

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CARBONOSOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A.O. Lobo¹; A.A. Martin¹; E.F. Antunes²; V.J. Trava-Airoldi²; E.J. Corat^{2*}

¹ Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D)
Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica (LEVB)

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS),
Grupo Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE)
São José dos Campos/SP-Brasil

Recebido: 05 de Agosto, 2004; Revisado: 12 de Outubro, 2005

Palavras-chave: materiais carbonosos, espectroscopia Raman, diamante CVD, nanotubos, fibra de carbono, grafite, DLC

RESUMO

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Neste trabalho, estudou-se o comportamento do espectro de materiais carbonosos com estrutura cristalina, tipo diamante e tipo grafite e carbonos amorfos, utilizando três comprimentos de onda do laser: 514.5, 785 e 1064nm. Uma maior eficiência de espalhamento Raman foi verificada para carbonos com desordem estrutural para comprimentos de onda no infravermelho.

ABSTRACT

Raman spectroscopy is a powerful technique used for characterization of carbon materials, to identify chemical bonding and to give information about the degree of graphitization. In this work, it was studied the behavior of Raman spectra of diamond, graphite and amorphous carbon, using three laser systems operating at 514.5, 785 and 1064 nm. A larger Raman scattering efficiency was verified for disordered carbon structures when infrared wavelengths were used.

1. INTRODUÇÃO

O elemento carbono pode apresentar várias formas de estrutura cristalina e morfológica com propriedades totalmente diferentes entre si. Algumas das formas mais conhecidas do carbono são: diamante, grafite, nanotubos, fibras, fulerenos e carbono vítreo [1-5]. O diamante possui estrutura tetraédrica e possui ligações tipo sp^3 . Já os materiais grafiticos possuem um arranjo de átomos hexagonal (tipo honeycomb) e então suas ligações são tipo sp^2 . Além disso, existem algumas formas amorfas bastante estudadas, como o DLC (diamond-like carbon) [5]. Os carbonos amorfos são um misto de ligações sp^2 , sp^3 e sp^1 , ainda podendo conter hidrogênio em sua estrutura.

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Com recursos de microfocalização, as investiga-

ções são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras. De acordo com as suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização dos materiais carbonosos se faz necessária, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural.

Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infravermelho. Para os materiais grafiticos, essa região é referente às bandas D, G e D', onde a banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) é um modo de primeira ordem com simetria E_{2g} e as bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600-1630 cm^{-1}) surgem devido a processos Raman de dupla ressonância. Estudos prévios têm mostrado que essas bandas sofrem dispersão com a mudança do comprimento de onda da excitação laser, ou seja, as bandas D e D' variam sua posição no espectro. Thomsen and Reich [6] explicaram a dispersão da banda D por tais processos de dupla ressonância. Processos Raman de dupla ressonância são conhecidos como processos de segunda ordem e proporcionam um aumento ressonante da intensidade Raman, por meio de dois processos de espalhamento consecutivos, sendo um elástico devido a um defeito e, o outro, de emissão (ou absorção) inelástica [6-8]. Vale ressaltar que aqui o termo segunda ordem se refere ao fato de serem dois eventos de espalhamento. Em processos de espalhamento de segunda ordem, um elétron com momento inicial \mathbf{k} é (a) primeiro excitado a energia $E^i(\mathbf{k})$ pelo fóton incidente, (b) espalhado ao estado $\mathbf{k}+\mathbf{q}$, $[E(\mathbf{k}+\mathbf{q})]$ e (c) então retroespalhado ao estado \mathbf{k} , $[E^f(\mathbf{k})]$, e finalmente (d) recombinado com um buraco para fornecer o fóton espalhado. A dupla ressonância ocorre quando tanto os estados intermediário quanto o inicial (ou final) são estados eletrônicos reais [9]. Os estudos de dupla ressonância são geralmente efetuados em torno do ponto K da primeira Zona de Brillouin do grafite 2D. Se a energia do laser aumenta, aumenta o valor do vetor de onda \mathbf{k} do elétron excitado e conseqüentemente do vetor de onda \mathbf{q} do elétron. É por esse motivo que a frequência de D muda ou, em outras palavras, temos um ramo de fônon dispersivo. A banda D surge a partir de processos que ocorrem na região do ponto K, mas a banda D' surge de processos que ocorrem

* corat@las.inpe.br

próximos ao ponto Γ [10,11]. A origem das bandas D e D' em materiais carbonosos também têm sido comumente atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho finito de partículas, ou seja, do tamanho do domínio planar do cristal de grafite [12,13]. Para filmes de diamante, um pico muito bem definido pode ser visto em 1332 cm^{-1} , referente às ligações do tipo sp^3 e bandas de 1355 a 1550 cm^{-1} , referentes à presença de grafite desordenado e carbonos amorfos [14]. Já, os espectros Raman de DLC consistem em bandas largas, típicas de materiais amorfos, desordenados [15,16].

