

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
INSTITUTO DE MATEMÁTICA ESTATÍSTICA E FÍSICA
CURSO DE FÍSICA - BACHARELADO**

PEDRO DA COSTA MACHADO

**CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE PIROLÍTICO ALTAMENTE
ORDENADO ATRAVÉS DA TÉCNICA DA ESPECTROSCOPIA
RAMAN**

Rio Grande
2015

PEDRO DA COSTA MACHADO

**CARACTERIZAÇÃO DO GRAFITE PIROLÍTICO ALTAMENTE
ORDENADO ATRAVÉS DA TÉCNICA DA ESPECTROSCOPIA
RAMAN**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Física –
Bacharelado da Universidade Federal
do Rio Grande como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Física

Rio Grande, 20 de Novembro de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Águeda Maria Turatti - orientadora
Instituto de Matemática, Estatística e Física - FURG

Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim - avaliador
Departamento de Física - UFPel

Prof. Dr. João Thiago de Santana Amaral – avaliador
Instituto de Matemática, Estatística e Física – FURG

Sumário

1. Introdução.....	4
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Espectroscopia Vibracional	5
2.1.1 Espectroscopia Raman.....	6
2.1.2 Espectroscopia Raman Intensificada por Ponta	9
2.2 Materiais Carbonáceos	10
2.2.1 Grafite Pirolítico Altamente Ordenado.....	10
3. Procedimento Experimental	12
4. Resultados	14
5. Conclusões.....	18
6. Referências	19

1. Introdução

O Grafite Pirolítico Altamente Ordenado ou *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* (HOPG) é uma forma extremamente pura de grafite, na qual todas as camadas estão orientadas na mesma direção, deixando-o virtualmente livre de defeitos. Como consequência disso, em medidas de espectroscopia Raman, a banda de frequências relacionada a estes defeitos (banda D) não é observada [1].

A técnica de espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico da luz. Um laser polarizado incide sobre a amostra e excita a molécula ou átomo em um de seus estados de vibração colocando-a brevemente em um estado virtual de energia, logo em seguida um fóton inelástico é emitido. A diferença entre a energia do fóton incidente e do fóton emitido fornece informação sobre os modos de vibração do sistema em função da sua configuração estrutural [2].

Este trabalho tem por objetivo utilizar a técnica de espectroscopia Raman para obter espectros de diversas amostras de HOPG, de dois fabricantes distintos, verificando a presença das bandas G e D, comparando com os dados da literatura. Além disso, obter novos espectros Raman destas mesmas amostras após passarem por um processo de implantação iônica com três elementos químicos diferentes (Arsênio, Gálio e Manganês), com o intuito de observar o impacto na estrutura cristalina do material.

Maiores detalhes sobre o material (HOPG) e sobre a técnica de espectroscopia Raman utilizados serão descritos no próximo capítulo, onde também será descrita a técnica da Espectroscopia Raman Intensificada por Ponta do inglês *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy* (TERS), cujo contato teórico e computacional tido no exterior durante o programa Ciência Sem Fronteiras serviu de inspiração para este projeto.

No capítulo 3 serão descritos os procedimentos experimentais adotados e, a seguir (capítulo 4) serão apresentados os resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 5, serão discutidas as conclusões desse trabalho.

2. Revisão Bibliográfica

Nesta seção serão abordados os conceitos teóricos da Espectroscopia Vibracional, especialmente sobre a técnica de Espectroscopia Raman e as informações que seu espectro fornece. Além disso, será brevemente descrita a Espectroscopia Raman Intensificada por Ponta, que é um tipo avançado de Espectroscopia Raman, em função de ter sido a inspiração para este projeto. Por fim, serão apresentados os materiais carbonáceos, que são materiais de carbono organizados de diferentes formas, em particular o HOPG, que é o material de interesse deste trabalho.

2.1 Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia é o estudo da absorção, emissão ou espalhamento da radiação eletromagnética por átomos e moléculas, o espectro resultante fornece informações estruturais sobre a matéria assim como as transições entre os diferentes níveis de energia permitindo determinar as posições relativas destes níveis. As transições podem ser separadas em três diferentes formas:

- (1) Transições eletrônicas, quando um elétron é excitado de um nível de energia menor a outro maior, sendo observado na região do ultravioleta ou visível;
- (2) Transições vibracionais, quando a molécula recebe uma quantidade de energia E correspondente ao número quântico vibracional discretizado ν de forma a alterá-la de ν para $\nu \pm 1$, na região do infravermelho;
- (3) Transições rotacionais, resultado de uma mudança no momento angular da partícula que, assim como outras propriedades de partículas quânticas, ocorre de forma discretizada, com espectro observado na região de microondas.

Os átomos possuem três graus de liberdade, logo, um conjunto de N átomos terá $3N$ graus de liberdade. Estando interessados apenas nos movimentos vibracionais, é possível descartar três graus de liberdade translacionais e, para moléculas lineares, outros dois graus de liberdade rotacionais, terminando com um total de $3N-5$ graus de liberdade no sistema a ser analisado. Considerando o caso simples das moléculas diatômicas teremos uma equação de movimento unidimensional, o que nos permite descrever o sistema como um oscilador harmônico [2].

Os níveis de energia vibracionais de um oscilador harmônico quântico são dados pela fórmula:

$$E_{vib} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

em que h é a constante de Planck, ν é a frequência de vibração e $\nu = 0,1,2, \dots$ é o número quântico de vibração. A frequência é relacionada a uma constante elástica k e à massa reduzida μ da seguinte forma:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2), \text{ sendo que } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Porém, experimentalmente não é a energia que é medida, mas a frequência ou o número de onda. Então convertamos os níveis de energia para o que chamamos de termos de energia, com unidade de frequência, ao dividirmos a fórmula por h , ou ainda unidade de número de onda se dividirmos ela por hc . Por fim, o termo de energia vibracional será:

$$G_{vib}(\nu) [cm^{-1}] = \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

no qual ω é o número de onda clássico do oscilador em cm^{-1} [3].

