

Universidade Federal do Maranhão
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Coordenação de Pós-Graduação em Física

EFEITOS DA ABERRAÇÃO CROMÁTICA LONGITUDINAL E DA TEMPERATURA
SOBRE O ESPALHAMENTO RAMAN CONFOCAL DE GRAFENO

GIRLANE CASTRO COSTA LEITE

SÃO LUÍS - MA

2011

Universidade Federal do Maranhão
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Coordenação de Pós-Graduação em Física

EFEITOS DA ABERRAÇÃO CROMÁTICA LONGITUDINAL E DA TEMPERATURA
SOBRE O ESPALHAMENTO RAMAN CONFOCAL DE GRAFENO

GIRLANE CASTRO COSTA LEITE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jerias Alves Batista.

SÃO LUÍS – MA

2011

Leite, Girlane Castro Costa.

Efeitos da aberração cromática longitudinal e da temperatura sobre o espalhamento Raman confocal de grafeno /Girlane Castro Costa Leite. – São Luís, 2011.

57 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Jerias Alves Batista.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

1. Aberração cromática. 2. Confocalidade. 3. Grafeno. I. Título.

CDU 535.317.68

GIRLANE CASTRO COSTA LEITE

**EFEITOS DA ABERRAÇÃO CROMÁTICA LONGITUDINAL E DA TEMPERATURA
SOBRE O ESPALHAMENTO RAMAN CONFOCAL DE GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal do Maranhão como requisito para
a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em 29/09/2011

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jerias Alves Batista (Orientador)

UFMA

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

UFC

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini

UFMA

*Dedico este trabalho a
Deus e minha família, pelo
constante apoio que me
deram.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por estar sempre ao meu lado e abrir as portas necessárias no momento certo para que eu conseguisse alcançar meus objetivos.

À minha família, minha mãe Edna de Jesus Castro Costa Leite, ao meu pai Luis Carlos Costa Leite e meu irmão Gilson Carlos Castro C. Leite, por sempre me apoiarem e acreditarem em mim.

Ao Prof. Dr. Jerias Alves Batista, pela orientação, apoio, incentivo, amizade durante a realização deste trabalho e pelos conselhos dados ao longo do período em que nos conhecemos.

A todos os meus amigos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao meu amigo Célio Diniz, pelas colaborações e pela convivência agradável durante este período.

Ao meu namorado Ivan Dias Santos, pelo incentivo, por ter ficado sempre ao meu lado nas situações de aperto e pelo apoio na conquista dos meus objetivos.

Ao professores Dr. Antonio Gomes de Souza Filho e Dr. Eduardo Bedê Barros, da Universidade Federal do Ceará, pelas frutíferas discussões e por cederem as amostras e os equipamentos para a realização dos experimentos.

À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da UFMA, pela oportunidade de realizar meu mestrado.

À CAPES, pela concessão da bolsa.

Resumo

A microscopia Raman é uma das técnicas experimentais mais versáteis e tem sido muito utilizada no estudo das propriedades físicas de materiais. A microscopia confocal em combinação com a espectroscopia Raman tem levado a obtenção de imagens de estruturas em escala nanométrica. Estas ferramentas conjugadas têm sido amplamente utilizadas no estudo de propriedades de materiais em baixas dimensões, como nanotubos de carbono e grafeno. O grafeno é um material bidimensional que possui uma estrutura hexagonal. Devido à sua excelente qualidade cristalina, esse material tem apresentado grandes perspectivas de aplicações estratégicas no futuro próximo. Neste trabalho foram discutidos os efeitos da aberração cromática longitudinal e o efeito da irradiância sobre espectros Raman do grafeno obtidos por um microscópio Raman confocal. Consistente com os resultados da literatura, a intensidade do sinal Raman para o modo G aumentou linearmente com o número de camadas, até o limite de 6 camadas identificadas nas nossas amostras. Os resultados obtidos mostraram forte dependência da intensidade do sinal com a aberração cromática longitudinal. Por causa deste efeito, a intensidade do pico G foi subavaliada em cerca de 20%, enquanto a intensidade do pico G' foi subavaliada em aproximadamente 56%. Medidas realizadas para confirmar o efeito da aberração cromática longitudinal mostraram uma aberração de $1,8 \mu\text{m}/\text{eV}$ para o espalhamento Raman e $2,0 \mu\text{m}/\text{eV}$ para o espalhamento Rayleigh. Medidas em grafeno com defeitos revelaram a grande dependência na posição dos picos com posição focal ou com a potência do laser. Mudanças de 6 cm^{-1} no modo G' foram observadas para potências entre 44 e $175 \mu\text{W}$.

PALAVRAS – CHAVE: aberração cromática; confocalidade; grafeno; espalhamento Raman.

ABSTRACT

Raman scattering phenomena has far been widely used as an experimental methodology for probing materials properties. In the last decade, the combination of microscopy and spectroscopy aspects has been largely used in the study of materials in low dimensions, especially carbon nanotubes and graphene. Graphene is a two-dimensional material that has one hexagonal structure. Due to its excellent crystalline quality, this material has shown great prospects of strategic applications in the near future. The majority of the studies reported on graphene are carried out by using confocal microscopes, which relies on the longitudinal chromatic aberration. This optical effect is related to intrinsic limitation of any lens to focus light with different wavelength at the same focal plane. In this work, we examine the effect of longitudinal chromatic aberration and also the effect of irradiance on the Raman spectra of graphene. Consistent with the results of literature, we found that the intensity of the Raman signal for the G mode increases linearly with the number of layers, up to the limit of six layers identified in our samples. We also found a strong dependence of the Raman intensity with longitudinal chromatic aberration. Owing to this effect, the intensity of the G peak was underestimated in about 20%, while the intensity of G' peak appeared 56% below the real value. Measurement performed to confirm the effect of longitudinal chromatic aberration showed an aberration of 1,8 $\mu\text{m}/\text{eV}$ for Raman scattering and 2,0 $\mu\text{m}/\text{eV}$ by using pure reflectometry. Measurements in graphene with defects revealed a strong dependence of peak frequency with focal position and laser power as well. Changes of 6 cm^{-1} in G' mode was observed for laser power between 44 e 175 μW .

KEYWORDS: chromatic aberration; confocality; graphene; Raman scattering

Lista de figuras

Figura 2.1: Diagrama dos níveis de energia no espalhamento Raman normal.....	13
Figura 2.2: Diagrama dos níveis de energia no espalhamento Raman ressonante.....	14
Figura 2.3: Ilustração do arranjo experimental.....	18
Figura 2.4: Fotografia do arranjo experimental.....	18
Figura 2.5: Esquema das metodologias utilizadas em microscopia convencional e confocal.....	20
Figura 2.6: Ilustração da distância focal para luzes com diferentes comprimentos de onda.....	21
Figura 2.7: Estrutura cristalina do grafeno e a sua rede recíproca	24
Figura 2.8: Relação de dispersão dos elétrons π do grafeno em toda região da primeira zona de Brillouin.....	27
Figura 2.9: Contagem do número de camadas de grafeno usando AFM.....	28
Figura 2.10: Espectro Raman de uma amostra de grafeno depositada sobre Si oxidado.....	29
Figura 3.1: Fotografia de folhas de grafeno sem defeitos.....	32
Figura 3.2: Fotografia de folhas de grafeno com defeitos.....	33
Figura 3.3: Imagem do espalhamento Raman referente ao modo D para amostra sem defeito	34
Figura 3.4: Espectros obtidos sobre a borda e no centro de uma folha de grafeno sem defeito.	35
Figura 3.5: Imagem do espalhamento Raman referente ao modo G para amostra sem defeito	35
Figura 3.6: Imagens do espalhamento Raman referentes ao modo G' para amostra sem defeito.	36
Figura 3.7: Intensidade dos modos Raman G e G' em função da coordenada espacial em amostra contendo de uma a cinco camadas.....	37
Figura 3.8 Espectro Raman de um substrato de grafite e de uma camada de grafeno.....	38
Figura 3.9: Espectro Raman de uma amostra com duas camadas de grafeno.....	39
Figura 3.10: Espectros Raman de uma a cinco camadas de grafeno.....	40
Figura 3.11: Intensidade do modo G em função do número de camadas de grafeno. Figura 1 da referência [15].....	41

Figura 3.12: Intensidade do modo G em função do número de camadas de grafeno.....	41
Figura 3.13: Imagem do espalhamento Raman referente ao modo para a amostra com defeitos.	42
Figura 4.1: Fotografias do grafeno com a amostra posicionada no ponto focal da luz em 537 nm e 620 nm	43
Figura 4.2 Espectros Raman evidenciando a aberração cromática longitudinal para os modos do Si (521 cm^{-1}) e do grafeno (2673 cm^{-1})	44
Figura 4.3 Ilustração da lente e dos planos focais para diferentes comprimentos de onda da luz.....	45
Figura 4.4: Mapa da aberração cromática longitudinal da luz espalhada pelo Si e pelos modos G e G' do grafeno.	46
Figura 4.5: Posição do foco para fótons espalhados pelo Si e pelos modos G e G'.....	46
Figura 4.6: Medida da aberração cromática longitudinal do microscópio	47
Figura 4.7: Aberração cromática longitudinal em função da energia dos fótons espalhados inelasticamente e elasticamente.....	47
Figura 5.1: Espectros Raman de uma amostra de grafeno sem defeito para diferentes potências do laser.	48
Figura 5.2: Espectros Raman de uma amostra de grafeno com defeito para diferentes potências do laser.	49
Figura 5.3: Espectros Raman para diferentes posições focais e para uma potência de $44\text{ }\mu\text{W}$	49
Figura 5.4: Frequência do modo G em função da distância focal para diferentes potências do laser.	50
Figura 5.5: Largura do modo G em função da distância focal para diferentes potências do laser.	50
Figura 5.6: Frequência do modo G' em função da posição focal para diferentes potências do laser.	51
Figura 5.7: Largura do modo G' em função da posição focal para diferentes potências do laser.	51
Figura 5.8: Deslocamento Raman do modo D em função da potência do laser para uma amostra de grafeno com defeito.	52
Figura 5.9: Deslocamento Raman do modo G em função da potência do laser para uma amostra de grafeno com defeito e sem defeitos	53
Figura 5.10: Deslocamento Raman do modo G' em função da potência do laser para uma amostra de grafeno com defeito e sem defeitos.....	53

Sumário

1.	APRESENTAÇÃO.....	11
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	O EFEITO RAMAN.....	12
2.1.1	<i>Aspectos Matemáticos.....</i>	<i>15</i>
2.2	INSTRUMENTAÇÃO.....	17
2.2.1	<i>Confocalidade.....</i>	<i>19</i>
2.2.2	<i>Aberração Cromática Longitudinal.....</i>	<i>20</i>
2.3	GRAFENO.....	22
2.3.1	<i>Estrutura Cristalina.....</i>	<i>23</i>
2.3.2	<i>Estrutura Eletrônica.....</i>	<i>24</i>
2.3.3	<i>O Efeito Raman em Grafeno.....</i>	<i>28</i>
3.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	30
3.1	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	30
3.2	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DAS AMOSTRAS.....	32
3.3	ANÁLISE DOS ESPECTROS RAMAN DO GRAFENO.....	33
3.3.1	<i>Amostras Sem Defeito.....</i>	<i>33</i>
3.3.2	<i>Amostras Com Defeito.....</i>	<i>42</i>
5.	EFEITOS DA INTENSIDADE DO LASER.....	48
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	54
	REFERÊNCIAS.....	56

1. Apresentação

O interesse por materiais na escala nanométrica vem crescendo de forma extraordinária nos últimos anos devido as suas potenciais aplicações em diversas áreas da ciência e da tecnologia. De todos esses novos nanomateriais, o grafeno tem recebido destaque especial.

O grafeno é um material formado por uma camada única de átomos de carbono. Ele foi estudado teoricamente por vários anos antes de sua observação experimental, tendo sido usado para descrever as propriedades de diversos outros materiais de carbono, como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono. O grafite consiste do empilhamento de várias folhas de grafeno ligadas por forças de van der Waals. Os nanotubos de carbono podem ser vistos didaticamente como uma folha de grafeno enrolada, com um diâmetro na escala de poucos nanômetros. Os fulerenos são moléculas de carbono cuja forma é de uma casca esférica que possui arranjos pentagonais e hexagonais.

O grafeno foi observado experimentalmente pela primeira vez em 2004 [1]. Sua observação só foi possível graças à deposição de folhas de grafeno sobre um substrato de silício com 300 nm de óxido de silício no topo. O grafeno estudado inicialmente foi obtido pelo método de esfoliação mecânica do grafite. Os avanços na área foram de tal magnitude que hoje se obtém grafeno através de várias outras técnicas, como clivagem mecânica, crescimento epitaxial, deposição química na fase de vapor e esfoliação química. A observação do grafeno abriu a oportunidade para o estudo experimental de suas propriedades. Uma das técnicas mais utilizadas para estudar o grafeno é a espectroscopia Raman. Esta ferramenta é não destrutiva, além de ser uma técnica simples, de resposta rápida e que fornece informações estruturais, eletrônicas e vibracionais. Esta dissertação tem como objetivo o estudo experimental das propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno utilizando a técnica de espalhamento Raman ressonante, que tem sido muito eficiente tanto na caracterização de amostras como na determinação de propriedades deste material. O espectro Raman do grafeno nos fornece informações únicas do sistema. Em particular, esta técnica é muito apropriada para a determinação do número de camadas monoatômicas.

Esta dissertação está dividida em seis partes. Na segunda parte faremos um estudo sobre o efeito Raman, onde serão apresentados os aspectos matemáticos e a instrumentação típica utilizada. Também discutiremos a estrutura cristalina e eletrônica do grafeno. Na terceira parte apresentaremos os resultados experimentais. Faremos uma

descrição das caracterizações ópticas das amostras, seguida da análise dos resultados obtidos através do espalhamento Raman para grafeno com e sem defeitos. Na quarta parte apresentaremos a influência dos efeitos que a aberração cromática longitudinal pode causar sobre os espectros do grafeno. Na quinta parte serão mostrados os efeitos da intensidade do laser sobre as amostras. Na última parte serão apresentadas as conclusões e perspectivas de continuação desta linha de pesquisa.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 O Efeito Raman

Quando a luz de um determinado comprimento de onda interage com uma molécula, a maioria dos fótons é espalhada elasticamente e, desta maneira, possuem a mesma energia que os fótons incidentes. No entanto, uma pequena fração deles (cerca de 1 em 100 mil) é espalhada inelasticamente, tendo energia diferente do que a energia do fóton incidente. Este fenômeno é conhecido como efeito Raman e atualmente é muito usado no estudo de materiais sólidos, líquidos e gasosos.

O fenômeno do espalhamento inelástico da luz por um material foi previsto teoricamente pelo físico francês Léon Brillouin, em 1922, e pelo físico austríaco Adolf Smekal, em 1923. Porém, somente em 1928 a observação experimental do fenômeno foi obtida pelos físicos russos Lionid Mandelstam e Grigory Landsbergemem em sólidos cristalinos e pelos físicos indianos Kariamanickam Krishnan e Chandrasenkhar Raman em líquidos [2]. Por seu trabalho mais consistente, C. Raman recebeu o prêmio Nobel de Física em 1930. Ele utilizou a luz de uma lâmpada de mercúrio para excitar as amostras e verificou que algumas linhas espectrais da luz dispersada apresentavam-se deslocadas com relação à luz original e que essas novas linhas dependiam da substância utilizada no experimento. Raman observou uma diferença de frequência entre a radiação incidente e a espalhada e verificou que ela correspondia exatamente à frequência de oscilação dos átomos do material.