Neste trabalho, procurou-se verificar os espectros de diferentes formas alotrópicas e morfológicas de carbono: diamantes, materiais grafiticos (grafite em pó, fibra de carbono e nanotubos de carbono) e carbonos amorfos tipo DLC hidrogenados e, estabelecer as diferenças e semelhanças dos espectros de cada um desses materiais, utilizando três comprimentos de onda de excitação laser 514.5 , 785 e 1064 nm .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção das amostras

As amostras de materiais carbonosos foram cedidas pelo grupo de Diamantes e Materiais Relacionados do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do Laboratório Associado de Sensores (LAS) localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/CTA) e pelo Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). A seguir, estão descritos o processo de obtenção de cada amostra.

2.1.1. Diamante CVD

Os filmes foram crescidos no INPE usando o método de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD). O reator de filamento quente é constituído de um tubo de quartzo de 6 cm de diâmetro e 22 cm de comprimento, com passantes apropriados para o vácuo, alimentação do filamento, porta-substrato, instalação do termopar e injeção dos gases reagentes. Foram utilizados como gases reagentes hidrogênio (H_2) e o metano (CH_4), nas proporções de $99,5\%$ e $0,5\%$, respectivamente. O filamento utilizado para o aquecimento e dissociação dos gases era de tungstênio de $0,250\text{ mm}$ de diâmetro, enrolado de forma helicoidal para obter uma maior área de aquecimento do porta-substrato. A pressão interna do reator era de 50 Torr . Monitorou-se a temperatura do substrato, mantendo-a em torno de 570°C . Utilizou-se fonte de corrente contínua, cujos parâmetros eram: tensão de 25 V e corrente de $12,5\text{ A}$. Os substratos foram polidos com pasta de diamante de $250\mu\text{m}$. A etapa de crescimento teve duração de 4 horas .

2.1.2. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de múltiplas camadas (multiwall) foram crescidos em um reator de plasma de microondas do INPE, por

um processo de duas etapas, as quais denominamos de pré-tratamento e deposição. Utilizou-se, como substrato para o crescimento, silício revestido por uma fina camada de níquel ($\sim 5\text{ nm}$). Na etapa de pré-tratamento, o objetivo foi criar nano-ilhas de níquel, a partir das quais os nanotubos puderam ser nucleados. Antes de iniciar esse processo, misturou-se 90 sccm de H_2 mais 10 sccm de N_2 , a uma pressão de 30 Torr , aquecendo o porta-substrato utilizando uma resistência elétrica, até atingir uma temperatura aproximada de 300°C . Na fase de pré-tratamento, com duração de 5 minutos , a potência do gerador de microondas foi mantida em 800 W e a temperatura atingiu cerca de 700°C . A etapa de deposição teve duração de 2 minutos e, nela, 14 sccm de CH_4 foram adicionados como fonte de carbono, a 30 Torr de pressão, 800 W de potência e temperatura de 750°C .

2.1.3. Fibra de Carbono

As fibras de carbono foram produzidas no AMR/CTA. O precursor destas fibras foi a Poliacrilonitrila (PAN), a qual foi oxidada a uma temperatura de aproximadamente 300°C e carbonizada em um forno com atmosfera inerte (N_2). A carbonização foi feita elevando-se a temperatura numa taxa de 60°C/h até atingir 2000°C . A esta temperatura a fibra foi grafitizada.

2.1.4. Filmes de Diamond-Like Carbon (DLC)

Foram utilizadas duas amostras de filmes de DLC crescendo sobre silício, sendo uma fornecida pela empresa Morgan Advanced Ceramics (produtos Diamonex) e, a outra, produzida no laboratório no ITA

A amostra do ITA foi produzida utilizando o processo de Magnetron "Sputtering" com descarga DC. Uma limpeza a plasma com fluxo de argônio a 13 sccm foi realizada num tempo de 25 minutos e potência de 200 W . Para a deposição, foi usado um fluxo de argônio de 5 sccm e um fluxo de hidrogênio de $0,5\text{ sccm}$. A pressão de fundo foi mantida na ordem de 10^{-5} Torr e a pressão de trabalho de 3 mTorr .

