

Estudo de Grafeno Mono e Bi-camada sob Deformação Uniaxial por Espalhamento Raman Ressonante

Dissertação de Mestrado

Amanda Olinda Oliveira Coimbra

Orientador: Marcos Assunção Pimenta

Co-orientador: Ariete Righi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física
da UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS,
como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA.

Junho de 2013

Agradecimentos

Um mestrado não se resume apenas ao trabalho aqui apresentado, por isso gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma fizeram parte desse processo de formação [1].

Agradeço à minha mãe por ser a melhor mãe do mundo, por ser tão compreensiva, atenciosa, amorosa, por ter feito de mim a mulher que eu sou hoje, por desde cedo me mostrar a importância do estudo e de ser feliz profissionalmente, e principalmente por se esforçar tanto para que eu chegasse até aqui. Obrigada mãe se não fosse você nada disso seria possível.

À minha tia Elisa por ser minha segunda mãe, pelos conselhos, pelos toques, pelo carinho, pela preocupação comigo e por me ajudar a chegar até aqui. Agradeço ao meu tio Delminho e ao meu tio Rominho que sempre torceram tanto por mim.

Ao Paulinho, amor da minha vida, meu príncipe encantado, meu companheiro, amigo, parceiro, colega de luta diária, obrigada pela força, pelo companheirismo, pelo amor, pelo carinho, pela dedicação, por estar presente em todas as etapas, por tudo. Sua presença é minha alegria. Amo você, e gostaria que você soubesse que a cada batalha que travamos juntos percebo a força do nosso amor. Com você quero ser. Aos meus sogros Marcos e Regina e à minha cunhada Maria Luísa por terem me apoiado e dado tanta força nesses momentos finais de tamanha dificuldade.

À Bruninha minha amiga, companheira, conselheira muito obrigada pela força, pelo carinho e pela preocupação. À Gláucia minha co-co-orientadora, que deu o ponta pé inicial ao fim deste processo e esteve presente em todas as etapas, muito obrigada pela ajuda, pela preocupação, pelo carinho, pelos conselhos, pelo Latex e por não me deixar sequer pensar em desistir. Ao Érico obrigada pela preocupação, pelo carinho, pela ajuda e por insistir para que eu usasse o Latex. Ao Marcus meu amigo, meu irmão que lutou comigo, obrigada pela força, pela preocupação, pelo carinho, pela paciência, pela motivação e por me ajudar a continuar a nadar. Vocês são grandes amigos e eu os quero sempre em minha vida.

Ao Marquinho por ser muito mais que um orientador, um amigo doce

conselheiro paciente humilde e um físico brilhante. Obrigada por acreditar em mim e pelo trabalho maravilhoso que fizemos juntos, obrigada pela oportunidade, pelo carinho, por tudo. À Ariete, a melhor co-orientadora que eu poderia ter, por ser uma super mulher, uma super física, por acreditar em mim mais do que eu mesma, por toda força e garra que você soube extrair de dentro de mim. Ao Luciano por ser super hiper ultra prestativo, por ser amigo e parceiro, por alinhar o laser tão bem, por ser um excelente experimental e uma pessoa maravilhosa. À Sara e ao Cris por me ajudar nas medidas, ao Eliel por tirar minhas dúvidas e a todos os Ramanistas por tornarem o ambiente de trabalho tão agradável e aconchegante.

Às meninas; Regiane, Lídia e Lígia por serem umas fofas, por estarem sempre dispostas à ajudar, pela companhia (os almoços no bandeco), pelo carinho, por tornarem o departamento de física um lugar mais aconchegante, bonito (Gatíssimas!!!!) e gostoso e de se viver e conviver.

Ao Emilson pelas figuras, pelos toques, pelas conversas, pelo carinho, pela preocupação, pela amizade. À Ana Paula, ao Lucaix, ao Dioguito, ao Fabito e ao Wendell por estarem sempre dispostos à me ouvir, me ajudar, tirar minhas dúvidas e resolver meus problemas. O departamento de física é lugar mais agradável, intelectualizado e uma doce grande família graças à vocês.

Ao Tanus, ao Tchê, ao Campolina e ao Iemini por terem me ajudado com as matérias da pós e por estarem sempre dispostos à ajudar.

À todos os professores que contribuíram para minha formação em especial ao Emmanuel e ao Mário Sérgio por exercerem suas profissões de forma tão brilhante e serem ao mesmo tempo tão humildes e acessíveis, e nos mostrarem a beleza da física e a importância de ser professor. Aos experimentais Marcos Pimenta, Klaus, Maurício, Roberto Paniago e Nivaldo por serem tão bons no que fazem estarem sempre disponíveis, acessíveis e me fazerem gostar ainda mais da física experimental.

Agradeço à todos os amigos da física por tornarem o departamento de física uma grande família, pelas discussões na sala do café não só sobre física, mas também sobre a vida. Ter vocês em meu caminho foi um presente divino. Admiração respeito e carinho é que sinto por todos vocês.

Agradeço à CAPES, ao CNPQ, à FAPEMIG e à FUNDEP pelo auxílio financeiro.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Porque estudar Grafeno?	1
1.2	Porque utilizar a Espectroscopia Raman?	5
2	Grafeno	7
2.1	Estrutura Cristalina	7
2.2	Curva de Dispersão de Elétrons	9
2.3	Curva de Dispersão de Fônons	14
2.4	Teoria de Grupos aplicada ao Grafeno	15
3	Espalhamento Raman	19
3.1	Introdução	19
3.2	Teoria Clássica de Espalhamento Raman	19
3.2.1	Tensor Raman e os Modos Normais de Vibração Ativos em Raman	22
3.3	Teoria Quântica de Espalhamento Raman	23
3.4	Efeito Raman Ressonante	25
3.5	Conservação do Momento	26
3.6	Ordem do Processo Raman	27
4	Espalhamento Raman em Grafeno	28
4.1	Espalhamento Raman com Dupla Ressonância em Grafeno	31
4.2	Comportamento Dispersivo da Banda G'	35
4.3	Espalhamento Raman em Grafeno Deformado	38
4.3.1	Dependência da Banda G com a Deformação	39
4.3.2	Dependência da Intensidade de ω_{G^+} e ω_{G^-} com a Polarização	44
4.3.3	Dependência da Banda G' com a Deformação	46
4.3.4	Anisotropia Induzida por Deformação	51

5	Detalhes Experimentais	55
5.1	Espectrômetro Raman	55
5.2	Descrição da Amostra de Grafeno	58
5.3	Sistema de Deformação Uniaxial	59
6	Resultados	63
6.1	A Experiência	63
6.2	Grafeno Monocamada	65
6.2.1	Dependência da Velocidade de Fermi com a Deformação	75
6.2.2	Análise Semi-Experimental da Dependência da Velocidade de Fermi com a Deformação	77
6.3	Grafeno Bicamada	79
7	Conclusão	84
A	Apêndice	86
A.1	Análise Semi-Experimental da Dependência da Velocidade de Fermi com a Deformação do Grafeno Bicamada	86

Resumo

Nesta dissertação fizemos um estudo do efeito da deformação uniaxial nas propriedades eletrônicas e vibracionais do grafeno monocamada e bicamada através da técnica experimental de espectroscopia Raman Ressonante. A técnica de espalhamento Raman Ressonante consiste em incidir luz monocromática com diferentes comprimentos de onda sobre o material e analisar o espectro da luz retroespalhada, através do qual retiramos informação sobre os modos de vibração do material e sua estrutura eletrônica. Especialmente no caso do grafeno, devido ao formato da curva de dispersão eletrônica próximo do ponto K , o efeito Raman Ressonante fornece informação sobre a estrutura eletrônica do material perto do ponto de Dirac. No espectro Raman do grafeno analisamos a região das bandas G (1580 cm^{-1}) e G' (2700 cm^{-1}), características dos materiais grafíticos. À medida que aplicamos tensão mecânica na amostra observamos o desdobramento da banda G e o comportamento dispersivo da banda G' para diferentes energias do laser de excitação. Além disso obtivemos informação sobre como a inclinação da curva de dispersão eletrônica desse material varia com a deformação, que no caso do grafeno monocamada está relacionada com a velocidade de Fermi deste material.

Abstract

In this work we studied the effect of uniaxial strain on the electronic and vibrational properties of monolayer and bilayer graphene using the experimental technique of Resonant Raman spectroscopy. The resonance Raman spectroscopy consists of sending a monochromatic light with different wavelengths on a material and analyze the spectrum of the backscattered light, obtaining information about the electronic structure and vibrational properties of the material. Especially in the case of graphene, due to the shape of the dispersion curve close to the point K , the Resonant Raman spectroscopy provides information about the electronic structure of the material near the Dirac point. In the Raman spectrum of graphene we analyze the region of the G (1580 cm^{-1}) and G' (2700 cm^{-1}) bands characteristics of graphitic materials. As mechanical stress is applied in the sample, we observe the splitting of the G band and the dispersive behavior of the G' band for different laser excitation energies. Besides that we obtained information about how the slope of the electronic dispersion of this material varies with deformation, that in the case of the monolayer graphene, is related with the Fermi velocity of the material.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Porque estudar Grafeno?

A hibridização sp^2 no caso do carbono se dá quando os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ se misturam formando três ligações covalentes no plano com ângulos de 120° uma da outra. Nanocarbonos são estruturas cujo tamanho está entre a escala molecular e a microscópica. Nanotecnologia é definida como aplicação do conhecimento científico para controlar e utilizar matéria na escala nano (1 nm à 100 nm), onde propriedades e fenômenos relacionados ao tamanho podem surgir.

O conceito de nanocarbono sp^2 começa com o grafeno monocamada (1-LG, *one layer graphene*), que consiste em átomos de carbono com hibridização sp^2 formando uma rede hexagonal. Este é idealmente infinito no plano, tem a espessura de um átomo e representa um nanocarbono bidimensional. Empilhando duas camadas de grafeno temos o chamado grafeno bicamada (2-LG, *two layer graphene*). Enrolando uma pequena fita de grafeno em um formato cilíndrico temos o chamado nanotubo de carbono. Este pode ser infinitamente longo e representa um nanocarbono unidimensional. Adicionando mais cilindros concêntricos à um nanotubo monocamada (SWNT - *single-wall nanotube*) teremos o nanotubo multicamada (MWNT - *multi-wall nanotube*). Finalmente, o Fulereno, C_{60} , é o nanocarbono que revolucionou o campo das estruturas moleculares. Trata-se de uma molécula com 60 átomos de carbono com ligações intermediárias entre sp^2 e sp^3 em um formato semelhante à uma bola de futebol. Este representa um nanocarbono zerodimensional. Na figura 1.1 podemos ver uma figura do grafeno, do fulereno, do nanotubo e do grafeno empilhado formando o grafite.

Durante muito tempo acreditava-se que não era possível encontrar na natureza sistemas bidimensionais uma vez que estes seriam termodinamica-

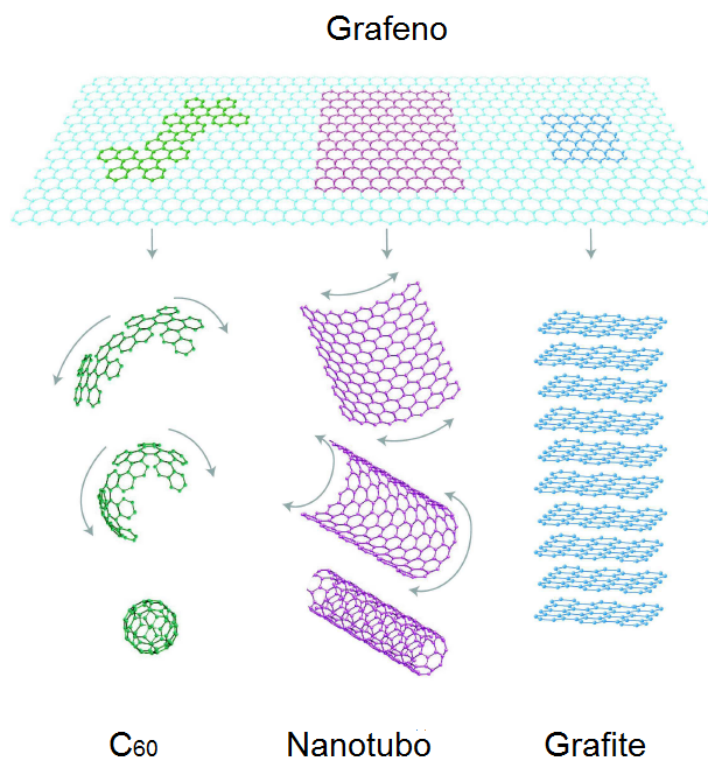


Figura 1.1: Diagrama mostrando como o grafeno pode ser transformado em fulerenos C_{60} , nanotubos de carbono e grafite. Figura adaptada de [2].

mente instáveis e acabariam formando uma estrutura tridimensional. Então muito esforço foi feito para produzir o grafeno, que já era muito estudado teoricamente. Apenas em 2004, Novoselov *et al* foi o primeiro a obter amostras de grafeno possibilitando identificar e medir tal material. Com um método simples de transferência, chamado clivagem micromecânica (figura 1.2), usando-se uma fita adesiva para fazer uma esfoliação mecânica do grafite, foi possível isolar e transportar uma única camada atômica de grafeno da face do grafite para um substrato de silício com um filme fino de 300 nm de SiO_2 . Devido à diferença de caminho óptico entre a região com e sem grafeno, é possível identificar e diferenciar por contraste no microscópio óptico, grafeno com uma e mais camadas, como pode ser visto na figura 1.3. Assim tornou-se possível medir as propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno. O que antes era utilizado apenas como protótipo para o estudo de nanocarbonos em cálculos teóricos, servindo como base estrutural para estudar grafite, fulereno

e nanotubos de carbono, se mostrava real, mensurável e com propriedades físicas muito interessantes.

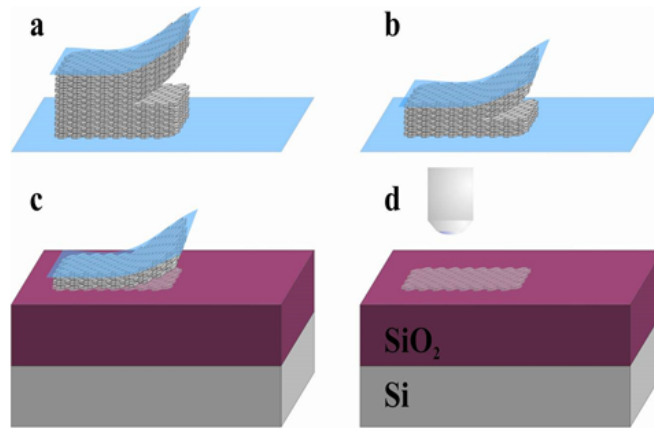


Figura 1.2: Esquema representando o processo de clivagem micromecânica. Figura retirada de [3].

A possibilidade de se observar e medir as propriedades do grafeno abriu as portas para diversos estudos experimentais do mesmo. Na área de transporte elétrico, experimentos feitos em dispositivos do tipo transistores à base de efeito de campo em grafeno mostraram que o efeito Hall quântico neste apresentam platôs que aparecem em números semi-inteiros e não inteiros como era de se esperar em semicondutores convencionais. O grafeno apresenta transporte balístico mesmo à temperatura ambiente devido à sua alta qualidade cristalina, de forma que o livre caminho médio dos portadores pode chegar à centenas de nanômetros. Sua condutividade nunca é menor que um valor mínimo, que corresponde à um *quantum* de condutância, mesmo quando a concentração de portadores tende à zero. Próximo ao ponto K do grafeno, o chamado ponto de Dirac, os portadores se comportam como partículas relativísticas e obedecem ao Hamiltoniano de Dirac, porém com a velocidade de Fermi ($v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$). Como a dispersão eletrônica é linear perto deste ponto, os portadores são caracterizados como férmions de Dirac, em que a massa de repouso é nula.

O grafeno bicamada apresenta muitos fenômenos interessantes, e não exhibe dispersão eletrônica linear. Sua dispersão é parabólica nas vizinhanças do ponto de Dirac e este tem *gap* nulo. Este apresenta um tipo diferente de efeito Hall quântico e uma de suas características mais interessantes é que

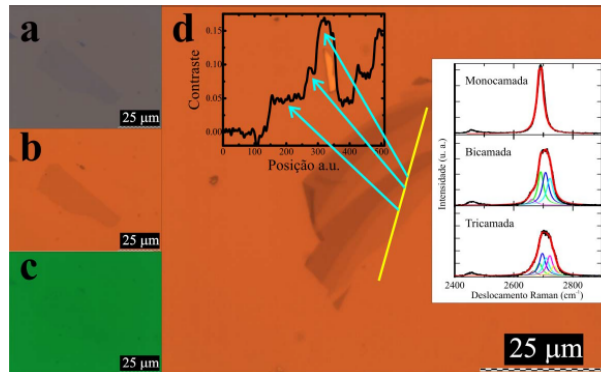


Figura 1.3: Imagem de microscópio óptico mostrando o contraste entre as regiões sem grafeno, com grafeno monocamada e com com grafeno bicamada. Figura retirada de [3].

seu *gap* pode ser criado através da aplicação de campo elétrico, e o valor desse *gap* depende do valor do campo aplicado.

As propriedades eletrônicas e a estabilidade química e mecânica do grafeno o tornam um material promissor para aplicação em dispositivos em escala nanométrica, tais como sensores de gás de alta sensibilidade, transistores de efeitos de campo, dentre outras aplicações. Além disso, o carbono é o vizinho de cima do silício na tabela periódica, tendo ligações mais versáteis e propriedades físicas, químicas e biológicas únicas. As fortes ligações covalentes sp^2 entre os átomos vizinhos, o comportamento dos elétrons π vindo do orbital p_z que formam as bandas de valência e condução e a simplicidade de um sistema bidimensional hexagonal formado por um único tipo atômico, são fatores que fazem com que os nanocarbonos sp^2 sejam fortes candidatos à revolucionar a eletrônica. Porém, apesar do progresso no estudo desse material para sua possível utilização na indústria, é necessário ainda estudos para conhecer e dominar suas propriedades físicas e químicas e possibilitar produção em larga escala de nanodispositivos.

Deformação ocorre quando um cristal é comprimido ou esticado com relação à situação de equilíbrio, sendo o tensor de rigidez o que fornece a relação entre a tensão aplicada e a deformação resultante. A presença de deformação pode afetar significativamente a performance de um dispositivo. Em alguns casos, a deformação é intencionalmente aplicada para aumentar a mobilidade, como na tecnologia do silício deformado, que é usada na microeletrônica moderna. Assim a determinação precisa e o monitoramento de tensão aplicada e deformação resultante é fundamental. A deformação modifica a dispersão de fônons do cristal, e a taxa dessa mudança é resumida nos parâmetros de Grü-

neisen, que também determina as propriedades termomecânicas do cristal. O deslocamento da frequência dos fônons com a deformação é proporcional aos parâmetros de Grüneisen.

1.2 Porque utilizar a Espectroscopia Raman?

A habilidade de identificar e caracterizar esse material é fundamental para o estudo e introdução do grafeno no cenário industrial. A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva, rápida, simples e capaz de fornecer informações estruturais eletrônicas e vibracionais sobre qualquer material.

O espectro Raman do grafeno apresenta algumas bandas cuja forma, intensidade, largura e posição fornecem informações únicas sobre o sistema. Cada nanocarbono apresenta um espectro Raman distinto, como pode ser visto na figura 1.4. Isso pode ser usado para estudar suas diferentes propriedades e entender como essas se alteram diante de determinadas situações.

A partir de um espectro Raman de um grafeno é possível identificar o número de camadas em uma amostra, determinar a quantidade de dopagem e a presença de desordem, estudar as bordas do grafeno, e quantificar processos anarmônicos e condutividade térmica. Estudos do grafeno através da espectroscopia Raman também revelaram fenômenos físicos tais como a anomalia Kohn, e a quebra da aproximação de Born-Oppenheimer.

O objetivo deste trabalho é investigar como as estruturas eletrônica e vibracional do grafeno monocamada e bicamada se alteram à medida que aplicamos tensão mecânica sobre o mesmo. Esta dissertação está dividida em 7 capítulos. No Capítulo 2 revisamos a estrutura eletrônica e vibracional do grafeno. No Capítulo 3 introduziremos os conceitos teóricos básicos envolvidos com a técnica experimental de espectroscopia Raman. No Capítulo 4 estudaremos detalhes do espectro Raman em grafeno. No Capítulo 5 entenderemos o funcionamento de um espectrômetro Raman e mostraremos os detalhes experimentais envolvidos com o experimento de deformação uniaxial em grafeno. E, finalmente, no Capítulo 6 apresentaremos os resultados do experimento de espectroscopia Raman ressonante em grafeno monocamada e bicamada. No Capítulo 7 apresentaremos as conclusões e perspectivas deste trabalho.

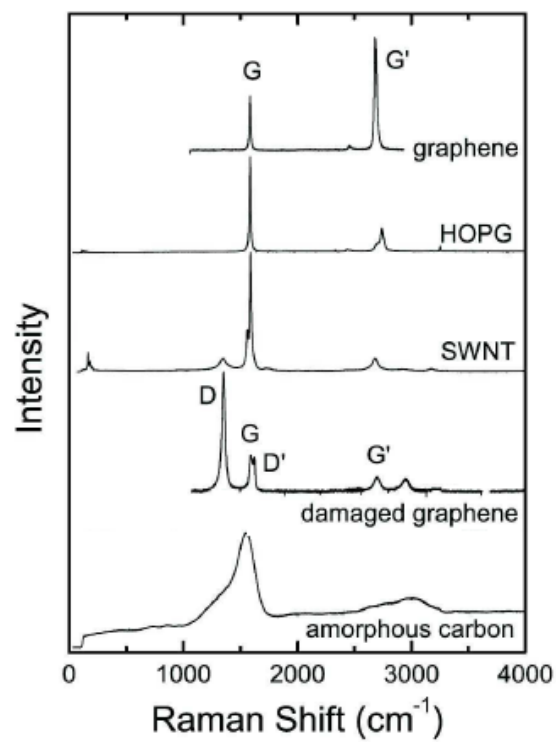


Figura 1.4: Espectros Raman de amostras de grafeno monocamada, de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphene), de nanotubo de carbono (SWNT), de grafeno com defeitos e de carbono amorfo. Figura adaptada de [5].

Capítulo 2

Grafeno

2.1 Estrutura Cristalina

O carbono tem seis elétrons, dois no orbital $1s$ e quatro nos orbitais $2s$ e $2p$. Os elétrons do orbital $1s$ são fortemente ligados ao núcleo e não tem uma participação efetiva nas ligações atômicas. Já a segunda camada, $n = 2$, onde ficam os chamados elétrons de valência, é mais flexível pois a diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ é menor que o ganho de energia devido à ligação carbono carbono. Por essa razão, seus orbitais $2s$ e $2p$ podem se misturar formando orbitais hibridizados sp^n . Na configuração sp^2 , os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ se misturam formando três ligações covalentes no plano distas de 120° uma da outra.

No grafeno monocamada, três dos elétrons de valência formam ligações σ hibridizando os orbitais na configuração sp^2 e o quarto elétron forma o orbital $2p_z$ que é perpendicular ao plano do grafeno e forma ligações covalentes π . O grafeno consiste, em uma estrutura planar bidimensional composta por átomos de carbono ligados três a três com hibridização sp^2 formando uma rede hexagonal como mostrado na Figura 2.1. A célula unitária do grafeno é composta por dois átomos de carbono inequivalentes identificados por A e B, e é definida pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , que podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{-a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad (2.1)$$

onde $a = \sqrt{3} a_{cc}$ é a distância entre dois átomos mais próximos do grafeno e vale $0,142 \text{ nm}$. O grafeno pode ser visto também, de forma análoga, como formado por duas sub-redes triangulares diferentes, uma contendo os átomos do tipo A e outra contendo os átomos do tipo B.

A rede recíproca do grafeno é delimitada pelos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 que provém

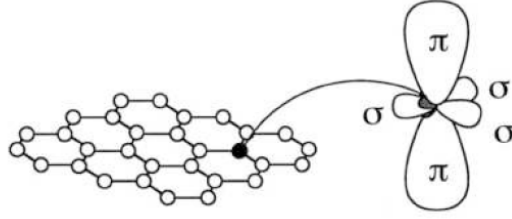


Figura 2.1: Orbitais atômicos σ e π e a rede hexagonal do grafeno. Figura retirada de [6].

da definição:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.2)$$

onde $i, j = 1, 2$ e δ_{ij} é o delta de Kronecker. Podemos, então, escrever os vetores da rede recíproca como:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi\sqrt{3}}{3a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{-2\pi\sqrt{3}}{3a}, \frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.3)$$

Na Figura 2.2 (a) podemos ver, no espaço real, a estrutura cristalina do grafeno e sua célula unitária delimitada pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 com os dois átomos inequivalentes A e B. Na Figura 2.2 (b) vemos o espaço recíproco, o espaço dos \vec{k} , com os vetores unitários, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 que o reproduzem. A primeira zona de Brillouin é representada pelo hexágono hachurado com destaque para os pontos de alta simetria Γ , M , K e K' e linhas de alta simetria T , T' e Σ . É importante observar que os pontos K e K' , os chamados pontos de Dirac, são pontos inequivalentes da primeira zona de Brillouin, que darão origem à propriedades interessantes do grafeno.

Quando empilhamos camadas de grafeno para formar o grafeno com N camadas, no alinhamento Bernal AB, a célula unitária será formada por $2N$ átomos. Na Figura 2.3 (a) temos uma vista da célula unitária para $N = 2$, i.e., grafeno bicamada, com empilhamento Bernal AB mostrando os átomos não equivalentes A_1 e B_1 na primeira camada e A_2 e B_2 na segunda camada. Na figura 2.3 (b), observando a imagem 3D da célula unitária, vemos que em camadas adjacentes, os átomos do tipo A estão em cima uns dos outros, enquanto os átomos do tipo B estão deslocados uns em relação aos outros.

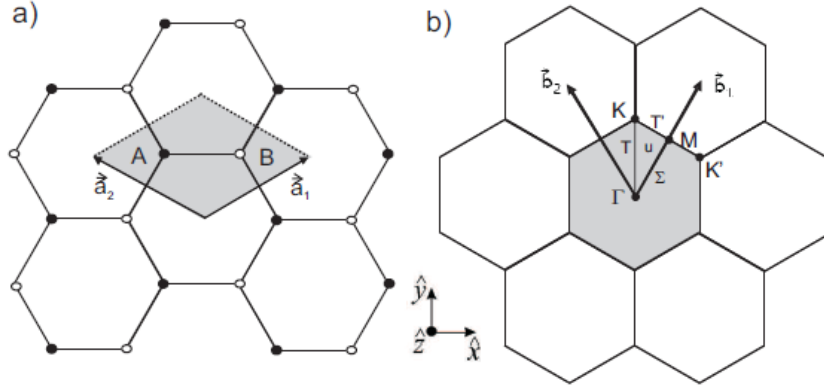


Figura 2.2: (a) Rede real do grafeno com sua célula unitária delimitada pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , representada pelo losango hachurado. (b) Rede recíproca do grafeno com os vetores unitários que a reproduzem \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A primeira zona de Brillouin é representada pelo losango hachurado, com destaque para os pontos de alta simetria Γ , M , K e K' e linhas de alta simetria T , T' e Σ . Figura retirada de [7].

