

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

DIONATHAN ALVES CAMPANELLI

**EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EM MULTICAMADAS DE
GRAFENO USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Alegrete

2023

DIONATHAN ALVES CAMPANELLI

**EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EM MULTICAMADAS DE
GRAFENO USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Mecânica da Universidade Federal do
Pampa, como requisito parcial para
obtenção do Título de Bacharel em
Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Luís Enrique
Gomez Armas

Alegrete

2023

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

A194123e Alves Campanelli, Dionathan
EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EM
MULTICAMADAS DE GRAFENO USANDO ESPECTROSCOPIA
RAMAN / Dionathan Alves Campanelli.
43 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) --
Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA
MECÂNICA, 2023.

"Orientação: Luis Enrique Gomez Armas".

1. Grafeno. 2. Espectroscopia Raman. 3.
Variação da temperatura.

DIONATHAN ALVES CAMPANELLI

EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EM MULTICAMADAS DE GRAFENO USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN

Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao curso de engenharia mecânica da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de bacharel em engenharia mecânica.

Dissertação defendida e aprovada em: 03, fevereiro de 2023.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Luis Enrique Gomez Armas
Orientador
Unipampa

Prof. Dr. Luiz Eduardo Medeiros
Unipampa

Prof. Dr. Marco Antonio Durlo Tier
Unipampa



Assinado eletronicamente por **LUIZ EDUARDO MEDEIROS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/02/2023, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCO ANTONIO DURLO TIER, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/02/2023, às 14:16, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **LUIS ENRIQUE GOMEZ ARMAS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/02/2023, às 15:57, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1037778** e o código CRC **E1D89402**.

RESUMO

Sabe-se que o grafeno vem sendo estudado e analisado por diversos centros tecnológicos por causa de suas propriedades únicas, propriedades essas que podem revolucionar diversas áreas das engenharias. Uma das propriedades é a capacidade térmica que o grafeno monocamada ou multicamadas possuem, devido a sua excelente condutividade térmica grandes instituições veem dando atenção para este material bidimensional. Este trabalho tem como intuito estudar os efeitos causados por diferentes temperaturas nas bandas G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) e 2D' ($\sim 3244 \text{ cm}^{-1}$) dos espectros Raman de multicamadas de grafeno (MLG) usando espectroscopia Raman e um dispositivo de baixo custo. Para que o objetivo do trabalho fosse concluído amostras de grafeno foram depositadas sobre substrato de SiO_2 (dióxido de silício) usando o método de esfoliação micromecânica. O dispositivo para que as amostras fossem submetidas a diferentes temperaturas foi construído usando materiais de fácil acesso e baixo custo, materiais como, regulador de tensão e corrente, resistor de níquel-cromo, entre outros. Para o estudo do efeito da temperatura nas bandas do grafeno, o dispositivo de temperatura foi acoplado a base do microscópio Raman. As medidas Raman foram realizadas em diferentes faixas de temperatura ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $534 \text{ }^\circ\text{C}$), com uma precisão de $1 \text{ }^\circ\text{C}$ a $2 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste trabalho mostramos o efeito que a temperatura causa em multicamadas de grafeno (ML). Onde observou-se que a medida que a temperatura aumenta, as posições das bandas G (Pos G), 2D (Pos 2D) e 2D' (Pos 2D') são deslocadas para números menores de onda, sendo que este deslocamento é não linear. Foi possível analisar o comportamento da largura a média altura (FWMH) das bandas G, 2D e 2D', observando-se que a medida que a temperatura aumenta o FWHM aumenta também. Com o presente trabalho foi comprovado que usando equipamento de baixo custo é possível ter resultados semelhantes ao das literaturas. Este fato é de grande importância para pequenos centros de pesquisas que tem como objetivo o estudo das propriedades térmicas e físicas de multicamadas de grafeno com intuito de aplicar em dispositivos que operem em temperatura ambiente.

Palavras-Chaves: Grafeno, espectroscopia Raman, efeito da temperatura.

ABSTRACT

It is known that graphene has been studied and analyzed by several technological centers because of its unique properties, properties that can revolutionize several areas of engineering. One of the properties is the thermal capacity that monolayer or multilayer graphene has, due to its excellent thermal conductivity, large institutions are paying attention to this two-dimensional material. This work aims to study the effects caused by different temperatures in the bands G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) e 2D' ($\sim 3244\text{ cm}^{-1}$) of graphene multilayer (MLG) Raman spectra using Raman spectroscopy and a low-cost device. For the purpose of the work to be completed, graphene samples were deposited on a substrate of SiO_2 (silicon dioxide) using the micromechanical exfoliation method. The device for the samples to be subjected to different temperatures was built using easily accessible and low-cost materials, materials such as voltage and current regulator, nickel-chromium resistor, among others. To study the effect of temperature on graphene bands, the temperature device was attached to the base of the Raman microscope. Raman measurements were performed at different temperature ranges ($\sim 25^\circ\text{C}$ to 534°C), with an accuracy of 1°C to 2°C . In this work we show the effect that temperature causes on multilayer graphene (ML). Where it was observed that as the temperature increases, the positions of the bands G (Pos G), 2D (Pos 2D) and 2D' (Pos 2D') are shifted to smaller wave numbers, and this shift is non-linear. It was possible to analyze the behavior of the width at average height (FWMH) of the G, 2D and 2D' bands, observing that as the temperature increases the FWHM also increases. With the present work it was proved that using low cost equipment it is possible to have results similar to those of the literature. This fact is of great importance for small research centers that aim to study the thermal and physical properties of graphene multilayers in order to apply them in devices that operate at room temperature.

Keywords: Graphene, Raman spectroscopy, temperature effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Método utilizado para separar à primeira amostra de grafeno.....	13
Figura 2 - Materiais à base de grafeno.....	14
Figura 3 - Comparação do gap de um semicondutor com o gap nulo do grafeno.....	15
Figura 4 - Espectro Raman característico de uma amostra de grafeno monocamada.	18
Figura 5 - (a) Processo Raman de primeira ordem que dá origem na banda G; (b) Processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem na banda 2D.	19
Figura 6 - Efeito ocasionado com o grafeno e o SiO ₂ quando estes estão sendo esfriados (a) ou aquecidos (b) em relação a temperatura ambiente.	20
Figura 7 - Organograma do processo experimental.	21
Figura 8 - Substrato de dióxido de silício.	23
Figura 9 - Grafite Natural.....	23
Figura 10 - Fita da marca Nitto.....	24
Figura 11 - Imagem da amostra de grafeno multicamadas (MLG).	26
Figura 12 - Espectrômetro Raman.	27
Figura 13 - Dispositivo de temperatura.	28
Figura 14 - Câmera termográfica.	29
Figura 15 - Medidas Raman desde a temperatura de 25 °C até 534 °C, mostrando o deslocamento das bandas G e 2D.	31
Figura 16 - Medidas Raman de cinco temperaturas 25 °C (curva vermelha), 90 °C (curva laranja), 170 °C (curva preta), 355 °C (curva cinza) e 534 °C (curva azul), mostrando as bandas G e 2D.....	32
Figura 17 - Medidas Raman de cinco temperaturas 25 °C (curva vermelha), 90 °C (curva laranja), 170 °C (curva preta), 355 °C (curva cinza) e 534 °C (curva azul), mostrando as bandas 2D'.....	33
Figura 18 - Gráficos mostrando a dependência do deslocamento das bandas G (Pos G), 2D (Pos 2D) e 2D' (Pos 2D') em função das temperaturas.	35
Figura 19 - Imagem ilustrando como achar a largura a meia altura.	36
Figura 20 - FWHM (largura a meia altura) das bandas G (quadrado), 2D (circulo) e 2D' (triângulo) em função das temperaturas estudadas.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela mostrando os deslocamentos das bandas durante o efeito das diferentes temperaturas.	34
Tabela 2 - Tabela mostrando o FWHM (largura a meia altura) para as bandas G (FWHM (G), 2D (FWHM (2D)) e 2D' (FWHM 2D') para diferentes temperaturas.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS

1L – Monocamada de grafeno

2L – Bicamadas de grafeno

FL – Poucas camadas de grafeno

MLG – Multicamadas de grafeno

HOPG – Highly ordered pyrolytic grafite – grafite pirolítico altamente ordenado

CTE – Coeficiente de expansão térmica

FWHM – Full-width at half maximum – largura a meia altura

LISTA DE SIGLAS

° C – Graus Celsius

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS.....	12
1.1.1 Objetivo geral	12
1.1.2 Objetivos Específicos	12
1.2 JUSTIFICATIVA.....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 GRAFENO	13
2.1.1 Propriedades do Grafeno	13
2.2 PRINCIPAIS MÉTODO DE OBTENÇÃO DO GRAFENO	15
2.2.1 Esfoliação Micromecânica	15
2.2.2 Esfoliação Química/Redução Química	16
2.2.3 Deposição Química em Fase Vapor (CVD)	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	21
3.1 MATERIAIS	22
3.1.1 Água Destilada	22
3.1.2 Álcool Isopropílico	22
3.1.3 Acetona	22
3.1.4 Dióxido de Silício	22
3.1.5 Grafite Natural	23
3.1.6 Fita Adesiva	23
3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	24
3.2.1 Limpeza do Substrato	24
3.2.2 Esfoliação Micromecânica do Grafite Natural	25
3.2.3 Varredura	26
3.2.4 Caracterização por Espectroscopia Raman	26
4 RESULTADOS	30
4.1 EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NOS ESPECTROS RAMAN DE MULTICAMADAS DE GRAFENO	30
4.2 EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NA POSIÇÃO DAS BANDAS.....	33
4.3 EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NA LARGURA A MEIA ALTURA (FWHM).....	36
5 CONCLUSÕES	39
6 REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a área de engenharia de materiais vem se aprofundando na pesquisa envolvendo nanoestruturas de carbono, e um dos materiais mais pesquisados tem sido o grafeno. Este material foi isolado em 2004 por pesquisadores da Manchester University, os pesquisadores conseguiram isolar planos de grafeno individuais sobre a superfície de substratos de dióxido de silício (SiO_2), usando o processo de esfoliação mecânica do grafite com uma fita adesiva (NOVOSELOV et. al. 2004).

