

# Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos

## Raman spectroscopy in monolayer graphene and graphite: electron-phonon coupling and nonadiabatic effects

Marquina, J.,<sup>I</sup> Power, Ch.<sup>II</sup> y González, J.<sup>III</sup>.

**Resumen.** Hemos analizado la espectroscopía Raman del grafeno monocapa y del grafito pirolítico altamente orientado (*HOPG*), enfocándonos en el origen de las bandas 2G. En el espectro Raman se observan dos sobretonos a  $3078\text{ cm}^{-1}$  y  $3245\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al fonón con simetría  $E_{2g}$ . Las bandas G y 2D en el grafito y en el grafeno monocapa cambian en intensidad relativa, en forma y en el ancho de línea, en buen acuerdo con los trabajos reportados recientemente. Existe un corrimiento de la posición de la banda 2D simple del grafeno con respecto a la posición de la componente  $2D_1$  de la banda 2D doble del grafito. También hemos estudiado el acoplamiento electrón fonón a partir del ancho de línea de la banda G y de la curva de dispersión del grafeno calculada con teoría de funcional de la densidad (*DFT*) en la aproximación de gradientes generalizados (*GGA*).

**Palabras clave:** Espectroscopia Raman, grafeno Monocapa, Anomalía de Kohn, Curva de dispersión, Nanoestructuras.

**Abstract.** We have analyzed the Raman spectroscopy of graphene monolayer and highly oriented pyrolytic graphite (*HOPG*), focusing on the origin of the bands 2G. The Raman spectrum shows two overtones at  $3078\text{ cm}^{-1}$  and  $3245\text{ cm}^{-1}$  for phonons with symmetry  $E_{2g}$ . The G and 2D bands in graphite and graphene monolayer change their relative intensity, shape and linewidth in good agreement with recently reported works. There is a shift between the position of the simple 2D band for graphene and the position of the  $2D_1$  component of double 2D band for graphite. We have also studied the electron-phonon coupling from the G linewidth and from the dispersion curve of graphene obtained with density functional theory (*DFT*) in the generalized gradient approximation (*GGA*).

**Key words:** Raman Spectroscopy, Monolayer graphene, Kohn Anomaly, Dispersion curve, Nanostructures.

## 1. INTRODUCCIÓN

El grafeno fue descubierto recientemente (Novoselov *et al.*, 2004) y desde entonces ha contribuido en el avance de la física del estado sólido. Por ejemplo, el efecto Hall cuántico se ha observado en el grafeno a temperatura ambiente y los electrones dentro del grafeno se comportan como fermiones de Dirac sin masa (Novoselov *et al.*, 2005). Los electrones en el grafeno poseen transporte balístico a temperatura ambiente, lo cual hace que se convierta en un candidato para una amplia variedad de aplicaciones en electrónica y materiales compuestos (Novoselov *et al.*, 2007). El grafeno es el resultado experimental de un material verdaderamente bidimensional y es considerado como el bloque de construcción para otras formas alotrópicas del carbono (Katsnelson, 2007). Éste puede ser apilado para formar grafito, enrollado para formar nanotubos de carbono o envuelto para formar *buckyballs*.

El grafito pertenece al grupo espacial  $P6_3/mmc$  y el grafeno monocapa al grupo espacial  $P6/mmc$  cuyo grupo puntual homomórfico de ambos grupos es. Los modos ópticos de centro de zona para el grafito pueden descomponerse en la siguiente representación irreducible (Tuinstra y Koenig, 1970):

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

Sólo los modos  $E_{2g}$  son activos en Raman como modos fundamentales. Los modos  $B_{2g}$  son silentes. Uno de ellos ha sido observado en  $127 \text{ cm}^{-1}$  (Dolling y Brockhouse, 1962; Nicklow, Wakabayashi y Smith, 1972) mediante dispersión de neutrones y el otro en  $868 \text{ cm}^{-1}$  mediante una técnica de espectroscopia Raman usada para sondear fonones de superficie (Kawashima y Katagiri, 1999). Los modos  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$  son modos activos en infrarrojo y han sido observados en  $867 \text{ cm}^{-1}$  y  $1588 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Nemanich, Lucovsky y Solin, 1977).