2.2 Curva de Dispersão de Elétron

Como visto na seção anterior, os elétrons do orbital p_z estão fracamente ligados ao átomo de carbono no grafeno. Logo eles estão delocalizados na rede cristalina e têm uma facilidade maior de serem excitados para níveis eletrônicos mais energéticos, sendo assim mais relevantes para a investigação das propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno.

Uma expressão analítica para a curva de dispersão dos elétrons π pode ser obtida pelo método de ligações fortes (*tight binding*), incluindo apenas interações entre primeiros vizinhos. Dentro da metodologia do *tight binding*, os autovetores não perturbados são representados pelos orbitais atômicos e o potencial cristalino é tratado como uma perturbação, formando assim os estados eletrônicos cristalinos que são representados por estados de Bloch. Duas funções de Bloch são construídas dos orbitais atômicos p_z para os dois átomos inequivalentes A e B, o que gera as funções base para descrever a estrutura eletrônica do grafeno monocamada.

Dessa forma é possível calcular o Hamiltoniano da interação e a integral de *overlap*, através dos quais podemos encontrar a equação secular. Resolvendo obtemos os autovalores $E(\vec{k})$ para as bandas π do grafeno como uma função

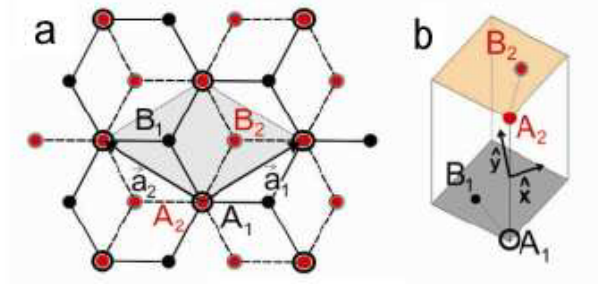


Figura 2.3: (a) Vista aérea da célula unitária do grafeno bicamada com os veyores que a delimitam \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e com os átomos inequivalentes A_1 e A_2 e B_1 e B_2 . (b) Vista 3D da célula unitária do grafeno bicamada. Figura retirada de [8].

de $\vec{k} = (k_x, k_y)$:

$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 f(\vec{k})}{1 \pm s f(\vec{k})}, \quad (2.4)$$

onde ϵ_{2p} representa a energia do orbital $2p$, o parâmetro γ_0 é definido como a integral de transferência entre dois átomos mais próximos da rede, e o parâmetro s é definido como a integral de *overlap*, que mede a sobreposição das funções de onda. Os sinais (+) no numerador e denominador dão origem à banda de valência π , enquanto o sinal (-) dá origem à banda de condução π^* . A função $f(\vec{k})$ é dada por:

$$f(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_z a}{2}}. \quad (2.5)$$

Como a posição do zero de energia é arbitrário podemos escolher o ponto K como sendo o nível de energia zero, dessa forma $\epsilon_{2p} = 0$. Utilizando cálculos por primeiros princípios é possível calcular o valor dos parâmetros γ_0 e s que são: $\gamma_0 = -3,03eV$ e $s = 0,129eV$. Utilizando esses valores podemos obter a curva de dispersão de elétrons π do grafeno.

Na figura 2.4, podemos ver essa dispersão em toda a zona de Brillouin e, no detalhe, ao longo dos pontos de alta simetria K , Γ , M e K' . Podemos ver que as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos de Dirac, que é exatamente onde passa o nível de Fermi. E como há dois elétrons π por célula unitária, estes ocupam completamente a banda de valência deixando a banda de condução vazia, propriedade que torna o grafeno um semiconductor de *gap* nulo.

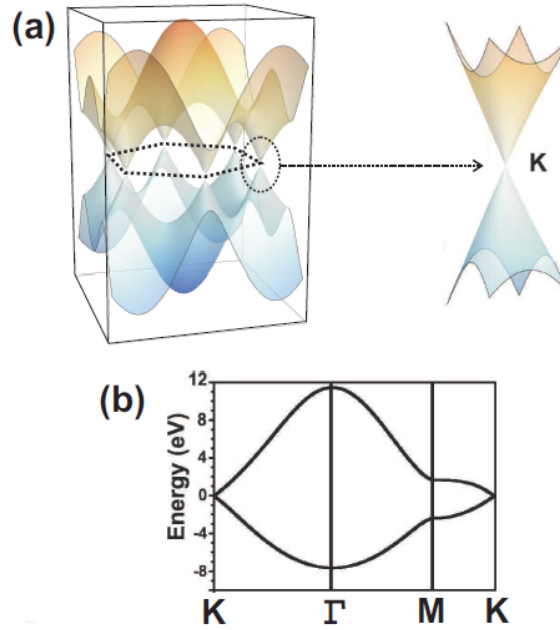


Figura 2.4: (a) Curva de dispersão de elétrons π do grafeno monocamada, com destaque para a dispersão de energia ao longo dos pontos de alta simetria K , Γ , M e K' e para o zoom próximo a um dos pontos de Dirac das bandas de energia. Figura adaptada de [5]. (b) Estrutura eletrônica do grafeno monocamada ao longo das linhas de alta simetria calculado por DFT. Figura adaptada de [9].

Como a energia da luz visível é da ordem de poucos eV , as transições ópticas vão ocorrer próximas ao ponto de Dirac. Para analisarmos os resultados nas proximidades desta região podemos fazer uma translação da origem de tal forma que os vetores onda sejam medidos a partir do ponto K , ao invés de a partir do ponto Γ , ou seja, $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{K}$, como pode ser visto na Figura 2.6. Dessa forma, se considerarmos apenas o módulo k do vetor de onda do elétron medido a partir de K , podemos expandir $f(k)$ para pontos bem próximos ao ponto de Dirac e veremos que ela apresenta um comportamento linear dado por:

$$f(k) = \frac{\sqrt{3}ak}{2} + \dots, ka_1. \quad (2.6)$$

Se substituirmos essa expansão na equação de dispersão, e aproximarmos $s = 0$, teremos:

$$E(k) = \hbar v_f k, \quad (2.7)$$

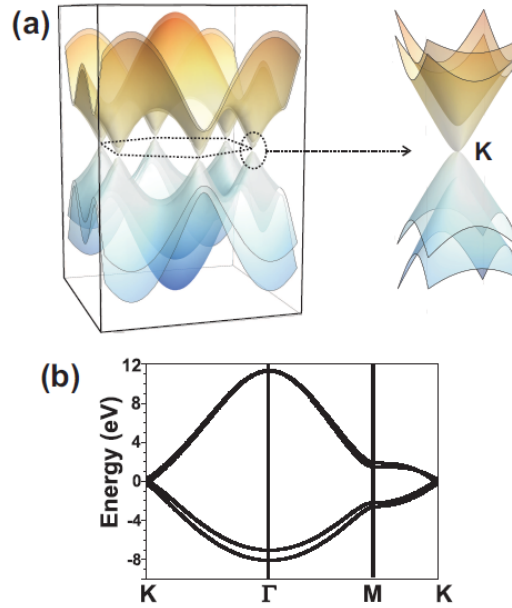


Figura 2.5: (a) Curva de dispersão de elétrons π do grafeno bicamada, com destaque para a dispersão de energia ao longo dos pontos de alta simetria K , Γ , M e K' e para o zoom próximo a um dos pontos de Dirac das bandas de energia mostrando a dispersão parabólica. Figura adaptada de [5]. (b) Estrutura eletrônica do grafeno bicamada ao longo das linhas de alta simetria calculado por DFT. Figura adaptada de [9].

onde $v_f = \sqrt{3}\gamma_0 a / 2\hbar$ é a velocidade de Fermi dos elétrons perto do ponto de Dirac. Então, a dispersão de energia tem uma relação linear próxima ao ponto de Dirac, de forma que nessa relação a inclinação da reta é a velocidade de Fermi dos elétrons próximos ao ponto K . Para valores de energia menores que $3,0 \text{ eV}$, essa aproximação linear é válida e o contorno da energia $E(\vec{k})$ nessa região pode ser aproximado por círculos ao redor do ponto de Dirac formando um cone à medida que aumentamos o valor de k , como pode ser visto na ampliação da figura 2.4.

Se considerarmos a banda σ do grafeno temos que levar em conta que existem três orbitais atômicos sp^2 ($2s$, $2p_x$, $2p_y$), formando ligações covalentes por átomo de carbono. Os elementos de matriz para os orbitais de Bloch entre os átomos A e B podem ser obtidos pegando-se as componentes $2p_x$ e $2p_y$ nas direções, paralela e perpendicular à ligação σ . Então, teremos seis orbitais de Bloch nos dois átomos da célula unitária, o que gera seis bandas σ . Calculando a estrutura eletrônica dessas seis bandas σ , usando um Ha-

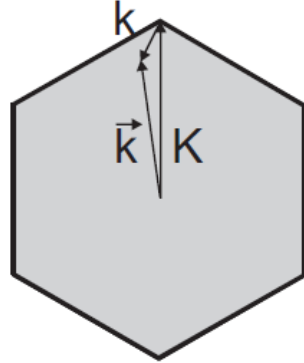


Figura 2.6: Mudança de coordenada de \vec{k} medido a partir do ponto Γ para k medido a partir do ponto K . Figura retirada de [7].

miltoniano 6×6 e a correspondente matriz de *overlap* 6×6 , depois resolvendo a equação secular para cada ponto \vec{k} . Para os autovalores obtidos, três das seis bandas σ são estados ligantes que aparecem abaixo do nível de Fermi e as outras três correspondem à bandas anti-ligantes σ^* que aparecem acima do nível de Fermi. Na Figura 2.7 podemos ver o resultado para o cálculo da curva de dispersão das bandas σ e π , que resulta do ajuste da forma funcional da banda de energia imposta por simetria aos valores de energia obtidos por cálculos de primeiros princípios para o cálculo das bandas em pontos de alta simetria [8].

Para calcular a curva de dispersão eletrônica do grafeno bicamada um grande conjunto de parâmetros ($\gamma_0, \gamma_1, \gamma_3$ e γ_4) são necessários, associados com os cálculos de integrais de transferência e *overlap* para vizinhos mais próximos em camadas adjacentes. Como a célula unitária é formada por $2N$ átomos, as bandas π e π^* se dividem em combinações simétricas e anti-simétricas dos estados do grafeno, como pode ser visto na Figura 2.8.

No grafite 3D, a interação entre duas camadas adjacentes é muito pequena quando comparada com a interação dentro de uma mesma camada. Afinal a separação entre camadas é de $0,335 \text{ nm}$ enquanto a distância entre dois átomos mais próximos em uma camada é de $a_{cc} = 0,142 \text{ nm}$. Um fato importante é que a dispersão linear de energia para o grafeno monocamada próximo do nível de Fermi, é semelhante apenas para grafeno com número ímpar de camadas enquanto que para grafeno com número par de camadas, a dispersão se torna parabólica nessa região.

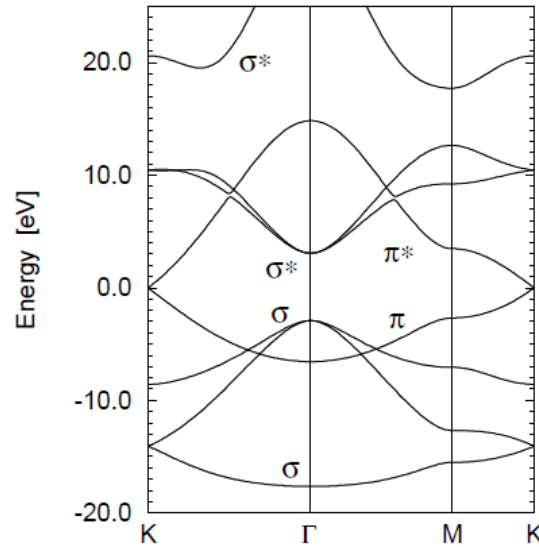


Figura 2.7: Relação de dispersão de energia para as bandas σ e π do grafeno monocamada ao longo das direções de alta simetria. O nível de Fermi foi escolhido como o zero de energia. Figura retirada de [10].

2.3 Curva de Dispersão de Fônons

Fônons são os quanta de vibração da rede cristalina. A presença destes no material está relacionada fortemente suas propriedades térmicas, mecânicas e de transporte. Assim como os elétrons, a energia dos fônons apresenta uma dependência com seu vetor de onda e o conhecimento desta relação de dispersão é fundamental no estudo de propriedades vibracionais do material.

Geralmente, os métodos utilizados no cálculo da dispersão de fônons em cristais são métodos semi-empíricos, como o método das constantes de força e o modelo de *tight binding* que necessitam do ajuste de parâmetros do modelo por resultados experimentais ou por cálculos de primeiros princípios, que por sua vez não necessita de ajuste algum.

O método das constantes de força consiste em resolver as equações de movimento clássicas para os átomos que compõem a rede cristalina, considerando que o movimento dos elétrons pode ser separado do movimento dos átomos e que estes, por sua vez, estejam ligados entre si por molas elásticas. Usando álgebra linear simples, encontramos as frequências e amplitudes características das vibrações. Inicialmente montamos o Hamiltoniano do sistema onde definimos o tensor constante de forças, que por sua vez podem

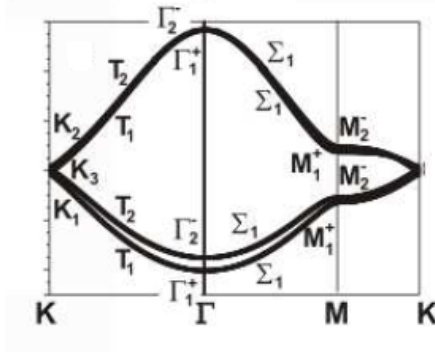


Figura 2.8: Dispersão eletrônica dos elétrons π do grafeno bicamada calculada por DFT ao longo das direções K , Γ , M , K . A nomenclatura utilizada provém de teoria de grupos. Figura retirada de [9].

ser obtidas experimentalmente ou por métodos teóricos. Usando as equações clássicas de Hamilton obtemos a equação para o deslocamento, e através da transformada de Fourier do tensor de constantes de força, definimos a matriz dinâmica, cujos autovalores e autovetores correspondem respectivamente às frequências e aos modos normais de vibração do cristal. O diagrama de dispersão do fônons é obtido resolvendo-se a equação secular para diversos valores de \vec{q} da primeira zona de Brillouin do sólido, assim como é feito para o caso da dispersão de elétrons.

O grafeno possui dois átomos de carbono por célula unitária e, por sua vez, cada átomo possui três graus de liberdade. A matriz dinâmica é de dimensão 6, e resolver a equação secular equivale à resolver um sistema de seis equações. O diagrama de dispersão de fônons apresenta, portanto, 6 ramos distintos. Três ramos correspondem aos modos acústicos, cuja frequência é zero no ponto Γ ($q = 0$), sendo que dois deles correspondem às vibrações no plano do grafeno (LA e iTA), enquanto que o outro corresponde vibrações fora do plano (oTA). Os outros três ramos correspondem aos modos ópticos, dois deles descrevendo vibrações no plano (LO e iT0), e o outro à vibrações fora do plano (oTO). Na Figura 2.9, podemos ver a relação de dispersão de fônons para o grafeno monacamada e as simetrias de cada ramo com destaque para seus pontos de alta simetria Γ , K (K') da zona de Brillouin.

2.4 Teoria de Grupos aplicada ao Grafeno

A estrutura do grafeno pode ser construída a partir de aplicações sucessivas de operações de simetria que levam um átomo à outro tais quais:

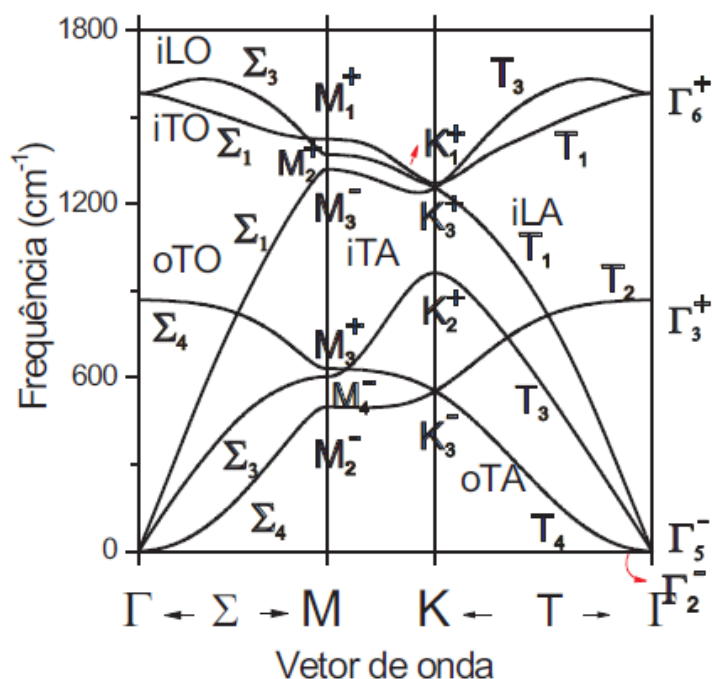


Figura 2.9: Dispersão fônons do grafeno monocamada com a simetria de cada ramo. Figura retirada de [12].

rotações, reflexões, inversões, translações e combinações destas. A coleção de operações de simetria que exibe uma molécula ou um cristal forma um grupo de simetria no escopo da teoria de grupos. O grupo de simetria do grafeno é o P_{6mm} que é isomórfico, o que significa que seus elementos se correspondem um a um, ao grupo de ponto D_{6h} .

Na Figura 2.10 podemos ver as operações de simetria do grafeno. O hexágono preto no centro representa um eixo de ordem 6 e o círculo branco no centro dele nos informa que o material apresenta simetria de inversão.

Em teoria de grupos, define-se representação de um elemento, R , como a matriz quadrada $D(R)$ que atua sobre um conjunto de funções base da mesma forma que o próprio elemento. Define-se representação redutível como aquela que pode ser colocada em blocos por uma transformação unitária, e irredutível, àquela que não pode. O carácter de uma representação, $\chi(R)$, é o traço da matriz $D(R)$ da representação.

Define-se também os caracteres da representação de equivalência, χ^{eq} . Estes são determinados aplicando-se todas as operações de simetria nos áto-

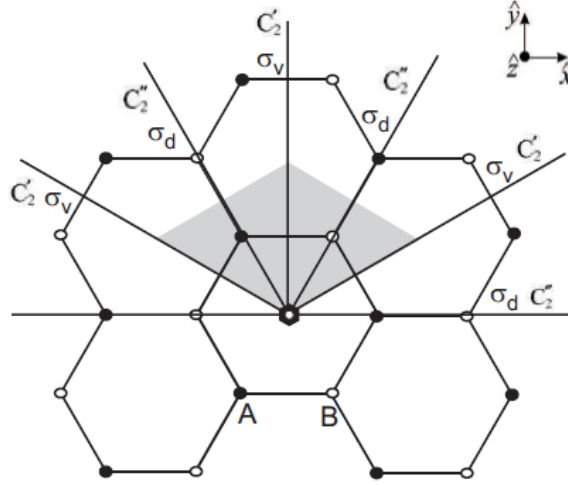


Figura 2.10: Operações de simetria do grafeno. Figura retirada de [7].

mos da célula unitária. Se o átomo, após a aplicação da operação de simetria, voltar para o lugar de um átomo equivalente à ele a contribuição dele para o caractere é 1 se não é 0. Por exemplo, na operação C_2' , os átomos do tipo A caem em átomos do tipo B e vice-versa, logo, o χ^{eq} para essa operação é 0. Já na operação C_2'' , os átomos do tipo A caem em átomos equivalentes também do tipo A e o mesmo ocorre com os átomos do tipo B, logo, nesse caso χ^{eq} é 2.

Se acharmos todos os caracteres de equivalência, e fizermos combinações lineares das representações irredutíveis acharemos a representação de equivalência, Γ^{eq} , a partir da qual é possível obter as simetrias dos elétrons π e dos fônons da rede.

Para encontrarmos as representações para a vibração da rede $\Gamma_{lat.vib.}$, basta fazer o produto direto; $\Gamma_{lat.vib.} = \Gamma^{eq} \otimes \Gamma^{vetor}$, no qual Γ^{vetor} é dado pelas representações dos vetores x , y e z . Ou seja, basta olhar nas funções base, a quais representações pertencem as funções x , y , e z que obteremos Γ^{vetor} .

Para encontrarmos a representação para os elétrons π , Γ^π , temos que fazer o produto direto $\Gamma^\pi = \Gamma^{eq} \otimes \Gamma^z$, afinal os elétrons π do grafeno são formados pelo orbital p_z , e Γ^z é a representação do vetor z .

Para todos os pontos da zona de Brillouin, a simetria é quebrada em relação ao ponto Γ . Após encontrar a simetria para cada ponto, o $\Gamma_{lat.vib.}$ e o Γ_π são calculados. A Figura 2.11 mostra a dispersão de elétrons π com as

simetrias das bandas de condução e valência para o grafeno monocamada, como mostrado anteriormente para o grafeno bicamada na figura 2.8.

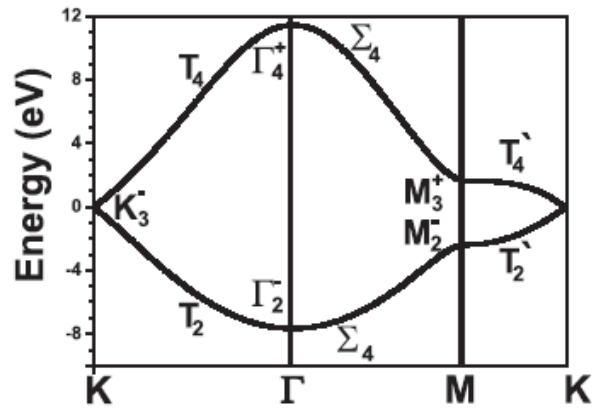


Figura 2.11: Dispersão de elétrons π do grafeno monocamada calculadas por DFT usando as representações irredutíveis (Γ_π) com destaque para as simetrias das bandas. Figura retirada de [9].

Capítulo 3

Espalhamento Raman

3.1 Introdução

Espectroscopia Raman é uma técnica experimental que utiliza o espalhamento inelástico de luz como ferramenta para o estudo de meios materiais. Quando uma radiação eletromagnética monocromática incide sobre o material a ser estudado, esta interage com os modos vibracionais do material, cujos quanta são chamados de fônons. Analisando a resposta do material, ou seja, a radiação espalhada, conseguimos obter informações sobre os modos de vibração do material, e sobre como esses modos variam quando alteramos as propriedades físicas macroscópicas das amostras, por exemplo, causando uma deformação controlada na mesma.

O espalhamento da luz pode ser elástico ou inelástico. No espalhamento elástico, a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente. Já no espalhamento inelástico, a frequência da luz espalhada é diferente, podendo ser maior ou menor do que da luz incidente. Essa diferença está relacionada a frequência dos modos normais de vibração do material.

Neste capítulo estudaremos a teoria de espalhamento Raman, do ponto de vista clássico e quântico de acordo com as referências [13] e [14]. Discutiremos os conceitos relativos ao espalhamento Raman Ressonante, que é a principal técnica utilizada neste trabalho. Ainda mostraremos a teoria do efeito Raman em grafeno, do efeito Raman em grafeno deformado e do efeito Raman Ressonante em grafeno.

3.2 Teoria Clássica de Espalhamento Raman

Quando a radiação eletromagnética incide em um meio material, ela induz um momento de dipolo elétrico \vec{M} na molécula, ou na célula unitária do

crystal. Em primeira aproximação esse momento de dipolo é diretamente proporcional ao campo elétrico \vec{E} da radiação incidente, podendo ser escrito como

$$\vec{M} = \alpha \vec{E}, \quad (3.1)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica, que é uma medida da facilidade com que a distribuição das cargas negativas do material se altera com a aplicação do campo elétrico [15]. De acordo com a aproximação adiabática, na qual consideramos que a frequência característica dos elétrons seja muito maior que a frequência das vibrações nucleares, podemos considerar α dependente das coordenadas generalizadas q de um determinado modo de vibração, podemos expandir a polarizabilidade α em série de Taylor da coordenada q . Portanto:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots, \quad (3.2)$$

onde a derivada em relação a q é avaliada na posição atômica de equilíbrio.

Se o modo de vibração tem frequência ω e a luz incidente ω_0 , podemos escrever \vec{E} e q na forma

$$q = q_0 \cos \omega t \quad \text{e} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t. \quad (3.3)$$

Considerando pequenas oscilações, podemos desprezar os termos de ordem mais alta da série de Taylor e substituindo as equações 3.2 e 3.3 em 3.1 temos:

$$\vec{M} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t, \quad (3.4)$$

Sabemos que: $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$ então podemos escrever o momento de dipolo como:

$$\vec{M} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t]. \quad (3.5)$$

O primeiro termo tem a mesma frequência da radiação incidente, logo trata-se do espalhamento elástico, também conhecido como espalhamento *Rayleigh*. Já as componentes com frequências $(\omega_0 + \omega)$ e $(\omega_0 - \omega)$ dão origem ao espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman. A componente cuja frequência de oscilação é maior do que a da radiação incidente, é chamada de anti-Stokes.

Já a outra componente, é denominada Stokes cuja frequência de oscilação é menor que a da radiação incidente. A relação entre as intensidades dessas componentes depende da temperatura na qual o material se encontra, sendo a Stokes maior que a anti-Stokes [13] principalmente em baixas temperaturas. Analisando \vec{M} observamos que é condição necessária para que ocorra o espalhamento Raman $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0$. Ou seja, é necessário que a polarizabilidade eletrônica α varie com um pequeno deslocamento da coordenada q em relação à posição de equilíbrio[15].

O espectro Raman de um material é geralmente um gráfico da intensidade da luz espalhada pela amostra em função da diferença entre as frequências da radiação espalhada e da radiação incidente. Essa diferença chamada frequência Raman ou deslocamento Raman é dada em unidades de número de onda (cm^{-1}) e é relacionada diretamente às frequências dos fônons que deram origem ao espalhamento. Na figura 3.1 podemos ver o exemplo de um espectro Raman típico. Nela vemos a componente Stokes, cuja frequência de oscilação é menor que a frequência da radiação incidente, e que corresponde à criação de um fônon. A componente anti-Stokes, cuja frequência de oscilação é maior que a frequência da radiação incidente corresponde à destruição de um fônon. A diferença entre as frequências da radiação espalhada e incidente corresponde à frequência do modo de vibração do material, o fônon. E o pico central, mais intenso, corresponde ao espalhamento *Rayleigh*.

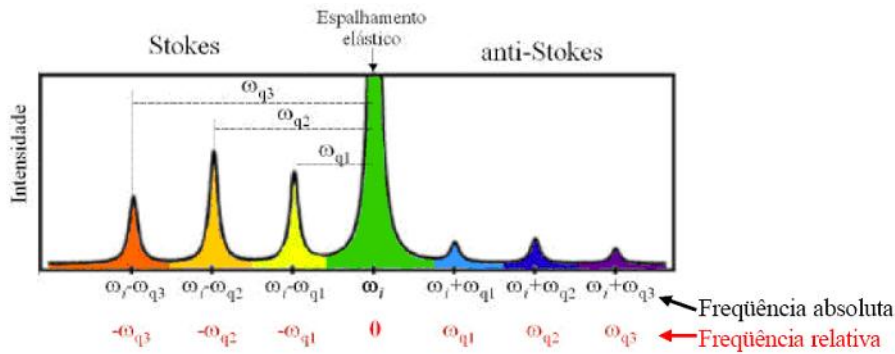


Figura 3.1: Espectro Raman típico de um determinado material. Figura retirada de [13].

