

**ESPALHAMENTO RAMAN COM DUPLA
RESSONÂNCIA NO GRAFITE**

Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Caçado

Novembro de 2002

ESPALHAMENTO RAMAN COM DUPLA RESSONÂNCIA NO GRAFITE

LUIZ GUSTAVO DE OLIVEIRA LOPES CANÇADO

Orientador: Prof. Marcos A. Pimenta

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

Novembro de 2002

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
Introdução	1
1 Grafite	3
1.1 Propriedades Atômicas e Estruturais	3
1.2 Dispersão de Elétrons	6
1.3 Dispersão de Fônons	14
2 Espalhamento Raman	20
2.1 Interpretação Clássica do Espalhamento Raman	20
2.2 Descrição Quântica do Espalhamento Raman	22
2.3 Regras de Seleção	22
2.4 Seção de Choque do Espalhamento Raman	24
3 Espectroscopia Raman em Materiais de Grafite	31

3.1	Introdução	31
3.2	A Dispersão da Banda D	35
3.3	Espalhamento Raman com Dupla Ressonância no Grafite	40
4	Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes com Dupla Ressonância no Grafite	48
4.1	Introdução	48
4.2	Detalhes Experimentais e Resultados	49
4.3	Discussão dos Resultados	50
5	Conclusão e Perspectivas	61

Aos meus pais Mário e Dulce.

Agradecimentos

Ao Marquinhos, pela sua grande dedicação e competência como orientador, além de ser um amigão.

Aos meus irmãos Titi, Dani e Márcio.

Aos tios David e Simone, Silvio e Lúcia, e também aos meus priminhos Fael e Thi. Vocês nos completam.

Ao Ado pelas discussões esclarecedoras.

Ao Saito-sensei, que foi um dos grandes motivadores deste trabalho.

À Sica e Ariete, sempre prestativas e carinhosas conosco.

Aos colegas de laboratório Cris e Maurício, pela ótima convivência.

Ao Prof. Luiz Orlando, pelas amostras e discussões.

Ao Nivaldo e todo pessoal da cristalografia.

Aos Professores Bernardo e Karla pelas medidas de microscopia.

Aos funcionários do departamento de Física, pessoal das secretarias e bibliotecárias, em especial Marluce e Cristina.

Aos irmãos Cabelo, Philippe e Mac.

Às amigas Mariana, Madá, Julia, Lets e Pará.

Aos amigos Lelequinho, Diegão, André e Joana, Gu e Alessandra.

À Lailah, pessoa muito especial para mim.

Ao pessoal da lama: Gordinho, Costela, Thiago e Ana Júlia, Schneider, Herildo, Breno,

Álvaros, Humberto, Bira e Mônica, Nathan e Erlinda, Márcio e Luiza, Steve, Claudão, Indhira, Moisés, Marcão, Rodrigo, Rafael, Clarissa, Gabriela, Mário, Simone, Mancebo, Vinícius, Alex, Alexandre, Miquita e outros que eu porventura tenha esquecido.

Aos colegas da pós-graduação.

À CAPES, que financiou este trabalho.

Ao Knaker, cão fiel.

Resumo

O espectro Raman dos materiais de grafite apresentam uma banda centrada aproximadamente em 1350 cm^{-1} (banda D), que é induzida pela desordem ou pelo tamanho nanométrico dos cristalitos de grafite [4]. A banda D possui um comportamento dispersivo, uma vez que sua frequência (ω_D) varia com a energia do laser incidente, sendo a dispersão aproximadamente $50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [5, 19, 21]. Apesar do fato de que esta banda vem sendo exaustivamente estudada, com o objetivo de se determinar o tamanho do cristalito nos materiais de grafite desordenado, apenas recentemente foi proposto um modelo de dupla ressonância que explica satisfatoriamente uma regra de seleção associando os vetores de onda dos elétrons e fônons envolvidos no processo de espalhamento que dá origem ao comportamento dispersivo da banda D [8]. Este modelo porém não explica a observação experimental de que a banda D não possui a mesma frequência nos espectros Stokes e anti-Stokes, além do fato de que seu sobretom, a banda G' , não está centrada no dobro da frequência da banda D . Neste trabalho, nós mostramos que existem quatro processos de dupla ressonância possíveis tanto para o espectro Stokes quanto para o espectro anti-Stokes. Baseado neste fato, mostramos que a banda D é composta por dois picos, D_1 e D_2 no espectro Stokes, e por D_2 e D_3 no espectro anti-Stokes. Por sua vez, a banda G' é composta por um único pico centrado em $2\omega_{D_1}$ no espectro Stokes, e em $2\omega_{D_3}$ no espectro anti-Stokes.

Abstract

Graphitic materials exhibits a Raman band near 1350 cm^{-1} (D -band), which is activated by disorder or by the nanometric size of the graphite crystallites [4]. The D -band has a dispersive behavior, since ω_D changes with the energy of the incident laser, the slope of the dispersion being about $50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. [5, 19, 21] Despite the fact that this band has been exhaustively studied in order to determine the crystallite size in graphitic materials, only recently a double resonance (DR) model which explains the special wavevector selection of the phonon which gives rise to the dispersive D -band in the Raman spectrum of graphite has been proposed [8]. However, this model does not explain the observed experimental shift of the D -band in the Stokes (S) and anti-Stokes (AS) spectra, and the experimental fact that the frequency of the overtone G' -band is not twice the D -band frequency.

In this work, we show that there are four possible double resonance (DR) mechanisms associated with either the S or the AS processes. The D band is therefore composed by two peaks, D_1 and D_2 in the S spectra, and D_2 and D_3 in the AS spectra. On the other hand, the overtone of the D -band, the G' -band, is composed of a single peak, centered at $2\omega_{D_1}$ in the S spectrum and at $2\omega_{D_3}$ in the AS spectrum.

Introdução

Apresentação

A espectroscopia Raman dos materiais de grafite desordenado tem despertado o interesse de vários grupos de pesquisa nas últimas três décadas. Apesar da vasta pesquisa realizada sobre o tema, alguns aspectos do espectro Raman do grafite desordenado apresentavam-se inexplicados até recentemente. O foco de interesse dos pesquisadores envolvidos nesta área tem sido a busca de uma explicação para a origem e comportamento dispersivo da banda D e de seu sobretom, a banda G' . A banda D surge no espectro Raman de materiais de grafite desordenado na região entre 1250 e 1400cm^{-1} e é ausente no espectro Raman de monocristais de grafite. Esta banda é induzida pela desordem devido ao tamanho finito dos cristalitos [4] que compõem os materiais de grafite desordenado. Dentre os aspectos interessantes relacionados a essa banda, podemos destacar o fato da banda D possuir um caráter dispersivo [5], ou seja, sua frequência depende da energia do laser utilizado no espalhamento Raman. Aliado a esse fato, temos ainda evidências experimentais mostrando que a posição da banda D nas componentes Stokes e anti-Stokes do espectro são diferentes, o que ocorre também com a banda G' . Além disso, a banda G' não está centrada no dobro da frequência da banda D .

Este trabalho se dedica a explicar os aspectos citados acima com base no modelo de dupla ressonância proposto por Thomsen e Reich recentemente [8]. Para tanto, faremos uma revisão geral sobre a espectroscopia Raman em grafite, como será relatado na seção seguinte.

Organização e objetivos do trabalho

O capítulo 1 inicia-se com uma análise sobre os aspectos estruturais do grafite, como a rede direta e sua respectiva célula unitária, e a primeira zona de Brillouin na rede recíproca do grafite 2D. Nas seções seguintes, discutiremos as dispersões de elétrons e fônons do grafite 2D.

No capítulo 2, temos um resumo sobre as teorias Raman clássica e quântica, seguida de uma análise sobre as regras de seleção do espalhamento Raman de primeira ordem. Finalmente, temos uma seção que apresenta os conceitos básicos sobre a seção de choque do espalhamento Raman.

No capítulo 3, é apresentado um histórico da pesquisa realizada nas três últimas décadas sobre a espectroscopia Raman em grafite desordenado, com interesse particular na banda *D*. Neste capítulo, será feita a análise dos principais trabalhos publicados na área até o presente momento.

No capítulo 4 apresentaremos nossos resultados experimentais e teóricos. Nos basearemos no modelo de dupla ressonância proposto por Thomsem e Reich [8] reportado no capítulo 3.

Capítulo 1

Grafite

O grafite é um material formado por planos onde átomos de carbono se arranjam em uma rede com simetria hexagonal. No plano, os átomos são unidos por ligações covalentes do tipo sp^2 . Os planos de átomos de carbono são fracamente ligados entre si. Várias propriedades interessantes estão relacionadas à essa geometria e, em particular, o fraco contato entre as bandas de valência e condução que proporciona ao grafite um comportamento de semicondutor de gap nulo [11]. O grande interesse pelo grafite é manifestado pela vasta literatura dedicada a esse material. Dentre as razões que levam os pesquisadores a estudar o grafite podemos enumerar as duas principais: o material é de grande aplicabilidade industrial e o grafite é a base de novos materiais, como os nanotubos de carbono e os fullerenos. Iniciaremos esse capítulo introduzindo as propriedades atômicas e estruturais do grafite, seguindo com uma análise da estrutura eletrônica e finalmente discutindo a relação de dispersão de fônons.

1.1 Propriedades Atômicas e Estruturais

O átomo de carbono em seu estado fundamental apresenta uma configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons mais internos $1s$ são elétrons de centro ou de núcleo. Os quatro elétrons restantes são elétrons de valência. As energias dos níveis $2s$ e $2p$ são respectivamente -13eV e -5eV , enquanto que o nível $1s$ está bem abaixo: -270eV [9].

O carbono natural pode ser encontrado em duas formas alotrópicas sendo elas o diamante e o grafite. A ligação entre os átomos é diferente em cada forma, ambas porém de

natureza covalente. No diamante, as ligações são proporcionadas pela hibridização sp^3 dos orbitais atômicos (quatro ligações formando um ângulo de 109.5° entre si numa simetria tetraédrica). No grafite, a hibridização sp^2 dos orbitais atômicos formam uma rede plana de átomos unidos por ligações covalentes formando ângulos de 120° entre os segmentos que conectam os vizinhos próximos. Estes planos podem se empilhar uns sobre os outros ligando-se fracamente por forças de Van der Waals. A figura 1.1 mostra de maneira esquemática as hibridizações sp^2 e sp^3 do grafite e diamante respectivamente.

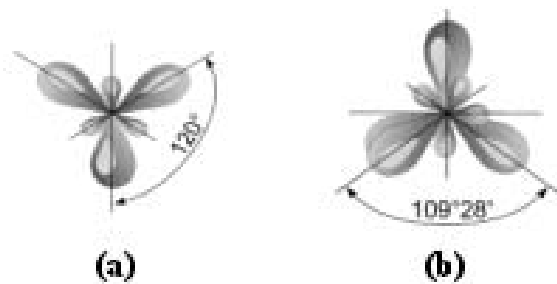


Figura 1.1: (a) Hibridização sp^2 do grafite. (b) Hibridização sp^3 do diamante.

A estrutura $3D$ do grafite é formada por um empilhamento de planos adjacentes deslocados entre si, o que proporciona um arranjo do tipo $ABABAB\dots$. Neste tipo de empilhamento, metade dos átomos está localizada exatamente sobre os átomos do plano adjacente e a outra metade encontra-se sobre o centro dos hexágonos do plano adjacente. Esta estrutura cristalográfica pertence ao grupo de espaço $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4). A figura 1.2 mostra a célula unitária do grafite $3D$ cujos parâmetros de rede são $a_0 = 2.4589\text{\AA}$ e $c_0 = 6.674\text{\AA}$ [24]. Com estes dados podemos facilmente deduzir a distância entre os vizinhos próximos (1.4196\AA) e a distância entre os planos (3.337\AA).

No nosso trabalho, trataremos do grafite $2D$, ou seja, de apenas um plano de átomos de carbono. A figura 1.3 mostra a célula unitária e rede recíproca com a respectiva primeira zona de Brillouin (pzB) para o caso do grafite $2D$.

Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores base de rede direta, e na base dos vetores unitários \hat{x} e

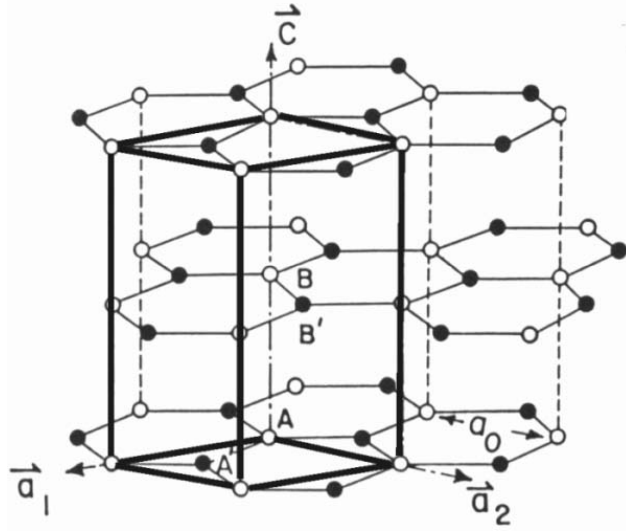


Figura 1.2: Célula unitária do grafite 3D [2].

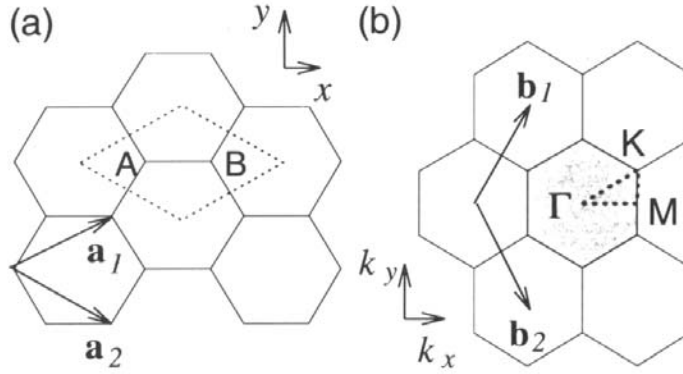


Figura 1.3: (a) Célula unitária do grafite 2D. (b) Primeira zona de Brillouin do grafite 2D [1].

\hat{y} proposta na figura podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y} \quad (1.1)$$

Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores base da rede recíproca que podem ser obtidos a partir dos vetores base da rede direta. Suas expressões são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{x} + \hat{y} \right) \quad ; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{x} - \hat{y} \right) \quad (1.2)$$

Os pontos Γ , \mathbf{K} e \mathbf{M} na figura 1.3 indicam os pontos de alta simetria da pzB. Uma importante observação a ser feita é que nos vértices da pzB temos dois tipos de pontos de alta simetria, o ponto \mathbf{K} e o ponto \mathbf{K}' , como mostra a figura 1.4. Estes pontos são

inequivalentes na rede recíproca uma vez que nenhuma combinação linear dos vetores da base é capaz de conectá-los.

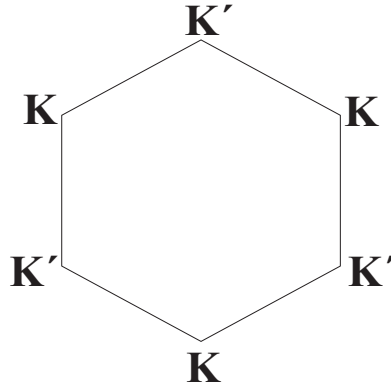


Figura 1.4: Os pontos inequivalentes \mathbf{K} e \mathbf{K}' nos vértices da pzB do grafite $2D$.

1.2 Dispersão de Elétrons

Nesta seção, analisaremos a relação de dispersão de elétrons do grafite $2D$, onde será utilizado o método de aproximação *tight-binding*. Neste método, as interações entre as autofunções eletrônicas centradas em átomos vizinhos são parametrizadas e a combinação linear destas autofunções gera as autofunções do sistema como um todo.

Em um plano de grafite (grafite $2D$), desconsiderando os elétrons s , as primeiras quatro bandas (três σ e uma π) são ocupadas, enquanto que as bandas σ^* e π^* estão vazias no estado fundamental. Devido às propriedades de simetria, as bandas π e π^* (denominadas ligante e anti-ligante respectivamente) são degeneradas no ponto \mathbf{K} ¹ da pzB, sendo então o grafite $2D$ considerado um semicondutor de *gap* nulo. As interações entre os planos adjacentes no grafite $3D$ modificam essa situação e geram uma característica de semimetal ao material. Porém, estas fracas interações podem ser tratadas como uma perturbação do caso $2D$, sendo esta uma das motivações para se tratar o caso bi-dimensional [9, 10].

Uma vez então definido que estudaremos a estrutura eletrônica do grafite $2D$, nosso objeto de análise é um plano onde os átomos de carbono se arranjam formando uma estrutura cristalina bi-dimensional de simetria hexagonal. Esta rede cristalina possui um

¹Este argumento também é válido para o ponto \mathbf{K}' . Evitaremos porém citar ambos os pontos quando o argumento for equivalente para os dois.

Hamiltoniano H associado à energia do sistema como um todo, cujas autofunções serão denominadas por Ψ . Na aproximação *tight – binding*, nós consideramos o Hamiltoniano H_{at} de um único átomo. Consideramos também que as autofunções ψ associadas à H_{at} são bem localizadas, ou seja, se anulam em regiões fora da vizinhança do átomo. No caso do grafite $2D$, temos dois átomos por célula unitária A e B como mostra a figura 1.3. Desta forma, temos as funções de onda atômicas ψ^A e ψ^B .

Uma outra aproximação a fazer é escrever a função de onda atômica ψ apenas em termos das funções de onda dos orbitais atômicos que serão relevantes em nossos resultados. No nosso caso em específico, já é comprovado que a separação entre as bandas π e σ do grafite $2D$ é grande o suficiente para se negligenciar a influência dos elétrons σ em cálculos da estrutura de bandas eletrônicas próximo ao nível de Fermi, que é a região que nos interessa [10]. Cada átomo de carbono possui quatro elétrons de valência como visto anteriormente. Os elétrons $2s$ possuem uma função de onda de simetria esférica $\psi_{2s}(\vec{r})$ e os elétrons $2p$ possuem as autofunções $\psi_{2p}^{(x)}(\vec{r})$, $\psi_{2p}^{(y)}(\vec{r})$ e $\psi_{2p}^{(z)}(\vec{r})$. As autofunções $\psi_{2s}(\vec{r})$, $\psi_{2p}^{(x)}(\vec{r})$ e $\psi_{2p}^{(y)}(\vec{r})$ formam três ligações com três átomos vizinhos através dos orbitais híbridos σ [10], conforme mostra a figura 1.5.

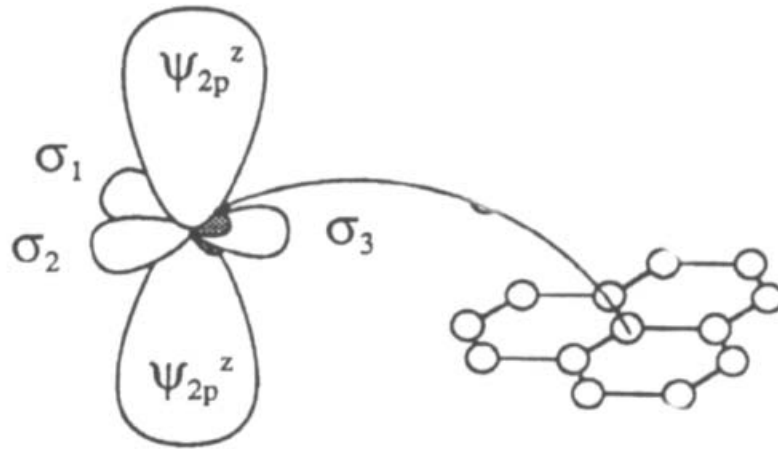


Figura 1.5: Orbitais σ hibridizados e orbital p^z não hibridizado [10].