La espectroscopia Raman es una técnica muy poderosa en la identificación y caracterización de todos los miembros del carbono, que se caracteriza por ser rápida, no destructiva, contar con alta resolución y suministrar gran cantidad de información estructural y electrónica (Ferrari y Robertson, 2004; Dresselhaus, Dresselhaus-Gene, Saito y Jorio, 2005; Malard, Pimenta, Dresselhaus-Gene y Dresselhaus, 2009). Por ejemplo, a partir del espectro Raman se puede diferenciar sin ambigüedad entre grafito, grafeno monocapa, grafeno bicapa, grafeno con pocas capas y grafeno amorfo (Ferrari, 2007). No obstante, la interpretación sobre el origen de algunas bandas no suele ser tan trivial. Por ejemplo, el comportamiento anómalo de la banda asociada

al desorden (conocida históricamente como banda D) en el grafito fue explicado recientemente (Thomsen y Reich, 2000), luego de haber transcurrido tres décadas desde su observación por primera vez (Tuinstra y Koenig, 1970). Muchas de las estructuras presentes en el espectro Raman del grafito también están presentes en el grafito y en los nanotubos, de modo que la comprensión de todas las estructuras presentes en el espectro Raman es clave para poder dilucidar las propiedades de las distintas formas alotrópicas del carbono.

## 2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

Las monocapas de grafito fueron preparadas por la técnica de *micromechanical cleavage*, que consiste en la exfoliación mecánica a partir del grafito en bulto (Novoselov *et al.*, 2004; Wilson, 2006) sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si; Si con un dopaje tipo n<sup>+</sup>. Las medidas de dispersión de micro-Raman no-polarizado fueron realizadas en un espectrómetro simple marca *Jobin Yvon LabRAM HR Raman Microscope* de distancia focal 800 mm. Como fuente de excitación se utilizó la línea 514 nm proveniente de un láser de Argón. Con la finalidad de no calentar la monocapa de grafito se usó una potencia de 2 mW sobre la muestra. La resolución del equipo es de 1 cm<sup>-1</sup>. También, se usó un filtro *Notch* para eliminar la radiación *Rayleigh*. Nosotros, hemos utilizado un microscopio AFM modelo *Nano-I* de *Pacific Instruments* en modo oscilante, denominado “*close-contact*” o “*tapping*” por el fabricante.

Para calcular el ancho de línea de los picos Raman experimentales hemos utilizado la función de PseudoVoight (ecuación 2). Esta función toma en cuenta la resolución del espectrómetro (Debernardi, Ulrich, Cardona y Syassen, 2001).

$$y = \frac{a_0 a_3}{2\pi \sqrt{\pi a_2^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\frac{a_3^2}{2a_2^2} + \left(\frac{x - a_1}{\sqrt{2}a_2} - t\right)^2} dt \quad (2)$$

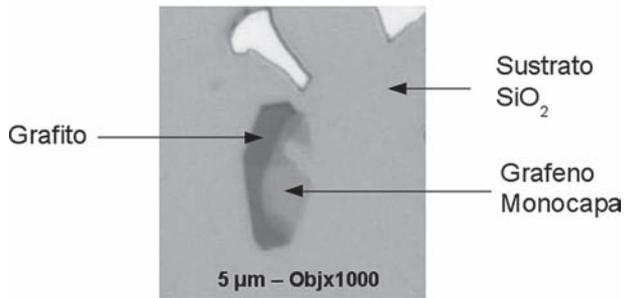
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Espectro Raman

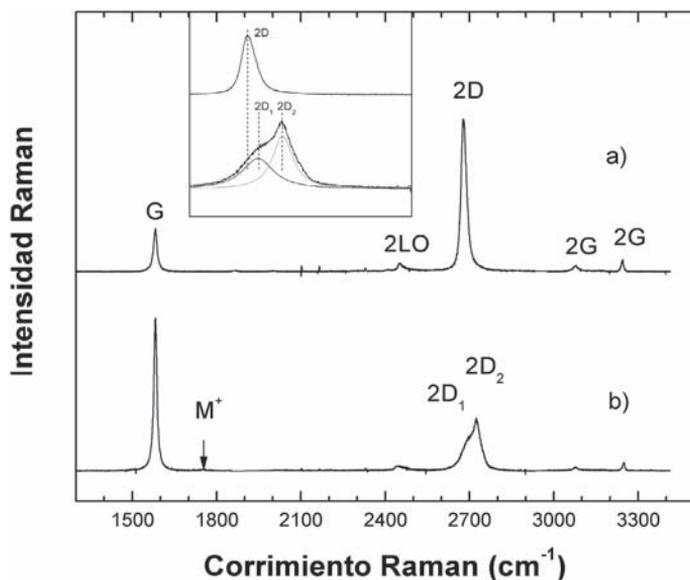
En la figura 2 se muestra a modo de comparación el espectro Raman del grafito y grafito monocapa cuya imagen *AFM* se ilustra en la figura 1. Las estructuras más intensas observadas son las bandas G y 2D. La banda D en ambos espectros está

