



ESPECTROSCOPIA RAMAN EM SUPER-REDES DE GRAFENO

Victor Carôzo Gois de Oliveira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Carlos Alberto Achete

Rio de Janeiro

Maior de 2014

ESPECTROSCOPIA RAMAN EM SUPER-REDES DE GRAFENO

Victor Carôzo Gois de Oliveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Carlos Alberto Achete, D.Sc.

Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado, D.Sc.

Prof. Antonio Gomes de Souza Filho, D.Sc.

Prof. Pedro Paulo de Mello Venezuela, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2014

Oliveira, Victor Carôzo Gois de

Espectroscopia Raman em super-redes de grafeno/Victor Carôzo Gois de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XV, 91 p.: il.; 29,7cm.

Orientador: Carlos Alberto Achete

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 80 – 90.

1. Espectroscopia Raman. 2. Super-redes de grafeno. 3. Espectroscopia Raman ressonante. I. Achete, Carlos Alberto. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico esta tese à minha mãe

Maria Edilma.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meus pais Edmundo e Edilma pelo apoio incondicional. Ao Achete pela orientação, lições e oportunidade única de trabalhar com um time excelente.

Em especial eu quero agradecer à Clara, ao Erlon e ao Luiz Gustavo pelo apoio, ajuda e conselhos inestimáveis.

Ao Ado pelas grandes ideias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Benjamin pela ajuda e o trabalho duro.

Ao Pedro pelo excelente trabalho na dobradura das amostras.

Aos amigos da DIMAT Bráulio, Indhira, Giseli, Joyce, Lorena, Fernando, Gabriela, Evelini, Rodrigo, Carlos, Senna, Andreia, Sandra, Daniel, Cristol, Vitinho, Tiago, Isabele, Austin, Leandro, Marcos, Costa e Silva, Rogério, Carol, Katia, Maru, Flávia, Rafael, Geronimo, Rosália e Vitor pelos conselhos, bebedeiras, grandes discussões mais uma lista de coisas.

Às meninas da secretaria Rosana, Ana Paula, Alcione e Estefânia que sempre estavam prontas para ajudar.

Aos amigos Moema, Gabriel, Juan e Alejandra pelas noites inesquecíveis na lapa.

Ao meu grande amigo Gustavo Henrique e sua família.

Ao Inmetro e CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESPECTROSCOPIA RAMAN EM SUPER-REDES DE GRAFENO

Victor Carôzo Gois de Oliveira

Maio/2014

Orientador: Carlos Alberto Achete

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nesta tese, será apresentado um estudo sobre o efeito Raman em super-redes de grafeno. Pela primeira vez foi produzido super-rede de grafeno com auxílio da ponta de um microscópio de força atômica. A superfície da super-rede apresenta potenciais periódicos que transferem momentum a elétrons fotoexcitados e são responsáveis por um novo mecanismo de espalhamento Raman duplo ressoante. As frequências das bandas induzidas pela super-rede, R e R' , são assinaturas individuais do ângulo de rotação θ . Os resultados experimentais e teóricos obtidos demonstram que o forte aumento para intensidade da banda G nas super-redes, é causado devido a uma forte absorção óptica as singularidades de van Hove, que por sua vez depende do ângulo de rotação θ . Nós estudamos a banda D -like no espectro Raman de super-redes de grafeno, foi proposto que a ativação desse modo é originado por uma combinação entre o potencial periódico da super-rede com ângulo grande de rotação (próximo a 30°) e defeitos de longe alcance como impurezas ou intercalantes. O modo Raman $2G$ é observado pela primeira vez no espectro Raman de super-redes. Portanto, foi estudado detalhadamente super-redes de grafeno e contribuído para aprofundar os conhecimentos dos fenômenos relacionados as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do sistema.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE SUPERLATTICE

Victor Carôzo Gois de Oliveira

May/2014

Advisor: Carlos Alberto Achete

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this thesis, we report a study of Raman effect in graphene superlattices. We produce superlattices by folding a graphene layer using the tip of an atomic force microscope. The superlattice generated by a rotationally stacked bilayer graphene is expected to be decorated with a periodic potential, which is able to transfer momentum to photoexcited electrons and produce a new mechanism of double-resonance Raman scattering. The frequency of bands induced by superlattice, R and R' , are signatures of twisted angle θ . The theory and experimental results show that the enhancement of G band in the Raman spectrum of superlattices is induced by a resonant effect due to an optical absorption enhanced by van Hove singularities, are energy depends on twisting angle θ . We studied the D -like band in the Raman spectrum of graphene superlattices. We propose that the D -like band is activated by a combination between the periodical potential of the superlattice with large angles (close to 30°) and long-range defects such as impurities or intercalants. The $2G$ mode is observed on the Raman spectrum of superlattice by the first time. Therefore, we studied in great detail graphene superlattices and contribute to depth knowledge of novel phenomena related to the interplay of structural, electronic and vibrational properties.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas	xv
1 Introdução	1
2 Elétrons e fônons em grafeno e <i>twisted bilayer graphene</i>	5
2.1 Propriedades eletrônicas e vibracionais do grafeno	5
2.1.1 Estrutura atômica e elétrons do grafeno	5
2.1.2 Fônons em grafeno: modelo de constante de força	9
2.2 Propriedades eletrônicas e vibracionais do tBLG	11
2.2.1 Estrutura cristalina e eletrônica	11
2.2.2 Fônons em tBLG	15
3 A Espectroscopia Raman	17
3.1 Princípios do espalhamento Raman	17
3.1.1 Teoria da polarizabilidade	18
3.1.2 O espectro Raman	19
3.1.3 Espalhamento Raman ressonante	21
3.2 O espalhamento Raman no grafeno: descrição microscópica	22
3.2.1 Regra de ouro de Fermi	23
3.2.2 Espalhamento Raman envolvendo um fônon (banda G)	25
3.2.3 Espalhamento envolvendo dois fônons (banda G')	28

3.2.4	Espalhamento envolvendo um fônon e um defeito (banda D)	29
4	Materiais e Métodos	30
4.1	Produção das amostras dobradas	30
4.2	O ângulo de rotação	32
4.3	Instrumentação para espectroscopia Raman	34
4.3.1	Componentes principais	34
4.3.2	Fontes de excitação laser	35
4.3.3	Sistema de iluminação e coleta da luz espalhada	36
4.3.4	Filtros seletores de comprimentos de onda	38
4.3.5	Detecção da luz	39
4.3.6	Calibração do espectrômetro	40
4.4	Microscopia Raman Confocal	40
4.4.1	Componentes principais para o mapeamento confocal	41
5	Assinatura Raman de super-redes de grafeno	43
5.1	Introdução	43
5.2	Resultados e discussões	44
5.3	Conclusão	54
6	Efeitos de ressonância no espectro Raman de super-redes de grafeno	55
6.1	Introdução	55
6.2	Resultados e discussões	56
6.2.1	Intensidade Raman das bandas G e R	56
6.2.2	Banda D-like	60
6.2.3	A banda de dois fônons G' em tBLG	67
6.3	Conclusão	68
7	Modos Raman envolvendo dois fônons em super-redes	70
7.1	Introdução	70

7.2	Resultados e discussões	71
7.3	Conclusão	77
8	Conclusão geral	78
	Referências Bibliográficas	80
A	Lista de publicações	91

Lista de Figuras

2.1	Estrutura cristalina e rede recíproca do grafeno.	6
2.2	Hibridização sp^2 dos orbitais do carbono.	7
2.3	Relação de dispersão da energia para os elétrons π do grafeno ao longo das direções ΓM e MK	8
2.4	Primeiros vizinhos e constantes de força do grafeno	10
2.5	Dispersão de fônons do grafeno.	11
2.6	Diagrama da estrutura cristalina do grafeno bicamada empilhado na forma AB	12
2.7	Diagrama esquemático para grafeno bicamada rodado	13
2.8	Cálculo da estrutura de bandas do tBLG para três rotações distintas	14
2.9	Dispersão de fônons para o tBLG.	16
3.1	Ilustração para o espalhamento inelástico da luz	19
3.2	Esquema para um espectro Raman	20
3.3	Ilustração do espalhamento Raman ressonante	21
3.4	Espectro Raman de grafeno com defeitos.	22
3.5	Gráfico do termo $[\sin^2(\omega't/2)/\omega'^2]$ em função de ω'	24
3.6	Diagrama para espalhamento ressonante de primeira ordem no grafeno. 26	
3.7	Diagramas de Feynman para os processos envolvendo um fônon.	27
3.8	Diagrama mostrando o processo Raman envolvendo dois fônons.	28
3.9	Diagrama mostra o processo Raman envolvendo um fônon e um defeito. 29	
4.1	Procedimento de dobra do grafeno.	31

4.2	AFM de alta resolução do grafeno.	33
4.3	Determinando o ângulo de rotação.	34
4.4	Diagrama esquemático dos componentes principais do espectrômetro <i>InVia Renishaw</i>	35
4.5	Esquema de um laser cujo o meio ativo é um gás.	35
4.6	Esquema de iluminação e coleta de luz.	37
4.7	Ilustração esquemática para os filtros Raman.	39
4.8	Diagrama esquemático dos componentes principais do equipamento <i>Witec alfa300</i>	42
4.9	Mapeamento x-y-z ponto a ponto.	42
5.1	Esquema do empilhamento para duas camadas de grafeno.	44
5.2	Variação do módulo para o parâmetro da super-rede e o vetor de onda rotacional.	46
5.3	Esquema do processo Raman duplo ressonante intravale na super-rede.	47
5.4	Gráfico da frequência $\omega_{R'}$ em função do ângulo de rotação θ em tBLG para o ramo de fônons LO.	48
5.5	Esquema do processo Raman duplo ressonante intervala na super-rede	49
5.6	Gráfico de ω_R em função de θ	50
5.7	Imagens do grafeno dobrado com ângulo de rotação $\theta = 6^\circ$	52
5.8	Imagens do grafeno dobrado com ângulo de rotação $\theta = 27^\circ$	53
6.1	Efeito ressonante nas bandas G e R do tBLG.	58
6.2	O gráfico mostra um sumário com os dados da literatura, para energia de excitação do laser que ativa o aumento máximo da intensidade de banda G	59
6.3	Espectros Raman de três tBLG comprando com o grafeno bombardeado.	61
6.4	Imagens do tBLG destacando a banda D -like.	62
6.5	Espectros Raman de um tBLG com $\theta = 27^\circ$	64

6.6	PZB do grafeno com o esquema do processo de espalhamento para a banda D-like.	65
6.7	Banda G' do espectro Raman em tBLG para diferentes ângulos de rotação θ . Todos os espectros foram adquiridos usando $E_L = 2,41$ eV.	68
6.8	FWHM e frequência da banda 2D em função da energia laser para tBLG com diferentes valores de rotação.	69
7.1	Espectros Raman para tBLG com $\theta = 16^\circ$, Grafeno bombardeado com íons de Ar^+ e grafeno sem defeitos.	72
7.2	Dependência da energia de excitação para os espectros Raman do tBLG com $\theta = 16^\circ$	73
7.3	Raman Shift ω (cm^{-1}) em função da energia de excitação E_L	74
7.4	Diagrama esquemático para o processo triplo ressonante.	76

Lista de Tabelas

4.1	Comprimento de onda e potência das fontes de excitação disponíveis .	36
4.2	Parâmetros ópticos das objetivas.	38
7.1	Dispersão obtida do ajuste linear para as bandas $2D'$, $D+D'$ e $2D$. .	75

Lista de Abreviaturas

AFM	Atomic Force Microscopy
CCD	Charge Coupled Device
CVD	Chimical Vapor Deposition
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density Of States
AS	Espalhamento Anti-Stokes
S	Espalhamento Stokes
FWHM	Full Width at Half Maximum
NA	Numerical Aperture
PZB	Primeira Zona de Brillouin
STM	Scanning Tunneling Microscopy
svH	singularidade de van Hove
tBLG	twisted Bilayer Graphene
UV	Ultra Violeta

Capítulo 1

Introdução

O grafeno é um material bidimensional constituído por átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal, cuja célula primitiva é formada por dois átomos nas posições não equivalentes A e B [1]. A bicamada é formada quando empilhamos duas redes de grafeno. O empilhamento típico é chamado Bernal ou AB e caracterizado quando o átomo A da camada superior está localizado no centro do hexágono inferior e o átomo B da camada superior está empilhado exatamente em cima do átomo B da camada inferior (sistema comumente encontrado no grafite)[2, 3]. Quando na bicamada uma rede do grafeno é rotacionada uma em relação a outra, é formada uma super-rede chamada de *twisted Bilayer Graphene* (tBLG) . O termo super-rede é usado porque o sistema bicamada também é periódico e apresenta célula primitiva maior em relação a do grafeno. Esse sistema apresenta um padrão de interferência chamado de *moiré* [4].

As primeiras observações de super-redes foram realizadas em camadas de grafeno rotacionadas na superfície do grafite usando a microscopia de varredura por tunelamento (STM), abreviatura do inglês *Scanning Tunneling Microscopy* [5–7]. Super-redes formadas apenas por duas camadas de grafeno foram observadas primeiramente em 2008 [8]. O método utilizado consiste em usar um fluxo de água para dobrar o grafeno formando uma bicamada [9, 10]. A partir de 2012, o método de produção por deposição química na fase vapor (CVD), abreviatura do inglês *Chemical Vapor Deposition*, vem sendo empregado para preparar super-redes [11–13].

Para estudar as super-redes nós desenvolvemos neste trabalho de tese um método pioneiro de fabricação. O tBLG é fabricado dobrando a rede cristalográfica do grafeno com o auxílio da ponta de um microscópio de força atômica (AFM), abreviatura do inglês *Atomic Force Microscopy*. O ângulo de rotação θ entre as camadas adjacentes é determinado pelo uso do AFM de alta resolução.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para caracterizar materiais compostos por átomos de carbonos hibridizados na forma sp^2 [14]. A banda G , próxima a $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$, é o único pico Raman de primeira ordem permitido, e este está relacionado ao estiramento dos átomos no mesmo plano sendo associado aos fônons dos ramos transversal óptico e longitudinal óptico no centro da primeira zona de Brillouin (PZB). O modo G' ou $2D$, $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, para a linha de excitação laser $E_L = 2,41 \text{ eV}$ (514 nm) é originado de um processo triplo ressonante [15, 16]. A presença de defeitos na rede do grafeno causa a quebra de simetria translacional, que por sua vez, leva o aparecimento de dois picos no espectro Raman chamados de D e D' [17, 18]. A frequência destas duas bandas para a energia de excitação laser $E_L = 2,41 \text{ eV}$ é igual a 1350 e 1620 cm^{-1} , respectivamente. As bandas D e D' são originadas por mecanismo de espalhamento Raman duplo ressonante intervalle (grande vetor de onda) e intravale (pequeno vetor de onda), respectivamente [19, 20]. O estudo sistemático sobre o efeito Raman em super-redes e a influência da rotação entre as camadas no espectro é reportado por nós durante o desenvolvimento desta tese.

Nas super-redes a variação periódica do empilhamento dos átomos de carbono favorece a formação de potenciais estáticos na estrutura, originados pelas sobreposições dos orbitais p_z [21]. Esses potenciais carregam a periodicidade da super-rede o que permite a transferência de momentum para os elétrons excitados por fótons [10]. O mecanismo é responsável pela ativação da conservação de momentum no processo Raman duplo ressonante. Neste trabalho, nós desenvolvemos um modelo fenomenológico baseado no processo Raman duplo ressonante intravale e intervalle, onde os potenciais periódicos são responsáveis pela ativação de novos dos

modos induzidos pela super-rede, que chamamos de R e R' . As frequências desses novos picos dependem do ângulo de rotação θ entre as camadas de grafeno.

A estrutura de bandas eletrônicas das super-redes possui uma forte dependência com o ângulo de rotação θ entre as camadas [22]. Para pequenas rotações (menores que $1,5^\circ$) a estrutura de bandas eletrônicas é horizontal próximo do nível de Fermi [21, 23], e a velocidade de Fermi é reduzida em cerca de 90% em relação ao grafeno. O tBLG apresenta uma singularidade na densidade de estados eletrônicos (DOS), abreviatura do inglês *Density Of States*, conhecida como singularidades de van Hove (svH) [13, 24, 25]. De acordo com estudos teóricos, o surgimento da svH próximo ao nível de Fermi pode permitir o aparecimento de novas propriedades como ferromagnetismo [26] ou supercondutividade [27, 28]. A svH, presente na DOS de super-redes de grafeno, é estudada neste trabalho através da espectroscopia Raman ressonante. As singularidades dão origem a uma forte absorção óptica que varia com ângulo de rotação. Esse fenômeno é responsável por um processo de espalhamento Raman ressonante [12, 29, 30], que induz um forte aumento na intensidade da banda G no espectro Raman de super-redes.

Estudamos também a banda chamada de D -like no espectro Raman de super-redes de grafeno. Propomos que a ativação desse modo é originado por uma combinação entre o potencial periódico da super-rede com ângulo de rotação grande (próximo a 30°) e defeitos de longo alcance como impurezas de Coulomb ou intercalantes. Este novo mecanismo difere da banda D que é originada por defeitos de curto alcance na rede do grafeno. O modo Raman $2G$ é observado pela primeira vez no espectro Raman de super-redes.

Essa tese está dividida da seguinte forma: O capítulo 2 apresenta uma revisão das propriedades eletrônicas e vibracionais para o grafeno e tBLG. O capítulo 3 revisa as principais características da espectroscopia Raman. No capítulo 4, é mostrado a metodologia de fabricação das super-redes pelo uso da ponta do AFM e a instrumentação para espectroscopia Raman. No capítulo 5, será apresentado um estudo sobre o processo Raman duplo ressonante mediado por potenciais estáticos

em tBLG, que prevê a presença de duas novas bandas Raman R e R' originadas por processos intravale e intervalle, respectivamente. No Capítulo 6, será apresentado um estudo analisando a intensidade da banda G e R para amostras com ângulos de rotação de 12° e 13° . A formação da banda D -like e a banda G' serão discutidas analisando a dependência com a energia do laser para amostras com diferentes valores de ângulo de rotação θ . No capítulo 7, será discutido o surgimento da banda $2G$ em tBLG além de outros processos Raman de segunda ordem como $2D'$, $D+D'$, G' e $D+D''$. Finalmente no capítulo 8, redigimos as conclusões gerais do trabalho de doutoramento. As publicações geradas durante o desenvolvimento desta tese são encontradas no Apêndice A.

Capítulo 2

Elétrons e fônons em grafeno e *twisted bilayer graphene*

Neste capítulo serão revisados os conceitos importantes para o entendimento da espectroscopia Raman em tBLG. O comportamento dos elétrons π é revisto devido à sua participação no processo Raman. Os quanta de vibração, ou fônons, são os principais responsáveis pelo processo Raman de espalhamento inelástico da luz e serão discutidos em seguida.

Este capítulo está dividido da seguinte forma: na seção 2.1 é apresentada a estrutura cristalina e o comportamento dos elétrons π no grafeno e no tBLG. Já a seção 2.2 discute os modos de vibração.

2.1 Propriedades eletrônicas e vibracionais do grafeno

2.1.1 Estrutura atômica e elétrons do grafeno

A estrutura cristalina do grafeno consiste de átomos de carbono com hibridização sp^2 formando uma rede do tipo hexagonal. A célula unitária bidimensional possui dois átomos de carbono nas posições não equivalentes A e B, unidos por ligações covalentes [veja Figura 2.1(a)]. A célula primitiva é definida pelos vetores unitários

\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , que podem ser escritos em coordenadas cartesianas:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\sqrt{3}\hat{x}, \hat{y}), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\sqrt{3}\hat{x}, -\hat{y}) \quad (2.1)$$

onde a constante de rede a é dada por $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 0,246 \text{ nm}$ [1].

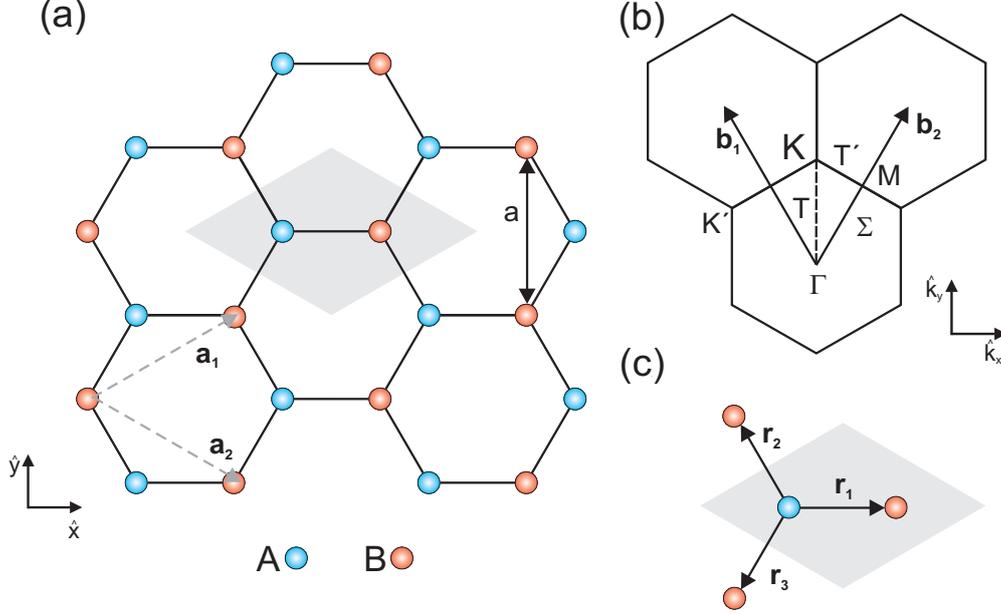


Figura 2.1: (a) Estrutura cristalina do grafeno e os vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . A região hachurada define a célula unitária. (b) PZB mostrando os pontos K , K' , M e Γ , as linhas de alta simetria T , T' e Σ , e os vetores unitários \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 . (c) Os três primeiros vizinhos do átomo A na rede são definidos pelos vetores \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 e \mathbf{r}_3 .

A rede recíproca pode ser determinada satisfazendo a condição $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{i,j}$, onde $\delta_{i,j}$ é a delta de Kronecker. Então, podemos calcular os vetores unitários \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 da rede recíproca:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{k}_x, \hat{k}_y \right), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{k}_x, \hat{k}_y \right) \quad (2.2)$$

onde a constante de rede no espaço recíproco possui norma $b = |\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi/\sqrt{3}a$. Note que os vetores unitários \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são rotacionados de 30° em relação aos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 no espaço real [ver Figura 2.1(b)].

Podemos observar na Figura 2.1(b) os pontos de alta simetria dentro da PZB. O ponto Γ indica o centro da PZB, o ponto M é localizado entre os vértices do

hexágono e os pontos K e K' exatamente nos vértices do hexágono. Chamamos de linha de alta simetria T a reta que conecta Γ ao ponto K , Σ a linha que conecta Γ ao ponto M e T' a linha que conecta K a M . É ao longo dessas linhas que o acoplamento elétron-fônon é mais forte no processo Raman no grafeno [31].

Na célula primitiva do grafeno cada átomo de carbono possui seis elétrons. Os orbitais eletrônicos se hibridizam em uma configuração sp^2 para formar as ligações (ver Figura 2.2). Assim, dois elétrons pertencem ao orbital $1s$, três elétrons formam os orbitais hibridizados sp^2 que participam das ligações covalentes chamadas de σ , e um elétron mantém o orbital $2p_z$, que pode formar uma ligação fora do plano chamada de π . No estudo da espectroscopia Raman as transições ópticas envolvem apenas os elétrons do orbital π [32].

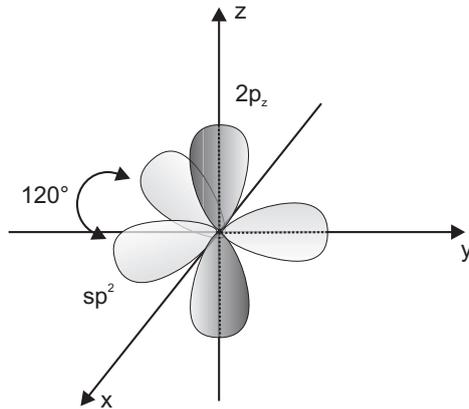


Figura 2.2: Hibridização sp^2 dos orbitais do carbono.

Nessa perspectiva, pode-se utilizar o modelo *tight-binding* para calcular autovalores de energia dos orbitais $2p_z$. O resultado descreve a estrutura de bandas para os elétrons π do grafeno. A aproximação *tight-binding* assume que a hamiltoniana que descreve todo o cristal pode ser aproximada por uma hamiltoniana, \mathcal{H} , que descreve um único átomo na rede:

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

A função $\psi(\mathbf{r})$ satisfaz o teorema de Bloch para uma rede periódica. Ela pode ser descrita como a soma de ondas planas $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ multiplicada por uma função periódica

$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (2.4)$$

O hamiltoniano do sistema pode ser escrito considerando os três primeiros vizinhos, cujas posições relativas são definidas pelos vetores \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 e \mathbf{r}_3 [veja na Figura 2.1(c)]. Os autovalores $E(\mathbf{k})$ são determinados resolvendo a equação 2.3. A distribuição eletrônica das bandas π e π^* é obtida no plano cartesiano para o vetor de onda $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ dentro da PZB:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm tw(\mathbf{k})}{1 \mp sw(\mathbf{k})}, \quad (2.5)$$

onde o sinal + indica a banda de valência π e o sinal - indica a banda de condução π^* , ϵ_{2p} é a energia do orbital atômico $2p$, t representa a integral de transferência para os primeiros vizinhos, s denota a integral de sobreposição entre os primeiros vizinhos. A função $w(\mathbf{k})$ é dada por:

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (2.6)$$

onde $f(\mathbf{k}) = (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_3})$ define a soma dos fatores de fase.

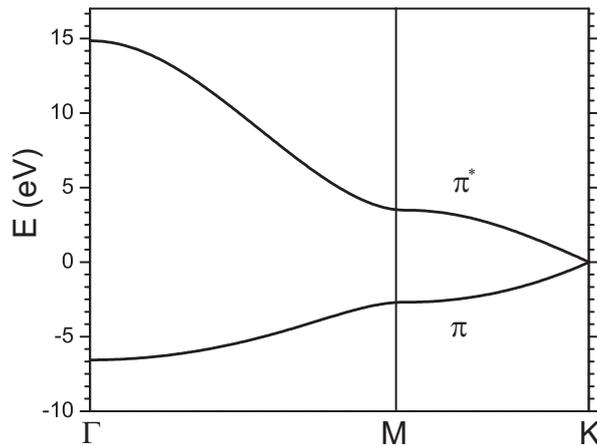


Figura 2.3: Relação de dispersão da energia para os elétrons π do grafeno ao longo das direções ΓM e MK .

A Figura 2.3 mostra o cálculo para relação de dispersão da energia ao longo

das linhas de alta simetria ΓM e MK dentro da PZB. Os cálculos reproduzem a estrutura de bandas do grafeno descrita na referência [1]. A célula unitária possui dois elétrons que preenchem a banda de valência π , com um *spin up*, e outro com *spin down* obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. A banda π^* está vazia. Note que as bandas apresentam uma degenerescência no ponto K (K'), conhecido também como ponto de Dirac [33].

2.1.2 Fônons em grafeno: modelo de constante de força

Os quanta dos modos normais de vibração em cristais, conhecidos como fônons, são os principais responsáveis pelos processos Raman de espalhamento inelástico da luz, embora elétrons, magnons, polarons, e plasmons também possam participar desses processos. Os fônons possuem propriedades dependentes da estrutura atômica e podem ser usados para diferenciar a grande família dos materiais de carbono sp^2 , como os nanotubos, fulerenos, grafeno e grafite [37].

Em geral, para descrever as vibrações dos átomos em um cristal, usamos a equação de movimento:

$$M_i \ddot{\mathbf{v}}_i = \sum_j K^{(i,j)} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i), \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.7)$$

onde $K^{(i,j)}$ é a matriz que representa a constante de força entre o i -ésimo e o j -ésimo átomo, e M_i é a massa do i -ésimo átomo. A função \mathbf{v} representa o deslocamento atômico em um sistema periódico. Para obter os valores de autofrequência ω , relacionados a \mathbf{v} , devemos calcular a equação secular para a matriz dinâmica $A(\mathbf{k})$ para um dado vetor de onda \mathbf{k} :

$$A^{(i,j)}(\mathbf{k}) = \left(\sum_{j''} K^{(i,j'')} - M_i \omega^2(\mathbf{k}) I \right) \delta_{i,j} - \sum_{j'} K^{(i,j')} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{ij'}}, \quad (2.8)$$

onde $\Delta \mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ é a coordenada relativa para o i -ésimo átomo em relação ao j -ésimo átomo e I é a matriz unitária. A matriz de constante de força $K^{(i,j)}$ acopla a vibração do i -ésimo ao j -ésimo átomo.

No caso do grafeno, a equação secular a ser resolvida tem a matriz dinâmica $A(\mathbf{k})$ do tipo 6×6 . Os dois átomos nas posições A e B da célula unitária possuem 6 graus de liberdade e por isso seis coordenadas \mathbf{v}_k para descrever o deslocamento atômico. As interações entre os vizinhos devem ser computadas pelo somatório na equação 2.7. A Fig.2.4(a) mostra as posições dos quatro primeiros vizinhos para o átomo B na rede hexagonal do grafeno. Entretanto para reproduzir os resultados experimentais deve-se considerar até o vigésimo primeiro vizinho [38].

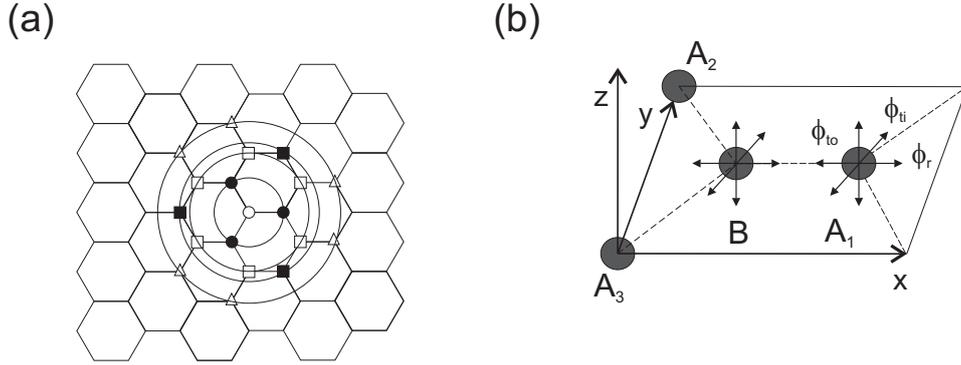


Figura 2.4: (a) Os quatro primeiros vizinhos para o átomo B na rede hexagonal do grafeno. (b) ϕ_{to} , ϕ_{ti} , ϕ_r indica a direção entre o primeiro vizinho A_1 e o átomo B. Os subscritos indicam as direções: *to*-fora do plano, *ti*-no mesmo plano, e *r*-radial.

