de momento restringe que apenas fônons acústicos (com energia ~ 4 meV) sejam emitidos [65,66]. Como consequência, elétrons fotoexcitados termalizam após dezenas de femtossegundos e resfriam completamente em um intervalo da ordem de picossegundos.

Todavia, recentemente, Song e colaboradores [9] desenvolveram um modelo prevendo que os elétrons poderiam dissipar energia de maneira mais eficiente se a condição de conservação de momento fosse satisfeita adicionando o efeito do espalhamento in-

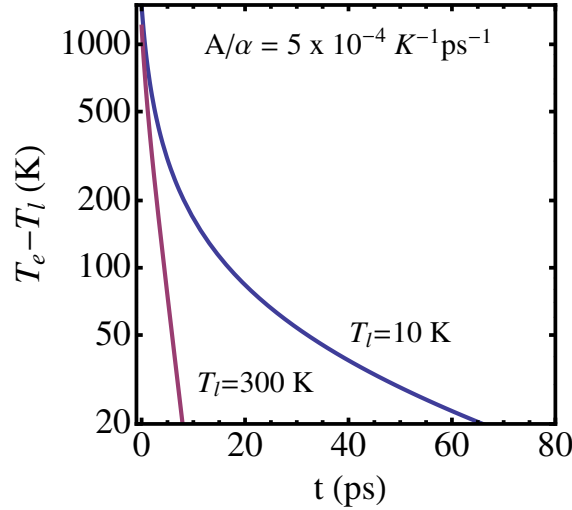


Figura 2.9: Transiente de temperatura ($T_e - T_l$) em função do tempo para T_l igual a 10 K e 300 K em escala logarítmica.

duzido por defeitos na rede cristalina. O processo de espalhamento entre elétron, fônon acústico e defeito foi chamado de *supercolisões*. No processo de supercolisões a taxa de perda de energia dos elétrons é proporcional ao cubo da temperatura, $H = A(T_e^3 - T_l^3)$, em que A é o coeficiente de proporcionalidade associado com a quantidade de defeitos no grafeno e T_l é a temperatura da rede cristalina. A taxa de relaxação de energia dos elétrons é dada por [10, 67]:

$$\frac{dE}{dt} = C \frac{dT_e}{dt} = E_{in} - H, \quad (2.2)$$

sendo E_{in} é a energia absorvida pelos elétrons excitados e C é a capacidade térmica. Deste de a capacidade térmica do grafeno é proporcional a temperatura, $C = \alpha T_e$ a taxa de variação de temperatura devido ao processo de supercolisões será:

$$\frac{dT_e}{dt} = -\frac{H}{\alpha T_e} = -\frac{A}{\alpha} \frac{T_e^3 - T_l^3}{T_e}, \quad (2.3)$$

cuja a solução é,

$$T_e(t) = \frac{T_0}{1 + t/\tau_0}, \quad \text{para } T_e(t) \gg T_l \quad (2.4)$$

$$T_e(t) = T_l + (T_0 - T_l)e^{-t/\tau_1}, \quad \text{para } T_e(t) - T_l \ll T_l \quad (2.5)$$

sendo T_0 a temperatura inicial dos elétrons e $1/\tau_0 = (A/\alpha)T_0$ e $1/\tau_1 = (3A/\alpha)T_1$. A Figura 2.9 mostra como o transiente temperatura dos elétrons evolui seguindo o resultado obtido pela Eq. 2.3 para valores de temperatura da rede de 10 K e 300 K e $T_0 = 1500$ K.

A taxa de espalhamento A/α é função do livre caminho médio (*mean free path*, L) dada por [9]:

$$\frac{A}{\alpha} = \frac{6\zeta(3)}{\pi^2} \frac{\lambda}{k_F L} \frac{k_B}{\hbar}, \quad (2.6)$$

em que a constante de acoplamento elétron-fônon é $\lambda = (D^2/2\rho v_s^2)(E_F/2\pi(\hbar v_F)^2)$ e ζ é a função zeta de Riemann⁴. $\rho = 7,6 \times 10^{-7} \text{ kgm}^{-2}$ é densidade de massa do grafeno, $v_F = 1,1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ é a velocidade de Fermi, $v_s = 2,1 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$ a velocidade do som para fônons acústicos.

No Capítulo 4, mostraremos como A/α ou o potencial de deformação D podem ser estimados considerando que L seja escrito como a distância média entre defeitos em grafeno (L_D), um parâmetro empírico obtido através do espectro Raman de grafeno.

Identificar os processos de dissipação de energia para entender como a temperatura dos elétrons evolui com o tempo é fundamental para descrever tanto fenômenos de transporte elétrico quanto fenômenos optoeletrônicos. O processo de supercolisões mostra que este canal de perda de energia precisa sempre ser considerado a menos que o grafeno encontre-se em uma situação química (estando suspenso com estrutura cristalina ideal).

Uma vez identificado todos os processos de ganho e perda de energia podemos naturalmente modelar a dinâmica das partículas em termos de *equações de taxa* onde cada distribuição de partículas será descrito por uma função de distribuição de férmions ou bósons apropriada. Até o presente momento o modelo mais completo para descrever a dinâmica de elétrons considerando acoplamento com fônons e o processo de supercolisões é o proposto por Johannsen e colaboradores [68] utilizado para descrever os resultados obtidos através de medidas de *time- and angle-resolved photoemission spectroscopy - TR-ARPES*. Neste modelo é considerada a existência de três tempera-

⁴A função zeta de Riemann pode ser expressa como $\zeta(n) = \sum_{k=1}^{\infty} 1/k^n$.

turas diferentes no sistema: a temperatura dos elétrons T_e , a temperatura dos fônons ópticos T_p e a temperatura da rede cristalina ou fônons acústicos T_l . Desta forma, é obtido três equações diferenciais acopladas [68]:

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{S(t)}{\beta} - \frac{\lambda_1 g [\mu(T_e)] \Omega^3 n_e - n_p}{\hbar C_e} - 9,62 \frac{\lambda_2 g [\mu(T_e)] k_B^3 T_e^3 - T_l^3}{\hbar k_F L C_e} - \pi \lambda_2 \hbar g [\mu(T_e)] k_F^2 v_s^2 k_B \frac{T_e - T_l}{C_e}, \quad (2.7)$$

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{C_e}{C_p} \left\{ \frac{\lambda_1 g [\mu(T_e)] \Omega^3 n_e - n_p}{\hbar C_e} \right\}, \quad (2.8)$$

$$\frac{dT_l}{dt} = \frac{C_e}{C_l} \left\{ 9,62 \frac{\lambda_2 g [\mu(T_e)] k_B^3 T_e^3 - T_l^3}{\hbar k_F L C_e} + \pi \lambda_2 \hbar g [\mu(T_e)] k_F^2 v_s^2 k_B \frac{T_e - T_l}{C_e} \right\}, \quad (2.9)$$

em que, C_e , C_p e C_l são as capacidades térmicas; λ_1 e λ_2 são as constantes de acoplamento elétron-fônon para fônons ópticos e acústicos, respectivamente (nas simulações da Ref. [68] foram utilizados $\lambda_1 = 0,033$ e $\lambda_2 = 0,010$); $\Omega = 200$ meV é a energia dos fônons ópticos; n_p e n_e são as funções de distribuições para elétrons e fônons respectivamente; $g [\mu(T_e)]$ é a densidade de estados para um potencial químico $\mu(T_e)$; L é o livre caminho médio para elétrons em grafeno e $v_s = 2,1 \times 10^4$ m/s é a velocidade do som e k_F é o vetor de onda de Fermi. O primeiro termo da Eq. 2.7 mostra que o acréscimo de energia, o aquecimento, será dado por pulso de laser $S(t) = (F/\sigma\sqrt{2\pi})e^{-t^2/2\sigma^2}$, em que $F = 3 \times 10^{-6}$ J/cm² é a fluência do pulso incidente e $\sigma = t_{FWHM}/2,3548$ é largura do pulso sendo $t_{FWHM} = 140$ fs. $\beta = 2,1 \times 10^{-9}$ JK⁻¹cm⁻² é uma constante: apesar de possuir dimensões de capacidade térmica, β não é de fato uma capacidade térmica uma vez que esta quantidade não pode ser bem definida no instante de incidência do pulso pois, neste instante, o sistema encontra-se completamente fora do equilíbrio.

Os elétrons excitados perdem energia através do acoplamento com os fônons ópticos (segundo termo da Eq. 2.7) ou através do acoplamento com fônons acústicos envolvendo supercolisões ou não (os dois últimos termos em Eq. 2.7). As correspondentes equações para T_p e T_l descrevem como estes dois subsistemas aquecem pela energia perdida pelo subsistema eletrônico.

A capacidade térmica para elétrons em grafeno em função da temperatura será [69]:

$$C_e = \frac{2\pi E_F k_B T_e}{3 (\hbar v_F)^2} \quad (2.10)$$

A capacidade térmica dos fônons pode ser separada nas duas contribuições: $C_f = C_p + C_l$, em que C_p é obtido utilizando o modelo de Einstein através da relação $C_p = 3(\Omega/A)dn_p/dT$. Como a capacidade térmica dos fônons já é bem estabelecida [70], podemos obter C_l considerando,

$$C_f = \frac{9\zeta(3)k_B^3 T^2}{\pi(\hbar v_s)^2}. \quad (2.11)$$

Podemos perceber que a contribuição do calor específico dos fônons é similar ao calor específico dos elétrons em grafeno [71,72]. De fato, o comportamento de C_f para o grafeno isolado deve ser linear para baixas temperaturas quando os modos ZA são dominantes. Com o aumento da temperatura o ocorre uma transição para $C_f \propto T^2$ devido aos fônons LA e TA (com bandas lineares) [73].

A Fig. 2.10 mostra a variação temporal da temperatura dos elétrons obtido resolvendo as equações acopladas acima utilizando $L=5$ nm e temperatura inicial de 300 K (linha contínua). A curva pontilhada mostra a variação de temperatura na ausência do processo de supercolisões.

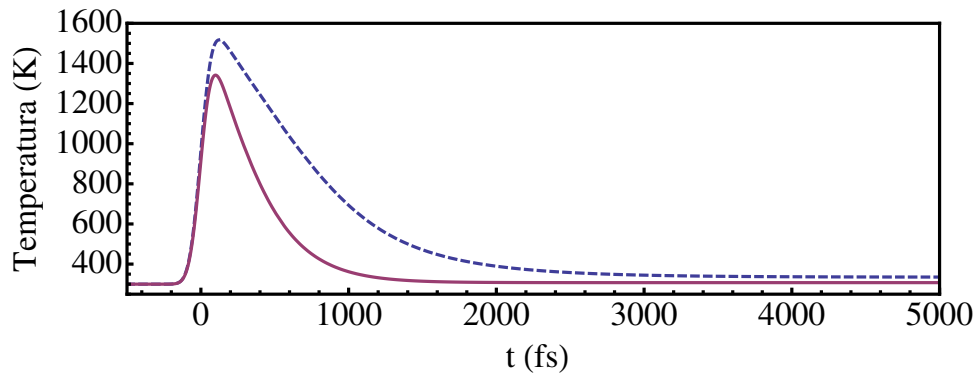


Figura 2.10: Temperatura eletrônica em função do tempo obtido através do modelo de três temperaturas. Podemos observar como a dinâmica é afetada com (linha contínua) e sem (linha pontilhada) o efeito das supercolisões.

Uma vez conhecida $T_e(t)$ podemos utilizar a função de distribuição Fermi-Dirac

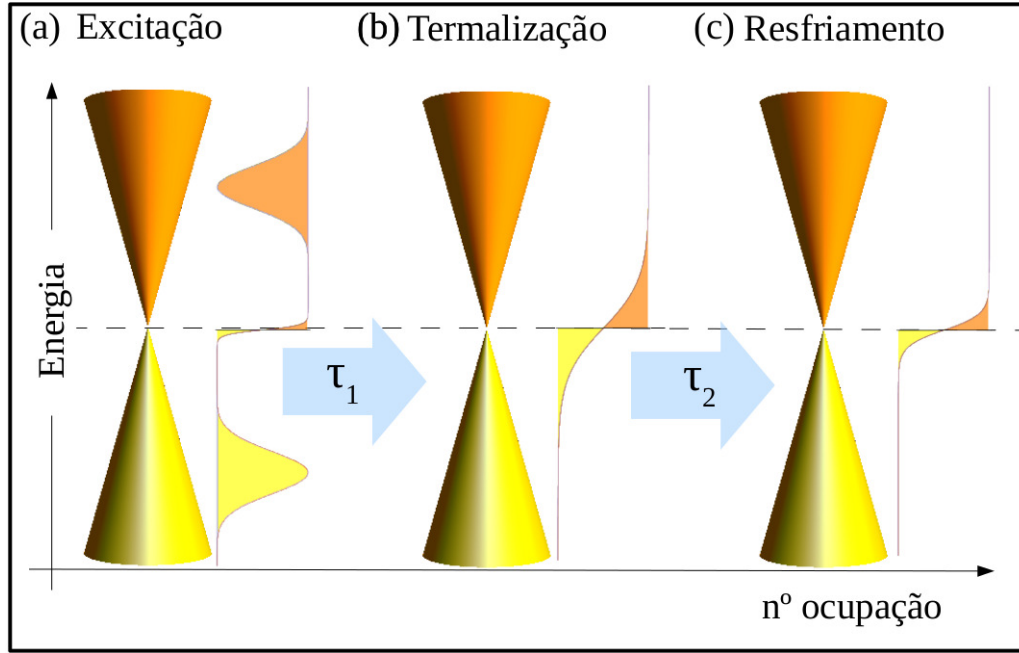


Figura 2.11: Representação da distribuição de portadores durante os três processos: (a) excitação, (b) termalização e (c) resfriamento.

e reescrever grandezas macroscópicas (acessíveis diretamente via experimentos como condutividade elétrica, térmica, absorvância, etc.) para criar modelos baseados na ocupação dos portadores de carga em função do tempo.

O processo como um todo desde a excitação ao equilíbrio com a temperatura ambiente é ilustrado na Fig. 2.11. Elétrons e buracos são distribuídos nas respectivas bandas ocupando estados definidos pela energia e largura de banda do pulso incidente. Em poucos femtossegundos (τ_1) os portadores de carga são termalizados sendo distribuídos a certa temperatura maior que a temperatura da rede cristalina. A termalização é dominada pelo processo de espalhamento elétron-elétron incluindo processos de multiplicação de portadores [62]. Após esta etapa os portadores continuam perdendo energia para os fônons iniciando o processo de resfriamento. Após centenas de femtossegundos (τ_2) o equilíbrio térmico será atingido levando o sistema ao estado inicial anterior a excitação.

A Fig. 2.11 serve apenas para ilustrar todo o processo. Uma análise mais quantitativa pode ser realizada considerando uma distribuição de elétrons a uma temperatura T_e dada pela distribuição Fermi-Dirac $f(E)$. O número de ocupação (densidade de

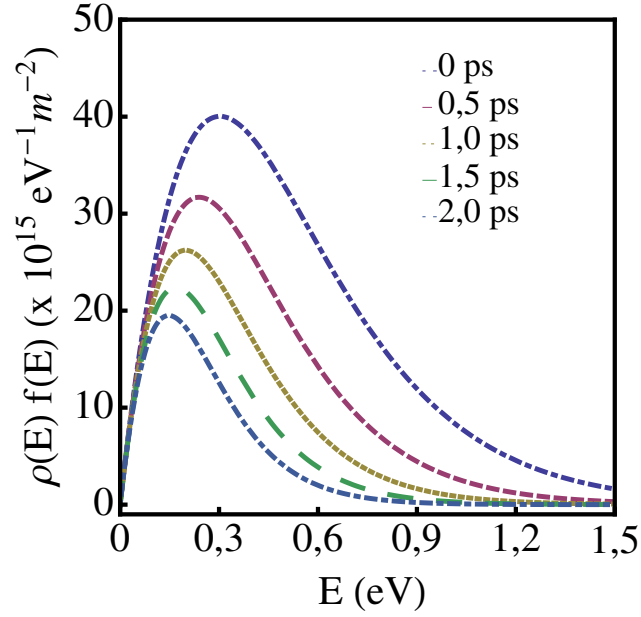


Figura 2.12: Evolução temporal da densidade de elétrons por unidade de energia, por unidade de área considerando a dissipação de energia via processo de supercolisões. A seta indica a sentido da evolução.

elétrons por unidade de energia, por unidade de área) será uma função do tempo dada pelo produto de $f(E)$ com densidade de estados do grafeno $\rho(E)$. A Fig. 2.12 mostra como o número de ocupação em função da energia evolui com o tempo considerando $T_e(t)$ dado pela solução da Eq. 2.3. A Fig. 2.13 mostra como esta dinâmica, a ocupação de um determinado estado de energia, é afetada com a densidade de defeitos (diminuindo o livre caminho médio). O modelo de supercolisões mostra um menor número de portadores ocupando um determinado estado de energia com o aumento da densidade de defeitos em grafeno.

Em um semicondutor, ao contrário do grafeno, a presença de defeitos não necessariamente leva a uma diminuição do tempo de ocupação dos estados excitados. É comum observar, por exemplo, o efeito de defeitos pontuais atuando como centros de armadilhamento de cargas produzindo o efeito contrário ao observado em grafeno [74, 75]. A seguir mostraremos como o processo de supercolisões altera a transmissão diferencial óptica do grafeno.

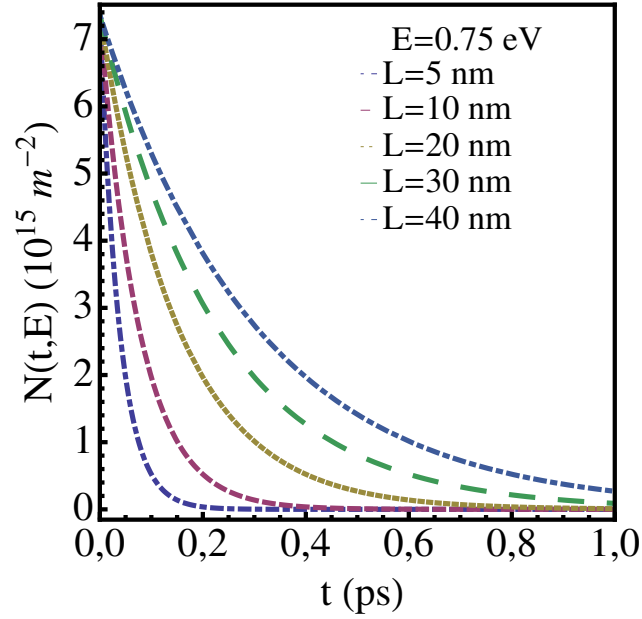


Figura 2.13: Evolução temporal do número de portadores ocupando o estado de energia $E = 0,75$ eV para diferentes valores de L . Podemos observar que quanto menor é o livre caminho médio mais rapidamente o estado é desocupado.

2.1.5 Transmissão óptica diferencial

No Cap. 3 descreveremos como a medida de espectroscopia de bombeio e prova fornece diretamente dados sobre a transmissão óptica diferencial. Nesta seção mostraremos que esta grandeza pode ser escrita em termos da função de distribuição levando em consideração que a amostra sofre um transiente de absorção após a incidência de radiação.