Existem duas formas de analisar as transições vibracionais. Uma delas é a espectroscopia no infravermelho, que é baseada na absorção ou emissão de radiação eletromagnética devido à variação do momento de dipolo elétrico, cuja a frequência da radiação absorvida é igual à frequência de oscilação do dipolo. Em função da necessidade de variação de momento de dipolo, não bastando um dipolo permanente, moléculas diatômicas homonucleares, isto é, nas quais os dois átomos presentes consistem do mesmo elemento químico, não podem ser observadas no espectro infravermelho. Para isso, é preciso utilizar a outra forma de espectroscopia vibracional: a espectroscopia Raman.

2.1.1 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Adolf Smekal em 1923, porém foi observado experimentalmente apenas em 1928, recebendo o nome de um de seus descobridores, o cientista indiano C. V. Raman. O experimento realizado por ele consistia na passagem da luz do sol por um monocromador e um filtro bloqueando esta luz monocromática logo em seguida. Observou que uma quantidade muito pequena da luz teve sua frequência alterada sendo capaz de passar pelo filtro, e por esta descoberta ele ganhou o Prêmio Nobel de Física de 1930. A teoria por trás do efeito foi criada um pouco mais tarde (1934), por George Placzek, e foi em função deste efeito que as primeiras medidas de frequências vibracionais moleculares foram feitas [3].

O espectro Raman provém do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática incidindo sobre as moléculas/átomos. Diferente do espectro infravermelho, ele está relacionado ao momento de dipolo induzido pela radiação incidente, e não à variação do momento de dipolo intrínseco da molécula, conseqüentemente, tanto moléculas diatômicas heteronucleares, quanto homonucleares poderão ser observadas. O momento de dipolo induzido é dado pela equação:

$$P = \alpha E \quad (4)$$

sendo α a polarizabilidade da partícula e E representa o campo elétrico da radiação incidente.

Um fóton incidente de frequência ν_0 eleva um átomo, com frequência de vibração de ν_k , a um nível de energia intermediário, chamado de estado virtual, em seguida este átomo retorna a um de seus estados estacionários e um fóton é espalhado. Três diferentes casos podem resultar deste processo, como pode ser visto na figura 1.

Um deles é o fóton espalhado possuir frequência ν_0 idêntica à inicial, o que ocorre quando um átomo retorna ao mesmo estado estacionário no qual estava inicialmente. Este é o chamado espalhamento Rayleigh, que se trata de um espalhamento elástico e é o resultado mais comum do experimento, porém, não fornece informações sobre o sistema. Outra possibilidade é o fóton possuir frequência $\nu_0 - \nu_k$ resultante do átomo retornar a um nível de energia elevado comparado ao anterior. Este é um espalhamento inelástico, denominado como Raman Stokes, que é muito menos proeminente do que o espalhamento elástico (cerca de 10^{-11} vezes menor), entretanto carrega consigo informações sobre a estrutura do material analisado. Por fim, teremos o caso no qual o fóton detectado tem frequência $\nu_0 + \nu_k$ como consequência do átomo retornar a um nível de energia inferior ao original. Esta também é uma forma de espalhamento inelástico e é denominado espalhamento Raman Anti-Stokes [4].

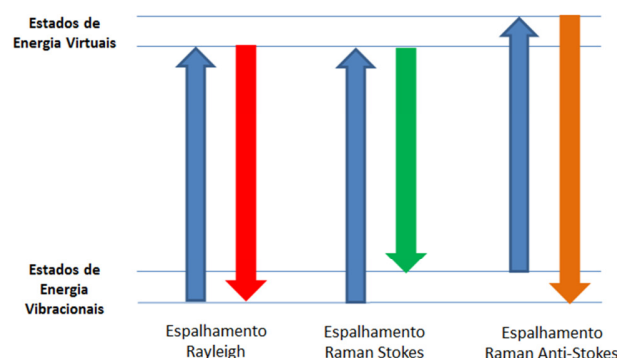


Figura 1: Diferentes tipos de espalhamento obtidos após a incidência de um fóton.

Devido ao direcionamento das ligações entre os átomos e do número atômico dos mesmos influenciarem diretamente as frequências de vibração na molécula, a espectroscopia Raman é muito útil para determinar a morfologia de sistemas moleculares, pois cada uma das bandas no espectro obtido é o resultado da frequência de vibração de uma das ligações no sistema.

Com o passar do tempo, esta técnica se tornou fundamental para analisar estruturas de materiais carbonáceos, devido às altas intensidades e a espectros relativamente simples resultantes da predominância de ligações C-C no material, assim como sua capacidade de distinguir entre as diferentes estruturas possíveis.

A figura 2 apresenta o espectro Raman, dado como a intensidade Raman em unidades arbitrárias (u.a.) contra o deslocamento Raman em cm^{-1} , de um nanotubo de carbono, exemplificando as quatro diferentes bandas que podem ser observadas em materiais carbonáceos. O Modo de Respiração Radial, do inglês *Radial Breathing Mode* (RBM), correspondente à vibração dos átomos de carbono na direção radial, característica encontrada apenas em nanotubos de carbono. A banda característica do material, aquela mais pronunciada, que para materiais grafíticos é chamada de banda G, corresponde a processos de primeira ordem nos quais há interação apenas entre as vibrações da rede e a radiação incidente e são resultantes das ligações entre átomos de carbono na mesma camada.