O principal problema para resolver a equação secular é construir a matriz de constante de força $K^{(i,j)}$. A Fig. 2.4(b) mostra os parâmetros para constante de força (tabelados na ref.[14]) entre o primeiro vizinho A_1 e o átomo B, onde ϕ_{to} indica a direção fora do plano, ϕ_{ti} no mesmo plano, e ϕ_r a direção radial. As demais direções que envolvem os vizinhos A_2 e A_3 são determinadas aplicando uma operação de rotação.

A curva da dispersão de fônons calculada considerando os quatro primeiros vizinhos não reproduz os resultados experimentais para os fônons ópticos próximos ao ponto K . Assim, para uma melhor precisão, a dispersão de fônons para o grafeno foi obtida pela primeira vez por Piscanec *et al.* [31] usando cálculos *ab initio* DFT com correção do ramo transversal óptico próximo ao ponto K . A Figura 2.5(a) mostra os ramos de fônons para o grafeno. Existem seis ramos na relação de dispersão porque a célula unitária do grafeno é formada por dois átomos em posições distintas A e

B. Cada átomo possui três translações ao longo do eixo cristalino x , y , z . Os seis autovalores de fônons consistem em deslocamentos no plano (i) ou fora do plano (o), translações transversais (T) e longitudinais (L) e tipo acústico (A) ou óptico (O). O ponto Γ ($q = 0$) possui seis modos de vibração sendo dois deles degenerados (LO e TO). Já no ponto K ($q \neq 0$) existem dois modos degenerados. Os pontos Γ e K apresentam duas anomalias Kohn na dispersão de fônons representadas por duas singularidades nesses pontos [39]. A Figura 2.5(b) mostra os autovetores para fônons alguns fônons nos pontos Γ e K .

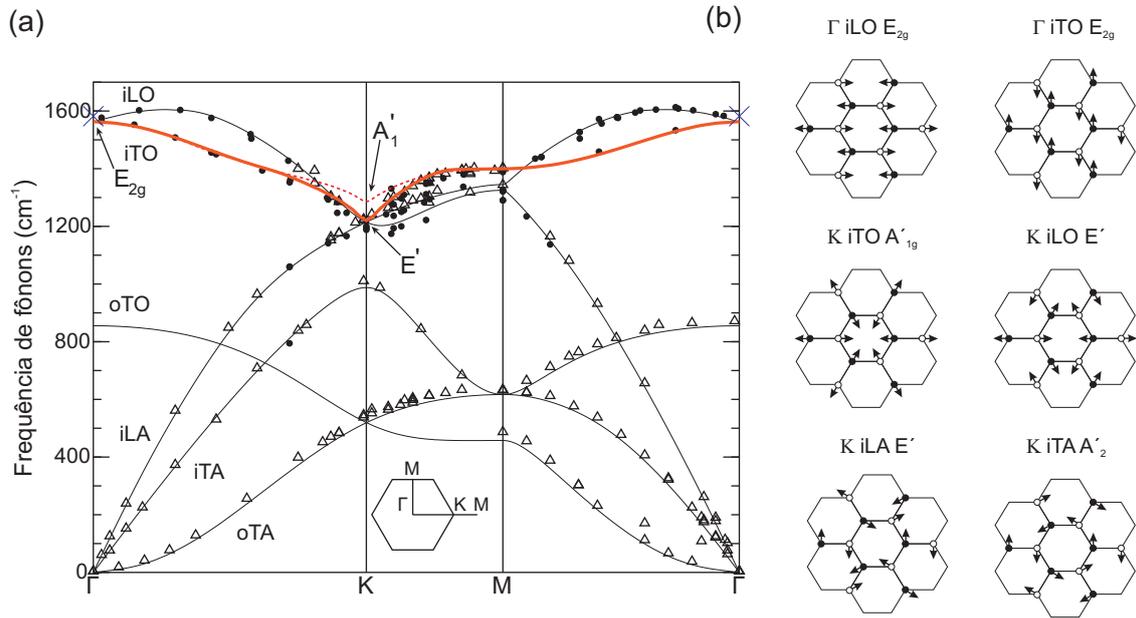


Figura 2.5: Dispersão de fônons do grafeno utilizando cálculos *ab initio* DFT (linhas) [16], nas direções de alta simetria $\Gamma K M \Gamma$ dentro da PZB. Os pontos abertos e fechados, e os triângulos são dados experimentais do grafite [40–42]. (b) Autovetores para os fônons relevantes nos pontos Γ e K .

2.2 Propriedades eletrônicas e vibracionais do tBLG

2.2.1 Estrutura cristalina e eletrônica

A estrutura cristalina da bicamada de grafeno pode ser dividida em três grupos: AB (ou Bernal), AA e tBLG. As conformações variam de acordo com forma do

empilhamento das camadas. No empilhamento AB (ver Figura 2.6), os átomos azuis A da camada superior (em azul) estão posicionados exatamente em cima dos átomos B da camada inferior (em vermelho). Note também que os átomos B em vermelho da camada superior estão sobre o centro do hexágono da camada inferior. A região hachurada indica a célula unitária formada pelos vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 . Essa conformação é comumente encontrada no grafite crescido artificialmente [3]. No empilhamento AA os átomos da camada superior estão posicionados exatamente em baixo dos átomos da camada inferior. A estrutura vista de cima (não mostrada aqui) é semelhante ao grafeno, contudo, temos quatro átomos na célula unitária.

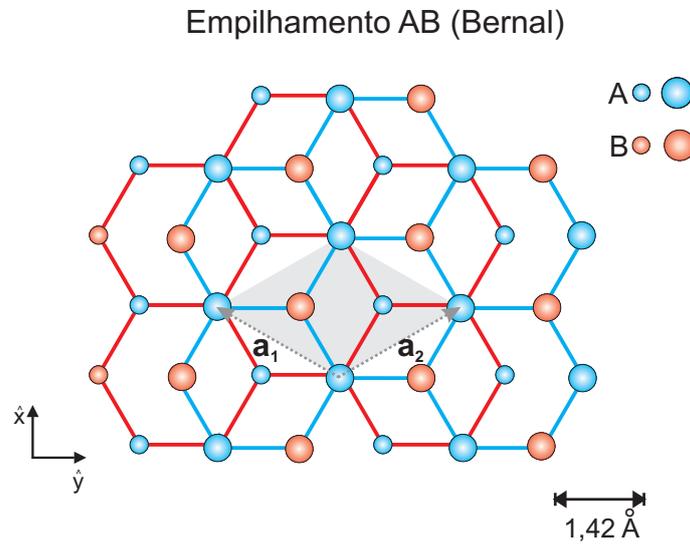


Figura 2.6: Diagrama da estrutura cristalina do grafeno bicamada empilhado na forma AB. A camada azul onde são encontrados os átomos A e B maiores, está em cima da camada vermelha com os átomos A, B menores. Os vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 definem a célula unitária (hachurada) da estrutura. A barra de escala mostra a distância entre dois átomos de carbono.

O tBLG é formado quando empilhamos duas camadas de grafeno, rotacionadas uma em relação a outra por um ângulo θ . As super-redes apresentam uma periodicidade muito maior do que as comumente observadas no grafite com empilhamento AB. A super-rede não é uma reconstrução, ela é um padrão de *moiré* de interferência causado pela rotação das camadas adjacentes na superfície [4]. O padrão de *moiré* é um padrão de interferência criado quando duas redes periódicas são sobrepostas com determinado ângulo de rotação. As figuras de interferência produzidas podem

ou não possuir periodicidade.

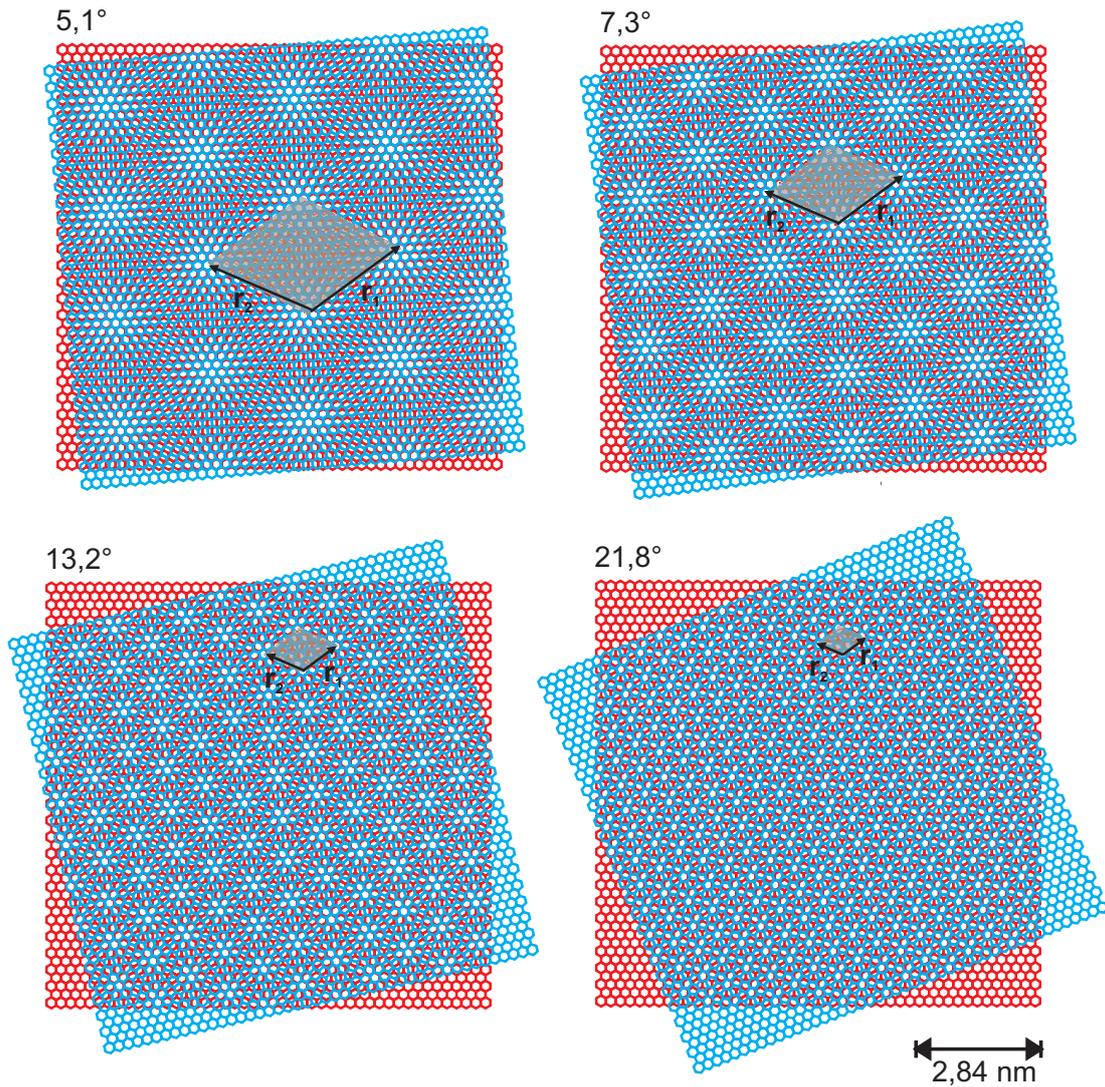


Figura 2.7: Diagrama esquemático para grafeno bicamada rotacionado de 5,1°; 7,3°; 13,2° e 21,8°. A área hachurada indica a célula unitária, que diminui à medida que o ângulo de rotação θ aumenta.

A Figura 2.7 mostra quatro super-redes formadas pelo empilhamento de duas folhas de grafeno. A camada de cima em azul está rodada pelos ângulos de $\theta = 5,1^\circ$; $7,3^\circ$; $13,2^\circ$ e $21,8^\circ$ em relação à camada de baixo em vermelho. O padrão de *moiré* e a célula primitiva diminuem quando o ângulo de rotação aumenta. As regiões claras na super-rede acontecem devido ao empilhamento AA dos átomos. Essas regiões são responsáveis pelos potenciais estáticos na estrutura. A área hachurada na figura define a célula primitiva da estrutura. Os vetores da rede $\mathbf{r}_1(\theta)$ e $\mathbf{r}_2(\theta)$ cujos módulos podem ser escritos em função do ângulo θ , definem a célula primitiva

(maiores detalhes estão descritos na seção 5.2).

$$\mathbf{r}_{1,2}(\theta) = \mp \frac{a}{4} [\sqrt{3} \pm \cos(\frac{\theta}{2})] \hat{x} - \frac{a}{4} [\sqrt{3} \mp \cos(\frac{\theta}{2})] \hat{y}. \quad (2.9)$$

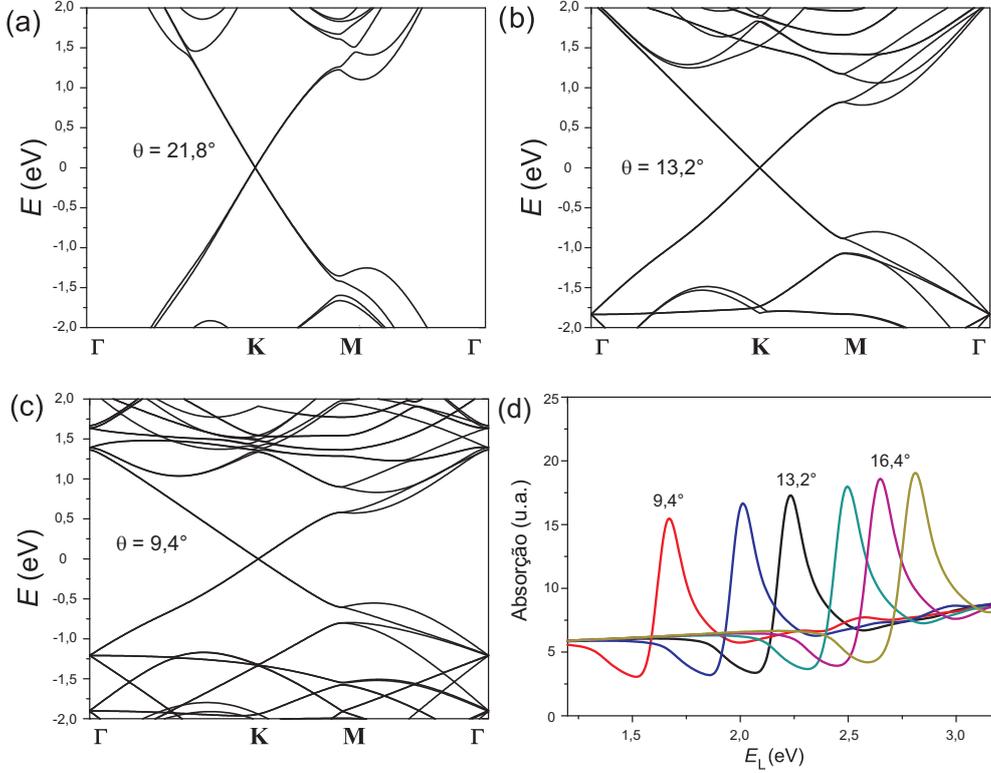


Figura 2.8: (a)-(c) Cálculo da estrutura de bandas do tBLG para três rotações distintas $21,8^\circ$; $13,2^\circ$ e $9,4^\circ$. (d) Espectros de absorção óptica calculados para vários ângulos de rotação [34].

A dispersão eletrônica do tBLG é extremamente dependente do ângulo de rotação intercamadas e pode divergir da dispersão do grafeno. Estudos recentes mostram que para pequenos ângulos de rotação $\theta < 1,5^\circ$ a velocidade de Fermi é radicalmente reduzida (cerca de 90%) em relação ao grafeno e as svH ficam muito próximas ao nível de Fermi [23, 24, 35]. Essas características favorecem o surgimento de novas propriedades como ferromagnetismo [26] e supercondutividade em baixas temperaturas ($\sim 10\text{K}$) [27, 28].

A estrutura de bandas do tBLG foi calculada pelo grupo do Prof. Rodrigo Capaz do instituto de física da UFRJ, usando o formalismo *Density Functional Theory* (DFT) implementado no pacote computacional SIESTA [34, 36]. Os resultados po-

dem ser observados na Fig. 2.8(a)-(c) para três rotações distintas $21,8^\circ$; $13,2^\circ$ e $9,4^\circ$. A figura mostra a diminuição da inclinação dos ramos principais quando o ângulo de rotação diminui. Isso pode ser entendido pela diminuição da velocidade de Fermi. Um comportamento similar foi encontrado em diversos estudos [21–24, 35]. Na região em torno do ponto M , podemos observar a divisão dos ramos principais, não encontrado na estrutura de banda do grafeno. Esse comportamento está associado ao surgimento das svH na DOS [13, 24, 25]. A Fig. 2.8(d) mostra os espectros de absorção óptica para alguns ângulos de rotação θ . Para $\theta = 9,4^\circ$ o máximo de absorção está em 1,7 eV, em $\theta = 13,2^\circ$ temos o máximo em 2,2 eV já para o ângulo de rotação $\theta = 16,4^\circ$ o pico é centrado em 2,7 eV. A influência destes fortes picos de absorção óptica sobre o espectro Raman em tBLG será estudada no capítulo 6.

2.2.2 Fônons em tBLG

Um estudo teórico sobre os modos de vibração em tBLG foi desenvolvido por Cocemasov *et al.* [43]. O modelo de constante de força foi aplicado considerando os quatro primeiros vizinhos. Para as interações no plano foi usado o modelo Born-Von Karman. Já para as interações intercamadas o potencial de Lennard-Jones. Em tBLG o número de átomos por célula unitária varia com o ângulo de rotação θ , fato que reflete diretamente na quantidade de ramos na relação de dispersão. Por exemplo, o número de ramos de fônons para o tBLG ($21,8^\circ$) é de 84, já em um tBLG ($13,2^\circ$) temos 228 ramos, como mostram as Figuras 2.9(a) e (b). Os ramos em azul e vermelho na Fig. 2.9(b) correspondem ao empilhamento AA em duas direções diferentes dentro da PZB. Observe que o cálculo para dispersão de fônons em tBLG apresenta características complexas em relação a do grafeno.

Campos-delgado *et al.* [11] apresentou um estudo experimental sobre os modos Raman para vários tBLG crescidos por CVD. A autora explora o efeito Raman ressonante do tBLG entre 9° e 17° na região do visível para sondar modos dentro da PZB. Na Fig. 2.9(c) as linhas são os ramos de fônons obtidos para o grafeno ao longo da direção $\Gamma - K$ calculados na ref. [16]. A figura mostra os dados experimentais

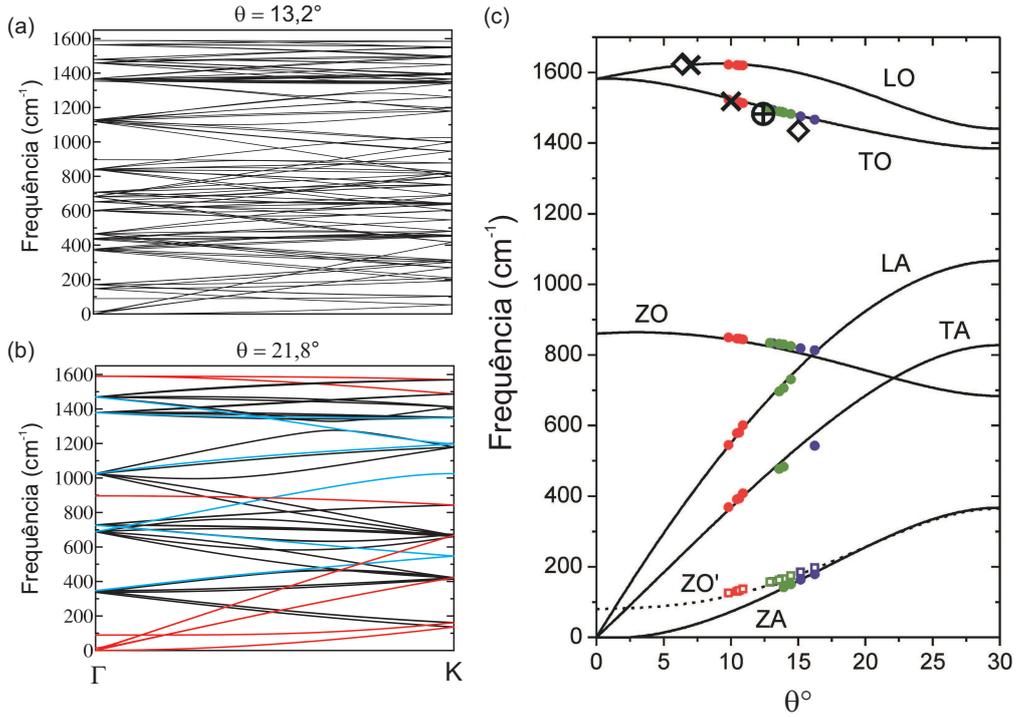


Figura 2.9: (a) Cálculo teórico para dispersão de fônons do tBLG com $\theta = 13,2^\circ$ ao longo da direção $\Gamma - K$ da PZB [43]. (b) Cálculo para o tBLG com $\theta = 21,8^\circ$. (c) Os pontos vermelhos, verdes e azuis são dados experimentais obtidos de vários tBLG crescidos por CVD [11]. Os símbolos são dados experimentais obtidos da ref. [12, 30, 44, 45]. As linhas são os ramos de fônons calculados na ref. [16] ao longo da direção $\Gamma - K$.

coletados usando linhas de laser de energias $E_{laser} = 1,96$ (633 nm), 2,41 (514 nm) e 2,54 (488 nm) eV para os pontos em vermelho, verde e azul, respectivamente. Note que é preciso aumentar a energia de excitação laser a medida que o ângulo de rotação θ aumenta. Isto acontece devido a dependência do pico de absorção óptica mostrada na Figura 2.8(d) com o ângulo de rotação θ . Observe também que em baixas frequências o modo fora do plano ZO' inativo no grafeno, é ativado no tBLG [46].

Capítulo 3

A Espectroscopia Raman

O capítulo revisa os principais aspectos da espectroscopia Raman e sua aplicação ao grafeno. Será dividido em duas partes: na primeira seção 3.1 será apresentada uma descrição macroscópica sobre o espalhamento Raman. Em seguida, na seção 3.2, uma abordagem microscópica do efeito Raman aplicado ao grafeno será apresentada.

3.1 Princípios do espalhamento Raman

O espalhamento inelástico da luz é chamado de efeito Raman e foi descoberto pelos cientistas indianos Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanickam Srinivasa Krishnan em 1927 [47]. Neste processo a luz incidente é espalhada inelasticamente, e a diferença de energia entre o fóton incidente e espalhado carrega informações sobre propriedades do material. No contexto da interpretação quântica, um fóton incide com energia E_i e momentum \mathbf{k}_i , sendo espalhado e resultando em um fóton com energia E_s e momentum \mathbf{k}_s . Examinando as leis de conservação de energia e momentum para estes processo temos:

$$E_s = E_i \pm E_q \text{ e } \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \quad (3.1)$$

onde E_q e \mathbf{q} são energia e o momentum do fônon que deve ser criado ou aniquilado. O sinal superior indica o processo no qual o fônon é aniquilado (conhecido por

componente anti-Stokes da radiação espalhada) e o sinal inferior indica o processo no qual o fônon é criado (componente Stokes). Quando a energia do fóton espalhado é a mesma do fóton incidente o processo é chamado de Rayleigh ou espalhamento elástico.

3.1.1 Teoria da polarizabilidade

O espalhamento Raman na interpretação clássica é um fenômeno onde o feixe de luz incidente, descrito por um campo elétrico oscilante, interage com a nuvem eletrônica do material resultando num feixe de luz espalhado com frequência diferente da incidente. Essa diferença é associada às vibrações atômicas do material.

Quando um campo elétrico \mathbf{E} atinge o material, esse pode criar dipolos induzidos ou perturbar os dipolos permanentes. A polarização \mathbf{P} criada no sistema é descrita por:

$$\mathbf{P} = \overleftrightarrow{\alpha} \mathbf{E} \quad (3.2)$$

onde $\overleftrightarrow{\alpha}$ é o tensor susceptibilidade elétrica do material, sendo relacionado às vibrações atômicas. A luz incidente possui um campo elétrico \mathbf{E} descrito por uma onda eletromagnética que varia no tempo t com frequência ω_i e amplitude \mathbf{E}_0 :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin(\omega_i t). \quad (3.3)$$

Precisamos determinar a forma de $\overleftrightarrow{\alpha}$. $\overleftrightarrow{\alpha} = \overleftrightarrow{\alpha}_0 + \overleftrightarrow{\alpha}_1 \sin(\omega_q t)$, onde $\overleftrightarrow{\alpha}_1$ é a susceptibilidade derivativa, também conhecida como tensor Raman. A polarização induzida pelo campo elétrico assume então a seguinte forma:

$$\mathbf{P} = \left[\overleftrightarrow{\alpha}_0 \sin(\omega_i t) + \frac{1}{2} \overleftrightarrow{\alpha}_1 \cos(\omega_i t - \omega_q t) - \frac{1}{2} \overleftrightarrow{\alpha}_1 \cos(\omega_i t + \omega_q t) \right] \mathbf{E}_0. \quad (3.4)$$

Como visto acima, a polarização induzida pelo campo elétrico incidente possui três termos. O primeiro termo da equação 3.4 descreve a oscilação de um dipolo

com frequência ω_i (espalhamento Rayleigh), enquanto o segundo e terceiro termos correspondem ao espalhamento Raman com frequência $\omega_i - \omega_q$ (Stokes) e $\omega_i + \omega_q$ (anti-Stokes), respectivamente [48].

A figura 3.1 ilustra o espalhamento Raman de forma geral [49]. As linhas pontilhadas indicam os estados virtuais enquanto as cheias representam estados reais. No espalhamento Stokes (S), o elétron é excitado por um fóton com frequência ω_i , sai do estado vibracional ν_0 , atinge um estado virtual e depois decai para um estado vibracional ν_1 emitindo um fóton com frequência $\omega_s < \omega_i$. Já no anti-Stokes (A), o elétron é excitado por um fóton de frequência ω_i , sai do estado vibracional ν_1 , atinge um estado virtual e depois decai para um estado vibracional ν_0 emitindo um fóton com frequência $\omega_s > \omega_i$. Nesse trabalho vamos considerar apenas os processos Stokes.

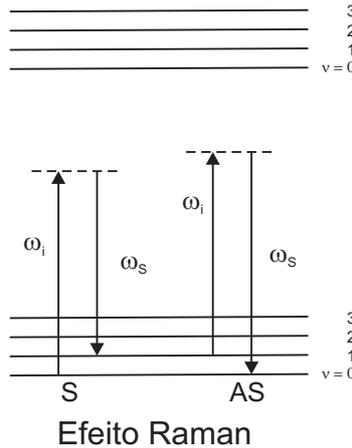


Figura 3.1: Ilustração para o espalhamento inelástico da luz.

3.1.2 O espectro Raman

A figura 3.2 mostra o espectro Raman com as intensidades dos processos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes em função do Raman *shift*, isto é: $E_s - E_i$. As bandas Raman que aparecem no espectro são fônons com energia $\pm E_q$ relacionadas ao efeito Raman.

O eixo-x no espectro Raman é geralmente, mostrado em unidades de (cm^{-1}) . Um fônon de 1 cm^{-1} possui energia de 124 meV ou comprimento de onda igual a 1 cm. A definição do número de onda, nesse caso, é $k = 1/\lambda$. A energia de um fônon

é muito pequena em relação à energia do fóton incidente, logo a diferença $E_s - E_i$ está na casa de meV . Portanto, para melhor precisão o Raman *shift* é dado em unidades de cm^{-1} [49].

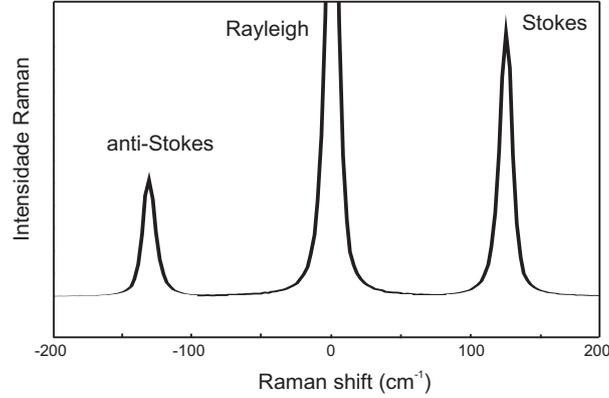


Figura 3.2: Esquema para um espectro Raman mostrando a intensidade Rayleigh, centrada em 0 cm^{-1} , mais forte do que o Raman. O processo Stokes (Raman *shift* positivo) é mais intenso do que o anti-Stokes (Raman *shift* negativo).

A forma das bandas Raman pode ser entendida como a resposta de um oscilador harmônico forçado. O sistema elétron-fônon com frequência natural ω_q é forçado por um campo elétrico incidente com frequência ω_i . A força externa atua sobre o oscilador realizando trabalho sobre ele cedendo energia. A potência instantânea exercida pela força pode ser representada por uma curva Lorentziana [50]

$$I(\omega_i) = \frac{I_0}{\pi\Gamma_q} \left[\frac{1}{(\omega_i - \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} \right], \quad (3.5)$$

considerando o amortecimento Γ_q . A função é válida quando $\omega_q \gg \Gamma_q$ (regime de amortecimento fraco). Γ_q está relacionado à largura a meia altura (FWHM), abreviatura do inglês *Full Width at Half Maximum*, na forma $FWHM = 2\Gamma_q$, e representa a incerteza na medida da energia do fônon. Pode ser entendida como o inverso da vida média (Δt) de um fônon seguindo o princípio da incerteza $\Delta E \sim \hbar/\Delta t$.