A Figura 2.1 mostra um esquema de energia dos vários mecanismos de espalhamento de luz por um material. Ela ilustra três conjuntos de estados de energia. Os

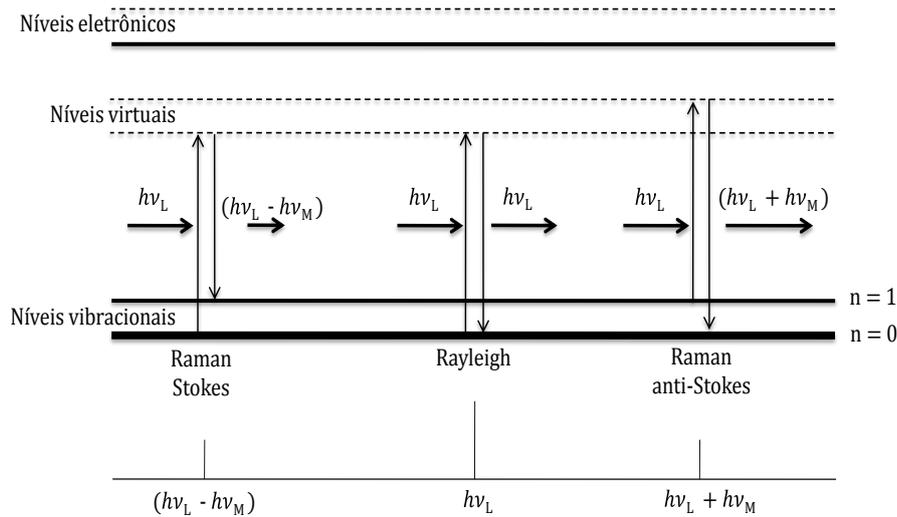


Figura 2.1. Diagrama dos níveis de energia envolvidos no espalhamento de luz por um material, evidenciando o efeito Raman normal.

níveis vibracionais representam as energias associadas às oscilações das moléculas. Os níveis virtuais representam estados nos quais o fóton incidente e a molécula estão conjugados formando uma entidade única. Este estado possui um tempo de vida extremamente curto ($\sim 10^{-15}$ s) e sua energia está dentro da região do *gap*. Os níveis eletrônicos são níveis reais dentro da banda de condução para os quais os elétrons podem transitar. Vamos assumir que a molécula tenha dois níveis vibracionais de energia, o estado fundamental, $n = 0$, e um nível excitado, $n = 1$, os quais estão separados pela energia $h\nu_m$, onde ν_m é a frequência de vibração da molécula e h é a constante de Planck. A luz incidente com energia $h\nu_L$ induz transições dos estados iniciais para os estados virtuais mostrados. ν_L é a frequência de oscilação do campo elétrico da radiação. O retorno para os níveis iniciais ocorre através de três rotas diferentes: espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.

O espalhamento Rayleigh pode ser tratado como um fenômeno de colisão elástica, no qual o fóton mantém integralmente sua energia após a colisão. Fisicamente podemos entender esta “colisão” da seguinte forma: o campo elétrico da radiação promove a redistribuição das cargas da molécula, polarizando-a. A radiação então interage com as cargas de polarização e a molécula começa e termina no mesmo nível de energia vibracional. O espalhamento Raman pode ser tratado como um fenômeno de colisão inelástica, no qual os fótons da radiação interagem com os modos vibracionais (fônons) ou outras excitações (por exemplo, plasmons) via interação fóton-momento de dipolo

induzido, resultando na mudança da energia destes. No espalhamento Raman Stokes, a molécula é excitada do estado fundamental $n = 0$ para o nível excitado $n = 1$, passando momentaneamente pelo nível virtual. Neste processo, o fóton espalhado tem energia menor do que o fóton incidente, sendo sua energia dada por $(h\nu_L - h\nu_M)$. O espalhamento anti-Stokes envolve a transição de uma molécula que se encontra no nível vibracional excitado $n = 1$ para o nível fundamental $n = 0$, passando momentaneamente pelo nível virtual. Neste processo, a energia do fóton espalhado é maior do que a energia do fóton incidente $(h\nu_L + h\nu_M)$.

A Figura 2.2 mostra o mesmo esquema de energia da Figura 2.1, exceto que agora as transições ocorrem entre estados moleculares vibracionais e estados eletrônicos. Esse é o caso do espalhamento Raman ressonante. Usa-se a configuração Raman ressonante quando a amostra é sensível à grandes intensidades luminosas, ou quando a quantidade de amostra é muito pequena, como é o caso de sistemas em escalas nanométricas. Todos os resultados aqui discutidos foram obtidos neste modo. A maior vantagem do modo ressonante em relação à configuração não ressonante é o grande aumento na probabilidade da ocorrência do fenômeno. Intensidade de luz espalhada até três ordens de magnitude maior pode ser obtida em relação ao caso não ressonante, mantidas as mesmas condições de luz incidente.

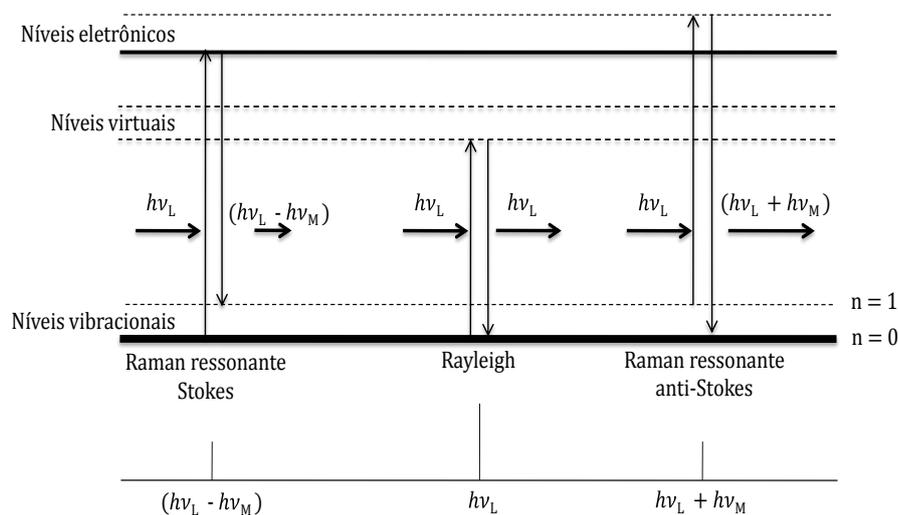


Figura 2.2. Diagrama dos níveis de energia envolvidos no espalhamento de luz por um material, evidenciando o espalhamento Raman ressonante.

2.1.1 Aspectos Matemáticos

O efeito Raman pode ser explicado classicamente como uma radiação incidente com um determinado campo elétrico E que interage com o material e induz um momento de dipolo \vec{p} nas moléculas deste. A magnitude do campo elétrico é dada por:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_L t \quad (1)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico da radiação e ν_L é a sua frequência de oscilação. O momento de dipolo induzido na molécula é dado por:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

sendo α sua polarizabilidade. Esta grandeza física, que mede a facilidade com que as cargas negativas e positivas da molécula são separadas, pode depender da coordenada espacial dos núcleos das moléculas, q . Assim, fazendo uma expansão em série de Taylor e considerando o fato de que $\partial\alpha/\partial q \ll \alpha_0$, podemos manter apenas os termos lineares:

$$\alpha \cong \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \dots \quad (3)$$

Como a molécula está vibrando com uma frequência ν_M , o deslocamento dos núcleos é dado por:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_M t \quad (4)$$

Substituindo as equações (1), (3) e (4) em (2), obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_L t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_L t \cos 2\pi\nu_M t \quad (5)$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} \cos(a - b) + \frac{1}{2} \cos(a + b)$, podemos reescrever a equação acima como:

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_L t +$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos \{ 2\pi (\nu_L + \nu_M) t \} + \quad (6)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos \{ 2\pi (\nu_L - \nu_M) t \}$$

Esta expressão mostra o comportamento da polarização da molécula induzida pela radiação incidente. O primeiro termo representa a luz espalhada na mesma frequência da luz incidente (ν_L), denominado espalhamento Rayleigh. O segundo termo corresponde ao espalhamento Raman Anti-Stokes, cuja frequência é maior do que a da luz incidente ($\nu_L + \nu_M$), e o terceiro termo representa o espalhamento Raman Stokes com frequência inferior à da luz incidente ($\nu_L - \nu_M$).

Embora a equação (6) tenha sido obtida usando argumentos puramente clássicos ela nos fornece informações úteis. Em primeiro lugar, a polarização (ambas Rayleigh e Raman) é linear com a intensidade do laser. O efeito Raman não linear pode ocorrer para grandes valores de E_0 , mas geralmente não é um problema em aplicações analíticas, nas quais se utilizam baixas intensidades. Em segundo lugar, apenas os modos vibracionais que alteram a polarizabilidade ($\partial\alpha/\partial q$) contribuem para o efeito Raman. Esta afirmação é a base da regra de seleção para este efeito. A terceira consequência é que os deslocamentos Raman tanto podem ser positivos quanto negativos. A intensidade do espalhamento anti-Stokes depende da população do primeiro estado vibracional excitado, que por sua vez depende da temperatura via distribuição de Boltzmann. Conquanto os eventos Stokes e anti-Stokes sejam simétricos quanto às suas ocorrências na escala espectral, a intensidade do espalhamento anti-Stokes (I_{AS}) é menor do que a intensidade do espalhamento Stokes (I_S), conforme mostra a equação (7):

$$I_{AS} = I_S \exp \left(\frac{-\Delta E}{k_B T} \right) \quad (7)$$

Aqui ΔE é a diferença entre as energias dos níveis fundamental e primeiro nível excitado, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Em quarto lugar, $\delta\alpha/\delta q$ pode variar significativamente para diferentes moléculas e para modos diferentes em uma determinada molécula, levando a grandes variações na intensidade do efeito Raman. Em

quinto lugar, embora não seja aparente na equação (6), $\delta\alpha/\delta q$ é geralmente muito menor que α_0 e o espalhamento Raman é muito menos intenso do que o espalhamento Rayleigh.

A intensidade Raman observada é proporcional à área da seção transversal de choque, σ . A magnitude de σ é proporcional a $\delta\alpha/\delta q$. Um tratamento matemático completo foi mostrado por D. Long [3]. Em termos das unidades medidas nos espectrômetros modernos (fótons/segundo), podemos escrever a intensidade da luz espalhada como:

$$I_R = I_0 \sigma D dz \quad (8)$$

onde I_0 é a intensidade inicial, D é a densidade de centros espalhadores e dz é a profundidade de penetração da luz no material. Combinando a profundidade de penetração do laser dz no substrato de carbono (aproximadamente 50 camadas atômicas) e a pequena densidade de centros espalhadores D em apenas uma única camada, vemos que a intensidade do sinal usando o modo Raman normal se torna imensurável. Portanto, em todos os experimentos usaremos a configuração Raman ressonante.

2.2 Instrumentação

Nos nossos experimentos utilizamos o microscópio WITec Alpha System 300 no módulo Raman confocal. Um esquema do instrumento é mostrado na Figura 2.3. Um laser de Ni:YAG emitindo em 532 nm (E3) está acoplado ao microscópio através de uma fibra óptica (E2). A potência pode ser facilmente controlada a partir do ajuste do atenuador da fibra óptica posicionado na saída do laser.

Tipicamente usamos potências na amostra inferiores a 1 mW, sendo que em alguns casos foram utilizados valores abaixo de 50 μ W. A amostra fica posicionada sobre um sistema de translação piezoelétrico (U2) para análise de áreas pequenas. O sistema possui resolução típica de 10 Å em X e Y e de 1 Å em Z. O sistema piezoelétrico por sua vez está montado sobre posicionadores micrométricos (U1), com curso máximo de 20 mm e resolução de 1 μ m em X e Y. O espectrômetro (E4) está fisicamente ligado ao microscópio por uma fibra óptica (E1). Ele possui duas grades de difração. A primeira grade tem 600 ranhuras/mm e varre de 130 a 3700 cm^{-1} com resolução de 3 cm^{-1} ($\sim 0,090$ nm; 0,447 meV); a segunda grade tem 1800 ranhuras/mm e varre de 34 a 1150 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} ($\sim 0,025$ nm; 0,124 meV). Nas medidas realizadas neste

trabalho foi utilizada apenas a grade de 600 ranhuras/mm. A amostra é visualizada através de um monitor acoplado a uma câmera digital (U6). Nos experimentos usamos uma lente objetiva acromática Nikon de 100x, com abertura numérica de 0,9 e distância de trabalho de 260 μm . A Figura 2.4 mostra uma vista geral do microscópio (a) e do espectrômetro (b).

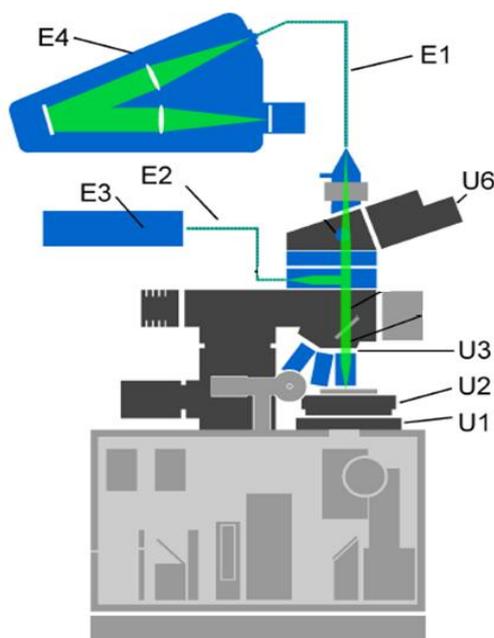


Figura 2.3. Ilustração do arranjo experimental utilizado nas medidas. As partes principais são destacadas no texto acima.

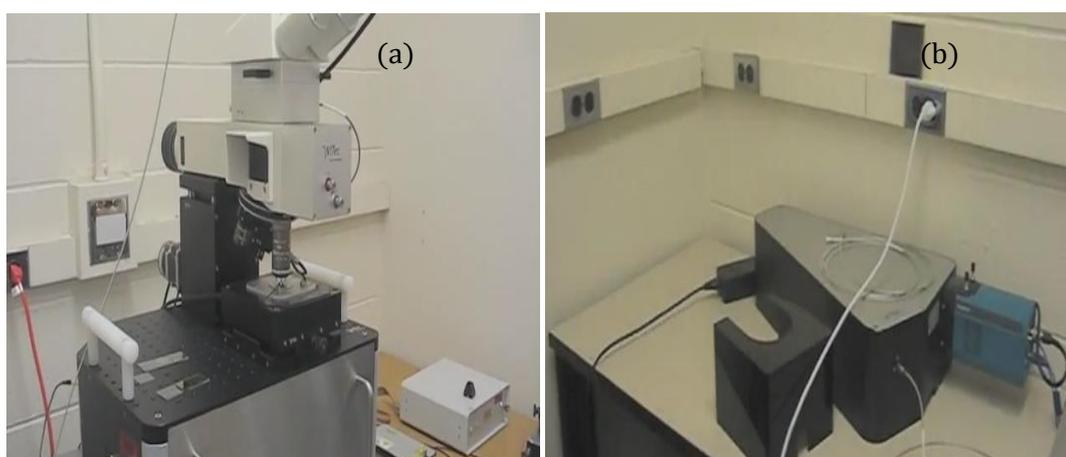


Figura 2.4. Visão geral do (a) microscópio, (b) espectrômetro usado nas medidas.

A microscopia óptica convencional tem sido amplamente utilizada em muitas áreas da ciência moderna. Entretanto, como seu comprimento focal é em geral muito maior do

que a espessura das amostras, não é possível fazer varreduras laterais em diferentes profundidades para depois construir uma imagem tridimensional da amostra. Esta dificuldade foi contornada com o desenvolvimento de uma metodologia denominada confocalidade, que será brevemente discutida na seção seguinte.

2.2.1 Confocalidade

O conceito de microscopia confocal foi originalmente desenvolvido por Marvin Minsky, em meados da década de 1950 [2]. A invenção de Minsky permaneceu despercebida devido à falta de intensas fontes de luz necessárias para a formação de uma imagem e devido aos computadores necessários para lidar com grandes quantidades de dados. Em seguida, David M. Egger e Mojmir Petran fabricaram um microscópio confocal de vários feixes no final de 1960. Em 1973, M. David Egger desenvolveu o primeiro microscópio confocal a laser e publicou as primeiras imagens reconhecíveis de células [2]. Com o passar das décadas, os avanços tecnológicos em lasers e informática levaram a um interesse crescente em microscopia confocal.

A microscopia óptica é uma técnica na qual somente uma pequena região da amostra é iluminada e observada. Dessa forma, uma imagem é construída através de varreduras ponto a ponto ao longo de sua superfície. No caso da microscopia óptica convencional, a luz que sai de toda a região focal (pontos z_1 e z_2 na Figura 2.5, à esquerda) é coletada pelo detector (abertura do espectrômetro). Na microscopia óptica confocal, Figura 2.5 à direita, a luz refletida passa através de um orifício (abertura confocal) antes de chegar ao detector. No nosso caso, o orifício é a própria abertura da fibra óptica que liga o microscópio ao espectrômetro. Usamos a fibra com diâmetro de 50 μm . Este orifício assegura que a luz da região do plano focal da lente objetiva (ponto z_2 da Figura abaixo) chegue ao detector. A densidade óptica da luz espalhada a partir de planos focais acima ou abaixo deste (por exemplo, z_1 na Figura) na região da abertura confocal será muito menor do que a densidade de luz proveniente do plano focal z_2 . Com isso, o sinal observado é essencialmente aquele proveniente do plano z_2 . Nisto reside a essência do fenômeno da confocalidade.