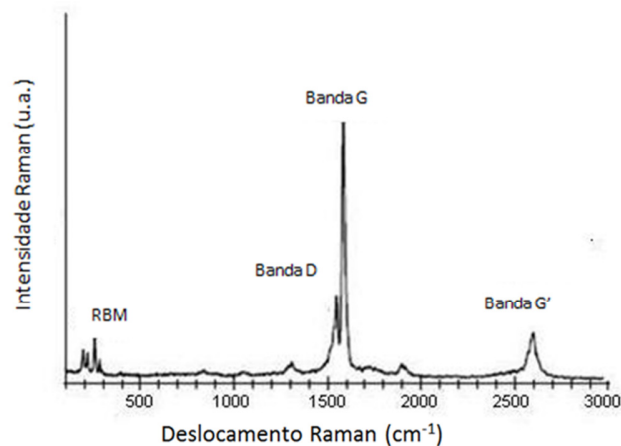


Figura 2: Espectro Raman de um nanotubo de carbono de parede única [5].

Os processos de segunda ordem envolvem interações com múltiplas vibrações no material. Isto inclui a banda D, causada pela interação entre diferentes camadas de carbono, devido à desordem no sistema gerada por defeitos, impurezas, etc. Por fim, existe a banda G', também conhecida como banda 2D, resultante da interação entre dois fônons na estrutura, porém, ao contrário da banda D, não necessita da proximidade a um defeito para ser ativada. A razão entre as intensidades de certas bandas também permite obter

informações importantes sobre o material, por exemplo: a razão entre as bandas D e G $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ fornece o “parâmetro de qualidade” do material, e a razão entre as bandas G e 2D $\left(\frac{I_G}{I_{2D}}\right)$ fornece o número de camadas presentes no material. [6].

2.1.2 Espectroscopia Raman Intensificada por Ponta

Existem formas avançadas de espectroscopia Raman, muitas das quais se focam na intensificação do efeito Raman. Entre estas a espectroscopia Raman intensificada por superfície ou *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS), na qual moléculas são adsorvidas a uma superfície, geralmente prata ou ouro, levando todo o espectro Raman a ser intensificado. A teoria mais geral sobre o mecanismo causador do efeito SERS propõe a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície devido à ressonância entre o campo eletromagnético da radiação incidente e o campo gerado pelos elétrons livres presentes no metal [7].

A partir desta teoria foi criada a espectroscopia Raman intensificada por ponta ou *Tip-Enhanced Raman spectroscopy* (TERS). Esta utiliza a ideia do “campo-próximo”, que diz que um campo eletromagnético ao redor de um objeto pode ser dividido entre duas partes: um campo-próximo altamente reativo que decai com o inverso da distância ao cubo $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ e não se propaga; e um campo-distante capaz de se propagar decaindo com o inverso do quadrado da distância $\left(\frac{1}{r^2}\right)$. Coloca-se uma ponta extremamente pequena, com dimensões entre 15 e 30 nm, a uma distância igualmente pequena da amostra de forma a promover uma ressonância entre este campo-próximo e a radiação incidente, que por ser muito mais intenso do que o campo que se propaga gera uma intensificação do sinal superior àquela vista no SERS. A figura 3 mostra espectros exemplificando a grande diferença nas intensidades medidas através desta técnica, comparada às intensidades obtidas pela forma convencional da Espectroscopia Raman [8][9].

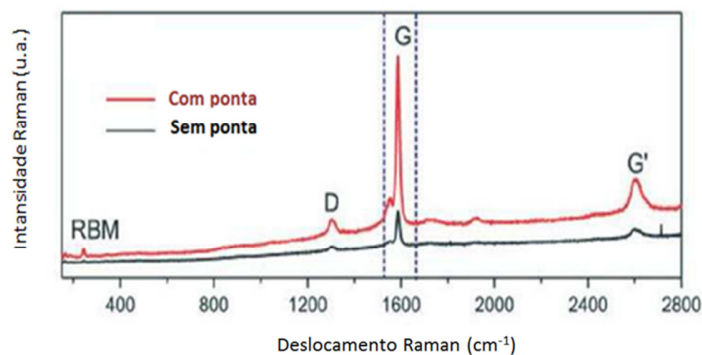


Figura 3: Espectro Raman de um conjunto de nanotubos de carbono sobre vidro, com e sem a colocação de uma ponta de ouro de 20 nm de diâmetro a aproximadamente 2 nm de distância da amostra [10].

2.2 Materiais Carbonáceos

Materiais compostos apenas por carbono podem apresentar propriedades ópticas, elétricas e mecânicas consideravelmente diferentes. Isto ocorre devido às diferentes formas de ligações possíveis entre os átomos de carbono: ligações sp lineares, ligações sp^2 planares, característica do grafite e seus materiais derivados, e ligações sp^3 em forma de tetraedro, encontradas no diamante [11].

A espectroscopia Raman é então utilizada na análise das estruturas do carbono através das diferentes bandas mencionadas previamente. A banda mais pronunciada no espectro, relacionada ao grau de tensionamento interno da estrutura, pode nos indicar o material presente. Para diamante nanométrico, com grãos aproximadamente 5 nm, esta banda característica está presente na região de 1325 cm^{-1} . Os fulerenos (C_{60}), moléculas de carbono com átomos agrupados em formatos de pentágonos e hexágonos, por sua vez, exibem essa banda característica na região de 1470 cm^{-1} . Por fim, em materiais grafíticos como grafeno, nanotubos de carbono, e o próprio grafite, esta banda recebe o nome especial de banda G e aparece na posição 1580 cm^{-1} , permitindo obter informações sobre a desordem no comprimento e o ângulo de suas ligações sp^2 , através da medida da largura à meia altura do pico (banda G) [12].

Nos materiais grafíticos, além da banda G, outra banda é frequentemente encontrada no espectro. Devido às várias camadas no grafite estarem ligadas por uma interação de van der Waals fraca, elas tornam-se suscetíveis à desordem no eixo perpendicular e criam a banda D, cuja posição depende do comprimento de onda da radiação utilizada na medida. Para uma radiação incidente (*laser*) de 632 nm, a banda D é geralmente observada em 1350 cm^{-1} [12].