prácticamente ausente, lo que significa que la muestra estudiada es de una excelente calidad cristalina, es decir que, está libre de defectos o impurezas.

La banda G ha sido atribuida a un fonón de centro de zona doblemente degenerado con simetría  $E_{2g}$  (Tuinstra y Koenig, 1970). El origen fenomenológico de esta banda se puede explicar mediante un proceso de dispersión de primer orden. La posición de este pico G es  $1582\text{ cm}^{-1}$  tanto para grafito como para grafeno. No observamos corrimiento de la banda G para el grafeno monocapa, lo cual sugiere que la muestra está libre de impurezas. El valor que hemos encontrado concuerda plenamente con los valores reportados recientemente (al respecto véase tabla 1). También se observa que las intensidades relativas de las banda G y 2D para el grafeno monocapa están invertidas con respecto al grafito y la banda 2D se presenta como una banda simple en el grafeno monocapa (véase la imagen insertada en la figura 2), lo cual resulta coherente con los resultados obtenidos en estudios anteriores (Ferrari *et al.*, 2006, Ferrari, 2007). Estas dos características definen lo que se conoce como la huella del grafeno en un espectro Raman.



**Figura 1.** Imagen de microscopía de fuerza atómica de grafito y grafeno monocapa.



**Figura 2.** Espectro Raman de a) grafeno monocapa y b) grafito con la línea de excitación 514 nm. En la imagen insertada se muestra una región ampliada entre 2500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ . La línea a trazos es una guía para la lectura.

Existen varias hipótesis sobre el origen de la banda asimétrica etiquetada como  $2LO$  en la figura 2 y ubicada en  $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$ . La primera de ellas fue presentada por Nemanich y Solin; en 1979, atribuyendo la banda  $2450 \text{ cm}^{-1}$  a un sobretono del fonón  $1233 \text{ cm}^{-1}$ . Esta hipótesis ha sido descartada pues nadie ha observado el fonón fundamental  $1233 \text{ cm}^{-1}$ . Una segunda propuesta fue presentada en 1982 y supuso considerar a dicha estructura como un doblete (Jishi y Dresselhaus, 1982), en el que cada banda tiene un origen diferente en la curva de dispersión. No obstante, en la curva de dispersión que ellos determinaron se observa un fuerte acoplamiento (cruce entre bandas) entre las ramas acústica longitudinal ( $LA$ ) y óptica a lo largo de las direcciones  $\Gamma$ -M y  $\Gamma$ -K. Tal comportamiento no se observa en las curvas de dispersión obtenidas más recientemente (Maultzsch, Reich, Thomsen, Requardt y Ordejón, 2004; Wirtz *et al.*, 2004) incluyendo cálculos *ab initio* que nosotros hemos hecho sobre grafeno monocapa (véase la figura 3). En 1995 dicha banda fue explicada por Kawashima y Katagiri como combinación de dos fonones  $1083$  y  $1357 \text{ cm}^{-1}$ . Un trabajo independiente hecho en 2001 por Tan sus compañeros corrobora esta última hipótesis haciendo la siguiente asignación:  $D''+D$ . Un año más tarde, otro grupo de trabajo mediante el uso de Raman polarizado concluyó que la banda  $2450 \text{ cm}^{-1}$  es un doblete

donde cada banda tiene un origen diferente y descartó la posibilidad de que se trate de una banda simple, asignando esta banda de forma poco clara como combinación de fonones y etiquetándola como T+D (Livneh, Haslett y Moskovits, 2002). Más recientemente y mediante una explicación antes inexplorada, se ha encontrado que esta banda corresponde a un sobretono del fonón  $LO$  (esto es,  $2LO$ ). Presumiblemente, proveniente de un proceso de doble resonancia que involucra dos fonones alrededor del punto  $K$  en la curva de dispersión de un grafito bidimensional (Shimada *et al.*, 2005). Nosotros hicimos el ajuste usando dos *PseudoVoigt* y comparamos con valores previamente reportados (véase tabla 1), encontrando pequeñas diferencias en la posición de los picos.