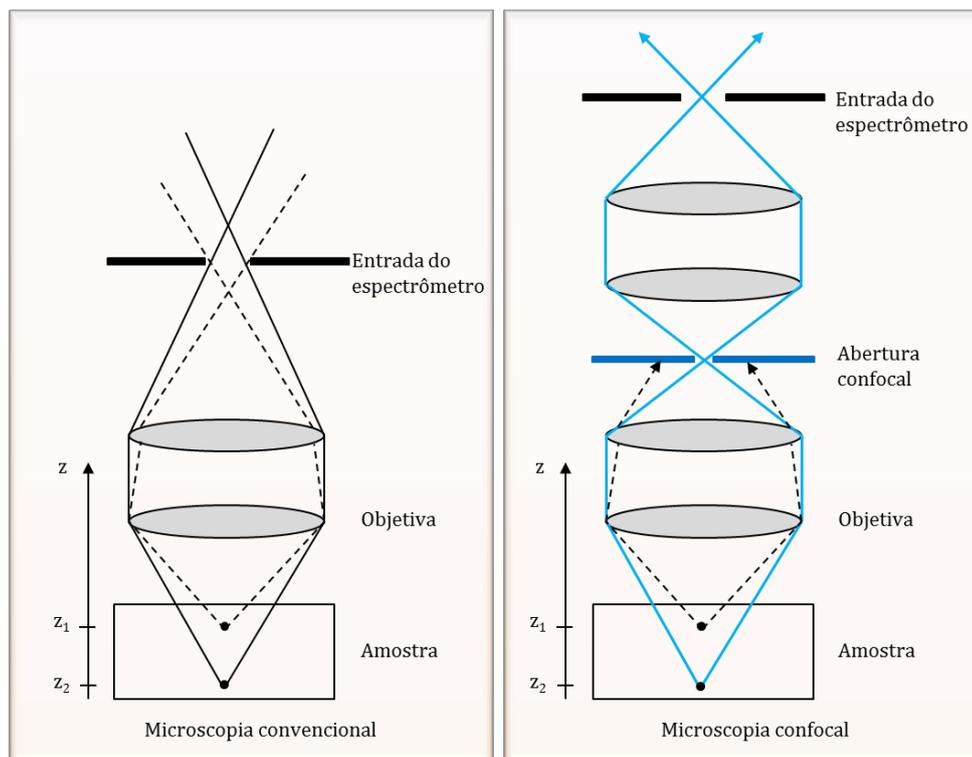


Figura 2.5. Esquema das metodologias utilizadas em microscopia convencional (esquerda) e confocal (direita). Na versão confocal, apenas a luz emitida pelo plano focal z_2 é coletada pelo detector.

Uma consequência do arranjo confocal é o aumento na resolução em profundidade. Mudanças na posição da amostra de apenas 0,01% da distância focal da lente puderam ser observadas com clareza na intensidade da luz espalhada. Isto nos permite fazer vários cortes (imagens) em planos diferentes e depois construir uma imagem em três dimensões de várias propriedades do material, semelhantemente ao que ocorre com as tomografias computadorizadas utilizadas em medicina. Neste trabalho, não vamos explorar a formação de imagens em três dimensões, mas sim o que ocorre com a intensidade do espalhamento Raman simultâneo em vários comprimentos de onda quando este é medido por um instrumento com arranjo confocal.

2.2.2 Aberração Cromática Longitudinal

A refração é um fenômeno que resulta na mudança da direção de propagação da luz quando ela incide sobre uma interface entre dois meios com diferentes índices de refração. Esse desvio depende do comprimento de onda da luz incidente. No caso de luz

policromática, luzes de diferentes cores serão focalizadas em pontos diferentes ao longo do eixo da lente. Por exemplo, a luz verde é mais refratada e, portanto, ela é focalizada em um ponto mais próximo da lente, quando comparada com a luz vermelha. O esquema da Figura 2.6 ilustra bem este fato. Nesta Figura λ_1, λ_2 e λ_3 são os comprimentos de onda da luz espalhada, enquanto f_1, f_2 e f_3 são as suas respectivas distâncias focais. Como $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$, então $f_1 < f_2 < f_3$.

Na Figura 2.6 estão indicados também possíveis planos focais para os fótons espalhados pelo substrato de Si (f_1), e pelos modos G (f_2) e G' (f_3) do grafeno. Usando $\tilde{\nu}_0 = 1/(532 \times 10^{-7})$ encontramos o número de onda correspondente ao espalhamento Rayleigh em cm^{-1} . Tomando a relação $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{exp}$, onde $\tilde{\nu}_{exp}$ é o valor do espalhamento observado, encontramos o deslocamento Raman referente ao valor experimental. Usando agora a expressão $\lambda = 10^7/\Delta\tilde{\nu}$ obtemos o valor do comprimento de onda da luz espalhada inelasticamente, em nanômetros. Para encontrarmos a energia (em eV) dos fótons espalhados usamos finalmente a relação $E = hc/\lambda = 1241/\lambda$. Aqui h ($6,624 \times 10^{-34} \text{ J.s}$) é a constante de Planck e c ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$) é a velocidade da luz.

Este efeito tem consequências sobre os espectros Raman do grafeno medidos em microscópios confocais. A principal delas é a subavaliação da quantidade de luz emitida pelos modos vibracionais que estão fora do plano focal da lente objetiva. O fenômeno da aberração cromática longitudinal precisa ser levado em conta nas abordagens que tratam da medida da eficiência quântica do efeito Raman em materiais, bem como nos casos em que a quantificação dos centros espalhadores é o objetivo. Um dos objetivos deste trabalho é a obtenção de uma função de normalização que será utilizada para a correção na intensidade dos espectros de grafeno obtidos.

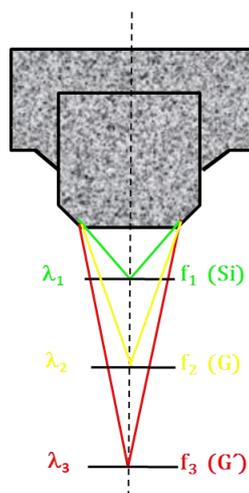


Figura 2.6. Ilustração da distância focal (f) para luzes com diferentes comprimentos de onda (λ).

Além de influenciar diretamente na medida da quantidade de luz emitida pelos modos normais de vibração, o efeito combinado da aberração cromática longitudinal e confocalidade pode ter consequências na determinação da posição espectral desses modos para o caso de amostra com defeitos. Na seção 5 veremos como o deslocamento da amostra para longe dos planos focais dos respectivos modos vibracionais pode afetar sua posição no espectro. Isto se deve à quantidade de luz absorvida necessária para desencadear mudanças nas frequências dos osciladores por efeito de temperatura. Para amostras com grande densidade de defeitos a frequência se torna muito sensível à quantidade de luz e, portanto, possíveis correções por efeito da aberração cromática devem ser consideradas.

2.3 Grafeno

O grafeno tem sido um dos materiais mais estudados da atualidade e sua descoberta ocorreu apenas em 2004, na Universidade de Manchester, Inglaterra, por um grupo de físicos liderado por Andre Geim [4]. Eles observaram uma folha de grafeno sobre uma superfície de Silício produzida por esfoliação mecânica do grafite. Essa observação só foi possível graças à deposição do grafeno em um substrato de silício com 300 nm de óxido de silício no topo. Devido à diferença no caminho óptico da estrutura Si/SiO₂/grafeno foi possível visualizar o grafeno através do microscópio óptico convencional usando luz branca.

O grafeno foi estudado teoricamente antes de sua observação experimental, tendo sido utilizado para descrever as propriedades de diversos outros materiais de carbono, como grafite, fulerenos e nanotubos de carbono [4]. O grafite consiste de várias folhas de grafeno empilhadas e ligadas umas às outras através de ligações fracas do tipo van der Waals. Já os fulerenos são moléculas de carbono cuja superfície é formada por arranjos pentagonais e hexagonais que formam uma espécie de casca esférica (buckyball). Os nanotubos de carbono podem ser vistos como uma folha de grafeno enrolada na forma de cilindros com diâmetros da ordem de nanômetros.

2.3.1 Estrutura Cristalina

O grafeno é um material que consiste em uma estrutura hexagonal bidimensional (2D) formada por átomos de carbono, com hibridização sp^2 e com apenas um átomo de espessura.

A Figura 2.7 mostra a estrutura do grafeno (a) no espaço real e no (b) espaço recíproco. A célula unitária é composta por dois átomos de carbono identificados por A e B e é definida pelo losango delimitado pelos vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 que são escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}); \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \quad (1)$$

onde $a = \sqrt{3}a_{cc}$ e a_{cc} é a distância entre dois átomos mais próximos no grafeno ($a_{cc} = 0,142$ nm) [5].

A identificação dos parâmetros da rede recíproca é essencial para a análise da estrutura eletrônica do grafeno. Os vetores unitários no espaço recíproco (\vec{b}_1 e \vec{b}_2) podem ser obtidos a partir da equação:

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

onde $i, j = 1, 2$ e δ_{ij} é o delta de Kronecker. Os vetores da rede recíproca podem ser escritos como:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{x} + \hat{y} \right) \quad (3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{x} - \hat{y} \right) \quad (4)$$

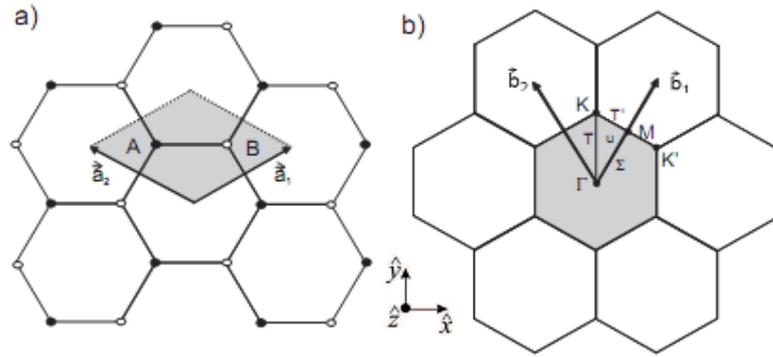


Figura 2.7. (a) Estrutura cristalina do grafeno. A célula unitária (losango hachurado) possui dois átomos A e B e é delimitada pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Rede recíproca do grafeno mostrando os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A primeira zona de Brillouin está destacada, juntamente com os principais pontos de simetria.

2.3.2 Estrutura Eletrônica

O grafeno possui uma hibridização sp^2 , onde os átomos de carbono fazem ligações covalentes uns com os outros (chamadas de ligações σ) formando um ângulo de 120° . O elétron restante que ocupa o orbital p_z , que é perpendicular ao plano do grafeno, forma a ligação tipo π . Os elétrons desse orbital estão fracamente ligados aos átomos e podem ser excitados para níveis eletrônicos mais energéticos, sendo então, os responsáveis pela maior parte das propriedades óptica e eletrônicas do grafeno [5].

Por ter dois átomos em sua célula unitária, o diagrama de energia para os elétrons π possui duas bandas: banda de valência (π) e banda de condução (π^*). A energia dos elétrons no grafeno, descrita em termos do vetor de onda dos elétrons (relação de dispersão) pode ser obtida pelo método de ligações fortes (*tight binding*), incluindo apenas interações entre os primeiros vizinhos [5]. A equação de Schrödinger para o problema é escrita na forma:

$$H\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = E_j\psi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (5)$$

sendo H o operador hamiltoniano, E é a energia total dos elétrons e $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$ são as autofunções dos elétrons π , dadas por

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^2 C_{j,j'} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}). \quad (6)$$

Estas autofunções são escritas como uma combinação linear das funções de Bloch $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$:

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = A, B) \quad (7)$$

onde \vec{R} é o vetor que define a posição do átomo na rede 2D e $\varphi_j(\vec{r} - \vec{R})$ é a autofunção do sítio j . Os autovalores de energia E_j dependem de \vec{k} e são dados pela expressão:

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle} = \frac{\int \psi_j^* H \psi_j d_x}{\int \psi_j^* \psi_j d_x}. \quad (8)$$

Substituindo a equação (6) na equação (8) obtemos o seguinte resultado

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\sum_{j,j'} C_{i,j}^* C_{i,j'} H_{j,j'}(\vec{k})}{\sum_{j,j'} C_{i,j}^* C_{i,j'} S_{j,j'}(\vec{k})} \quad (9)$$

onde $H_{j,j'}(\vec{k})$ e $S_{j,j'}(\vec{k})$ são definidos por:

$$H_{j,j'}(\vec{k}) = \langle \phi_j | H | \phi_{j'} \rangle \text{ e } S_{j,j'}(\vec{k}) = \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle \quad (10)$$

Para obter as relações de dispersão de energia para o grafite é necessário resolver o problema de autovalor para um Hamiltoniano 2×2 , ou seja, fazer $\det(H - ES) = 0$. Para isso, é necessário encontrar os valores dos elementos da matriz dos operadores H e S. Os elementos da diagonal principal são dados por:

$$H_{AA} = \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle = H_{BB} = \langle \phi_B | H | \phi_B \rangle = \epsilon_{2p} \quad (11)$$

Para os elementos fora da diagonal, iremos considerar apenas a interação de cada átomo com os três vizinhos mais próximos, descritos pelos vetores $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$, ou seja,

$$H_{AB} = c\gamma_0 (e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_3}) = \gamma_0 f(\vec{k}), \quad (12)$$

γ_0 é um parâmetro que está associado com a probabilidade do elétron do átomo A ser encontrado no átomo B e vice-versa. Esse fenômeno ocorre via tunelamento quântico e é conhecido na literatura como integral de transferência. A função $f(k)$ é obtida em termos de k_x e k_y e é dada por:

$$f(\vec{k}) = \exp\left(\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}\right) + 2\exp\left(\frac{-ik_x a}{2\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right). \quad (13)$$

Como o Hamiltoniano é um operador hermitiano, podemos escrever $H_{AB} = H_{BA}^*$. Assim, as matrizes de H e S são:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & \gamma_0 f(\vec{k}) \\ \gamma_0 f(\vec{k})^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & s f(\vec{k}) \\ s f(\vec{k})^* & 1 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

O parâmetro s é definido como a integral de superposição, que mede a sobreposição das funções de onda dos átomos vizinhos. Através de cálculos de primeiros princípios é possível encontrar o valor dos parâmetros $\gamma_0 = 3,03 \text{ eV}$ e $s = 0,129 \text{ eV}$ [5].

Resolvendo a equação secular encontramos a energia para os elétrons no grafeno:

$$E_g(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\vec{k})}{1 \pm s \omega(\vec{k})}, \quad (15)$$

onde a função $\omega(\vec{k})$ é dada por:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}. \quad (16)$$

Com os resultados acima podemos analisar o comportamento da energia dos elétrons π para o grafeno. A Figura 2.8 mostra um gráfico da equação (15). Como pode ser observado, a banda de valência toca a banda de condução em seis pontos, denominados pontos de Dirac, que é exatamente onde passa o nível de Fermi. Como há dois elétrons π por célula unitária, eles ocupam completamente a banda de valência, deixando a banda de condução vazia. Como consequência desses resultados, temos que o grafeno é um semimetal, ou semicondutor de *gap* nulo [5].

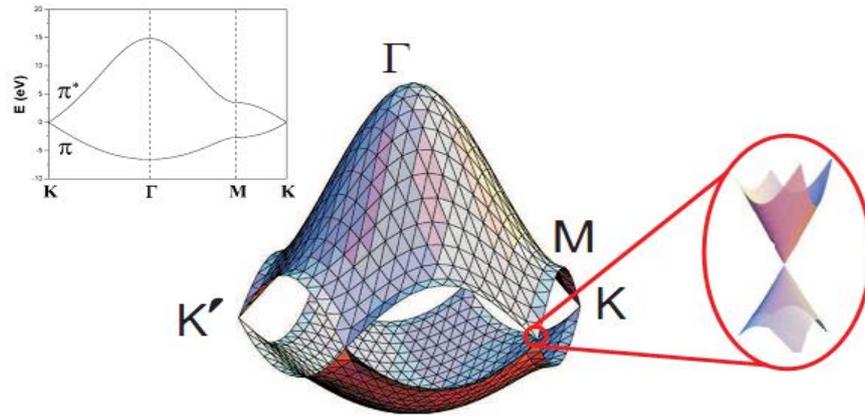


Figura 2.8 Relação de dispersão dos elétrons π do grafeno em toda região da primeira zona de Brillouin. À esquerda, o gráfico mostra a dispersão de energia ao longo dos pontos de simetria $K\Gamma MK$. No centro temos uma ilustração das bandas de valência (inferior) e condução (superior) se tocando em seis pontos. À direita, temos uma imagem ampliada de um dos pontos onde as bandas de valência e condução se tocam, evidenciando o cone de Dirac.