A quarta função de onda $\psi_{2p}^{(z)}(\vec{r})$ irá gerar os orbitais π . Ela é uma função de onda não hibridizada. Nós consideraremos apenas estas funções de onda em nossos cálculos uma vez que o foco de interesse do nosso trabalho engloba apenas transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem na faixa do visível, o que torna os orbitais σ irrelevantes em nossas análises. Com base nestes argumentos, escrevemos as funções de onda como uma combinação linear das

funções de onda $\psi_{2p}^{(z)}(\vec{r})$ de todos os átomos do tipo A ou B da rede de N células unitárias:

$$|\psi^A(\vec{r})\rangle = \sum_A^N C_A |\psi_{2p}^{(z)}(\vec{r} - \vec{r}_A)\rangle \quad (1.3)$$

$$|\psi^B(\vec{r})\rangle = \sum_B^N C_B |\psi_{2p}^{(z)}(\vec{r} - \vec{r}_B)\rangle \quad (1.4)$$

Devido à simetria translacional da rede, as funções de onda devem ter a forma das funções de Bloch [11], o que nos permite determinar os coeficientes C_A e C_B através das relações:

$$C_A = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_A)} \quad ; \quad C_B = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_B)} \quad (1.5)$$

Podemos então escrever as funções de onda como:

$$|\psi^A(\vec{k}, \vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A^N e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_A)} |\psi_{2p}^{(z)}(\vec{r} - \vec{r}_A)\rangle \quad (1.6)$$

$$|\psi^B(\vec{k}, \vec{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B^N e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_B)} |\psi_{2p}^{(z)}(\vec{r} - \vec{r}_B)\rangle \quad (1.7)$$

Como estamos considerando apenas o orbital $2p^{(z)}$ e temos dois átomos por célula unitária, teremos duas bandas, no caso as bandas π e π^* . Sendo assim, para cada valor de \vec{k} na pzB, teremos dois autovalores de energia $E_1(\vec{k})$ e $E_2(\vec{k})$, com suas respectivas autofunções $|\Psi_1(\vec{k}, \vec{r})\rangle$ e $|\Psi_2(\vec{k}, \vec{r})\rangle$, as quais podem ser escritas como uma combinação linear das autofunções de Bloch:

$$|\Psi_1(\vec{k}, \vec{r})\rangle = \delta_{11}(\vec{k}) |\psi^A(\vec{k}, \vec{r})\rangle + \delta_{12}(\vec{k}) |\psi^B(\vec{k}, \vec{r})\rangle \quad (1.8)$$

$$|\Psi_2(\vec{k}, \vec{r})\rangle = \delta_{21}(\vec{k}) |\psi^A(\vec{k}, \vec{r})\rangle + \delta_{22}(\vec{k}) |\psi^B(\vec{k}, \vec{r})\rangle \quad (1.9)$$

onde temos os coeficientes δ_{11} , δ_{12} , δ_{21} e δ_{22} a serem determinados. Os autovalores da energia podem ser obtidos pelas equações:

$$E_1(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_1(\vec{k}, \vec{r}) | H | \Psi_1(\vec{k}, \vec{r}) \rangle}{\langle \Psi_1(\vec{k}, \vec{r}) | \Psi_1(\vec{k}, \vec{r}) \rangle} \quad ; \quad E_2(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_2(\vec{k}, \vec{r}) | H | \Psi_2(\vec{k}, \vec{r}) \rangle}{\langle \Psi_2(\vec{k}, \vec{r}) | \Psi_2(\vec{k}, \vec{r}) \rangle} \quad (1.10)$$

Utilizando as relações 1.8 e 1.9, podemos desenvolver as equações 1.10 acima. Com alguma álgebra, teremos¹:

$$E_1(\vec{k}) = \frac{\delta_{11}^* \delta_{11} H_{AA} + \delta_{11}^* \delta_{12} H_{AB} + \delta_{12}^* \delta_{11} H_{BA} + \delta_{12}^* \delta_{12} H_{BB}}{\delta_{11}^* \delta_{11} S_{AA} + \delta_{11}^* \delta_{12} S_{AB} + \delta_{12}^* \delta_{11} S_{BA} + \delta_{12}^* \delta_{12} S_{BB}} \quad (1.11)$$

onde foi introduzida a notação

$$H_{NM} = \langle \psi^N | H | \psi^M \rangle \text{ e } S_{NM} = \langle \psi^N | \psi^M \rangle, \text{ com } \{N, M\} = \{A, B\}$$

Para um valor fixo de \vec{k} , podemos obter os coeficientes² δ_{11} , δ_{12} , δ_{21} e δ_{22} utilizando o fato de que a energia deve sempre apresentar um mínimo local. Sendo assim, se tomarmos a derivada parcial da energia em relação a um dos coeficientes, devemos obter um valor nulo:

$$\frac{\partial E_1(\vec{k})}{\partial \delta_{11}(\vec{k})} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial E_1(\vec{k})}{\partial \delta_{11}^*(\vec{k})} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial E_1(\vec{k})}{\partial \delta_{12}(\vec{k})} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial E_1(\vec{k})}{\partial \delta_{12}^*(\vec{k})} = 0 \quad (1.12)$$

Podemos agora, a partir da equação 1.11, calcular as equações 1.12, obtendo as relações:

$$\delta_{11} H_{AA} + \delta_{12} H_{AB} = E_1(\delta_{11} S_{AA} + \delta_{12} S_{AB}) \quad (1.13)$$

$$\delta_{11} H_{BA} + \delta_{12} H_{BB} = E_1(\delta_{11} S_{BA} + \delta_{12} S_{BB}) \quad (1.14)$$

$$\delta_{11}^* H_{AA} + \delta_{12}^* H_{AB} = E_1(\delta_{11}^* S_{AA} + \delta_{12}^* S_{AB}) \quad (1.15)$$

$$\delta_{11}^* H_{BA} + \delta_{12}^* H_{BB} = E_1(\delta_{11}^* S_{BA} + \delta_{12}^* S_{BB}) \quad (1.16)$$

o que nos leva a uma equação matricial, da forma:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_{i1} \\ \delta_{i2} \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \quad \text{com } i = 1, 2 \quad (1.17)$$

Definindo então:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} = \mathbf{H} \quad ; \quad \begin{pmatrix} \delta_{i1} \\ \delta_{i2} \end{pmatrix} = \gamma_i \quad \mathbf{e} \quad \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} = \mathbf{S} \quad (1.18)$$

¹Faremos para este procedimento para o autovalor $E_1(\vec{k})$, uma vez que os cálculos com o autovalor $E_2(\vec{k})$ são semelhantes e nos levarão à mesma conclusão.

²Embora este não seja nosso objetivo principal, este procedimento nos levará a um resultado interessante.

teremos , a partir da equação 1.17:

$$[\mathbf{H} - E_i \mathbf{S}] \gamma_i = 0 \quad (1.19)$$

Se o inverso da matriz $[\mathbf{H} - E_i \mathbf{S}]$ existe, multiplicando-se ambos os lados da equação 1.19 por $[\mathbf{H} - E_i \mathbf{S}]^{-1}$, teremos $\gamma_i = 0$, o que nos leva à solução trivial do sistema. Devemos então forçar a condição de que o inverso da matriz $[\mathbf{H} - E_i \mathbf{S}]$ não exista, ou seja:

$$\det[\mathbf{H} - E \mathbf{S}] = 0 \quad (1.20)$$

Esta é a chamada equação secular, cuja solução nos fornecerá os autovalores $E_1(\vec{k})$ e $E_2(\vec{k})$.

Voltando agora à notação anterior (mais explícita), devemos resolver a equação secular:

$$\left| \begin{pmatrix} \langle \psi^A | H | \psi^A \rangle & \langle \psi^A | H | \psi^B \rangle \\ \langle \psi^B | H | \psi^A \rangle & \langle \psi^B | H | \psi^B \rangle \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} \langle \psi^A | \psi^A \rangle & \langle \psi^A | \psi^B \rangle \\ \langle \psi^B | \psi^A \rangle & \langle \psi^B | \psi^B \rangle \end{pmatrix} \right| = 0 \quad (1.21)$$

O próximo passo agora é calcular os elementos de matriz da equação 1.21. Começemos pelo elemento $\langle \psi^A | H | \psi^A \rangle$:

$$\langle \psi^A | H | \psi^A \rangle = \int \psi^{A*} H \psi^A d\tau \quad (1.22)$$

$$\langle \psi^A | H | \psi^A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{A_i, A_j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{A_j} - \vec{r}_{A_i})} \int \psi_{2p}^z * (\vec{r} - \vec{r}_{A_i}) H \psi_{2p}^z (\vec{r} - \vec{r}_{A_j}) d\tau \quad (1.23)$$

Considerando apenas o elemento de matriz da interação de um átomo A com ele mesmo, ou seja $A_i = A_j$, a expressão acima fica:

$$\langle \psi^A | H | \psi^A \rangle = \frac{1}{N} \sum_A e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_A - \vec{r}_A)} \int \psi_{2p}^z * (\vec{r} - \vec{r}_A) H \psi_{2p}^z (\vec{r} - \vec{r}_A) d\tau \quad (1.24)$$

$$\langle \psi^A | H | \psi^A \rangle = \int \psi_{2p}^z * (\vec{r} - \vec{r}_A) H \psi_{2p}^z (\vec{r} - \vec{r}_A) d\tau \quad (1.25)$$

$$\langle \psi^A | H | \psi^A \rangle = E_0 \quad (1.26)$$

O parâmetro E_0 é a energia dos orbitais π não hibridizados. Seu valor será discutido mais adiante, baseando-se em dados da literatura.

Calculemos agora o elemento de matriz $\langle \psi^A | H | \psi^B \rangle$:

$$\langle \psi^A | H | \psi^B \rangle = \int \psi^{A*} H \psi^B d\tau \quad (1.27)$$

$$\langle \psi^A | H | \psi^B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{A_i, B_j} e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{r}_{B_j} - \vec{r}_{A_i})]} \int \psi_{2p}^{z*}(\vec{r} - \vec{r}_{A_i}) H \psi_{2p}^z(\vec{r} - \vec{r}_{B_j}) d\tau \quad (1.28)$$

Considerando apenas interações com primeiros vizinhos, a expressão acima se torna:

$$\langle \psi^A | H | \psi^B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{A,n} e^{i[\vec{k} \cdot (\vec{r}_A + \vec{b}_n - \vec{r}_A)]} \int \psi_{2p}^{z*}(\vec{r} - \vec{r}_A) H \psi_{2p}^z(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{b}_n) d\tau \quad (1.29)$$

$$\langle \psi^A | H | \psi^B \rangle = \sum_n e^{i(\vec{k} \cdot \vec{b}_n)} \int \psi_{2p}^{z*}(\vec{r} - \vec{r}_A) H \psi_{2p}^z(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{b}_n) d\tau \quad (1.30)$$

Os vetores \vec{b}_n são os vetores que conectam um átomo do tipo A aos três primeiros átomos vizinhos do tipo B conforme mostra a figura 1.6 abaixo:

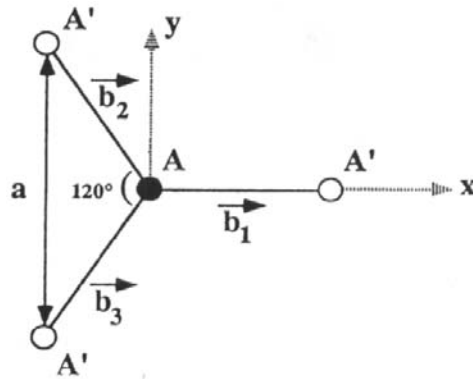


Figura 1.6: Vetores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 que conectam um átomo do tipo A aos três átomos vizinhos próximos do tipo B (indicados na figura como A') [10].

Na base proposta na figura, podemos escrever os vetores \vec{b}_n como:

$$\vec{b}_1 = \frac{a}{\sqrt{3}} \hat{x} \quad ; \quad \vec{b}_2 = -\frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} \quad ; \quad \vec{b}_3 = -\frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{x} - \frac{a}{2} \hat{y} \quad (1.31)$$

lembrando que a é o parâmetro de rede do grafite. Com base nas relações 1.31 acima podemos determinar o valor do termo exponencial:

$$\sum_{n=1,2,3} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{b}_n)} = e^{(ik_x \frac{a}{\sqrt{3}})} + 2\cos(k_y \frac{a}{2})e^{(-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}})} = f(x, y) \quad (1.32)$$

Agora, introduzindo o parâmetro

$$\gamma_0 = \int \psi_{2p}^z * (\vec{r} - \vec{r}_A) H \psi_{2p}^z (\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{b}_n) d\tau \quad (1.33)$$

designado por energia de *overlap*, podemos escrever:

$$\langle \psi^A | H | \psi^B \rangle = \gamma_0 f(x, y) \quad (1.34)$$

Pela simetria do sistema, podemos concluir que:

$$\langle \psi^B | H | \psi^B \rangle = \langle \psi^A | H | \psi^A \rangle = E_o \quad ; \quad \langle \psi^B | H | \psi^A \rangle = \langle \psi^A | H | \psi^B \rangle^* = \gamma_0 f(x, y)^* \quad (1.35)$$

Como as funções de Bloch são normalizadas, temos que:

$$\langle \psi^A | \psi^A \rangle = \langle \psi^B | \psi^B \rangle = 1 \quad (1.36)$$

Com cálculos semelhantes aos anteriores, concluimos que:

$$\langle \psi^A | \psi^B \rangle = \gamma_1 f(x, y) \quad (1.37)$$

onde:

$$\gamma_1 = \int \psi_{2p}^z * (\vec{r} - \vec{r}_A) \psi_{2p}^z (\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{b}_n) d\tau \quad (1.38)$$

e novamente por simetria temos:

$$\langle \psi^B | \psi^A \rangle = \langle \psi^A | \psi^B \rangle^* = \gamma_1 f(x, y)^* \quad (1.39)$$

Introduzindo-se então as relações 1.26, 1.34, 1.35, 1.36, 1.37 e 1.39 obtidas acima na equação secular 1.21, teremos:

$$\left| \begin{pmatrix} E_0 & \gamma_0 f(x, y) \\ \gamma_0 f^*(x, y) & E_0 \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} 1 & \gamma_1 f(x, y) \\ \gamma_1 f^*(x, y) & 1 \end{pmatrix} \right| = 0 \quad (1.40)$$

Resolvendo a equação 1.40, obtemos os autovalores da energia $E(\vec{k})$:

$$E(\vec{k}) = \frac{E_0 \pm \gamma_0 W(\vec{k})}{1 \pm \gamma_1 W(\vec{k})} \quad (1.41)$$

onde,

$$W(\vec{k}) = \sqrt{|f(x, y)|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right)\cos\left(\frac{1}{2}k_y a\right) + 4\cos^2\left(\frac{1}{2}k_y a\right)} \quad (1.42)$$

Os parâmetros γ_0 e γ_1 são obtidos através da comparação entre a equação 1.41 e cálculos realizados por primeiros princípios, e seus valores encontrados na literatura são $\gamma_0 = 3.033\text{eV}$ e $\gamma_1 = 0.129$ [11]. Consideramos o parâmetro E_0 como tendo um valor nulo, devido a uma escolha arbitrária do referencial de energia.

A figura 1.7 mostra a relação de dispersão eletrônica na pzB do grafite $2D$, plotada de acordo com as equações 1.41 e 1.42 e os parâmetros citados acima. Podemos observar que a curva se divide em duas regiões que se interceptam apenas nos pontos \mathbf{K} . A parte superior se refere à dispersão de energia dos estados eletrônicos π^* , e a parte inferior à banda π . Os pontos em que as bandas π e π^* se interceptam estão no nível de Fermi. Existem dois elétrons π por célula unitária, e estes elétrons preenchem completamente a banda π de valência na parte inferior. A densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi é nula [11] e a banda de condução π^* é desocupada. Estes fatos combinados proporcionam ao grafite $2D$ um comportamento de semiconductor de *gap* nulo.

Em pontos suficientemente próximos a \mathbf{K} , podemos fazer uma aproximação na equação 1.42 que nos será bastante útil mais adiante no texto. Próximo ao ponto \mathbf{K} , a função $W(k)$ possui uma dependência linear em $\Delta k = K - k$ medido a partir do ponto \mathbf{K} que pode ser escrita como [11]:

$$W(\Delta k) = \frac{\sqrt{3}}{2}\Delta k a + \dots \quad ; \quad \Delta k a \ll 1 \quad (1.43)$$

Se substituirmos a expansão 1.43 na equação 1.42 e tomarmos os parâmetros E_0 e γ_1 nulos, teremos finalmente:

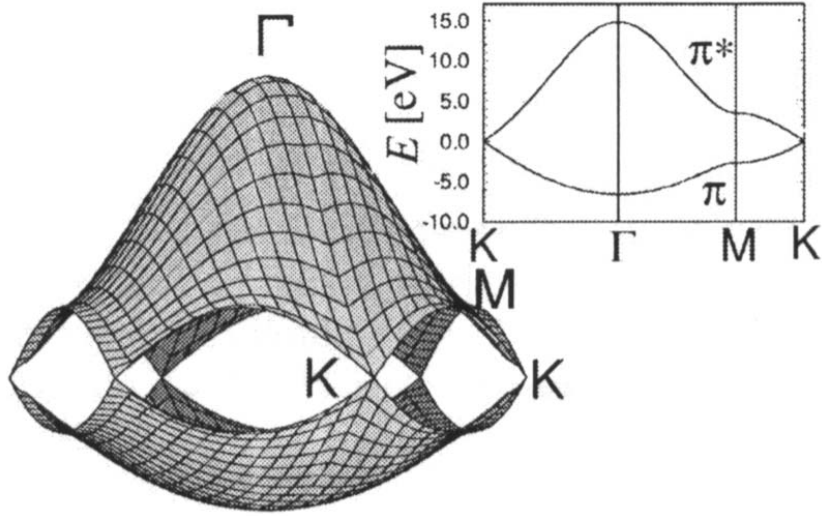


Figura 1.7: Relação de dispersão eletrônica do grafite $2D$. Na parte superior direita temos a curva plotada em duas dimensões nas direções $\mathbf{K} \rightarrow \Gamma$, $\Gamma \rightarrow \mathbf{M}$ e $\mathbf{M} \rightarrow \mathbf{K}$ [11].

$$E(\Delta k) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 \Delta k a \quad (1.44)$$

Esta equação mostra que a dispersão de elétrons do grafite $2D$ em pontos próximos ao ponto \mathbf{K} é linear em Δk .

1.3 Dispersão de Fônons

Ao se analisar o espectro Raman de um sólido, é de fundamental importância que se conheça a dispersão de fônons do material, uma vez que o espalhamento Raman está, em geral, associado à criação ou aniquilação de fônons. Sendo assim, nesta seção apresentaremos a dispersão de fônons do grafite $2D$ que nos será útil em análises a serem realizadas mais adiante no texto.

O cálculo da relação de dispersão de fônons utiliza um modelo no qual as forças interatômicas são representadas como forças elásticas em uma primeira aproximação. Neste modelo, a equação de movimento do deslocamento \vec{u}_i da coordenada do átomo i dentre os N átomos da célula unitária é dada por:

$$M_i \frac{d^2 \vec{u}_i}{dt^2} = \sum_j k^{(ij)} (\vec{u}_j - \vec{u}_i) \quad (1.45)$$

onde M_i é a massa do átomo i e $k^{(ij)}$ representa o tensor constante de força entre o átomo i e o átomo j . A soma sobre j é feita normalmente por um pequeno número de vizinhos do átomo i . No caso do grafite $2D$, é necessário e suficiente que sejam considerados até o grupo de quartos vizinhos, como ilustra a figura 1.8 [26].

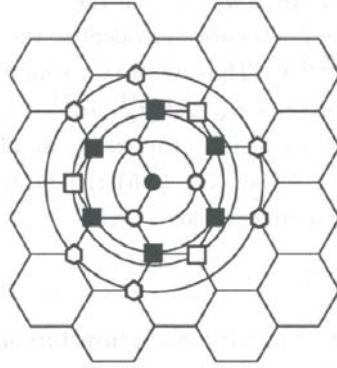


Figura 1.8: Átomos vizinhos em um plano de grafite. Seguindo a ordem temos os primeiros vizinhos (círculos vazios), segundos vizinhos (quadrados cheios), terceiros vizinhos (quadrados vazios) e quartos vizinhos (hexágonos) [11].

Como estamos tratando de uma rede periódica, podemos fazer uma transformada de Fourier dos deslocamentos \vec{u}_i , afim de levar o problema para o espaço recíproco, onde teríamos as coordenadas dos modos normais de vibração, as quais serão denominadas por $\vec{u}_k^{(i)}$. Desta forma, temos:

$$\vec{u}_i = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{R}_i - \omega t)} \vec{u}_{\vec{k}'}^{(i)} \quad (1.46)$$

$$\vec{u}_{\vec{k}'}^{(i)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{R}_i} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_i - \omega t)} \vec{u}_i \quad (1.47)$$

A soma em 1.46 é feita sobre um número Ω de vetores de onda \vec{k}' , onde Ω é o número de células unitárias do cristal¹. A soma na equação 1.47 é tomada sobre todos os \vec{R}_i s, onde \vec{R}_i é a posição do átomo i no cristal.