Como se observa en la figura 2, la banda 2D del grafito tiene dos componentes etiquetadas como  $2D_1$  y  $2D_2$ . En el grafeno monocapa esta banda es simple y su intensidad es casi cuatro veces la intensidad de la banda G (nosotros encontramos 3,8 para la relación de intensidades entre la banda G y 2D), en perfecto acuerdo con lo reportado previamente (Ferrari *et al.*, 2006; Ferrari, 2007). Existe un corrimiento de  $12\text{ cm}^{-1}$  entre la componente  $2D_1$  del grafito y la banda 2D del grafeno monocapa, no tenemos claro cuál es el origen de este corrimiento.

Lo más significativo en la tabla 1 es la presencia de dos picos, uno en  $3078\text{ cm}^{-1}$  y el otro en  $3244\text{ cm}^{-1}$ . En grafito en *bulk* se ha reportado una banda en  $3180\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al sobretono del fonón de centro de zona de la banda G (Dresselhaus *et al.*, 2005). Sin embargo, en el espectro de la Ref. (Ferrari *et al.*, 2006) no se observa este pico. Un estudio previo demuestra el sustrato no modifica las estructuras Raman del grafeno producido por la técnica de *micromechanical cleavage* sobre un sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (Wang *et al.*, 2008). Como la única banda en todo el espectro del grafeno que se encuentra desplazada hacia el rojo es la banda  $3078\text{ cm}^{-1}$  nosotros descartamos que se deba a un efecto proveniente del sustrato.

El segundo pico ha sido reportado en  $3250\text{ cm}^{-1}$  y es señalado como el sobretono de la banda D $\nu$  (Ferrari *et al.*, 2006). Nosotros pensamos que la banda  $3244\text{ cm}^{-1}$  es un sobretono en el cual participan dos fonones idénticos en energía pero con vectores de onda con satisfaciendo la condición. Un fonón con simetría  $E_{2g}$  cuya frecuencia es  $1622\text{ cm}^{-1}$  sería el responsable de este sobretono. La rama del fonón  $LO$  tiene un máximo fuera del centro de zona (véase la figura 4) en alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  en esta posición la densidad de estados también alcanza un máximo, tal y como se ilustra en la figura 4 de la Ref. (Nemanich y Solin, 1979). De esta forma, concluimos que la banda 2G es un sobretono de la rama  $LO$  para un fonón fuera de centro de zona.

Nuestro resultado coincide plenamente con lo establecido previamente por Stephanie y Thomsen (2004).

Asignación	Grafito		Grafeno		Valores reportados	
	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )
G	1582	13	1582	15	1581 <sup>a</sup> , 1580 <sup>b,c</sup> , (1582 <sup>d</sup> , 1586 <sup>b</sup> , 1580,8 <sup>e</sup> )	13 <sup>f</sup> , 15 <sup>b</sup> (16 <sup>b</sup> , 14,2 <sup>c</sup> )
M <sup>+</sup>	1752	16	-	-	1775 <sup>g</sup> , 1751 <sup>b</sup>	-
-	2443	22	2451	12	2435 <sup>h</sup> , 2439 <sup>b</sup>	17 <sup>b</sup>
-	2464	42	2463	50	2468 <sup>h</sup> , 2463 <sup>b</sup>	34 <sup>b</sup>
2D <sub>1</sub>	2692	44	2680	21	2684 <sup>b</sup> (2684 <sup>b</sup> , 2676,2 <sup>c</sup> )	40 <sup>b</sup> (24 <sup>d</sup> , 27 <sup>b</sup> , 31,8 <sup>e</sup> )
2D <sub>2</sub>	2726	31			2726 <sup>b</sup>	44 <sup>b</sup>
2G (Γ=0)	3078	28	3078	25	3180 <sup>i</sup>	-
2G (Γ≠0)	3249	9	3244	9	3243 <sup>b</sup> (3246 <sup>b</sup> )	10 <sup>b</sup> (14 <sup>b</sup> )

<sup>a</sup> Ref. (Nemanich *et al.*, 1977).

