

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Ricky Nelson Burgos Gavelán

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA RAMAN DE AMOSTRAS DE GRAFITE DE
POUCAS CAMADAS (GPC) OBTIDAS POR CLIVAGEM
MECÂNICA**

São Carlos

Agosto de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS ATRAVÉS DE
ESPECTROSCOPIA RAMAN DE AMOSTRAS DE GRAFITE DE
POUCAS CAMADAS (GPC) OBTIDAS POR CLIVAGEM
MECÂNICA**

Ricky Nelson Burgos Gavelán

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFSCar como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física (área de concentração: Física da Matéria Condensada).

Orientador:

Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo-Moreira

São Carlos
Agosto de 2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B957ep

Burgos Gavelán, Ricky Nelson.

Estudo das propriedades estruturais através de espectroscopia Raman de amostras de grafite de poucas camadas (GPC) obtidas por clivagem mecânica / Ricky Nelson Burgos Gavelán. -- São Carlos : UFSCar, 2012. 57 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Física da matéria condensada. 2. Grafite. 3. Grafeno. 4. Raman, Espectroscopia de. I. Título.

CDD: 530.41 (20ª)

RICKY NELSON BURGOS GAVELAN


Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 25 DE AGOSTO DE 2011

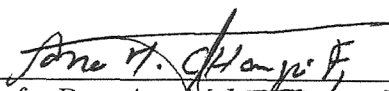
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo Moreira (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues
Universidade Federal de São Carlos - DF



Profa. Dra. Ana Melva Champi Farfan
Universidade Federal do ABC - DF

Resumo

Neste trabalho realizamos estudos em amostras de grafite de poucas camadas obtidas a partir de técnica clivagem manual micro-mecânica de grafite pirolítica altamente orientada (HOPG). Visando a verificação do número de camadas em cada amostra, cada uma delas foi caracterizada fisicamente através de medidas espectroscópicas utilizando a técnica de Raman. Foram estudadas a razão entre as intensidades da banda permitida em primeira ordem G , e a banda de ressonância dupla $G'(2D)$ (I_G/I_{2D}), da espectroscopia Raman, que fornece informação do empilhamento das camadas de grafite para verificar a presença de poucas camadas nas amostras.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que através da espectroscopia Raman é possível obter informação sobre a estrutura do material, e permite conhecer o empilhamento das camadas nas amostras de grafite. Sendo que, foi utilizado grafite pirolítica altamente orientada HOPG, não se tem informação do tamanho do cristalito representado pela banda induzida pela desordem D , já que este material possui uma simetria cristalina de longo alcance onde o tamanho do cristal é muito maior que o *spot* do laser usado para as medidas.

Abstract

In this work, We report studies on samples of graphite few layers obtained from micro-mechanical techniques of cleaving Manual of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). In order to checking the number of layers in each sample, each was physically characterized by spectroscopic measurements using the Raman technique. We studied the ratio of the intensities of the first-order band permitted G , and the second-order band resonance $G'(2D)$ (I_G/I_{2D}), from Raman spectroscopy, provides useful information about stacking of graphite layers to verify the presence of few layers in the samples.

The results of this study show that by Raman spectroscopy is possible to obtain information from the structural composition of the material and allows knowing the stacking of graphite layers in the samples. Since was used HOPG, there is no information of the size of crystallite represented by disorder induced D band , since this material has long range crystalline symmetry where the crystal size is much larger than the spot of laser used for the measurements.

*À meus pais, Isabel e Júlio, obrigado por todo
seu amor, dedicação, e por me incentivar a
fazer o que eu queria na minha vida.
À minha esposa Genoveva, obrigado pelo amor
e felicidade que você me dá.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus o criador do universo e da minha vida.

A meus pais por seu amor, esforço, dedicação e educação para fazer de mim um melhor homem, e melhor cristão, a meus irmãos Julio Christie e Carla meus primeiros amigos. A minha esposa Genoveva, que cada dia me dá uma nova alegria, por compartilhar sua vida comigo, pela paciência, e seu apoio para realizar meu mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando M Araújo-Moreira, por acreditar em mim, por sua amizade, pela ajuda em todo momento, e compartilhar com seus alunos seus conhecimentos, obrigado professor.

Aos meus amigos Elmer Saavedra, Victor Garcia, Leonelio Cichetto, Paulo Wilmar, Thiago Toledo, Rubens Souza, Cecilia Lopez, Washington Santa Rosa, José Clabel, pela ajuda, sugestões e soluções para o desenvolvimento deste trabalho assim como pelos conselhos para ser um melhor profissional.

Ao Dr. Juan Carlos Medina, pela ajuda e o treinamento para fazer minhas amostras e pela informações para este trabalho.

Ao Prof Dr. Marcio Peron Franco de Godoy, por me dar a oportunidade de fazer meu estagio com ele e por toda a ajuda que me deu.

Ao Prof Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues, pela ajuda e apoio para realizar as medidas e informação para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Espichan C. (Universidad Nacional del Callao), pela sua amizade, por ser um exemplo da perseverança e também por suas orientações acadêmicas.

Aos meus amigos do Perú, Cecilia, Ana Lúcia minha afiliada, María Isabel, Dora, Elizabeth, Valeria, Nancy, Edita, Marissa, Delsy, Jorge Arturo, José Marchinares, Piero, Francisco, Walter, ao Ministério de Música "Voces de la Esperanza" ao "Ministério de la Palabra" e todas as pessoas no Centro Parroquial "San Esteban", pela força, carinho e ajuda, graças a vocês sou uma pessoa melhor.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Justificativa	12
2	Introdução	14
3	A Grafite	16
3.1	Grafite Bidimensional	17
3.2	Grafite Tridimensional (3D)	21
3.3	Fônons na grafite	24
4	Espectroscopia Raman	29
4.1	Origem da banda G	35
4.2	Origem da banda D	36
4.3	Origem da banda $2D$ (G')	37
4.4	Origem da banda $2G$	38
5	Parte Experimental	39
5.1	Grafite Pirolítica Altamente Orientada	39
5.2	Preparação das amostras	40
5.3	Equipamento	42
5.3.1	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FEG-SEM	42
5.3.2	Espectroscopia Raman	42

5.4	Discussão de Resultados	43
6	Conclusões	54
	Referências Bibliográficas	56

Lista de Figuras

1.1	Figura de publicações de grafite	12
3.1	Figura Tipos de Hibridação	17
3.2	Figura Tipos de estruturas do grafeno	17
3.3	Figura Rede Grafito Bidimensional	18
3.4	Figura orbitais Eletronicos	19
3.5	Figura Dispersão dos elétrons pi	20
3.6	Figura das Bandas	20
3.7	Figura Rede 3D da grafite	22
3.8	Figura Cella unitaria 3D da grafite	23
3.9	Figura Primeira zona de Brillouin da rede 3D da grafite	24
3.10	Figura Dispersão de fônons na grafite 2D	26
3.11	Figura Dispersão de fônons na grafite 3D	27
3.12	Figura Modo de vibração normal na grafite 3D	28
4.1	Figura Diagrama de Espalhamento Raman <i>Stoke</i> de primera ordem	31
4.2	Figura Diagrama de Feynman de Rama	33
4.3	Figura Configuração de energia do espelhamento Raman	34
4.4	Figura Configuração de energia do espelhamento Raman	34
4.5	Figura Espectro Raman Grafite	35
4.6	Figura Processo Stokes Banda G	35
4.7	Figura Espectro da banda G Raman grafite	36
4.8	Figura Proceso Stokes Banda D	36
4.9	Figura Espectro da banda D Raman grafite	37

4.10	Figura Processo Stokes Banda 2D	37
4.11	Figura Espectro da banda 2D Raman grafite	38
4.12	Figura Espectro da banda 2G Raman grafite	38
5.1	Figura da HOPG	39
5.2	Figura Imagens dos materiais utilizados	40
5.3	Figura Imagem da preparação	41
5.4	Figura Imagens das grafites de poucas camadas	41
5.5	Figura Diagrama esquemático do espectrômetro Raman	43
5.6	Figura Preparação para FEG-SEM	44
5.7	Figura Microscopia FEG-SEM da amostra 4	44
5.8	Figura Microscopia FEG-SEM da amostra 5	45
5.9	Figura Perfil HOPG da amostra 4	46
5.10	Figura Perfil Raman do ponto 2 da amostra 4	47
5.11	Figura Perfil da banda G da amostra 4 no ponto 2	47
5.12	Figura Perfil Raman do ponto 1 da amostra 5	48
5.13	Figura Perfil da banda G da amostra 5 no ponto 1	48
5.14	Figura Perfil Raman do ponto 2 da amostra 5	49
5.15	Figura Perfil da banda G da amostra 5 no ponto 2	49
5.16	Figura Perfil Raman do ponto 1 da amostra 7	50
5.17	Figura Perfil da banda G da amostra 7 no ponto 1	50
5.18	Figura Perfil Raman do ponto 2 da amostra 7	51
5.19	Figura Perfil da banda G da amostra 7 no ponto 2	51
5.20	Figura Microscopia FEG-SEM da amostra 7 com pontos	52
5.21	Figura Microscopia FEG-SEM da amostra 4 com pontos	52
5.22	Figura Microscopia FEG-SEM da amostra 5 com pontos	53
5.23	Figura Microscopia FEG-SEM da amostra 7 com pontos	53

Lista de Tabelas

3.1	Tabela Pontos da zona de Brillouin	18
3.2	Tabela Pontos da zona de Brillouin 3D	24
3.3	Tabela Vibração da rede no ponto Γ	28
5.1	Tabela Propriedades do HOPG	39

1 Justificativa

Este projeto de mestrado está relacionado com o estudo das propriedades de um dos materiais mais antigos, porém com um dos futuros mais promissores, tanto científico quanto tecnológico: a grafite. Nos últimos vinte anos, o estudo das suas propriedades básicas e das suas aplicações tem tido crescimento quase que exponencial como mostrado na figura abaixo.

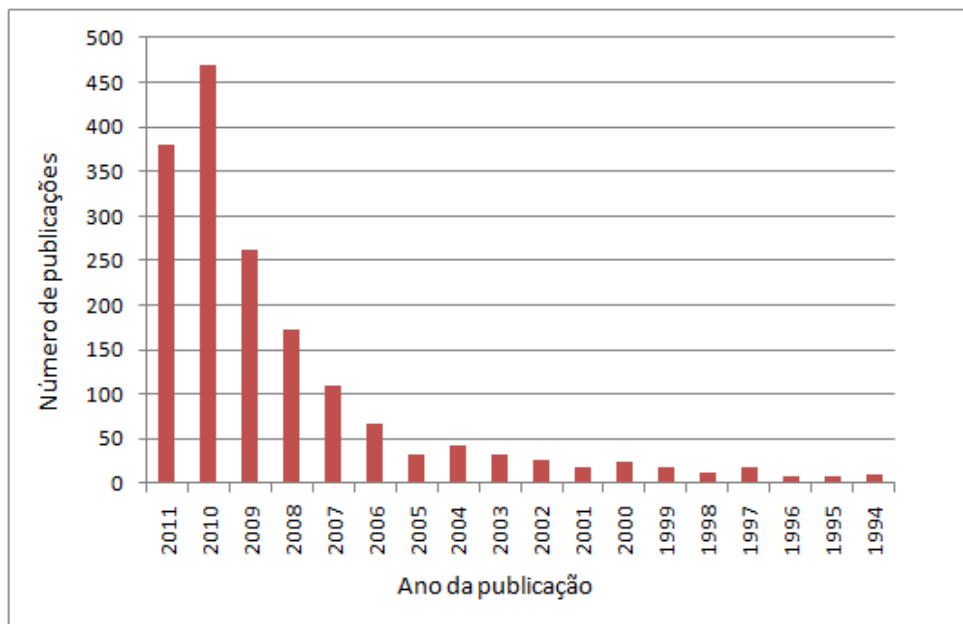


Figura 1.1: *Evolução do número de publicações científicas anuais relacionadas com trabalhos relacionados com grafite, grafenos e nanotubos de carbono (Fonte: Web of Science).*

Numa próxima etapa de trabalho, os resultados desta pesquisa obtidos em amostras de poucas camadas oriundas de processos de clivagem mecânica, deverão ser aplicados ao desenvolvimento de métodos de caracterização estrutural de grafeno obtido pela técnica denominada de PLD (Pulsed Laser Deposition). Para tanto, será utilizado equipamento recém adquirido (e em fase final de montagem no GMD/DF/UFSCar) através do projeto FAPESP/CEPID/CMDMC, Processo 98/14324-0.

Este projeto de mestrado, assim como as atividades que serão realizadas numa próxima etapa, visam, dentre outras, a aplicação da grafite em biotecnologia/medicina, dentro do escopo

das atividades da *ReN²AMeD*, Rede Nacional de Nanobiotecnologia Aplicada a Medicina e Defesa/CAPES . A *ReN²AMeD* conta com a participação direta e ativa de 115 pesquisadores, sendo 20 pesquisadores doutores, pertencentes a doze departamentos e institutos associados a oito instituições universitárias brasileiras (UFSCar, USP, UNICAMP, UNESP-Araraquara, UNESP-Bauru, UNESP-Guaratinguetá, UFMG, e UNIVASF), além de 30 pesquisadores colaboradores do Brasil e do exterior pertencentes a nove instituições universitárias estrangeiras (Uruguai, Argentina, Chile, Colômbia, Cuba, Alemanha Estados Unidos e Inglaterra). Em particular, destacamos a enorme prioridade que é dada através da implantação da *ReN²AMeD* à interação técnico-científica com os países do MERCOSUL.

Pelo acima exposto, as atividades desenvolvidas no presente projeto de mestrado são de enorme importância estratégica dentro das atividades da *ReN²AMeD*.

2 Introdução

A grafite é formada por empilhamento de camadas de folhas com átomos em uma estrutura hexagonal chamada *grafeno*, estas folhas estão unidas por uma ligação de van der Waals, formando um sólido cristalino com um empilhamento ABABA... para o grafite sintético com uma forte anisotropia.

As propriedades físicas dentro das folhas diferem drasticamente daquelas na direção perpendicular (ao longo do eixo c). Os elétrons π delocalizados através dos planos são os precursores da condutividade elétrica. Portanto a grafite é muito melhor condutora ao longo do plano que ao longo do eixo c .

Características semelhantes são encontrados para as propriedades elásticas e térmicas, já que os fônons acústicos propagam muito mais rapidamente ao longo dos planos, que de um plano a outro. Além disso, a grafite cristalina apresenta a maior susceptibilidade diamagnética do que outros sólidos à temperatura ambiente, sendo mais diamagnético ao longo do eixo c que no plano basal.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito valiosa para o estudo das propriedades estruturais dos materiais [1], e pode fornecer informação do grau de desordem da rede [2], assim como do ordem de empilhamento (*stacking order*) [3], sendo um tipo de caracterização não destrutiva, e não requerendo uma preparação especial da amostra, é ideal para o estudo dos dispositivos que serão feitos a partir das amostras de grafite.

O grafeno também é um material com características muito importantes para a física, sendo um material bidimensional, tem muitas propriedades descritas teoricamente na mecânica estatística [4], e é considerado um novo sistema na física da matéria condensada, ao fato de ser o primeiro material que possui somente portadores de carga (elétrons) que se comportam como férmions sem massa, tipo Dirac [5]. O que permite um amplo campo de estudo como efeito Hall quântico anômalo [6], efeitos de proximidade [7] e transporte [8], fônons e espectroscopia Raman [1]. O maior obstáculo para a descoberta experimental do grafeno foi a dificuldade em detectar as folhas de grafeno. Uma única camada de folha de grafeno é de aproximadamente

0.4 nm [9], e absorve apenas 2,3% da luz incidente [10]. Esta dificuldade foi superada em 2004 por *Geim e Novoselov*, ao obter *grafeno* pela esfoliação da grafite altamente orientado.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira:

Capítulo 3 - Neste capítulo estudamos, as propriedades do carbono e seus tipos de hibridação assim como as bandas de valência e condução na grafite, que é a estrutura obtida da hibridação sp^2 . Também abordamos neste capítulo o estudo das dispersões dos fônons na rede cristalina da grafite assim como os modos de vibração na cela cristalina na grafite.

Capítulo 4 - Este capítulo é uma breve descrição do espalhamento Raman e da espectroscopia Raman; apresentamos também as origens das bandas de espectro da grafite como consequência da radiação incidente com os fônons na rede cristalina.

Capítulo 5 - Neste capítulo apresentamos os métodos experimentais utilizados na preparação das amostras, assim como os dados experimentais das medidas de espectrometria Raman, com a discussão dos resultados.

Finalmente apresentamos as conclusões deste trabalho e algumas considerações para uma aplicação posterior dos métodos aqui desenvolvidos.

3 A Grafite

O átomo de carbono tem uma estrutura eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, sendo as energias dos níveis $2s$ e $2p$ iguais a $-13eV$ e $-5eV$ respectivamente, relativo ao nível de Fermi. Esta estrutura eletrônica dá ao carbono a capacidade de formar uma grande variedade de sólidos (moleculares e cristalinos), pelo processo de *hibridação*.

Os três tipos principais de hibridação do carbono dão origem a diferentes materiais. Se na hibridação participar um elétron do orbital $2s$ e um elétron do orbital $2p$, a hibridação é do tipo sp^1 (figura 3.1(a)). Cada orbital desempenha um papel diferente nesta hibridação: o orbital híbrido σ fornece estabilidade estrutural na molécula de carbono, os orbitais do tipo p perpendiculares a estrutura estão fracamente ligados.

