

FILMES DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO COMO ÓXIDO
CONDUTOR TRANSPARENTE

ELISÂNGELA PIMENTEL DA SILVA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2014

FILMES DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO COMO ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE

ELISÂNGELA PIMENTEL DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO – 2014

FILMES DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO COMO ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE

ELISÂNGELA PIMENTEL DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 18 de Fevereiro de 2014

Comissão examinadora:

Prof°. Jose Nilson França de Holanda

DSc. Engenharia de Materiais – UENF/CCT/LAMAV

Prof^a. Marcia Giardinieri de Azevedo

DSc. Engenharia de Materiais – UENF/CCT/LAMAV

Prof°. Claudio André Chagas Martins Dias

DSc. Engenharia e Ciência de Materiais – SEE/Governo RJ

Prof°. Herval Ramos Paes Jr.

DSc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UENF/LAMAV (Orientador)

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus e a Nossa Senhora, pela oportunidade de fazer um mestrado, pela presença constante, saúde, sabedoria e por me fortalecer e capacitar nas horas mais difíceis não me deixando desistir.

Aos meus pais e meus irmãos, em especial minha irmã Emilene, pela compreensão e auxílio em todas as horas em especial nas mais difíceis.

Ao professor Herval Ramos Paes Jr. pela orientação, paciência e ensinamentos.

Aos meus colegas de laboratório Júlia, Bernardo, Vantuil, Ricardo, Daniele, Oseias, Mila, João e em especial Talita e Sandro, pelo companheirismo, pela ajuda e pelos momentos de descontração.

A professora Clascídia Aparecida Furtado, pela doação do material constituinte da minha pesquisa – óxido de grafeno.

Aos colegas de outros laboratórios pela amizade nesta caminhada de superação.

Enfim, agradeço a todos que direta e indiretamente estiveram próximo de mim nesta caminhada contribuindo para a realização desta dissertação.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Óxido Condutor Transparente.....	3
2.2 – Grafeno	4
2.2.1 – Grafeno: uma breve introdução	4
2.2.2 – Obtenção do grafeno	8
2.3 – Aplicações do OG	9
2.4 – Propriedades dos filmes de OG	9
2.4.1 – Propriedades estruturais e morfológicas dos filmes finos de OG	9
2.4.2 – Propriedades óticas dos filmes de OG.....	15
2.4.3 – Propriedades elétricas dos filmes de OG.....	16
2.5 – Obtenção dos filmes	18
2.5.1 – Deposição química por vapor (CVD)	19
2.5.2 – Crescimento epitaxial em substrato	21
2.5.3 – Esfoliação mecânica	22
2.5.4 – Redução do óxido de grafite	23
2.5.5 – Sol-Gel.....	28
2.5.6 – Spray-Pirólise.....	29
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....	33
3.1 – Metodologia.....	33
3.1.1 – Limpeza dos Substratos	34
3.1.2 – Preparação da solução precursora	34
3.1.3 – Deposição de filmes por spray-pirólise	35
3.2 – Caracterização dos filmes	37
3.2.1 – Caracterização estrutural	37
3.2.2 – Caracterização morfológica	38
3.2.3 – Caracterização elétrica	38
3.2.4 – Caracterização ótica	41
3.2.5 – Figura de mérito.....	41

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 – Caracterização estrutural por difração de raios X	43
4.1.1 – Análise do tamanho de cristalitos	44
4.2 – Caracterização morfológica por microscopia confocal	45
4.2.1 – Efeito da temperatura e tempo de deposição, e fluxo da solução precursora na espessura dos filmes de grafeno	58
4.3 – Caracterização elétrica	62
4.3.1 – Resistência de Folha	66
4.4 – Caracterização ótica	68
4.4.1 – Figura de mérito.....	73
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	78
SUGESTÕES.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
ANEXO I.....	86
ANEXO II.....	87
ANEXO III.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Grafeno mostrando os átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal (Fonseca <i>et. al.</i> , 2010); (b) Grafeno é à base de todas as estruturas gráficas. Da esquerda pra direita são mostradas as estruturas do fulereno, do nanotubo de carbono e do grafite (Geim e Novoselov, 2007).	5
Figura 2 – (a) Estrutura do grafeno e (b) Zona de Brillouin (Muñoz, 2010).	6
Figura 3 – (a) Estrutura de bandas do grafeno. (b) A banda de valência contata com a banda de condução nos pontos K e K' não existindo hiato de energia (Holz, 2012).	7
Figura 4 – a) Grafita (minério de grafite bruto) e b) Grafite em sua estrutura lamelar de folhas de grafeno empacotadas e unidas por forças de van der Waals com distância interplanar de 0,34 nm (Silva, 2011).	8
Figura 5 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um filme fino de grafite obtido por aspersão de uma suspensão de grafite em dimetilformamida. A imagem inferior mostra à imagem a transmissão de luz através do vidro (esquerda) e através de um filme de grafite (direita). (B) Uma micrografia de força atômica (MFA) (superior) e uma microscopia óptica de um filme de Langmuir-Blodgett de grafeno em quartzo (inferior) (Wassei e Kaner, 2010).	10
Figura 6 – Diagramas esquemáticos de dispositivos fabricados a partir de filmes condutores transparentes baseados em grafeno: (a) um visor de cristal líquido fabricado a partir de uma única folha de grafeno desenrolada. (B) Uma célula solar sensibilizada por corante reduzido usando óxido de grafite como elétrodo transparente (Wassei e Kaner, 2010).	10
Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV para filmes de óxido de grafite (GO) preparados em diferentes espessuras. Imagem detalhando as diferentes densidades de GO obtidas do conjunto de Langmuir-Blodgett (Wassei e Kaner, 2010).	11
Figura 8 – (a) MEV do óxido de grafite esfoliado (canto superior esquerdo) e o filme escuro resultante (canto superior direito) depois do dip-coating; (b) Análise de MFA (canto inferior esquerdo) e imagens de fase (canto inferior direito), respectivamente (Wassei e Kaner, 2010).	12
Figura 9 – Micrografias MEV e imagens MFA de filmes finos grafeno (2 × 2 μm) preparados por redução térmica de OG em três temperaturas diferentes: (a) - (b) de 600 °C, (c) - (d) 700 °C, e (e) - (f) de 800 °C (Cuong <i>et. al.</i> , 2010).	13

Figura 10 – Espectro Raman de filmes finos de grafeno depositados por spin-coating preparados por redução térmica de OG em diferentes temperaturas. A inserção no canto superior direito, indica a variação de posição do pico G com uma temperatura de redução (Cuong, <i>et. al.</i> , 2010).....	14
Figura 11 – Difractogramas de Raios X de NG e OG (Fim <i>et. al.</i> , 2012).....	15
Figura 12 – Transparência (transmitância a 520 nm) [símbolos em aberto] e resistência de folha [símbolos cheio], como uma função da espessura do filme de grafeno e a hidrazina (Kymakis <i>et. al.</i> , 2011).	16
Figura 13 – Curvas ($i \times v$) para filmes finos de grafeno preparado por redução térmica de OG (Cuong <i>et. al.</i> , 2010).	17
Figura 14 – Curvas ($i \times v$) sob iluminação para célula solar e para comparação também é apresentada a curva para uma célula solar utilizando ITO (Kymakis <i>et. a.l</i> 2011).....	18
Figura 15 – Etapas de fabricação de grafeno por CVD: após a formação do filme metálico sobre o suporte, este é aquecido e colocado em contato com uma mistura de hidrocarbonetos (fonte de carbono). O carbono se dissolve no filme metálico formando uma solução sólida em altas temperaturas. Com o resfriamento lento, o carbono precipita formando um filme (grafeno), o qual pode ser removido do suporte após resfriamento rápido até temperatura ambiente (Silva, 2011).....	20
Figura 16 – Método de produção de grafeno por crescimento epitaxial sobre substrato de SiC, no qual os átomos de silício presentes na superfície do substrato sublimam a temperaturas elevadas, formando uma camada superficial rica em carbono, que se rearranjam formando uma camada superficial rica em carbono, que se rearranjam formando grafeno (Silva, 2011).....	21
Figura 17 – Etapas de produção de grafeno por esfoliação mecânica do grafite: a) floco de grafite sobre a fita adesiva; b) fita adesiva após vários movimentos de “cola e descola” antes de ser posicionada sobre o suporte de SiO ₂ ; c) imagem obtida por um microscópio óptico mostrando folhas de grafeno parcialmente isoladas (Silva, 2011).....	22
Figura 18 – Etapas para obtenção de grafeno por tratamento térmico do OG, que com o rápido aquecimento promove a expansão dos grupos oxigenados da estrutura do OG, causando sua esfoliação (Allen <i>et. al.</i> , 2010).	25
Figura 19 – Fluxograma do grafite sonificado (Silva, 2011).	26
Figura 20 – Fluxograma produção do óxido de grafite (Silva, 2011).	27

Figura 21 – Fluxograma redução química do óxido de grafite.....	27
Figura 22 – Fluxograma expansão térmica do óxido de grafite.....	27
Figura 23 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating” e por “spin-coating” (Nassar, E. J. et. al., 2003).	28
Figura 24 – Imagen de MEV dos filmes OG reduzidos, (a) filme com 0,5 mg/ml, (b) filme com 1,5 mg/ml (Zhu et. al., 2009).	29
Figura 25 – Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise (Guimarães, V. F., 2009).	30
Figura 26 – Imagens de AFM dos filmes de GQC fabricados por spray de OG dispersos em hidrazina pré-aquecido a temperaturas diferentes: (a) 190 °C, (b) 210 °C, (c) 240 °C, (d) 270 °C, e (e) 295 °C (Pham et. al., 2010).	32
Figura 27 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de grafeno.	33
Figura 28 – Sistema de deposição por spray-pirólise disponível na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF.	36
Figura 29 – Dimensões características de um filme fino.	39
Figura 30 – Figura esquemática para medir a resistividade por meio do método quatro pontas. A letra “S” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Giroto, E.M., 2003).	40
Figura 31 – Difractogramas de raios X de filmes de grafeno depositados a 250 e 300 °C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min.	43
Figura 32 – Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difractogramas de raios X dos filmes de grafeno depositados a 250 e 300 °C, fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos.	45
Figura 33 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216X e (b)1075X, respectivamente.	46
Figura 34 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.	47

Figura 35 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	47
Figura 36 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	48
Figura 37 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.	49
Figura 38 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	49
Figura 39 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.	50
Figura 40 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	50
Figura 41 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 350 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.	51
Figura 42 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 350 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	51

Figura 43 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.	52
Figura 44 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	52
Figura 45 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de 216X e 1075X, respectivamente.	54
Figura 46 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	54
Figura 47 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de 216X e 1075X, respectivamente.	55
Figura 48 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	55
Figura 49 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 350 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de 216X e 1075X, respectivamente.	56
Figura 50 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 350 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	56

Figura 51 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de 216X e 1075X, respectivamente.	57
Figura 52 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.	57
Figura 53 – Micrografias obtidas por microscopia confocal da secção transversal de filmes de grafeno depositados a: (A) 250 °C e (B) 300 °C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos.	58
Figura 54 – Micrografias obtidas por microscopia Confocal da secção transversal de filmes de grafeno depositados a: (A) 250 °C, (B) 300 °C, (C) 350 °C e (D) 400 °C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 10 minutos.	59
Figura 55 – Micrografia obtida por microscopia Confocal da secção transversal do filme de grafeno depositado a: (A) 250 °C, (B) 300 °C, (C) 350 °C e (D) 400 °C, com fluxo de 1 mL/min e tempo de deposição 10 minutos.	60
Figura 56 – Gráfico da espessura dos filmes de grafeno em função da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição.	62
Figura 57 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tempo de deposição 20 minutos nas temperaturas de substrato de 250 e 300 °C. ..	63
Figura 58 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tempo de deposição 10 minutos nas temperaturas de substrato de 250, 300, 350 e 400 °C.	63
Figura 59 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição 10 minutos nas temperaturas de substrato de 250, 300, 350 e 400 °C.	64
Figura 60 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tempo de deposição 10 minutos nas temperaturas de substrato de 400 °C.	65

Figura 61 – Gráfico de valores de resistência de folha (Rsh) para filmes de grafeno depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, fluxo da solução precursora de 1 e 2 mL/min e tempo de deposição 10 e 20 minutos.....	67
Figura 62 – Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de grafeno depositados em função da temperatura de deposição. Os filmes foram depositados durante 20 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.....	69
Figura 63 – Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de grafeno depositados em função da temperatura de deposição. Os filmes foram depositados durante 10 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.....	70
Figura 64 – Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de grafeno depositados em função da temperatura de deposição. Os filmes foram depositados durante 10 minutos e fluxo de solução de 1 mL/min.....	71
Figura 65 – Gráfico da variação da transmitância ótica no comprimento de onda a 550 nm dos filmes de grafeno em função da espessura, depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, fluxo da solução precursora 1 e 2 mL/min e tempo de deposição 10 e 20 min.	73
Figura 66 – Gráfico da resistência de folha e da transmitância ótica no comprimento de onda de 550 nm dos filmes de grafeno depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, fluxo da solução precursora 1 e 2 mL/min e tempo de deposição 10 e 20 min.....	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de deposição usados na obtenção de filmes por spray-pirólise (Viana, 2001).	30
Tabela 2 – Parâmetros para a deposição dos filmes de grafeno por Spray-Pirólise (Guimarães, 2009).	37
Tabela 3 – Espessura dos filmes de grafeno em função da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição.	61
Tabela 4 – Energias de ativação para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução 1 e 2 mL/min, tempo de deposição 10 e 20 min em função da temperatura de substrato.....	66
Tabela 5 – Resistência de folha dos filmes de grafeno em função da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição.	68
Tabela 6 – Transmitância ótica dos filmes de grafeno em função da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição.	72
Tabela 7 – Figura de mérito dos filmes de grafeno depositados com fluxo 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos.....	74
Tabela 8 – Figura de mérito dos filmes de grafeno depositados com fluxo 2 mL/min e tempo de deposição 10 minutos.....	74
Tabela 9 – Figura de mérito dos filmes de grafeno depositados com fluxo 1 mL/min e tempo de deposição 10 minutos.....	74
Tabela 10 – Transmitância e resistência de folha de filmes grafeno quimicamente convertido e eletrodos transparentes convencionais preparados por vários processos. (Adaptado de Pham et. al. 2010).	77

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

FILMES DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO COMO ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE

Elisângela Pimentel da Silva

18 de Fevereiro de 2014

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

No presente trabalho foram produzidos filmes de grafeno pela técnica spray-pirólise. Investigaram-se os efeitos das condições de deposição, como temperatura de substrato, tempo de deposição e fluxo da solução precursora, nas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e óticas dos filmes. As micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes apresentam aspecto contínuo, homogêneo e sem trincas em todas as temperaturas de deposição – 250, 300, 350 e 400 °C. A caracterização por difração de raios X revelou a formação da fase do carbono com a estrutura de diamante. Na caracterização elétrica os filmes depositados na temperatura mais elevada – 400 °C – apresentam maior condutividade elétrica e a energia de ativação do processo de condução elétrica variou entre 0,73 e 0,83 eV. De modo geral, os resultados indicam que a condição de deposição ideal é 250 °C com fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 minutos obtendo assim filmes sem trincas, apresentando valores de transmitância ótica em torno de 63% para comprimentos de onda de 550 nm, valor da espessura de $\approx 5 \mu\text{m}$ e resistência de folha $0,0408 \text{ M}\Omega/\square$. Este resultado indica que é possível produzir por spray-pirólise filmes de grafeno tendo o óxido de grafeno como material precursor. Por meio deste trabalho foi possível confirmar o potencial da técnica spray-pirólise na deposição de filmes de grafeno para aplicação como óxido condutor transparente.

Abstract of the dissertation on presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining of Master Degree in Engineering and Materials Science

GRAPHENE FILMS FOR USE AS TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDE

ELISÂNGELA PIMENTEL DA SILVA

FEBRUARY 18th, 2014

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior

Graphene films were produced by spray pyrolysis in the preset work. The effect of deposition conditions, such as substrate temperature, deposition time, and precursor solution flow, over structural, morphological, electrical and optical properties were investigated. Micrographies generated by Confocal microscopy present continuous, homogenous and flawless aspect for all deposition temperatures – 250, 300, 350 e 400 °C. X-Ray diffraction characterization revealed diamond shaped carbon phase formation. Electrical characterization of the films deposited at the highest temperature – 400 °C – have higher electrical conductivity and electrical conduction process activation energy has varied from 0.73 to 0.83 eV. In general, results showed that the ideal deposition temperature is 250 °C, with 2 mL/min solution flow and 10 min deposition time, thus obtaining a flawless film, presenting optical transmittance around 63% for a 550 nm wavelength, thickness around $\approx 5 \mu\text{m}$ and $0.0408 \text{ M}\Omega/\square$ sheet resistance. This result points to the fact that it is possible to produce by spray pyrolysis graphene films having graphene oxide as precursor material. This work has confirmed that graphene films may be obtained by spray pyrolysis for transparent conductor oxide application.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A pesquisa em filmes de grafeno desperta grande interesse devido à possibilidade de aplicação em transistores de efeito de campo, supercapacitores, sensores e como óxido condutor transparente (Pham *et. al.*, 2010).

Os parâmetros chaves para determinar a aplicação de um material como óxido condutor transparente (OCT) são: elevada transitância ótica na região do visível, baixa resistência de folha, boa estabilidade química e baixo custo de fabricação. Quando o material é preparado na forma de filme estas propriedades apresentam forte dependência com as condições de deposição e de processamento térmico dos filmes (Wassei e Kaner, 2010).

O grafeno possui uma única camada de átomos de carbono sp^2 organizados em rede em uma estrutura bidimensional (2D) e é considerado o elemento estrutural básico de alguns alótropos de carbono. As pesquisas sobre o “novo” material crescem, devido às suas propriedades que geram interesse, tanto de pesquisa quanto da indústria.

A fonte abundante e de baixo custo para sua obtenção é o grafite natural, que consiste em folhas de grafeno empacotadas, unidas por forças de van der Waals. Os métodos para a produção de grafeno produzem apenas pequenas quantidades do material, assim, as rotas químicas são as mais utilizadas para a produção em larga escala.

O método mais utilizado para obtenção do grafeno consiste em promover a redução do óxido de grafite (OG). Para isso é necessário primeiramente produzir o OG, processo que utiliza uma mistura de ácidos e agentes oxidantes fortes. A partir do OG, pode-se então promover sua redução tanto por tratamentos térmicos como pela utilização de agentes redutores, obtendo assim folhas de grafeno funcionalizadas (Kymakis *et. al.*, 2011).

Para obtenção de filmes de grafeno são comumente encontrados na literatura técnicas como CVD (*Chemical Vapor Deposition*), por PVD (*Physical Vapor Deposition*) e também por deposição a partir de líquidos, conhecidos como Sol-Gel. Na produção deste trabalho foi utilizada a técnica Spray-pirólise que possui como vantagens facilidade e simplicidade no manuseio do equipamento; e baixo custo.

Este trabalho objetivou a produção e análise de filmes de óxido de grafeno, visando sua aplicação como óxido condutor transparente, correlacionando os

resultados obtidos em relação à temperatura do substrato, como também tempo de deposição e fluxo da solução precursora.