Assumindo então que as coordenadas normais obedecem a relação $\ddot{\vec{u}}_i = -\omega^2 \vec{u}_i$, e utilizando

¹Como temos $\Omega \simeq 10^{23}$, os valores de k' são tão próximos que as autofreqüências $\omega(k)$ a serem obtidas na solução podem ser consideradas funções contínuas de k .

a equação 1.46, podemos desenvolver a equação de movimento 1.45 obtendo a relação:

$$D^{(ij)}(k)\vec{u}_k^{(i)} = 0 \quad (1.48)$$

sendo $D^{(ij)}(k)$ a matriz dinâmica, que pode ser escrita explicitamente como:

$$D^{(ij)}(k) = \left(\sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2(k) I \right) \delta_{ij} - \sum_j K^{(ij)} e^{\vec{k} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (1.49)$$

onde I é a matriz unitária.

Os autovalores $\omega(k)$ e os autovetores \vec{u}_k são então obtidos pela solução da equação secular:

$$|\mathbf{D}(k)| = 0 \quad (1.50)$$

Aplicaremos agora o modelo no grafite $2D$, onde temos dois átomos por célula unitária (A e B). Como cada átomo possui três graus de liberdade², temos um sistema de seis equações:

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_A^x &= \sum_j k^{(Aj)}(u_j^x - u_A^x) \\ M\ddot{u}_A^y &= \sum_j k^{(Aj)}(u_j^y - u_A^y) \\ M\ddot{u}_A^z &= \sum_j k^{(Aj)}(u_j^z - u_A^z) \\ M\ddot{u}_B^x &= \sum_j k^{(Bj)}(u_j^x - u_B^x) \\ M\ddot{u}_B^y &= \sum_j k^{(Bj)}(u_j^y - u_B^y) \\ M\ddot{u}_B^z &= \sum_j k^{(Bj)}(u_j^z - u_B^z) \end{aligned} \quad (1.51)$$

A solução deste sistema nos proporcionará um conjunto de seis autovalores $\omega(k)$, onde cada um deles está associado a um ramo de fônons na pzB. A principal dificuldade em se obter tais soluções é determinar as matrizes $k^{(ij)}$. Para compreendermos melhor como tal procedimento é feito, tomemos como exemplo o cálculo das matrizes $k^{(AB_m)}$, onde $m = (1, 2, 3)$ indexa os três átomos B primeiros vizinhos de um átomo A . Consideremos inicialmente a interação entre o átomo A e seu primeiro vizinho B_1 , como mostra a figura 1.9. O tensor constante de de força pode ser escrito neste caso como:

²Desta forma, o deslocamento \vec{u}_i deve ser escrito em termos das três componentes normais, u_i^x , u_i^y e u_i^z .

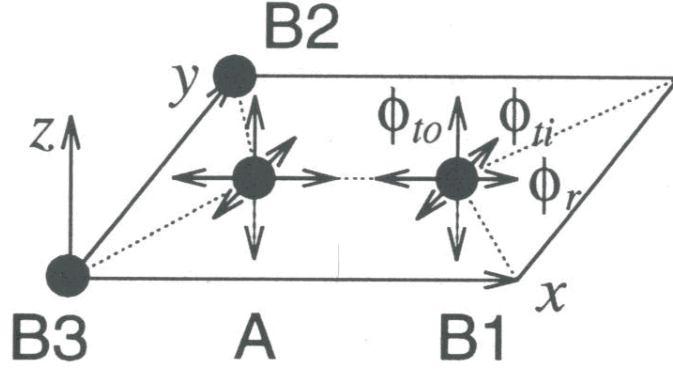


Figura 1.9: Constantes de força entre dois átomos A e B_1 em um plano de grafite. Os termos ϕ_r , ϕ_{ti} e ϕ_{to} representam os parâmetros de constante de força radial, tangencial no plano (*in plane*) e tangencial fora do plano (*out of plane*) respectivamente. B_2 e B_3 são átomos vizinhos de A , equivalentes à B_1 [11].

$$k^{(AB_1)} = \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{to}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (1.52)$$

Os termos $\phi_r^{(n)}$, $\phi_{ti}^{(n)}$ e $\phi_{to}^{(n)}$ representam os parâmetros de constante de força radial, tangencial no plano (*in plane*) e tangencial fora do plano (*out of plane*) respectivamente, na direção do n -ésimo primeiro vizinho ($n = \{1, 2, 3\}$). As matrizes $k^{(AB_2)}$ e $k^{(AB_3)}$ podem ser obtidas através de uma operação de rotação da matriz $k^{(AB_1)}$, seguindo a regra:

$$k^{(AB_m)} = U_m^{-1} k^{(AB_1)} U_m \quad ; \quad m = (2, 3) \quad (1.53)$$

onde a matriz unitária U_m é definida como a matriz rotação em torno do eixo z :

$$U_m = \begin{pmatrix} \cos\theta_m & \text{sen}\theta_m & 0 \\ -\text{sen}\theta_m & \cos\theta_m & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.54)$$

Os valores dos ângulos θ_2 e θ_3 são $\frac{2\pi}{3}$ e $\frac{4\pi}{3}$ respectivamente. Substituindo estes valores na equação 1.53, obtemos as matrizes $k^{(AB_2)}$ e $k^{(AB_3)}$:

$$k^{(AB_2)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} + 3\phi_{ti}^{(1)} & \sqrt{3}(\phi_{ti}^{(1)} - \phi_r^{(1)}) & 0 \\ \sqrt{3}(\phi_{ti}^{(1)} - \phi_r^{(1)}) & 3\phi_r^{(1)} + \phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 4\phi_{to}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (1.55)$$

Tabela 1.1: Parâmetros de constantes de força do grafite 2D em unidades de 10^4dyn cm^{-1} [26].

Radial	Tangencial	
$\phi_r^{(1)}=36.50$	$\phi_{ti}^{(1)}=24.50$	$\phi_{to}^{(1)}=9.82$
$\phi_r^{(2)}=8.80$	$\phi_{ti}^{(2)}=-3.23$	$\phi_{to}^{(2)}=-0.40$
$\phi_r^{(3)}=3.00$	$\phi_{ti}^{(3)}=-5.25$	$\phi_{to}^{(3)}=0.15$
$\phi_r^{(4)}=-1.92$	$\phi_{ti}^{(4)}=2.29$	$\phi_{to}^{(4)}=-0.58$

$$k^{(AB_2)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} + 3\phi_{ti}^{(1)} & \sqrt{3}(\phi_{ti}^{(1)} - \phi_r^{(1)}) & 0 \\ \sqrt{3}(\phi_{ti}^{(1)} + \phi_r^{(1)}) & 3\phi_r^{(1)} + \phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 4\phi_{to}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (1.56)$$

A tabela 1.1 mostra os valores dos parâmetros de constante de força obtidos por R. A. Jishi e colaboradores [26] para os quatro grupos de átomos vizinhos mostrados na figura 1.8. Para se obter tais valores, os autores ajustaram as curvas de dispersão de fônons do grafite 2D, baseando-se em pontos obtidos experimentalmente via espalhamento de nêutrons e EELS (*electron energy loss spectroscopy*). A figura 1.10 mostra a curva de dispersão de fônons do grafite 2D obtida pelos autores onde foram utilizados os parâmetros da tabela 1.1.

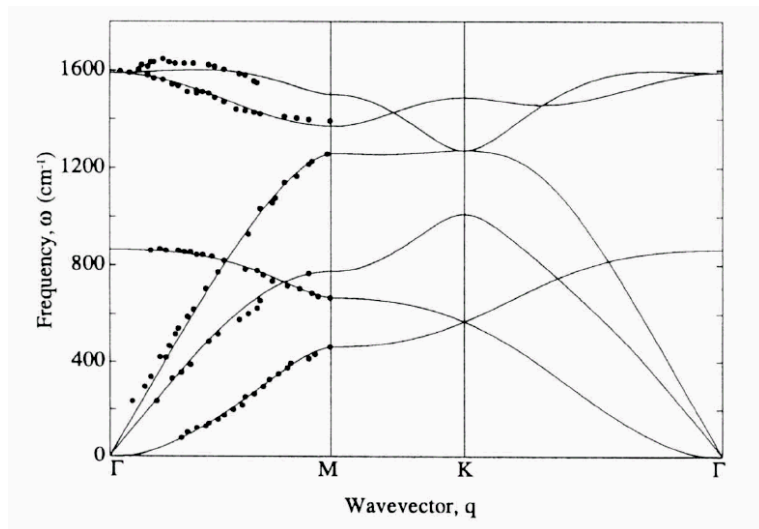


Figura 1.10: Curva de dispersão de fônons do grafite 2D, obtida utilizando os parâmetros da tabela 1.1. Os pontos mostram dados experimentais de espalhamento de nêutrons e EELS [26].

Na figura 1.10, os três ramos que se originam do ponto Γ na pzB com $\omega = 0$ correspondem

aos modos acústicos. Em dois deles, as vibrações ocorrem no plano, e no terceiro elas ocorrem fora do plano. Dentre os modos no plano temos um transversal (TA) e um longitudinal (LA).

Os três outros ramos correspondem aos modos óticos. O primeiro deles em aproximadamente 800cm^{-1} é um modo cujas vibrações ocorrem fora do plano. Os outros dois mais acima correspondem a modos com vibrações no plano. Estes ramos são degenerados no ponto Γ ($k=0$) e estão associados ao modo E_{2g} do grafite. Este modo é ativo em Raman e dá origem a uma banda no espectro Raman do grafite situada em aproximadamente 1580cm^{-1} , denominada banda G, como veremos adiante no texto.

Capítulo 2

Espalhamento Raman

O espalhamento Raman é um espalhamento inelástico de fótons devido à diferentes tipos de excitações como fônons, mágnons, etc. Trata-se de uma técnica que nos permite analisar a simetria da estrutura de sólidos cristalinos através do espectro dos modos normais de vibração da rede. Neste capítulo estudaremos as teorias clássica e quântica do espalhamento Raman nas duas primeiras seções. Na terceira seção, será apresentada a seção de choque do espalhamento Raman, onde será mostrado que é possível obter informações sobre a estrutura eletrônica de um material através do espalhamento Raman ressonante.

2.1 Interpretação Clássica do Espalhamento Raman

No efeito Raman, a luz interage com a matéria induzindo uma polarização no meio pelo campo elétrico da radiação incidente [15]. Classicamente, a polarização induzida pode ser escrita na forma:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

onde χ é a susceptibilidade do meio e \vec{E} o campo elétrico da radiação incidente, que pode ser escrito da forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (2.2)$$

onde \vec{k}_i e ω_i são o vetor de onda e a frequência da luz incidente respectivamente.

No processo Raman, a susceptibilidade é perturbada por modos normais de coordenada \vec{Q} , dada por:

$$Q(\vec{r}, t) = Q_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (2.3)$$

onde \vec{q} e ω_0 são o vetor de onda e a frequência das excitações vibracionais respectivamente.

Como a amplitude \vec{Q}_0 é muito pequena comparada aos parâmetros de rede, a susceptibilidade pode ser expandida em série de Taylor em torno de $Q = 0$:

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q(\vec{r}, t) + O^2 \quad (2.4)$$

Desprezaremos os termos de ordem dois ou superiores na expansão. Agrupando as equações 2.1, 2.2 e 2.4 obtemos a expressão para a polarização:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \left[\chi_0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q(\vec{r}, t) \right] \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (2.5)$$

A equação 2.5 acima pode ser desenvolvida chegando à forma:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t) = & \chi_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial \chi}{\partial Q} (\vec{Q}_0 \cdot \vec{E}_0) \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_0)] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_0)] \end{aligned} \quad (2.6)$$

O primeiro termo da equação 2.6 dá origem ao espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), uma vez que ele contém apenas a frequência ω_i e o vetor de onda \vec{k}_i , ambos da radiação incidente. O segundo termo está relacionado com as radiações espalhadas inelasticamente. A primeira, com vetor de onda $\vec{k}_i + \vec{q}$ e frequência $\omega_i + \omega_0$, é denominada componente anti-Stokes, de frequência maior que a da radiação incidente. A segunda, por sua vez, possui vetor de onda $\vec{k}_i - \vec{q}$ e frequência $\omega_i - \omega_0$, sendo denominada componente Stokes, de frequência menor que a da radiação incidente.

Devemos observar que para haver espalhamento inelástico, é necessário que $\frac{\partial \chi}{\partial Q} \neq 0$, ou seja, que haja variação da susceptibilidade em função de Q .

2.2 Descrição Quântica do Espalhamento Raman

Faremos agora uma descrição quântica do espalhamento Raman, utilizando os conceitos de fótons, elétrons e fônons. Como visto na última seção, o espectro Raman é composto por duas componentes, denominadas Stokes e anti-Stokes. No espalhamento Stokes, o elétron inicialmente no estado fundamental absorve um fóton de energia $\hbar\omega_i$ e vetor de onda \vec{k}_i e é excitado para um estado intermediário ou virtual do sistema. Em seguida, o elétron é espalhado dando origem a um fônon de energia $\hbar\omega_0$ e vetor de onda \vec{q} na rede. O elétron então decai para o estado fundamental emitindo um fóton de energia $\hbar\omega_i - \hbar\omega_0$ e vetor de onda $\vec{k}_i - \vec{q}$. O sistema então permanece em um estado vibracional maior que o inicial, uma vez que foi criado um fônon de energia $\hbar\omega_0$ na rede¹.

No espalhamento anti-Stokes, o elétron aniquila um fônon de energia $\hbar\omega_0$ e vetor de onda \vec{q} , e ao decair emite um fóton de energia $\hbar\omega_i + \hbar\omega_0$ e vetor de onda $\vec{k}_i + \vec{q}$. Neste caso, o sistema irá permanecer em um estado vibracional menor que o inicial, uma vez que um fônon de energia $\hbar\omega_0$ foi aniquilado.

Se o elétron ao ser excitado ocupa, ao invés de um estado virtual, um estado real do sistema, ou seja, um estado eletrônico da banda de condução, a intensidade da luz espalhada aumenta várias ordens de grandeza. Este é o efeito Raman ressonante que será estudado detalhadamente adiante no texto.

2.3 Regras de Seleção

A princípio, a espectroscopia Raman é capaz de analisar apenas fônons situados no centro da pzB, ou seja, fônons de vetor de onda $\vec{q} \simeq 0$. Trata-se de uma importante regra de seleção. Para compreendermos o motivo de tal restrição, devemos analisar a questão da conservação do momentum no processo Raman.

Tomemos como \vec{k}_i , \vec{k}_S e \vec{k}_{aS} os vetores de onda dentro do meio espalhador, associados ao fóton incidente, fóton espalhado Stokes e fóton espalhado anti-Stokes respectivamente. O momentum é obtido pela multiplicação do vetor de onda por \hbar . No espectro Stokes, a conservação do momentum requer que o vetor de onda do fônon de momentum $\hbar\vec{q}$ criado

¹Esta é uma das possíveis sequências nas quais o processo pode ocorrer

no meio obedeça a relação:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_S \quad (2.7)$$

No caso do espalhamento anti-Stokes, temos:

$$\vec{q} = \vec{k}_{aS} - \vec{k}_i \quad (2.8)$$

A figura 2.1 mostra os diagramas vetoriais referentes aos vetores de onda envolvidos nos espalhamentos Stokes e anti-Stokes:

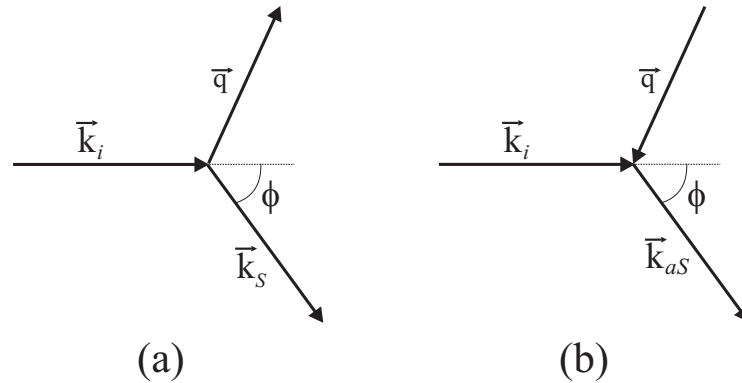


Figura 2.1: Diagramas vetoriais referentes aos vetores de onda envolvidos nos processos (a) Stokes e (b) anti-Stokes.

Façamos agora uma análise quantitativa sobre a questão. O vetor de onda do fônon pode tomar qualquer valor dentro do espaço \vec{k} da pzB, sendo que o máximo valor é da ordem de $\frac{\pi}{a}$, onde a é o parâmetro de rede. Este valor máximo é tipicamente da ordem de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ [17]. O número de onda da luz incidente é da ordem de 20000 cm^{-1} , de forma que a magnitude do vetor de onda da luz incidente \vec{k}_i dentro do cristal seja aproximadamente $|\vec{k}_i| \simeq 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (vetor de onda = $2\pi \times$ índice de refração \times número de onda). Como a energia do fônon criado é baixa em relação à energia dos fótons incidente e espalhado, temos que $|k_S| \simeq |k_i|$. Com base na equação 2.7 e na figura 2.1, se considerarmos o ângulo ϕ igual à 90° , a magnitude do vetor de onda do fônon criado será $|\vec{q}| \simeq \sqrt{2} \times 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, que é da ordem de 10^3 vezes menor que as dimensões típicas da pzB ($3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$). Sendo assim, vemos quantitativamente que os fônons envolvidos

no espalhamento Raman estão muito próximos ao centro da pzB ($q \simeq 0$).

Veremos mais adiante no texto que esta regra não é válida no caso do espalhamento Raman de segunda ordem.

2.4 Seção de Choque do Espalhamento Raman

O ponto principal a ser abordado quando se estuda espalhamento de luz é a seção de choque. Nesta seção, iremos descrever o espalhamento sob o ponto de vista microscópico, no qual o conceito de seção de choque é fundamental.

Consideremos o processo Raman de primeira ordem mostrado na figura 2.2. Inicialmente temos um elétron localizado na banda de valência com um vetor de onda \vec{k}_0 . O elétron então absorve um fóton de energia $E_1 = \hbar\omega_1$ e é excitado, criando assim um par elétron-buraco. Um fônon de energia $\hbar\omega_0$ de vetor de onda \vec{q} é então criado, e o elétron é espalhado para um novo estado intermediário, tendo agora um vetor de onda $\vec{k}_0 - \vec{q}$. Finalmente, o elétron recombina com o buraco e, emitindo um fóton de energia $E_2 = \hbar\omega_2$ volta à banda de valência em \vec{k}_0 . Devemos observar que a conservação de energia requer que $E_2 + \hbar\omega_0 = E_1$.

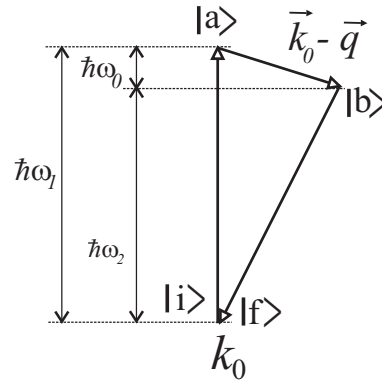


Figura 2.2: Processo Raman Stokes de primeira ordem.

O Hamiltoniano do sistema em questão pode ser escrito como a soma de quatro termos:

$$H = H_M + H_R + H_{ER} + H_{EF} \quad (2.9)$$

onde:

$$\begin{aligned}
H_M &\Rightarrow \text{Hamiltoniano do sistema material} \\
H_R &\Rightarrow \text{Hamiltoniano do campo de radiação} \\
H_{RE} &\Rightarrow \text{Hamiltoniano de interação elétron radiação} \\
H_{EF} &\Rightarrow \text{Hamiltoniano de interação elétron fônon}
\end{aligned}$$

Escreveremos o Hamiltoniano do sistema então como:

$$H = H_0 + H_1 \quad ; \text{onde} \quad H_0 = H_M + H_R \quad e \quad H_1 = H_{ER} + H_{EF} \quad (2.10)$$

e H_1 será tratado como perturbação do sistema.