Para calcular a absorção devido a transição interbanda π - π^* consideramos que o coeficiente de absorção $\alpha_{abs}(\omega)$ seja definido como a potência absorvida a partir do feixe incidente por unidade de volume dividido pelo fluxo de energia eletromagnética incidente [76]:

$$\alpha_{abs}(\omega) = \frac{(\hbar\omega) \times \text{número de transições/unidade de volume/unidade de tempo}}{\text{fluxo incidente}} \quad (2.12)$$

Desta forma, após a incidência de um feixe de luz a probabilidade de transição

por unidade de volume por unidade de tempo é dada pela *Regra de Ouro de Fermi*,

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ij}|^2 \rho(\hbar\omega). \quad (2.13)$$

em que $\hbar\omega$ é a energia do fóton. No regime de dispersão linear do grafeno, $E = \hbar v_F k$, a densidade de estados é dada por $\rho(E) = E/(2\pi\hbar^2 v_F^2)$ [16, 77]. Para considerar o processo de absorção a temperatura finita, incluiremos a função de distribuição de Fermi para representar a ocupação dos estados à temperatura finita:

$$f(E_v) [1 - f(E_c)] - f(E_c) [1 - f(E_v)] = f(E_v) - f(E_c). \quad (2.14)$$

O primeiro termo do lado esquerdo representa o processo de absorção o qual depende da banda de valência estar inicialmente cheia e a banda de condução inicialmente vazia. O segundo termo representa o processo inverso, ou seja, o processo de emissão o qual ocorre apenas se existirem estados ocupados na banda de condução e estados vazios na banda de valência. A matriz transição de férmions de Dirac H_{ij} de um estado inicial i para um estado j é escrita em termos da interação com o campo eletromagnético, onde o Hamiltoniano total é dado por [45],

$$H = v_F \hat{\sigma} \cdot \mathbf{p} = v_F \hat{\sigma} \cdot \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) = H_0 + H_{int}, \quad (2.15)$$

sendo H_0 o Hamiltoniano para quasepartículas de Dirac 2D e $H_{int} = v_F \hat{\sigma} \cdot \frac{e}{c} \mathbf{A}$ o Hamiltoniano que representa a interação com o campo eletromagnético. Assim, realizando uma média sobre todos os estados iniciais e finais e levando em consideração a degenerescência dos vales, com o potencial vetor dado por $\mathbf{A} = (ic/\omega)\mathbf{E}$, obtemos [45]:

$$|H_{ij}|^2 = \frac{1}{8} e^2 v_F^2 \frac{|\mathbf{E}|^2}{\omega^2}. \quad (2.16)$$

O fluxo eletromagnético é calculado a partir do vetor de Poynting $\langle \mathbf{S} \rangle = (c/8\pi) |\mathbf{E}|^2$. Logo, utilizando a Eq. (2.12) o coeficiente de absorção de um fóton com energia $\hbar\omega$

em uma camada de grafeno será:

$$\begin{aligned}\alpha_{abs}(\omega) &= \frac{(\hbar\omega) \times \left(\frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{8} e^2 v_F^2 \frac{|\mathbf{E}|^2}{\omega^2}\right) \times \rho(\hbar\omega/2)}{\frac{c}{8\pi} |\mathbf{E}|^2} \times (f(-\hbar\omega/2) - f(\hbar\omega/2)), \\ \alpha_{abs}(\omega) &= \pi\alpha \times (f(-\hbar\omega/2) - f(\hbar\omega/2)),\end{aligned}\tag{2.17}$$

em que $\alpha = e^2/(\hbar c)$ é a constante de estrutura fina. Se a intensidade do feixe de excitação for fraca, onde os portadores de carga realizam um rápido decaimento interbandas, é razoável aproximar $f(-\hbar\omega/2) \approx 1$ e $f(\hbar\omega/2) \approx 0$. Desta forma, a Eq. (2.17) remete o caráter universal da absorção do grafeno a qual é independente de qualquer parâmetro do material: $\alpha_{abs} = \pi\alpha$ [45]. Este resultado mostra que o grafeno absorve $\approx 2,3\%$ da luz incidente deste que a aproximação de dispersão linear ainda seja válida [50].

Como a refletância do grafeno é $R \ll 1$ [52], a transmitância da luz incidente será,

$$\mathcal{T}(\omega) = 1 - \alpha_{abs}(\omega).\tag{2.18}$$

Na medida de bombeio e prova a transmissão diferencial é obtida como a diferença entre a intensidade da luz transmitida pelo feixe de prova antes e após a presença do feixe de bombeio. Desta forma, a função de distribuição $f(E)$ é uma função intrínseca do tempo. Sem a presença do feixe de bombeio a distribuição de portadores de cargas evolui para um estado de equilíbrio termodinâmico a temperatura finita que é descrito pela função de distribuição de Fermi-Dirac,

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}.\tag{2.19}$$

Por outro lado, como os estados eletrônicos inicialmente ocupados estão altamente fora do equilíbrio, $f(E, t)$ não necessariamente é uma distribuição de Fermi-Dirac.

A transmissão diferencial medida para energia do feixe probe $\hbar\omega_p$ é obtida utilizando as Eq. (2.17) e (2.18) [62, 78]:

$$\frac{\Delta\mathcal{T}(\omega_p, t)}{\mathcal{T}_0(\omega_p)} = \pi\alpha \{ [f(\hbar\omega_p/2, t) - f_0(\hbar\omega_p/2)] - [f(-\hbar\omega_p/2, t) - f_0(-\hbar\omega_p/2)] \}. \quad (2.20)$$

A Eq. (2.20) mostra que a evolução temporal da transmissão diferencial é regida pela distribuição de portadores ao longo do tempo. Para entender como ocorre a evolução temporal da distribuição de cargas em grafeno, é possível utilizar o formalismo descrito pela Equação de Boltzman o qual permite modelar os processos em um nível microscópico baseado em primeiros princípios [62]. No entanto, podemos utilizar a função de distribuição de Fermi-Dirac e rescrever a Eq. (2.20) como [67, 79]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mathcal{T}(\epsilon_p, t)}{\mathcal{T}_0(\epsilon_p)} = \pi\alpha_f \left\{ \tanh\left(\frac{\epsilon_p + 2\mu}{4k_B T_l}\right) + \tanh\left(\frac{\epsilon_p - 2\mu}{4k_B T_l}\right) \right. \\ \left. - \tanh\left(\frac{\epsilon_p + 2\mu}{4k_B T_e(t)}\right) - \tanh\left(\frac{\epsilon_p - 2\mu}{4k_B T_e(t)}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Considerando que a temperatura dos portadores de carga seja regida pelo modelo de supercolisões (Eq. 2.4), então finalmente obtemos [80]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mathcal{T}(\epsilon_p, t)}{\mathcal{T}_0(\epsilon_p)} = \pi\alpha_f \left\{ \tanh\left(\frac{\epsilon_p + 2\mu}{4k_B T_l}\right) + \tanh\left(\frac{\epsilon_p - 2\mu}{4k_B T_l}\right) \right. \\ \left. - \tanh\left(\frac{(\epsilon_p + 2\mu)(1 + \frac{A}{\alpha}T_0 t)}{4k_B T_0}\right) - \tanh\left(\frac{(\epsilon_p - 2\mu)(1 + \frac{A}{\alpha}T_0 t)}{4k_B T_0}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

A Fig. 2.14 mostra o decréscimo da transmissão diferencial óptica em função do tempo considerando o resfriamento eletrônico devido ao processo de supercolisões (Eq. 2.22). A taxa de decaimento do sinal óptico depende diretamente da densidade de defeitos no material. A Eq. 2.22 será utilizada para ajustar os dados obtidos através de medidas de bombeio e prova em que A/α será o parâmetro a ser encontrado com o ajuste.

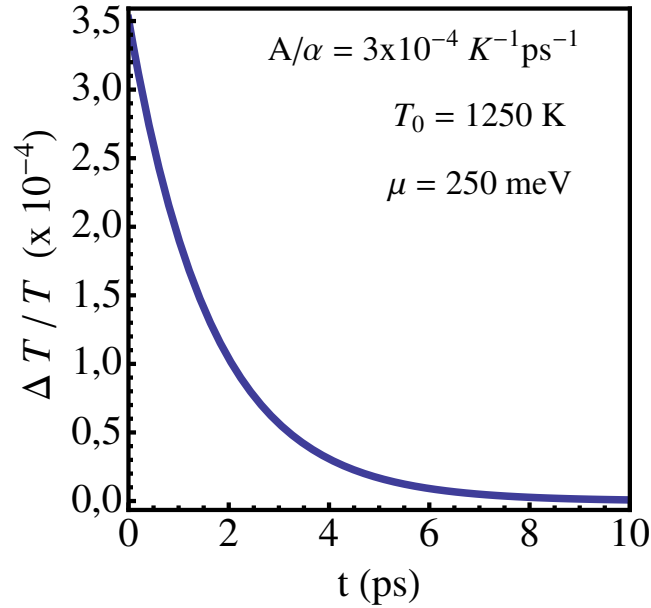


Figura 2.14: Transmissão diferencial em função do tempo.

2.2 Molibdenita e suas características

De maneira similar ao grafeno, existem diversos outros materiais cuja ligação interatômica dos elementos de uma camada é mais forte do que a força de interação entre camadas permitindo a esfoliação de camadas atômicas finas. Esta característica é observada em diversos materiais como os metais de transição dicalcogenetos (MTDCs). MTDCs são um classe de materiais com fórmula química MX_2 , onde M é um elemento metal de transição do grupo IV (Ti, Zr, Hf, etc.), grupo V (V, Nb, ou Ta) ou grupo VI (Mo, W, etc.), e, X é um calcogeneto (S, Se ou Te). Estes materiais formam estruturas em camadas da forma X-M-X com o átomo calcogeneto em dois planos hexagonais separados por um plano do átomo metal de transição como mostra a Figura 2.15.

Embora os MTDCs já tenham sido estudados por décadas, somente recentemente, com os avanços em caracterização de nanomateriais e fabricação de dispositivos, iniciou-se a utilização de suas monocamadas nos campos da nanoeletrônica e optoeletrônica. Monocamadas de MTDCs como MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 possuem gaps de energia direto permitindo aplicações em dispositivos eletroluminescentes, transistores e fotodetectores. A dependência das propriedades dos MTDCs com o número de camadas

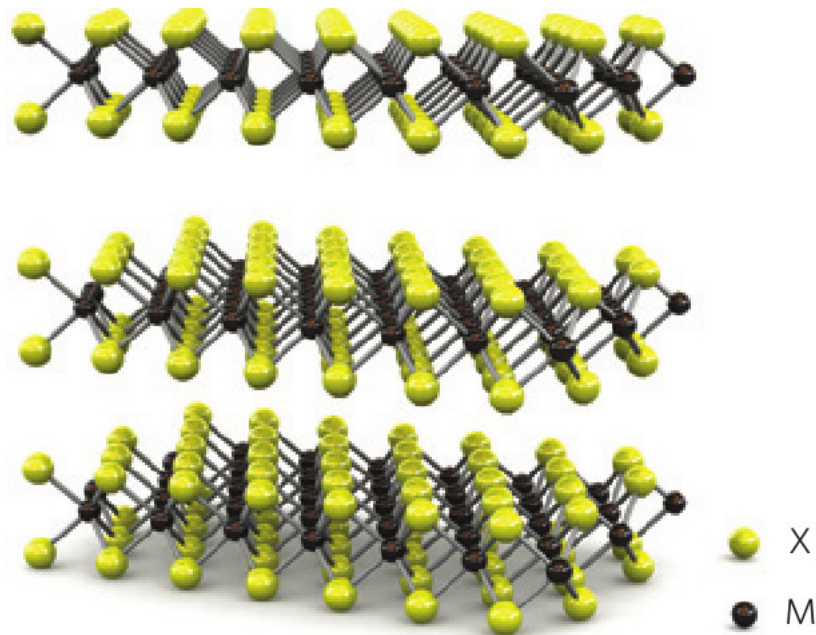


Figura 2.15: Representação esquemática tridimensional de uma típica estrutura MX_2 com o átomo calcogeneto em amarelo (X) e o átomo metal (M) em preto. Neste tipo de estrutura a força de interação entre camadas é fraca permitindo que o material seja esfoliado (Retirado da Ref. [81]).

tem despertado os mais diversos interesses nestes materiais.

Nesta tese iremos destacar apenas algumas propriedades de poucas camadas de dissulfeto de molibdênio ou molibdenita (MoS_2) limitando-nos no que se refere a resposta óptica não linear deste material.

Os primeiros trabalhos sobre poucas camadas de molibdenita foram publicados destacando uma característica particularmente interessante: é observada uma transição de gap de energia indireto para direto quando seu volume é reduzido para uma monocamada [22]. O gap de energia direto de 1,8 eV, como ilustrado na Figura 2.16(d), permite que uma monocamada de molibdenita emita luz de maneira muito mais eficiente [21]. A estrutura eletrônica de MoS_2 também permite excitar portadores de carga de maneira seletiva pelo modo de polarização da luz incidente: efeito conhecido como dicroísmo circular [82, 83].

Também no que se refere as suas propriedades, molibdenita tem surpreendido por apresentar resposta óptica não linear dependente do número de camadas empilhadas [85, 86]. Nós observamos que o empilhamento de n camadas do MoS_2 possui

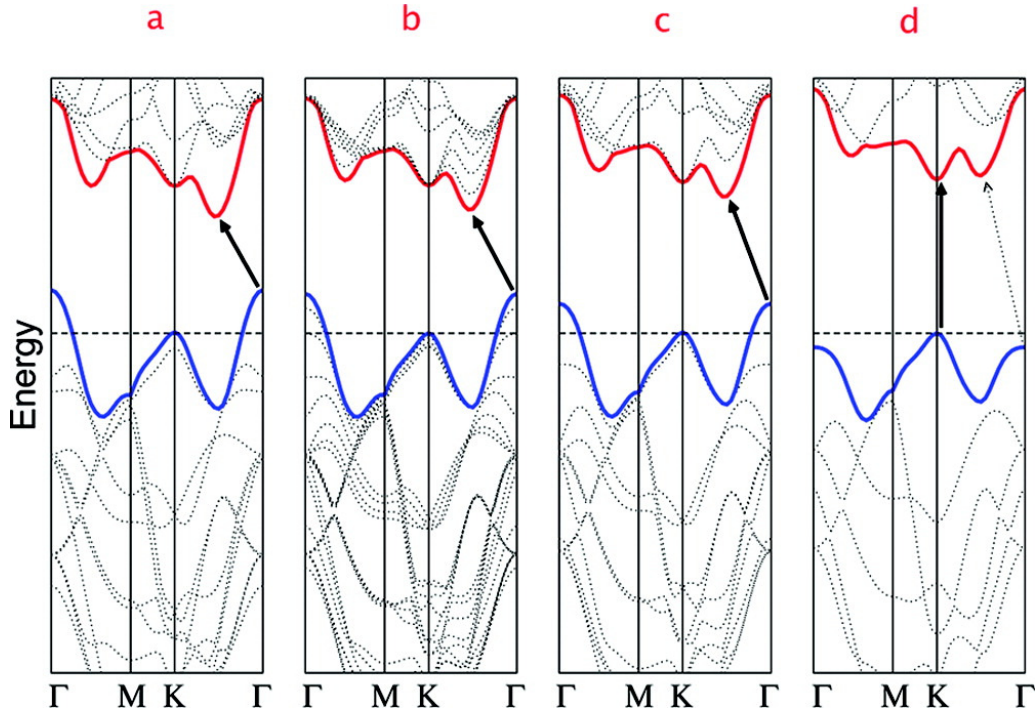


Figura 2.16: Estrutura de bandas do MoS_2 para (a) várias camadas (b) quatro camadas (c) duas camadas e (d) uma única camada. As setas sólidas indicam a transição de menor energia (Retirado da Ref. [84]).

resposta óptica não linear de segunda ordem apenas para um n ímpar de camadas empilhadas [85]. A próxima subseção é dedicada para mostrar como é possível induzir um sinal óptico com o dobro da frequência do sinal óptico incidente.

2.2.1 Geração de segundo-harmônico em MoS_2

Uma das mais importantes aplicações de lasers pulsados é a produção de feixes luminosos de alta potência. Um típico pulso ultracurto de um laser oscilador possui apenas alguns nanojoules de energia retido em um curto intervalo de dezenas de femtossegundos levando a uma potência de pico de $\approx 10^4$ W. Se este feixe estiver focado em uma área de alguns microns quadrados, a intensidade produzida atingirá cerca de 10^{12} W/cm² podendo aumentar por um fator de 10^6 em sistemas de laser com amplificadores de intensidade.

Este é o principal motivo pelo qual lasers pulsados são utilizados para explorar efeitos decorrentes de suas altas intensidades enquadrando-se como uma importante ferramenta no âmbito da óptica não linear. Um desses efeitos, é a geração de segundo-

harmônico, GHS (do inglês: *second-harmonic generation*), o qual permite gerar um feixe de luz com o dobro da frequência do feixe que o originou. Um dos principais interesses neste campo é entender o comportamento da interação entre uma fonte de luz intensa e um material, onde por consequência, a resposta do material será uma função não linear do campo eletromagnético aplicado. Para compreender, a um nível elementar, a propagação do campo eletromagnético em um meio com resposta não linear é requerido tanto o entendimento das equações de Maxwell não lineares, quanto os mecanismos associados a resposta não linear do meio dentro do âmbito da mecânica quântica. Nesta tese, iremos limitar a descrição dos efeitos ópticos não lineares apenas ao fenômeno de GSH. Como veremos a seguir, este tipo de fenômeno permite obter informações básicas referentes à simetria do meio de interação.

A interação entre uma onda eletromagnética e um meio material é governada pelas equações de Maxwell [87, 88]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho, \quad (2.23)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.24)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.25)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}. \quad (2.26)$$

Por simplicidade, iremos considerar que o material: (i) tenha permeabilidade unitária, ou seja, $\mathbf{B} = \mathbf{H}$; e (ii) não possua carga e corrente livres, $\rho = 0$ e $\mathbf{J} = 0$. O campo \mathbf{D} está relacionado com o campo elétrico \mathbf{E} através da equação,

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad (2.27)$$

em que \mathbf{P} é a polarização do meio não linear. Com as equações acima podemos encontrar uma equação de onda inhomogênea que descreve a propagação do campo elétrico no meio material dada pela expressão:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (2.28)$$

Assim, nesta equação, a polarização \mathbf{P} associada com a resposta não linear do material é interpretada como uma fonte para o próprio campo elétrico. Nos processos não lineares, \mathbf{P} é uma função do campo elétrico incidente e assim, por simplicidade, podemos expandir em potências de \mathbf{E} onde cada componente da polarização P_k ($k = x, y, z$) é dada por:

$$P_k = \epsilon_0 \left(\chi_{ik}^{(1)} E_i + \chi_{ijk}^{(2)} E_i E_j + \chi_{ijkl}^{(3)} E_i E_j E_l + \dots \right), \quad (2.29)$$

em que $\chi^{(n)}$ é o tensor suscetibilidade elétrica de ordem n e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. O primeiro, segundo e o terceiro termos representam a polarização linear, a polarização não linear de segunda ordem e terceira ordem, respectivamente. Para aplicações práticas é comum considerar apenas um processo óptico de ordem n . Por exemplo, se considerarmos apenas o processo de ordem 2 a polarização não linear será expressa apenas como,

$$P_k^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) E_i(\omega) E_j(\omega). \quad (2.30)$$

Neste caso, escrevendo o campo elétrico de frequência ω como $E_i(\omega) = \mathbb{E}_i(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + c.c.$, resultará em uma polarização não linear de segunda ordem dada por:

$$P_k^{(2)}(2\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) \left[\mathbb{E}_i(\mathbf{r})\mathbb{E}_j(\mathbf{r})e^{-i2\omega t} + \mathbb{E}_i(\mathbf{r})\mathbb{E}_j^*(\mathbf{r}) + c.c. \right]. \quad (2.31)$$

Esta expressão mostra que a polarização não linear de segunda ordem possui uma componente que oscila com o dobro da frequência do campo elétrico incidente, também conhecido como segundo-harmônico. $P_k^{(2)}$ também contém uma componente de frequência zero: um efeito conhecido como retificação óptica [89]. Um aspecto importante da simetria da expansão de Taylor acima é que todos os coeficientes pares devem desaparecer em meios materiais com simetria de inversão. A explicação é simples: realizando a operação $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ no meio com simetria de inversão (ou seja, invertendo a direção do campo elétrico aplicado), suas propriedades físicas devem per-

manecer imutáveis e portanto esta operação deve mudar o sinal do respectivo vetor polarização $\mathbf{P} \rightarrow -\mathbf{P}$. Isso apenas é possível quando $\chi^{(n)} = 0$ para todo n par. Logo materiais isotrópicos, e soluções cuja as moléculas possuem uma orientação aleatória, não apresentam efeitos não lineares para n par. Como a maioria dos materiais têm simetria de inversão, GSH é observada em uma classe muito específica de cristais não lineares.

O tensor $\chi^{(n)}$ contém todas as informações referentes as propriedades do meio material como simetrias, estrutura de bandas, etc. $\chi^{(n)}$ pode ser expressa utilizando teorias fenomenológicas ou através de teoria microscopia onde ressonâncias, absorção, etc., podem ser considerados [89]. Em relação a simetria do tensor suscetibilidade vários aspectos físicos devem ser levados em consideração. Adiante descreveremos os efeitos dessas simetrias apenas para $\chi^{(2)}$.

Em geral, o tensor suscetibilidade de segunda ordem $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)$ possui $3 \times 3 \times 3 = 27$ componentes complexos. Contudo, restrições resultantes de simetrias podem reduzir de maneira significativa o número de componentes independentes do tensor⁵. Por exemplo, é necessário considerar a simetria de permutação intrínseca, a qual requer que a suscetibilidade permaneça inalterada com a mudança simultânea das duas frequências no seu último argumento e nos dois últimos índices [88]:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega) = \chi_{ikj}^{(2)}(2\omega, \omega, \omega). \quad (2.32)$$

Dessa forma, podemos utilizar uma notação simplificada para representar o tensor de 3 índices (i,j e k) com apenas 2 (i e s):

$$d_{is} \equiv \chi_{ijk}^{(2)} \quad (2.33)$$

em que o índice i varia de 1 a 3 representando x , y e z respectivamente e s varia de 1 a 6 seguindo a relação

⁵No caso de interação mútua entre três ondas, o tensor suscetibilidade de segunda ordem $\chi_{ijk}^{(2)}$, possui 324 diferentes números complexos: 12 possíveis tensores resultantes da soma de frequência e 27 componentes cartesianas.