O grafeno é um material bidimensional (2D) que é formado de uma camada de átomos de carbono organizados entre si formando uma rede hexagonal semelhante a um favo de mel. Este material exhibe novas propriedades eletrônicas excepcionais, assim como propriedades térmicas e mecânicas, devido às diversas propriedades que o vem apresentando, a indústria o tem como um material que pode ter diversas aplicações tais como, condutores transparentes, baterias, biossensores, supercapacitores entre outras aplicações revolucionárias (SUN et. al. 2011).

O grafeno é considerado um dos principais candidatos ao controle de calor em dispositivos eletrônicos integrados. Por este motivo, é importante o estudo do efeito da temperatura em monocamadas (1L), bicamadas (2L), poucas camadas (FL) e multicamadas (MLG) de grafeno. Mas devido a que o grafeno é um material 2D e quase transparente, torna-se quase impossível medidas de amostras independentes de grafeno, por este motivo o grafeno é depositado sobre diversos substratos ou suspenso sobre bordas (valas) e nanofuros de ouro.

A técnica de espectroscopia Raman tem sido a principal técnica utilizada para a caracterização do grafeno, com esta técnica é possível identificar o tipo de ligações dos átomos, grau de desordem da rede cristalina e possibilita a identificação se o grafeno é 1L, 2L, FL ou MLG (GEIN, 2007).

Após estas considerações, o presente trabalho propõe realizar um estudo do efeito da temperatura em multicamadas de grafeno usando um dispositivo de temperatura e espectroscopia Raman. Para cumprir com o objetivo da pesquisa, será usado um dispositivo de temperatura que foi construído e acoplado ao microscópio Raman confocal.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo principal o estudo do efeito da temperatura em multicamadas de grafeno, utilizando um dispositivo de temperatura de baixo custo acoplado ao microscópio Raman confocal.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são apresentados nos tópicos abaixo:

- Obter multicamadas de grafeno a partir de grafite natural HOPG, usando o método de esfoliação micromecânica;
- Submeter as diversas amostras de grafenos a diferentes temperaturas desde a temperatura ambiente (25 °C) até 534 °C;
- Caracterizar as amostras de grafeno antes e depois de submetê-las a diferentes temperaturas;
- Comparar os espectros Raman utilizando o software.

1.2 JUSTIFICATIVA

O grafeno é um material que apresenta propriedades excelentes como: propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas, além de possuir uma alta condutividade térmica (SUN et. al. 2011). Devido às suas propriedades únicas o grafeno pode ser considerado um material que poderia revolucionar a indústria eletrônica, tais como: supercapacitores, baterias, assim como também possui grandes capacidades mecânicas.

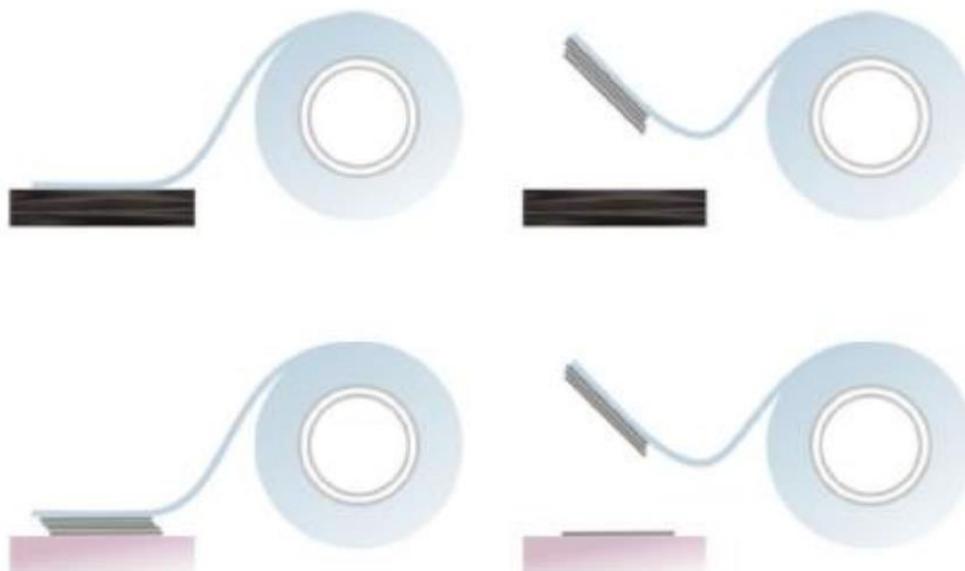
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GRAFENO

2.1.1 Propriedades do Grafeno

O grafeno é um material estudado desde 1962, mas foi apenas em 2004 que os físicos André Geim e Kostya Novoselov da universidade de Manchester conseguiram isolar folhas individuais de grafeno usando o método de esfoliação mecânica, os pesquisadores utilizaram este método que utiliza uma fita para separar as camadas de grafite sucessivamente, e posteriormente usaram um substrato para diminuir ainda mais as camadas do grafite até chegarem a obter uma camada de grafeno de uma espessura de um átomo (FONSECA, 2011).

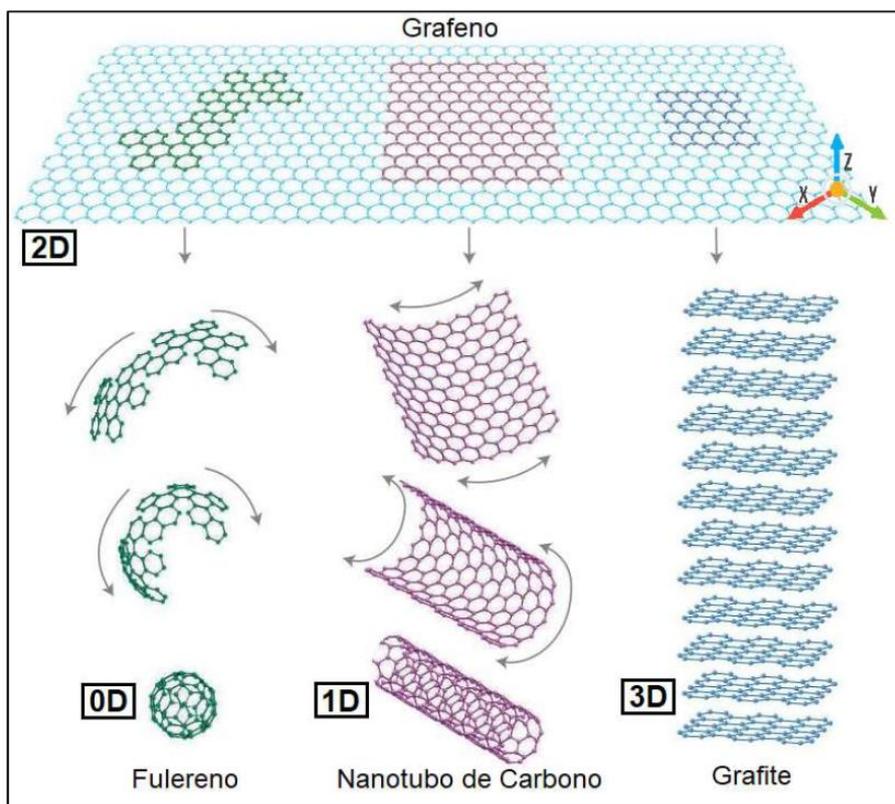
Figura 1 - Método utilizado para separar à primeira amostra de grafeno.



Fonte: FONSECA, 2011 p. 14.

O grafeno é um material bidimensional (2D) formado de uma camada de átomos de carbono arranjados entre si (Sun et al. 2011). O grafeno é um alótropo do carbono, além de ser o bloco básico para materiais gráfiticos. Podendo ser embrulhado em Fullerenos (0D), enrolados em Nanotubos (1D) ou empilhados em grafite (3D), como pode ser observado na Figura 2 (GEIM, 2007).

Figura 2 - Materiais à base de grafeno.



Fonte: Adaptado de GEIM (2007).