3.1.3 Espalhamento Raman ressonante

Comumente o processo de espalhamento Raman é mediado por elétrons que transferem uma pequena parte da energia recebida para um fônon e decai emitindo um fóton. Isso acontece porque o fóton incidente tem energia muito maior que a necessária para excitar um fônon. Geralmente a energia do elétron excitado é menor que a transição eletrônica real (veja a fig. 3.1). Entretanto, quando o elétron adquire energia de excitação E_i igual ou maior que a diferença de energia entre as bandas de condução e valência, a probabilidade para o espalhamento elétron-fônon ocorrer aumenta cerca de 10^3 em magnitude [49]. A fig. 3.3 mostra uma transição ressonante onde o elétron absorve um fóton de frequência ω_i conectando dois estados reais. O elétron é espalhado por um fônon de frequência ω_q para um estado virtual, em seguida, decai para o estado inicial emitindo um fóton com frequência ω_s . Essa condição é chamada de espalhamento Raman ressonante [14].

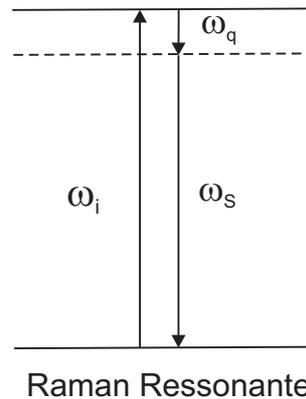


Figura 3.3: Ilustração do espalhamento Raman ressonante.

Para a ciência em nano escala, o espalhamento Raman ressonante tornou-se muito importante devido ao tamanho pequeno das amostras e o fraco sinal do espalhamento Raman convencional. Assim, o aumento da intensidade Raman proporcionada pelo condição ressonante é uma ferramenta indispensável no estudo de materiais nanoestruturados.

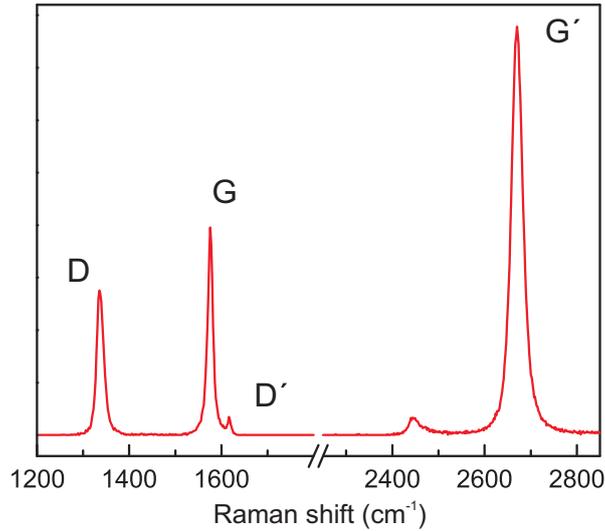


Figura 3.4: Espectro Raman de grafeno com defeitos.

3.2 O espalhamento Raman no grafeno: descrição microscópica

As principais bandas no espectro Raman do grafeno são chamadas de $G \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ e $G' \sim 2690 \text{ cm}^{-1}$ (ou $2D$). Quando o grafeno apresenta defeitos ou bordas surge no espectro duas bandas induzidas por desordem chamadas de $D \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ e $D' \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ isto para uma excitação laser de $2,41 \text{ eV}$ (514 nm), como mostrado no espectro na Fig.3.4.

A banda G no espectro Raman do grafeno é o único pico proveniente do processo de primeira ordem e está associada aos fônons degenerados iTO e iLO no centro da PZB. Esse pico é relacionado à tensão entre as ligações C-C no plano da folha de grafeno (modo de estiramento). As bandas G' e D são originadas do processo Raman intervalle (ou seja, conecta dois cones de Dirac) onde o espalhamento é induzido por fônons com $\mathbf{q} \neq 0$. Os picos são associados a dois fônons iTO próximo ao ponto K na PZB no caso da banda G' , e um fônon iTO e um defeito para a banda D . Já a banda D' envolve o espalhamento intravale (dentro do mesmo cone de Dirac) por defeito e um fônon iLO no ponto K (K').

As subseções seguintes visam elucidar de forma mais detalhada os principais processos Raman no grafeno. Começando pela regra de ouro de Fermi, seguida por uma

descrição para as bandas G , G' , D levando em conta uma abordagem microscópica.

3.2.1 Regra de ouro de Fermi

Para uma abordagem quântica do efeito Raman vamos revisar os resultados principais da teoria de perturbação dependente do tempo e da regra de ouro de Fermi. No efeito Raman, é usado um campo eletromagnético dependente do tempo como fonte externa e o sistema pode ser descrito por funções de onda. Assim, podemos utilizar a teoria de perturbação dependente do tempo [14, 52].

A equação de Schrödinger na teoria de perturbação dependente do tempo é descrita pela equação:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi = [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(0)e^{\pm i\omega t}] \psi, \quad (3.6)$$

onde a hamiltoniana \mathcal{H} é dividida na parte constante \mathcal{H}_0 e na parte dependente do tempo \mathcal{H}_1 na forma senoidal com frequência ω . A função de onda dependente do tempo é escrita em termos das funções de Bloch da seguinte forma:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_m a_m(t)u(\mathbf{r})e^{-iE_mt/\hbar} \quad (3.7)$$

onde a_m é a amplitude dependente do tempo da perturbação. Na teoria nós podemos expandir a amplitude em uma série de Taylor

$$a_m(t) = a_m^{(0)} + a_m^{(1)} + a_m^{(2)} + a_m^{(3)} \dots \quad (3.8)$$

onde o sobrescrito indica a ordem do termo. Usando as equações 3.6, 3.7 e 3.8 podemos calcular a probabilidade de transição para o elétron de um estado inicial l para um estado final m , considerando o termo de primeira ordem da perturbação

$$|a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{4|\langle m|\mathcal{H}_1(0)|l\rangle|^2 \sin^2((\omega_{ml} \pm \omega)t/2)}{\hbar^2 (\omega_{ml} \pm \omega)^2}, (m \neq l) \quad (3.9)$$

onde ω_{ml} é a frequência ressonante para transição entre os estados inicial l e final

m . O termo dependente do tempo pode ser reescrito na forma $[\sin^2(\omega't/2)/\omega'^2]$ onde $\omega' = \omega_{ml} \pm \omega$.

A figura 3.5 mostra o gráfico do termo $[\sin^2(\omega't/2)/\omega'^2]$ em função de ω' . Observa-se que o máximo da função está em $\omega' \cong 0$ com intensidade proporcional a $1/4t^2$ e largura $1/t$. Quando o ω' for zero o sistema faz uma transição de um estado l para um estado m com probabilidade de transição proporcional a t .

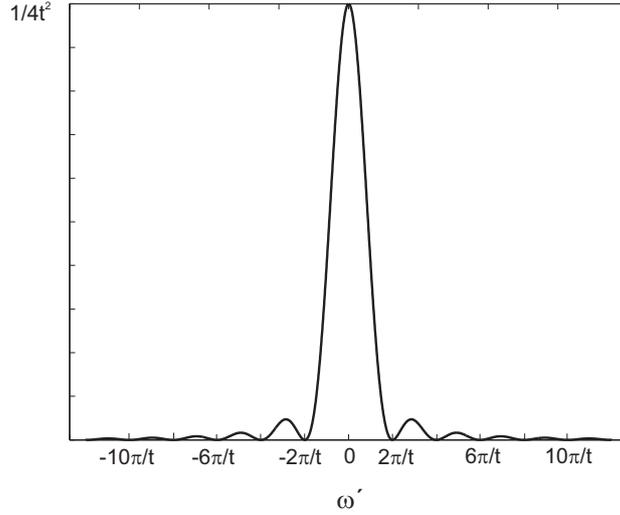


Figura 3.5: Gráfico do termo $[\sin^2(\omega't/2)/\omega'^2]$ em função de ω' .

O resultado da regra de ouro de Fermi é dado pela probabilidade de transição por unidade de tempo W_m . Assim, podemos calcular essa quantidade considerando o princípio da incerteza de Heisenberg ($\Delta E \Delta t \sim \hbar$):

$$W_m = \frac{1}{t} \sum_{m' \approx m} \left| a_{m'}^{(1)}(t) \right|^2, \quad (3.10)$$

onde o somatório sobre os estados de energia obedece o princípio da incerteza $\delta\omega_{mm'} \sim 2\pi/t$. Substituindo a eq. 3.9 na eq. 3.10, o somatório é trocado pela integração sobre a função densidade de estados $\rho(E_m)$ que denota o número de estados por unidade de energia. O resultado é uma aproximação dada pela equação abaixo:

$$W_m \cong \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{H}'|^2 \rho(E_m), \quad (3.11)$$

onde $\rho(E_m)$ é interpretado como a densidade de estados final. O resultado acima é chamado de regra de ouro de Fermi e é útil no cálculo da intensidade Raman para transições ópticas. Um processo envolvendo j fônons envolve $j + 1$ estados intermediários e pode ser descrito usando a ordem $j + 2$ da perturbação. No estudo do espalhamento Raman por um e dois fônons, os processos são descritos pela teoria de perturbação de terceira e quarta ordens, respectivamente.

3.2.2 Espalhamento Raman envolvendo um fônon (banda G)

A figura 3.4 mostra o processo de espalhamento Raman envolvendo um fônon para o grafeno. Esse processo ilustra a origem da banda G no espectro Raman do grafeno. A dispersão eletrônica é linear próximo ao nível de Fermi no ponto K . A banda (π) em cinza está preenchida enquanto a banda (π^*) superior está vazia. O processo de espalhamento começa com um elétron no estado inicial n com energia E_n sendo excitado por um fóton, para um estado m com energia E_m [seta azul na fig. 3.4(a)]. A energia do par elétron-buraco ($E_n - E_m$) é igual a energia do laser E_i . Sendo m um estado real, a absorção da luz é um processo ressonante. Em seguida, o elétron é espalhado por um fônon da rede [seta preta na fig. 3.6(a)] para o estado q , com energia E_q . Finalmente o elétron decai para o estado inicial n emitindo um fóton [seta vermelha na fig. 3.4(a)], com energia $E_i - E_q$. Outro tipo de espalhamento pode ocorrer quando o fóton incidente excita o elétron para um estado virtual e o fônon produzido espalha o elétron para um estado real forçando uma emissão ressonante [53, 54].

O processo Raman envolvendo um fônon pode ser calculado pela generalização da regra de ouro e usando a terceira ordem da teoria da perturbação, em que o fóton excitado perturba a rede cristalina criando um fônon através da interação elétron-fônon [55]. Nós podemos obter a intensidade para o fóton espalhado com frequência ω_s pela equação:

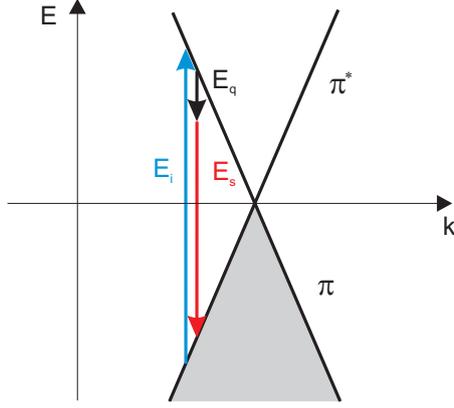


Figura 3.6: Diagrama para espalhamento ressonante de primeira ordem no grafeno.

$$I_1(\omega_s) \sim \left| \sum_{mnq} K_{mnq} \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_q - \omega_s). \quad (3.12)$$

A frequência para o fônon com momentum \mathbf{q} é descrita por $\omega_{\mathbf{q}}$. A amplitude de espalhamento K_{mnq} é somada sobre todos os estados m , n e q . A função delta assegura a conservação da energia. Os processos na equação 3.12 envolvem apenas a criação de um fônon, omitindo a aniquilação e considerando o estado fundamental. O momentum do fônon criado no processo de primeira ordem Raman é zero ($\mathbf{q} = 0$). Assim a eq. 3.12 é a soma dos eventos sobre os fônons com momentum zero.

Os diagramas de Feynman são uma representação alternativa daquela mostrada na fig. 3.6, úteis para descrever processos de espalhamento inelástico da luz [14, 50, 56]. A figura 3.7 mostra seis diagramas de Feynman para os processos envolvendo um fônon (apenas os processo Stokes). Os diagramas são elaborados representando as excitações (elétrons, buracos, fônons e fótons) por linhas ou propagadores. As interações são representadas por símbolos nos vértices. Nesse caso círculos abertos são as hamiltonianas elétron-fônon e os círculos fechados hamiltonianas elétron-fóton. A seta do propagador apontada para a direção do vértice indica uma excitação que é aniquilada. Já a seta que sai do vértice indica que a excitação é criada. As seis representações possíveis mostradas na fig. 3.7 são geradas permutando-se os vértices. A amplitude de espalhamento K_{mnq} deve ser construída usando a regra de ouro de Fermi para cada diagrama, multiplicando as contribuições de cada vértice.

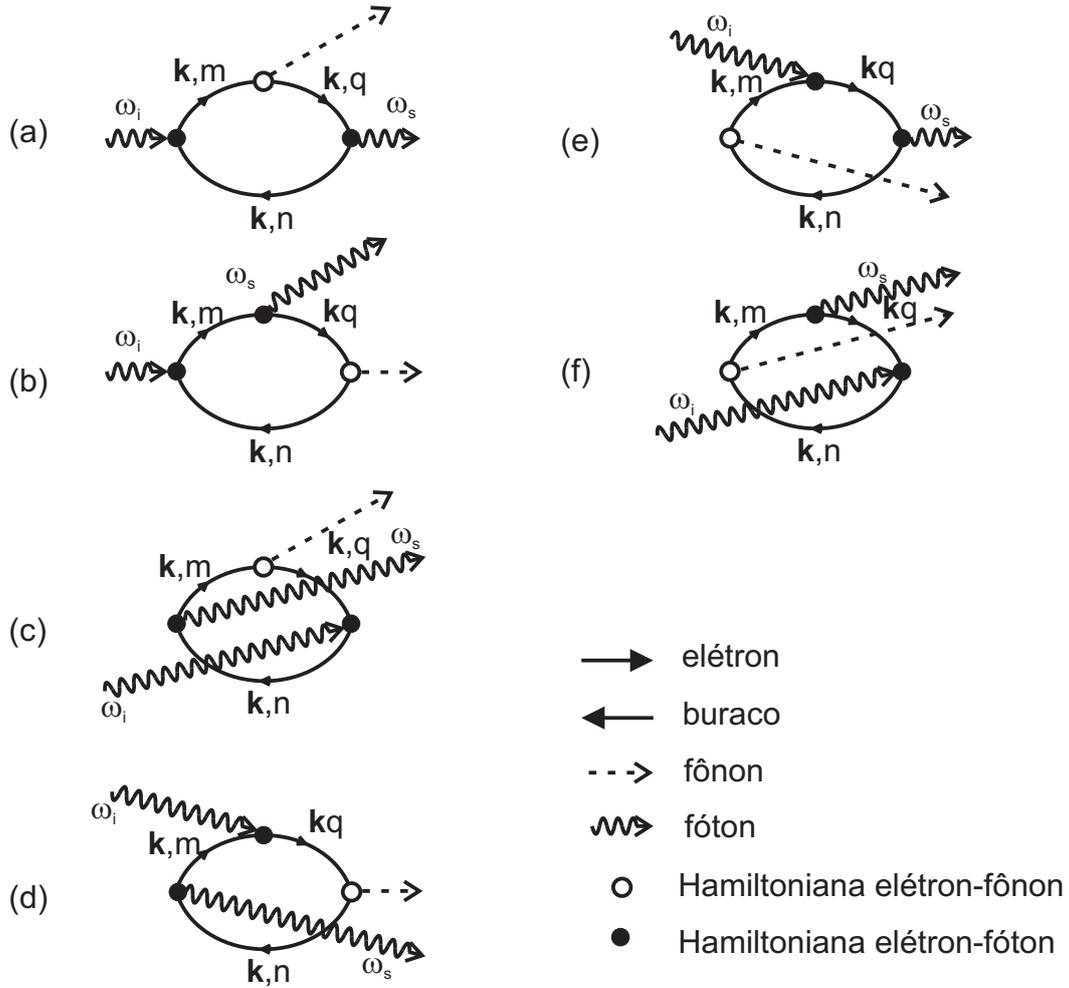


Figura 3.7: Diagramas de Feynman para os processos envolvendo um fônon. O tempo evolui da esquerda para direita. Adaptado da ref. [56]

Por exemplo, a amplitude de espalhamento representada pelo diagrama da fig. 3.7(a) é dada por:

$$K_{mnq} = \frac{\langle \mathbf{kn} | \mathcal{H}_s^{laser} | \mathbf{kq}^* \rangle \langle \mathbf{kq}^* | \mathcal{H}_q^{ph} | \mathbf{km}^* \rangle \langle \mathbf{km}^* | \mathcal{H}_i^{laser} | \mathbf{kn} \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_m - E_n) - i\gamma/2] [\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - (E_m - E_n) - i\gamma/2]}. \quad (3.13)$$

Os índices dos estados eletrônicos na eq. 3.13 são m, n e q . O auto estado de energia para a banda eletrônica m é descrito por E_m . Os estados eletrônicos com o super escrito $*$ indicam estados vazios. γ descreve a largura da janela de ressonância. Nem todos os termos descritos pelos diagramas de Feynman são ressonantes. De fato, o único termo representativo para o processo é descrito na eq. 3.13, sendo o

mais intuitivo.

A hamiltoniana de interação $\mathcal{H}_{i,s}^{laser}$ descreve a interação entre elétrons e o campo eletromagnético aplicado, ou interação elétron-fóton. A hamiltoniana $\mathcal{H}_{\mathbf{q}}^{ph}$ descreve a interação elétron-fônon pela mudança de energia quando os átomos estão submetidos a uma perturbação [31, 57].

3.2.3 Espalhamento envolvendo dois fônons (banda G')

Processos de espalhamento Raman de segunda ordem podem envolver dois fônons ou um fônon e um defeito, e são descritos usando a teoria de perturbação de quarta ordem [19, 55]. Nesta seção vamos revisar o espalhamento por dois fônons para o grafeno, com vetores de onda opostos \mathbf{q} e $-\mathbf{q}$, que origina a banda G' no espectro. A conservação de momentum é possível mesmo para $q \neq 0$. A figura 3.8 mostra o diagrama esquemático do processo. O fóton incidente atinge a amostra na condição de ressonância com energia $E_i = E_n - E_m$ (considerando apenas a absorção ressonante) produzindo um par elétron-buraco (seta azul). Em seguida, o elétron é espalhado inelasticamente por um fônon com momentum \mathbf{q} também na condição de ressonância com energia $E_i - E_q$ depois um fóton é emitido na recombinação elétron-buraco (seta vermelha). Então, o buraco é espalhado por um fônon (para o outro cone) com momentum $-\mathbf{q}$ (setas pontilhadas). O processo necessita de três condições ressonantes para acontecer, por isso o chamamos de processo triplo ressonante [54].

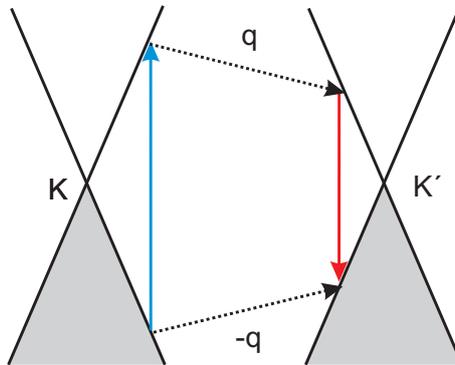


Figura 3.8: Diagrama mostrando o processo envolvendo dois fônons espalhados por um elétron e um buraco.

3.2.4 Espalhamento envolvendo um fônon e um defeito (banda D)

A presença de desordem em estruturas cristalinas é determinante no estudo dos fenômenos ópticos e de transporte. A quebra de simetria provocada pelo efeito da desordem pode ser estudada pela espectroscopia Raman ao observar o pico D no espectro [37]. A presença do defeito quebra a regra de conservação do momentum $q = 0$ para os processos Raman de primeira ordem, o que permite ativar modos no interior da zona de Brillouin ($q \neq 0$). O conceito básico para calcular os efeitos de desordem considera o efeito de dupla ressonância já abordado na seção 3.2.3. No modelo, temos o espalhamento do elétron devido à colisão com um defeito e a criação de um fônon (efeito Stokes). A figura 3.9 mostra o processo ressonante que consiste de um espalhamento elástico por um defeito no cristal (seta horizontal pontilhada) e um espalhamento inelástico emitindo um fônon (seta inclinada na figura) [16].

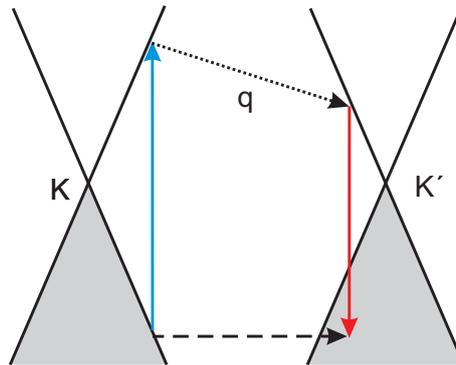


Figura 3.9: Diagrama mostra o processo envolvendo um fônon e um defeito espalhados por um elétron e um buraco.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste capítulo vamos discutir a metodologia de produção e a instrumentação para caracterizar as super-redes de grafeno. Apresentaremos o protocolo de uso da ponteira do AFM no processo de dobradura das amostras, seção 4.1, depois a determinação do ângulo de rotação entre as camadas através de AFM de alta resolução, seção 4.2. Em seguida, vamos discutir a instrumentação convencional para a espectroscopia Raman usando o sistema do equipamento *InVia Renishaw*, seção 4.3. Por fim será abordado a técnica de microscopia Raman confocal, seção 4.4.

4.1 Produção das amostras dobradas

Para estudar esse sistema foram produzidas amostras de grafeno bicamada com vários ângulos de rotação intercadas. As amostras de grafeno foram obtidas pelo método de esfoliação micromecânica do grafite natural (cedido pela empresa Nacional do Grafite), sob um substrato composto por Si dopado p^+ com uma camada de 350 nm do óxido de silício em cima. Monocamadas de grafeno foram identificadas primeiramente por microscopia óptica, baseado no contraste entre a folha e o substrato [58, 59], depois confirmado por espectroscopia Raman analisando a forma da banda G' em 2690 cm^{-1} para $E_{laser} = 2,41\text{ eV}$ (514 nm) [60].

O procedimento de dobrar foi realizado usando o equipamento *JPK NanoWizard AFM* operando em ar com uma ponta de nitreto de silício e frequência de ressonância

de cerca 3 kHz. O protocolo para dobrar as folhas de grafeno desenvolvido pela pesquisadora Clara Almeida do Inmetro foi aplicado.

Primeiramente, a amostra deve ser localizada, e para isso foram realizadas varreduras sobre o substrato no modo *tapping*. A amostra deve apresentar bordas lineares: resultado do processo de esfoliação micromecânica do grafite sobre o substrato. Essa provavelmente será uma direção preferencial *armchair* ou *zig-zag* (o ângulo entre as direções *armchair* e *zig-zag* é de 30°) porque são as direções de maior densidade atômica, e portanto de maior probabilidade de clivagem. Foi selecionado o modo contato, depois escolhido uma linha perpendicular à direção de clivagem. Em seguida, a amostra foi varrida centenas de vezes dentro da mesma linha. O procedimento foi repetido para as linhas pontilhadas na Figura 4.1(a). Depois a amostra é varrida no modo contato com direção de varredura perpendicular às linhas induzidas a fim de causar a formação da dobra. Finalmente, o modo *tapping* de varredura foi usado para sondar a formação das dobras. Note na Figura 4.1(b), que houve a clivagem exatamente nos locais onde as linhas foram induzidas pela ponta do AFM. Provavelmente, esse processo induziu à quebra da borda, provocando a propagação dos defeitos nas direções selecionadas.

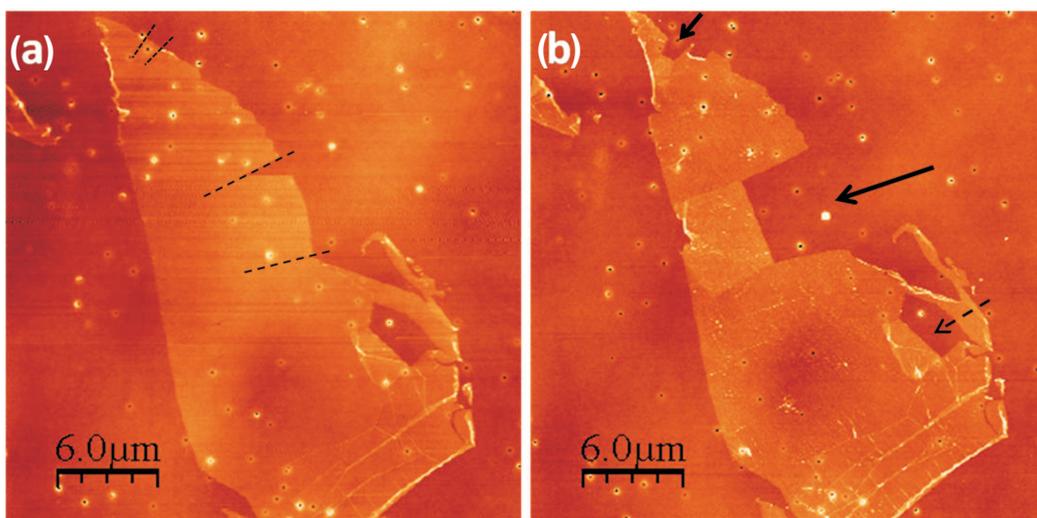


Figura 4.1: (a) Imagem de AFM do grafeno antes do procedimento de dobrar. As linhas pontilhadas indicam os locais onde a clivagem foi induzida na folha. (b) Imagem de AFM após o procedimento mostrando a formação de duas dobras, indicadas pelas setas.

4.2 O ângulo de rotação

As medidas com alta resolução para determinação do ângulo de rotação foram realizadas no modelo *MultiMode by Veeco, Santa Barbara CA*, sob condições ambiente. A orientação cristalográfica da folha foi identificada usando imagens de AFM com alta resolução no modo contato, sem que houvesse necessidade de preparação da amostra. As imagens de força lateral foram adquiridas usando um cantilever de nitrato de silício em forma de vê com constantes de mola: normal e torcional calibradas de $0,075 \pm 0,001$ N/m e $68,5 \pm 2,57$ N/m, respectivamente. Um *scanner* com $1 \mu\text{m}^2$ de varredura máxima foi usado para minimizar o ruído mecânico. Os ganhos do microscópio foram ajustados para próximos de zero e a frequência de varredura em torno de 40 Hz usando o modo de altura constante. A amostra foi posicionada no estágio de tal forma que o ângulo entre as bordas do cristal e a direção de varredura são conhecidos [72].

A Fig. 4.2(a) mostra uma imagem de força lateral no modo contato obtida do grafeno, onde a estrutura periódica da superfície é observada. A Fig. 4.2(b) mostra o esquema da rede hexagonal do grafeno e as linhas indicam as direções *zig-zag* $d_Z = 0,246$ nm e *armchair* $d_A = 0,426$ nm. Abaixo, observe um perfil retirado da imagem em (a), e note que o espaçamento entre os picos é de: $d_Z = 0,24 \pm 0,02$ nm. Isso ratifica a direção cristalográfica medida com sendo *zig-zag*.

O ângulo de rotação é igual a duas vezes o ângulo entre a direção *zig-zag* da folha e a direção da borda da dobra.

$$\theta = 2\alpha.$$

O procedimento é separado em duas etapas: a primeira é determinar o ângulo da orientação cristalográfica *zig-zag* em relação a um eixo de referência. A Fig. 4.3(a) mostra o procedimento: a linha *zig-zag* em azul é determinada pela imagem de alta resolução [veja Fig. 4.2(a)] e o ângulo $B = 56,1^\circ$ é calculado em relação ao eixo zero de referência. A segunda etapa é descrever a geometria do problema. A Fig. 4.3(b)

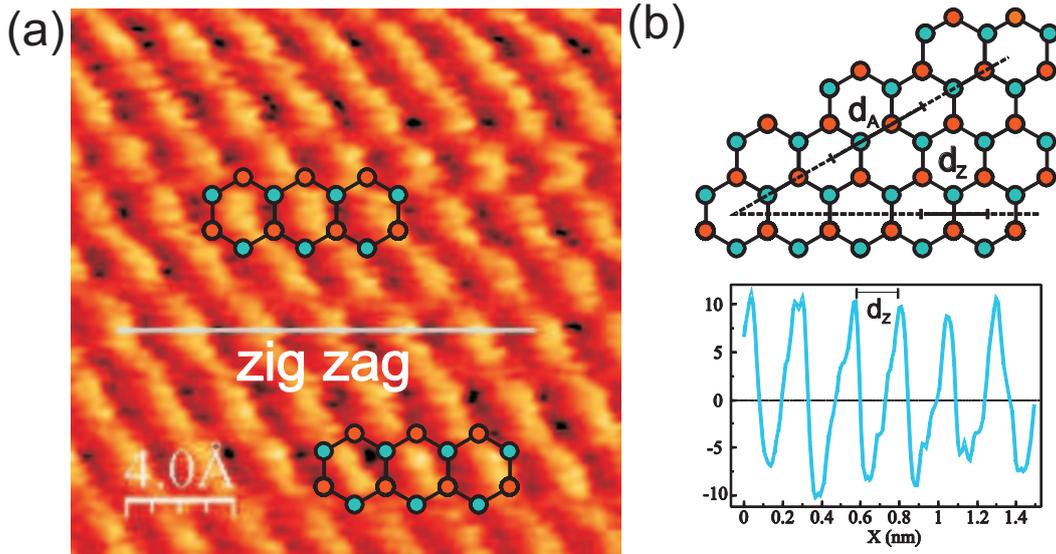


Figura 4.2: (a) Medida de AFM da força lateral com alta resolução. (b) Diagrama esquemático de uma rede hexagonal de grafeno, as duas linhas representam duas direções, uma *zig-zag* com distância entre os centros hexágonos de $d_Z = 0,246$ nm, e a outra *armchair* com distância entre os centros de $d_A = 0,426$ nm. Foi utilizado um parâmetro de rede $a = 0,142$ nm. Abaixo, observe um perfil retirado da imagem em (a). Note que o espaçamento entre os picos é de: $d_Z = 0,24 \pm 0,02$ nm.

mostra a imagem de AFM da amostra dobrada. A linha em azul junto ao eixo de referência é transposto da Fig. 4.3(a), então traçamos a linha em vermelho na direção da borda da dobra formando um ângulo A em relação ao eixo de referência. Assim determinamos o ângulo α entre as linhas em azul e vermelho da seguinte forma:

$$\theta = 2\alpha = 2(180 - A - B).$$

Portando, podemos determinar o ângulo de rotação intercamada conhecendo a orientação *zig-zag* da folha de grafeno pelas imagens de AFM com alta resolução. Neste exemplo o ângulo de rotação medido foi $\theta = 13,0^\circ$.