Consideremos as funções de onda do sistema $|\psi_n\rangle$ como autoestados do Hamiltoniano H_0 , associadas aos respectivos autovalores $\hbar\omega_n$. No processo mostrado na figura 2.2, o sistema passa por quatro autoestados de H_0 : o estado inicial $|\psi_i\rangle$, dois estados intermediários $|\psi_a\rangle$ e $|\psi_b\rangle$, e o estado final $|\psi_f\rangle$. Estes autoestados são determinados por quatro elementos do sistema, sendo eles o número de fótons incidentes (n_1), o número de fótons espalhados (n_2), o número de fônons com vetor de onda \vec{q} (n_f), e a função de estado do elétron designada por $\phi^\beta(k)$, onde o índice β indicará se o elétron está no estado i , a , b , ou f . Nesta notação, os autoestados de H_0 envolvidos no processo da figura 2.2 seriam escritos na forma $|\psi_n\rangle = |n_1, n_2, n_f, \phi^n\rangle$. Teríamos então:

$$\begin{aligned}
|\psi_i\rangle &= |n_1, 0, n_f, \phi^i\rangle \\
|\psi_a\rangle &= |n_1 - 1, 0, n_f, \phi^a\rangle \\
|\psi_b\rangle &= |n_1 - 1, 0, n_f + 1, \phi^b\rangle \\
|\psi_f\rangle &= |n_1 - 1, 1, n_f + 1, \phi^f\rangle
\end{aligned} \quad (2.11)$$

O processo de espalhamento Raman de primeira ordem ocorre em três etapas: a primeira $|\psi_i\rangle \Rightarrow |\psi_a\rangle$; a segunda $|\psi_a\rangle \Rightarrow |\psi_b\rangle$; e finalmente $|\psi_b\rangle \Rightarrow |\psi_f\rangle$. Sendo assim, temos um processo de terceira ordem, o que nos indica que devemos desenvolver a teoria da perturbação dependente do tempo de terceira ordem afim de se obter uma expressão para

a seção de choque de espalhamento que nos será de grande valia na análise do espalhamento Raman ressonante, como veremos no capítulo seguinte.

Consideremos inicialmente que a perturbação causada por H_1 só atue no sistema após um certo instante de tempo t_0 . Sendo assim, a função de onda do sistema no instante $t = t_0$, $|\Psi(t_0)\rangle$, pode ser escrita como uma combinação linear das autofunções do Hamiltoniano não perturbado (H_0) [18]:

$$|\Psi(t = t_0)\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (2.12)$$

A função de onda do sistema num certo instante t , $|\Psi(t)\rangle$, pode ser associada à função de onda do sistema no instante passado t_0 , $|\Psi(t_0)\rangle$, através do operador evolução temporal, conforme a equação abaixo:

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left[\frac{-iH(t - t_0)}{\hbar}\right] |\Psi(t_0)\rangle \quad (2.13)$$

A probabilidade de que o sistema esteja em um autoestado $|\psi_f\rangle$ no instante t é:

$$|\langle\psi_f|\Psi(t)\rangle|^2 = |\langle\psi_f|\exp\left[\frac{-iH(t - t_0)}{\hbar}\right] |\Psi(t_0)\rangle|^2 \quad (2.14)$$

Suponhamos agora que o sistema esteja no autoestado $|\psi_i\rangle$ no instante $t = t_0$, ou seja, a equação 2.12 se torna:

$$|\Psi(t = t_0)\rangle = |\psi_i\rangle \quad (2.15)$$

onde foi feito $c_i = 1$.

Agrupando as equações 2.14 e 2.15, temos a probabilidade de que o sistema no estado ψ_i no instante $t = t_0$ sofra uma transição para o estado ψ_f no instante t sob a ação de H :

$$|\langle\psi_f|\exp\left[\frac{-iH(t - t_0)}{\hbar}\right] |\psi_i\rangle|^2 \quad (2.16)$$

A probabilidade para que ocorra a transição entre os estados ψ_i e ψ_f é, por definição [18], a derivada temporal do fator de probabilidade acima descrito:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d}{dt} \sum_f |\langle \psi_f | \exp \left[\frac{-iH(t-t_0)}{\hbar} \right] | \psi_i \rangle|^2 \quad (2.17)$$

onde a soma em f é feita sobre uma certa gama de possíveis estados finais, uma vez que, experimentalmente, é comum que vários estados finais sejam observados simultaneamente. A título de simplificação, iremos usar a notação $|\psi_n\rangle = |n\rangle$.

A taxa com que a energia é removida da luz incidente no processo de espalhamento é $\frac{\hbar\omega_1}{\tau}$. Considerando a intensidade média da luz incidente como \bar{I}_0 , podemos escrever, por definição [18], a seção de choque de espalhamento como:

$$\sigma = \frac{\hbar\omega_1}{\tau\bar{I}_0} \quad (2.18)$$

Como $\hbar\omega_1$ e \bar{I}_0 são parâmetros fixos numa experiência, devemos nos ater ao termo $\frac{1}{\tau}$ afim de analisar o comportamento da seção de choque. Voltemos nossa atenção então para a equação 2.17, onde teremos de calcular o elemento de matriz $\langle f | \exp \left[\frac{-iH(t-t_0)}{\hbar} \right] | i \rangle$. Começemos pela identidade:

$$\exp \left[\frac{iH_0 t}{\hbar} \right] H_1 \exp \left[\frac{-iH t}{\hbar} \right] = i\hbar \frac{d}{dt} \left\{ \exp \left[\frac{iH_0 t}{\hbar} \right] \exp \left[\frac{-iH t}{\hbar} \right] \right\} \quad (2.19)$$

Integrando-se ambos os lados da identidade acima em relação a t , teremos:

$$\int_{t_0}^t \exp \left[\frac{iH_0 t_1}{\hbar} \right] H_1 \exp \left[\frac{-iH t_1}{\hbar} \right] dt_1 = i\hbar \left\{ \exp \left[\frac{iH_0 t}{\hbar} \right] \exp \left[\frac{-iH t}{\hbar} \right] - \exp \left[\frac{iH_0 t_0}{\hbar} \right] \exp \left[\frac{-iH t_0}{\hbar} \right] \right\} \quad (2.20)$$

A expressão acima pode ser rearranjada para:

$$\exp \left[\frac{-iH t}{\hbar} \right] = \exp \left[\frac{-iH_0 t}{\hbar} \right] \left\{ \exp \left[\frac{iH_0 t_0}{\hbar} \right] \exp \left[\frac{-iH t_0}{\hbar} \right] - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \exp \left[\frac{iH_0 t_1}{\hbar} \right] H_1 \exp \left[\frac{-iH t_1}{\hbar} \right] dt_1 \right\} \quad (2.21)$$

Para assegurarmos que o sistema tenha alcançado um estado estacionário no instante t , no qual a probabilidade de transição é calculada, devemos assumir que o instante t_0 pertence

a um passado infinitamente remoto. Isto pode ser feito, se o Hamiltoniano de interação H_1 atuar sobre o sistema gradualmente, desde um instante $t_0 = -\infty$ até o instante t . Para tanto, devemos inserir na integral da equação 2.19 o fator $exp(\varepsilon t)$, onde ε é uma pequena quantidade adimensional ($\varepsilon \ll 1$), cujo limite tendendo a zero será tomado no final [18]. Sob estas condições, devemos assumir que H_1 não atua no sistema no instante t_0 , e faremos

$$exp\left[\frac{-iHt_0}{\hbar}\right] = exp\left[\frac{-iH_0t_0}{\hbar}\right] \quad (2.22)$$

na equação 2.20, que se tornará então:

$$exp\left[\frac{-iHt}{\hbar}\right] = exp\left[\frac{-iH_0t}{\hbar}\right] \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t exp\left[\frac{iH_0t_1}{\hbar}\right] H_1 exp(\varepsilon t_1) exp\left[\frac{-iHt_1}{\hbar}\right] dt_1 \right\} \quad (2.23)$$

O lado direito da equação 2.23 pode ser expandido como uma série de potências em H_1 por iteração. Expandiremos até a terceira ordem, afim de aplicar o resultado no processo indicado na figura 2.2. Começemos obviamente com o termo de ordem zero, onde teremos o elemento de matriz:

$$\begin{aligned} \langle f | exp\left[\frac{-iH_0t}{\hbar}\right] | i \rangle &= exp[-iE_i t] \langle f | i \rangle \\ &= exp\left[\frac{-i\omega_i t}{\hbar}\right] \langle f | i \rangle \\ &= exp\left[\frac{-i\omega_i t}{\hbar}\right] \delta_{fi} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Obtivemos o resultado nulo na equação 2.24 acima porquê, como mostrado na equação 2.11, as autofunções dos estados inicial e final ($|i\rangle$ e $|f\rangle$) são diferentes. Como estes estados são autoestados de H_0 , pela ortogonalidade das autofunções, temos que $\langle f | i \rangle = 0$.

Podemos realizar a expansão até a terceira ordem, fazendo três iterações consecutivas, comparando o termo do lado esquerdo com o último termo do lado direito da equação 2.23:

$$\begin{aligned}
& \langle f | \exp \left[\frac{-iHt}{\hbar} \right] | i \rangle \\
&= \langle f | \exp \left[\frac{-iH_0 t}{\hbar} \right] | i \rangle - \\
& - \langle f | \exp \left[\frac{-iH_0 t}{\hbar} \right] \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \exp \left[\frac{iH_0 t_1}{\hbar} \right] H_1 \exp(\varepsilon t_1) \sum_b |b\rangle \langle b| \right\} \times \\
& \times \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t_1} \exp \left[\frac{-iH_0 t_1}{\hbar} \right] \exp \left[\frac{iH_0 t_2}{\hbar} \right] H_1 \exp(\varepsilon t_2) \sum_a |a\rangle \langle a| \right\} \times \\
& \times \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t_2} \exp \left[\frac{-iH_0 t_2}{\hbar} \right] \exp \left[\frac{iH_0 t_3}{\hbar} \right] H_1 \exp(\varepsilon t_3) \exp \left[\frac{-iH_0 t_3}{\hbar} \right] |i\rangle \right\} dt_1 dt_2 dt_3
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Vemos que, ao se desenvolver a equação 2.25, surgem os estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ seguindo a sequência com que as transições ocorrem. As somas \sum_a e \sum_b correm sobre o grupo completo de autoestados de H_0 . Utilizando o resultado da equação 2.24 e resolvendo as integrais do lado direito da equação 2.25 obtemos o resultado:

$$\langle f | \exp \left[\frac{-iHt}{\hbar} \right] | i \rangle = \frac{1}{\hbar^3} \frac{\exp(\varepsilon t - i\omega_i t)}{\omega_i - \omega_f + i\varepsilon} \left[\sum_{a,b} \frac{\langle f | H_1 | b \rangle \langle b | H_1 | a \rangle \langle a | H_1 | i \rangle}{(\omega_i - \omega_a)(\omega_i - \omega_b)} \right] \tag{2.26}$$

Substituiremos agora a equação 2.26 na equação 2.17 para obtermos a probabilidade de transição:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2}{\hbar^6} \sum_f \frac{\varepsilon \exp(2\varepsilon t)}{(\omega_i - \omega_f)^2 + \varepsilon^2} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_1 | b \rangle \langle b | H_1 | a \rangle \langle a | H_1 | i \rangle}{(\omega_i - \omega_a)(\omega_i - \omega_b)} \right|^2 \tag{2.27}$$

O próximo passo é tomar o limite de ε tendendo para zero [18]:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon \exp(2\varepsilon t)}{(\omega_i - \omega_f)^2 + \varepsilon^2} = \pi \delta(\omega_i - \omega_f) \tag{2.28}$$

O termo $\delta(\omega_i - \omega_f)$ trata-se de um delta de Dirac que impõe a condição de conservação de energia $E_i = E_f$. Finalmente, obtemos a expressão para a probabilidade de transição:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_1 | b \rangle \langle b | H_1 | a \rangle \langle a | H_1 | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \tag{2.29}$$

onde foi utilizado $E_n = \hbar\omega_n$

Substituindo a equação 2.29 acima na equação 2.18, teremos a seção de choque do espalhamento Raman de primeira ordem em sua forma explícita:

$$\sigma = \left(\frac{\hbar\omega_1}{I_0} \right) \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H_1|b\rangle\langle b|H_1|a\rangle\langle a|H_1|i\rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.30)$$

Podemos observar que se $E_i = E_a$ ou $E_i = E_b$, a seção de choque de espalhamento irá divergir, causando a presença de uma banda muito intensa no espectro Raman. Este é o efeito Raman ressonante que será discutido com detalhes nos capítulos seguintes.

Capítulo 3

Espectroscopia Raman em Materiais de Grafite

3.1 Introdução

Um dos métodos mais utilizados para se estudar materiais de grafite é a espectroscopia Raman. Em monocristais de grafite, pode-se deduzir através da Teoria de Grupos quais modos normais de vibração são ativos em Raman. O grupo de espaço do grafite é o $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) e seu grupo de ponto é o D_{6h} . Os fônons óticos do centro da pzB ($\vec{k} = 0$) podem ser decompostos nas representações irredutíveis do grupo D_{6h} da seguinte forma[1]:

$$\Gamma_{opt} = 2E_{2g} + E_{1u} + A_{2u} + 2B_{1g} \quad (3.1)$$

A figura 3.1 mostra os modos normais associados a estas representações. Como indicado na figura 3.1, apenas os modos E_{2g} são ativos em Raman. Os modos E_{1u} e A_{2u} são ativos em infra-vermelho e os modos B_{1g} são óticamente inativos. Sendo assim, o espectro Raman de primeira ordem de um monocristal de grafite apresenta duas bandas. A banda associada ao modo E_{2g_1} é centrada em uma frequência bem baixa (40cm^{-1}). Isto se deve ao fato de que as vibrações são interplanares e, como discutido anteriormente, as forças restauradoras são do tipo Van der Waals, e portanto fracas. Por sua vez, o modo E_{2g_2} está associado a deslocamentos intraplanares, dado origem então a uma banda centrada em 1580cm^{-1} , frequência relativamente alta para um espectro de primeira ordem. Esta banda é denominada por banda G , sendo ela a *marca registrada* do espectro Raman de materiais de grafite. A figura 3.2 mostra o espectro Raman de primeira ordem de um

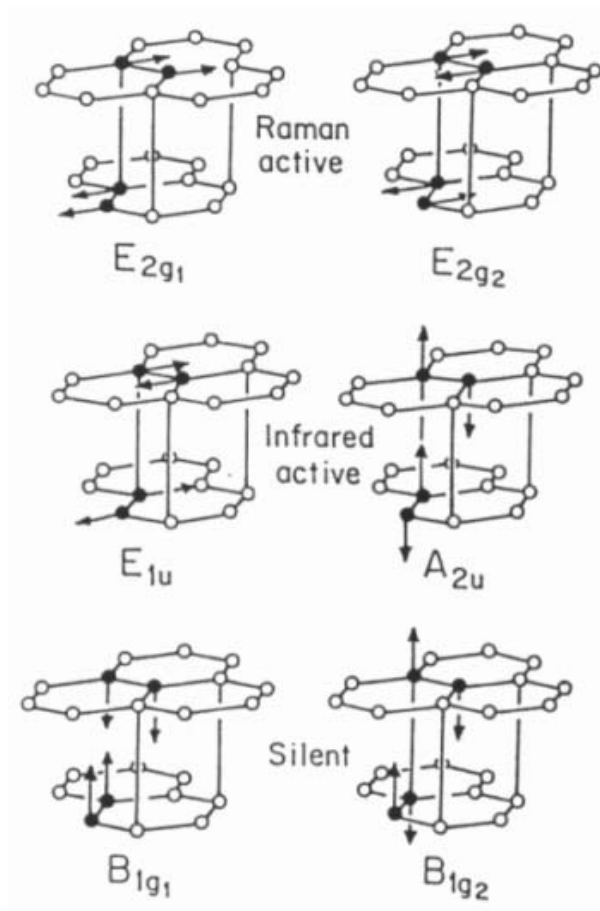


Figura 3.1: Modos normais associados às representações irredutíveis do grafite [1].

monocristal de grafite, onde se observa claramente a presença da banda G .

Quando é introduzida uma desordem na rede, no nosso caso em específico a redução do tamanho do monocristal, temos o grafite desordenado, que é composto por um emaranhado de cristalitos de grafite de tamanho finito, da ordem de dezenas de angstroms. Este fato promove mudanças no espectro Raman destes materiais, uma vez que a espectroscopia Raman em sólidos é extremamente sensível a variações que quebram a simetria translacional. Podemos observar neste caso a presença de bandas induzidas pela desordem nos espectros destes materiais. Em particular, e principalmente, temos a banda D , centrada entre 1250 e 1400cm^{-1} . Esta banda vem sendo exaustivamente estudada por inúmeros grupos de pesquisa nas últimas três décadas. A figura 3.3 mostra o espectro Raman de um material de grafite desordenado, no qual a presença da banda D é evidente.

O primeiro trabalho científico a acusar a presença da banda D nos materiais de grafite desordenado foi realizado por Tuinstra e Koenig em 1970 [4]. Neste trabalho, os autores

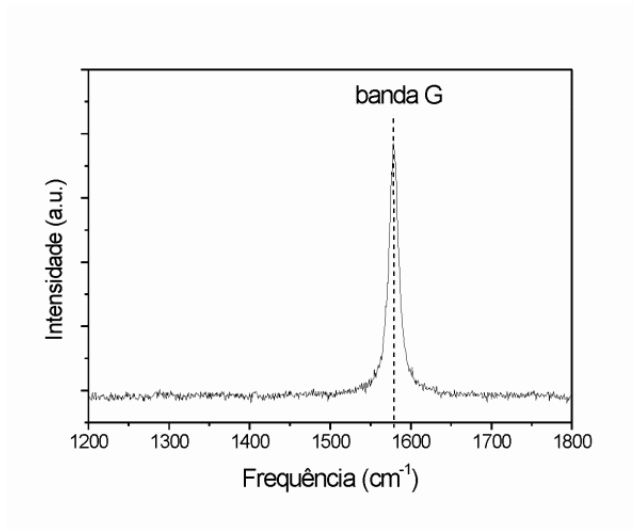


Figura 3.2: Espectro Raman de um monocristal de grafite na região em torno da banda G (1580cm^{-1}).

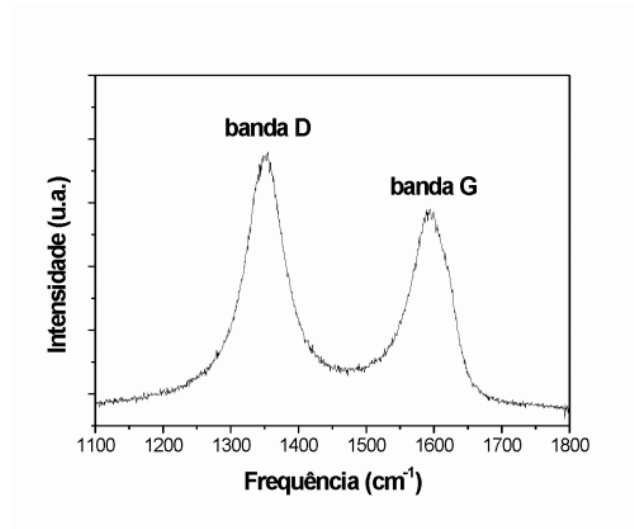


Figura 3.3: Espectro Raman de um material de grafite desordenado na região em torno das bandas D (1350cm^{-1}) e G (1580cm^{-1}).

demonstram uma importante relação que é largamente utilizada na análise dos materiais de carbono desordenado. A relação propõe que o tamanho médio dos cristalitos L_a de uma dada amostra é inversamente proporcional à razão entre as intensidades integradas das bandas D e G (I_D e I_G respectivamente), como mostra a equação 3.2 abaixo:

$$L_a = \kappa \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1} \quad (3.2)$$

A constante de proporcionalidade κ foi obtida empiricamente, comparando as medidas de

L_a realizadas por difração de raios x com a razão $\frac{I_D}{I_G}$ obtidas por espectroscopia Raman. A figura 3.4 mostra a curva obtida por Tuinstra e Koenig, na qual a constante κ é estimada em torno de 44\AA . É importante frisar que esta relação é válida apenas quando as medidas Raman forem realizadas com luz incidente cujo comprimento de onda seja 514nm . Isto se deve ao fato de que a intensidade integrada da banda D (I_D) depende do comprimento de onda da luz incidente, como será abordado mais adiante no texto.

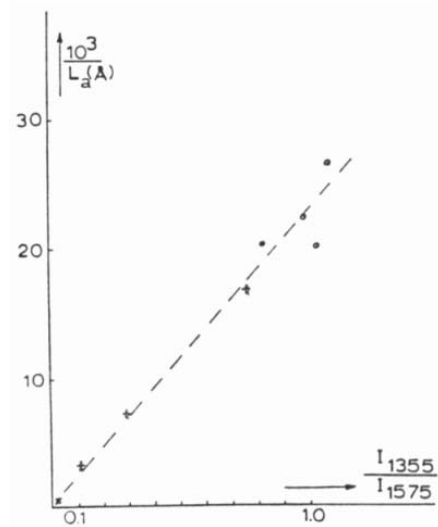


Figura 3.4: Relação obtida por Tuinstra e Koenig [4] entre a razão $\frac{I_D}{I_G}$ (eixo horizontal) e o inverso do tamanho dos cristalitos (eixo vertical) obtidos via difração de raio x.