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

Assim o número de componentes independentes é reduzido para $3 \times 6 = 18$. Outra restrição é conhecida como simetria de Kleinman [88]. Quando a dispersão pode ser ignorada ⁶, podemos permutar os correspondentes índices cartesianos:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} \quad (2.34)$$

Assim, o tensor suscetibilidade de segunda ordem terá apenas 10 elementos independentes. Utilizando a notação simplificada, a Eq. 2.30 pode ser escrita na notação de matriz,

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Para exemplificar estas relações acima, considere um campo elétrico (\mathbf{E}^{in}) com polarização linear incidente em um cristal com simetria hexagonal. Neste exemplo estamos interessados em medir apenas uma componente do sinal de segundo-harmônico produzido (\mathbf{E}^{out}). O cristal com simetria hexagonal é classificado no espaço de grupo D_{3h} ($\bar{6}m2$) e assim a matriz reduzida possui apenas três elementos diferentes de zero [88]:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{16} \\ d_{16} & -d_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

Como $d_{16} = \chi_{xxy}^{(2)}$, as componentes do tensor suscetibilidade diferentes de zero são

⁶Essa condição se aplica quando se está fora de ressonâncias e as componentes dos tensores são independentes da frequência do campo elétrico incidente.

(Veja Eq. 2.34):

$$\chi_{yyy}^{(2)} = -\chi_{yxx}^{(2)} = -\chi_{xxy}^{(2)} = -\chi_{xyx}^{(2)}. \quad (2.37)$$

O vetor polarização escrito em coordenadas cartesianas será:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \epsilon_0 \chi_{xxy}^{(2)} \begin{bmatrix} 2E_x(\omega)E_y(\omega) \\ E_x^2(\omega) - E_y^2(\omega) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

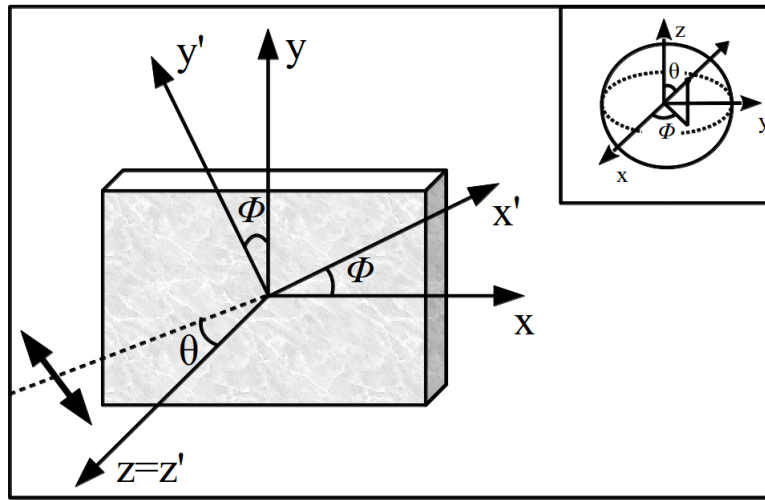


Figura 2.17: Representação do feixe linearmente polarizado incidente sobre a amostra. Para explorar a simetria do cristal a intensidade de segundo-harmônico é medida em função do ângulo de rotação relativa entre a amostra e o direção de polarização do campo.

A resposta e a variação de intensidade do segundo-harmônico variam com a rotação relativa da amostra e depende da orientação cristalina da mesma. Por isso podemos considerar dois referenciais: no referencial do laboratório a amostra está no plano $x-y$ e o eixo z é normal ao plano de superfície da amostra (Veja Fig 2.17). No referencial na amostra $z = z'$ e o plano $x' - y'$ é paralelo ao plano $x - y$ com um ângulo relativo de ϕ entre os eixos x e x' . Além disso, em geral, é possível que a componente P_z seja diferente de zero e assim por conveniência iremos utilizar o sistema de coordenadas esférico para projetar o sinal do segundo-harmônico na direção a qual se deseja realizar a medida. O vetor polarização $\mathbf{P} = P_x \hat{e}_x + P_y \hat{e}_y + P_z \hat{e}_z$ em coordenadas cartesianas

pode ser rescrito em coordenadas esféricas $\mathbf{P} = P_\rho \hat{e}_\rho + P_\theta \hat{e}_\theta + P_\phi \hat{e}_\phi$ considerando a transformação de vetores unitários:

$$\begin{bmatrix} \hat{e}_x \\ \hat{e}_y \\ \hat{e}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin(\theta) \cos(\phi) & \cos(\theta) \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ \sin(\theta) \sin(\phi) & \cos(\theta) \sin(\phi) & \cos(\phi) \\ \cos(\theta) & -\sin(\theta) & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \hat{e}_\rho \\ \hat{e}_\theta \\ \hat{e}_\phi \end{bmatrix}. \quad (2.39)$$

Para incidência normal $\theta = 0$ e a projeção do campo elétrico incidente com intensidade E_0 será $\mathbf{E}(\omega) = E_x \hat{e}_x + E_y \hat{e}_y = E_0(\omega) \cos(\phi) \hat{e}_x + E_0(\omega) \sin(\phi) \hat{e}_y$. Finalmente a projeção do vetor polarização na direção \hat{e}_ϕ do polarizador (paralelo ao ângulo de polarização de incidência) utilizado antes da detecção será:

$$\mathbf{P}(2\omega) \cdot \hat{e}_\phi = \epsilon_0 \chi_{xxy}^{(2)} E_0^2(\omega) \cos(3\phi) \quad (2.40)$$

A intensidade do sinal de segundo-harmônico $I(2\omega)$ será proporcional a $\cos^2(3\phi)$. A Figura 2.18 mostra a variação de $I(2\omega)$ como uma função do ângulo de rotação da amostra. Podemos observar que a intensidade de segundo-harmônico oscila em função do ângulo de rotação levando a formação de 6 pétalas no gráfico polar devido a simetria hexagonal da amostra. Como veremos no Capítulo 4, para amostras formadas por monocamadas de MoS₂ o valor máximo de $I(2\omega)$ coincide com a direção da ligação entre os átomos de molibdênio e enxofre. Assim conhecendo o ângulo de polarização do feixe incidente podemos encontrar a orientação relativa da amostra.

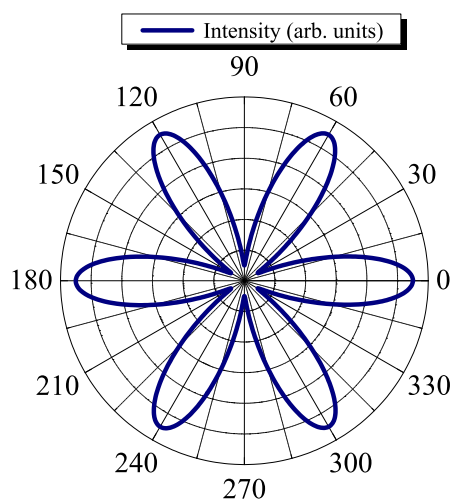


Figura 2.18: Gráfico polar da intensidade de segundo-harmônico em função do ângulo de rotação da amostra com simetria hexagonal.

Capítulo 3

Técnicas experimentais

Técnicas de espectroscopia óptica são conhecidas por fornecerem informações sobre as propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas de materiais estudando como estes interagem com a luz [90]. Combinada com pulsos de laser de femtossegundos, a espectroscopia óptica fornece novas percepções em diferentes aspectos físicos dos materiais incluindo a distribuição de cargas fotoexcitadas e a dinâmica de relaxação de estados excitados. Os pulsos de lasers também permitem investigar efeitos de interação de muitos corpos, efeitos de excitação coerente e fenômeno de defasagem [91].

Neste capítulo, iremos mostrar como as amostras foram preparadas, caracterizadas e analisadas utilizando técnicas de microscopia e espectroscopia óptica através de lasers pulsados. Mostraremos como utilizamos uma técnica puramente óptica para produzir defeitos em grafeno e como a microscopia óptica não linear foi utilizada para produzir imagens através de GSH e fotoluminescência.

3.1 Espectroscopia resolvida no tempo

A maior aplicação de pulsos de femtossegundos é para estudos resolvidos no tempo de processos dinâmicos ultrarrápidos em química, física do estado sólido como materiais rígidos e amostras biológicas [92]. O pulso de laser ultracurto tornou-se uma importante ferramenta para excitação e para estudo de processos microscópicos ultrarrápidos, assim como processos quânticos em materiais. Exemplos incluem espa-

lhamento de cargas fotoexcitadas em cristais [93, 94], dinâmica de espécies químicas em reações entre soluto e solvente [95, 96] e pacotes de onda em movimento oscilatório devido a interferência entre estados excitados coerentes [97, 98].

Um grande número de diferentes esquemas de espectroscopia ultrarrápida pode ser entendido apenas utilizando a ideia básica do conceito de bombeio e prova. Essa ideia pode ser descrita da seguinte maneira: um pulso curto de excitação interage com a amostra investigada e a excita de alguma forma. Esta excitação induz uma mudança em alguma propriedade do material (\mathcal{T}) a qual em muitos casos está relacionada com alguma propriedade óptica. Um instante de tempo t após o feixe de bombeio incidir na amostra no tempo t_0 , o material sofrerá uma alteração em sua propriedade,

$$\mathcal{T}(t) \rightarrow \mathcal{T}_0 + \Delta\mathcal{T}(t - t_0), \quad (3.1)$$

em que \mathcal{T}_0 é o valor inicial de \mathcal{T} e $\Delta\mathcal{T}$ a sua variação. Um segundo pulso, chamado de prova, chega na amostra com um tempo de atraso $\tau = t - t_0$ relativa ao pulso de excitação. A intensidade do pulso de prova deve ser menor do que o feixe de excitação para que esse não influencie na dinâmica do sistema. A ideia então é detectar o sinal de prova subsequentemente a sua interação com a amostra ou detectar algum outro efeito induzido pela interação entre o bombeio e a prova. Desta forma, realizando uma série de medidas variando o tempo de atraso τ obtêm-se um mapa completo da dependência temporal da função resposta do material $\Delta\mathcal{T}(\tau)$. Relacionando a medida da função resposta a um modelo microscópico do processo físico sobre investigação é possível obter uma percepção sobre a dinâmica desse processo.

Existem inúmeras propriedades de materiais que podem ser provadas utilizando diversos métodos de medida. Os mais comuns são:

- Medida da transmissão óptica: produz informação sobre a mudança resolvida no tempo da absorção e é frequentemente usada para analisar fenômenos relacionados à relaxação de estados energéticos fotoexcitados. A medida da refletividade também pode fornecer a mesma informação e geralmente é mais sensível às

mudanças no índice de refração e absorção.

- Fluorescência: A intensidade de fluorescência é resolvida no tempo via detecção rápida após uma interação não linear tal como soma de frequência controlada pelo pulso de prova.
- Índice de refração: Mudanças no índice de refração podem ser sensíveis a métodos de detecção interferométrica ou mudanças via espectro óptico induzido por variação de fase.
- Vibrações coerentes: Tanto em moléculas isoladas como em cristais é possível observar oscilações via resposta na polarização não linear de terceira ordem. Experimentos de bombeio e prova podem detectar o deslocamento Raman ou podem diretamente resolver a variação temporal do índice de refração associado com tais vibrações.

Em termos de detecção a maioria das medidas de bombeio e prova utilizam um detector com tempo de resposta lento comparada com a dinâmica de interesse. Em tal medida a resolução temporal é obtida com o controle preciso do atraso entre os pulsos de bombeio e prova. Além disso, os pulsos de bombeio e prova podem ser degenerados quando ambos os feixes possuem a mesma energia ou não degenerado no caso contrário. Geralmente os pulsos são focalizados na amostra de forma não colinear com o controle relativo do atraso temporal. Para medir as mudanças induzidas sobre o feixe prova, um *chopper* é utilizado para modular a intensidade do feixe de excitação e um amplificador *lockin* é utilizado para detectar a intensidade média da componente modulada do feixe de prova a uma certa frequência.

Para ilustrar como funciona a técnica de bombeio e prova considere que a amostra se comporte como um sistema de dois níveis ressonante com a fonte de pulso de femtossegundos. Com todas as partículas no estado fundamental em equilíbrio térmico, a amostra atua como um absorvedor saturável. A quantidade física a ser determinada é o tempo de relaxação τ_1 do estado excitado. Assim, é necessário que este parâmetro seja extraído da medida via alguma alteração do feixe de prova em função do tempo

de atraso τ . Se os pulsos estiverem temporalmente distantes o coeficiente de absorção (α) da amostra medido pelo pulso de prova será:

$$\alpha = \sigma \Delta N, \quad (3.2)$$

em que σ é a seção transversal da absorção e ΔN é a diferença de população (densidade) entre os dois estados da transição. Após a excitação o coeficiente de absorção relaxa exponencialmente com o tempo [99]:

$$\alpha(\tau) = \alpha_0 + \Delta\alpha e^{-\tau/\tau_1}, \quad (3.3)$$

em que $\Delta\alpha$ é a mudança na absorção produzida pelo pulso de excitação, τ é o atraso temporal relativo entre os pulsos de excitação e prova, e τ_1 é o tempo de relaxação de energia da transição. Vamos assumir que o feixe tenha um perfil uniforme com seção transversal A e que a amostra possua uma espessura d desprezível comparada com o comprimento de sobreposição dos pulsos. Além disso, o tempo de duração do pulso é assumido ser mais curto do que o tempo de relaxação medido ($\tau \ll \tau_1$). Considerando a energia do feixe de prova transmitido ($\mathcal{E}(\tau)$) seja dada em função do atraso temporal e que a densidade de energia que flui através da amostra de espessura d seja $\mathcal{W} = \int I dt$, então [99]:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\tau) &= A \int_{-\infty}^{+\infty} I(t - \tau) e^{\alpha(t)d} dt \\ &\approx A\mathcal{W}e^{\alpha(\tau)d} \approx A\mathcal{W}[1 + \alpha(\tau)d]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Inserindo a Eq. (3.3) na Eq. (3.4) obtemos,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\tau) &= A\mathcal{W}[1 + \alpha_0 d + \Delta\alpha d e^{-\tau/\tau_1}] \\ &\approx \mathcal{E}_{-\infty} + A\mathcal{W}\Delta\alpha d e^{-\tau/\tau_1}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

em que $\mathcal{E}_{-\infty}$ é a transmissão do feixe de prova na ausência da excitação. Assim o tempo

de relaxação de energia τ_1 pode ser obtido diretamente a partir do gráfico em escala logarítmica de $\mathcal{E}(\tau) - \mathcal{E}_{-\infty}$ versus τ . Note que uma aproximação crucial na Eq. (3.4) é que a variação temporal do coeficiente de absorção deve ser lenta comparada com a duração do pulso de prova.

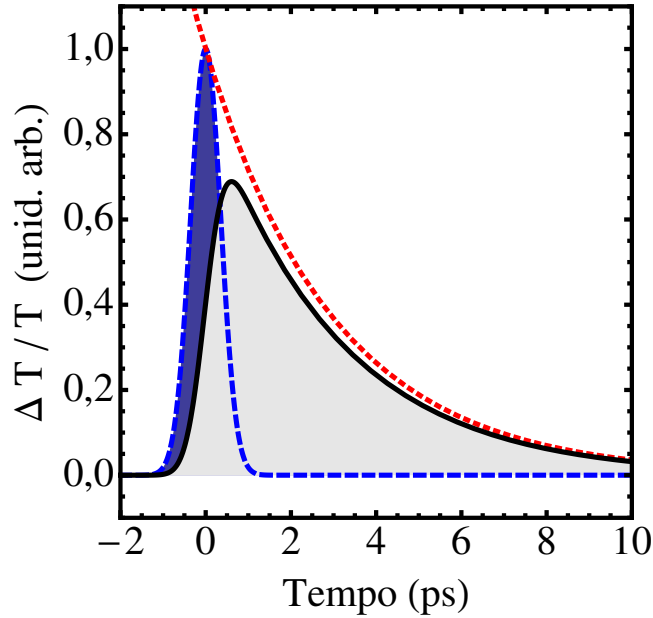


Figura 3.1: Transmissão diferencial em função do tempo de atraso entre os pulsos. O sinal medido (linha contínua preta) é a convolução da correlação entre os pulsos (azul tracejado) e o decaimento exponencial da amostra (vermelho pontilhado).

Na prática o sinal medido será a convolução entre o decaimento exponencial do sistema medido e a correlação entre os dois pulsos (representado por uma função gaussiana). Um típico sinal medido em um experimento de bombeio e prova é mostrado na Fig. 3.1 (linha sólida). O tempo de atraso zero é definido a partir do valor máximo do sinal de correlação. Antes da sobreposição dos feixes o sinal da transmissão diferencial é próximo de zero determinado apenas pela relação sinal ruído do experimento. A subida abrupta próximo do zero é dominada pela correlação entre os dois pulsos representada pela função gaussiana (linha pontilhada azul). Dessa forma a largura da gaussiana pode ser utilizada como uma boa estimativa da resolução temporal do experimento a qual está diretamente relacionada com a largura dos pulsos. Após o tempo zero, o decaimento exponencial torna-se dominante (linha pontilhada vermelha). Assim, na escala logarítmica, a inclinação da reta será proporcional ao tempo

de decaimento do sistema.

3.2 Detalhes da montagem bombeio e prova

Implementamos uma montagem experimental para as medidas de bombeio e prova. Utilizamos um laser pulsado de Titânio:Safira (Coherent Chameleon) sintonizável entre 690 nm e 1090 nm, com uma taxa de repetição de 80 MHz e largura do pulso nominal de 140 fs. A saída do laser é protegida do feixe retroespalhado por um isolador de Faraday banda-larga e um conjunto de placa de meia-onda e polarizador são utilizados para controlar a potência a ser utilizada. A potência média de saída do laser pode chegar a ≈ 3 W em 800 nm.

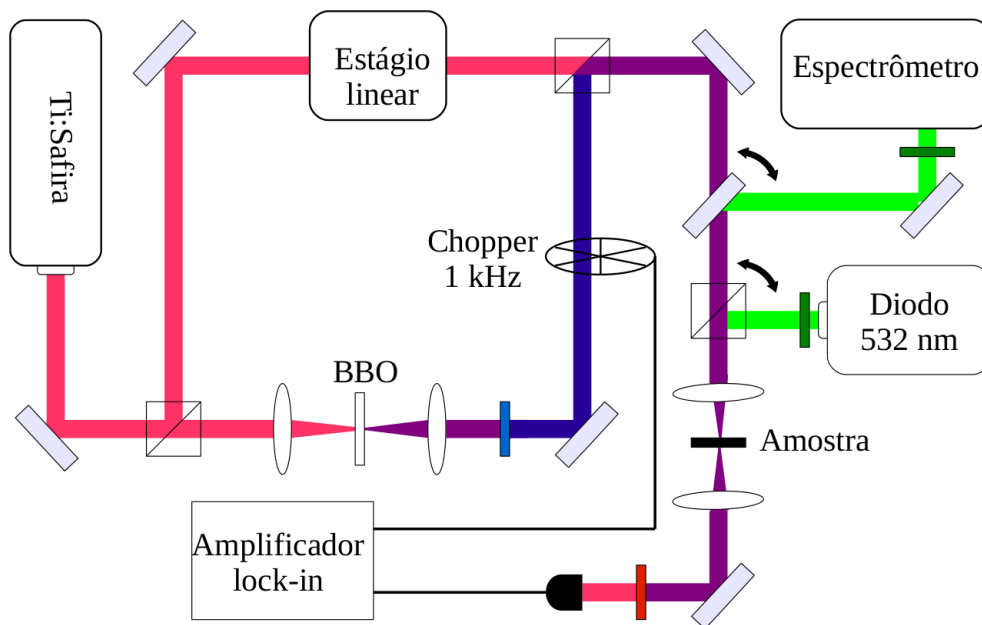


Figura 3.2: Ilustração da montagem óptica implementada para o experimento de bombeio e prova e espectroscopia Raman.