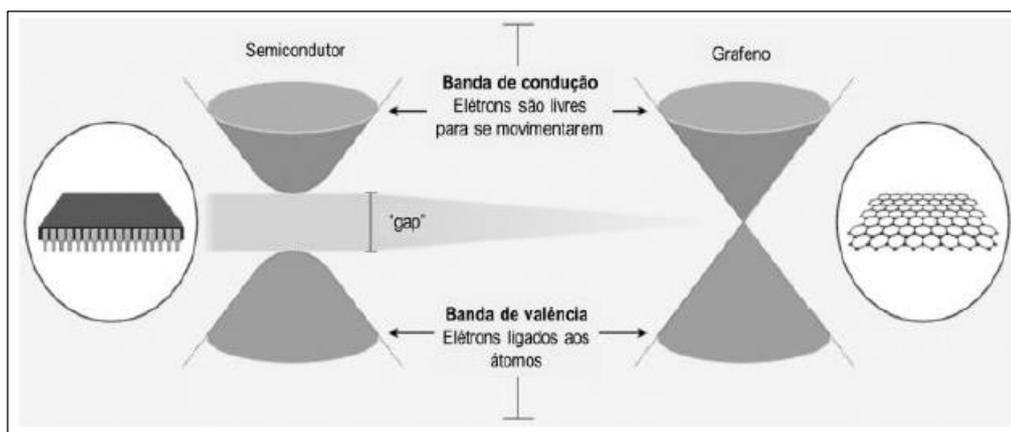
O grafeno apresenta excelentes propriedades devido a sua estrutura única, que é organizada em forma hexagonal com átomos hibridizados na forma sp^2 , por este motivo possui um elétron livre por átomo de carbono no orbital p. A estrutura eletrônica do grafeno faz que este material apresente excelentes propriedades, tais como: alta condutividade elétrica e térmica, uma transparência quase total, elevada resistência mecânica, e uma área superficial específica. O grafeno possui uma estrutura cristalina sem defeitos e é quimicamente inerte (GEIM, 2007; GHANY et al. 2017)

Este material é o mais fino já conhecido e o mais forte já medido até o momento, além de possuir uma alta condutividade térmica que pode atingir 5000 W/m.K , esta condutividade térmica é muitas vezes maior que a condutividade do cobre, por isto, o grafeno tem um grande potencial para aplicações em dispositivos de gerenciamento térmico em uma variedade de aplicações (XU et al. 2013).

O grafeno possui uma mobilidade eletrônica muito maior que a do silício e sua condutividade elétrica é excelente, isso ocorre devido ao gap nulo do grafeno. Gap nulo (ponto de Dirac) é quando a banda de valência e a banda de condução possuem

uma distância infinitesimal, este efeito pode ser visto na Figura 3. Por isto, os elétrons comportam-se como se não possuíssem massa e podem mover-se rapidamente (XU et. al. 2013).

Figura 3 - Comparação do gap de um semicondutor com o gap nulo do grafeno.



Fonte: Adaptado de Xu et al. 2013.

As propriedades do grafeno tornam este material um excelente para ser aplicado em sensores, transistores, dispositivos eletrônicos portáteis, biomedicina, revestimentos e sistemas de armazenamentos de energia.

2.2 PRINCIPAIS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO

2.2.1 Esfoliação Micromecânica

Este método é mais conhecido e o mais simples para obtenção do grafeno, segundo Sinclair et. al. (2019) este foi o método utilizado para isolar a primeira amostra de grafeno. Como a energia de interação entre as folhas de grafeno na estrutura de um grafite é da ordem de grandeza de Van der Waals, e essa força é suficientemente fraca, esta força pode ser rompida por uma fita adesiva para separar as camadas de grafeno. A fita é utilizada para realizar esfoliação do grafite natural (separação dos planos), após ter diminuído a quantidade de planos do grafite ao máximo, os flocos de amostras que ficaram na fita são transferidos para um substrato de silício/óxido de silício sendo possível verificar a existência de grafeno por meio de um microscópio óptico. Uma das principais desvantagens deste método é que dependendo da fita

pode gerar resíduos de cola da fita na amostra, mas tem algumas fitas que não deixam resíduos orgânicos nas amostras (SOLDANO, 2010).

2.2.2 Esfoliação Química/Redução Química

Este método faz uso de reagentes químicos para enfraquecer as forças de Van de Waals entre as camadas de grafeno. Os reagentes entram entre as camadas de grafeno e isso causa uma sobrepressão devido à formação de gases, provocando o rompimento parcial das ligações. A reação química causada pelos reagentes forma o óxido de grafite, posteriormente este óxido de grafite é reduzido quimicamente para grafeno utilizando compostos redutores. (SOLDANO, 2010).

2.2.3 Deposição Química em Fase Vapor (CVD)

Está técnica possibilita a obtenção de filmes finos de diversos materiais em diferentes substratos. Este método é um processo químico onde moléculas gasosas através de reações químicas em materiais sólidos na forma de filmes finos, cristalinos ou amorfos (Xu et al. 2009). Para o crescimento do grafeno por este método, ocorre duas etapas: a pirólise de compostos precursores até obtenção do carbono e formação da estrutura grafítica através dos átomos de carbono previamente dissociados. (HOLZ, T. H. V.).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de Espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e muito utilizada para caracterização de materiais carbonosos. Através da Espectroscopia Raman é possível identificar os tipos de ligações e fornecer informações sobre o grau de desordem da rede cristalina (LOBO et al. 2005).

A técnica de Espectroscopia Raman é baseada na detecção de luz espalhada inelasticamente, isso é proveniente da interação de uma radiação monocromática com a matéria, estando relacionada com transições vibracionais e rotacionais das moléculas. As transições vibracionais são estudadas através da técnica de espectroscopia Raman, está técnica mede o nível de energia vibratória associada às ligações químicas na amostra através da interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos, o que gera o espectro vibracional. As moléculas

dos diferentes materiais vibram de formas distintas, e esta vibração possui seus espectros únicos.

A dispersão inelástica da luz pode resultar tanto em fótons de energia mais baixa ou de energia mais alta. No primeiro caso, o fóton incidente encontra a molécula em estado vibratório fundamental e o fóton espalhado o deixa em estado vibratório excitado. Já no segundo caso devido a distribuição de Boltzmann, existe um número finito de moléculas que, nas condições ambientais, já estão vibracionalmente excitadas, isto faz com que o fóton espalhado tenha energia maior que a incidente, isso ocorre após a molécula voltar ao seu estado original logo após um estado virtual (DE FARIA et al., 1995).

No Espalhamento RAMAN Stokes, é considerado região de Stokes quando o fóton é espalhado com energia menor que a energia da incidente, este efeito ocorre porque o átomo ou molécula absorve parte da energia. Basicamente o espalhamento stokes corresponde a criação de um fóton ou qualquer outra excitação elementar do material (HAACK, 2017).

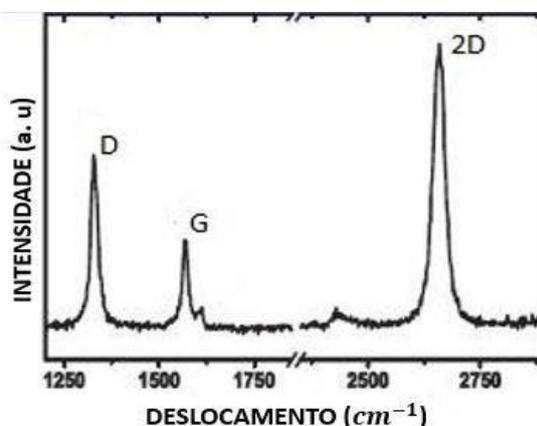
No Espalhamento RAMAN anti-Stokes, ocorre quando o átomo ou molécula sede energia ao fóton espalhado, este efeito faz com que os fótons espalhados tenham maior energia do que o fóton incidente. Os fótons que corresponde ao processo de anti-Stokes estão associados aos efeitos térmicos e são minimizados com a diminuição da temperatura. Além dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes, temos o espalhamento Rayleigh, que é quando o fóton incidente e o espalhado tem a mesma frequência e esse processo é chamado de elástico (HAACK, 2017).

Para materiais à base de carbono a principal característica é o aparecimento das bandas D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) e G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), onde a mudança na forma destas bandas, é devido às mudanças nas características únicas destes materiais. Para a análise do grafeno é observado o comportamento das bandas G e 2D, onde a banda G corresponde a ligações entre átomos de carbono do tipo sp^2 que caracterizam a presença de carbono. Já a banda 2D localizada $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ é referente ao grafeno, com esta banda é possível a identificação da quantidade de camadas de um grafeno (TANG et. al. 2010).

2.4 ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO

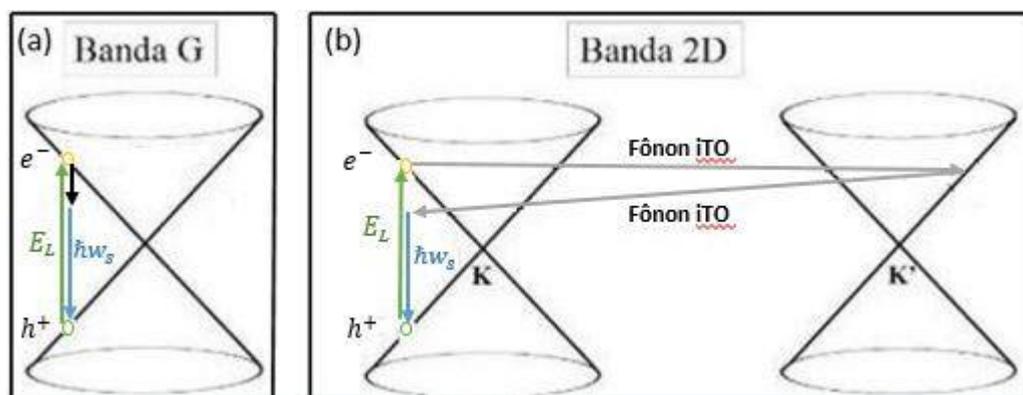
Para a análise dos espectros Raman do grafeno as bandas mais relevantes são: a banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) e a banda 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) para uma excitação do laser cujo o comprimento de onda é $\lambda = 532 \text{ nm}$. Alguns espectros que são tirados por espectroscopia Raman podem apresentar a banda D, esta banda aparece quando o espectro é tirado na borda (ou região de desordenadas) e aparece em torno de ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) para uma excitação incidente de cujo comprimento de onda é $\lambda = 532 \text{ nm}$, podemos ver as bandas G, 2D e D na Figura 4. A banda G é associada com os modos de fótons com simetria E_{2g} no centro da zona Brillouin, a banda G é a única banda proveniente de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem no grafeno. Já a banda 2D se origina de um processo de espalhamento Raman de segundo ordem, que no caso da banda 2D envolve dois fônons iTO próximos do ponto K da zona Brillouin (FERRARI, A. C.; BASKO, D. M., 2013 ; HAO, Y. et al. 2010). Na Figura 5 podemos ver dois dos principais processos Raman do grafeno. No espectro Raman do grafeno a banda 2D é utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno. É o pico mais intenso quando se trata de espectro Raman de grafeno, esta banda possui uma largura a meia altura (FWHM) de aproximadamente de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$, a banda 2D é muito importante para caracterização e identificação dos diferentes tipos de grafeno em termos de número de camadas e forma de empilhamento (CARIDAD, J. M. et al. 2011).