Quando analisamos mais de perto a dispersão eletrônica em torno de um desses pontos observamos que a mesma se assemelha a um cone. Tomando a aproximação para pequenos valores de k na equação (15) encontramos $E \approx \pm \hbar v_F |k|$. Aqui \hbar é a constante de Planck normalizada ($\hbar = h/2\pi$) e $v_F = (\sqrt{3}\gamma_0 a)/2\hbar = 1 \times 10^6$ m/s é a velocidade de Fermi dos elétrons. Esta dependência linear da energia dos elétrons com o vetor de onda é análoga à obtida para a energia dos fótons utilizando teoria da Relatividade Restrita, ou seja, $E(k) = \hbar ck$, onde c é a velocidade da luz. Por conta desta analogia, é possível tratar os elétrons no grafeno como se fossem férmions sem massa, o que leva a uma nova espécie de física da matéria condensada relativística [1].

O fato de os elétrons viajarem no grafeno como se não tivessem massa resulta em uma mobilidade extremamente alta quando o material é submetido a uma diferença de potencial. Bolotina *et al.* [6] mediram uma mobilidade de $230.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ em amostras de grafeno suspensas e mantida em temperatura de 5 K. O comportamento linear de E com k só é verificada em grafeno monocamada. No caso de grafeno bicamada as bandas de energia se dividem em quatro sub-bandas. Como resultado, os elétrons viajam pelo material como uma partícula ordinária de massa m^* , cuja dependência entre energia e o vetor de onda é quadrática, $E(k) = (\hbar^2 k^2)/2m^*$, conforme se verifica experimentalmente. Embora os elétrons apresentem comportamento de partícula massiva no caso de duas camadas, sua massa efetiva corresponde a apenas 3% da massa de repouso do elétron no estado livre.

2.3.3 O Efeito Raman em Grafeno

A espectroscopia Raman tem sido largamente empregada para estudar grafeno por ser uma técnica de resposta rápida, não destrutiva e acessar prontamente a estrutura eletrônica do material. Além disso, ela é uma técnica que não exige tratamento ou preparação especial das amostras, como ocorre em várias outras técnicas, tais como microscopia de força atômica e microscopia eletrônica. Por isso, a grande vantagem do uso da espectroscopia Raman é a possibilidade de identificar uma folha de grafite com apenas um átomo de espessura depositada sobre um substrato contendo uma quantidade comparativamente infinita de átomos de silício. Conforme será visto, usando o espalhamento Raman podemos fazer distinção de forma inequívoca entre uma e duas camadas de grafeno.

A Microscopia de Força Atômica (AFM) também tem sido amplamente utilizada no estudo de materiais na escala nanométrica, especialmente de nanotubos de carbono e grafeno. Entretanto, esta técnica possui algumas desvantagens frente ao espalhamento Raman. A obtenção dos dados é muito mais demorada e as amostras exigem certo preparo inicial. Ela possui um sinal de base (5-10 Å) que corresponde a uma espessura muito maior do que a espessura de uma camada de grafeno ($\sim 1 \text{ \AA}$). De fato, só é possível distinguir entre uma e duas camadas usando AFM se o grafeno estiver dobrado sobre si mesmo.

A Figura 2.9 mostra um resultado obtido por Gupta *et al.* [7]. Como se pode observar, o resultado para a espessura de uma camada está superavaliado por causa do sinal de base típico do instrumento.

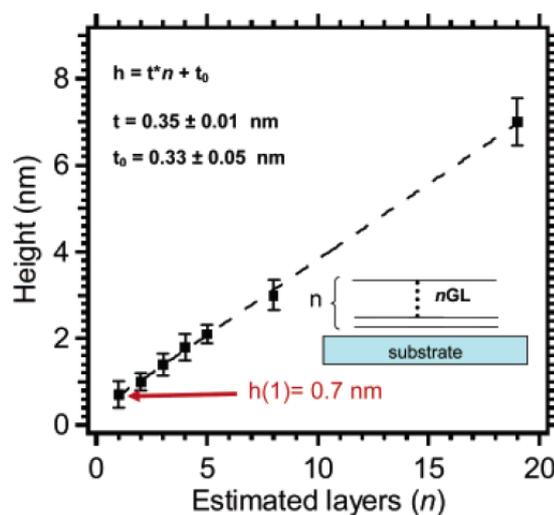


Figura 2.9 Contagem do número de camadas de grafeno usando AFM. Por causa do sinal de base a espessura de uma camada é equivalente a 7 \AA , o que está muito acima do esperado. Figura reproduzida da referência [7].

As principais características do espectro Raman do grafeno estão mostradas na Figura 2.10. Este resultado foi obtido em uma das amostras a serem analisadas na próxima seção. O modo de mais baixa frequência no grafeno ocorre em torno de 1350 cm^{-1} e é denominado modo D. Este modo é originado em dupla ressonância, na qual participam um fônon transversal óptico que se propaga no plano do material (espalhado inelasticamente) e um defeito (espalhamento elástico). Pelo fato de ter a participação de um defeito (desordem estrutural) este modo é muito usado para caracterizar defeitos em grafeno. Um dos picos Raman mais característicos no grafeno é denominado modo G, que é uma Lorentziana única em torno de 1580 cm^{-1} e está associado com fônons ópticos entre dois átomos distintos de uma célula unitária.

Outro pico do espectro Raman é denominado modo 2D, em razão dele surgir como primeiro harmônico do modo D, tipicamente entre 2600 e 2700 cm^{-1} . Este modo 2D, ou G' , como também é conhecido, está associado a uma dupla ressonância. Ele não está ligado à presença de defeito estrutural, mas sim à presença de dois fônons. No caso de amostras de grafeno, o pico G' tem sido usado como forma de identificar o número de camadas. Amostras com apenas uma camada atômica apresentam o pico G' (uma única Lorentziana) com intensidade maior do que o pico G. Em amostras de grafeno com mais de uma camada, o modo G' é composto de até quatro picos.

Além dos três picos do grafeno descritos acima, os espectros a serem analisados também revelam modos característicos do substrato de silício: em 300 , 521 e 900 cm^{-1} . Também comumente aparecerá o pico devido ao espalhamento Rayleigh (0 cm^{-1}).

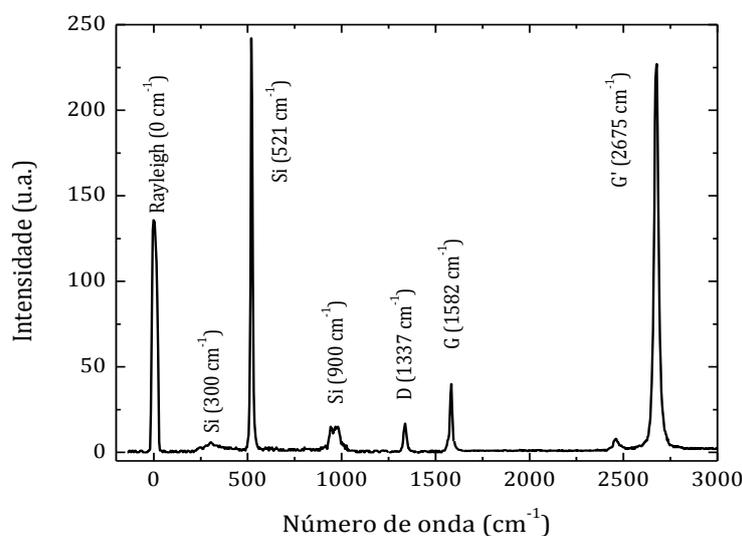


Figura 2.10. Espectro Raman de uma amostra de grafeno depositada sobre Si oxidado. Os valores das posições dos picos no espectro estão destacados na figura.

3. Resultados Experimentais

O grafeno tem sido motivo de muito interesse desde a sua descoberta. Devido à sua excelente qualidade cristalina, ao transporte balístico em temperatura ambiente e ao fato de os elétrons se comportarem como se fossem férmions de Dirac sem massa, o grafeno tem surgido como um material estratégico para possíveis aplicações futuras em eletrônica. A Espectroscopia Raman tem sido uma das técnicas mais empregada no estudo de grafeno por ser uma técnica de resposta rápida, não destrutiva e acessar prontamente a estrutura eletrônica do material. Uma das características mais importantes do espalhamento Raman para o estudo de grafeno é a forma simples e direta como o modo G' pode determinar o número de camadas, assim como estudar os efeitos da dopagem [8].

3.1 Descrição das Amostras

Existem diferentes técnicas que possibilitam a obtenção de amostras de grafeno. Por sua simplicidade, a mais utilizada é a esfoliação mecânica do grafite, que é facilmente conseguida com o auxílio de uma fita adesiva. A origem desta facilidade está nas ligações fracas entre os planos atômicos, que são prontamente rompidas com um pequeno esforço mecânico. Amostras de grafeno analisadas neste trabalho foram preparadas pelo método de esfoliação mecânica e depositadas sobre um substrato de SiO_2/Si . É possível também fazer a esfoliação química de grafite disperso em solução líquida. Se a solução é espalhada sobre um substrato pode-se obter amostras contendo uma ou poucas camadas, formando um filme policristalino de grafeno.

No método de deposição de vapor químico (CVD), gases como o metano e o etileno (compostos por átomos de hidrogênio e de carbono) são utilizados como precursores. O gás é inserido em um forno contendo metal catalisador, onde ambos são aquecidos a uma temperatura de aproximadamente 900°C . Os átomos de carbono se precipitam sobre as nanopartículas catalisadoras do metal. Desta maneira amostras de grafeno se formam na superfície deste metal.

Outra técnica de obtenção de grafeno se dá a partir do aquecimento de substratos cristalinos de carbeto de silício (SiC) em ambiente de ultra-alto vácuo [9,10]. Nesta técnica, o número de camadas crescidas depende da temperatura e do tempo de duração do processo de crescimento. Além disso, a qualidade das amostras é fortemente influenciada

pela terminação do substrato de SiC utilizado. Ou seja, substratos cuja superfície é terminada em C produzem amostras contendo poucas camadas de grafeno com baixa mobilidade, enquanto os terminados em Si produzem filme de multicamadas, apresentando mobilidades mais altas [10]. Essa técnica produz amostras de grandes extensões sobre o substrato. Contudo esta cobertura não é uniforme e, aparentemente, as primeiras camadas crescidas ficam fortemente ligadas ao SiC, de forma que não mais apresentam uma banda π e possuem baixa condutividade. [11].

Para realizar experiências em uma amostra com dimensões de alguns micrômetros quadrados de área e espessura atômica a primeira tarefa é encontrá-las sobre o substrato. Durante os primeiros trabalhos de pesquisa, percebeu-se que a deposição de uma folha de grafeno com poucas camadas atômicas sobre um substrato de Si recoberto com SiO₂ cuja espessura era de 300 nm permitia um contraste óptico suficiente para identificar a amostra usando um microscópio óptico com lente tipicamente de 100× e luz branca [12]. Blake *et al.* [13] publicaram um trabalho onde estudaram a visibilidade do grafeno em várias configurações de luz e substratos. Eles concluíram que o contraste depende muito da espessura da camada de óxido de silício e também do comprimento de onda da luz usada para iluminar a amostra.

Em laboratórios que possuem equipamentos de litografia é possível preparar substratos de Si com padrões metálicos e depois depositar as folhas de grafeno entre estes padrões para facilitar a sua localização. Entretanto, os substratos de Si usados neste trabalho não tinham nenhum ponto de referência, o que dificultou muito a localização das amostras. Em alguns casos foram necessárias várias horas de trabalho para identificar algumas folhas isoladas de grafeno.

Dois tipos de amostras de grafeno foram estudados. Na primeira amostra, denominada amostra 1, as folhas de grafeno não apresentam defeitos ao longo de sua área, conforme foi verificado pelas imagens Raman que serão discutidas na seção 3.3.1. Na segunda amostra, denominada amostra 2, o substrato tinha várias folhas pequenas de grafeno com uma e várias camadas, em geral com defeitos ao longo de toda a extensão, conforme será discutido na seção 3.3.2.

3.2 Caracterização Óptica das Amostras

A Figura 3.1 mostra uma fotografia (imagem de uma câmera digital) de um substrato de Si/SiO₂ contendo várias folhas de grafeno. A imagem tem dimensões de $75 \times 57 \mu\text{m}^2$. É possível observar regiões com uma e várias camadas de grafeno. Esta é a imagem da amostra 1. Embora tenha apenas um átomo de espessura, a combinação de uma folha de grafeno com uma camada de SiO₂ (300 nm de espessura) possibilita um contraste óptico suficiente para observá-la diretamente sob luz branca. É possível identificar até 5 camadas de grafeno (indicadas pelos números) devido ao contraste óptico resultante da interferência da luz branca dentro da estrutura grafeno/SiO₂/Si. Deve-se destacar que microscopia óptica nos fornece apenas informações qualitativas, ou seja, com ela é possível identificar regiões onde a luz é mais ou menos transmitida através da estrutura de carbono. A análise quantitativa se dá a partir do espectro Raman das referidas regiões. Para comparar o contraste do grafeno com o grafite, foi inserida na Figura 3.1 uma fotografia de um substrato de grafite, obtida nas mesmas condições. Para o grafeno, pode-se observar que a imagem vista pela câmera se torna mais escura à medida que o número de camadas aumenta. Já o grafite aparece com tonalidade bem clara.

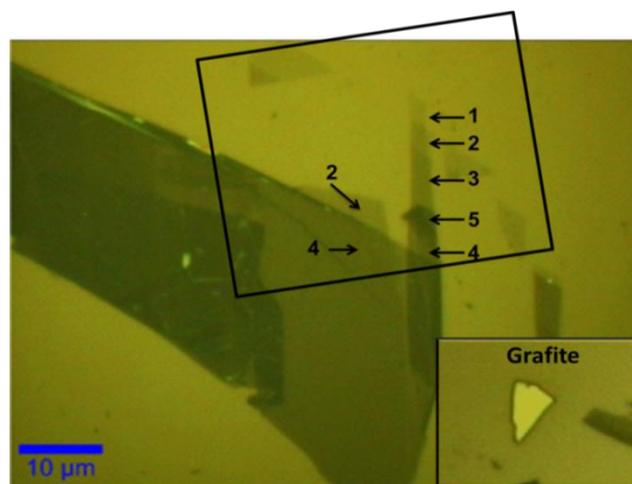


Figura 3.1. Fotografia de um substrato de Si/SiO₂ contendo folhas de grafeno com diferentes espessuras. Os números indicam a quantidade de camadas obtido a partir dos espectros Raman em cada posição. O retângulo desenhado indica a região da amostra a ser estudada. A figura inserida no canto inferior à direita serve para evidenciar o contraste óptico de uma amostra de grafite.

A Figura 3.2 mostra uma fotografia da amostra 2 com algumas folhas de grafeno depositadas sobre outro substrato de Si/SiO₂. Esta amostra apresenta muitos defeitos e as folhas de grafeno são muito menores do que no caso da amostra 1. A diferença na tonalidade da cor do plano de fundo da figura se deve à diferença na espessura da camada de SiO₂ com relação ao substrato anterior. Como consequência, a visualização de uma camada de grafeno se torna quase impossível usando luz branca. O retângulo marcado na figura identifica a região que foi analisada com o microscópio Raman.

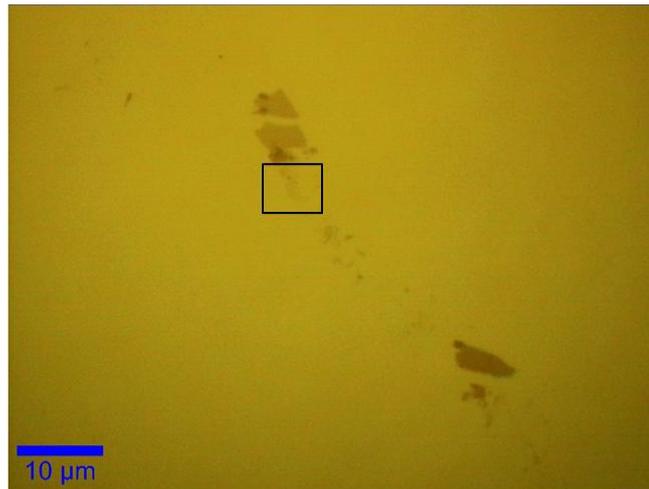


Figura 3.2. Fotografia da amostra 2 contendo grafeno com uma e várias camadas sobre um substrato de Si/SiO₂.