E a partir do objetivo proposto foram investigadas as propriedades morfológicas, elétricas e estruturais dos filmes por meio da variação dos parâmetros de deposição, buscando obter filmes aderentes ao substrato e livres de trincas.

O desenvolvimento desta dissertação se baseia nas seguintes justificativas:

- Demonstrar e expor o uso do sistema de deposição por Spray-Pirólise, por tratar-se de um método eficiente, versátil e que oferece baixo custo comparado a outros métodos de deposição, e por se tratar de uma técnica recente na produção de filmes de grafeno.
- Discutir abordagens recentes para sintetizar materiais de óxido de grafeno e relacionados para aplicações na forma de filmes.
- Realizar algumas observações sobre as perspectivas futuras para a aplicação do grafeno como óxido condutor transparente.

O tema abordado no presente estudo tem grande importância, pois os óxidos condutores transparentes são utilizados como janela ótica em dispositivos optoeletrônicos e conversão fotovoltaica de energia.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Óxido Condutor Transparente

Condutores transparentes são uma tecnologia de longo alcance usados em uma infinidade de aplicações comuns, que incluem interferência eletromagnética, proteção, revestimentos anti-estático e anti-reflexo, e janelas de baixa emissividade. De fato, os condutores transparentes têm uma ampla gama de aplicações como nas janelas de baixa emissividade atualmente no mercado. Emitância refere-se à capacidade relativa de uma superfície emitir calor por radiação. Revestimentos de baixa emissividade podem proteger um lado de uma janela a partir de grandes flutuações de temperatura. Isto é crítico para janelas em aviões, fornos e freezers e de crescente importância para as janelas de eficiência energética em residências e escritórios. Outro mercado em crescimento é para as janelas do automóvel que pode ser regulada usando eletrocromicos (Wassei e Kaner, 2010).

Uma vez que cada aplicação tem seu próprio conjunto de parâmetros, diferentes materiais condutores transparentes são os mais adequados para diferentes usos. Por exemplo, os vidros de baixa emissividade são atualmente fabricados usando uma variedade de óxidos de metais cristalinos porque esses filmes não são só condutores, mas também transmitem luz suficientemente, e são rígidos e resistentes ao desgaste. Os principais parâmetros para a escolha de um material condutor transparente são: elevada transmitância ótica nas regiões do visível, elevada condutividade elétrica, baixa resistência de folha, boa estabilidade química e fabricação de baixo custo (Wassei e Kaner, 2010).

Óxido misto de índio-estanho (ITO) é o eletrodo condutor transparente líder em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. No entanto, o ITO não é compatível com os métodos de fabricação em larga escala, em contraste com as exigências do mercado de hoje para uma eletrônica flexível. O ITO é razoavelmente dispendioso, uma vez que sofre restrições pela escassez de Índio (Kymakis *et. al.*, 2011).

Um substituto para ITO com um desempenho semelhante, mas de menor custo é claramente necessário. Recentemente, o conceito de utilização de grafeno como o eletrodo transparente condutor em células fotovoltaicas orgânicas tem sido realizado por vários grupos. (Kymakis *et. al.*, 2011).

Mercados em crescimento para condutores flexíveis transparentes incluem telas sensíveis ao toque, telas flexíveis, impressão eletrônica, iluminação de estado sólido, especialmente diodos orgânicos emissores de luz, e células fotovoltaicas de filme fino para aplicações em energia renováveis. As telas de toque, com janelas transparentes são comumente visto em smartphones, caixas eletrônicas e dispositivos de entretenimento portáteis (Wassei e Kaner, 2010).

O grafeno é um bom candidato para o estudo, tanto por si e em conjugação com os nanotubos de carbono ou outros materiais condutores flexíveis. Embora a pesquisa ainda esteja em seus estágios iniciais, o grafeno oferece várias vantagens potenciais incluindo flexibilidade, estabilidade química e custo. De fato, muitas empresas já começaram a utilizar o grafeno e incorporá-lo em suas tecnologias (Wassei e Kaner, 2010).

2.2 – Grafeno

2.2.1 – Grafeno: uma breve introdução

Descoberto em 2004 por um grupo da Universidade de Manchester liderado por Andre Geim e Kostya Novoselov e sendo agraciado com o Prêmio Nobel de Física em 2010 o grafeno tem atraído muito a atenção da comunidade científica nos últimos anos.

O nome grafeno é dado a uma única camada de átomos de carbono densamente empacotados em uma rede hexagonal. Descrições do tipo “camada de grafite”, “camada de carbono” ou “folha de carbono” tem sido utilizadas para descrever o termo grafeno, contudo considera-se certo utilizar este termo só quando reações, relações estruturais ou outras propriedades de camadas individuais são discutidas e/ou estudadas.

O grafeno é um exemplo de material planar, formado por átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 . Neste caso, os átomos ficam dispostos nos vértices de hexágonos regulares, em uma estrutura bidimensional (2D) conhecida como estrutura tipo favos de mel (Geim e Novoselov, 2007).

O grafeno foi primeiramente estudado para entender a estrutura do grafite, que consiste em camadas de grafeno superpostas e fracamente ligadas umas as

outras, contrastando com as ligações interatômicas em cada plano, que são as ligações mais fortes conhecidas em um cristal (Elias, 2009).

Conforme a Figura 1, o grafeno é base de outras estruturas gráficas como modo de partida para se compreender e descrever propriedades de compostos baseados em muitos átomos de carbono como diamante, grafite, nanotubos e fulerenos.

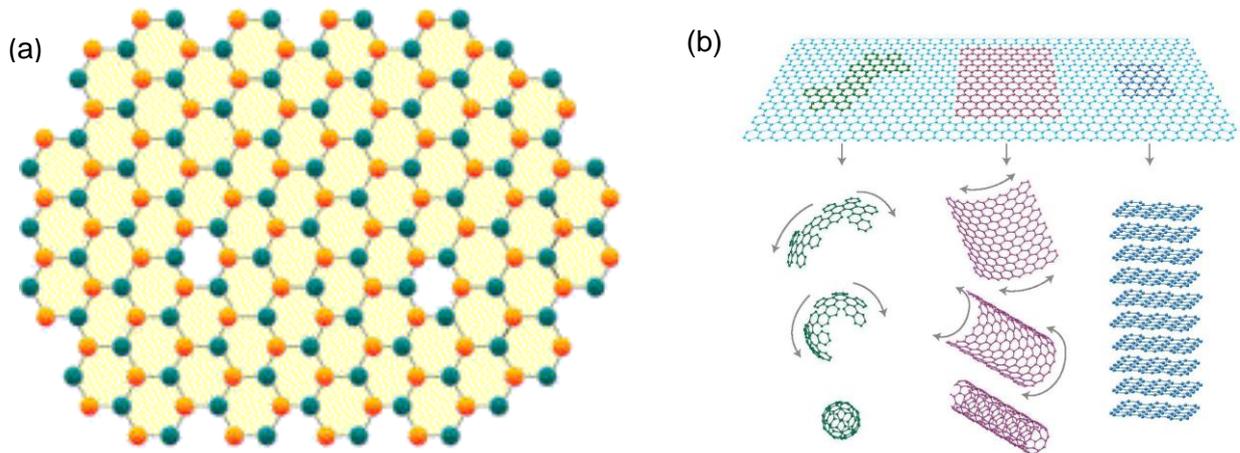


Figura 1 – (a) Grafeno mostrando os átomos de carbono arranjados em uma rede hexagonal (Fonseca *et. al.*, 2010); (b) Grafeno é à base de todas as estruturas gráficas. Da esquerda pra direita são mostradas as estruturas do fulereno, do nanotubo de carbono e do grafite (Geim e Novoselov, 2007).

Como mostra a Figura 2 a estrutura do grafeno é considerada uma rede de Bravais através de uma rede triangular com dois átomos A e B; e os vetores unitários que expandem a rede triangular são dados por:

$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$ e $a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$ onde $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ é a distância entre átomos de carbono mais próximos.

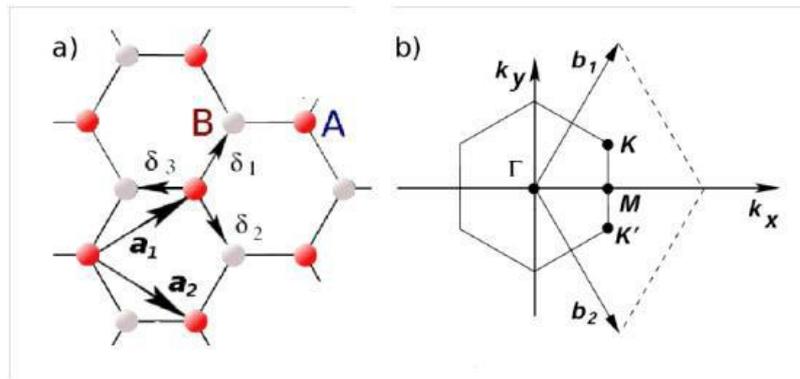


Figura 2 – (a) Estrutura do grafeno e (b) Zona de Brillouin (Muñoz, 2010).

Sendo assim, definindo duas sub-redes A e B nas quais os átomos da sub-rede A estão ligados a átomos da sub-rede B nas direções indicadas pelos vetores:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}); \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}); \quad \delta_3 = -a(1, 0)$$

As ligações entre os átomos A e B são covalentes entre orbitais do tipo sp^2 , originadas pela hibridação da orbital s com as orbitais p_x e p_y segundo a distribuição eletrônica do carbono $1s^2 2s^2 2p^2$. Três dos elétrons de valência formam ligações do tipo σ . O 4º elétron de valência não participa na ligação covalente e está orientado segundo o estado p_z formando a banda π . A zona de Brillouin pode ser definida como o espaço delimitado pelos vetores do espaço recíproco b_1 e b_2 . Nos vértices da estrutura hexagonal do grafeno estão dois pontos designados por K e K' que influenciam particularmente a física do grafeno (Holz, 2012).

As propriedades elétricas do grafeno resultam do fato de este ser um condutor elétrico sem banda proibida “*zero band-gap conductor*”, com duas bandas lineares que se encontram nos extremos da primeira zona de Brillouin (Figura 3a). Isto é, nos pontos K e K' da zona de Brillouin, o grafeno não possui um hiato de energia entre a banda de valência e a banda de condução (Figura 3b). A não existência de um hiato nestes pontos, explica a origem de fenômenos quânticos nesta estrutura tais como a condução balística à escala micrométrica (Geim e Novoselov, 2007).

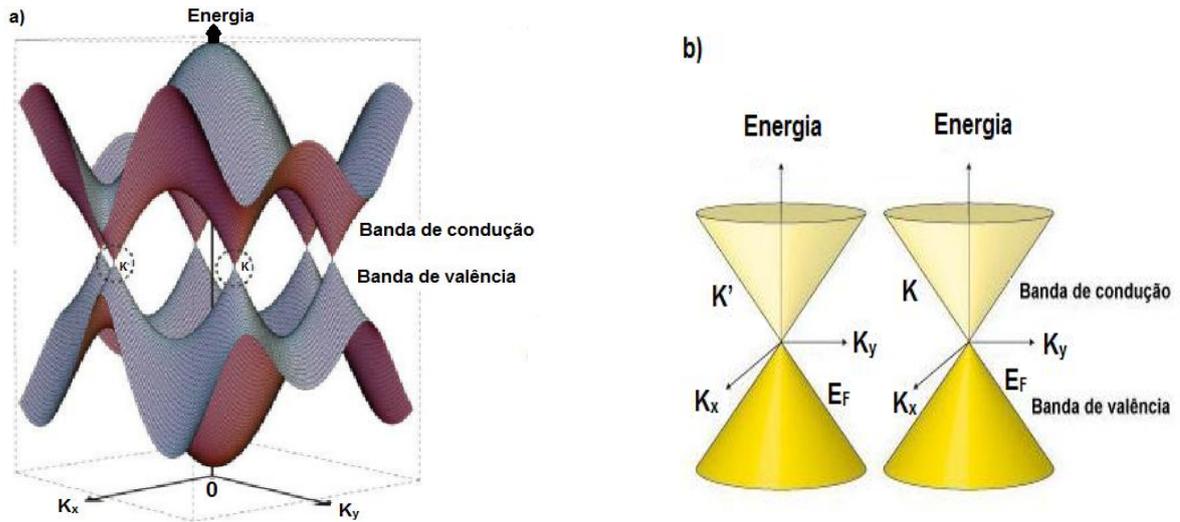


Figura 3 – (a) Estrutura de bandas do grafeno. (b) A banda de valência contata com a banda de condução nos pontos K e K' não existindo hiato de energia (Holz, 2012).

Novoselov e colaboradores 2005 investigaram em sua forma bidimensional, as monocamadas isoladas, até então ainda não exploradas e demonstraram que filmes ultrafinos de grafite e de outros materiais podiam ser obtidos por meio da técnica de clivagem micromecânica (Novoselov *et. al.* 2004) (Novoselov *et. al.* 2005).

Assim, iniciou-se a busca para que os primeiros dispositivos eletrônicos feitos a partir de uma única camada ou de bicamada de grafeno fossem caracterizados, tornando-se claro que estes materiais são semicondutores de *gap* (banda proibida de energia) nulo. Foi observado que, os portadores de carga no grafeno possuem alta mobilidade mesmo à temperatura ambiente (Novoselov *et. al.* 2005) (Novoselov *et. al.* 2006).

A partir das publicações de trabalhos a comunidade científica ficou intensamente motivada a prosseguir as investigações acerca desses materiais, tanto em relação às propriedades intrínsecas do material, quanto em relação aos métodos de produção, abrindo um leque de estudos como novos dispositivos eletrônicos e também aplicações tecnológicas, como sensores ultrasensíveis de gás, eletrodos transparentes para displays de cristal líquido e a capacidade de se utilizar o grafeno como base para a formação de novos materiais como óxido de grafeno (Blake *et. al.*, 2008).

2.2.2 – Obtenção do grafeno

A fonte de baixo custo e mais farta para aquisição do grafeno é o grafite, que tem estrutura lamelar de folhas de grafeno empacotadas e ligadas por forças de van der Waals, com distâncias interplanares de 0,34 nm (Figura 4) (Silva, 2011).

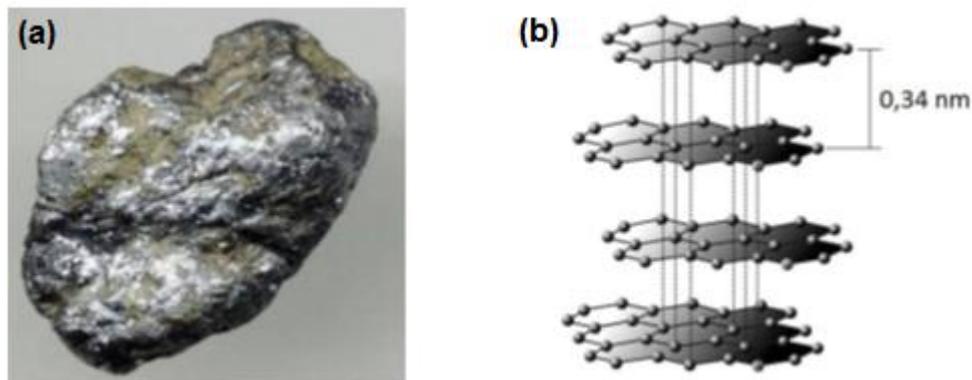


Figura 4 – a) Grafita (minério de grafite bruto) e b) Grafite em sua estrutura lamelar de folhas de grafeno empacotadas e unidas por forças de van der Waals com distância interplanar de 0,34 nm (Silva, 2011).

O grafite é popular desde muito tempo, no entanto, no ano de 2004, estudiosos desenvolveram um processo fácil para isolar as folhas de grafeno, o chamado método da fita adesiva, para promover a esfoliação mecânica do grafite (Novoselov *et. al.*, 2004).

A produção do grafeno é atribuída através de métodos diversificados, como por deposição química de vapor (CVD), por meio de esfoliação mecânica do grafite e também por crescimento epitaxial em substratos. Tais técnicas favorecem a produção de materiais sem defeitos com propriedades únicas. Assim sendo, tornou-se necessário desenvolver modos capazes que promovam a sua produção em grande escala para seu total emprego em aplicações industriais (Zhu *et. al.*, 2009).

Para produzir grafeno em quantidades maiores, na atualidade, o método mais usado se dá por meio da redução do óxido de grafeno.

2.3 – Aplicações do OG

O grafeno é adequado para muitas aplicações, como novos dispositivos eletrônicos, telas de toque, displays flexíveis, impressão eletrônica, iluminação de estado sólido e células fotovoltaicas de filmes finos. Sua obtenção no formato de filme pode ser feita por CVD (deposição química por vapor), esfoliação mecânica do grafite, por crescimento epitaxial, Sol-Gel, esfoliação do grafite em solventes orgânicos por ultrassom (Zhu *et. al.*, 2009) e Spray-pirólise (Pham *et. al.*, 2010).

Desde então, o grafeno, uma única folha de grafite, tem sido explorada para muitas aplicações práticas, incluindo transistores de efeito de campo, sensores químicos e compósitos reforçados. Uma única folha de grafeno é um semicondutor de banda zero com mobilidade de portador extremamente elevada que absorve apenas 2,3% da luz visível. Assim, o grafeno pode ser um candidato viável para aplicações como condutor transparente. Para tornar esta uma possibilidade real, o primeiro desafio é encontrar métodos escaláveis para produzir grafeno de alta qualidade e quantidade (Wassei e Kaner, 2010).

Relatórios recentes sugerem que o processamento da solução de filmes de grafeno em macro-escala sintetizado via deposição química a vapor (CVD) é uma tecnologia promissora para a tecnologia de condutores transparentes (Wassei e Kaner, 2010).

2.4 – Propriedades dos filmes de OG

2.4.1 – Propriedades estruturais e morfológicas dos filmes finos de OG

Em 2008, Blake e seus colaboradores demonstraram que filmes de condutores transparentes podem ser fabricados em larga escala por sonificação de grafite em grandes quantidades de dimetilformamida (DMF). Este método produz uma suspensão de plaquetas finas de grafite com uma grande proporção de grafeno acerca de monocamada. A Figura 5 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um filme fino de grafite obtido por aspersão de uma suspensão (Wassei e Kaner, 2010).

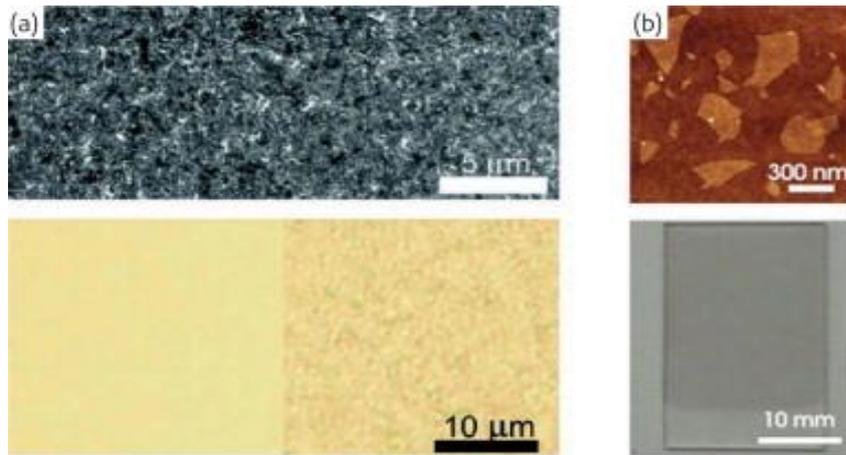


Figura 5 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um filme fino de grafite obtido por aspersão de uma suspensão de grafite em dimetilformamida. A imagem inferior mostra à imagem a transmissão de luz através do vidro (esquerda) e através de um filme de grafite (direita). (B) Uma micrografia de força atômica (MFA) (superior) e uma microscopia óptica de um filme de Langmuir-Blodgett de grafeno em quartzo (inferior) (Wassei e Kaner, 2010).

