
Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac
do grafeno por espalhamento Raman

Daniela Lopes Mafra

Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman

Daniela Lopes Mafra

Orientador: Marcos Assunção Pimenta

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciências – Física**.

Belo Horizonte

Julho de 2008

*"Aos meu pais Sérgio e Quita
e ao meu irmão Hugo"*

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	x
1 Introdução	1
2 O Grafeno	5
2.1 Estrutura Cristalina	5
2.2 Teoria de Grupos em Grafeno	7
2.3 Estrutura Eletrônica	10
2.4 Dispersão de Fônons	13
3 Dupla Ressonância em Grafeno	18
3.1 Espalhamento Raman de primeira ordem	18
3.2 Espalhamento Raman com dupla ressonância	21
3.3 Regras de Seleção para o espalhamento Raman com Dupla Ressonância	24
3.3.1 Efeitos de interferência destrutiva	25
3.3.2 Seleção por teoria de grupos	28
3.3.3 Matriz de espalhamento elétron-fônon e densidade de estados	30
4 Resultados e Discussão	34
4.1 Detalhes Experimentais	34
4.2 Medidas de Espalhamento Raman	37

SUMÁRIO vi

5 Conclusão	44
A Tabelas de Caracteres	46
Lista de Figuras	49
Lista de Tabelas	53
Referências Bibliográficas	54

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais, Sérgio e Quita, pelo apoio e confiança desde quando comecei o curso de física e por todo carinho e amor que me deram, sempre. Ao meu irmão Hugo pela diversão que é estar ao seu lado. À toda família, incluindo tios, primos e avós, por acreditarem em mim.

Ao Marquim, que sempre foi um ótimo orientador e amigo, por me abrir as portas do laboratório e por me ensinar a ser um pesquisador. Que algum dia eu possa ser competente como ele.

Ao Ado, um exemplo como pessoa e profissional, por estar sempre presente, pelas discussões, por tudo que me ensinou e, principalmente, por aumentar o meu repertório musical com belas músicas.

À Nuna, Freire e Gil, por serem amigos especiais mesmo à distância e pelas distrações em horas impróprias. Vocês fazem muita falta.

Às meninas da física. Às primeiras amigas, Ive, Jú e Paulinha, pela ótima amizade desde os primeiros dias do curso, e, juntamente com as posteriores amigas, Camilly, Lili, Ana Paula, Rosa, Clara, Monquinha e Bruna, por me ouvirem e pela força em momentos difíceis. Pelas fofocas, bagunças, desabafos e uma lista infinitas de coisas.

Ao Marquinhos, pelos momentos de paciência e de apoio, dicas, incentivos, ensinamentos. Pelos infinitos momentos de felicidade e pelo conforto que sempre me deu estando ao meu lado. "In my life I love you more".

Aos amigos do laboratório, Xubaka, Ana Paula, Paulonho, Indhira, Gusta, Jaque, Dan e Luciano, pelas discussões, brincadeiras, galhos quebrados e festas no ap.

Ao Dan, Jujubas, Elmo e Plentz pelas amostras de grafeno.

Ao Dudu por me ensinar quântica.

Aos amigos da física por todas as coisas estúpidas que já fizemos juntos.

À Capes pela bolsa concedida e às outras agências de financiamento, CNPq, FAPEMIG, Rede de Nanotubos e Instituto do Milênio.

Resumo

A relação de dispersão de fônons é uma das propriedades físicas mais fundamentais de um sólido. Nesse trabalho, a espectroscopia Raman com dupla ressonância foi usada para determinar a dispersão dos ramos de fônons longitudinal acústico (LA) e transversal óptico no plano (iTO) próxima ao ponto de Dirac (ponto K da zona de Brillouin) de uma mostra de grafeno através da análise da dispersão de duas bandas de segunda ordem originadas de um processo inter-vale: a banda G' e a banda G^* . A banda G' , em aproximadamente 2700 cm^{-1} , envolve dois fônons do ramo iTO com vetor de onda $q \approx 2k$, onde q e k são os vetores de onda do fônons e do elétron, respectivamente, medidos a partir do ponto K. Já a banda G^* , em aproximadamente 2450 cm^{-1} , também vem de dois fônons com $q \approx 2k$, porém um do ramo iTO e o outro do LA. Portanto, a frequência dos fônons LA e iTO podem ser obtidas a partir da medida da frequência dessas duas bandas. Os resultados experimentais foram comparados com aqueles para o grafite turbostrático e também com diferentes relações de dispersão de fônons calculadas teoricamente. Além disso, também é mostrado que as velocidades dos fônons envolvidos nesse processo Raman com dupla ressonância são dadas por $v_{LA} = 7.70 \times 10^{-3}v_F$ e $v_{TO} = 5.47 \times 10^{-3}v_F$, onde v_f é a velocidade de Fermi dos elétrons na proximidade do ponto de Dirac.

Abstract

Phonon dispersion relation is a fundamental physical property of a solid. In this work, the double resonance Raman spectroscopy was used to determine the dispersion of the longitudinal acoustic (LA) and in-plane transverse optic (iTO) phonon branches near the Dirac K point of monolayer graphene from the analysis of the dispersion of two second-order Raman bands that come from an intervalley process: the G' and G^* bands. The G' peak, about 2700 cm^{-1} , comes from a process involving two iTO phonons with wavevector $q \approx 2k$, where q and k are the phonon and electron wavevector, respectively, measured from the K point. The G^* band, about 2450 cm^{-1} , also is explained by two $q \approx 2k$ phonons, but involving one iTO and one LA phonon. Therefore, dispersion of the the LA and iTO phonon frequencies can be obtained from the laser energy dependence of frequency of these two bands. The experimental results were compared with those for turbostratic graphite and also with distinct theoreticals phonon dispersion relations. Moreover, it is shown that the velocities of the phonons involved in the double resonance Raman process are given by $v_{LA} = 7.70 \times 10^{-3}v_F$ and $v_{TO} = 5.47 \times 10^{-3}v_F$, where v_F is the Fermi velocity of the electrons near the Dirac point.

Capítulo 1

Introdução

A mais de quarenta anos atrás, Mermin [1] demonstrou que cristais estritamente bi-dimensionais não são estáveis termodinamicamente. Porém, em 2004 Novoselov *et al.* observaram pela primeira vez o grafeno [2], produzido através de uma esfoliação mecânica do grafite. A observação do grafeno foi possível depositando-o em um substrato de silício com 300 nm de óxido de silício no topo. Por causa da diferença do caminho óptico entre a região com e sem grafeno, a condição de interferência óptica muda e o grafeno pode ser facilmente identificado no microscópio óptico pela diferença de contraste entre a amostra e o substrato. Além disso, diferentes números de camadas do grafeno vão aparecer em cores diferentes no microscópio óptico.

O grafeno é formado por uma camada única de átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 que se apresentam estruturados na forma de hexágonos. O grafeno já foi estudado teoricamente durante vários anos antes de sua observação, sendo usado para descrever as propriedades de diversos outros materiais de carbono, como grafite, fulerenos e nanotubos de carbono. O grafite consiste de várias folhas de grafeno empilhadas e ligadas umas as outras por interação do tipo van der Waals. Já os nanotubos de carbono podem ser vistos como a folha de grafeno enrolada, com um diâmetro na escala de poucos nanômetros. Como todos esses materiais foram observados antes do grafeno, e pela presença de ligações incompletas (*dangling bonds*) nas bordas da folha do grafeno não existentes nas estruturas curvas como nanotubos e

fulerenos, sua existência não era esperada. Porém, hoje já é possível produzir o grafeno com várias técnicas diferentes, como clivagem mecânica [2,3], crescimento epitaxial [4,5], deposição química na fase vapor [6] e esfoliação química [7,8].

A observação do grafeno abriu a oportunidade para o estudo experimental de suas propriedades. Os primeiros efeitos interessantes foram observados na área de transporte elétrico através da aplicação de tensão de porta e campo magnético em dispositivos do tipo transistores de efeito de campo à base de grafeno. Por causa da degenerescência elétron-buraco no ponto de Dirac, o efeito Hall quântico no grafeno apresenta platôs que aparecem em números semi-inteiros [3,9], ao invés de aparecerem em números inteiros como em um sistema bi-dimensional "convencional". Além disso, o grafeno apresenta transporte balístico mesmo à temperatura ambiente, pois, devido à alta qualidade cristalina, o livre caminho médio dos portadores pode chegar a centenas de nanômetros [2,10], e sua condutividade nunca é menor do que um valor mínimo, que corresponde a um *quantum* de condutância, mesmo quando a concentração de portadores tende a zero [9].

Próximo ao ponto K (ponto de Dirac) do grafeno, os portadores se comportam como partículas relativísticas e obedecem ao Hamiltoniano de Dirac, porém com a velocidade de Fermi ($v_f \approx 10^6 m/s$) do grafeno substituindo a velocidade da luz. Como a dispersão eletrônica é linear perto desse ponto, os portadores são caracterizados como férmions de Dirac [9], que podem ser vistos como elétrons (buracos) em que a massa de repouso é nula.

Muitos estudos também foram feitos em amostras dopadas [11–13]. A dopagem pode ser feita com algum elemento químico ou pode ser induzida do tipo *n* ou *p* aplicando-se no transistor de grafeno uma tensão de porta negativa ou positiva, respectivamente.

Todas essas propriedades e a estabilidade química e mecânica levam à tentativas de inserir esse material no mercado tecnológico e o torna um material promissor para aplicação em dispositivos em escala nanométrica, tais como sensores de gás de alta sensibilidade [14] e transistores de efeito de campo [2,10]. Como o acoplamento spin-órbita é fraco e por não haver interação hiperfina no grafeno, existe um tempo grande de coerência entre os spins dos elétrons, o que faz com que o grafeno também seja um candidato

promissor para o uso em spintrônica [15].

Uma das chaves fundamentais para o estudo e aplicação do grafeno é a habilidade de identificar e caracterizar esse material. A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva, rápida, simples e fornece informações estrutural, eletrônica e vibracional. De fato, a maioria dos trabalhos publicados todos os anos sobre materiais de carbono apresentam pelo menos um espectro Raman [16]. O espectro Raman do grafeno apresenta algumas bandas cuja forma, intensidade, largura meia altura (FWHM) e posição fornecem informações únicas do sistema. A dispersão especial dos elétrons π perto do ponto de Dirac no grafeno é a razão fundamental para que o espalhamento Raman seja sempre ressonante, já que dois estados eletrônicos reais podem sempre ser conectados, sendo assim, uma ferramenta ótima e eficiente para fornecer informações sobre sua estrutura eletrônica e não apenas a vibracional. Em particular, a espectroscopia Raman é uma técnica altamente confiável para a determinação do número de camadas presentes na amostra de grafeno além de poder monitorar o tipo de dopagem da amostra através da mudança da posição e FWHM na banda G.

A espectroscopia Raman consiste em um espalhamento inelástico de luz, em que o fóton é espalhado por fônons ou defeitos da rede do material. Chamamos de Raman ressonante o espalhamento em que o elétron é excitado pelo fóton para um nível real do sistema. Como nesse caso ressonante o elétron atinge um nível eletrônico real, além das informações vibracionais, é possível ainda obter informações eletrônicas do sistema. Já no espalhamento com dupla ressonância, o fóton é espalhado por fônons ou defeitos com momentum diferente de zero, o que permite a investigação de diferentes pontos da zona de Brillouin apenas mudando a energia do fóton incidente.

Esse estudo visa, então, o estudo do grafeno por espectroscopia Raman com dupla ressonância assim como as regras de seleção para esse processo. Em particular, serão estudadas duas bandas de segunda ordem denominadas G' e G^* e, através da análise da estrutura eletrônica do grafeno, a dispersão de dois ramos de fônons, longitudinal acústico (LA) e transversal óptico no plano (iTO), será obtida perto do ponto de Dirac.

Essa dissertação está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 discutiremos a estrutura cristalina do grafeno assim como sua estrutura eletrônica e

vibracional e suas implicações nas propriedades do grafeno. Também será feito um estudo por teoria de grupos da dispersão dos elétrons π e da relação de dispersão dos fônons. O capítulo 3 trata da técnica experimental envolvida, o espalhamento Raman ressonante, e discute o modelo de dupla ressonância para o grafeno. Nesse capítulo, são ainda discutidas as regras de seleção para o processo de dupla ressonância. No capítulo 4 mostraremos os detalhes experimentais das amostras e do equipamento utilizado, os resultados obtidos e a discussão dos resultados, e no capítulo 5 apresentaremos as conclusões.

Capítulo 2

O Grafeno

2.1 Estrutura Cristalina

O grafeno consiste de uma folha composta por átomos de carbono com hibridização sp^2 em uma rede hexagonal bi-dimensional (2D). A célula unitária é formada por dois átomos de carbonos inequivalentes identificados por A e B e está mostrada na figura 2.1 (a) (losango hachurado), definida pelos vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , que podem ser escritos em coordenadas cartesianas como

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}), \quad (2.1a)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \quad (2.1b)$$

onde $a = \sqrt{3}a_{cc}$ e a_{cc} é a distância de dois átomos mais próximos no grafeno e vale 0.142 nm [17]. Por ter dois átomos inequivalentes em sua rede, o grafeno pode ser visto de maneira análoga como sendo formado por duas sub-redes triangulares diferentes, uma contendo os átomos tipo A e a outra contendo os átomos tipo B.

Os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 estão relacionados com os vetores da rede real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 pela definição

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

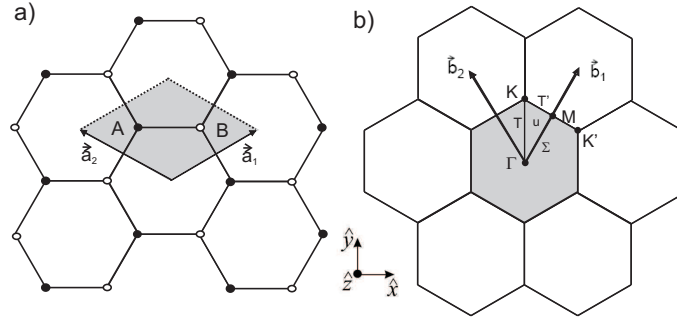


Figura 2.1: (a) Estrutura cristalina do grafeno. A célula unitária (losango hachurado) possui dois átomos (A e B) e é delimitada pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Rede recíproca do grafeno mostrando os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A primeira zona de Brillouin é representada pelo hexágono hachurado e nela são mostrados os pontos de alta simetria Γ , M, K e K' e as linhas de alta simetria Γ , Γ' e Σ .

Tabela 2.1: Coordenadas dos pontos Γ , K e M da Zona de Brillouin.