2.2.1 Grafite Pirolítico Altamente Ordenado

Dentre os diversos materiais carbonáceos, o objeto de estudo nesse trabalho é o Grafite Pirolítico Altamente Ordenado ou *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* (HOPG). Este é uma forma artificial do grafite, na qual todas as camadas presentes são orientadas na mesma direção, resultando na ausência da banda D no espectro Raman [1], como pode ser visto na figura 4.

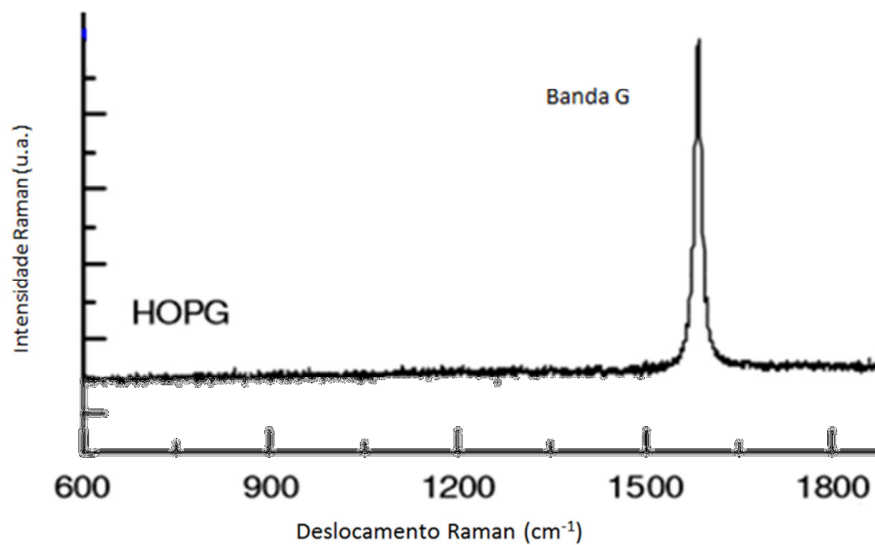


Fig. 4: Espectro Raman do HOPG [1].

A produção do HOPG é feita a partir do grafite. O grafite possui uma estrutura cristalina hexagonal (figura 5), sendo formado por planos de carbono, que em sua forma encontrada na natureza defeitos e impurezas causam imperfeições em sua estrutura cristalina. Uma forma de diminuir estas imperfeições é através de um processo de pirólise, que é a decomposição termoquímica de compostos orgânicos. Para isto, é preciso que o grafite seja preparado de forma que um de seus eixos esteja perpendicular ao substrato, em seguida é feito um tratamento a temperaturas superiores a 2000°C, levando o carbono a se “grafitizar” fazendo com que os planos de grafite sejam paralelamente orientados uns em relação aos outros, obtendo-se o grafite pirolítico. Este, passa por um processo de recozimento (*annealing*) sob altas pressões e temperaturas de cerca 3000°C, dando origem ao grafite pirolítico altamente ordenado (HOPG) [13].

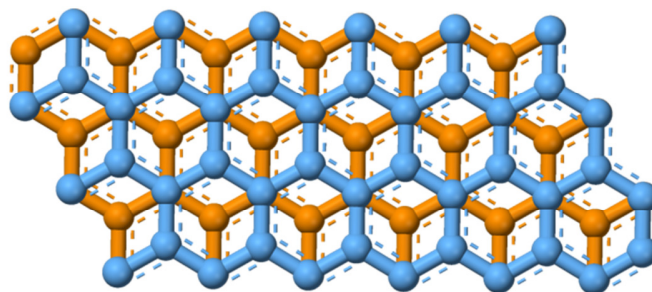


Fig. 5: Estrutura em camadas do grafite [14]

Dentre as aplicações do HOPG, em função de suas características (extremamente liso e homogêneo), é comumente usado como substrato para amostras em técnicas de microscopia como *Scanning Tunneling Microscope* (STM) e *Scanning Probe Microscope* (SPM) e, em níveis atômicos, pode ser usado para calibração das imagens[15][16].

3. Procedimento Experimental

O grafite pirolítico altamente ordenado foi caracterizado através de dois conjuntos de amostras comerciais: um da empresa SPI Supplies-USA (SPII) e outro da empresa GW Carbon and Graphite Co. Ltda (GW), ambos gentilmente cedidos pelo prof. Dr. Yakov Kopelevich da UNICAMP. As dimensões e o formato das amostras, colocadas sobre uma fita adesiva, são exemplificados na figura 6.

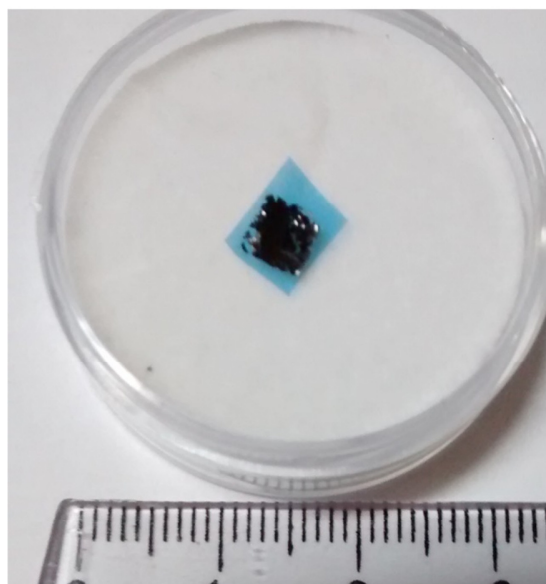


Figura 6. Amostra de HOPG do conjunto SPII.