Em seu trabalho, Tuinstra e Koenig tentaram dar uma primeira explicação sobre a presença da banda D . Segundo os autores, a banda D estaria associada ao modo A_{1g} no ponto \mathbf{K} da pzB, que se tornaria ativo em Raman devido à quebra de simetria translacional da rede. A figura 3.5 mostra de maneira esquemática o modo A_{1g} no ponto \mathbf{K} do grafite. Podemos observar pela figura que este é um modo totalmente simétrico. Sabemos que modos deste tipo causam grande modulação na polarizabilidade do material, gerando bandas de grande intensidade no espectro Raman. Como estamos tratando de um sistema de tamanho finito (cristalitos de grafite da ordem de dezenas de angstroms) onde, a princípio, quaisquer fônons podem estar envolvidos no processo Raman, os fônons associados ao modo A_{1g} dariam origem a uma banda de intensidade considerável no espectro dos materiais de grafite desordenado.

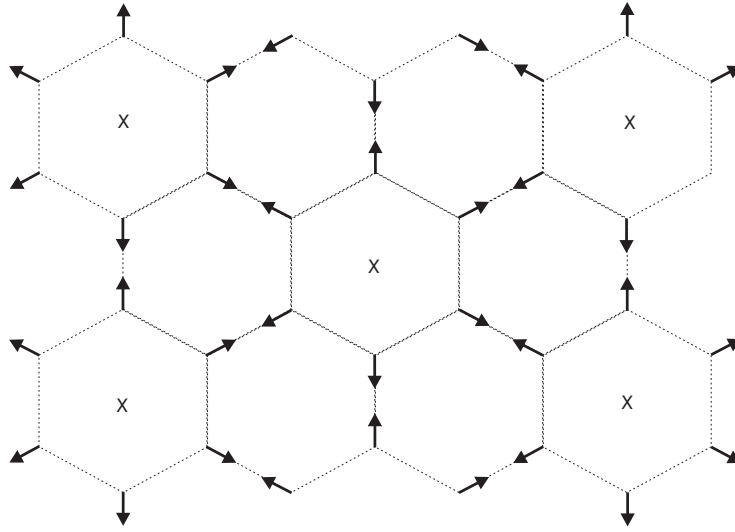


Figura 3.5: Representação esquemática do modo A_{1g} do grafite.

3.2 A Dispersão da Banda D

Em 1981, Vidano e colaboradores publicaram um importante trabalho [5] onde foi observado que a banda D e sua respectiva segunda ordem, a banda G' , possuem um caráter dispersivo, ou seja, suas posições dependem da energia do laser incidente. A figura 3.6 mostra alguns espectros por mim obtidos ainda na fase de iniciação científica (este foi o principal tema do meu trabalho na ocasião). Na figura, podemos observar claramente a mudança na posição das bandas D e G' variando-se a energia do laser incidente ¹. As medidas foram realizadas com linhas laser de cinco energias diferentes: 1.92eV, 2.18eV, 2.41eV, 2.54eV e 2.70eV. A amostra utilizada no experimento trata-se de um material de carbono pirolítico sintetizada pelo Prof. Luiz Orlando Ladeira do Departamento de Física da UFMG. A figura 3.7 mostra as relações de dispersão das bandas D , G e G' , ou seja, a posição das bandas em função da energia do laser incidente. Pode-se observar pelo gráfico que a banda G não possui o caráter dispersivo que é intrínseco às bandas D e G' . Os valores da dispersão obtidos foram $50\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ para a banda D e, como é de se esperar, o dobro ($100\text{cm}^{-1}/\text{eV}$) para a banda G' . Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Vidano e colaboradores em sua publicação [5].

Em 1987, Baranov e colaboradores [19] propuseram um modelo para explicar o comportamento dispersivo da banda D com base na teoria do espalhamento Raman com dupla

¹Além da variação da posição, podemos observar também pela figura 3.6 que a intensidade relativa da banda D diminui com o aumento da energia do laser. Este interessante resultado experimental permanece inexplicado até os dias de hoje.

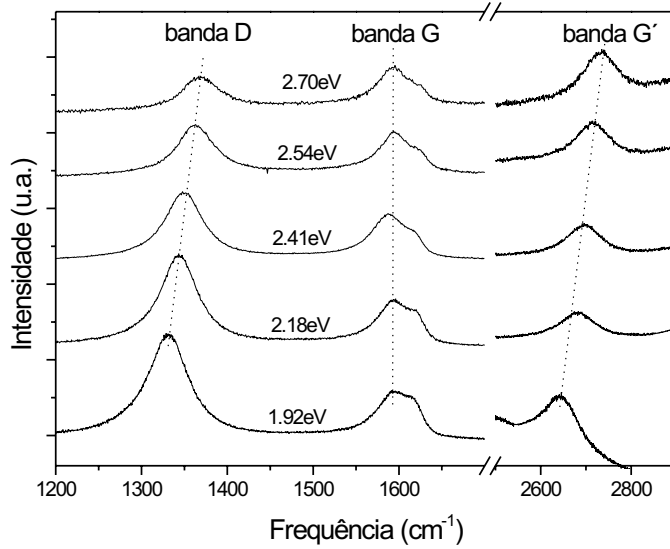


Figura 3.6: Espectros Raman de uma amostra de carbono pirolítico utilizando lasers de 5 diferentes energias. As bandas D e G' variam de posição com a energia do laser, o que não ocorre com a banda G .

ressonância. Neste modelo, os autores propõem que a intensidade do pico Raman é muito grande quando o elétron envolvido no processo, ao ser excitado, ocupa um estado real do sistema. Além disso, foi proposto por Baranov que os fônons criados (consideremos aqui por economia de palavras o processo Stokes, uma vez que para o processo anti-Stokes os argumentos são similares) no processo possuem um vetor de onda $|\Delta\vec{q}| = 2|\Delta\vec{k}|$, sendo que $\Delta\vec{q}$ e $\Delta\vec{k}$ são medidos a partir do ponto \mathbf{K} da pzB, ou seja:

$$\Delta\vec{q} = \vec{\mathbf{K}} - \vec{q} \quad (3.3)$$

$$\Delta\vec{k} = \vec{\mathbf{K}} - \vec{k} \quad (3.4)$$

Uma vez que $\Delta\vec{k}$ depende da frequência da luz incidente ω_1 , os fônons possuem vetores de onda que também dependem de ω_1 . Isto explica qualitativamente o caráter dispersivo das bandas D e G' , uma vez que a posição da banda depende do vetor de onda do fônons criado.

Uma importante consequência do modelo proposto por Baranov é que o espalhamento pode ocorrer, a princípio, com fônons de vetor de onda no interior da pzB, e não apenas

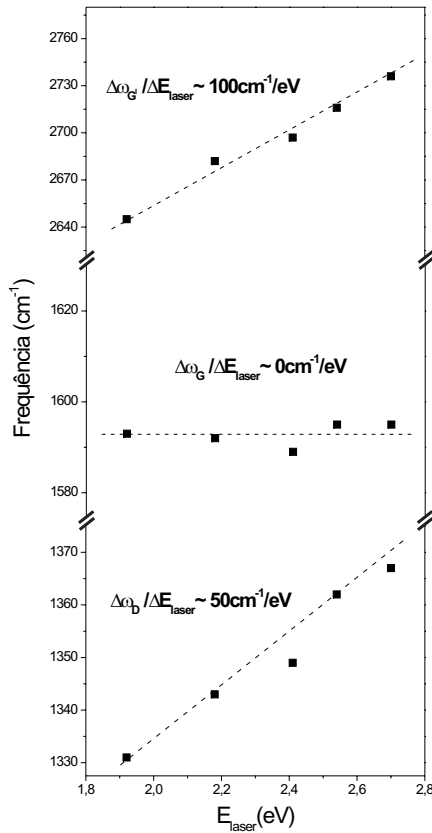


Figura 3.7: Relações de dispersão das bandas D , G e G' obtidas dos espectros da figura 3.6.

os fônons com vetor de onda $\vec{q} \simeq 0$ conforme dita a regra de seleção do espalhamento Raman de primeira ordem.

Um outro aspecto observado por Baranov foi que as transições eletrônicas que satisfazem as condições de ressonância na estrutura de bandas do grafite devem ser transições do tipo $\pi \mapsto \pi^*$ próximo ao ponto \mathbf{K} da pzB, uma vez que a separação entre estas bandas nesta região é da ordem da energia do fóton da luz visível que é utilizado no processo para excitar os elétrons. Considerando energias de laser entre 1.16 e 4.5eV, podemos observar pela figura 3.8 a região da pzB onde esta transição é possível [20].

Nesta altura dos acontecimentos, um problema permanece em aberto. Observando a relação de dispersão do grafite mostrada na figura 3.9, vemos que as linhas horizontais pontilhadas delimitam a variação da posição da banda D observada experimentalmente. A região está delimitada entre 1250 e 1400cm⁻¹ aproximadamente. Nesta região temos três ramos de fônons próximos ao ponto \mathbf{K} . O problema consiste em determinar de qual

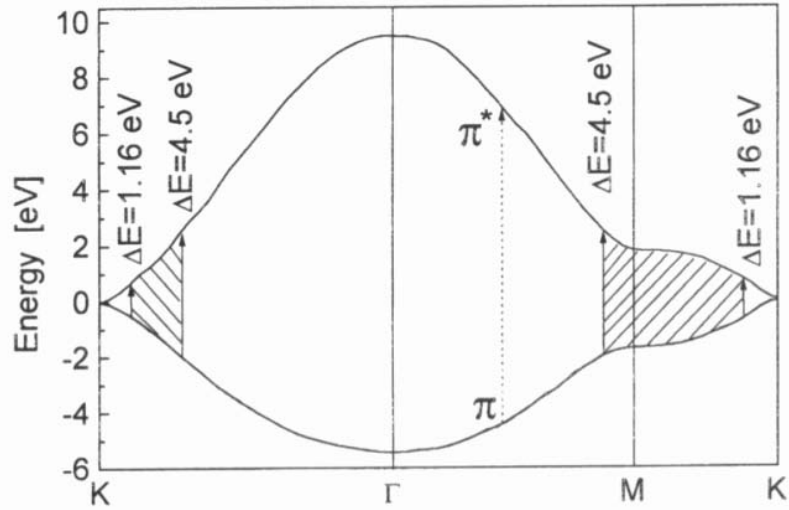


Figura 3.8: Região da pzB em que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são possíveis na faixa de laser comumente utilizada [20].

ramo provêm os fônons que originam a banda D .

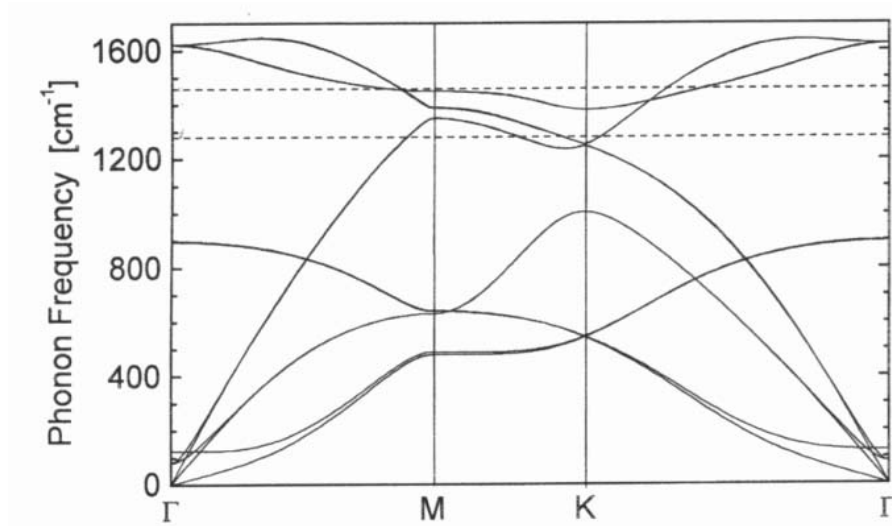


Figura 3.9: Curva de dispersão de fônons do grafite $2D$. As linhas horizontais tracejadas mostram a faixa de frequência na qual a posição da banda D varia com a energia do laser [20].

Em 1998, Pócsik e colaboradores [20] mostraram através da figura 3.10 ser possível relacionar as posições da banda D obtidas experimentalmente com um ramo específico, o ramo associado ao modo E_{2g} , em $\vec{k} = 0$, que dá origem à banda G . No mesmo ano, Matthews e colaboradores [21] publicaram um trabalho semelhante, porém, utilizando

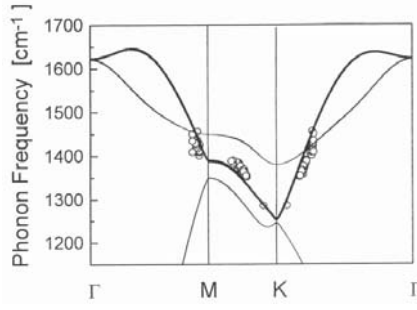


Figura 3.10: Dados experimentais ajustados ao ramo de fônons do grafite que origina a banda G em $k = 0$ [20].

argumentos diferentes. Como foi visto na seção 1.2, a dispersão das bandas π e π^* próximo ao ponto \mathbf{K} é linear, de acordo com a relação:

$$E(\Delta\vec{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 a |\Delta\vec{k}| \quad (3.5)$$

Onde o sinal $+$ se refere à banda π^* e o sinal $-$ se refere à banda π . A condição para que ocorra a ressonância implica que a diferença de energia entre os estados π^* e π seja igual à energia do laser incidente ($E_{laser} = \hbar\omega_1$):

$$E_{laser} = E^{\pi^*}(\Delta k) - E^{\pi}(\Delta k) = \sqrt{3} \gamma_0 a |\Delta\vec{k}| \quad (3.6)$$

Os autores então propõem a relação $|\Delta\vec{k}| = |\Delta\vec{q}|$. Sendo assim, podemos reescrever a equação 3.6 como:

$$E_{laser} = E^{\pi^*}(\Delta k) - E^{\pi}(\Delta k) = \sqrt{3} \gamma_0 a |\Delta\vec{q}| \quad (3.7)$$

A figura 3.11 ilustra o modelo proposto nos trabalhos de Póscsik [20] e Matthews [21]. Na parte esquerda temos as curvas de dispersão de elétrons (parte superior) e a curva de dispersão de fônons (parte inferior). Na parte direita temos um esquema mostrando um aumento da região na qual estamos interessados. Na parte direita superior, vemos que ao variarmos a energia do laser, a ressonância ocorre para elétron de vetores de onda diferentes. Como no modelo proposto o vetor de onda do fônon está relacionado ao vetor de onda do elétron pela relação $|\Delta\vec{q}| = |\Delta\vec{k}|$, os fônons associados ao processo irão ter vetores de onda que também variam com a energia do laser. Observando a parte direita

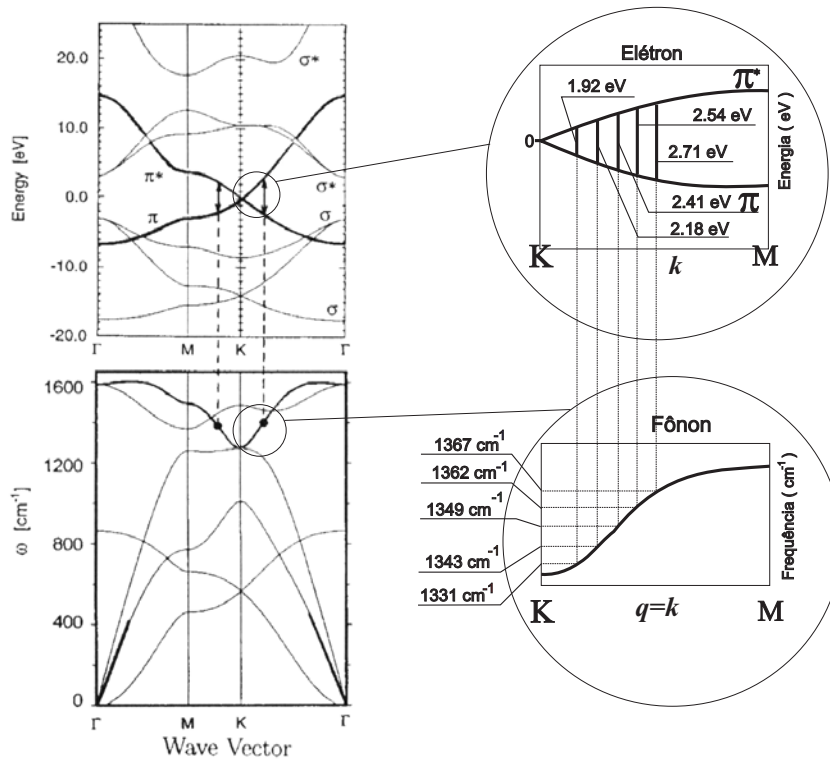


Figura 3.11: Modelo de espalhamento Raman ressonante proposto por Pócsik [20] e Matthews [21].

inferior, fica claro que a frequência da banda D irá variar, uma vez que $\frac{\partial\omega}{\partial\Delta q} \neq 0$ nesta região.

Embora estes modelos tenham obtido sucesso ao explicar o comportamento dispersivo da banda D , uma questão estava em aberto: qual mecanismo estaria por trás da relação $\Delta\vec{k} = \Delta\vec{q}$? Esta é uma questão importante, uma vez que deve-se considerar a conservação de momentum no processo. Trataremos deste ponto na seção seguinte.

3.3 Espalhamento Raman com Dupla Ressonância no Grafite

Em 2000, Thomsen e Reich publicaram um trabalho [8] onde eles propõem um modelo de espalhamento Raman com dupla ressonância para o grafite, no qual o elétron seria espalhado por um defeito da rede antes de recombinar com o buraco. A figura 3.12 ilustra o modelo proposto.

Inicialmente, temos um elétron na banda de valência π na posição \vec{k}_0 na pzB. Nesta

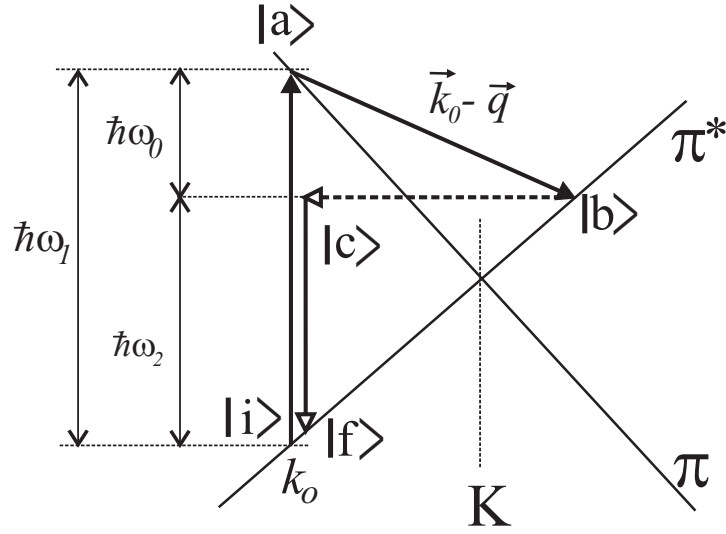


Figura 3.12: Modelo de espalhamento Raman com dupla ressonância proposto por Thomsen e Reich [8].

situação o sistema está no estado inicial $|i\rangle$. O elétron então é excitado por um fóton de energia $E_1 = \hbar\omega_1$ e vai para a banda de condução π^* . O sistema agora está no estado $|a\rangle$. Este processo é ressonante pois conecta dois estados eletrônicos reais. A seguir, o elétron cria na rede (processo Stokes) um fônon de energia $\hbar\omega_0$ e vetor de onda \vec{q} . Por conservação de momentum, o elétron é então espalhado para uma posição $\vec{k}_0 - \vec{q}$ ainda na banda de condução, e o sistema agora se encontra no estado $|b\rangle$. Este também trata-se de um processo ressonante por conectar dois estados reais da banda de condução π^* . O elétron é então espalhado de volta (este espalhamento é proporcionado pelo defeito na rede) para a posição \vec{k}_0 onde ele ocupará um estado intermediário ou virtual, e o sistema agora está no estado $|c\rangle$. Este último processo não é ressonante pois não conecta dois estados reais. Finalmente, o elétron decai de volta para a banda de condução π emitindo um fóton de energia $E_2 = \hbar\omega_2$. O sistema está agora em seu estado final $|f\rangle$. O último processo também não é ressonante por não conectar dois estados eletrônicos reais. Neste modelo, temos um processo de quarta ordem, uma vez que o sistema passa por cinco estados: o estado inicial $|i\rangle$, três estados intermediários $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|c\rangle$ além do estado final $|f\rangle$. Neste caso, a expressão para a seção de choque de espalhamento é obtida pela teoria da perturbação dependente do tempo em quarta ordem, e o resultado é:

$$\sigma = \left(\frac{\hbar\omega_1}{I_0} \right) \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b,c} \frac{\langle f|H_1|c\rangle\langle c|H_1|b\rangle\langle b|H_1|a\rangle\langle a|H_1|i\rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)(E_i - E_c)} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (3.8)$$

Observando a equação 3.8 acima, vemos que temos três termos no denominador. Faremos agora uma análise quantitativa afim de comprovarmos que dois termos do denominador da equação 3.8 são ressonantes. A energia de um dado estado deve ser calculada somando-se todas as contribuições das partes referentes à radiação (fótons), eletrônica (par elétron-buraco) e vibracional (fônons):

$$E = E_{fóton} + E_{elétron} + E_{fônon} \quad (3.9)$$

Devemos estar atentos ao termo $E_{elétron}$, que deve ser calculado a partir da diferença entre a energia do elétron na banda de condução $\varepsilon^{(c)}$ e a energia do buraco na banda de valência $\varepsilon^{(v)}$ [25].