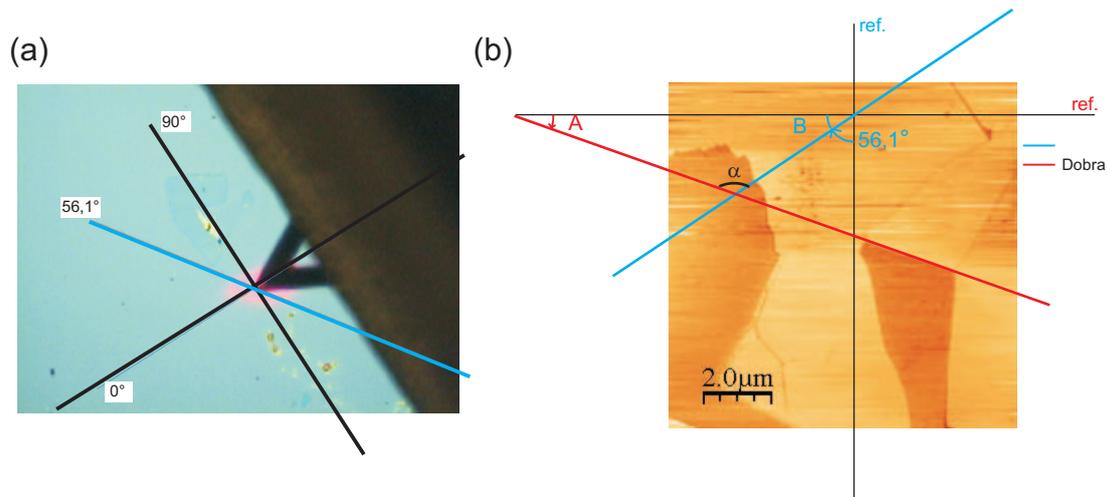


Figura 4.3: (a) Imagem óptica mostra o *cantilever* triangular, o eixo de referência zero e a direção de varredura perpendicular. A linha azul indica a direção *zig-zag* obtida pela imagem de força lateral [veja Fig. 4.2(a)], com ângulo $B = 56,1^\circ$ em relação ao eixo zero de referência do *cantilever*. (b) Imagem de AFM mostrando a geometria para determinação do ângulo de rotação θ . A direção *zig-zag* em azul foi obtida de (a).

4.3 Instrumentação para espectroscopia Raman

4.3.1 Componentes principais

O equipamento comercial *InVia Renishaw* foi utilizado neste trabalho para aquisição dos espectros Raman. Os componentes principais do sistema podem ser observados na Figura 4.4. O equipamento possui dois lasers a gás disponíveis: o Ar^+/Kr^+ que emite luz na região do visível, e o He-Cd que emite nas regiões do ultra violeta (UV) e do azul. O sistema apresenta seletores para comprimento de onda através dos filtros por interferência óptica de dois tipos, filtro *bandpass* (F1) e *longpass* (F2). O sistema de retroespalhamento (descrito na Figura 4.4) permite visualizar a amostra pela luz que chega na *Charge Coupled Device* (CCD), indicada pelo numero um, e medir o espalhamento que chega na CCD número dois. A seguir vamos descrever de forma mais detalhada cada componente desse sistema.

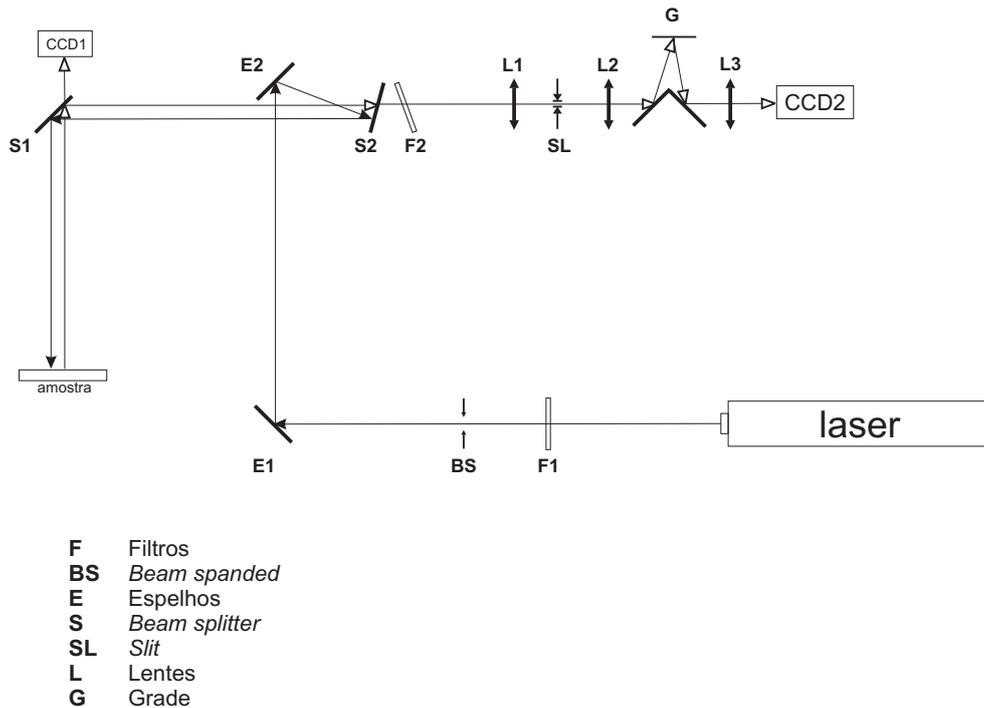


Figura 4.4: Diagrama esquemático dos componentes principais do espectrômetro *InVia Renishaw*.

4.3.2 Fontes de excitação laser

O uso do laser como fonte de luz na espectroscopia Raman trouxe diversas vantagens em relação às antigas lâmpadas de mercúrio. As fontes comumente usadas emitem luz nas regiões do visível, UV ou infravermelho. Possuem pico de potência máximo entre 0,01 e 0,3 watts. O feixe é extremamente monocromático devido ao processo de emissão estimulada e as linhas extras são de baixa potência. O diâmetro do feixe está entre 1 e 2 mm. A luz gerada é linearmente polarizada e no caso de lasers sintonizáveis o comprimento de onda é ajustável.

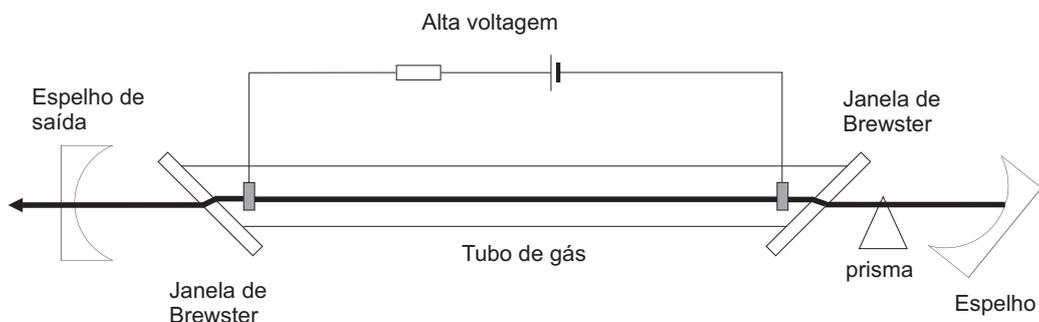


Figura 4.5: Esquema de um laser cujo o meio ativo é um gás.

Um diagrama esquemático sobre a produção de luz laser por gases iônicos é apresentado na Figura 4.5. O tubo contendo os gases Ar e Kr é submetido a uma alta voltagem para produzir um plasma dos íons Ar^+ e Kr^+ . O tubo é fechado com duas janelas de Brewster com ângulo definido por $\tan \Theta = \eta$, onde η é o índice de refração do material da janela. Na angulação de Brewster, o feixe laser emerge linearmente polarizado. A cavidade ressonante é definida pelos espelhos de saída semitransparente e outro anterior altamente refletivo. No processo de emissão estimulada, os fótons produzidos pelas descargas são refletidos na cavidade, e interagem com os íons produzindo mais fótons em um efeito cascata. Quando o processo atinge equilíbrio o feixe emerge no espelho de saída. O prisma inserido força a saída de um único comprimento de onda, podendo ser ajustável.

Tabela 4.1: Comprimento de onda e potência das fontes de excitação disponíveis. O sobrescrito indica o modelo do laser, *a* Coherent Innova 70C. *b* Kimmon HeCd IK5665.

Laser	Comprimento de onda (nm)	Potência (mW)
$\text{Ar}^+ \text{Kr}^{+a}$	752	30
	647	25
	568	150
	531	130
	514	250
	488	250
	476	100
	458	30
	He-Cd ^b	442
325		20

4.3.3 Sistema de iluminação e coleta da luz espalhada

O espalhamento Raman é um fenômeno de baixa probabilidade de ocorrência, por isso é necessário um sistema eficiente de foco e coleta da luz. O nosso equipamento é configurado na geometria de 180° e composto por objetivas e lentes para focar o feixe laser sobre a amostra. A Figura 4.6 mostra o esquema de iluminação e coleta da luz.

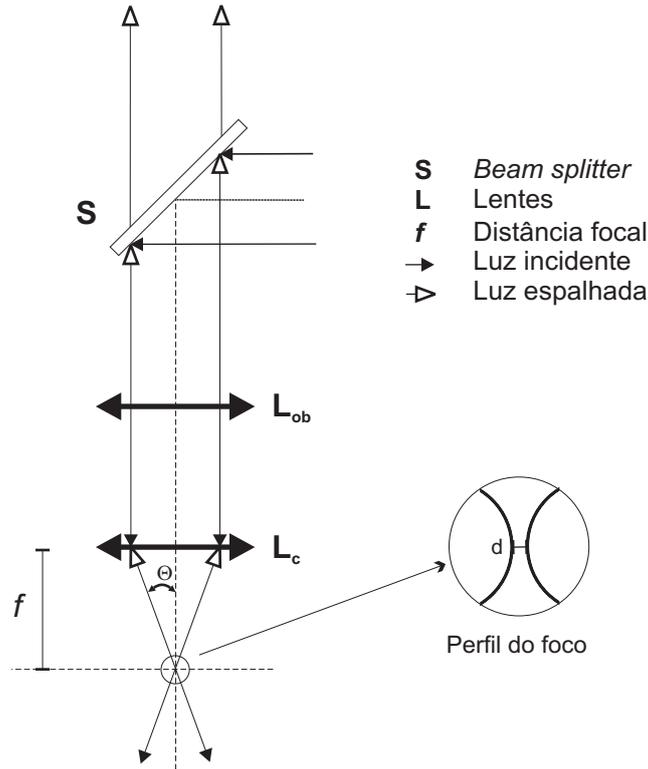


Figura 4.6: Esquema de iluminação e coleta de luz.

O microscópio do equipamento *InVia Renishaw* possui quatro objetivas disponíveis $5\times$, $20\times$, $50\times$ e $100\times$ na região do visível, mais duas de $15\times$ e $40\times$ na região do UV. As características principais de coleta da luz estão associadas à abertura numérica (NA), sigla do inglês *Numerical Aperture*, de cada objetiva. Esse parâmetro é informado pelo fabricante e pode ser observado na segunda coluna da tabela 4.2. O ângulo metade Θ mostrado na Figura 4.6 pode ser calculado pela equação:

$$\Theta = \sin^{-1} \frac{NA}{\eta}$$

onde η é o índice de refração do meio, para o ar $\eta \sim 1$. O ângulo sólido Ω de coleta da luz é obtido pela expressão:

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \Theta).$$

O valores teóricos para o ângulo metade Θ e ângulo sólido Ω de cada objetiva

usada é visto nas colunas três e quatro da tabela 4.2. O conhecimento sobre a geometria de iluminação das amostras frequentemente se faz necessário [61]. O limite de diâmetro do feixe é dado pelo limite de difração e o perfil de intensidade tem a forma gaussiana. O diâmetro mínimo de feixe é dado pela largura a meia altura do perfil gaussiano e está relacionado com a abertura numérica e o comprimento de onda da luz

$$d = \lambda \sqrt{\frac{1}{NA^2} - 1},$$

onde λ é o comprimento de onda da luz. Os valores de diâmetro do feixe para as quatro objetivas e três comprimentos de onda da luz podem ser encontrados nas colunas cinco, seis e sete da tabela 4.2. Estes valores são para um sistema ideal e servem apenas como referência.

Tabela 4.2: Valores de abertura numérica NA e cálculos para o ângulo metade Θ , ângulo sólido Ω e diâmetro do feixe d , para as quatro objetivas 5 \times , 20 \times , 50 \times e 100 \times .

Objetiva	NA	Θ ($^\circ$)	Ω (sr)	$d_{\lambda=647}$ (nm)	$d_{\lambda=514}$ (nm)	$d_{\lambda=458}$ (nm)
5 \times	0,12	7	0,05	5353	4256	3788
20 \times	0,40	24	0,55	1483	1179	1049
50 \times	0,75	49	2,15	571	454	404
100 \times	0,95	72	4,30	213	169	150

4.3.4 Filtros seletores de comprimentos de onda

A otimização do sistema para o estudo da espectroscopia Raman é fundamental devido ao sinal muito fraco do espalhamento. Um dispositivo simples e que vem se tornando cada vez mais importante é o uso de filtros ópticos para rejeitar e selecionar comprimentos de onda da luz. O espectrômetro *InVia Renishaw* utiliza dois tipos de filtros que podem ser observados na Figura 4.4. O primeiro filtro é do tipo *bandpass*, também chamado de filtro passa banda, e tem como objetivo filtrar as linhas de emissão do plasma que não são laser. Ele permite a passagem da luz com comprimento de onda fixo na forma de um perfil gaussiano com largura a meia

altura de aproximadamente 20 nm. No exemplo da Figura 4.7 para a linha de 514 nm.

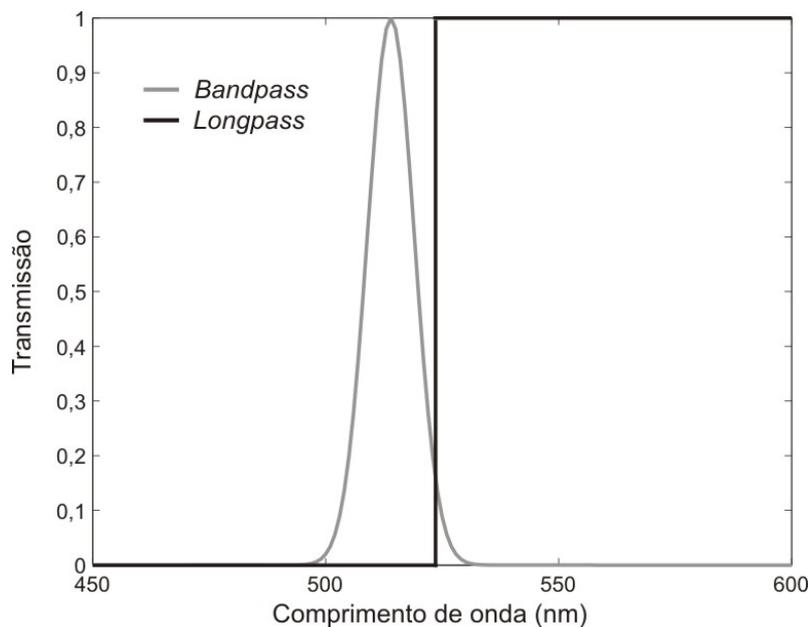


Figura 4.7: Ilustração esquemática para os filtros Raman.

No feixe espalhado temos a componente elástica Rayleigh, cuja intensidade é muito maior do que o sinal Raman e por isso não deve entrar no espectrômetro evitando danos à CCD. Para rejeitá-la é usado o filtro do tipo *longpass*, ou passa longa, em que apenas luz com comprimentos de onda acima do especificado pode ser transmitida. No caso da Figura 4.7, o comprimento de onda de corte está acima de 514 nm justamente para evitar o espalhamento elástico. Isso nos permite sondar luz com comprimentos de onda maiores que a luz de excitação ou seja, o processo Stokes. A desvantagem deste sistema é a impossibilidade de sondar processos anti-Stokes.

4.3.5 Detecção da luz

Nos últimos anos, a CCD vem sendo usada extensamente na espectroscopia Raman. A CCD é um dispositivo semicondutor, geralmente feito de silício, usado para detecção da luz no UV, visível ou infravermelho. Elas são muito sensíveis à luz e por isso, adequadas ao estudo do fraco sinal Raman.

Os detectores CCD são tipicamente matrizes de milhares elementos fotossensíveis

conhecidos como pixels. Cada elemento interage com a luz produzindo fotoelétrons que podem se acumular na forma de cargas, proporcional à intensidade da luz. A leitura das cargas é feita por um conversor digital analógico.

No espectrômetro Raman *InVia Renishaw* a luz espalhada é dispersa por uma rede de difração, e utilizando uma lente convergente, é projetada para o eixo longitudinal do detector. A CCD exige o resfriamento para aplicações de alta precisão, e isso é feito utilizando o efeito termoelétrico Peltier que opera em temperaturas de cerca de -90°C .

4.3.6 Calibração do espectrômetro

A calibração dos valores frequência medidos pelo espectrômetro Raman precisa ser feita periodicamente. O grau de precisão da medida vai definir a metodologia a ser empregada. Para medidas com precisão de cerca 1 cm^{-1} , o espectrômetro Raman *InVia Renishaw* disponibiliza a medição rápida do pico em $520,6\text{ cm}^{-1}$ do silício e a correção automática da frequência. Já as medidas que necessitam um grau de precisão maior que 1 cm^{-1} , o adequado é seguir a recomendação ASTM E1840-96 para calibração de espectrômetros Raman. A norma traz medidas de diversas picos Raman para algumas substâncias que devem ser usadas para corrigir o deslocamento Raman medido.

4.4 Microscopia Raman Confocal

O princípio do imageamento confocal foi patenteado por Marvin Minsky em 1957 [62]. Contudo, somente em 1980 a técnica tornou-se padrão. Na microscopia confocal, uma fonte de luz pontual é focada sobre uma amostra e a imagem deste ponto é detectada através de um *pinhole* em frente ao detector. O *pinhole* é localizado no plano da imagem do microscópio e ele é confocal ao ponto iluminado.

A imagem de uma amostra usando essa técnica só pode ser obtida varrendo a superfície ponto a ponto. Apesar dessa desvantagem em relação à microscopia

convencional, temos um avanço ao detectar somente o espalhamento proveniente da região focal e rejeitando a radiação difusa refletida. Portanto, o espalhamento de luz acima e abaixo do ponto focal não contribui para formação da imagem. A principal vantagem da microscopia confocal são o aumento do contraste devido à rejeição da luz difusa e a resolução.

Nós utilizamos nos experimentos o equipamento Raman confocal *Witec alfa300* com a fonte de luz laser com comprimento de onda 532 nm operando em condições ambiente.

4.4.1 Componentes principais para o mapeamento confocal

Primeiramente, de acordo com a hipótese de Minsky devemos examinar cada ponto da amostra medindo a quantidade de luz espalhada ou absorvida proveniente de cada ponto. Para isso, devemos posicionar um *pinhole* em frente a fonte de luz afim de iluminar um único ponto na amostra (veja a Fig. 4.8). Assim, a quantidade de luz espalhada é reduzida sem afetar o brilho no foco. O segundo *pinhole* localizado entre a objetiva do microscópio e o plano da imagem, rejeita o espalhamento difuso proveniente de pontos fora da região focal (veja a Fig. 4.8). Por fim, o sinal coletado de um único ponto na amostra pode ser analisado pelo espectrômetro.

O modelo óptico com dois *pinholes* oferece algumas vantagens em relação à microscopia convencional. O primeiro *pinhole* reduz o espalhamento da luz e aumenta a qualidade da imagem enquanto o segundo *pinhole* elimina informação de regiões fora do foco que permite o controle da profundidade de campo, possibilitando o estudo de seções ópticas da amostras e a reconstrução em três dimensões.

O laser disponível no equipamento *Witec alfa300* é do tipo diodo e possui comprimento de onda de 532 nm. Esse laser produz luz quando um cristal semicondutor.

A formação da imagem na microscopia confocal só pode ser atingida mapeando a amostra ponto a ponto (Fig. 4.9) para obter o conjunto completo de dados que possibilite a reconstrução da imagem. O mapeamento pode ser realizado movendo a amostra com um estágio nas direções x-y-z.

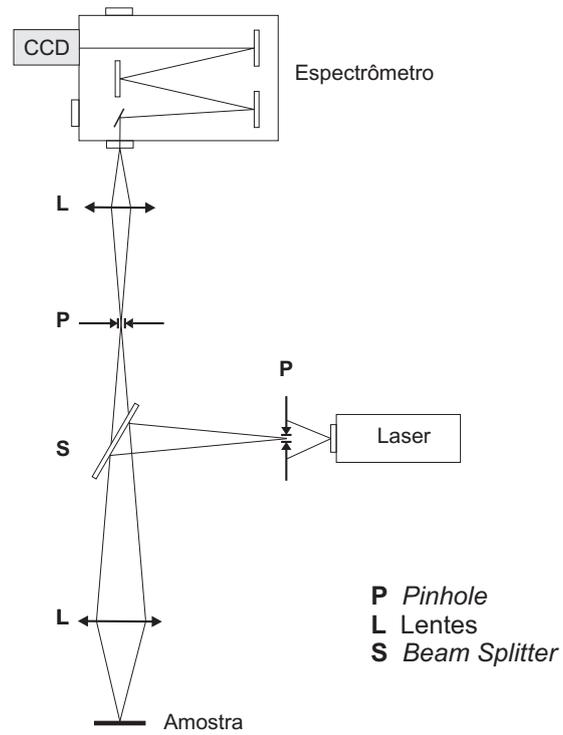


Figura 4.8: Diagrama esquemático dos componentes principais do equipamento *Wittec alfa300*.

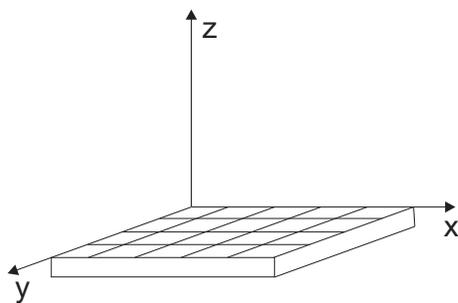


Figura 4.9: Mapeamento x-y-z ponto a ponto.

Capítulo 5

Assinatura Raman de super-redes de grafeno

5.1 Introdução

Nas super-redes, o empilhamento dos átomos de carbono dá origem a potenciais estáticos na estrutura devido a sobreposições dos orbitais p_z [21]. Esses potenciais carregam a periodicidade da super-rede, o que permite a transferência de momentum para os elétrons excitados por fótons. O mecanismo é responsável pela ativação da conservação de momentum no processo Raman duplo ressonante [10].

Neste capítulo, será desenvolvido um modelo para o processo Raman duplo ressonante mediado pelos potenciais estáticos das super-redes. Nosso modelo prevê o surgimento de bandas Raman provenientes dos processos intravale e intervalle, e também a dependência da frequência destes picos com o ângulo de rotação θ entre as camadas. Para validar nosso modelo, foi produzido amostras de grafeno dobradas seguindo a metodologia descrita na capítulo 4. Em seguida, foi conduzido um estudo por espectroscopia Raman e mapeamento confocal.

5.2 Resultados e discussões

A Figura 5.1(a) mostra duas camadas de grafeno empilhadas no espaço real, a camada azul abaixo e a camada laranja em cima rotacionada por um ângulo genérico θ . A Figura 5.1(b) mostra essa estrutura no espaço recíproco. A rede em azul é definida pelos vetores recíprocos $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)[(\sqrt{3}/3)\hat{k}_x + \hat{k}_y]$ e $\mathbf{b}_2 = (2\pi/a)[(-\sqrt{3}/3)\hat{k}_x + \hat{k}_y]$, onde $a = 2.46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede do grafeno, \hat{k}_x e \hat{k}_y são os versores unitários no espaço recíproco. Os vetores recíprocos que definem a camada em laranja são determinados aplicando o operador rotação $\hat{R}(\theta)$ nos vetores da camada em azul, $\mathbf{b}'_1 = \hat{R}(\theta)\mathbf{b}_1$, o resultado é dado pelas equações 5.1 e 5.2.

$$\mathbf{b}'_1(\theta) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left[(\cos \theta - \sqrt{3} \sin \theta) \hat{k}_x + (\sqrt{3} \cos \theta + \sin \theta) \hat{k}_y \right] \quad (5.1)$$

$$\mathbf{b}'_2(\theta) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left[(-\cos \theta - \sqrt{3} \sin \theta) \hat{k}_x + (\sqrt{3} \cos \theta - \sin \theta) \hat{k}_y \right]. \quad (5.2)$$

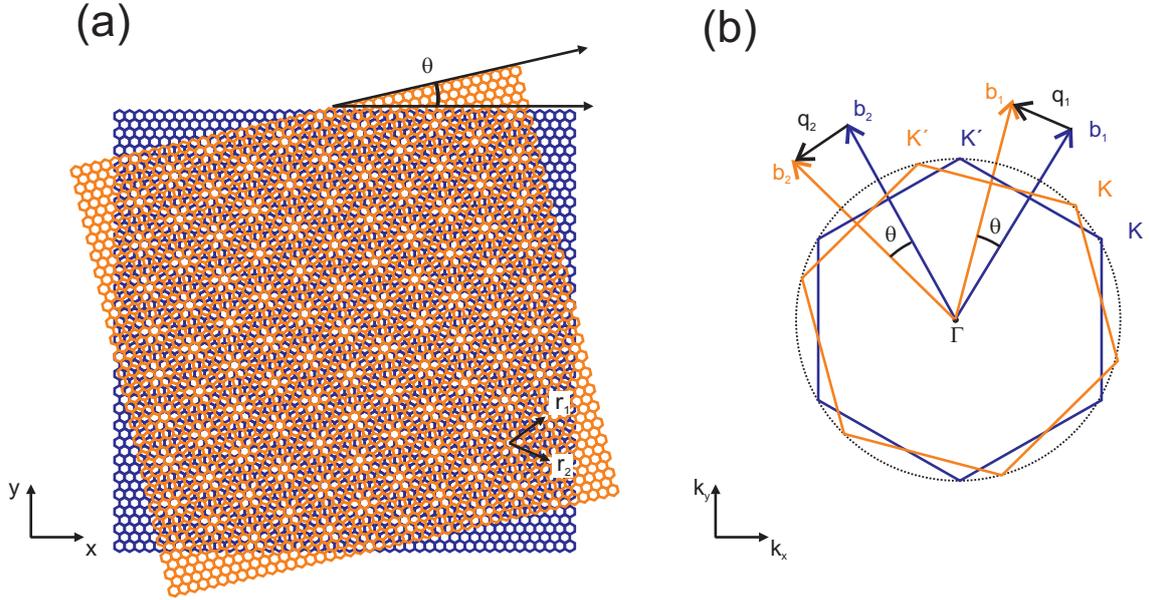


Figura 5.1: (a) Esquema do empilhamento para duas camadas de grafeno. A camada em laranja está por cima e rotacionada por um ângulo θ em relação à camada de baixo em azul. Os vetores de rede direta \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 definem a célula unitária da super-rede, \hat{x} e \hat{y} são os versores unitários. (b) A PZB para o esquema mostrado em (a). Os vetores recíprocos \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 definem a rede de cima e os vetores recíprocos \mathbf{b}'_1 e \mathbf{b}'_2 definem a rede abaixo. \hat{k}_x e \hat{k}_y são os versores unitários.

A rotação entre as camadas de grafeno produz uma estrutura que chamamos de padrão de *moiré*. Essa estrutura possui periodicidade e uma célula unitária maior do que a rede do grafeno original, ou seja, uma super-rede. Os vetores recíprocos rotacionais \mathbf{q} no espaço recíproco podem ser determinados pela diferença entre os vetores recíprocos das duas camadas \mathbf{b}'_1 e \mathbf{b}_1 , isto é, eles devem ser calculados pelas expressões: $\mathbf{q}_1 = \mathbf{b}'_1 - \mathbf{b}_1$ e $\mathbf{q}_2 = \mathbf{b}'_2 - \mathbf{b}_2$, o resultado pode ser observado nas equações 5.3 e 5.4. Abaixo:

$$\mathbf{q}_1(\theta) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left\{ \left[-(1 - \cos \theta) - \sqrt{3} \sin \theta \right] \hat{k}_x + \left[-\sqrt{3}(1 - \cos \theta) + \sin \theta \right] \hat{k}_y \right\} \quad (5.3)$$

$$\mathbf{q}_2(\theta) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left\{ \left[(1 - \cos \theta) - \sqrt{3} \sin \theta \right] \hat{k}_x + \left[-\sqrt{3}(1 - \cos \theta) - \sin \theta \right] \hat{k}_y \right\}. \quad (5.4)$$

Os vetores diretos \mathbf{r} que definem a super-rede no espaço real, veja na Fig. 5.1(a), devem satisfazer a condição $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{q}_j = 2\pi\delta_{i,j}$, onde $i, j = 1, 2$, e $\delta_{i,j}$ é a delta de Kronecker. Seguindo essa condição, os vetores diretos \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 são dados por:

$$\mathbf{r}_1(\theta) = -\frac{a}{4} \left[\sqrt{3} + \cot \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \hat{x} - \frac{a}{4} \left[1 - \sqrt{3} \cot \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \hat{y} \quad (5.5)$$

$$\mathbf{r}_2(\theta) = \frac{a}{4} \left[\sqrt{3} - \cot \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \hat{x} - \frac{a}{4} \left[1 + \sqrt{3} \cot \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \hat{y}. \quad (5.6)$$

O valor absoluto do vetor direto e do vetor de onda rotacional (veja as equações 5.7 e 5.8) é dado pelo módulo das equações 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6. Observe que devido à simetria hexagonal do grafeno, a nossa análise pode ser restrita a $0 \leq \theta \leq 30^\circ$.

$$|\mathbf{r}_1| = |\mathbf{r}_2| = r(\theta) = \frac{a}{2 \sin \left(\frac{\theta}{2} \right)} \quad (5.7)$$

$$|\mathbf{q}_1| = |\mathbf{q}_2| = q(\theta) = \frac{8\pi}{\sqrt{3}a} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right). \quad (5.8)$$

A variação do parâmetro da super-rede em relação ao ângulo de rotação pode ser observado na Fig. 5.2(a). Note também que a diminuição do ângulo provoca um aumento significativo no parâmetro da super-rede, podendo ser maior que 100 vezes

o parâmetro de rede do grafeno. A Fig. 5.2(b) mostra o aumento do módulo para vetor de onda rotacional \mathbf{q} em relação ao ângulo de rotação θ , o valor máximo do módulo está bem próximo da distância $\Gamma - K = 1.70 \text{ \AA}^{-1}$ na PZB do grafeno.