3.3 Análise dos Espectros Raman do Grafeno

Nesta seção vamos analisar o comportamento do espalhamento Raman em amostras de grafeno. Como mencionado acima, escolhemos dois tipos de amostras (sem defeitos e com defeitos) para analisarmos os efeitos da aberração cromática longitudinal e da intensidade do laser sobre os espectros.

3.3.1 Amostras Sem Defeito

A Figura 3.3 mostra uma imagem da luz espalhada no comprimento de onda equivalente ao modo de vibração D ($\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_D - \tilde{\nu}_{Rayleigh} = 1338 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_D = 573 \text{ nm}$). A área varrida é a delimitada pelo retângulo destacado na Figura 3.1. As regiões mais claras desta imagem se referem à presença de defeitos. Quando dizemos amostra sem defeitos

estamos nos referindo aos defeitos da folha de grafeno propriamente. Podemos ver claramente os defeitos presentes ao longo das bordas das folhas, além de muitos resíduos de grafite depositados sobre toda a região do substrato de silício, inclusive sobre as folhas de grafeno. Como o modo D está associado a processos de ressonância de segunda ordem envolvendo um fônon e um defeito, as imagens referentes a este modo são muito elucidativas, pois mostram características que outros processos de ressonância não revelam. Por exemplo, pode ser observada uma região defeituosa debaixo das camadas indicada pela seta inferior que não é revelada pelos outros modos. A característica em forma de “x” (no centro) que aparece na folha com duas camadas e na parte superior (indicada pela seta), foi nitidamente observada nos modos Raman, sobretudo no que se refere aos defeitos, característica que não é absolutamente observada na fotografia usando a microscopia óptica convencional.

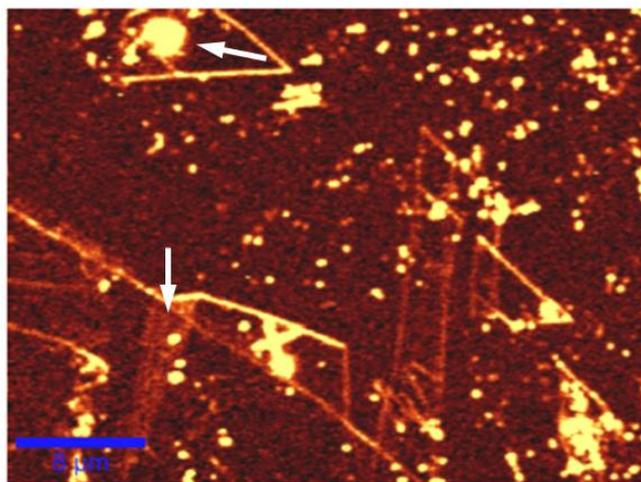


Figura 3.3. Imagem do espalhamento Raman referente ao modo D (1338 cm^{-1}). Área varrida: $30 \times 40\ \mu\text{m}^2$. Espectros por imagem: 62500.

A Figura 3.4 mostra dois espectros obtidos sobre a borda da folha de grafeno com defeitos (curva preta) e no centro da folha (curva vermelha). O espectro sobre a borda mostra claramente a presença de defeitos, como verificado pelo aparecimento do pico mais à esquerda da figura. A origem deste modo foi discutida na seção 1.4. Ajustando os picos do espectro por lorentzianas encontramos 1338 , 1583 e 2674 cm^{-1} para os picos D, G e G', respectivamente.

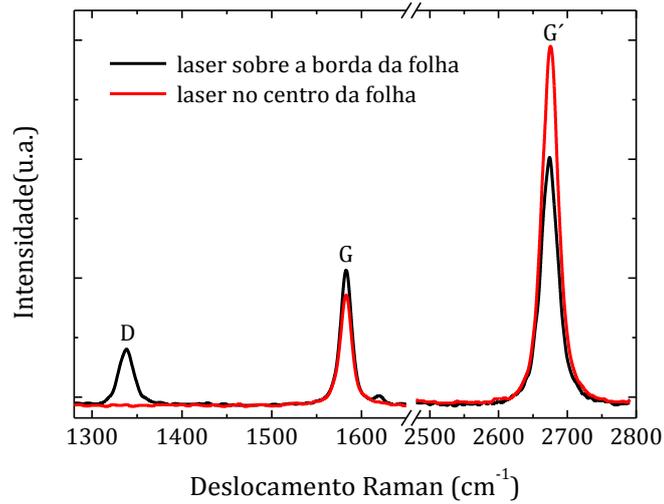


Figura 3.4. Espectros obtidos sobre a borda da folha de grafeno (curva preta) e longe da borda (curva vermelha). O espectro sobre a borda mostra claramente a presença de defeitos nesta região do material.

A Figura 3.5 mostra a imagem Raman do modo G. Observando esta figura é possível ver a presença de folhas de grafeno com uma e várias camadas. A numeração que se encontra na figura indica o número de camadas de grafeno que foram identificadas a partir da análise do pico G' dos espectros Raman tomados em cada região. A seta tracejada indica a região varrida pelo laser, ao longo da qual foram monitoradas as intensidades dos picos G e G'.

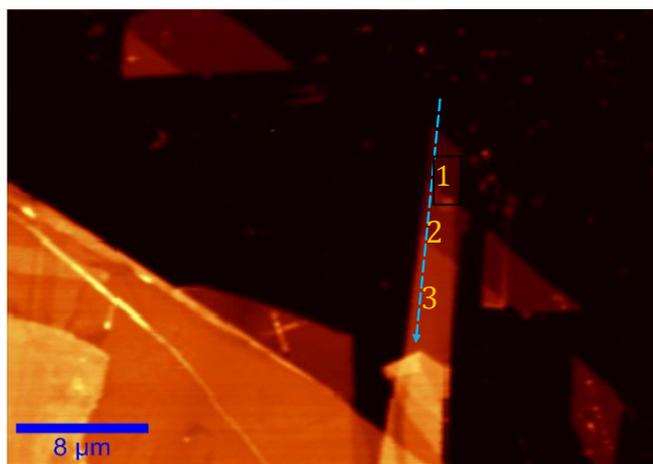


Figura 3.5. Imagem do espalhamento Raman referente ao modo G (1583 cm^{-1}). Área varrida: $30 \times 40\ \mu\text{m}^2$. Espectros por imagem: 62500.

A Figura 3.6 mostra uma medida semelhante para o G'. Pode-se identificar facilmente como a intensidade da luz espalhada é mais intensa em uma camada do que em duas ou mais camadas.



Figura 3.6. Imagens do espalhamento Raman referentes aos modos G' (2674 cm⁻¹). Área varrida: 30 × 40 μm². Espectros por imagem: 62500.

A Figura 3.7 mostra a intensidade do espalhamento Raman para os modos G e G' em função da posição sobre a amostra, conforme está ilustrado pela seta na Figura 3.5. Apenas os primeiros 15 μm estão mostrados (três degraus) de um total de 35 μm varridos, por razão de clareza. A intensidade do sinal é zero entre as posições 0 e 3 μm da curva “modo G” porque o laser está fora da folha de grafeno. Entre as posições 3 e 6 μm o laser percorreu uma folha com apenas uma única camada de grafeno. Entre as posições 7 e 11 μm foi varrida uma folha com 2 camadas de grafeno. Entre as posições 11 e 15 μm o laser varreu uma folha com 3 camadas. Vários outros cortes da imagem foram realizados (não mostrados) e ratificaram esta informação. Nesta mesma figura foi incluída a curva “modo G'”. Pode-se observar que a intensidade do pico G' sobre uma camada de grafeno é aproximadamente 3 vezes maior do que a intensidade do pico G. Já em amostras com duas ou mais camadas este comportamento se inverte, conforme será discutido nas Figuras 3.8 e 3.9. Em algumas amostras medimos a intensidade do modo G' até 12 vezes maior do que a intensidade do modo G. Na Figura 2.10, G' é cerca de seis vezes mais intenso do que o modo G.

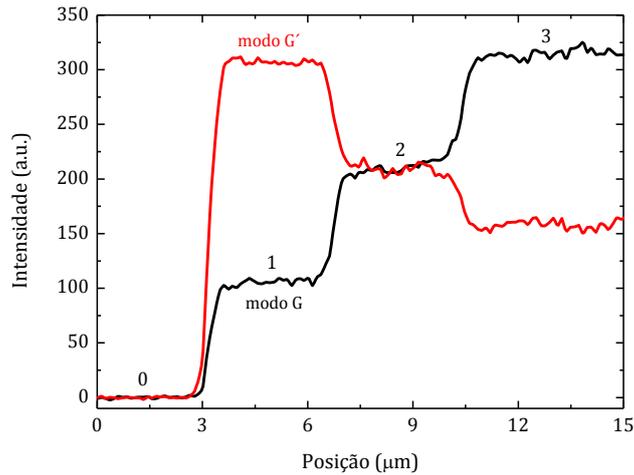


Figura 3.7. Intensidade dos modos Raman G e G' ao longo do corte indicado na Figura 3.5. Os números sobre as curvas indicam a quantidade de camadas de grafeno em cada região.

Além da intensidade, outra característica importante no modo Raman G' do grafeno é a sua forma. A Figura 3.8 mostra os espectros obtidos sobre um substrato de grafite e sobre uma camada de grafeno. Para o caso do substrato de grafite, a frequência do modo G foi $\omega_G = 1572 \text{ cm}^{-1}$ e a largura do pico $\Gamma_G = 16 \text{ cm}^{-1}$. O modo G' foi ajustado com dois picos, onde o de menor intensidade tem uma frequência $\omega_{G'-} = 2676 \text{ cm}^{-1}$ e largura $\Gamma_{G'-} = 67 \text{ cm}^{-1}$ e o de maior intensidade tem $\omega_{G'+} = 2712 \text{ cm}^{-1}$ e largura $\Gamma_{G'+} = 39 \text{ cm}^{-1}$. Já o espectro Raman de uma camada apresenta apenas dois modos ativos. O pico G que tem frequência $\omega_G = 1572 \text{ cm}^{-1}$ e largura $\Gamma_G = 13 \text{ cm}^{-1}$ e o pico G' que tem frequência $\omega_{G'} = 2665 \text{ cm}^{-1}$ e largura $\Gamma_{G'} = 26 \text{ cm}^{-1}$. Podemos destacar duas características únicas do modo G' que o tornam padrão inequívoco na identificação de grafeno monocamada. A primeira característica se refere à intensidade do modo G', que é maior do que a intensidade do modo G para uma única camada. A segunda é que o modo G' de uma camada é ajustado por apenas uma única lorentziana, em contraposição a duas ou mais lorentzianas para o modo G' de duas ou mais camadas.

Ferrari *et al.* [14] observaram deslocamentos de 3 a 5 cm^{-1} para o pico G do grafeno em relação ao substrato de grafite. Aqui observamos um deslocamento para baixas frequências de aproximadamente 10 cm^{-1} . Os autores relataram também um deslocamento de 25 cm^{-1} para o modo G' nas mesmas condições. No nosso caso o deslocamento do pico G' foi de 29 cm^{-1} para frequências mais altas. A explicação para o deslocamento dos picos no grafeno é dada pela presença de cargas no substrato ou do próprio oxigênio do ar ambiente. Esta dopagem, que não é intencional, é menos susceptível em substratos do que

em amostras com apenas uma camada atômica de espessura, que apresenta propriedades essencialmente de superfície. Como as amostras normalmente utilizadas estão sobre substratos, isto significa que o espectro que medimos está naturalmente deslocado do valor real de uma amostra de grafeno isolado e no vácuo.

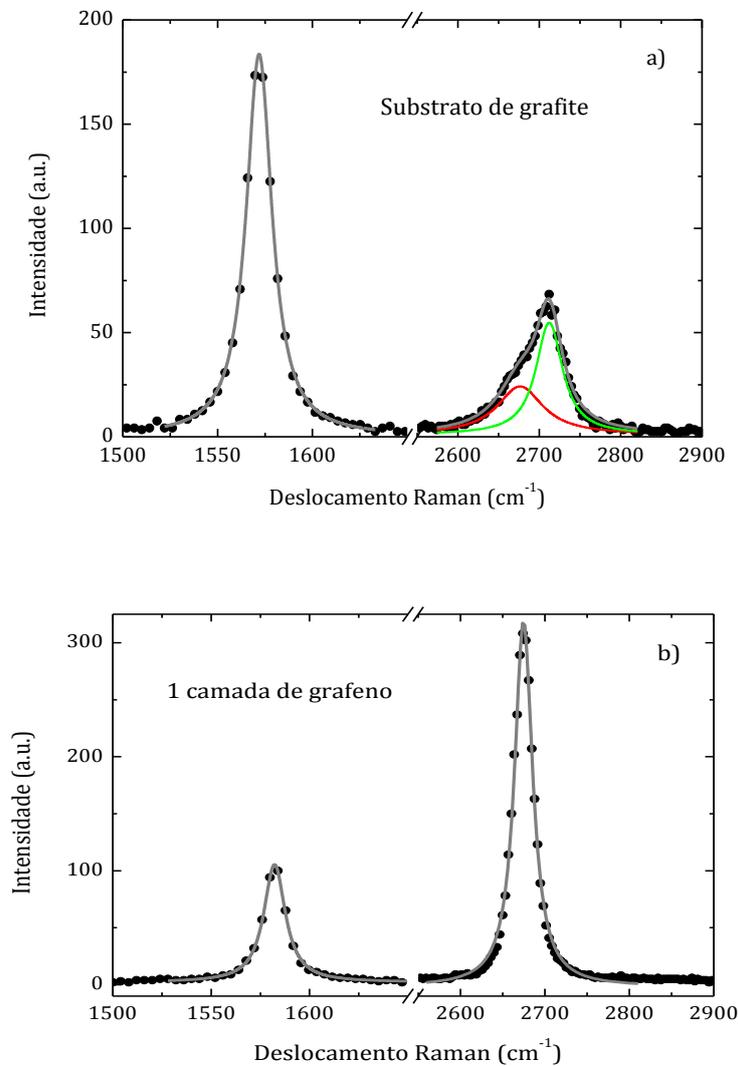


Figura 3.8. a) Espectro Raman de um substrato de grafite. Os pontos são valores experimentais e a curva cheia ajustes usando função lorentziana. Dados do ajuste: Pico G: $\omega_G = 1572 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma_G = 16 \text{ cm}^{-1}$. Pico G': $\omega_{G'} = 2676 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{G'} = 67 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{G'+} = 2712 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{G'+} = 39 \text{ cm}^{-1}$. b) Espectro Raman de uma camada de grafeno. Dados do ajuste: Pico G: $\omega_G = 1582 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma_G = 13 \text{ cm}^{-1}$. Pico G': $\omega_{G'} = 2675 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma_{G'} = 26 \text{ cm}^{-1}$.

A vantagem da espectroscopia Raman na identificação de uma amostra com apenas uma camada atômica está na característica única apresentada pelo modo vibracional de segunda ordem G'. Como este pico tem origem em um processo de dupla ressonância entre dois fônons, ele está diretamente ligado à estrutura de bandas de energia das camadas do

grafeno. Ferrari *et al.* [14] demonstraram como a subdivisão das bandas de energia para os elétrons em um sistema de duas camadas de grafeno está diretamente ligada ao alargamento do pico G'.

Em uma amostra de duas camadas existem quatro possíveis ressonâncias, resultando em quatro picos no modo G', conforme mostra a Figura 3.9. Quanto mais camadas são consideradas, os picos de menor frequência que compõem G' desaparecem, permanecendo apenas os dois picos de maior frequência conforme mostra a Figura 3.8a. Desta maneira, a espectroscopia Raman distingue facilmente uma camada de duas, de três, de quatro, até no máximo de cinco camadas. Já para amostras mais espessas os picos não são facilmente distinguíveis, se confundindo com as características do substrato de grafite.

Em geral, o sinal Raman é proporcional à espessura da amostra até a profundidade de penetração do laser dz , segundo a equação 8 da seção 2.2. Portanto, era de se esperar que a intensidade aumentasse à medida que novas camadas fossem acrescentadas. No caso do grafeno, a profundidade de penetração para o laser Ni:YAG (532 nm) é aproximadamente 50 nm, ou cerca de 150 camadas atômicas. No entanto, verifica-se que o sinal diminui para amostras com mais de 10 camadas de espessura. Isto significa que no caso de amostras estratificadas o volume da amostra não é determinante para a magnitude do sinal.