3.2.1 Tensor Raman e os Modos Normais de Vibração Ativos em Raman

Exceto para casos especiais, a polarizabilidade não é a mesma para direções diferentes do material. A direção da polarização induzida e a do campo elétrico da luz incidente são diferentes uma da outra. Como visto em [14] e [15] podemos escrever a relação entre as componentes do momento de dipolo induzido e as do campo elétrico incidente como:

$$\begin{aligned} M_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ M_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$M_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad [[14], [15]].$$

onde α_{ij} são as componentes do tensor polarizabilidade. Geralmente cada componente pode ser modulada por um determinado modo de vibração da coordenada q_k , e então, podemos escrever

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \dots \quad (3.7)$$

Se a radiação incidente tem frequência ω_0 as componentes do vetor campo elétrico são

$$\begin{aligned} E_x &= E_x^0 \cos \omega_0 t \\ E_y &= E_y^0 \cos \omega_0 t \\ E_z &= E_z^0 \cos \omega_0 t. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Os momentos de dipolo induzido, como visto em [15], são calculados como

$$M_x = (\alpha_{xx}^0 E_x^0 + \alpha_{xy}^0 E_y^0 + \alpha_{xz}^0 E_z^0) \cos \omega_0 t + \quad (3.9)$$

$$\sum_k \left[\left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_k} \right)_0 E_x^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_k} \right)_0 E_y^0 + \left(\frac{\partial \alpha_{xz}}{\partial q_k} \right)_0 E_z^0 \right] q_k^0 \frac{1}{2} [\cos(\omega_0 + \omega)t + \cos(\omega_0 - \omega)t]$$

e de forma análoga para M_y e M_z . Denominamos $\alpha_{ij}^k = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k}\right)_0$, podemos definir o tensor Raman como

$$T_{Raman} = \alpha^k = \begin{pmatrix} \alpha_{xx}^k & \alpha_{xy}^k & \alpha_{xz}^k \\ \alpha_{yx}^k & \alpha_{yy}^k & \alpha_{yz}^k \\ \alpha_{zx}^k & \alpha_{zy}^k & \alpha_{zz}^k \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

Dessa forma concluímos; para que ocorra o espalhamento Raman é necessário que pelo menos um dos elementos do tensor Raman seja diferente de zero.

Uma análise da intensidade da radiação espalhada com a polarização da luz incidente pode nos fornecer informações sobre a orientação cristalográfica da amostra estudada. Variando a direção da polarização da luz incidente, observaremos que a intensidade relativa aos modos de vibração varia. Para certas direções de polarização incidente e espalhada, a intensidade Raman pode ser nula, dando origem à regras de seleção adicionais. Medindo a dependência da intensidade da radiação espalhada com as polarizações das radiações incidente e espalhada, os elementos do tensor Raman para um determinado modo de vibração do material podem ser obtidos e, com isso, a simetria do modo de vibração é então determinada [13]. Se cada componente do tensor polarizabilidade pode ser modulada por um modo de vibração da coordenada q_k , a variação de α_{ij} com q_k , que dá origem aos termos do tensor Raman, é diretamente ligada com o fato dos modos de vibração serem ou não ativos em Raman e, daqueles que são ativos, aparecerem no espectro Raman com maior ou menor intensidade.

3.3 Teoria Quântica de Espalhamento Raman

De acordo com a descrição quântica quando radiação eletromagnética interage com um meio espalhador, o Hamiltoniano que descreve o sistema pode ser escrito como

$$H = H_r + H_{mat} + H_{int}, \quad (3.11)$$

onde H_r , H_{mat} e H_{int} são respectivamente os Hamiltonianos relativos a radiação, a matéria e a interação entre elas. O Hamiltoniano da interação depende da ordem de grandeza da faixa de frequência da radiação incidente. No caso em que a radiação incidente é na faixa de frequência do espectro visível são os elétrons que interagem mais com a radiação. Podemos dizer que $H_{int} = H_{er}$, onde H_{er} é o Hamiltoniano de interação dos elétrons do material com a radiação. Por outro lado, podemos separar o Hamiltoniano do material, H_{mat} ,

em $H_{mat} = H_m + H_{ep}$, onde H_m é o Hamiltoniano que descreve o material excluindo as interações elétron-fônon e o H_{ep} é o Hamiltoniano de interação entre os elétrons e fônons. Então, podemos escrever

$$H = H_r + H_m + H_{ep} + H_{er} = H_0 + H_1, \quad (3.12)$$

onde $H_0 = H_r + H_m$ e $H_1 = H_{ep} + H_{er}$. Como os termos de interação são fracos em comparação aos outros, podemos resolver a equação de Schrödinger para H_0 e tratar H_1 como uma perturbação de H_0 utilizando Teoria da Perturbação.

Se representarmos os autoestados de H_0 como $|\psi\rangle$ podemos escrever

$$|\psi\rangle = |n_i, n_s, n_q, \phi_j\rangle, \quad (3.13)$$

onde n_i é o número de fótons incidentes, n_s é o número de fótons espalhados, n_q é o número de fônons no material e ϕ_j é o estado eletrônico em que o material se encontra.

Inicialmente o sistema se encontra no estado $|i\rangle$, no qual, se considerarmos que o número inicial de fótons espalhados é nulo, temos $|i\rangle = |n_i, 0, n_q, \phi_i\rangle$. O processo de espalhamento Raman Stokes começa quando o fóton incidente excita o material criando um par elétron-buraco e levando o sistema para um estado $|a\rangle = |n_i - 1, 0, n_q, \phi_a\rangle$, no qual temos $n_i - 1$ fótons incidentes e o sistema se encontra no estados eletrônico ϕ_a . Sabemos que os estados eletrônicos são quantizados e que o fóton incidente não necessariamente tem energia suficiente para levar o elétron de seu estado fundamental para um estado na banda de valência. Porém, devido ao princípio da incerteza, quanto menor o tempo de vida de um estado eletrônico, maior será a incerteza na energia deste estado. Logo, se a energia do fóton incidente não corresponder à separação dos níveis eletrônicos da banda de condução e valência, o processo ocorre, mas o elétron fica um tempo muito curto no estado excitado e a probabilidade deste evento ocorrer é muito pequena. Isso explica porque as linhas do espectro de espalhamento Raman são tão pouco intensas quando comparadas com o espalhamento *Rayleigh* [16].

Após essa primeira etapa do processo, o elétron interage com a rede cristalina do material e um novo fônon é criado, levando o sistema para um estado $|b\rangle = |n_i - 1, 0, n_q + 1, \phi_b\rangle$ no qual temos $n_q + 1$ fônons e o sistema se encontra no estado eletrônico ϕ_b . Finalmente, o par elétron-buraco se recombina emitindo o fóton espalhado e o sistema vai para o estado final $|f\rangle = |n_i - 1, 1, n_q + 1, \phi_i\rangle$ onde temos um fóton espalhado e o sistema volta para o estado eletrônico ϕ_i . Na Figura 3.2 vemos um esquema que representa o processo de espalhamento Raman. As bolinhas representam a interação, as setas onduladas representam fótons, a seta em zig-zag representa um fônon.

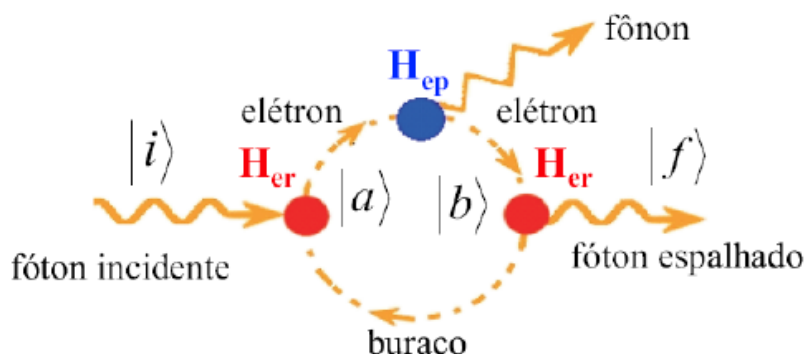


Figura 3.2: Esquema representando o processo de espalhamento Raman. Figura retirada de [13].

No processo de espalhamento Raman Stokes (ou anti-Stokes) de primeira ordem o fóton incidente excita o material criando um par elétron-buraco, em seguida, esse elétron interage com os fônons do material e um novo fônon é criado (ou destruído), assim o elétron se recombina com o buraco emitindo um fóton menos (ou mais) energético que o incidente.

Como a energia do sistema se conserva no processo Stokes o fóton incidente é mais energético que o espalhado, pois sua energia é igual a soma das energias do fônon e do fóton espalhado. A energia interna do material aumenta, pois houve a criação de um fônon. O processo anti-Stokes é completamente análogo porém um fônon é destruído, então a energia interna do material diminui e o fóton espalhado tem energia maior que o incidente.

3.4 Efeito Raman Ressonante

A intensidade de um pico Raman é proporcional à probabilidade por unidade de tempo do processo descrito na Figura 3.2, que pode ser obtida por teoria da perturbação de terceira ordem dependente do tempo dada pela expressão

$$I(E_i) = k \left| \sum_{|a\rangle, |b\rangle} \left(\frac{\langle f | H_{er} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er} | i \rangle}{(E_i - E_a + iP_a)(E_i - E_b + iP_b)} \right) \right|^2, \quad (3.14)$$

onde o numerador contém os elementos de matriz associados aos três processos. Os mínimos do denominador dão origem às ressonâncias.

O processo de espalhamento Raman é ressonante quando a energia do fóton incidente tem energia igual à diferença de energia entre um estado eletrônico na banda de valência e outro na banda de condução. Como o estado eletrônico tem energia bem definida (diferente do processo Raman convencional) a probabilidade de o processo ocorrer aumenta enormemente, da ordem de 10^3 . O grande aumento do sinal do processo Raman ressonante permite a observação de sinais mesuráveis de nanoestruturas, permitindo, por exemplo, o estudo do espectro Raman de uma única camada de grafeno. O processo ressonante pode ocorrer não só na absorção do fóton incidente, mas também na emissão do fóton espalhado, ou na criação/destruição do fônon.

Para o estudo de materiais, uma análise da dependência da intensidade do sinal Raman com a energia do laser de excitação fornece informações também a respeito dos estados eletrônicos desse material, além de informações sobre sua estrutura vibracional. Podemos também estudar as variações nas estruturas vibracional e eletrônica do material quando este é submetido à alterações em suas propriedades físicas macroscópicas [16].

3.5 Conservação do Momento

O vetor \vec{q} , do fônon carrega informação sobre o comprimento de onda da vibração ($q = 2\pi/\lambda$) e sobre a direção ao longo da qual a onda propaga. No processo de espalhamento Raman inelástico, energia e momento se conservam de acordo com as equações:

$$E_s = E_i \pm E_q \quad \text{e} \quad \hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{q}, \quad (3.15)$$

onde E_i e k_i são energia e momento do fóton incidente, E_s e k_s do fóton espalhado e E_q e q do fônon. Diferentes geometrias de espalhamento da luz nos dão informações sobre diferentes direções de propagação dos fônons. Para tal basta posicionar o detector de luz espalhada em relação à direção da luz incidente de acordo o desejado. Em uma geometria genérica de espalhamento em que o vetor de onda da luz espalhada, \vec{k}_s , faz um ângulo ϕ com o vetor de onda da luz incidente, o módulo do vetor de onda q será dado por:

$$q^2 = k_i^2 + k_s^2 \pm 2k_i k_s \cos\phi \quad (3.16)$$

Na configuração na qual analisamos a luz retroespalhada, ou seja, na qual k_i e k_s tem a mesma direção e sentidos opostos, obtemos o maior valor possível de q . Essa é a geometria de espalhamento mais utilizada na análise de materiais, pois um microscópio é necessário para focar a luz incidente nas pequenas amostras e a luz espalhada é coletada por esse mesmo microscópio.

O momento da luz incidente é da ordem de $k_i = 2\pi/\lambda_{luz}$, onde λ_{luz} é na região do visível (800 – 400nm). Então, k_i é muito pequeno quando comparado com as dimensões da primeira zona de Brillouin que é delimitada por vetores da ordem de $q = 2\pi/a$, onde a é o vetor da célula unitária no espaço real. Dessa forma, o processo Raman de primeira ordem só pode acessar fônons com $q \rightarrow 0$, ou seja, bem próximos do ponto Γ .

3.6 Ordem do Processo Raman

A ordem do processo Raman é dada pelo número de espalhamentos que ocorre envolvendo o processo de espalhamento Raman. O mais comum é o processo Raman Stokes de primeira ordem no qual a alteração na energia do fóton cria um fônon no cristal com um momento bem pequeno ($q \approx 0$). Se dois ou mais eventos de espalhamento ocorrem no processo Raman, o processo é chamado de segunda, terceira ordem e, assim, sucessivamente.

O processo Raman de primeira ordem fornece informações sobre o quantum de vibração do material, enquanto os processos de ordem maior fornecem informações sobre os sobretons e os modos de combinação. Os sobretons aparecem no sinal Raman em nE_q com ($n = 2, 3, \dots$) e os modos de combinação aparecem na soma de fônons com diferentes valores de energia. Para um processo Raman de ordem maior a restrição de $q \approx 0$ não é mais válida, pois o elétron fotoexcitado em k pode ser espalhado para $k + q$ e voltar para sua posição original em k depois ser espalhado por um fônon com vetor de onda $-q$, que permite a recombinação dos elétrons fotoexcitados com seus correspondentes buracos. A probabilidade de selecionar um par de fônons com vetores q e $-q$ é pequena e normalmente não é relevante para sólidos, mas em condições especiais de dupla ressonância, comum em nanomateriais sp^2 , podemos ver um sinal Raman intenso para eventos de espalhamento de segunda ordem com $q \neq 0$.

Capítulo 4

Espalhamento Raman em Grafeno

O espectro Raman do grafeno monocamada é marcado pela presença de dois fortes picos centrados em aproximadamente; 1580 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} . São as bandas chamadas G e G' , respectivamente. Há também um pico de baixa intensidade aproximadamente em 2400 cm^{-1} relativo à chamada banda G^* . No caso de uma amostra desordenada ou com defeitos é possível ver a chamada banda D em torno de 1350 cm^{-1} que é assim chamada por ser induzida por defeitos. O sobretom da banda D é em torno de 2700 cm^{-1} , e por essa razão alguns denominam a banda G' de $2D$. Neste trabalho utilizaremos a denominação G' . Além da banda D , a banda D' também é induzida por defeitos e aparece em torno de 1620 cm^{-1} . Os espectros do grafeno monocamada com e sem defeito são mostrados na figura 4.1.

A banda G é associada ao modo duplamente degenerado (ramos iTO e LO) no centro da zona de Brillouin, de simetria E_{2g} . Essa é a única banda do espectro do grafeno que se origina de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem, que pode ser visto na figura 4.2(a). Já as bandas G' e D se originam de um processo de espalhamento Raman de segunda ordem, que no caso da banda G' envolve dois fônons iTO próximos do ponto K da zona de Brillouin, e um fônon iTO e um defeito no caso da banda D . Ambas apresentam um comportamento dispersivo, i.e., suas frequências no espectro Raman mudam de acordo com a energia do laser incidente E_{laser} .

Esse comportamento dispersivo é devido ao processo Raman de dupla ressonância, mostrado na figura 4.2(b) e (c). O processo começa com um elétron de vetor de onda k medido a partir do ponto K absorvendo um fóton de energia E_{laser} . O elétron é inelasticamente espalhado por um fônon com vetor de onda q e energia E_{ph} para um ponto pertencente à um círculo em volta de K' , com momento k' . O elétron espalhado então volta para o estado

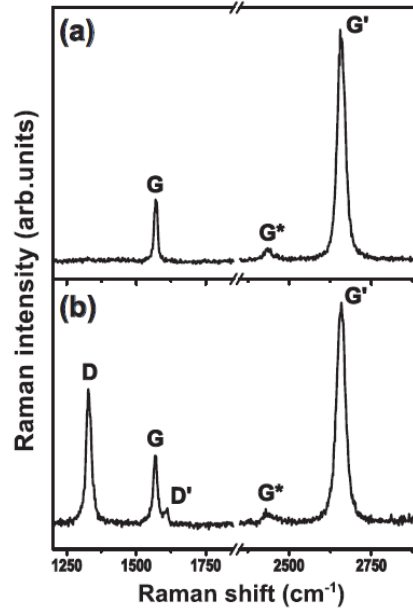


Figura 4.1: (a) Espectro Raman de uma amostra de grafeno monocamada mostrando as bandas G , G^* e G' . (b) Espectro Raman de uma amostra de grafeno monocamada com defeitos mostrando que aparecem além das outras, as bandas D e D' . Figura retirada de [5].

k e emite um fóton ao se recombinar com o buraco. No caso da banda D os dois processos de espalhamento são; um evento de espalhamento elástico por um defeito do cristal e espalhamento inelástico que resulta na emissão ou absorção de um fônon. Já no caso da banda G' ambos os processos são espalhamentos inelásticos envolvendo dois fônons, como pode ser visto na figura 4.2. Esse mecanismo de dupla ressonância é chamado de processo inter-vale pois conecta pontos nos círculos em volta dos pontos K e K' da zona de Brillouin do grafeno. Já o processo de ressonância que origina a banda D' é um processo intra-vale pois conecta dois pontos pertencentes ao mesmo círculo em volta do ponto K (ou K').

No processo Raman de dupla ressonância, durante os três eventos de espalhamento, duas condições de ressonância devem ser satisfeitas. O estado intermediário k' deve ser sempre um estado eletrônico real e o estado inicial (ou o final), k também deve ser um estado eletrônico real. Contudo o processo Raman também pode ocorrer pelo espalhamento de buracos. No caso especial do grafeno, onde banda de condução e valência são quase espelhos uma da outra, existe a possibilidade de ocorrer um processo de tripla resso-

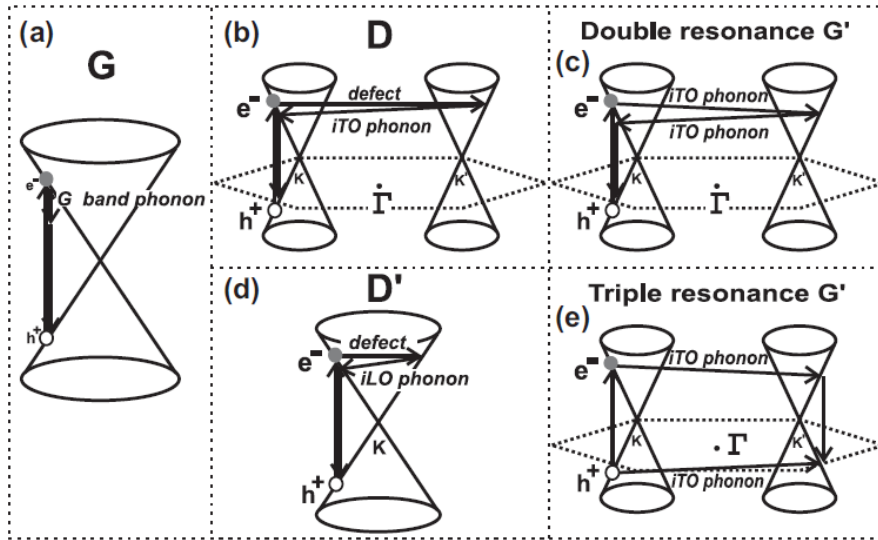


Figura 4.2: (a) Processo Raman de primeira ordem que origina a banda G . (b) Processo de espalhamento Raman de segunda ordem inter-vale, de um fônon que origina a banda D . (c) Processo de espalhamento Raman de segunda ordem de dois fônons que origina a banda G' (d) Processo de espalhamento Raman de segunda ordem intra-vale, de um fônon que origina a banda D' . (e) Possível processo de espalhamento Raman de tripla ressonância originando a banda G' . Figura retirada de [5].

nância, que pode ser visto na figura 4.2(e). Nesse processo ao invés de um elétron ser espalhado de volta por um fônon com $-q$, o buraco é espalhado. Assim a criação do par elétron-buraco é um processo ressonante e, tanto o espalhamento do elétron quanto o do buraco, também são ressonantes. Finalmente a recombinação do par elétron-buraco no lado oposto com relação ao ponto K também será ressonante. Então, no processo de tripla ressonância, todos os passos do processo são ressonantes simultaneamente.

Neste capítulo faremos uma revisão da teoria envolvida no fenômeno de dupla ressonância em grafeno, sobre o comportamento dispersivo da banda G' e sobre a teoria de espalhamento Raman em grafeno deformado. Analisaremos também a dependência das bandas G e G' com a deformação, e da intensidade das sub-bandas G^+ , G^- e G'^+ , G'^- com a polarização da luz.

4.1 Espalhamento Raman com Dupla Ressonância em Grafeno

A banda G' ($2500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$), característica dos materiais grafíticos, é originada de um processo de segunda ordem relacionado à um fônon próximo do ponto K do grafeno, acionado por um processo de dupla ressonância que acaba fazendo com que a mesma apresente uma forte dependência com a energia do laser de excitação $\omega_{G'}(E_{laser})$, o que não é usual em espalhamento Raman uma vez que as frequências dos modos de vibração não dependem da energia do laser de excitação. Esse comportamento dispersivo causa uma forte dependência dessa banda com perturbações das estruturas eletrônica e vibracional do grafeno, tornando-a uma excelente sonda para o mesmo. Vista em materiais de carbono com hibridização sp^2 , a banda G' pertence à classe de processos Raman de ordem maior, que inclui sobretons e modos de combinação.

Um processo de emissão de dois fônons é descrito em mecânica quântica pela teoria de perturbação de quarta-ordem. Neste processo conservação do momento e energia é dada por:

$$E_s = E_i \pm E_{q_1} \mp E_{q_2} \quad (4.1)$$

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \mp \vec{q}_1 \pm \vec{q}_2 \quad (4.2)$$

onde, s se refere ao fóton espalhado, i ao incidente, q_1 e q_2 aos fônons que participam do processo e $+(-)$ na equação referente à energia, e $-(+)$ na equação referente ao momento, correspondem respectivamente à absorção e emissão dos fônons com vetores de onda \vec{q}_1 e \vec{q}_2 . Se considerarmos $k_i \approx k_s$ a conservação do momento requer $q_2 \approx -q_1$.

Um processo de espalhamento envolvendo dois fônons relativos ao mesmo modo da vibração e obedecendo $q_2 = -q_1$, origina um sobretom no espectro Raman com o dobro da frequência, sendo possível observar tal processo em qualquer sólido mas com probabilidade baixa. Porém os materiais de carbono com hibridização sp^2 tem estruturas eletrônica e vibracional especiais de tal forma que a ressonância pode ocorrer para certos processos de espalhamento elétron-fóton e elétron-fônon dando origem à dupla ressonância.

Quando um fóton incide em um grafeno monocamada, excita um elétron da banda de valência para a banda de condução verticalmente no espaço dos momentos, como representado pela seta verde na figura 4.3. Como o grafeno é um semicondutor de gap nulo sempre teremos um elétron com vetor de

onda k , para qualquer E_{laser} , que satisfaça $E_{laser} = E^c(k) - E^v(k)$. O elétron fotoexcitado em k é então espalhado emitindo um fônon com vetor de onda q para um estado $k - q$, como representado pela seta preta na figura 4.3. A emissão do fônon corresponde a um processo de espalhamento inter-vale no qual o vetor do fônon q conecta duas bandas de energia nos pontos K e K' da zona de Brillouin. Se existe um fônon na estrutura vibracional do grafeno com vetor de onda q e energia E_q , de forma que este fônon pode conectar dois estados eletrônicos de condução seu espalhamento também será ressonante. Ocorrerá então, um processo de dupla ressonância (elétron-fóton e elétron-fônon).

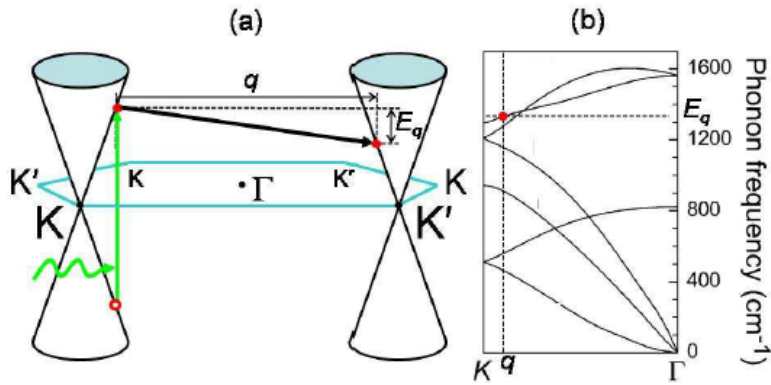


Figura 4.3: (a) Diagrama esquemático mostrando os cones representando a dispersão eletrônica do grafeno no nível de Fermi próximo dos pontos K e K' da zona de Brillouin. Figura retirada de [8]. (b) Dispersão de fônons do grafeno na qual o vetor de onda do fônon q é medido a partir do ponto Γ e sua energia E_q , é indicada pelo ponto vermelho. Figura retirada de [17].

Os dois processos acabam minimizando dois termos do denominador da equação de intensidade do sinal Raman fazendo com que o mesmo aumente bastante. O processo Raman completo requer, para conservação do momento, dois fônons com vetores de onda q e $-q$. No grafeno pode ocorrer tanto o processo inter-vale quanto o intra-vale, na figura 4.4, podemos ver o processo de espalhamento de dois fônons intra-vale, no qual o vetor de onda conecta dois estados na mesma banda no ponto K (ou K'). Nessa figura, de (a) a (c) vemos a representação do processo Stokes, em ressonância com o fóton incidente em (a) e com o fóton espalhado em (b), além da ressonância do processo de espalhamento elétron-fônon. De (d) a (f) temos os respectivos

processos anti-Stokes. Para a mesma linha de excitação do laser, um vetor q vai originar o processo de dupla ressonância para os processos Stokes e anti-Stokes ($q_S \neq q_{aS}$). Estes processos são relevantes próximo de 2700 cm^{-1} (banda G') e próximo de 3240 cm^{-1} . Esse último pico se origina de um processo de segunda ordem com um $q \neq 0$ próximo da frequência máxima da curva de dispersão de fônons próximos do ponto Γ , sendo a intensidade da G' muito maior que o outro pico, porque os elementos de matriz da interação elétron-fônon são muito mais fortes próximos do ponto K que do ponto Γ .