A porção inferior da Figura 5 é uma imagem de transmissão da luz do vidro (esquerda) e filme de grafite (direita) demonstrando que filmes opticamente transparentes são capazes de serem processados (Wassei e Kaner, 2010).

Além disso, este mesmo grupo (*Blake et al., 2008*) fabricaram um visor de cristal líquido (LCD), usando uma folha de grafeno desenrolada como condutor transparente, como mostrado na Figura 6. Eles reportaram que o grafeno pode ser usado como um revestimento condutor transparente, para dispositivos fotônicos. Isto sugere que a transparência elevada e baixa resistividade observada podem ser úteis para os eletrodos em displays de cristal líquido (Wassei e Kaner, 2010).

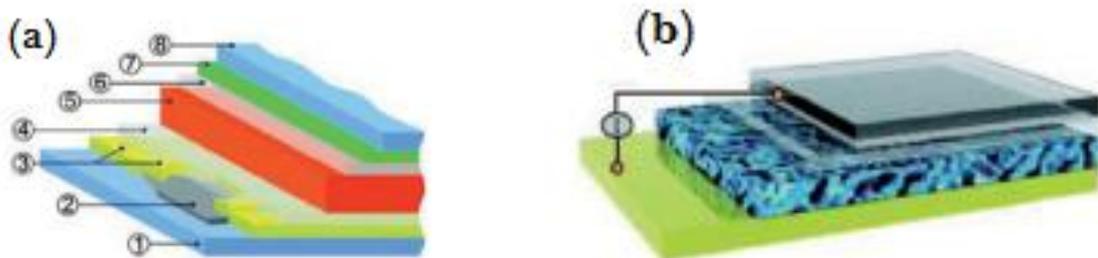


Figura 6 – Diagramas esquemáticos de dispositivos fabricados a partir de filmes condutores transparentes baseados em grafeno: (a) um visor de cristal líquido fabricado a partir de uma única folha de grafeno desenrolada. (B) Uma célula solar sensibilizada por corante reduzido usando óxido de grafite como elétron transparente (Wassei e Kaner, 2010).

Li e colaboradores (2009) demonstraram o crescimento de filmes de OG e OGR sobre quartzo através do método de Langmuir-Blogett (LB) ver figura 5b (Wassei e Kaner, 2010). A técnica LB permite a deposição de filmes monocamada por monocamada, sendo que cada monocamada pode ter a espessura de uma única molécula. Nesta técnica, há a transferência de um filme na interface ar-água para um suporte sólido através da imersão e/ou retirada deste, verticalmente, da subfase. Assim, a repetição dos processos de imersão e retirada permite a formação de multicamadas, que podem ser altamente organizadas. Neste artigo de revisão os autores confirmam a relação inversa entre transparência e resistência de folha, sendo relatadas variações entre 35 e 90% e 10^3 e $10^6 \Omega/\square$, respectivamente.

A facilidade de processamento de óxido de grafite, ou óxido de grafeno (folhas de grafeno oxidado) em solução fez esta uma abordagem favorável para estudar condutores transparentes na forma de filmes. A abordagem mais fácil e econômica para depositar filmes é pelo método Sol-Gel por dip-coating. Uma modificação deste foi demonstrada por Cote *et al.* (2009), quando utilizado um processo de Langmuir-Blodgett para depositar diferentes quantidades de óxido de grafeno sobre substratos de quartzo. A densidade das folhas podem ser alteradas de forma reversível durante os ciclos de compressão-expansão. A Figura 7 mostra a deposição controlada de óxido de grafite realizada na forma de camada por camada, repetidamente que faz com que os filmes fiquem progressivamente mais espessos. Os filmes resultantes apresentam transparência de 95%, com uma resistência de $19 M\Omega$ (Wassei e Kaner, 2010).

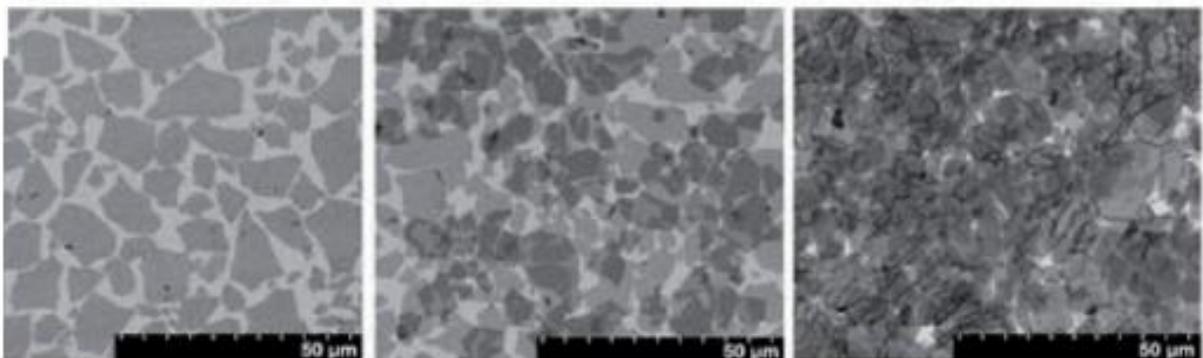


Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV para filmes de óxido de grafite (GO) preparados em diferentes espessuras. Imagem detalhando as diferentes densidades de GO obtidas do conjunto de Langmuir-Blodgett (Wassei e Kaner, 2010).

Wang *et al.* 2008 também utilizaram o método dip-coating para obter camadas uniformes de óxido de grafeno sobre substratos de quartzo. A Figura 8 mostra imagens de MEV e MFA do óxido de grafeno e o filme escuro resultante depois da realização do processo de dip-coating (Wassei e Kaner, 2010).

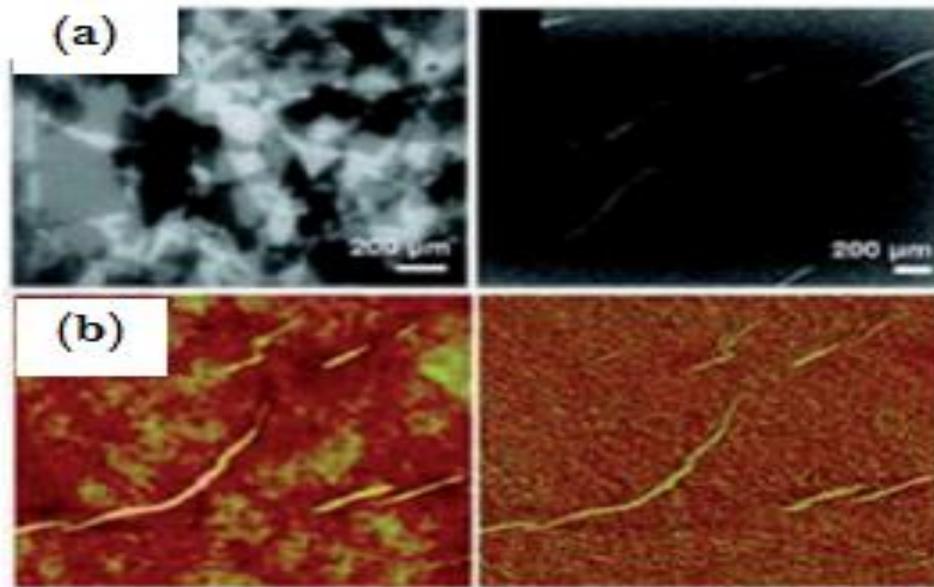


Figura 8 – (a) MEV do óxido de grafite esfoliado (canto superior esquerdo) e o filme escuro resultante (canto superior direito) depois do dip-coating; (b) Análise de MFA (canto inferior esquerdo) e imagens de fase (canto inferior direito), respectivamente (Wassei e Kaner, 2010).

Estes filmes de OG foram então reduzidos termicamente a 1100 °C em um ambiente livre de oxigênio, obtendo-se uma resistividade de 1,8 kΩ/□ (550 S/cm) e transmitância superior a 70%. Eles também observaram que ao triplicar a espessura do filme se obtém um resultado de condutividade de 727 S/cm, comparável a do grafite policristalino (1250 S/cm) (Wassei e Kaner, 2010).

Cuong e seus colaboradores (2010) investigaram filmes finos de grafeno obtidos por redução térmica de OG em um tubo de quartzo. Para estudar as propriedades do filme de grafeno, o tubo de quartzo foi aquecido a temperaturas variando de 600 a 800 °C na pressão de 10⁻⁶ Torr durante 1 hora. Os filmes de OG foram preparados por Spin-Coating (variante do método Sol-Gel) a 4000 rpm durante 15s. As imagens MFA e MEV dos filmes finos de grafeno preparados por redução térmica de OG em três temperaturas diferentes são mostradas na Figura 9.

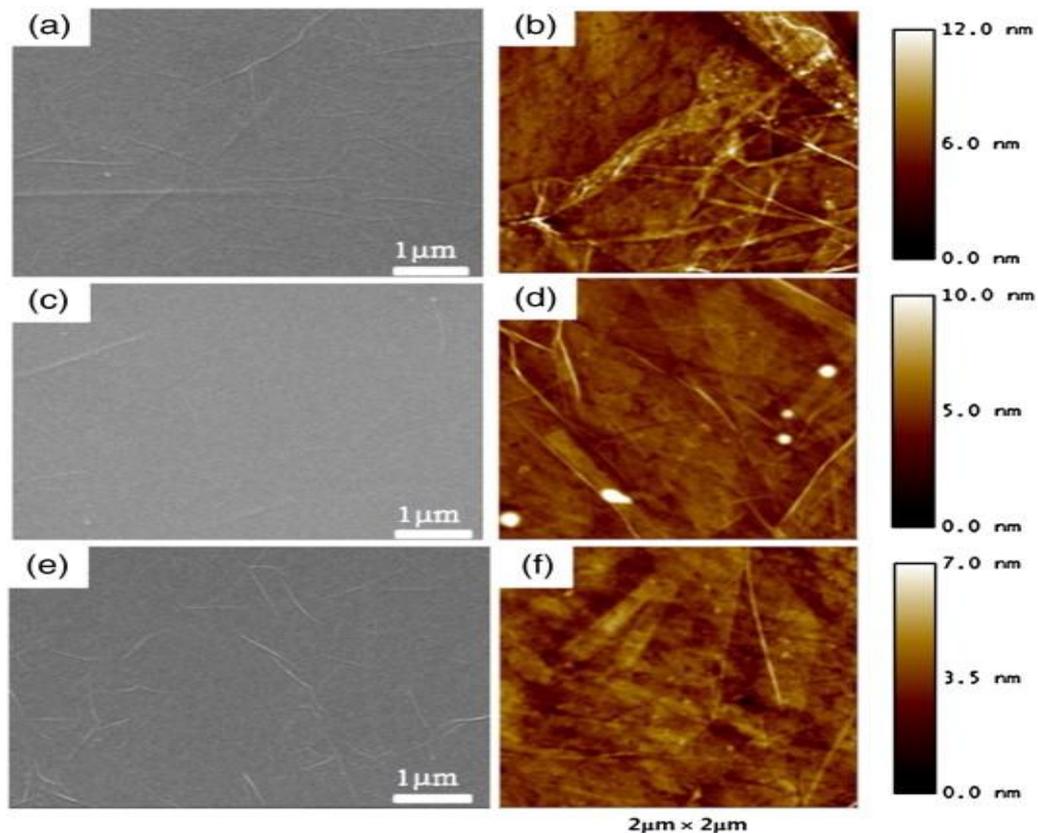


Figura 9 – Micrografias MEV e imagens MFA de filmes finos grafeno ($2 \times 2 \mu\text{m}$) preparados por redução térmica de OG em três temperaturas diferentes: (a) - (b) de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) - (d) $700 \text{ }^\circ\text{C}$, e (e) - (f) de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Cuong et. al., 2010).

As imagens MEV indicam que a preparação dos filmes de grafeno por este método resulta em filmes uniformes com pequenas irregularidades na sua superfície. O processo de redução térmica pode reduzir a área de contato do OG com o substrato de quartzo. Também se podem ver claramente os enrugamentos de grafeno em imagens de MFA. A rugosidade da superfície depende largamente da temperatura de redução e a superfície regular é obtida para a amostra reduzida a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Estes resultados indicam que a temperatura de redução tem um forte efeito sobre as características da superfície. Por conseguinte, o processo de redução térmica foi otimizado para obter filmes finos de grafeno com uma superfície com uma característica desejada (Cuong, et. al., 2010).

A Figura 10 mostra o espectro Raman de filmes de grafeno preparados por redução térmica de OG em três temperaturas diferentes.

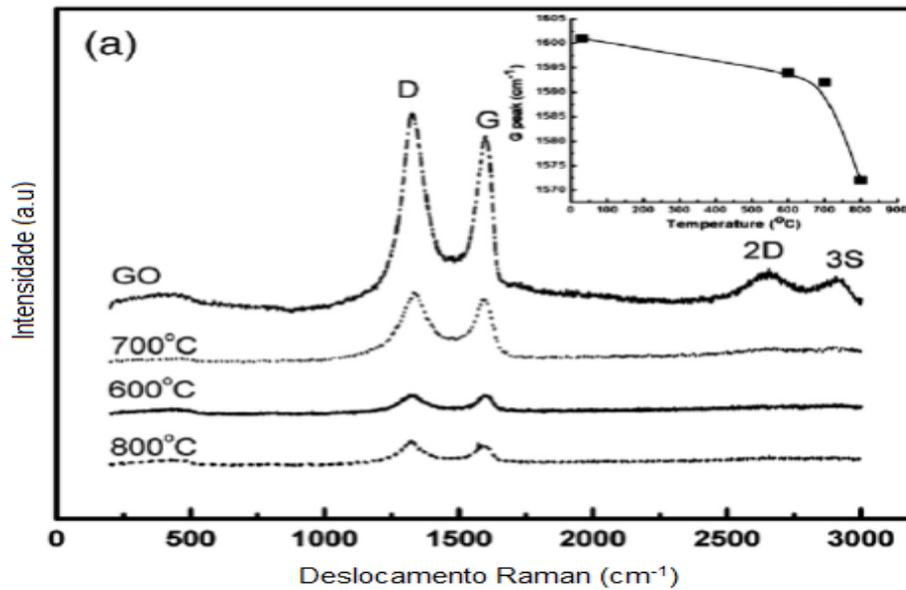


Figura 10 – Espectro Raman de filmes finos de grafeno depositados por spin-coating preparados por redução térmica de OG em diferentes temperaturas. A inserção no canto superior direito, indica a variação de posição do pico G com uma temperatura de redução (Cuong, *et. al.*, 2010).

Como se observa na Figura 10 a amostra reduzida a 700 °C exibe picos com maior intensidade. A intensidade de pico do Raman correlaciona-se bem com a rugosidade da superfície. Por outro lado, dois picos principais são observados e identificados como D e G – Banda D: vibrações radiais em anéis hexagonais livres, mais abundantes junto das fronteiras e defeitos (elétron é espalhado por um fônon e por um defeito) e Banda G: vibração de alongamento linear em quaisquer pares de átomos por hibridização sp^2 (cadeias e anéis). Os dois picos menores nomeados 2D e 3S são observados na amostra OG (Cuong, *et. al.*, 2010).

Fim e seus colaboradores (2012) realizaram a síntese de óxido de grafite pelo protocolo de Staudenmaier usando grafite para esta síntese. Os filmes são constituídos por nanolâminas de grafeno (NG) e foram analisados por difração de raios X. O difratograma é apresentado na Figura 11 e observa-se que a reação de oxidação do grafite pode ser verificada por meio do aparecimento do pico em torno de 11° típico do óxido de grafite.

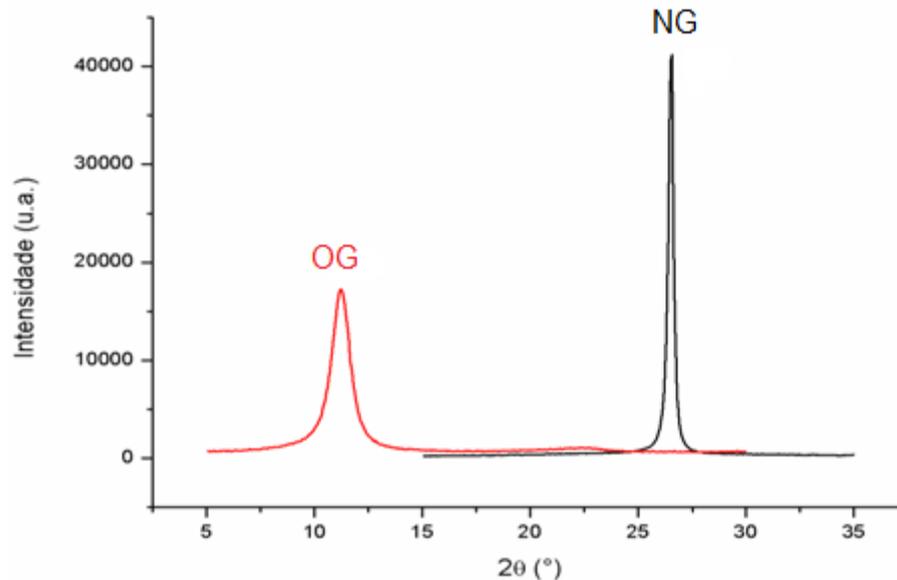


Figura 11 – Difratomogramas de Raios X de NG e OG (Fim et. al., 2012).

2.4.2 – Propriedades óticas dos filmes de OG

Kymakis e seus colaboradores 2011 investigaram a produção a partir de solução de filmes de grafeno reduzidos com alta condutividade elétrica e transmitância, incorporados em dispositivos fotovoltaicos como eletrodo transparente. Os dispositivos fotovoltaicos foram fabricados por spin-coating. O pó de grafeno foi dissolvido em água a uma concentração de 15 mg/ml e a solução foi aplicada sobre os substratos de vidro, que foram pré-aquecidos a 200 °C. O substrato com a solução grafeno foi deixado em repouso durante 5 segundos e, em seguida submetido a rotação de 500-1000 rpm durante 10 s e 5000 rpm durante 30 s. Após a centrifugação, os filmes de grafeno foram secos a 80 °C dentro de uma câmara preenchida com nitrogênio. Os filmes de óxido de grafeno depositados sobre substratos de vidro foram reduzidos em um tratamento de recozimento a 400, 800 e 1000 °C.