Figura 4 - Espectro Raman característico de uma amostra de grafeno monocamada.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 5 - (a) Processo Raman de primeira ordem que dá origem na banda G; (b) Processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem na banda 2D.



Fonte: Adaptado de FERRARI, A. C., 2007.

2.5 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA DO GRAFENO

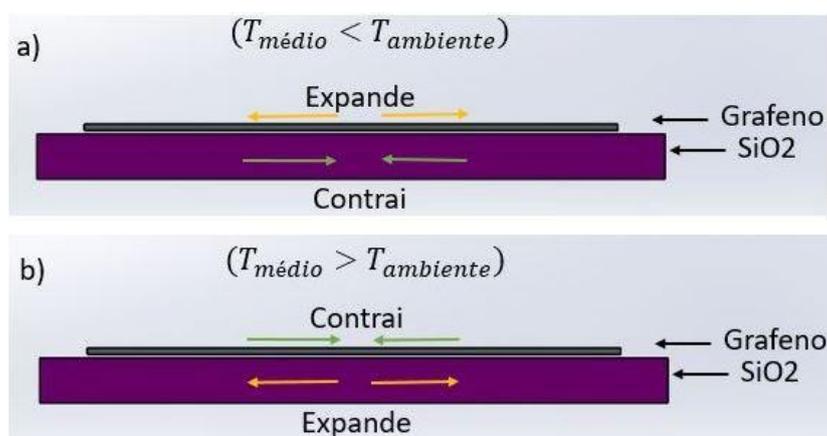
Segundo H.-N. Liu (2019), é de extrema importância o estudo do anarmonicidade dos fótons do grafeno para se ter uma compressão aprofundada de algumas propriedades, como: transporte e condutância térmica, transporte balístico, alta mobilidade e condutância elétrica. O estudo do comportamento dos espectros do grafeno devido a diferentes temperaturas também fornece informações sobre o acoplamento elétron-fônons dos fótons.

Alguns estudos de diversos autores calcularam o Coeficiente de expansão térmico (CTE) do grafeno monocamada (1L) usando vários métodos para estimar a faixa de variação. Segundo Mounet et al.(2005) que estimaram o valor do Coeficiente de expansão térmico do grafeno em função da temperatura usando um primeiro cálculo de princípios e notaram que Coeficiente de expansão térmico do grafeno é negativo de pelo menos até 2500 K (2226,85 °C). Já para Bao et al. (2009) que fez um experimento usando uma amostra de grafeno suspenso sobre uma vala, estimou que o Coeficiente de expansão térmico do grafeno é negativo apenas até ± 350 K (76,85°C).

Já Duhee et al. (2011) fala SiO₂ tem um Coeficiente de expansão térmico positivo e o grafeno possui um Coeficiente de expansão térmico negativo, este fenômeno faz com que a camada de SiO₂ se expande (contrai), enquanto a folha de

grafeno contrai (expande) à medida que a temperatura aumenta (diminui). Para Duhee et al. (2011) esta incompatibilidade do Coeficiente de expansão térmico induziria uma tensão biaxial à tração ou à compressão na amostra de grafeno. Este efeito de contração e expansão pode ser visto na Figura 6, onde a temperatura ambiente serve como referência para o esfriamento ou aquecimento.

Figura 6 - Efeito ocasionado com o grafeno e o SiO₂ quando estes estão sendo esfriados (a) ou aquecidos (b) em relação a temperatura ambiente.



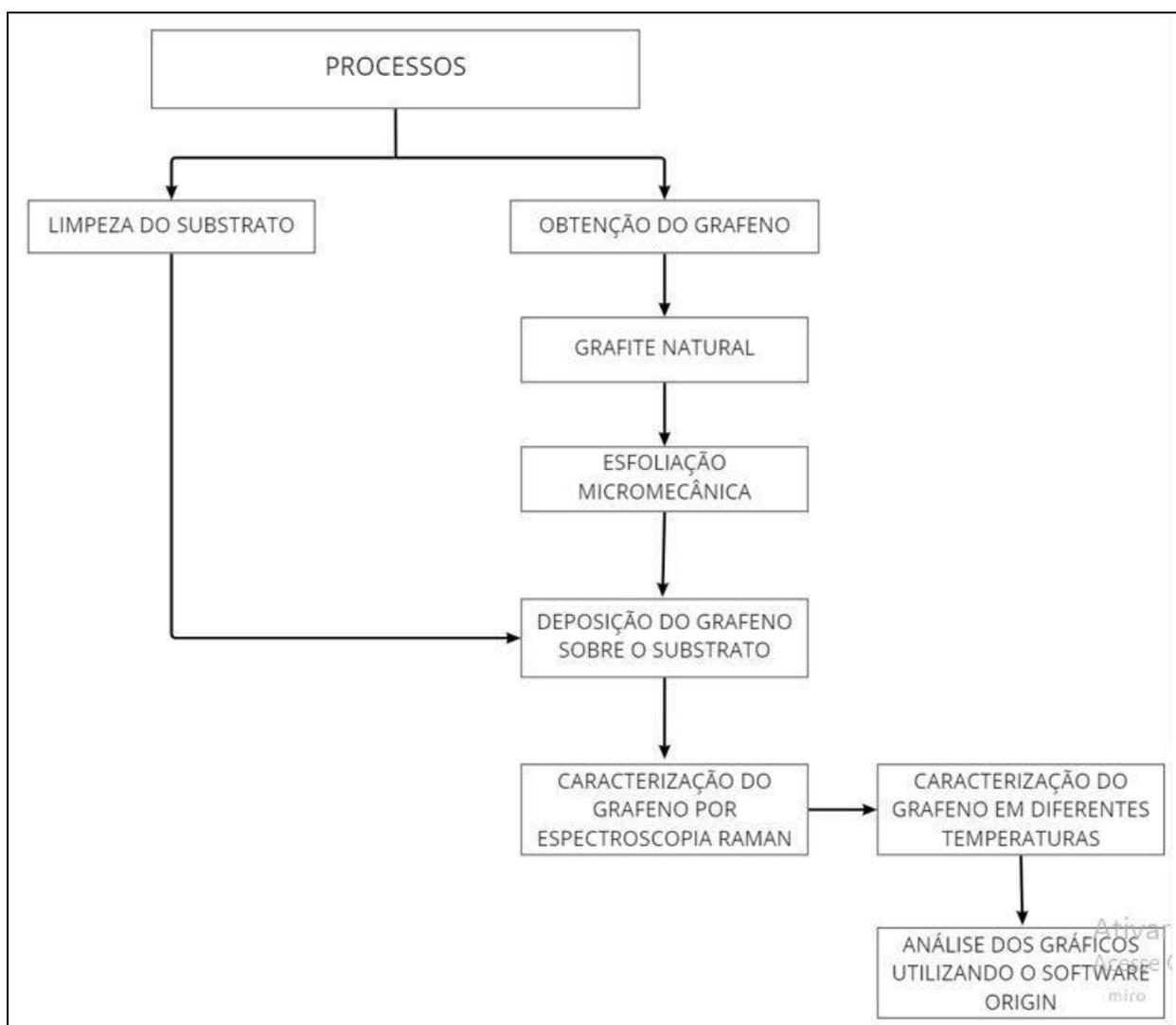
Fonte: Elaboração própria.

Devido que a maioria das amostras de grafeno é produzida em substrato de SiO₂ ou sobre uma vala, fica inviável a comparação entre cálculos que assumem um grafeno independente e a análise experimental que tem influência direta do substrato. Mas para Duhee et al. (2011) a discrepância entre o deslocamento de frequência Raman medido experimentalmente e a previsão teórica podem ser harmonizados levando em consideração a incompatibilidade do Coeficiente de expansão térmica entre substrato e a amostra de grafeno.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção é apresentado os métodos que foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, como pode ser visto no organograma mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Organograma do processo experimental.



Fonte: Elaboração própria.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Água Destilada

A água destilada é uma água obtida através da destilação, este processo consiste na vaporização da água e, em seguida, na condensação do vapor da água, este processo faz com que ocorra a eliminação de minerais, microrganismos, e metais que estão presentes na água.

3.1.2 Álcool Isopropílico

O álcool isopropílico é muito usado para limpeza de componentes eletrônicos, ele é mais apropriado para este tipo de limpeza pois apresenta uma porcentagem menor que 1% de água em sua composição, e por este motivo a hipótese de oxidação da peça é quase nula.

3.1.3 Acetona

A acetona é usada como secante de recipientes em laboratório, como: béqueres, balões, entre outros.