A seguinte estrutura possível é do tipo sp^2 (figura 3.1(b)), que é a hibridação do orbital $2s$ com os orbitais $2p$ que geram três orbitais moleculares σ , de forma trigonal. A estrutura gerada é uma rede do tipo hexagonal, chamada *grafeno*. O orbital restante chamado π é perpendicular a os orbitais moleculares σ , o elétron deste orbital π tem uma ligação fraca e pode pular para outros orbitais, conferindo ao sistema propriedades eletrônicas de baixa energia.

A hibridação do orbital $2s$ com três orbitais $2p$ é do tipo sp^3 (figura 3.1(c)) são gerados quatro orbitais σ que formam uma estrutura tetraédrica. O sólido baseado nesta estrutura tridimensional é o diamante, já que não existem orbitais π delocalizados o diamante é um isolante.

O grafeno, gera por sua vez, outros compósitos, como fulerenos e nanotubos de carbono, a liberdade de dobrar a lamela de grafeno faz que com existam grandes quantidades de estruturas que podem ser visualizados na figura 3.2. Finalmente, a grafite que é a estrutura conhecida mais antiga é formada por multicamadas de grafeno unidas pela força de van der Waals.

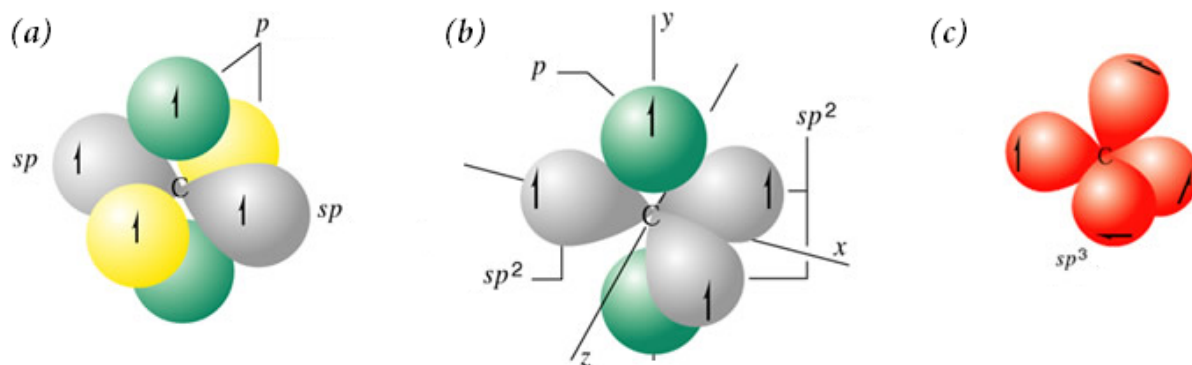


Figura 3.1: Tipos de hibridação no átomo de carbono (a) Hibridação do tipo sp^1 . (b) Hibridação do tipo sp^2 . (c) Hibridação do tipo sp^3 .

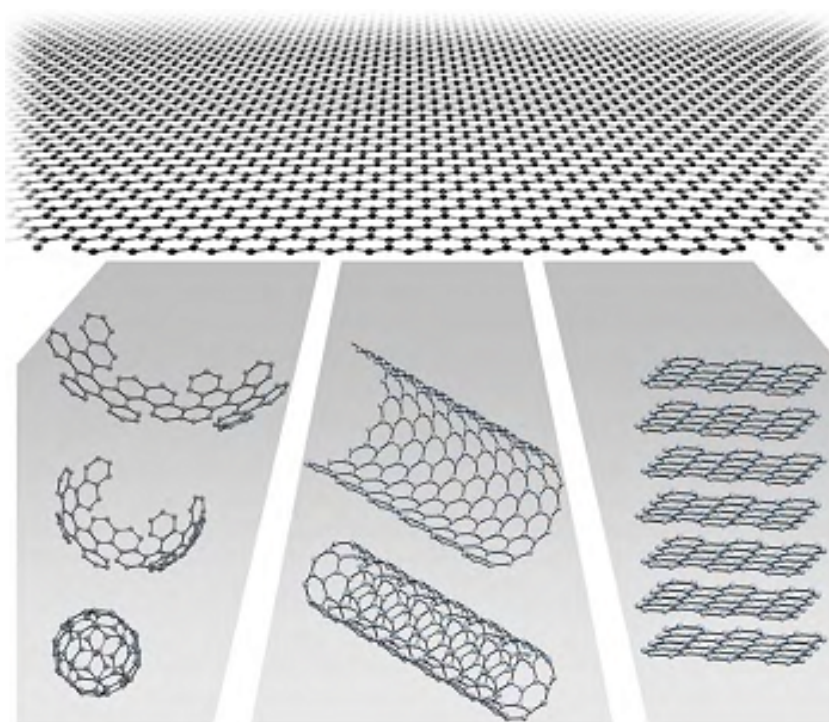


Figura 3.2: Tipos de estrutura que podem ser formadas a partir do grafeno[11].

3.1 Grafite Bidimensional

A hibridação sp^2 , nos átomos de carbono gera uma estrutura hexagonal bidimensional, como pode ser observado na figura 3.3. A estrutura cristalina hexagonal pode ser entendida como uma superposição de duas sub-redes triangulares, o que faz com que a rede hexagonal não seja uma verdadeira rede de Bravais, e que a cela unitária no espaço real esteja formada por dois átomos de diferentes sub-redes, com uma separação interatômica (a) C-C é de aproximadamente 1.42 Å. A figura 3.3 mostra os vetores de translação \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede do grafeno, os vetores $\delta_{1,2,3}$

que representam os vetores dos primeiros vizinhos, e $-\delta_{1,2,3}$ que representam os primeiros vizinhos do átomo da outra sub-rede.

Os vetores de rede podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (3.1)$$

Os vetores da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (3.2)$$

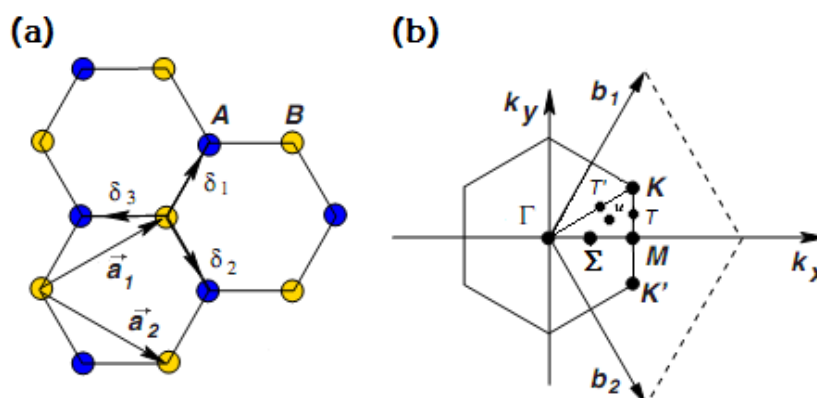


Figura 3.3: (a) Estrutura de rede do grafeno formada por duas sub-redes triangulares (\vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores da cela unitária, e $\delta_{1,2,3}$ são os vetores dos primeiros vizinhos). (b) Zona de Brillouin, os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' [12].

A tabela 3.1, mostra os pontos não equivalentes dentro da zona Brillouin do grafeno da figura 3.3(b).

Pontos	Coordenada
Γ	$(0,0,0)$
Σ	$(\frac{h}{a}, 0, 0) ; 0 < h < \frac{2\pi}{\sqrt{3}}$
M	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0, 0)$
T'	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{m}{a}, 0) ; 0 < m < \frac{2\pi}{3}$
K	$(0, \frac{4\pi}{3a}, 0)$
T	$(0, \frac{v}{a}, 0) ; 0 < v < \frac{4\pi}{3}$
u	$(\frac{h}{a}, \frac{m}{a}, 0)$

Tabela 3.1: Coordenadas dos pontos não equivalentes da primeira zona Brillouin da figura 3.3(direita).

A hibridação sp^2 dos orbitais atômicos da grafite formam uma folha de átomos do carbono ligados por forças covalentes formando um ângulo de 120° com cada átomo.

Os elétrons $2s$ têm função de onda com simetria esférica ψ_{2s} . Já que os elétrons $2p$ têm autofunções $\psi_{2p}^{(x)}$, $\psi_{2p}^{(y)}$ e $\psi_{2p}^{(z)}$. Na hibridação sp^2 , as autofunções $\psi_{2p}^{(x)}$, $\psi_{2p}^{(y)}$ e $\psi_{2p}^{(z)}$ estão hibridizadas e formando três ligações com os átomos vizinhos o que resulta em orbitais tipo σ (figura 3.4). As quatro funções de onda $\psi_{2p}^{(z)}$, geram o orbital π não hibridado.

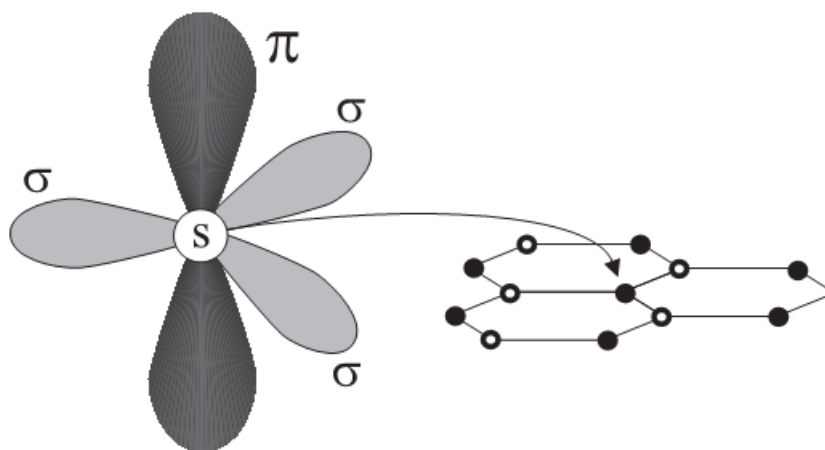


Figura 3.4: Orbitais eletrônicos na grafite bidimensional

Já que existem dois átomos na cela unitária da grafite bidimensional, o diagrama de bandas para os elétrons π é composto de bandas de condução e de valência, π e π^* , respectivamente. Uma expressão analítica para as curvas de dispersão dos elétrons π na grafite bidimensional pode ser obtida pelo método de ligação forte dos primeiros vizinhos, e o resultado é:

$$E(\vec{k}) = \frac{\pm \gamma_0 W(\vec{k})}{1 \mp s W(\vec{k})} \quad (3.3)$$

Onde:

$$W(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2} k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2} k_y a\right)} \quad (3.4)$$

Os parâmetros de ligação forte γ_0 e s , são as integrais de transferência e sobreposição respectivamente. Seus valores são $\gamma_0 = 3.033eV$, e $s = 0.129$ [13]

As figuras 3.5 e 3.6, mostram as curvas e a relação de dispersão dos elétrons π , a curva superior refere-se à a energia de dispersão dos elétrons de condução (π^*), e a curva inferior refere-se à a energia de dispersão dos elétrons da banda de valência (π). Pode ser observado na figura 3.5 que as curvas de dispersão apenas se tocam nos pontos K e K' . Há dois elétrons π

por cela unitária, estes dois elétrons preenchem a banda de valência. A densidade de estados é nula no nível de Fermi (em $T = 0K$) [12], e a banda π^* está vazia. Esta configuração fornece à grafite bidimensional um caráter semiconductor com *gap* zero.

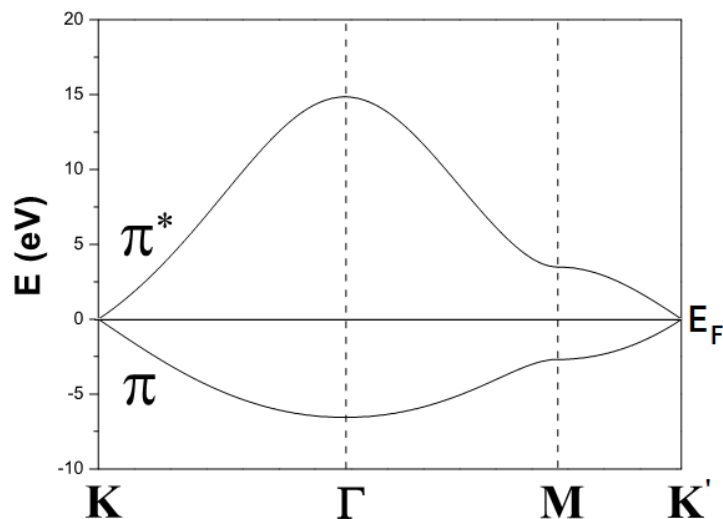


Figura 3.5: Curvas de dispersão dos elétrons π para os pontos de alta simetria e as linhas das primeiras zonas de Brillouin da grafite bidimensional, obtida pelo cálculo da equação 3.3, onde E_F é a energia no nível de Fermi.

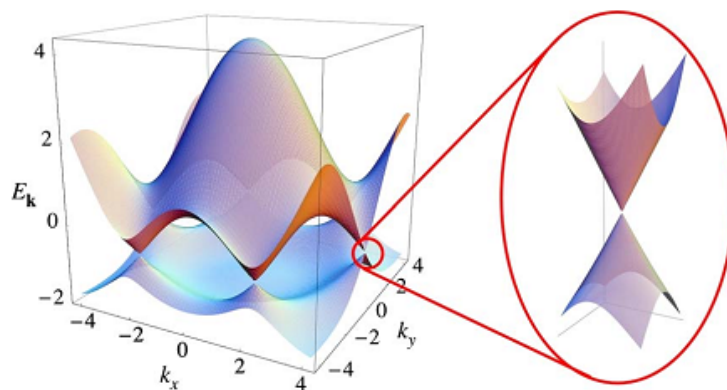


Figura 3.6: Relação de dispersão para as bandas π . Pode-se ver uma ampliação da imagem em torno de $k = (0, \frac{4\pi}{3})$. A unidade de energia é t_1 , $t_2 = -0.2t_1$. As unidades de \vec{k} são o inverso do parâmetro de rede ($1/a$). Perto do extremo da primeira zona de Brillouin hexagonal, a energia E , tem uma dependência cônica, com o vetor $\mathbf{K} = (k_x, k_y)$

Para pontos suficientemente perto do ponto de K , $W(\vec{k})$ tem uma dependência linear com k , onde k é medido desde o ponto K , a equação 3.4 pode ser escrita como:

$$W(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}}{2}ka + \dots; ka \ll 1 \quad (3.5)$$

Substituindo a equação 3.5 na equação 3.3, e fazendo o parametro $s = 0$, obtemos:

$$E(\vec{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 k a \quad (3.6)$$

Uma forma alternativa de escrever a equação 3.6 é obtida pela definição da velocidade de Fermi $v_f = \sqrt{3} \gamma_0 a / 2 \hbar$, onde \hbar esta em unidades de $eV \cdot s$ ($\hbar = 6.58 \times 10^{-16} eV \cdot s$) então temos:

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_F k \quad (3.7)$$

Onde $v_F \sim 9.8 \times 10^{15} \text{ \AA}/s$. A equação 3.6 é usada para estudar fenômenos ópticos na grafite, já que as transições óticas acontecem perto do ponto K como se verá na seção 3.3.

3.2 Grafite Tridimensional (3D)

A grafite cristalina tridimensional (3D) (ou grafite *bulk*) é formada pelo empilhamento das folhas de grafite, que é denominado ABABAB... , onde A e B referem-se a uma famílias de dois planos deslocados (figura 3.7(a)). Estas folhas estão fracamente ligadas pela interação de van der Waals [14].

A figura 3.7 mostra a rede 3D da grafite, onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores primitivos. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são equivalentes em módulo, sendo o parâmetro de rede $a = 2.46 \text{ \AA}$ e o módulo do vetor \vec{a}_3 é $c = 6.71 \text{ \AA}$ [13]. Nas coordenadas cartesianas os vetores primitivos (figura 3.7) podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\sqrt{3} \hat{x} + \hat{y}) , \quad (3.8)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (-\sqrt{3} \hat{x} + \hat{y}) , \quad (3.9)$$

$$\vec{a}_3 = c \hat{y} \quad (3.10)$$

A figura 3.7(b) mostra a vista superior da rede 3D da grafite as linhas sólidas conectam dois grupos de átomos equivalentes (círculos pretos e brancos) pertencente aos planos A. As linhas tracejadas conectam dois grupos de átomos não equivalentes (círculos pretos e cinzas) pertencentes aos planos B.

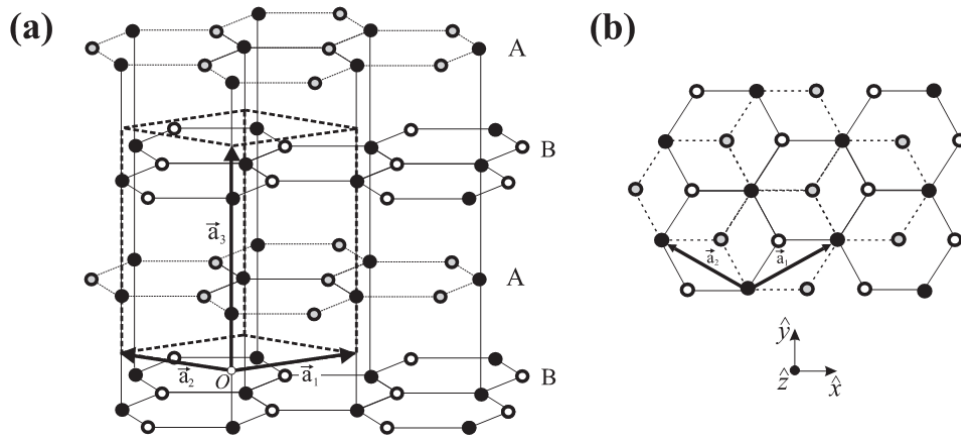


Figura 3.7: (a) Rede 3D da grafite. (b) Vista superior da rede 3D da grafite.