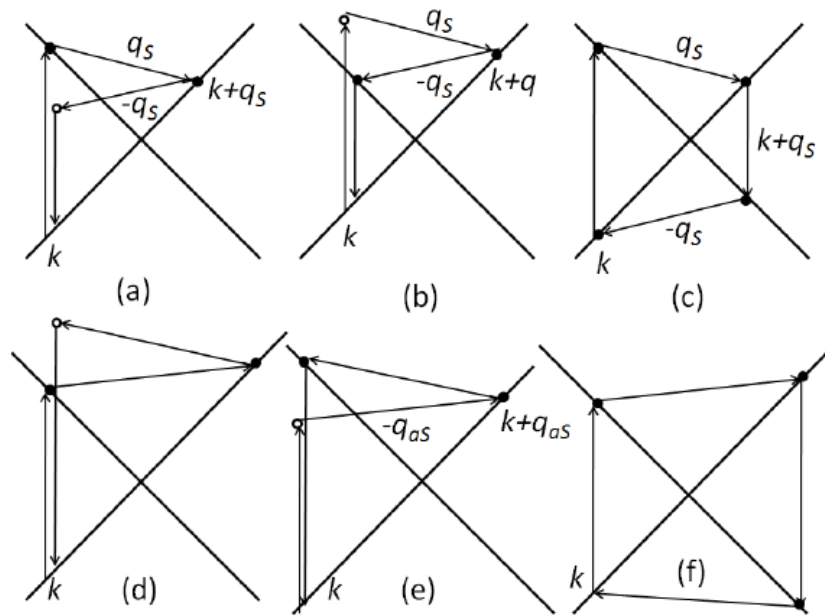


Figura 4.4: Processo de dupla ressonância completo, com dois eventos de espalhamento elétron-fônon, com momentos q e $-q$ para conservação do momento e recombinação do par elétron-buraco para a emissão da luz espalhada. (a) Ressonância com a luz incidente, (b) com a luz espalhada. (c) Processo completamente ressonante. De (a) a (c) processos Stokes e de (d) a (f) os respectivos processos anti-Stokes [[18], [19], [20] e [21]].

A banda G' no grafeno monocamada é mais intensa do que a banda G , que é originada de um processo Raman de primeira ordem. Este fenômeno é uma indicação de que na verdade o processo dominante seria o espalhamento Raman completamente ressonante mostrado na figura (c) 4.4.

A inclinação da curva de dispersão de energia, $\partial E / \partial k$ é chamada de velocidade de grupo. Quando nós consideramos apenas a direção da velocidade

de grupo para o k inicial, existem duas possibilidades para estados espalhados $k - q$, como pode ser visto na figura 4.5, onde cada um dos processos de espalhamento inter-vale (a,b) e intra-vale (c,d) correspondem à espalhamentos *backward* (a,c), nos quais a velocidade de grupo muda e *forward* (b,d), nos quais ela não muda. Os vetores q para o processo inter-vale são dados por:

$$q = K + q_{DR} = K + k + k' \approx K + 2k \quad (\textit{backward}) \quad (4.3)$$

$$q = K + q_{DR} = K + k - k' \approx K \quad (\textit{forward}) \quad (4.4)$$

onde K é a distância entre os pontos K e K' , e $k(k')$ é medido a partir do ponto $K(K')$, o que significa que q_{DR} é a distância do vetor de onda do fônon ao ponto $K(K')$. No caso do espalhamento intra-vale basta colocar $K=0$ nas equações para os vetores q . Uma vez que a energia do fônon é usualmente pequena comparada com a energia dos níveis excitados, $k \approx k'$. Dessas condições de dupla ressonância temos $q_{DR} = 2k$ e $q_{DR} = 0$. O vetor de onda $q_{DR} \approx 2k$ origina a banda G' , enquanto o vetor $q_{DR} \approx 0$ não origina nenhuma banda por restrições de simetria.

Para uma dada energia do laser não apenas o processo de excitação do par elétron-buraco na figura 4.3, é ressonante, mas qualquer processo similar dentro de um círculo nos cones definidos pela E_{laser} . Então, o mecanismo de dupla ressonância é satisfeito por qualquer fônon cujo vetor de onda conecta dois círculos em volta de K e K' como mostrado na figura 4.6. Um fônon com vetor de onda q conecta dois pontos ao longo dos círculos com raio k e k' em volta dos pontos K e K' respectivamente, onde a diferença entre os pontos k e k' para ($k \neq k'$) provém da perda de energia do elétron para o fônon (onde q é o vetor de onda real medido do ponto Γ , diferente de quando definimos q_{DR} , medindo k e k' do ponto K). Transladando o vetor q para o ponto Γ , e considerando todos os estados iniciais e finais possíveis em volta dos pontos K e K' a figura 4.6, é gerada. Então um largo conjunto de vetores q satisfaz a condição de dupla ressonância. Porém, apesar dessa grande densidade de vetores de onda q satisfazer a condição de dupla ressonância para a qual o final dos vetores de onda medidos do ponto Γ estão nos círculos interno e externo da figura 4.6, o raio dos círculos internos e externos em volta de K'' são respectivamente $k - k'$ e $k + k'$. Como descrito pelo modelo unidimensional, estes são os fônons associados com as singularidades na densidade de vetores q que satisfazem o requerimento da dupla ressonância, e é esperado que eles tenham uma contribuição significativa para o processo de espalhamento Raman de segunda-ordem. Então, para uma descrição completa e análise do formato da linha é importante considerar o modelo bidimensional.

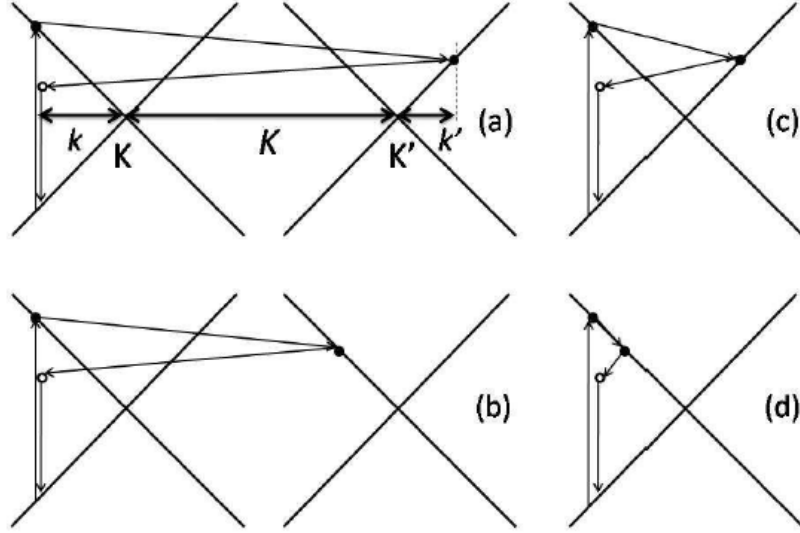


Figura 4.5: Processo de espalhamento Raman Stokes de dupla ressonância completo; inter-vale (a,b) e intra-vale (c,d). (a,c) processo de espalhamento *backward* com $q_{DR} = k + k'$, e (b,d) processo de espalhamento *forward* com $q_{DR} = k - k'$, onde k e k' são medidos a partir do ponto K . K é distância entre os pontos K e K' e $k(k')$ é a distancia do estados ressonantes à $K(K')$, como definido em (a). [[18], [19], [20] e [21]].

4.2 Comportamento Dispersivo da Banda G'

Se um fóton com uma dada energia E_{laser} incide no grafeno, excita um elétron da banda de valência para a banda de condução. Esse elétron pode sofrer um espalhamento ressonante por um fônon que tenha o vetor de onda q e energia E_q que satisfaçam a condição de dupla ressonância. Se E_{laser} é alterado, o vetor de onda e a energia do fônon que satisfazem a condição de dupla ressonância também são alterados como pode ser visto na figura 4.7. Esse efeito faz com que a banda G' apresente um comportamento dispersivo, que se origina de um processo Raman inter-vale de dupla ressonância envolvendo um elétron com vetor de onda k nas proximidades do ponto K e dois fônons iTO com vetores de onda $q_{DR} \approx 2k$, onde k e q_{DR} são medidos do ponto K .

A figura 4.8(a), mostra o espectro Raman para as regiões das bandas G^* ($2450cm^{-1}$) e G' ($2700cm^{-1}$) para diferentes energias do laser de excitação.

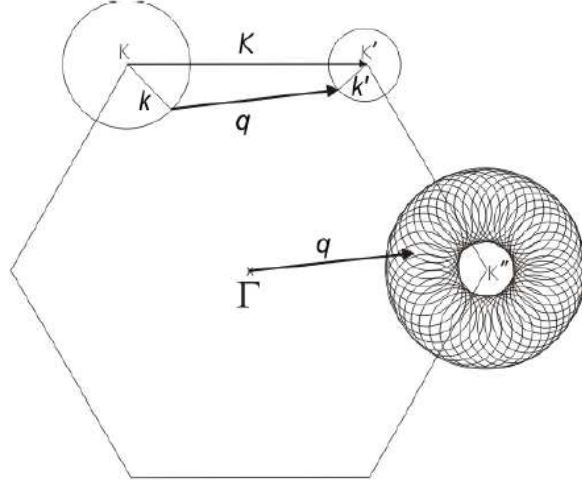


Figura 4.6: Um dos possíveis processos Raman Stokes de dupla ressonância envolvendo a emissão de um fônon com vetor de onda $-q$. O conjunto os fônons com vetores de onda q que são relacionados à transições de pontos nos dois círculos em volta de K e K' originam uma coleção de pequenos círculos em volta de K'' obedecendo à $q = K - k + k'$. Essa coleção de círculos está confinada em uma região entre os dois círculos com raio $q_{DR} = k + k' \approx 2k$ e $q_{DR} = k - k' \approx 0$. As diferenças entre os raios dos círculos em volta de K e K' e dessa forma também o raio interno em volta de K'' são geralmente pequenos em magnitude e estão exagerados na figura para melhor entendimento. Figura retirada de [20].

A linha G^* , pode ser explicada pela relação de dupla ressonância com $q \approx 2k$ aplicada ao processo inter-vale, envolvendo um fônon iTO e um LA. A figura 4.8(b), mostra as frequências das bandas G^* e G' , ω_{G^*} e $\omega_{G'}$ como uma função de E_{laser} para o grafeno e para o grafite turbostático (para o qual o empilhamento entre camadas do grafeno é aleatório). A banda G' exibe um comportamento altamente dispersivo como será visto também em nossos dados experimentais. De acordo com os dados da figura 4.8(b) para o grafeno monocamada; $\partial\omega_{G'}/\partial E_{laser} \simeq 88\text{cm}^{-1}$. A banda G^* apresenta um comportamento menos dispersivo, porém não entra no escopo deste trabalho.

Para analisar dados experimentais como os da figura 4.8(b), temos que considerar que as dispersões de elétrons e fônons próximas do ponto K podem ser aproximadas pelas relações lineares $E(k) = \hbar v_F k$ e $E(q_{DR}) = \hbar v_{ph} q_{DR}$, respectivamente onde; $\partial E(k)/\partial k$ e $\partial E(q)/\partial q$ são as velocidades do elétron e do fônon próximo do ponto K (usualmente v_F é chamada de velocidade

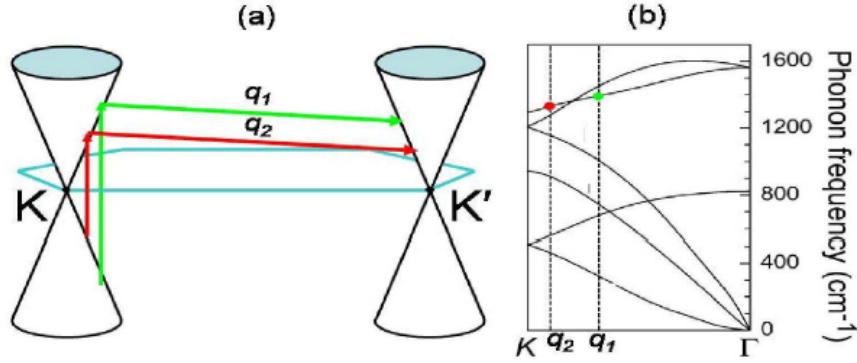


Figura 4.7: (a) Diagrama esquemático representando a formação do par elétron-buraco induzida pela luz o espalhamento de um elétron e de um fônon dando lugar à dupla ressonância, para duas linhas de laser de excitação distintas (associadas com os vetores de onda de fônons q_1 e q_2), que são indicadas pelas setas cinza e preta. (b) Dispersão de fônons do grafeno onde o vetor de onda q que satisfaz a condição de dupla ressonância para cada E_{laser} é indicada em termos dos vetores de onda q_1 e q_2 . Figura retirada de [8].

de Fermi, v_F , $v_F \simeq 10^6 m/s$). k (q_{DR}) é o vetor de onda do elétron (fônon) medido em relação ao ponto K , de forma que as condições gerais para dupla ressonância são dadas por:

$$E_{laser} = 2v_F \hbar k, \quad E_{ph} = v_{ph} \hbar q_{DR}, \quad e \quad q_{DR} = k \pm k' \quad (4.5)$$

onde E_{laser} , e E_{ph} são respectivamente as energias do laser e do fônon, k' é o vetor de onda do elétron espalhado próximo do ponto K' da zona de Brillouin do grafeno. Temos que lembrar que estamos lidando com modos de combinação e que portanto, E_{ph} observado tem que refletir essa combinação. Por exemplo, para a banda G' a energia observada é dada por $E_{G'} = 2E_{ph}$, onde E_{ph} é a energia para o fônon iTO com q_{DR} . Se aproximarmos $q_{DR} = k + k' \approx 2k$ então $E_{G'}$ pode ser escrito como:

$$E_{G'} = 2 \frac{v_{ph}}{v_F} E_{laser} \quad (4.6)$$

Uma das desvantagens de usar as características do espalhamento Raman de dupla ressonância para definir as relações de dispersão de elétrons e fônons é que os valores medidos dependem de v_{ph} e v_F e é necessário saber uma das velocidades para depois saber a outra. Juntamente à esse problema, a física da dispersão dos fônons do grafeno próxima do ponto K se torna ainda mais

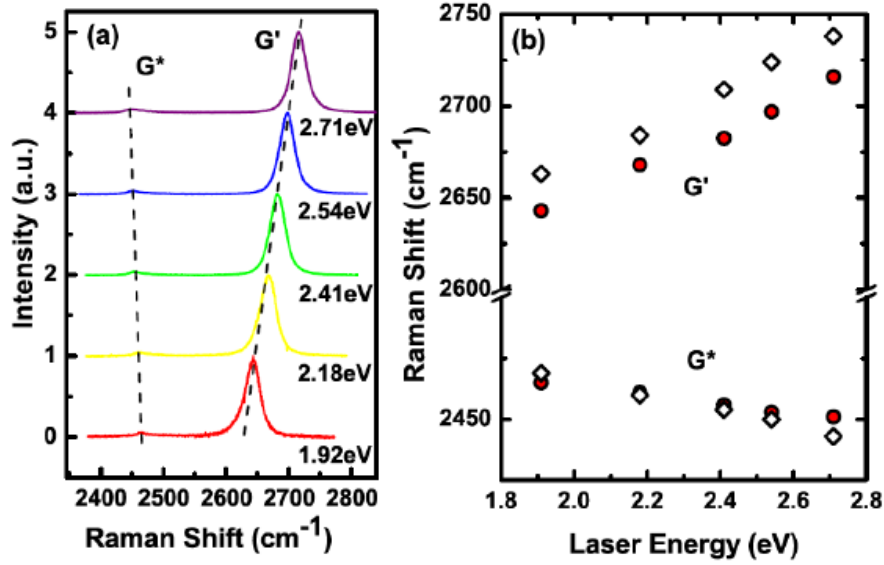


Figura 4.8: (a) Espectro Raman das bandas G' e G^* para o grafeno monocamada com as linhas de laser de excitação de; 1, 92eV, 2, 18eV, 2, 41eV, 2, 54eV e 2, 71eV. $\omega_{G'}$ e ω_{G^*} em função de E_{laser} . Os círculos vermelhos correspondem aos dados do grafeno e os losangos aos dados do grafite turbostático. Figura retirada de [22].

complexa devido à anomalia de Kohn, que também ocorre para fônons com $q \rightarrow K$. A anomalia de Kohn próximo do ponto K é, responsável pelo forte comportamento dispersivo observado para $\omega_{G'}$.

4.3 Espalhamento Raman em Grafeno Deformado

A banda G , presente em materiais gráfiticos com hibridização sp^2 em torno de 1580 cm^{-1} está relacionada com o modo de vibração de extensão da ligação C-C, que origina os ramos de fônons óptico transverso no plano (iTO) e o óptico longitudinal (LO). Devido à forte ligação C-C e à pequena massa do carbono essa banda nos materiais gráfiticos tem uma alta frequência em comparação com outros materiais, de tal forma que pequenas perturbações à ω_G são mensuráveis.

Uma vez que os átomos no carbono são neutros, os fônons iTO e LO têm a mesma frequência no centro da zona de Brillouin. Porém na presença de deformação, o pico que antes era relativo aos dois fônons juntos, iTO e LO, se

divide em dois, e a distância entre eles aumenta à medida que a deformação aumenta.

De fato, 1% de deformação induzida provoca o desdobramento da banda G em dois picos separados de aproximadamente 16 cm^{-1} , que já é maior do que a largura natural da linha que é de aproximadamente 10 cm^{-1} . Por essa razão pequenas mudanças nas propriedades físicas devido à deformação são facilmente mensuráveis pela mudanças na banda G .

4.3.1 Dependência da Banda G com a Deformação

Quando as ligações e os ângulos do grafeno são modificados pela deformação, a simetria hexagonal do grafeno é quebrada, o que causa a separação da frequência dos modos LO e iTO. O entendimento desse efeito vem da teoria da elasticidade. A equação dinâmica para a deformação da rede dentro do regime de deslocamento linear é dada pelas equações de movimento:

$$-M\ddot{u}_i = M\omega_0^2 + \sum_{klm} K_{iklm}\epsilon_{lm}u_k, \quad (i, m, k, l = 1, 2) \quad (4.7)$$

onde, u_i ($i = 1, 2$) é a componente cartesiana do deslocamento relativos dos dois átomos na célula unitária, M , a massa do átomo de carbono, ω_0 , é frequência para a rede sem deformação, ϵ_{lm} , denota o tensor de deformação nas coordenadas cartesianas. Ele pode ser obtido rodando o tensor de deformação na direção de propagação do fônon l (longitudinal) e na direção perpendicular à propagação, t (transverso). Essa rotação é dada por:

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{tt} & 0 \\ 0 & \epsilon_{ll} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

onde os subscritos l e t denotam, respectivamente direções paralelas e perpendicular à direção de deformação. Podemos escrever o tensor de deformação como:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{tt}\cos^2 \theta + \epsilon_{ll}\sin^2 \theta & \sin \theta \cos \theta(\epsilon_{ll} - \epsilon_{tt}) \\ \sin \theta \cos \theta(\epsilon_{ll} - \epsilon_{tt}) & \epsilon_{tt}\sin^2 \theta + \epsilon_{ll}\cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

onde θ é o ângulo entre a direção cristalográfica $x(= 1)$ e a direção da deformação.

A simetria hexagonal restringe o número de componentes independentes de K_{iklm} a poucas; em duas dimensões K_{1111} e K_{1122} e mais três outras componentes não nulas que podem ser expressas em termos dessas duas. Sendo $K_{1111} = K_{2222}$ e $K_{1212} = (K_{1111} - K_{1122})/2$.

As outras componentes de K_{iklm} zeram porque esse tensor tem que ser invariante sobre uma rotação de $2\pi/3$. Em três dimensões temos que adicionar; K_{3333} , K_{1133} e K_{3232} então teremos cinco constantes de força diferentes. Para a combinação de índices $(\mu\nu)$ usadas para definir $\tilde{K}_{\mu\nu}$, nós usamos a notação; (11) = 1, (22) = 2, (33) = 3, (32) = 4, (13) = 5, (21) = 6. Nesta notação as cinco componentes independentes de K_{iklm} são expressas como; $K_{1111} = K_{11}$, $K_{1122} = K_{12}$, $K_{3333} = K_{33}$, $K_{1133} = K_{13}$ e $K_{3232} = K_{44}$.

Definindo \tilde{K} , pelas seguintes definições:

$$M\tilde{K}_{11} = K_{1111} = K_{2222}$$

$$M\tilde{K}_{12} = K_{1122} = K_{2211} \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{2}M(\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12}) = K_{1212} = K_{2112} = K_{1221} = K_{2121}$$

Podemos escrever a equação de movimento como:

$$\begin{pmatrix} \Lambda - \tilde{K}_{11}\epsilon_{11} + \tilde{K}_{12}\epsilon_{22} & -(\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12})\epsilon_{12} \\ -(\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12})\epsilon_{12} & \Lambda - \tilde{K}_{11}\epsilon_{22} + \tilde{K}_{12}\epsilon_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

onde, $\Lambda = \omega^2 - \omega_0^2$, e ϵ_{ij} é expresso pela equação do tensor de deformação rodado. Para obter uma solução não trivial, isto é, $(u_1, u_2)^t \neq (0, 0)^t$ o determinante da matriz 4x4 tem que ser zero, o que nos levará à equação secular do problema. Quando substituimos o tensor de deformação na equação secular, onde usamos $m(\omega^2 - \omega_0^2) = m(\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0) \approx 2\omega_0\delta\omega$, todos os senos e cossenos desaparecem, e chegamos à mudança na frequência devido à deformação que é dada pela expressão:

$$\frac{\delta\omega}{\omega_0} = \frac{\tilde{K}_{11} + \tilde{K}_{12}}{4\omega_0^2}(\epsilon_{ll} + \epsilon_{tt}) \pm \frac{\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12}}{4\omega_0^2}(\epsilon_{ll} - \epsilon_{tt}) \quad (4.12)$$

A componente de deformação hidrostática é definida por:

$$\epsilon_h = (\epsilon_{ll} + \epsilon_{tt}) \quad (4.13)$$

e a componente de deformação de cisalhamento é definida por:

$$\epsilon_s = (\epsilon_{ll} - \epsilon_{tt}) \quad (4.14)$$

O parâmetro de Grüneisen λ é definido como:

$$\lambda = -\frac{1}{\omega_0} \frac{\partial\omega}{\partial\epsilon_h} = \frac{\tilde{K}_{11} + \tilde{K}_{12}}{4\omega_0^2} \quad (4.15)$$

e descreve a mudança na frequência devido á deformação hidrostática. Podemos também definir o parâmetro β dado por:

$$\beta = -\frac{1}{\omega_0} \frac{\partial \omega}{\partial \epsilon_s} = \frac{\tilde{K}_{11} - \tilde{K}_{12}}{4\omega_0^2} \quad (4.16)$$

que descreve o deslocamento na frequência devido à tensão de cisalhamento.

Para deformação uniaxial a solução da equação secular para o modo relativo á banda G é:

$$\Delta\omega_{E_{2g}}^{\pm} = \Delta\omega_{E_{2g}}^h \pm \frac{1}{2}\Delta\omega_{E_{2g}}^s = -\omega_0\gamma(\epsilon_{ll} + \epsilon_{tt}) \pm \frac{1}{2}\omega_0\beta(\epsilon_{ll} - \epsilon_{tt}) \quad (4.17)$$

onde, l é a direção paralela á deformação e, t transversa, ω_0 é a frequência da banda G sem deformação. $\Delta\omega_{E_{2g}}^h$ é o deslocamento Raman devido à componente de deformação hidrostática e, $\Delta\omega_{E_{2g}}^s$, é o deslocamento Raman devido à componente de deformação por cisalhamento. $\Delta\omega_{G^+} = \Delta\omega_{E_{2g}}^+$, e $\Delta\omega_{G^-} = \Delta\omega_{E_{2g}}^-$, são os deslocamentos de G^+ e G^- relativos á situação de deformação nula. Dessa forma os autovetores resultantes são ortogonais, sendo o modo, E_{2g}^+ perpendicular, ao eixo no qual foi aplicada deformação e o modo, E_{2g}^- paralelo.

Utilizando os ajustes aos dados da figura 4.11, é possível determinar experimentalmente os parâmetros de Grüneisen para o grafeno. Para deformação uniaxial, $\epsilon_{ll} = \epsilon$ e $\epsilon_{tt} = -\nu\epsilon$, onde ν é a razão de Poisson, que é definida como:

$$\nu = (\delta w/w)/(\delta l/l) \quad (4.18)$$

onde l e w , são respectivamente, o comprimento e a largura da folha sendo deformada ao longo do comprimento l . Se, conseguíssemos deformar o grafeno isoladamente usaríamos $\nu \sim 0,13$. Porém ao se deformar o grafeno bem aderido ao substrato no artigo [23], foi usado $\nu = 0,33$ para o cálculo, o que corresponderia à um contato ideal entre amostra e substrato. Então podemos escrever:

$$\Delta\omega_{E_{2g}}^{\pm} = -\omega_0\gamma(1 - \nu)\epsilon \pm \frac{1}{2}\omega_0\beta(1 + \nu)\epsilon \quad (4.19)$$

Em [23], foi aplicada deformação uniaxial até aproximadamente 1,3%, em grafeno monocamada, em passos de 0,05% (mínimo de 0,01% e máximo de 0,25%) com sistemas de deformação de dois e quatro pontos de tensão em duas amostras em diferentes substratos, a razão comprimento largura foi escolhida de forma a permitir deformação uniforme e reversibilidade. Antes

da deposição do grafeno foi acrescentada uma fina camada de fotoresiste de espessura cuidadosamente escolhida para proporcionar uma otimização do contraste para identificação do grafeno.

A figura 4.9, mostra a evolução do espectro da banda G para grafeno monocamada. A deformação faz com que a banda G se divida em dois picos, nomeados G^+ e G^- . Essas bandas estão relacionadas aos movimentos atômicos transverso (G^+) e longitudinal (G^-) com relação à direção em que foi aplicada a deformação, sendo os autovetores definidos pela figura 4.10. A deformação S , foi aplicada paralelamente ao lado mais longo do substrato, sendo dada por $S = e/2R$, onde e é a espessura do substrato e R é o raio de curvatura. Estas componentes não tem relação nenhuma com o conceito de iLO e iTO visto na relação de dispersão de fônons do grafeno; onde os modos são longitudinal e transverso com relação à direção de um dado fônem \vec{q} . Uma forma de entender melhor essa definição de autovetores é considerando a dependência da intensidade das bandas G^+ e G^- com a direção da polarização da luz.

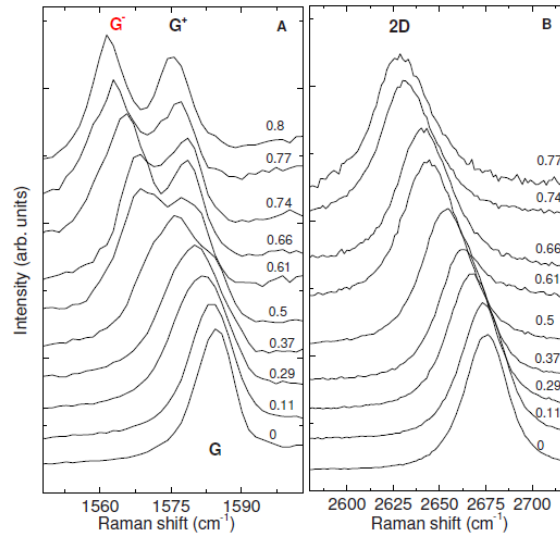


Figura 4.9: (a) Espectro Raman da banda G' para o grafeno monocamada com a linha de laser de excitação $2,41eV$ de 0% a 0,8% de deformação. (b) Espectro Raman da banda G para o grafeno monocamada com a linha de laser de excitação $2,41eV$ de 0% a 0,77% de deformação. Figura retirada de [23].