Ponto	Coordenada
Γ	$(0, 0)$
K	$(0, \frac{4\pi}{3a})$
M	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0)$

onde $i, j = 1, 2$ e δ_{ij} é o delta de Kronecker. Os vetores da rede recíproca são, então, escritos em coordenadas cartesianas como

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right), \quad (2.3a)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \quad (2.3b)$$

A figura 2.1(b) mostra o espaço recíproco do grafeno com a primeira zona de Brillouin (ZB) hachurada destacando os pontos de alta simetria Γ , M, K e K' juntamente com as linhas de alta simetria Γ e Γ' e Σ . Vale ressaltar que os pontos K e K' representam pontos inequivalentes da ZB onde propriedades interessantes vão ocorrer e hoje em dia também são chamados de pontos de

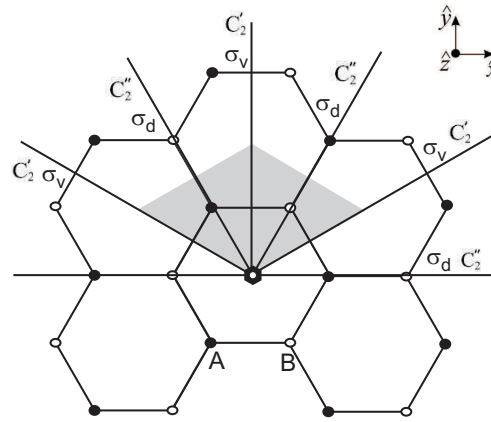


Figura 2.2: Eixos das simetrias na rede real do grafeno em que o losango cinza representa a célula unitária.

Dirac. As coordenadas dos pontos Γ , K e M da ZB estão mostradas na tabela 2.1.

2.2 Teoria de Grupos em Grafeno

Teoria de grupos é uma ferramenta teórica muito útil para a compreensão de várias propriedades dos materiais através da análise de suas simetrias. Nesta seção, as propriedades de simetria dos fônons e elétrons π do grafeno serão tratadas.

O grupo de espaço do grafeno é o P_6mmm na notação de Hermann-Mauguin, que é isomórfico ao grupo de ponto D_{6h} [18]. Na rede recíproca, o vetor de onda do ponto Γ tem o mesmo grupo de espaço da rede real, ou seja, também é isomórfico ao grupo de ponto D_{6h} . A tabela A.1, que se encontra no Apêndice A, mostra as operações de simetria e seus respectivos caracteres para cada representação irreduzível desse grupo [18]. As operações de simetria podem ser observadas na figura 2.2. O hexágono preto no meio da figura representa um eixo de ordem 6 e o círculo branco no meio dele diz que o material apresenta simetria de inversão.

Na tabela A.1, além dos caracteres das representações irreduzíveis, também são mostrados os caracteres da representação equivalência χ^{eq} . Esses caracteres são determinados aplicando-se todas as operações de simetria nos

átomos da célula unitária. Se o átomo voltar para o mesmo lugar ou for para a posição de um átomo equivalente depois da operação, a contribuição dele para o caracter é 1. Caso ele caia no lugar de outro átomo não equivalente, então sua contribuição é 0. Por exemplo, na operação C'_2 os átomos tipo A caem nos átomos tipo B e vice-versa, e o χ^{eq} para essa operação é 0. Já na operação C''_2 , os átomos tipo A caem em átomos equivalentes também do tipo A e o mesmo acontece para os do tipo B. Logo, o χ^{eq} nesse caso é 2.

Achando todos os caracteres de equivalência, é possível fazer combinações lineares das representações irredutíveis e encontrar a representação de equivalência Γ^{eq} (também mostrada na tabela A.1). A partir desse Γ^{eq} é possível obter as simetrias dos elétrons π e dos fônons da rede.

Para se encontrar as representações para a vibração da rede $\Gamma_{lat.vib.}$, basta fazer [18]

$$\Gamma_{lat.vib.} = \Gamma^{eq} \otimes \Gamma^{vector} \quad (2.4)$$

em que Γ^{vector} é dado pelas representações dos vetores x , y e z . Ou seja, basta olhar nas funções bases a quais representações pertencem as funções x , y e z , e elas vão formar o Γ^{vector} .

Como os elétrons π no grafeno são formados pelo orbital p_z , a representação para esses elétrons Γ^π é dada por [19]

$$\Gamma^\pi = \Gamma^{eq} \otimes \Gamma^z \quad (2.5)$$

em que Γ^z é a representação do vetor z .

Para todos os outros pontos da zona de Brillouin, a simetria é quebrada em relação ao ponto Γ . Após encontrar as simetrias para cada ponto, o $\Gamma_{lat.vib.}$ e o Γ^π são calculados. Os resultados encontram-se na tabela 2.2. A figura 2.3(a) mostra a dispersão dos elétrons π [17] com as simetrias das bandas de condução e de valência e a figura 2.3(b) mostra a relação de dispersão de fônons [20] com as simetrias de cada ramo. Todas as tabelas de caracteres com os χ^{eq} e os Γ^{eq} para todos os pontos da zona de Brillouin se encontram no apêndice A.

Tabela 2.2: Grupo de ponto de cada ponto da zona de Brillouin e as representações irredutíveis para os elétrons π e para as vibrações da rede para todos os esses pontos.

Ponto	Grupo de Ponto	Γ_π	$\Gamma_{lat.vib.}$
Γ	D_{6h}	$\Gamma_3^+ + \Gamma_2^-$	$\Gamma_3^+ + \Gamma_6^+ + \Gamma_2^- + \Gamma_5^-$
K	D_{3h}	K_3^-	$K_1^+ + K_2^+ + K_3^+ + K_3^-$
M	D_{2h}	$M_3^+ + M_2^-$	$M_1^+ + M_2^+ + M_3^+ + M_2^- + M_3^- + M_4^-$
T (T')	C_{2v}	$T_2 + T_4$	$2T_1 + T_2 + 2T_3 + T_4$
Σ	C_{2v}	$2\Sigma_4$	$2\Sigma_1 + 2\Sigma_3 + 2\Sigma_4$
u	C_{1h}	$2u^-$	$4u^+ + 2u^-$

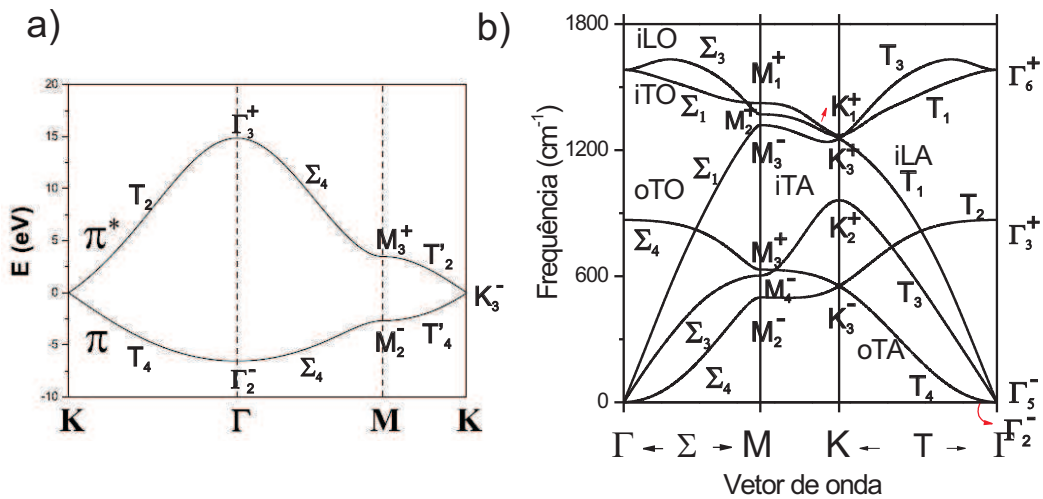


Figura 2.3: (a) Dispersão dos elétrons π [17] evidenciando as simetrias das bandas de valência e de condução nos pontos de alta simetria da ZB. (b) Dispersão de fônons [20] com as simetrias de cada ramo.

2.3 Estrutura Eletrônica

O grafeno possui hibridização sp^2 em que os átomos de carbono fazem ligações covalentes um com os outros (chamadas de ligações σ) formando um ângulo de 120° . O outro orbital $2p_z$, que é perpendicular ao plano do grafeno, forma a ligação π . Os elétrons desse orbital p_z estão mais fracamente ligados ao átomo e podem, assim, se locomover na rede cristalina ou serem excitados para níveis eletrônicos mais energéticos, sendo então, os elétrons mais importantes para a determinação das propriedades ópticas e de transporte elétrico do grafeno [17].

O diagrama de bandas para os elétrons π é composto pelas bandas de valência e de condução, π e π^* , respectivamente. Uma expressão analítica para a dispersão dos elétrons π pode ser obtida pelo método de ligações fortes (*tight-binding*), incluindo apenas interações entre primeiros vizinhos, e é dada por [17]

$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon \pm \gamma_0 f(\vec{k})}{1 \pm s f(\vec{k})} \quad (2.6)$$

em que o sinal (+) no numerador e denominador dá a banda de valência π e o sinal (-) dá a banda de condução π^* , e $f(\vec{k})$ é dado por

$$f(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (2.7)$$

O parâmetro ϵ representa a energia do orbital do nível $2p$. Como a posição do zero de energia é arbitrário, é conveniente escolher o ponto K como sendo o nível de energia zero. Nesse caso, $\epsilon = 0$. O parâmetro γ_0 é definido como integral de transferência é dado pela interação entre dois átomos mais próximos da rede. Já o parâmetro s é definido como a integral de *overlap*, que mede a sobreposição das funções de onda. Através de cálculos de primeiros princípios é possível calcular o valor desses parâmetros, que são $\gamma_0 = -3.03$ eV e $s = 0.129$ eV [17]. Com esses valores, a curva de dispersão da energia dos elétrons π pode ser obtida. A figura 2.4 mostra essa dispersão em toda a região da zona de Brillouin e ao longo dos pontos de alta simetria K Γ MK [21].

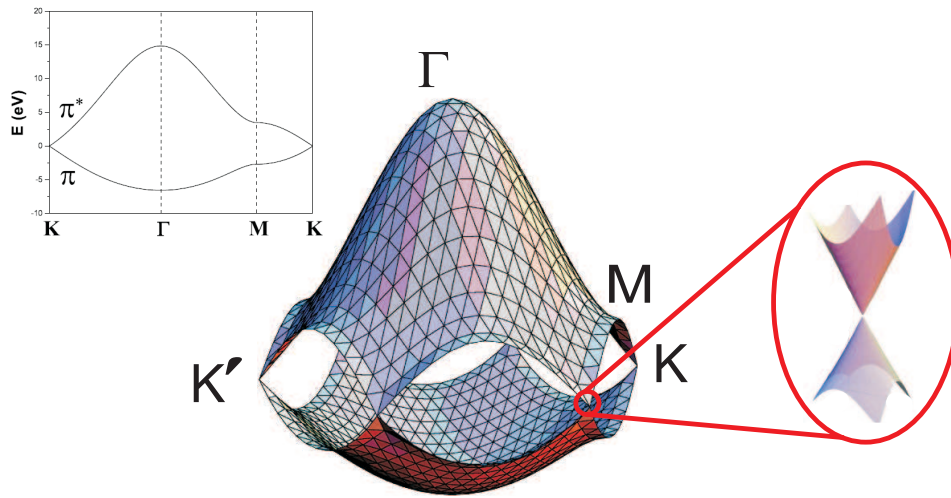


Figura 2.4: Relação de dispersão dos elétrons π do grafeno em toda a região da zona de Brillouin [21]. À esquerda, o gráfico mostra a dispersão da energia ao longo dos pontos de simetria $K\Gamma MK$ obtida evoluindo a equação 2.6. À direita, zoom próximo de um dos pontos de Dirac das bandas de energia

Podemos notar nessa figura (o que também pode ser obtido por cálculos de teoria de grupos) que as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos de Dirac, que é exatamente onde passa o nível de Fermi. Como há dois elétrons π por célula unitária, eles ocupam completamente a banda de valência, deixando a banda de condução vazia. Cálculos de densidade de estados mostram que no nível de Fermi a densidade de estados é nula. Como consequência desses resultados, temos que o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo [17]. É importante notar então que, como a energia da luz visível é da ordem de poucos eV, as transições ópticas vão ocorrer próximas ao ponto de Dirac.

Como estaremos interessados em analisar os resultados na proximidade dos pontos de Dirac faremos uma translação da origem de tal forma que os vetores de onda sejam medidos a partir do ponto K , ou seja, $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{K}$, como mostrado na figura 2.5. Como neste trabalho não levaremos em conta a distorção trigonal na estrutura eletrônica em volta do ponto K , consideraremos apenas o módulo k do vetor de onda do elétron medido a partir de K . Expandindo a função $f(k)$ para pontos bem próximos ao ponto de Dirac, vemos que ela apresenta um comportamento linear dado por [17]

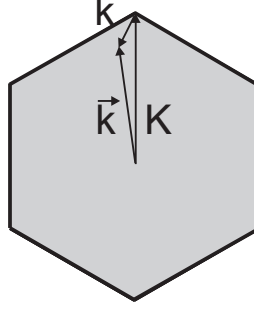


Figura 2.5: Mudança de coordenada de \vec{k} medido a partir do ponto Γ para k , medido a partir do ponto K .

$$f(k) = \frac{\sqrt{3}}{2}ak + \dots, ka \ll 1 \quad (2.8)$$

Jogando essa expansão em 2.6, e aproximando $s = 0$, temos

$$E(k) = \hbar v_f k \quad (2.9)$$

onde $v_f = \sqrt{3}\gamma_0 a / 2\hbar$ é a velocidade de Fermi dos elétrons perto do ponto de Dirac. Esta relação linear para a dispersão de energia próxima ao ponto de Dirac é muito útil para estudos de propriedades ópticas do grafeno, e a inclinação da reta é a velocidade de Fermi dos elétrons perto do ponto de Dirac. Para valores de energia menores que 3.0 eV, essa aproximação linear é válida e o contorno da energia $E(\vec{k})$ nesse regime pode ser aproximado por círculos ao redor dos pontos de Dirac [22], formando um cone a medida em que aumentamos o valor de k (zoom da figura 2.4).

A dinâmica dos portadores do grafeno é governada pelo Hamiltoniano de Dirac, e esse portadores podem, então, ser comparados com partículas relativísticas. O Hamiltoniano de Dirac é dado por

$$H = \begin{pmatrix} mc^2 & 0 & c\hbar k_z & c\hbar(k_x - ik_y) \\ 0 & mc^2 & c\hbar(k_x + ik_y) & -c\hbar k_z \\ c\hbar k_z & c\hbar(k_x - ik_y) & mc^2 & 0 \\ c\hbar(k_x + ik_y) & -c\hbar k_z & 0 & mc^2 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

onde c é a velocidade da luz, \vec{k} é o momento e m é a massa de repouso da partícula. Esse Hamiltoniano gera uma dispersão em que o *gap* entre os valores positivos de energia (partículas) e os negativos (anti-partículas) é dado por $2mc^2$. Como a dispersão do grafeno é linear e possui um *gap* nulo, consideramos que os portadores possuem massa de repouso nula. Como a dispersão é apenas nas direções \hat{x} e \hat{y} , a equação de autovalores para o Hamiltoniano de Dirac para o grafeno tem a forma [10,23]

$$v_f \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & k_x - ik_y \\ 0 & 0 & k_x + ik_y & 0 \\ 0 & k_x - ik_y & 0 & 0 \\ k_x + ik_y & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A^K \\ \Psi_B^K \\ \Psi_A^{K'} \\ \Psi_B^{K'} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_A^K \\ \Psi_B^K \\ \Psi_A^{K'} \\ \Psi_B^{K'} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Nesse caso, a velocidade de Fermi v_f dos elétrons entra no lugar da velocidade da luz. Os índices A e B nas componentes do auto-estado vêm do fato de o grafeno ser formado pelas duas sub-redes triangulares, o que é equivalente na eletrodinâmica quântica ao spin estar orientado para cima ou para baixo [10].