A figura 3.8(a), mostra a cela unitária da rede 3D da grafite, onde pode ser observado que os átomos 1 e 3 correspondem aos átomos pretos e brancos do plano e os átomos 2 e 4 correspondem aos átomos pretos e cinzas do plano B na figura 3.7, respectivamente. Nas coordenadas cartesianas os átomos 1, 2, 3 e 4, podem ser escritos como:

$$\vec{w}_1 = \frac{3c}{4}\hat{z}, \quad (3.11)$$

$$\vec{w}_2 = \frac{c}{4}\hat{z}, \quad (3.12)$$

$$\vec{w}_3 = \frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} + \frac{3c}{4}\hat{z}, \quad (3.13)$$

$$\vec{w}_4 = -\frac{a}{2\sqrt{3}}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} + \frac{3c}{4}\hat{z}, \quad (3.14)$$

onde a origem dos vetores \vec{w}_1 , \vec{w}_2 , \vec{w}_3 e \vec{w}_4 , estão centrados no ponto O na figura 3.7(a).

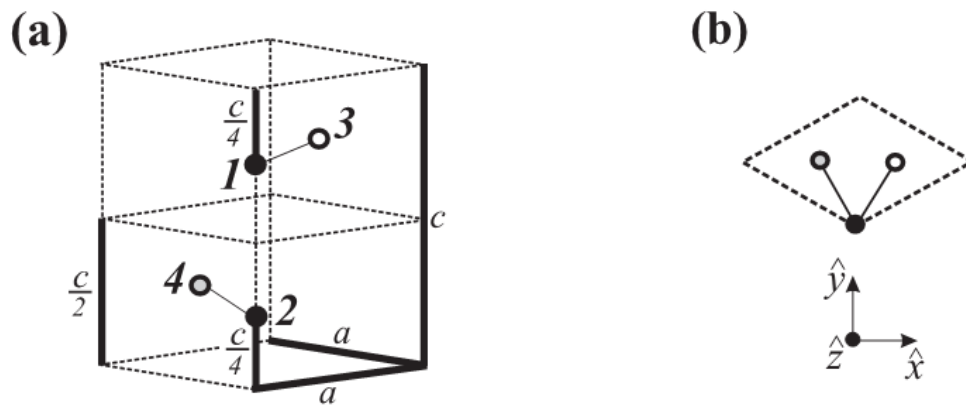


Figura 3.8: (a) Cella unitária da rede 3D da grafite, formada por quatro átomos de carbono não equivalentes denotados por 1, 2, 3 e 4 respectivamente. (b) Vista superior da cela unitária da rede 3D da grafite.

A figura 3.9(a) mostra a primeira zona de Brillouin da rede 3D da grafite os símbolos mostram os planos, linhas e pontos simétricos. Os vetores primitivos da rede recíproca \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 podem ser obtidos das equações 3.8, 3.9 e 3.10 e considerando o fato que $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. O resultado é:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \quad (3.15)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \quad (3.16)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c} \hat{k}_z \quad (3.17)$$

A figura 3.9(b) mostra a vista superior da primeira zona de Brillouin da rede 3D da grafite, com os respectivos vetores recíprocos a tabela 3.2 mostra as coordenadas dos pontos não equivalentes dentro da primeira zona de Brillouin da rede 3D da grafite.

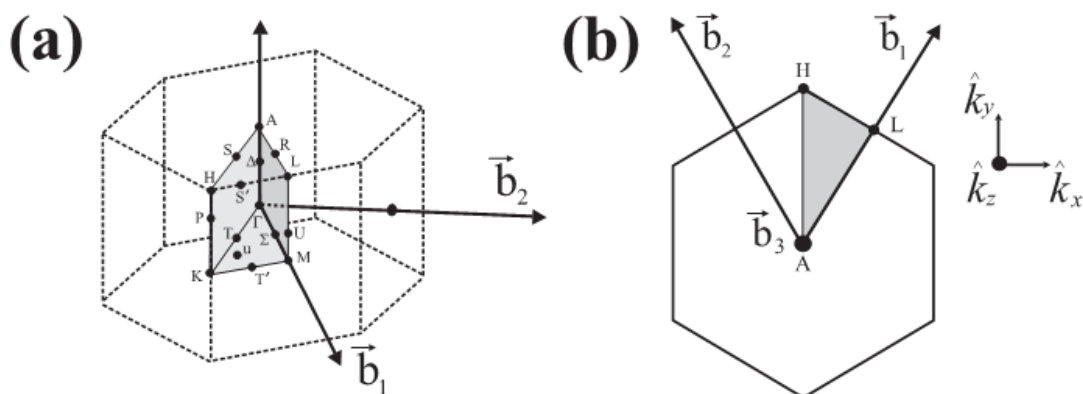


Figura 3.9: (a) Primeira zona de Brillouin da rede 3D da grafite. (b) Vista superior da primeira zona de Brillouin da rede 3D da grafite, com os vetores recíprocos

Pontos	Coordenada	Pontos	Coordenada
Γ	$(0,0,0)$	S'	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{m}{a}, \frac{\pi}{c})$
Σ	$(\frac{h}{a}, 0, 0); 0 < h < \frac{2\pi}{\sqrt{3}}$	H	$(0, \frac{4\pi}{3a}, \frac{\pi}{c})$
M	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0, 0)$	S'	$(0, \frac{v}{a}, \frac{\pi}{c})$
T'	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{m}{a}, 0); 0 < m < \frac{2\pi}{3}$	Δ	$(0, 0, \frac{2p}{c}); 0 < p < \frac{2\pi}{2}$
K	$(0, \frac{4\pi}{3a}, 0)$	U	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0, \frac{2p}{c})$
T	$(0, \frac{v}{a}, 0); 0 < v < \frac{4\pi}{3}$	P	$(0, \frac{4\pi}{3a}, \frac{2p}{c})$
A	$(0, 0, \frac{\pi}{c})$	u	$(\frac{h}{a}, \frac{m}{a}, 0)$
R	$(\frac{h}{a}, 0, \frac{\pi}{c})$	u'	$(\frac{h}{a}, \frac{m}{a}, \frac{\pi}{c})$
L	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0, \frac{\pi}{c})$	u'	$(\frac{h}{a}, \frac{m}{a}, \frac{2p}{c})$

Tabela 3.2: Coordenadas dos pontos não equivalentes da primeira zona Brillouin para a grafite 3D.

3.3 Fônons na grafite

Os fônons denotam os modos normais de vibração quantizado dos átomos do cristal, que podem descrever uma grande quantidade de processos da matéria condensada, como as propriedades mecânicas térmicas e de transporte.

A grafite bidimensional tem dois átomos em cada cela unitária com modos normais de oscilação:

$$M_i \ddot{\vec{u}}_i = \sum_j K^{(ij)} (\vec{u}_j - \vec{u}_i) \quad (3.18)$$

Onde se propõem uma solução de onda:

$$\vec{u}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{R}_i - \omega t)} \vec{u}_{\vec{k}'}^{(i)} \quad (3.19)$$

Onde N é o número de celas unitárias e o vetor \vec{R}_i é um vetor da rede. Com a condição de ortogonalidade:

$$\sum_{\vec{R}_i} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i} = N \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \quad (3.20)$$

Substituindo as equações 3.19 e 3.20 em 3.18 é obtido:

$$\left(\sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2(\vec{k}) I \right) \vec{u}_{\vec{k}}^{(i)} - \sum_j K^{(ij)} e^{i\vec{k} \cdot \Delta \vec{R}_{ij}} \vec{u}_{\vec{k}'}^{(i)} = 0 \quad (3.21)$$

Onde a equação 3.21 é do tipo $D(\vec{k}) \vec{u}_{\vec{k}} = 0$ que é uma matriz dinâmica, utilizada para obter os valores ω é preciso encontrar o determinante que anula a matriz, isto é:

$$D^{(ij)}(\vec{k}) = \left(\sum_{j''} K^{(ij'')} - M_i \omega^2(\vec{k}) I \right) \delta_{ij} - \sum_j K^{(ij)} e^{i\vec{k} \cdot \Delta \vec{R}_{ij}} \quad (3.22)$$

Com os valores de ω obtidos se obtêm as regras de dispersão e os ramos óticos e acústicos dos fônons da figura 3.10.

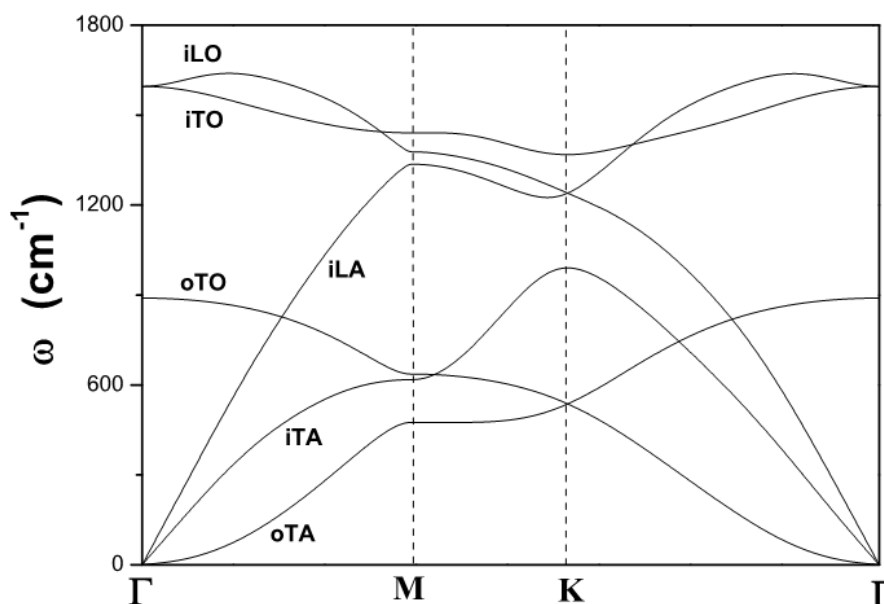


Figura 3.10: *Dispersão de fônons na grafite 2D desde o origem Γ surgem os ramos acústicos, que são proporcionais ao quadrado de k e são a vibração transversal. Os outros ramos são óticos e tem também comportamento quadrático para a vibração transversal[15]*

onde os rótulos são:

- **iLO** Longitudinal ótico no plano.
- **iTO** Transversal ótico no plano.
- **iLA** Longitudinal acústico no plano.
- **oTO** Transversal ótico fora do plano.
- **iTA** Transversal acústico no plano.
- **oTA** Transversal acústico fora do plano.

A simetria das vibrações da rede para os pontos pertencente ao plano central horizontal (ΓKM) na primeira zona de Brillouin da grafite 3D, como se mostra na figura 3.8, que tem quatro átomos na cela unitária da rede da grafite 3D. Assim, o diagrama de dispersão para a grafite 3D é composto de três ramos acústicos e nove ramos óticos (figura 3.11).

A tabela 3.3 e a figura 3.12 mostram a representação da vibração da rede irreduzível para todos os pontos pertencentes ao plano horizontal central da primeira zona de Brillouin da grafite 3D.

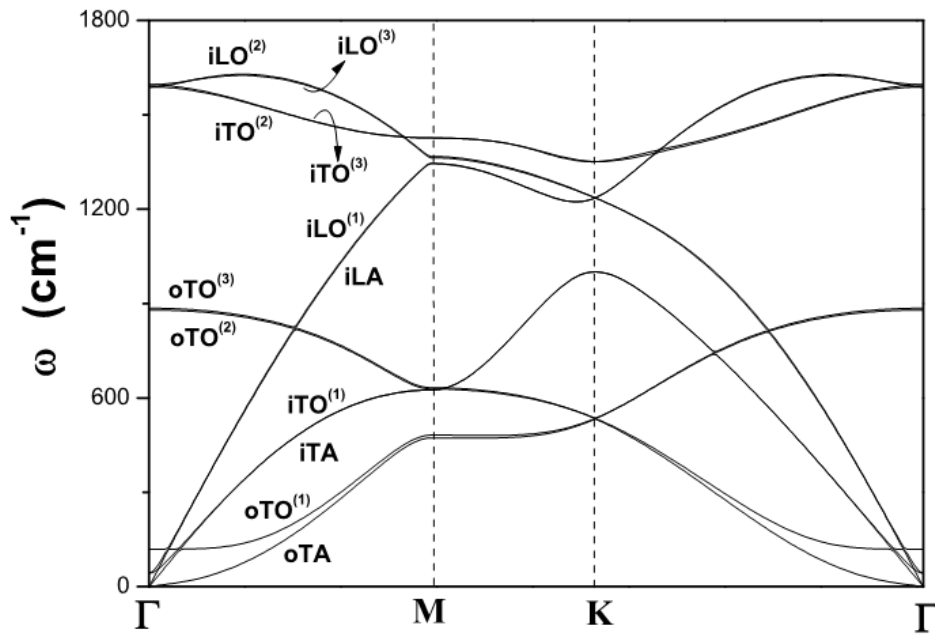


Figura 3.11: Dispersão de fônons na grafite 3D para os pontos pertencentes a o plano central na primeira zona de Brillouin[16]

A representação irreduzível da vibração (*vib*) da rede no ponto Γ da grafite:

$$\Gamma^{vib} = 2B_{2g} \oplus 2E_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2E_{1u} \quad (3.23)$$

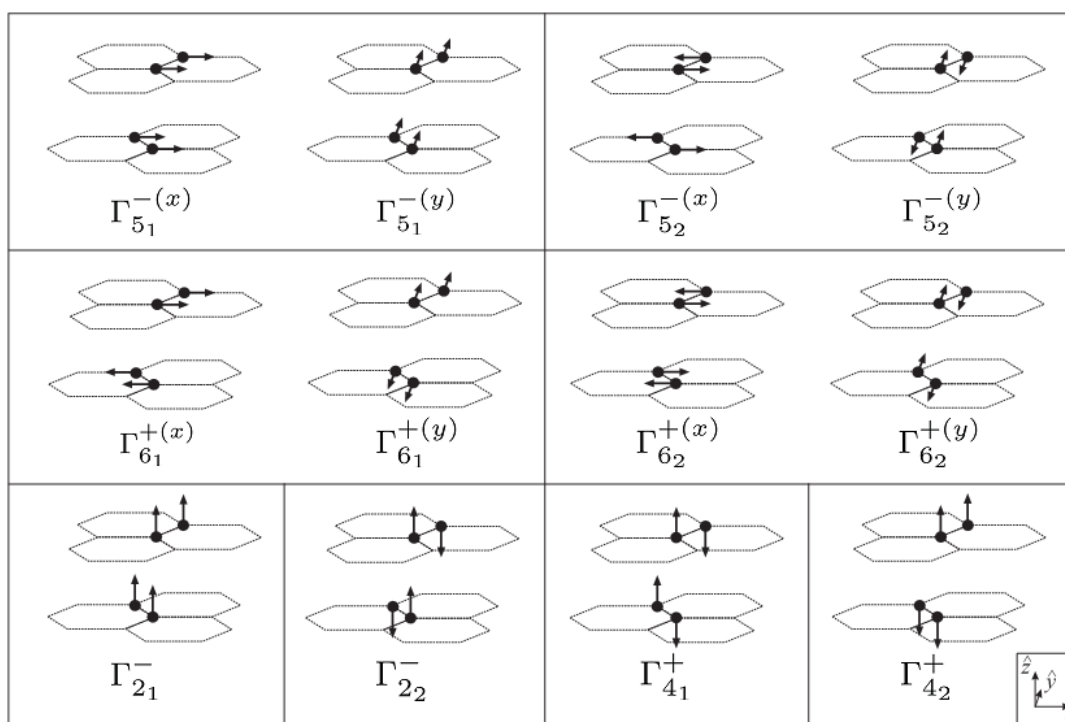
A representação da vibração da rede no modo acústico:

$$\Gamma_{acstico}^{vib} = A_{2u} \oplus E_{1u} \quad (3.24)$$

E a representação da vibração da rede no modo óptico:

$$\Gamma_{optico}^{vib} = 2B_{2g} \oplus 2E_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_{1u} \quad (3.25)$$

Modo	Modo	$\omega_{\Gamma}(cm^{-1})$	Ramo	Estado Ótico
$\Gamma_{5_1}^{-(x)}$	$E_{1u_1}^x$	0	iLA	-
$\Gamma_{5_1}^{-(y)}$	$E_{1u_1}^y$	0	iTA	-
$\Gamma_{2_1}^{-}$	A_{2u_1}	0	oTA	-
$\Gamma_{6_1}^{+(x)}$	$E_{2g_1}^x$	42	iLO ⁽¹⁾	Raman
$\Gamma_{6_1}^{+(y)}$	$E_{2g_1}^y$	42	iTO ⁽¹⁾	Raman
$\Gamma_{4_1}^{+}$	B_{2g_2}	118	oTO ⁽¹⁾	-
$\Gamma_{2_2}^{-}$	A_{2u_2}	879	oTO ⁽²⁾	Infravermelho
$\Gamma_{4_2}^{+}$	B_{2g_1}	885	oTO ⁽³⁾	-
$\Gamma_{6_2}^{+(x)}$	$E_{2g_2}^x$	1588	iLO ⁽²⁾	Raman
$\Gamma_{6_2}^{+(y)}$	$E_{2g_2}^y$	1588	iTO ⁽²⁾	Raman
$\Gamma_{5_2}^{-(x)}$	$E_{1u_2}^x$	1595	iLO ⁽³⁾	Infravermelho
$\Gamma_{5_2}^{-(y)}$	$E_{1u_2}^y$	1595	iTO ⁽³⁾	Infravermelho

Tabela 3.3: Vibração da rede no ponto Γ .Figura 3.12: Modo de vibração normal no ponto Γ para os quatro átomos da cela unitária na grafite 3D, mostrada na tabela 3.3.