3.1.4 Óxido de Silício

O silício é um semicondutor encontrado em abundância na superfície da terra, este material é usado como principal componente nos silicones, vidros, cimento e cerâmica. O silício também é de suma importância para produção de diversos circuitos eletrônicos miniaturizados.

O substrato que será usado para produção de grafeno é um substrato de silício com uma folha de óxido de silício de espessura de 300 nm

Figura 8 - Substrato de dióxido de silício.



Fonte: Elaboração própria.

3.1.5 Grafite Natural

Grafite é um mineral, um dos alótropos do carbono, este mineral é de grande valia em diversas aplicações industriais. O Brasil é um dos países com uma das maiores reservas de grafite natural, por este motivo é de suma importância o estudo deste mineral, assim como os estudos envolvendo o grafeno.

Figura 9 - Grafite Natural.



Fonte: Elaboração própria.

3.1.6 Fita Adesiva

Para realização da esfoliação micromecânica foi usada uma fita da marca Nitto a qual não deixa resíduos orgânicos, esta fita é responsável pela separação progressiva de menores quantidades de planos de grafite.

Figura 10 - Fita da marca Nitto.



Fonte: Elaboração própria.

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Limpeza do Substrato

Para poder ser depositado o grafeno sob o substrato, antes foi realizada uma limpeza no substrato, seguindo as fases que serão explicadas na sequência.

- Fase 1 - Limpeza com acetona

Nesta fase o substrato de dióxido de silício/silício deverá ser colocado em uma superfície devidamente limpa. Para fazer a limpeza correta, o substrato foi lavado com acetona e posteriormente esfregado levemente com um cotonete úmido com acetona.

- Fase 2 – Limpeza com álcool isopropílico

Nesta fase o substrato de dióxido de silício/silício foi colocado em uma superfície devidamente limpa. Para fazer a limpeza correta, o substrato foi lavado com álcool isopropílico e posteriormente esfregado levemente com um cotonete úmido com álcool isopropílico.

- Fase 3 – Limpeza com Água Destilada

Para esta fase foi feito o mesmo processo de limpeza descrito anteriormente, mas usando água destilada com substância de limpeza.

3.2.2 Esfoliação Micromecânica do Grafite Natural

Para extrair amostras de grafeno com diferentes números de camadas foi utilizado o método de esfoliação micromecânica, pois este método é mais simples de ser aplicado e é eficiente na obtenção de grafeno. Neste método foi separado nas seguintes fases:

- Fase 1 - Depositar grafite na fita

Nesta primeira fase o grafite foi colocado em uma fita de aproximadamente 8 cm de comprimento, a fita que está com a amostra de grafite foi fixada em uma mesa devidamente limpa.

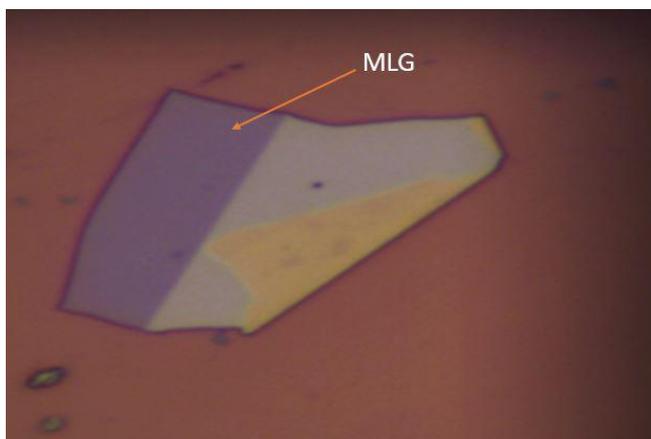
- Fase 2 – Esfoliação do grafite

Com um segundo pedaço de fita de 8 cm de comprimento foi feita a esfoliação do grafite que ficou depositado na primeira fita. Posteriormente a segunda fita é fixada na mesa para que o processo seja repetido novamente, esta sequência de etapas foi realizada 7 vezes, onde na última fita fica as amostras de grafeno que foram depositados sob o substrato.

- Fase 3 – Deposição no substrato

Nesta fase o substrato de dióxido de silício/sílicio que já foi devidamente limpo foi posto sobre uma mesa para que as amostras de grafeno que ficaram depositados na última fita da esfoliação micromecânica sejam transferidos para o substrato. Na Figura 11 podemos observar a amostra de grafeno MLG que foi usada para realização do trabalho.

Figura 11 - Imagem da amostra de grafeno multicamadas (MLG).



Fonte: Elaboração Própria.

3.2.3 Varredura

Para fazer a caracterização dos grafenos, foi realizada uma varredura no substrato onde continha amostras de grafeno, esta varredura no substrato foi feita com o microscópio do espectrômetro Raman. A varredura foi realizada em diversas direções e sentidos. As amostras que foram encontradas foram identificadas de forma visual e também identificada sua posição (localização) no substrato.

3.2.4 Caracterização por Espectroscopia Raman

Com as amostras de grafeno já selecionadas foram feitas a caracterização das mesmas, utilizando a Espectroscopia Raman. Para essa caracterização foi utilizado o espectrômetro Raman que está em posse da Universidade Federal Pampa, campus Alegrete. O equipamento é de marca HORIBA, modelo XplorRA PLUS e pode ser visto na Figura 12.

A caracterização por Espectroscopia Raman foi brevemente explicada anteriormente, esta técnica é utilizada para identificar o número de camadas do grafeno, assim como o grau de desordem da rede cristalina.

Figura 12 - Espectrômetro Raman.



Fonte: Elaboração própria.

As amostras de multicamadas de grafeno que foram depositadas sob o substrato de SiO_2 foram medidas por Espectroscopia Raman. Os espectros obtidos por esta técnica foram analisados usando o software origin, o qual possui um repertório estatístico aprimorado, é útil na análise de gráficos, além de possuir diversos recursos e ferramentas.

Após encontrar as amostras de grafeno, identificar o número de camadas e marcar sua posição, estas foram submetidas a diferentes temperaturas e medidas novamente por Espectroscopia Raman. Para esta finalidade, as amostras foram colocadas sobre o porta amostra e esquentadas por um dispositivo de temperatura acoplado no Raman, como pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 - Dispositivo de temperatura.



Fonte: Elaboração própria.

As amostras de grafeno foram esquentadas desde a temperatura de 25°C até a temperatura de ~ 534°C. A primeira medida foi realizada a temperatura ambiente (25 °C), após foram realizadas medidas nas temperaturas de 40, 50, 71, 80, 90, 122 , 170, 355, 418 e 534 °C. Nestas temperaturas foram realizadas as medidas Raman nos menos pontos que foram feitas antes da influência da temperatura em cada amostra. Deve-se ressaltar que, antes de cada medida foi esperado que a temperatura ficasse aproximadamente constante, com uma oscilação de $\sim \pm 1$ °C, esta oscilação de temperatura é pelo fato do equipamento ser de baixo custo e o controle da temperatura se torna um pouco complicado, devido a que o porta mostra junto com a amostra não estão a vácuo e o ambiente (sala) funciona como um reservatório térmico. Para monitorar a temperatura em cada amostra, foi usada uma câmera termográfica de posse da Universidade Federal do Pampa, conforme Figura 14.

Figura 14 - Câmera termográfica.



Fonte: Elaboração própria.

Com os espectros obtidos pela Espectroscopia Raman das amostras submetidas a diferentes temperaturas, é possível analisar o comportamento do espectro do grafeno à medida que a temperatura aumenta.

Utilizando o software para análise e comparação dos espectros, é possível analisar o efeito que a variação de temperatura tem sobre o grafeno.

4 RESULTADOS

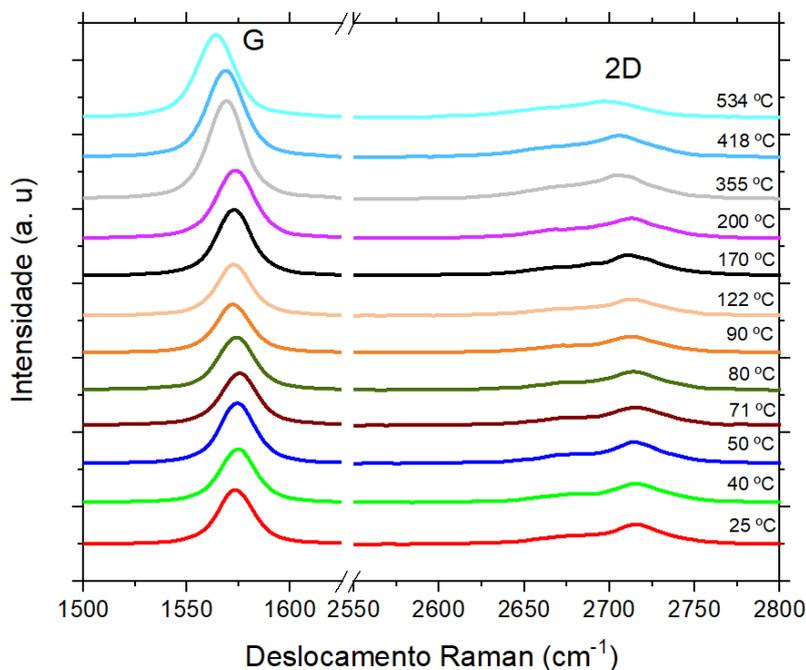
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos usando a metodologia escolhida, e compará-los a estudos anteriores.

Com este intuito, para melhor visualização e análise dos resultados, o software usado na plotagem dos gráficos é de suma importância para comparação de resultados.