As medidas experimentais foram realizadas em um microespectrômetro Raman (figura 7), sendo expostas a um laser de HeNe 10 mW (632,8 nm – vermelho), focalizado sobre um ponto da amostra, utilizando para isso um microscópio Olympus. O tempo de aquisição de dados foi de 30 segundos por ponto, sendo medidos dois pontos para cada amostra e sob condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica. O sinal retroespalhado foi coletado em um monocromador Jobin Ivon HR 320 precedido de um filtro “super Notch Plus” para eliminar a contribuição do espalhamento Rayleigh. Como detector, utilizou-se um CCD (*Charged Coupled Device*) de 1024 canais refrigerado a nitrogênio líquido.

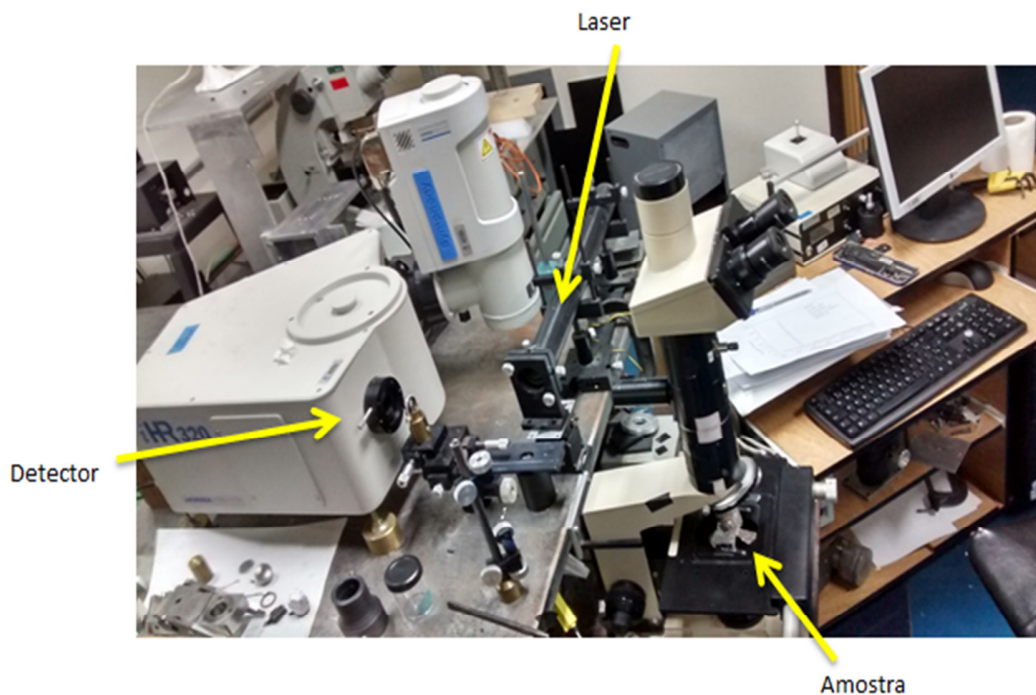


Figura 7. Microespectrômetro Raman utilizado no experimento.

Além das medidas Raman das amostras de HOPG virgens (sem dopagem), foram obtidos dados dessas amostras após passarem por um processo de implantação iônica com Arsênio, Gálio ou Manganês. Esse processo foi realizado pelo aluno de pós-graduação em Física da UFRGS Ramón de Jesus, com o intuito de observar possíveis alterações nas suas propriedades elétricas. As taxas de implantação foram de 1×10^{16} íons/cm² (aqui referido como 1%), e 5×10^{15} íons/cm² (0,5%), sendo toda área da superfície das amostras submetidas a essas taxas. As mesmas três amostras GW previamente utilizadas foram dopadas com concentrações de 1% de cada elemento, três das amostras SPI passaram pelo mesmo processo. A quarta amostra, junto a duas novas amostras provenientes do mesmo fabricante, totalizando seis amostras SPI, foram dopadas com concentrações de 0,5% utilizando o mesmo processo. Por fim, estas amostras dopadas foram analisadas no microespectrômetro Raman novamente para obter seus novos espectros.

Todas as medidas experimentais foram realizadas no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no qual a orientadora deste trabalho possui forte colaboração, com cooperação da aluna de doutorado Maria Alexandra Puerto, responsável pelo uso do equipamento. A análise dos dados obtidos foi feita utilizando o *software* livre Fityk versão 0.98, cujo domínio foi obtido para a análise de dados deste trabalho.

4. Resultados

A seguir serão apresentados os resultados da espectroscopia Raman obtidos tanto para as amostras virgens de HOPG quanto para as amostras de HOPG dopadas.

4.1 Amostras de HOPG virgens (sem dopagem)

No caso das amostras virgens a figura 8 apresenta o conjunto de espectros medidos para as amostras GW e a figura 9 para o conjunto SPI:

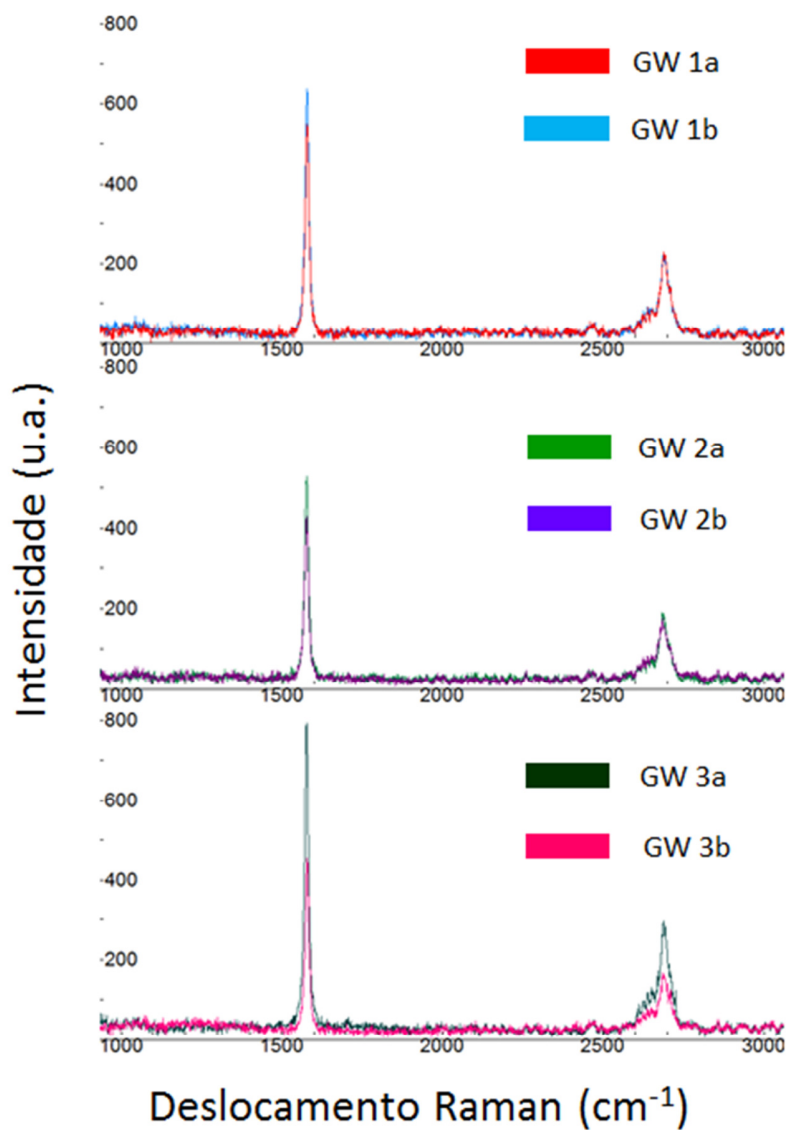


Figura 8. Espectros Raman obtidos para as amostras puras de HOPG GW.

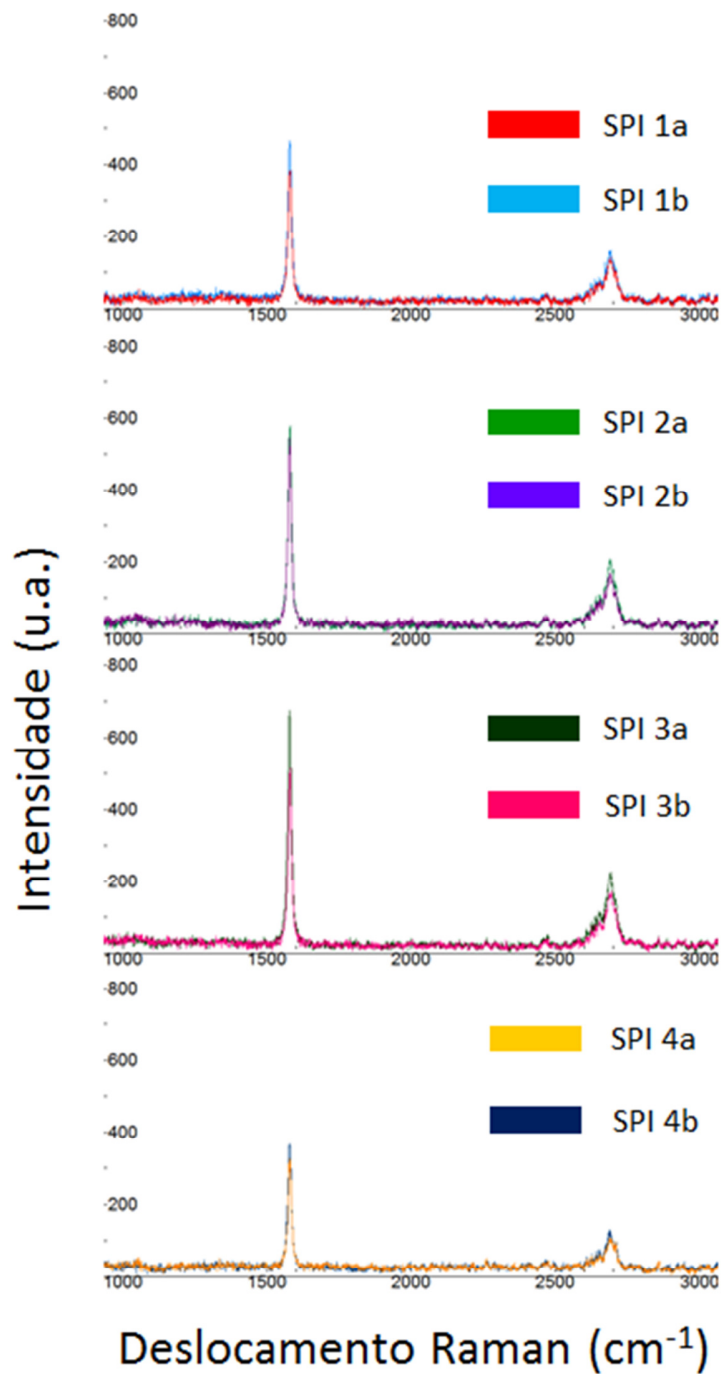


Figura 9. Espectros Raman obtidos para as amostras puras de HOPG SPI.

Para ambos os conjuntos GW e SPI, para os dois pontos medidos em cada amostra, o HOPG apresentou somente a presença das bandas G em 1580 cm^{-1} e G' (2D) em 2700

cm^{-1} , sem a banda D (1350 cm^{-1}) nos espectros obtidos para as amostras sem dopagem, ou seja, apenas constituídas de carbono. Isso indica que ambos os conjuntos apresentam alto grau de ordenamento entre os planos de grafite e elevado nível de pureza (apenas carbono). A média da relação $\left(\frac{I_G}{I_{2D}}\right)$ resultou em valores de 2,77 para as amostras GW e de 2,99 para SPII, sendo que o número de camadas aumenta exponencialmente com relação à razão entre as intensidades dos picos. Estes valores representam a presença de aproximadamente 100 camadas [17].