A Fig. 3.2 ilustra a montagem do sistema bombeio e prova implementada. O feixe de laser, com polarização linear, passa por um divisor de feixes que divide o feixe em uma razão de 1:4. O feixe transmitido, de maior intensidade, é focalizado em um cristal BBO (*beta barium borate*) por uma lente de distância focal de 5 cm produzindo um feixe com frequência no segundo-harmônico do feixe incidente. O cristal BBO foi

clivado com um ângulo específico ($29,2^\circ$) a fim de que a condição de casamento de fase seja satisfeita com incidência normal para o comprimento de onda de 800 nm. De fato, este é o comprimento de onda que temos utilizado em nosso experimento onde temos alcançado uma eficiência de conversão de 10%. O feixe de segundo-harmônico gerado, em 400 nm, é coletado e colimado por uma segunda lente de 5 cm e o feixe excedente de bombeio a 800 nm é bloqueado por um filtro passa banda. O segundo feixe, o refletido pelo divisor de feixe, passa por um cubo retrorrefletor fixado a um estágio de translação linear motorizado (representado como Estágio linear na Fig. 3.2) e é redirecionado para um espelho dicróico. Após o dicróico, os dois feixes, bombeio em 400 nm e prova em 800 nm seguem colinearmente até a amostra. Os feixes são focalizados na amostra por uma lente objetiva de $60\times$ e NA 0.70. Após a amostra uma lente coleta a luz transmitida e focaliza sobre um fotodetector de silício após passar por filtros passa banda que eliminam o feixe de excitação. O sinal do fotodetector é medido pelo amplificador *lockin* que está referenciado pela taxa de repetição (1 kHz) do *chopper* posicionado sobre o caminho do feixe de excitação. Então, um programa escrito em LabVIEW é utilizado para realizar a aquisição do sinal medido pelo amplificador em função da posição do estágio de translação.

O estágio possui um deslocamento total de 2,5 cm com um tamanho de passo mínimo de 80 nm. Como cada passo é equivalente a $2\times$ a diferença de caminho entre os pulsos, a resolução mínima entre cada medida é de $\approx 0,53$ fs. Assim o atraso temporal total pode chegar a ≈ 170 ps.

Nós utilizamos espelhos apropriados para pulsos de femtossegundos com objetivo de preservar a forma espectral e conseqüentemente a largura do pulso. No entanto a dispersão cromática ocorre devido a outros componentes ópticos como lentes, divisor de feixe, polarizador e isolador de Faraday (posicionado na saída no laser, não indicado na Fig. 3.2). Como descrito na próxima Seção (3.2.1), a resolução temporal estimada via correlação dos pulsos está um pouco acima do valor nominal de largura do pulso fornecido pelo fabricante do laser.

As amostras de grafeno foram fixadas sobre uma lâmina de microscópio acoplada

à estágios de translação com liberdade de deslocamento nas três direções xyz . Para encontrar e focalizar os feixes sobre a amostra nós implementamos um simples microscópio óptico (não mostrado na Fig. 3.2). Um feixe de luz branca guiado por fibra óptica é utilizado para iluminar a amostra com substrato transparente. A luz transmitida é coletada pela lente objetiva e direcionado por um lâmina para uma câmera CCD acoplada a um televisor. O alinhamento ótimo é obtido quando o *spot* dos feixes de bombeio e prova está exatamente no centro da imagem obtida pela câmera.

A Fig. 3.2 também apresenta o aparato utilizado para realizar espectroscopia Raman. Esta parte será descrita na Seção 3.4.

3.2.1 Autocorrelação interferométrica

Um pulso curto em tempo implica necessariamente em uma larga faixa espectral. Dessa maneira, a dispersão do pulso é inevitável devido à variação da velocidade de grupo das diferentes componentes espectrais no meio material. Então um pulso de laser que possua largura temporal nominal de alguns femtossegundos, após refletir ou se propagar através dos componentes ópticos, sofrerá atraso temporal das componentes espectrais (este efeito é conhecido como *chirp*). Por esse motivo, é importante, sempre que possível, utilizar componentes ópticos adequados para minimizar o efeito de dispersão.

Para avaliar a resolução temporal do sistema nós realizamos medidas de autocorrelação interferométrica. A duração do pulso é obtida através da medida da intensidade do feixe de segundo-harmônico em função do atraso relativo entre os dois pulsos após passarem por um interferômetro de Michelson-Morley como ilustrado na Fig. 3.3.

Para encontrar a largura do pulso devemos considerar que após atravessar diferentes caminhos o campo elétrico dos pulsos se sobrepõem em um meio não linear resultando em um sinal óptico a ser medido. Em nossa montagem, utilizamos o sinal do segundo-harmônico gerado em um cristal BBO (β -barium borate). A diferença de caminho entre os braços do interferômetro produz um atraso temporal τ entre os pul-

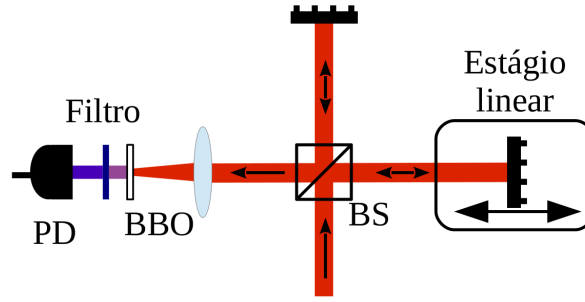


Figura 3.3: Autocorrelador óptico esquematizado como interferômetro de Michelson-Morley. Aqui PD, BS, e o BBO representam o fotodetector, o divisor de feixe e o cristal de β -barium borate respectivamente.

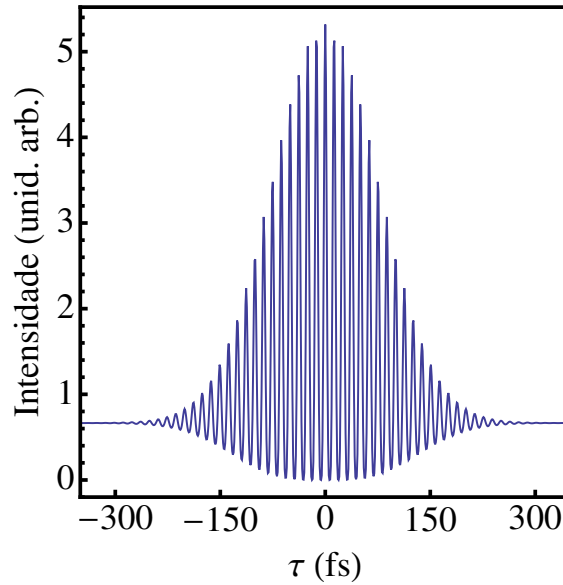


Figura 3.4: Autocorrelação interferométrica de um pulso de femtossegundos na ausência de modulação de fase espectral. A largura do sinal de autocorrelação é $\sqrt{2}$ maior do que a largura do pulso que o originou.

tos, em que o campo elétrico é dado por $E_{TOT}(t, \tau) = E(t) + E(t - \tau)$. A intensidade do segundo-harmônico gerado após interação com o cristal BBO será [100]:

$$I_{shg}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |E(t)^2 + 2E(t)E(t - \tau) + E(t - \tau)^2|^2 dt. \quad (3.6)$$

A Fig. 3.4 mostra um típico sinal de intensidade de autocorrelação dado pela Eq. 3.6. Podemos observar que a intensidade da autocorrelação possui um perfil envoltório gaussiano. A largura dessa função envoltória está diretamente relacionada com a largura temporal de cada pulso antes da correlação. Para um perfil gaussiano,

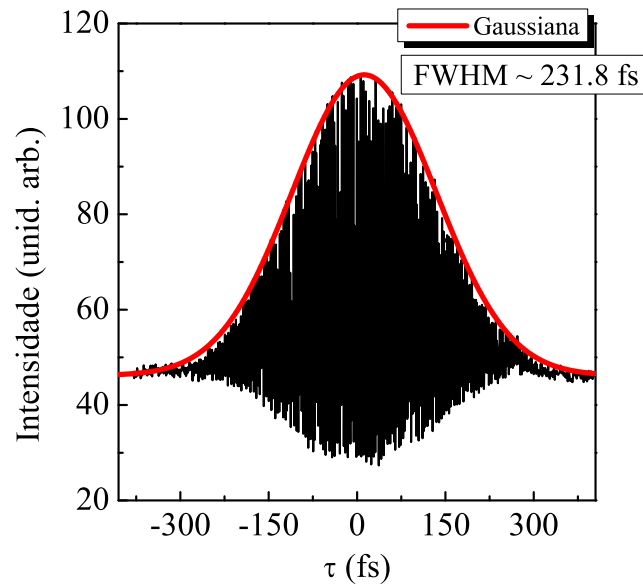


Figura 3.5: Resultado da medida da intensidade de autocorrelação em função do atraso temporal entre os pulsos (cada símbolo + é uma medida). Para a função envoltória gaussiana encontramos a largura do pulso de ≈ 160 fs.

a largura a meia altura do sinal de autocorrelação é maior que a largura do pulso por um fator de $\sqrt{2}$. É importante salientar que esta técnica permite apenas analisar a intensidade do sinal não permitindo que a fase do campo elétrico seja reconstruída. A medida de autocorrelação do pulso é mostrada na Fig. 3.5. Estes resultados mostram que a largura do pulso após compensar a dispersão dos elementos ópticos será da ordem de ≈ 160 fs, levemente acima do valor nominal fornecido pelo fabricante do laser. Este alargamento é principalmente devido à dispersão na objetiva utilizada para a focalização do feixe.

3.3 Microscópio de varredura confocal

Para realizar medidas de GSH e fotoluminescência nos materiais nanoestruturados, utilizamos um microscópio de varredura confocal adaptado para iluminar as amostras com um feixe de laser pulsado no infravermelho. O aparato é ilustrado na Figura 3.6.

Um feixe de laser, sintonizável na região do infravermelho próximo, propaga-se pela unidade de varredura responsável por controlar um par de espelhos acoplados à cristais piezoelétricos. Após a interação com a amostra, o feixe incidente, assim como

o sinal produzido pela amostra, são retroespalhados e direcionados para a unidade de detecção (UD na Fig. 3.6) após refletirem por um espelho dicróico. A UD é formada por um conjunto de filtros para eliminar qualquer resíduo do feixe incidente e um instrumento capaz de medir a intensidade ou o espectro da luz como uma fotomultiplicadora ou um espectrômetro.

Com o computador utilizamos um programa para controlar a unidade de varredura assim como algumas funções do microscópio. Com o movimento controlado dos espelhos na unidade de varredura o feixe incidente é capaz de varrer uma determinada área no plano focal da amostra. Dessa forma, a intensidade da luz medida ponto a ponto sobre a amostra é utilizada para produzir uma imagem da amostra. Com os ajustes pertinentes é possível produzir uma imagem de qualquer feixe de luz oriundo da amostra.

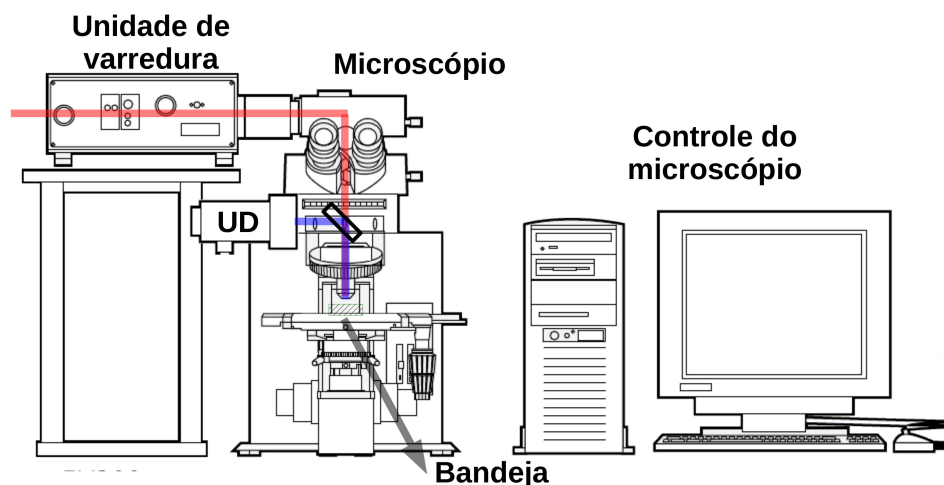


Figura 3.6: Estrutura do microscópio óptico de varredura confocal utilizado para realizar microscopia óptica não linear.

O termo microscopia não linear, em geral, abrange-se na descrição de qualquer tipo de técnica de microscopia baseada em óptica não linear. A técnica de microscopia não linear mais utilizada é a microscopia de dois fótons. Nesta técnica a imagem do objeto em estudo é obtida medindo a fluorescência da amostra após absorção de dois fótons do pulso de laser de excitação. Como a absorção de dois fótons é um processo óptico não linear a respectiva emissão de luz é mais fraca do que a absorção linear. Por outro lado, ao focar um pulso de laser sobre uma amostra um número muito grande

de fótons é concentrado em um curto intervalo de tempo aumentando assim a taxa de ocorrência do processo. A seguir, descreveremos as duas técnicas de microscopia óptica não linear que utilizamos.

3.3.1 Microscopia óptica não linear com GSH

A ideia de microscopia óptica não linear pode ser aplicada para qualquer tipo de fenômeno óptico não linear oriundo do material analisado. Nós utilizamos microscopia óptica não linear através da GSH em materiais nanoestruturados (camadas de MoS₂).

A Figura 3.6 mostra o esquema da montagem experimental para produzir imagens através do GSH. Nós utilizamos um oscilador de Ti:Safira (Coherent Chameleon) com largura de pulso de 140 fs e taxa de repetição de 80 MHz com comprimento de onda sintonizável entre 690 e 1090 nm. O feixe de laser passa pelo microscópio de varredura confocal (Olympus FV300) e é focado na amostra com incidência normal através de uma lente objetiva de 60× (NA 0,75). O sinal retroespalhado é direcionado a um espelho dicróico, passando por um filtro passa banda centrado no comprimento de onda do sinal de segundo-harmônico. Com a remoção do laser incidente espalhado o sinal de segundo-harmônico é detectado por uma fotomultiplicadora.

Devido a sensibilidade da GSH à simetria do cristal, nós realizamos medidas resolvidas em polarização para produzir informações referentes à estrutura cristalográfica das camadas de MoS₂. Para medir a dependência da polarização da GSH, a amostra foi posicionada sobre um estágio de rotação situado na bandeja do microscópio. O laser incidente é focado sobre a amostra com polarização linear. Então a intensidade do sinal de segundo-harmônico é medida em função do ângulo de rotação da amostra utilizando um polarizador linear antes da fotomultiplicadora. A polarização do sinal emitido pode ser analisada como paralela ou perpendicular à polarização do feixe incidente. Dessa forma, o sinal do segundo-harmônico irá oscilar entre máximos e mínimos conforme a orientação cristalográfica da amostra, como descrito na Seção 2.2.1.

3.3.2 Microscopia óptica não linear com fotoluminescência

A estrutura de microscópio mostrada na Figura 3.6 também foi utilizada para produzir imagens através da fotoluminescência de amostras de grafeno. Neste caso, a unidade de detecção foi modificada para produzir imagens ou medir o espectro de emissão.

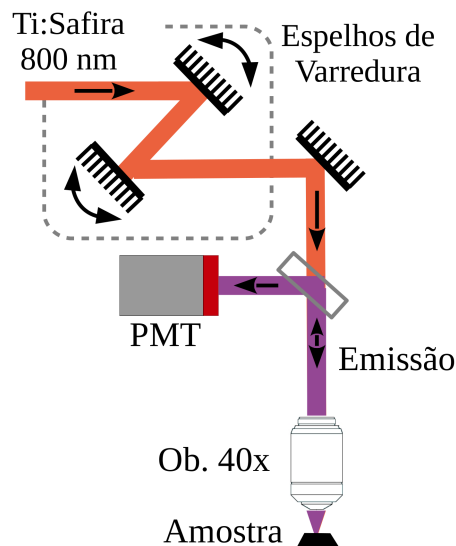


Figura 3.7: Esquema do aparato óptico utilizado para medir a emissão de luz em amostras de grafeno.

A montagem está esquematizada na Fig. 3.7. Novamente nós utilizamos um laser oscilador de Ti:Safira (Chameleon, Coherent) com taxa de repetição de 80 MHz sintonizado em 800 nm. O feixe de laser propaga-se através da unidade de varredura e é focado sobre a amostra com incidência normal por uma lente objetiva de 40× (NA 0,60). Utilizamos uma taxa de varredura de 1,12 s/varredura para produzir imagens de 512×512 pixels (cada pixel possui 0,069 μm). A fluência de excitação foi de $\sim 12 \text{ J/m}^2$, baixa o suficiente para não produzir danos a amostra. A luz emitida pela amostra é retroespalhada e direcionada por um espelho dicróico passando por um filtro passa banda, detectada em seguida por uma fotomultiplicadora (photomultiplier tube - PMT). Nós também medimos o espectro de fotoluminescência das amostras substituindo a fotomultiplicadora por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro (Andor, Shamrock 303) com uma câmera CCD (Andor, DU401A).

3.4 Espectroscopia Raman

Diversas técnicas têm sido utilizadas para caracterizar grafeno, mas, sem dúvida, a espectroscopia Raman certamente tem seu lugar de destaque na caracterização de materiais grafíticos [14,32]. Espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para analisar o espectro de fônons do material. Em grafeno, a técnica pode ser utilizada para determinar o número, o tipo de borda e a forma do empilhamento das camadas, assim como os efeitos de perturbações na presença de campo elétrico ou magnético, tensão, dopagem, desordem e grupos funcionalizados. Todas as informações são extraídas da forma, intensidade e posição dos picos, com o benefício de ser uma técnica não destrutiva.

Os três picos mais proeminentes no espectro Raman do grafeno, e outros materiais grafíticos, são a banda G em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, a banda 2D em $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ e a banda D induzida por defeitos em $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ [34].

A banda G resulta das vibrações dos átomos de carbono no plano com ligação sp^2 sendo a assinatura de muitos materiais grafíticos. Esta ressonância corresponde a fônons ópticos no plano no ponto Γ .

A banda 2D surge como resultado do processo de ressonância de dois fônons, envolvendo fônons próximo do ponto K . Esta banda é intensificada em grafeno quando comparada ao cristal de grafite [101]. Foi observado que a posição do pico da banda 2D, assim como a posição do pico da banda G, variam em função do nível de dopagem sobre amostras de grafeno [102]. Posteriormente, nós utilizamos o espectro Raman das amostras de grafeno com defeitos para estimar o nível de dopagem.

A banda D é induzida por defeitos na rede cristalina do grafeno, e por isso, não é observada em amostras de grafeno altamente ordenado. A intensidade das bandas G e D pode ser usada para caracterizar o número de defeitos em grafeno [103].

Nós utilizamos espectroscopia Raman para determinar a densidade de defeitos e o nível de dopagem das amostras de grafeno. A técnica foi implementada utilizando um laser de estado sólido em 532 nm focado sobre a amostra com uma lente objetiva de 60 \times e N.A 0,75 como ilustrado na Fig. 3.8. O sinal retroespalhado da amostra foi

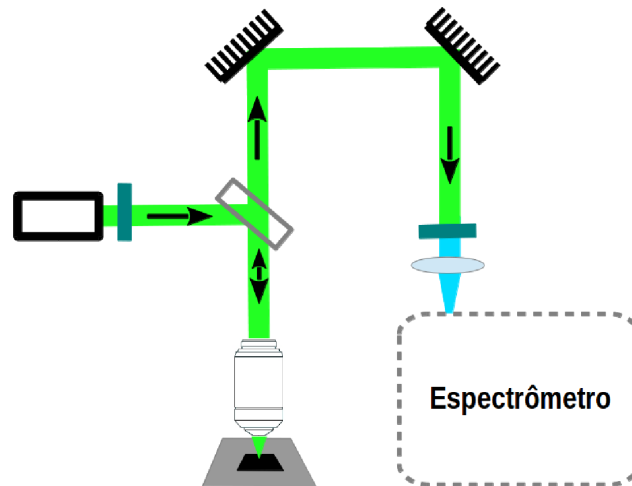


Figura 3.8: Esquema do aparato óptico utilizado para medir o espectro Raman das amostras de grafeno.

coletado e enviado para um espectrômetro (Andor, Shamrock 303) com uma câmera CCD (Andor, DU401A). Um conjunto de filtros foi utilizado antes do espectrômetro para remover o laser de bombeio.

3.5 Preparação das amostras

3.5.1 Esfoliação mecânica

Nós utilizamos a técnica de esfoliação mecânica para produzir nanomateriais bidimensionais. A seguir descreveremos a técnica enfatizando sua utilização na produção do grafeno.