Calculemos então os valores das energias E_i , E_a , E_b , E_c e E_f :

$$\begin{aligned} E_i &= E_{fóton} = \hbar\omega_1 \\ E_a &= E_{elétron} = \varepsilon^{(c)}(\vec{k}_0) - \varepsilon^{(v)}(\vec{k}_0) = \hbar\omega_1 \\ E_b &= E_{elétron} + E_{fônon} = \varepsilon^{(c)}(\vec{k}_0 - \vec{q}) - \varepsilon^{(v)}(\vec{k}_0) + \hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_0 + \hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 \\ E_c &= E_{elétron} + E_{fônon} = \varepsilon^{(c)}(\vec{k}_0) - \varepsilon^{(v)}(\vec{k}_0) + \hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_0 \\ E_f &= E_{fóton} + E_{fônon} = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 \end{aligned}$$

Pelos cálculos realizados acima, vemos que $E_f = E_i = E_a = E_b < E_c$, e sendo assim, os termos $(E_i - E_a)$ e $(E_i - E_b)$ da equação 3.8 são ressonantes, o que leva a seção de choque a divergir. Este fenômeno é denominado efeito Raman ressonante que, como foi observado, ocorre se durante o processo de espalhamento o elétron ocupar um estado eletrônico real do sistema.

A figura 3.13 mostra quatro processos Stokes possíveis propostos por R. Saito e colaboradores [12] onde ocorre o fenômeno de dupla ressonância no grafite 2D. Dois fatores levam a esta variação de processos. O primeiro deles é o fato de que a diferença de energia entre as bandas de condução e valência no ponto \vec{k}_0 da pzB pode ser igual à energia do fóton incidente ou do fóton espalhado. O segundo fator é se o elétron é espalhado primeiramente pelo fônon ou pelo defeito². Combinando estas duas condições, teremos quatro processos possíveis. Para um melhor entendimento, fazemos uma análise dos processos **(a)**, **(b)**, **(c)** e **(d)**:

²Isto é facilmente observado na figura, pois as linhas cheias indicam o espalhamento inelástico causado por fônons e as linhas pontilhadas mostram o espalhamento elástico causado pelo defeito.

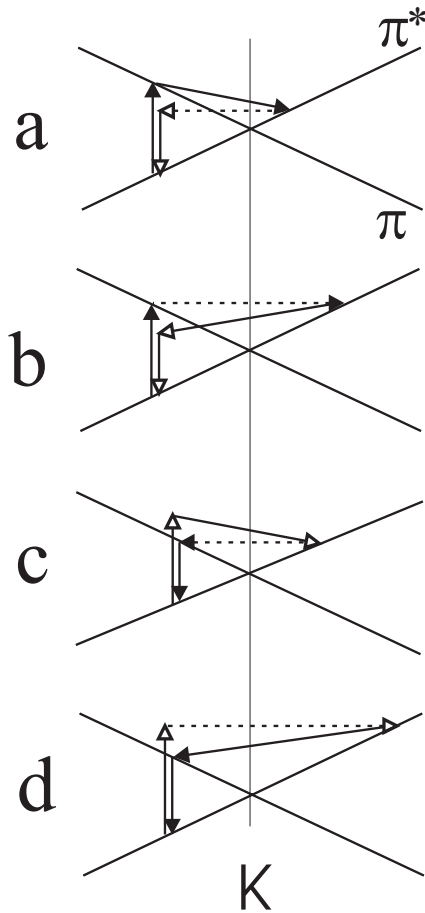


Figura 3.13: Os quatro processos Raman Stokes com dupla ressonância possíveis no grafite $2D$.

Processo(a): ressonância com fóton incidente, espalhamento por fônon antes

Processo(b): ressonância com fóton incidente, espalhamento por defeito antes

Processo(c): ressonância com fóton espalhado, espalhamento por fônon antes

Processo(d): ressonância com fóton espalhado, espalhamento por defeito antes

Uma outra característica evidente na figura 3.13 é que as setas cheias mostram processos onde ocorre ressonância (observe que elas sempre conectam dois estados eletrônicos reais) e as setas vazias mostram os processos onde não ocorre ressonância. Observe que em todos os casos, apenas dois processos são ressonantes.

Em 2001, R. Saito e colaboradores publicaram um artigo [12] que generaliza o modelo proposto por Thomsen e Reich, associando o processo de dupla ressonância aos seis ramos da dispersão de fônons do grafite $2D$, fazendo com que a espectroscopia Raman seja capaz de analisar fônons fora do centro da pzB, o que antes era feito apenas pelas técnicas de espalhamento de nêutrons e EELS conforme comentamos na seção 1.3. Em seu trabalho os autores mostram a figura 3.14 que nos esclarece um ponto de fundamental importância,

e que até o presente momento não havia sido citado. Conforme mostra a figura, para casos em que a energia do laser incidente é menor que 3eV, os contornos de energia $E = E(\vec{k})$, $E = E(\vec{k} - \vec{q}_{KK})$ e $E = E(\vec{k} - \vec{q}_{KK'})$ são circunferências ⁴ em torno dos vértices da pzB do grafite 2D, em \mathbf{K} ou \mathbf{K}' . Isto porque, como visto anteriormente, a dispersão de energia nesta faixa ($\leq 3\text{eV}$) é linear e simétrica em todas as direções. Os três pontos \mathbf{K} são equivalentes no espaço \mathbf{k} , o mesmo ocorrendo com os três pontos \mathbf{K}' .

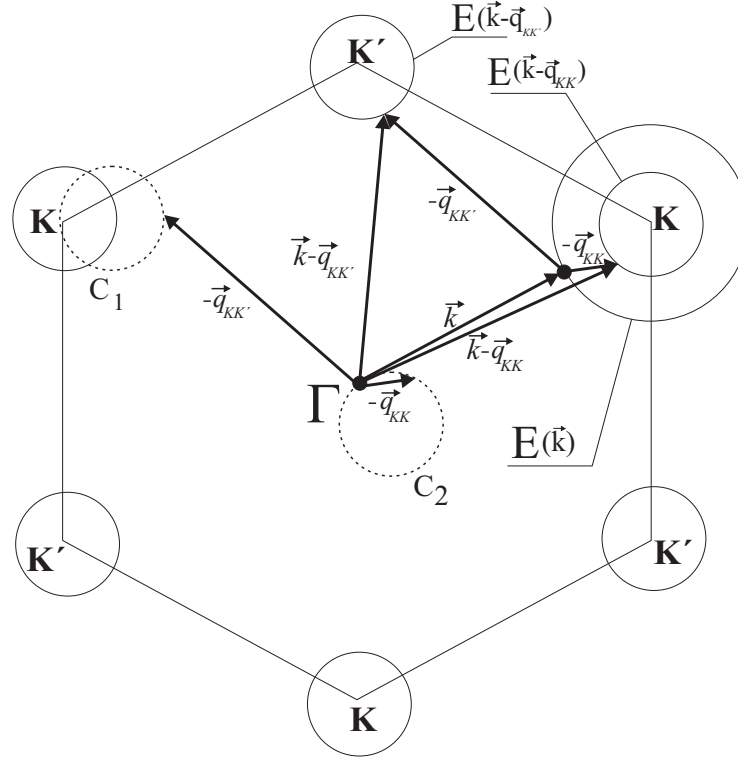


Figura 3.14: Os contornos de energia $E = E(\vec{k})$, $E = E(\vec{k} - \vec{q}_{KK})$ e $E = E(\vec{k} - \vec{q}_{KK'})$ são circunferências em torno dos vértices da pzB do grafite 2D, em \mathbf{K} ou \mathbf{K}' . Quando medimos os vetores $\vec{q}_{KK'}$ a partir do ponto Γ , o final desses vetores se localizam em um ponto k que pertence a uma circunferência próxima ao ponto \mathbf{K} (C_1). No caso dos vetores \vec{q}_{KK} , a circunferência fica próxima ao ponto Γ (C_2).

Ao considerarmos um ponto \vec{k} pertencente à circunferência $E = E(\vec{k})$, as regras de conservação de momentum e energia nos proporcionam dois casos possíveis para o estado eletrônico $\vec{k} - \vec{q}$, em duas circunferências de raio $E = E(\vec{k} - \vec{q})$:

⁴A afirmação de que os contornos de *equienergia* em torno dos pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' são circunferências é satisfatória apenas para a faixa de energia que estamos considerando ($E \leq 3\text{eV}$). Acima deste valor, deve-se considerar o efeito *Trigonal warping* [23], onde os contornos deixam de ser circunferências e tomam uma forma aproximadamente triangular.

- (1) $\vec{k} - \vec{q}_{KK}$ está em torno do mesmo ponto \mathbf{K} da pzB.
- (2) $\vec{k} - \vec{q}_{KK'}$ está em torno de um ponto inequivalente \mathbf{K}' da pzB.

Estes dois casos são denominados como espalhamento intravale ($\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}$) e espalhamento intervale ($\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K}'$). A figura 3.14 mostra que quando medimos os vetores $\vec{q}_{KK'}$ a partir do ponto Γ , o final desses vetores se localizam em um ponto k que pertence a uma circunferência próxima ao ponto \mathbf{K} (C_1). No caso dos vetores \vec{q}_{KK} , a circunferência fica próxima ao ponto Γ (C_2). De fato, segundo os autores, para $E_{laser} \leq 3\text{eV}$, \vec{q}_{KK} varia de Γ a $\frac{1}{4}\Gamma\mathbf{K}$, tomando a direção $\Gamma\mathbf{K}$ na pzB. Por sua vez, $\vec{q}_{KK'}$ varia de \mathbf{K} a $\frac{3}{4}\Gamma\mathbf{K}$ tomando a direção $\mathbf{K}\Gamma$. Então, o efeito de dupla ressonância pode ser associado a fônons situados entre Γ e $\frac{1}{4}\Gamma\mathbf{K}$ e também entre \mathbf{K} e $\frac{3}{4}\Gamma\mathbf{K}$, ou seja, aproximadamente a metade dos fônons da pzB. Este é um resultado importante, uma vez que ele mostra a possibilidade de se modelar experimentalmente a dispersão de fônons do grafite 2D através da espectroscopia Raman em regiões no interior da pzB. Realmente um fato inédito.

A figura 3.15 mostra o resultado de um cálculo realizado por Saito e colaboradores [12] onde temos a dependência em ω_{ph} (frequência do fônon) da densidade de pares (\vec{k}, \vec{q}) que satisfazem uma das quatro condições de dupla ressonância mostrada na figura 3.13, para cinco valores de energia do laser incidente (E_{laser}). Observe que quando E_{laser} cresce, o número de pares possíveis cresce, o que é de se esperar pois o comprimento da circunferência $E(\vec{k})$ também aumenta.

A figura 3.16 mostra em sua parte (a) a dependência da frequência dos picos de intensidade dos pares (\vec{k}, \vec{q}) obtidos na figura 3.15 com a energia do laser. O eixo horizontal superior relaciona o vetor de onda \vec{q} do fônon associado a um certo pico da figura 3.15 com E_{laser} (eixo horizontal inferior). Círculos cheios e claros correspondem aos fônons em torno de $\mathbf{K}(\vec{q}_{KK'})$ e $\Gamma(\vec{q}_{KK})$ respectivamente. A parte (b) da figura 3.16 mostra a relação de dispersão de fônons no grafite na direção $\Gamma \rightarrow \mathbf{K}$. As linhas verticais delimitam os vetores de onda \vec{q}_{KK} e $\vec{q}_{KK'}$ impostos pela energia do laser ($E_{laser} = 3\text{eV}$). Os pontos tratam-se de dados experimentais de espalhamento Raman em materiais de carbono. Comparando as partes (a) e (b) da figura, podemos relacionar os picos de densidade de pares (\vec{k}, \vec{q}) com os seis ramos de fônons do grafite. Um detalhe importante a ser observado na figura 3.16, é que a banda D é consequência de um processo intervale, uma vez que os fônons associados a ela possuem vetor de onda na faixa $\vec{q}_{KK'}$.

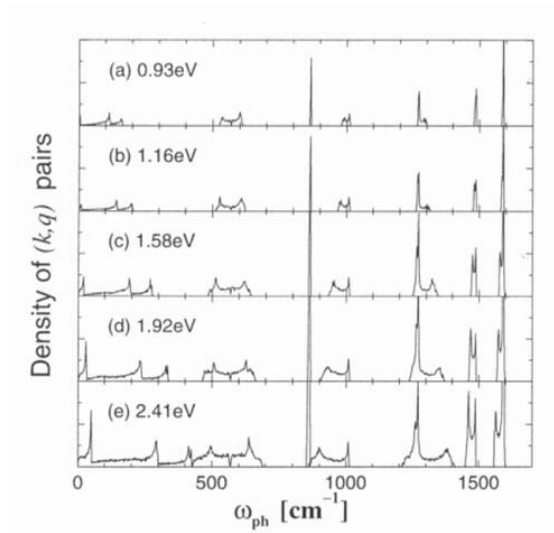


Figura 3.15: Dependência em ω_{ph} (frequência do fônon) da densidade de pares (\vec{k}, \vec{q}) que satisfaz uma das quatro condições de dupla ressonância mostrada na figura 3.13, para quatro valores de energia do laser incidente (E_{laser}) [12].

A figura 3.17 mostra a curva de dispersão obtida recentemente por A.Gruneis e colaboradores [14]. A linha tracejada mostra as relações de dispersão obtidas previamente a partir de dados de espalhamento de nêutrons. A linha sólida mostra a relação de dispersão obtida através do ajuste de pontos experimentais não apenas de espalhamento de nêutrons mas também de espalhamento Raman com dupla ressonância. A utilização destes pontos proporcionou a obtenção de novas constantes de força no modelo reportado na seção 1.3.

Os trabalhos acima citados e comentados formam os pilares da ampla pesquisa sobre a banda D que vem sendo realizada nas últimas três décadas. Discutiremos no próximo capítulo a nossa contribuição para o problema.

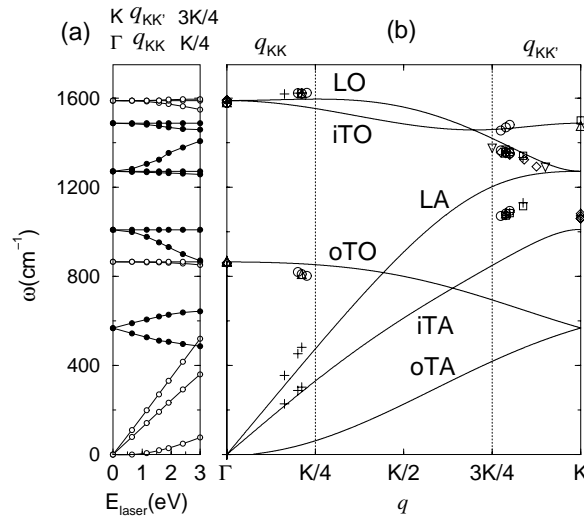


Figura 3.16: Parte (a): dependência da energia do laser com a frequência dos picos de intensidade dos pares (\vec{k}, \vec{q}) obtidos na figura 3.15. O eixo horizontal superior relaciona o vetor de onda \vec{q} do fônon associado a um certo pico da figura 3.15 com E_{laser} (eixo horizontal inferior). Círculos cheios e vazios correspondem aos fônons em torno de $\mathbf{K}(\vec{q}_{KK'})$ e $\mathbf{\Gamma}(\vec{q}_{KK})$ respectivamente. Parte (b): relação de dispersão de fônons no grafite na direção $\mathbf{\Gamma} \rightarrow \mathbf{K}$. As linhas verticais delimitam os vetores de onda \vec{q}_{KK} e $\vec{q}_{KK'}$. Os pontos indicam dados experimentais obtidos via espalhamento Raman em materiais de carbono.[12].

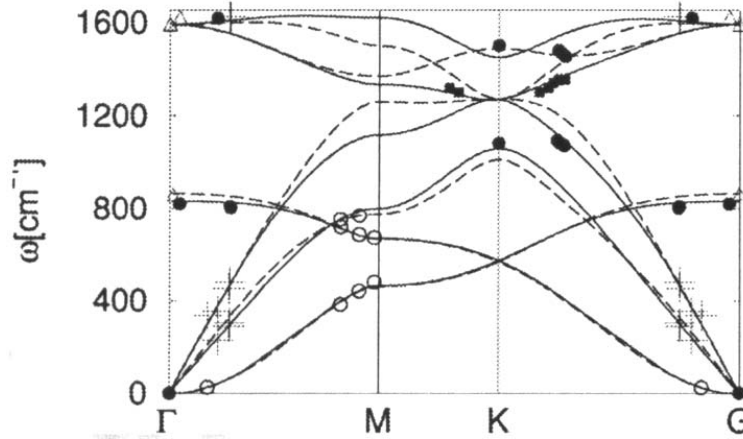


Figura 3.17: Curva de dispersão de fônons do grafite 2D ajustada de acordo com novas constantes de força propostas por A. Gruneis e colaboradores [14](linha sólida). A linha tracejada foi previamente ajustada por medidas de espalhamento inelástico de nêutrons. Os círculos cheios, quadrados, cruzes e triângulos são dados obtidos via espalhamento Raman. Os círculos vazios são dados obtidos via espalhamento inelástico de nêutrons.

Capítulo 4

Espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes com Dupla Ressonância no Grafite

4.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, vimos que, a tentativa de se explicar o mecanismo que estabelece a origem da banda D e seu sobretom, a banda G' , nos materiais de grafite desordenado tem sido objeto de intensa pesquisa, sendo este tema exaustivamente discutido por experimentais e teóricos da área. Apesar disso, apenas recentemente [8, 12], foi proposto um modelo, baseado na teoria do espalhamento Raman com dupla ressonância (ERDR), capaz de explicar a origem e o comportamento dispersivo das bandas D e G' . Com base neste modelo, nós discutiremos os quatro processos de ERDR (Stokes e anti-Stokes) possíveis e mostraremos que a banda D é composta na verdade por dois picos, D_1 e D_2 (frequências ω_{D_1} e ω_{D_2} respectivamente) no espectro Stokes, e dois picos, D_2 e D_3 (frequências ω_{D_2} e ω_{D_3}), no espectro anti-Stokes. Será demonstrado também que a banda G' é composta por apenas um pico, centrado em $2\omega_{D_1}$ no espectro Stokes, e em $2\omega_{D_3}$ no espectro anti-Stokes. Veremos que este modelo explica as observações experimentais mostradas na figura 4.1, nas quais são evidenciados dois fatos que permaneciam sem esclarecimento até o momento. O primeiro é que as bandas D e G' não estão centradas na mesma frequência nos espectros Stokes e anti-Stokes, ou seja, $\omega_D^S \neq \omega_D^{AS}$ e $\omega_{G'}^S \neq \omega_{G'}^{AS}$. O segundo é que a banda G' não está centrada no dobro da frequência da banda D , sendo que no espectro Stokes $\omega_{G'}^S < 2\omega_D^S$ enquanto que, no espectro anti-Stokes, $\omega_{G'}^{AS} > 2\omega_D^{AS}$.

4.2 Detalhes Experimentais e Resultados

As medidas dos espectros Raman Stokes e anti-Stokes foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando um espectrômetro Raman com triplo monocromador (DILOR XY) para as seguintes energias de laser: kriptônio 1.92eV e 2.18eV, e argônio 2.41eV e 2.54eV. Os espectros Stokes e anti-Stokes foram obtidos sob as mesmas condições, afim de evitar qualquer efeito associado à temperaturas locais diferentes¹ ou imogeneidades da amostra.