4 Espectroscopia Raman

A radiação eletromagnética, ao interagir com a matéria, pode ser espalhada de modo elástico ou inelástico. No modo elástico ou espalhamento Rayleigh, a luz emitida pelo material tem a mesma energia da luz incidente. No espalhamento inelástico, como por exemplo, no espalhamento Raman, a luz interage, mais comumente, com os modos normais de vibração, sendo espalhada com energia maior ou menor intensidade que a da luz incidente. A diferença das energias incidente e espalhada está relacionada com a criação (processo Stokes) ou aniquilação (processo anti-Stokes) de modos vibracionais de um material.

No modelo clássico, o efeito Raman pode ser descrito através da dependência do momento de dipolo elétrico \vec{P} induzido no material pelo campo elétrico \vec{E} da radiação incidente devido a um modo de vibração Q [17]

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (4.1)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica. Em geral, α depende da coordenada generalizada Q de um determinado modo normal de vibração e, por isso, pode ser descrita por um desenvolvimento em série de Taylor da polarizabilidade em termos da coordenada Q , ou seja:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots \quad (4.2)$$

onde a derivada com relação a Q é tomada na posição de equilíbrio dos átomos.

Sendo ω a frequência do modo de vibração e ω_0 a frequência da luz incidente, pode-se escrever \vec{E} e Q como:

$$Q = Q_0 \cos \omega t \quad (4.3)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (4.4)$$

Como as oscilações provocadas pelo campo eletromagnético nos átomos são pequenas, os

termos de ordem mais alta na equação 4.2 podem ser desprezados.

Substituindo 4.2, 4.3 e 4.4 em 4.1, obtemos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t \quad (4.5)$$

Utilizando a propriedade $2 \cos a \cos b = \cos(a+b) + \cos(a-b)$ em 4.5 chegamos a seguinte expressão:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t] \quad (4.6)$$

O primeiro termo da equação 4.6 contém somente a frequência da radiação incidente e está relacionada ao espalhamento elástico. As componentes com as frequências $(\omega_0 - \omega)$ e $(\omega_0 + \omega)$ dão origem ao espalhamento Raman, sendo que $(\omega_0 - \omega)$ corresponde ao espalhamento *Stokes* e $(\omega_0 + \omega)$ corresponde ao espalhamento *anti-Stokes*. Através da equação 4.6 deduz-se que, para que aconteça o espalhamento Raman, deve haver uma variação da polarizabilidade com um pequeno deslocamento da coordenada Q da posição de equilíbrio. O espectro Raman é formado por picos, cujas distâncias ao pico do espalhamento elástico (energia de excitação) correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material.

Para que o processo Raman ocorra, é necessário que haja conservação da energia total do sistema, ou seja:

$$\hbar \omega_e = \hbar \omega_0 - \hbar \omega \quad (\text{Stokes}) \quad (4.7)$$

$$\hbar \omega_e = \hbar \omega_0 + \hbar \omega \quad (\text{anti-Stokes})$$

Onde ω_e é a frequência da luz espalhada. Os vetores de onda envolvidos no processo Raman também têm que seguir a regra de conservação de momento linear. Dessa forma:

$$\vec{k}_e = \vec{k}_0 - \vec{q} \quad (\text{Stokes}) \quad (4.8)$$

$$\vec{k}_e = \vec{k}_0 + \vec{q} \quad (\text{anti-Stokes})$$

onde \vec{k}_0 e \vec{k}_e são os vetores de onda da luz incidente e espalhada, respectivamente, e \vec{q} é o vetor de onda do fônon nos processos de espalhamento de luz.

As regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 2$ (onde $\Delta J = 0$ corresponde à radiação de Rayleigh), fazem com que haja uma restrição nos vetores de onda envolvidos nos processos de espalhamento, fazendo com que estes estejam bem próximos a $\vec{q} = 0$, ou seja, no centro da zona de Brillouin. Isso ocorre porque o momento linear dos fótons é muito pequeno comparado com a dimensão típica da zona de Brillouin. Assim, pelas relações em 4.8, o momento linear dos fônons deve ser pequeno também. Dessa forma, para uma zona de Brillouin de tamanho típico de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ cm}$, somente fônons da ordem de 10^5 cm^{-1} são observados, dadas as faixas de energia de luz incidente e espalhada obtidas em experimentos usuais de espectroscopia Raman [18]. Para que fônons distantes do centro da zona de Brillouin sejam observados, é necessário que ocorra processos de segunda ou maior ordem, ou seja, quando mais de um fônon é envolvido; ou mesmo quando há quebra de simetria de translação no material pela inserção de defeitos, onde as regras 4.8 não são obedecidas.

O tratamento acima considera modelos clássicos. Entretanto, para uma discussão precisa das probabilidades de espalhamento, é preciso levar-se em conta o modelo quântico.

Do ponto de vista da mecânica quântica, o processo de espalhamento Raman de primeira ordem, ilustrado na figura 4.1 pode ser descrito em três etapas: na primeira o fóton incide no material criando um par elétron-buraco. Em seguida, o elétron é espalhado por um fônon próximo do ponto Γ ($k = 0$) da zona de Brillouin. Neste processo um fônon pode ser criado (processo *Stokes*) ou aniquilado (processo *anti-Stokes*). Finalmente, o elétron se recombina com o buraco, emitindo assim o fóton espalhado.

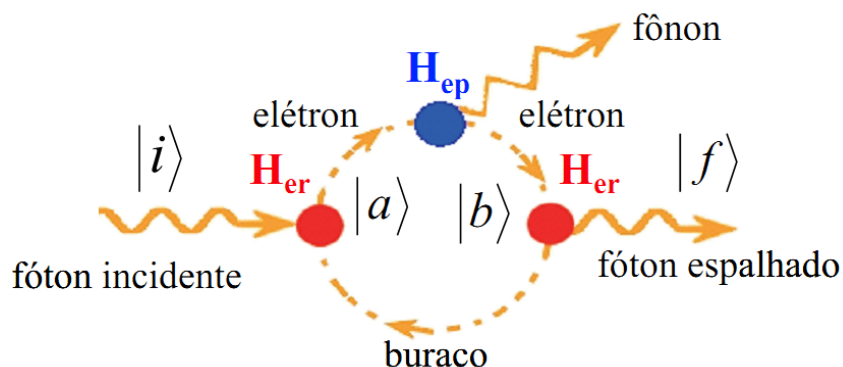


Figura 4.1: Diagrama representando o espalhamento Raman Stokes de primeira ordem.

Considerando o modelo quântico, o Hamiltoniano do processo Raman pode ser escrito como [18]:

$$H = H_M + H_R + H_{MR} \quad (4.9)$$

Onde H_M , H_R , H_{MR} são os Hamiltonianos do material, da radiação eletromagnética e da interação entre a radiação e a matéria, respectivamente. Esse Hamiltoniano da matéria é dado por:

$$H_M = H_e + H_f + H_{ef} \quad (4.10)$$

Com H_e , H_f , H_{ef} sendo os Hamiltonianos relacionados aos elétrons, aos fônons e à interação elétron-fônon, respectivamente. O Hamiltoniano total é dividido em duas partes:

$$H = H_0 + H_1 \quad (4.11)$$

Onde $H_0 = H_e + H_f + H_R$ e $H_1 = H_{MR} + H_{ef}$. Como $H_1 \ll H_0$, esse termo é tratado como perturbação do sistema matéria-radiação com auto-estados de H_0 sendo $|x\rangle$ com $x = i, a, b$ e f , como definidos abaixo. No processo mostrado na figura 4.2, o sistema passa pelos quatro auto-estados de H_0 : o estado inicial $|i\rangle$, antes da incidência da radiação; dois estados intermediários, $|a\rangle$ e $|b\rangle$, onde há formação de um par elétron-buraco e formação ou aniquilação de um fônon; e o estado final $|f\rangle$, onde tem-se a luz espalhada com energia maior ou menor que a da luz incidente.

Os estados $|i\rangle$, $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|f\rangle$ podem ser definidos como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \Psi_0\rangle \quad (4.12)$$

$$|a\rangle = |n_i, -1, n, \Psi_e\rangle \quad (4.13)$$

$$|b\rangle = |n_i, -1, 0, n \pm 1, \Psi_{e'}\rangle \quad (4.14)$$

$$|f\rangle = |n_i, -1, 1, n \pm 1, \Psi_0\rangle \quad (4.15)$$

Onde os quatro termos associados a estes estados correspondem ao número de fótons incidentes, ao número de fótons espalhados, ao número de fônons e ao estado eletrônico, respectivamente. O sinal positivo no terceiro número das equações 4.14 e 4.15 corresponde ao processo *Stokes* e o sinal negativo, ao processo *anti-Stokes*. Através dos vetores $|i\rangle$, $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|f\rangle$ descritos, pode-se calcular a intensidade Raman em função da intensidade da luz incidente I_0 :

$$I \propto \left(\frac{1}{I_0} \right) \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{MR} | b \rangle \langle b | H_{ef} | a \rangle \langle a | H_{MR} | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \quad (4.16)$$

Onde o somatório é sobre todos os estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ e E_i é a energia do estado $|i\rangle$, E_a é a energia do estado $|a\rangle$ e E_b é a energia do estado $|b\rangle$ [17]. A partir do desenvolvimento da equação 4.16 pode-se concluir que há uma ressonância (aumento da intensidade Raman) quando a energia do fóton incidente ou espalhado coincide com a separação de energia entre as bandas de condução e valência.

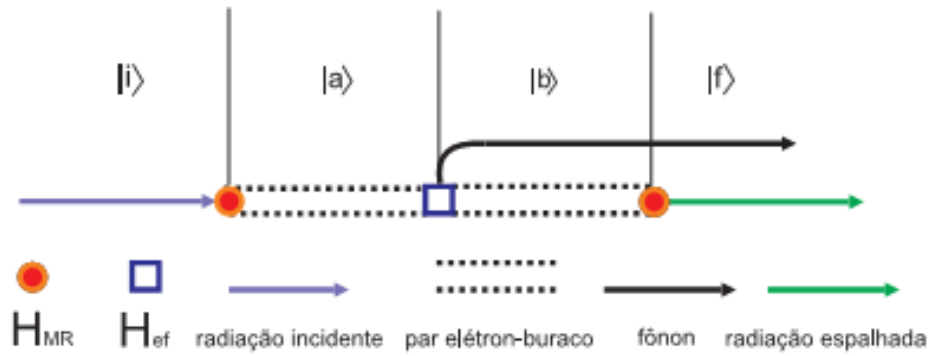


Figura 4.2: Diagrama de Feynman associado a um processo Raman Stokes

A figura 4.3, mostra três configurações de energia distintas para o espalhamento Raman de um fônon *Stokes*. No processo (a), não ocorrem transições reais no processo de espalhamento, e não acontece ressonância. Em (b), o fóton incidente tem a mesma energia que a transição eletrônica $\Psi_0 \rightarrow \Psi_e$ neste caso $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_{eh}$, onde $\hbar\omega_{eh}$ é a energia necessária para criar o par elétron-buraco, este processo pode ser observado em (1) e (2) na figura 4.4, que são processos ressonantes para a configuração da figura 4.3(b). No processo mostrado na figura 4.3(c) o fóton espalhado tem a mesma energia da transição eletrônica $\Psi_0 \rightarrow \Psi_e$, e se tem $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_{eh} + \hbar\omega_e$ onde os processos (1) e (3) da figura 4.4 são ressonâncias para a configuração que é mostrada na figura 4.3(c).

Desde que a dispersão de energia de elétrons em grafite seja linear e simétrica em relação ao nível de Fermi, a absorção e emissão ótica é sempre ressonante para uma excitação na faixa de luz visível. Portanto, o espalhamento Raman no grafite sempre envolve processos ressonantes.

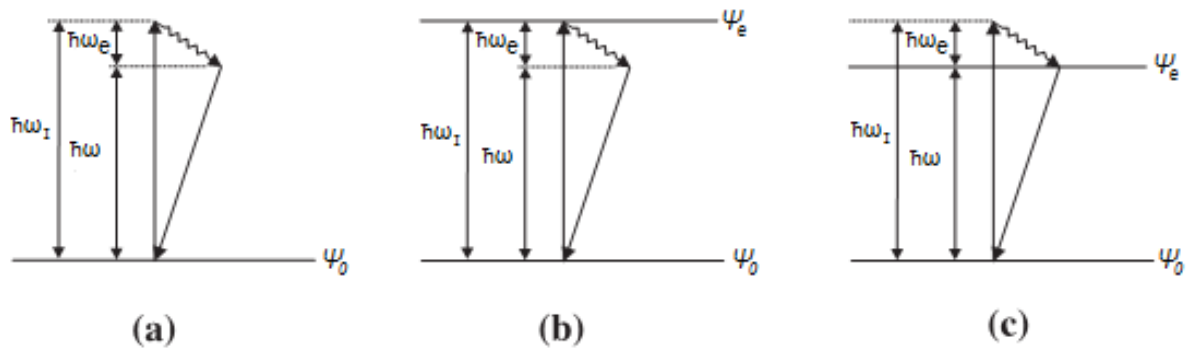


Figura 4.3: Configuração de energia do espalhamento Raman de um fônon. (a) Transição não real durante o processo de espalhamento Raman. (b) O fóton incidente tem a mesma energia que a transição eletrônica $\Psi_0 \rightarrow \Psi_e$. (c) O fóton espalhado tem a mesma energia que a transição $\Psi_0 \rightarrow \Psi_e$.

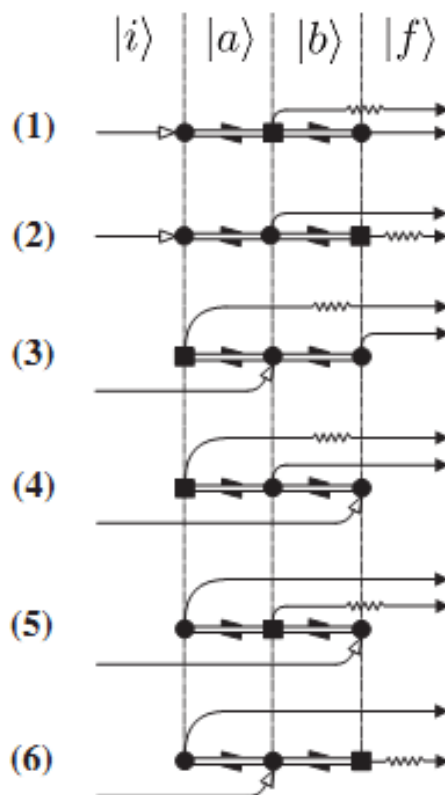


Figura 4.4: Diagrama de Feynman associado aos seis possíveis ordens para o espalhamento Raman Stokes de um fônon[18].

O espectro Raman da grafite é conhecido por ser muito sensível a mudanças estruturais, fazendo com que a espectroscopia Raman seja uma ferramenta amplamente utilizada para a caracterização de materiais de grafite nas últimas quatro décadas.

Este capítulo começará com um resumo da espectroscopia Raman em grafite, seguido de

uma visão geral do modelo de ressonância dupla, o que explica muitas características com sucesso nos espectros Raman da grafite.

O espectro de Raman um fônon da grafite cristalina apresenta um único pico forte centrado em 1580cm^{-1} , chamado de banda G[1].

O espectro da figura 4.5(a) obtido de uma amostra de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), onde pode ser observada a banda G, que é originada a partir do modo vibracional duplamente degenerado $\Gamma_6^+(E_{2g})$ que ocorre no cruzamento dos ramos dos fônons iLO e iTO no ponto Γ na primeira zona de Brillouin (figura 3.10)

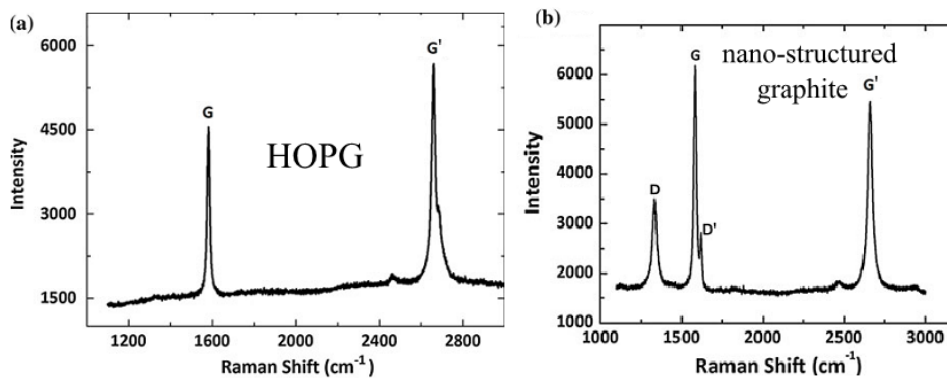
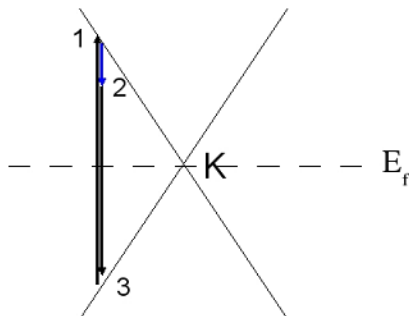


Figura 4.5: (a) Espectro Raman obtido de uma amostra de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) que apresenta as bandas G e G' permitidas para um e dois fônons respectivamente. (b) Espectroscopia Raman de grafite de poucas camadas com as bandas D e D' de desordem induzido além das bandas G e G' permitidas [19].