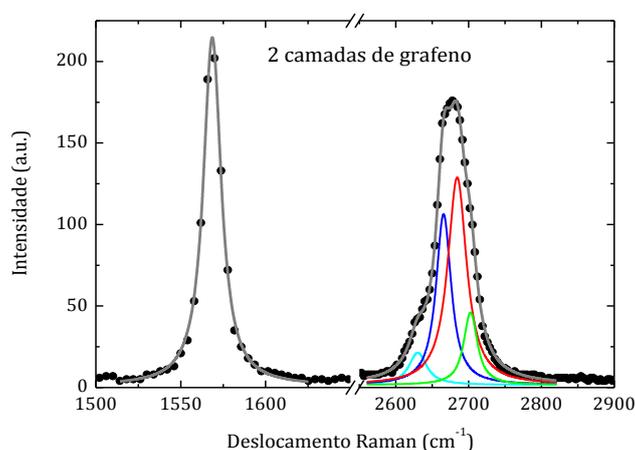


Figura 3.9. Espectro Raman de uma bicamada de grafeno. Os símbolos são valores experimentais e a curva cheia é o resultado dos ajustes usando funções lorentzianas. O modo G' é composto por 4 picos.

Ni *et al.* [12], Blake *et al.* [13] e Wang *et al.* [15] estudaram o problema da intensidade anormal do sinal Raman em grafeno depositado em um substrato de Si/SiO₂. A conclusão que chegaram foi que a combinação das interferências devido às múltiplas reflexões do laser incidente, assim como as múltiplas reflexões e interferência dos fótons

Raman previamente espalhados, eram a causa do fenômeno. Considerando apenas múltiplas reflexões da luz espalhada elasticamente nas camadas de grafeno e SiO₂, foi possível explicar a magnitude do sinal Raman apenas para amostras com poucas camadas. No entanto, as simulações usando este modelo matemático mostram que a intensidade é máxima para amostras com aproximadamente 38 camadas, o que não corresponde com a realidade experimental.

Outra razão para complementar este modelo foi o fato de que ele prevê um sinal Raman em substrato muito maior do que aquele proveniente de uma ou duas camadas. Entretanto, experimentalmente pode se observar que o sinal Raman do grafite é da mesma ordem de grandeza do sinal de duas camadas de grafeno (ver Figura 3.12). Desta maneira, um modelo satisfatório foi descrito pelo produto das múltiplas reflexões dos fótons incidentes que são espalhados elasticamente e inelasticamente.

A Figura 3.10 mostra os espectros Raman obtidos sobre cada degrau da Figura 3.7. Os espectros encontram-se deslocados para melhor visualização. Observa-se que a intensidade do pico G aumenta linearmente à medida que novas camadas são acrescentadas. Além disso, a frequência do modo G diminui cerca de 7 cm⁻¹. De acordo com Wang *et al.* [15], este comportamento permanece linear em amostras com até 9 camadas de grafeno, ou seja, em amostras com até aproximadamente 3 nm de espessura. A Figura 3.11 mostra o resultado destes autores. Para amostras mais espessas a intensidade do modo G cai para um valor próximo à intensidade para duas camadas e permanece aproximadamente constante até que a amostra tenha características de substrato.

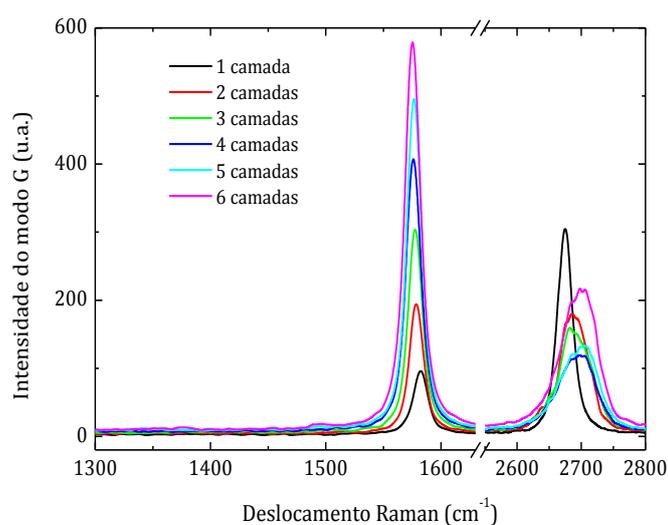


Figura 3.10. Espectros Raman nas posições destacadas na figura 3.5. Os espectros foram deslocados para melhor visualização. Os números indicam a quantidade de camadas.

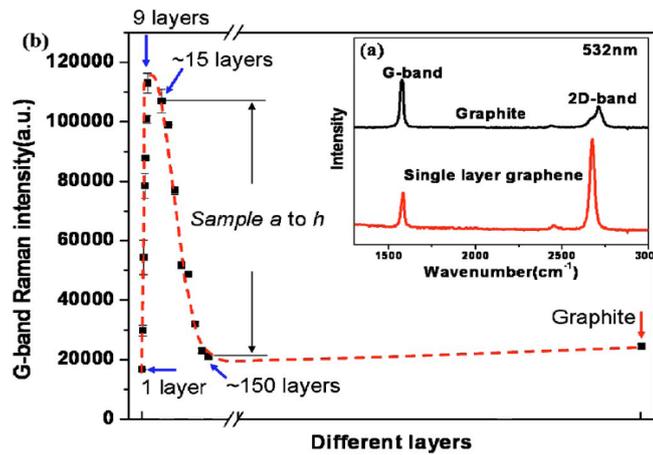


Figura 3.11. Figura 1 da referência [15]. Observa-se que a intensidade do modo G cresce linearmente até cerca de 9 camadas. Para amostras mais espessas a intensidade diminui e satura próximo ao valor de duas camadas.

A Figura 3.12 mostra a intensidade do modo G em função do número de camadas. Esses dados foram obtidos através da análise dos espectros ajustados da Figura 3.10. Na figura também foi incluído o resultado de uma medida em uma amostra de grafite (inserida na parte inferior direita da Figura 3.2), realizada sob as mesmas condições experimentais. Como descrito na referência [15], encontramos que a intensidade Raman do substrato é menor do que uma amostra com apenas duas camadas de grafeno. A ausência do pico D nos espectros da Figura 3.10 mostra a excelente qualidade da amostra de grafeno estudada.

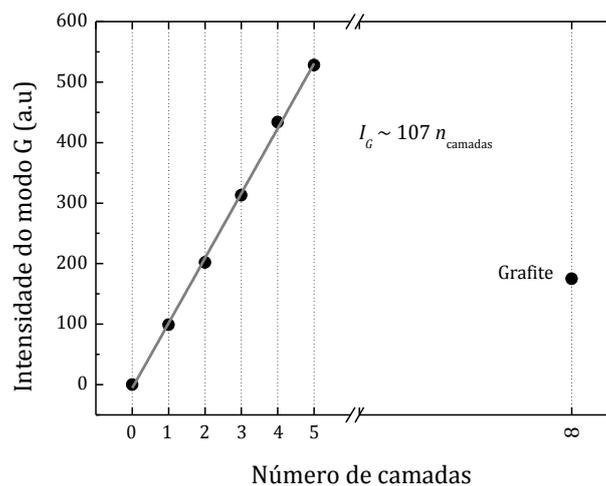


Figura 3.12. Intensidade dos modos G em função do número de camadas de grafeno. A intensidade aumenta linearmente até aproximadamente 9 camadas. Depois ela diminui e satura para cerca de 150 camadas. Também está incluído o valor da intensidade do modo G para um substrato de grafite.

3.3.2 Amostras Com Defeito

A Figura 3.13a mostra uma imagem Raman obtida através do espalhamento para o modo D, sobre a região demarcada pelo retângulo na Figura 3.2. As partes mais claras da imagem se referem às regiões com mais defeitos. Este é o resultado semelhante ao da Figura 3.3 para uma amostra sem defeitos e o espectro em qualquer ponto é semelhante ao da Figura 2.10. Podemos observar que nesta amostra os defeitos estão distribuídos ao longo de toda a área da folha de grafeno e não especificamente nas bordas, como no caso da amostra anterior (Figura 3.3). De forma semelhante, as Figuras 3.13b e 3.13c mostram imagens do espalhamento Raman para os modos G e G', respectivamente. Comparando a Figura 3.14 com a Figura 3.5 vemos a grande irregularidade do espalhamento Raman nesta amostra com defeitos. Espectros foram obtidos dentro do retângulo destacado nas três imagens.

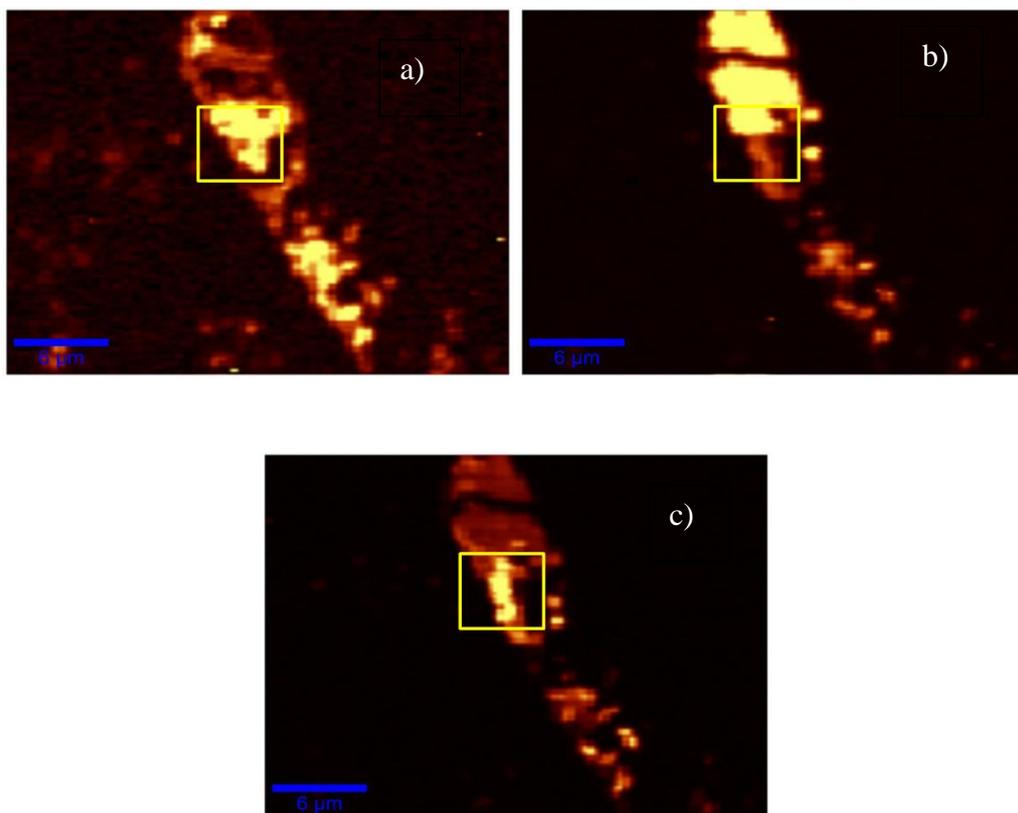


Figura 3.13. Imagens do espalhamento Raman referente ao modo (a) D (1338 cm^{-1}) para a amostra com defeitos. Área varrida: $5,1 \times 4,9\ \mu\text{m}^2$, (b) G (cm^{-1}) para a amostra com defeitos. Área varrida: $5,1 \times 4,9\ \mu\text{m}^2$ e (c) G' (cm^{-1}) para a amostra com defeitos. Área varrida: $5,1 \times 4,9\ \mu\text{m}^2$.

4. Efeitos da Aberração Cromática Longitudinal

Nesta seção vamos mostrar a influência da aberração cromática longitudinal sobre os espectros do grafeno. A Figura 4.1a é uma imagem obtida pela câmera CCD do microscópio usando luz branca e focalizada da forma mais nítida possível. A luz espalhada pelos átomos de Si no modo 521 cm^{-1} tem comprimento de onda de 547 nm, o que está consideravelmente próximo do valor médio estimado para a luz medida pela câmera do instrumento. Portanto, quando maximizamos a intensidade deste modo do Si e observamos a amostra pela câmera CCD vemos a imagem nítida da Figura 4.1a. Quando focalizamos o modo G' em 2673 cm^{-1} (λ equivalente à 620 nm) e observamos a amostra pela câmera CCD vemos a imagem desfocada, conforme ilustra a Figura 4.1b.

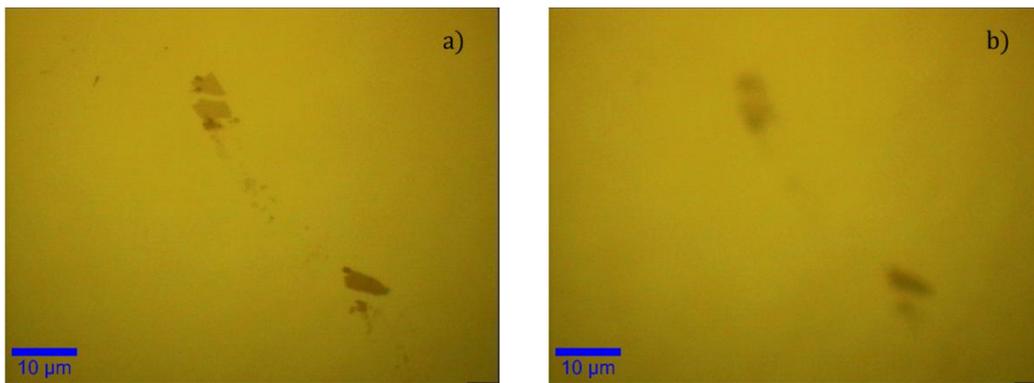


Figura 4.1. Imagens obtidas com a amostra focalizada para a luz do modo (a) do Si, em 521 cm^{-1} ($\lambda_{\text{Si}} = 537 \text{ nm}$) e (b) do modo G' do grafeno, em 2673 cm^{-1} ($\lambda_{G'} = 620 \text{ nm}$).

A Figura 4.2 mostra os espectros obtidos nas mesmas condições das fotografias da Figura 4.1. O espectro vermelho da figura corresponde à imagem 4.1a. Neste caso, a intensidade está focalizada para o pico do Si, e por isso se encontra no ponto máximo possível. A imagem desfocada (Figura 4.1b) corresponde ao espectro focalizado no modo G' (curva preta). Para o pico G com G' focalizado a frequência é $\omega_G^{G'} = 1584 \text{ cm}^{-1}$, a largura $\Gamma_G^{G'} = 19 \text{ cm}^{-1}$ e a altura $H_G^{G'} = 195$. Já para o pico G com o Si focalizado a frequência é de $\omega_G^{\text{Si}} = 1586 \text{ cm}^{-1}$, a largura é de $\Gamma_G^{\text{Si}} = 16 \text{ cm}^{-1}$ e a altura $H_G^{\text{Si}} = 516$. No espectro do pico G' com G' focalizado a frequência é $\omega_{G'}^{G'} = 2673 \text{ cm}^{-1}$, a largura $\Gamma_{G'}^{G'} = 32 \text{ cm}^{-1}$ e a altura $H_{G'}^{G'} = 543$. O último caso é para o pico G' com o Si maximizado, onde a frequência é dada por $\omega_{G'}^{\text{Si}} = 2668$

cm^{-1} , a largura $\Gamma_{G'}^{Si} = 40 \text{ cm}^{-1}$ e a altura de $H_{G'}^{Si} = 320$.

Uma característica interessante deste resultado é a inversão nas intensidades dos modos G e G' quando a amostra é deslocada do plano focal do Si para o pico G' do grafeno. Com a amostra no plano focal do pico do Si (espectro vermelho) o modo G é mais intenso que o modo G'. Quando o foco é deslocado para o pico G', há uma inversão nas intensidades. Esta inversão é um efeito da aberração cromática longitudinal.

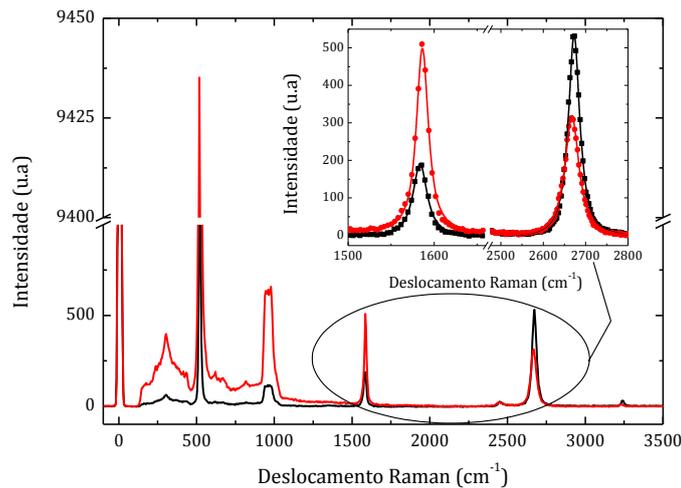


Figura 4.2. Espectros Raman evidenciando a aberração cromática longitudinal para os modos de primeira ordem do Si (521 cm^{-1}) e do grafeno (2673 cm^{-1}).