Na figura 4.11, os valores de medidos para o deslocamento Raman em função da deformação são $\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon = -10,8 \text{ cm}^{-1}/\%$ deformação, $\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon =$

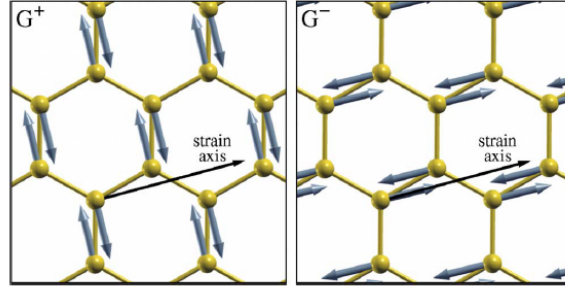


Figura 4.10: Autovetores dos modos G^+ e G^- determinados por DFT (Density-Functional Theory). São perpendiculares um ao outro, com G^- polarizado ao longo do eixo em que foi aplicada a deformação. Figura retirada de [23].

$-31,7 \text{ cm}^{-1}/\%$ deformação e $\partial\omega_{2D}/\partial\epsilon = -64 \text{ cm}^{-1}/\%$. Porém esses valores variam de um grupo experimental para outro de um fator de ~ 5 , devido às dificuldades experimentais como preparação da amostra com deformação homogênea, escolha correta do substrato entre outras coisas.

Tendo o deslocamento da banda G podemos encontrar os coeficientes λ e β :

$$\lambda = \frac{\delta\omega_{G^+} + \delta\omega_{G^-}}{2\omega_0(1 - \nu)\epsilon} \quad (4.20)$$

$$\beta = \frac{\delta\omega_{G^+} - \delta\omega_{G^-}}{\omega_0(1 + \nu)\epsilon} \quad (4.21)$$

Utilizando os dados do artigo [23] foi encontrado $\gamma = 1,99$ e $\beta = 0,99$. Se utilizarmos então esses valores obtidos dos dados experimentais, com $\nu = 0,13$, podemos encontrar os valores de deslocamento Raman das bandas G^+ e G^- para a deformação do grafeno isolado e encontraríamos $\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon = -18,6 \text{ cm}^{-1}/\%$ deformação, $\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon = -36,4 \text{ cm}^{-1}/\%$ deformação. Dessa forma podemos dizer que o efeito do substrato, por ter uma razão de Poisson maior, é diminuir significativamente a inclinação de ω_{G^+} . Esses valores estão de acordo com os cálculos por primeiros princípios feitos neste mesmo artigo que resultaram $\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon = -10,3 \text{ cm}^{-1}/\%$ deformação, $\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon = -30 \text{ cm}^{-1}/\%$ deformação.

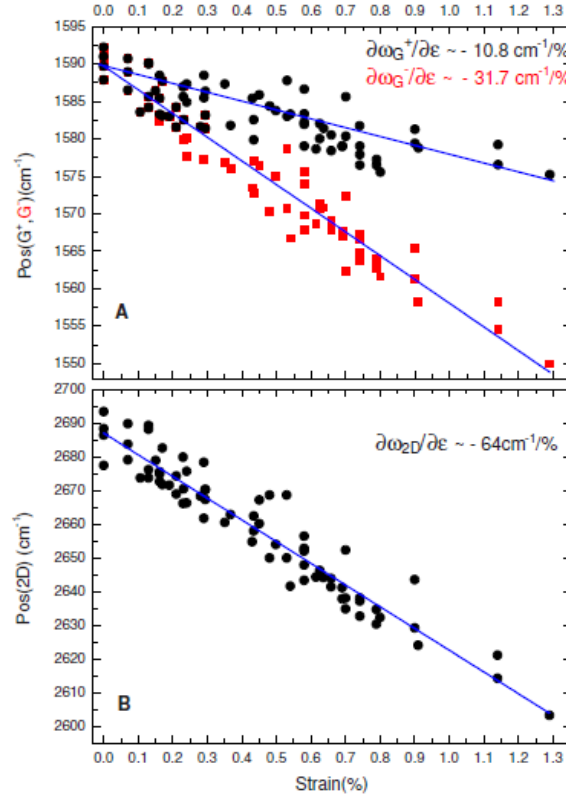


Figura 4.11: (a) ω_G e (b) ω_{2D} (ou $\omega_{G'}$), em função da deformação. Os espectros foram medidos com a luz incidente polarizada ao longo da direção na qual foi aplicada deformação, e a luz espalhada foi coletada sem analisador (sem alterar a polarização). Figura retirada de [23].

4.3.2 Dependência da Intensidade de ω_{G^+} e ω_{G^-} com a Polarização

Devido à natureza dos autovetores dos fônons e sua orientação com relação à deformação é esperada uma dependência da intensidade dos picos G^+ e G^- com a polarização.

Na figura 4.12 podemos ver o caso genérico no qual tensão é aplicada em um ângulo arbitrário θ com o eixo cristalográfico x . Nesse caso, de acordo com [24], os vetores descrevendo os deslocamentos das bandas G^+ e G^- são dados respectivamente por:

$$\vec{\nu}^- = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \vec{\nu}^+ = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

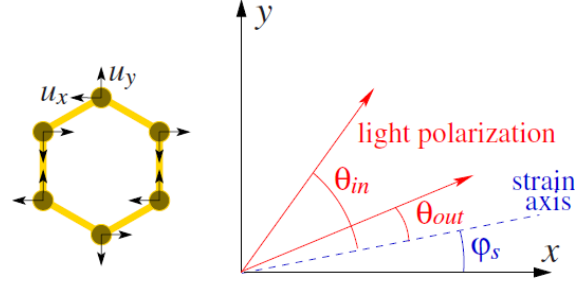


Figura 4.12: Geometria da polarização. Os círculos no hexágono representam átomos de carbono. O eixo x é escolhido perpendicular à ligação C-C. As pequenas setas pretas nos círculos representam o deslocamento na base (x, y) . No outro painel o eixo em que foi aplicada a deformação é a linha pontilhada, as setas representam a luz incidente e a detectada. Figura retirada de [23].

O Tensor Raman para o modo E_{2g} na base xy é descrito como:

$$R_x = \begin{pmatrix} 0 & d \\ d & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad R_y = \begin{pmatrix} d & 0 \\ 0 & -d \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

Para as bandas G^+ e G^- este é descritos pelas combinações lineares:

$$R^+ = \nu_x^+ R_x + \nu_y^+ R_y \begin{pmatrix} d \cos \theta & -d \sin \theta \\ -d \sin \theta & -d \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

$$R^- = \nu_x^- R_x + \nu_y^- R_y \begin{pmatrix} d \cos \theta & d \sin \theta \\ d \sin \theta & -d \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Para o caso geral introduzimos os vetores \vec{e}_i e \vec{e}_s fazendo ângulos respectivamente θ_{out} e θ_{in} com relação ao eixo no qual foi aplicada deformação:

$$\vec{e}_i = \begin{pmatrix} \cos(\theta + \theta_{out}) \\ \sin(\theta + \theta_{out}) \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \vec{e}_s = \begin{pmatrix} -\sin(\theta + \theta_{in}) \\ \cos(\theta + \theta_{in}) \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

Usando a dependência com a polarização para o processo de espalhamento Raman, $I_s \propto |\vec{e}_i R \vec{e}_s|$, obtemos que a intensidade dos picos são então proporcionais aos quadrados:

$$I_{G^-} \propto \sin^2(\theta_{in} + \theta_{out} + 3\varphi_s) \quad \text{e} \quad I_{G^+} \propto \cos^2(\theta_{in} + \theta_{out} + 3\varphi_s) \quad (4.27)$$

Para verificar essa dependência foram feitos experimentos de polarização com um analisador para a luz espalhada alinhado com o eixo de deformação de forma que $\theta_{out} = 0$ e rodando a polarização da luz incidente com relação ao eixo de deformação de com passos de 10° , como pode ser visto na figura 4.13. Os dados foram ajustados com $I_{G^-} \propto \text{sen}^2(\theta_{in} + 34^\circ)$ e $I_{G^+} \propto \text{cos}^2(\theta_{in} +$

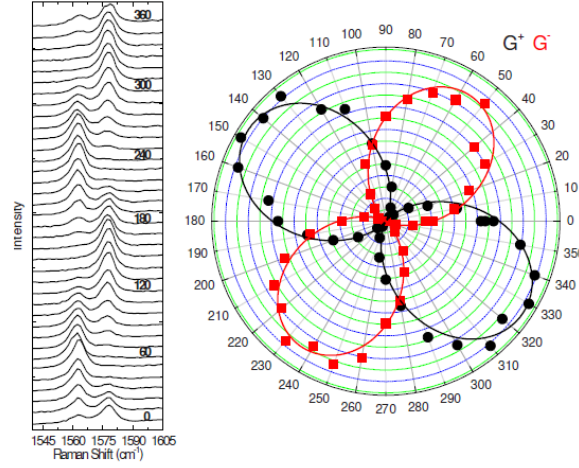


Figura 4.13: Espectros Raman e plote da intensidade das bandas G^+ e G^- em função do ângulo entre a polarização da luz incidente e eixo de deformação θ_{in} medido com um analisador selecionando a polarização da luz espelhada na direção do eixo de deformação $\theta_{out} = 0$. Figura retirada de [23].

$34^\circ)$, o que daria $\varphi_s = 11,3^\circ$. Dessa forma é possível obter a orientação cristalográfica do cristal do grafeno com relação ao eixo em que foi aplicada deformação.

4.3.3 Dependência da Banda G' com a Deformação

O pico D é relativo ao chamado modo de respiração, A_{1g} . Para a simetria A_{1g} e pequenas deformações $\Delta\omega_{A_{1g}}$ é dada apenas pela componente de tensão hidrostática:

$$\Delta\omega_{A_{1g}} = -\omega_0\gamma_{A_{1g}}(\epsilon_{tt} + \epsilon_{ll}) \quad (4.28)$$

Então, para deformação pequena e uniaxial temos:

$$\Delta\omega_{G'} = -\omega_0\gamma_{G'}(1 - \nu)\epsilon \quad (4.29)$$

Usando o ajuste da figura (b)4.11, no qual $\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon = -64 \text{ cm}^{-1}/\%$ deformação, que está em excelente acordo com os cálculos por primeiros princípios efetuados em [23], onde $\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon = -60 \text{ cm}^{-1}/\%$ deformação, encontra-se $\gamma \sim 3,55$. Se utilizarmos esse valor com $\nu = 0,13$, podemos encontrar os valores de deslocamento Raman da banda G' para a deformação do grafeno isolado e encontraríamos $\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon = -83 \text{ cm}^{-1}/\%$ deformação. É importante observar que qualquer mudança na condição de dupla ressonância durante o experimento alteraria a frequência dos fônons observados na medida Raman. Então a relação entre a frequência dos fônons e os parâmetros de Grüneisen é mais complexa do que a mostrada nas equações anteriores. Para deformação uniaxial a posição relativa dos cones de Dirac do grafeno se alteram o que pode ter uma influência significativa no processo de dupla ressonância pois o espalhamento relativo ao pico da banda G' é inter-vale, ou seja conecta pontos em volta do cone K com pontos em volta do cone K' . Então, o vetor de onda é determinado pela distância relativa entre os cones e pela energia do laser de excitação. Então a medida de grafeno uniaxialmente deformado é a combinação do deslocamento do fônons relativo à banda G' devido á deformação e um possível deslocamento adicional devido ao fato de que o movimento relativo dos cones de Dirac altera o vetor de onda do fônons. De acordo com [23], isso poderia levar à uma separação desta banda, e teria sido observado inclusive, aumento da FWHM dessa banda, com a deformação.

O processo de espalhamento Raman que origina a banda G' , envolve estados eletrônicos e fônons TO próximos dos pontos K e K' da zona de Brillouin da grafeno. Então, no espectro é possível visualizar a anisotropia causada na estrutura eletrônica e dispersão de fônons devido à deformação. Como muitos processos de espalhamento Raman ressonante contribuem com a intensidade da banda G' , é necessário descobrir qual é caminho do processo Raman de dupla-ressonância que é dominante. No artigo [25] foi observado que, à medida que a magnitude da deformação aumentava, a banda G' se dividia em dois picos que se deslocavam para baixas frequências.

Neste artigo, é aplicada deformação em duas amostras de grafeno monocamada; em uma amostra na direção armchair e em outra na direção zigzag. A taxa de deslocamento da banda G' é comparada, mostrando que esse pico é fortemente dependente da direção na qual foi aplicada deformação. A dependência com a polarização das intensidades relativas as sub-bandas G'^+ e G'^- revela contribuições de diferentes caminhos de espalhamento Raman ressonante, possibilitando conhecimento do processo dominante.

Quando a deformação é aplicada, a banda G' se divide em duas sub-bandas, G'^+ e G'^- . Para a amostra com deformação aplicada na direção armchair; $\partial\omega_{G'^-}/\partial\epsilon = -63,1 \text{ cm}^{-1}/\%$ e $\partial\omega_{G'^+}/\partial\epsilon = -44,1 \text{ cm}^{-1}/\%$ en-

quanto que na direção zigzag; $\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon = -67,8\text{cm}^{-1}/\%$ e $\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon = -26,0\text{cm}^{-1}/\%$. Os espectros e os ajustes podem ser vistos na figura 4.14.

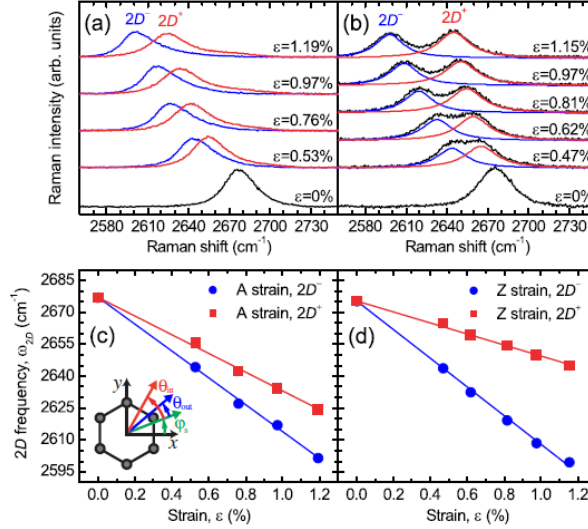


Figura 4.14: Evolução da banda G' em função da deformação nas amostras nas direções (a) armchair e (b) zigzag. Plote de $\omega_{G'}$ em função da deformação nas direções (c) armchair e (d) zigzag. Figura retirada de [25].

A banda G' se origina de um processo Raman Stokes de dupla ressonância com quatro etapas, como pode ser visto na figura 4.15(a). Cálculos teóricos levavam à acreditar que o processo de espalhamento envolvendo a menor transferência de momento (processo interno) e a maior transferência de momento (processo externo) seriam as contribuições dominantes em relação à todas as outras possíveis, mas ainda não estava claro entre as duas qual seria dominante. Para uma dada energia do laser de excitação o momento do fônon emitido é determinado pela estrutura eletrônica e dispersão de fônons próximas dos pontos K e K' .

Para grafeno não deformado os processos de espalhamento envolvendo os três pontos K' em volta de um ponto K são completamente equivalentes (figura 4.15(b)), de tal forma que a banda G' aparece como um único pico. Quando aplica-se deformação na direção armchair a rede recíproca é distorcida (figura 4.15(c)); um dos três pontos K' se afasta enquanto os outros dois se aproximam do ponto K . Então os dois tipos de espalhamentos possíveis envolvem fônons com momentos diferentes, resultando na separação da banda G' em duas bandas. Para deformação na direção zigzag a distorção da rede recíproca é inversa como na figura 4.15(d). Na figura 4.15(c) e (d), o processo

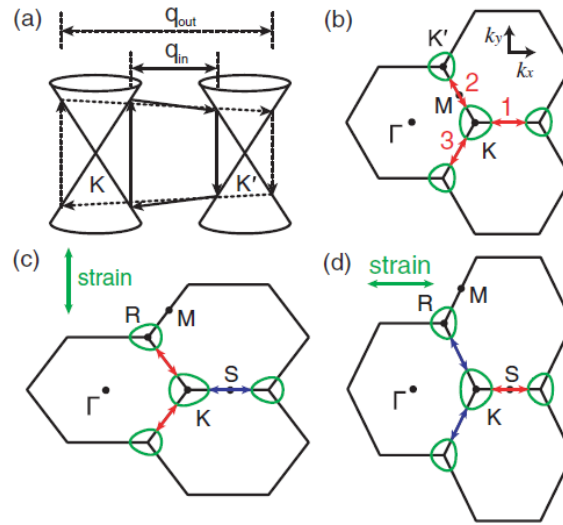


Figura 4.15: (a) Processo de espalhamento Raman de tripla ressonância interno (q_{in}) e externo (q_{out}). Diagrama da rede recíproca do grafeno (b) sem deformação (c) para deformação aplicada na direção armchair (d) para deformação aplicada na direção zigzag mostrando as distorções induzidas pela deformação. Os pontos K' são denominados como pontos R , e os pontos inequivalentes de alta simetria M e S são os pontos medianos entre K e R . Figura retirada de [25].

de espalhamento 1 envolve fônons com momento na direção ΓKS , enquanto os processos 2 e 3 envolvem fônons com momentos na direção ΓRM .

Para fazer uma análise quantitativa do comportamento observado, é necessário levar em consideração tanto modificações na estrutura eletrônica quanto na dispersão de fônons devido à deformação. A deformação desloca os pontos de Dirac afastando-os dos pontos K ou R e inclina e distorce o cone de Dirac de tal forma que a velocidade de grupo depende da direção na zona de Brillouin. A deformação também modifica a dispersão de fônons. Assim a separação da banda e alteração em sua forma são resultado de uma convolução das modificações na estrutura eletrônicas com as modificações na dispersão de fônons.

No artigo [25] foram feitos cálculos teóricos para estrutura de bandas e dispersão de fônons para o grafeno monocamada deformado. Os cálculos mostraram que, o que levou à divisão da banda e gerou uma dependência da taxa de deslocamento Raman com a direção da deformação, foi a anisotropia do ramo de fônons TO em conjunto com a distorção dos cones de Dirac. Uma vez que modificações na estrutura eletrônica alteram as condições de

ressonância, os momentos dos fônons espalhados terão sua magnitude alterada dependendo de suas direções, que são determinadas por conservação do momento na amostra sobre deformação.

Nas figuras 4.16(a) e (b) são mostrados o momento dos fônons calculados para satisfazer as condições ressonantes para os processos interno (q_{in}) e externo (q_{out}) respectivamente. Eles são significativamente diferentes para as direções ΓKS e ΓRM e para deformação aplicada nas direções armchair e zigzag. As figuras 4.16(c) e (d) ilustram as modificações na dispersão de fônons próximos dos pontos K e R para 2% de deformação aplicada nas direções armchair e zigzag respectivamente. Na figura 4.16(e) e (f) as correspondentes frequências ressonantes para a banda G' são indicadas pelos símbolos preenchido (interno) e vazio (externo). É importante notar que a dispersão de fônons ao longo das direções ΓKS e ΓRM são significativamente diferentes, especialmente longe do ponto K . Nas figuras 4.16(e) e (f) temos a dependência de $\Delta\omega_{G'}$ em função da deformação para os processos interno e externo respectivamente. O processo externo não está consistente com os dados experimentais mostrados em 4.14. Um ajuste linear para valores calculados até 2% de deformação resultam em, para o processo interno; $\partial\omega_{G'-}/\partial\epsilon = -70\text{cm}^{-1}/\%$ e $\partial\omega_{G'+}/\partial\epsilon = -43\text{cm}^{-1}/\%$ para deformação na direção armchair e $\partial\omega_{G'-}/\partial\epsilon = -66\text{cm}^{-1}/\%$ e $\partial\omega_{G'+}/\partial\epsilon = -24\text{cm}^{-1}/\%$ para deformação na direção zigzag, que está de acordo com os dados experimentais coletados neste mesmo artigo. Então os dados experimentais de [25], demonstram claramente que o processo ressonante interno é o dominante no espalhamento Raman de dupla ressonância. A dispersão do fônão TO é mais ou menos isotrópica nos pontos de alta simetria K e R , mas o momento do fônão da amostra deformada que satisfaz a condição de dupla ressonância desvia dos pontos para os quais o efeito de suavização devido à anisotropia são significativos. Assim, a separação da banda G' não pode ser explicada por um modelo que assume uma dispersão isotrópica do ramo de fônons TO.

A intensidade dos picos G'^- e G'^+ depende fortemente da direção de polarização do laser incidente. No artigo [25], a intensidade desses picos é medida como uma função do ângulo de polarização da luz incidente (θ_{in}) em passos de 10 graus. O analisador é mantido paralelo à polarização incidente, sendo $\theta_{in} = \theta_{out}$, que preferencialmente seleciona fônons na direção ortogonal à θ_{in} . Os espectros podem ser vistos em 4.17(a) e (b).

Para grafeno deformado na direção armchair, os fônons envolvidos no processo de espalhamento 2 e 3 na figura 4.15(c) tem a mesma frequência, enquanto fônons envolvidos no espalhamento 1 diferem de 2 e 3. Uma vez que os três processos de espalhamento contribuem para a banda G' , o pico correspondente aos processos 2 e 3 tem que ter uma contribuição duas vezes maior do que àquele correspondente ao processo 1, o que pode ser visto na figura

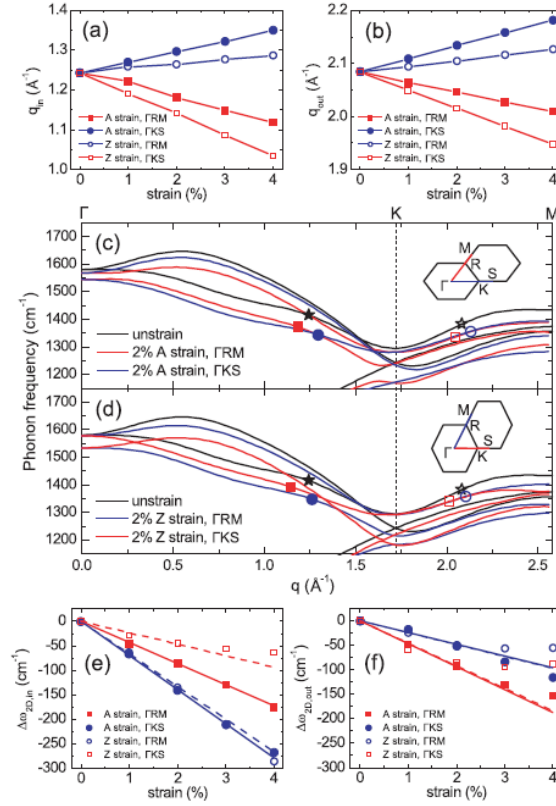


Figura 4.16: Espectros Raman e plote da intensidade das bandas G^+ e G^- em função do ângulo entre a polarização da luz incidente e eixo de deformação θ_{in} medido com um analisador selecionando a polarização da luz espalhada na direção do eixo de deformação $\theta_{out} = 0$. Figura retirada de [25].

4.17(c) e (d). Na figura 4.17(c), a banda G'^- tem uma componente senoidal ajustada com $I_{G'^-} \propto \cos^4(\theta_{in} - \phi_1)$, enquanto G'^+ tem duas componentes senoidais ajustadas com $I_{G'^+} \propto \cos^4(\theta_{in} - \phi_2 - 2\pi/3) + \cos^4(\theta_{in} - \phi_2 - 4\pi/3)$, onde $\phi_1 = 5,1^\circ$ e $\phi_2 = 3,1^\circ$. Na figura 4.17(d), a banda G'^- tem duas componentes senoidais ajustadas com $I_{G'^-} \propto \cos^4(\theta_{in} - \phi_1 - 7\pi/6) + \cos^4(\theta_{in} - \phi_1 - 11\pi/6)$, enquanto G'^+ tem uma componente senoidal ajustada com $I_{G'^+} \propto \cos^4(\theta_{in} - \phi_2 - \pi/2)$, onde $\phi_1 = -6,0^\circ$ e $\phi_2 = -7,5^\circ$.

4.3.4 Anisotropia Induzida por Deformação

Deformação uniforme uniaxial em grafeno isolado provoca o maior grau de anisotropia por deformação aplicada ϵ . De acordo com o artigo [26] dentro

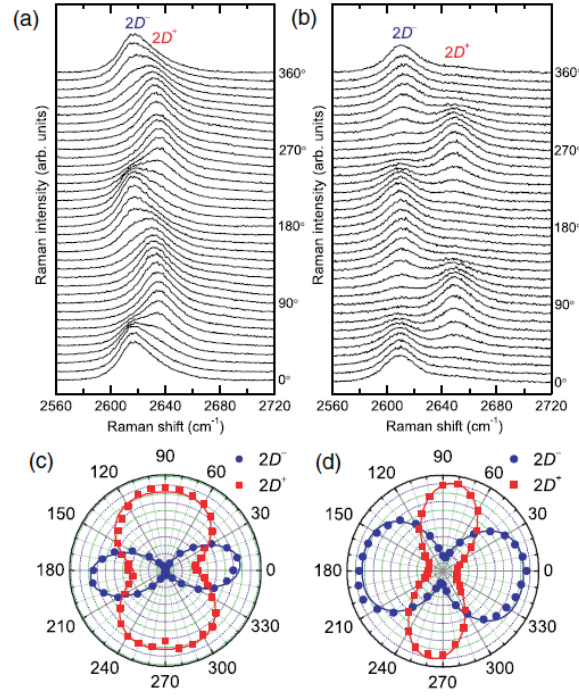


Figura 4.17: Espectros Raman e plote da intensidade das bandas G^+ e G^- em função do ângulo entre a polarização da luz incidente e eixo de deformação θ_{in} medido com um analisador selecionando a polarização da luz espelhada na direção do eixo de deformação $\theta_{out} = 0$. Figura retirada de [25].

da aproximação de *tight-binding* para a banda π , a deformação impacta o movimento dos elétrons via modificação dos parâmetros de Slater-Koster, $t_i \equiv t(\delta_i)$, no Hamiltoniano:

$$H = \sum_{R,\delta} t(\delta) a_R^\dagger b_{R+\delta} + H.c.. \quad (4.30)$$

onde R , denota a posição na rede de Bravais, $\delta_{1,2,3}$ conecta o sítio R aos seus vizinhos, e $a(R)$ e $b(R)$ são os operadores de campo nas subredes A e B. Em [26], assume-se que; a amplitude de *hopping* varia com a distância como $t(r) \simeq t e^{-\lambda(r-a)}$, com $t \approx 2,7 \text{ eV}$, $a = 0,142 \text{ nm}$, λa fica entre 3 e 4 desprezando-se efeitos de deformação na ligação.