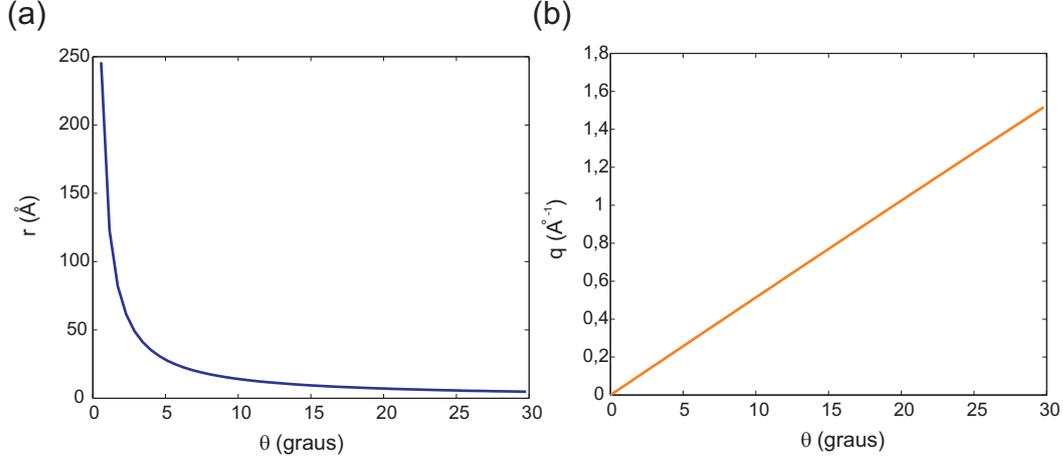


Figura 5.2: (a) Variação do módulo do parâmetro da super-rede em relação ao ângulo de rotação θ . (b) Dependência do módulo do vetor de onda rotacional em relação ao ângulo de rotação θ .

A Figura 5.3(a) mostra a PZB das duas camadas de grafeno rotacionadas por um ângulo pequeno θ , genérico. Figura 5.3(b) mostra o esquema para o processo duplo ressonante intravale. O processo começa com a absorção de um fóton com energia E_L e vetor de onda \mathbf{k}_0 , gerando um par elétron-buraco com vetor de onda \mathbf{k}_{intra} . O potencial estático da super-rede com vetor de onda rotacional \mathbf{q} espalha elasticamente o elétron para um outro ponto da superfície de isoenergia do cone de Dirac, com vetor de onda $\mathbf{k}'_{intra} = -\mathbf{k}_{intra}$. Um fônon com vetor de onda \mathbf{Q}_{intra} é criado na rede e o elétron é inelasticamente espalhado de volta para \mathbf{k}_{intra} (ou um buraco é inelasticamente espalhado de volta para $-\mathbf{k}_{intra}$). Esses dois eventos são chamados de processos intravale porque ligam dois estados eletrônicos pertencentes aos mesmo cone de Dirac. Finalmente, o elétron recombina com o buraco e um fóton com energia $\hbar\omega_S = E_L - \hbar\omega$ (onde ω é a frequência de fônons e \mathbf{k}_S o vetor de onda) é emitido.

Esse processo origina um pico Raman que chamamos aqui de R' (R de rotação e o subscrito $'$ é usado para seguir a nomenclatura usada das bandas D e D'). Note que

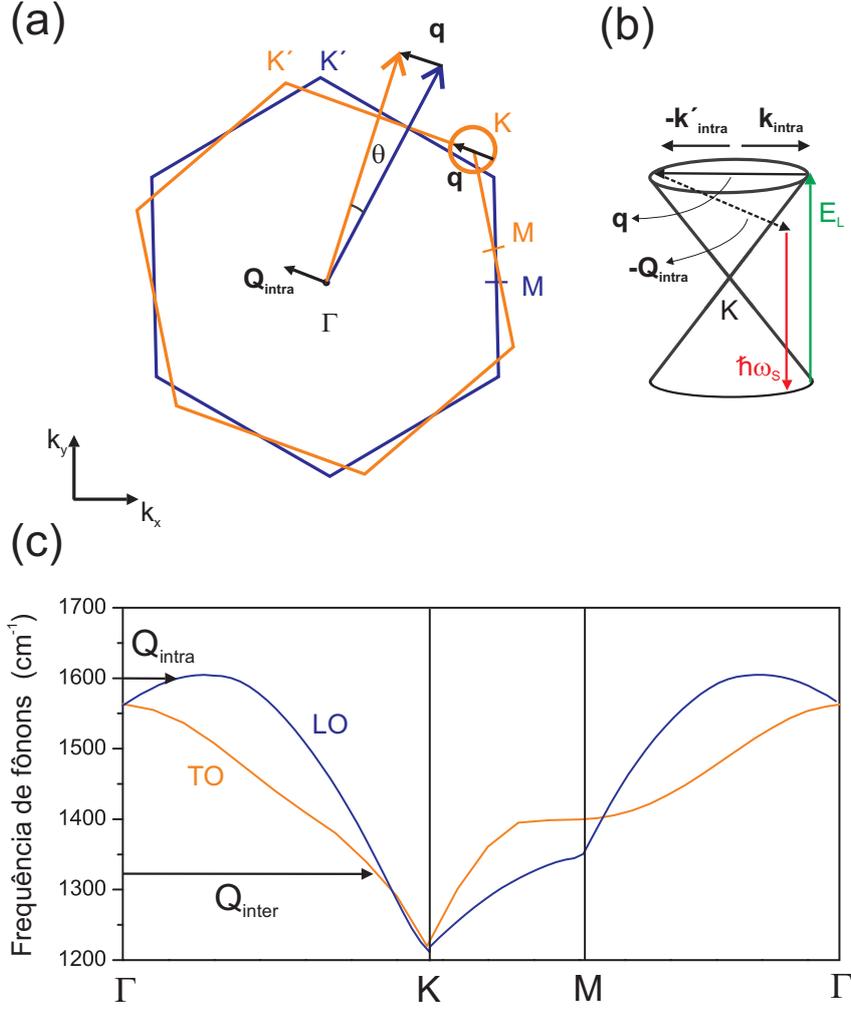


Figura 5.3: (a) PZB das duas camadas de grafeno rotacionadas por um ângulo pequeno θ . (b) Esquema do processo Raman duplo ressonante intravale envolvendo o espalhamento elástico do elétron por um potencial estático da rede. (c) Dispersão de fônons dos ramos longitudinal óptico (LO) e transversal óptico (TO) na direção de alta simetria $\Gamma K M \Gamma$ [16]. Os vetores rotacionais \mathbf{Q}_{intra} , \mathbf{Q}_{inter} indicam a posição de maior acoplamento elétron-fônon na dispersão de fônons.

a condição para conservação de momentum é atingida se $\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_S = \mathbf{q}(\theta) + \mathbf{Q}_{intra}(\theta)$. Uma vez que os módulos dos vetores de onda \mathbf{k}_0 e \mathbf{k}_S são pequenos em relação a PZB, a condição de conservação pode ser aproximada para $\mathbf{Q}_{intra}(\theta) \cong \mathbf{q}(\theta)$. De acordo com a eq. 5.8 o módulo de $\mathbf{Q}_{intra}(\theta)$ é dado por:

$$Q_{intra} = \frac{8\pi}{\sqrt{3}a} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (5.9)$$

A Figura 5.3(c) mostra os ramos de fônons transversal óptico (TO) e longitudinal óptico (LO) ao longo da direção $\Gamma K M \Gamma$ na PZB. A curva de dispersão de fônons

foi obtida da ref. [16]. De acordo com a Fig. 5.3(a), para ângulos pequenos ($\theta < 10^\circ$) o vetor de onda \mathbf{Q}_{intra} está próximo do ponto Γ na PZB. Sendo o acoplamento elétron-fônon forte para o ramo LO próximo ao ponto Γ [31], a frequência $\omega_{R'}$ deve ser uma assinatura desse ramo. Note que para ângulos grandes (grande valor de \mathbf{Q}_{intra}), a banda R' não deve ser observada, porque o valor do elemento de matriz elétron-fônon é reduzido no ramo LO [31].

O gráfico de frequência da banda R' em função do ângulo de rotação θ pode ser observado na Figura 5.4 (linha pontilhada). A mudança de variável $\omega_{R'}(Q_{intra}) \rightarrow \omega_{R'}(\theta)$ é obtida aplicando a eq. 5.9 sobre a curva de fônons do ramo LO, mostrado na Fig. 5.3(c) ao longo da direção ΓK . Os dados experimentais da Figura 5.4 serão discutidos adiante. A incerteza da medida so ângulo de rotação θ é determinada por imagens de AFM com alta resolução, discutido na seção 4.2.

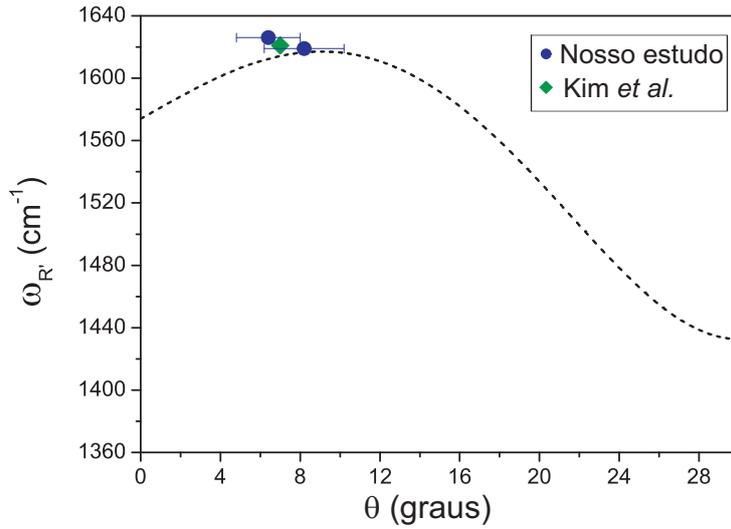


Figura 5.4: Gráfico da frequência $\omega_{R'}$ em função de θ para o ramo de fônons LO. Os dados experimentais $\omega_{R'} = 1625 \text{ cm}^{-1}$ e 1617 cm^{-1} foram obtidos do espectro Raman para tBLG com $\theta = 6^\circ$ e $\theta = 8^\circ$, respectivamente. O losango verde vem da ref. [12]. A barra de erro indica a incerteza na medida de θ .

Agora, vamos estudar o processo intervale mostrado na Fig. 5.5(a) para $\theta \rightarrow 30^\circ$. Neste caso, o vetor de onda $\mathbf{q}(\theta)$ conecta os estados eletrônicos com vetor de onda \mathbf{k}_{inter} (medido a partir do ponto K) e \mathbf{k}'_{inter} (medido a partir do ponto K'), veja na Figura 5.5(b). Pelas regras de conservação do momentum, o vetor de onda do fônon envolvido no processo Raman segue a condição $\mathbf{Q}_{inter}(\theta) \approx \mathbf{q}(\theta)$. Analisando

a Figura 5.5(a), verificamos que é mais conveniente trabalhar com o fônon de vetor de onda \mathbf{Q}'_{inter} por estar próximo do ponto K (ou K'). O módulo desse vetor de onda pode ser calculado pela equação $\mathbf{Q}'_{inter} = \mathbf{q}(\theta) - \Gamma K$:

$$Q'_{inter} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \sqrt{7 - 2\sqrt{3} \sin \theta - 6 \cos \theta}. \quad (5.10)$$

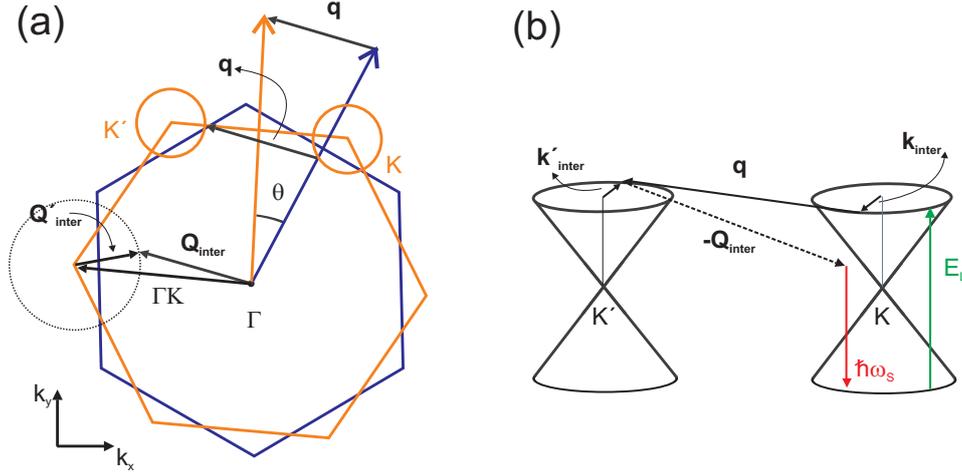


Figura 5.5: (a) PZB das duas camadas de grafeno rotacionadas por um ângulo grande θ . (b) Esquema do processo Raman duplo ressonante intervalle envolvendo o espalhamento elástico do elétron por um potencial estático da rede.

Sendo o acoplamento elétron-fônon próximo do ponto K forte para o ramo TO, esperamos que o processo intervalle origine um padrão Raman (chamamos aqui de banda R , sem o subscrito). A Figura 5.6 mostra o gráfico de ω_R em função de θ (linha cheia). A mudança de variável $\omega_R(Q'_{inter}) \rightarrow \omega_R(\theta)$ é obtida aplicando a eq.5.10 sobre a curva de fônons do ramo TO, mostrado na Fig. 5.3(c) ao longo da direção ΓK . Os dados experimentais da Figura 5.6 serão discutidos adiante.

A frequência dos picos R e R' são unicamente determinadas pelo ângulo de rotação θ , como mostra as equações 5.9 e 5.10, e não dependem da energia do laser usada no experimento. Este processo difere das bandas induzidas por desordem D e D' cuja frequência aumenta com o aumento da energia do laser usada, ou seja, são dispersivas [63, 64]. O motivo dessa diferença está no espalhamento elástico dos elétrons pelo potencial estático da rede. No caso das bandas induzidas por desordem, os elétrons são espalhados por potenciais gerados pelos defeitos que são localizados

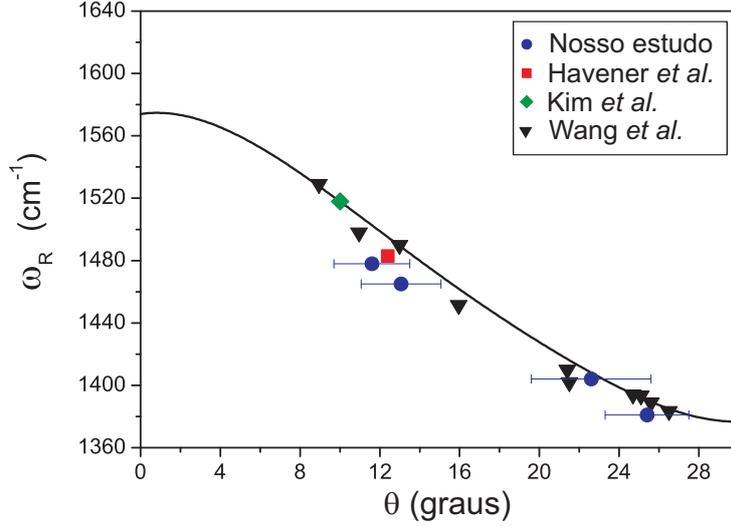


Figura 5.6: Gráfico de ω_R em função de θ . Quando $\theta = 30^\circ$ corresponde a frequência de fônons TO no ponto K da PZB. Os dados experimentais $\omega_R = 1464, 1478, 1400, 1381 \text{ cm}^{-1}$ foram obtidos do espectro Raman para tBLG com $\theta = 11, 13, 23, 27^\circ$, respectivamente. A barra de erro em torno de 2° indica a incerteza na medida de θ . Os demais pontos são dados experimentais das ref. [12, 30, 45].

no espaço real (defeito pode ser do tipo vacância de dimensão zero [17, 18, 65] ou bordas unidimensionais [66–70]). Os defeitos de dimensão zero são completamente deslocalizados no espaço recíproco, o que permite a transferência de momentum de qualquer magnitude ao longo de uma direção arbitrária. Já defeitos unidimensionais transferem momentum ao longo da direção perpendicular à borda. Nos dois casos devido à simetria da dispersão eletrônica do grafeno, a condição de ressonância das bandas induzidas por desordem é sempre satisfeita para qualquer linha de laser usada no experimento.

A magnitude do vetor de onda do fônon assume o valor necessário para conectar dois estados eletrônicos os quais são determinados por E_L . Os ramos de fônons LO e TO são dispersivos próximos aos pontos Γ e K , respectivamente. Sendo assim, as frequências das bandas D e D' são dependentes da energia de laser usada na excitação [19, 63, 64, 71]. Portanto, no caso das bandas R e R' os vetores de onda rotacionais \mathbf{Q} e \mathbf{Q}' são originados pela super-rede e não podem ser relacionados a defeitos na estrutura.

Para provar experimentalmente nosso modelo, nós construímos super-redes de

grafeno usando a metodologia descrita no Capítulo 4. Primeiro, vamos sondar uma super-rede com ângulo de rotação θ pequeno, onde o processo intravale que origina a banda R' possa ser observado, veja a Fig. 5.5. A Figura 5.7(a) mostra uma imagem de AFM da amostra de grafeno dobrada. O ângulo de rotação θ é determinado como sendo duas vezes a angulação relativa entre orientação cristalográfica *zig-zag* e a linha de dobra (ver seção 4.2). O ângulo $\theta = 6 \pm 2^\circ$ foi determinado usando medidas de AFM com alta resolução [72]. A Figura 5.7(b) mostra os espectros Raman do tBLG usando quatro energias de excitação laser $E_L = 1,96$ eV (633 nm), 2,33 eV (532 nm), 2,41 eV (514 nm) e 2,54 eV (488 nm). A banda de primeira ordem G em ~ 1584 cm^{-1} e o pico R' centrado em ~ 1625 cm^{-1} são observados. A frequência da banda R' não muda com a energia do laser.

A Figura 5.7(c) mostra imagem de microscopia Raman confocal obtida da região mostrada em (a), a escala de cor mostra a intensidade da banda G , detectada apenas na região contendo o grafeno. A intensidade da banda G na região dobrada é aproximadamente o dobro do grafeno como esperado. Isso acontece porque a intensidade da banda G aumenta linearmente com o aumento do número de camadas, em sistema de até quatro folhas de grafeno [73]. A Figura 5.7(d) apresenta o mapa de intensidade Raman para o pico centrado em ~ 1625 cm^{-1} . A imagem mostra que esse pico só pode ser observado quando o foco do laser está sobre a região dobrada. Esse procedimento foi repetido e os dados de frequência da banda R' podem ser observados na Fig. 5.4.

A banda $R' = 1625$ cm^{-1} apresenta uma excelente concordância com as previsões teóricas (linha pontilhada) apresentadas na Fig. 5.4. Este pico não é uma assinatura da banda induzida por desordem D' porque não dispersa, diferentemente do caso da banda D' em que há uma dispersão de ~ 10 cm^{-1}/eV na região do visível [63, 64]. A ausência da banda $D = 1350$ cm^{-1} no espectro evidencia a baixa densidade de defeitos na amostra [18, 46, 65]. Portanto, as observações experimentais descritas acima são consistentes com mecanismo de espalhamento duplo ressonante intervale, previsto na Figura 5.4.

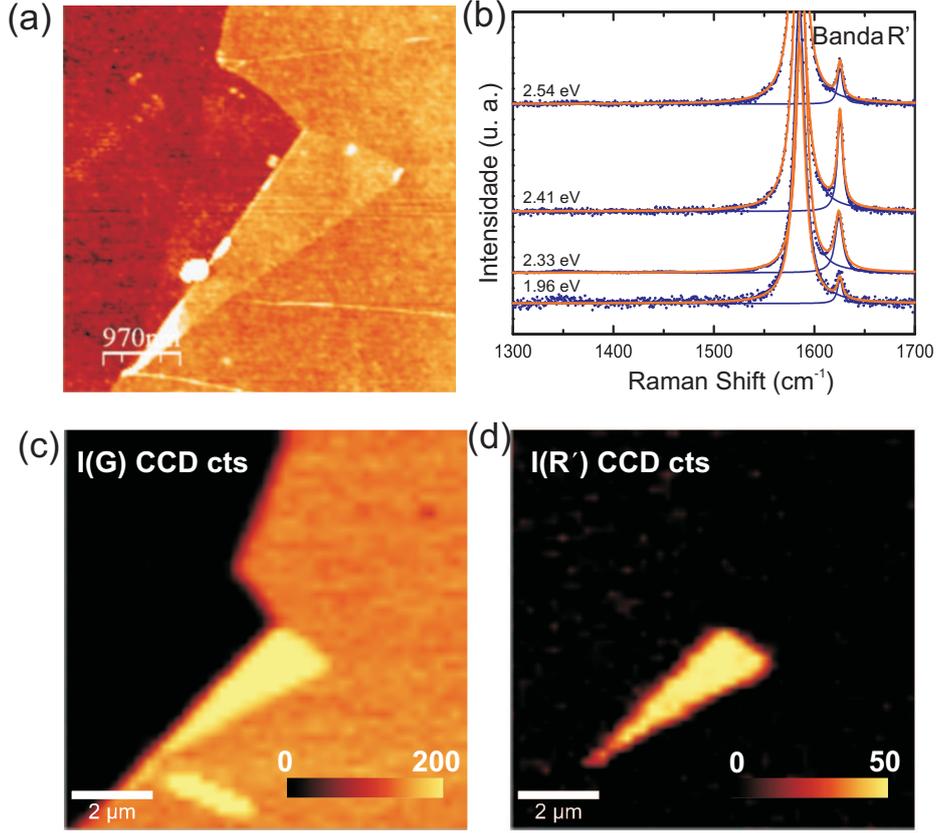


Figura 5.7: (a) Imagem de AFM do grafeno dobrado. O ângulo de rotação $\theta = 6 \pm 2^\circ$ foi determinado por AFM de alta resolução. (b) Espectros Raman do tBLG apresentado em (a), usando quatro energias de excitação laser $E_L = 1,96$ eV, $2,33$ eV, $2,41$ eV e $2,54$ eV. A banda de primeira ordem G em ~ 1584 cm^{-1} e o pico R' centrado em ~ 1625 cm^{-1} são observados. (c) Mapa Raman confocal obtido da região mostrada em (a). A escala de cor mostra a intensidade da banda G . (d) Mapa de intensidade Raman para o pico R' centrado em ~ 1625 cm^{-1} . A imagem mostra que este pico só pode ser observado quando o foco do laser está sobre a região dobrada.

Nós produzimos uma super-rede de grafeno com um ângulo de rotação grande $\theta \rightarrow 30^\circ$, Fig. 5.8(a). Esperamos observar o pico R originado pelo espalhamento intervale com frequência menor do que a frequência da banda G . Neste caso, usando AFM de alta resolução, identificamos $\theta = 27 \pm 3^\circ$, e foi observado um novo pico com frequência $\omega_R = 1381$ cm^{-1} [veja a Figura 5.8(b)], que pode ser visto somente na região dobrada [veja a Figura 5.8(d)]. A frequência deste modo R está em excelente acordo com as previsões teóricas mostradas na Figura 5.6. Já que a banda R é quase noventa vezes mais fraca do que a banda G e a sua frequência não muda para as três energias de excitação laser $E_L = 2,41$ eV (\star), $2,54$ eV (\triangle) e $2,71$ eV (\square) usadas.

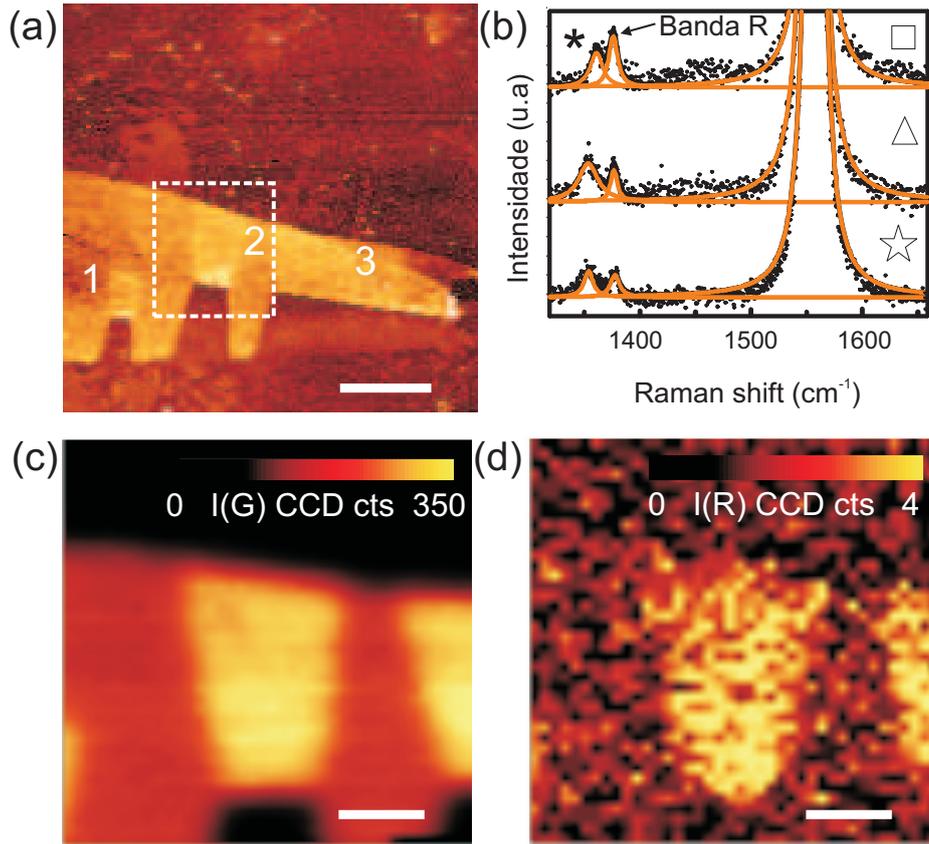


Figura 5.8: (a) Imagem de AFM do grafeno dobrado. O ângulo de rotação $\theta = 27 \pm 3^\circ$ foi determinado por AFM de alta resolução. A barra de escala é $3 \mu\text{m}$ (b) Espectros Raman do tBLG apresentado em (a), usando três energias de excitação laser $E_L = 2,41 \text{ eV}$ (\star), $2,54 \text{ eV}$ (\triangle) e $2,71 \text{ eV}$ (\square). O pico R centrado em $\sim 1381 \text{ cm}^{-1}$ é observado. (c) Mapa Raman confocal obtido da região mostrada em (a). A escala de cor mostra a intensidade da banda G . (d) Mapa de intensidade Raman para o pico centrado em $\sim 1381 \text{ cm}^{-1}$. A imagem mostra que esse pico é cem vezes mais fraco do que a banda G e só pode ser observado quando o foco do laser está sobre a região dobrada. As barras de escala das imagens (c) e (d) correspondem a $1 \mu\text{m}$.

O pico (\star) a esquerda da banda R é chamado de banda D -like e será estudado no próximo capítulo.

Medimos outras três amostras com bandas R diferentes geradas por estruturas dobradas, veja na Fig. 5.6. Em todas as amostras o ângulo de rotação foi determinado por AFM de alta resolução e mostram um excelente acordo com as previsões teóricas. Portanto, o ângulo de rotação deve possuir assinatura Raman segundo nossa teoria. O modelo desenvolvido aqui foi comparado com valores experimentais de frequências ($1300\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$) de amostras bicamadas crescidas por

CVD [12, 30, 45]. Note que os demais dados experimentais mostrados na Figura 5.6 estão em excelente acordo com nossa previsão. Dessa forma concluímos que aqueles picos são originados de processo Raman duplo ressonante intervale.

5.3 Conclusão

A espectroscopia Raman é apresentada como uma ferramenta rápida, simples e não destrutiva para identificar o ângulo de rotação θ de super-redes de grafeno até então limitada à microscopia de varredura por tunelamento. Foi introduzido um modelo detalhado para a determinação da simetria das super-redes por espectroscopia Raman. Nós construímos super-redes de grafeno dobrando uma única camada com a ponta de um microscópio de força atômica. O ângulo de rotação θ foi determinado por AFM de alta resolução. Nossos resultados provam que o *twisted bilayer graphene* possui potenciais estáticos periódicos, originado das interações entre as camadas. Esses potenciais permitem a transferência de momentum para os elétrons excitados por fótons, ocasionando o processo de espalhamento Raman duplo ressonante.

Capítulo 6

Efeitos de ressonância no espectro Raman de super-redes de grafeno

6.1 Introdução

O tBLG apresenta pontos de singularidades na densidade de estados eletrônicos, svH. A diferença de energia entre duas svH (E_{svH}) pode ser ajustada controlando o ângulo de rotação θ entre as camadas [74]. A presença da svH próximo ao nível de Fermi pode gerar propriedades novas e interessantes como supercondutividade ou ferromagnetismo em sistemas bidimensionais [22, 27, 28, 75, 76]. O controle destas singularidades abre perspectiva para engenharia optoeletrônica com base em dispositivos de grafeno. Recentemente, foi reportado em trabalhos teóricos e experimentais a presença da svH na densidade de estados eletrônicos em baixas energias [13, 25, 74] e a diminuição da velocidade de Fermi para baixos ângulos de rotação intercamadas [22]. Ao mesmo tempo, outros estudos demonstraram que essas svH induzem um forte aumento na intensidade da banda G e o máximo ocorre para uma linha de laser específica (E_L^{max}) definida pelo ângulo de rotação θ [12, 29, 30, 77].