4.2 Amostras de HOPG dopados com Ga, As e Mn

Após as dopagens com Ga, As e Mn e diferentes taxas de implantação de íons (1% e 0,5%) foram obtidos novos espectros Raman para as diferentes amostras (GW e SPI).

As amostras de HOPG – GW foram dopadas usando apenas a taxa de 1×10^{16} íons/ cm^2 (1%) e os resultados são apresentados na figura a seguir:

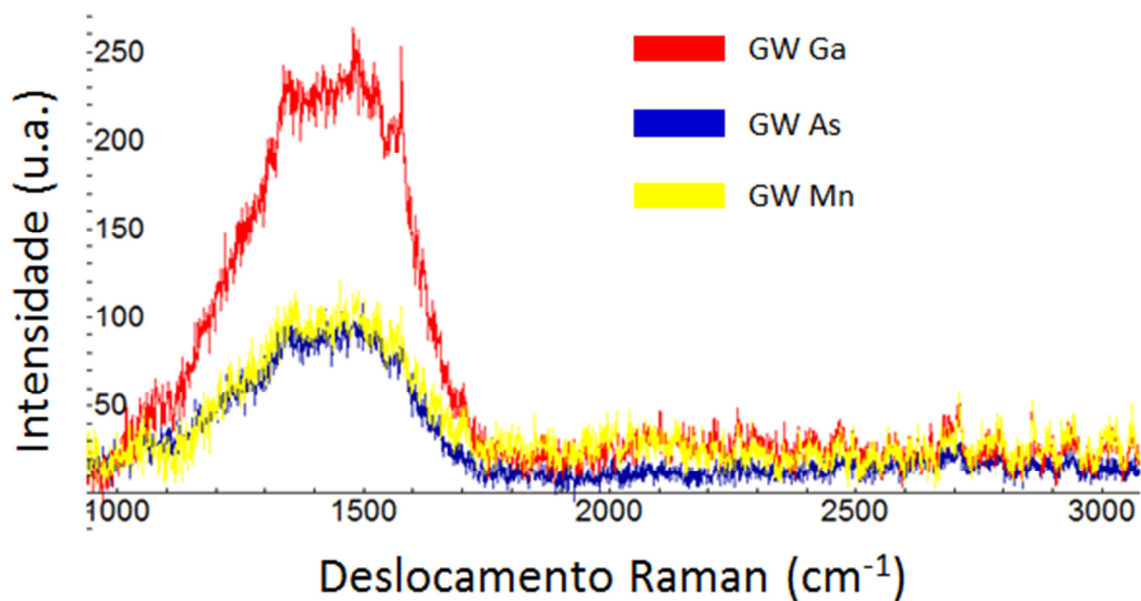


Figura 10. Espectros Raman das amostras GW dopadas com os diferentes elementos.

As amostras de HOPG – SPI foram dopadas usando ambas as taxas de implantação (1% e 0,5%) e os espectros Raman obtidos são apresentados na próxima figura:

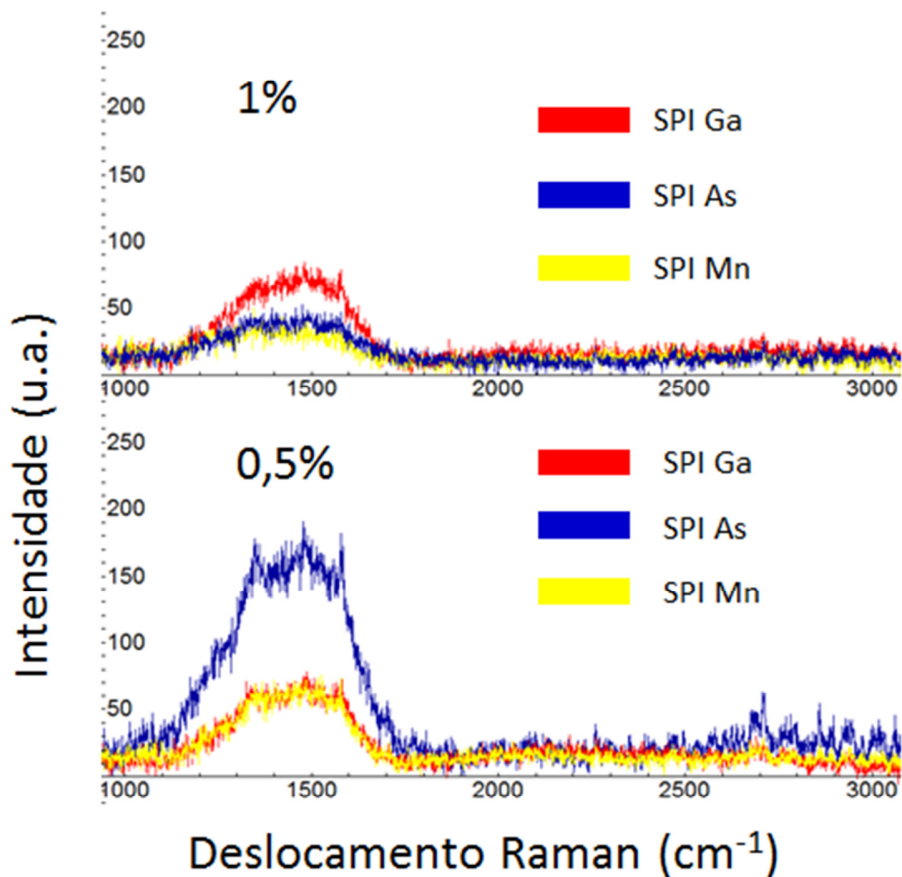


Figura 11. Espectros Raman das amostras SPI dopadas com cada um dos elementos para as duas concentrações distintas.