Uma vez que a rede hexagonal é elasticamente isotrópica, ϵ_{ij} pode ser completamente parametrizado pela quantidade de deformação uniaxial, ϵ , por sua orientação θ , com relação à direção zigzag (ZZ) e pela razão de Poisson, $\nu \approx 0,16$. As direções cartesianas são tais que a fronteira (ZZ)

coincide com o eixo x , como pode ser visto na figura 4.18. Tensão ao longo de $\theta = 0$ é ao longo da orientação (ZZ), e tensão ao longo de $\theta = \pi/2$ é ao longo da orientação (AA). Como não estamos interessados em grandes deformações podemos aproximar $t_i \simeq t(\delta_i) \approx t - t\lambda(\delta_i - a)$. O Hamiltoniano apropriado para os processos ópticos abaixo do UV pode ser derivado expandindo-se o H em torno dos pontos de Dirac deslocados: $k = k_D + q$ ($q \ll k_D$). Para t_i arbitrário os pontos de Dirac não equivalentes estão em $k_{D,\zeta} = \zeta(A - B, A + B)$, com $A = (1/\sqrt{3}a) \cos^{-1}(t_1^2 - t_2^2 - t_3^2/2t_2t_3)$, $B = (1/3a) \cos^{-1}(t_3^2 - t_1^2 - t_2^2/2t_1t_2)$, e $\zeta \pm 1$ é o índice denominando os dois pontos de Dirac não equivalentes. Próximos desses pontos a dispersão eletrônica é dada por:

$$E_q^2 = \frac{9}{4}q_y^2a^2t_2^2 + \frac{3\sqrt{3}}{2}q_x^2q_y^2a^2(t_3^2 - t_1^2) + \frac{3}{4}q_x^2a^2(2t_1^2 - t_2^2 + 2t_3^2) + O(q^3) \quad (4.31)$$

A superfície de Fermi é consequentemente uma elipse, com eixos principais que são rodados com relação à O_{xy} na situação geral. Podemos compactar a equação de E_q^2 como $E_q^2 = \hbar^2 v_F^2 x q \cdot \eta^2 \cdot q$, onde $\hbar \equiv 3ta/2$. Diagonalização de η^2 dá as velocidades principais $v_{\pm}^2 = v_F^2 \eta_{\pm}^2$, onde:

$$\eta_{\pm}^2 = \frac{(t_1^2 + t_2^2 + t_3^2)}{3t^2} \pm \frac{2}{3t^2} \sqrt{t_1^4 + t_2^4 + t_3^4 - t_1^2 t_2^2 - t_2^2 t_3^2 - t_1^2 t_3^2} \quad (4.32)$$

e as direções principais:

$$\tan \varphi_{\pm} = \frac{t_3^2 - t_1^2}{\sqrt{3}(\eta_{\pm}^2 t^2 - t_2^2)} \quad (4.33)$$

Essas direções definem os eixos longitudinal/lento (l,-) e transverso/rápido (t,+) do grafeno deformado e também a dependência da direção da velocidade de Fermi na superfície elíptica de Fermi sendo menor em uma direção e maior em outra.

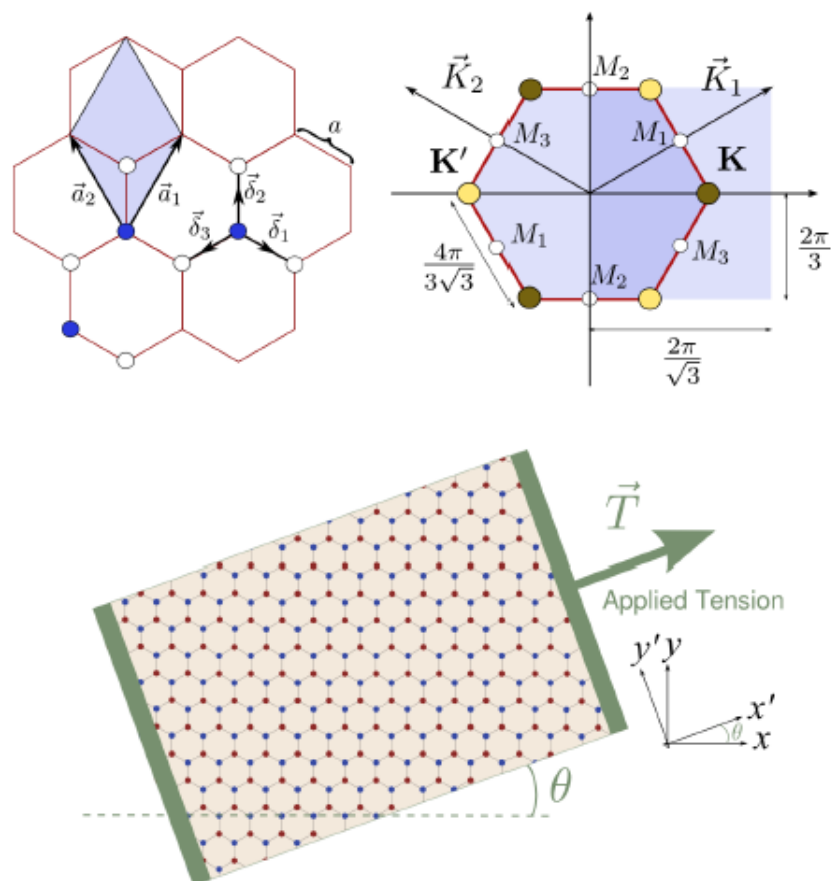


Figura 4.18: Orientação da rede no espaço real e no espaço recíproco. E ilustração que mostra a orientação relativa da rede com relação à uma tensão aplicada em uma direção genérica θ . Figura retirada de [26].

Capítulo 5

Detalhes Experimentais

5.1 Espectrômetro Raman

O sistema utilizado para medidas de espectroscopia Raman neste trabalho é um espectrômetro T64000, equipado com sistema de translação XY, microscópio óptico Olympus, laser Coherente Innova 70C Spectrum, CCD Symphony II e interface que permite a detecção dos dados experimentais. Na figura 5.1, podemos ver um esquema da montagem experimental.

O laser incidente deixa passar através de um filtro que seleciona apenas luz com frequência desejada, para depois ser focalizado na amostra através do microscópio óptico equipado com lentes de aumento objetivas de 10x, 50x e 100x. A luz retroespalhada pela amostra é coletada de volta pelo microscópio, passando, em seguida, por um divisor de feixes, onde 50% da luz é refletida para a entrada do espectrômetro. Este, por sua vez, é composto por duas partes principais: o pré-monocromador e o espectrógrafo, podendo operar em três modos distintos, chamados: modo simples, modo triplo aditivo e o modo triplo subtrativo.

O monocromador tem entrada e saída limitada por fendas, e é composto por uma grade de difração, dois espelhos côncavos e espelhos planos. A fenda de entrada encontra-se no foco do primeiro espelho côncavo que colima a imagem desta sobre a grade de difração. A grade, por sua vez, decompõe a imagem em seus diferentes comprimentos de onda difratando-os sobre o segundo espelho côncavo que focaliza a imagem da fenda de entrada no plano da fenda de saída. Formam-se então, diferentes imagens espacialmente separadas de acordo com os comprimentos de onda contidos no sinal de entrada, no plano da fenda de saída. Esta fenda funciona como um filtro espacial permitindo a saída de alguns comprimentos de onda e bloqueando outros. O comprimento de onda de saída é selecionado pelo ângulo de rotação da

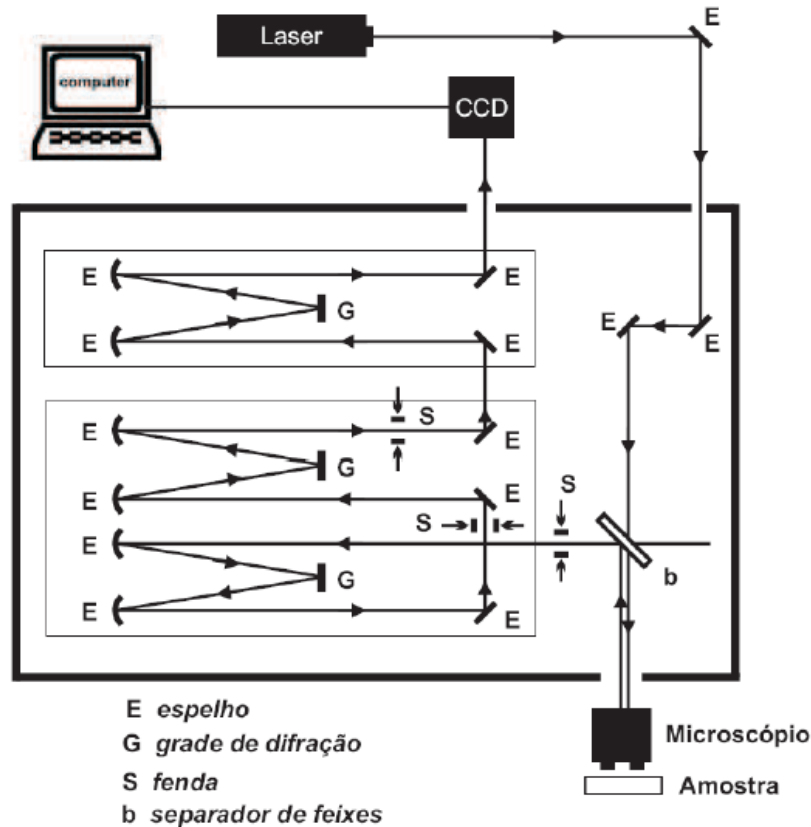


Figura 5.1: Esquema de montagem experimental utilizada para medidas de espectroscopia Raman. Figura retirada de [13].

grade de difração de acordo com uma equação que, entre outros parâmetros, depende do número de linhas por milímetro da grade. De forma que, para uma dada grade, a abertura da fenda de entrada define a resolução no plano da fenda de saída. A função do pré-monocromador é eliminar a luz espalhada com o mesmo comprimento de onda do laser e enviar à CCD apenas os comprimentos de onda relativos à luz inelasticamente espalhada. Um computador, que controla a rotação das grades, associa a posição de cada coluna de pixels da CCD a um comprimento de onda de acordo com as posições das grades. Um programa nos fornece, então, o espectro mostrando a quantidade de luz que cada coluna de pixels recebe.

No modo triplo aditivo, as fendas são totalmente abertas e as três grades trabalham em série, de forma que uma grade dispersa ainda mais o sinal já

disperso pela grade anterior, resultando em um sinal de alta resolução, mas de baixa intensidade.

No modo triplo subtrativo, o primeiro monocromador dispersa a luz vinda da amostra. A imagem da primeira grade de difração é invertida por um espelho e passa ao segundo monocromador que combina os comprimentos de onda que atravessam a fenda de saída do primeiro monocromador, focalizando-os na fenda de entrada do espectrógrafo. A vantagem deste modo é a discriminação otimizada do sinal espalhado elasticamente permitindo que se possa medir o sinal Raman bem próximo da linha do laser.

No modo simples, a luz espalhada pela amostra é diretamente enviada ao espectrógrafo sem passar pelos monocromadores sendo necessário o uso de filtros especiais específicos para cada linha de laser (*NOTCH* e *EDGE*) para bloquear a luz do laser. Este modo apresenta melhor relação sinal/ruído, sendo a intensidade do sinal Raman cerca de cinco vezes maior do que no modo triplo, já que a luz atravessa menos elementos ópticos em seu caminho. Devido à isto, este foi o modo utilizado neste trabalho. Na figura 5.2, podemos ver os modos de operação do monocromador.

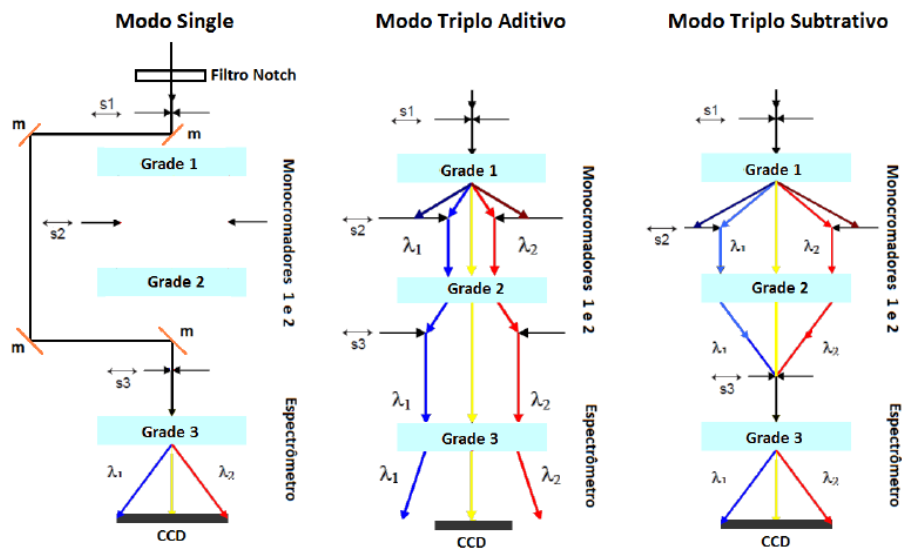


Figura 5.2: Esquema dos modos de operação do monocromador. Figura retirada de [27].

A luz incidente utilizada para excitar as amostras é um laser de Ar-Kr que pode ser sintonizado em uma de suas linhas de emissão: 647,1 nm, 568,2 nm, 530,9 nm, 520,8 nm, 514,5 nm, 501,7 nm, 496,5 nm, 488,0 nm,

482,0 nm, 476,5 nm, 472,7 nm, 465,8 nm, ou 457,9 nm.

Para experimentos nos quais estamos interessados em analisar efeitos de polarização da luz, temos a opção de inserir placas de onda e polarizadores em pontos específicos do caminho óptico da luz.

Formas de melhorar a qualidade da medida Raman são: escolher o mais conveniente modo de operação do monocromador de acordo com o material a ser estudado, a escolha das linhas de laser que podem fornecer mais informação sobre o material, a potência que será utilizada para não causar danos a amostra, o substrato utilizado para que esse não interfira na medida (por exemplo tendo picos na região do espectro de interesse ou fluorescendo) e por fim, otimização do alinhamento óptico antes de cada medida é fundamental.

5.2 Descrição da Amostra de Grafeno

A amostra utilizada neste trabalho foi fornecida pelo grupo de Novoselov et. al. da *School of Physics and Astronomy* da *University of Manchester*. Ela é composta por flocos de grafeno monocamada e bicamada depositados por clivagem micromecânica em um substrato flexível de PDMS. O substrato tem dimensões de 52 mm de comprimento, 9 mm de largura e 1,9 mm de espessura. É coberto por uma fina camada de PMMA 950 3%, que foi depositado à 4000 rpm, durante 60 segundos. O corte do substrato foi feito de tal forma que os flocos ficassem no centro da amostra, visando uma deformação uniaxial uniforme como pode ser visto no esquema 5.3. A imagem dos flocos de grafeno monocamada e bicamada podem ser vistas em 5.4.

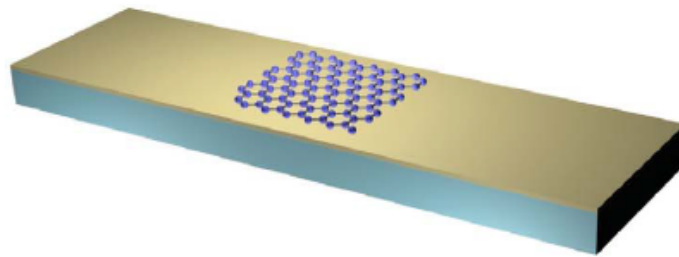


Figura 5.3: Esquema da amostra em substrato flexível com floco de grafeno no centro, coberto por uma fina camada de PMMA. Figura retirada de [23], por Mohiuddin *et al.*

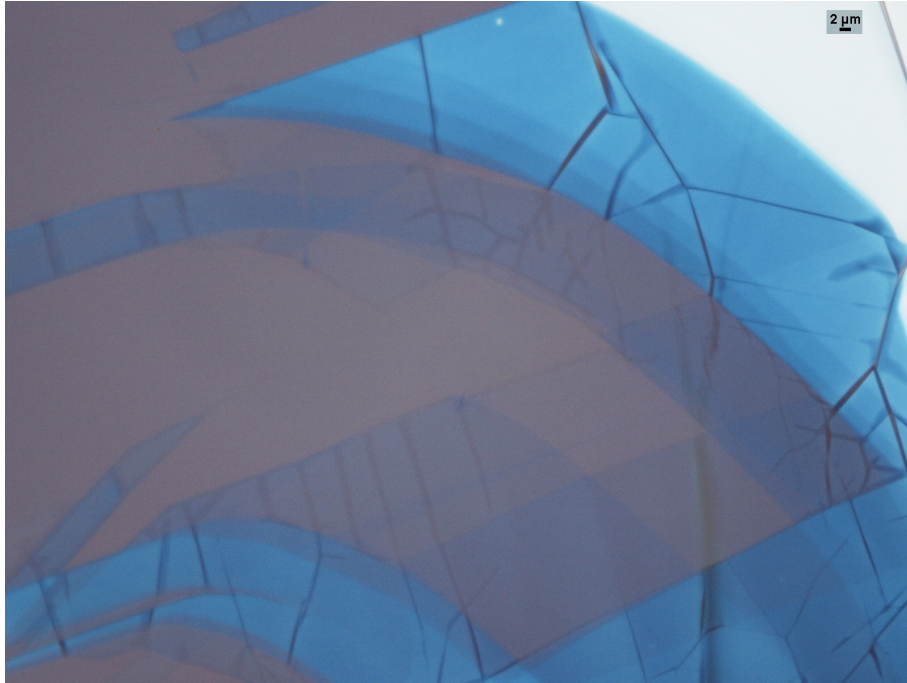


Figura 5.4: Imagem dos flocos que se encontravam na posição central do substrato.

5.3 Sistema de Deformação Uniaxial

Desenvolvemos, com o auxílio da Oficina Mecânica do Departamento de Física da UFMG, um porta amostra de quatro pontos de tensão como pode ser visto no esquema 5.7 e na imagem 5.8, para causar deformação de maneira controlada na amostra. Seu funcionamento é tal que à medida que giramos o micrômetro encaixado na parte inferior da peça, a mesma sobe um pequeno valor x (controlado pelo giro do micrômetro), aumentando assim a tensão.

Se observarmos a figura 5.5, notaremos que:

$$\frac{L}{R_c} = \frac{L + \delta L}{R_c + e/2}, \quad (5.1)$$

onde e é a espessura do substrato e R_c o raio de curvatura. Desenvolvendo a expressão acima temos:

$$\frac{\delta x}{x} = \frac{e}{2R_c}. \quad (5.2)$$

Assim, a deformação S , definida como $\delta L/L$, é dada por;

$$S = e/2R_c. \quad (5.3)$$

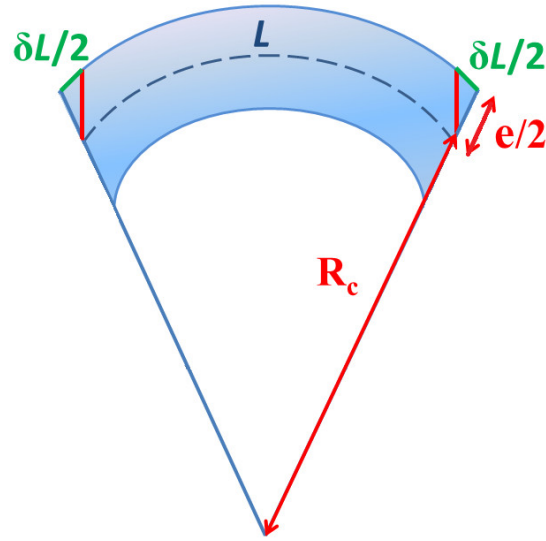


Figura 5.5: Esquema mostrando a deformação de uma barra, onde R_c é o raio de curvatura e L é o arco e δL a variação no raio à medida que aumentamos a deformação.

Relacionamos os valores dos parâmetros a e b do porta amostras com o raio de curvatura de forma que podemos subir o micrômetro de um valor x correspondente a deformação S desejada.

Se observarmos a figura 5.6 perceberemos que:

$$\cos(\theta_a) = \frac{MO}{(R-e)}, \quad \text{sen}(\theta_a) = \frac{a}{(R-e)}, \quad (5.4)$$

$$\cos(\theta_b) = \frac{LO}{R}, \quad \text{sen}(\theta_b) = \frac{b}{R}, \quad (5.5)$$

$$x = MN = MO - NO, \quad (5.6)$$

onde $MO = (R-e)\cos(\theta_a)$ e $NO = LO - e = R\cos(\theta_b) - e$. Logo, teremos:

$$x = (R-e)\cos(\theta_a) - R\cos(\theta_b) + e. \quad (5.7)$$

Ou, em termos dos parâmetros do porta amostras e da espessura do substrato:

$$x = \frac{e}{2S} \left(1 - \frac{a^2}{\left(\frac{e}{2S} - e\right)^2} \right)^{1/2} - \left(1 - \frac{b^2}{\left(\frac{e}{2S}\right)^2} \right)^{1/2} + e \left(1 - \left(1 - \frac{a^2}{\left(\frac{e}{2S} - e\right)^2} \right)^{1/2} \right) \quad (5.8)$$

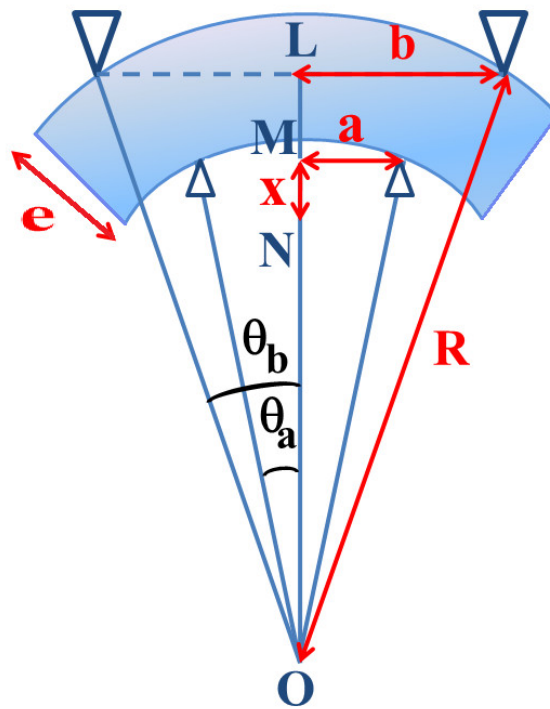


Figura 5.6: Esquema do sistema de deformação, com deformação exagerada para melhor visualização dos parâmetros utilizados no cálculo da deformação.

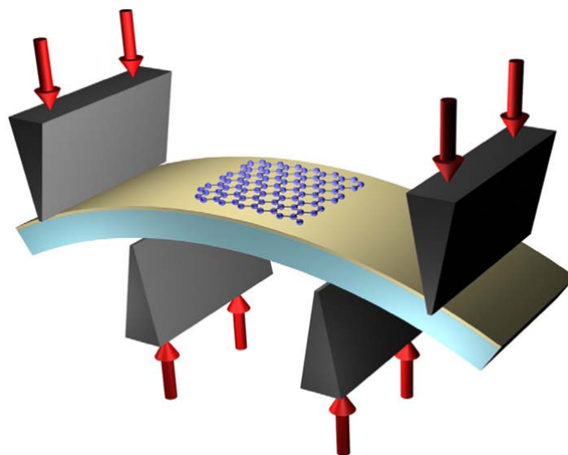


Figura 5.7: Esquema de deformação com quatro pontos de tensão. Figura retirada de [23], por Mohiuddin *et al.*

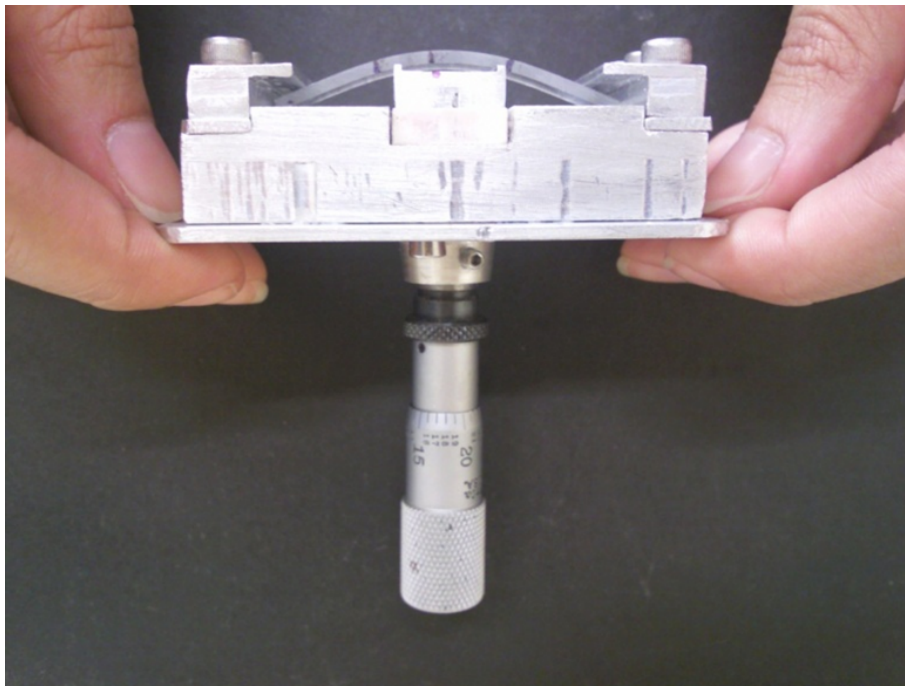


Figura 5.8: Porta amostra construído em conjunto com a Oficina Mecânica do Departamento de Física da UFMG, mostrando a amostra deformada (As marcas no substrato mostram as posições de flocos de grafeno monocamada e bicamada. Este trabalho foi feito apenas com flocos que se encontravam aproximadamente na região central do substrato).

Capítulo 6

Resultados

6.1 A Experiência

Neste trabalho nós realizamos medidas Raman com a aparelhagem experimental citada no capítulo anterior, nas regiões espectrais das bandas G (1580 cm^{-1}) e G' (2700 cm^{-1}), características dos materiais grafiticos, em diversos flocos de grafeno monocamada e bicamada. Aplicamos tensão no grafeno ao longo do eixo maior do substrato. Realizamos medidas com passos de 0,02% a 0,04% de deformação com a linha de laser $514,5\text{ nm}$, e aproximadamente, a cada 0,2% também com as linhas: $457,9\text{ nm}$, $488,0\text{ nm}$, $568,2\text{ nm}$ e $647,1\text{ nm}$.

Para um determinado floco monocamada medimos, para um valor fixo de deformação, girando a polarização da luz incidente a cada 10° com relação ao eixo em que foi aplicada deformação e analisamos a luz espalhada na direção paralela ao eixo em que foi aplicada tensão.

A figura 6.1 mostra o espectro Raman somente do polímero, de um floco de grafeno monocamada e de um bicamada feitos com a linha $568,2\text{ nm}$. Podemos observar que as bandas G e G' do grafeno monocamada e bicamada, nos permite diferenciar ambos, uma vez que, no grafeno monocamada, a banda G' é mais intensa que a banda G .

Observamos que em diferentes flocos da amostra e até em pontos diferentes de um mesmo floco, para uma mesma posição do micrômetro acoplado ao porta-amostra, as distâncias entre as posições das bandas G^+ e G^- eram diferentes. Como visto no Capítulo 4, sabemos que o desdobramento dessas bandas é resultado da quebra de simetria causada pela deformação, que gera uma quebra da degenerescência dos fônons que originam a banda G . Assim quanto maior a deformação maior será a distância entre as posições das bandas G^+ e G^- . Logo, se tínhamos distâncias diferentes entre as posições

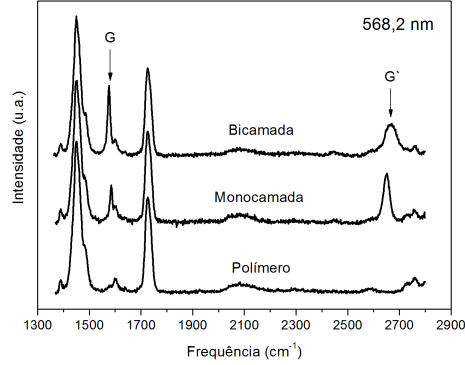


Figura 6.1: Espectros Raman do PMMA, de um floco de grafeno monocamada e de um bicamada sem deformação, obtidos com a linha de laser de 568,2 nm.

das bandas G^+ e G^- para uma mesma posição do micrômetro, os valores de deformação que havíamos calculado não correspondiam à realidade. Considerando o ajuste experimental do gráfico 4.11, de $\text{Pos}(G_+ \text{ e } G_-)$ em função da deformação do artigo [23], para análise de distância entre as bandas G^+ e G^- a deformação será calculada como:

$$\frac{(\omega_{G^+} - \omega_{G^-})}{20,9} [\%^{-1}]. \quad (6.1)$$

Neste trabalho, quando nos referirmos à deformação, estaremos nos referindo ao valor obtido a partir desta relação. A título de curiosidade, mostramos na figura 6.2, ω_{G^+} e ω_{G^-} em função da deformação calculada pela fórmula encontrada no capítulo anterior em comparação com aquela calculada pelo $\Delta\omega_G$. Como podemos ver a deformação real é aquela calculada por 6.1.