4.1 EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NOS ESPECTROS RAMAN DE MULTICAMADAS DE GRAFENO

Na Figura 15 mostra-se as medidas Raman de uma amostra de MLG desde a temperatura ambiente (25 °C) até uma temperatura de 534 °C, onde é observado que à medida que a temperatura é aumentada, ocorre deslocamento das bandas G e 2D. Pode-se observar que o deslocamento Raman para banda G vai de $\sim 1573 \text{ cm}^{-1}$ (para temperatura de 25 °C) até $\sim 1564 \text{ cm}^{-1}$ (para temperatura de 534 °C). Já para a banda 2D o deslocamento Raman vai de $\sim 2716,21 \text{ cm}^{-1}$ (para temperatura de 25 °C) até $2695,8 \text{ cm}^{-1}$. Pode-se observar um deslocamento para banda G de $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ e para banda 2D o deslocamento é $\sim 20,41 \text{ cm}^{-1}$. Estes resultados se assemelham a trabalhos anteriores realizados por outros autores (X. Li et al. 2018, J. LIN et al. 2011) em 1L, 2L e FL, com intervalos de temperatura que vão de temperaturas negativas até temperaturas elevadas, isso tudo usando alta tecnologia e equipamento de alto custo (J. LIN et al. 2011).

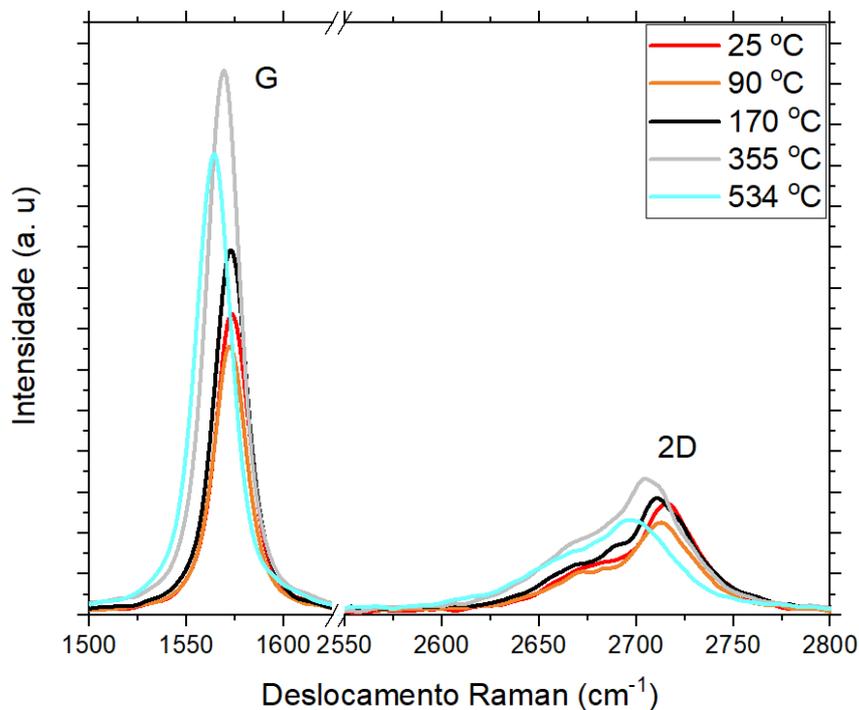
Figura 15 - Medidas Raman desde a temperatura de 25 °C até 534 °C, mostrando o deslocamento das bandas G e 2D.



Fonte: Elaboração própria.

Já na Figura 16 pode ser visualizado com mais detalhe o efeito da temperatura no deslocamento da posição das bandas G e 2D. Mostra-se o deslocamento das bandas G e 2D para as temperaturas de 25 °C (curva vermelha), 90 °C (curva laranja), 170 °C (curva preta), 355 °C (curva cinza) e 534 °C (curva azul). Nota-se que para as cinco temperaturas, a banda G mantém sua forma, no entanto, na banda 2D ocorre uma mudança no formato e na intensidade à medida que a temperatura aumenta. Esta banda passa a se comportar como se fosse um grafeno de poucas camadas (FL) ao invés de um grafeno de multicamadas (MLG).

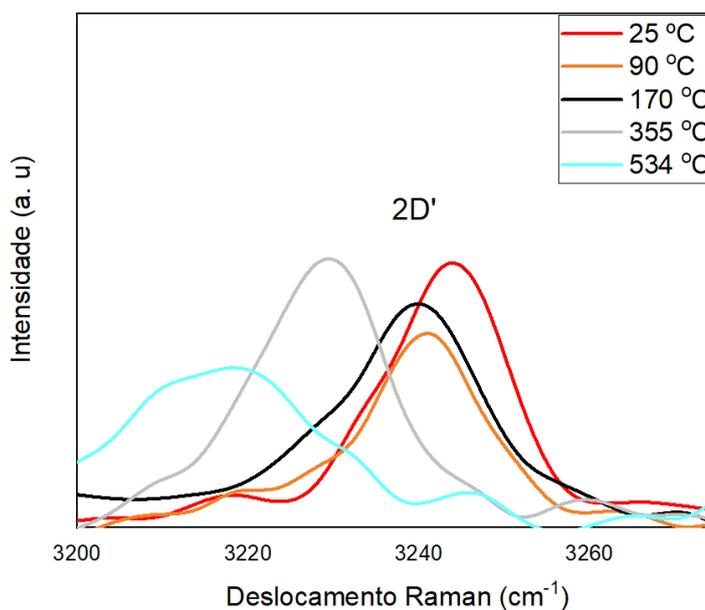
Figura 16 - Medidas Raman de cinco temperaturas 25 °C (curva vermelha), 90 °C (curva laranja), 170 °C (curva preta), 355 °C (curva cinza) e 534 °C (curva azul), mostrando as bandas G e 2D.



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 17 observa-se que a banda 2D' tem um comportamento semelhante ao das bandas G e 2D', ou seja, ocorre um deslocamento Raman de $\sim 3243,88 \text{ cm}^{-1}$ (para a temperatura de 25 °C) até $\sim 3218,3 \text{ cm}^{-1}$ (para a temperatura de 534 °C). Observa-se que a banda 2D' é mais suscetível ao efeito da temperatura, isso porque esta banda tem um deslocamento Raman maior que as banda G e 2D, este efeito é observado para todas amostras analisadas. O deslocamento da banda 2D' é de $\sim 25,58 \text{ cm}^{-1}$, já para a banda G o deslocamento observado é de $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$, e de $\sim 20,41 \text{ cm}^{-1}$ para banda 2D. Os resultados que foram encontrados para os deslocamentos das bandas são próximos a resultados encontrados por outros autores, como: X. Li et al. (2018) que achou um deslocamento para bandas G para amostra de MLG de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, para banda 2D de $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ e para banda 2D' de $\sim 21 \text{ cm}^{-1}$;

Figura 17 - Medidas Raman de cinco temperaturas 25 °C (curva vermelha), 90 °C (curva laranja), 170 °C (curva preta), 355 °C (curva cinza) e 534 °C (curva azul), mostrando as bandas 2D'.



Fonte: Elaboração própria.

A banda 2D' é a responsável pelo grau de desordem da amostra que está sendo analisada, por este motivo grande parte dos trabalhos não analisam esta banda, mas esta banda é importante para análise para saber o que a temperatura causa na desordem da amostra, além de saber se o grafeno pode ser usado para dispositivos térmicos.

4.2 EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NA POSIÇÃO DAS BANDAS

Os resultados encontrados mostram que os deslocamentos Raman das bandas G para Pos G, 2D para Pos 2D e 2D' para Pos 2D' tem uma dependência com relação a temperatura que é não linear, como podemos observar na Figura 18. A dependência da Pos G, Pos 2D e Pos 2D' com a temperatura representa a dependência não linear da temperatura da frequência de vibração dos fônons (X. LI et al. 2018, J. LIN et al. 2011), e para achar o gráfico que representa o decaimento do deslocamento em função da temperatura, foi coletado o ponto dos picos do Pos G, Pos 2D e Pos 2D'

para cada temperatura (Tabela 1), com os valores do deslocamento e temperatura é possível gerar o gráfico referente ao decaimento, como podemos ver a Figura 18.

Tabela 1 - Tabela mostrando os deslocamentos das bandas durante o efeito das diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Deslocamento (cm ⁻¹)		
	Pos G	Pos 2D	Pos 2D'
25 °C	1573	2716,21	3243,88
40 °C	1574,57	2714,91	3244,66
50 °C	1574,57	2714,06	3242,78
71 °C	1575,53	2715,33	3243,28
80 °C	1574	2714,08	3242,49
90 °C	1572	2712,72	3241,03
122 °C	1572,57	2712,8	3240,92
170 °C	1573,1	2710,4	3239,84
200 °C	1573,53	2712,75	3238,27
355 °C	1569,53	2704,35	3229,51
418 °C	1568,57	2705,16	3227,84
534 °C	1564	2695,8	3218,3

Fonte: Elaboração própria.