4.1 Origem da banda G

A origem da banda G é devido ao processo Stokes, devido à um fônon do centro da zona ativa em Raman E_{2g} duplamente degenerado.



Processo Stokes

1. Criação do par elétron-buraco.
2. Dispersão inelástica com um fônon do centro da zona (emissão de um fônon).
3. Recombinação do par elétron-buraco.

Figura 4.6: Estrutura de bandas linearmente dispersiva no ponto K da grafite.

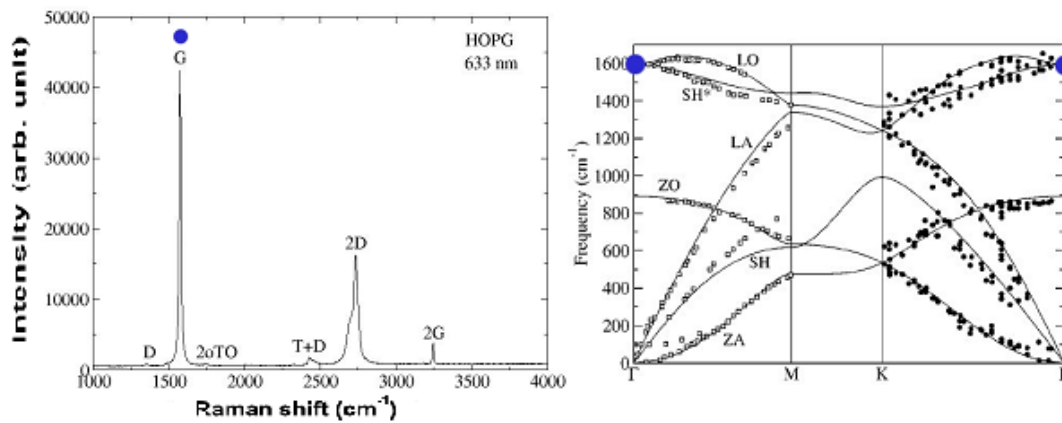
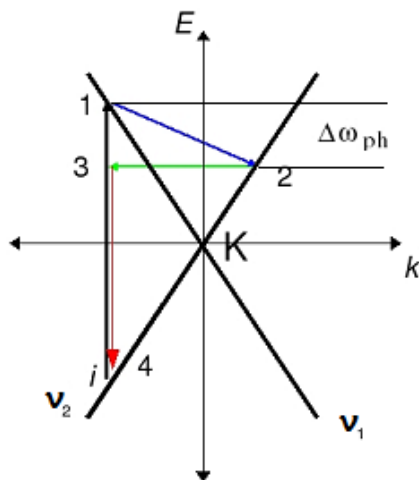


Figura 4.7: Espectro da banda G no espectro Raman na grafite.

4.2 Origem da banda D

O fônon da dispersão de dupla ressonância da Banda D é o modo *TO* em 1260cm^{-1} no ponto *K*.



Processo Stokes

1. Criação do par elétron-buraco.
2. Dispersão inelástica com um fônon.
3. Dispersão elástica com um defeito.
4. Recombinação do par elétron-buraco.

Figura 4.8: Dupla ressonância Raman em uma dimensão para bandas linearmente dispersivas com velocidades de Fermi v_1 e v_2 .

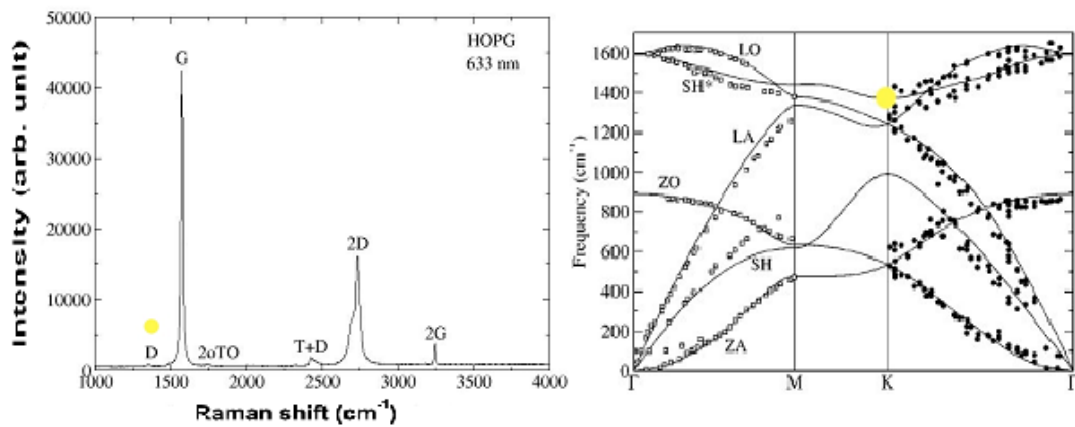


Figura 4.9: Espectro da banda D no espectro Raman na grafite.

4.3 Origem da banda 2D (G')

A frequência da banda 2D é duas vezes a frequência do fônon dispersado, com \vec{q} determinado pela dupla ressonância.

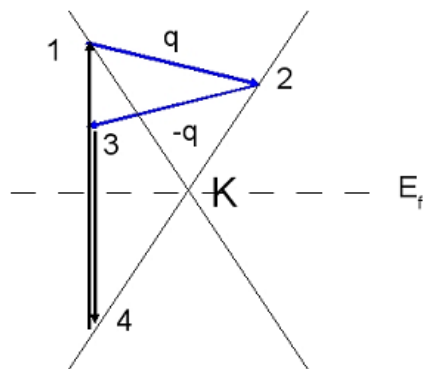


Figura 4.10: Estrutura de bandas linearmente dispersivas no ponto K da grafite.

Processo Stokes

1. Criação do par elétron-buraco.
2. Dispersão inelástica com um fônon na borda da zona \vec{q} (emissão de um fônon).
3. Dispersão inelástica com um fônon na borda da zona $-\vec{q}$ (emissão de um fônon).
4. Recombinação do par elétron-buraco.

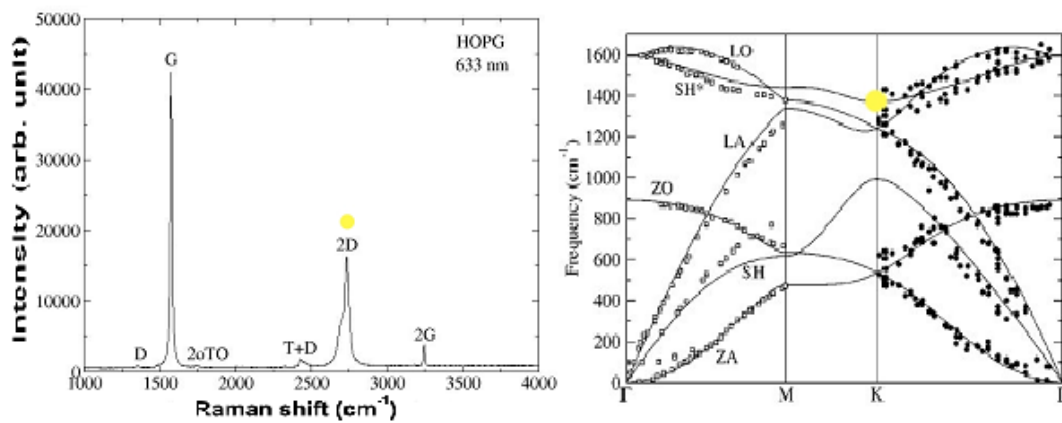


Figura 4.11: Espectro da banda 2D no espectro Raman na grafite.

4.4 Origem da banda 2G

A banda 2G, é um harmônico (*overtone*) da banda G da combinação dos fônons \vec{q} e $-\vec{q}$ localizados nos máximos das direções $\Gamma - M$ e $\Gamma - K$ do ramo LO que satisfaz a regra de seleção $\vec{q} = \vec{q}_1 + \vec{q}_2 = 0$ e o valor dele é a soma dos fônons.

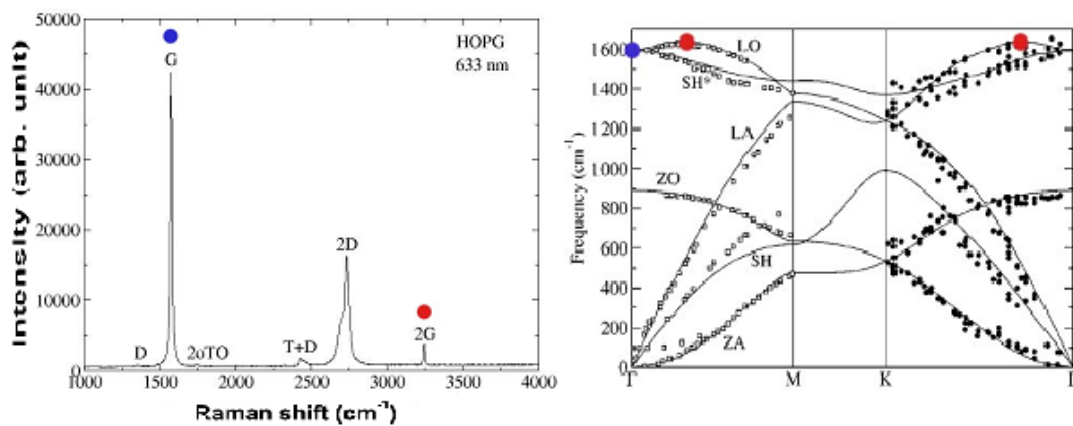


Figura 4.12: Espectro da banda 2G no espectro Raman na grafite.

5 Parte Experimental

5.1 Grafite Pirolítica Altamente Orientada

A grafite pirolítica altamente orientada (*High Oriented Pyrolytic Graphite - HOPG*), é uma forma de carbono sintético de alto grau de pureza com uma estrutura de lamela policristalina (figura 5.1) com cristais que podem ter um tamanho máximo de 10 mm. As amostras de grafite foram adquiridas da *SPI Supplies*, com as seguintes características:

<i>Grau</i>	<i>Dimensões</i>	<i>Resistividade</i>	<i>Densidade</i>
SPI-2 ZYG	10 mm x 10 mm x 1mm	$4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (no plano) $1,5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ (perpendicular ao plano)	$2,27 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tabela 5.1: *Propriedades da grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), fornecida pela SPI Supplies.*

O grau SPI-2/ZYG faz referencia a:

- Tamanho do grão lateral: $0,5 \text{mm} - 1 \text{mm}$.
- Ângulo do mosaico (empilhamento vertical) $0,8^\circ \pm 0,2^\circ$.

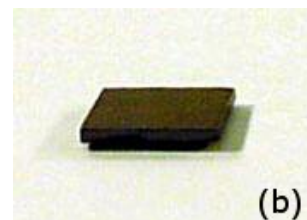
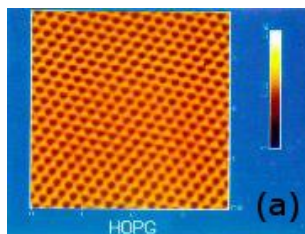


Figura 5.1: *Figura da grafite pirolítico altamente orientado. (a) Microscopia de força atômica do HOPG. (b) Imagem do produto comercial. (SPI Supplies).*

5.2 Preparação das amostras

As amostras foram feitas com grafite pirolítica altamente orientada (HOPG), com as características apresentadas na tabela 5.1. A figura 5.2 mostra os materiais que foram utilizados para fazer as amostras e na figura 5.3 pode ser observada uma amostra durante a preparação. As amostras foram cortadas todas com o mesmo tamanho aproximado, de 5 mm x 5 mm, e coladas pelas bordas no vidro de porta-amostras de 10 mm x 10 mm aproximadamente, mediante um verniz de baixa temperatura diluído e foi colocado outro vidro sobre amostra para garantir que a grafite ficasse colada na superfície do vidro. Quando o verniz secou a amostra foi esfoliada com fita adesiva e, com a ajuda de um microscópio ótico foi prosseguida a esfoliação até que a amostra ficara quase transparente para ter possibilidade de ter poucas camadas de grafite.

Finalmente, foram removidos resíduos de verniz das bordas das amostras. As amostras obtidas podem ser observadas na figura 5.4.



Figura 5.2: *Materiais utilizados na preparação das amostras. Verniz, vidro porta-amostra, fita adesiva e eppendorf para armazenar as amostras.*

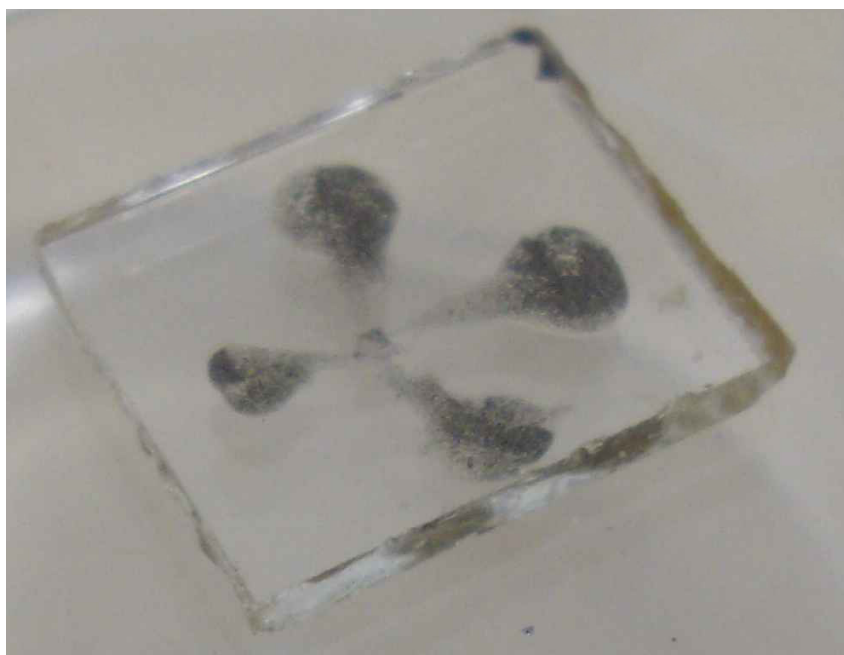


Figura 5.3: *Imagem da preparação de uma amostra de grafite de poucas camadas, durante a esfolação.*

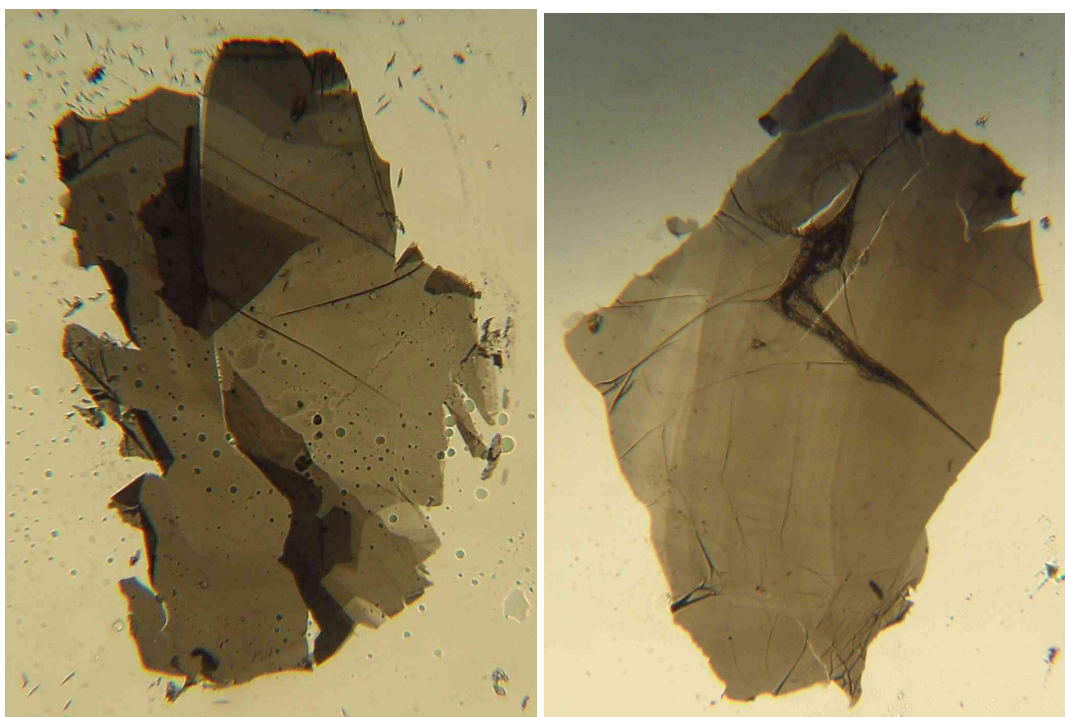


Figura 5.4: *Imagens das amostras de grafites de poucas camadas, onde podem ser observadas diferentes camadas pelo nível de transparência, através de um microscópio óptico de 100x.*

Nove amostras foram preparadas, das quais três foram descartadas porque foram danificadas durante o manuseio, três foram usadas para diferentes testes e três para espectroscopia

Raman.