2.1.5. Grafite em pó

O grafite foi adquirido da empresa Carbono Lorena S/A, na forma de tarugo, e foi triturado para obter o pó.

2.2. Instrumentação Raman

2.2.1. Sistema Raman Dispersivo no Visível ($514,5\text{ nm}$)

O experimento foi realizado no INPE. Utilizou-se o equipamento fabricado pela Renishaw, modelo 2000, com um laser de Argônio para a excitação. Como ajuste do equipamento, focou-se o feixe laser com o auxílio do microscópio com um aumento de 500 vezes. Como parâmetro para a aquisição, selecionou-se a região de 900 - 2000 cm^{-1} e foram feitas aquisições utilizando 3 acumulações em 30 segundos, totalizando 90 segundos de exposição por amostra.

2.2.2. Sistema Raman Dispersivo no Infravermelho Próximo (785 nm)

O experimento foi realizado com o sistema de Espectroscopia Raman do IP&D/UNIVAP. Este sistema utiliza um laser de Argônio de 5W (Spectra Physics, Modelo 2017 514,5 nm) para bombear um laser de estado sólido de Ti: Safira (Spectra Physics, Modelo 3900S), sintonizado no comprimento de onda de 785 nm.

A potência de saída do laser de Ti: Safira foi ajustada a 55mW, registrando 25mW de potência na amostra. Para a obtenção dos espectros Raman das amostras, foram feitas 60 acumulações em 5 segundos, totalizando 300 segundos de exposição da amostra por espectro adquirido.

2.2.3. Sistema FT-Raman no Infravermelho 1064 nm

O espectrômetro utilizado é da marca BRUKER, modelo RFS/100, e está localizado no IP&D/UNIVAP. Neste sistema, há um laser de Nd:YAG focado, com um comprimento de onda em 1064nm. A potência na saída do laser era de 40 mW, obtendo 33 mW de potência na amostra. Foram feitos 2000 varreduras, com um tempo aproximado de 40 minutos. A resolução espectral foi fixada em 5 cm^{-1} .

3. RESULTADOS

Para a demonstração dos resultados, os materiais foram divididos em três grupos: diamantes, materiais grafiticos e filmes de carbono amorfo. As análises dos espectros foram apresentadas de forma a evidenciar o comportamento geral de cada grupo.

3.1. Filmes de Diamante CVD

Observa-se a presença bem nítida do pico do diamante, aproximadamente a 1332 cm^{-1} (figura 1) para os três comprimentos de onda de excitação, referentes a ligações C-C do tipo sp^3 . As bandas que aparecem com a excitação no infravermelho próximo (785 nm), região de 1287 e 1374 cm^{-1} estão associadas à presença de carbono não-diamante, não detectados no espectro quando excitados no visível [14]. Para o espectro coletado no sistema de 1064 nm, observam-se bandas características centradas em 1234 e 1554 cm^{-1} bem largas, que podem estar relacionadas com as bandas D e G dos materiais carbonosos amorfos.

3.2. Materiais Grafiticos

As figuras de 2 a 4 mostram espectros típicos dos materiais estudados: pó de grafite, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (multiwall) e fibras de carbono, respectivamente.

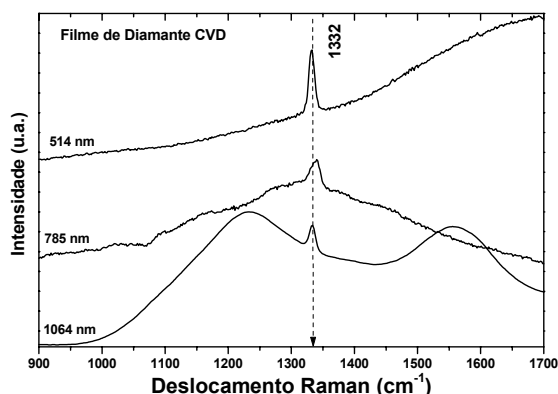


Figura 1 - Espectros Raman de filmes de diamante, excitados com três diferentes comprimentos de onda.