As amostras de grafite 2D utilizadas nos experimentos foram o carbono pirolítico sintetizado pelo Prof. Luiz Orlando Ladeira do departamento de física da UFMG e o poliparafenileno tratado a 1500⁰C (PPP1500) sintetizado pelo Prof. M. Endo da Uniersidade de Shinshu, Japão. Ambos os tipos de amostras não possuem ordem ao longo do eixo c , e sendo assim, podem ser consideradas como bons protótipos de grafite 2D.

A figura 4.1 mostra os espectros Raman Stokes e anti-Stokes, de uma amostra de carbono pirolítico cujas energias do laser utilizadas foram, 1.92eV na parte (a) e 2.54eV na parte (b). O eixo horizontal inferior se refere à frequência em cm^{-1} do espectro na região em torno da banda D . O eixo horizontal superior se refere à frequência em cm^{-1} do espectro na região em torno da banda G' . Como a banda G' é a segunda ordem da banda D , a escala horizontal superior foi dividida por 2 de modo a podermos sobrepor as bandas D e G' afim de facilitar a comparação de suas posições. Podemos observar que em ambos os casos [(a) e (b)] a banda D não está centrada na mesma frequência nos espectros Stokes e anti-Stokes ($\omega_D^S \neq \omega_D^{AS}$). A frequência da banda D no espectro Stokes está deslocada abaixo da frequência da banda D no espectro anti-Stokes em $9cm^{-1}$, ou seja, $\omega_D^{AS} - \omega_D^S = 9cm^{-1}$. No caso da banda G' , temos que $\omega_{G'}^{AS} - \omega_{G'}^S = 34cm^{-1}$, ou seja, da ordem de 4 vezes maior que a diferença da banda D .

Outro fato a ser observado na figura é que no espectro Stokes, a banda G' está centrada em uma frequência menor que o dobro da frequência da banda D , ou seja, $\omega_{G'}^S < 2\omega_D^S$. No caso do espectro anti-Stokes, a banda G' está centrada em uma frequência maior que o dobro da frequência da banda D , ou seja, $\omega_{G'}^{AS} > 2\omega_D^{AS}$.

¹Foram realizados testes em que obtivemos vários espectros das amostras utilizadas nos experimentos que aqui serão relatados, variando-se a densidade de potência do laser. Foi então comprovado experimentalmente que abaixo de $10^5 W/cm^2$ os espectros não sofrem qualquer variação por efeito de aquecimento da amostra causado pela radiação do laser incidente. Portanto, a densidade de potência do laser utilizada foi, em todas as medidas, inferior a $10^5 W/cm^2$.

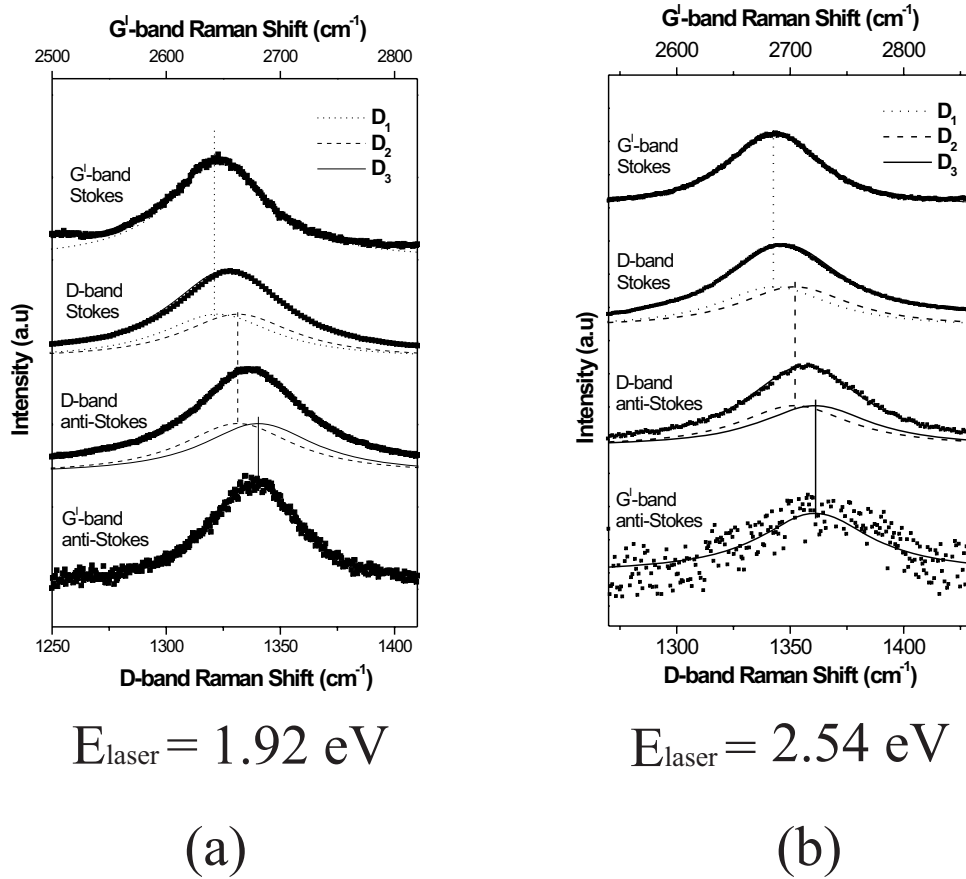


Figura 4.1: Espectros Raman Stokes e anti-Stokes das bandas D e G' de uma amostra de carbono pirolítico obtidos com lasers de energias $E_{laser} = 1.92\text{eV}$ [parte (a)] e $E_{laser} = 2.54\text{eV}$ [parte (b)]. A escala horizontal superior, referente aos espectros da banda G' foi dividida por um fator de dois afim de se comparar os quatro espectros na mesma figura. A banda D no espectro Stokes é ajustada por dois picos D_1 (linha pontilhada) e D_2 (linha tracejada). No espectro anti-Stokes a banda D foi ajustada também por dois picos D_2 (linha tracejada) e D_3 (linha cheia). A banda G' no espectro Stokes foi ajustada por apenas uma Lorentziana centrada em $2\omega_{D_1}$ e no espectro anti-Stokes por uma Lorentziana centrada em $2\omega_{D_3}$.

Resultados similares foram obtidos por Tan e colaboradores em seus trabalhos [6, 7], nos quais as medidas foram realizadas em vários tipos de materiais de carbono sp^2 , sugerindo que os resultados aqui apresentados são gerais para estes materiais.

4.3 Discussão dos Resultados

Como discutido anteriormente, para explicarmos os resultados apresentados na secção anterior, é necessário utilizar os conceitos do espalhamento Raman com dupla ressonância

[8, 12]. Conforme vimos na seção 3.3, a origem da banda D é explicada por um mecanismo de dupla ressonância do tipo intervalo [12], envolvendo transições entre dois pontos, \mathbf{K} e \mathbf{K}' , inequivalentes e pertencentes a vértices vizinhos na pzB do grafite $2D$. O lado esquerdo da figura 4.2 mostra os quatro mecanismos de dupla ressonância possíveis associados à banda D no processo Stokes. Para o primeiro processo (processo **a**), um elétron de momentum $\hbar\vec{k}_0$ próximo ao ponto \mathbf{K} é ressonantemente excitado da banda de valência π para a banda de condução π^* por um fóton incidente de energia E_{laser} . Neste caso, o vetor de onda do elétron possui uma distância $\Delta\vec{k}_0$ do ponto \mathbf{K} , sendo que:

$$\Delta\vec{k}_0 = \vec{\mathbf{K}} - \vec{k}_0 \quad (4.1)$$

onde os vetores $\vec{\mathbf{K}}$ e \vec{k}_0 são medidos a partir do ponto Γ .

O elétron é então espalhado inelásticamente, pela emissão de um fônon de momentum $\hbar\vec{q}$, para um ponto próximo ao ponto \mathbf{K}' . Neste ponto, o elétron tem um vetor de onda $\vec{k}_0 - \vec{q}$ e energia $E(\vec{k}_0 - \vec{q})$ na banda π^* . Este processo é ressonante uma vez que conecta dois estados eletrônicos reais. O elétron é então espalhado de volta a \vec{k}_0 por um defeito no grafite desordenado e, neste caso, o processo é elástico e não ressonante. Finalmente, o elétron recombina com o buraco e, emitindo um fóton de energia $E_{laser} - E_{fônon}$ não ressonante com a transição $\pi^* \rightarrow \pi$, e volta à banda π no ponto \vec{k}_0 .

O processo **(b)** difere do processo **(a)** uma vez que o espalhamento elástico proporcionado pelo defeito ocorre antes do espalhamento inelástico causado pela criação do fônon. Os processos **(c)** e **(d)** são equivalentes aos processos **(a)** e **(b)** respectivamente, porém, nos processos **(c)** e **(d)** o fóton espalhado é ressonante com a energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ enquanto que nos casos **(a)** e **(b)** a ressonância ocorre com o fóton incidente.

A figura 4.3 mostra em sua parte direita os quatro processos anti-Stokes possíveis. Como sabemos, a diferença é que neste caso, o espalhamento inelástico que conecta os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' é proporcionado pela aniquilação de um fônon.

Como visto na seção 1.2 (equação 1.44), para pontos \vec{k} próximos ao ponto \mathbf{K} do grafite, a dispersão de energia dos elétrons π é simétrica em torno de \mathbf{K} , e linearmente proporcional a $\Delta k = |\vec{\mathbf{K}} - \vec{k}|$, ou seja

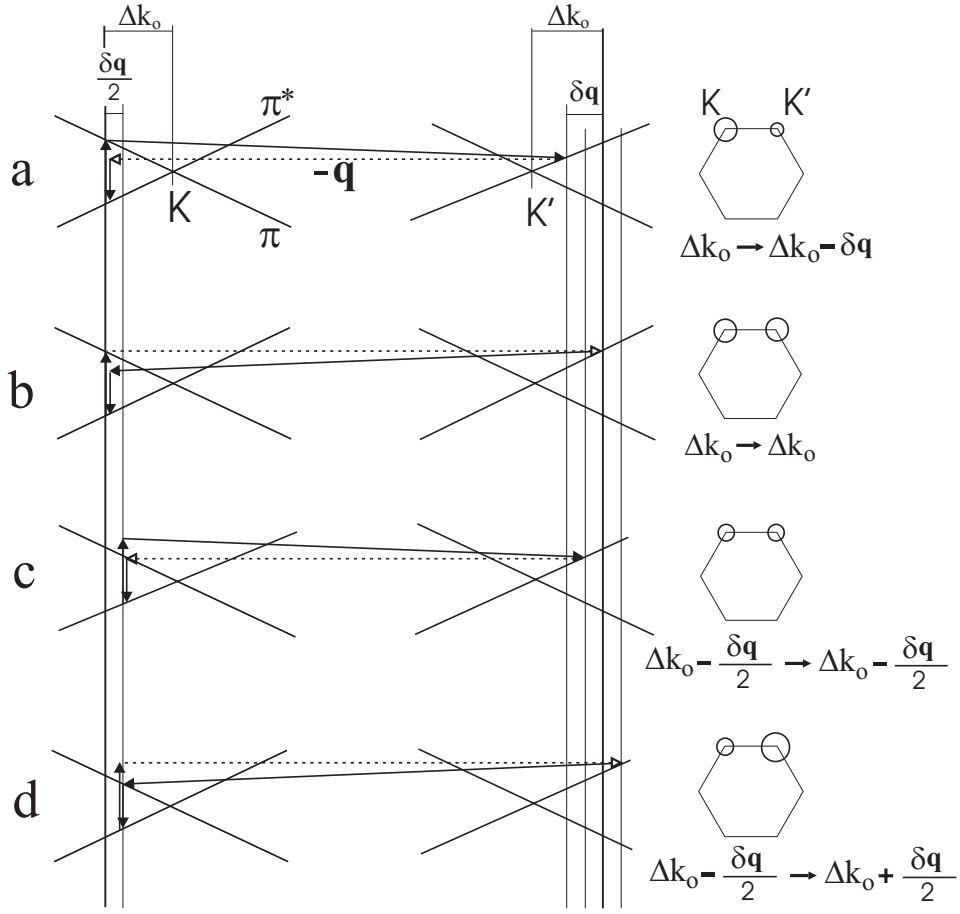


Figura 4.2: O lado esquerdo da figura mostra os quatro processos de dupla ressonância do tipo intervalo para o processo de espalhamento Raman Stokes. O lado direito da figura mostra as circunferências em torno de \mathbf{K} e \mathbf{K}' que correspondem aos contornos de energia que satisfazem as condições de dupla ressonância. Abaixo dos hexágonos temos os raios das circunferências.

$$E(\Delta k) = \pm A\Delta k \quad (4.2)$$

onde $A = \frac{\sqrt{3}}{2}\gamma_0$. Podemos concluir que a energia de separação entre as bandas π e π^* é:

$$\Delta E(\Delta k) = 2|E(\Delta k)| = 2A\Delta k \quad (4.3)$$

uma vez que o nível de energia de Fermi ocorre no ponto \mathbf{K} exatamente onde as bandas π e π^* se tocam, conforme mostra a figura 4.4.

Com base nas informações acima, concluímos que, para um Δk pequeno, os contornos de energia constante correspondem a circunferências em torno do ponto \mathbf{K} (desconsiderando

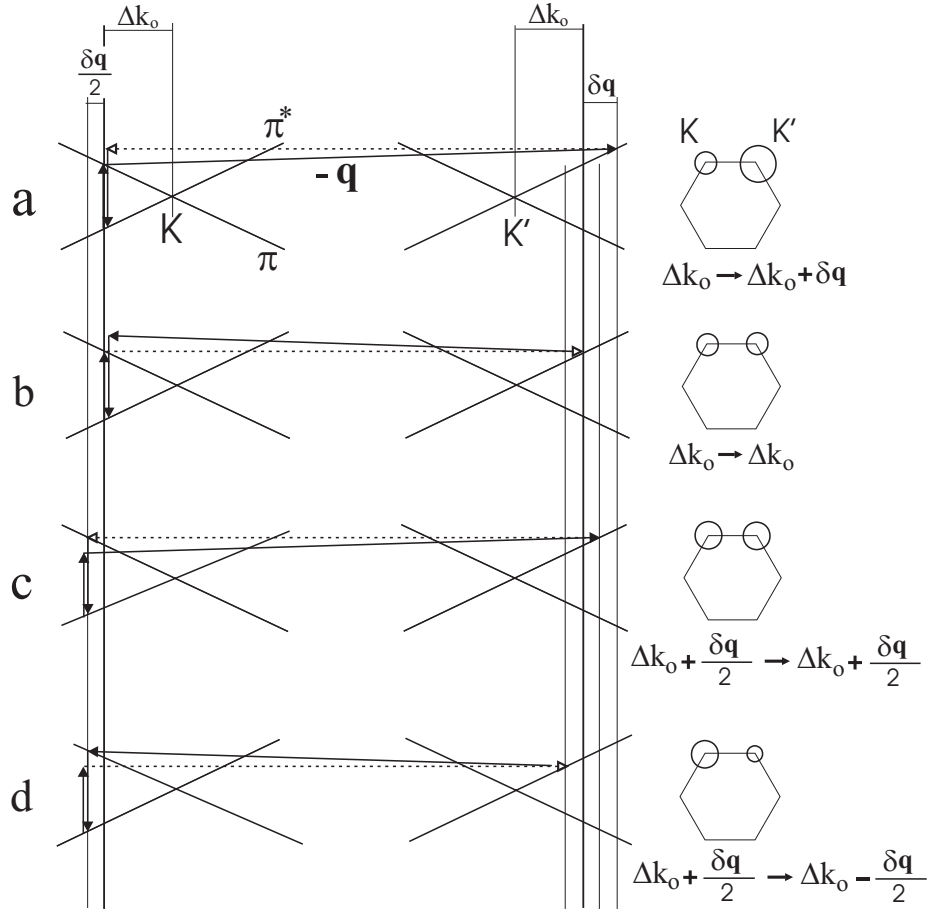


Figura 4.3: Os quatro processos de dupla ressonância do tipo intervalo para o processo de espalhamento Raman anti-Stokes

o efeito *trigonal warping* [23]). Sendo assim, os processos de dupla ressonância associados à banda D conectam pontos pertencentes às circunferências centradas nos pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' , conforme mostra o lado direito das figuras 4.2 e 4.3. O processo (a) da figura 4.2 conecta pontos em torno de \mathbf{K} e \mathbf{K}' pertencentes às circunferências de raios Δk_0 e $\Delta k_0 - \delta q$ respectivamente, sendo que, baseado na equação 4.2, δq é dado por:

$$\delta q = \frac{E_{f\acute{o}non}}{A} \quad (4.4)$$

O processo (b) da figura 4.2 conecta pontos que pertencem a duas circunferências de mesmo raio Δk_0 centradas nos pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' . Tanto no caso (a), quanto no caso (b), a diferença de energia entre as bandas π e π^* em Δk_0 é igual à energia do laser. Sendo assim, de acordo com a equação 4.3, podemos escrever:

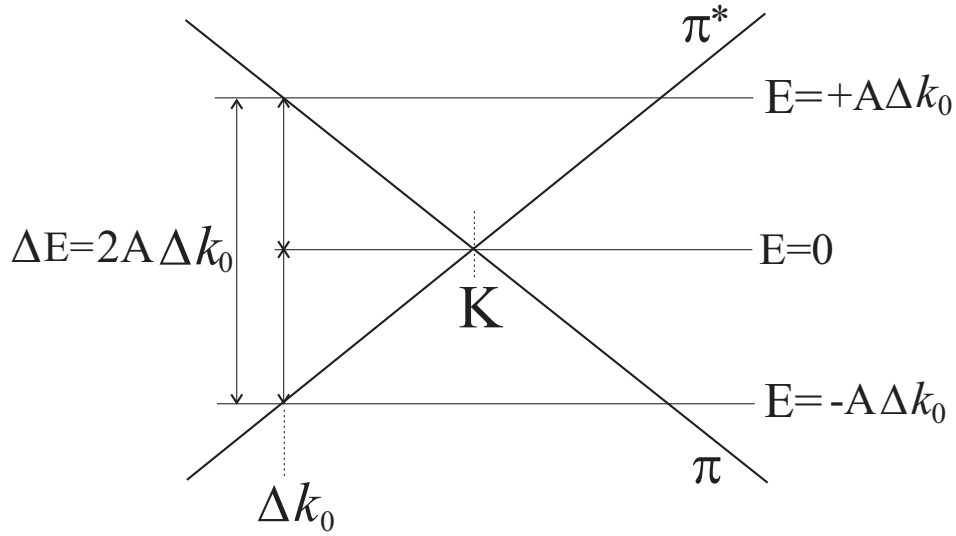


Figura 4.4: A diferença de energia entre as bandas π e π^* próximo ao ponto \mathbf{K} é simétrico em relação ao nível de Fermi.

$$E_{laser} = \Delta E(\Delta k_0) = 2A\Delta k_0 \quad (4.5)$$

No caso dos processos (c) e (d) da figura 4.2, a ressonância ocorre com o fóton espalhado, então nós teremos

$$\Delta E(\Delta k) = E_{laser} - E_{fonon} \quad (4.6)$$

Substituindo as equações 4.3, 4.4 e 4.5 na equação 4.6 obtemos $\Delta k = \Delta k_0 - \frac{\delta q}{2}$ como sendo o raio da circunferência em torno do ponto \mathbf{K} nos processos (c) e (d). Analogamente, podemos concluir que os raios das circunferências em torno do ponto \mathbf{K}' nos processos (c) e (d) são $\Delta k_0 - \frac{\delta q}{2}$ e $\Delta k_0 + \frac{\delta q}{2}$ respectivamente. Os raios das circunferências em torno dos pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' estão indicados no lado direito da figura 4.2 para os quatro processos Stokes possíveis.

Fazendo uma análise similar para os quatro mecanismos de dupla ressonância possíveis no processo anti-Stokes, podemos determinar os raios das circunferências em torno dos pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' , como indicado ao lado direito da figura 4.3.

O mecanismo de Dupla Ressonância pode ser satisfeito por qualquer fônon que conecte dois pontos pertencentes às circunferências mostradas na parte direita das figuras 4.2 e 4.3. A figura 4.5 mostra um dos possíveis mecanismos de dupla ressonância [processo (a) da figura 4.2] onde um fônon de vetor de onda \vec{q} conecta dois pontos pertencentes às

circunferências de raios Δk_0 e $\Delta k_0 - \delta q$ centradas no pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' respectivamente. Se o vetor \vec{q} é medido a partir do ponto Γ no centro da pzB, sua extremidade estará próxima ao ponto \mathbf{K}'' , que é um ponto equivalente ao ponto \mathbf{K} por simetria. Como mostrado na figura 4.5, o grupo de todos os fônons de vetores de onda \vec{q} conectando quaisquer pontos pertencentes às circunferências em torno de \mathbf{K} e \mathbf{K}' , medidos a partir do ponto Γ , sempre tem suas extremidades dentro de uma área delimitada por duas circunferências centradas em \mathbf{K}'' . O raio das circunferências interna e externa centradas em \mathbf{K}'' são δq e $2\Delta k_0 - \delta q$ respectivamente. Estes raios correspondem aos módulos da diferença e da soma dos raios das circunferências centradas em \mathbf{K} e \mathbf{K}' .