<sup>b</sup> Valores extraídos del ajuste con perfiles Lorentzianos del espectro Raman mostrado en la Ref. (Ferrari *et al.*, 2006; Ferrari, 2007).

<sup>c</sup> Ref. (Vidano *et al.*, 1981).

<sup>d</sup> Ref. (Malard *et al.*, 2009).

<sup>e</sup> Ref. (Wang *et al.*, 2008).

<sup>f</sup> Ref. (Lazzeri *et al.*, 2006).

<sup>g</sup> Ref. (Brar *et al.*, 2002).

<sup>h</sup> Ref. (Jishi y Dresselhaus, 1982).

<sup>i</sup> Ref. (Dresselhaus *et al.*, 2005).

**Tabla 1.** Propiedades de las diferentes estructuras Raman del grafito y grafeno monocapa encontrados en el espectro Raman de la figura 2. Los valores entre paréntesis son datos reportados para grafeno monocapa, los demás son datos reportados para grafito *bulk*.

### 3.2 Interacción electrón-fonón.

En un cristal perfecto el ancho de línea de un fonón está determinado usualmente por,

$$\gamma = \gamma^{an} + \gamma^{EP}, \quad (3)$$

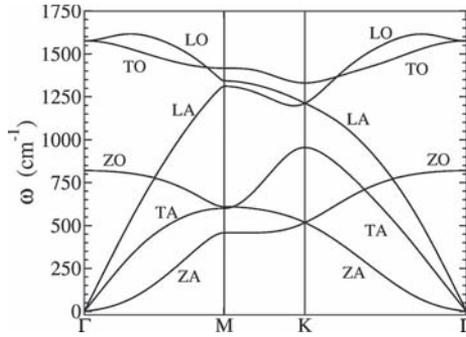
donde se debe a las interacciones con otros fonones y con las interacciones de los pares electrón-hueco.

En un trabajo reciente (Piscanec, Lazzeri, Mauri, Ferrari y Robertson, 2004) se han obtenido un conjunto de expresiones analíticas sencillas que permiten obtener valores del *EPC* en los puntos  $\Gamma$  y K de la primera zona de Brillouin del grafito. Nosotros hemos calculado el *EPC* de la banda G y el valor obtenido se muestra en la tabla 2. Las diferencias encontradas están relacionadas con la forma en que se estima el ancho de línea. En la Ref. (Piscanec *et al.*, 2004) se determinó que el ancho de línea intrínseco tiene un valor de  $11,5 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor es obtenido sustrayendo la resolución experimental al ancho de línea Lorentziano de la banda G. Nosotros usamos el perfil de Voigt (ver ecuación 2) y encontramos un valor para *FWHM* de  $13 \text{ cm}^{-1}$ .

Método	$\gamma_{\Gamma}^{\text{EP}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$S_{\Gamma}^{\text{LO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\langle D_{\Gamma}^2 \rangle_{\text{F}}$ ( $\text{eV}/\text{\AA}$ ) <sup>2</sup>	Ref.
FWHM de la banda G	13	-	53,9	Nuestro
FWHM de la banda G	11,5	-	47	(Lazzeri <i>et al.</i> ; 2006)
Teórico (DFT-GGA)	-	129	37	Nuestro
Teórico (DFPT-GGA)	-	-	45	(Piscanec <i>et al.</i> ; 2004)
Experimental	-	133	39	(Lazzeri <i>et al.</i> ; 2006)

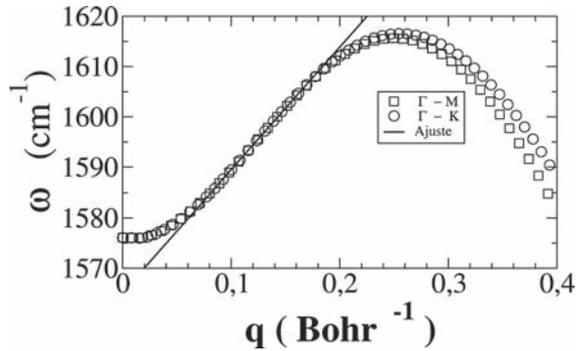
**Tabla 2.** Valores del *EPC* obtenidos a partir de las ecuaciones (2) y (3) en Ref. (Lazzeri *et al.*, 2006).