Em geral, os espectros Raman de todos os materiais grafiticos são muito semelhantes. A posição da banda G tende a ser a mesma para os três comprimentos de onda, já que é um processo de primeira ordem, enquanto as bandas D e D' têm suas posições deslocadas para números de onda menores, para excitação na região do infravermelho, devido ao processo de dupla ressonância. Nota-se também a presença de ombros na região de 1200 a 1300 cm^{-1} , mais evidenciados pelo sistema FT-Raman (1064 nm).

Quanto à intensidade dos picos, é notável a sua inversão para o grafite e para fibra de carbono, quando utilizamos os comprimentos de onda maiores, ou seja, a intensidade do pico D se tornou maior que a do pico G. Este fato revela que a eficiência de espalhamento para formas de carbono desordenado é bem maior para comprimentos de onda no infravermelho. Embora os estudos de dupla ressonância tenham esclarecido o fato de haver deslocamento das bandas, ainda não fornece explicação para este efeito de aumento da intensidade relativa dos picos D e G, a qual tem sido comumente utilizada para caracterizar grau de desordem estrutural e tamanho de cristalito, desde 1979 [13]. Para os nanotubos de carbono analisados, o pico D já era maior mesmo para o laser no visível. O fato de a banda D possuir uma grande intensidade relativa revela alto grau de desordem estrutural.

3.3. Materiais Carbonosos Amorfos – Filmes de DLC

Nas figuras 5 e 6 estão os espectros obtidos para o DLC comercial e para o produzido no ITA. Ambos apresentaram bandas largas com picos centrados na região das bandas D e G do grafite, o que já era esperado devido ao alto grau de desordem cristalográfica. No geral, apresentaram dispersão na posição D e G quando excitados com os três comprimentos de ondas. Também se observou inversão das intensidades das bandas D e G com a excitação no infravermelho.

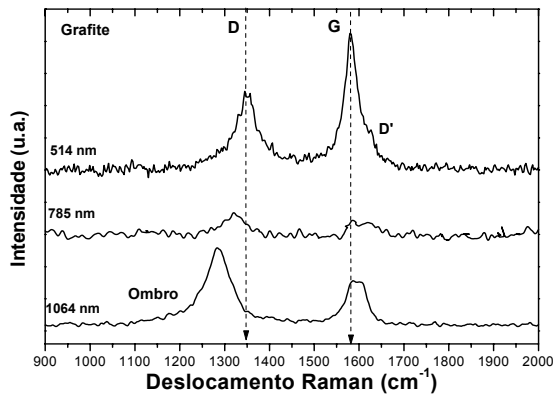


Figura 2 - Espectros Raman de grafite, excitados com três diferentes comprimentos de onda.

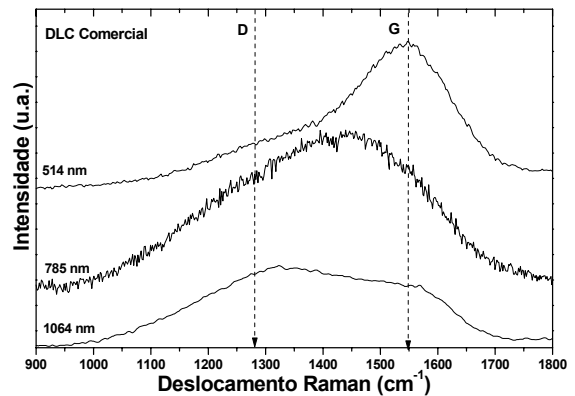


Figura 5 - Espectros Raman do Filme de DLC hidrogenado comercial, excitados com três comprimentos de onda.

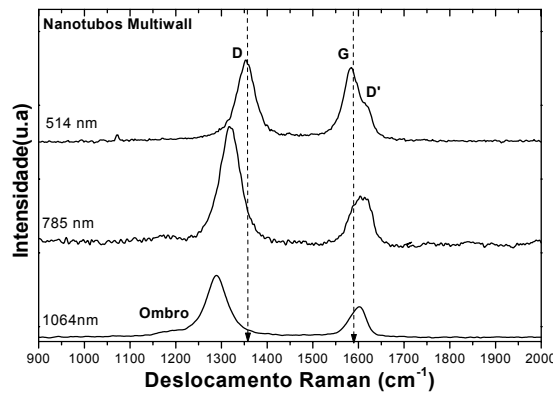


Figura 3 - Espectros Raman dos nanotubos, excitados com três diferentes comprimentos de onda.