A Figura 12 mostra a transmitância ótica média (símbolos abertos, medidos em $\lambda = 520$ nm) e a resistência de folha (símbolos fechados) em função da espessura do filme de grafeno (5, 10 e 20 nm), reduzido por uma combinação de um tratamento de hidrazina e Ar com recozimento a 400, 800 e 1000 °C.

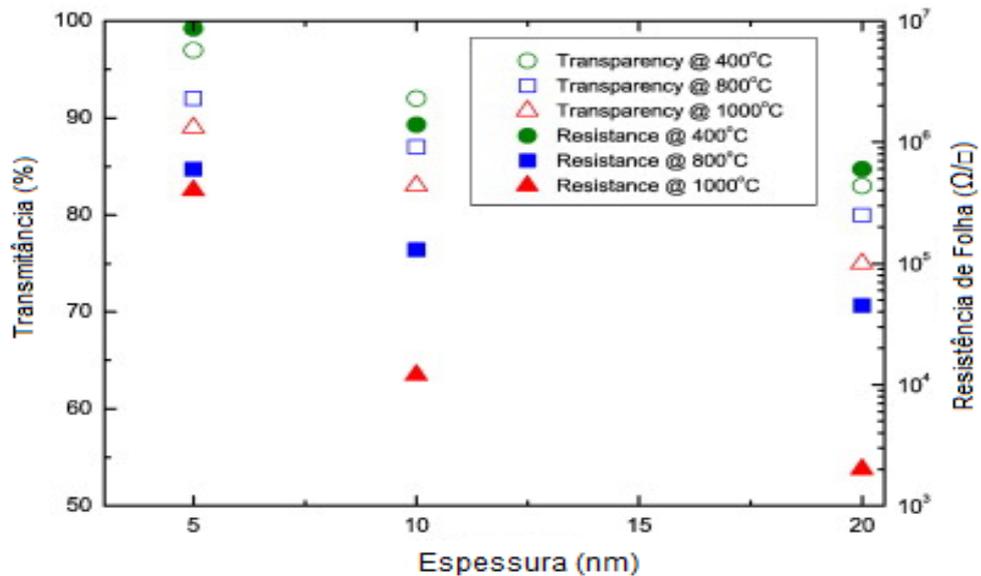


Figura 12 – Transparência (transmitância a 520 nm) [símbolos em aberto] e resistência de folha [símbolos cheio], como uma função da espessura do filme de grafeno e a hidrazina (Kymakis et. al., 2011).

Vários filmes de grafeno foram produzidos em diferentes espessuras. Como esperado, a transparência e a resistência de folha diminuem com o aumento da espessura do filme. Além disso, a temperatura de recozimento influencia estas características dos filmes. O aumento da temperatura de recozimento resulta na redução significativa da transparência e resistência de folha dos filmes, particularmente a 1000 °C (Kymakis *et. al.*, 2011)

2.4.3 – Propriedades elétricas dos filmes de OG

Curvas corrente versus tensão (i x v) para filmes finos grafeno preparados por redução térmica de OG em temperaturas de redução diferentes são ilustradas na Figura 13.

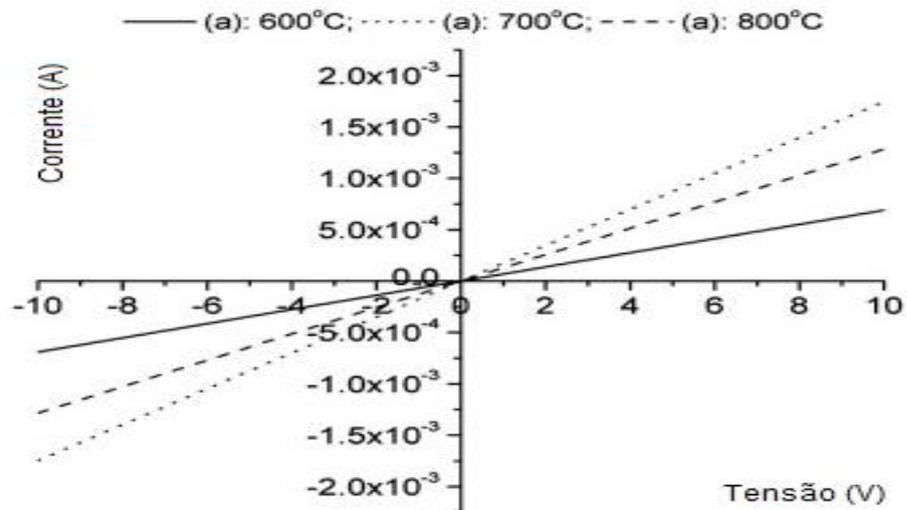


Figura 13 – Curvas ($i \times v$) para filmes finos de grafeno preparado por redução térmica de OG (Cuong et. al., 2010).

As resistências de folha dos filmes de grafeno preparados por redução térmica de OG a 600, 700 e 800 °C foram 14, 5,7 e 7,8 k Ω , respectivamente. Estas resistências de folha foram calculadas a partir de ajuste linear em cada curva ($i \times v$). Portanto, a temperatura de redução também tem um efeito significativo sobre as propriedades elétricas dos filmes de grafeno. A resistência de folha é menor para a temperatura de 700 °C. Nesta mesma temperatura de redução também se observa que o filme grafeno tem a morfologia da superfície lisa. Uma resistência de folha relativamente alta dessas amostras podem estar relacionadas com uma ampla modificação da rede cristalina em 2 dimensões resultante da preparação do filme baseada em grafeno em solução (Cuong, *et. al.*, 2010).

Kymakis e seus colaboradores 2011 desenvolveram dispositivos fotovoltaicos orgânicos sobre filmes de grafeno reduzidos. A fim de determinar a sua resposta fotocondutiva e para identificar a combinação de transmitância e resistência de folha que proporciona as melhores características. A Figura 14 apresenta a curva ($i \times v$) sob iluminação do melhor dispositivo fabricado em comparação com uma célula solar, referência, com o eletrodo transparente de ITO.

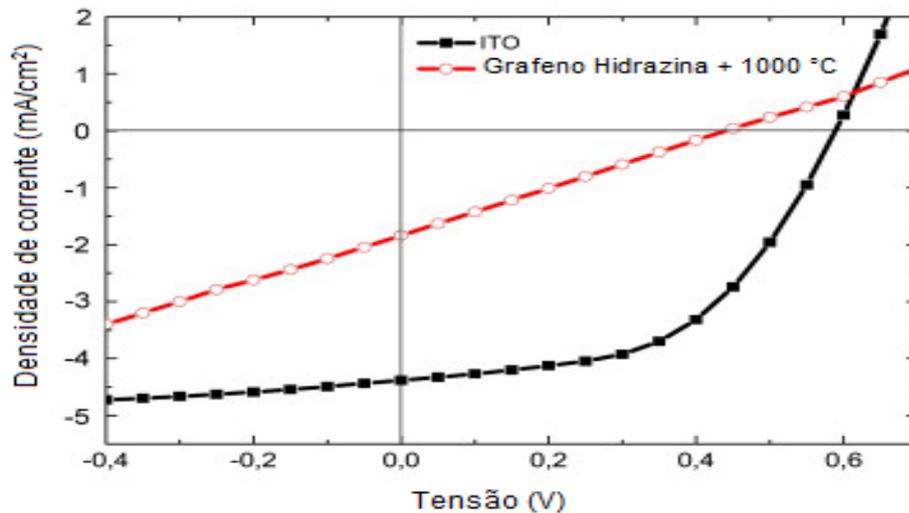


Figura 14 – Curvas ($i \times v$) sob iluminação para célula solar e para comparação também é apresentada a curva para uma célula solar utilizando ITO (Kymakis et. al 2011).

O melhor desempenho fotovoltaico foi obtido para filmes de grafeno reduzidos através da exposição a vapor de hidrazina com recozimento a 1000 °C.

2.5 – Obtenção dos filmes

Escolher a técnica de deposição é um dos passos mais importantes na produção de filmes, pois esta é de essencial importância nas propriedades dos filmes, sobretudo se for possível otimizar parâmetros fundamentais, como: transmitância, condutividade elétrica, tamanho de grão e composição do filme por meio da técnica escolhida. Existe uma variedade de técnicas de deposição para crescer filmes finos, dentre elas, são três as mais comumente usadas:

(i) Deposição química a partir da fase vapor, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), onde os filmes são formados pela reação química de espécies na superfície do substrato aquecido. Este processo geralmente envolve altas temperaturas (~ 400 °C) (Ferreira, 2008).

(ii) Deposição física a partir da fase vapor, conhecida como PVD (*Physical Vapor Deposition*) onde as espécies que irão formar o filme são arrancadas fisicamente de uma fonte por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (pulverização

catódica). Em seguida, estas espécies deslocam-se até o substrato onde se condensam na forma de um filme, conseqüentemente, o ambiente de processo deve ser mantido à baixa pressão (Ferreira, 2008).

(iii) Deposição a partir de líquidos, conhecidos como Sol-Gel, neste processo as espécies, em forma líquida, são gotejadas e centrifugadas sobre o substrato (spin-coating) ou por meio da imersão do substrato na solução coloidal (dip-coating) (Silva, 2001).

A seguir serão apresentadas algumas técnicas de deposição de filmes.

2.5.1 – Deposição química por vapor (CVD)

A deposição química por vapor (CVD), de maneira simples, pode ser subdividido nas seguintes partes:

- ✓ Sistema de alimentação de gases precursores;
- ✓ Reator CVD;
- ✓ Um forno ou fonte de aquecimento para o substrato;
- ✓ Sistema de exaustão dos gases resultantes do processo (Ohring, 1991).

O processo CVD consiste na deposição de um material sólido, originado de uma fonte precursora gasosa, líquida ou sólida, sobre um substrato, que é comumente aquecido para promover a reação de decomposição. Algumas vantagens de se usar esta técnica estão na capacidade de se produzir uma ampla variedade de filmes metálicos, semicondutores e compostos cristalinos ou amorfos, o controle da estequiometria dos filmes produzidos, baixo custo de equipamento e de operação (Ohring, 1991).

Neste método os principais parâmetros que devem ser controlados são a pressão na câmara e temperatura do substrato.

A produção de grafeno pelo método CVD em substratos metálicos vem conquistando espaço e sendo utilizada para produzir filmes finos para aplicações na indústria de semicondutores, componentes eletrônicos, ópticos, fotossensíveis e de revestimentos; e foi recentemente adaptada para a produção de grafeno.

O método é uma escolha alternativa por não precisar de tratamentos posteriores e por sua capacidade de produzir amostras de tamanhos maiores. A Figura 15 mostra um esquema do método, no qual um suporte com um filme fino metálico é utilizado como catalisador, como por exemplo, filmes de níquel, irídio, cobre, platina, rutênio, cobalto (Soldano *et. al*, 2010).

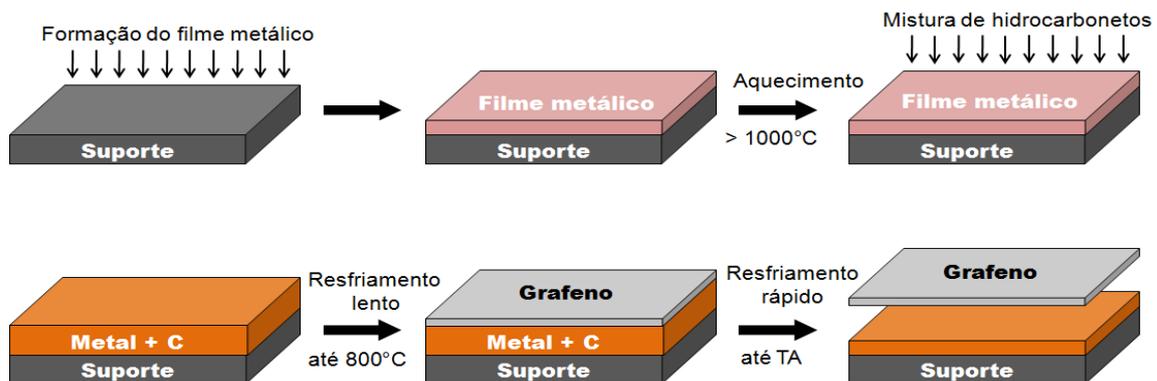


Figura 15 – Etapas de fabricação de grafeno por CVD: após a formação do filme metálico sobre o suporte, este é aquecido e colocado em contato com uma mistura de hidrocarbonetos (fonte de carbono). O carbono se dissolve no filme metálico formando uma solução sólida em altas temperaturas. Com o resfriamento lento, o carbono precipita formando um filme (grafeno), o qual pode ser removido do suporte após resfriamento rápido até temperatura ambiente (Silva, 2011).

O suporte metálico é aquecido em forno conectado a um sistema de abastecimento de gás, que fornece uma mistura gasosa de hidrocarbonetos. O carbono tem a capacidade de se espalhar no metal, com elevadas temperaturas, formando uma solução sólida. A solubilidade do carbono no metal é dependente da temperatura, o resfriamento promove sua precipitação na superfície, formando camadas de grafeno. Portanto, primeiramente resfria-se o suporte lentamente até 800 °C a taxa de 1 °C min⁻¹ para que a solubilidade do carbono diminua e o direcione para a superfície. Logo após, submete-se a um resfriamento rápido até a temperatura ambiente a taxa de 30 °C.min⁻¹ com a finalidade de que o grafeno formado se desprenda do suporte (Silva, 2011).

2.5.2 – Crescimento epitaxial em substrato

A Figura 16 mostra a técnica por crescimento epitaxial que consiste na obtenção de uma camada fina monocristalina sobre um substrato monocristalino, a qual irá se compor de acordo com a estrutura e a orientação cristalina do substrato utilizado. O uso deste método é considerado promissor para a síntese de grafeno para aplicações tecnológicas, sobretudo na indústria eletrônica devido ao fato do grafeno produzido possuir elevada mobilidade de portadores de carga (Geim e Novoselov, 2007).

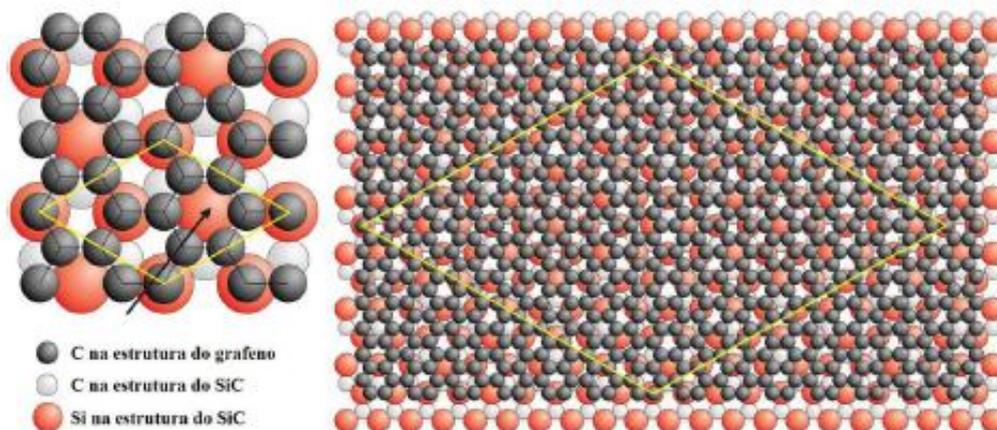


Figura 16 – Método de produção de grafeno por crescimento epitaxial sobre substrato de SiC, no qual os átomos de silício presentes na superfície do substrato sublimam a temperaturas elevadas, formando uma camada superficial rica em carbono, que se rearranjam formando uma camada superficial rica em carbono, que se rearranjam formando grafeno (Silva, 2011).

Embora o substrato mais utilizado seja o carbeto de silício (SiC), estudos envolvendo a decomposição do gás de etileno em superfícies de carbeto de titânio (TiC) e tântalo (TaC) tem resultado na produção de grafeno de boa qualidade. Com efeito, ao ser aquecido, o SiC, a temperatura de 1300 °C sob vácuo, os átomos de silício sublimam e a superfície do substrato enriquece de carbono. Por conseguinte, os átomos de carbono começam a se rearranjar de acordo com a estrutura cristalina do substrato, formando o grafeno. O cuidado com controle das condições de sublimação é essencial para que se possa obter maior controle da espessura dessas camadas e para que se produzam amostras com boa qualidade, permitindo formar

camadas de grafeno (Soldano *et. al.*, 2010). O elevado custo, pequeno tamanho das amostras e dificuldade de transferência do filme formado para outros substratos são as desvantagens deste método.

2.5.3 – Esfoliação mecânica

A técnica de esfoliação mecânica tem como base, extrair camadas de grafite usando uma fita adesiva como atuante de esfoliação mecânica, com repetitivos movimentos de “cola e descola” com a fita. Então é feita uma compressão na fita adesiva contra um suporte de dióxido de silício (SiO_2) (Figura 17 b) com a finalidade de que as camadas sejam transferidas para este suporte (Novoselov *et. al.*, 2004).

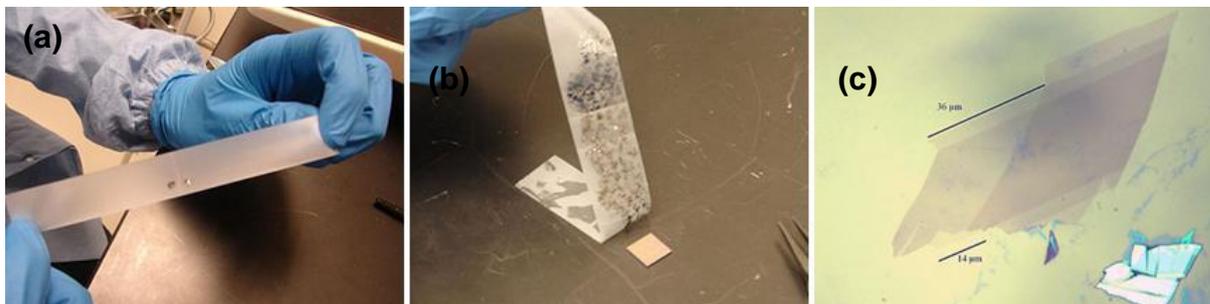


Figura 17 – Etapas de produção de grafeno por esfoliação mecânica do grafite: a) floco de grafite sobre a fita adesiva; b) fita adesiva após vários movimentos de “cola e descola” antes de ser posicionada sobre o suporte de SiO_2 ; c) imagem obtida por um microscópio óptico mostrando folhas de grafeno parcialmente isoladas (Silva, 2011).

Devido o SiO_2 alterar os padrões de difração da luz de modo a gerar uma imagem sob luz branca em tons de violeta-azul, torna-se necessário que a camada superficial de SiO_2 do suporte tenha 300 nm de espessura, para que o material seja opticamente visível. Pois, espessuras com apenas 5% de acréscimo (315 nm) logo modificam o padrão contraste da imagem e prejudicam a sua visualização (Figura 17) (Blake *et. al.*, 2007). Porém, mesmo tendo esta facilidade e simplicidade de obtenção de grafeno, a desvantagem deste método é a cola presente na fita adesiva que pode contaminar a amostra, inutilizando sua futura utilização e a produção em pequenas quantidades.