2.4 Dispersão de Fônons

O grafeno possui dois átomos por célula unitária e cada um com três graus de liberdade. Portanto, sua dispersão de fônons contém seis ramos, sendo três ramos acústicos, com frequência nula no ponto Γ , e três ramos ópticos.

No caso do grafeno, existem muitos modelos de dispersão de fônons na literatura que, em muitos casos, contradizem uns aos outros em termos de inclinação e posições dos ramos de fônons perto do ponto de Dirac. As relações de dispersão de fônons geralmente são calculadas a partir de modelos de constante de força, feitos com cálculos de primeiros princípios [24–30]. Para se obter dados experimentais da dispersão de fônons, várias técnicas podem ser usadas, como espalhamento inelástico de neutrons [31], espectroscopia de perda de energia do elétron [32,33], espalhamento inelástico de raio-X [28] e espalhamento Raman ressonante [34,35]. Porém, a precisão experimental

de todas essas técnicas, exceto pelo espalhamento Raman, diminui à medida que a distância ao ponto Γ aumenta, dificultando uma verificação precisa dos modelos teóricos perto do ponto de Dirac.

A figura 2.6 mostra modelos de dispersão de fônons calculados de várias maneiras diferentes (gráficos tirados da referência [21]). Nessa figura, T significa modo transversal, L modo longitudinal, A modo acústico, O modo óptico, i modo no plano e o modo fora do plano. Na figura 2.6(a) temos o modelo de constante de força incluindo interação até quarto vizinho calculado por Jishi *et al.* [24]. Os círculos fechados são dados experimentais de espalhamento inelástico de neutrons [31], e os círculos e quadrados abertos de espectroscopia de perda de energia do elétron [32,33]. A dispersão da figura 2.6(b) e (c) mostram dados experimentais de Raman ressonante [25] e as curvas de dispersão de fônons (b) calculadas por Grüneis *et al.* [25] usando o modelo de constante de força incluindo interação até quarto vizinhos e em (c) por Samsonidze *et al.* [27] também por esse modelo, mas incluindo correções de distorção trigonal. Na figura 2.6(d), (e) e (f), além de alguns dados experimentais já mostrados na fig. 2.6(a), são mostrados dados experimentais de espalhamento inelástico de raio-X [28]. A curva em (d) foi calculada por Maultzsch *et al.* [28] usando a teoria de funcional da densidade (DFT) com aproximação de gradiente generalizado (GGA). Na figura 2.6(e) Dubay *et al.* [26] também utilizam DFT, porém com aproximação de funcional de densidade local (LDA). Na figura 2.6(f), Popov *et al.* [20] utilizam um cálculo baseado no modelo *tight-binding* não ortogonal para calcular a relação de dispersão de fônons. Vale notar que em todos os casos, os dados experimentais usados são de medidas em grafite e, até então, nenhum dado experimental de grafeno havia sido reportado.

Uma das maiores diferenças entre todas as relações de dispersão de fônons calculadas está principalmente no ramo transversal óptico (iTO) próximo ao ponto de K. Em 2004, Piscanec *et al.* [30] demonstraram que, devido a um forte acoplamento elétron-fônon, ocorre um comportamento anômalo na dispersão de fônons do grafeno, que é chamado anomalia de Kohn. Essa anomalia acontece para determinados fônons com vetores de onda que conectam dois pontos da superfície de Fermi, em que acontece uma mudança abrupta da blindagem eletrônica nas vibrações dos átomos. Isso resulta em um amolecimento

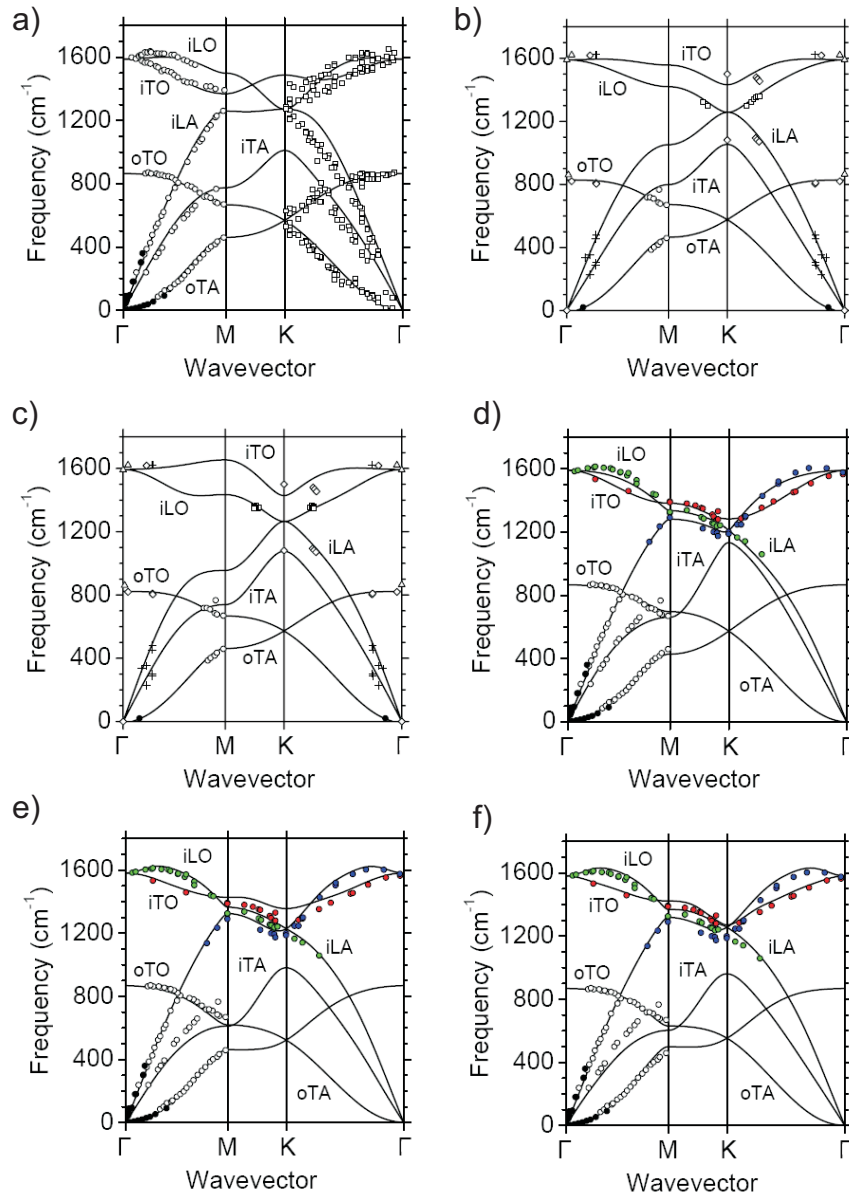


Figura 2.6: Cálculos da relação de dispersão de fônons (curvas contínuas) por (a)-(c) modelo de constante de força com interação até quartos vizinhos [24,25,27], (d)-(e) primeiros princípios [26,28] e (f) *tight-binding* não ortogonal [20]. (a) Dados experimentais de espalhamento inelástico de neutrons (círculos fechado) [31] e espectroscopia de perda de energia do elétron (círculos e quadrados abertos) [32,33]. (b) e (c) Dados experimentais de Raman ressonante [25]. (d), (e) e (f) Alguns dados experimentais já mostrados em (a) e dados de espalhamento inelástico de raio-X (círculos coloridos) [28]. Gráficos tirados de [21].

mento na frequência dos fônons, uma descontinuidade na derivada primeira da frequência com relação ao vetor de onda. Para o grafeno, esse efeito ocorre no ramo longitudinal óptico (iLO) no ponto Γ e no ramo iT0 no ponto K. O caso para o ramo iLO (banda G no espectro Raman do grafeno) pode ser entendido como mostra a figura 2.7 [36]. O fônons da banda G cria um par elétron-buraco via acoplamento elétron-fônons, e esse acoplamento causa uma renormalização da sua energia. Quando a variação do nível de Fermi é maior do que a metade da energia do fônons, não pode haver a criação do par elétron-buraco devido ao princípio de exclusão de Pauli, como mostra a figura 2.7(c). Isso explica, por exemplo, porque a anomalia de Kohn é menos acentuada em medidas de espalhamento Raman com tensão de porta. A tensão de porta muda o nível de Fermi da amostra e agora alguns pares elétron-buraco não podem mais ser criados, resultando no aumento da frequência da banda G. Como não há um tratamento analítico para descrever a anomalia de Kohn, a maioria dos modelos baseados em constantes de força com poucos vizinhos não descrevem adequadamente esses ramos de fônons. Esse é, então, um dos motivos para as inconsistências entre as várias relações de dispersão de fônons propostas e para as divergências entre os modelos teóricos e os dados experimentais.

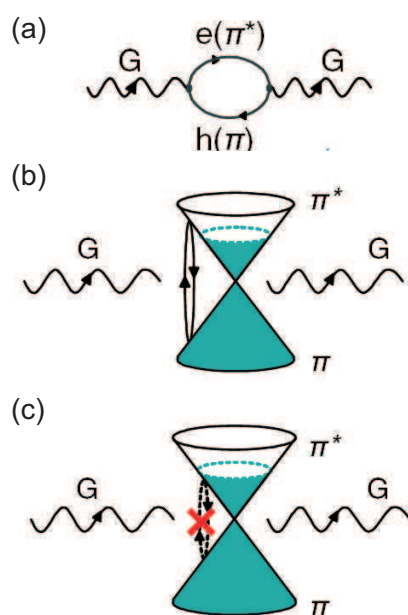


Figura 2.7: (a) Diagrama de Feynman para o acoplamento elétron-fônon para o caso do fônon da banda G. (b) Renormalização da energia do fônon da banda G pela interação com o par elétron-buraco virtual. (c) Transições do par elétron-buraco virtual são proibidas devido ao princípio de exclusão de Pauli quando a variação do nível de Fermi é maior do que a metade da energia do fônon.

Capítulo 3

Dupla Ressonância em Grafeno

O espalhamento Raman é uma técnica experimental poderosa para se investigar as propriedades eletrônicas e vibracionais de um material, principalmente as frequências dos fônons. Nesse capítulo faremos uma introdução sobre o espalhamento Raman de primeira ordem e depois estudaremos com mais detalhe o processo Raman de segunda ordem (de dupla ressonância) e suas respectivas regras de seleção para o grafeno.

3.1 Espalhamento Raman de primeira ordem

Diferentemente do espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), onde a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente, o espalhamento Raman consiste em um espalhamento inelástico de luz, em que o fóton incidente perde ou ganha energia para o material e essa diferença de energia está relacionada, por exemplo, com a criação ou destruição de um fônon, respectivamente. A intensidade do sinal Raman pode ser calculada a partir da teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem e é dada por [37]

$$I = \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{eR}(\omega_s) | b \rangle \langle b | H_{e-f} | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_i) | i \rangle}{(E_i - E_a - i\Gamma_a)(E_i - E_b - i\Gamma_b)} \right|^2 \quad (3.1)$$

onde H_{eR} e H_{e-f} são os hamiltonianos perturbativos de interação elétron-radiação [37] e elétron-fônon [38], respectivamente. $|i\rangle$ é o estado inicial,

$|a\rangle$ e $|b\rangle$ são os estados intermediários e $|f\rangle$ é o estado final do processo. O somatório é sobre todos os estados intermediários $|a\rangle$ e $|b\rangle$. Os estados quânticos do problema podem ser descritos da forma $|x\rangle = |n_i, n_s, n_q, \psi_x\rangle$, onde n_i é o número inicial de fótons no sistema, n_s é o número de fótons espalhados, n_q é o número de fônons do sistema e Ψ_x é a função do elétron no estado x . Temos então

$$\begin{aligned}
 |i\rangle &= |n_i, 0, n_q, \Psi_0\rangle \\
 |a\rangle &= |n_i - 1, 0, n_q, \Psi_e\rangle \\
 |b\rangle &= |n_i - 1, 0, n_q \pm 1, \Psi_e\rangle \\
 |f\rangle &= |n_i - 1, 1, n_q \pm 1, \Psi_0\rangle
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Assim, o espalhamento Raman de primeira ordem pode ser descrito da seguinte forma: um fóton da radiação incidente é absorvido por um elétron, que é excitado para um estado de energia Ψ_e criando um par elétron-buraco. Em seguida o elétron é espalhado por um fônon com vetor de onda $\vec{q} \sim 0$ (ponto Γ da zona de Brillouin). Um fônon pode ser criado (processo *Stokes* e sinal $(-)$ nas equações 3.2) ou destruído (processo *anti-Stokes* e sinal $(+)$ nas equações 3.2) nesse processo. Por último, o par elétron buraco se recombina e o elétron volta para o estado inicial Ψ_0 emitindo um fóton espalhado.

Os termos de energia que aparecem no denominador da equação 3.1 são escritos como:

$$\begin{aligned}
 E_i &= n_i \hbar \omega_i \\
 E_a &= (n_i - 1) \hbar \omega_i + \Delta \varepsilon \\
 E_b &= (n_i - 1) \hbar \omega_i + \Delta \varepsilon \pm \hbar \omega_q \\
 E_f &= (n_i - 1) \hbar \omega_i \pm \hbar \omega_q + \hbar \omega_s
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

onde ω_i e ω_s são as frequências do fóton incidente e espalhado, respectivamente, ω_q é a frequência do fônon criado ou destruído e $\Delta \varepsilon$ é a energia da transição eletrônica. Dessa forma,

$$E_i - E_a = \hbar \omega_i - \Delta \varepsilon$$

$$E_i - E_b = \hbar \omega_s - \Delta \varepsilon.$$

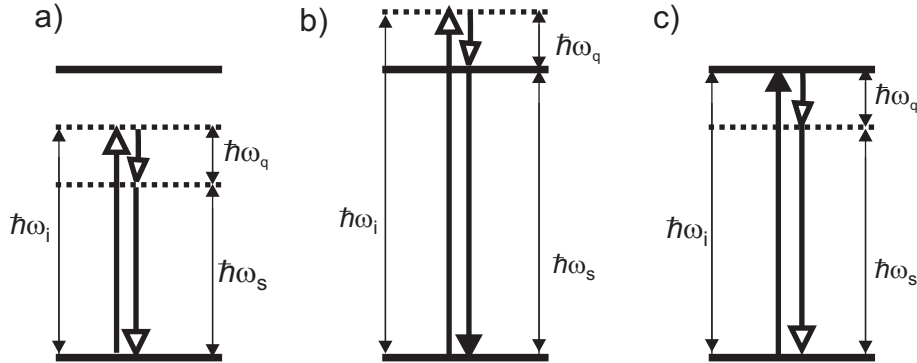


Figura 3.1: (a) Espalhamento Raman sem ressonância, (b) com o fóton espalhado em ressonância e (c) com o fóton incidente em ressonância. As linhas sólidas representam estados eletrônicos reais e as pontilhadas representam estados virtuais.