A Figura 4.3 mostra um diagrama para explicar melhor o efeito da inversão dos picos. Na Figura 4.3a a amostra está posicionada de modo que a luz espalhada pelo modo G' ($\lambda_{G'} = 620 \text{ nm}$) está no plano focal da lente. Assim, o pico G' tem sua intensidade máxima de 542 u.a., segundo a Figura 4.2, enquanto os outros modos têm suas intensidades diminuídas. A intensidade de G é de 194 u.a. Na Figura 4.3b a lente é deslocada para baixo buscando o plano focal da luz espalhada pelo modo G ($\lambda_G = 581 \text{ nm}$). A Figura 4.2 não mostra um espectro equivalente a esta configuração. Na Figura 4.3c a lente é deslocada ainda mais para baixo de modo que a luz espalhada pelo Si ($\lambda_{Si} = 547 \text{ nm}$) esteja no plano focal da lente. Nesta situação o sinal Raman do Si é máximo (9435 u.a.) e os outros modos têm suas intensidades diminuídas. Esta é a configuração experimental para a curva vermelha da Figura 4.2. Observe que com esse arranjo as intensidades dos modos G e G' são aproximadamente 500 u.a. e 300 u.a., respectivamente.

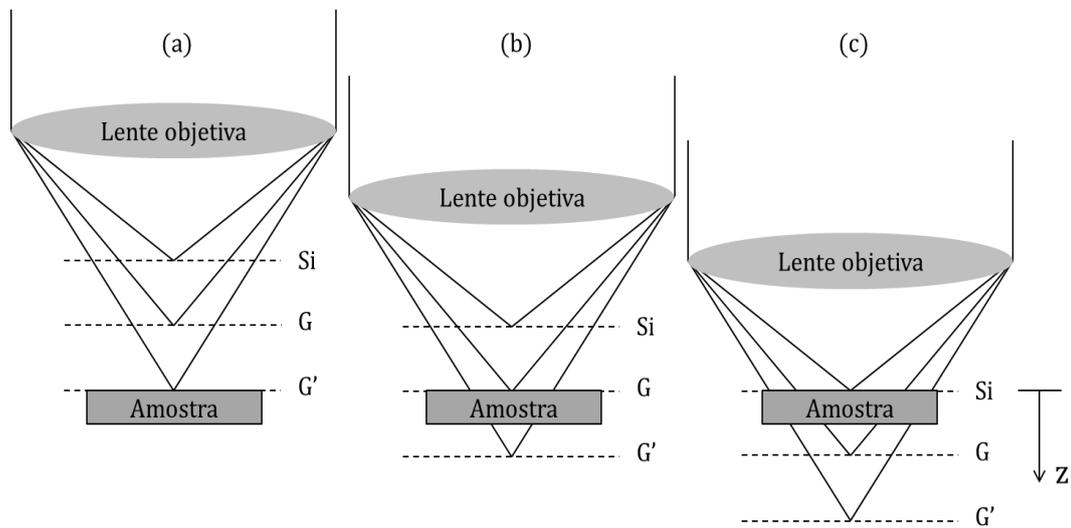


Figura 4.3. Ilustração da lente e dos planos focais para diferentes comprimentos de onda da luz. (a) A amostra se encontra no plano focal para os fótons do pico G' ($\lambda_{G'} = 620$ nm). (b) Plano focal para os fótons do pico G ($\lambda_G = 581$ nm). (c) Plano focal para os fótons do pico do Si ($\lambda_{Si} = 547$ nm).

A Figura 4.4 mostra o resultado de uma medida evidenciando a aberração cromática longitudinal da luz relativa às três configurações ilustradas na Figura 4.3. Estes mapas mostram a intensidade da luz espalhada (eixo y) versus distâncias no eixo x e z . A coordenada z está direcionada ao longo do eixo da lente do instrumento, na direção vertical. Os resultados são claros quanto à presença da aberração cromática longitudinal para os diferentes comprimentos de onda. Para maximizar o sinal para os modos vibracionais do Si e G' foi necessário deslocar a lente verticalmente em cerca de 482 nm. Esta figura tem caráter qualitativo apenas. Para quantificar o efeito da aberração e analisar seu papel sobre o espectro Raman do grafeno fizemos cortes ao longo das linhas tracejadas nos mapas. A Figura 4.5 mostra os resultados destas medidas. Usamos como referência ($z = 0$) o plano focal do pico do Si . Para focalizar o pico G do grafeno a lente desceu 253 nm. Para alcançar o plano focal do modo G' foi necessário descer mais 229 nm. Assim, a aberração cromática longitudinal neste intervalo de comprimentos de onda foi de 482 nm. Uma das principais influências da aberração cromática sobre os espectros do grafeno é sobre a intensidade dos modos. Nesta figura podemos ver que a intensidade do modo G aparece cerca de 20% menor do que o valor real, tomando-se como base a focalização do pico do Si (curva verde). Por estar mais distante no espectro, a intensidade do modo G' é ainda mais afetada, ficando reduzida a 56% do valor real.

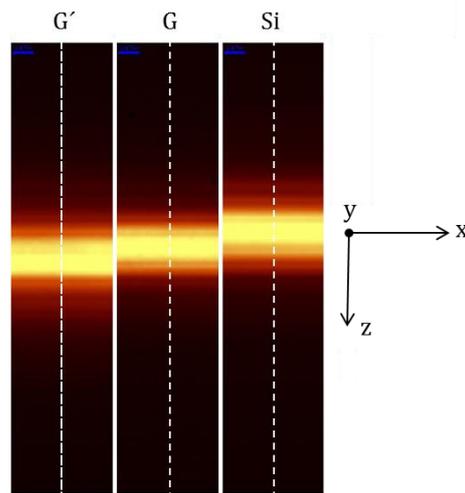


Figura 4.4. Mapa da aberração cromática longitudinal da luz espalhada pelo Si, modo G e G' do grafeno. A amostra está posicionada no plano xz. Área varrida: $1,5 \times 6,0 \mu\text{m}$. As linhas tracejadas indicam a localização onde as curvas da Figura 3.20 foram obtidas.

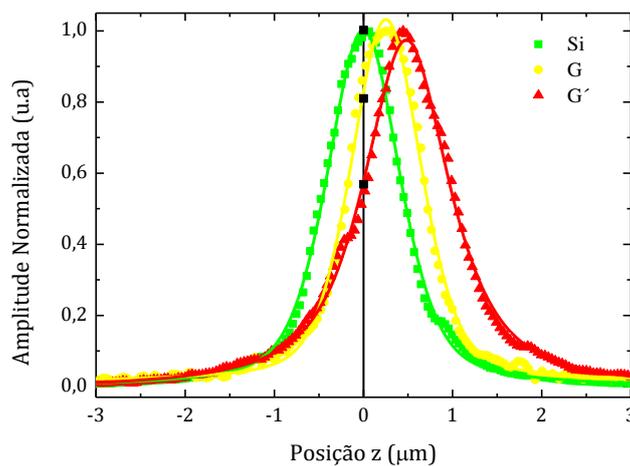


Figura 4.5 Posição do foco para fótons espalhados pelo Si e pelo grafeno (picos G e G') com o laser focalizado para maximizar o Si.

Para confirmar a aberração cromática longitudinal como causa do fenômeno discutido nesta seção 4, foram realizadas medidas do espalhamento Rayleigh a partir de um substrato de Si em diversos comprimentos de onda no mesmo microscópio. A Figura 4.6 mostra os resultados. As curvas foram deslocadas na horizontal para melhor visualização. Todo o sistema utilizado permaneceu idêntico ao usado na versão Raman confocal. Foram utilizadas as linhas 465, 476, 488, 492, 502, 514 do laser de Ar⁺ e 532 nm do laser de Ni:YAG. Adotamos o seguinte procedimento para a realização destas medidas. Primeiro, usamos a linha de 532 nm e ajustamos o foco de modo que o disco de Airy ficou nítido e simétrico, quando visualizado pela câmera CCD do instrumento. A linha de 514 nm foi então utilizada e o mesmo procedimento de focalização realizado. De forma análoga,

procedemos para todos os outros comprimentos de onda. É possível observar claramente o deslocamento dos picos ao longo do eixo z. Para anular a possibilidade de interferência no Si/SiO₂ como a causa do deslocamento dos picos, foram realizadas medidas em um espelho no lugar do Si e os resultados obtidos foram semelhantes.

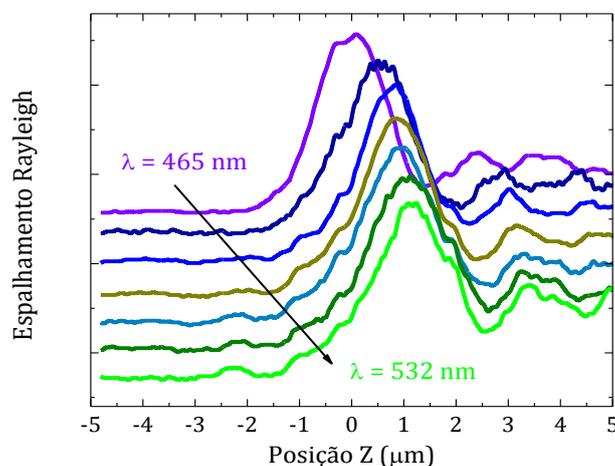


Figura 4.6 Intensidade da luz refletida por um substrato de Silício em função da profundidade focal para diferentes comprimentos de onda. Linhas utilizadas: 465, 476, 488, 492, 502, 514 e 532 nm.

A Figura 4.7 mostra um resumo dos resultados obtidos para a aberração cromática longitudinal em função da energia dos fótons espalhados inelasticamente (curva azul) e elasticamente (curva vermelha). Fazendo ajustes lineares encontramos uma aberração de 1,8 μm/eV para o espalhamento Raman e 2,0 μm/eV para o espalhamento Rayleigh. A proximidade destes resultados demonstra claramente que a diminuição na intensidade dos picos da Figura 4.3 é causada pela aberração cromática longitudinal.

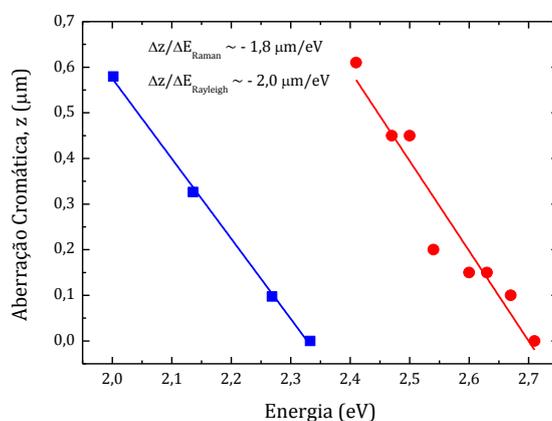


Figura 4.7. Aberração cromática longitudinal em função da energia dos fótons espalhados inelasticamente (curva azul) elasticamente (curva vermelha).

5. Efeitos da Intensidade do Laser

Nesta seção vamos mostrar como a intensidade do laser influencia os espectros do grafeno. Aqui estaremos tratando da temperatura de maneira indireta, onde a mesma está relacionada com a intensidade do laser. Para cada potência atribuída teremos um valor para a temperatura.

A Figura 5.1 mostra os espectros Raman referentes à amostra 1 (sem defeito) obtidos para diferentes potências do laser. A amostra foi colocada no ponto focal geométrico da lente (mesmo foco sempre) e o sinal Raman foi maximizado pelo pico G'. Foram utilizadas as potências de 55, 235, 466 e 678 μW . Observa-se que há uma ausência do pico D, que fica em torno de 1350 cm^{-1} , devido à boa qualidade desta amostra. Além disso, não há mudança na frequência dos picos Raman para diferentes potências do laser.

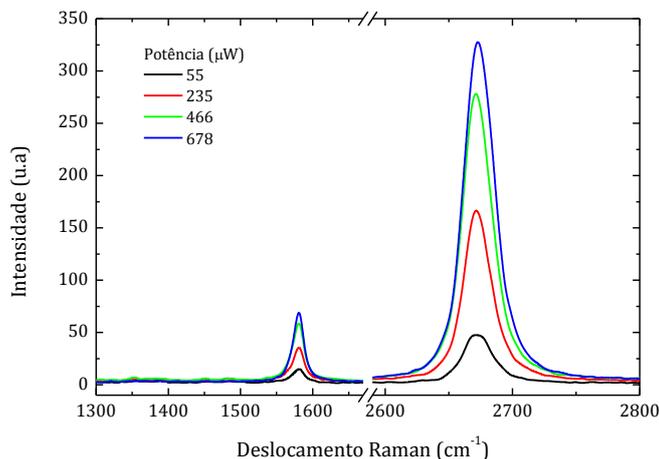


Figura 5.1. Espectros Raman de uma amostra de grafeno sem defeito para diferentes potências do laser. Todas as curvas foram obtidas na mesma posição focal.

Na Figura 5.2 foram utilizadas potências que vão de 44 até $1050\ \mu\text{W}$. Estes espectros obtidos são referentes à amostra 2 (com defeitos), note que os mesmos apresentam um pico que é característico de defeito e que se encontra mais ou menos em torno de 1350 cm^{-1} . Observa-se que houve mudanças tanto na posição quanto na largura dos picos devido à potência do laser. As frequências são muito sensíveis ao foco. Podemos perceber que mesmo usando uma potência tão baixa de $44\ \mu\text{W}$, o pico G' já sofre um deslocamento. A Figura 5.3 foi obtida utilizando a mesma potência de $44\ \mu\text{W}$ para diferentes posições focais. Nota-se que para essa potência, a intensidade dos picos G e G' se invertem quando movemos o foco da lente. Além desta potência foram utilizadas todas as outras dadas na Figura 5.2, com semelhantes resultados.

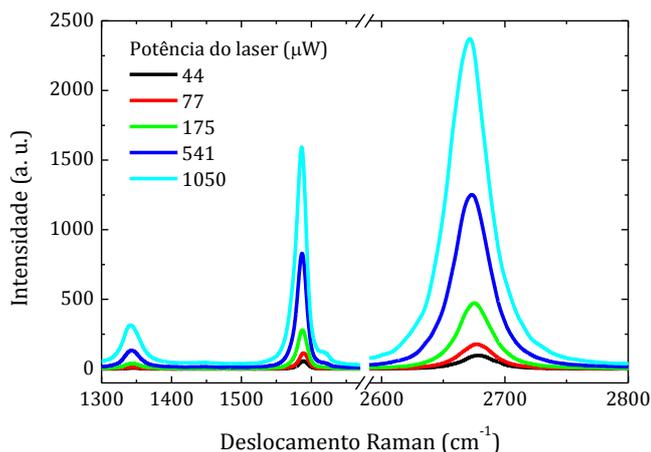


Figura 5.2. Espectros Raman de uma amostra de grafeno com defeito para diferentes potências do laser. Todas as curvas foram obtidas na mesma posição focal.

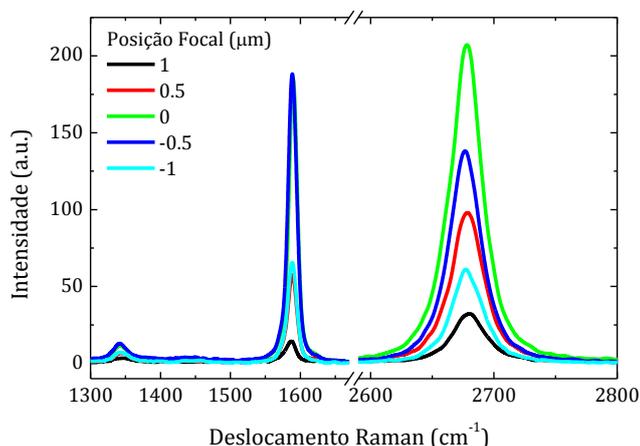


Figura 5.3. Espectros Raman para diferentes posições focais e para uma potência de 44 μW .

A Figura 5.4 mostra a frequência do pico G em função da distância focal para diferentes potências do laser. Os pontos da curva preta (símbolos quadrados) foram obtidos a partir de ajustes do pico G da Figura 5.2, cuja potência aplicada foi de 44 μW . As demais curvas foram obtidas através de ajustes deste mesmo pico, mas com potências de 77, 175, 541 e 1050 μW , representadas pelas curvas vermelha (círculos), azul (triângulo para baixo), verde (triângulo para baixo) e rosa (triângulo para esquerda), respectivamente. Podemos perceber que à medida que a amostra sai do foco a frequência do pico G diminui. A origem deste efeito ainda não está clara, uma vez que era esperada uma tendência diferente deste. A frequência do modo G também diminui quando

aumentamos a potência do laser. Neste caso o efeito é a relaxação dos fônons por causa do aumento de temperatura da amostra.