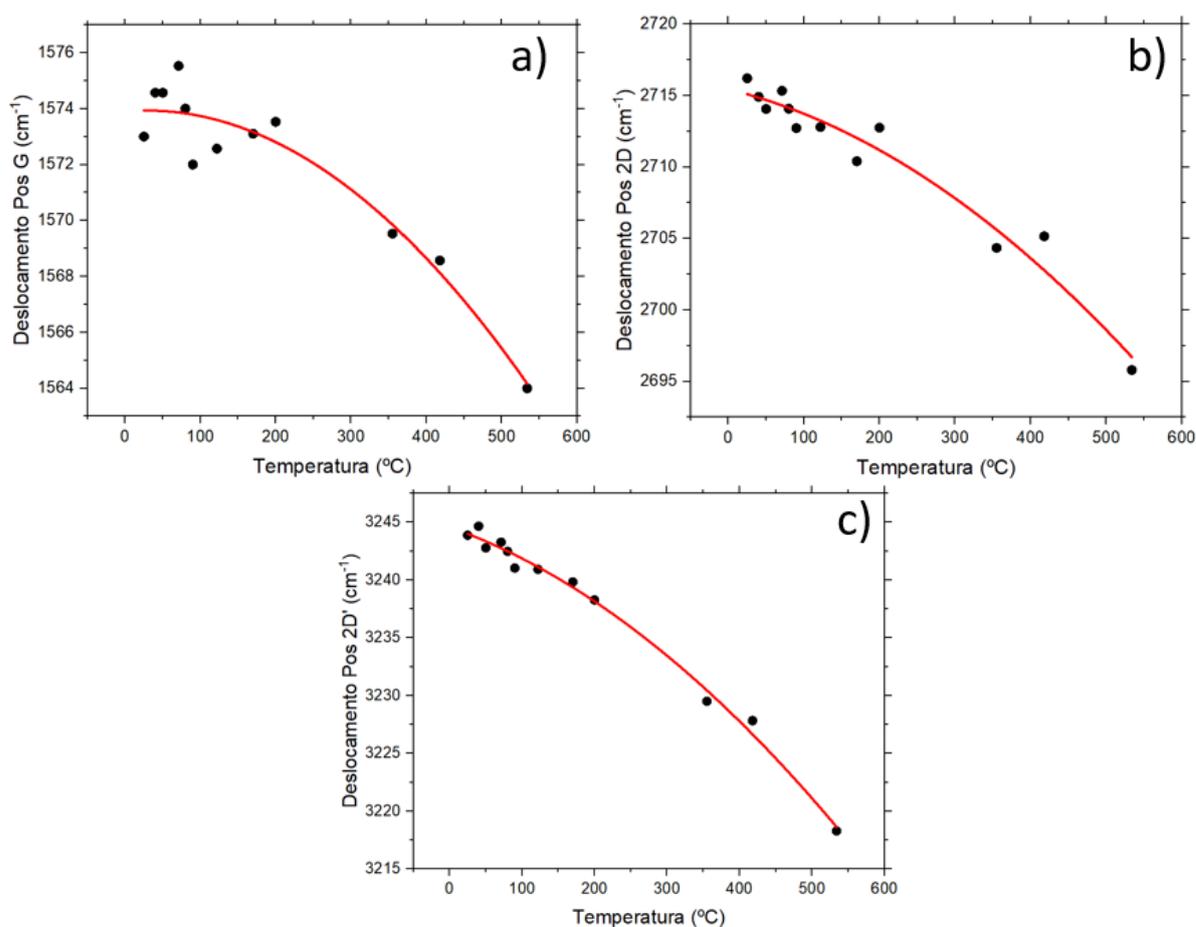
O deslocamento Raman da banda G total para intervalos de temperatura estudado foi de $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$, tal como pode ser visto na Figura 18 (a). Já X. Li et al. (2018) achou um valor de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, em amostras de MLG, este valor de deslocamento foi encontrado para um intervalo de temperatura de -194 °C a 200 °C . Já para P.Giura et al. (2012) encontrou um deslocamento de $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ Em amostras de grafite, em um intervalo de temperatura de -173 °C a 427 °C , este deslocamento pode ter sido menor pelo fato do grafite possuir muitas camadas a mais quando comparado com um grafeno multicamadas (MLG). Como os valores do deslocamento Raman do Pos G não foge dos já encontrados em outros trabalhos, podemos afirmar que os resultados encontrados no intervalo de temperatura de 25 °C a 534 °C do experimento (usando equipamento de baixo custo) são válidos em comparação ao intervalo encontrado por outros autores.

Na Figura 18 (b) mostra o comportamento não linear da frequência vibracional do fônon da banda 2D (Pos 2D) em função da temperatura. Nesta banda o deslocamento total que foi encontrado para o intervalo de temperatura estudado foi de $\sim 20,41 \text{ cm}^{-1}$. Este deslocamento pode ser considerado dentro do intervalo

encontrado em outras literaturas, já que X. Li et al. (2018) encontrou um deslocamento de $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ para amostras de MLG (multicamada de grafeno) em um intervalo de temperatura de $-194 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, e J. Lin et al. (2011) encontrou um deslocamento de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ em amostras de 1L (monocamada de grafeno) em um intervalo de temperatura de $-194 \text{ }^\circ\text{C}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura 18 (c) podemos observar também o comportamento não linear do Pos 2D' a medida que a temperatura aumenta.

Podemos observar que todas as bandas tiveram um comportamento não linear, e este comportamento foi observado por diversos autores, onde estes autores afirmam que as bandas se comportam de forma não linear por causa da contribuição harmônica de 3 e 4 fônons.

Figura 18 - Gráficos mostrando a dependência do deslocamento das bandas G (Pos G), 2D (Pos 2D) e 2D' (Pos 2D') em função das temperaturas.

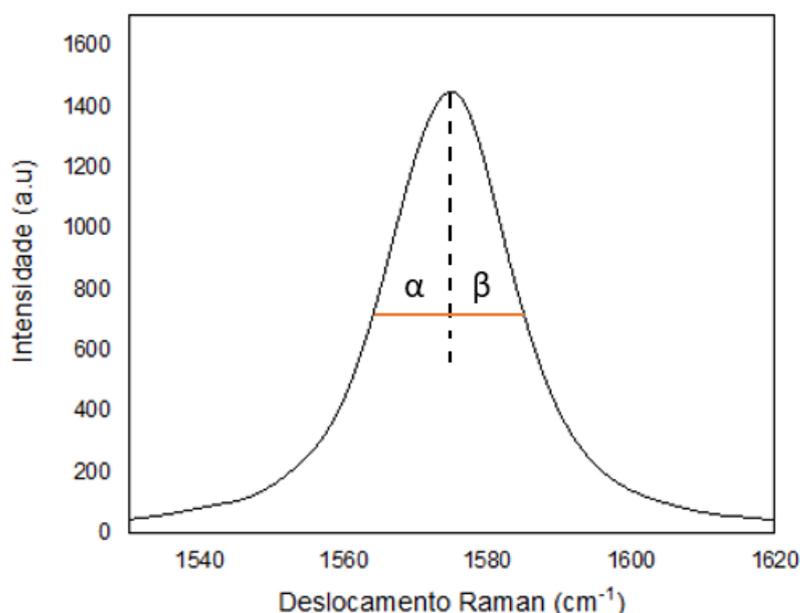


Fonte: Elaboração própria.

4.3 EFEITO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA NA LARGURA A MEIA ALTURA (FWHM)

Com os gráficos gerados por espectroscopia Raman também foi possível analisar a largura a meia altura (FWMH) das bandas G (FWHM(G)), 2D (FWHM(2D)) e 2D' (FWHM(2D')) quando submetidas às diferentes temperaturas que variam de 25 °C a 534 °C. Na Figura 20 é mostrado que o comportamento da FWHM das bandas é não linear à medida que a temperatura aumenta. E para encontrar o FWHM para cada banda é possível utilizar gráfico da Figura 19 para formular uma fórmula capaz de achar FWHM.

Figura 19 - Imagem ilustrando como achar a largura a meia altura.



Fonte: Adaptado de C.S. MOREIRA (2010).

Com a Figura 19 podemos extrair a fórmula abaixo que serve para achar a FWHM:

$$FWMH = \alpha + \beta \quad (1)$$

Com valor de FWHM que é obtido com a fórmula acima podemos marcar pontos para construir um gráfico temperatura x FWHM, para cada uma das bandas, os gráficos que são gerados se comportam de maneira não linear, este fenômeno pode

ser observado nas Figuras 20. Na Tabela 2 é possível observar o valor de FWHM para cada temperatura analisada.

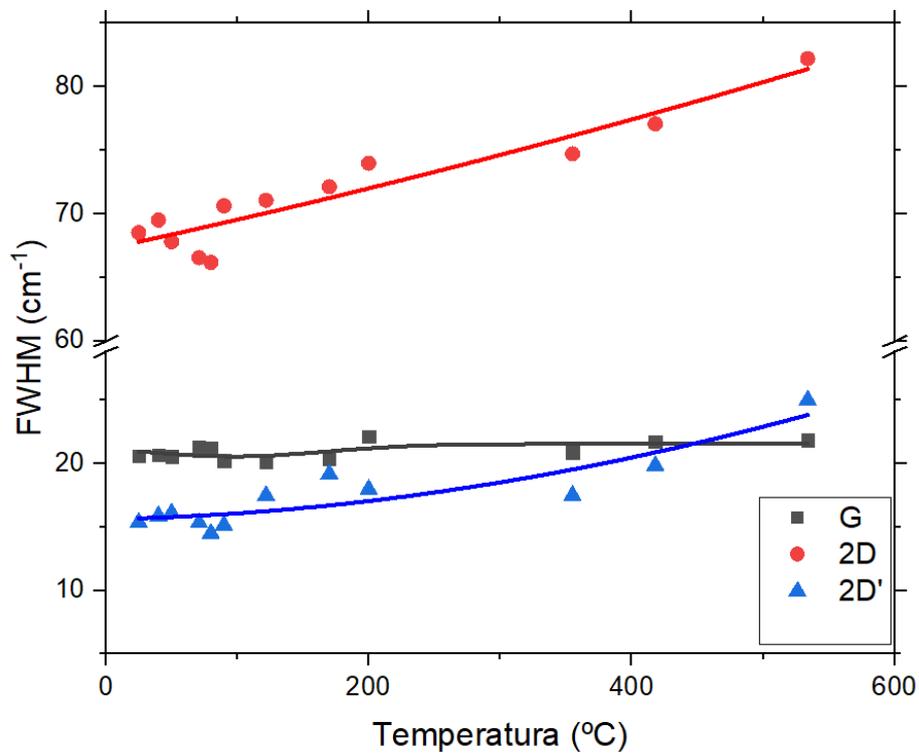
Tabela 2 - Tabela mostrando o FWHM (largura a meia altura) para as bandas G (FWHM (G), 2D (FWHM (2D)) e 2D' (FWHM 2D') para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	FWHM (G) (cm ⁻¹)	FWHM (2D) (cm ⁻¹)	FWHM (2D') (cm ⁻¹)
25 °C	20,59	68,51	15,35
40 °C	20,64	69,49	15,87
50 °C	20,53	67,8	16,09
71 °C	21,29	66,55	15,32
80 °C	21,23	66,17	14,5
90 °C	20,21	70,63	15,12
122 °C	20,12	71,06	17,47
170 °C	20,34	72,12	19,15
200 °C	22,09	73,98	17,96
355 °C	20,86	74,71	17,49
418 °C	21,69	77,07	19,82
534 °C	21,83	82,2	24,97