5.3 Equipamento

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo FEG-SEM

A FEG-SEM é uma técnica bastante útil no estudo da morfologia das partículas presentes em uma determinada amostra. Assim, esse ensaio foi utilizado com o intuito de monitorar a rugosidade das amostras, o equipamento utilizado para estas medidas foi o *SEM Zeiss DSM 940 A Digital Scanning Electron Microscope* do LIEC.

5.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman para o estudo das amostras de grafite de poucas camadas, foram realizada com o *Espectrômetro Jobin Yvon T64000 triplo(três grades de difração)*, com as seguintes características:

- Detetor CCD refrigerado por nitrogênio líquido.
- Laser de Ar^+ linha $\lambda = 514.5nm$.
- Resolução $\sim 2.4cm^{-1}$.
- lente de 100x (*spot* $\sim 0.8\mu m$ de diametro).
- Potência $\sim 4.5mW$.
- Software *LabSpec 4*.

A figura 5.5 ilustra o modo de operação do espectrômetro para a configuração acima, onde as duas primeiras grades pela qual a radiação colhida passará executam a função de um filtro ajustável com região definida pelas grades e aberturas das fendas. Radiação policromática entra no espectrômetro através da fenda de entrada S_1 e é dispersada pela grade 1. A fenda $S_{i1/2}$ posicionada entre a grade 1 e a grade 2 seleciona a região espectral entre os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 . A grade 2 recombina a radiação decomposta na abertura da fenda $S_{i2/3}$, resultando novamente em radiação policromática, porém limitada apenas pela região espectral no intervalo entre λ_1 e λ_2 escolhido pelo operador [20].

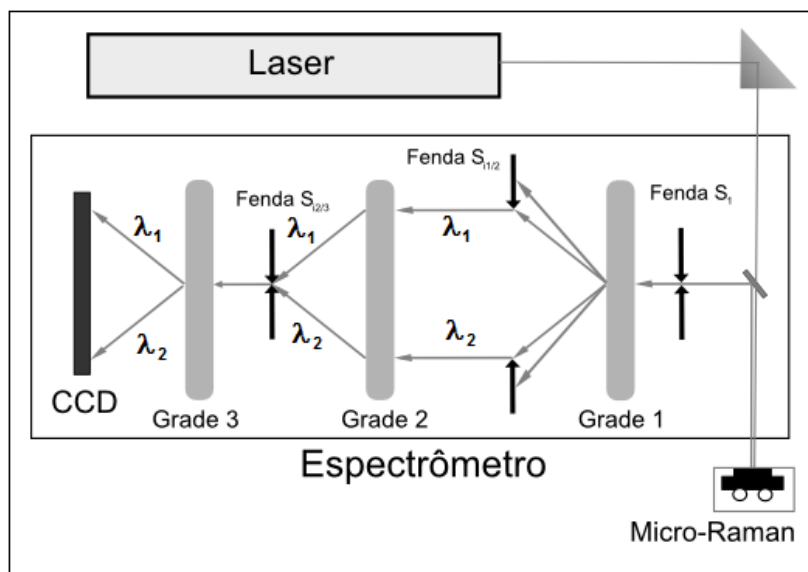


Figura 5.5: Diagrama esquemático do espectrômetro Raman triplo, no modo subtrativo.

5.4 Discussão de Resultados

As características estruturais são de importância fundamental para definição das propriedades elétricas e mecânicas das amostras, para este trabalho se considerou necessário fazer dois tipos de caracterizações por Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FEG-SEM) e por Espectroscopia Raman.

A figura 5.3 mostra a preparação das amostras a serem medidas com o microscópio FEG-SEM, nas quais, as bordas dos vidros foram pintadas com tinta prata para melhorar a sua condutividade.

Nas figura 5.7 e figura 5.8 se observa a microscopia FEG-SEM, das amostras 4 e 5 as quais foram medidas a espectroscopia Raman, nestas pode ser observado que os lugares mais adequados para fazer a espectroscopia Raman são as regiões das bordas, já que se tem quebras nas folhas da grafite. A figura 5.8 apresenta trincas na superfície da amostra as quais não tem muita influência no espectro Raman[19].

As amostras apresentam diferentes tons de cinza revelando uma diferença no número de camadas, isso poderia também ser uma fonte de informação empírica do número de camadas com respeito ao cor do fundo do substrato. Pode ser visto que a superfície das amostras não tem irregularidades importantes, isso permite fazer dispositivos para realizar outro tipo de medidas e caracterizações nestas amostras.

Devido ao fato do substrato ser de vidro este não permite fazer uma ampliação maior das

amostras, já que por ser isolante ele fica carregado eletricamente dificultando o trabalho de análise quando utilizado o microscópio.

Pode ser observado também restos do verniz que foi utilizado para preparar as amostras, estes não tem relevância nas medidas, já que a grafite não interage com as partículas do verniz e, as medidas Raman não foram feitas nas regiões onde ficaram estas partículas.

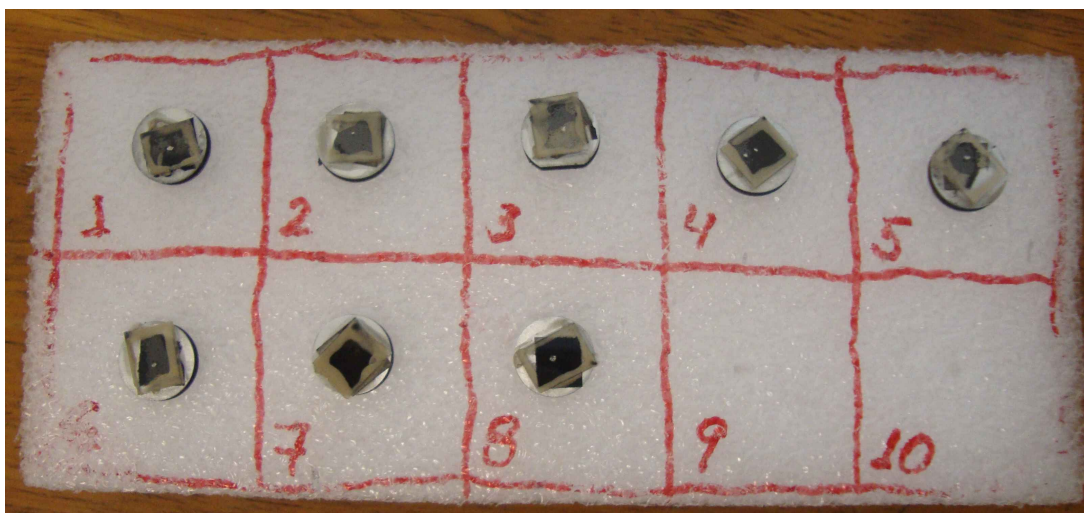


Figura 5.6: Preparação das amostras de grafite para a microscopia FEG-SEM.

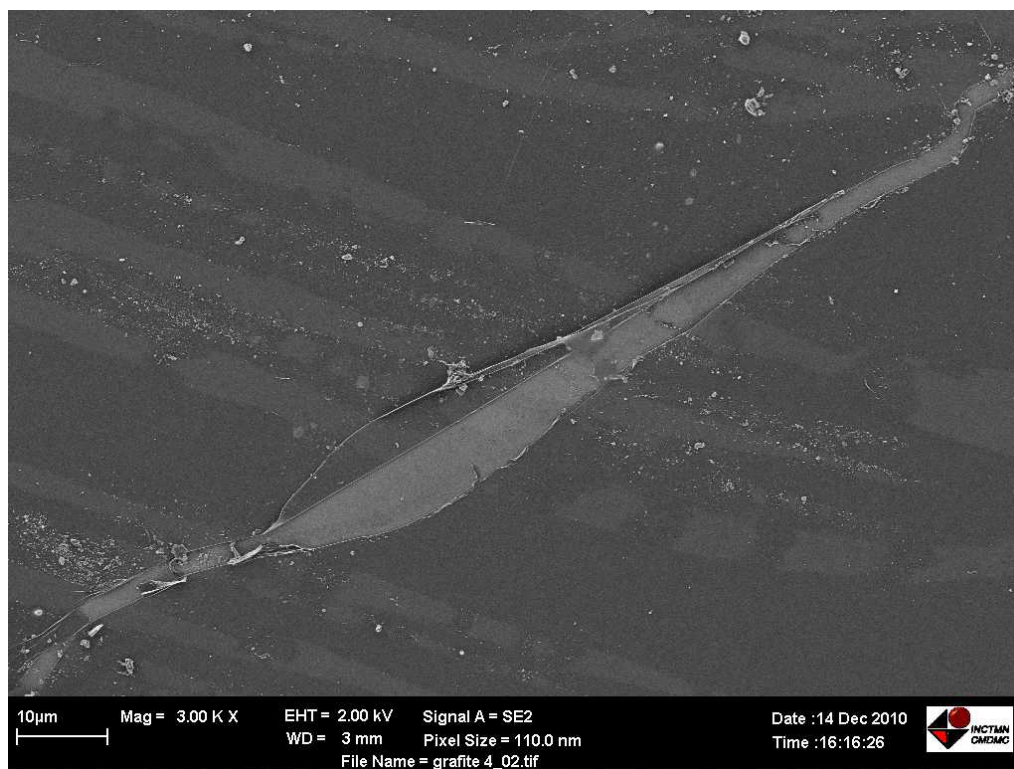


Figura 5.7: Microscopia FEG-SEM da superfície da amostra 4.

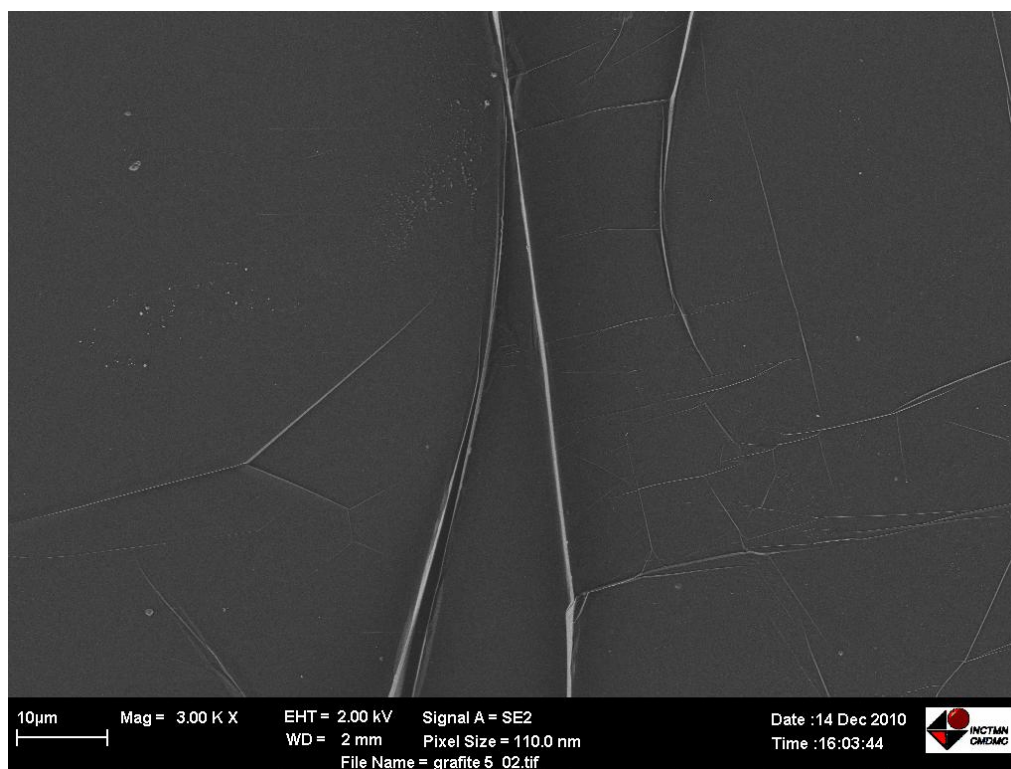


Figura 5.8: Microscopia FEG-SEM da superfície da amostra 5.

As amostras medidas foram numeradas de acordo com a figura 5.6, sendo estas as amostras 4, 5 e 7.

Na figura 5.9 observa-se o perfil característico de um espectro Raman para HOPG [21, 22], que foi medido no centro da amostra 4, onde a razão da intensidade dos picos G e G' é $I_G/I_{G'} \sim 2.33$, que concorda com outros resultados [19, 23], onde a razão $I_G/I_{G'}$ para a HOPG está entre 2 e 4, portanto naquela região só se tem grafite, assim a figura 5.9 não fornece informação sobre a quantidade de camadas que tem amostra. O centro do pico G está centrado em aproximadamente 1580 cm^{-1} , assim como o pico G' está centrado em torno de 2700 cm^{-1} . Se observa também o pico do grafite $T + D$ em aproximadamente 2452 cm^{-1} [23], esta medida foi realizada no ponto central da amostra 4 para ter uma maior probabilidade de ter só grafite.

A figura 5.10, mostra o perfil Raman para o ponto 2 da figura 5.21, onde pode ser observado que a razão $I_G/I_{G'}$ é aproximadamente 1.71, indicando poucas camadas de grafite. A figura 5.11, apresenta a deconvolução do pico G' onde pode ser observada a diferença da frequência $\Delta\omega \approx 44 \text{ cm}^{-1}$.

As figuras 5.12, 5.14 e 5.16 apresentam razões das bandas G e G' menores que 2, o que mostra que se tem grafite de poucas camadas nos pontos onde foi realizada a medida. O ruído nas figuras 5.14 e 5.18 é uma indicação da presença de pouco material (grafite), a diferença da

figura 5.16, onde os espectros estão bem definidos.

As figuras 5.15, 5.17 e 5.19, apresentam a deconvolução da banda G' das amostras 5 e 7 nos pontos medidos, onde pode ser observada a diferença da frequência dos picos da deconvolução.

A figura 5.20 apresenta a superposição dos espectros Raman dos pontos medidos na amostra 7, onde pode ser observada que na banda de 1580 cm^{-1} , para poucas camadas se tem uma intensidade menor que para a grafite e, na banda de 2700 cm^{-1} , esta intensidade é maior para grafite de poucas camadas, além de sofrer um pequeno deslocamento de aproximadamente $15 \pm 1.2\text{ cm}^{-1}$.

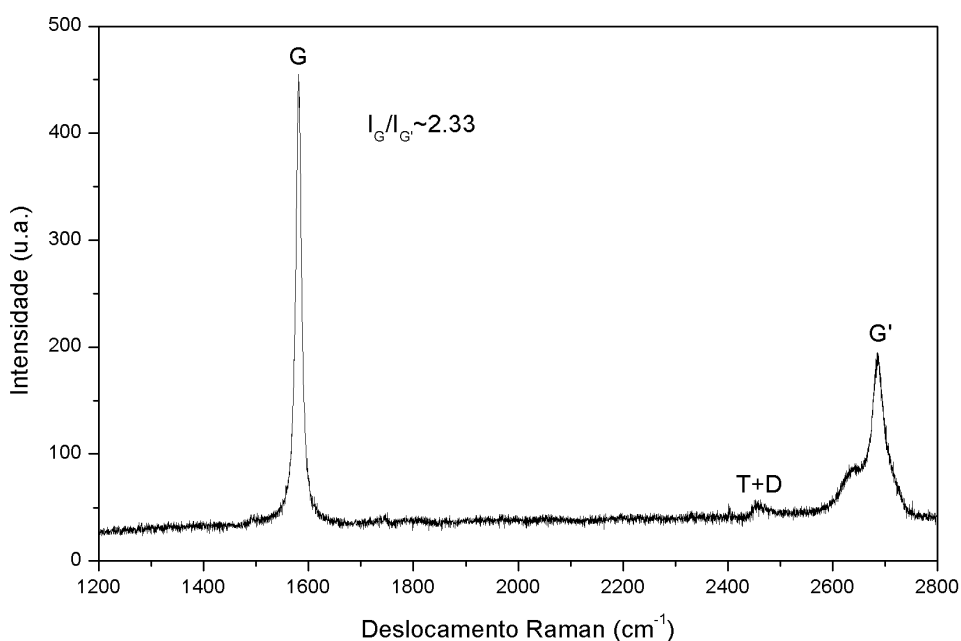


Figura 5.9: Perfil Raman HOPG da amostra 4 no ponto 1 da figura 5.21.