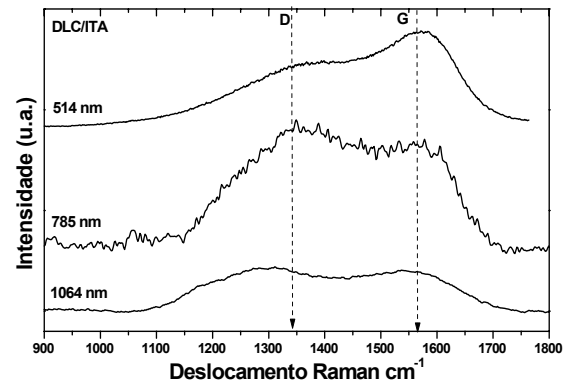


Figura 6 - Espectros Raman do filme de DLC hidrogenado obtido no ITA, excitados com três comprimentos de onda.

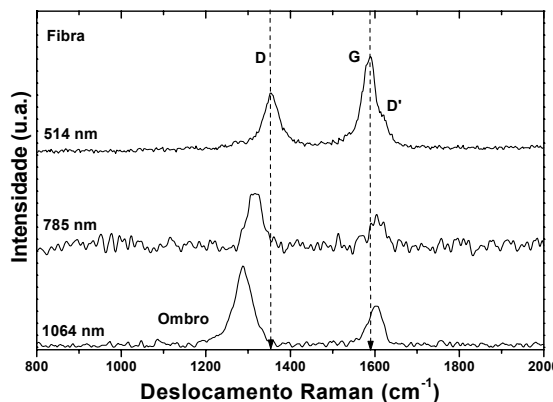


Figura 4 - Espectros Raman da fibra de carbono carbonizada a 2000°, excitados com três diferentes comprimentos de onda.

3.4. Análise das Bandas D e G

O gráfico da figura 7 mostra o comportamento da posição da banda D para os materiais grafiticos e amorfos. Seus pontos foram obtidos com a deconvolução dos espectros, utilizando Lorentzianas, com auxílio do software Microcal Origin 5.0.

Todos os materiais grafiticos apresentaram comportamento idêntico quanto ao deslocamento da posição da banda D (cm⁻¹): quanto maior o comprimento de onda de excitação, menor o número de onda onde a banda D aparece no espectro. A dispersão (a diferença entre deslocamento Raman obtido com o laser de 514,5nm e 1064nm) foi de ~70cm⁻¹. Para os materiais amorfos, o comportamento foi similar, mas não idêntico como no caso anterior.

O gráfico da posição do pico D' dos materiais grafiticos está mostrado no gráfico da figura 8, e apresenta o mesmo comportamento que a posição da banda D, mas com uma dispersão menor (~20cm⁻¹).

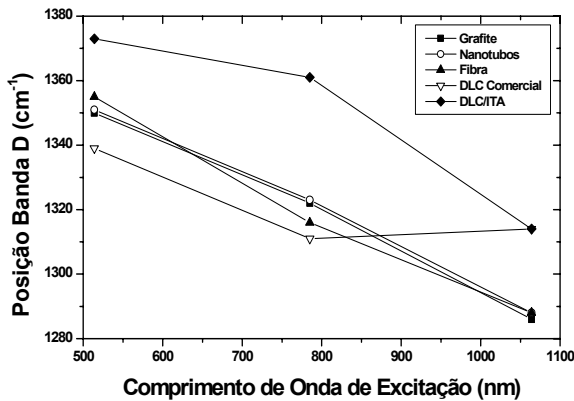


Figura 7 - Correlação da banda D (cm^{-1}) com o comprimento de onda de excitação (nm) para materiais grafiticos e amorfos.

Embora ambas as bandas (D e D') tenham origem em processos de dupla ressonância e ocorram com modos de fônon tipo LO (modo Longitudinal Ótico), as mesmas não apresentam dispersão igual, visto que banda D corresponde a vetores \mathbf{q} entre K e $3K/4$, enquanto D' é devido a vetores \mathbf{q} na região de Γ -K/4 [11]. A literatura em geral costuma apresentar os dados de dispersão em unidades de cm^{-1}/eV , ou seja, deve-se transformar o comprimento de onda de excitação laser (nm) para energia de excitação (eV) e a inclinação da reta gerada a partir do gráfico **Posição da Banda**(cm^{-1}) versus **Energia de Excitação** (eV) fornecerá essa medida. Efetuando esses cálculos com nossos dados temos que a banda D possui uma dispersão entre de 48 e 53 cm^{-1}/eV e a D', entre 10 e 16 cm^{-1}/eV . Thomsen and Reich [6] calcularam uma dispersão de 60 cm^{-1}/eV e alguns dados experimentais como de Pócsik et al [17], Wang et al. [18] e Mathew et al. [19] encontram uma dispersão de 50, 47 e 51 cm^{-1}/eV , respectivamente, utilizando energia de excitação na faixa de 1,16 a 4,13 eV. Sobre a banda D', praticamente não há referências sobre o valor da dispersão.