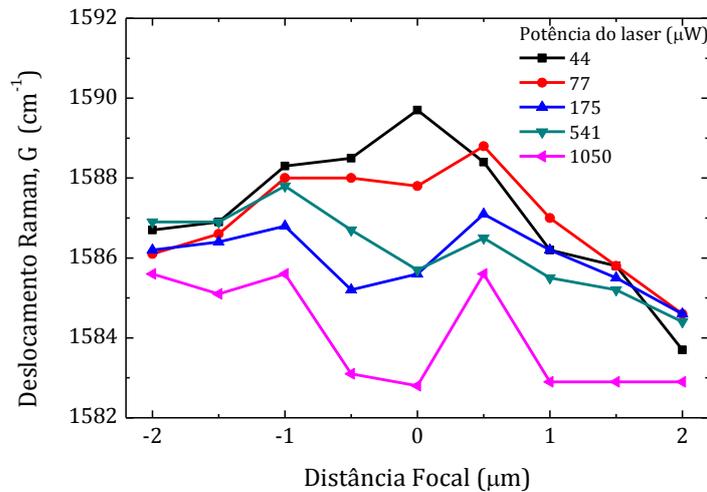


Figura 5.4. Frequência do modo G em função da distância focal para diferentes potências do laser. Os pontos foram obtidos a partir de ajustes dos picos da figura 5.3.

Na Figura 5.5 temos a largura do pico G em função da distância focal para diferentes potências do laser. Podemos observar que quando aumentamos a potência do laser a largura do pico G também aumenta. A origem física deste fenômeno está no desarranjo dos estados quânticos causado pelo aumento de temperatura, que resultada na alteração dos tempos de vida das transições individuais. Por outro lado, vemos que a frequência aumenta à medida que a amostra é retirada do foco. O comportamento esperado para esta experiência era o contrário, de modo que não temos esclarecida a origem desta tendência.

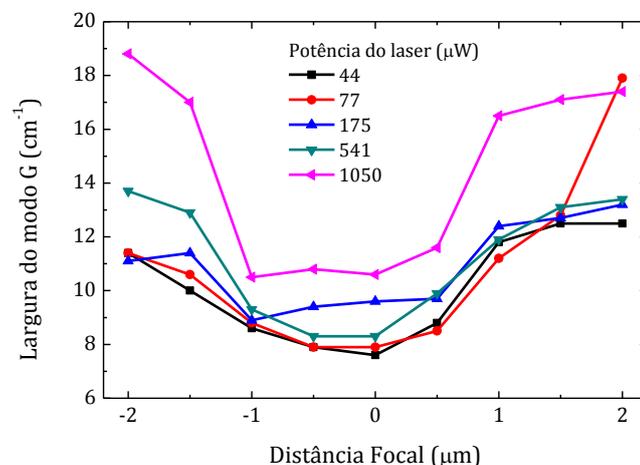


Figura 5.5. Largura do modo G em função da distância focal para diferentes potências do laser.

A Figura 5.6 mostra o deslocamento Raman do pico G' com relação à distância focal utilizando frequências diferentes. Podemos observar que quando nos afastamos do foco, a frequência do pico G' aumenta, chegando até 17 cm^{-1} . Para baixas potências a frequência do pico G' quase não muda quando saímos do foco; para potências acima de $77\text{ }\mu\text{W}$ a frequência deste pico sofre uma grande mudança. Este efeito é controlado pelo aquecimento da amostra por causa da grande quantidade de defeitos presente. A Figura 5.7 mostra a largura do pico G' em função do deslocamento focal para diferentes potências. Para potências baixas ($44\text{ }\mu\text{W}$), a largura do pico G' não muda quando a amostra é retirada do foco. Para potências acima de $44\text{ }\mu\text{W}$ a largura diminui à medida que a amostra se distancia do foco. Mantendo a amostra na mesma distância focal e largura do pico aumenta com a potência, efeito já explicado anteriormente.

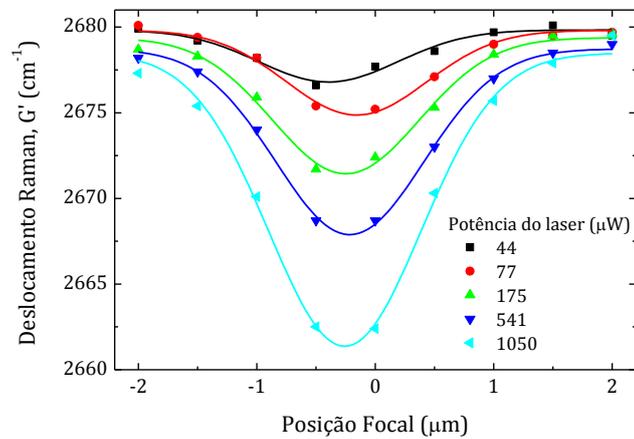


Figura 5.6. Frequência do modo G' em função da posição focal para diferentes potências do laser.

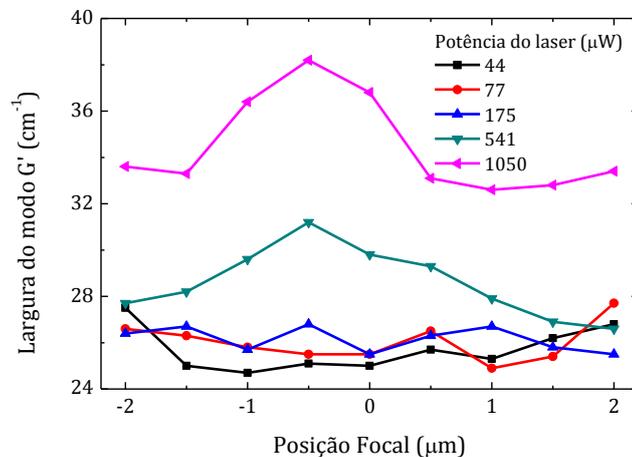


Figura 5.7. Largura do modo G' em função da posição focal para diferentes potências.

Para concluir esta análise, vamos resumir os resultados da dependência da frequência dos modos Raman com a potência do laser em amostras com e sem defeitos. A Figura 5.8 mostra o comportamento da frequência do modo D para uma amostra de grafeno com defeito. Neste experimento a amostra foi mantida no mesmo ponto focal e a intensidade do laser variada. Podemos observar que para uma mesma posição focal a frequência tende a diminuir à medida que aumentamos a potência do laser, como já era esperado pela relaxação dos modos normais dos fônons. Ressalta-se aqui como a dependência da frequência com a potência é mais relevante em baixas potências.

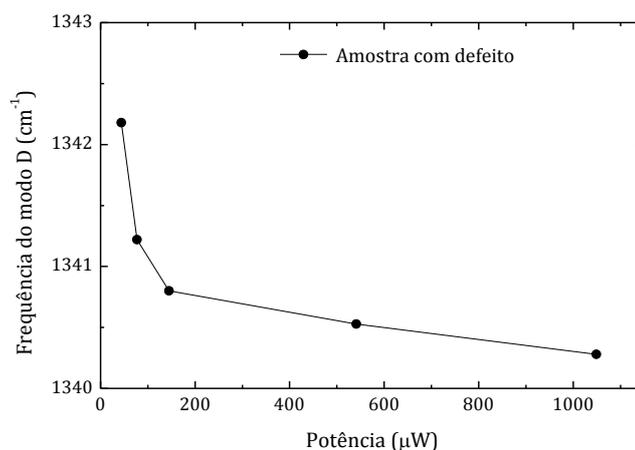


Figura 5.8. Deslocamento Raman do modo D em função da potência do laser para uma amostra de grafeno com defeito.

A Figura 5.9 mostra a frequência do modo G para diferentes potências. A curva preta (círculos) corresponde à frequência do pico G de uma amostra com defeito. Nesta curva podemos perceber que a frequência deste modo diminui quando aumentamos a potência, sendo a variação de aproximadamente 4 cm^{-1} entre 77 e 175 μW . A curva vermelha (quadrados) mostra a frequência do pico G de uma amostra sem defeito. Neste caso, vê-se claramente a ausência da dependência da frequência com a temperatura. Como já foi dito antes, a grande condutividade térmica desta amostra promove rápido transporte de calor da região iluminada para a região escura da amostra, sendo que a temperatura local não é afetada o suficiente para alterar a frequência dos modos normais de vibração dos átomos.

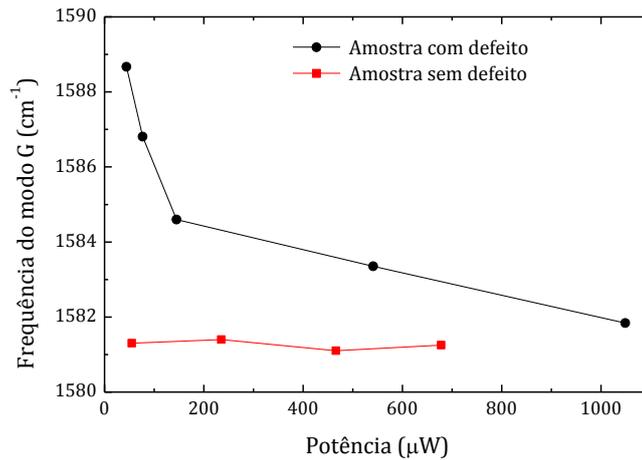


Figura 5.9. Deslocamento Raman do modo G em função da potência do laser para uma amostra de grafeno com defeito (pontos) e sem defeitos (quadrados).

A Figura 5.10 mostra o comportamento da frequência do modo G' para as amostras de grafeno com e sem defeitos para diferentes potências. A curva vermelha (quadrados) indica que a frequência do modo G' para uma amostra sem defeitos não varia para diferentes potências. Entretanto, a curva preta (círculos) mostra que a frequência do modo G' diminui rapidamente à medida que aumentamos a potência. Este resultado evidencia o cuidado que se deve ter na execução de um experimento Raman confocal em grafeno desordenado. O deslocamento espectral do pico devido a efeitos térmicos pode equivocadamente ser atribuído a uma possível dopagem do grafeno.

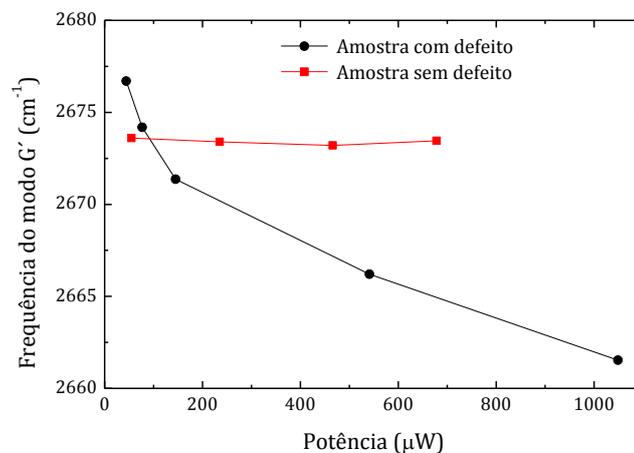


Figura 5.10. Deslocamento Raman do modo G' em função da potência do laser para uma amostra de grafeno com defeito (pontos) e sem defeitos (quadrados).

6. Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, os efeitos da aberração cromática longitudinal e da intensidade do laser sobre espectros Raman de grafeno foram estudados. Vários pontos relevantes sobre a aplicação desta técnica no estudo do grafeno podem ser evidenciados. Quanto à característica do espectro em si, foi verificado que o modo ressonante associado à presença de defeitos contém informações sobre a estrutura do material que os outros modos ressonantes não revelaram. Por exemplo, é possível saber a localização espacial dos defeitos, bem como, com experimentos devidamente calibrados, a quantidade destes.

A principal característica do espectro Raman do grafeno está associado à ressonância dupla, envolvendo um elétron e dois fônons (modo G'). No caso específico do grafeno, esse modo é mais intenso do que os outros, especialmente do que o modo G, que está associado com um elétron e um fônon em ressonância simples. Em algumas amostras medimos a intensidade do modo G' até 12 vezes maior do que a intensidade do modo G. Até o presente momento não foi registrada na literatura uma diferença desta magnitude entre estes dois modos Raman do grafeno.

Consistente com a literatura foi observado um deslocamento para baixas frequências de aproximadamente 10 cm^{-1} para o modo G do grafeno, em comparação com o mesmo modo G do grafite. De forma semelhante, foi observado um deslocamento de 29 cm^{-1} para frequências mais altas no modo G' em relação ao mesmo modo do grafite.

Foi observado também que a intensidade do sinal Raman para o modo G aumenta linearmente com o número de camadas, consistente com modelos que levam em conta múltiplas reflexões dos fótons incidentes que são espalhados elasticamente e inelasticamente. Foi verificado que o sinal Raman do grafite é da mesma ordem de grandeza do sinal de duas camadas de grafeno.

Um fato curioso foi a verificação da possibilidade de inversão dos picos G e G' devido ao efeito da aberração cromática. Isto foi claramente observado quando houve o deslocamento do plano focal da luz espalhada pelos átomos de Si para o plano focal da luz espalhada pelo pico G' do grafeno. Mesmo não havendo deslocamento do ponto focal o suficiente para promover essa inversão nos picos, um indício da influência da aberração cromática é a mudança nessas intensidades.

A principal influência da aberração cromática sobre os espectros do grafeno está na intensidade dos modos. Observou-se que a intensidade do modo G aparece cerca de 20% menor do que o valor real, se tomarmos como base a focalização do pico do Si, ou a

focalização obtida pela câmera do instrumento. Já para o pico G', a intensidade é mais afetada, reduzindo-se a 56% do seu valor real.

Para confirmar o efeito da aberração cromática longitudinal sobre os espectros do grafeno foram realizadas medidas do espalhamento Rayleigh com diversos comprimentos de onda em um substrato de Si no mesmo microscópio. A partir dos ajustes das curvas encontramos uma aberração de $1,8 \mu\text{m}/\text{eV}$ para o espalhamento Raman e $2,0 \mu\text{m}/\text{eV}$ para o espalhamento Rayleigh. A proximidade nos valores obtidos por métodos diferentes é uma indicação de que a aberração cromática é a causa da alteração nas intensidades relativas dos picos Raman.

Futuramente, pretende-se obter uma função de normalização que terá como finalidade corrigir a intensidade dos espectros de grafeno obtidos através do espalhamento Raman confocal. Essa função nos permitirá a obtenção de todos os picos exatamente como se fossem medidos com o ponto focal para os seus respectivos fótons espalhados.

Referências

- [1]. GEIM, A. e NOVOSELOV, K. S. *The rise of graphene*. Nature Materials, 6, p. 183-192. 2007.
- [2]. C. V. RAMAN e K. S. KRISHNAN. *A New Type of Secondary Radiation*. Nature, 121 (3048), 501, March 31, 1928.
- [3]. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. Derek A. Long. 2002. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, England
- [4]. NOVOSELOV, K. S. *et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science 306, 666. 2004.
- [5] SAITO R. *et al. Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London 1998.
- [6]. BOLOTINA, K. *et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications, 146, p. 351-355. 2008.
- [7]. Gupta *et al. Self-Corralling Nanorods Under An Applied Electric Field*. Nano Letters, 6, 2006.
- [8]. YAN, J. *et al. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in Graphene*, Physical Review Letters, 98, 166802. 2007.
- [9] BOMMEL A. J. *et al. Electron observations of the SiC (0001) surface*. Surface Science, 48, p. 463-472. 1975.
- [10] HEER W. A. *et al. Epitaxial graphene*. Solid State Communications, 143, p. 92-100. 2007.
- [11]. VARCHON F. *et al. Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate*. Physical Review Letters, 99, 126805. 2007.

- [12]. NI, Z. *et al. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene*. Nano Research, 1, p. 273-291. 2008.
- [13]. BLAKE, P. *et al. Making graphene visible*. Applied Physics Letters, 91, p. 063124(1)-063124(3). 2007.
- [14]. FERRARI, A. C. *et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Physical Review Letters, 97, 187401. 2006.
- [15]. WANG, Y. *et al. Interference enhancement of Raman signal of graphene*. Applied Physics Letters, 92, p. 043121-043123. 2008.
- [16]. BATISTA, J. A. *et al., Resonance Raman spectroscopy in graphene and carbon nanotubes*, in: The Carbon Nanoworld: From Graphene to Nanotubes, 2011 Advances on Carbon Research, (**in press 2011**). ISBN: 978-81-7895-516-2 Editors: Alvaro W. Mombrú and Mauricio Terrones.