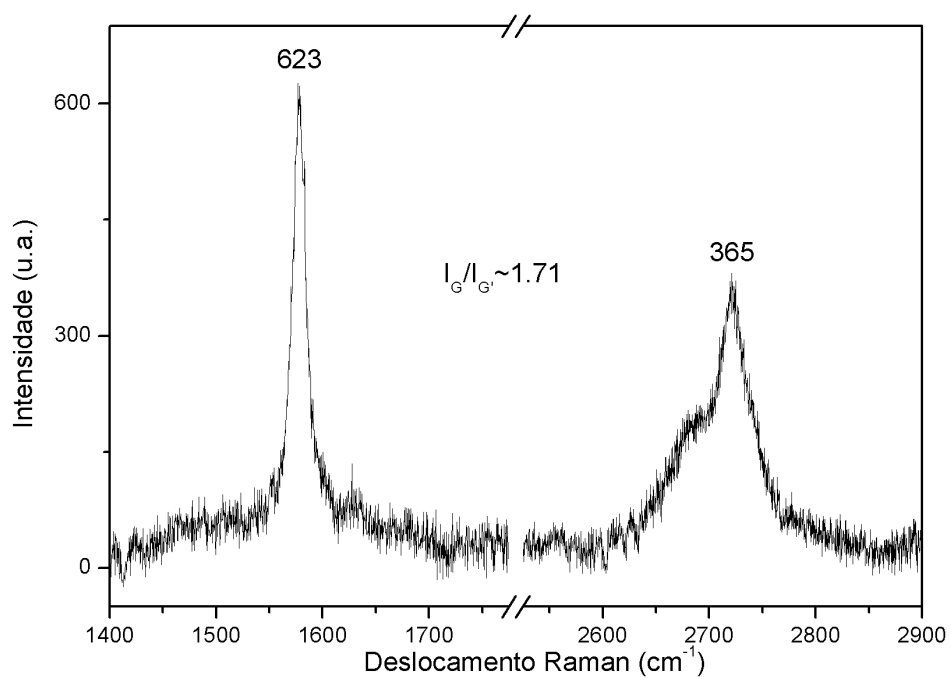


Figura 5.10: Perfil Raman do ponto 2 da figura 5.21 da amostra 4.

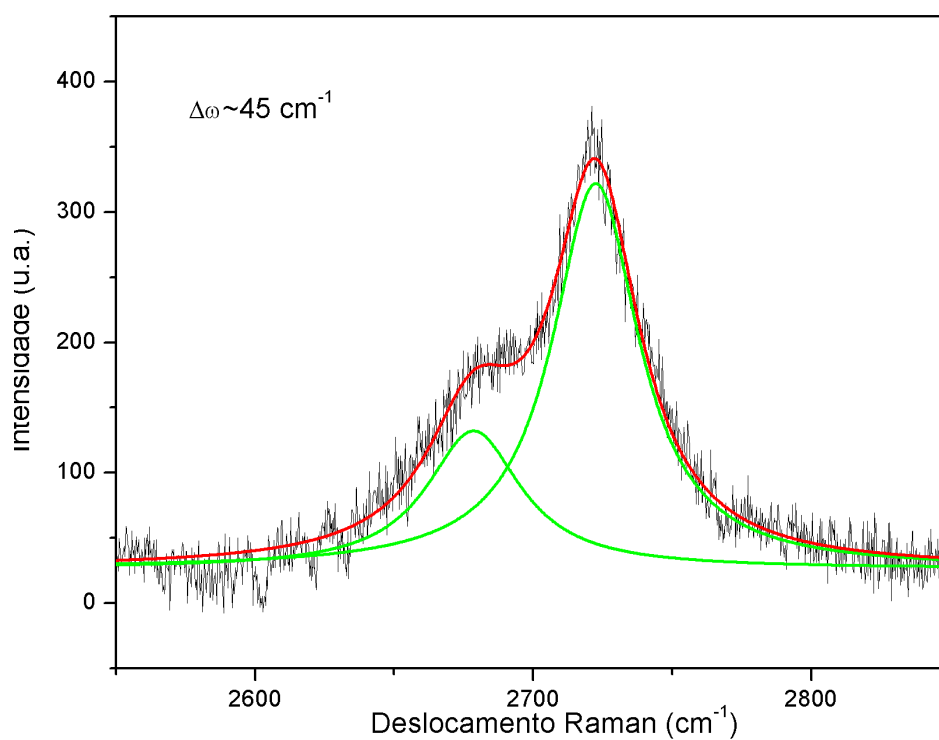


Figura 5.11: Perfil Raman da banda G da amostra 4 no ponto 2 da figura 5.21.

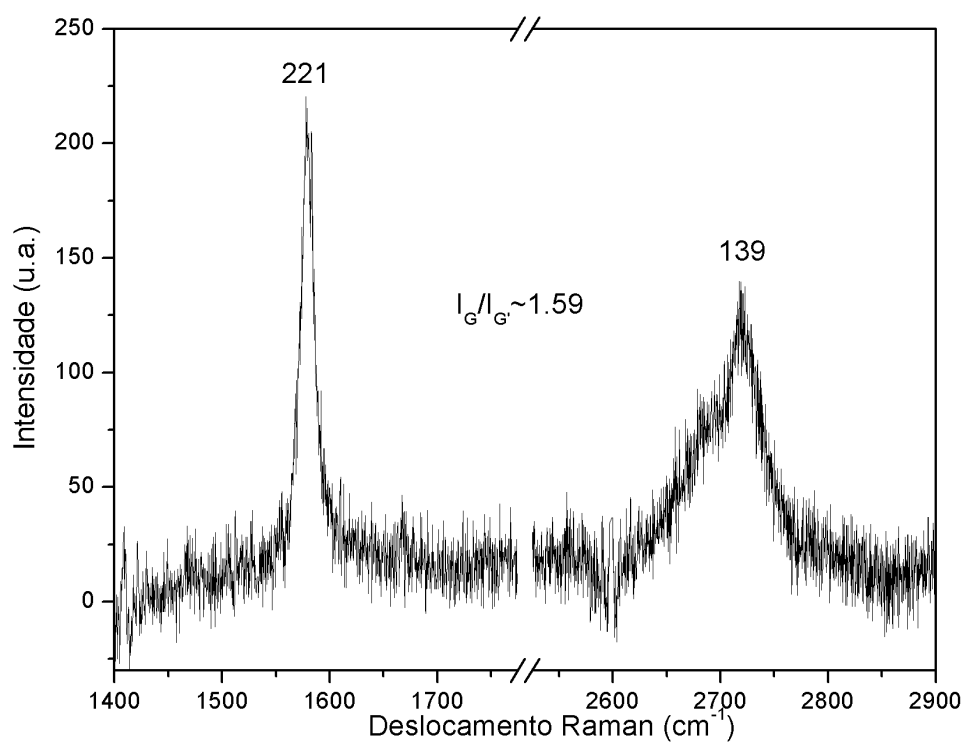


Figura 5.12: Perfil Raman do ponto 1 da figura 5.22 da amostra 5.

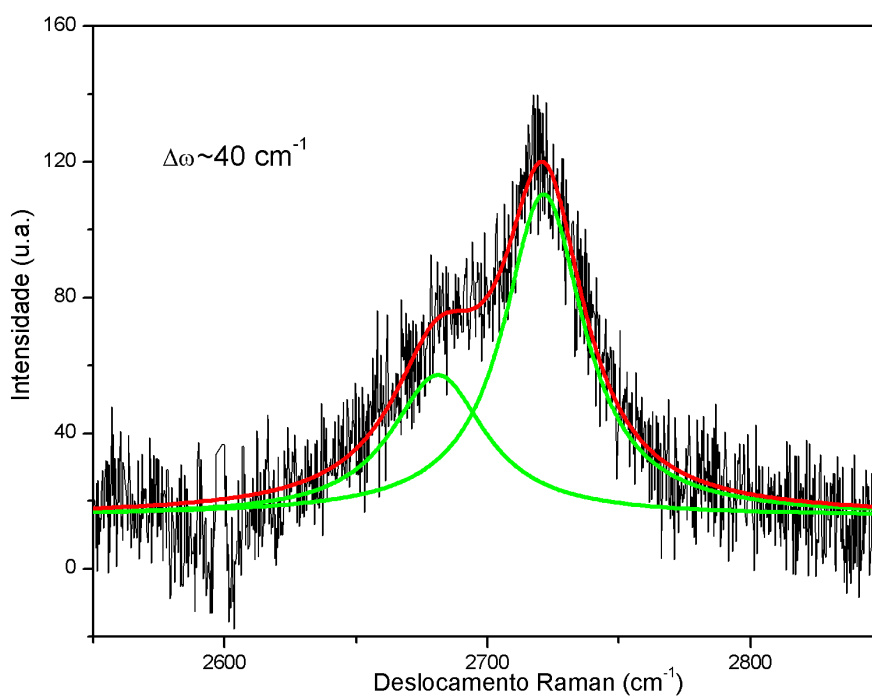


Figura 5.13: Perfil Raman da banda G da amostra 5 no ponto 1 da figura 5.22.

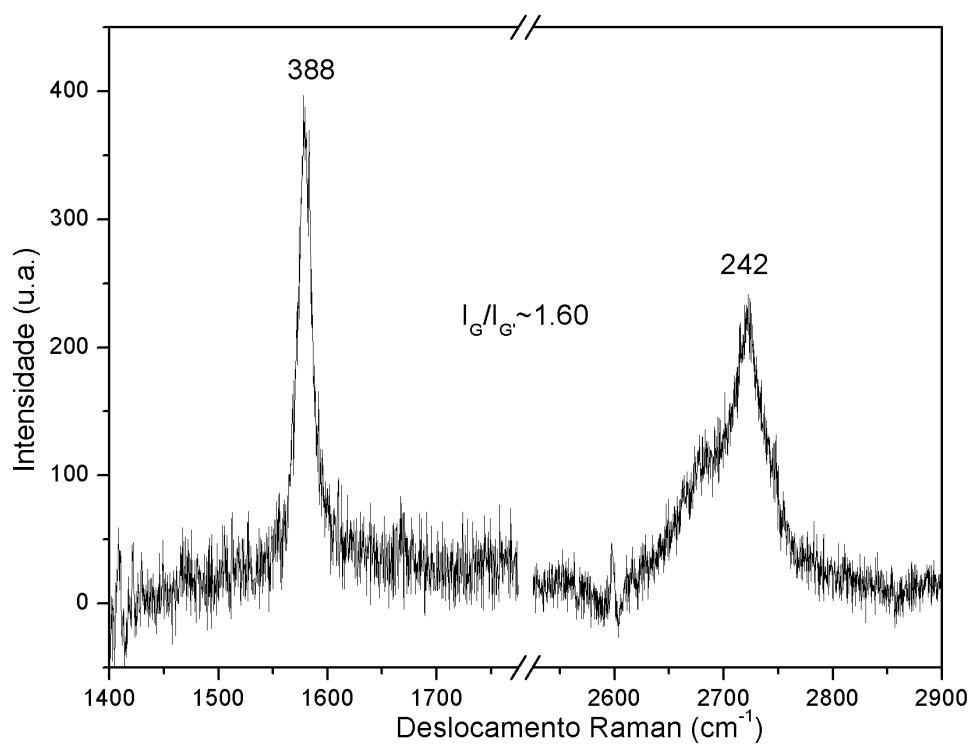


Figura 5.14: Perfil Raman do ponto 2 da figura 5.22 da amostra 5.

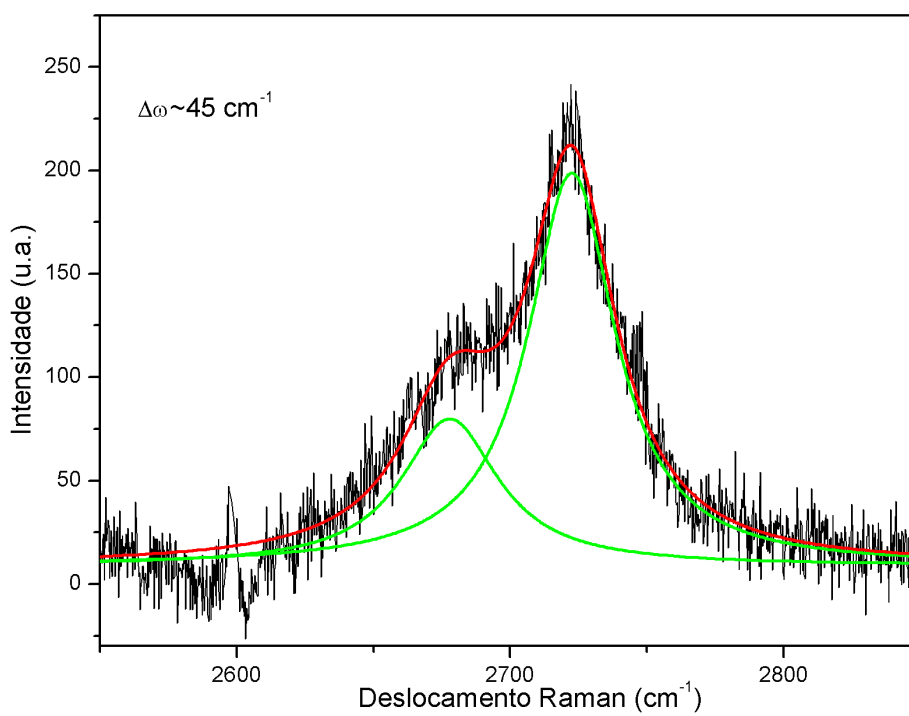


Figura 5.15: Perfil Raman da banda G da amostra 5 no ponto 2 da figura 5.22.

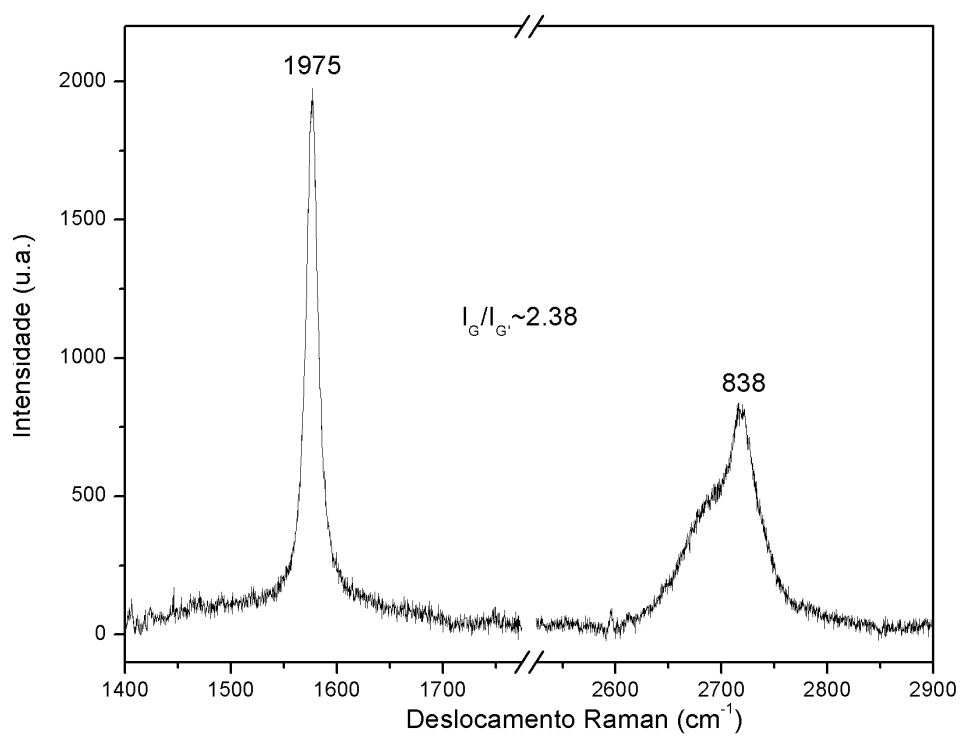


Figura 5.16: Perfil Raman do ponto 1 da figura 5.23 da amostra 7.

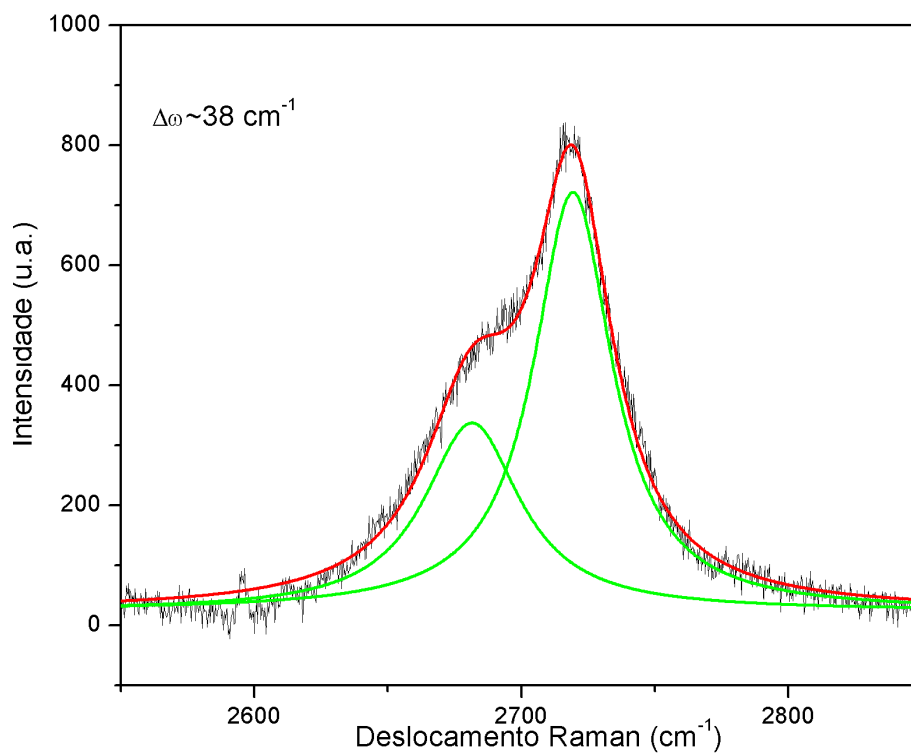


Figura 5.17: Perfil Raman da banda G da amostra 7 no ponto 1 da figura 5.23.