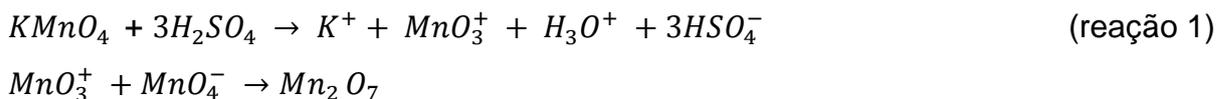
2.5.4 – Redução do óxido de grafite

Embora o material produzido tenha defeitos cristalinos, procedimentos químicos a partir da redução do óxido de grafite (OG) têm sido considerados como um dos mais propícios para produção de grafeno em larga escala (Srinivas *et al.*, 2010). As maneiras de fabricação de grafeno mencionadas produzem folhas de boa qualidade, com algum ou sem defeito, contudo têm restrições com relação à quantidade de material produzido e/ou com relação ao alto custo de produção. Os métodos de oxidação do grafite têm em comum o uso de ácidos e oxidantes fortes, como por exemplo, permanganato de potássio e ácido sulfúrico. Como o grafite possui defeitos pontuais em sua estrutura, estes agem como iniciadores do processo de oxidação, motivando uma estrutura de folhas de grafeno oxidadas e empacotadas (Allen *et al.*, 2010).

O primeiro a desenvolver um método para a produção de OG citado na literatura foi Brodie em 1859, onde foram usados reagentes como ácido nítrico concentrado (HNO_3) e clorato de potássio (KClO_3) para promover a oxidação do grafite. A descoberta de Brodie revelou que o material desenvolvido era formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, resultando no crescimento da massa inicial do grafite e que contínuos procedimentos oxidantes aumentavam a porcentagem de oxigênio, até um limite de quatro reações consecutivas. O novo material tinha composição determinada na proporção C:H:O de 61,04:1,85:37,11 ($\text{C}_{2,19}\text{H}_{0,80}\text{O}_{1,00}$). Observou também que o material podia ser disperso em água, mas não em meio ácido, levando-o a titular o material de “ácido gráfico”. Brodie percebeu também que aquecendo este material a temperatura de 220 °C, o material modificava sua composição para 80,13:0,58:19,29 ($\text{C}_{5,51}\text{H}_{0,48}\text{O}_{1,00}$). Ele propôs que esta nova forma de carbono deveria ser caracterizada por um termo que a diferenciasse de outros materiais e sugeriu o termo *graphon* (Dreyer *et al.*, 2010).

Publicado quase 40 anos depois, Staudenmaier (1898), lançou um método novo para a fabricação de OG, que acrescentava ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) na combinação oxidante sugerida por Brodie, mudando também a maneira como o KClO_3 era acrescentado à combinação (acrescentou em pequenas taxas e não de uma vez, como Brodie tinha feito). A simples mudança no processo resultou em um grau de oxidação parecido ao adquirido por Brodie (C:O~2:1), tornando a reação mais prática, possibilitando efetuar em uma única etapa (Dreyer *et al.*, 2010).

Depois de 60 anos do método sugerido por Staudenmaier, Hummers e Offeman (1958), desenvolveram um novo método, que usa H_2SO_4 concentrado, nitrato de sódio ($NaNO_3$) e permanganato de potássio ($KMnO_4$) ausente de água, conseguindo níveis de oxidação parecidos aos métodos descritos anteriormente. O $KMnO_4$ em meio intensamente ácido reage compondo o heptaóxido de dimanganês (Mn_2O_7), o qual tem capacidade de oxidação muito maior que o MnO_4^- (reação 1) (Dreyer *et al.*, 2010). Esse método é o mais citado e recente na literatura atual.



De acordo com Allen *et al.*, 2010, a distância interplanar das camadas de grafeno na estrutura do grafite é de 0,34 nm, só que devido a oxidação e/ou intercalação com outros materiais, esta distância pode aumentar para até 1 nm. Forças de Van der Waals agem entre os planos basais do grafite sustentando as folhas empacotadas são enfraquecidas, facilitando a sua posterior esfoliação. Por ser um material de caráter hidrofílico o OG pode ser disperso em água e conservado em suspensão, por causa da interação da água com os grupos funcionais oxigenados introduzidos na estrutura (Lee *et al.*, 2009).

Diversos cientistas investigaram a dispersão de OG em água e em diferentes solventes orgânicos depois de agitação mecânica ou sonificação por tempo determinado. Durante a dispersão, as camadas do OG podem ser conservadas em soluções coloidais aquosas individualmente dispersas em concentrações de até 3 $mg.ml^{-1}$, adquirindo tonalidade marrom-escuro. Outros solventes polares como etileno glicol, dimetilformamida (DMF), n-metil pirrolidona (NMP) e tetrahidrofurano (THF) em concentrações em torno de 0,5 $mg.mL^{-1}$ também podem ser utilizados para dispersar o OG. Pesquisas também sugerem que as mudanças químicas nas folhas do óxido de grafite com moléculas orgânicas promovem a formação de suspensões homogêneas em solventes orgânicos (Park e Ruoff, 2009).

O OG é constituído de carbonos sp^3 (tetraédrico) ligados a átomos de oxigênio, o que o faz ser um material isolante. A retirada desses grupos oxigenados causa sua redução e alteração de hibridização para carbono sp^2 (planar), permitindo que o material se torne semicondutor, aumentando sua condutividade elétrica em diversas ordens de grandeza. Além disso, o OG reduzido contém defeitos originados

pela oxidação e átomos residuais de oxigênio ligados a aproximadamente 20% dos átomos de carbono. A presença de carbono sp^3 obstrui o caminho dos portadores de carga para os carbonos sp^2 , os quais precisam dar saltos, não se mexendo balisticamente como no grafeno obtido por esfoliação mecânica, por exemplo. Conseqüentemente, a condutividade elétrica é reduzida, restringindo sua aplicação (Bagri *et. al.*, 2010).

Pode se realizar a redução do OG tanto pela ação de agentes redutores quanto por tratamentos térmicos. Variados agentes redutores são citados na literatura, como hidrazina hidratada (Kymakis *et. al.*, (2011), hidroquinona (Wang *et. al.*, 2008), entre outros. A redução do OG quando realizada em meio aquoso, as camadas se reempacotam irreversivelmente, tornando impossível uma posterior esfoliação e dispersão em água ou outros meios, como resinas poliméricas (Stankovich *et al.*, 2006b). Na redução por tratamentos térmicos, é necessário aquecer o OG em temperaturas de até 1050 °C usando taxas de aquecimentos maiores que 2000 °C.min⁻¹. O aquecimento breve promove a liberação rápida de gases provenientes dos grupos oxigenados que foram introduzidos na estrutura do OG durante a oxidação, causando sua expansão e esfoliação ver Figura 18 (Wu *et. al.*, 2009).

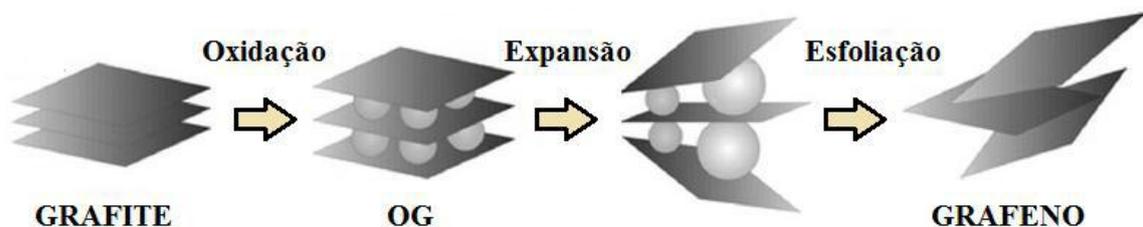


Figura 18 – Etapas para obtenção de grafeno por tratamento térmico do OG, que com o rápido aquecimento promove a expansão dos grupos oxigenados da estrutura do OG, causando sua esfoliação (Allen *et. al.*, 2010).

Nem todos os grupos funcionais podem ser eliminados com o rápido aquecimento, ou seja, esta eliminação dos grupos funcionais não é completa. A retirada de boa parte desses grupos funcionais irá reduzir o OG e transformá-lo em um material com propriedades totalmente diferentes. Esta expansão origina um pó escuro, o qual pode ser disperso em água e em solventes orgânicos e utilizado na fabricação de compósitos poliméricos. Os grupos funcionais ainda presentes no OG

favorecem a sua interação com a matriz quando usados como reforço em nanocompósitos (Schniepp *et. al.*, 2006).

A redução térmica produz um material com concentração de oxigênio muito similar ao reduzido com hidrazina (razão C/O de 10,3 obtido por análise elementar por combustão) e com condutividade elétrica variando de 1,0 a $2,3 \times 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ (Park e Ruoff, 2009). Estudos que envolvem recozimento térmico do OG reduzido têm produzido materiais com melhores condições sendo de grande importância encontrar uma técnica que possa restaurar completamente a estrutura de carbonos sp^2 do grafeno (Park e Ruoff, 2009). Bagri *et. al.*, 2010 simularam a possível estrutura do OG reduzido após tratamento térmico de recozimento na presença de hidrogênio e observou que a qualidade do OG reduzido melhorou significativamente e que a eficiência do processo de recozimento está relacionada tanto com a quantidade inicial de oxigênio presente no OG quanto com a temperatura e tempo de processo.

Nas Figuras 19, 20, 21 e 22 são apresentados os fluxogramas para o grafite sonificado, produção do óxido de grafite, redução química do óxido de grafite e expansão térmica do óxido de grafite. Para a produção dos fluxogramas foi utilizado como referência o trabalho realizado por Silva (2011).

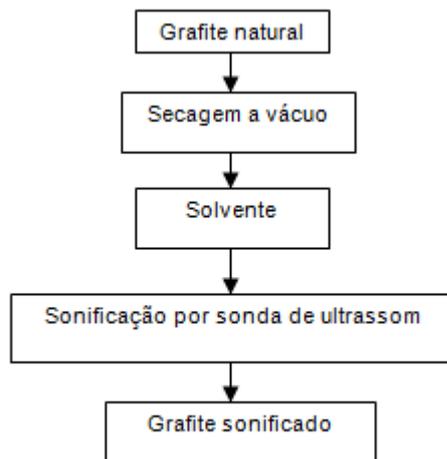


Figura 19 – Fluxograma do grafite sonificado (Silva, 2011).

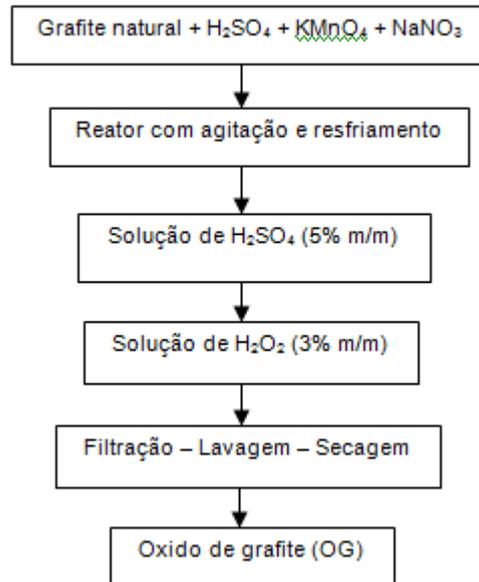


Figura 20 – Fluxograma produção do óxido de grafite (Silva, 2011).

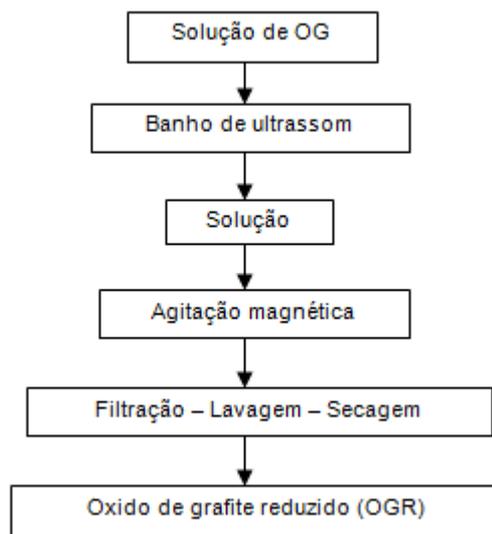


Figura 21 – Fluxograma redução química do óxido de grafite

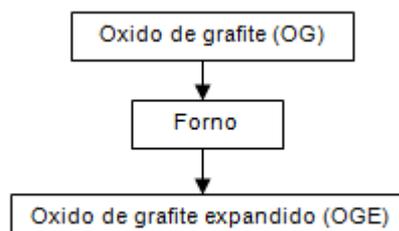


Figura 22 – Fluxograma expansão térmica do óxido de grafite

2.5.5 – Sol-Gel

O método Sol-Gel é dividido em dois tipos de deposição de filmes no substrato: o processo dip-coating e o processo spin-coating. O primeiro processo consiste na imersão e emersão do substrato na solução coloidal e em seguida é aquecido com a finalidade de promover a evaporação do solvente para a formação do filme. No segundo processo depois da preparação da solução coloidal, a mesma seja gotejada sobre o substrato com uma rotação de 2500 a 3000 RPM em tempos de 30 a 60 seg, em seguida os filmes são secos em forno para evaporação do solvente e retirada de resíduos orgânicos. A Figura 23 apresenta os sistemas de deposição por “dip-coating” e “spin-coating”.

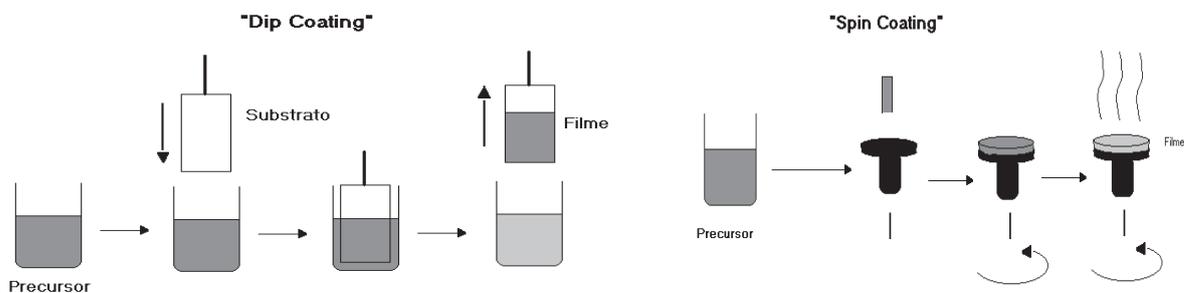


Figura 23 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating” e por “spin-coating” (Nassar, E. J. et. al., 2003).

Zhu e seus colaboradores 2009 realizaram estudos sobre filmes de OG transparentes condutores utilizando a técnica dip-coating. O óxido de grafeno foi sintetizado através do método Hummers, disperso em hidrazina e aplicado sobre um substrato.

A partir da análise por MEV observou-se que os filmes de OG reduzidos com 0,5 mg/ml em suspensão não recobriram totalmente o substrato e plaquetas individuais de OG reduzido com tamanho variando de algumas centenas de nanômetros a vários micrometros estavam ligadas entre si. Regiões onde há duas ou três plaquetas OG reduzidos sobrepostas também estão presentes. A partir da ampliação da imagem mostrada no detalhe da Figura 24a pode ser visto que a maioria dos contatos entre as folhas são interações de borda a borda, similar com o caso na interface líquido-líquido e montagem LB (Langmuir-Blodgett).

Em contraste, um filme contínuo e uniforme, foi obtido a partir de 1,5 mg/ml em suspensão como mostrado na Figura 24b . Na ampliação inserida na Figura 24 b, verificou-se que a superfície era irregular e com rugosidade.

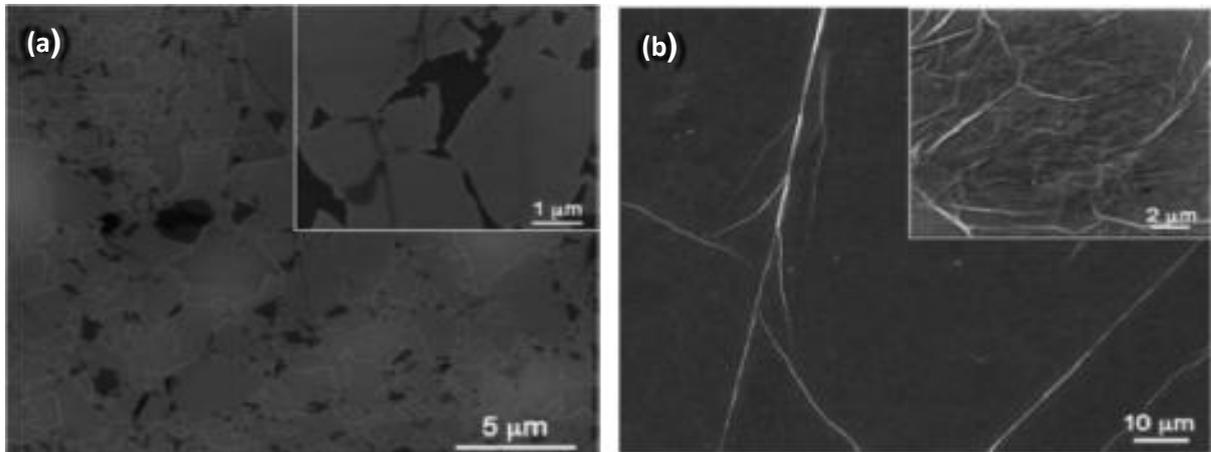


Figura 24 – Imagen de MEV dos filmes OG reduzidos, (a) filme com 0,5 mg/ml, (b) filme com 1,5 mg/ml (Zhu et. al., 2009).

2.5.6 – Spray-Pirólise

A técnica de deposição de filmes por spray-pirólise é uma variante dos processos CVD, que por meio de um spray incide uma solução aquosa (cloretos, acetatos, nitratos, etc), contendo cátions solúveis do composto de interesse, sobre um substrato pré-aquecido. O spray quando entra em contato com o substrato aquecido ocorre vaporização dos compostos voláteis e conseqüentemente decomposição térmica na superfície do substrato formando um filme fino (Ohring, M., 1991).

O sistema de deposição de spray-pirólise por gás pressurizado é um processo integrado, constituído das seguintes etapas: atomização do líquido em forma de gotas, viagem das gotas com a atomização do gás e deposição das gotas para a reforma tridimensional (Patil, B.B. et.al., 2007).

A Tabela 1 apresenta os principais parâmetros usados para deposição de filmes por meio da técnica spray-pirólise.

Tabela 1 – Parâmetros de deposição usados na obtenção de filmes por spray-pirólise (Viana, 2001).

Parâmetros	Unidades
Fluxo da solução	Φ_s (mL/min)
Temperatura do substrato	T_s (°C)
Distância entre o bico atomizador e o substrato	d (cm)
Tempo de deposição	t (min)
Pressão do gás de arraste	P_g (Kgf/cm ²)
Concentração da solução precursora	C (M)

Esta técnica, também se destaca por ser considerada simples e de baixo custo de energia, é empregada com bastante eficiência em relação às técnicas que empregam vácuo. Sua aplicação estende-se a nível industrial, onde é empregada para recobrir grandes áreas superficiais (Viana, C., 2001).

Na Figura 25 é apresentada uma ilustração simplificada desta técnica de deposição.