Até o presente momento, as amostras de grafeno mais utilizadas no laboratório são obtidas por clivagem micromecânica de grãos de grafite (a mesma técnica que permitiu o isolamento de grafeno pela primeira vez). Esta técnica relativamente simples e de baixo custo fornece amostras individuais de algumas dezenas de micrômetros e com alta qualidade cristalina. Para encontrar o grafeno utilizando esta técnica de produção utiliza-se como substrato um pedaço de silício coberto com uma camada de óxido de silício com espessura bem definida. Assim, a visibilidade da amostra no microscópio óptico é dependente do contraste entre a amostra e substrato resultado da interferência óptica entre as diversas interfaces [36]. Para produzir grande flocos de

grafeno é importante selecionar grãos de grafite com maior área e utilizar superfícies limpas tanto do grafite clivado quanto do substrato de SiO_2 . Na prática, um floco de grafite é esfoliado com um pedaço de fita adesiva até formar camadas relativamente finas. Após esta etapa, a fita é depositada sobre um substrato previamente limpo no qual poderá ficar (com alguma sorte) pedaços de grafeno após a remoção da fita (Fig. 3.9). Dessa forma, o método de esfoliação micromecânica é simples e produz amostras de alta qualidade ótimas para fins científicos.

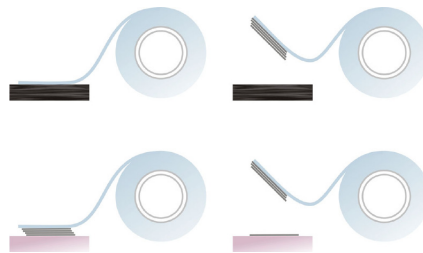


Figura 3.9: Técnica de esfoliação micromecânica utilizada para produzir grafeno (Retirada da Ref. [104]).

Contudo, utilizando este método as monocamadas produzidas possuem formas aleatórias e tamanhos de flocos limitados a centenas de micrômetros quadrados. Assim não é possível controlar a qualidade da amostra para produção em massa com finalidade de fabricação industrial. Com o propósito de aplicação em dispositivos para produção em larga escala, um método mais eficiente de fabricação deve ser utilizado.

Diversos outros métodos são utilizadas na obtenção de folhas de grafeno. Recentemente, nanofitas de grafeno derivadas quimicamente [105] assim como compostos de grafeno polímetro [106] tem sido sintetizados: neste caso as amostra tem apresentado baixa mobilidade e a abertura de um pequeno gap de energia. Utilizando deposição por vapor químico poucas camadas de grafeno podem ser crescidas à pressão ambiente em atmosfera de metano sobre filme policristalino de Cu [107] depositado sobre Si/SiO₂. Filmes com grandes áreas ($\sim \text{cm}^2$) podem ser fabricados e transferidos para um substrato qualquer [108]. Por fim, existe o grafeno crescido epitaxialmente por dessorção a altas temperaturas do Si sobre filmes de SiC: embora o grafeno crescido por epitaxia tenha múltiplas camadas ele é essencialmente diferente do grafeno esfoliado e do grafite devido a forma de empilhamento entre as camadas [109].

Cada um desses métodos descritos acima possui suas vantagens e desvantagens. Nós temos utilizado amostras fabricadas apenas por esfoliação micromecânica pela simplicidade do método e pela alta qualidade do ordenamento cristalino da amostra. A produção da amostra foi realizada via microesfoliação mecânica (Fig. 3.9): um pedaço de grafite clivado é colocado sobre uma fita (Scotch tape) a qual é dobrada repetidas vezes descamando o floco de grafite em pequenos pedaços. Uma vez que a fita está revestida com uma camada relativamente fina de grafite, ela é pressionada contra um substrato (quartzo com 0,18 mm de espessura). Após retirar a fita do substrato eventuais pedaços com monocamadas de grafite podem ser produzidos e com a ajuda de um microscópio óptico é possível encontrá-los analisando o contraste óptico entre o grafeno e substrato. Uma técnica complementar como espectroscopia Raman e microscopia de força atômica pode ser adicionada a análise do contraste com o objetivo de confirmar o número de camadas.

3.5.2 Produzindo defeitos em grafeno

Os métodos descritos para geração de defeitos ainda possuem certo grau de aleatoriedade no sentido que não existe uma alta seletividade espacial no controle de formação. Por exemplo, a vacância possui a capacidade de armadilhamento de metais, mas a utilização dessas armadilhas para o desenvolvimento de contatos elétricos com eletrodos metálicos ainda é um desafio. A utilização de íons para bombardeamento de amostras de grafeno é excelente para formação de divacâncias e vacâncias, embora transformações de Stone-Wales também tenham sido observadas em imagens de microscopia eletrônica [110].

Como mostraremos a seguir, nós desenvolvemos uma técnica para geração de defeitos em grafeno através da incidência de pulsos laser de femtossegundos. Utilizamos um feixe de laser em 800 nm e taxa de repetição de 80 MHz (laser Chameleon, Coherent). O feixe passa por uma unidade de controle de varredura acoplado a um microscópio óptico (veja Fig. 3.6). Desta forma, após passar pela objetiva o feixe varre uma área no plano focal de alguns mm^2 . Nós temos utilizado uma objetiva de 40 \times e abertura

numérica de 0,5 para realizar varreduras em áreas onde se localiza a amostra.

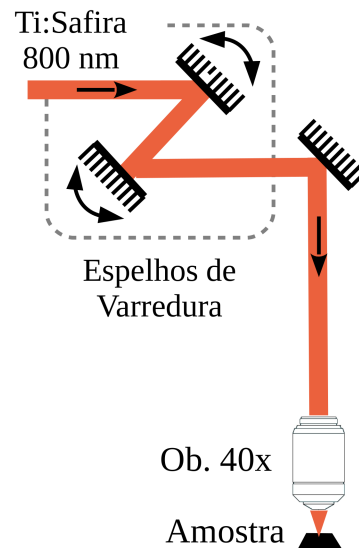


Figura 3.10: Esquema do aparato óptico utilizado para produzir defeitos em grafeno.

Para produzir defeitos nas amostras de grafeno, as varreduras sobre o plano focal foram realizadas com uma alta potência de excitação (maior que 10 mW sobre a amostra). Neste caso varreduras consecutivas são realizadas a fim de se atingir a densidade de defeitos desejada. Após iluminar a amostra por 10 varreduras consecutivas já é possível observar o surgimento de defeitos da folha. Em outras palavras, o tempo de exposição da amostra ao feixe determina a quantidade de defeitos produzidos. Com a finalidade de sistematizar o método, nós iremos considerar que uma dosagem é equivalente a exposição da amostra à 10 varreduras consecutivas a uma certa potência. Como a quantidade de luz absorvida depende da energia que flui sobre uma determinada área, a potência utilizada para causar defeitos também depende da objetiva utilizada¹. Embora estas condições de excitação estejam muito abaixo do limite de ablação do grafeno por feixes de femtossegundos [111, 112], uma baixa dosagem pode ser utilizada para gerar defeitos de maneira controlada em regiões predefinidas da amostra. Após a produção de defeitos, nós quantificamos sua densidade utilizando a técnica de espectroscopia Raman.

¹Objetivas de menor magnificação permitem a varredura de áreas maiores.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos durante o período do doutorado. Através da espectroscopia de bombeio e prova foram realizadas medidas de absorção transiente para uma série de amostras de grafeno com defeitos opticamente gerados de maneira controlada. Observamos claramente uma dependência linear da taxa de espalhamento com o inverso da distância média entre defeitos nas amostras. Os tempos de relaxação de energia do elétron que observamos estão em boa concordância com o modelo de supercolisões, onde a taxa de espalhamento é função do livre caminho médio. Também observamos como os defeitos alteram a emissão de luz em grafeno.

Além disto, realizamos experimentos de microscopia óptica não linear, onde investigamos as propriedades ópticas não lineares de camadas de cristais bidimensionais de MoS_2 usando pulsos de laser de femtossegundos. Observamos a GSH altamente eficiente a partir dos cristais com número ímpar de camadas empilhadas. A dependência da intensidade com a polarização revela diretamente a simetria e a orientação do cristal. Além disso, o espectro de susceptibilidade de segunda ordem medido fornece informações sobre a estrutura eletrônica do material. Nossos resultados abrem novas oportunidades para o estudo das propriedades ópticas não lineares em cristais bidimensionais.

4.1 Relaxação de energia pelos portadores de carga fotoexcitados em grafeno induzida por defeitos

Ainda existem muitos desafios para um completo entendimento da dinâmica de portadores de carga fora do equilíbrio em nanomateriais 2D: esta compreensão é crucial para que o material possa ser utilizado em dispositivos. Um caso interessante surge investigando processos de relaxamento de energia de portadores de carga fotoexcitados em grafeno. Os portadores fotoexcitados rapidamente termalizam e relaxam energia através da interação elétron-elétron em uma escala de tempo de algumas dezenas de femtossegundos [62,66,78]. A interação elétron-fônons ópticos estende-se por cerca de 250 fs [56,63,113,114], levando os portadores a uma distribuição de quase equilíbrio com temperatura bem acima da temperatura de rede cristalina. Devido à alta energia dos fônons ópticos no grafeno em comparação com outros materiais (na ordem de 200 meV), os elétrons possuem energia para emitir poucos fônons ópticos. Portanto, os elétrons precisam encontrar caminhos alternativos para dissipar energia. Um mecanismo possível é a dissipação de energia por fônons de energia mais baixos ou fônons acústicos [115,116]. No entanto, como o acoplamento elétron-fônons acústico é menos intenso, e devido à baixa energia dos fônons acústicos, os tempos de decaimento observados são maiores [65,117].

Recentemente, um trabalho teórico apresentado por Song *et al.* [9] previu um rápido relaxamento de energia dos portadores através do espalhamento com fônons acústicos assistido por defeitos, um processo chamado de supercolisões (SC). O processo de espalhamento assistido por defeitos permite que fônons acústicos de maior energia participem, resultando em uma eficiente dissipação de energia dos portadores de carga. Alguns experimentos resolvidos no tempo têm mostrado resultados que estão em acordo com as previsões do modelo SC para grafeno com defeitos intrínsecos para uma densidade de defeitos fixa introduzida na amostra durante o crescimento [10,67,68,118]. Também tem sido observado o espalhamento por SC em grafeno suspenso de alta qualidade [119]. Por esses motivos a dependência do resfri-

amento eletrônico variando a densidade de defeitos precisava ser investigada. Aqui apresentamos resultados sobre a dinâmica de portadores de carga fotoexcitados em grafeno com densidades de defeitos controladas para estudar experimentalmente o modelo de SC.

A Figura 4.1(a) mostra os resultados do espectro Raman para uma monocamada de grafeno antes e depois da exposição aos pulsos de infravermelho para gerar os defeitos (Veja Seção 3.5.2). As curvas apresentadas de baixo para cima mostram os espectros a medida que a densidade de defeitos aumenta. O espectro (I) para a camada de grafeno esfoliado sem defeitos, mostra apenas a banda G, que está sempre presente em materiais grafíticos [32, 120]. Após a primeira exposição a radiação infravermelha, um novo pico, banda D, é observado e sua intensidade aumenta com o aumento do tempo de exposição a radiação infravermelha, como mostra os espectros de (II) a (VI). A banda D é uma assinatura da presença de defeitos em materiais grafíticos. Já foi demonstrado que existe uma relação entre as intensidades das bandas do D (I_D) e G (I_G) e a densidade de defeitos. Comparamos a razão entre as intensidades (I_D/I_G) em cada espectro com a distância média entre defeitos (L_D) obtida para cada amostra, como mostrado Fig. 4.1(b), utilizando o modelo empírico proposto por Cançado e colaboradores [121] para amostras com defeitos gerados por irradiação com íons. A razão entre as intensidades das bandas D e G está relacionada com a distância média entre defeitos através da relação (L_D) [121, 122]:

$$\frac{I_D}{I_G} = C_A \frac{r_A^2 - r_S^2}{r_A^2 - 2r_S^2} \left(e^{-\pi r_S^2/L_D^2} - e^{-\pi(r_A^2 - r_S^2)/L_D^2} \right), \quad (4.1)$$

na qual os parâmetros empíricos são dados por $C_A = AE_L^{-4}$ sendo $A = (160 \pm 48) \text{ eV}^4$ e E_L a energia do laser, $r_A = 3,1 \text{ nm}$ e $r_S = 1,0 \text{ nm}$. r_S determina o raio da área estruturalmente desordenada causada pelo o impacto de um íon e r_A é definido como o raio da área em torno do defeito pontual no qual o espalhamento que gera a banda D ocorre. Dessa forma a diferença $r_A - r_S$ representa o comprimento de relaxação Raman da banda de espalhamento D. Embora este modelo tenha sido elaborado para descrever

defeitos pontuais criados por ionização de íons Ar^+ , nós o utilizamos para quantificar a densidade de defeitos gerados por exposição à pulsos de laser de femtossegundos. Estamos assumindo que embora sejam desconhecidos os tipos de defeitos pontuais produzidos, a razão entre as bandas D e G é suficiente para determinar a densidade de defeitos sobre a amostra.

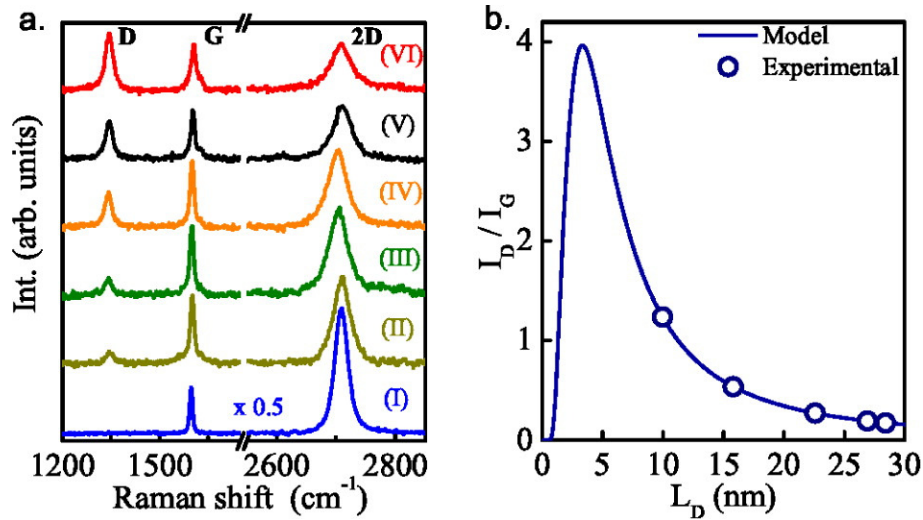


Figura 4.1: (a) Espectro Raman para a mesma amostra de grafeno depois de uma série de exposição a pulsos de infravermelho para gerar defeitos. A curva inferior (I) é de grafeno sem defeitos e, em seguida, a partir de (II) a (VI), as curvas mostram os resultados para o aumento da densidade de defeitos. (b) Os círculos mostram a razão entre as intensidades das bandas D e G a partir dos espectros em (a) sobre uma curva empírica da Ref. [121] (linha) para obter a distância média entre defeitos (L_D).

Com os resultados de espectro Raman, estimamos o nível de dopagem intrínseca em cada amostra. Diversos trabalhos demonstraram que a posição de pico da banda G, em conjunto com a posição de pico da banda 2D pode ser utilizado para estimar o nível de Fermi grafeno (E_F). A posição da banda G em nosso experimento é 1599 cm^{-1} e da banda 2D é 2706 cm^{-1} , então, comparando com os resultados de Das *et al.* [102] obtemos uma dopagem por buracos com nível de Fermi de $E_F \approx -250 \text{ meV}$.

O espectro Raman também pode fornecer informações sobre alguns tipos de defeitos [123, 124]. Para isso dois parâmetros são importantes: a razão entre as intensidade das bandas D e D' e entre as bandas D e G. Em nossos resultados $I_D/I_{D'}$ é aproximadamente 10 para amostras com alta concentração de defeitos indicando a presença de defeitos sp^3 [123, 124]. Todavia, devido a alta dopagem em nossa amostra existe

uma grande sobreposição da banda D' (em 1620 cm^{-1}) e a banda G tornando difícil encontrar o valor exato de $I_D/I_{D'}$ para amostras com baixa densidade de defeitos. Porém, comparando as medidas da razão entre as intensidades I_D/I_G (que varia entre 0,17 e 1,2) com trabalhos anteriores [123, 124] temos um indicativo da formação de defeitos sp^3 . Uma possível explicação é que o aquecimento local devido a exposição aos pulsos de laser pode induzir ligações de oxigênio da atmosfera ao grafeno levando a oxidação local [125] e a formação de ligações sp^3 .

Com a finalidade de identificar quais os tipos de defeitos pontuais estão sendo criados, obtivemos imagens por microscopia de força atômica de amostras de grafeno antes e depois do tratamento com pulsos de femtossegundos. A Fig. 4.2 mostra um pedaço de floco de grafeno sobre substrato de Si/SiO₂. A área total das imagens é de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Na imagem a esquerda é possível observar pequenos furos na superfície do grafeno devido ao processo de limpeza¹ objetivando retirar os resíduos deixados após o processo de esfoliação. A imagem a direita foi realizada na mesma região da amostra após o tratamento com laser de femtossegundos. Podemos perceber que a quantidade de buracos aumenta significadamente assim como o diâmetro dos buracos já existentes. Dessa forma, o aumento do tempo de exposição da amostra ao feixe de femtossegundos leva ao aumento das imperfeições na folha de grafeno ocasionando, conseqüentemente, um aumento na densidade de defeitos.

Após cada dosagem com pulsos de laser, depois de caracterizar e quantificar os defeitos, medimos a absorção transiente para cada amostra. Os resultados são apresentados na Fig. 4.3 em função da distância média entre defeitos (L_D) para cada amostra indicada nas curvas. Para o grafeno sem defeitos (*pristine graphene*) a curva apresenta dois tempos de decaimento: uma termalização rápida devido ao espalhamento elétron-elétron e elétron-fônon óptico [126] que ocorre dentro de $\tau_1 = 250 \text{ fs}$ (da ordem da resolução de nosso experimento) e um segundo tempo mais lento τ_2 que decresce com o aumento da densidade de defeitos (ou seja, o decréscimo de L_D). O valor de τ_2 varia de 2,0 a 0,7 ps para grafeno sem defeitos e grafeno com $L_D = 9,9 \text{ nm}$. O valor de

¹A amostra foi aquecida a 300°C durante 1h sobre uma atmosfera de N_2 e H_2 .

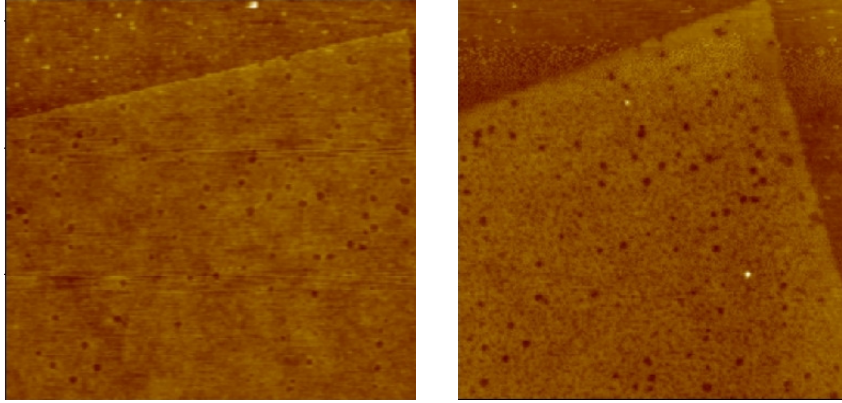


Figura 4.2: Imagens obtidas através de microscopia de força atômica de uma amostra de grafeno. A área total das imagens é de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. A amostra apresenta uma quantidade maior de defeitos após a exposição à pulsos de femtossegundos (imagem à direita) quando comparado a folha sem exposição (imagem à esquerda).

2,0 ps para grafeno puro está em acordo com os resultados já relatados anteriormente para grafeno [78, 114] e grafite [127, 128]. Um processo que poderia ser responsável por este tempo de decaimento lento é o decaimento anarmônico devido ao resfriamento dos fônons ópticos produzidos pela emissão de fônons acústicos [114, 129]. No entanto, neste caso, a introdução de defeitos na rede cristalina do grafeno não teria influência neste processo de decaimento uma vez que não foi criado nem destruído nenhum outro modo de vibração no grafeno. Mas nossos resultados experimentais mostram que a introdução de defeitos no grafeno claramente contribui para o decréscimo de τ_2 . Ou seja, este processo não pode ser desprezado.