Devido à estrutura eletrônica do grafeno ser linear próximo do nível de Fermi, a absorção óptica é sempre ressonante e o espectro Raman apresenta esta característica [14]. Existem dois fortes processos Raman ressonante associados ao espa-

lhamento elétron-fônon:(i) o modo Raman de primeira ordem, relacionado a uma única ressonância, com vetor de onda $q \sim 0$ que ativa a banda G ($\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$); (ii) o modo G' [$\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, para a linha de excitação laser $E_L = 2,41 \text{ eV}$ (514 nm)] originado de um processo triplo ressonante [15, 16]. Neste capítulo será apresentado o efeito de ressonância no espectro Raman de tBLG. As análises levam em conta o efeito de θ e energia de excitação laser E_L na frequência, intensidade e largura nas principais banda Raman: a banda R ativada pela super-rede, a banda G , banda induzida por desordem D , a banda induzida por defeitos de longo alcance D -like e a banda G' ou $2D$.

Este capítulo foi organizado da seguinte forma: a Seção 6.2 que apresenta os resultados e discussões é subdividida em duas sub-seções. Na subseção 6.2.1 será discutido o aumento ressonante da banda G e da banda R induzida pela super-rede, para uma energia de laser específica e a dependência em relação ao ângulo de rotação. A subseção 6.2.2 apresenta um estudo sobre a banda D -like comparando com a banda D e elucida a sua origem. Na subseção 6.2.3, será apresentado o aspecto ressonante da largura a meia altura e frequência relacionados a banda G' . Finalmente, na seção 6.3 as conclusões deste capítulo.

6.2 Resultados e discussões

6.2.1 Intensidade Raman das bandas G e R

A Figura 6.1(a) mostra dois espectros Raman obtidos da mesma amostra. O espectro de cima foi obtido na região dobrada cujo ângulo de rotação $\theta = 13 \pm 3^\circ$ foi determinado por AFM de alta resolução. Já o espectro de baixo foi obtido do grafeno. Embora ambos os espectros tenha sido obtidos nas mesmas condições [tempo de aquisição, potência do laser e $E_L = 2,71 \text{ eV}$ (458 nm)] a banda G da região dobrada é cerca de 60 vezes mais intensa do que a banda G da região do grafeno monocamada. Note a presença da banda $R = 1464 \text{ cm}^{-1}$ obtida do espectro Raman da região dobrada. As Figuras 6.1(b) e (c) mostram as bandas G e R respectiva-

mente do tBLG visto em (a), para seis valores diferentes de $E_L = 1,96$ eV (647 nm), 2,33 eV (532 nm), 2,41 eV (514 nm), 2,54 eV (488 nm), 2,71 eV (458 nm) e 3,81 (325 nm) eV. Esses gráficos mostram claramente que não somente a intensidade da banda G , mais também da R , dependem fortemente de E_L e o máximo ocorre na mesma energia de laser. As Figuras 6.1(c) e (d) mostram as intensidades normalizadas $I(R)/I(G_{SLG})$ e $I(G)/I(G_{SLG})$, respectivamente, em função de E_L . Os dados representados pelos símbolos ∇ e \blacktriangledown foram obtidos de tBLG com $\theta = 12 \pm 2^\circ$ e $\theta = 13 \pm 3^\circ$ respectivamente. As frequências das bandas R observadas foram $\omega_R = 1464 \text{ cm}^{-1}$ ($\theta = 12^\circ$) e $\omega_R = 1478 \text{ cm}^{-1}$ ($\theta = 13^\circ$), respectivamente. O aumento da banda G pode ser descrito por uma perturbação dependente do tempo de terceira ordem, discutido na subseção 3.2.2. A contribuição principal para intensidade vem da transição ressonante entre E_L e a separação entre duas svH na densidade de estados do tBLG ou seja: $E_L = E_{svH}$. Portanto, o perfil ressonante da intensidade para banda G normalizada [Fig. 6.1(d)] pode ser calculado por:

$$\frac{I(G)}{I(G_{SLG})} = \left| \frac{M}{(E_L - E_{svH} - i\gamma)(E_L - E_{svH} - \hbar\omega_G - i\gamma)} \right|^2, \quad (6.1)$$

onde $\hbar\omega_G$ é a energia do fônon G , M é uma constante que representa o produto dos elementos de matriz das interações elétron-fóton e elétron-fônon, γ é a largura da janela de ressonância que representa a incerteza da vida média do estado excitado.

As linhas sólidas e pontilhadas na Fig. 6.1(d) são funções descritas pela eq. 6.1, onde os parâmetros E_{svH} , M e γ foram obtidos usando o método dos mínimos quadrados. Nós encontramos $E_{svH} = 2,68$ e $2,79$ eV, $M = 0,105$ e $0,18$, para as amostras com ângulo $\theta = 12^\circ$ e $\theta = 13^\circ$, respectivamente. Encontramos $\gamma = 0,12$ eV devido à quantidade limitada de linhas de excitação laser que podemos acessar. O fator γ opera no denominador da eq. 6.1 e em princípio ele pode ser diferente para as duas amostras [14]. Contudo, consideramos o mesmo valor de γ devido à nossa precisão experimental limitada. A intensidade da banda R é descrita como uma perturbação dependente do tempo de terceira ordem sendo que esse processo envolve a interação entre o elétron excitado por um fóton (com vetor de onda \mathbf{k}) e

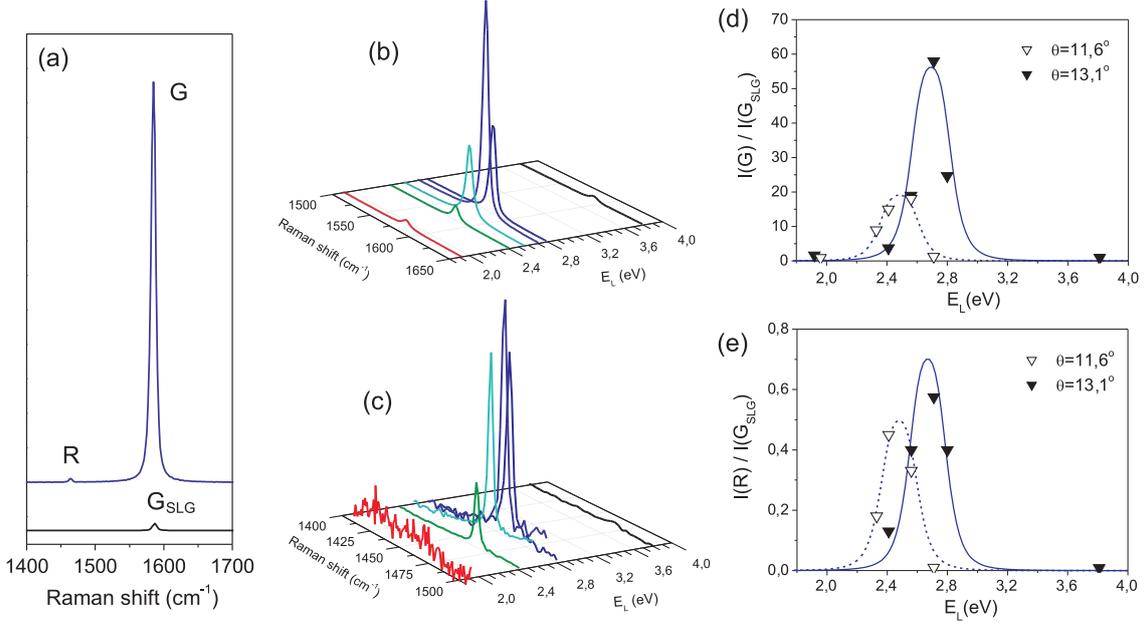


Figura 6.1: (a) Espectros Raman obtidos da região dobrada com $\theta = 13 \pm 3^\circ$, medido por AFM de alta resolução. O espectro superior (inferior) foi obtido na área dobrada (sem dobrar). As figuras (b) e (c) são espectros Raman das bandas G e R do mesmo tBLG mostrado em (a) para seis valores de E_L . Os painéis (d) e (e) mostram as intensidades normalizadas das bandas G e R respectivamente, em função de E_L . Os dados representados por ∇ e \blacktriangledown foram obtidos de tBLG com $\theta = 12 \pm 2^\circ$ e $\theta = 13 \pm 3^\circ$, respectivamente. As linhas dos gráficos são descritas pelas equações 6.1 e 6.2.

o potencial periódico da super-rede (relacionado com o vetor de onda \mathbf{q}) [77]. Nesse caso, a intensidade normalizada da banda R é dada por:

$$\frac{I(R)}{I(G_{SLG})} = \left| \frac{M'}{(E_L - E_{svH} - i\gamma)[E_L - E_{eh}(k+q) - i\gamma](E_L - E_{svH} - \hbar\omega_G - i\gamma)} \right|^2, \quad (6.2)$$

onde $E_{eh}(k+q)$ é o estado de energia do par elétron-buraco com momentum $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. Para E_L na região do visível, o termo entre colchetes no denominador torna-se fraco para o perfil de ressonância porque o termo E_L é maior do que E_{eh} . Esse termo torna-se importante para energias de excitação na região do UV porque possibilita equiparar as variáveis E_L e E_{eh} originando a condição de duplo ressonância discutida no capítulo 5. Entretanto, o perfil de ressonância da banda R medido aqui está na região do visível, e esse termo foi desconsiderado para o ajuste dos dados experi-

mentais. A Fig. 6.1(e) mostra o perfil de ressonância e os ajustes (linhas cheia e pontilhada) para a intensidade normalizada da banda R . Os parâmetros E_{svH} e γ foram os mesmos obtidos para os dados da banda G . Encontramos $M = 0,016$ e $0,019$ para as amostras com ângulo $\theta = 12^\circ$ e $\theta = 13^\circ$, respectivamente.

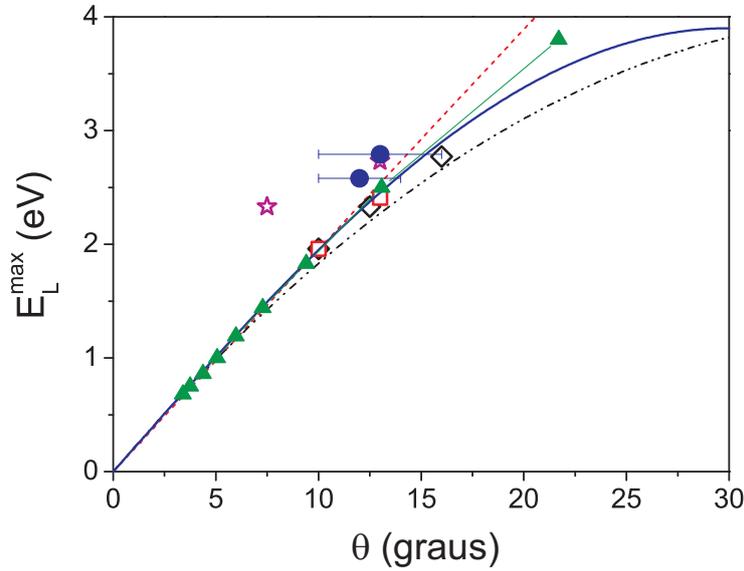


Figura 6.2: O gráfico mostra um sumário com os dados da literatura, para energia de excitação do laser que ativa o aumento máximo da intensidade de banda G $E_{max} = E_{svH}$ em função de θ . As linhas pontilhadas são os modelos propostos nas ref.[12] e [30]. Os triângulos sólidos foram calculados em [77]. A linha cheia é o nosso resultado teórico e os círculos com as barras de erro foram obtidos dos resultados experimentais mostrados na Fig. 6.1.

A Figura 6.2 apresenta um sumário dos dados experimentais da literatura (símbolos abertos) e resultados teóricos para o aumento da banda G em tBLG. O gráfico mostra a energia de excitação do laser (E_L^{\max}) que ativa o aumento máximo da intensidade de banda G em função do ângulo de rotação θ . Os círculos foram obtidos dos parâmetros de ajuste dos dados experimentais da Fig. 6.1. As linhas pontilhadas são os modelos propostos nas ref.[12] (vermelho) e [30] (preto). Os triângulos sólidos foram calculados em [77]. Enquanto a referência [29] propõe um mecanismo de duplo ressonância envolvendo transições paralelas entre camadas, a referência [12] propôs que o aumento da banda G está relacionado a uma transição eletrônica entre duas svH. O modelo apresentado na referência [30] é baseado em uma transição eletrônica entre duas bandas paralelas que dão origem às singularida-

des na DOS. De acordo com os autores, o processo Raman originado desta transição de bandas paralelas é coerente com os dados de intensidade Raman. A referência [77] calculou a intensidade Raman ressonante da banda em tBLG considerando os elementos de matriz para os acoplamentos elétron-fóton e elétron-fônon, em que os autores observaram a ocorrência de picos na DOS próximos do ponto M da PZB.

Foi calculada a estrutura eletrônica do tBLG usando o formalismo DFT (ver Figura 2.8 da subseção 2.2.1) e então foi analisado o espectro de absorção óptica usando a transição entre os estados de valência e condução (leia a descrição detalhada na seção 2.2.1). Os valores para a energia de transição ressonante E_L^{max} em função de θ calculados por DFT são vistos na Fig. 6.2 (linha cheia) e os dados podem ser ajustados pela função:

$$E_L^{max} = E_0 |\sin(3\theta)|, \quad (6.3)$$

onde $E_0 = 3,9$ eV. O máximo para absorção de energia ocorre para $\theta = 30^\circ$ justamente onde os dois pontos de Dirac estão mais afastados.

As equações 6.1 e 6.2 são aproximações de primeira ordem sendo que o cálculo completo deve incluir todos os estados intermediários em vez de apenas um estado na svH. Entretanto, o efeito de considerar todos os estados intermediários deverá alargar o perfil de ressonância, fato que não é observado no procedimento de ajuste. Assim, as eq. 6.1 e 6.2 podem ser usadas como uma primeira aproximação bastante confiável.

6.2.2 Banda D-like

A Figura 6.3 mostra os espectros Raman de três tBLG com $\theta = 8^\circ, 20^\circ$ e 27° , obtidos usando $E_L = 2,41$ eV. O espectro de cima foi obtido de um grafeno monocamada bombardeado com íons de Ar^+ . O bombardeamento de íons gera defeitos pontuais na amostra e ativa a banda D induzida por desordem com frequência de 1350 cm^{-1} para $E_L = 2,41$ eV. O valor da razão entre a intensidade da banda D e G $[I(D)/I(G) = 0,5]$ indica uma densidade de defeitos de aproximadamente $n_D \simeq 1,2 \times 10^{11}$

cm^{-2} [17, 18]. A banda D é observada também no espectro do tBLG com $\theta = 27^\circ$ [ver Fig. 6.1(e) e Fig. 6.3], contudo essas amostras não possuem quantidades consideráveis de defeitos estruturais, indicado por espectros Raman das regiões vizinhas que não foram dobradas (não mostrado aqui). Portanto, a observação da banda D -like é associada a existência de potenciais estáticos na rede, como foi descrito no capítulo 5. Note na Fig. 6.3 que o espectro Raman do tBLG com $\theta = 20^\circ$ apresenta uma banda D -like fraca e para o tBLG com $\theta = 8^\circ$ é quase indetectável. A banda D oriunda de defeitos (apresentada no espectro Raman obtido do grafeno bombardeado com íons de Ar^+) não foi observada no espectro Raman do tBLG com $\theta = 27^\circ$, e para provar que a banda D -like é oriunda do tBLG nós realizamos medidas de microscopia Raman confocal.

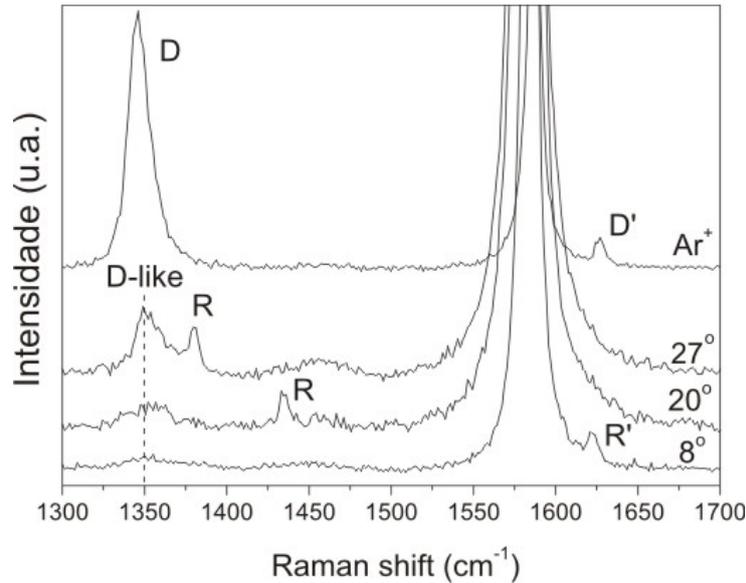


Figura 6.3: Espectros Raman de três tBLG com $\theta = 8^\circ$, 20° e 27° . O espectro de cima foi obtido de um grafeno monocamada bombardeado com íons de Ar^+ . Todos os dados foram obtidos nas mesmas condições e $E_L = 2,41$ eV.

A Figura 6.4(a) mostra imagem topográfica de um tBLG obtida pela metodologia descrita na seção 4.1. As Fig. 6.4(b) e (c) mostram mapas da intensidade Raman das bandas G e D respectivamente, obtidos do tBLG em Fig. 6.4(a). A intensidade da banda G é duas vezes maior na região dobrada. No mapa da banda D [Fig. 6.4(c)], a intensidade é mais forte nas bordas do tBLG e não nula na área interna, a banda D -like apresenta uma distribuição homogênea de intensidade na região dentro do tBLG.

Isso é claramente observado no perfil de intensidade mostrado em Fig. 6.4(d), obtido ao longo da linha pontilhada vista em Fig. 6.4(c). (e) Espectros Raman retirados das regiões marcadas em (c). Região do grafeno (*), borda do tBLG (\square) e a área interna do tBLG (\circ), a banda que aparece em torno de 1450 cm^{-1} é referente ao substrato. A banda R centrada em 1381 cm^{-1} indica um ângulo de rotação $\theta = 27^\circ$. Os dados mostrados neste painel comprovam indubitavelmente que a banda D -like é ativada apenas na região do tBLG e não pode ser atribuída a defeitos de borda.

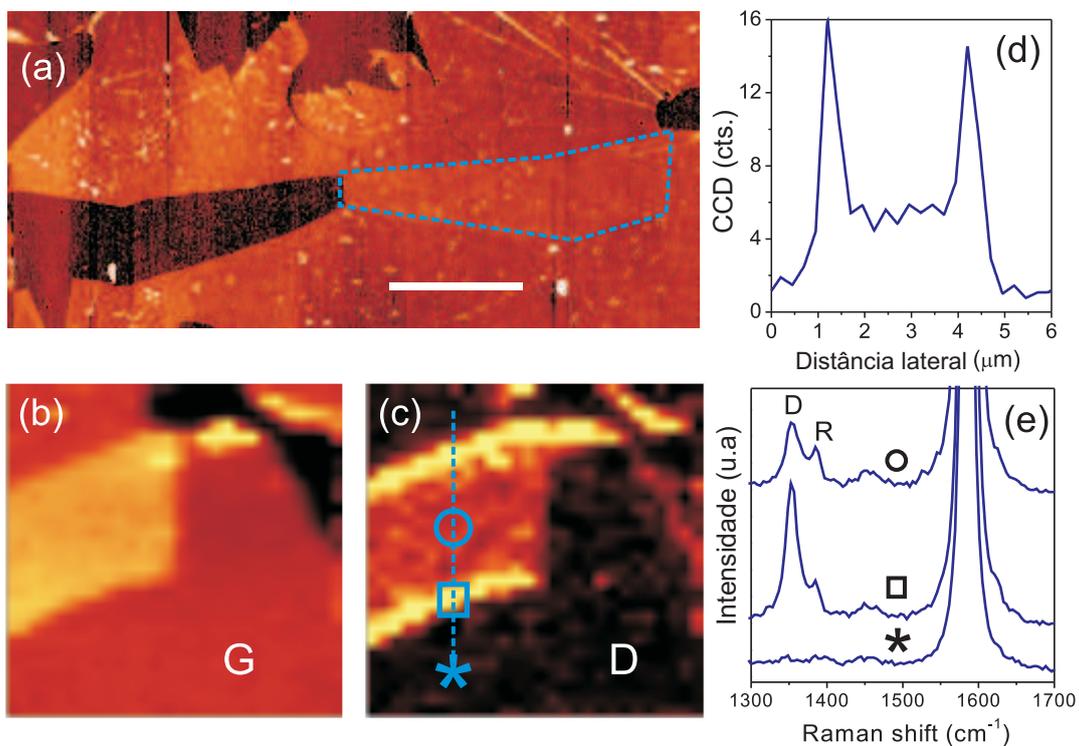


Figura 6.4: (a) Imagem topográfica do grafeno, a região pontilhada indica o tBLG dobrado. A barra de escala é $5\ \mu\text{m}$. (b) e (c) Mapa da intensidade Raman das bandas G e D respectivamente, obtidos do tBLG em (a). Em ambos os casos a imagem tem o tamanho lateral de $7\ \mu\text{m}$. (d) Perfil de intensidade da banda D obtido da linha pontilhada em (c). (e) Espectros Raman retirados das regiões marcadas em (c). Região do grafeno (*), borda do tBLG (\square) e a área interna do tBLG (\circ). A banda R centrada em 1381 cm^{-1} indica um ângulo de rotação $\theta = 27^\circ$. Todos os dados Raman obtidos foram adquiridos usando a polarização do laser paralela à borda do tBLG.

A Figura 6.5(a) mostra quatro espectros Raman de um tBLG com $\theta = 27^\circ$ (o mesmo mostrado na Fig. 6.4), obtidos para as energias de excitação laser $E_L = 1,92$

eV; 2,41 eV; 2,71 eV e 3,81 eV. Nós estudamos também grafeno bombardeado com íons de Ar^+ , com densidade de defeitos de $n_D \simeq 1,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. A banda em 1450 cm^{-1} observada no espectro em 1,92 eV é referente ao substrato. A Fig. 6.5(b) mostra a frequência (Raman *shift*) das bandas D (da amostra bombardeada), D -like e R (do tBLG com $\theta = 27^\circ$) em função de E_L . As bandas D e D -like apresentam uma comportamento dispersivo similar $\sim 50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, sendo que esse é o valor típico para a dispersão da banda D . Esses dados mostram que a banda D -like é associada aos fônons TO próximos ao ponto K , assim como a banda D , e apresentam o comportamento dispersivo para a frequência.

A banda R não é dispersiva porque o vetor de onda \mathbf{q}_R do fônon TO criado no processo Raman (considerando o processo Stokes) é unicamente determinado pelo vetor \mathbf{q} da super-rede, sendo $\mathbf{q}_R = -\mathbf{q}$, como foi discutido no cap. 5. A Figura 6.5(c) mostra a intensidade normalizada [intensidade dividida por $I(G_{SLG})$] das bandas D (da amostra bombardeada), D -like e R em função de E_L . A intensidade relativa $I(R)/I(G_{SLG})$ aumenta linearmente com o aumento de E_L , consistente com o modelo ressonante visto na eq. 6.2. A razão entre as bandas D e G , obtida da amostra bombardeada, segue a relação bem conhecida $I(D)/I(G_{SLG}) \propto E_L^4$, linha pontilhada na Fig. 6.5(c). Por outro lado, a relação $I(D\text{-like})/I(G_{SLG})$ segue uma tendência diferente, com máximo em aproximadamente 2,41 eV e não detectável em 3,81 eV. Esses resultados nos guia para um modelo que possa explicar o comportamento da banda D -like baseado nos efeitos de dupla ressonância e da super-rede.

A Figura 6.6(a) mostra o diagrama da PZB do grafeno para o processo de espalhamento que dá origem à banda D -like. Um fóton de energia E_L é absorvido pelo grafeno gerando um par elétron-buraco, o elétron excitado pelo fóton possui vetor de onda \mathbf{k}_0 , com energia próximo ao ponto K no raio $k_L = E_L/2\hbar v_F$ [veja na Fig. 6.6(a)], onde v_F é a velocidade de Fermi no grafeno ($\sim 10^6 \text{ m/s}$). O elétron excitado pelo fóton é inelasticamente espalhado do estado excitado π^* com energia $\epsilon(\mathbf{k}_0) = E_L/2$ para outro estado π^* (para o outro ponto K') com energia $\epsilon(\mathbf{k}_0 + \mathbf{q}_{TO}) = E_L/2 - \hbar\omega_D$ por um fônon com vetor de onda $-\mathbf{q}_{TO}$ e frequência ω_D , como mos-

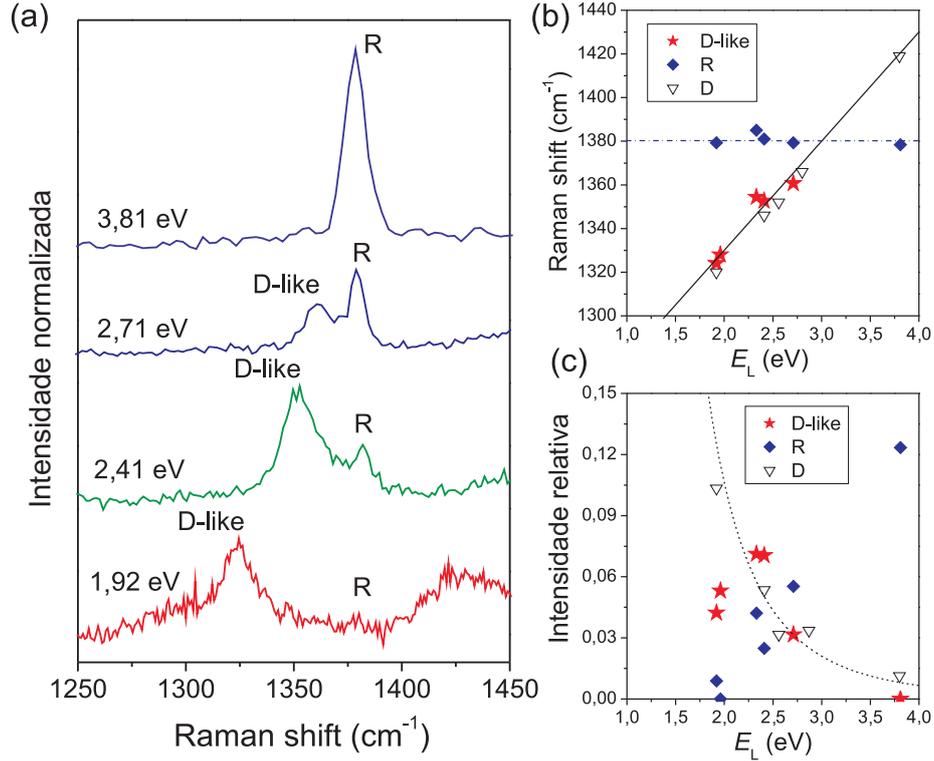


Figura 6.5: (a) Espectros Raman de um tBLG com $\theta = 27^\circ$ (o mesmo mostrado na Fig.6.4), obtidos para quatro energias de excitação laser $E_L = 1,92$ eV, $2,41$ eV, $2,71$ eV e $3,81$ eV. Todos os espectros foram normalizados pela intensidade da banda G do grafeno (G_{SLG}) na região não dobrada. (b) Frequência (Raman shift) das bandas D -like (estrela), e R (diamante) para $E_L = 1,92$; $1,96$; $2,41$; $2,71$ e $3,81$ eV. A linha sólida é o ajuste linear $\omega(D\text{-like}) = 1230 \text{ cm}^{-1} + 50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, onde $\omega(D\text{-like})$ é a frequência da banda D -like. Os triângulos abertos mostram a frequência da banda D obtida do grafeno bombardeado com íons de Ar^+ para $E_L = 1,92$; $2,41$; $2,54$; $2,80$ e $3,81$ eV. (c) Intensidade normalizada [intensidade dividida por $I(G_{SLG})$] das bandas D -like (estrela) e R (diamante) para $E_L = 1,92$; $1,96$; $2,33$; $2,41$; $2,71$ e $3,81$ eV. Os triângulos abertos mostram a razão $I(D)/I(G)$ (dividido por dez para melhor visualização) obtida do grafeno bombardeado com íons de Ar^+ $n_D \simeq 1,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, para $E_L = 1,96$; $2,33$; $2,41$; $2,71$ e $3,81$ eV, a linha pontilhada no gráfico é $I(D)/I(G) = nD/[(7,3 \times 10^9)E_L^4]$

trado na Fig. 6.6(a). Nós estamos considerando o processo de espalhamento *inner* (conectando dois estados eletrônicos π^* ao longo da direção $K - K'$) que de acordo com cálculos teóricos recentes, deve dominar o processo duplo ressonante [16]. Considerando que $\hbar\omega_D$ é uma ordem de magnitude menor do que E_L (para energia na faixa do visível), o vetor de onda \mathbf{q}_{TO} necessário para satisfazer a condição ressonante para a transição entre esses dois estados intermediários, pode ser aproximada por:

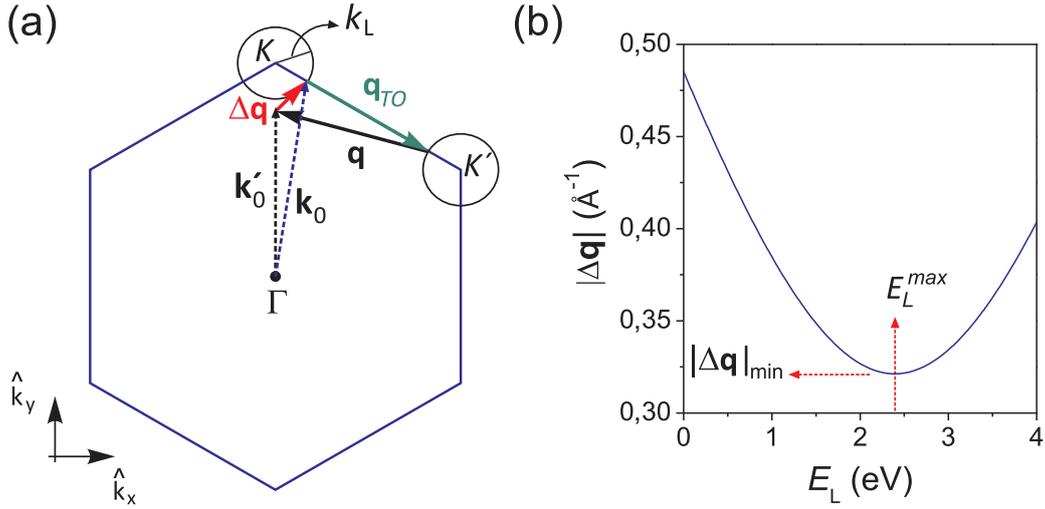


Figura 6.6: (a) PZB do grafeno com o esquema do processo de espalhamento que origina a banda D -like. (b) Módulo de $\Delta\mathbf{q}$ (calculado pela eq. 6.6) em função da energia de excitação laser E_L .

$$\mathbf{q}_{TO} \simeq \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} - \sqrt{3} \frac{E_L}{2\hbar v_F} \right) \hat{\mathbf{k}}_x + \left(\frac{E_L}{2\hbar v_F} - \frac{2\pi}{3a} \right) \hat{\mathbf{k}}_y, \quad (6.4)$$

onde $a = 2.46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede do grafeno, $\hat{\mathbf{k}}_x$ e $\hat{\mathbf{k}}_y$ são os vetores de onda unitários definidos na Fig. 6.6(a). Em sequência, o elétron deve recombinar com um buraco e o processo de espalhamento termina com a emissão de um fóton com energia $E_L - \hbar\omega_D$. Portanto, a conservação de momentum é somente satisfeita se o elétron é espalhado de volta para o estado inicial com vetor de onda \mathbf{k}_0 próximo ao ponto K . No caso do processo de duplo ressonância que origina a banda D induzida por desordem, o elétron é elasticamente espalhado por um defeito na rede que promove o momentum extra necessário. Para a banda D -like em tBLG, o momentum adicional é parcialmente provido pelo potencial periódico da super-rede com a componente de Fourier do vetor de onda \mathbf{q} , que é relacionado ao ângulo de rotação θ dado por:

$$\mathbf{q}_{TO}(\theta) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \left\{ \left[-(1 - \cos \theta) - \sqrt{3} \sin \theta \right] \hat{\mathbf{k}}_x + \left[-\sqrt{3} (1 - \cos \theta) + \sin \theta \right] \hat{\mathbf{k}}_y \right\} \quad (6.5)$$

Contudo, como é mostrado na Fig. 6.6(a), o vetor de onda \mathbf{q} não é capaz de

cumprir plenamente a condição de conservação de momentum para o valor específico de E_L em um processo duplo ressonante *inner*, visto que o elétron não é espalhado de volta para \mathbf{k}_0 , ou seja, o potencial periódico não possui componentes de Fourier, para qualquer θ , com vetor de onda $\mathbf{q} = -\mathbf{q}_{TO}$, que permita o espalhamento do elétron de volta para \mathbf{k}_0 . Portanto, para ativar o processo duplo ressonante *inner* que origina a banda *D*-like em tBLG, se faz necessária a presença de defeitos que permitam transferir momentum $\hbar\Delta\mathbf{q}$ que satisfaçam a condição $\Delta\mathbf{q} + \mathbf{q} = -\mathbf{q}_{TO}$.