Para todas as amostras de HOPG (SPI e GW) dopadas com Ga, As e Mn, os resultados da espectroscopia Raman foram drasticamente distintos dos obtidos para as amostras virgens. A dopagem resultou em espectros sem bandas distintas, onde a banda G não pôde mais ser identificada com precisão e o que restou foi muito menos intenso do que nas amostras virgens. A banda 2D (2700 cm⁻¹) desapareceu por completo.

Os espectros Raman obtidos após a dopagem do HOPG, independente do elemento químico ou da taxa utilizada, foram espectros característicos de materiais amorfos [18][19].

5. Conclusões

Nos espectros Raman das amostras de HOPG sem dopagem observou-se claramente uma banda G na região 1580 cm^{-1} , que é característica de materiais carbonáceos, e uma banda 2D em 2700 cm^{-1} , que é associada a estrutura de camadas. Através da razão entre as intensidades destas bandas, foi estimado o número de camadas na amostra (~100 camadas). Porém, não foi observada a banda D, indicando uma elevada pureza nestas amostras e um alto grau de ordenamento entre as camadas de carbono no HOPG. Estas informações obtidas são consistentes com os dados da literatura para amostras típicas de HOPG [1].

No caso das amostras de HOPG dopadas com Ga, As, e Mn usando taxas de 1×10^{16} íons/cm² (1%) e 5×10^{15} íons/cm² (0,5%), a banda G deixa de ser bem definida, ao invés disso, a banda ficou muito menos pronunciada, com menor intensidade, cobrindo a região esperada tanto para a banda D quanto para a banda G. Além disso, a banda 2D deixou de ser observada indicando a perda da estrutura de camadas. Os espectros Raman obtidos indicaram que houve perda do ordenamento da estrutura cristalina (amorfização) do HOPG, em função das altas taxas e das características dos elementos químicos utilizados no processo de implantação iônica. Não foram criados pequenos defeitos localizados, a estrutura toda foi alterada. Esses resultados estão de acordo com Watanabe *et al.* [18] e Elman *et al.* [19], que também observaram esse efeito em amostras de HOPG dopadas com taxas semelhantes.

As características observadas da estrutura cristalina do HOPG, tanto para amostras sem dopagem quanto para amostras dopadas, foram independentes do fabricante (GW e SPI).

Nesse trabalho, não foram obtidos resultados inéditos de espectroscopia Raman para o HOPG, porém todos os resultados encontrados concordam com os dados da literatura. Isso indica que a caracterização e a análise de dados foram satisfatórias e coerentes.

6. Referências

- [1] LUCCHESI, M.; PERIPOLLI, S. B.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. Making and characterizing nanostructures on HOPG. 11th International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro, 2009.
- [2] SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2^a Edição. São Paulo: Editora UNESP, p. 13-19, 2008.
- [3] HOLLAS, J. M. Modern Spectroscopy. 4^a Edição. Chichester: Editora Wiley, 1987.
- [4] LUCCHESI, M. Nucleação e Crescimento de Filmes de Diamante em Substratos de Zircônia Parcialmente Estabilizada. 2006. 108 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [5] GRAUPNER, R. Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 38, p. 673-683.
- [6] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Physics Reports*, v. 409, p. 47-99, 2005.
- [7] SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2^a Edição. São Paulo: Editora UNESP, 2008. p. 270-274.
- [8] HARTSCHUH, A.; SÁNCHEZ, E.; XIE, X. S.; NOVOTNY, L. High-Resolution Near-Field Raman Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 90, n. 9, 2003.
- [9] TAPSANIT, P. Near field enhancement of optical transitions in carbon nanotubes. Dissertação (Mestrado em Física) - Department of Physics, Tohoku University, Sendai, p. 11-21 2012.
- [10] TAPSANIT, P. Near field enhancement of optical transitions in carbon nanotubes. Dissertação (Mestrado em Física) - Department of Physics, Tohoku University, Sendai, p. 12, 2012.
- [11] VILLANUEVA, A. Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- [12] BALZARETTI, N. Caracterização de nanoestruturas de carbono através de espectroscopia Raman. *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*, p. 107, 2008.

- [13] KISSINGER, P.; HEINEMAN, W. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. 2^a Edição. Nova York: Marcel Dekker, Inc., p. 304-308, 1996.
- [14] WIKIMEDIA COMMONS. Graphite-layers-top-3D-balls. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphite-layers-top-3D-balls.png#/media/File:Graphite-layers-top-3D-balls.png>. Acesso em: Agosto de 2015.
- [15] YUROV, V. Y.; KLIMOV, A. N.; Correction of Drift and Slope Distortions in STM Image and Scanner Calibration. Surface and Interface Analysis, Vol. 22, p. 84-88, 1994.
- [16] CLAYTON, G. M.; DESHMUKH, V.; Image-based measurement of periodic SPM trajectories. 2010 American Control Conference, Baltimore, 2010.
- [17] DAS, A.; CHAKRABORTY, B.; SOOD, A. K., Raman Spectroscopy of Graphene on Different Substrates and Influence of Defects. Bull Mater Sci, v. 31, p. 579-584, 2008.
- [18] WATANABE, H.; TAKAHASHI, K.; IWAKI, M.; Structural characterization of ion implanted HOPG and glass-like carbon by laser Raman Spectroscopy. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 80, p. 1489-1493, 1993.
- [19] ELMAN, B. S.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; MABY, E. W.; MAZUREK, H.; Raman scattering from ion-implanted graphite, Physical Review B, v. 24, p. 1027-1034, 1981.