La curva de dispersión del grafito mostrada en la figura 3 fue obtenida mediante cálculos *ab initio* haciendo uso del código SIESTA (Sánchez-Portal, Ordejón, Artacho y Soler, 1997; Soler *et al.*, 2002). Los cálculos fueron hechos en el marco de la teoría del funcional de la densidad (*DFT*) usando la aproximación de gradientes generalizados (*GGA*) con una parametrización Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew, Burke y Ernzerhof, 1996). Los electrones del *core* son reemplazados por un seudopotencial del tipo Troullier-Martins (Troullier y Martins, 1991), no relativístico, sin correcciones en el *core* y con radios de corte de 1,56 Bohr para los orbitales *s, p, d* y *f*. Por otro lado, los electrones de valencia son descritos por orbitales pseudoatómicos localizados con un conjunto base doble zeta polarizada (*DZP*), esto es, una base con una doble zeta ( $\zeta$ ) más un orbital de polarización. Para esta base se usó un radio de corte de 4.99 a.u. para el orbital *s* y 6.25 a.u. para el orbital *p*, siendo éstos los valores obtenidos con un corrimiento de energía de 50 meV. Este valor está reportado en el cálculo de la estructura de bandas electrónica de una hoja de grafito (Machón, Reich y Thomsen, 2002). A fin de evitar la interacción entre las imágenes fue utilizada una celda unitaria con una longitud de 10 Å en la dirección perpendicular al plano de la hoja de grafito.



**Figura 3.** Curva de dispersión teórica del grafeno. Para el cálculo *ab initio* se ha usado una geometría de súper celda con 98 átomos. El muestreo se hizo con 276 *k*-points con un *mesh cutoff* de 300 Ry y un *energy shift* de 50 meV.

Por otro lado, como se ilustra en la figura 4, también hemos calculado el EPC a partir de la pendiente de la rama del fonón *LO* a lo largo de las direcciones  $\Gamma$ -M y  $\Gamma$ -K. Como se muestra en la tabla 2 el valor que hemos encontrado está muy cercano a los valores reportados obtenidos por el mismo método. No obstante, existen diferencias cuando se los compara con el valor obtenido a partir del ancho de línea, lo que sugiere que el término anarmónico tiene una pequeña contribución que debería ser tomada en cuenta (véase la ecuación 3).



**Figura 4.** Imagen ampliada de la figura 3, mostrando la anomalía de *Kohn* de la Rama óptica longitudinal (*LO*) del grafeno. La línea continua es un ajuste lineal sobre los puntos abiertos que representan la rama del fonón *LO*, en las direcciones indicadas en la leyenda de la figura.

## AGRADECIMIENTOS

Parte de este trabajo ha sido realizado en el marco del programa PCP Nanotubos de carbono (Francia- Fonacit, Venezuela). También queremos expresar nuestro agradecimiento a Nicolas Renon y al centro *CALMIP* (Calcul en Midi-Pyrénées) por permitirnos el acceso a la supercomputadora empleada para la realización de los cálculos. Las medidas de las monocapas de grafeno se hicieron en el laboratorio *HORIBA Jobin Yvon S.A.S. Raman Division, Villeneuve D'ascq* en Lille, Francia. Las medidas de AFM se hicieron en el Laboratorio Nacional de Campo Magnético Intenso (LNCMI) ubicado en la ciudad de Toulouse, Francia.

## BIBLIOGRAFÍA

- Brar, V. W., Samsonidze, G. G., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., Swan, A. K., Ünlü, M. S., Goldberg, B. B., Souza-Filho, A. G. y Jorio, A. (2002). Second-order harmonic and combination modes in graphite, single-wall carbon nanotube bundles, and isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 66, p. 155418.
- Debernardi, A., Ulrich, C., Cardona, M. y Syassen K. (2001). Pressure Dependence of Raman Linewidth in Semiconductors. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 223, 213-223.
- Dolling, G. y Brockhouse, B. N. (1962). Lattice Vibrations in Pyrolytic Graphite. *Phys. Rev.*, 128, 1120–1123.
- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R. y Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.*, 409, 47-99.
- Ferrari, A. C. y Robertson, J. (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362, 2477-2512.
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth S. y Geim A. K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97, p. 187401.
- Ferrari, A.C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Sol. Stat. Commun.*, 143, 47-57.
- Jishi, R. A. y Dresselhaus, G. (1982). Lattice-dynamical model for graphite. *Phys. Rev. B*, 26, 4514–4522.
- Katsnelson, M. I. (2007). Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, 10, 20-27.
- Kawashima Y. y Katagiri G. (1999). Observation of the out-of-plane mode in the Raman scattering from the graphite edge plane. *Phys. Rev. B*, 59, 62-64.