Recentemente, foi estudado que a intensidade da banda *D* depende fortemente da natureza dos defeitos que promovem a conservação de momentum nos processos de duplo ressonância [16, 78]. Devido à banda *D* ser originada de um processo por espalhamento intervalle, o elétron é espalhado para um estado próximo do ponto K (ou K'), a conservação do momentum é mediada por defeitos localizados no espaço real, como bordas ou vacâncias, pelas quais os defeitos de curto alcance permitem transferir momentum com módulo da ordem do tamanho da PZB. Por isso, a banda *D* induzida por desordem está ausente nas regiões que não foram dobradas (veja Fig. 6.4). Por outro lado, defeitos deslocalizados como impurezas de Coulomb, intercalantes ou tensão, possuem componentes de Fourier com vetores de onda relativamente pequenos no espaço recíproco perto do ponto Γ [16, 78]. Considerando o vetor da super-rede \mathbf{q} , veja na Fig. 6.6(a), o espalhamento da banda *D*-like requer somente esses tipos de defeitos, os quais podem prover uma pequena e relativa transferência de momentum. Portanto, a banda *D*-like é gerada pela presença inevitável de defeitos de longo alcance, como impurezas de Coulomb na superfície do tBLG [79, 80], intercalantes [81], ou por tensão induzida durante a formação da super-rede [82, 83], assumindo uma vasta distribuição para os potenciais defeitos, que causam a banda *D*-like. Vale ressaltar, que esses defeitos deslocalizados ativam a conservação de momentum necessária para o processo Raman duplo ressonante, então a intensidade da banda *D*-like deve aumentar enquanto $\Delta\mathbf{q}$ diminui. Assim, calculamos o vetor de onda $\Delta\mathbf{q}$ considerando as eq. 6.4 e 6.5:

$$\Delta\mathbf{q} = \left(\sqrt{3} \frac{E_L}{2\hbar v_F} - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \cos \theta + -\frac{2\pi}{a} \sin \theta \right) \hat{\mathbf{k}}_x + \left(\frac{8\pi}{3a} - \frac{E_L}{2\hbar v_F} - \frac{2\pi}{a} \cos \theta - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \sin \theta \right) \hat{\mathbf{k}}_y \quad (6.6)$$

A Figura 6.6(b) mostra o módulo de $\Delta\mathbf{q}$ (calculado na eq. 6.6) em função da energia de excitação laser E_L para $\theta = 27^\circ$. Note que $|\Delta\mathbf{q}|$ possui um mínimo em $E_L^{max} \simeq 2,4$ eV. De acordo com os dados experimentais mostrados na Fig. 6.5(b), a intensidade normalizada da banda D -like revela um máximo para $E_L^{max} = 2,41$ eV, indicando assim, que de fato a banda D -like exibe um máximo relativo de intensidade para o mínimo de $|\Delta\mathbf{q}|$.

6.2.3 A banda de dois fônons G' em tBLG

A banda G' ($2D$) é originada de um processo triplo ressonante envolvendo dois fônons do ramo TO [16]. A Figura 6.7 mostra a banda G' do espectro Raman de tBLG com diferentes ângulos de rotação θ . Todos os espectros foram adquiridos usando $E_L = 2,41$ eV. Para pequenos ângulos ($\theta < 7^\circ$), a banda G' exibe uma forma assimétrica ou composta por vários picos. Para $\theta > 7^\circ$, a banda G' muda para um único pico Lorentziano com FWHM ~ 23 cm^{-1} . Esses valores são menores do que a FWHM da banda G' observada no espectro Raman para o grafeno sem dopagem, $\sim 28\text{--}30$ cm^{-1} [79].

A fim de sondar as propriedades de ressonância da banda G' , medimos os espectros Raman de tBLG com $\theta = 5^\circ$; 13° ; 20° e 27° usando seis linhas de excitação laser $E_L = 1,92$ eV; $1,96$ eV; $2,41$ eV; $2,71$ eV; $2,80$ eV e $3,81$ eV. A Figura 6.8(a) mostra a FWHM da banda G' em função de E_L para todas as tBLG. Contudo, exceto para $E_L = 3,81$ eV, G' obtida para o tBLG com $\theta = 5^\circ$ é consideravelmente mais larga do que tBLG com grandes valores de θ . Esse efeito foi recentemente estudado na ref.[12], onde os autores calcularam a dependência do perfil da banda G' em relação a θ e a influência das interações interplanares sobre a estrutura eletrônica do tBLG.

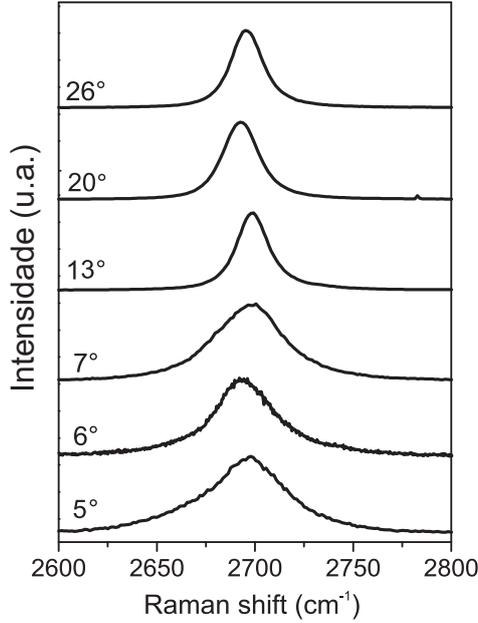


Figura 6.7: Banda G' do espectro Raman em tBLG para diferentes ângulos de rotação. Todos os espectros foram adquiridos usando $E_L = 2,41$ eV.

Curiosamente, a dispersão de fônons TO não é consideravelmente afetada por essas interações. Essas conclusões vêm da Fig. 6.8(b), no qual mostra a frequência da banda G' ($\omega_{G'}$) em função de E_L para diferentes valores de θ . Todas as amostras medidas aqui apresentam a mesma dispersão de aproximadamente ~ 94 cm^{-1}/eV , que é similar ao obtido para o grafeno sem dopagem. A influência de interações interplanares são pequenas e localizadas perto de 2,80 eV. Efeito similar foi observado em nanotubos de carbono parede única, discutido na ref. [84].

6.3 Conclusão

Este capítulo explora os efeitos de ressonância sobre o espectro Raman de *twisted bilayer graphene*, considerando a influência da energia do laser incidente E_L sobre a frequência, largura e intensidade dos principais processos Raman. Os tBLG usados neste capítulo foram produzidos dobrando folhas de grafeno utilizando uma ponta de AFM. A banda R induzida por rotação apresenta o mesmo aumento ressonante observado para banda G [12, 29, 30]. Nossos resultados são elucidados por cálculos de primeiros princípios via DFT do espectro de absorção óptica, sumarizado pela

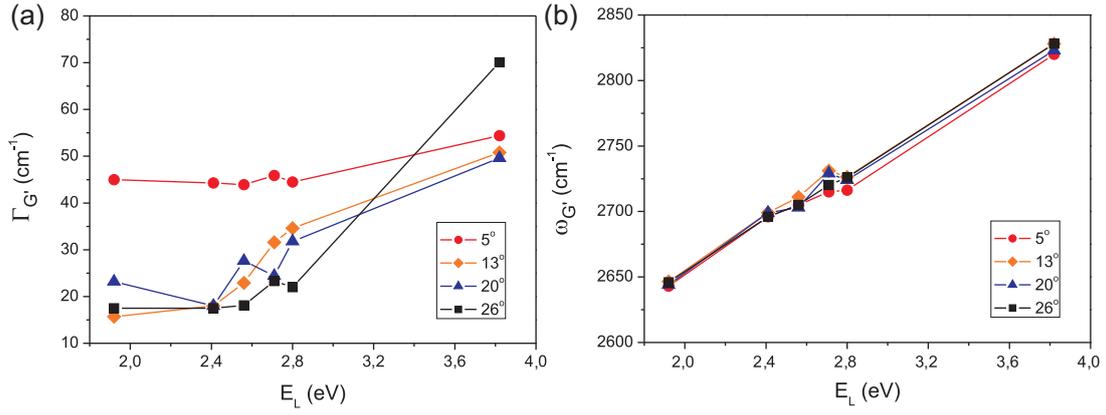


Figura 6.8: (a) FWHM da banda G' em função de E_L para tBLG com diferentes valores de θ . (b) frequência da banda G' em função de E_L para diferentes valores de θ , veja a legenda.

simples relação de energia de transição para o máximo de absorção óptica em função do ângulo de rotação θ [$E_L^{max}(\text{eV}) = 3,9|\sin 3\theta|$]. Nós estudamos a banda D -like no espectro Raman em tBLG. O mapa Raman do tBLG com $\theta = 27^\circ$ mostra que a banda D -like não pode ser atribuída à borda ou a vacâncias. Concluimos que a banda D -like não é ativada pelo mesmo tipo de defeito com curto alcance como a banda D . Contudo, a combinação entre o potencial periódico da super-rede em tBLG com grande ângulo de rotação ($\sim 30^\circ$) e defeitos de longo alcance como impurezas de Coulomb, intercalantes, ou tensão, permite a sua ativação. Portanto, a presença da super-rede propicia o uso da espectroscopia Raman para investigar uma classe de defeitos que outrora não estava acessível. Os aspectos ressonantes relacionados à banda G' foram discutidos, e a dependência da frequência e largura em relação a E_L e θ foi explorada.

Capítulo 7

Modos Raman envolvendo dois fônons em super-redes

7.1 Introdução

No último capítulo nós mostramos a influência das singularidades de van Hove no espectro Raman das super-redes. A forte absorção óptica entre as svH foi relacionada a processos ressonantes associados ao espalhamento elétron-fônon envolvendo modos vibracionais com vetores de onda $\mathbf{q} \sim 0$ (banda G) [12, 29, 30, 34]. A diferença de energia entre as svH pode ser ajustada pelo ângulo de rotação θ , que pode ser útil em aplicações práticas na área de dispositivos fotovoltaicos por exemplo [85].

A espectroscopia Raman vem sendo usada no estudo dos tBLG [10, 11, 44, 45, 86], no capítulo 5 mostramos que os processos duplo ressonantes que originam as bandas R e R' são uma assinatura do ângulo de rotação intercamada. Recentemente [56], estudos teóricos e experimentais mostram a dependência do modo de dois fônons $2D$ ou G' (neste capítulo nós vamos adotar a notação $2D$) com o ângulo de rotação θ . Modos Raman envolvendo dois fônons com vetor de onda $\mathbf{q} \sim 0$ são observados [54] nos processos de espalhamento Raman para grafeno. Entretanto, aqui vamos reportar um estudo sobre os modos que envolvem dois fônons com $\mathbf{q} \sim 0$ mais outros modos com $\mathbf{q} \neq 0$.

Neste capítulo vamos apresentar um estudo sobre a origem da banda $2G$ devido ao processo triplo ressonante envolvendo dois fônons com momentum $\mathbf{q} = 0$. Apresentaremos também as análises dos demais modos de dois fônons incluindo a banda por espalhamento intravale $2D'$, a banda induzida por desordem $D+D'$, a banda de espalhamento intervalle $2D$ e a banda $D+D''$. Mostraremos a análise dos efeitos do ângulo de rotação θ e da energia de excitação laser E_L sobre o espectro do tBLG com $\theta = 16^\circ$ e $\theta = 18^\circ$ comparando com grafeno bombardeado por íons de Ar^+ . A produção e determinação do ângulo de rotação das amostras de tBLG seguiram a metodologia do capítulo 4, já o grafeno bombardeado foi produzindo seguindo a referência [17].

7.2 Resultados e discussões

A Figura 7.1 mostra os espectros Raman obtidos para amostras tBLG com $\theta = 16^\circ$ (*), grafeno bombardeado com íons de Ar^+ (◆) e grafeno sem defeitos (○). Todos os dados foram adquiridos com $E_L = 2,54$ eV (488 nm). Os espectros em vermelho (preto) foram normalizados pela intensidade da banda $2D'$ (G) do grafeno, alguns picos foram multiplicados para melhor visualização (fatores de multiplicação estão representados pelos números dentro da figura). O espectro preto na Fig. 7.1(a) mostra o modo Raman de primeira ordem G em ~ 1585 cm^{-1} aparecendo no espectro das três amostras, a banda induzida por rotação R em ~ 1475 cm^{-1} surge no espectro do tBLG com $\theta = 16^\circ$. O bombardeamento com íons Ar^+ gera a banda induzida por desordem D' ~ 1620 cm^{-1} . Na Fig. 7.1(b) o espectro em preto mostra a banda D induzida por desordem.

Observe que o eixo-x superior em vermelho é duas vezes o eixo-x inferior em preto. Na Fig. 7.1(a) o espectro vermelho mostra a banda $2D'$ centrada em ~ 3250 cm^{-1} aparecendo em todos os espectros e banda induzida por desordem $D+D'$ em ~ 2250 cm^{-1} . Note a divisão da banda $2G$ encontrada no tBLG com $\theta = 16^\circ$, esses picos possuem frequência centrada em 3155 cm^{-1} e 3177 cm^{-1} . A Figura 7.1(b) mostra os modos de dois fônons $2D$ em ~ 2710 cm^{-1} e $D+D''$ centrado em ~ 2450

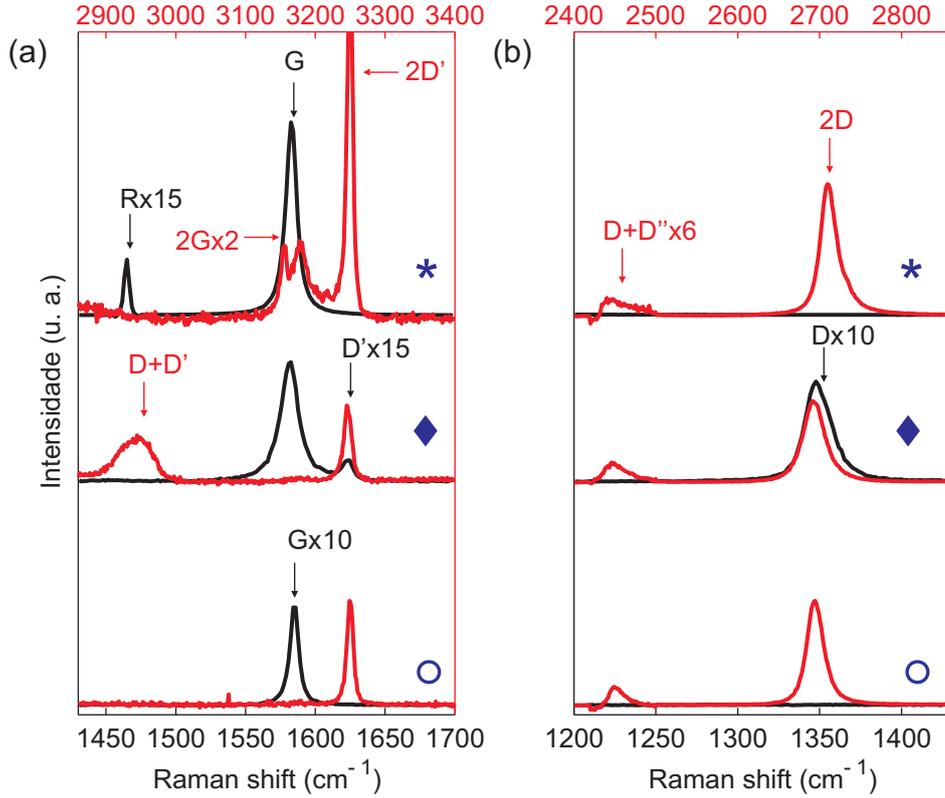


Figura 7.1: (a) Espectros Raman para tBLG com $\theta = 16^\circ$ (*), grafeno bombardeado com íons de Ar^+ (♦) e grafeno sem defeitos (○). Os espectros em preto seguem o eixo inferior com Raman *shift* entre $1425\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. Já os espectros em vermelho seguem o eixo superior com Raman *shift* entre $2850\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$. (b) Espectro para as mesmas amostras de (a), o espectro em preto apresenta um Raman *shift* entre $1200\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$ e os espectros em vermelho com Raman *shift* entre $2400\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$. Todos os dados foram adquiridos com $E_L = 2,54\text{ eV}$, os números no interior da figura indicam que os picos foram multiplicados para melhor visualização.

cm^{-1} aparecendo em todo o espectro vermelho, mais a banda de desordem D em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$.

Na Fig. 7.2 nós estudamos a dependência dos picos $2G$ e $2D'$ com a energia de excitação laser $E_L = 2,80\text{ eV}$ (442 nm), $2,71\text{ eV}$ (457 nm), $2,54\text{ eV}$ (488 nm), $2,41\text{ eV}$ (514 nm) e $1,92\text{ eV}$ (647 nm) para dois tBLG com ângulos de rotação $\theta = 16^\circ$ e $\theta = 18^\circ$, note a banda $2D'$ em todos os espectros e a divisão da banda $2G$. Os espectros foram normalizados pela intensidade da banda $2D'$ e nós multiplicamos alguns espectros para melhor visualização. A Figura 7.2(a) mostra a evolução do espectro Raman do tBLG com $\theta = 16^\circ$, a divisão da banda em $2G$ em $2G_1$ e $2G_2$

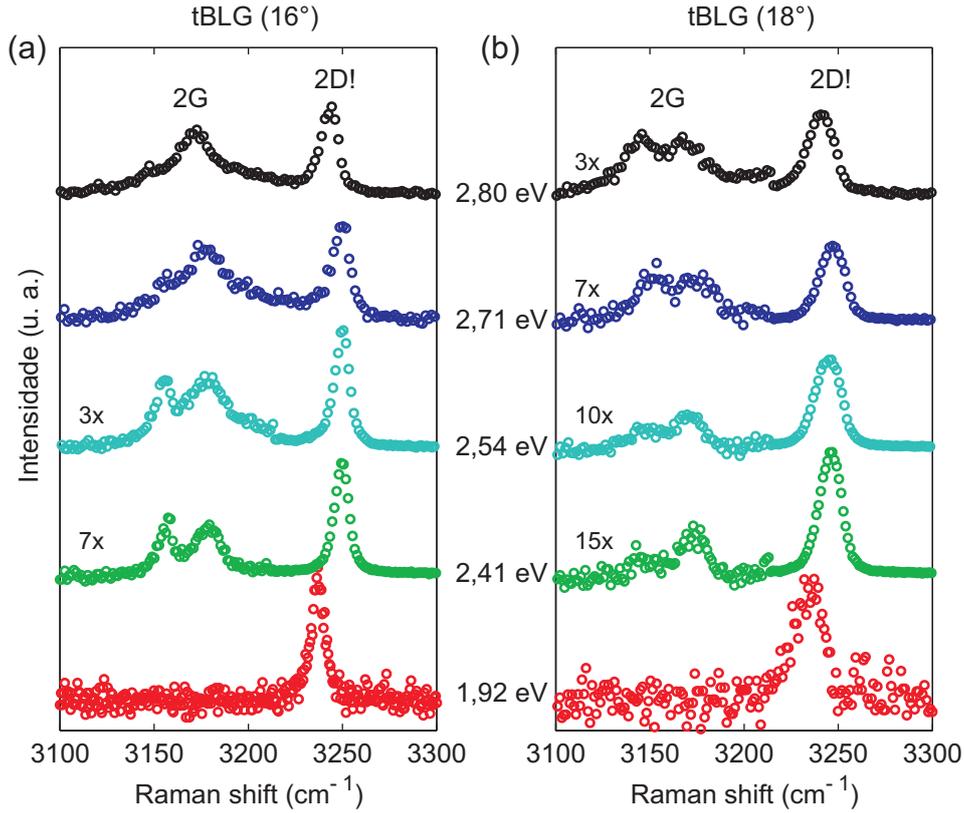


Figura 7.2: (a) Espectros Raman para tBLG com $\theta = 16^\circ$ adquiridos com cinco linhas de excitação laser $E_L = 2,80$ eV; $2,71$ eV; $2,54$ eV; $2,41$ eV e $1,92$ eV. (b) Espectros Raman para tBLG com $\theta = 18^\circ$ adquiridos com cinco linhas de excitação laser mostrada em (a). Todos os espectros foram normalizados pela intensidade da banda $2D'$ em seguida a banda $2G$ de alguns espectros foram multiplicadas pelos números indicados na figura.

aparece para quatro linhas de excitação e está ausente em $1,92$ eV, a frequência média destes picos são 3155 cm^{-1} e 3177 cm^{-1} , respectivamente (veja as linhas pontilhadas em vermelho na Fig. 7.3). A Fig. 7.2(b) mostra tBLG com $\theta = 18^\circ$, a banda $2G$ exhibe dois picos próximos com frequência média de $2G_1 = 3147$ cm^{-1} e $2G_2 = 3172$ cm^{-1} , e novamente está ausente na linha de $1,92$ eV (veja as linhas pontilhadas em preto na Fig. 7.3). A análise da FWHM mostra que $2G_1 > 2G_2$ para o tBLG com $\theta = 16^\circ$ e $2G_1 \simeq 2G_2$ para o tBLG com $\theta = 18^\circ$.

A Fig. 7.3 mostra a dependência da frequência Raman ω para as bandas de dois fônons $2D'$, $2G$, $D+D'$, $2D$ e $D+D''$ em função das linhas de excitação laser $E_L = 1,92$ eV; $2,41$ eV; $2,54$ eV; $2,71$ eV; $2,80$ eV e $3,81$ eV. Nós adquirimos os dados para três amostras tBLG com $\theta = 16^\circ$ (\circ), tBLG com $\theta = 18^\circ$ (\square) e grafeno

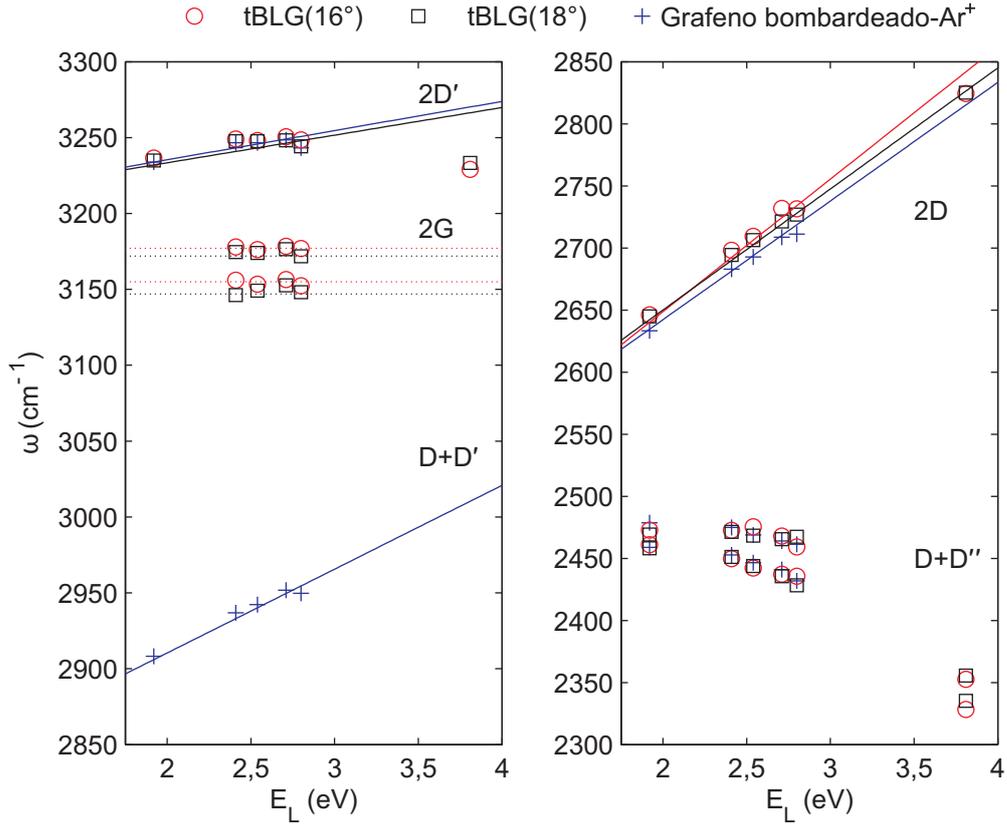


Figura 7.3: Raman Shift ω (cm^{-1}) em função da energia de excitação $E_L = 1,92$ eV; 2,41 eV; 2,54 eV; 2,71 eV; 2,80 eV e 3,81 eV para as amostras \circ tBLG com $\theta = 16^\circ$, \square tBLG com $\theta = 18^\circ$ e $+$ grafeno bombardeado com Ar^+ . Os modos Raman de dois fônons $2D'$, $2G$ e $D+D'$ podem ser observados no gráfico a esquerda enquanto as bandas $2D$ e $D+D''$ são encontradas no gráfico a direita. As linhas solidas são ajustes lineares cujo os coeficientes angulares pode ser observados na tabela 7.1, as linhas pontilhadas são constantes para as frequências das bandas $2G$.

bombardeado com íons de Ar^+ (+). A Figura 7.3 à esquerda mostra as bandas $2D'$, $2G$ e $D+D'$. A constante angular das retas ajustadas foram calculadas na região de energia entre 1,96 eV e 2,80 eV, os valores podem ser observados na tabela 7.1. As bandas $2D'$ apresentam uma dispersão similar entre $18\text{-}19\text{cm}^{-1}/\text{eV}$. Nós calculamos a frequência média das bandas $2G$, comentadas no paragrafo anterior. A banda induzida por desordem $D+D'$ apresenta uma dispersão de $55\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. Já a banda $2D$ que aparece em todas as amostras mostra com comportamento similar entre $107\text{-}96\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. A banda $D+D''$ mostrada na Fig.7.3 apresenta uma comportamento parabólico.

A estrutura de bandas para o tBLG foi calculada usando DFT no capítulo 2,

Tabela 7.1: Dispersão obtida do ajuste linear para as bandas $2D'$, $D+D'$ e $2D$ para as três amostras: tBLG com $\theta = 16^\circ$, tBLG com $\theta = 18^\circ$ e grafeno bombardeado com íons de Ar^+ , mostrados na Fig. 7.3. valores em cm^{-1}/eV .

	Disp($2D'$)	Disp($D+D'$)	Disp($2D$)
tBLG(16°)	18	-	107
tBLG(18°)	18	-	98
Grafeno bombardeado	19	55	96

veja Fig.2.8, partindo destes dados nós desenhamos um diagrama esquemático para estruturas de bandas do tBLG próximo ao ponto M , veja a Figura 7.4. A complexa estrutura mostra a banda de condução π_1^* se dividindo em π_1^{*+} e π_1^{*-} enquanto a banda π_2^* se divide nas bandas π_2^{*+} e π_2^{*-} na direção $M - \Gamma$. Portanto a estrutura de bandas do tBLG é mais complexa do que a do grafeno. Para que um processo de triplo ressonância com vetor de onda $\mathbf{q} = 0$ aconteça é necessário que o fóton incidente e a emissão de dois fônons (caso Stokes) case com estados eletrônicos reais. Transições ópticas entre bandas de diferentes paridades não são permitidas de acordo com as regras de seleção para absorção e emissão da luz [29].

Um processo triplo ressonante acontece se as transições $\pi \rightarrow \pi_2^{*-} \rightarrow \pi_1^{*-}$ seguidas por $\pi_2^{*+} \rightarrow \pi_1^{*+} \rightarrow \pi$ obedecem às seguintes condições: a diferença de energia entre os estados $\pi_2^{*-} \rightarrow \pi_1^{*-}$ e $\pi_1^{*+} \rightarrow \pi$ deve ser igual a 0,196 eV (energia para o fônon G) e a energia de excitação laser E_L case com a transição $\pi \rightarrow \pi_2^{*-}$. Sob estas condições temos um processo Raman triplo ressonante com dois fônons sendo emitidos com momentum $\mathbf{q} = 0$.