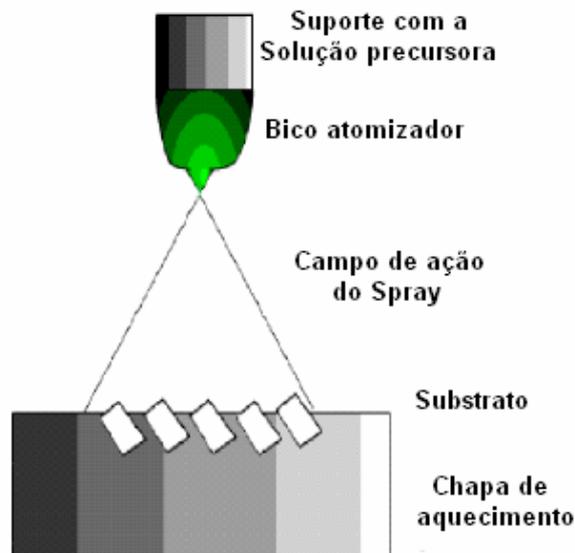


Figura 25 – Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise (Guimarães, V. F., 2009).

No capítulo 3 está todo o processo detalhado da utilização desse tipo de sistema de deposição.

Pham e seus colaboradores (2010) produziram em grande escala filmes transparentes de grafeno quimicamente convertido (GQC) usando o método de spray-pirólise. O óxido de grafeno foi sintetizado a partir do grafite através do método Hummers. O OG foi disperso em hidrazina e pulverizado sobre um substrato de quartzo previamente aquecido variando de 190 a 295 °C para investigar o efeito da temperatura sobre a redução da OG usando o sistema de spray e N₂ como gás transportador. A deposição por spray foi realizada controlando a válvula com o gás N₂ e a dispersão de OG em hidrazina foi atomizada em pequenas gotículas que foram transportadas em direção ao substrato pré-aquecido. Os solventes e o excesso de hidrazina foram evaporados enquanto OG foi depositado sobre o substrato criando um filme.

Os resultados obtidos por Pham e seus colaboradores (2010) demonstram que o filme condutor transparente de grafeno quimicamente convertido foi fabricado por um processo rápido, simples e de baixo custo, utilizando a deposição por spray do OG disperso em hidrazina. Através deste método foi possível produzir os filmes e também a redução do OG simultaneamente.

As imagens de AFM dos filmes de GQC revelaram que os tamanhos de folha de poucos microns foram aleatoriamente depositados e sobrepostos uns aos outros produzindo um filme fino contínuo, com longas e largas rugas ou dobras como apresentado na Figura 26 que é comparável com método dip-coating. Nota-se que as características de superfície dependem da temperatura de pré-aquecimento do substrato. Pequenos pontos brancos foram observados para os filmes depositados por spray-pirólise a baixas temperaturas como mostrado na Figura 26 a-c.

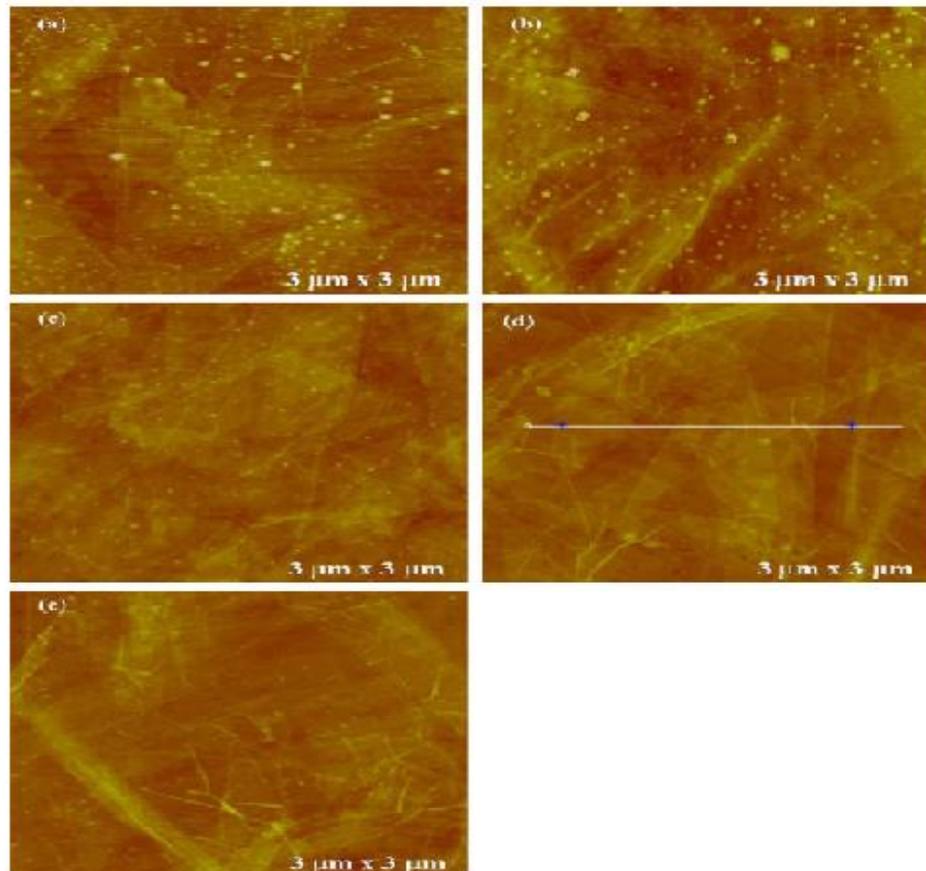


Figura 26 – Imagens de AFM dos filmes de GQC fabricados por spray de OG dispersos em hidrazina pré-aquecido a temperaturas diferentes: (a) 190 °C, (b) 210 °C, (c) 240 °C, (d) 270 °C, e (e) 295 °C (Pham et. al., 2010).

Os pontos brancos diminuíram em tamanho e número, com o aumento da temperatura de substrato e, eventualmente, desapareceram (Figura 26 d e e). Os autores sugeriram que os pequenos pontos brancos foram formados a partir de subprodutos gasosos durante a redução OG. Isto implica que a temperatura de pré-aquecimento ou temperatura do substrato afeta fortemente as características da superfície. Portanto, a temperatura de substrato deve ser otimizada para obter um filme uniforme do GQC disperso em hidrazina.

Esta revisão bibliográfica demonstrou a importância que vem sendo dada a pesquisa na área de filmes de grafeno. Além disto, a aplicação do método de deposição de filmes por spray-pirólise para a obtenção de filmes de grafeno é desafiadora e reforça a importância do tema desta dissertação.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 – Metodologia

Os filmes de grafeno foram depositados pela técnica de spray-pirólise em substratos de vidro. Os parâmetros de deposição como temperatura de substrato, tempo de deposição, fluxo e concentração da solução precursora foram definidos conforme as características requeridas dos filmes. Os ajustes dos parâmetros de deposição visaram principalmente à obtenção de filmes com boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura, transmitância (λ) e resistência de folha requerida para o bom desempenho como óxido condutor transparente.

O fluxograma da Figura 27 apresenta a sequência da metodologia utilizada para produzir os filmes de OG por spray-pirólise, bem como a metodologia empregada para realizar a caracterização estrutural, morfológica, elétrica e ótica dos filmes.

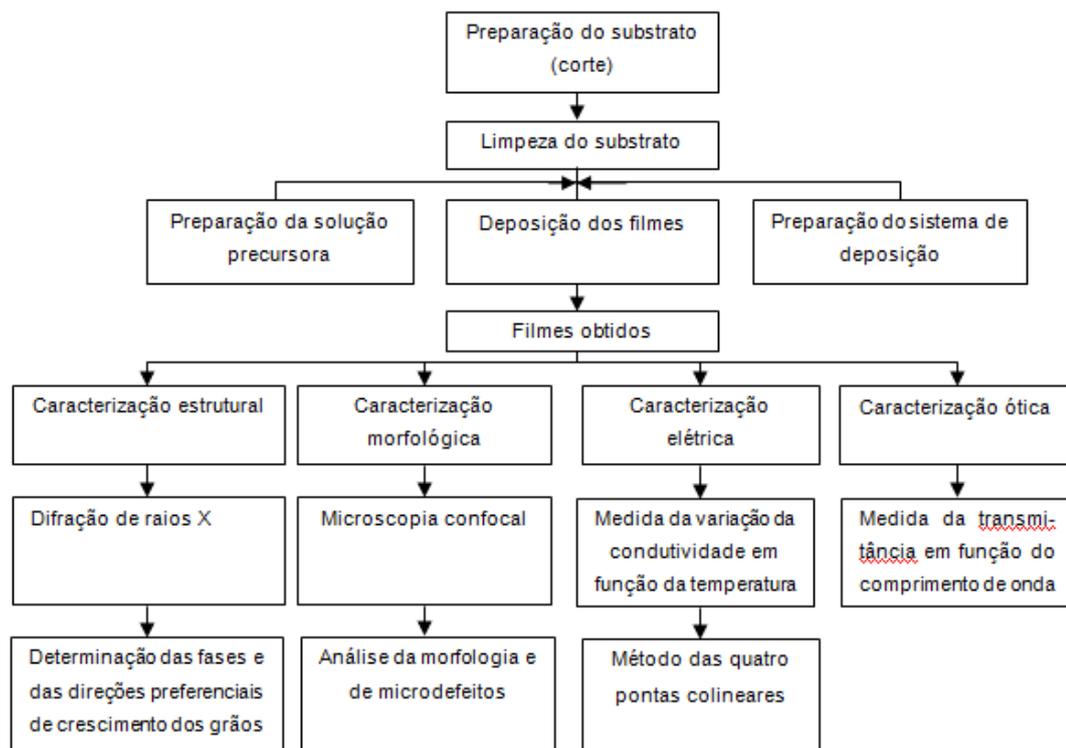


Figura 27 – Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de grafeno.

3.1.1 – Limpeza dos Substratos

Os substratos utilizados foram lâminas de vidro cuja espessura é de aproximadamente 1mm. As lâminas foram cortadas utilizando-se um diamante de corte, para definir a dimensão adequada dos substratos.

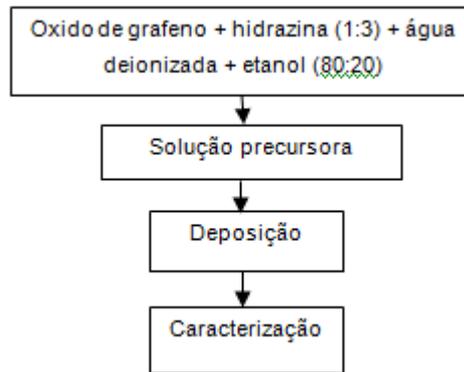
Para que fosse possível a deposição dos filmes sobre os substratos, é necessário que estes estivessem limpos. Desta forma, as etapas que foram cumpridas para limpeza dos substratos estão descritas abaixo:

- Lavagem das lâminas de vidro com água deionizada e detergente neutro;
- Em um recipiente apropriado, as lâminas foram submetidas à fervura em água deionizada por aproximadamente 30 minutos;
- Acabado o processo de fervura, as lâminas foram resfriadas e imersas em álcool etílico onde foram levadas ao aparelho de ultrassom por 15 minutos, e;
- A secagem das lâminas foi feita por sopro de ar comprimido filtrado.

3.1.2 – Preparação da solução precursora

Para a produção dos filmes foi utilizada uma solução de OG disperso em água. O produto foi fornecido pela UFMG, por meio da Professora/Pesquisadora Clascídia Aparecida Furtado, da Comissão Nacional de Energia Nuclear do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Serviço de Materiais e Combustível Nuclear.

No preparo da solução precursora foi utilizada a solução de OG que foi misturado com hidrazina hidratada (solução 24%) na proporção 1:3. Essa mistura foi diluída 150X com água deionizada e etanol, na proporção 80:20. Como referência para a escolha/preparação da solução precursora foi utilizada como base a pesquisa realizada por Pham e colaboradores (2010). No fluxograma é apresentada a sequência adotada na preparação desta solução.



3.1.3 – Deposição de filmes por spray-pirólise

O sistema de deposição por spray-pirólise é composto das seguintes partes:

Sistema de formação do spray:

- Reservatório para a solução precursora;
- Bico atomizador;
- Linhas de fluxo de solução;
- Linhas de fluxo de gás de arraste;
- Elementos controladores do fluxo de solução precursora e do gás de arraste.

Sistemas de aquecimento do substrato:

- Placa aquecedora;
- Controle de temperatura do substrato.

Sistema de exaustão de gases.

Para a realização da pesquisa e produção dos filmes de grafeno, foi utilizado o sistema de deposição por spray-pirólise, disponível na Oficina de Filmes LAMAV/CCT/UENF. A Figura 28 ilustra de forma esquemática os componentes do sistema de deposição e faz a descrição de cada componente a seguir:

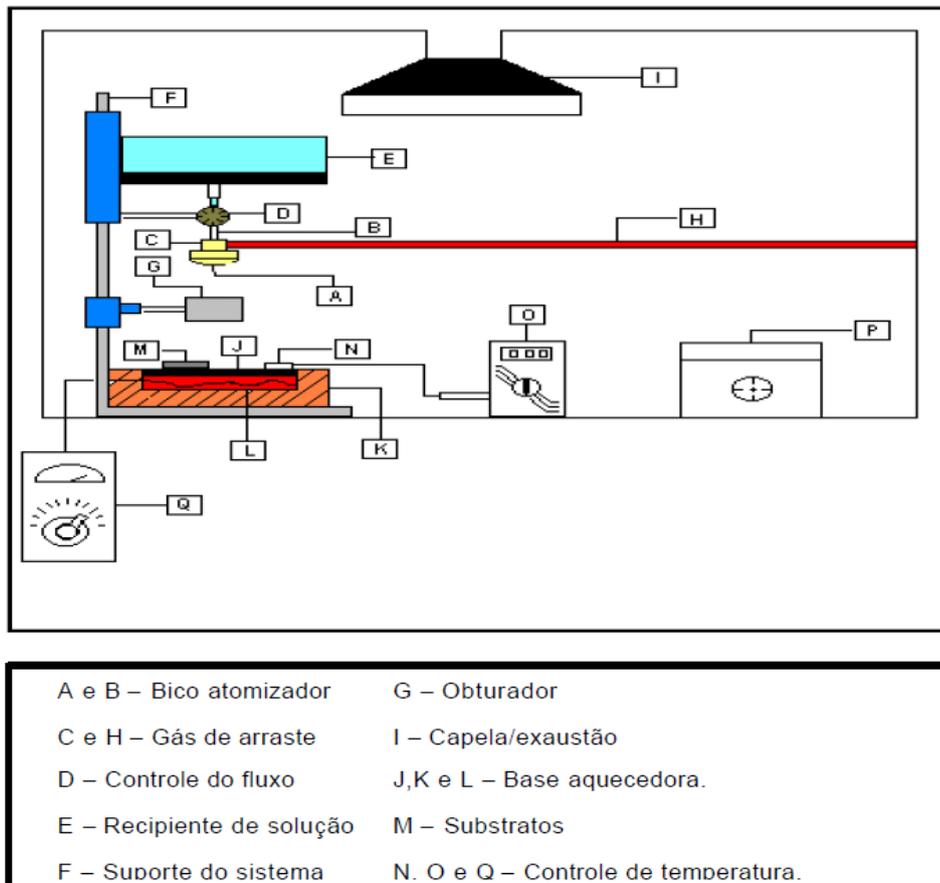


Figura 28 – Sistema de deposição por spray-pirólise disponível na oficina de filmes do LAMAV/CCT/UENF.

No recipiente (E) é colocada a solução química contendo os elementos de interesse. A válvula (D) controla o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (A) por meio de uma entrada superior (B). Na sua outra entrada (C), o bico atomizador recebe o fluxo de gás de arraste, proveniente de uma linha de ar comprimido (H) obtido por meio de um compressor que possui um filtro de ar e é isento de lubrificação.

Após sair pela extremidade do bico atomizador, o fluxo da solução recebe o impacto de um fluxo de ar em alta velocidade. A partir de então, forma-se um spray de forma cônica, composto por gotículas extremamente pequenas de solução que incide verticalmente sobre um substrato (M) aquecido sobre uma base aquecedora (J).

Para aquecer e controlar a temperatura do substrato dispõe-se de um aquecedor especialmente projetado. Ele é formado de uma base de aço inoxidável que é aquecida por um resistor (L) de 1000 W de potência.

O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de alumínio. Para que sejam evitados choques térmicos é feito um pré-aquecimento do substrato sobre a base aquecedora (P). E movendo-se o conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F) é possível controlar a distancia entre o bico atomizador e o substrato.

Posicionando-se adequadamente o obturador (G) pode ser controlada a liberação ou interrupção do spray para o substrato. Por um termopar (N) do tipo Cromel-Alumel, ligado a um milivoltímetro digital (O) é feita a leitura da temperatura.

No interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão (I) ocorre todo o processo de deposição de filmes finos.

Na Tabela 2 estão apresentados os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de OG. Quanto à referência para a escolha da solução precursora foi empregada como apoio à pesquisa realizada por Pham e colaboradores (2010).

Tabela 2 – Parâmetros para a deposição dos filmes de grafeno por Spray-Pirólise (Guimarães, 2009).

Parâmetros	Valores
Distância bico atomizador e substrato	30 cm
Fluxo da solução	1,0 – 2,0 mL/min
Concentração da solução	5 mg/ml
Pressão do gás de arraste	1,5 kgf/cm ²
Tempo de deposição	10 – 20 min
Temperatura do substrato	250 – 400 °C

3.2 – Caracterização dos filmes

3.2.1 – Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi feita por meio da técnica de difração de raios X no qual é empregado o método de pó, onde a radiação incidente é monocromática e

o ângulo de incidência é variável. Com isso, pode-se identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de grafeno, bem como a orientação preferencial do crescimento dos grãos quando da utilização de diferentes parâmetros de deposição como tempo de deposição, por exemplo.

O difratômetro de raios X (DRX), de marca SHIMADZU XRD-7000, que se encontra disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF, foi utilizado para a caracterização estrutural dos filmes de OG. Os parâmetros utilizados na análise de filmes de grafeno por DRX foram:

- Faixa de varredura: 10 – 120°,
- Velocidade de varredura: 2,0 (graus/min),
- Passo: 0,02 graus, e
- Tempo de contagem: 2,0 seg.

3.2.2 – Caracterização morfológica

A caracterização morfológica baseia-se na análise topográfica dos filmes de grafeno depositados sobre os substratos de vidro. Esta análise foi feita em um Microscópio Confocal, modelo OLS4000 da Olympus, disponível no LAMAV/CCT/UENF para determinar possíveis trincas e heterogeneidades dos filmes causados durante o processo de deposição e/ou tratamento térmico. A espessura dos filmes foi determinada através da análise da secção transversal dos filmes de grafeno.

3.2.3 – Caracterização elétrica

A caracterização elétrica dos filmes de grafeno foi feita por meio da análise da variação da condutividade elétrica em função da variação da temperatura.

A resistividade elétrica dos filmes é feita de modo indireto, a partir da determinação da resistência elétrica (R) e espessura do material, conforme a expressão a seguir, que relaciona a seção do formato do material e da medida na superfície do filme:

$$R = \frac{\rho.L}{d.b} \quad (\text{equação 1})$$

Onde R é a resistência elétrica, ρ é a resistividade elétrica, L é o comprimento, e d é a espessura e b é a largura.