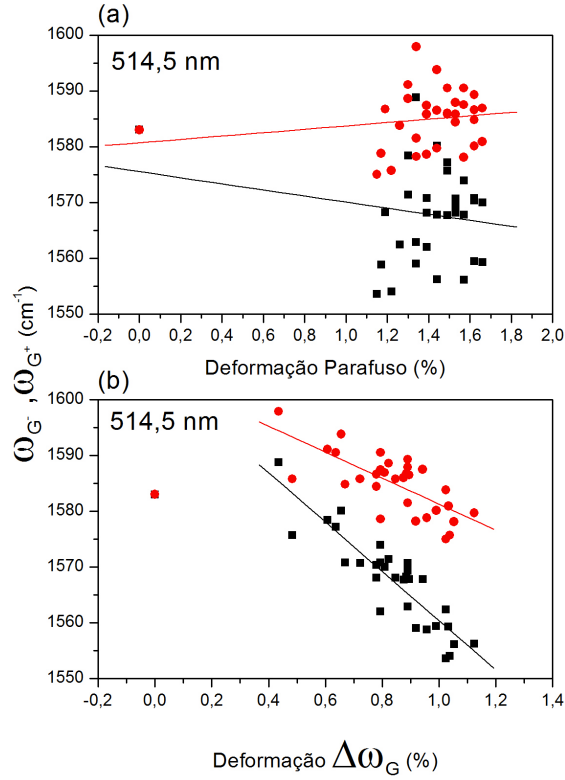


Figura 6.2: (a) ω_{G^+} e ω_{G^-} em função da deformação calculada pela fórmula 5.8. (b) ω_{G^+} e ω_{G^-} em função da deformação calculada pela fórmula 6.1.

6.2 Grafeno Monocamada

Na figura 6.3 apresentamos os espectros do grafeno monocamada com deformação entre 0% e 1,24% para a linha de laser de 568,2 nm e com deformação entre 0% e 1,42% para a linha de laser de 488,0 nm. Podemos ver claramente o deslocamento da banda G' devido à deformação. Isso ocorre porque, essa banda é originada de um processo de segunda ordem relacionado à um fônon próximo do ponto K do grafeno, acionado por um processo de dupla ressonância. Tal comportamento, causa uma forte dependência dessa banda com perturbações às estruturas eletrônica e vibracional do grafeno. É possível ver também o desdobramento dessa banda em duas componentes, pois como foi previsto por [25], se deve ao deslocamento dos cones de Dirac,

que altera o vetor de onda dos fônons envolvidos no processo de dupla ressonância. Podemos ver também a separação da banda G , nas componentes, G^+ e G^- devido à quebra de degenerescência do modo duplamente degenerado E_{2g} .

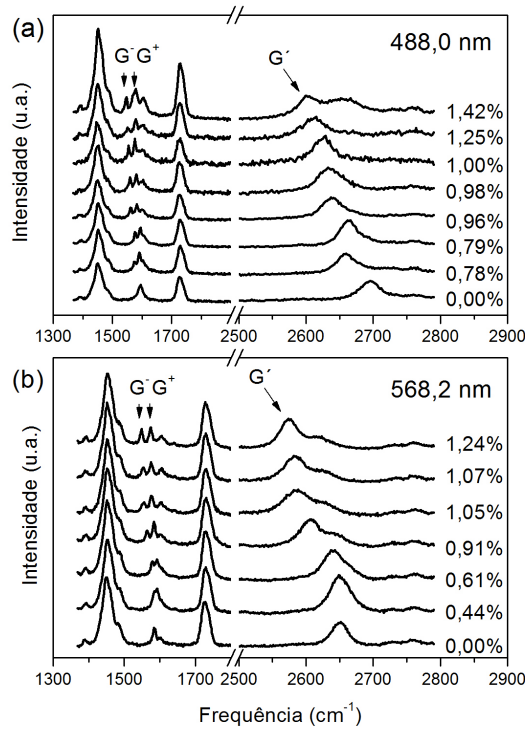


Figura 6.3: Espectros Raman do grafeno monocamda para várias deformações para (a) a linha da laser 488,0 nm entre 0% e 1,42% (b) a linha da laser 568,2 nm entre 0% e 1,24% de deformação.

Para um determinado valor de deformação, medimos os espectros variando o ângulo entre a polarização da luz incidente e o eixo em que foi aplicado tensão, como pode ser visto na figura 6.4. Observamos que a intensidade dos picos das bandas G^+ e G^- aumentavam e diminuavam alternadamente, ou seja, quando uma intensidade era máxima a outra era mínima. Normalizamos a intensidade dos picos de forma que $I_{RG^+} = I_{G^+} / (I_{G^+} + I_{G^-})$ e $I_{RG^-} = I_{G^-} / (I_{G^+} + I_{G^-})$ e, então, fizemos um gráfico de I_{RG^+} e I_{RG^-} em função do ângulo entre o eixo em que foi aplicado tensão e a polarização

incidente.

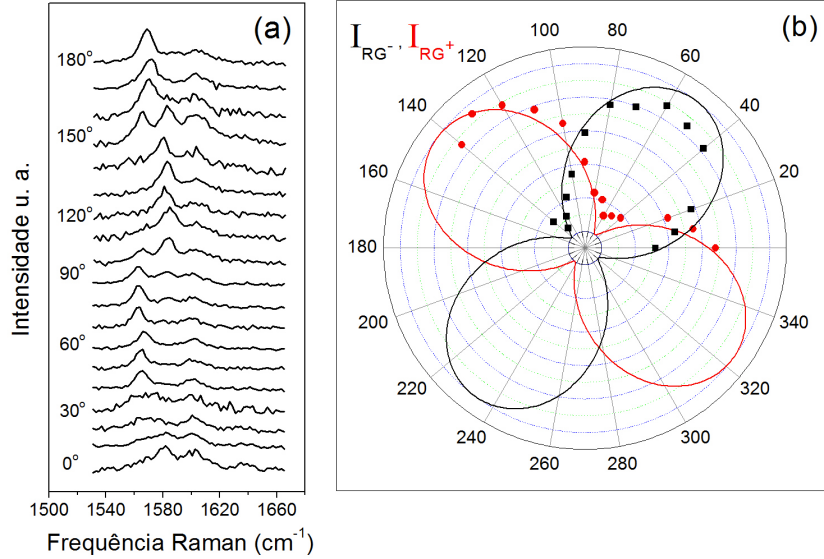


Figura 6.4: (a) Espectros Raman de um floco monocamada na região da banda G para vários ângulos entre a polarização da luz incidente e o eixo em que foi aplicado tensão. (b) Intensidade das bandas G^- e G^+ em função do ângulo entre a luz incidente e o eixo de deformação.

Para fazermos a experiência de polarização colocamos um analisador para a luz espalhada alinhada com a direção em que foi aplicada deformação, ou seja $\theta_{out} = 0$, e rodamos a polarização da luz incidente em passos de 10° com relação ao eixo em que foi aplicada tensão. Fizemos os ajustes com $I_{G^-} \propto \sin^2(\theta_{in} + 37^\circ)$ e $I_{G^+} \propto \cos^2(\theta_{in} + 37^\circ)$. Podemos concluir que $\varphi = 12,3^\circ$, que nos dá a orientação do cristal de grafeno com relação ao conhecido eixo no qual foi aplicado tensão.

A figura 6.5 mostra os espectros Raman de flocos monocamada sem deformação e com 1,0% de deformação, para as linhas de laser 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm. Podemos visualizar nas figuras o deslocamento da banda G' relativo ao conhecido comportamento dispersivo dessa banda. É possível ver também o desdobramento da banda G na amostra com 1,0% de deformação relativa à quebra de degenerescência, originando duas bandas, que chamamos G^+ e G^- .

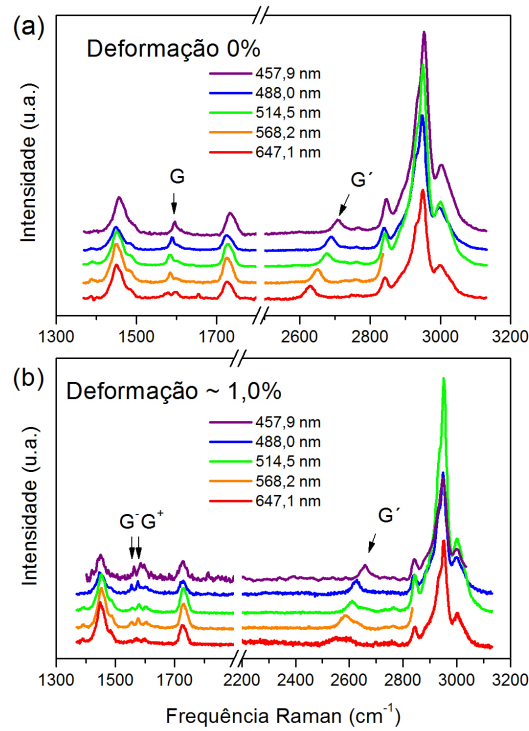


Figura 6.5: Espectros Raman de flocos monocamada sem deformação e com 1,0% de deformação, para as linhas de lasers 457,9nm, 488,0nm, 514,5nm, 568,2nm e 647,1nm.

Após o ajuste dos picos relativos às bandas G^+ , G^- e G' de cada um dos espectros coletados para todas as linhas de laser, fizemos gráficos de; ω_{G^+} , ω_{G^-} e $\omega_{G'}$ em função da deformação, para cada linha de laser mostrado na figura 6.6.

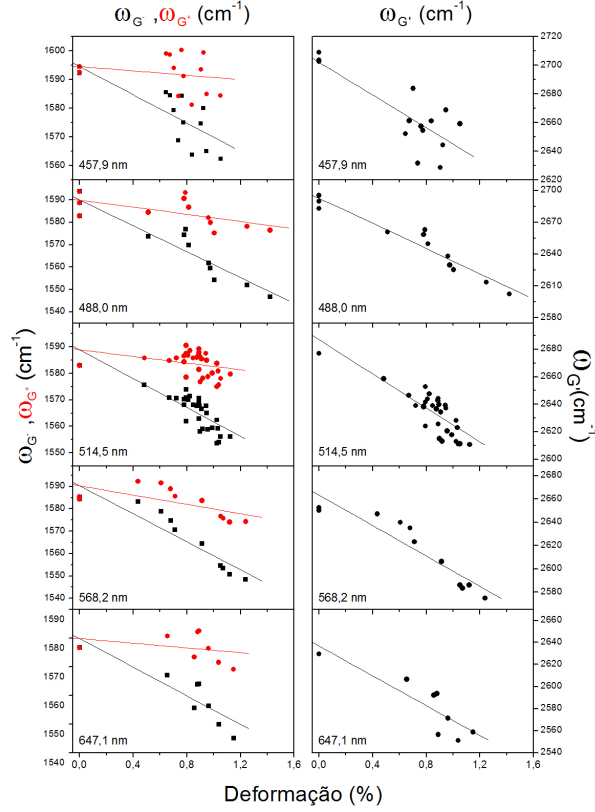


Figura 6.6: ω_{G^+} , ω_{G^-} e $\omega_{G'}$ em função da deformação para as linhas de lasers 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm para o grafeno monocamada.

Como sabemos que a banda G não apresenta comportamento dispersivo, podemos colocar em um mesmo gráfico todos os valores de ω_{G^+} , ω_{G^-} em função da deformação, para todas as linha de laser como pode ser visto na figura 6.7. No gráfico podemos ver os valores relativos aos ajustes lineares de $\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon$ e $\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon$ que são $-30 \text{ cm}^{-1}/\%$ e $-9 \text{ cm}^{-1}/\%$. Valores que dentro do desvio experimental batem perfeitamente com as medidas obtidas em [23] por Mohiuddin *et al.*

O comportamento observado pode ser explicado considerando-se o efeito da deformação uniaxial nos modos ópticos responsáveis pelas bandas G e G' . Resolvendo a equação secular para o modo E_{2g} para grafeno com deformação uniaxial podemos calcular os parâmetros de Grüneisen λ e β de acordo com as equações 4.20 e 4.21, respectivamente. Como feito por Mohiuddin *et al* consideraremos $\nu = 0,33$, pois esse valor corresponde ao caso de contato ideal

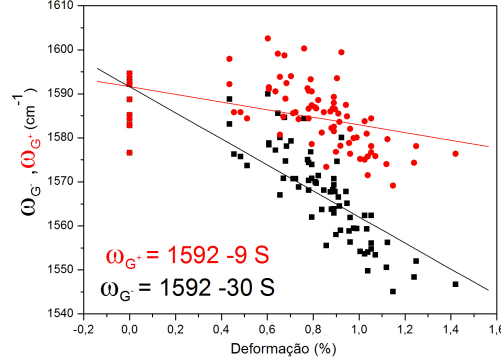


Figura 6.7: ω_{G^+} e ω_{G^-} em função da deformação para as linhas de lasers 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm para o grafeno monocamada.

entre o grafeno e o substrato. Utilizando os ajustes de nossos dados para as bandas ω_{G^+} e ω_{G^-} em função da deformação encontramos $\gamma_{E_{2g}} = 1,8 \pm 0,1$ e $\beta_{E_{2g}} = 1,0 \pm 0,1$.

Calculamos a incerteza relativa aos parâmetros de Grüneisen através do método de incerteza padrão combinada, levando em consideração que λ e β foram calculadas indiretamente a partir das variáveis $\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon$, $\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon$ e de ω_0 que foram obtidas através de medidas experimentais e que por sua vez tem desvios associados. Desvios esses calculados no momento que efetuamos, utilizando o programa ORIGIN, o procedimento de regressão linear e obtivemos os coeficientes angulares e lineares com seus respectivos desvios que são calculados via método de mínimos quadrados. Dessa forma chegamos à:

$$u_c(\lambda) = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial(\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon)}\right)^2 \left(u\left(\frac{\partial\omega_{G^+}}{\partial\epsilon}\right)\right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial(\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon)}\right)^2 \left(u\left(\frac{\partial\omega_{G^-}}{\partial\epsilon}\right)\right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial\omega_0}\right)^2 \left(u(\omega_0)\right)^2 \quad (6.2)$$

$$u_c(\beta) = \left(\frac{\partial\beta}{\partial(\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon)}\right)^2 \left(u\left(\frac{\partial\omega_{G^+}}{\partial\epsilon}\right)\right)^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial(\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon)}\right)^2 \left(u\left(\frac{\partial\omega_{G^-}}{\partial\epsilon}\right)\right)^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial\omega_0}\right)^2 \left(u(\omega_0)\right)^2 \quad (6.3)$$

Dessa forma chegamos à:

$$u_c(\lambda) = \left(2\left(\frac{1}{2\omega_0(1-\nu)}\right)^2 \left(u\left(\frac{\partial\omega_G}{\partial\epsilon}\right)\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon + \partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon}{2(1-\nu)\omega_0^2}\right)\right)^2 (u(\omega_0))^2\right)^{1/2} \quad (6.4)$$

$$u_c(\beta) = \left(2\left(\frac{1}{\omega_0(1+\nu)}\right)^2 \left(u\left(\frac{\partial\omega_G}{\partial\epsilon}\right)\right)^2 + \left(\left(\frac{\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon - \partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon}{(1+\nu)\omega_0^2}\right)\right)^2 (u(\omega_0))^2\right)^{1/2} \quad (6.5)$$

Se utilizarmos esses valores com $\nu = 0, 13$, poderemos encontrar os valores de $\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon$ e $\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon$ relativos à deformação do grafeno isolado, que seriam $-34,1 \text{ cm}^{-1}/\%$ e $-16,3 \text{ cm}^{-1}/\%$.

$$\frac{(\omega_{G^+} - \omega_{G^-})}{20,9} [\%^{-1}] \quad (6.6)$$

Como já tínhamos visto, o pico D é relativo ao chamado modo de respiração, A_{1g} . E para tal simetria e pequenas deformações $\Delta\omega_{A_{1g}}$ é dada apenas pela componente de tensão hidrostática de acordo com a equação 4.28. Para deformação pequena e uniaxial $\Delta\omega_{G'}$ é dada pela equação 4.29. Tendo o deslocamento da banda G podemos encontrar os coeficientes λ e β :

$$\lambda = \frac{\delta\omega_{G^+} + \delta\omega_{G^-}}{2\omega_0(1-\nu)\epsilon} \quad (6.7)$$

$$\beta = \frac{\delta\omega_{G^+} - \delta\omega_{G^-}}{\omega_0(1+\nu)\epsilon} \quad (6.8)$$

Usando os ajustes da figura 6.6, podemos calcular γ_D para cada linha de laser através da fórmula:

$$\gamma = \frac{\delta\omega_{G'}}{-\omega_0(1-\nu)\epsilon} \quad (6.9)$$

Se utilizarmos esse valor com $\nu = 0, 13$, podemos encontrar os valores de deslocamento Raman da banda G' para a deformação do grafeno isolado. Na tabela abaixo temos os valores de ω_{2D}^0 , de $\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon$ relativos aos ajustes experimentais da figura 6.6 e de γ_D .

$\lambda(nm)$	$\omega_{G'}^0(cm^{-1})$	$\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon$	$\gamma_D(cm^{-1}/\%)$	$\Delta\gamma_D(cm^{-1}/\%)$
457,9	2702	-57	3,3	0,4
488,0	2693	-59	3,3	0,3
514,5	2687	-62	3,4	0,4
568,2	2663	-65	3,6	0,4
647,1	2637	-68	4,0	0,6

Se observarmos os valores obtidos para γ_D veremos que estes são diferentes de uma linha de laser para outra. Isso ocorre porque, quando alteramos a energia do laser incidente alteramos as condições de dupla ressonância mudando assim o fônon sondado na medida Raman, cujo vetor de onda é determinado pela distância relativa entre os cones de Dirac, que muda com a variação da energia do laser de excitação. O que nos leva ao desdobramento da banda G' que pode ser visualizada em 6.3. Por outro lado, de acordo com o que vimos em [25], esses resultados também dependem da orientação cristalográfica, e nossas medidas foram feitas em vários flocos, que não necessariamente estão na mesma orientação cristalográfica.

Os desvios associados com γ_D foram calculados de forma análoga aos desvios de β e λ através da fórmula:

$$u_c(\gamma) = \left(\frac{\partial\gamma}{\partial(\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon)}\right)^2 \left(u\left(\frac{\partial\omega_{G'}}{\partial\epsilon}\right)\right)^2 + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\omega_0}\right)^2 \left(u(\omega_0)\right)^2 \quad (6.10)$$

Então:

$$u_c(\gamma) = \left(\left(\frac{1}{\omega_0(1-\nu)}\right)^2 \left(u\left(\frac{\partial\omega_{G'}}{\partial\epsilon}\right)\right)^2 + \left(\frac{\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon}{(1-\nu)\omega_0^2}\right)^2 \left(u(\omega_0)\right)^2\right)^{1/2} \quad (6.11)$$

Observamos que ω_{G^+} e ω_{G^-} apresentam dependência linear em relação a $\omega_{G'}$ como pode ser visto na figura 6.8.

Na tabela abaixo temos os valores de $\partial\omega_{G^-}/\partial\omega_{G'}$ e $\partial\omega_{G^+}/\partial\omega_{G'}$ para cada uma das linhas de laser.

$\lambda(nm)$	$\partial\omega_{G^-}/\partial\omega_{G'}$	$\partial\omega_{G^+}/\partial\omega_{G'}$
457,9	0,69	0,23
488,0	0,50	0,17
514,5	0,43	0,21
568,2	0,47	0,20
647,1	0,29	0,06

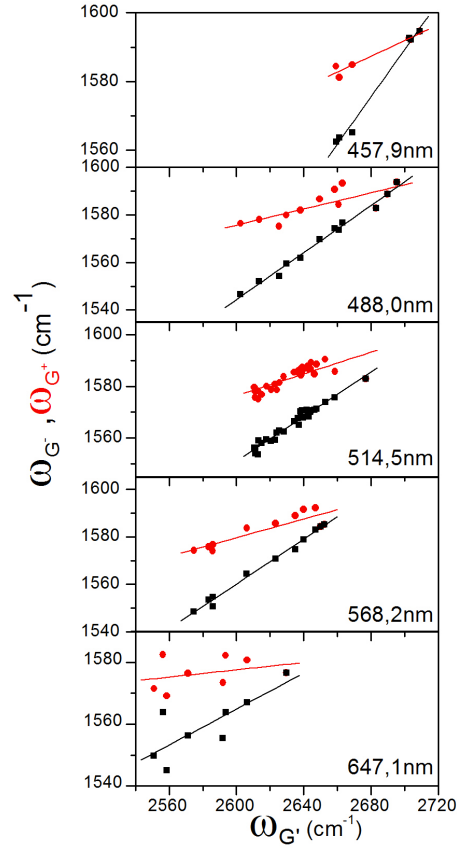


Figura 6.8: ω_{G^+} e ω_{G^-} em função de $\omega_{G'}$, para as linhas de lasers 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm para o grafeno monocamada.

Esse comportamento seria devido a inhomogeneidade da deformação, e também à uma possível inhomogeneidade na distribuição de cargas residuais na amostra.

Decidimos fazer uma normalização de ω_{G^+} e ω_{G^-} em função da deformação usando essa linearidade. Fizemos gráficos de $\omega_{G'}/\omega_{G^+}$ e $\omega_{G'}/\omega_{G^-}$ em função da deformação para cada linha de laser separadamente, como pode ser visto na figura 6.9.

Na tabela abaixo temos os valores de $\partial(\omega_{G'}/\omega_{G^+})/\partial\epsilon$ e $\partial(\omega_{G'}/\omega_{G^-})/\partial\epsilon$ para cada linha de laser.

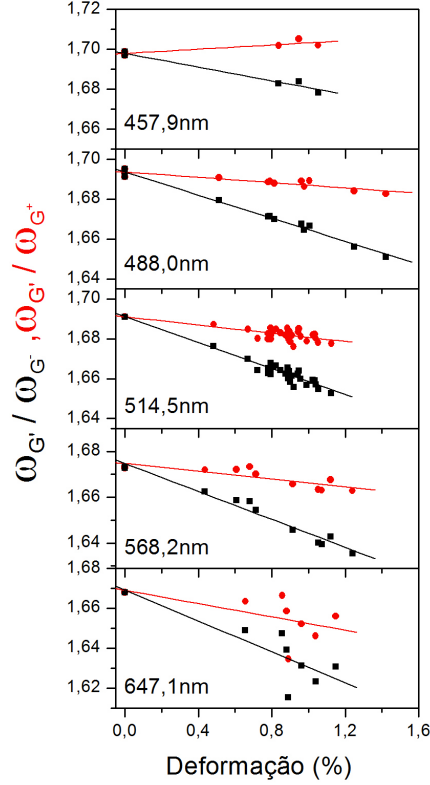


Figura 6.9: $\omega_{G'}/\omega_{G+}$ e $\omega_{G'}/\omega_{G-}$ em função da deformação para as linhas de lasers 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm.

$\lambda(\text{nm})$	$\partial(\omega_{G'}/\omega_{G+})/\partial\epsilon(\%^{-1})$	$\partial(\omega_{G'}/\omega_{G-})/\partial\epsilon(\%^{-1})$
457,9	-0,005	-0,017
488,0	-0,0066	-0,0289
514,5	-0,001	-0,033
568,2	-0,008	-0,031
647,1	-0,02	-0,04

Percebemos que a normalização para os valores obtidos com as linhas 488,0 nm, 514,5 nm e 568,2 nm funcionou perfeitamente diminuindo a dispersão dos pontos e fazendo com que estes apresentassem um comportamento mais linear. Porém, para as linhas de laser 457,9 nm e 647,1 nm esta normalização não funcionou tão bem. Uma possível explicação é o fato de essas

linhas serem as mais distantes da linha central, 514,5 nm. Isso faz com que os espectros apresentem muito ruído o que por sua vez, acaba prejudicando o ajuste dos espectros e como consequência a análise de dados.

Tentamos fazer uma normalização de forma que pudéssemos colocar todos os dados relativos às bandas ω_{G^+} , ω_{G^-} normalizados em um mesmo gráfico. Como a normalização efetuada dependia da energia do laser dividimos por E_{laser} e subtraímos uma constante de cada uma delas. Como para as linhas 457,9 nm e 647,1 nm a normalização não funcionou tão bem colocamos neste gráfico apenas as linhas 488,0 nm, 514,5 nm e 568,2 nm.

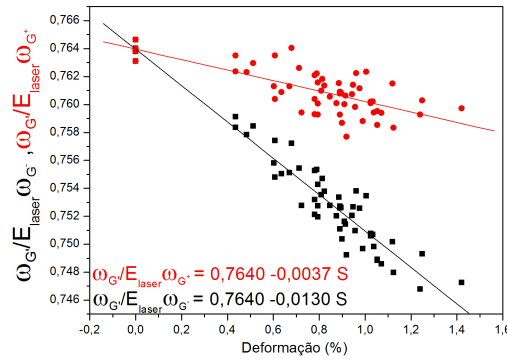


Figura 6.10: $\omega_{G^+}/E_{laser}\omega_{G^+}$ e $\omega_{G^+}/E_{laser}\omega_{G^-}$ em função da deformação para as linhas de lasers 488,0 nm, 514,5 nm e 568,2 nm.

Dessa forma obtivemos $\partial(\omega_{G^+}/\omega_{G^+}E_{laser})/\partial\epsilon$ e $\partial(\omega_{G^+}/\omega_{G^-}E_{laser})/\partial\epsilon$ iguais à $-0,0037 eV\%^{-1}$ e $-0,0130 eV\%^{-1}$, respectivamente.

6.2.1 Dependência da Velocidade de Fermi com a Deformação

Como nossas amostras apresentam uma distribuição não homogênea de deformações, utilizamos a distância entre as bandas G^+ e G^- como parâmetro para calcular a deformação, de forma que, não necessariamente tínhamos a mesma deformação, por exemplo, 1,0% para todas as linhas de laser. Na figura 6.11 podemos ver ω_{G^+} em função da energia do laser para as deformações 0%, 0,8% e 1,0%. Para estes valores de deformação tínhamos o mesmo valor de ω_{G^+} para todas as linhas de laser.