No capítulo 6 as svH são associadas ao forte aumento da banda G no espectro Raman do tBLG, as amostras com ângulo de rotação $\theta = 16^\circ$ e $\theta = 18^\circ$ apresentam uma forte absorção óptica em torno $E_L = 2,4$ eV e $E_L = 2,7$ eV, respectivamente (ver Fig. 6.2). É Interessante notar que observamos a banda $2G$ apenas na região em torno da janela de ressonância, quando excitamos as amostras com $E_L = 1,92$ eV a banda $2G$ desaparece do espectro (veja na Fig. 7.2). Portanto a estrutura de bandas do tBLG pode permitir o surgimento da banda $2G$ no espectro Raman, o comportamento não dispersivo deste pico mostrado na Fig.7.3 sustenta o modelo

para um processo triplo ressonante com a emissão de dois fônons com momentum $\mathbf{q} = 0$. Entretanto cálculos teóricos estão sendo conduzidos para comprovar esta hipótese.

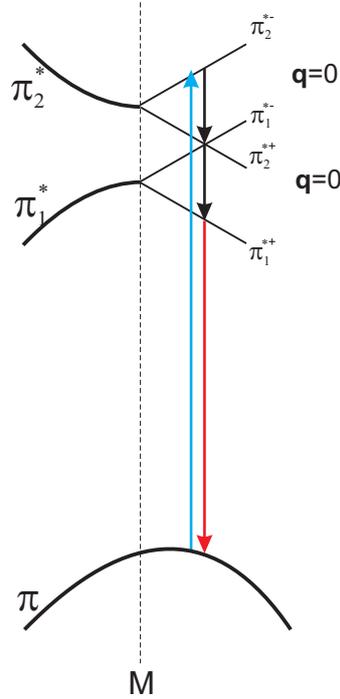


Figura 7.4: Diagrama esquemático para o processo triplo ressonante.

Os picos envolvendo dois fônons $2D$ e $2D'$ possuem origens similares. A banda $2D$ foi extensamente estudada devido à relação com números de camadas de grafeno [60, 87], o processo triplo ressonante envolve dois fônons TO, com momentum opostos, próximos ao ponto K que sofrem espalhamento intravale [16]. A frequência do pico $2D$ aumenta com o aumento da energia de excitação laser E_L (veja Fig. 7.3) devido à forte interação elétron-fônon próximo ao ponto K [31]. Já o pico $2D'$ está relacionado a dois fônons LO, com mesma energia mas momentum opostos. Próximos ao ponto Γ da PZB e o processo envolve um espalhamento intravale. Note que as bandas $2D$ e $2D'$ não são ativadas por defeitos como acontece para D e D' e suas dispersões (veja tabela 7.1) são aproximadamente o dobro das observadas para os modos de um fônon correspondentes [53].

O processo de dois fônons $D + D'$ está relacionado aos ramos TO e LO e são ativados por defeitos [18, 65]. Por isto só pode ser observado na amostra bombarde-

ada com íons de Ar^+ . O processo envolve um espalhamento intravale da banda D' ao longo da direção $K - M$, depois um espalhamento intervale da banda ocorre ao longo da direção $\Gamma - K$ (processo *inner*) então o elétron é espalhado de volta por um vetor de onda criado por um defeito [88]. A origem da assimetria da banda $D + D''$ foi recentemente estudada por alguns grupos [89, 90]. O processo duplo ressonante é relacionado ao ramos associado à banda D (TO ou LO dependendo da direção na PZB) e a banda D'' ao ramo LA na relação dispersão de fônons. A contribuição principal do processo duplo ressonante vem dos fônons ao longo da direção $\Gamma - K$ e pode ser observado em todas as amostras.

7.3 Conclusão

Apresentamos um estudo sobre os modos Raman envolvendo dois fônons para tBLG com ângulos de rotação $\theta = 16^\circ$ e $\theta = 18^\circ$. O pico Raman $2G$ é observado no espectro Raman do tBLG, sua origem é atribuída a complexa estrutura eletrônica do tBLG que permite um processo Raman triplo ressonante envolvendo dois fônons com momentum $\mathbf{q} = 0$. Os modos de dois fônons intravale $2D'$ e intervale $2D$ apresentam comportamento dispersivo já apresentado na literatura. A banda ativada por defeito $D+D'$ foi observada no espectro Raman da amostra bombardeada por íons de Ar^+ apresenta um comportamento dispersivo similar ao encontrado na literatura. A banda $D+D''$ apresenta um comportamento parabólico em relação à energia de excitação laser.

Capítulo 8

Conclusão geral

Foi apresentado um estudo sobre o efeito Raman em super-redes de grafeno. Descrevemos uma metodologia pioneira de produção de super-redes e detecção do ângulo de rotação intercamada θ . A ponta de um AFM foi usada para induzir zonas de clivagem e em seguida o grafeno é dobrado. As regiões dobradas foram identificadas por microscopia Raman confocal. O ângulo de rotação foi determinado por AFM de alta resolução e pela primeira vez na literatura a simetria hexagonal do grafeno foi observada por medidas de força lateral. Após a determinação da orientação *zig-zag* e da linha da borda dobrada foi calculado o ângulo θ .

O tBLG apresenta um complexo padrão de *moiré* que depende do ângulo de rotação θ entre as camadas de grafeno. Na super-rede as regiões onde há sobreposição dos orbitais p_z , forma-se um potencial periódico na estrutura dos tBLG. Os potenciais podem transferir momentum para os elétrons excitados por fótons que permite o processo de espalhamento Raman duplo ressonante, originando as novas bandas Raman R e R' . A banda R surge de um espalhamento intravale associado à super-rede com ângulos maior do que 8° , já a banda R' é relacionada a um espalhamento intravale e aparece nas super-redes com ângulo maiores que 8° . Portanto as frequências destas novas bandas são assinaturas do ângulo de rotação intercamadas e ratifica a formação das super-redes.

A espectroscopia Raman ressonante foi implementada no estudo das super-redes. A forte absorção ótica provocada pelas singularidades de van Hove são responsáveis

pelo forte aumento da intensidade das bandas G e R no espectro Raman do tBLG, o aumento destas bandas é intrinsecamente relacionado ao ângulo de rotação e a excitação laser incidente. Desta forma uma engenharia de absorção óptica usando duas camadas de grafeno rodadas pode ser implementada. Neste estudo, elucidamos o surgimento da banda D -like nas super-redes com grandes ângulos de rotação, o modo é ativado por defeitos de longo alcance no espaço real somente acessado devido ao vetor de onda da super-rede. Os aspectos ressonantes do modo de dois fônons G' foram estudados pela dependência da frequência e largura em relação a E_L e θ .

No último capítulo nós sondamos modos Raman de alta ordem na espectroscopia Raman. A banda $2G$ é observada no espectro Raman de tBLG, a estrutura eletrônica do tBLG permite um espalhamento triplo ressoante envolvendo dois fônons com momentum $\mathbf{q} = 0$. Os modos de dois fônons intravale $2D'$, intervalo $2D$, $D+D'$ e $D+D''$ mantém características dispersivas similares ao grafeno.

Referências Bibliográficas

- [1] WALLACE, P. R. “The Band Theory of Graphite”, *Physical Review Letters*, v. 71, n. 9, pp. 622, 1947.
- [2] SLONCZEWSKI, J. C., WEISSA, P. R. “Band Estructure of Graphite”, *Physical Review Letters*, v. 109, n. 2, pp. 272, 1958.
- [3] CHUNG, D. D. L. “Review Graphite”, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, v. 37, pp. 1475–1489, 2002.
- [4] MELE, E. J. “Commensuration and interlayer coherence in twisted bilayer graphene”, *Physical Review B*, v. 81, n. 16, pp. 161405, abr. 2010. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.81.161405. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.161405>>.
- [5] KOBAYASHI, K. “Moiré pattern in scanning tunneling microscopy: Mechanism in observation of subsurface nanostructures.” *Physical review. B, Condensed matter*, v. 53, n. 16, pp. 11091–11099, abr. 1996. ISSN: 0163-1829. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9982681>>.
- [6] CAMPANERA, J., SAVINI, G., SUAREZ-MARTINEZ, I., et al. “Density functional calculations on the intricacies of Moiré patterns on graphite”, *Physical Review B*, v. 75, n. 23, pp. 235449, jun. 2007. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.75.235449. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.235449>>.
- [7] PONG, W.-T., DURKAN, C. “A review and outlook for an anomaly of scanning tunnelling microscopy (STM): superlattices on graphite”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, n. 21, pp. R329–R355, nov. 2005. ISSN: 0022-3727. doi: 10.1088/0022-3727/38/21/R01. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/38/i=21/a=R01?key=crossref.6e1665352611bd00ebf99bb9df80654d>>.
- [8] PONCHARAL, P., AYARI, A., MICHEL, T., et al. “Raman spectra of misoriented bilayer graphene”, *Physical Review B*, v. 78, n. 11, pp. 113407, set.

2008. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.78.113407. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.113407>>.

- [9] PONCHARAL, P., AYARI, A., MICHEL, T., et al. “Effect of rotational stacking faults on the Raman spectra of folded graphene”, *Physical Review B*, v. 79, n. 19, pp. 195417, maio 2009. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.79.195417. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.195417>>.
- [10] GUPTA, A. K., TANG, Y., CRESPI, V. H., et al. “Nondispersive Raman D band activated by well-ordered interlayer interactions in rotationally stacked bilayer graphene”, *Physical Review B*, v. 82, n. 24, pp. 241406, dez. 2010. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.82.241406. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.241406>>.
- [11] CAMPOS-DELGADO, J., CANÇADO, L. G., ACHETE, C. A., et al. “Raman scattering study of the phonon dispersion in twisted bilayer graphene”, *Nano Research*, v. 6, n. 4, pp. 269–274, mar. 2013. ISSN: 1998-0124. doi: 10.1007/s12274-013-0304-z. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12274-013-0304-z>>.
- [12] KIM, K., COH, S., TAN, L. Z., et al. “Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure”, *Physical Review Letters*, v. 108, n. 24, pp. 246103, jun. 2012. ISSN: 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.246103. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.246103>>.
- [13] BRIHUEGA, I., MALLETT, P., GONZÁLEZ-HERRERO, H., et al. “Unraveling the Intrinsic and Robust Nature of van Hove Singularities in Twisted Bilayer Graphene by Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Analysis”, *Physical Review Letters*, v. 109, n. 19, pp. 196802, nov. 2012. ISSN: 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.196802. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.196802>>.
- [14] JORIO, A., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., et al. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Berlin, Wiley-VCH, 2011.
- [15] BASKO, D. M. “Effect of inelastic collisions on multiphonon Raman scattering in graphene”, *Physical Review B*, v. 76, n. 8, pp. 081405, ago. 2007. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.76.081405. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.081405>>.

- [16] VENEZUELA, P., LAZZERI, M., MAURI, F. “Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands”, *Physical Review B*, v. 84, n. 3, pp. 035433, jul. 2011. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.84.035433. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.035433>>.
- [17] LUCCHESI, M., STAVALE, F., FERREIRA, E. M., et al. “Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene”, *Carbon*, v. 48, n. 5, pp. 1592–1597, abr. 2010. ISSN: 00086223. doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.057. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622310000138>>.
- [18] CANÇADO, L. G., JORIO, A., FERREIRA, E. H. M., et al. “Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies.” *Nano letters*, v. 11, n. 8, pp. 3190–6, ago. 2011. ISSN: 1530-6992. doi: 10.1021/nl201432g. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21696186>>.
- [19] THOMSEN, C., REICH, S. “Double resonant raman scattering in graphite”, *Physical review letters*, v. 85, n. 24, pp. 5214–7, dez. 2000. ISSN: 1079-7114. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11102224>>.
- [20] SAITO, R., HOFMANN, M., DRESSELHAUS, G., et al. “Advances in Physics Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes”, *Advances in Physics*, v. 60, pp. 413, 2011.
- [21] TRAMBLY DE LAISSARDIÈRE, G., MAYOU, D., MAGAUD, L. “Localization of dirac electrons in rotated graphene bilayers.” *Nano letters*, v. 10, n. 3, pp. 804–8, mar. 2010. ISSN: 1530-6992. doi: 10.1021/nl902948m. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20121163>>.
- [22] LOPES, J. M. B., PERES, N. M. R., CASTRO NETO, A. H. “Graphene Bilayer with a Twist: Electronic Structure”, *Physical Review Letters*, v. 99, n. 25, pp. 256802, dez. 2007. ISSN: 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.99.256802. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.256802>>.
- [23] SUÁREZ MORELL, E., CORREA, J. D., VARGAS, P., et al. “Flat bands in slightly twisted bilayer graphene: Tight-binding calculations”, *Physical Review B*, v. 82, n. 12, pp. 121407, set. 2010. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.82.121407. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.121407>>.

- [24] BISTRITZER, R., MACDONALD, A. H. “Moire bands in twisted double-layer graphene.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 108, n. 30, pp. 12233–7, jul. 2011. ISSN: 1091-6490. doi: 10.1073/pnas.1108174108. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3145708&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>.
- [25] OHTA, T., ROBINSON, J. T., FEIBELMAN, P. J., et al. “Evidence for Interlayer Coupling and Moiré Periodic Potentials in Twisted Bilayer Graphene”, *Physical Review Letters*, v. 109, n. 18, pp. 186807, nov. 2012. ISSN: 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.109.186807. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.186807>>.
- [26] ANDRZEJ M. OLES, M. F., HEDIN, L. “Magnetic phases near the Van Hove singularity in s - and d -band Hubbard models”, *Physical Review B*, v. 56, n. 6, pp. 3159–3166, 1997.
- [27] KOHN, W., LUTTINGER, J. M. “New Mechanism for Superconductivity”, *Physical Review Letters*, v. 15, n. 12, pp. 524–526, 1965.
- [28] GONZÁLEZ, J. “Kohn-Luttinger superconductivity in graphene”, *Physical Review B*, v. 78, n. 20, pp. 205431, nov. 2008. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.78.205431. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.205431>>.
- [29] NI, Z., LIU, L., WANG, Y., et al. “G-band Raman double resonance in twisted bilayer graphene: Evidence of band splitting and folding”, *Physical Review B*, v. 80, n. 12, pp. 125404, set. 2009. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.80.125404. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.125404>>.
- [30] HAVENER, R. W., ZHUANG, H., BROWN, L., et al. “Angle-resolved Raman imaging of interlayer rotations and interactions in twisted bilayer graphene.” *Nano letters*, v. 12, n. 6, pp. 3162–7, jun. 2012. ISSN: 1530-6992. doi: 10.1021/nl301137k. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22612855>>.
- [31] PISCANEC, S., LAZZERI, M., MAURI, F., et al. “Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite.” *Physical Review Letters*, v. 93, n. 18, pp. 185503, jul. 2004. doi: 10.1103/PhysRevLett.93.185503. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.185503>>.

- [32] SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1 ed. London, Imperial College Press, 1998.
- [33] CASTRO NETO, A. H., GUINEA, F., PERES, N. M. R., et al. “The electronic properties of graphene”, *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, v. 81, n. 1, pp. 109–162, 2009. ISSN: 0034-6861. doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [34] CAROZO, V., ALMEIDA, C. M., FRAGNEAUD, B., et al. “Resonance effects on the Raman spectra of graphene superlattices”, *Physical Review B*, v. 085401, pp. 1–10, 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.88.085401.
- [35] LOPES DOS SANTOS, J. M. B., PERES, N. M. R., CASTRO NETO, A. H. “Continuum model of the twisted graphene bilayer”, *Physical Review B*, v. 86, n. 15, pp. 155449, out. 2012. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.86.155449. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.155449>>.
- [36] SOLER, J. M., ARTACHO, E., GALE, J. D., et al. “The SIESTA method for ab initio order- N materials”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2745, 2002.
- [37] DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., HOFMANN, M., et al. “Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy.” *Nano letters*, v. 10, n. 3, pp. 751–8, mar. 2010. ISSN: 1530-6992. doi: 10.1021/nl904286r. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20085345>>.
- [38] JISHI, R., VENKATARAMAN, L., DRESSELHAUS, M., et al. “Phonon modes in carbon nanotubules”, *Chemical Physics Letters*, v. 209, n. 1-2, pp. 77–82, jun. 1993. ISSN: 00092614. doi: 10.1016/0009-2614(93)87205-H. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000926149387205H>>.
- [39] LAZZERI, M., PISCANEC, S., MAURI, F., et al. “Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes”, *Physical Review B*, v. 73, n. 15, pp. 155426, abr. 2006. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.73.155426. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.155426>>.
- [40] MAULTZSCH, J., REICH, S., THOMSEN, C., et al. “Phonon Dispersion in Graphite”, *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, pp. 075501, Feb 2004. doi: 10.1103/PhysRevLett.92.075501. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.075501>>.

- [41] MOHR, M., MAULTZSCH, J., DOBARDŽIĆ, E., et al. “Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering”, *Phys. Rev. B*, v. 76, pp. 035439, Jul 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.76.035439. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.035439>>.
- [42] GRÜNEIS, A., SERRANO, J., BOSAK, A., et al. “Phonon surface mapping of graphite: Disentangling quasi-degenerate phonon dispersions”, *Phys. Rev. B*, v. 80, pp. 085423, Aug 2009. doi: 10.1103/PhysRevB.80.085423. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.085423>>.
- [43] COCEMASOV, A. I., NIKA, D. L., BALANDIN, A. A. “Phonons in twisted bilayer graphene”, *Physical Review B*, v. 88, n. 3, pp. 035428, jul. 2013. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.88.035428. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.035428>>.
- [44] CAROZO, V., ALMEIDA, C. M., FERREIRA, E. H. M., et al. “Raman signature of graphene superlattices.” *Nano Letters*, v. 11, n. 11, pp. 4527–34, 2011. ISSN: 15306992. doi: 10.1021/nl201370m. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21978182>>.
- [45] WANG, Y., SU, Z., WU, W., et al. “Resonance Raman spectroscopy of G-line and folded phonons in twisted bilayer graphene with large rotation angles”, *Applied Physics Letters*, v. 103, n. 12, pp. 123101, 2013. ISSN: 00036951. doi: 10.1063/1.4821434. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v103/i12/p123101/s1&Agg=doi>>.
- [46] LUI, C. H., MALARD, L. M., KIM, S., et al. “Observation of layer-breathing mode vibrations in few-layer graphene through combination Raman scattering.” *Nano letters*, v. 12, n. 11, pp. 5539–44, nov. 2012. ISSN: 1530-6992. doi: 10.1021/nl302450s. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22963681>>.
- [47] RAMAN, C. V., KRISHNAN, R. S. “A new type of secondary radiation”, *Nature*, v. 121, pp. 501, 1928.
- [48] CARDONA, M. *Light Scattering in Solids I*, v. 66/1, *Topics in Applied Physics*. Berlin/Heidelberg, Springer-Verlag, 1983. ISBN: 3-540-50400-1. doi: 10.1007/BFb0051985. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/BFb0051985>>.
- [49] FERRARO, J. R., NAKAMOTO, K., BROWN, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2003. ISBN: 9780122541056.

- [50] CARDONA, M., GUNTHERODT, G. *Light Scattering in Solids II*, v. 50. Berlin/Heidelberg, Springer-Verlag, 1982. ISBN: 3540113800.
- [51] MARTIN, R. M. “Resonance Raman scattering near critical points”, *Physical Review B*, v. 10, n. 6, pp. 2620–2631, 1974.
- [52] SAKURAI, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1994.
- [53] MALARD, L., PIMENTA, M., DRESSELHAUS, G., et al. “Raman spectroscopy in graphene”, *Physics Reports*, v. 473, n. 5-6, pp. 51–87, abr. 2009. ISSN: 03701573. doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0370157309000520>>.
- [54] FERRARI, A. C., BASKO, D. M. “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene”, *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 4, pp. 235–246, abr. 2013. ISSN: 1748-3387. doi: 10.1038/nnano.2013.46. Disponível em: <<http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2013.46>>.
- [55] BASKO, D. M. “Calculation of the Raman G peak intensity in monolayer graphene: role of Ward identities”, *New Journal of Physics*, , n. 11, pp. 095011, 2009. doi: 10.1088/1367-2630/11/9/095011.
- [56] COH, S., TAN, L. Z., LOUIE, S. G., et al. “Theory of the Raman spectrum of rotated double-layer graphene”, *Physical Review B*, v. 88, n. 16, pp. 165431, out. 2013. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.88.165431. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.165431>>.
- [57] CASTRO NETO, A. H. “Electron-phonon coupling and Raman spectroscopy in graphene”, *Physical Review B*, v. 75, n. 4, pp. 045404, jan. 2007. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.75.045404. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.045404>>.
- [58] BLAKE, P., HILL, E. W., CASTRO NETO, A. H., et al. “Making graphene visible”, *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 6, pp. 063124, 2007. ISSN: 00036951. doi: 10.1063/1.2768624. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v91/i6/p063124/s1&Agg=doi>>.
- [59] CAROZO, V., FRAGNEAUD, B., GUSTAVO CANCADO, L., et al. “The role of interference and polarization effects in the optical visualization of carbon nanotubes”, *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 8, pp. 084314,

2013. ISSN: 00218979. doi: 10.1063/1.4794007. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v113/i8/p084314/s1&Agg=doi>>.

- [60] FERRARI, A. C., MEYER, J. C., SCARDACI, V., et al. “Raman spectrum of graphene and graphene layers.” *Physical Review Letters*, v. 97, n. 18, pp. 187401, 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.187401>>.
- [61] SMITH, E., DENT, G. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Chichester, UK, John Wiley & Sons, Ltd, dez. 2004. ISBN: 9780470011836. doi: 10.1002/0470011831. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/0470011831>>.
- [62] MINSKY, M. “Microscopy apparatus”. dez. 19 1961. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US3013467>>. US Patent 3,013,467.
- [63] FERRARI, A. C. “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electronphonon coupling, doping and nonadiabatic effects”, *Solid State Communications*, v. 143, n. 1-2, pp. 47–57, jul. 2007. ISSN: 00381098. doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109807002967>>.
- [64] PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., et al. “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 9, n. 11, pp. 1276–91, mar. 2007. ISSN: 1463-9076. doi: 10.1039/b613962k. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17347700>>.
- [65] FERREIRA, E. H. M., MOUTINHO, M. V. O., STAVALE, F., et al. “Evolution of the Raman spectra from single , few and many layers graphene with increasing disorder”, *Cond. Mat.*, pp. 1–10, 2011.
- [66] CANÇADO, L., PIMENTA, M., NEVES, B., et al. “Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges”, *Physical Review Letters*, v. 93, n. 24, pp. 247401, dez. 2004. ISSN: 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.93.247401. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.247401>>.
- [67] BEAMS, R., CANÇADO, L. G., NOVOTNY, L. “Low Temperature Raman Study of the Electron Coherence Length”, *Nano letters*, v. 11, pp. 1177–1181, 2011.

- [68] CASIRAGHI, C., HARTSCHUH, A., QIAN, H., et al. “Raman Spectroscopy of Graphene Edges”, *Nano letters*, v. 9, n. 4, pp. 1433–41, abr. 2009. ISSN: 1530-6992. doi: 10.1021/nl8032697. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19290608>>.
- [69] KRAUSS, B., NEMES-INCZE, P., SKAKALOVA, V., et al. “Raman scattering at pure graphene zigzag edges”, *Nano letters*, v. 10, n. 11, pp. 4544–8, nov. 2010. ISSN: 1530-6992. doi: 10.1021/nl102526s. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20945848>>.
- [70] ARCHANJO, B. S., BARBOZA, L. M., FERREIRA, et al. “The use of a Ga focused ion beam to modify graphene for device applications.” *Nanotechnology*, v. 23, n. 25, pp. 255305, 2012. ISSN: 13616528. doi: 10.1088/0957-4484/23/25/255305. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22652838>>.
- [71] SAITO, R., JORIO, A., SOUZA FILHO, A., et al. “Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering”, *Physical Review Letters*, v. 88, n. 2, pp. 027401, dez. 2001. ISSN: 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.88.027401. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.027401>>.
- [72] ALMEIDA, C. M., CAROZO, V., PRIOLI, R., et al. “Identification of graphene crystallographic orientation by atomic force microscopy”, *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 8, pp. 086101, 2011. ISSN: 00218979. doi: 10.1063/1.3642991. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v110/i8/p086101/s1&Agg=doi>>.
- [73] NI, Z., WANG, Y., YU, T., et al. “Reduction of Fermi velocity in folded graphene observed by resonance Raman spectroscopy”, *Physical Review B*, v. 77, n. 23, pp. 235403, jun. 2008. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.77.235403. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.235403>>.
- [74] GUOHONG, L., LUICAN, A., DOS SANTOS, J. M. B. L., et al. “Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers”, *Nature Physics*, v. 6, n. 2, pp. 109–113, nov. 2009.
- [75] RICE, T. M., SCOTT, G. K. “New Mechanism for a Charge-Density-Wave Instability”, *Physical Review Letters*, v. 35, n. 2, pp. 120–123, jul. 1975. ISSN: 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.35.120. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.120>>.

- [76] ANDRZEJ M. OLES, M. F., HEDIN, L. “Magnetic phases near the Van Hove singularity in s - and d -band Hubbard models”, *Physical Review B*, v. 56, n. 6, pp. 3159–3166, 1997.
- [77] SATO, K., SAITO, R., CONG, C., et al. “Zone folding effect in Raman G-band intensity of twisted bilayer graphene”, *Physical Review B*, v. 8, pp. 125414, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.125414.
- [78] ECKMANN, A., FELTEN, A., MISHCHENKO, A., et al. “Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy.” *Nano Letters*, v. 12, n. 8, pp. 3925–30, 2012. ISSN: 15306992. doi: 10.1021/nl300901a. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22764888>>.
- [79] CASIRAGHI, C., PISANA, S., NOVOSELOV, K. S., et al. “Raman fingerprint of charged impurities in graphene”, *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 23, pp. 233108, 2007. ISSN: 00036951. doi: 10.1063/1.2818692. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v91/i23/p233108/s1&Agg=doi>>.
- [80] DAS, A., PISANA, S., CHAKRABORTY, B., et al. “Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor”, *Nature Nanotechnology*, v. 3, pp. 210–215, 2008. doi: 10.1038/nnano.2008.67. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.67>>.
- [81] ZHAO, W., TAN, P. H., LIU, J., et al. “Intercalation of Few-Layer Graphite Flakes with FeCl₃: Raman Determination of Fermi Level, Layer by Layer Decoupling, and Stability”, pp. 5941–5946, 2011.
- [82] MILLER, D. L., KUBISTA, K. D., RUTTER, G. M., et al. “Structural analysis of multilayer graphene via atomic moiré interferometry”, *Physical Review B*, v. 81, n. 12, pp. 125427, mar. 2010. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.81.125427. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.125427>>.
- [83] MOHIUDDIN, T., LOMBARDO, A., NAIR, R., et al. “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation”, *Physical Review B*, v. 79, n. 20, pp. 205433, maio 2009. ISSN: 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.79.205433. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.205433>>.
- [84] SOUZA FILHO, A., JORIO, A., DRESSELHAUS, G., et al. “Effect of quantized electronic states on the dispersive Raman features in individual single-

wall carbon nanotubes”, *Physical Review B*, v. 65, n. 3, pp. 035404, dez. 2001. ISSN: 0163-1829. doi: 10.1103/PhysRevB.65.035404. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.035404>>.

- [85] GRAETZEL, M., JANSSEN, R. A. J., MITZI, D. B., et al. “Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics.” *Nature*, v. 488, n. 7411, pp. 304–12, ago. 2012. ISSN: 1476-4687. doi: 10.1038/nature11476. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22895335>>.
- [86] RIGHI, A., COSTA, S. D., CHACHAM, H., et al. “Graphene Moire patterns observed by umklapp double-resonance Raman scattering”, *Physical Review B*, v. 84, pp. 241409, 2011. doi: 10.1103/PhysRevB.84.241409.
- [87] MALARD, L., MAFRA, D., DOORN, S., et al. “Resonance Raman scattering in graphene: Probing phonons and electrons”, *Solid State Communications*, v. 149, n. 27-28, pp. 1136–1139, jul. 2009. ISSN: 00381098. doi: 10.1016/j.ssc.2009.02.045. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003810980900146X>>.
- [88] BERNARD, S., WHITEWAY, E., YU, V., et al. “Probing the experimental phonon dispersion of graphene using 12 C and 13 C isotopes”, *Physical Review B*, v. 86, pp. 085409, n. 86, pp. 1–5, 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.86.085409.
- [89] MAFRA, D. L., SAMSONIDZE, G., MALARD, L. M., et al. “Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering”, *Phys. Rev. B*, v. 76, pp. 233407, Dec 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.76.233407. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.233407>>.
- [90] MAY, P., LAZZERI, M., HERZIGER, F., et al. “Signature of the two-dimensional phonon dispersion in graphene probed by double-resonant Raman scattering”, *Physical Review B*, v. 87, pp. 075402, pp. 1–6, 2013. doi: 10.1103/PhysRevB.87.075402.

Apêndice A

Lista de publicações

1. ALMEIDA, C. M., CAROZO, V., PRIOLI, R., et al. "Identification of graphene crystallographic orientation by atomic force microscopy", *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 8, pp. 086101, 2011, ISSN: 00218979, JCR: 2.21, Qualis: A2.
2. CAROZO, V., ALMEIDA, C. M., FERREIRA, E. H. M., et al. "Raman signature of graphene superlattices", *Nano Letters*, v. 11, n. 11, pp. 4527, 2011, ISSN: 15306992, JCR: 13.025, Qualis: A1.
3. CAROZO, V., ALMEIDA, C. M., FRAGNEAUD, B., et al. "Resonance effects on the Raman spectra of graphene superlattices", *Physical Review B*, v. 085401, pp. 1-10, 2013, ISSN: 10980121, JCR: 3.767, Qualis: A2.
4. ARCHANJO, B. S., BARBOZA, L. M., FERREIRA, et al. "The use of a Ga focused ion beam to modify graphene for device applications", *Nanotechnology*, v. 23, n. 25, pp. 255305, 2012, ISSN: 13616528, JCR: 3.842, Qualis: A1.
5. CAROZO, V., FRAGNEAUD, B., GUSTAVO CANCADO, L., et al. "The role of interference and polarization effects in the optical visualization of carbon nanotubes", *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 8, pp. 084314, 2013, ISSN: 00218979, JCR: 2.21, Qualis: A2.