Assim o modelo de SC (Seção 2.1.4) é uma alternativa para explicar o decréscimo do tempo de decaimento τ_2 com o aumento da concentração de defeitos. Utilizando a Eq. 2.22 para ajustar os dados mostrados na Fig. 4.3, extraímos o valor de A/α para cada amostra medida. Consideramos a energia do feixe $\epsilon_p = 1,55$ eV (feixe prova) e o nível de Fermi $\mu = E_F = -250$ meV encontrado por espectroscopia Raman como descrito anteriormente. Para calcular a temperatura inicial dos elétrons T_0 , consideramos que a termalização ocorre após os processos de espalhamento elétron-elétron e elétron-fônon óptico. Isso significa que resolvemos o conjunto de equações dadas em Eq. 2.7, para a fluência de excitação utilizada no experimento, e consideramos que a temperatura dos elétrons após a excitação seja igual a temperatura do sistema após

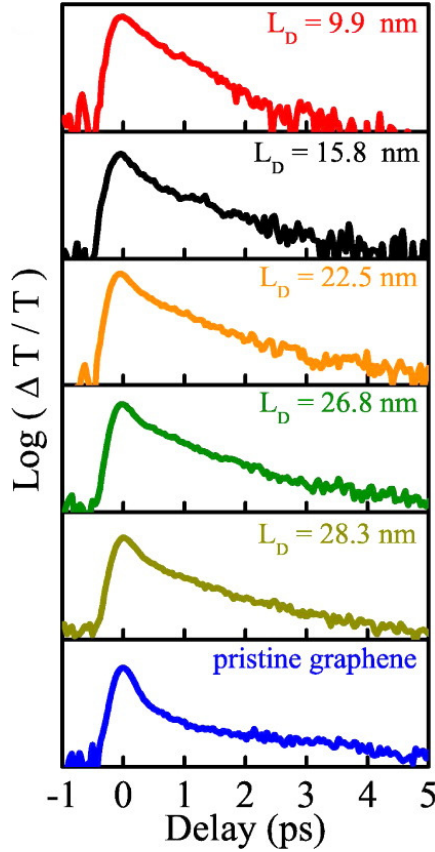


Figura 4.3: Resultados da transmissão diferencial para amostras de grafeno com aumento da densidade de defeitos, de baixo para cima. A distância média entre defeitos (L_D) é indicado em cada curva.

a termalização. Assim a temperatura inicial, será a temperatura apresentada pelo sistema após ≈ 250 fs (veja a curva sólida da Fig. 2.10), ou seja $T_0 \approx 1250$ K.

Dessa forma, relacionamos a taxa de espalhamento A/α com a distância média entre defeitos L_D como mostra a Figura 4.4. A barra de erro foi inserida devido a incerteza da determinação do nível de Fermi. Constatamos que A/α possui uma fraca dependência com T_0 considerando que em um intervalo de 1000 a 1500 K encontramos o mesmo valor de A/α . Assim, qualquer incerteza na determinação de T_0 não irá alterar significativamente o valor de A/α . Uma característica marcante no gráfico da Fig. 4.4 é o comportamento linear evidente entre A/α e L_D^{-1} , que é o previsto pelo modelo de supercolisões (veja Eq. 2.6). Também percebemos que os valores de A/α estão bem dentro do intervalo de valores previstos pelo modelo [9].

A partir dos valores de A/α estimamos os valores do potencial de deformação (D) usando a Eq. 2.6. Em nossas medidas L_D varia de 10 a 28 nm, levando a uma variação

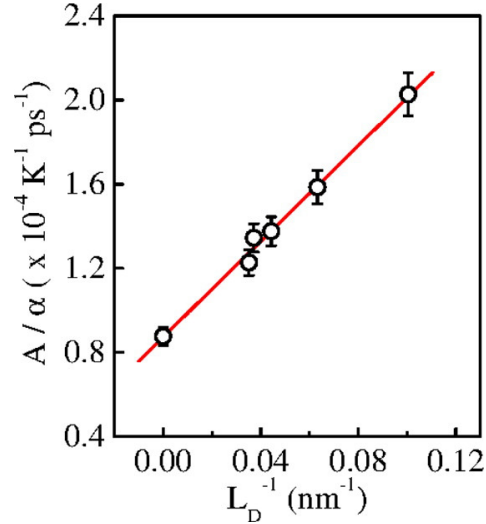


Figura 4.4: Taxa de decaimento para amostras de grafeno com decréscimo de L_D (aumento da densidade de defeitos). O grafeno sem defeito é plotado com $L_D^{-1}=0$. A linha mostra um ajuste linear aos pontos.

de $k_F L_D$ de 3,7 a 10 e um potencial de deformação de 20 a 27 eV. Esta variação do potencial de deformação está de acordo com os apresentados anteriormente de 10 a 30 eV para grafeno e grafite [130–132]. O valor da constante de acoplamento elétron fônon $\lambda_2 = 1,3 \times 10^{-2}$ encontrado para amostras com baixa concentração de defeitos também está próximo do valor obtido por medidas de ARPES resolvida no tempo [68]. Assim, nossos resultados mostram de maneira inequívoca que o processo de SC é um processo de relaxação de energia dominante no grafeno defeituoso. O comportamento linear de A/α com L_D^{-1} é claramente observado e os valores extraídos do potencial de deformação estão em acordo com o previsto.

4.2 Fotoluminescência em grafeno com defeito

Para observar como os defeitos em grafeno influenciam na emissão de luz, realizamos medidas de fotoluminescência utilizando microscopia óptica não linear excitando a amostra com pulsos de femtossegundos em 800 nm. A Figura 4.5 foi obtida após realizarmos os procedimentos descritos na Seção 3.3.2. Na aquisição dessas imagens utilizamos o um filtro centrado no comprimento de onda de 610 nm com banda de 75 nm (filtro Chroma HQ610/75-2p nm). Podemos observar que a intensidade de fotoluminescência quente diminui com o aumento da densidade de defeitos, mostrando que, a emissão de luz pelo grafeno é significadamente alterada. De (a) para (h) a razão entre as bandas D e G assim como a distância média entre defeitos da mesma amostra são mostrados na Tabela 4.1.

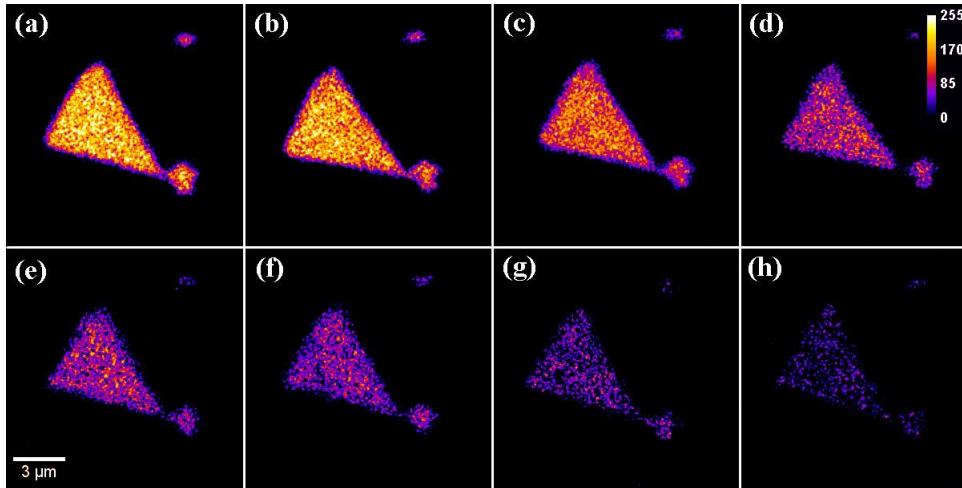


Figura 4.5: Imagem da fotoluminescência de uma amostra de grafeno esfoliado. A intensidade da fotoluminescência diminui de (a) para (h) conforme a quantidade de defeitos aumenta.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
I_D/I_G	0,61	1,25	2,28	2,81	3,98	3,21	2,67	1,92
L_D (nm)	14,8	9,94	6,77	5,76	3,61	2,24	1,96	1,65

Tabela 4.1: Tabela com os valores de I_D/I_G e L_D para as amostras de grafeno mostradas nas imagens da Fig. 4.5.

A emissão de luz no grafeno é espectralmente similar à emissão de um corpo negro [38]. Assim podemos encontrar uma temperatura efetiva dos elétrons considerando

que a intensidade de fotoluminescência seja dada por [38]:

$$I(E) \propto \epsilon(E) \left[\frac{E^3}{\exp\left(\frac{E}{k_B T_e}\right) - 1} \right], \quad (4.2)$$

onde $\epsilon(E)$ é a emissividade do grafeno com energia E e k_B é a constante de Boltzmann. Utilizando o modelo de três temperaturas (Eq. 2.7) e a Eq. 4.2 podemos simular o espectro de emissão do grafeno com defeito. A Fig 4.6 mostra o espectro de emissão para diferentes valores de L_D . Para $L_D=40$ nm (linha pontilhada) podemos observar uma faixa de um típico espectro de emissão de corpo negro. Como a intensidade do espectro de emissão depende da temperatura do mesmo, o espectro observado na Fig 4.6 pode ser deslocado (para o IR ou UV) dependendo da temperatura atingida pelos elétrons após absorção do pulso de luz incidente. Isso significa que o espectro de emissão depende fortemente do parâmetro β descrito na Eq. 2.7. Nesta simulação utilizamos $\beta = 0,8 \times 10^{-9} \text{ JK}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Também Podemos observar que existe um decréscimo da intensidade de fotoluminescência com o acréscimo da defeitos, simulado para $L_D=1$ nm (linha contínua). A temperatura média máxima atingida pelos elétrons nesta simulação foi de aproximadamente 2700 K. Também percebemos que não existe variação significativa de temperatura para valores de $L_D > 40$ nm.

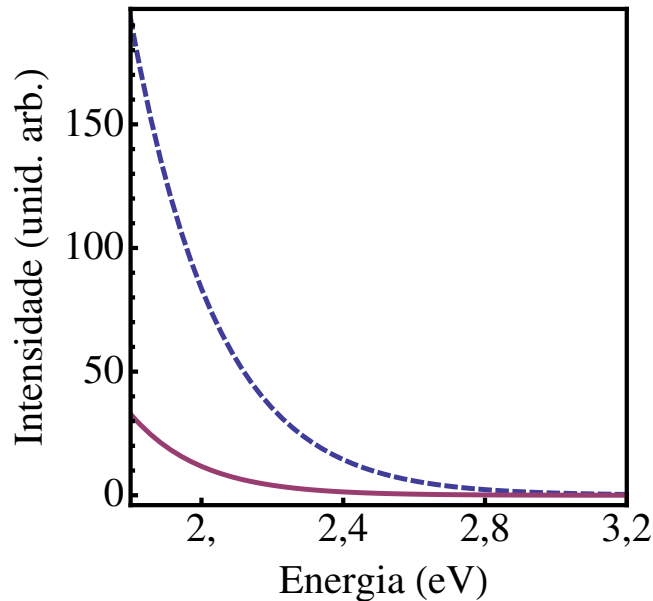


Figura 4.6: Espectro de fotoluminescência do grafeno simulado para $L_D=1$ nm (linha contínua) e $L_D=40$ nm (linha pontilhada).

Para verificar a relevância destes resultados, medimos o espectro de fotoluminescência de amostras de grafeno com diferentes densidades de defeitos utilizando os procedimentos descritos na Seção 3.3.2. Para isso uma fibra acoplada a um espectrômetro substituiu a fotomultiplicadora. A Figura 4.7 mostra o espectro de emissão para uma energia de excitação de 1,5 eV. Podemos observar que os resultados são pertinentes se considerarmos o modelo de SC. Com o decréscimo da distância média entre defeitos a intensidade de fotoluminescência diminui. Isso pode ser explicado se admitimos que com o aumento da densidade de defeitos o tempo de relaxação de energia dos portadores de carga fica menor. O processo de espalhamento por fônons acústicos assistida por defeitos produz uma diminuição do número de elétrons e buracos. Como a densidade de portadores diminui a recombinação elétron-buraco também decresce.

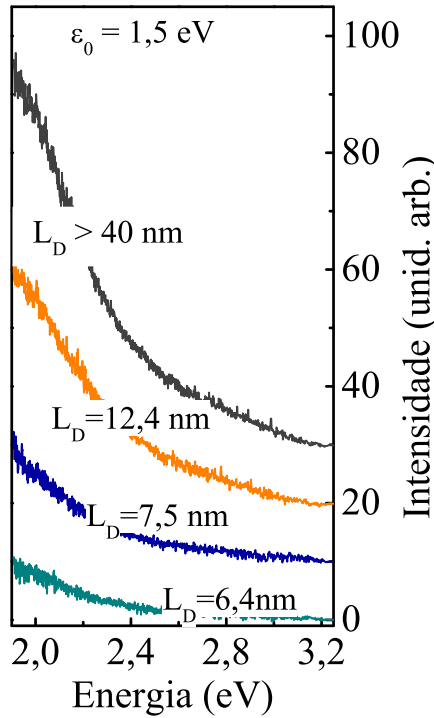


Figura 4.7: Espectros de fotoluminescência medidos para diferentes valores de L_D .

Utilizando o modelo de supercolisões podemos mostrar que a intensidade de fotoluminescência decresce linearmente com o inverso de L_D . Até o momento estes resultados, assim como a utilização de laser de femtossegundos para a produção de defeitos em grafeno, fazem parte de um artigo que a ser submetido.

4.3 GSH a partir de MoS₂

A família de materiais bidimensionais formados por metais de transição dicalcogênicos MX₂ têm atraído a atenção da comunidade científica recentemente. Estes materiais são semicondutores de gap de energia direto que possuem propriedades muito diferentes quando comparadas ao grafeno [81–84, 104, 133–137]. Por exemplo, monocamadas de MoS₂ apresentam significativa eficiência na emissão de luz [21, 84], exibindo dicroísmo circular através do controle óptico por polarização [82, 83, 133], demonstrando ser uma excelente plataforma para a confecção de transistores [138, 139]. Essas propriedades não são importantes apenas para aplicações em eletrônica e optoeletrônica com cristais bidimensionais, mas são também de interesse fundamental devido a associação com o fenômeno de transporte topológico [140].

A falta de um centro de inversão na estrutura cristalina do material é a razão subjacente para o desenvolvimento de algumas de suas propriedades. Na verdade, a assimetria de inversão do material não apenas afeta as suas propriedades eletrônicas mas também leva a um aumento nos efeitos ópticos não lineares apresentando $\chi^{(2)} \neq 0$ [88, 89]. Por apresentar suscetibilidade de segunda ordem este material oferece oportunidades para novas aplicações em dispositivos optoeletrônicos que não são possíveis com grafeno. Aqui apresentaremos a observação da GSH em camadas ímpares de filmes finos de MoS₂. Para camadas pares não é observado GSH devido à restauração da simetria de inversão. Além disso, a simetria de rotação do cristal produz uma dependência característica com a polarização apresentando um padrão de 6 pétalas, a partir da qual temos desenvolvido um método óptico para encontrar orientações cristalina da amostra. Também analisamos $\chi^{(2)}$ variando a energia do fóton incidente. Comparando com medidas de absorção óptica observamos que a GSH é mais eficiente quando em ressonância com transições ópticas na região do espectro ultravioleta.

A Figura 4.8(a) mostra a imagem óptica de mono e poucas camadas de MoS₂, onde a diferença de contraste indica o número de camadas [141]. A Figura 4.8(b) mostra a caracterização da amostra por AFM na área pontilhada triângulo marcado na Fig. 4.8(a). Ao medir a altura de MoS₂ em relação ao substrato encontramos

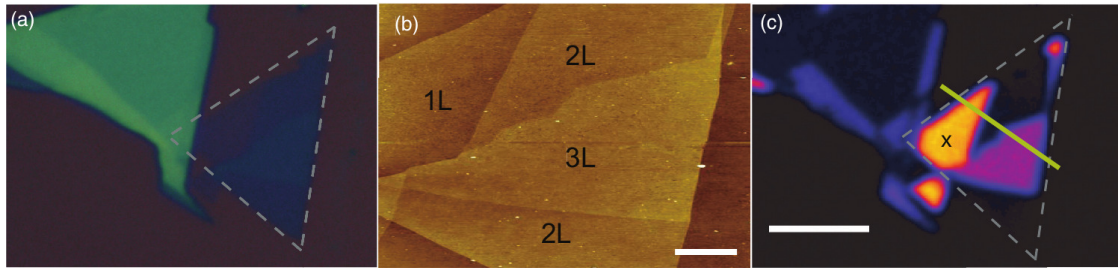


Figura 4.8: (a) Imagem de microscopia óptica de camadas de MoS₂. (b) Imagem de AFM da mesma região destacada pelo triângulo de linha pontilhada na parte (a); barra de escala = 1 μm . 1L, 2L e 3L indicam uma, duas e três camadas respectivamente. (c) Imagem de microscopia óptica por GSH da mesma região. O maior brilho indica maior intensidade de GSH; barra de escala = 5 μm .

regiões de uma camada (1L), duas camadas (2L), e três camadas (3L) como indicado na Fig. 4.8(b). A Figura 4.8(c) apresenta a imagem por GSH da mesma área da Fig. 4.8(a) mostrando a variação de intensidade de segundo-harmônico para as diversas camadas. Para demonstrar sem equívoco que a forte emissão óptica na Fig. 4.8(c) é devido à GSH, medimos a dependência da sua intensidade como função da potência do feixe incidente tal como mostra a Fig. 4.9(a). Como a GSH é um processo óptico não linear de segunda ordem, sua intensidade escala de forma quadrática com a potência de excitação [88, 89]. Isto está de acordo com os nossos resultados mostrados na Fig. 4.9(a), onde é observada, em escala logarítmica, uma dependência linear com uma inclinação igual a $2,00 \pm 0,02$.

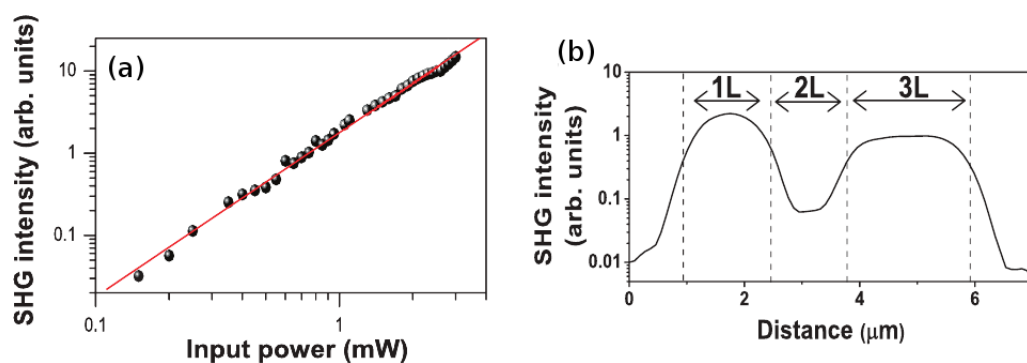


Figura 4.9: (a) Gráfico em escala logarítmica da intensidade de GSH em função da potência do feixe incidente. A linha é o ajuste linear dos dados com inclinação de $2,00 \pm 0,02$. (b) Perfil de intensidade seguindo a linha amarela da esquerda para direita na Fig. 4.8(c).

Para visualizar a variação espacial da intensidade de segundo-harmônico como uma função da posição do floco de MoS₂ traçamos o perfil da intensidade em escala logarítmica, Fig. 4.9(b), seguindo a linha amarela da esquerda para direita na Fig. 4.8(c). Podemos observar que um sinal mais forte está presente na monocamada de MoS₂ quando comparada com a tricamada. Além disso, a bicamada mostra um sinal muito baixo, quase duas ordens de grandeza menor do que a monocamada. O pequeno sinal observado pode vir a partir das bordas entre as outras camadas [142, 143]. Além do mais, como a espessura da amostra é muito menor do que o comprimento de onda da excitação, não é esperado que seja satisfeita a condição de casamento de fase neste processo. A condição de casamento de fase é atingida quando existe uma relação de fase adequada entre as ondas interagentes, levando a um eficaz processo de interação não linear [89]. De todo modo, podemos observar uma dependência da intensidade de GSH com o número de camadas.

O cristal de MoS₂ tem estrutura prismática trigonal com empilhamento Bernal [144], pertencendo ao espaço de grupo $P6_3/mmc$ com simetria de inversão entre duas monocamadas. É conveniente fazer a representação de ponto grupo da célula unitária, o qual é composto de três átomos (um de Mo e dois S) para uma monocamada. Portanto, podemos atribuir a simetria da monocamada como D_{3h} , uma vez que a simetria de inversão presente no cristal de MoS₂ é perdida. No entanto, em bicamadas a simetria de inversão é novamente recuperada: devido à falta de simetria de translação ao longo da direção de empilhamento, o grupo de pontos é D_{3d} . Em geral, um número par de camadas pertencem ao grupo de pontos D_{3d} e um número ímpar de camadas pertencem ao grupo D_{3h} (similar a alguns camadas de grafeno [145]). Esta abordagem simples pode explicar qualitativamente a ausência de GSH em bicamadas de MoS₂: devido a presença de inversão de simetria do tensor $\chi^{(2)}$ é igual a zero; assim, nenhum segundo-harmônico é gerado para bicamadas dentro da aproximação de dipolo [88, 89]. De um modo geral, não existe nenhuma GSH para um número par de camadas, ocorrendo o oposto para camadas ímpares.