Logo, quando a energia da luz incidente ou da luz espalhada coincide com a energia de transição eletrônica do material, estes termos dão origem à ressonância com o fóton incidente e espalhado, e a intensidade do espectro Raman aumenta. Esse é o chamado efeito Raman ressonante. Como o tempo de vida dos estados intermediários é finito, é preciso acrescentar o termo Γ_n , que corresponde a uma constante de amortecimento.

A figura 3.1 mostra esquematicamente o processo *Stokes*. Na figura 3.1(a) é representado o processo Raman sem ressonância, no qual nem a energia do fóton incidente nem a do fóton espalhado estão em ressonância com a transição eletrônica. Este processo pode ser representado como envolvendo níveis intermediários virtuais (linhas pontilhadas na figura 3.1), embora, rigorosamente, apenas estados reais entram na somatória da expressão 3.1. Na figura 3.1(b) e (c), níveis eletrônicos reais são atingidos, resultando no espalhamento Raman ressonante com fóton espalhado (b) e incidente (c).

Como vimos, no processo de espalhamento Raman, a frequência da luz espalhada difere da frequência da luz incidente pela energia do fônon criado ou destruído. Esta é uma consequência da conservação da energia, que pode ser escrita como

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_q \quad (3.4)$$

em que os sinais \pm correspondem ao processo *anti-Stokes* e *Stokes*, respectivamente. Além da conservação de energia, também temos a conservação de momento dos fótons e fônons envolvidos no processo, dada por

$$\hbar\vec{k}_s = \hbar\vec{k}_i \pm \hbar\vec{k}_q \quad (3.5)$$

em que, novamente, os sinais \pm correspondem ao processo *anti-Stokes* e *Stokes*, respectivamente. Como o vetor de onda da luz no visível é muito pequeno ($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) comparado com o tamanho da zona de Brillouin ($\approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$), o processo Raman de primeira ordem só mede fônons no ponto Γ da ZB.

3.2 Espalhamento Raman com dupla ressonância

O espalhamento Raman com dupla ressonância foi primeiramente proposto em 1987 por Baranov *et al.* [39] e depois resolvido analiticamente por Thomsen e Reich em 2000 [40] para explicar a origem da banda D no espectro Raman do grafite. Nesse modelo, um elétron com momento k_0 é excitado por um fóton incidente criando um par elétron-buraco. O elétron é, então, espalhado inelásticamente por um fônon com momento q para um estado com momento k_1 . Ele é então espalhado elásticamente de volta por um defeito para k_0 e se recombina com o buraco. Os vetores de onda neste caso são medidos a partir do ponto K ou K'.

A intensidade do processo Raman de segunda ordem é dada pela equação [37]

$$I = \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{eR}(\omega_s) | c \rangle \langle c | H_{e-def} | b \rangle \langle b | H_{e-f} | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_i) | i \rangle}{(E_i - E_a - i\Gamma_a)(E_i - E_b - i\Gamma_b)(E_i - E_c - i\Gamma_c)} \right|^2 \quad (3.6)$$

onde H_{e-def} é o hamiltoniano de interação elétron-defeito e agora existem

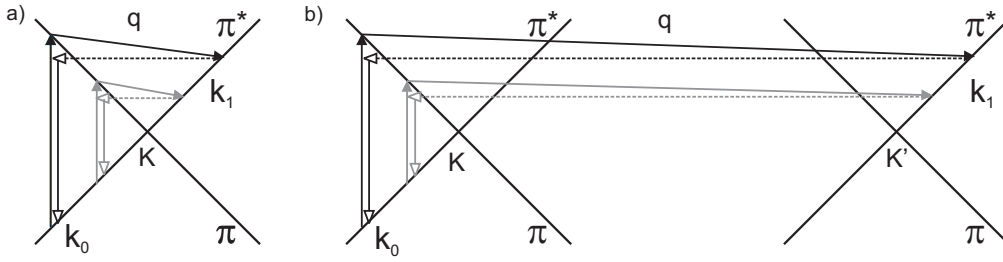


Figura 3.2: Espalhamento Raman de dupla ressonância na direção $K-\Gamma-M$ com processo (a) intra-vale e (b) inter-vale, destacando a variação do vetor de onda q do fônon em função do fóton incidente mais energético (setas pretas) e menos energético (setas cinzas).

três estados intermediários: $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|c\rangle$. No espalhamento Raman com dupla ressonância, o que acontece então, é que dois termos do denominador se anulam ao mesmo tempo. O estado com energia $\hbar\omega_{k_1}$ é sempre um estado eletrônico real [22], ocorrendo, assim, uma ressonância. A outra ressonância se dá com o fóton incidente ou com o fóton espalhado.

Em 2002, Saito *et al.* [22] generalizaram o modelo proposto por Thomsen e Reich [40], associando o processo de dupla ressonância a outros ramos de dispersão de fônons do grafeno, o que permite que fônons fora do centro da primeira zona de Brillouin sejam medidos. Nessa generalização, além do elétron ser espalhado de volta elasticamente por um defeito para k_0 , ele pode também ser espalhado de volta inelasticamente por outro fônon. Esse último é responsável pelas bandas de segunda ordem.

O elétron pode ser espalhado dentro do mesmo cone de Dirac (ou para outro ponto K equivalente), dando origem ao espalhamento intra-vale, ou para um cone em outro ponto de Dirac inequivalente, de K para K' , que é o espalhamento inter-vale. Estes dois casos são mostrados esquematicamente na figura 3.2(a) e (b), respectivamente, em que a primeira ressonância ocorre com o fóton incidente.

Uma das características principais do espalhamento com dupla ressonância é a variação do vetor de onda q do fônon em função da energia do laser. A figura 3.2 mostra o processo para dois fótons incidentes com energias diferentes, um mais energético, representado pelas setas pretas, e outro menos energético, representado pelas setas cinzas. É claro ver nesse caso que, quanto

maior a energia do fóton incidente, maior o vetor de onda do fônon envolvido no processo. Como para cada fóton diferente o elétron é excitado em um ponto diferente da banda π^* , e como diferentes valores de q são atingidos, as dispersões de elétrons e fônons do material podem ser estudadas em uma experiência em que se varia a energia do fóton incidente.

O grafeno apresenta picos Raman bastante intensos pois, como ele se trata de um semicondutor de *gap* nulo, o Raman ressonante será sempre possível. Por teoria de grupos é possível calcular os modos normais do grafeno. Como foi visto na seção 2.2, no ponto Γ da ZB a representação para a vibração da rede é

$$\Gamma_{lat.vib.} = \Gamma_2^- + \Gamma_5^- + \Gamma_3^+ + \Gamma_6^+ \quad (3.7)$$

Como o processo de espalhamento Raman é descrito por um tensor de segunda ordem, as representações irreduzíveis que são ativas em Raman são aquelas que possuem funções base bi-quadráticas [18]. Quando o cristal apresenta centro de inversão, é necessário ainda que as representações irreduzíveis sejam pares sob inversão para serem ativas em Raman [18]. Olhando as funções base na tabela A.1, vemos que o único modo do grafeno acessível por Raman é o modo duplamente degenerado Γ_6^+ . Esse modo é facilmente visto nos espectros Raman em aproximadamente 1580 cm^{-1} e é conhecido como banda G. Esta banda é composta pelos ramos iTO e iLO, que se tornam degenerados no ponto Γ .

A figura 3.3 mostra o espectro Raman típico de uma amostra de grafeno. Além da banda G, aparecem também a banda D em aproximadamente 1350 cm^{-1} , a banda D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) e a banda G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$). Todas estas bandas surgem do processo de dupla ressonância. As bandas D e D' estão associadas a defeitos na amostra pois, no processo de dupla ressonância o elétron é espalhado por um fônon e por um defeito [22,40] (como mostrado na figura 3.2), sendo que a banda D' vem de um processo intra-vale e a banda D vem de um processo inter-vale. Por isso, para visualizar essas bandas no grafeno, geralmente é necessário que as medidas sejam feitas na borda ou em regiões defeituosas da amostra. Já a banda G' é sempre observada, pois nesse caso dois fônons com momento opostos participam do processo [41,42]. Outra

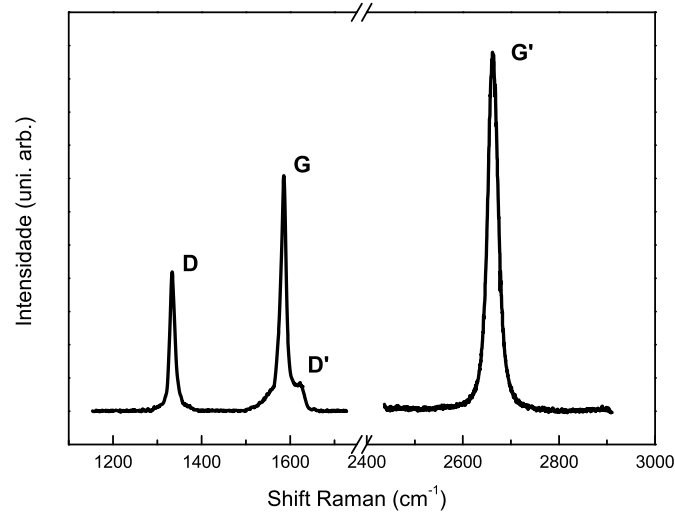


Figura 3.3: Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno, mostrando a banda G e as bandas de dupla ressonância D, D' e G'.

banda que também aparece nos espectros Raman, mas que não é mostrada na figura 3.3, é a G^* , em aproximadamente 2450 cm^{-1} , que também é uma banda de segunda ordem envolvendo dois fônons e que vem de um processo inter-vale. Essas bandas G' (também chamada de 2D ou D^* por outros autores) e G^* serão estudadas com mais detalhes no capítulo 4.

3.3 Regras de Seleção para o espalhamento Raman com Dupla Ressonância

A princípio, diferentes estados eletrônicos perto do ponto de Dirac e muitos fônons com diferentes simetrias e vetores de onda poderiam satisfazer a condição de espalhamento Raman com dupla ressonância. Porém, devido a várias regras de seleção e singularidades na densidade de estados dos fônons, apenas poucos processos de dupla ressonância são observados. A figura 3.4 mostra possíveis estados q que, a princípio, poderiam participar do espalhamento inter-vale e intra-vale do estado k_0 para k_1 perto do ponto de Dirac K e K'.

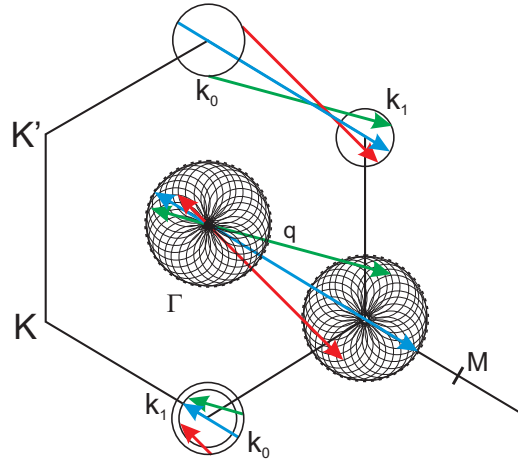


Figura 3.4: Possíveis estados q para o espalhamento inter-vale e intra-vale do estado k_0 para k_1 perto do ponto de Dirac K e K' . Quando o vetor q é medido a partir do ponto Γ , os estados finais são os círculos ao redor de Γ (espalhamento intra-vale) ou K (espalhamento inter-vale). A densidade de estados para q é singular na linha pontilhada [43].

Pela figura 3.5(a), pode-se notar que o vetor de onda dos fônons que participam do processo intra-vale é dado por $q = k_0 + k_1$, medidos a partir do ponto Γ da ZB. Como a energia do fônon é pequena, temos que $k_0 \approx k_1$ (as representações nas figuras 3.5 estão exageradas para melhor visualização). Logo, o processo intra-vale envolve fônons próximos ao ponto Γ da ZB com vetor de onda $q \approx 2k_0$. Já o processo inter-vale envolve fônons com vetores de onda maiores, que chegam próximos ao ponto de Dirac, como pode ser visto nas figuras 3.5(b) e (c). Na figura 3.5(b), vemos que quando transladamos o vetor de onda do fônon para o ponto Γ , o seu final coincide com o círculo externo, que também é dado por $q = k_0 + k_1$, mas agora medido a partir do ponto K . Logo, esse processo envolve fônons com $q \approx 2k_0$. Já no processo da figura 3.5(c), que conecta duas bandas paralelas, o vetor de onda do fônon cai no círculo interno, que é dado por $q = k_0 - k_1$, medido a partir do ponto K . Assim, esse processo envolve fônons com $q \approx 0$.

3.3.1 Efeitos de interferência destrutiva

Em 2004, Maultzsch *et al.* [44] estudaram efeitos de interferência para

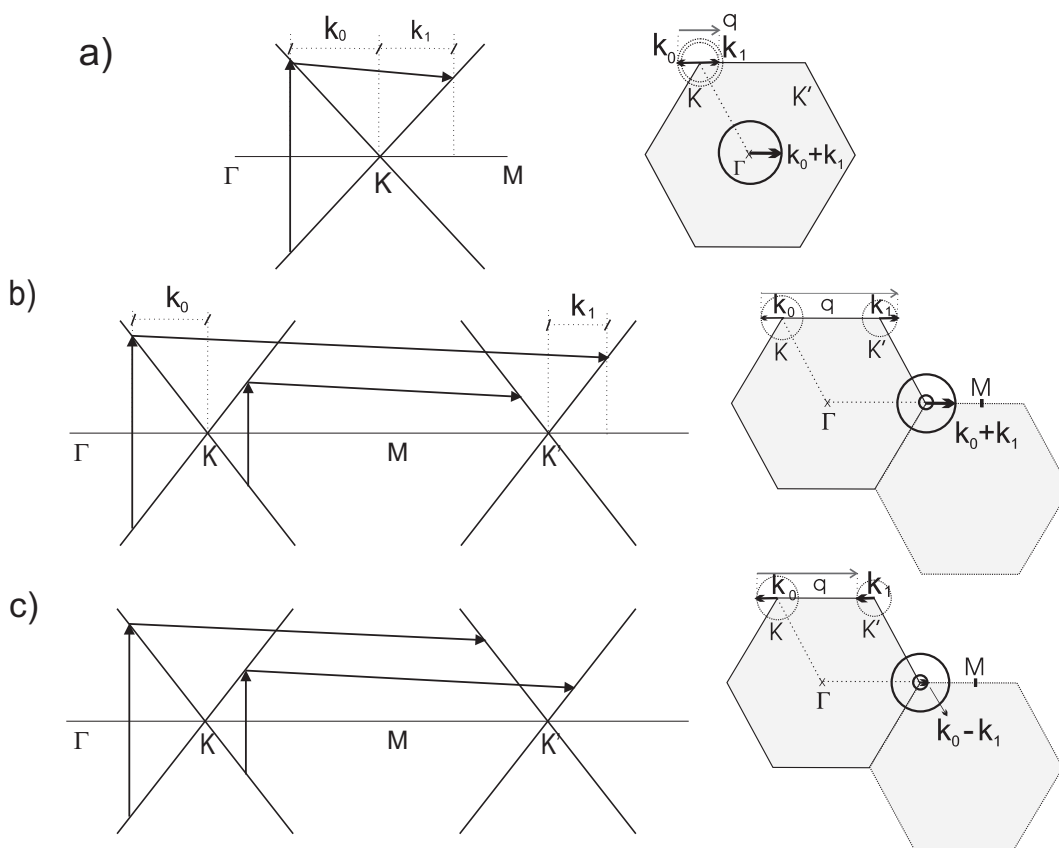


Figura 3.5: (a) Representação do processo intra-vale. O vetor de onda dos fônons é dado por $q \approx 2k_0$, medido a partir do ponto Γ . Processo inter-vale com vetor de onda do fônons (b) $q \approx 2k_0$ e (c) $q \approx 0$, medidos a partir do ponto K .