- Kawashima Y. y Katagiri G. (1995). Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite. *Phys. Rev. B*, 52, 10053–10059.
- Lazzeri, M., Piscanec, S., Mauri, F., Ferrari A.C. y Robertson J. (2006). Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Phys. Rev. B*, 73, p. 155426.
- Livneh, T., Haslett, T. L. y Moskovits, M. (2002). Distinguishing disorder-induced bands from allowed Raman bands in graphite. *Phys. Rev. B*, 66, p. 195110.
- Machón, M., Reich, S. y Thomsen, C. (2002). Ab initio calculations of the optical properties of 4-Å-diameter single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B*, 66, p. 155410.
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. y Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.*, 473, 51-87.
- Maulzsch, J., Reich, S., Thomsen, C., Requardt, H. y Ordejón, P. (2004). Phonon Dispersion in Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 92, p. 075501.
- Nemanich, R. J., Lucovsky, G. y Solin S. A., (1977). Infrared active optical vibrations of graphite. *Sol. Stat. Commun.* 23, 117-120.
- Nemanich R. J. y Solin S. A. (1979). First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Phys. Rev. B*, 20, 392–401.
- Nicklow R., Wakabayashi N. y Smith H.G. (1972). Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite, *Phys. Rev. B*, 5, 4951–4962.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V. Grigorieva, I. V. y Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666-669.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V. y Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438, 197-200.
- Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., Maan, J. C., Boebinger, G. S., Kim P. y Geim, A. K. (2007). Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. *Science*, 315, p. 1379.
- Perdew, J. P., Burke, K. Ernzerhof M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865–3868.
- Piscanec, S., Lazzeri, M., Mauri, F., Ferrari, A.C. y Robertson J. (2004). Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 93, p. 185503.
- Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., Artacho E., Soler J. M. (1997). Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.*, 65, 453–461.
- Shimada T., Sugai T., Fantini C., Souza M., Cançado L. G., Jorio A., Pimenta M. A., Saito

- R., Grüneis A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Ohno Y., Mizutani T. y Shinohara H. (2005). Origin of the 2450 cm<sup>-1</sup> Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 43, 1049-1054.
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejón, P. y Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 2745-2779.
- Stephanie R. y Thomsen C. (2004). Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362, 2271-2288.
- Tan, P. H., Hu, C. Y., Dong, J., Shen, W. C. y Zhang B.F. (2001). Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker. *Phys. Rev. B*, 64, p. 214301.
- Thomsen, C. y Reich, S. (2000). Double Resonant Raman Scattering in Graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 85, 5214-5217.
- Troullier, N. y Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B*, 43, p. 1993.
- Tuinstra, F. y Koenig, J. L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.*, 53, 1126-1130.
- Vidano, R. P., Fischbach, D. B., Willis, L. J. y Loehr, T. M., (1981). Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Sol. Stat. Commun.*, 39, 341-344.
- Wang, Y. Y., Ni, Z. H., Yu, T., Shen, Z. X., Wang, H. M., Wu, Y. H., Chen, W. y Wee A. T. S. (2008). Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect. *J. Phys. Chem. C*, 112, 10637-10640.
- Wilson, M. (2006). Scanning Tunneling Microscope Measures the Spin-Excitation Spectrum of Atomic-Scale Magnets. *Physics Today*, 59, 13-14.
- Wirtz, L. y Rubio, A. (2004). The phonon dispersion of graphite revisited. *Sol. Stat. Commun.*, 131, 141-152. 

Referencia	Fecha de recepción	Fecha de aprobación
Marquina, J.; Power, Ch. y González, J. Espectroscopia Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. Revista <i>Tumbaga</i> (2010), 5, 183-194	Día/mes/año 18/09/2010	Día/mes/año 22/10/2010