A Fig. 4.10(a) mostra o resultado experimental do sinal GSH dependente da pola-

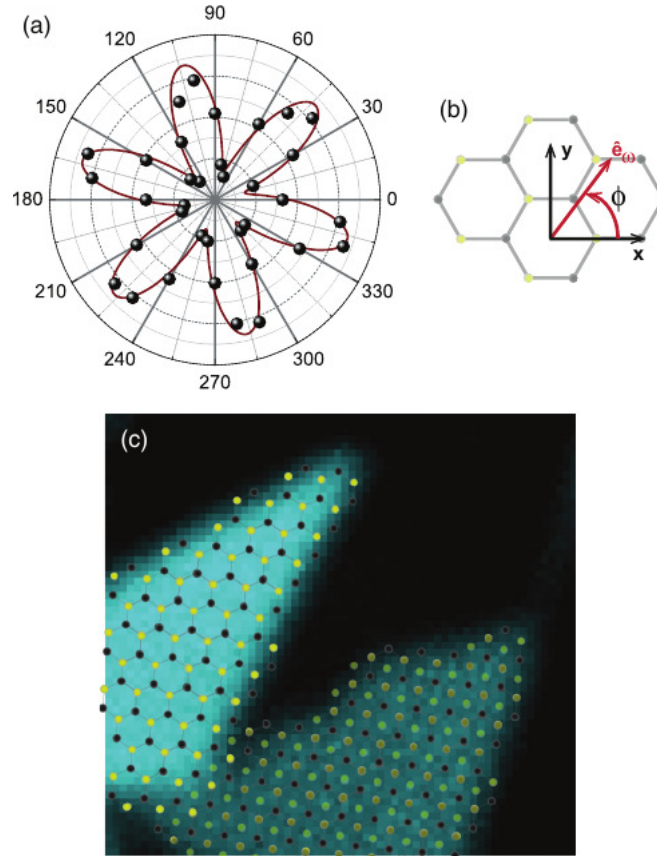


Figura 4.10: (a) Gráfico polar da intensidade de segundo-harmônico de monocamadas de MoS₂ em função do ângulo de rotação da amostra. (b) Representação da orientação cristalográfica com respeito a polarização do laser incidente (\hat{e}_ω). (c) Imagem de GSH mostrando a direção cristalográfica da mono e tricamada de MoS₂ determinada pelas medidas de polarização.

rização para uma monocamada de MoS₂, onde a intensidade é medida em função do ângulo de rotação da amostra. Um padrão com simetria de seis pétalas pode ser observado na Fig. 4.10(a). A Fig. 4.10(b) é a representação da orientação cristalográfica com respeito a polarização do laser incidente (\hat{e}_ω). A Figura 4.10(c) mostra as imagens de segundo-harmônico para a mono e tricamada com a esboço da orientação da rede cristalina obtida a partir dos dados de polarização. Esta direção é obtida levando em consideração que a intensidade de segundo-harmônico é dada por (veja Seção 2.2) $I_{shg}(2\omega) \propto \cos^2(3\phi + \phi_0)$, em que ϕ_0 é um fator de fase que foi adicionado para determinar a direção da amostra. Assim, usando esta dependência da intensidade de segundo-harmônico com o ângulo da amostra, podemos ajustar aos dados experimentais como mostra a Fig. 4.10(a). O ajuste (linha vermelha) está em acordo

com os dados experimentais para $\phi_0 = (16 \pm 5)^\circ$, indicando que a direção *armchair* (eixo x) está inicialmente rodada em relação a polarização do laser de entrada. Devemos notar, que o mesmo resultado seria obtido caso a amostra estivesse inicialmente girada de um ângulo de 60° .

Esse resultado mostra que a partir desta abordagem simples podemos medir a direção cristalográfica do MoS₂ por meios puramente ópticos. Como um exemplo da aplicação da presente técnica, temos mostrado na Fig. 4.10(c) a imagem da mono e tricamadas, juntamente com a orientação cristalográfica da rede cristalina determinada pela medida de polarização na Fig. 4.10(a). Este método pode ser usado para futuras aplicações em materiais onde é importante determinar a direção cristalográfica. Dois exemplos bem conhecidos são as heteroestruturas 2D (ou seja, pilhas dos diferentes cristais 2D) e nanofitas [146, 147], onde o propriedades físicas dependem da relativa orientação das camadas empilhadas e da estrutura atômica da borda (*armchair* ou *zigzag*), respectivamente.

Também medimos a intensidade de GSH como função do comprimento de onda do laser incidente para a mono e tricamada sobre substrato de quartzo. A Figura 4.11(a) mostra uma imagem óptica de uma amostra de MoS₂ com uma (1L), duas (2L), três (3L) e quatro (4L) camadas caracterizado por medidas de AFM. As Figuras 4.11(b)-(d) são imagens de GSH obtidas sob diferentes energias dos fótons incidentes, onde é possível observar que ao diminuir a energia de laser, as intensidades da mono e tricamadas tornam-se muito semelhantes (Fig. 4.11(c)). Na Fig. 4.11(d) a intensidade monocamada torna-se ligeiramente menor em comparação com a tricamada.

A Figura 4.11(e) mostra o sinal de segundo-harmônico para a mono e tricamada em função da energia de excitação onde um pico de ressonância é claramente observado. À esquerda, susceptibilidade de segunda ordem para a monocamada (círculos azuis) e tricamada (círculos verdes) em função da energia do laser de excitação; à direita, espectro de absorção linear para monocamada (linha azul) e tricamada (linha verde) indicando as transições ópticas. O diagrama de transição óptica inserido representa o aumento da GSH na monocamada onde a energia de dois fótons está em ressonância

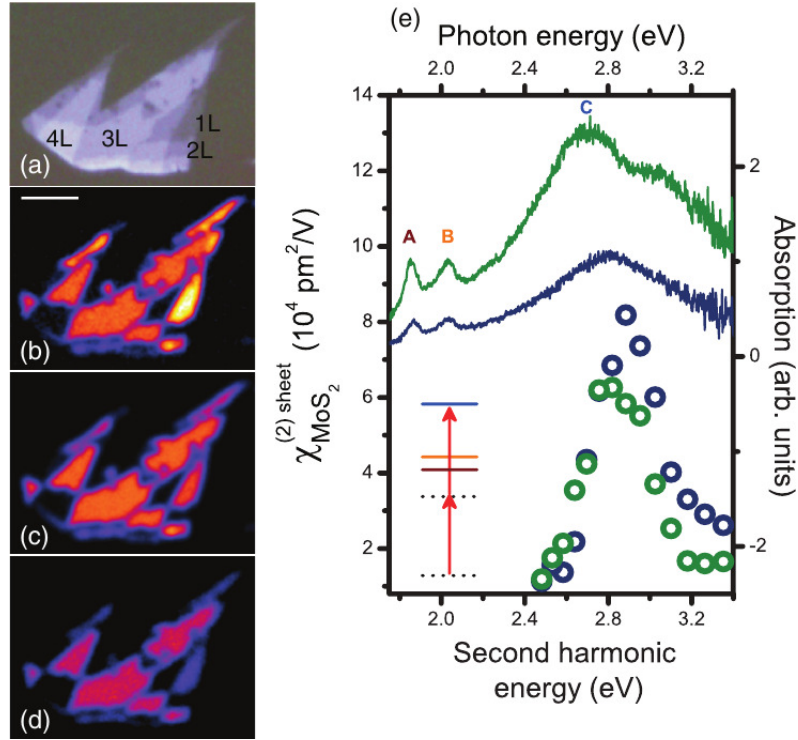


Figura 4.11: (a) Imagem óptica de um floco com diversas camadas de MoS₂ sobre um substrato de SiO₂. O número de camadas indicado foi obtido por AFM. De (b) a (d) a imagem por GSH para a mesma amostra com comprimento de onda de excitação em (b) 860 nm (c) 900 nm e (d) 960 nm. (e) À esquerda, susceptibilidade de segunda ordem para a monocamada (círculos azuis) e tricamada (círculos verdes) em função da energia do laser de excitação; à direita, espectro de absorção linear para monocamada (linha azul) e tricamada (linha verde) indicando as transições ópticas. O diagrama de transição óptica inserido representa o aumento na GSH da monocamada onde a energia de dois fótons está em ressonância com o pico de absorção C.

com o pico de absorção C. Para obter a suscetibilidade de segunda ordem da monocamada de MoS₂, $\chi_{MoS_2}^{(2)}$, normalizamos a intensidade de GSH (I_{MoS_2}) com a intensidade de GSH do cristal de α -quartzo ($I_{quartzo}$). A razão entre as suscetibilidades pode ser escritas como [85, 143]

$$\frac{\chi_{MoS_2}^{(2)}}{\chi_{quartzo}^{(2)}} \approx \frac{\pi N^2 f}{4nk_0} \frac{\sqrt{I_{MoS_2}(2\omega)}}{I_{MoS_2}(\omega)} \frac{I_{quartzo}(\omega)}{\sqrt{I_{quartzo}(2\omega)}}, \quad (4.3)$$

em que n é o índice de refração do quartzo, f é constante numérica que depende da abertura numérica da objetiva, $k_0 = 2\pi/\lambda$ é magnitude do vetor de onda no vácuo. Para obter esta expressão usamos a intensidade da GSH refletido a partir

da superfície do α -quartzo [148]. Consideramos que a suscetibilidade do quartzo é $\chi_{quartzo}^{(2)} = 0,80 \pm 0,04$ pm/V [89].

O valor de $\chi_{MoS_2}^{(2)}$ em função da energia e os espectros de absorção linear para mono e tricamada são mostrados na Fig. 4.11(e). Podemos ver que nesta faixa espectral existem três picos conhecidas como excítons A, B, e C. Eles se originam a partir das transições ópticas diretas no ponto K (para A e B) e no ponto Γ (para o C) na zona de Brillouin [21]. Um significativo aumento de $\chi_{MoS_2}^{(2)}$ é observado na região espectral que está em ressonância com o pico C no espectro de absorção linear ($\approx 2,8$ eV para monocamada e $\approx 2,7$ eV para tricamada). Isso sugere que o aumento ressonante de $\chi_{MoS_2}^{(2)}$ é originado a partir do aumento da densidade de estados eletrônicos no ponto Γ (veja o digrama inserido na Fig. 4.11(e)). A posição de ressonância diferente entre as monocamadas e as tricamadas é, portanto, uma consequência do gap de energia no ponto Γ na zona de Brillouin (Veja a Fig. 2.16). Para a GSH da tricamada, $\chi_{MoS_2}^{(2)}$ é consistentemente menor do que a GSH da monocamada para energias de fótons acima da ressonância do pico de absorção C; Por outro lado, ainda em relação à GSH da tricamada, $\chi_{MoS_2}^{(2)}$ torna-se ligeiramente maior do que o da monocamada para energias de fótons abaixo da ressonância do pico de absorção C.

Capítulo 5

Conclusões

Podemos sintetizar os resultados aqui apresentados da seguinte maneira:

a) Com o auxílio de um microscópio óptico de varredura, operando com um feixe de laser pulsado a 800 nm, implementamos uma técnica, puramente óptica, para introduzir defeitos em grafeno de forma controlada. Nossos resultados, obtidos através de espectroscopia Raman, mostram que este método pode produzir defeitos de maneira tão reprodutível quanto a exposição da amostra a feixes de íons [121];

b) Em relação as medidas de transmissão óptica diferencial em grafeno, nós obtemos a taxa de espalhamento de portadores para amostras com defeitos gerados opticamente. Ao expor as amostras a pulsos intensos de femtossegundos, nós controlamos a densidade de defeitos produzidos, quantificando-os pelo livre caminho médio entre defeitos obtido através de medidas de espectroscopia Raman. A partir dos resultados de transmitância diferencial podemos extrair a tempo de decaimento dos portadores fotoexcitados, e, verificamos que a densidade de defeitos aumenta a taxa de espalhamento: A/α aumenta linearmente com L_D^{-1} como previsto teoricamente pelo modelo de SC. Resultados prévios já demonstraram a importância do processo de espalhamento por SC para explicar a resposta elétrica e medidas de fotocorrente em junções p-n sintonizando o nível de Fermi através do campo elétrico aplicado [10, 67, 118] e em espectroscopia de fotoemissão [68]. Nossos resultados mostram claramente que para amostras com defeitos, o espalhamento por SC é o mecanismo dominante para

portadores (elétrons e buracos) com excesso de energia abaixo da emissão dos fônons ópticos no grafeno;

c) A adição de defeitos altera a intensidade de emissão do grafeno. Isso foi observado através do decréscimo da intensidade de fotoluminescência com o aumento da densidade de defeito. Estes resultados também corroboram com as previsões do modelo de SC;

d) Observamos GSH em amostras de MoS_2 através de microscopia óptica não linear, mostrando que este material possui potencial para aplicações em dispositivos baseados em óptica não linear. Observamos que a GSH ocorre apenas para regiões com número ímpar de camadas. Análises da intensidade do GSH com a polarização e energia do laser permitiram estudar a cristalografia deste material bidimensional. Recentemente, nossa técnica tem sido utilizada para determinar a direção cristalográfica de camadas de h-BN [149].

Temos a perspectiva de continuar utilizando as técnicas implementadas para estudar como o empilhamento de materiais 2D afeta a GSH e estudar os processos de relaxação de energia em heteroestruturas de Van der Waals [150] e bicamadas de grafeno *twisted* [151].

Lista de Publicações

- *Optically inducing defects in graphene with near infrared femtosecond pulses*,
Thonimar V. Alencar, Leandro M. Malard, Ana M. de Paula, *a ser submetido*.
- *Defect induced supercollision cooling of photoexcited carriers in graphene*,
Thonimar V. Alencar, Mychel G. Silva, Leandro M. Malard, Ana M. de Paula,
Nano Letters, 14 (10), p. 5621-5624, 2014.
- *Crystal-oriented wrinkles with origami-type junctions in few-layer h-BN*,
Camilla Oliveira, Egleidson Gomes, Mariana Prado, Thonimar V. Alencar, Re-
giane Nascimento, Leandro M. Malard, Helio Chacham, Ana M. de Paula, Ber-
nardo Neves, Nano Research, 8(5), p. 1680–1688, 2015.
- *Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals*;
Leandro M. Malard, Thonimar V. Alencar, Ana Paula M. Barboza, Kin Fai
Mak, Ana M. de Paula; Physical Review B, Condensed Matter and Materials
Physics, v. 87, p. 201401(R), 2013.
- *Imaging the crystal structure of few-layer two-dimensional crystals by optical
nonlinearity*;
Leandro M. Malard, Thonimar V. Alencar, Ana Paula M. Barboza, Kin Fai
Mak, Ana M. de Paula, CLEO: 2013, paper JW2A.05, OSA Technical Digest
(online), Optical Society of America, 2013.

Referências Bibliográficas

- [1] 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. [\(p. 1\)](#), [\(p. 6\)](#), [\(p. 7\)](#)
- [2] W. Ren and H. Cheng. The global growth of graphene. *Nature Nanotechnology*, 9(10):726–730, 2014. [\(p. 1\)](#), [\(p. 6\)](#)
- [3] A. K. Geim. Graphene: status and prospects. *Science*, 324(5934):1530 – 1534, 2009. [\(p. 1\)](#)
- [4] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, 2007. [\(p. 2\)](#)
- [5] D. L. Nika, E. P. Pokatilov, A. S. Askerov, and A. A. Balandin. Phonon thermal conduction in graphene: Role of umklapp and edge roughness scattering. *Physical Review B*, 79:155413, 2009. [\(p. 2\)](#)
- [6] J. Ahn and B. H. Hong. Things you could do with graphene. *Nature Nanotechnology*, 9:1748–3387, 2014. [\(p. 2\)](#)
- [7] F. Krausz and M. Ivanov. Attosecond physics. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):163, 2009. [\(p. 2\)](#)
- [8] T. V. A. Souza. Dinâmica do pseudo-spin de exciton-polariton em microcavidades. Master’s thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010. [\(p. 3\)](#)

- [9] J. C. W. Song, M. Y. Reizer, and L. S. Levitov. Disorder-assisted electron-phonon scattering and cooling pathways in graphene. *Physical Review Letters*, 109:106602, 2012. (p. 5), (p. 19), (p. 21), (p. 59), (p. 64)
- [10] M. W. Graham, S. Shi, D. C. Ralph, J. Park, and P. L. McEuen. Photocurrent measurements of supercollision cooling in graphene. *Nature Physics*, 9(2):103 – 108, 2013. (p. 5), (p. 20), (p. 59), (p. 76)
- [11] J. Lee, E. K. Lee, W. Joo, Y. Jang, B. Kim, J. Y. Lim, S. Choi, S. J. Ahn, J. R. Ahn, M. Park, and et al. Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium. *Science*, 344(6181):286–289, 2014. (p. 6)
- [12] J. Blau. Europe’s billion-euro brain research. *Research-Technology Management*, 56(3):8, 2013. (p. 6)
- [13] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 315(5817):1379–1379, 2007. (p. 6)
- [14] D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, and E. Whiteway. Experimental review of graphene. *International Scholarly Research Notices*, 2012, 2012. (p. 6), (p. 53)
- [15] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83:407–470, 2011. (p. 6)
- [16] A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109, 2009. (p. 6), (p. 9), (p. 10), (p. 27)
- [17] J. C. McMenamin and W. E. Spicer. Photoemission studies of layered transition-metal dichalcogenides: MoS₂. *Physical Review B*, 16:5474–5487, 1977. (p. 7)

- [18] R. Coehoorn, C. Haas, and R. A. de Groot. Electronic structure of MoSe_2 , MoS_2 , and WSe_2 . II. The nature of the optical band gaps. *Physical Review B*, 35:6203–6206, 1987. (p. 7)
- [19] R. V. Kasowski. Band structure of MoS_2 and NbS_2 . *Physical Review Letters*, 30:1175–1178, 1973. (p. 7)
- [20] X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang, and C. Li. Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, 130(23):7176–7177, 2008. (p. 7)
- [21] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz. Atomically thin MoS_2 : A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13):136805, 2010. (p. 7), (p. 31), (p. 69), (p. 75)
- [22] R. Ganatra and Q. Zhang. Few-layer MoS_2 : a promising layered semiconductor. *ACS Nano*, 8(5):4074 – 4099, 2014. (p. 7), (p. 31)
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, I. V. Grigorieva, M. I. Katsnelson, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005. (p. 7)
- [24] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, N. Phillip, and et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52):19912–19916, 2004. (p. 7)
- [25] S. Vaziri, G. Lupina, C. Henkel, A. D. Smith, M. Ostling, J. Dabrowski, G. Lipfert, W. Mehr, and M. C. Lemme. A graphene-based hot electron transistor. *Nano Letters*, 13(4):1435–1439, 2013. (p. 8)
- [26] I. Pletikosić. *Electronic States of Epitaxial Graphene on Iridium from almost neutral to highly doped graphene*. PhD thesis, Sveučiliste u Zagrebu, 2012. (p. 9)

- [27] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and et al. *Physical properties of carbon nanotubes*, volume 3. Imperial College Press London, 1998. (p. 8)
- [28] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, 66(3):035412, 2002. (p. 9)
- [29] D. Midtvedt, A. Isacsson, and A. Croy. Nonlinear phononics using atomically thin membranes. *Nature Communications*, 5, 2014. (p. 10)
- [30] S. Bernard, E. Whiteway, V. Yu, D. Austing, and M. Hilke. Probing the experimental phonon dispersion of graphene using ^{12}C and ^{13}C isotopes. *Physical Review B*, 86:085409, 2012. (p. 10)
- [31] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri. Theory of double-resonant raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B*, 84:035433, 2011. (p. 11)
- [32] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5 - 6):51–87, 2009. (p. 10), (p. 12), (p. 53), (p. 60)
- [33] C. N. R. Rao and Ajay K. Sood. *Graphene: synthesis, properties, and phenomena*. John Wiley & Sons, 2013. (p. 11)
- [34] A. C. Ferrari and D. M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013. (p. 12), (p. 53)
- [35] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4(9):611–622, 2010. (p. 13), (p. 18)
- [36] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6):063124–063124, 2007. (p. 13), (p. 54)