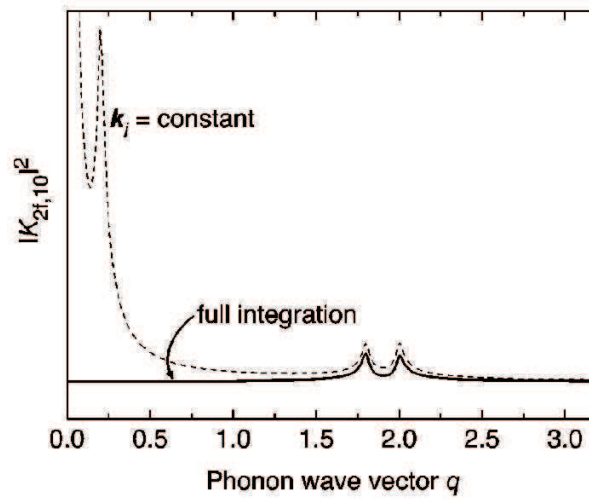


Figura 3.6: Seção de choque Raman em função do vetor de onda do fônon calculada por Maultzsch *et al.* [44] com a primeira ressonância fixa (linha pontilhada) e integrando sobre todos os estados possíveis (linha contínua).

o processo de espalhamento Raman com dupla ressonância. Integrando as contribuições de todos os processos possíveis, ou seja, todos os círculos que formam o estado final para o vetor de onda q na figura 3.4, a seção de choque Raman pode ser calculada.

O cálculo do espectro Raman muitas vezes é baseado apenas na condição que a transição para o estado eletrônico intermediário deve ser real. Apesar desta condição ser necessária para a dupla ressonância, ela não é suficiente para o sinal Raman ser intenso, pois, a seção de choque Raman pode parecer grande para um determinado fônon, mas ela pode desaparecer na integração completa de todas as contribuições por interferência destrutiva.

Através de uma expressão analítica, Maultzsch *et al.* mostraram que a contribuição principal para o espalhamento com dupla ressonância vem do espalhamento unidimensional na direção ΓKM (setas azuis da figura 3.4). Assim, para se encontrar os vetores de onda do fônon com maior sinal Raman, a solução em uma dimensão é suficiente. Nesta direção, os vetores de onda q dos fônons sempre vão atingir um estado final em que há uma singularidade na densidade de estados de fônons que satisfazem a dupla ressonância, que está representada pela linha pontilhada na figura 3.4 [43].

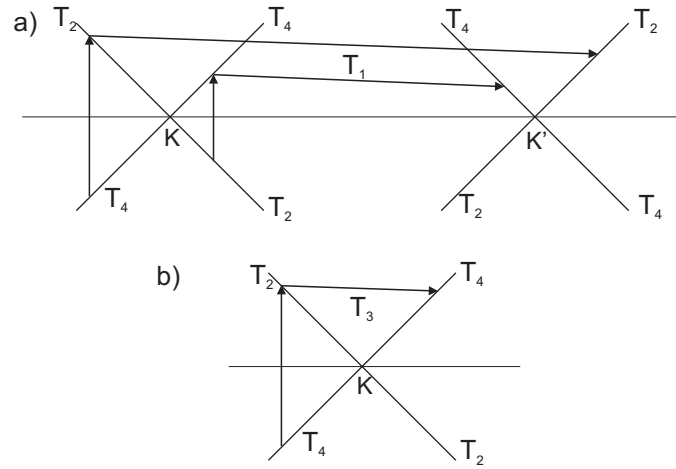


Figura 3.7: Processo de dupla ressonância com em uma dimensão (a) inter-vale e (b) intra-vale indicando a simetria das bandas eletrônicas e a simetria dos fônons que podem conectá-las.

Vimos que no processo de dupla ressonância em uma dimensão, os fônons podem conectar duas bandas anti-paralelas ($q \approx 2k_0$, figura 3.5(b)) e paralelas ($q \approx 0$, figura 3.5(c)). Porém, integrando em todos os estados possíveis, a contribuição dos q 's pequenos se cancela por interferência destrutiva na integração [44], como pode ser visto na figura 3.6, que mostra os cálculos para uma ressonância fixa (linha pontilhada) e integrando em todos os estados (linha contínua). Ou seja, não é possível obter espalhamento Raman com dupla ressonância com fônons com vetor de onda $q \approx 0$ na proximidade do ponto K. Assim, só processos conectando duas bandas anti-paralelas, com $q \approx 2k_0$, são permitidos.

3.3.2 Seleção por teoria de grupos

Através de cálculos de teoria de grupos também é possível analisar algumas das regras de seleção. O processo de dupla ressonância irá ocorrer se o elemento de matriz do acoplamento elétron-fônon entre os estados iniciais e finais for diferente de zero, como representado pela equação abaixo:

$$f \otimes H \otimes i \tag{3.8}$$

onde f , i e H são as representações irredutíveis dos estados final, inicial e do hamiltoniano de interação, respectivamente. Se o resultado desse produto direto possuir a representação irredutível totalmente simétrica, esse processo é permitido.

O espalhamento elétron-fônon é calculado a partir das funções de onda iniciais e finais do elétron espalhado pelo fônon [38,45]. O Hamiltoniano de espalhamento elétron-fônon possui a mesma simetria do fônon que participa do processo [38]. Assim, para o caso inter-vale permitido, mostrado na figura 3.7(a), o elétron é espalhado pra uma banda de mesma simetria da que ele estava. Logo, a equação 3.10 para esse caso é da forma

$$T_2 \otimes H \otimes T_2 \quad (3.9a)$$

$$T_4 \otimes H \otimes T_4 \quad (3.9b)$$

Para o resultado desse produto possuir a representação irredutível totalmente simétrica, a simetria permitida para o hamiltoniano (fônon) nesse processo é T_1 . Olhando na figura 2.3 vemos que os únicos fônons que possuem esta simetria são os fônons que pertencem aos ramos iTO e iLA . Já para o processo intra-vale, o elétron é espalhado de $T_2 \rightarrow T_4$, como mostrado na figura 3.7(b), ou seja, devemos calcular

$$T_2 \otimes H \otimes T_4 \quad (3.10)$$

É fácil notar pela tabela A.4 que a única forma de se acoplar esses dois estados é se o hamiltoniano (fônon) tiver simetria T_3 . Os ramos de fônon que possuem esta simetria são o iLO e o iTA . Portanto, os únicos fônons responsáveis pelo processo de espalhamento com dupla ressonância no grafeno são o iTO e iLA para espalhamento inter-vale e iLO e iTA para o espalhamento intra-vale.

3.3.3 Matriz de espalhamento elétron-fônon e densidade de estados

Além de todas as regras de seleção discutidas nas seções anteriores, ainda é preciso considerar a densidade de estados de fônons capazes de participar do processo de espalhamento Raman com dupla ressonância. A figura 3.8(d) mostra os estados finais dos vetores de onda q dos fônons ao redor do ponto K, considerando efeito de distorção trigonal. Os quatro círculos vermelhos, do centro para a borda, correspondem às singularidades na densidade de estados e correspondem aos quatro processos mostrados na figura 3.8(a), de cima para baixo.

A figura 3.8(e) mostra a densidade de estados dos fônons que participam do processo de dupla ressonância em função do vetor de onda q do fônon medido a partir do ponto K e para uma energia de laser de 2.41 eV, calculada por Samsonidze *et al.* [21]. As quatro linhas vermelhas observadas no gráfico correspondem às singularidades na densidade de estados que surgem dos estados eletrônicos, e, da esquerda para a direita, correspondem aos quatro círculos, de dentro para fora, da figura 3.8(d). As duas primeiras singularidades correspondem ao espalhamento para frente ($q \approx 0$), enquanto a terceira e quarta singularidades correspondem ao retroespalhamento ($q \approx 2k$) [21]. Porém, como já visto anteriormente, não há sinal no espectro Raman associado com a primeira e segunda singularidades em função da existência de interferência destrutiva [44].

A terceira singularidade na figura 3.8(e) é mais intensa do que todas as outras três e envolve elétrons na direção direção $K\Gamma$ [21], ou seja, fônons na direção KM (ver figura 3.8(b)). Já a quarta singularidade (quarto processo na figura 3.8(a)) envolve elétrons ao longo da direção KM [21], isto é, fônons na direção $K\Gamma$ (ver figura 3.8(c)).

As figuras 3.9(a) e 3.9(b) mostram a dependência angular dos elementos de matriz do espalhamento elétron-fônon calculada usando a aproximação de *tight-binding* estendida (ETB) [21,38]. A posição dos vetores de onda iniciais k_0 e finais k_1 dos elétrons está representada pelos pontos pretos. Na figura 3.9(a), o vetor de onda inicial do elétron se encontra ao longo da direção $K\Gamma$ e o final é parametrizado pelo ângulo de rotação ϕ . Como a terceira singu-

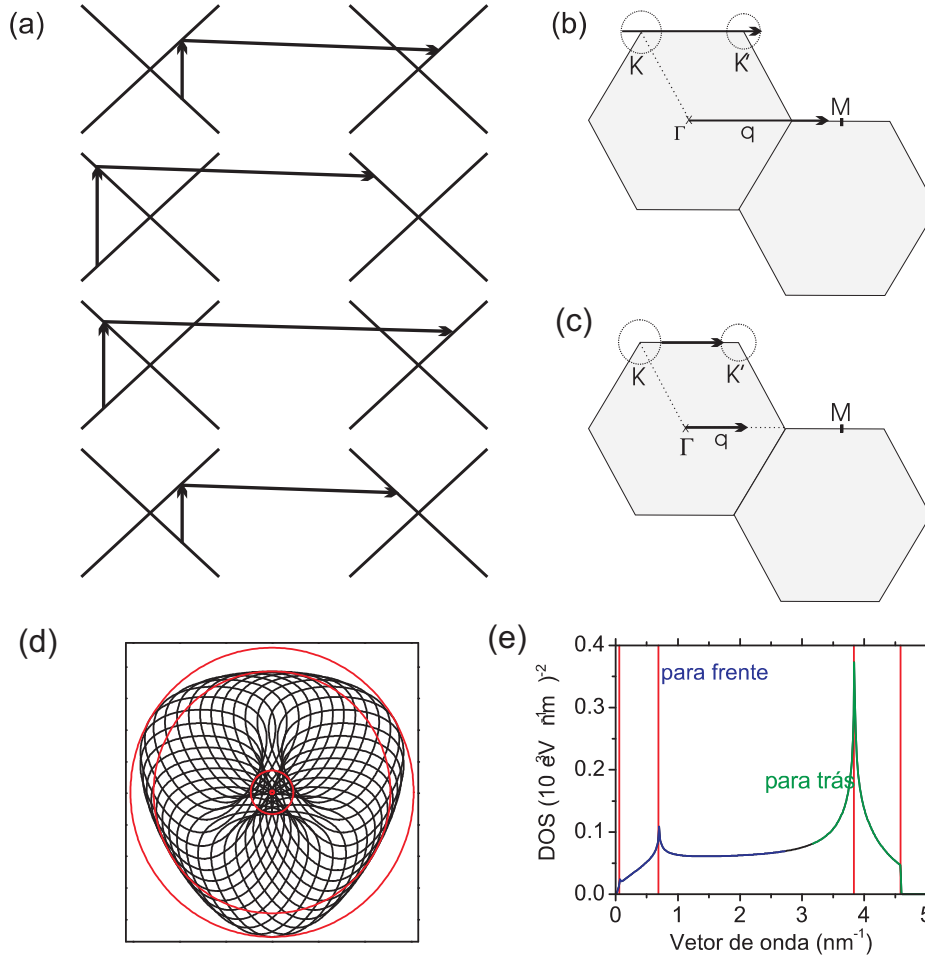


Figura 3.8: (a) Quatro processos inter-vale possíveis. O primeiro e o último representam espalhamento do elétron na direção $K\Gamma$ e o segundo e terceiro, na direção KM . (b) Espalhamento do elétron na direção $K\Gamma$, que corresponde ao fônon na direção KM . (c) Espalhamento do elétron na direção KM , com fônon na direção $K\Gamma$. (d) Os estados finais dos q ao redor do ponto K , considerando efeito de distorção trigonal. Os quatro círculos vermelhos, do centro para a borda, correspondem aos quatro processos mostrados na letra (a), de cima para baixo. (e) Densidade de estados de fônons que satisfazem o processo de espalhamento Raman com dupla ressonância no grafeno em função do vetor de onda q do fônon, medido a partir do ponto K . As quatro linhas verticais, da esquerda para direita, correspondem às quatro singularidades na densidade de estados de fônons, os quatro círculos, de dentro para fora, da letra (d) [21].

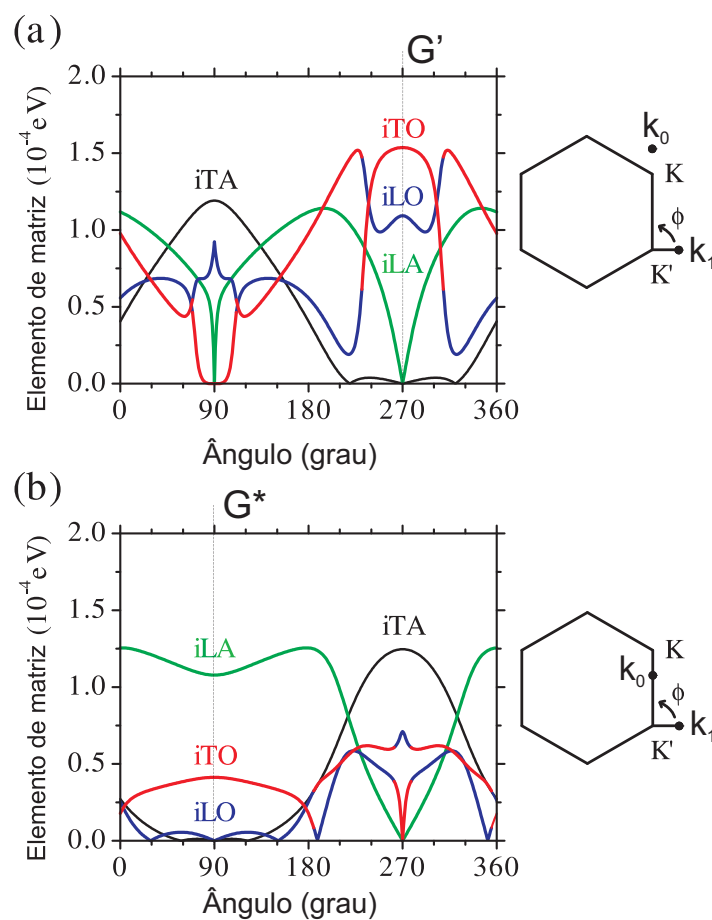


Figura 3.9: Dependência angular para os elementos de matriz do espalhamento elétron-fônon. Os vetores de onda iniciais k_0 e finais k_1 dos elétrons estão representados pelos pontos pretos. (a) Vetor de onda inicial do elétron na direção $K\Gamma$ e (b) KM [21]. A direção do vetor de onda final é parametrizada pelo ângulo ϕ .

laridade na densidade de fônons para a dupla ressonância envolve elétrons na direção $K\Gamma$, e, sabendo que o processo que dá origem à essa singularidade é o terceiro da figura 3.8(a), concluímos que a terceira singularidade na densidade de fônons corresponde a um ângulo de $\phi = 270^\circ$ na figura 3.9(a). Na figura 3.9(b), o vetor de onda inicial do elétron se encontra na direção KM e os elétrons nessa direção são os responsáveis pela quarta singularidade na densidade de fônons. De acordo com o quarto processo da figura 3.8(a), o vetor de onda final do elétron deve estar a um ângulo $\phi = 90^\circ$. Resumindo, é preciso comparar os elementos de matriz em $\phi = 270^\circ$ na figura 3.9(a) e $\phi = 90^\circ$ na figura 3.9(b) para a terceira e quarta singularidade, respectivamente.