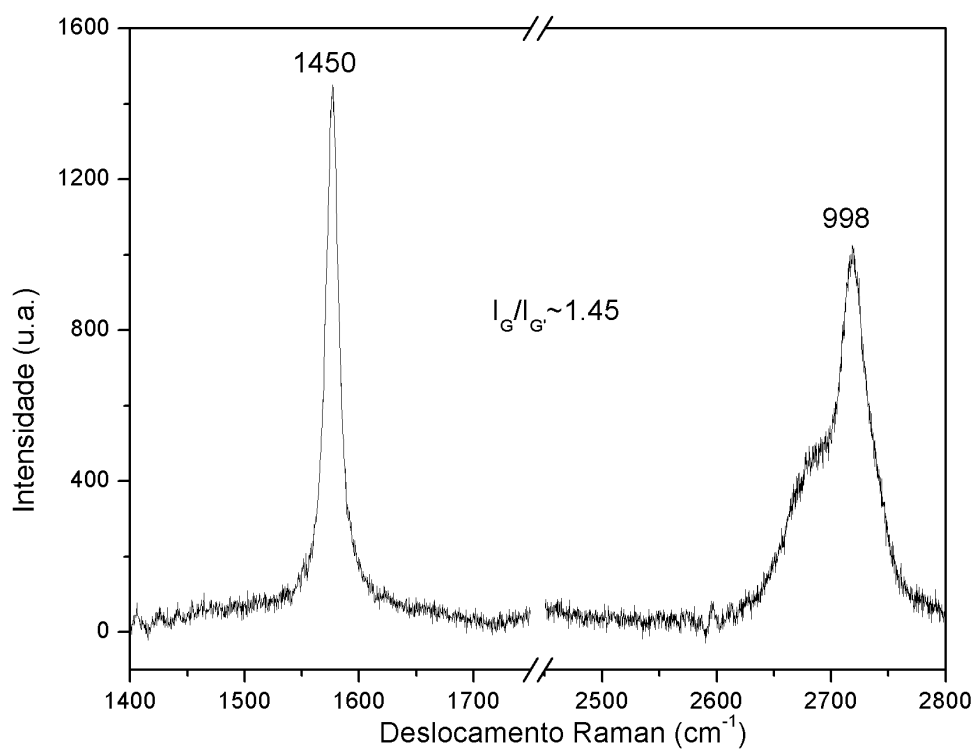


Figura 5.18:
Perfil Raman do ponto 2 da figura 5.23 da amostra 7.

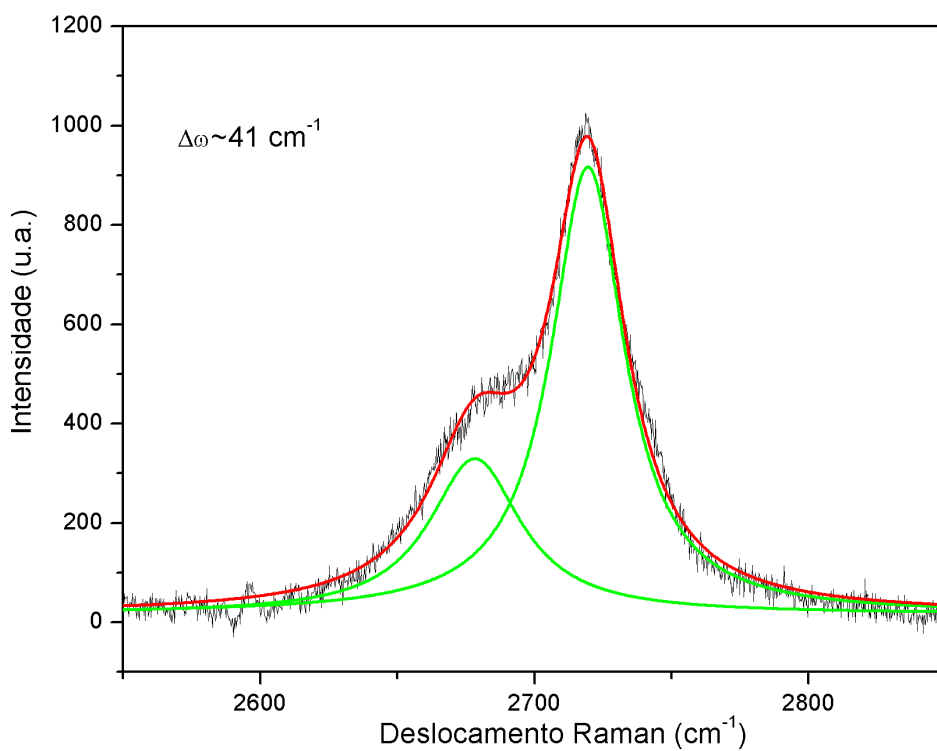


Figura 5.19: Perfil Raman da banda G da amostra 7 no ponto 2 da figura 5.23.

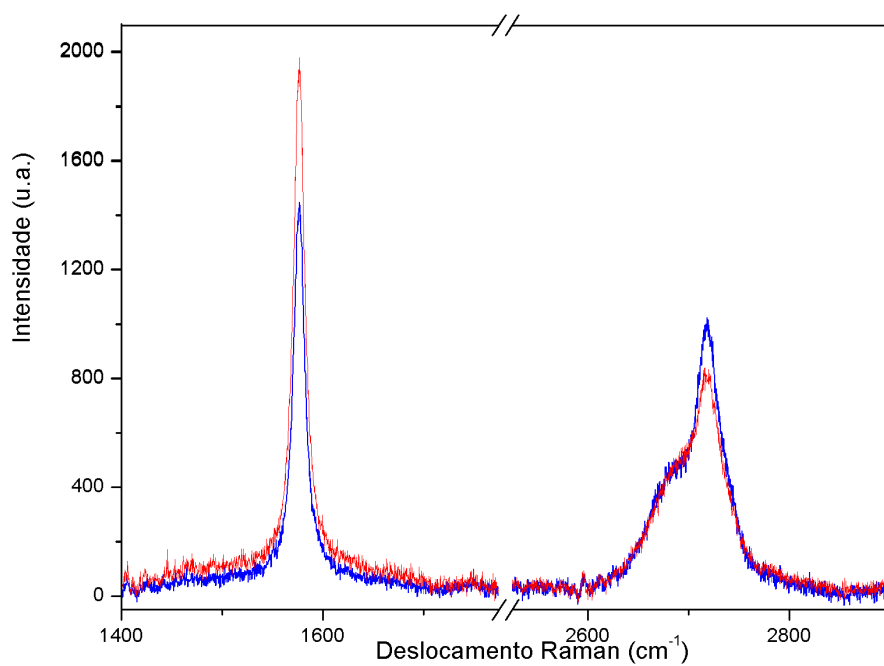


Figura 5.20: Espectros Raman dos pontos 1 e 2 da figura 5.23 (amostra 7).

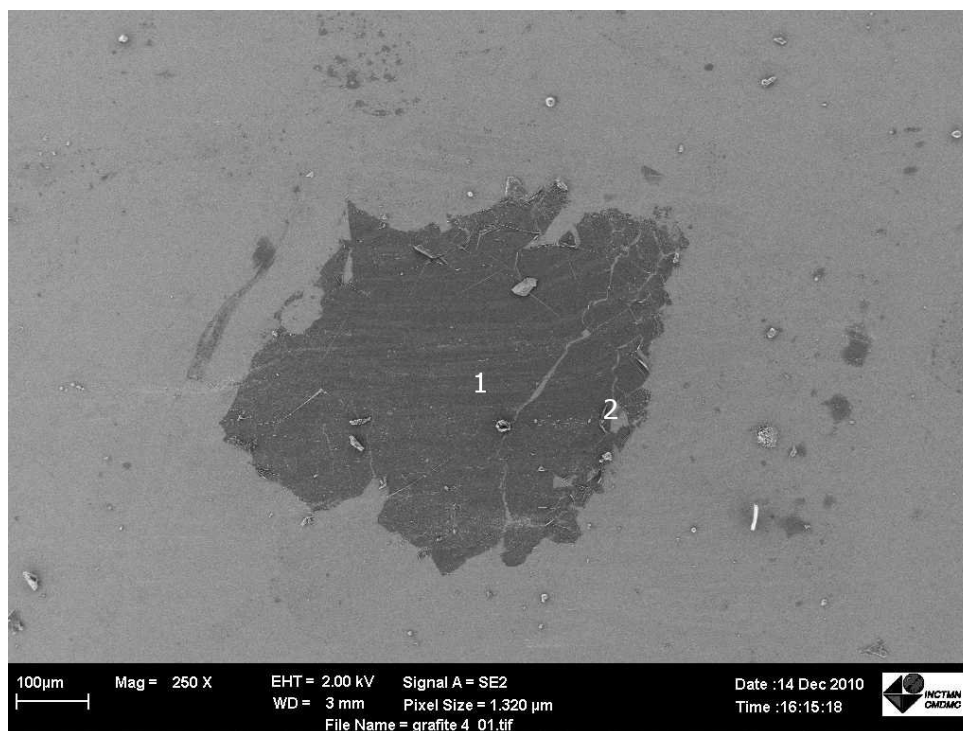


Figura 5.21: Microscopia FEG-SEM da superfície da amostra 4, que mostra os pontos onde foram realizadas as medidas Raman.



Figura 5.22: Microscopia FEG-SEM da superfície da amostra 5, que mostra os pontos onde foram realizadas as medidas Raman.

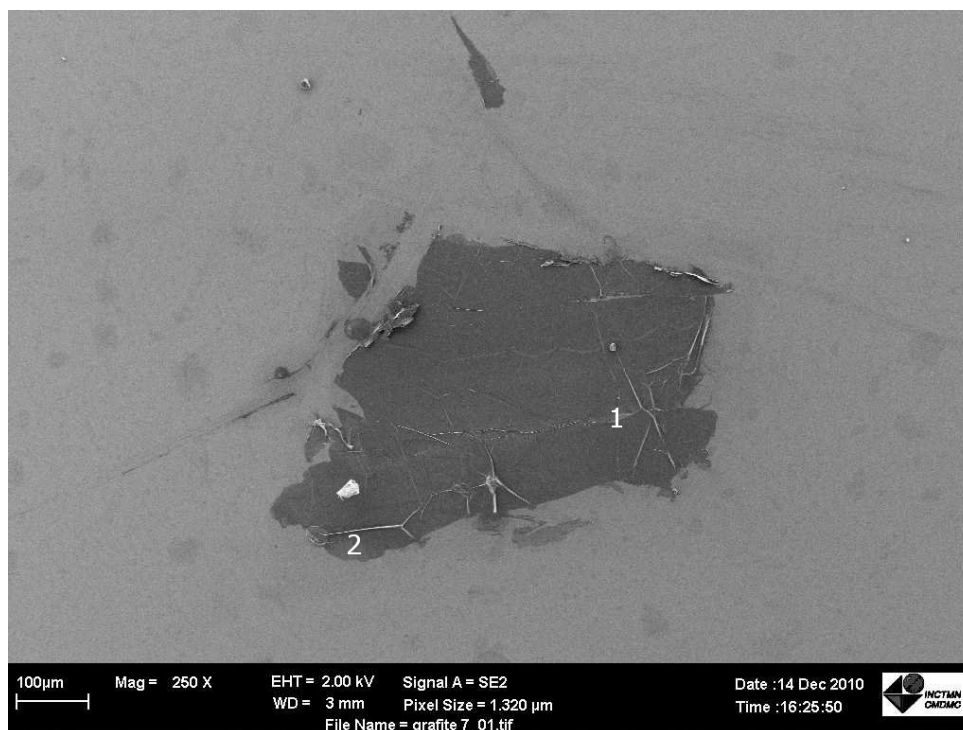


Figura 5.23: Microscopia FEG-SEM da superfície da amostra 7, que mostra os pontos onde foram realizadas as medidas Raman.

6 Conclusões

Neste trabalho de mestrado foi iniciada no GMD/DF/UFSCar a fabricação e caracterização física e estrutural de grafite de poucas camadas, visando, para etapas futuras a fabricação de dispositivos. Para tanto, desenvolvemos métodos para a obtenção de amostras e técnicas para sua caracterização.

No processo mecânico de obtenção das amostras foi necessária uma alta precisão no seu manuseio. Ficou evidente que esta técnica de clivagem mecânica pode vir a ser refinada tendo um controle das quantidades de esfoliações realizadas e a presença de poucas camadas nas amostras.

Durante a pesquisa bibliográfica foi estudado que sendo a espectroscopia Raman uma ferramenta poderosa para o estudo das estruturas dos materiais, a determinação do empilhamento para o grafite de poucas camadas é um processo empírico, já que é preciso obter *grafeno* ou ter duas camadas de *grafeno* para poder fazer um estudo das quantidades de camadas que a amostra pode apresentar, sendo o trabalho de *Calizo et al*, que mais informação fornece sobre este método.

Apesar dos esforços realizados não foi possível conseguir uma amostra com uma camada de grafite e nem com duas. Entretanto esta falta de informação não invalida o método aqui desenvolvido já que as amostras obtidas tem de fato poucas camadas, como era objetivo deste trabalho.

Foi observado durante as medidas da espectroscopia Raman que a diminuição das camadas aumenta consideravelmente o ruído na sinal Raman, o qual pode ser atribuído à uma pouca quantidade de material e, ao fato que, o substrato utilizado foi o vidro. Este substrato também dificultou as medidas das amostras utilizando técnicas de FEG-SEM não permitindo uma análise mais detalhada das superfícies e as bordas das amostras na qual puderam ser encontradas as melhores regiões onde fazer as medidas Raman.

Embora a motivação inicial deste projeto de mestrado tenha sido determinar com precisão a quantidade de camadas das amostras de grafite, os resultados mostraram que a técnica é

viável para a identificação das camadas nas amostras, os quais podem ser melhoradas usando substratos de materiais já estudados na literatura como por exemplo o cobre e óxido de silício.

Estes resultados permitem continuar o trabalho para a obtenção de *grafeno*, mediante métodos mecânicos, assim como, por PLD que já é uma técnica comprovada para a obtenção de filmes finos. Este sistema está sendo montado em nosso laboratório com o qual poderão ser testados diferentes substratos e diferentes tipos de grafites.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Tuinstra and J. L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *53(3):1126–1130*, 1970.
- [2] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta. General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by raman spectroscopy. *88(16):163106*, 2006.
- [3] Irene Calizo, Igor Bejenari, Muhammad Rahman, Guanxiong Liu, and Alexander A. Balandin. Ultraviolet raman microscopy of single and multilayer graphene. *106(4):043509*, 2009.
- [4] C. W. J. Beenakker. Random-matrix theory of quantum transport. *Rev. Mod. Phys.*, *69(3):731–808*, Jul 1997.
- [5] C. W. J. Beenakker. Colloquium: Andreev reflection and klein tunneling in graphene. *Rev. Mod. Phys.*, *80(4):1337–1354*, Oct 2008.
- [6] V. P. Gusynin and S. G. Sharapov. Unconventional integer quantum hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, *95(14):146801*, Sep 2005.
- [7] A. Shailos, W. Nativel, A. Kasumov, C. Collet, M. Ferrier, S. Guéron, R. Deblock, and H. Bouchiat. Proximity effect and multiple andreev reflections in few-layer graphene. *EPL (Europhysics Letters)*, *79(5):57008*, 2007.
- [8] Jeroen B. Oostinga Lieven M. K. Vandersypen Alberto F. Morpurgo Hubert B. Heersche, Pablo Jarillo-Herrero. Bipolar supercurrent in graphene. *Nature Letter*, *446:56–59*, 2007.
- [9] 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.
- [10] 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*, 2008.
- [11] K.S. Novoselov A.K.Geim. The rise of graphene. *arXiv.org*, (arXiv:cond-mat/0702595v1), 2007.
- [12] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, *81(1):109–162*, Jan 2009.
- [13] G. Dresselhaus R. Saito and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 2001.

- [14] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, and Eklund. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Letters*, 6(12):2667–2673, 2006. PMID: 17163685.
- [15] Daniel Sánchez-Portal, Emilio Artacho, José M. Soler, Angel Rubio, and Pablo Ordejón. Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 59(19):12678–12688, May 1999.
- [16] Ludger Wirtz and Angel Rubio. The phonon dispersion of graphite revisited. *Solid State Communications*, 131(3-4):141 – 152, 2004.
- [17] Oswaldo Sala. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho*. UNESP, 1995.
- [18] L. C. Cançado. Raman spectroscopy of nanographites, 2006.
- [19] Shaahin Amini, Haamun Kalaantari, Javier Garay, Alexander Balandin, and Reza Abbaschian. Growth of graphene and graphite nanocrystals from a molten phase. *Journal of Materials Science*, 46:6255–6263, 2011. 10.1007/s10853-011-5432-9.
- [20] Ariano de Giovanni Rodrigues. *Interação Plasmon-Fônon LO em Superredes Semicondutoras*. PhD thesis, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [21] H. Wilhelm, M. Lelaurain, E. McRae, and B. Humbert. Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character. 84(12):6552–6558, 1998.
- [22] Christian Thomsen, Stephanie Reich, and Janina Maultzsch. Resonant raman spectroscopy of nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824):2337–2359, 2004.
- [23] Tsachi Livneh, Tom L. Haslett, and Martin Moskovits. Distinguishing disorder-induced bands from allowed raman bands in graphite. *Phys. Rev. B*, 66(19):195110, Nov 2002.