Fonte: Elaboração própria.

É observado que a FWHM para banda G para o intervalo de temperatura estudado variou de $\sim 20,59 \text{ cm}^{-1}$ até $21,83 \text{ cm}^{-1}$, este valor é próximo de valores reportado por X. Li et al. (2018) para uma faixa de temperatura de -194 °C a 200 °C . Alguns autores afirmam que este tipo de comportamento pode ser atribuído a efeitos de dopagem não intencionais da amostra de MLG, já que FWHM é sensível a efeitos de dopagem do tipo P ou N, impureza carregadas, estresse e deformação (A. C. FERRARI et al., 2006). Para banda 2D o FWHM (2D) que foi encontrado varia de $\sim 68,51 \text{ cm}^{-1}$ até $\sim 82,2 \text{ cm}^{-1}$ para o intervalo de temperatura de $\sim 25 \text{ °C}$ a 534 °C . A banda 2D' também apresento um comportamento não linear no intervalo de temperatura estudado, o FWHM da banda 2D' varia de $\sim 15,35 \text{ cm}^{-1}$ até $\sim 24,97 \text{ cm}^{-1}$. A banda 2D' tem os valores de FWHM (2D') próximos aos valores de FWHM (G), isto pode ser devido ao fato que a banda 2D' é um harmônico da banda G' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$). Na Figura 20 podemos ver como se comporta o FWHM (bandas G, 2D e 2D') em função da temperatura.

Figura 20 - FWHM (largura a meia altura) das bandas G (quadrado), 2D (circulo) e 2D' (triângulo) em função das temperaturas estudadas.



Fonte: Elaboração própria.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho aplicou-se diferentes temperaturas em amostras de multicamadas de grafeno com intuito de observar o comportamento do espectro Raman. No decorrer deste trabalho foi possível obter as seguintes conclusões:

- Os resultados apresentados mostraram que é possível analisar amostras de grafeno utilizando espectroscopia Raman e um dispositivo de temperatura de baixo custo.
- As bandas G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) e 2D' ($\sim 3244\text{ cm}^{-1}$) sofrem deslocamentos no comprimento de onda à medida que a temperatura aumenta.
- A largura a meia altura (FWMH) das bandas G, 2D e 2D' aumenta à medida que a temperatura aumenta.
- Que o deslocamento e o FWHM das bandas G, 2D e 2D' se comportam de forma não linear quando aplicado diferentes temperaturas.

6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros têm-se como sugestão:

- Analisar o comportamento de amostras de grafeno em temperatura negativas.
- Estudar a interação grafeno/substrato quando submetidos a elevadas temperaturas.
- Analisar as propriedades mecânicas do grafeno quando submetido a diferentes temperaturas.

REFERÊNCIAS

A. C. FERRARI, J. C. MEYER, V. SCARDACI, C. CASIRAGHI, M. LAZZERI, F. MAURI, S. PISCANEC, D. JIANG, K. S. NOVOSELOV, S. ROTH, AND A. K. GEIM. **Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers.** Phys. Rev. Lett. **97**, 187401, 2006.

BAO, W.; MIAO, F.; CHEN, Z.; ZHANG, H.; JANG, W.; DAMES, C.; LAU, C. N. **Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes.** Nat. Nanotechnol. 2009, 4 (9), 562–566.

CARIDAD, J. M. et al. **Automated detection and characterization of graphene and few-layer graphite via Raman spectroscopy.** Journal of Raman Spectroscopy, 42, 2011. 286-293.

C. S. MOREIRA, “**Projeto e realização de um biochip óptico para aplicações biológicas baseado no princípio de ressonância de plásmons de superfície,**” Tese de Doutorado, UFCG, 136p, 2010.

DE FARIA, D.L.A.; SANTOS, L.G.C.; GONÇALVES N.S. **Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman.** Química Nova 20, 319. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. Editora da Universidade Estadual Paulista. São Paulo. 1995.

FERRARI, A. C. **Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.** Solid State Comm, v. 143, p. 47-57, 2007.

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.** Nature Nanotechnology, 8, 2013. 235-246.

GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S. **The rise of graphene.** Nat Mater. 2007.

GHANY, N. A. A.; ELSHERIF, S. A.; HANDAL, H. T. **Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art.** Surfaces and Interfaces, v. 9, p. 93-106, 2017.

GONÇALVES, Rebeca Dourado. **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS E NANOFITAS BxCyNz: UM ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS.** 2013. 86 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba Centro de Ciências Exatas e da Natureza, João Pessoa, 2013. Disponível em: <<http://tede.biblioteca.ufpb.br/handle/tede/5754>>. Acesso em: 10 ago. 2016.

H.-N. LIU, X. CONG, M.-L. LIN, P.-H. TAN, **The intrinsic temperature-dependent Raman spectra of graphite in the temperature range from 4K to 1000K.** Carbon, v. 152, p. 451-458. 2019.

HAACK, M.S. **Caracterização de Grafeno Obtido por diferentes métodos utilizando Espectroscopia Raman.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre 2017.

HAO, Y. et al. **Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy.** Small, 6, 2010. 195-200.

J. LIN, L. GUO, HUANG, Q. HUANG, K. JIA, K. LI, X. LAI Y X. CHEN. **Anharmonic phonon effects in Raman spectra of unsupported vertical graphene sheets.** Phys. Rev. B 83, (2011) 125430.

LOBO, A.O.; MARTIN, A.A; ANTUNES, E.F; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. **Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n.2. 2005.

MOUNET, N.; MARZARI, N. **First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives.** Phys. Rev. B 2005, 71 (20), 205214.

NOVOSELOK, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.;KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. **Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene.** Nature 2005, 438, 197-200.

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A. **Electric field effect in atomically thin carbon films.** Science, 306, 666-669, 2004.

P. GIURA, N. BONINI, G. CREFF, J. BRUBACH, P. ROY, M. LAZZERI. **Temperature evolution of infrared-and Raman-active phonons in graphite.** Phys. Rev. B 86 (12). 2012.

DUHEE YOON, YOUNG-WOO SON, and HYEONSIK CHEONG. **Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy.** Nano Lett. 3227–3231, 2011.

SÁ, Thiago Grasiano Mendes de. **Crescimento de "multicamadas" de grafeno epitaxial em substratos de SiC a pressão atmosférica.** 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/IACO-8JJT9K?show=full>>. Acesso em: 28 out. 2022.

SINCLAIR, R.C, SUTER, J.L e COVENEY, P.V (2019). **Micromechanical exfoliation of graphene on the atomistic scale.** Phys.Chem.Chem.Phys. doi: 10.1039 / c8cp07796g

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. **Production, properties and potential of graphene.** Carbon. 48, p.2127-2150, 2010.

SUN, Y., WU, Q., SHI, G. **Graphene based new energy materials.** Energy & Environmental Science, 4, 1113-1132, 2011.

TANG, B.; GUOXIN, H.; GAO, H. **Raman Spectroscopic Characterization of Graphene.** Applied Spectroscopy Reviews. 45(5), 369–407.2010.

THE UNIVERSITY OF MANCHESTER (United Kingdom) (Org.). **The story of graphene.** Disponível em: <<http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>>. Acesso em: 26 out. 2022.

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE, INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – FONSECA 2011. Agenda acadêmica. **Mini-curso: introdução as propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos nanotubos de carbono.** Rio de Janeiro, 2011.

X. LI., J. LIU., K. DING., X. ZHAO, S., LI, W. ZHOU Y B. LIANG. **Temperature dependence of raman-active in-plane e_{2g} phonons in layered graphene and h-bn flakes.** Nanoscale research letters, 2018.

XU, C., XU, B., GU, Y., XIONG, Z., SUN, J., ZHAO, X. S. **Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage**. *Energy & Environmental Science*, 6, 1388-1414, 2013.

XU, L., WEN, Y., PANDIT, S., MOKKAPATI, V.R.S.S, MIJAKOVIC, I., LI, Y., LIU, G. **Graphene-based biosensors for the detection of prostate cancer protein biomarkers: a review**. *BMC Chemistry*, 13 (1). doi: 10.1186 / s13065-019-0611-x. 2019.