Para o caso inter-vale, que será o caso estudado no próximo capítulo, devemos analisar os fônons iTO e LA . Nas figuras 3.9(a) e (b), vemos que o vetor de onda do fônons iTO pode ser tanto na direção KM ($\phi = 270^\circ$ em 3.9(a)) quanto na $K\Gamma$ ($\phi = 90^\circ$ em 3.9(b)). Porém, como a terceira singularidade na densidade de estados de fônons na figura 3.8(e) é muito maior do que a quarta, concluímos que os fônons iTO selecionados para a dupla ressonância estão principalmente na direção KM . Já no caso do ramo LA , os elementos da matriz para o espalhamento elétron-fônons são nulos para $\phi = 270^\circ$ na figura 3.9(a), mostrando que esse fônons acústico não está associado com a singularidade mais intensa da densidade de estados e é selecionado apenas na direção $K\Gamma$ [46]. Como veremos no próximo capítulo, a banda G' vem de um processo envolvendo dois fônons iTO . Logo, os fônons desta banda estão na direção KM . Já a banda G^* vem de um fônons iTO e outro LA , que se encontram, então, na direção $K\Gamma$.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo será apresentado um estudo baseado no espalhamento Raman com dupla ressonância para se obter experimentalmente a relação de dispersão de fônons dos ramos longitudinal acústico (LA) e transversal óptico (iTO) do grafeno de camada única perto do ponto de Dirac através de medidas Raman de bandas de segunda ordem feitas com diferentes energias de fóton incidente. Os resultados obtidos serão comparados com resultados de grafite turbostrático e com diferentes modelos teóricos para a dispersão de fônons.

4.1 Detalhes Experimentais

O grafeno usado nesse experimento foi obtido através do método de esfoliação micromecânica do grafite [2] depositado em um substrato de silício com 100 nm de SiO₂ na superfície. A visualização do grafeno pode ser feita no microscópio óptico pois, devido à diferença do caminho óptico da região com e sem grafeno, ocorre uma alteração na condição de interferência da luz e o grafeno pode ser identificado pela diferença de contraste entre o substrato e o grafeno. Além disso, números diferentes de camadas no grafeno aparecem em diferentes contrastes no microscópio óptico. A figura 4.1 mostra uma foto tirada do microscópio óptico de um pedaço do substrato de silício em que aparece um grafeno de camada única (*monolayer*), de duas camadas (*bilayer*) e de várias camadas (*multilayer*). Medidas de espectroscopia Raman

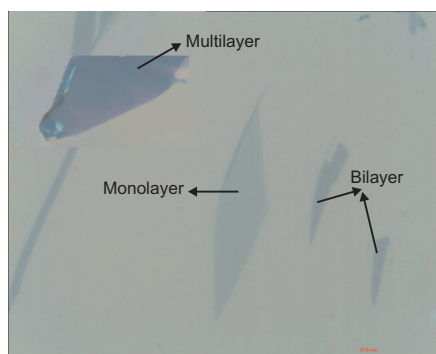


Figura 4.1: Foto tirada do microscópio óptico do substrato de silício destacando o grafeno de camada única (*monolayer*), de camada dupla (*bilayer*) e de várias camadas (*multilayer*).

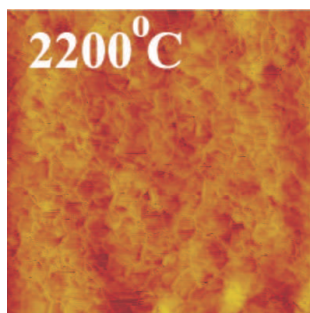


Figura 4.2: Imagem de microscopia de varredura por tunelamento da amostra de grafite turbostrático tratada termicamente a 2200°C de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ [47].

e microscopia de força atômica (AFM) foram feitas para a caracterização da amostra.

O grafite turbostrático se trata de uma amostra de grafite em que as diferentes camadas estão empilhadas de forma desordenada. A amostra foi obtida a partir de um filme de *diamond like carbon* (DLC) com espessura de alguns microns tratado termicamente, preparado pelo método de deposição de laser pulsado usando um alvo de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) em vácuo de 5×10^{-6} Torr. Este filme se transforma em uma amostra de grafite turbostrático através de um tratamento térmico usando um forno elétrico à temperatura de 2200°C. Durante o tratamento térmico, a amostra foi mantida dentro de um tubo de grafite fechado com uma atmosfera inerte (Argônio com 99,999%) fluindo a 1 L/min [47]. Essa amostra não apresenta

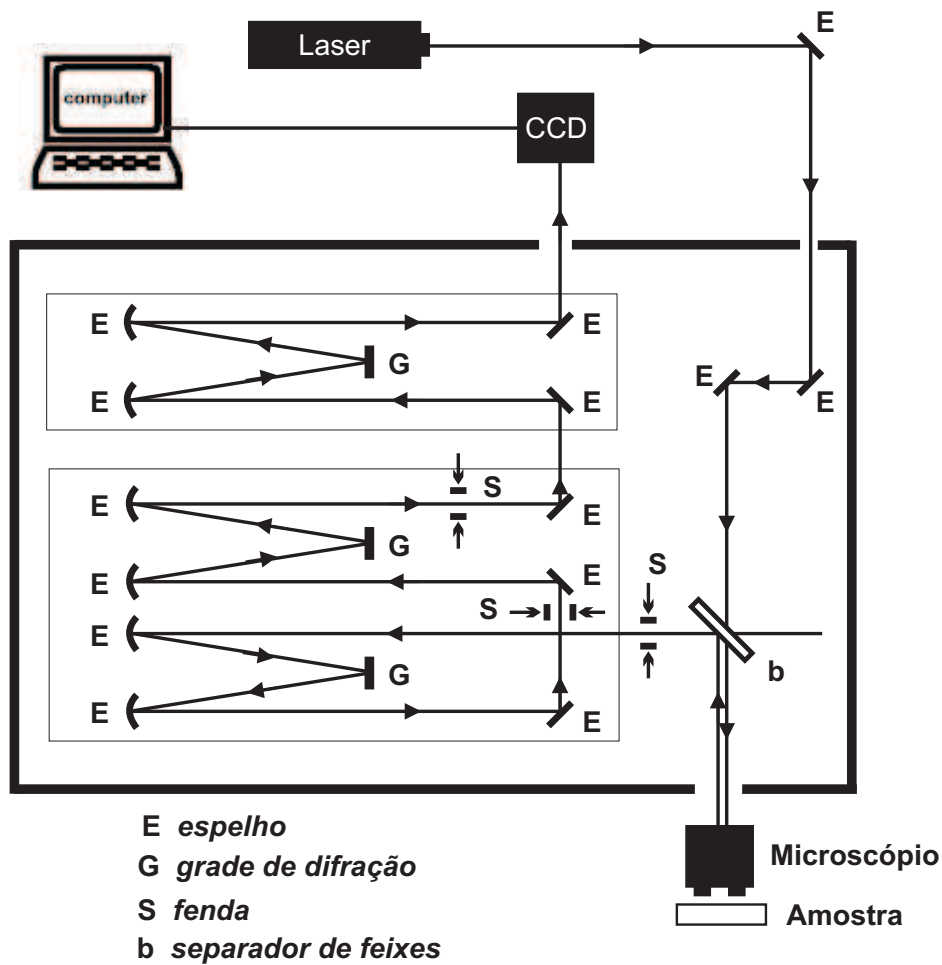


Figura 4.3: Esquema do espectrômetro DILOR XY.

ordenamento ao longo do eixo c do grafite. A figura 4.2 mostra uma imagem de microscopia de varredura por tunelamento com tamanho de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ da amostra de grafite turbostrático [47].

A figura 4.3 mostra o esquema da montagem experimental do espectrômetro DILOR XY, utilizado para as medidas de espalhamento Raman. Um laser incide um feixe monocromático que é refletido por vários espelhos até atingir o separador de feixes b . Parte desse feixe é focado na amostra pela objetiva do microscópio. A própria objetiva recolhe o feixe retro-espalhado que entra no triplo monocromador, passa por três grades de difração e é recolhido pela CCD. O sinal é transferido, então, para um computador. As

medidas foram feitas à temperatura ambiente usando o *spot* do laser de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ e com objetiva de $100\times$ de aumento. A potência do laser foi mantida em torno de 1.2 mW a fim de evitar o aquecimento da amostra. O laser usado nos experimentos foi de Argônio e Kriptônio operando na faixa de 1.91 a 2.72 eV .

4.2 Medidas de Espalhamento Raman

As figuras 4.4(a) e (b) mostram o espectro Raman para o grafite turbostrático (figura 4.4(a)) e para o grafeno (figura 4.4(b)) medido com energias do fóton incidente de 1.91 , 2.18 , 2.41 , 2.54 e 2.71 eV na região das bandas G' e G^* . A região da banda G^* foi aumentada de $8\times$ para melhor visualização. Como visto na seção 3.1 e também mostrado em 2006 por Ferrari *et al.* [48], só existe uma possibilidade de espalhamento próximo ao ponto de Dirac no caso do grafeno de uma camada (monolayer) e por isso, a banda G' pode ser ajustada por apenas uma Lorentziana, que possui largura meia altura (FWHM) de 25 cm^{-1} . A banda G' do grafite turbostrático também pode ser ajustada com apenas uma Lorentziana, mas com FWHM de 40 cm^{-1} . Nesses ajustes são usadas Lorentzianas pois estas são as funções que descrevem o movimento do oscilador harmônico amortecido forçado.

A figura 4.4(c) mostra a dependência da frequência das bandas G' e G^* em função da energia do fóton incidente para o grafeno (círculos cinzas) e para o grafite turbostrático (quadrados brancos). A banda G' , em torno de 2700 cm^{-1} , apresenta um comportamento altamente dispersivo, já que sua frequência aumenta com a energia do fóton incidente de aproximadamente $88 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para o grafeno e de $95 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para o grafite turbostrático. Já a banda G^* , em torno de 2450 cm^{-1} , é bem menos dispersiva e apresenta dispersão negativa, ou seja, sua frequência diminui com o aumento da energia do fóton incidente de aproximadamente $-18 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para o grafeno e $-31 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para o grafite turbostrático.

Ambas as bandas G' e G^* vêm de espalhamento Raman com dupla ressonância [22,28,44,49]. A banda G' vem de um processo de dupla ressonância inter-vale que envolve um elétron com vetor de onda k_0 na vizinhança do ponto de Dirac e dois fônons iTO com vetores de onda $q \approx 2k_0$ [21,22,44].

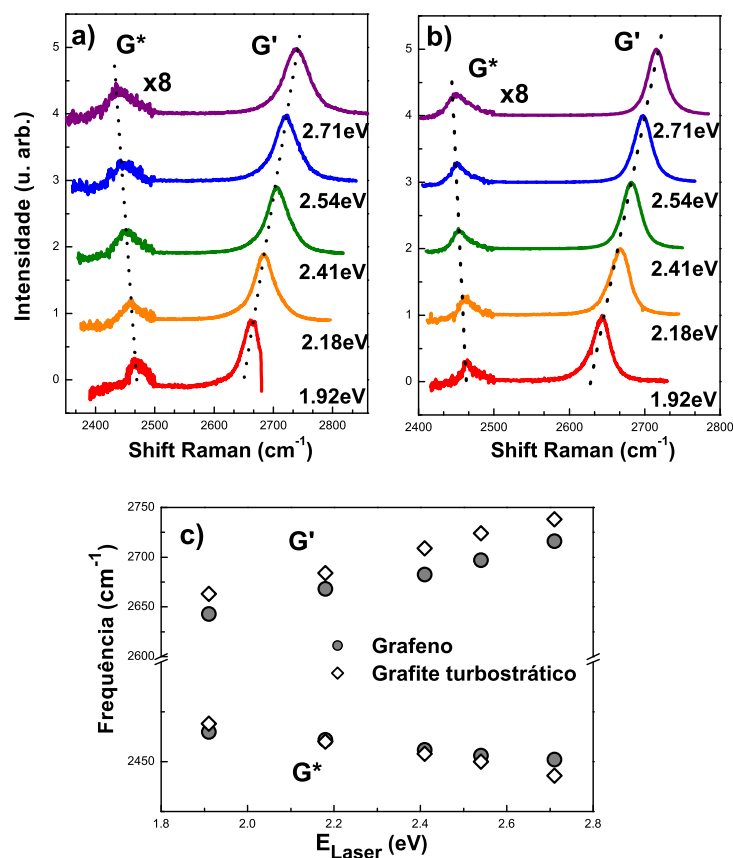


Figura 4.4: Espectro Raman na região das bandas G' e G^* medidas com energias do fóton incidente de 1.91, 2.18, 2.41, 2.54 e 2.71 eV nas amostras (a) de grafite turboestrático e (b) de grafeno. A banda G^* foi aumentada de 8× para melhor visualização. (c) Dependência da frequência das bandas G' e G^* com a energia do fóton incidente. Os círculos cinzas correspondem ao grafeno e os quadrados brancos ao grafite turboestrático.

Ambos vetores de onda do elétron e do fônon são medidos a partir do ponto de Dirac. A banda G^* também vem de um processo inter-vale envolvendo dois fônons. Inicialmente foi proposto que essa banda seria originada de um processo envolvendo fônons iLO com vetores de onda $q \approx 0$ [50]. Já outros autores relatam essa banda como sendo de um processo $q \approx 2k_0$ que envolve um fônon LA e outro iTO [44]. Como será mostrado, nosso trabalho prova que a segunda proposta é a correta. Como já foi analisado na seção 3.3.3, os fônons iTO selecionados para a banda G' têm vetores de onda principalmente na direção KM . O processo na direção $K\Gamma$ também possui uma pequena contribuição e pode se manifestar como um pequeno ombro no espectro Raman da banda G' . Porém, nos nossos experimentos esse ombro não chega a ser visto. Já o ramo LA envolvido no processo de dupla ressonância está na direção $K\Gamma$, não estando, assim, associado com a singularidade mais intensa da densidade de estados (figura 3.8(e)). Isso explica porque a banda G^* é menos intensa do que a banda G' [46].