- [37] Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, F. Bonaccorso, D. M. Basko, and A. C. Ferrari. Graphene mode-locked ultrafast laser. *ACS Nano*, 4(2):803–810, 2010. (p. 13)
- [38] C. H. Lui, K. F. Mak, J. Shan, and T. F. Heinz. Ultrafast photoluminescence from graphene. *Physical Review Letters*, 105:127404, 2010. (p. 13), (p. 16), (p. 18), (p. 66), (p. 67)
- [39] T. Gokus, R. R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, A. Lombardo, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. Hartschuh. Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment. *ACS Nano*, 3(12):3963–3968, 2009. (p. 13), (p. 18)
- [40] G. Eda, Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Chen, I. Chen, C. Chen, and M. Chhowalla. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Advanced Materials*, 22(4):505–509, 2010. (p. 13), (p. 18)
- [41] Z. Luo, P. M. Vora, E. J. Mele, A. T. Charlie Johnson, and J. M. Kikkawa. Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide. *Applied Physics Letters*, 94(11):111909, 2009. (p. 13), (p. 18)
- [42] N. M. R. Peres. *Colloquium* : The transport properties of graphene: An introduction. *Reviews of Modern Physics*, 82:2673–2700, 2010. (p. 13)
- [43] J. Horng, C. Chen, B. Geng, C. Girit, Y. Zhang, Z. Hao, H. A. Bechtel, M. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang. Drude conductivity of dirac fermions in graphene. *Physical Review B*, 83:165113, 2011. (p. 13)
- [44] V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, and J. P. Carbotte. Unusual microwave response of dirac quasiparticles in graphene. *Physical Review Letters*, 96:256802, 2006. (p. 13), (p. 15)
- [45] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308, 2008. (p. 14), (p. 15), (p. 27), (p. 28)

- [46] L. Yang, J. Deslippe, C. Park, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Excitonic effects on the optical response of graphene and bilayer graphene. *Physical Review Letters*, 103:186802, 2009. (p. 14), (p. 16)
- [47] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van hove peak in absorption. *Physical Review B*, 81:155413, 2010. (p. 14), (p. 16)
- [48] K. F. Mak, L. Ju, F. Wang, and T. F. Heinz. Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet. *Solid State Communications*, 152(15):1341 – 1349, 2012. (p. 14), (p. 15), (p. 16)
- [49] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. Ahn, P. Kim, J. Choi, and B. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230):706–710, 2009. (p. 14)
- [50] K. F. Mak, J. Shan, and T. F. Heinz. Seeing many-body effects in single- and few-layer graphene: Observation of two-dimensional saddle-point excitons. *Physical Review Letters*, 106:046401, 2011. (p. 15), (p. 16), (p. 28)
- [51] N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. Castro Neto. Electronic properties of disordered two-dimensional carbon. *Physical Review B*, 73:125411, 2006. (p. 15)
- [52] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, and T. F. Heinz. Measurement of the optical conductivity of graphene. *Physical Review Letters*, 101:196405, 2008. (p. 15), (p. 28)
- [53] E. G. Mishchenko. Effect of electron-electron interactions on the conductivity of clean graphene. *Physical Review Letters*, 98:216801, 2007. (p. 15)
- [54] S. H. Abedinpour, G. Vignale, A. Principi, M. Polini, W. Tse, and A. H. MacDonald. Drude weight, plasmon dispersion, and ac conductivity in doped graphene sheets. *Physical Review B*, 84:045429, 2011. (p. 15)

- [55] C. Park, F. Giustino, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Velocity renormalization and carrier lifetime in graphene from the electron-phonon interaction. *Physical Review Letters*, 99:086804, 2007. (p. 16)
- [56] D. Sun, Z. Wu, C. Divin, X. Li, C. Berger, W. A. de Heer, P. N. First, and T. B. Norris. Ultrafast relaxation of excited dirac fermions in epitaxial graphene using optical differential transmission spectroscopy. *Physical Review Letters*, 101:157402, 2008. (p. 16), (p. 59)
- [57] P. A. George, J. Strait, J. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekhara, F. Rana, and M. G. Spencer. Ultrafast optical-pump terahertz-probe spectroscopy of the carrier relaxation and recombination dynamics in epitaxial graphene. *Nano Letters*, 8(12):4248–4251, 2008. (p. 16)
- [58] W. Liu, S. W. Wu, P. J. Schuck, M. Salmeron, Y. R. Shen, and F. Wang. Nonlinear broadband photoluminescence of graphene induced by femtosecond laser irradiation. *Physical Review B*, 82:081408, 2010. (p. 16), (p. 17)
- [59] C. Chen, C. Park, B. W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, A. Zettl, M. F. Crommie, R. A. Segalman, and S. G. Louie. Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene. *Nature*, 471(7340):617–620, 2011. (p. 16), (p. 17), (p. 18)
- [60] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98:206805, 2007. (p. 18)
- [61] N. Zettili. *Quantum mechanics: concepts and applications*. John Wiley & Sons, 2009. (p. 19)
- [62] D. Brida, A. Tomadin, C. Manzoni, Y. J. Kim, A. Lombardo, S. Milana, R. R. Nair, K. S. Novoselov, A. C. Ferrari, G. Cerullo, and M. Polini. Ultrafast collinear scattering and carrier multiplication in graphene. *Nature Communications*, 4, 2013. (p. 19), (p. 24), (p. 28), (p. 29), (p. 59)

- [63] H. Wang, J. H. Strait, P. A. George, S. Shivaraman, V. B. Shields, M. Chandrashekar, J. Hwang, F. Rana, M. G. Spencer, C. S. Ruiz-Vargas, and J. Park. Ultrafast relaxation dynamics of hot optical phonons in graphene. *Applied Physics Letters*, 96(8):3, 2010. (p. 19), (p. 59)
- [64] S. Winnerl, M. Orlita, P. Plochocka, P. Kossacki, M. Potemski, T. Winzer, E. Malic, A. Knorr, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, H. Schneider, and M. Helm. Carrier relaxation in epitaxial graphene photoexcited near the dirac point. *Physical Review Letters*, 107:237401, 2011. (p. 19)
- [65] R. Bistritzer and A. H. MacDonald. Electronic cooling in graphene. *Physical Review Letters*, 102:206410, 2009. (p. 19), (p. 59)
- [66] M. Breusing, C. Ropers, and T. Elsaesser. Ultrafast carrier dynamics in graphite. *Physical Review Letters*, 102:086809, 2009. (p. 19), (p. 59)
- [67] M. W. Graham, S. Shi, Z. Wang, D. C. Ralph, J. Park, and P. L. McEuen. Transient absorption and photocurrent microscopy show that hot electron supercollisions describe the rate-limiting relaxation step in graphene. *Nano Letters*, 13(11):5497 – 5502, 2013. (p. 20), (p. 29), (p. 59), (p. 76)
- [68] J. C. Johannsen, S. Ulstrup, F. Cilento, A. Crepaldi, M. Zacchigna, C. Cacho, I. C. E. Turcu, E. Springate, F. Fromm, C. Roidel, T. Seyller, F. Parmigiani, M. Grioni, and P. Hofmann. Direct view of hot carrier dynamics in graphene. *Physical Review Letters*, 111:027403, 2013. (p. 21), (p. 22), (p. 59), (p. 65), (p. 76)
- [69] D. Sun, C. Divin, C. Berger, W. A. de Heer, P. N. First, and T. B. Norris. Hot carrier cooling by acoustic phonons in epitaxial graphene by ultrafast pump-probe spectroscopy. *Physica Status Solidi (c)*, 8(4):1194 – 1197, 2011. (p. 23)
- [70] L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Heat capacity of carbon nanotubes. *Solid State Communications*, 100(3):177–180, 1996. (p. 23)

- [71] J. Hone. Phonons and thermal properties of carbon nanotubes. In *Carbon Nanotubes*, pages 273–286. Springer, 2001. (p. 23)
- [72] A. A. Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*, 10(8):569–581, 2011. (p. 23)
- [73] E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin*, 37(12):1273–1281, 2012. (p. 23)
- [74] G. M. Martin, A. Mitonneau, and A. Mircea. Electron traps in bulk and epitaxial gaas crystals. *Electronics Letters*, 13(7):191–193, 1977. (p. 25)
- [75] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 60(19):13740, 1999. (p. 25)
- [76] G. Xing, H. Guo, X. Zhang, T. C. Sum, and C. H. A. Huan. The physics of ultrafast saturable absorption in graphene. *Optics Express*, 18(5):4564–4573, 2010. (p. 26)
- [77] K. S. Novoselov, S. V. Morozov, T. M. G. Mohinddin, L. A. Ponomarenko, D. C. Elias, R. Yang, I. I. Barbolina, P. Blake, T. J. Booth, D. Jiang, and et al. Electronic properties of graphene. *Physica Status Solidi (b)*, 244(11):4106–4111, 2007. (p. 27)
- [78] M. Breusing, S. Kuehn, T. Winzer, E. Malić, F. Milde, N. Severin, J. Rabe, C. Ropers, a. Knorr, and T. Elsaesser. Ultrafast nonequilibrium carrier dynamics in a single graphene layer. *Physical Review B*, 83(15):1–4, 2011. (p. 28), (p. 59), (p. 63)
- [79] T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum. *Physical Review B*, 78:085432, 2008. (p. 29)

- [80] T. V. Alencar, M. G. Silva, L. M. Malard, and A. M. de Paula. Defect-induced supercollision cooling of photoexcited carriers in graphene. *Nano Letters*, 14(10):5621–5624, 2014. (p. 29)
- [81] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11):699–712, 2012. (p. 31), (p. 69)
- [82] K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz. Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity. *Nature Nanotechnology*, 7(8):494–8, 2012. (p. 31), (p. 69)
- [83] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, and X. Cui. Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping. *Nature Nanotechnology*, 7(8):490–3, 2012. (p. 31), (p. 69)
- [84] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Chim, G. Galli, and F. Wang. Emerging photoluminescence in monolayer mos₂. *Nano Letters*, 10(4):1271–1275, 2010. (p. 32), (p. 69)
- [85] L. M. Malard, T. V. Alencar, A. P. M. Barboza, K. F. Mak, and A. M. de Paula. Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals. *Physical Review B*, 87:201401, 2013. (p. 31), (p. 32), (p. 74)
- [86] N. Kumar, S. Najmaei, Q. Cui, F. Ceballos, P. M. Ajayan, J. Lou, and H. Zhao. Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂. *Physical Review B*, 87:161403, 2013. (p. 31)
- [87] J. D. Jackson and J. D Jackson. *Classical electrodynamics*, volume 3. Wiley New York etc., 1962. (p. 33)
- [88] R. W. Boyd. *Nonlinear optics*. Academic press, 2003. (p. 33), (p. 35), (p. 36), (p. 69), (p. 70), (p. 71)

- [89] Y. Shen. *The principles of nonlinear optics*, volume 1. Wiley-Interscience, 1984. (p. 34), (p. 35), (p. 69), (p. 70), (p. 71), (p. 75)
- [90] S. Mukamel. *Principles of nonlinear optical spectroscopy (Oxford series on optical & imaging science 6)*. Oxford University Press, 1999. (p. 40)
- [91] C. Rullière. *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*. Springer Science Business Media, 2005. (p. 40)
- [92] P. Hannaford. *Femtosecond laser spectroscopy*. Springer, 2004. (p. 40)
- [93] A. J. Sabbah and D. M. Riffe. Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics. *Physical Review B*, 66:165217, 2002. (p. 41)
- [94] W. Z. Lin, L. G. Fujimoto, E. P. Ippen, and R. A. Logan. Femtosecond carrier dynamics in gaas. *Applied Physics Letters*, 50(3):124–126, 1987. (p. 41)
- [95] M. Dantus, M. J. Rosker, and A. H. Zewail. Real-time femtosecond probing of “transition states” in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 87(4):2395–2397, 1987. (p. 41)
- [96] G. Haran, W. Sun, K. Wynne, and R. M Hochstrasser. Femtosecond far-infrared pump-probe spectroscopy: a new tool for studying low-frequency vibrational dynamics in molecular condensed phases. *Chemical Physics Letters*, 274(4):365–371, 1997. (p. 41)
- [97] B. Wolfseder, L. Seidner, W. Domcke, G. Stock, M. Seel, S. Engleitner, and W. Zinth. Vibrational coherence in ultrafast electron-transfer dynamics of oxazine 1 in n, n-dimethylaniline: simulation of a femtosecond pump-probe experiment. *Chemical Physics*, 233(2):323–334, 1998. (p. 41)
- [98] A. Bonvalet, J. Nagle, V. Berger, A. Migus, J. L. Martin, and M. Joffre. Femtosecond infrared emission resulting from coherent charge oscillations in quantum wells. *Physical Review Letters*, 76(23):4392–4395, 1996. (p. 41)

- [99] J. Diels, W. Rudolph, and et al. *Ultrashort laser pulse phenomena*. Academic press, 2006. (p. 43)
- [100] J. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael, and F. Simoni. Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy. *Applied Optics*, 24(9):1270–1282, 1985. (p. 48)
- [101] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen. Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*, 1(4):273–291, 2008. (p. 53)
- [102] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood. Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology*, 3(4):215, 2008. (p. 53), (p. 61)
- [103] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11):1276–1290, 2007. (p. 53)
- [104] K. S. Novoselov. Graphene: materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, 83:837–849, 2011. (p. 55), (p. 69)
- [105] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 319(5867):1229–1232, 2008. (p. 55)
- [106] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100):282–286, 2006. (p. 55)
- [107] K. M. Reddy, A. D. Gledhill, C. Chen, J. M. Drexler, and N. P. Padture. High quality, transferrable graphene grown on single crystal cu(111) thin films on basal-plane sapphire. *Applied Physics Letters*, 98(11):113117, 2011. (p. 55)

- [108] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, and et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314, 2009. (p. 55)
- [109] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, and et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777):1191–1196, 2006. (p. 55)
- [110] J. Kotakoski, J. C. Meyer, S. Kurasch, D. Santos-Cottin, U. Kaiser, and A. V. Krashenninikov. Stone-wales-type transformations in carbon nanostructures driven by electron irradiation. *Physical Review B*, 83(24):245420, 2011. (p. 56)
- [111] A. Roberts, D. Cormode, C. Reynolds, T. Newhouse-Illige, B. J. LeRoy, and A. S. Sandhu. Response of graphene to femtosecond high-intensity laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 99(5):051912–051912, 2011. (p. 57)
- [112] M. Currie, J. D. Caldwell, F. J. Bezares, J. Robinson, T. Anderson, H. Chun, and M. Tadjer. Quantifying pulsed laser induced damage to graphene. *Applied Physics Letters*, 99(21):211909–211909, 2011. (p. 57)
- [113] T. Kampfrath, L. Perfetti, F. Schapper, C. Frischkorn, and M. Wolf. Strongly coupled optical phonons in the ultrafast dynamics of the electronic energy and current relaxation in graphite. *Physical Review Letters*, 95:187403, 2005. (p. 59)
- [114] L. M. Malard, K. F. Mak, A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, and T. F. Heinz. Observation of intra- and inter-band transitions in the transient optical response of graphene. *New Journal of Physics*, 15(1):015009, 2013. (p. 59), (p. 63)
- [115] R. W. Newson, J. Dean, B. Schmidt, and H. M. van Driel. Ultrafast carrier kinetics in exfoliated graphene and thin graphite films. *Optics Express*, 17(4):2326–2333, 2009. (p. 59)
- [116] F. Rana, P. A. George, J. H. Strait, J. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar, and M. G. Spencer. Carrier recombination and generation rates for

- intravalley and intervalley phonon scattering in graphene. *Physical Review B*, 79:115447, 2009. (p. 59)
- [117] W. Tse and S. Das Sarma. Energy relaxation of hot dirac fermions in graphene. *Physical Review B*, 79:235406, 2009. (p. 59)
- [118] A. C. Betz, Sung Ho Jhang, Emiliano Pallecchi, Robson Ferreira, Gwendal Fève, Jean-Marc Berroir, and Bernard Plaças. Supercollision cooling in undoped graphene. *Nature Physics*, 9(2):109 – 112, 2013. (p. 59), (p. 76)
- [119] A. Laitinen, M. Oksanen, A. Fay, D. Cox, M. Tomi, P. Virtanen, and P. J. Hakonen. Electron–phonon coupling in suspended graphene: supercollisions by ripples. *Nano Letters*, 14(6):3009–3013, 2014. (p. 59)
- [120] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1932):5355–5377, 2010. (p. 60)
- [121] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari. Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, 11(8), 2011. (p. 60), (p. 61), (p. 76)
- [122] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5):1592–1597, 2010. (p. 60)
- [123] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi. Probing the nature of defects in graphene by raman spectroscopy. *Nano Letters*, 12(8):3925–3930, 2012. (p. 61), (p. 62)
- [124] A. Zandiatashbar, G. Lee, S. J. An, S. Lee, N. Mathew, M. Terrones, T. Hayashi, C. R. Picu, J. Hone, and N. Koratkar. Effect of defects on the intrinsic strength

- and stiffness of graphene. *Nature Communications*, 5(3186):1–9, 2014. (p. 61), (p. 62)
- [125] A. Gao, P. J. Rizo, E. Zoethout, L. Scaccabarozzi, C. J. Lee, V. Banine, and F. Bijkerk. Extreme ultraviolet induced defects on few-layer graphene. *Journal of Applied Physics*, 114(4), 2013. (p. 62)
- [126] J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar, F. Rana, and M. G. Spencer. Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene. *Applied Physics Letters*, 92(4), 2008. (p. 62)
- [127] F. Carbone, G. Aubeck, A. Cannizzo, F. Van Mourik, R. R. Nair, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and M. Chergui. Femtosecond carrier dynamics in bulk graphite and graphene paper. *Chemical Physics Letters*, 504(1–3):37 – 40, 2011. (p. 63)
- [128] N. Bonini, M. Lazzeri, N. Marzari, and F. Mauri. Phonon anharmonicities in graphite and graphene. *Physical Review Letters*, 99:176802, 2007. (p. 63)
- [129] H. Yan, D. Song, K. F. Mak, I. Chatzakis, J. Maultzsch, and T. F. Heinz. Time-resolved raman spectroscopy of optical phonons in graphite: Phonon anharmonic coupling and anomalous stiffening. *Physical Review B*, 80:121403, 2009. (p. 63)
- [130] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, and P. Kim. Temperature-dependent transport in suspended graphene. *Physical Review Letters*, 101:096802, 2008. (p. 65)
- [131] K. Sugihara. Thermoelectric power of graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, 28:2157–2165, 1983. (p. 65)
- [132] J. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, 3(4):209, 2008. (p. 65)

- [133] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, and B. Liu. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nature Communications*, 3:887, 2012. (p. 69)
- [134] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30):10451–10453, 2005. (p. 69)
- [135] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O’Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, and V. Nicolosi. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017):568–571, 2011. (p. 69)
- [136] K. S. Novoselov and A. H. Castro Neto. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta*, 2012(T146):014006, 2012. (p. 69)
- [137] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, J. C. Grossman, and J. Wu. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Letters*, 12(11):5576–5580, 2012. (p. 69)
- [138] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3):147–150, 2011. (p. 69)
- [139] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, and H. Zhang. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*, 6(1):74–80, 2012. (p. 69)

- [140] D. Xiao, G. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides. *Physical Review Letters*, 108:196802, 2012. (p. 69)
- [141] M. M. Benameur, B. Radisavljevic, J. S. Héron, S. Sahoo, H. Berger, and A. Kis. Visibility of dichalcogenide nanolayers. *Nanotechnology*, 22(12):125706, 2011. (p. 69)
- [142] H. W. K. Tom, T. F. Heinz, and Y. R. Shen. Second-harmonic reflection from silicon surfaces and its relation to structural symmetry. *Physical Review Letters*, 51:1983–1986, 1983. (p. 71)
- [143] Y. R. Shen. Optical second harmonic generation at interfaces. *Annual Review of Physical Chemistry*, 40(1):327–350, 1989. (p. 71), (p. 74)
- [144] L. F. Mattheiss. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Physical Review B*, 8:3719–3740, 1973. (p. 71)
- [145] L. M. Malard, M. H. D. Guimarães, D. L. Mafra, M. S. C. Mazzoni, and A. Jorio. Group-theory analysis of electrons and phonons in N -layer graphene systems. *Physical Review B*, 79:125426, 2009. (p. 71)
- [146] Y. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117):347–349, 2006. (p. 73)
- [147] M. Yankowitz, J. Xue, D. Cormode, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, P. Jacquod, and B. J. LeRoy. Emergence of superlattice dirac points in graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Physics*, 8(5):382–386, 2012. (p. 73)
- [148] N. Bloembergen and P. S. Pershan. Light waves at the boundary of nonlinear media. *Physical Review*, 128:606–622, 1962. (p. 75)
- [149] C. K. Oliveira, E. F. A. Gomes, M. C. Prado, T. V. Alencar, R. Nascimento, L. M. Malard, R. J. C. Batista, A. B. de Oliveira, H. Chacham, A. M. de Paula,

- and B. R. A. Neves. Crystal-oriented wrinkles with origami-type junctions in few-layer hexagonal boron nitride. *Nano Research*, 8(5):1680–1688, 2015. (p. 77)
- [150] A. K. Geim and I. V. Grigorieva. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459):419 – 425, 2013. (p. 77)
- [151] C. Lu, Y. Lin, Z. Liu, C. Yeh, K. Suenaga, and P. Chiu. Twisting bilayer graphene superlattices. *ACS Nano*, 7(3):2587 – 2594, 2013. (p. 77)