Sabemos que:

$$E_{laser} \approx 2\hbar v_F k, \quad (6.12)$$

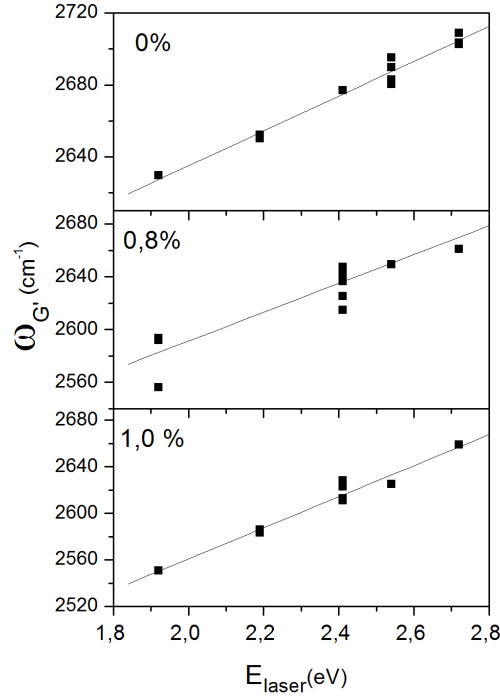


Figura 6.11: $\omega_{G'}$ em função da energia do laser para as deformações 0%, 0,8% e 1,0%.

onde v_F é a velocidade de Fermi e k é o momento do elétron. E sabemos também, que:

$$k = \frac{q}{2}, \quad (6.13)$$

onde q é o momento do fônon. Assim:

$$E_{laser} = \hbar v_F q \Rightarrow \frac{dq}{dE_{laser}} = \frac{1}{\hbar v_F} \quad (6.14)$$

Sabemos também que próximo ao ponto K do grafeno, a dispersão de fônons é uma função linear de q , de forma que podemos escrever:

$$\omega_{TO} = \alpha + \beta q. \quad (6.15)$$

Sabemos que $\omega_{G'} = 2\omega_{TO}$ e $\beta = v_{TO}$, assim temos:

$$\omega_{G'} = 2\alpha + 2v_{TO}q, \quad (6.16)$$

onde v_{TO} é a velocidade do fônon TO próximo ao ponto de Dirac do grafeno. Logo:

$$\frac{d\omega_{G'}}{dq} = 2v_{TO}. \quad (6.17)$$

Podemos escrever:

$$\frac{d\omega_{G'}}{dE_{laser}} = \frac{d\omega_{G'}}{dq} \frac{dq}{dE_{laser}} \Rightarrow \frac{d\omega_{G'}}{dE_{laser}} = \frac{2v_{iTO}}{\hbar v_F} \quad (6.18)$$

Fizemos assim um gráfico de $d\omega_{G'}/dE_{laser}$ em função da deformação, como mostrado na figura 6.12. Devido à inhomogeneidade da deformação, obtivemos apenas três pontos que mostram uma tendência do comportamento deste parâmetro.

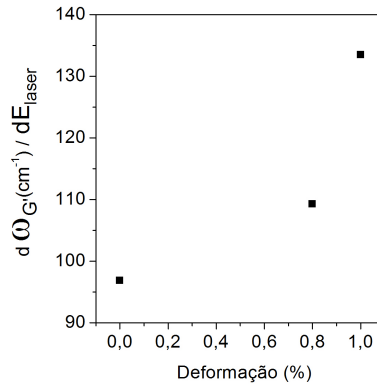


Figura 6.12: $d\omega_{G'}/dE_{laser}$ em função da deformação para o grafeno monocamada.

6.2.2 Análise Semi-Experimental da Dependência da Velocidade de Fermi com a Deformação

Nossas amostras apresentaram uma distribuição não homogênea de deformações. Quando ajustamos os dados experimentais de $\omega_{G'}$ em função da deformação para cada linha de laser obtivemos retas da forma:

$$\omega_{G'} = \omega_{G'}^0 + \frac{\partial\omega_{G'}}{\partial S} S, \quad (6.19)$$

onde S é a deformação, $\omega_{G'}$ é a posição em que a reta corta o eixo y e $\partial\omega_{G'}/\partial S$ é a inclinação dessa reta e estes são parâmetros distintos de uma linha de laser para outra. Utilizando esses parâmetros calculamos os valores de $\omega_{G'}$ para as deformações 0%, 0,2%, 0,6%, 0,8%, 1,0% e 1,2%, para cada linha de laser, como podemos ver na figura 6.13.

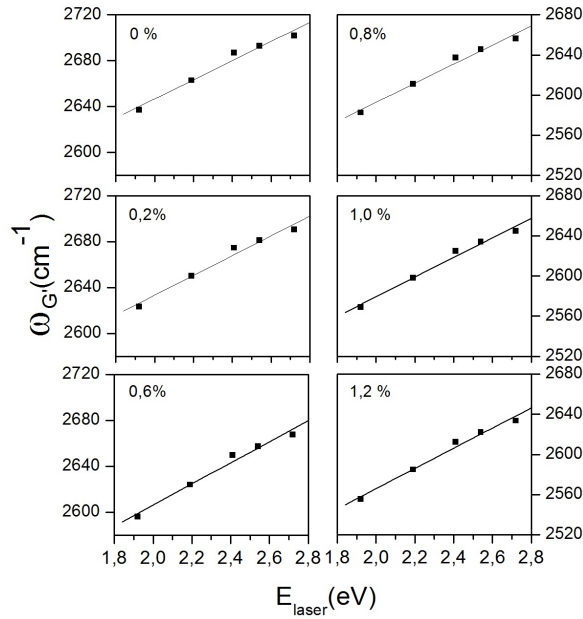


Figura 6.13: $\omega_{G'}$ em função da energia do laser para as deformações 0%, 0,2%, 0,6%, 0,8%, 1,0% e 1,2%.

Para o grafeno monocamada podemos escrever:

$$\frac{d\omega_{G'}}{dE_{laser}} = \frac{2v_{iTO}}{\hbar v_F}. \quad (6.20)$$

Se fizermos um gráfico $d\omega/dE_{laser}$ em função da deformação obteremos informação de como a razão entre a velocidade de Fermi e a do fônon iTO se alteram com a deformação. Na figura 6.14 podemos ver o gráfico $d\omega/dE_{laser}$ em função da deformação para o grafeno monocamada.

Se considerarmos que a velocidade do fônon TO , v_{TO} , não se altera concluímos que, a medida que aplicamos deformação no grafeno monocamada a velocidade de Fermi, $v_F(S)$, diminui com o aumento da deformação. Considerando as proximidades do ponto K do grafeno como um cone, quando deformamos o grafeno sua estrutura eletrônica se deforma de tal forma que

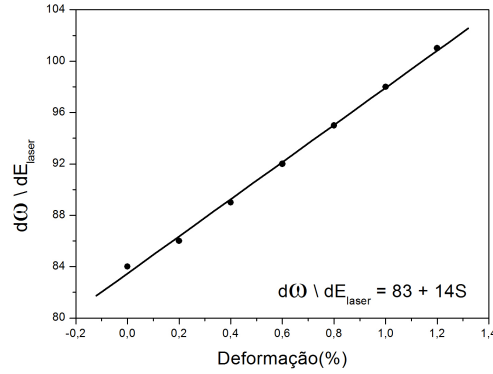


Figura 6.14: $d\omega / dE_{laser}$ em função da deformação para o grafeno monocamada.

uma seção reta desse cone que antes era circular se torna elíptica. Como a velocidade de Fermi é definida como a inclinação da curva de dispersão de elétrons chegamos à conclusão que à medida que deformamos o grafeno, a velocidade de Fermi dos elétrons selecionados pelas condições de dupla ressonância diminui com o aumento da deformação.

6.3 Grafeno Bicamada

Nos flocos bicamada, efetuamos as mesmas medidas Raman em função da deformação. Na figura 6.15 podemos ver espectros do grafeno bicamada com várias deformações entre 0% e 0,64% para a linha de laser de 514,5 nm. Podemos ver a separação da banda G , nas componentes, G^+ e G^- devido à quebra de degenerescência do modo duplamente degenerado E_{2g} , conforme visto para o grafeno monocamada. De acordo com [5], a banda G' do grafeno bicamada é ajustada com quatro Lorentzianas. Podemos ver também o alargamento da banda G' com a deformação. Além de esta banda ser naturalmente mais larga ela é muito sensível à perturbações às estruturas eletrônica e vibracional do grafeno. Outros motivos para tal alargamento seria uma separação que poderia ter ocorrido devido ao fato do movimento relativo dos cones de Dirac alterar o vetor de onda do fônon. Neste estudo fizemos os ajustes levando em conta apenas posição média dessa banda, para analisarmos seu comportamento de forma mais geral.

A figura 6.15 mostra os espectros Raman de flocos bicamada sem deformação e com 0,6% de deformação, para as linhas de laser 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm. Podemos visualizar o deslocamento da

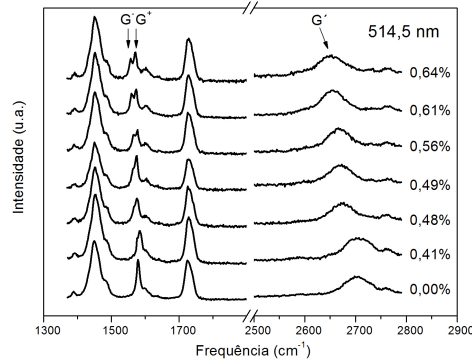


Figura 6.15: Espectros Raman do grafeno bicamada com a linha da laser 514,5 nm entre 0% e 0,64% de deformação.

banda G' relativo ao conhecido comportamento dispersivo dessa banda, assim como à separação da banda G , relativa à quebra de degenerescência, como ocorreu com os flocos monocamada.

Após o ajuste dos picos relativos às bandas G^- , G^+ e à posição média da banda G' de cada um dos espectros coletados para todas as linhas de laser, fizemos um gráfico de ω_{G^+} , ω_{G^-} e $\omega_{G'}$ em função da deformação, para cada linha de laser. Na figura 6.17 podemos ver ω_{G^+} , ω_{G^-} e $\omega_{G'}$ em função da deformação para as linhas de laser 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm.

Na tabela abaixo temos os valores de $\omega_{G'}^0$, e de $\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon$ relativos aos ajustes experimentais da figura 6.17, de γ_D .

$\lambda(\text{nm})$	$\omega_{G'}^0(\text{cm}^{-1})$	$\partial\omega_{G'}/\partial\epsilon(\text{cm}^{-1}/\%)$	$\gamma_D(\text{cm}^{-1}/\%)$	$\Delta\gamma_D(\text{cm}^{-1}/\%)$
457,9	2737	-52	2,8	0,2
488,0	2715	-51	2,8	0,2
514,5	2707	-45	2,5	0,1
568,2	2683	-58	3,4	0,3
647,1	2647	-27	1,7	0,3

Para o calculo dos desvios dos parâmetros usamos as mesmas fórmulas que foram utilizadas para o grafeno monocamada. Vale ressaltar que os valores calculados para γ_D são apenas aproximações uma vez que para fazer

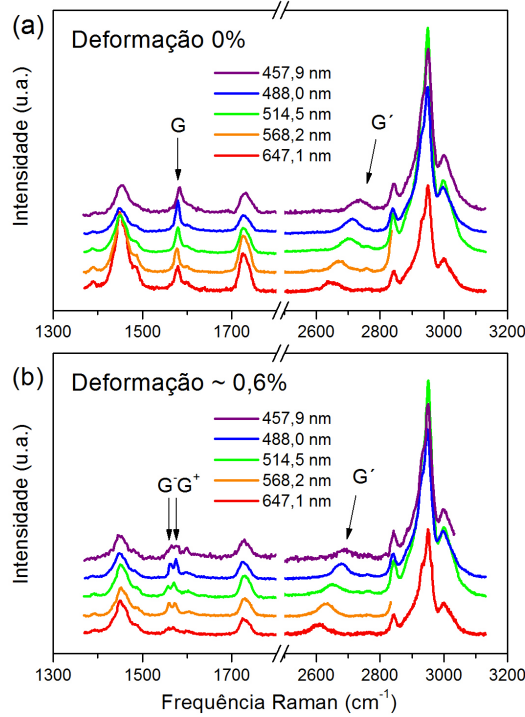


Figura 6.16: Espectros Raman de flocos bicamada sem deformação e com aproximadamente 0,6% de deformação para as linhas de lasers 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm.

os cálculos utilizamos o valor médio da banda G' que, no caso do grafeno bicamada, se divide em quatro bandas.

Como a banda G não apresenta comportamento dispersivo, podemos colocar em um mesmo gráfico todos os valores de ω_{G^+} , ω_{G^-} em função da deformação para todas as linha de laser, como pode ser visto na figura 6.18. Neste gráfico, os valores relativos aos ajustes lineares de $\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon$ e $\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon$ são $-31 \text{ cm}^{-1}/\%$ e $-10 \text{ cm}^{-1}/\%$, respectivamente. Com esses valores podemos calcular os parâmetros de Grüneien; $\gamma_{E_{2g}} = 1,93 \pm 0,07$ e $\beta_{E_{2g}} = 1,00 \pm 0,07$. Se utilizarmos esses valores com $\nu = 0,13$, poderemos encontrar os valores de $\partial\omega_{G^-}/\partial\epsilon$ e $\partial\omega_{G^+}/\partial\epsilon$ relativos à deformação do grafeno isolado, que seriam $-35,5 \text{ cm}^{-1}/\%$ e $-17,6 \text{ cm}^{-1}/\%$, respectivamente.

Observamos uma tendência de comportamento linear na relação entre

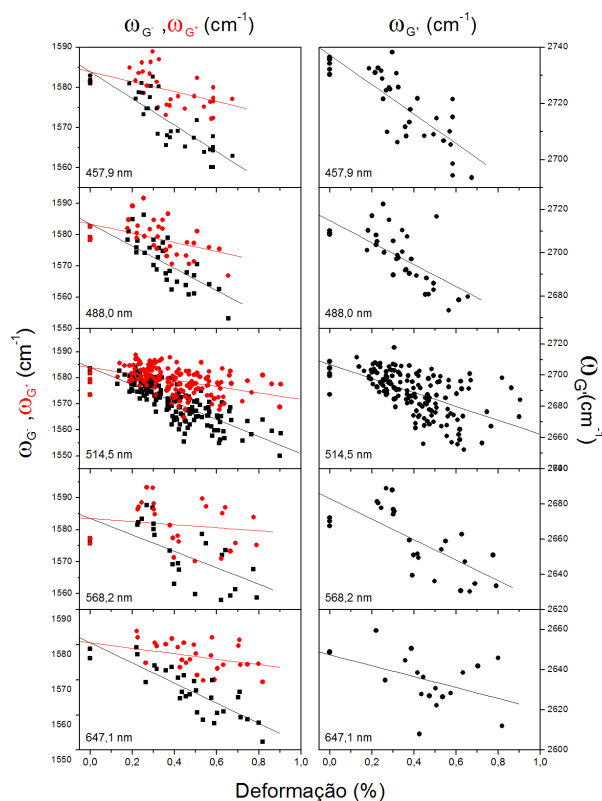


Figura 6.17: ω_{G^+} , ω_{G^-} e $\omega_{G'}$ em função da deformação para as linhas de laser 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm.

ω_{G^+} , ω_{G^-} em relação a $\omega_{G'}$ como para o grafeno bicamada, no entanto essa relação não era tão evidente como no caso do grafeno monocamada. Os pontos ficavam dispersos, e interpretamos este resultado como consequência do fato de estarmos fazendo uma análise da posição média de uma banda que na verdade contém quatro picos. Uma vez que a relação não era tão linear, a correção que fizemos para o monocamada não ficou tão boa para o bicamada, por essa razão não mostramos este gráfico nesta dissertação.

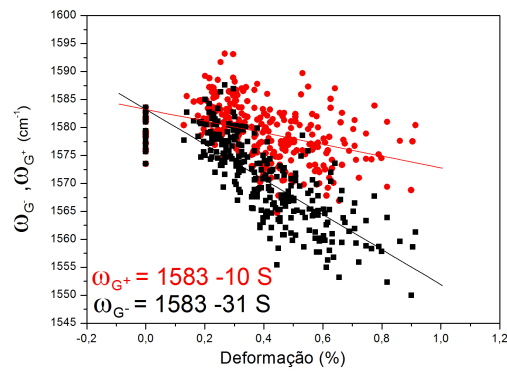


Figura 6.18: ω_{G^+} e ω_{G^-} em função da deformação para as linhas de lasers 457,9 nm, 488,0 nm, 514,5 nm, 568,2 nm e 647,1 nm.

Capítulo 7

Conclusão

Nesta dissertação aplicamos a técnica experimental de espectroscopia Raman Ressonante ao estudo de amostras de grafeno monocamada e bicamada sujeitas à deformação uniaxial. Fizemos uma revisão bibliográfica acerca das propriedades do grafeno relevantes para o melhor entendimento deste trabalho. Revisamos também os aspectos teóricos do espalhamento Raman e como este é propício para o estudo dos modos de vibração em um cristal tal como o grafeno. Mostramos resultados de espectroscopia Raman ressonante em grafeno e aprendemos como é possível através desta técnica obter informações sobre as estruturas vibracional e eletrônica do grafeno.

Em nossos resultados vimos que a banda G se desdobra em dois picos G^+ e G^- e que quanto maior a deformação, maior é a distância entre esses picos tanto para o grafeno monocamada quanto para o bicamada. Observamos o comportamento dispersivo da banda G' com a energia do laser, pois, como se trata de um processo de espalhamento Raman ressonante em grafeno, à cada linha de laser que incidíamos sobre a amostra, fônons distintos satisfaziam às condições do processo de dupla ressonância. No caso do grafeno bicamada, fizemos uma análise mais qualitativa, analisando apenas a posição média da banda G' . Observamos também, em vários espectros, a banda G' se desdobrando em mais componentes como era previsto pelo referêcia [25]. Porém, não fizemos uma análise das mesmas, pois sabíamos que estas bandas tinham forte dependência com a orientação cristalográfica do grafeno e, como medimos em vários flocos distintos e estes não necessariamente estavam na mesma orientação, essa análise não faria sentido. Para um floco monocamada específico analisamos como a intensidade dos picos G^+ e G^- variava à medida que girávamos a polarização da luz incidente com relação ao eixo em que foi aplicada a deformação. Como esses modos são perpendiculares vimos claramente que, a medida que uma das intensidades aumentava, a outra diminuía e vice-versa, mostrando a polarização da luz como uma forma de

selecionar os fônons que participam do processo de espalhamento Raman.

Analizamos também, como a inclinação da reta que descreve a dependência da frequência da banda G' em função da energia do laser muda com a deformação. Essa derivada é uma informação de como a inclinação da curva de dispersão de elétrons varia à medida que aplicamos deformação. Assim, se considerarmos que a velocidade do fônon TO, v_{TO} , não se altera concluimos que à medida que aplicamos deformação no grafeno monocamada a velocidade de Fermi, $v_F(S)$, diminui com o aumento da deformação. Considerando as proximidades do ponto K do grafeno como um cone, quando deformamos o grafeno sua estrutura eletrônica se deforma de tal forma que uma seção reta desse cone que antes era circular se torna elíptica. Como a velocidade de Fermi é definida como a inclinação da curva de dispersão de elétrons chegamos à conclusão que, à medida que deformamos o grafeno, a velocidade de Fermi dos elétrons selecionados pelas condições de dupla ressonância diminui.

No futuro seria interessante estudar amostras de grafeno em uma mesma orientação cristalográfica, analisando a dependência com o ângulo entre a polarização da luz incidente e o eixo em que foi aplicado deformação. Estudar a separação da banda G' e sua dependência com a orientação cristalográfica. E fazer um experimento em conjunto com a teoria acerca do que se deve esperar da velocidade de Fermi.

Apêndice A

Apêndice

A.1 Análise Semi-Experimental da Dependência da Velocidade de Fermi com a Deformação do Grafeno Bicamada

Utilizando a mesma metodologia que usamos para os dados dos flocos monocamada, ou seja, através dos parâmetros das retas que foram ajustadas aos dados experimentais, de $\omega_{G'}$ em função da deformação, calculamos os valores de $\omega_{G'}$ para as deformações 0%, 0,2%, 0,6%, 0,8%, 1,0% e 1,2%, para cada linha de laser. Na figura A.1, podemos ver $\omega_{G'}$ em função da energia do laser para as deformações 0%, 0,2%, 0,6%, 0,8%, 1,0% e 1,2%.

Para o grafeno monocamada fizemos aproximações baseados no formato da dispersão eletrônica que nos levaram à concluir que $d\omega/dE_{laser}$ em função da deformação nos dá informação de como a razão entre a velocidade de Fermi e a do fônon iTO se altera com a deformação. Porém para o grafeno bicamada não podemos afirmar o mesmo, uma vez que a banda G' é composta de quatro picos, e a dispersão eletrônica não é linear nas proximidades do ponto de Dirac. Na figura A.2 podemos ver o gráfico $d\omega/dE_{laser}$ em função da deformação para o grafeno bicamada.

Dessa forma concluímos que a medida que aplicamos deformação no grafeno bicamada, a inclinação da curva de dispersão $E(k)$ aumenta com o aumento da deformação. Considerando as proximidades do ponto K do grafeno bicamada como dois paraboloides concêntricos, quando o deformamos sua estrutura eletrônica se deforma, a inclinação da curva de dispersão de elétrons aumenta. Acreditamos que o fato desse variação ser oposta no grafeno monocamada e bicamada se deve à diferença entre as estruturas eletrônicas, que acabam respondendo de formas distintas à deformação.

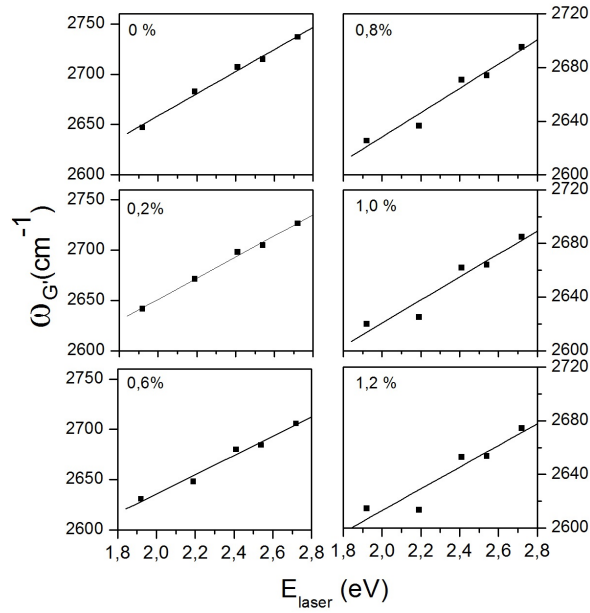


Figura A.1: $\omega_{G'}$ em função da energia do laser, para as deformações 0%, 0,2%, 0,6%, 0,8%, 1,0% e 1,2%.

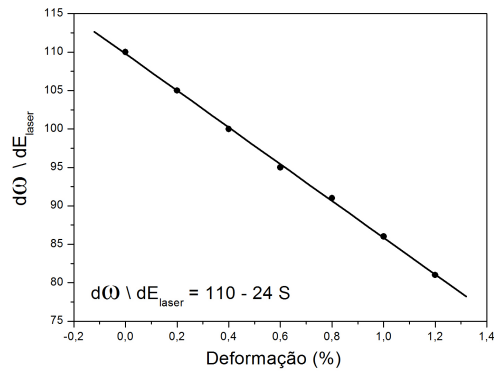


Figura A.2: Inclinação das retas de G' em função de E_{laser} em função da deformação para o grafeno bicamada.

Bibliografia

- [1] G. M. Guimarães, “Não-localidade em Sistemas Quânticos,” *Dissertação de Mestrado* (2012).
- [2] A. K. Geim e K. S. Novoselov, “The Rise of Graphene,” *Nature* (2007).
- [3] D. C. Elias, “Estudo das propriedades de transporte elétrico de grafeno e de grafeno hidrogenado,” *Tese de Doutorado* (2009).
- [4] G. Industries, “Graphene on Si/SiO₂,” <http://grapheneindustries.com> (2013).
- [5] L. M. Moreira, “Raman Spectroscopy of Graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions,” *Tese de Doutorado* (2009).
- [6] J. C. Charlier, P. C. Eklund, J. Zhu, e A. C. Ferrari, “Electron and Phonon properties of graphene: Their relationship with carbon nanotubes,” *Springer series on topics in Appl. Phys.* (2008).
- [7] D. L. Mafra, “Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman,” *Dissertação de Mestrado* (2008).
- [8] A. Jairo, R. Saito, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus, “Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems,” *Livro* (2000).
- [9] L. M. Malard, M. H. D. Guimarães, D. L. Mafra, M. S. C. Mazzone, e A. Jairo, “Group-theory analysis of electrons and phonons in N-layer graphene systems,” *Phys. Rev. L* (2009).
- [10] R. Saito, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus, “Physical Properties of Carbon Nanotubes,” *Imperial College Press* (1998).
- [11] G. G. Samsonidze, E. B. Barros, R. Saito, J. Jiang, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus, “Electron-phonon coupling mechanism in two-dimensional graphite and single-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B* (2007).

- [12] N. v. Popov e P. Lambim, “Radius and chirality dependence of the radial breathing mode and the G-band phonon modes of single-walled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B* (2006).
- [13] A. P. G. Pereira, “Estudo da Interação Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante,” *Dissertação de Mestrado* (2009).
- [14] C. F. Leite, “Investigação Micro-Raman de Nanotubos de Carbono Alinhados,” *Dissertação de Mestrado* (2001).
- [15] G. M. Guimarães, M. C. Tavares, C. Fantini, e M. A. Pimenta, “Espectroscopia Raman,” *Roteiro da Prática de Espectroscopia Raman* (2008).
- [16] A. Jairo, M. S. S. Dantas, e M. A. Pimenta, “Espectroscopia Raman,” *Roteiro da Prática de Espectroscopia Raman* (2000).
- [17] M. Lazzeri, C. Attaccalite, e F. Mauri, “Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite,” *Phys. Rev. B* (2008).
- [18] R. Saito, A. Jairo, A. G. S. Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, e M. A. Pimenta, “Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering,” *Phys. Rev. L* (2002).
- [19] R. Saito, A. Gruneis, G. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. Jairo, L. G. Cançado, C. Fantini, M. A. Pimenta, e A. G. S. Filho, “Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes,” *New Journal of Physics* (2003).
- [20] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jairo, L. O. Ladeira, A. Gruneis, A. G. S. Filho, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus, “Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite,” *Phys. Rev. B* (2002).
- [21] R. Saito, A. Gruneis, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, , A. Jairo, A. G. S. Filho, G. Dresselhaus, e M. S. Dresselhaus, “Double Resonance Raman Spectra in Disordered Graphite and Single Wall Carbon Nanotubes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 387, 287-296* (2002).
- [22] D. L. Mafra, G. Sansonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, e M. A. Pimenta, “Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering,” *Phys. Rev. B* (2007).

- [23] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, e A. C. Ferrari, “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen parameters, and sample orientation,” *Physical Review B* *79*, 205433 (2009).
- [24] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, e J. Hone, “Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy,” *PNAS vol. 106 no. 18* (2009).
- [25] D. Yoon, Y.-W. Son, e H. Cheong, “Strain-Dependent Splitting of the Double Resonance Raman Scattering Band in Graphene,” *Physical Review Letters* *106*, 155502 (2011).
- [26] V. M. Pereira, R. M. Ribeiro, N. M. R. Peres, e A. H. C. Neto, “Optical Properties of Strained Graphene,” *P-4710-057* (2010).
- [27] L. de Moura Guimarães, “Perfis de espalhamento Raman Ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmemente enriquecidos,” *Tese de Doutorado* (2011).