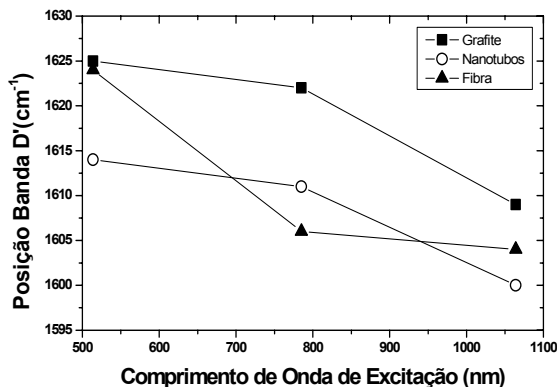


Figura 8 - Correlação da posição da banda D' (cm^{-1}) com o comprimento de onda de excitação (nm) para materiais grafiticos.

O gráfico da figura 9 exhibe o comportamento da banda G para os materiais grafiticos e amorfos. Os materiais grafiticos não apresentaram variação notável na posição do pico G com a variação do comprimento de onda, o que pode ser melhor verificado para o grafite, podendo ser nitidamente vista a separação dos picos G e D' para os espectros coletados com os diferentes comprimentos de onda. O que ocorre com os outros materiais é que o pico D' se torna muito intenso com o aumento do comprimento de onda e se sobrepõem ao pico G, dando a falsa impressão de que um deles não existe. Nos espectros aqui apresentados para as fibras e para os nanotubos, com laser no infravermelho, a separação não pode ser observada, embora tenha ficado fortemente evidenciada: é perceptível que o pico G+D' não é simétrico, possuindo um leve alargamento para seu lado esquerdo.

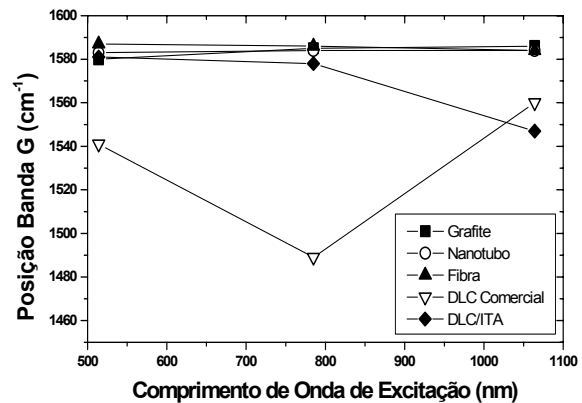


Figura 9 - Correlação da posição da banda G (cm^{-1}) com o comprimento de onda de excitação (nm) para materiais grafiticos e amorfos.

Para os materiais amorfos houve um deslocamento na posição do centro da banda G, e os DLCs apresentaram diferentes comportamentos entre si. É válido notar que um erro maior pode estar embutido no valor das posições dos carbonos amorfos já que são bandas muito largas.

4. CONCLUSÃO

É possível facilmente identificar se um material carbonoso é amorfo ou cristalino por espectroscopia Raman devido à forma das bandas. Quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta. A desordem ativa os modos fora do centro da Zona de Brillouin e, quanto mais desordenado maior a quantidade de vetores \mathbf{q} contribuindo para o espectro. Quanto maior a quantidade de \mathbf{q} contribuindo, maior o intervalo de frequência ativado durante o processo Raman e conseqüentemente maior será a largura de linha.