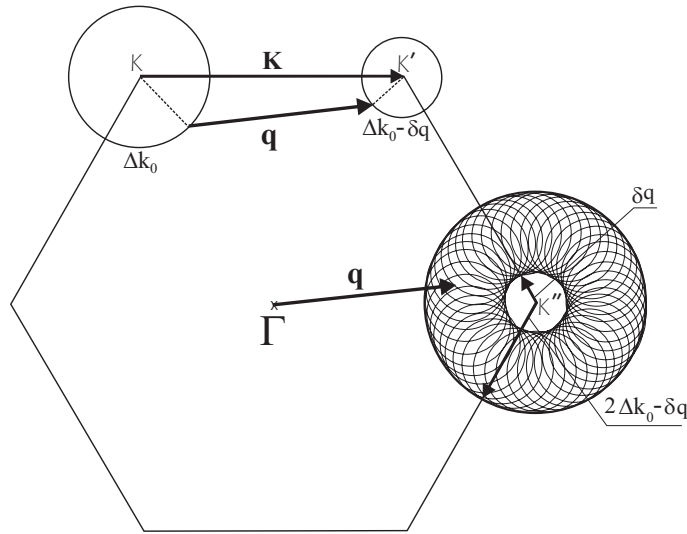


Figura 4.5: Um dos processos de dupla ressonância possíveis envolvendo a emissão de um fônon de vetor de onda \vec{q} . O grupo de todos os vetores de onda \vec{q} que estão relacionados com as transições entre os dois círculos em torno de \mathbf{K} e \mathbf{K}' origina uma coleção de várias circunferências em torno do ponto \mathbf{K}'' . Note que esta coleção de circunferências está confinada a uma região entre duas circunferências de raio δq e $2\Delta k_0 - \delta q$.

Como podemos observar na figura 4.5, há uma alta densidade de fônons com vetor de onda \vec{q} que satisfazem o mecanismo de dupla ressonância cujas extremidades pertencem às circunferências interna e externa centradas no ponto \mathbf{K}'' . É de se esperar que os fônons associados com estas singularidades de vetores \vec{q} tenham uma contribuição expressiva no espectro Raman com dupla ressonância. Note que, pela equação 4.4, o raio da circunferência interna, que é δq , não depende da energia do laser (E_{laser}). Esta singularidade de fônons associada ao mecanismo de dupla ressonância dá origem a uma banda de intensidade muito baixa no espectro Raman de materiais de grafite, centrada em torno de

Tabela 4.1: Raios das circunferências em torno dos pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' e das circunferências externas em torno do ponto \mathbf{K}'' associadas a todos os processos de dupla ressonância possíveis. O pico Raman associado a cada processo também é mostrado.

DR process	\mathbf{K} circle	\mathbf{K}' circle	\mathbf{K}'' outer circle	Raman peak
S (a)	Δk_0	$\Delta k_0 - \delta q$	$2\Delta k_0 - \delta q$	D_1
S (b)	Δk_0	Δk_0	$2\Delta k_0$	D_2
S (c)	$\Delta k_0 - (\delta q)/2$	$\Delta k_0 - (\delta q)/2$	$2\Delta k_0 - \delta q$	D_1
S (d)	$\Delta k_0 - (\delta q)/2$	$\Delta k_0 + (\delta q)/2$	$2\Delta k_0$	D_2
AS (a)	Δk_0	$\Delta k_0 + \delta q$	$2\Delta k_0 + \delta q$	D_3
AS (b)	Δk_0	Δk_0	$2\Delta k_0$	D_2
AS (c)	$\Delta k_0 + (\delta q)/2$	$\Delta k_0 + (\delta q)/2$	$2\Delta k_0 + \delta q$	D_3
AS (d)	$\Delta k_0 + (\delta q)/2$	$\Delta k_0 - (\delta q)/2$	$2\Delta k_0$	D_2

1250cm^{-1} que, conforme concluímos acima, não depende de E_{laser} , e portanto não possui caráter dispersivo. O motivo pelo qual esta banda possui intensidade tão baixa deve ser analisado com base nos cálculos dos elementos de matriz que aparecem na equação 3.8 da seção 3.3, o que nos dará informação sobre a secção de choque de espalhamento, e consequentemente sobre a intensidade desta banda. Estes cálculos envolvem os Hamiltonianos de interação elétron-radiação e interação elétron-fônon. A realização detalhada destes cálculos deve ser tema do meu trabalho de doutorado.

A banda D , por sua vez, está associada aos fônons cuja extremidade do vetor de onda pertencente à circunferência externa centrada em \mathbf{K}'' . A tabela 4.1 mostra os raios das circunferências centradas em \mathbf{K} e \mathbf{K}' , além do raio da circunferência externa centrada em \mathbf{K}'' para os oito processos mostrados nas figuras 4.2 e 4.3. Note que o raio da circunferência externa centrada em \mathbf{K}'' sempre envolve a distância Δk_0 e então, de acordo com a equação 4.5, sempre depende da energia do laser (E_{laser}). Como a banda D está associada à densidade de fônons cujo vetor de onda possui extremidade em pontos pertencentes a esta circunferência, é de se esperar realmente que a banda D possua caráter dispersivo, ou seja, ω_D depende de E_{laser} .

De acordo com os resultados apresentados na tabela 4.1, devemos esperar dois picos D_1 e D_2 no espectro Stokes associados com as duas singularidades de fônons em $2\Delta k_0 - \delta q$ e em $2\Delta k_0$. Para o espectro anti-Stokes, as singularidades correspondentes estão em $2\Delta k_0$ e em $2\Delta k_0 + \delta q$ e são associadas aos picos D_2 e D_3 respectivamente. Devemos observar que o pico D_2 deve aparecer em ambos espectros, Stokes e anti-Stokes.

É interessante observar que, nos espectros Stokes, o pico D_1 está associado aos processos (a) e (c) da figura 4.2 enquanto que o pico D_2 está associado aos processos (b) e (d) (veja a tabela 4.1). Para os mecanismos anti-Stokes ilustrados na figura 4.3 o pico de frequência mais alta D_3 está associado aos processos (a) e (c), enquanto que o pico intermediário D_2 está associado aos processos (b) e (d). Com base nesta observação, podemos concluir que os dois picos que compõem a banda D nos espectros Stokes e anti-Stokes não estão relacionados a ressonâncias com os fótons incidente e espalhado, e sim com o fato do espalhamento de um ponto próximo ao ponto \mathbf{K} para um ponto próximo à \mathbf{K}' ser causado por um fônon [processos (a) e (c)] ou por um defeito [processos (b) e (d)].

O mecanismo de dupla ressonância da banda G' envolve dois fônons, ao invés de um fônon e um defeito, conforme mostra a figura 4.6 referente ao processo Stokes, e a figura 4.7 referente ao processo anti-Stokes. Neste caso, apenas quatro processos (dois Stokes e dois anti-Stokes) são possíveis, uma vez que o espalhamento ressonante de um círculo centrado em \mathbf{K} para um círculo centrado em \mathbf{K}' sempre está associado com a emissão ou absorção de um fônon e não de um defeito nestes dois casos. Observe que em ambos os processos Stokes da figura 4.6, a soma dos raios das circunferências centradas em \mathbf{K} e \mathbf{K}' é $2\Delta k_0 - \delta q$, como nos processos (a) e (c) da figura 4.2. No processo anti-Stokes temos uma situação semelhante, uma vez que a soma dos raios das circunferências é $2\Delta k_0 + \delta q$, igual à soma obtida nos processos (a) e (c) da figura 4.3. Sendo assim, devemos esperar para a banda G' apenas um pico centrado em $2\omega_{D_1}$ no espectro Stokes e um centrado em $2\omega_{D_3}$ no espectro anti-Stokes.

Vamos agora estimar o valor da diferença de frequência $\delta\omega_D$ entre os dois picos que compõem a banda D nos espectros Stokes e anti-Stokes. Consideremos inicialmente o fato de que a energia do fônon é muito menor que a energia do fóton incidente ($E_{fônon} < \frac{E_{laser}}{10}$). Isto equivale a dizer que δq é muito pequeno em relação a Δk_0 . Sendo assim, a distância do ponto \mathbf{K} à singularidade de fônons que origina a banda D será ². :

$$\Delta q \simeq 2\Delta k_0 \quad (4.7)$$

onde $\Delta q = |\vec{\mathbf{K}} - \vec{q}|$. Substituindo então a equação 4.7 acima na equação 4.5 teremos que a energia do laser é dada por:

²Isto equivale ao raio da circunferência maior centrada em \mathbf{K}

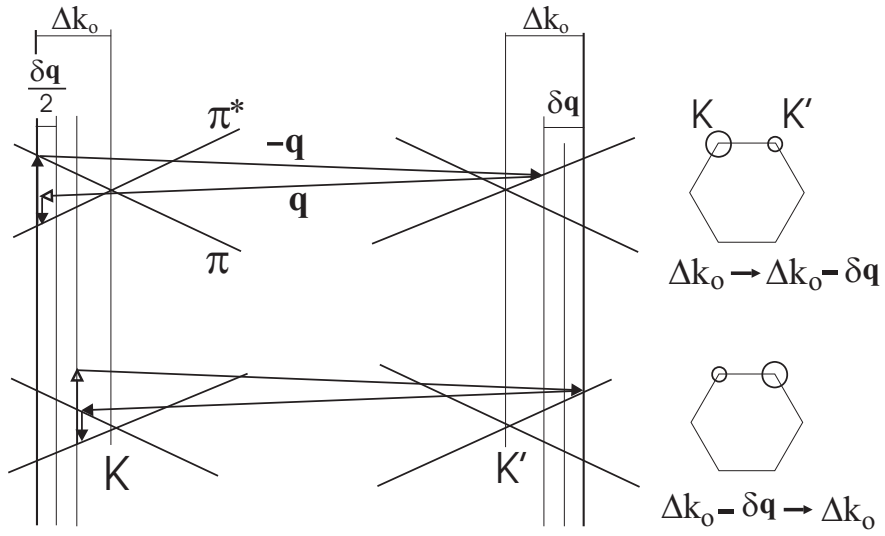


Figura 4.6: Os dois processos de segunda ordem possíveis no espectro Stokes envolvendo o mecanismo de dupla ressonância.

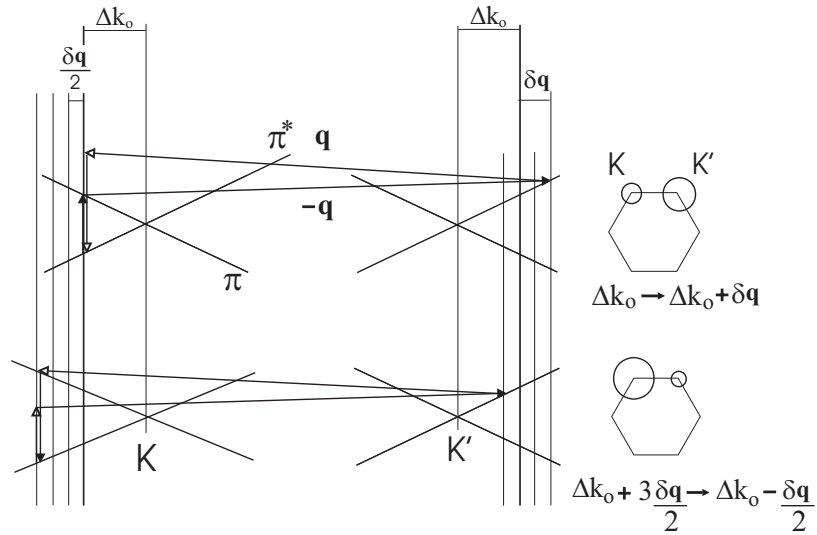


Figura 4.7: Os dois processos de segunda ordem possíveis no espectro anti-Stokes envolvendo o mecanismo de dupla ressonância.

$$E_{laser} \simeq A \Delta q \quad (4.8)$$

Como visto no capítulo 3, a dispersão $\frac{\partial \omega_D}{E_{laser}}$ é aproximadamente $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [5]. Então, utilizando as equações 4.7 e 4.8, podemos escrever que:

$$\frac{\partial \omega_D}{\Delta q} \simeq A \times 50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV} \quad (4.9)$$

Tabela 4.2: Frequências (em cm^{-1}) das Lorentzianas utilizadas para ajustar as bandas D para diferentes E_{laser} (em eV).

E_{laser}	ω_{D_1}	ω_{D_2}	ω_{D_3}
1.91	1324	1333	1342
2.18	1336	1345	1354
2.41	1352	1361	1370
2.54	1357	1366	1375

Observando a tabela 4.1 vemos que a diferença entre as singularidades associadas aos dois picos tanto no espectro Stokes quanto no espectro anti-Stokes é $\delta q = \frac{E_{f\acute{o}non}}{A}$. Como estamos admitindo δq muito pequeno, podemos reescrever a equação 4.9 como:

$$\frac{\delta\omega_D}{\delta q} = A \times 50\text{cm}^{-1}/\text{eV} \quad (4.10)$$

onde $\delta\omega_D = \delta\omega_{D_2} - \delta\omega_{D_1} = \delta\omega_{D_3} - \delta\omega_{D_2}$. Agrupando as equações 4.4 e 4.10, e utilizando o valor $E_{f\acute{o}non} \simeq 0.17\text{eV}$ temos que

$$\delta\omega_D = E_{f\acute{o}non} \times 50\text{cm}^{-1}/\text{eV} = 8.5\text{cm}^{-1} \quad (4.11)$$

Voltando à figura 4.1, podemos ver as curvas utilizadas no ajuste dos espectros Stokes e anti-Stokes das bandas D e G' para $E_{laser} = 1.92\text{eV}$ (parte esquerda) e $E_{laser} = 2.54\text{eV}$ (parte direita). A banda D no espectro Stokes foi ajustada com duas Lorentzianas centradas em ω_{D_1} e ω_{D_2} , e no espectro anti-Stokes temos também duas Lorentzianas centradas em ω_{D_2} e ω_{D_3} . Obtivemos a mesma largura à meia altura e intensidade nas três Lorentzianas para uma dada energia de laser. A frequência ω_{D_2} obtida foi a mesma nos espectros Stokes e anti-Stokes. A banda G' , por sua vez, foi ajustada por uma Lorentziana apenas centrada em $2\omega_{D_1}$ no espectro Stokes e em $2\omega_{D_3}$ no espectro anti-Stokes.

A tabela 4.2 mostra os valores das frequências ω_{D_1} , ω_{D_2} e ω_{D_3} obtidos dos espectros Raman Stokes e anti-Stokes da banda D em uma amostra de PPP1500, para as energias de laser 1.92eV, 2.18eV, 2.41eV e 2.54eV. Os erros nos valores das frequências estão entre 2 e 4cm^{-1} . Observe que a diferença de frequência $\delta\omega$ mostrada na tabela 4.2 é de aproximadamente 9cm^{-1} para todos os valores de E_{laser} , o que está em excelente acordo com o valor teórico calculado na equação 4.11. Um outro ponto importante a ser observado, é que o deslocamento da banda G' nos espectros Stokes e anti-Stokes deve ser

$2(\omega_{D_3} - \omega_{D_1}) = 34\text{cm}^{-1}$, o que está de acordo com os resultados experimentais mostrados na figura 4.1.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho desenvolvemos um estudo sistemático sobre a origem e comportamento da banda D e seu sobreton, a banda G' nos espectros Raman Stokes e anti-Stokes de materiais de grafite desordenado. Generalizamos o modelo de espalhamento Raman com dupla ressonância proposto por Thomsen e Reich um mecanismo capaz de explicar o comportamento incomum da banda D . Vimos que existem quatro processos Raman com dupla ressonância possíveis na componente Stokes do espectro, e outros quatro na componente anti-Stokes. Com base neste fato, concluímos que a banda D é composta na verdade por duas singularidades na densidade de fônons que satisfazem o mecanismo de dupla ressonância, dando origem a dois picos D_1 e D_2 no espectro Stokes, e a dois picos no espectro anti-Stokes, D_2 e D_3 . Mostramos também que a banda G' é composta por apenas um pico, centrado em $2\omega_{D_1}$ no espectro Stokes, e em ω_{D_3} no espectro anti-Stokes. Vimos como este modelo explica as observações experimentais, nas quais são evidenciados dois fatos que permaneciam sem esclarecimento até o momento. O primeiro é que as bandas D e G' não estão centradas na mesma frequência nos espectros Stokes e anti-Stokes, ou seja, $\omega_D^S \neq \omega_D^{AS}$ e $\omega_{G'}^S \neq \omega_{G'}^{AS}$. O segundo é que a banda G' não está centrada no dobro da frequência da banda D , sendo que no espectro Stokes $\omega_{G'}^S < 2\omega_D^S$ enquanto que, no espectro anti-Stokes, $\omega_{G'}^{AS} > 2\omega_D^{AS}$.

Este trabalho deverá ter prosseguimento na análise da intensidade da banda D em função da energia do laser. Isto deverá ser realizado através dos cálculos dos elementos de matriz presentes no numerador da equação 3.8. Para tanto, um estudo detalhado sobre interações do tipo elétron-radiação e interação elétron-fônon deverá ser realizado. Uma vez feito este estudo, acreditamos que teremos um modelo completo sobre a banda D no espectro

Raman de materiais de grafite desordenado.

Este trabalho de dissertação deu origem à seguinte publicação:

Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite

L. G. Cançado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L. O. Ladeira, A. Grueneis, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus

Physical Review B **66** 035415 (2002).

Referências Bibliográficas

- [1] M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, P. C. Eklund and G. Dresselhaus, *Raman Scatering in Carbon Materials* em M. J. Pelletier, *Analytical Applications of Raman Spectroscopy* (Blackwell Science, Michigan, 1999).
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain and H. A. Goldberg. *Graphite Fibers and Filaments* (Springer-Verlag, Berlin), vol. 5 da Springer Series in Material Science.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Light Scattering in Graphite Intercalation Compounds* em Cardona, M., Guntherodt, G. *Light Scattering in Solids III*, (Springer, Berlin), vol. 51 do Topics Appl. Phys..
- [4] F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
- [5] R. P. Vidano, D. B. Fishbach, L. J. Willis, and T. M. Loehr, Solid State Commun. **39**, 341 (1981).
- [6] P. H. Tan, Y. M. Deng, Q. Zhao, Phys. Rev. B, **58**, 5435 (1998).
- [7] P. H. Tan, C. Y. Hu, J. Dong, W. C. Shen, B. F. Zhang, Phys. Rev. B, **64**, 214301-1 (2001).
- [8] C. Thomsen and S. Reich, Phys. Rev. Letters **85**, 5214 (2000).
- [9] J. C. Charlier, X. Gonze, J. P. Michenaud, Phys. Rev. B, **43**, 4579 (1991).
- [10] J. C. Charlier, X. Gonze, J. P. Michenaud, J. P. Vigneron, Phys. Rev. B, **44**, 13237 (1991).
- [11] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).

- [12] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Letters*, **88**, 027401 (2002).
- [13] R. Al-Jishi and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **26**, 4514 (2002).
- [14] A. Gruneis, 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**, 1554 (2002).
- [15] Oswaldo Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora UNESP (1995).
- [16] R. Loudon and W. Hayes, *Scattering of Light by Crystals*, Editora John Wiley Sons (1978).
- [17] R. Loudon, *Advances in Physics*, **50**, 813 (2001).
- [18] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, segunda edição, Editora Oxford Science (1986).
- [19] A. V. Baranov, A. N. Bekhterev, Y. S. Bobovich, and V. I. Petrov, *Opt. Spectrosc. USSR* **62**, 612 (1987).
- [20] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós and L. Ley, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1083 (1998)
- [21] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. Endo, *Phys. Rev. B* **59**, R6585 (1999).
- [22] R. Al-Jishi, L. Venkataraman, M. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 77 (1993).
- [23] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, 2981 (2000)
- [24] *Aust. J. Chem.*, **42**, 479 (1989)
- [25] J.Kurti, V.Zólyomi, A. Gruneis and H.Kuzmany *Phys. Rev. B* **65**, 165433 (2002).
- [26] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus and G Dresselhaus, *Chemical Physics Letters*, **209**, 77 (1993)