Considerando que $L = b$, ou seja, de que o comprimento é igual à espessura do filme, R passa a ser chamada de resistência da folha (R_{sh}), então a equação toma a forma:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d} \quad (\text{equação 2})$$

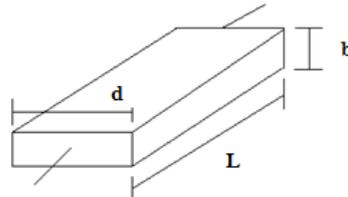


Figura 29 – Dimensões características de um filme fino.

Sendo assim, se a espessura do filme é conhecida, a resistividade pode ser obtida pela expressão:

$$\rho = d \cdot R_{sh} (\Omega \cdot cm) \quad (\text{equação 3})$$

O método usado para medição da resistividade dos filmes foi o método de sonda de quatro pontas, por ser útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, geralmente montados em um suporte com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras, como mostrado na Figura 30.

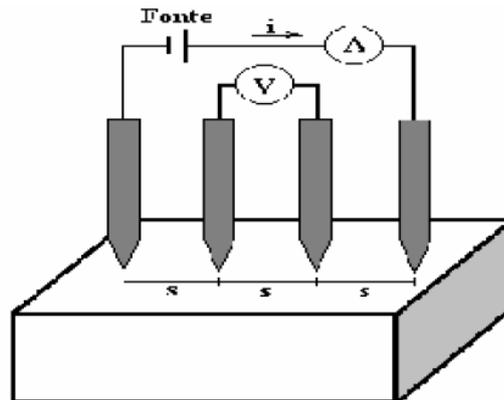


Figura 30 – Figura esquemática para medir a resistividade por meio do método quatro pontas. A letra “S” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida (Giroto, E.M., 2003).

As medidas de variação da condutividade elétrica dos filmes foram realizadas inicialmente por meio da montagem de um circuito elétrico de medida, utilizando-se um ohmímetro, um termopar tipo K, fios de cobre, um multímetro em cada escala de temperatura, uma chapa aquecedora e cola de prata.

Para a execução das medidas, a amostra é colocada sobre a chapa aquecedora, cuja temperatura é controlada por meio de uma fonte AC, com uso de um termopar e um multímetro. A amostra é então conectada ao circuito de medida por meio de dois contatos ôhmicos coplanares, que são estabelecidos por meio dos fios de cobre aderidos ao filme pela cola de prata.

As medidas de resistência elétrica (R) são realizadas em intervalos decrescentes de 25 °C partindo-se da temperatura inicial de 600 °C até aproximadamente a temperatura de 175 °C. Os valores obtidos são transferidos para uma planilha onde com auxílio do software de tratamento de dados (OriginPro 8) são constituídas as curvas de condutividade com o inverso da temperatura. A partir de então, é possível determinar a energia de ativação (coeficiente angular da reta) e o coeficiente linear da reta.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/KT) \quad (\text{equação 4})$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (\Delta E/K) \times (1/T) \quad (\text{equação 5})$$

3.2.4 – Caracterização ótica

Um espectrômetro é um sistema que gera e provoca a dispersão de um sinal ótico que incide na amostra. O sinal transmitido pela amostra para certo comprimento de onda da luz incidente é então detectado. Um fotômetro mede a intensidade da luz transmitida em função do comprimento de onda de excitação. O conjunto de espectrômetro e fotômetro (espectrofotômetro) pode gerar um sinal que é a razão entre a radiação transmitida por um material, tomado como referencia, e a radiação transmitida pela amostra analisada em certo comprimento de onda.

Na operação do equipamento, foi usada a faixa de comprimento de onda de excitação de 200 a 1000 nm, com passo de 1 nm. O material de referência neste trabalho foi o substrato de vidro limpo e sem filme.

A caracterização ótica para os filmes de grafeno foi feita por meio do espectrofotômetro de feixe duplo modelo SHIMADZU UV-VIS 1800, com comprimento de onda entre 200 – 1000 nm, disponível no anexo CCT/UENF, no qual se baseia na avaliação da transmitância ótica dos filmes em função do comprimento de onda (λ) da radiação incidente (luz).

3.2.5 – Figura de mérito

Devido à necessidade de otimização das propriedades elétricas e óticas do material em análise é comum o uso de figura de mérito em condutores transparentes. Considerando a resistência de folha e os valores de transmitância ótica para o ponto intermediário de comprimento de onda para a região do espectro visível (550 nm), pode-se utilizar a figura de mérito mais empregada na literatura:

$$F_{tc} = \frac{1}{\alpha\rho} \quad \text{(equação 6)}$$

Como a resistência de folha do filme pode ser definida como: $R_{sh} = \frac{\rho}{e}$ e a transmitância ótica como $T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha e)$, onde ρ é a resistividade, e a espessura, $\frac{I}{I_0}$ a taxa de radiação que consegue atravessar o filme, e α o coeficiente de absorção.

Resolvendo algebricamente as definidas equações, temos a equivalência entre as figuras de mérito:

$$F_{tc} = \frac{1}{\alpha\rho} = \frac{1}{-R_{sh} \cdot \ln T} \quad (\text{equação 7})$$

onde no atual trabalho será empregada para comparação entre os filmes depositados e alguns valores encontrados na literatura (Eigler, 2001).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados e discutidos ordenadamente, apresentando-os em função dos parâmetros utilizados/modificados como temperatura de substrato, tempo de deposição e fluxo da solução precursora para a deposição dos filmes de grafeno. Os filmes foram caracterizados e os resultados estão apresentados nos próximos subitens.

4.1 – Caracterização estrutural por difração de raios X

Os difratogramas de raios X para os filmes de grafeno depositados na temperatura de 250 e 300 °C, fluxo 2 mL/min. e tempo de deposição 20 minutos, estão apresentados na Figura 31, respectivamente.

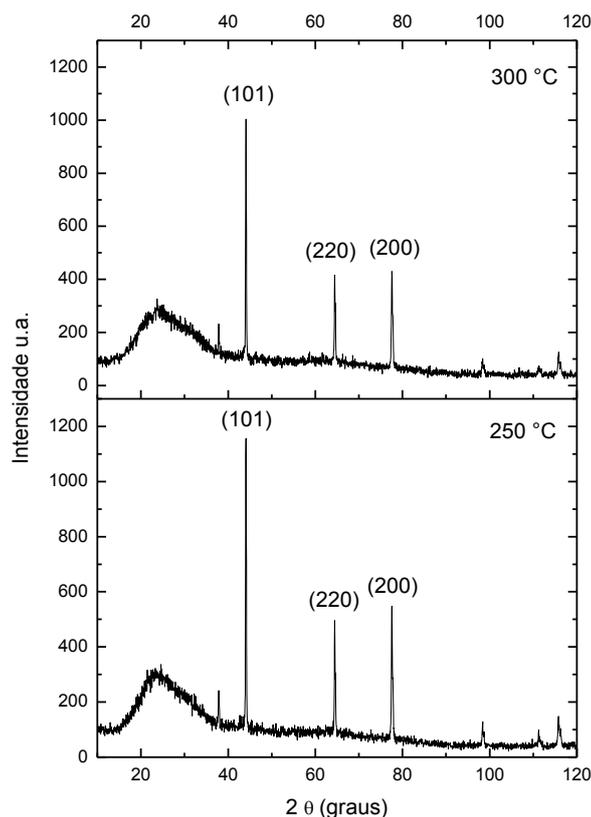


Figura 31 – Difratogramas de raios X de filmes de grafeno depositados a 250 e 300 °C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min.

Pode-se observar, por meio da Figura 31, que o pico de maior intensidade indexado com orientação preferencial foi o (101) referente ao carbono hexagonal

com estrutura de diamante. Além do pico do carbono, os outros picos presentes possivelmente são do carbeto de silício, provavelmente proveniente do filme e do substrato. A presença do silício pode estar relacionada à profundidade de penetração dos raios X, onde a energia detectada correspondente à presença do mesmo no substrato.

A fase do carbono foi verificada através do arquivo JCDPS #79-1469 que se encontra no anexo I. Os picos pertencentes ao carbeto de silício utilizado como substrato estão no arquivo JCDPS #49-1623 no anexo II, fato que pode ser explicado pela pequena espessura do filme, evidenciando no difratograma os picos pertencentes ao substrato. No anexo III encontra-se o difratograma do filme e dos padrões JCDPS utilizados na identificação dos picos. A orientação preferencial dos filmes não foi alterada pela temperatura de deposição.

Pode-se observar também por meio da Figura 31 que, inicialmente, a intensidade dos picos apresentados pelos difratogramas diminui com o aumento da temperatura de deposição dos filmes. Isso provavelmente ocorre devido a uma diminuição na espessura dos mesmos, devido ao fato de que na amostra depositada em uma temperatura menor a quantidade de solução que incide sobre o substrato é maior.

4.1.1 – Análise do tamanho de cristalitos

Foram realizados cálculos do tamanho de cristalito para os picos de maior intensidade dos filmes de grafeno, depositados na temperatura de 250 e 300 °C com fluxo de deposição da solução precursora de 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos. Os valores encontrados para o tamanho de cristalito foi de 39,8 nm para filmes depositados durante 20 minutos a 250 °C e de 40,5 nm para filmes depositados a 300 °C no mesmo tempo. O cálculo do tamanho do cristalito foi feito a partir da largura de pico a meia altura do pico de maior intensidade (B_{hkl}). Pode-se observar nos difratogramas que o pico com maior intensidade encontra-se aproximadamente em 44,1°. Através do software Origin 8.0, foram achados o B_{hkl} ou (FWHM) e o ângulo de difração de Bragg (θ) por meio do traçado de gaussianas as quais podem ser observadas na Figura 32.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se que o tamanho de cristalito dos filmes praticamente não variou, verificando que a temperatura de deposição não afetou significadamente a estrutura do filme.

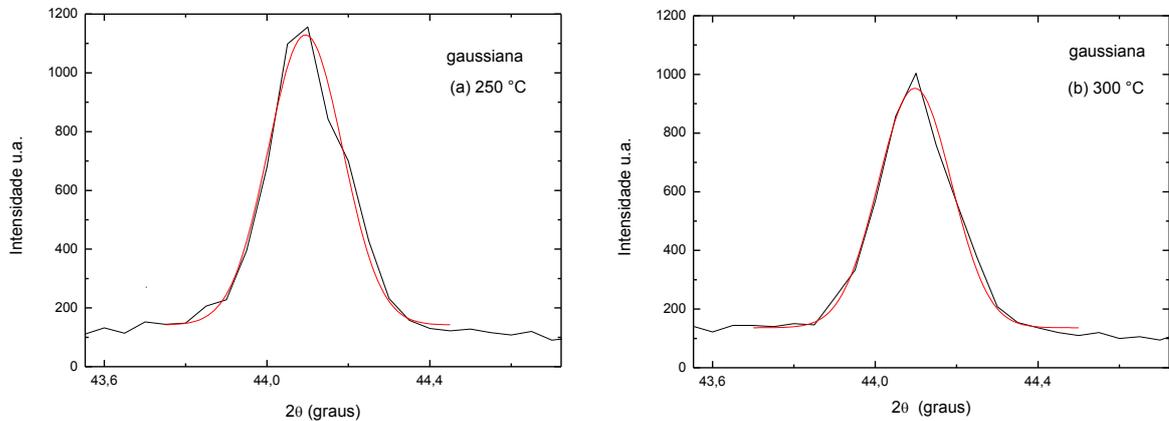


Figura 32 – Curvas gaussianas traçadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X dos filmes de grafeno depositados a 250 e 300 °C, fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos.

O tamanho dos cristalitos D_{hkl} dos filmes foi calculado a partir da fórmula de Sherrer:

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{equação 8})$$

Onde k é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5406), B_{hkl} é a largura de pico a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior altura.

4.2 – Caracterização morfológica por microscopia confocal

A caracterização morfológica foi realizada para verificar os aspectos gerais da superfície dos filmes de grafeno. Para todos os filmes analisados por microscopia confocal em 3D foram empregados aumentos de 216 e 1075X e para as imagens de topo foram 216, 1075, 4059 e 10682X.

A distância bico atomizador e substrato foi de 30 cm e concentração da solução de OG de 5 mg/ml foram mantidas para todos as amostras, assim como a

RESULTADOS E DISCUSSÃO

solução precursora utilizada que está relatada no capítulo 3 deste trabalho na metodologia. As micrografias 3D e de topo dos filmes de grafeno depositados pela técnica spray-pirólise a temperatura de 250 e 300 °C, fluxo da solução 2 mL/min. e tempo de deposição 20 minutos, estão apresentados nas Figuras 33-36, respectivamente. As imagens de microscopia confocal revelam que é possível produzir filmes contínuos e sem trincas, de forma compatível com o método dip-coating usado por Cuong e seus colaboradores (2010) para investigar filmes de grafeno.

As análises da morfologia dos filmes por microscopia confocal revelaram que de um modo geral as amostras apresentam-se sem trincas em toda a superfície. Observa-se também que toda a superfície possui um aspecto regular indicando homogeneidade das amostras. Já os pontos mais escuros, podem estar relacionados às partículas de óxido não dissolvidas totalmente. A densidade destas partículas salinas diminui com a elevação da temperatura de deposição.

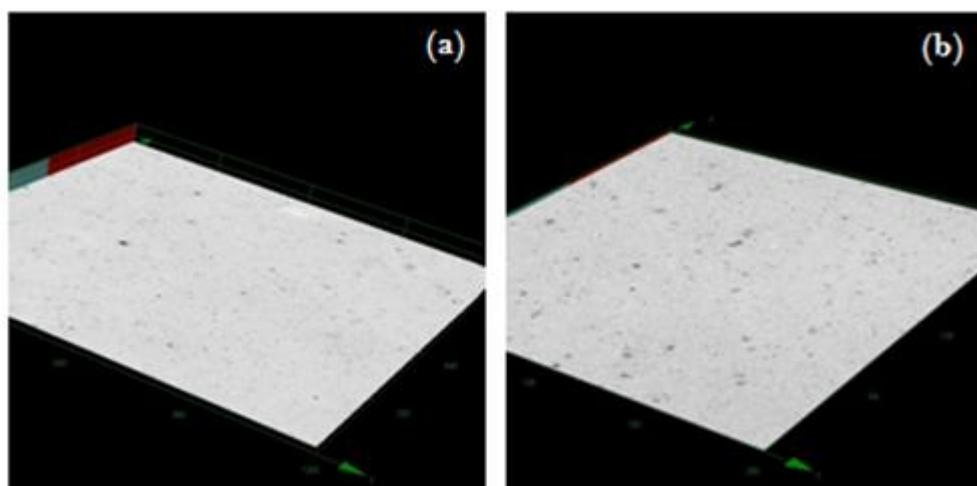


Figura 33 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.

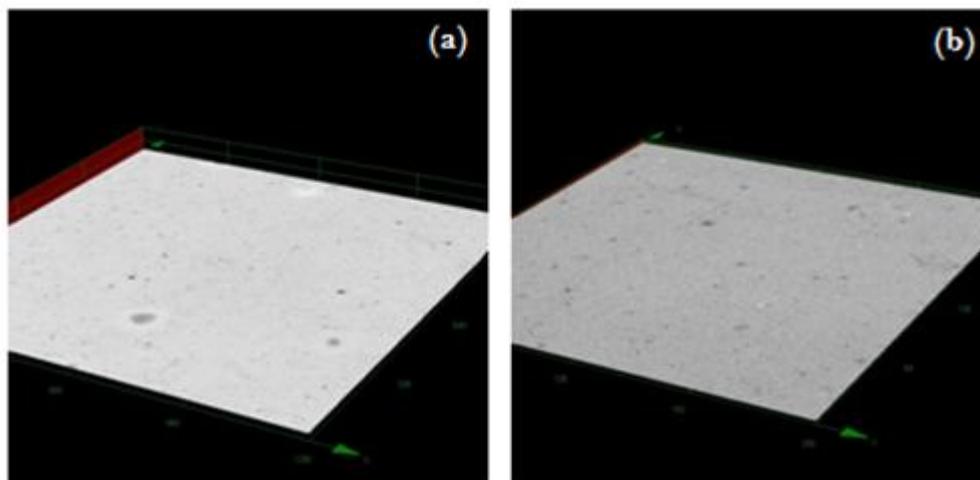


Figura 34 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.