Assim, para encontrarmos a frequência dos ramos iTO e LA próximos ao ponto de Dirac, basta fazermos

$$\omega_{iTO}(q) = \omega_{G'}(q)/2 \quad (4.1a)$$

$$\omega_{LA}(q) = \omega_{G^*}(q) - \frac{\omega_{G'}(q)}{2} \quad (4.1b)$$

Para analisar os dados experimentais mostrados na figura 4.4, devem ser consideradas as condições de dupla ressonância e a dispersão eletrônica linear do grafeno, dada por

$$E(k) = \hbar v_f k \quad (4.2)$$

Apenas o primeiro fônon que participa do espalhamento de dupla ressonância precisa ser levado em consideração para a análise. Observando a figura 4.5, e lembrando que o espalhamento ocorre apenas em uma dimensão (direção ΓKM), podemos ver que $E_L = 2E(k)$ para que o fóton esteja em ressonância com a transição eletrônica, em que E_L é a energia do laser. Desta forma, obtemos a expressão:

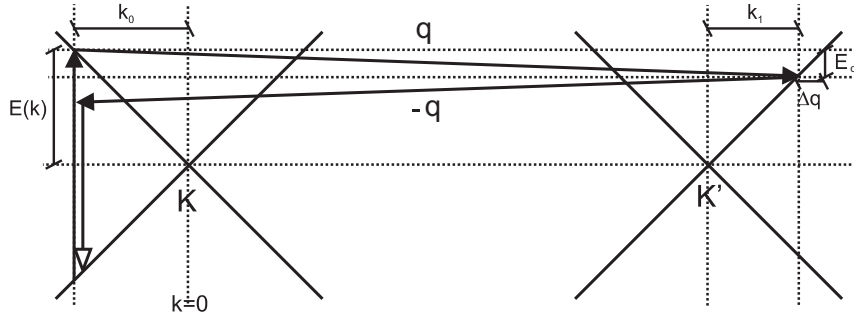


Figura 4.5: Esquema do processo de dupla ressonância inter-vale.

$$\omega_L = 2v_f k_0 \quad (4.3)$$

onde ω_L é a frequência do laser incidente e k_0 é o vetor de onda do elétron em ressonância com essa dada energia. Invertendo a equação 4.3, obtemos o valor de k_0 em função da frequência do laser incidente, que é dado por

$$k_0 = \frac{\omega_L}{2v_f} \quad (4.4)$$

Ainda pela figura 4.5, vemos que

$$k_1 = k_0 - \Delta q, \quad (4.5)$$

$$\Delta q = \frac{\omega_q}{v_f} \quad (4.6)$$

onde k_1 é o vetor de onda do fóton espalhado ressonantemente através da emissão de um fônon para a proximidade do ponto K' (e medido a partir do ponto K') e ω_q é a frequência do fônon criado. Combinando as equações 4.5 e 4.6, obtemos o valor para k_1 em função da frequência do laser incidente e da frequência do fônon:

$$k_1 = \frac{\omega_L}{2v_f} - \frac{\omega_q}{v_f} \quad (4.7)$$

A figura 4.5(b) mostra uma visão do espalhamento de dupla ressonância do ponto K para o ponto K'. Quando transladamos o vetor \vec{q} do fônon para o ponto Γ , seu valor medido a partir do outro ponto K equivalente é dado pela soma $q = k_0 + k_1$ (ver figura 3.5(b)). Com isso, a partir dos espectros Raman, é possível obter a relação de dispersão ω_q versus q através da dependência dos dados da figura 4.4 com a energia do laser utilizada.

Tomando a derivada das equações 4.1a em relação ao k do elétron e usando as expressões 4.4, 4.5 e 4.7, nós obtemos as seguintes expressões que relacionam as velocidades do fônon com as inclinações experimentais mostradas na figura 4.4(c) e com a velocidade de Fermi:

$$v_{iTO} = \left(\frac{1}{2} \frac{d\omega_{G'}}{d\omega_L} \right) v_f \quad (4.8a)$$

$$v_{LA} = \left(\frac{d\omega_{G^*}}{d\omega_L} - \frac{1}{2} \frac{d\omega_{G'}}{d\omega_L} \right) v_f \quad (4.8b)$$

Da dependência experimental das bandas G^* e G' com a frequência do laser, mostrada na figura 4.4(c), nós obtivemos as velocidades dos fônons LA e iTO próximo ao ponto de Dirac para o grafeno, dados por

$$v_{LA} = 7.70 \times 10^{-3} v_f \quad (4.9a)$$

$$v_{iTO} = 5.47 \times 10^{-3} v_f \quad (4.9b)$$

Os valores para o grafite turbostrático são

$$v_{LA} = 9.82 \times 10^{-3} v_f \quad (4.10a)$$

$$v_{iTO} = 5.96 \times 10^{-3} v_f \quad (4.10b)$$

Vemos que a velocidade do fônon LA no grafeno é significativamente menor do que no grafite turbostrático.

As figuras 4.6(a) e 4.6(b) mostram os resultados experimentais obtidos pela primeira vez na literatura em uma amostra de grafeno para as frequências dos fônons iTO (figura 4.6(a)) e LA (figura 4.6(b)) em função do vetor

de onda q usando três valores para a velocidade de Fermi: 0.84×10^6 m/s (círculos pretos), 1.0×10^6 m/s (círculos brancos), 1.1×10^6 m/s (círculos cinzas). Essas velocidades correspondem a valores para o parâmetro integral de transferência γ_0 igual a 2.6, 3.1 e 3.4 eV, respectivamente [21]. Nas figuras 4.6(a) e 4.6(b) também são mostradas as dispersões teóricas de fônons dos ramos iTO e LA do grafeno calculadas por Maultzsch *et al.* [28] (curva tracejada), Dubay e Kresse [26] (curva pontilhada), e Popov e Lambin [20] (curva contínua). Podemos observar por esses resultados que a banda G^* está realmente associada a um fônon do ramo LA e outro fônon do ramo iTO.

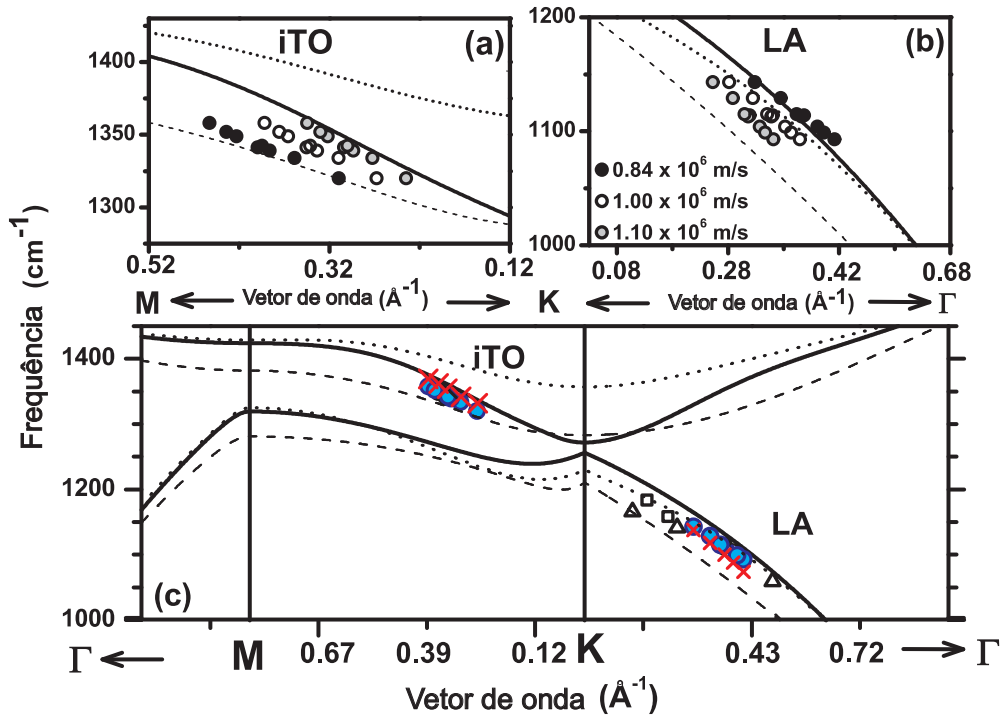


Figura 4.6: Dados experimentais obtidos do espalhamento Raman com dupla ressonância dos ramos de fônons (a)iTO e (b)LA no grafeno considerando três valores para a velocidade de Fermi juntamente com curvas de dispersão de fônons teóricas de Maultzsch *et al.* [28] (curva tracejada), Dubay *et al.* [26] (curva pontilhada), e Popov e Lambin [20] (curva contínua). (c)Frequência experimental dos fônons obtida por espalhamento Raman com dupla ressonância para o grafeno (círculos) e para o grafite turbostrático (cruzes), e dados de espalhamento inelástico de raios X de Maultzsch *et al.* [28] (triângulos) e de Mohr *et al.* [51] (quadrados).

Podemos observar na figura 4.6 que a inclinação da dispersão experimental do fônon iTO está em melhor acordo com o modelo proposto por Popov e Lambin [20], que consegue descrever bem a anomalia de Kohn para esse ramo perto do ponto de Dirac [30]. Considerando os três valores diferentes de v_f e os modelos teóricos na figura 4.6, observamos que quando há uma melhora entre os dados experimentais e teóricos para o ramo iTO, o acordo para o ramo LA piora. O melhor compromisso para ambos os ramos se dá para $v_f = 1.0 \times 10^6$ m/s.

Usando então esse valor $v_f = 1.0 \times 10^6$ m/s, os valores experimentais do iTO e LA foram representados na figura 4.6(c) para o grafeno (círculos) e para o grafite turbostrático (cruzes). Também foram representadas as diferentes curvas teóricas de dispersão de fônons. As frequências dos fônons LA medidas por espalhamento inelástico de raios X por Maultzsch *et al.* [28] (triângulos) e Mohr *et al.* [51] (quadrados) também são representadas na figura 4.6(c). Observamos que, em geral, há um bom acordo entre os dados experimentais obtidos por espalhamento Raman com dupla ressonância, os dados experimentais de espalhamento inelástico de raios X e o modelo de dispersão de fônon proposto por Popov *et al.*

É importante notar que a frequência do fônon iTO foi obtida a partir da banda G' , que envolve fônon com vetores de onda q ao longo da direção KM. Os fônons envolvidos no processo da banda G^* , por sua vez, estão na direção K Γ . Então, a determinação da frequência do fônon LA pelas bandas G' e G^* não é exata devido ao efeito de distorção trigonal que afeta os valores de energia de elétrons e os fônons iTO ao redor do ponto de Dirac [27]. A incerteza no valor obtido para essa frequência foi estimada usando o método de *tight-binding* estendido para os elétrons e para a relação de dispersão de fônons do grafeno, considerando a energia de excitação do laser de 2.41 eV. A incerteza associada à distorção trigonal para os elétrons é de aproximadamente 1 cm^{-1} e afeta a frequência do ramo iTO obtida pela banda G' . Já a incerteza associada à distorção trigonal para os fônons iTO é de aproximadamente 10 cm^{-1} afeta a frequência do ramo LA obtida pela banda G^* . O tamanho dos pontos experimentais na figura 4.6 é maior do que o erro experimental, e por isso não foi mostrada a barra de erro.

Capítulo 5

Conclusão

Nesta dissertação, mostramos pela primeira vez dados experimentais da dispersão de fônons medidos em amostras de grafeno. Também estudamos detalhadamente o processo de espalhamento Raman com dupla ressonância inter-vale para o grafeno. Através do estudo das regras de seleção do espalhamento com dupla ressonância, chegamos à conclusão de que o mesmo ocorre preferencialmente na direção ΓKM e que apenas fônons dos ramos longitudinal acústico (LA) e transversal óptico no plano ($i\text{TO}$) podem participar do processo inter-vale. Através da análise da matriz de espalhamento elétron-fônon, vimos que os fônons $i\text{TO}$ que participam do processo inter-vale vêm preferencialmente da direção KM , enquanto que os fônons LA estão na direção $\text{K}\Gamma$.

Através de medidas de espalhamento Raman ressonante no grafeno e no grafite turbostrático, feitas com várias energias de excitação de laser na região do visível, foi possível estudar a dispersão das bandas de segunda ordem de processo inter-vale, G^* e G' , em função da energia do fóton incidente. A banda G' tanto do grafeno quanto do grafite turbostrático pode ser ajustada com apenas uma Lorentziana, o que mostra que as camadas que formam o grafite turbostrático se interagem fracamente. Porém, a largura meia altura dessa banda no grafeno é 25 cm^{-1} , enquanto que a do grafite turbostrático é maior, 40 cm^{-1} . Outra diferença entre as duas amostras é a dispersão das bandas G' e G^* . A banda G' tem dispersão de $88\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para o grafeno e de $95\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para o grafite turbostrático. Já a banda G^* tem a dispersão

de $-18 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para o grafeno e $-31 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para o grafite turbostrático.

Através da análise dos dados com o uso das condições de ressonância do processo de espalhamento Raman com dupla ressonância, obtivemos experimentalmente a dispersão dos fônons LA e iTO das amostras na proximidade do ponto de Dirac, provando que a banda G^* realmente vem de um espalhamento por um fônon LA e outro iTO com $q \approx 2k_0$. Com isso, foi possível testar vários modelos teóricos para a dispersão de fônons do grafeno, que até então usavam dados de grafite para a comparação. Vimos que, dos vários modelos calculados, o que mais se adapta aos dados experimentais é o modelo proposto por Popov *et al.* [20], que descreve bem a anomalia de Kohn presente no ramo iTO no ponto de Dirac. Os dados experimentais obtidos pelo Raman foram testados considerando três valores diferentes para a velocidade de Fermi (v_f) dos elétrons. Concluímos que o valor que ajusta melhor os dados às dispersões de fônons teóricas é de $v_f = 1.0 \times 10^6 \text{ m/s}$. Além disso, foi possível obter as velocidades desses dois ramos de fônons perto do ponto de Dirac em função da velocidade de Fermi e elas são dadas por $v_{LA} = 7.70 \times 10^{-3} v_F$ e $v_{TO} = 5.47 \times 10^{-3} v_F$ para o grafeno e $v_{LA} = 9.82 \times 10^{-3} v_f$ e $v_{iTO} = 5.96 \times 10^{-3} v_f$ para o grafite turbostrático.

Mostramos assim, que o espalhamento Raman com dupla ressonância é um método bastante rápido e simples para se determinar a dispersão de fônons dos ramos iTO e LA com grande precisão perto do ponto de Dirac do grafeno. Essa técnica ainda pode usada para determinar a dispersão de outros ramos de fônons. Além disso, os resultados obtidos podem ser usados para melhorar os modelos teóricos.

Apêndice A

Tabelas de Caracteres

Nesse apêndice estão apresentadas as tabelas de caracteres para todos os pontos da zona de Brillouin do grafeno. Além disso, os caracteres de equivalência χ^{eq} [18] e as representações irredutíveis para a representação de equivalência Γ^{eq} também são mostrados. As funções bases para cada representação irredutível estão no final da tabela do lado direito.