Materiais carbonosos cristalinos, dependendo de sua forma alotrópica (diamantes ou grafiticos) exibem espectros Raman bem característicos na região de 1000 a 2000 cm^{-1} que podem diferenciá-los. Diamantes apresentam um pico muito

bem definido em 1332 cm^{-1} , o qual não varia com o comprimento de onda. Materiais grafiticos apresentam as bandas D, G, D' e um ombro, sendo apenas a posição da G não dependente do comprimento de onda de excitação. Em materiais grafiticos altamente ordenados, como HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite), a banda G é bem mais evidente do que a D e D' em comprimento de onda de excitação no visível [20]. Portanto os materiais grafiticos analisados possuem algum grau de desordem estrutural, pois todos apresentaram a banda D com grande intensidade nesta região. É impossível diferenciar materiais grafiticos quanto a sua morfologia (forma de fibra, pó ou nanotubo) analisando na região do espectro proposta neste trabalho. Alguns autores [21,22] costumam realizar medidas na região de baixas frequências (entre 100 e 600 cm^{-1}) onde é possível diferenciar os nanotubos através dos modos radiais de respiração (RBM - Radial Breathing Mode).

Os efeitos de dupla ressonância, os quais dão origem às bandas D e D' dos materiais grafiticos e explicam a dispersão das mesmas puderam ser vistos com clareza, apesar de utilizarmos apenas 3 comprimentos de onda de excitação laser.

Tanto para os espectros dos DLCs estudados, quanto para os de materiais grafiticos, notou-se uma inversão nas intensidades das bandas D e G, quando se passou do laser na região do visível para a do infravermelho. Este fato leva a conclusão de que a eficiência de espalhamento Raman para os carbonos desordenados é sensivelmente maior do que para as formas cristalinas quando se tem menor energia de excitação, mas a teoria de dupla ressonância ainda não traz informações sobre isso. Portanto, informações sobre o grau de grafitação de um material, baseado na razão das intensidades dos picos D e G, devem apenas ser comparadas utilizando o mesmo comprimento de onda de excitação.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos pesquisadores do DIMARE/INPE, AMR/CTA e ITA pelo fornecimento das amostras e à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

1. DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A., *Physics Reports* 409 (2005) 47.
2. BELIN, T.; EPRON, E., *Materials Science and Engineering B* 119 (2005) 105.
3. LEE, S.T.; LIN, Z.; JIANG, X., *Materials Science and Engineering* 25 (1999) 123.
4. PARIS, O.; LOIDL, D.; PETERLIK, H., *Carbon* 40 (2002) 551.
5. ROBERTSON, J., *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129.
6. THOMSEN, C.; REICH, S., *Physical Review Letters* 85 (2000) 5214.
7. BATAGURA, O.V.; IVANOV, A.I., *Opt. Spectroc. (USSR)* 62 (1987) 616.
8. THOMSEN, C.; REICH, S.; RAFAILOV, P.M.; JANTOLIAK, H., *Phys. Stat. Sol B* (2000).
9. SAITO, R.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A.G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; PIMENTA, M.A., *Physical Review Letters* 88 (2002) 027401-1.
10. GRUNEIS, A.; SAITO, R.; KIMURA, T.; CANÇA-DO, L.G.; PIMENTA, M.A.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A.G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S., *Physical Review B* 65 (2002) 155405.
11. SAITO, R.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A.G.; GRUNEIS, A.; PIMENTA, M.A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S., *Physica B* 323 (2002) 100.
12. LI, W.; ZHANG, H.; WANG, C.; ZHANG, Y.; XU, L.; ZHU, K.; XIE, S., *Applied Physics Letters* 70 (1997) 2684.
13. NEMANICH, R.J.; SOLIN, S.A., *Physical Review B* 20 (1979) 392.
14. ETZ, E.S.; HURST, W.S.; FELDMAN, W., *Journal of Materials Research*, 16 (2001)1694.
15. FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J., *Physical Review B* 64 (2001) 075414-1.
16. FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J., *Physical Review B* 61 (2000) 14095.
17. PÓCSIK, I.; HUNDHAUSEN, M.; KOÓS, M.; LEY, L., *Journal of non Crystalline Solids* 227-230 (1998) 1083.
18. WANG, Y.; AOLSMEYER, D.C.; MCCREERY, R.L., *Chem Mater* 2 (1990) 557.
19. MATTHEWS, M.J.; PIMENTA, M.A.; DRESSEL, G.; HAUS, M.S.; ENDO, M., *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6585.
20. WANG, Z.; HUANG, X.; XUE, R.; CHEN, L., *Journal Applied Physics* 84 (1998) 227.
21. DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A.G.; SAITO, R., *Carbon* 40 (2002) 2043.
22. ZHAO, X.; ANDO, Y.; QIN, L.; KATAURA, H.; MAIWA, Y.; SAITO, R.; *Chemical Physics Letters* 361(2002) 169.