Tabela A.1: Tabela de caracter para o ponto Γ .

D_{6h}	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$	i	σ_h	$2S_6$	$2S_3$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
Γ_2^+	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	
Γ_3^+	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
Γ_4^+	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
Γ_5^+	2	-2	-1	1	0	0	2	-2	-1	1	0	0	(xz, yz)
Γ_6^+	2	2	-1	-1	0	0	2	2	-1	-1	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
Γ_2^-	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
Γ_3^-	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
Γ_4^-	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
Γ_5^-	2	-2	-1	1	0	0	-2	2	1	-1	0	0	(x, y)
Γ_6^-	2	2	-1	-1	0	0	-2	-2	1	1	0	0	
χ^{eq}	2	0	2	0	0	2	0	2	0	2	2	0	$\Gamma^{eq} = \Gamma_1^+ + \Gamma_4^-$

Tabela A.2: Tabela de caracter para o ponto K (K').

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
K_1^+	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
K_2^+	1	1	-1	1	1	-1	$(x, y), (x^2 - y^2, xy)$
K_3^+	2	-1	0	2	-1	0	
K_1^-	1	1	1	-1	-1	-1	
K_2^-	1	1	-1	-1	-1	1	z
K_3^-	2	-1	0	-2	1	0	
χ^{eq}	2	-1	0	2	-1	0	$\Gamma^{eq} = K_3^+$

Tabela A.3: Tabela de caracter para o ponto M.

D_{2h}	E	C_2	C'_2	C''_2	i	σ_h	σ_d	σ_v	
M_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
M_2^+	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	xy
M_3^+	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	xz
M_4^+	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	yz
M_1^-	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
M_2^-	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
M_3^-	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
M_4^-	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x
χ^{eq}	2	0	0	2	0	2	2	0	$\Gamma^{eq} = M_1^+ + M_4^-$

Tabela A.4: Tabela de caracter para os pontos T e T'.

C_{2v}	E	C'_2	σ_h	σ_v	
T_1	1	1	1	1	y, x^2, y^2, z^2
T_2	1	1	-1	-1	xz
T_3	1	-1	1	-1	x, xy
T_4	1	-1	-1	1	z, yz
χ^{eq}	2	0	2	0	$\Gamma^{eq} = T_1 + T_3$

Tabela A.5: Tabela de caracter para o ponto Σ .

C_{2v}	E	C'_2	σ_h	σ_v	
Σ_1	1	1	1	1	x, x^2, y^2, z^2
Σ_2	1	1	-1	-1	zy
Σ_3	1	-1	1	-1	y, xy
Σ_4	1	-1	-1	1	z, zx
χ^{eq}	2	2	2	2	$\Gamma^{eq} = 2\Sigma_1$

Tabela A.6: Tabela de caracter para o ponto u .

C_{1h}	E	σ_h	
u^+	1	1	x, y, x^2, y^2, z^2, xy
u^-	1	-1	z, zy, zx
χ^{eq}	2	2	$\Gamma^{eq} = 2u^+$

Lista de Figuras

- 2.1 (a) Estrutura cristalina do grafeno. A célula unitária (losango hachurado) possui dois átomos (A e B) e é delimitada pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Rede recíproca do grafeno mostrando os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A primeira zona de Brillouin é representada pelo hexágono hachurado e nela são mostrados os pontos de alta simetria Γ , M, K e K' e as linhas de alta simetria T , T' e Σ 6
- 2.2 Eixos das simetrias na rede real do grafeno em que o losango cinza representa a célula unitária. 7
- 2.3 (a) Dispersão dos elétrons π [17] evidenciando as simetrias das bandas de valência e de condução nos pontos de alta simetria da ZB. (b) Dispersão de fônons [20] com as simetrias de cada ramo. 9
- 2.4 Relação de dispersão dos elétrons π do grafeno em toda a região da zona de Brillouin [21]. À esquerda, o gráfico mostra a dispersão da energia ao longo dos pontos de simetria $K\Gamma MK$ obtida evoluindo a equação 2.6. À direita, zoom próximo de um dos pontos de Dirac das bandas de energia 11
- 2.5 Mudança de coordenada de \vec{k} medido a partir do ponto Γ para k , medido a partir do ponto K. 12

- 2.6 Cálculos da relação de dispersão de fônons (curvas contínuas) por (a)-(c) modelo de constante de força com interação até quartos vizinhos [24,25,27], (d)-(e) primeiros princípios [26,28] e (f) *tight-binding* não ortogonal [20]. (a) Dados experimentais de espalhamento inelástico de neutrons (círculos fechado) [31] e espectroscopia de perda de energia do elétron (círculos e quadrados abertos) [32,33]. (b) e (c) Dados experimentais de Raman ressonante [25]. (d), (e) e (f) Alguns dados experimentais já mostrados em (a) e dados de espalhamento inelástico de raio-X (círculos coloridos) [28]. Gráficos tirados de [21]. . . . 15
- 2.7 (a) Diagrama de Feynman para o acoplamento elétron-fônon para o caso do fônon da banda G. (b) Renormalização da energia do fônon da banda G pela interação com o par elétron-buraco virtual. (c) Transições do par elétron-buraco virtual são proibidas devido ao princípio de exclusão de Pauli quando a variação do nível de Fermi é maior do que a metade da energia do fônon. 17
- 3.1 (a) Espalhamento Raman sem ressonância, (b) com o fóton espalhado em ressonância e (c) com o fóton incidente em ressonância. As linhas sólidas representam estados eletrônicos reais e as pontilhadas representam estados virtuais. 20
- 3.2 Espalhamento Raman de dupla ressonância na direção $K-\Gamma-M$ com processo (a) intra-vale e (b) inter-vale, destacando a variação do vetor de onda q do fônon em função do fóton incidente mais energético (setas pretas) e menos energético (setas cinzas). 22
- 3.3 Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno, mostrando a banda G e as bandas de dupla ressonância D, D' e G'. 24
- 3.4 Possíveis estados q para o espalhamento inter-vale e intra-vale do estado k_0 para k_1 perto do ponto de Dirac K e K'. Quando o vetor q é medido a partir do ponto Γ , os estados finais são os círculos ao redor de Γ (espalhamento intra-vale) ou K (espalhamento inter-vale). A densidade de estados para q é singular na linha pontilhada [43]. 25
-

- 3.5 (a) Representação do processo intra-vale. O vetor de onda dos fônons é dado por $q \approx 2k_0$, medido a partir do ponto Γ . Processo inter-vale com vetor de onda do fônon (b) $q \approx 2k_0$ e (c) $q \approx 0$, medidos a partir do ponto K. 26
- 3.6 Seção de choque Raman em função do vetor de onda do fônon calculada por Maultzsch *et al.* [44] com a primeira ressonância fixa (linha pontilhada) e integrando sobre todos os estados possíveis (linha contínua). 27
- 3.7 Processo de dupla ressonância com em uma dimensão (a) inter-vale e (b) intra-vale indicando a simetria das bandas eletrônicas e a simetria dos fônons que podem conectá-las. 28
- 3.8 (a) Quatro processos inter-vale possíveis. O primeiro e o último representam espalhamento do elétron na direção $K\Gamma$ e o segundo e terceiro, na direção KM . (b) Espalhamento do elétron na direção $K\Gamma$, que corresponde ao fônon na direção KM . (c) Espalhamento do elétron na direção KM , com fônon na direção $K\Gamma$. (d) Os estados finais dos q ao redor do ponto K, considerando efeito de distorção trigonal. Os quatro círculos vermelhos, do centro para a borda, correspondem aos quatro processos mostrados na letra (a), de cima para baixo. (e) Densidade de estados de fônons que satisfazem o processo de espalhamento Raman com dupla ressonância no grafeno em função do vetor de onda q do fônon, medido a partir do ponto K. As quatro linhas verticais, da esquerda para direita, correspondem às quatro singularidades na densidade de estados de fônons, os quatro círculos, de dentro para fora, da letra (d) [21]. 31
- 3.9 Dependência angular para os elementos de matriz do espalhamento elétron-fônon. Os vetores de onda iniciais k_0 e finais k_1 dos elétrons estão representados pelos pontos pretos. (a) Vetor de onda inicial do elétron na direção $K\Gamma$ e (b) KM [21]. A direção do vetor de onda final é parametrizada pelo ângulo ϕ . 32
-

4.1	Foto tirada do microscópio óptico do substrato de silício destacando o grafeno de camada única (<i>monolayer</i>), de camada dupla (<i>bilayer</i>) e de várias camadas (<i>multilayer</i>).	35
4.2	Imagem de microscopia de varredura por tunelamento da amostra de grafite turbostrático tratada termicamente a 2200°C de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ [47].	35
4.3	Esquema do espectrômetro DILOR XY.	36
4.4	Espectro Raman na região das bandas G' e G^* medidas com energias do fóton incidente de 1.91, 2.18, 2.41, 2.54 e 2.71 eV nas amostras (a) de grafite turbostrático e (b) de grafeno. A banda G^* foi aumentada de $8\times$ para melhor visualização. (c) Dependência da frequência das bandas G' e G^* com a energia do fóton incidente. Os círculos cinzas correspondem ao grafeno e os quadrados brancos ao grafite turbostrático.	38
4.5	Esquema do processo de dupla ressonância inter-vale.	40
4.6	Dados experimentais obtidos do espalhamento Raman com dupla ressonância dos ramos de fônons (a)iTO e (b)LA no grafeno considerando três valores para a velocidade de Fermi juntamente com curvas de dispersão de fônons teóricas de Maultzsch <i>et al.</i> [28] (curva tracejada), Dubay <i>et al.</i> [26] (curva pontilhada), e Popov e Lambin [20] (curva contínua). (c)Frequência experimental dos fônons obtida por espalhamento Raman com dupla ressonância para o grafeno (círculos) e para o grafite turbostrático (cruzes), e dados de espalhamento inelástico de raios X de Maultzsch <i>et al.</i> [28] (triângulos) e de Mohr <i>et al.</i> [51] (quadrados).	42

Lista de Tabelas

2.1	Coordenadas dos pontos Γ , K e M da Zona de Brillouin. . . .	6
2.2	Grupo de ponto de cada ponto da zona de Brillouin e as representações irreduzíveis para os elétrons π e para as vibrações da rede para todos os esses pontos.	9
A.1	Tabela de caracter para o ponto Γ	46
A.2	Tabela de caracter para o ponto K (K').	47
A.3	Tabela de caracter para o ponto M.	47
A.4	Tabela de caracter para os pontos T e T'.	47
A.5	Tabela de caracter para o ponto Σ	47
A.6	Tabela de caracter para o ponto u	48

Referências Bibliográficas

- [1] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968).
 - [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
 - [3] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer, and Philip Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
 - [4] C. Berger, Z. Song, T. Li, P. N. First, J. Bellissard, W. A. de Heer, *Bull. Am. Phys. Soc.* **49**, A17.8 (2004).
 - [5] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, and W.A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004).
 - [6] R. Rosei, S. Modesti, and F. Sette, *Phys. Rev. B* **29**, 3416 (1984).
 - [7] Sasha Stankovich, Richard D. Piner, Xinqi Chen, Nianqiang Wu, Son-Binh T. Nguyen and Rodney S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **16**, 155 (2006).
 - [8] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguyen, and Rodney S. Ruoff, *Nature* **442**, 282 (2006).
 - [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
 - [10] A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
-

-
- [11] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. C. Ferrari, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 233108 (2007).
- [12] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and F. Mauri, *Nat. Mater.* **6**, 198 (2007).
- [13] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, *Nat. Nanotech.* **3**, 210 (2008).
- [14] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, *Nat. Mater* **6**, 652 (2007).
- [15] Björn Trauzettel, Denis V. Bulaev, Daniel Loss, and Guido Burkard, *Nat. Phys.* **3**, 192 (2007).
- [16] A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
- [17] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [18] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and A. Jorio, *Group Theory*, Springer Berlin Heidelberg New York (2007).
- [19] L. G. Cançado. *Raman Spectroscopy of Nanographites*. Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Setembro 2006.
- [20] N. V. Popov, and P. Lambin, *Phys. Rev. B* **73**, 085407 (2006).
- [21] G. Ge. Samsonidze. *Photophysics of Carbon Nanotubes*. Tese de Doutorado, Department of Electrical Engineering and Computer Science, Massachusetts Institute of Technology, Fevereiro 2007.
- [22] R.Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 027401 (2002).
- [23] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *cond-mat 0709.1163v2* (2008).
-

-
- [24] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Chem. Phys. Lett. **209**, 77 (1993).
- [25] A. Grüneis, R. Saito, T. kimura, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **65**, 155405 (2002).
- [26] O. Dubay, and G. Kresse, Phys. Rev. B **67**, 035401 (2003).
- [27] G. G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, A. Grüneis, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **90**, 027403 (2003).
- [28] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejon, Phys. Rev. Lett. **92**, 075501 (2004).
- [29] G. Benedek and G. Onida, Phys. Rev. B **47**, 16471 (1993).
- [30] S. Piscanec, M. Lazzeri, Francesco Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson, Phys. Rev. Lett. **93**, 185503 (2004).
- [31] R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H.G. Smith, Phys. Rev. B **5**, 4951 (1972).
- [32] C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, and Y. Sumiyoshi, Solid State Commun. **65**, 1601 (1988).
- [33] S. Siebentritt, R. Pues, and K.-H. Rieder, Phys. Rev. B **55**, 7927 (1997).
- [34] Y. Kawashima, and G. Katagiri, Phys. Rev. B **52**, 10053 (1995).
- [35] P. H. Tan, C. Y. Hu, J. Dong, W. C. Shen, and B. F. Zhang, Phys. Rev. B **64**, 214301 (2001).
- [36] Jun Yan, Yuanbo Zhang, Philip Kim, and Aron Pinczuk, Phys. Rev. Lett. **98**, 166802 (2007).
- [37] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
-

-
- [38] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **71**, 205420 (2005).
- [39] A. V. Baranov, A. N. Bekhterev, Y. S. Bobovich, and V. I. Petrov, *Opt. Spectrosc.* **62**, 612 (1987).
- [40] C. Thomsen, and S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214 (2000).
- [41] R. J. Nemanich, and S. A. Solim, *Solid State Comm.* **23**, 417 (1977).
- [42] R. J. Nemanich, and S. A. Solim, *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
- [43] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L. O. Ladeira, A. Grüneis, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys Rev. B* **66**, 035415 (2002).
- [44] J. Maultzsch, S. Reich, and C. Thomsen, *Physical Review B* **70**, 155403 (2004).
- [45] A. H. Castro Neto, and F. Guinea, *Phys. Rev. B* **75**, 045404 (2007).
- [46] D. L. Mafra, G. Samsonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **76**, 233407 (2007).
- [47] L. G. Cançado, K. Takai, and T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, and H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163106 (2006)
- [48] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [49] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276 (2007)
- [50] T. Shimada, T. Sugai, C. Fantini, M. Souza, L.G. Cançado, A. Jorio, M.A. Pimenta, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Y. Ohno, T. Mizutani, H. Shinohara, *Carbon* **43** 1049 (2005).
-

- [51] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardzic, S. Reich, I. Milosevic, M. Damnjanovic, A. Bosak, M. Krisch, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **76**, 035439 (2007).
-