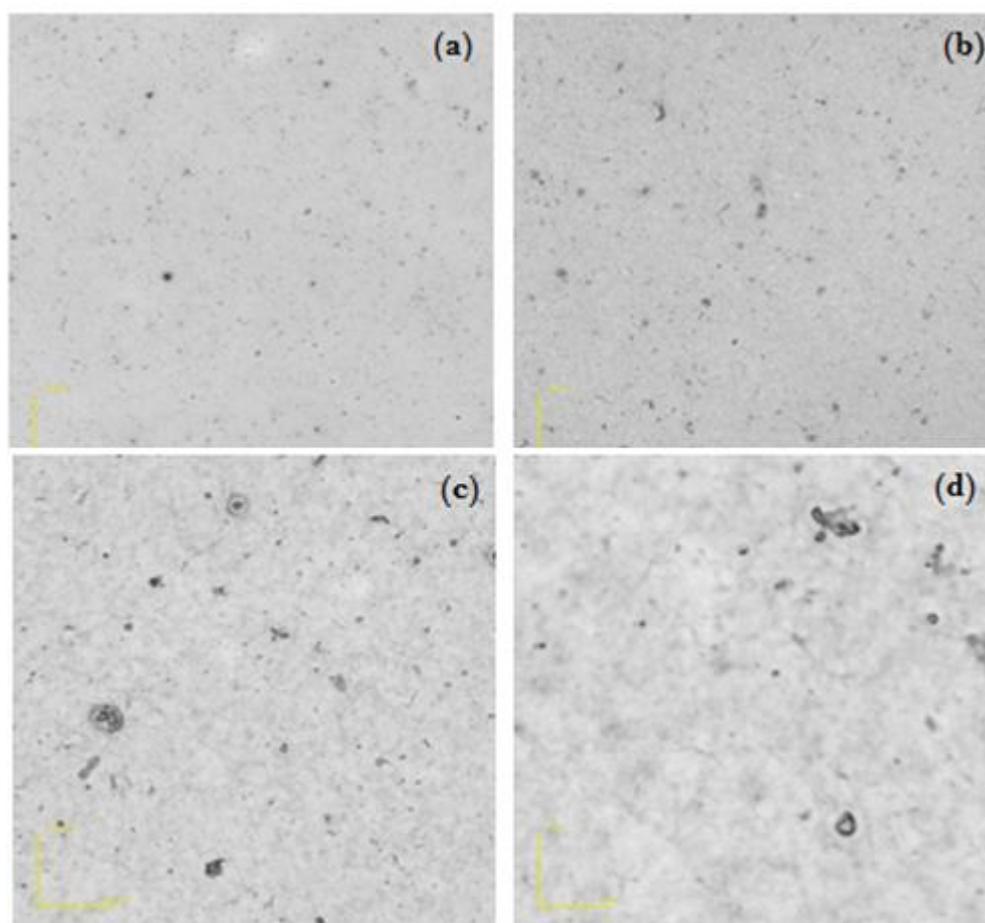


Figura 35 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

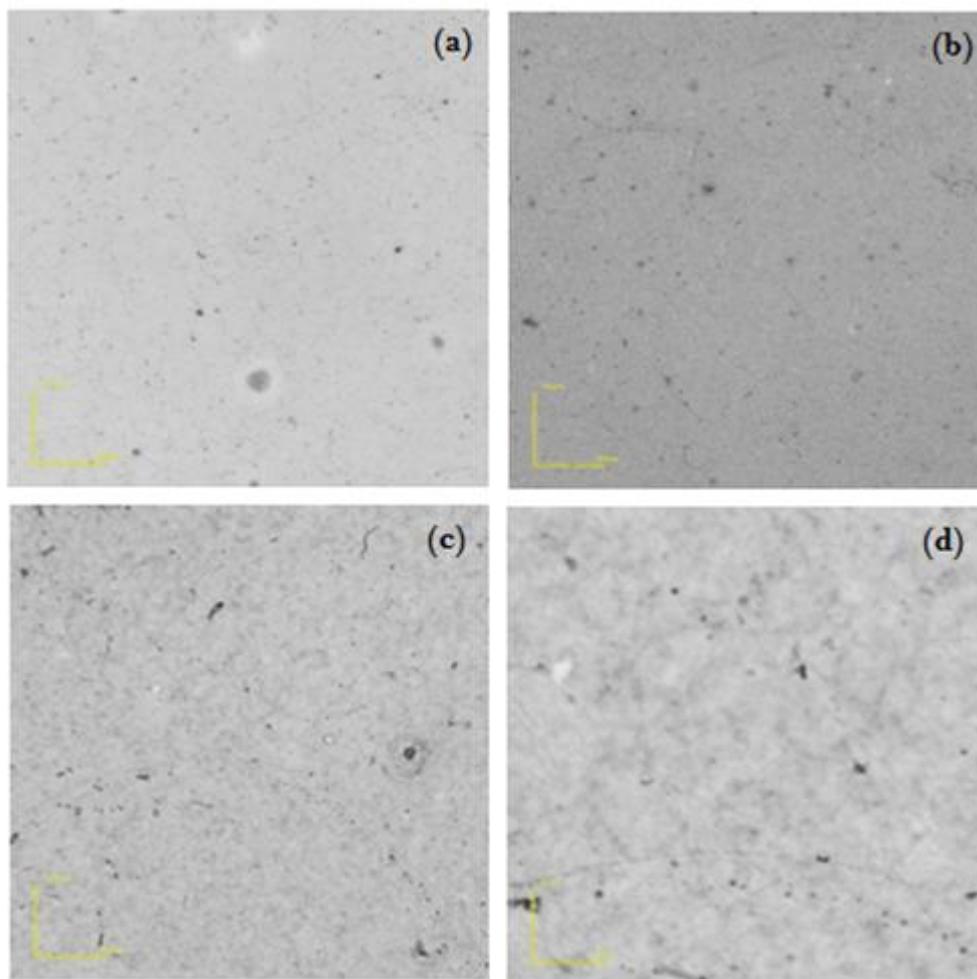


Figura 36 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

As microscopias das Figuras 37-44 referentes às amostras depositadas a 250, 300, 350 e 400 °C, tempo de deposição 10 minutos e fluxo da solução precursora 2 mL/min, respectivamente, indicam que o aumento da temperatura e diminuição do tempo de deposição melhora o aspecto das amostras e parece influenciar positivamente a uniformidade da superfície das mesmas. A análise isolada das micrografias 3D e de topo destas amostras revela, portanto que, para serem obtidos filmes de grafeno depositados por spray-pirólise com superfície regular e homogeneidade das amostras são necessários maiores temperaturas de substrato e menor tempo de deposição.

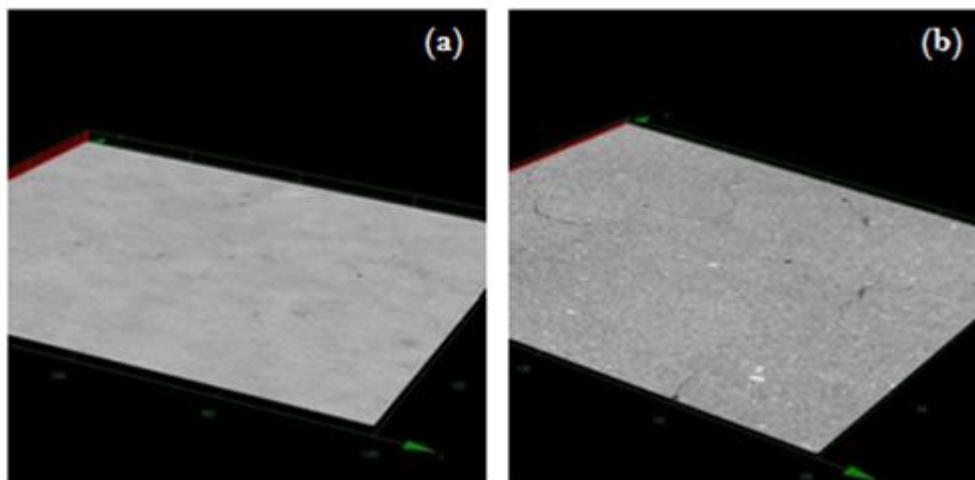


Figura 37 - Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.

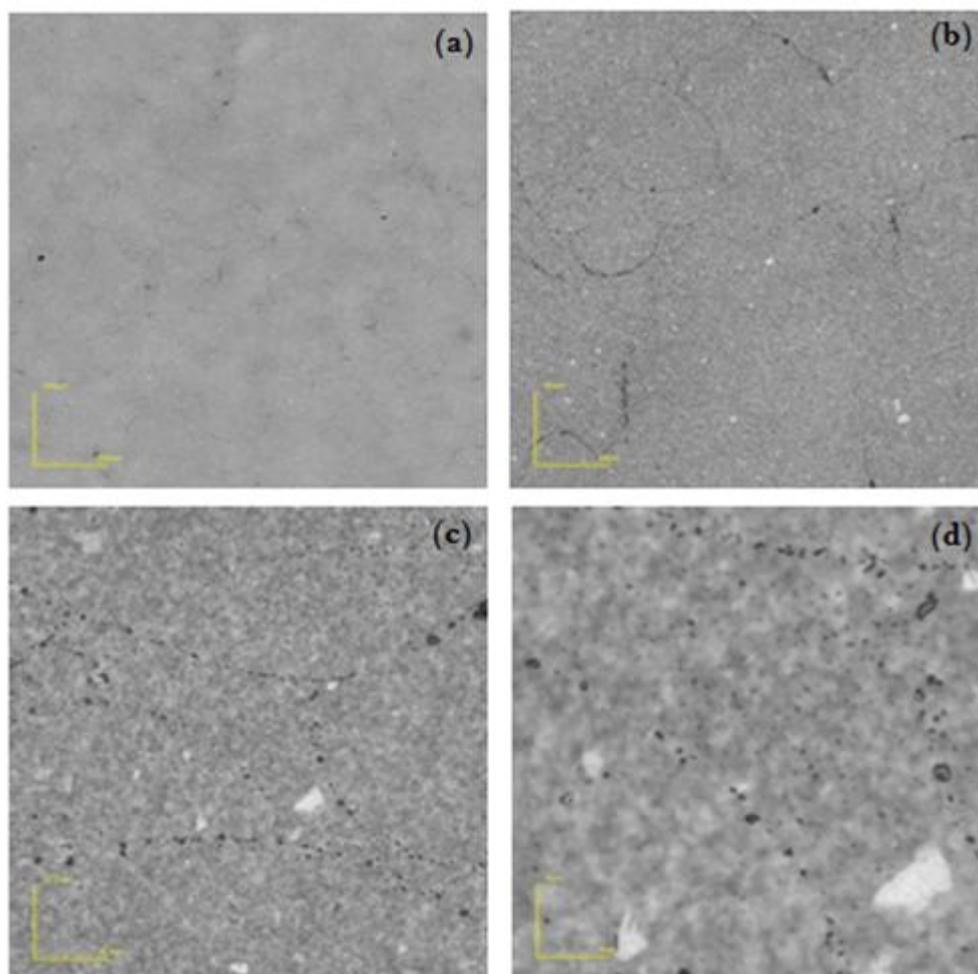


Figura 38 - Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

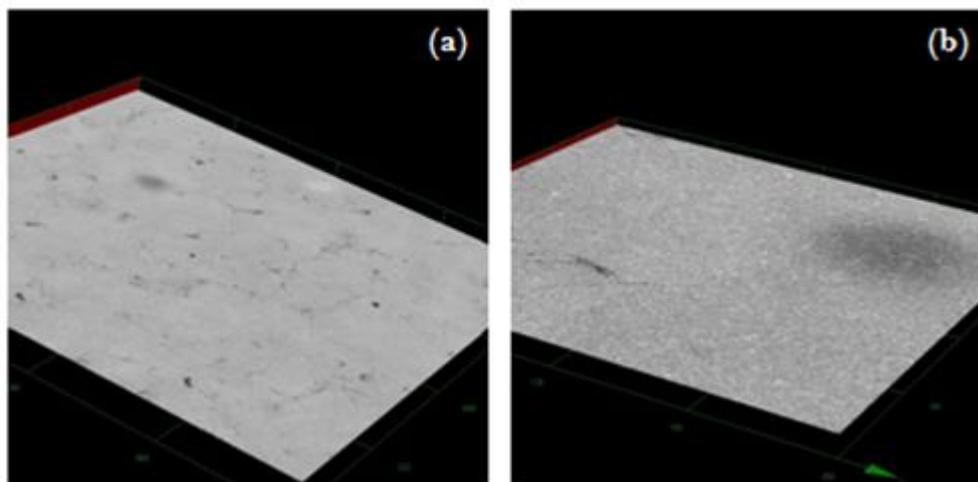


Figura 39 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.

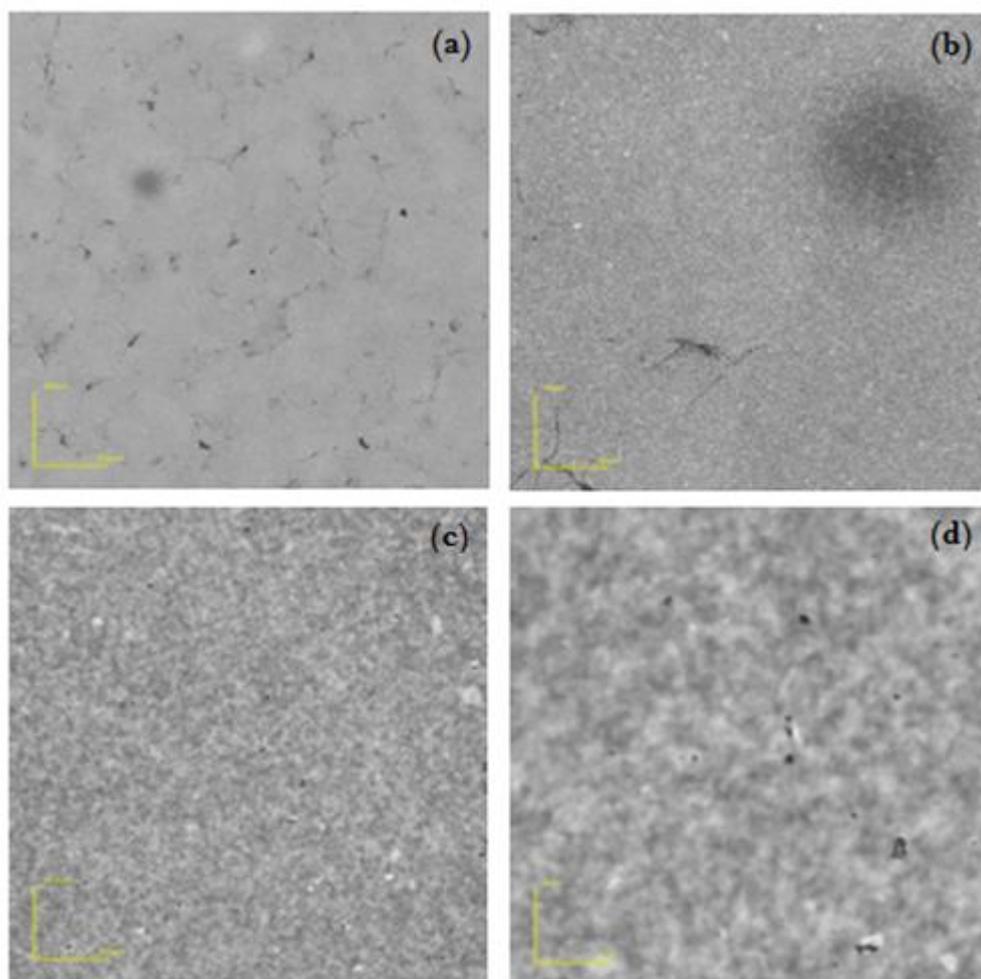


Figura 40 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

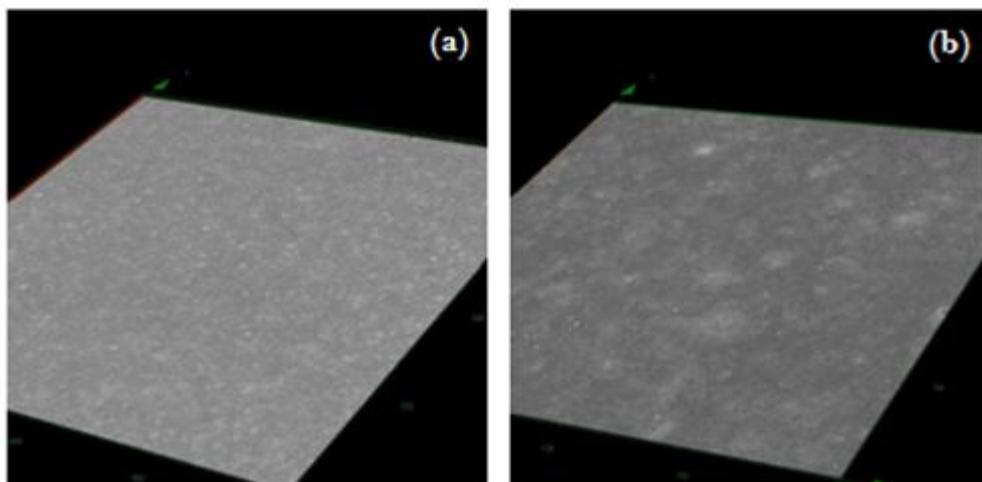


Figura 41 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 350 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.

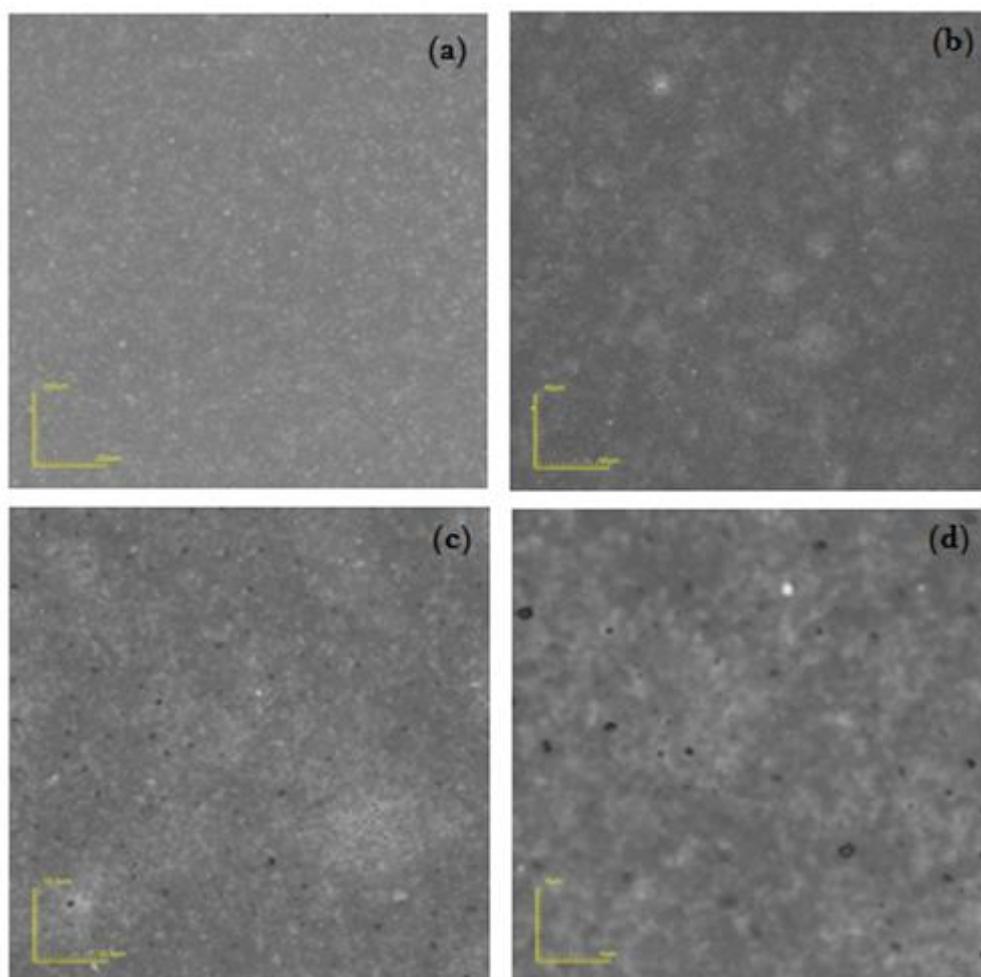


Figura 42 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 350 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

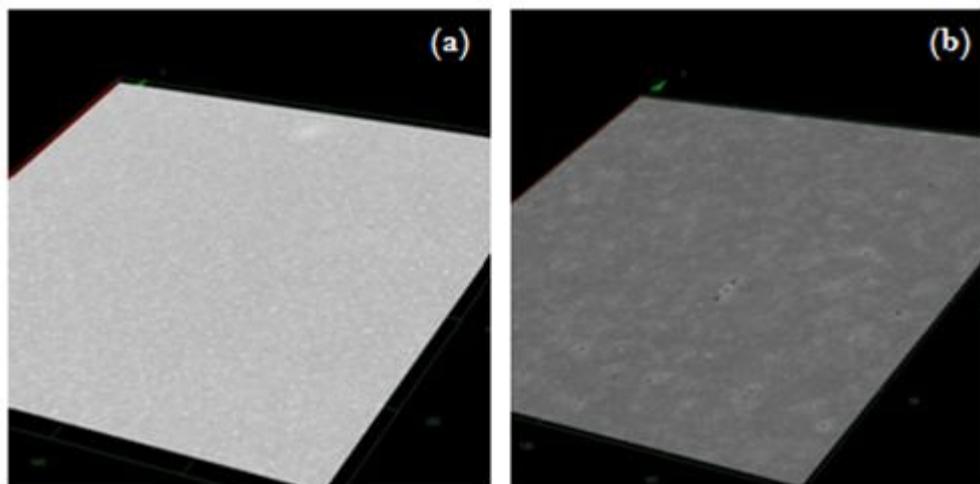


Figura 43 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X e (b) 1075X, respectivamente.

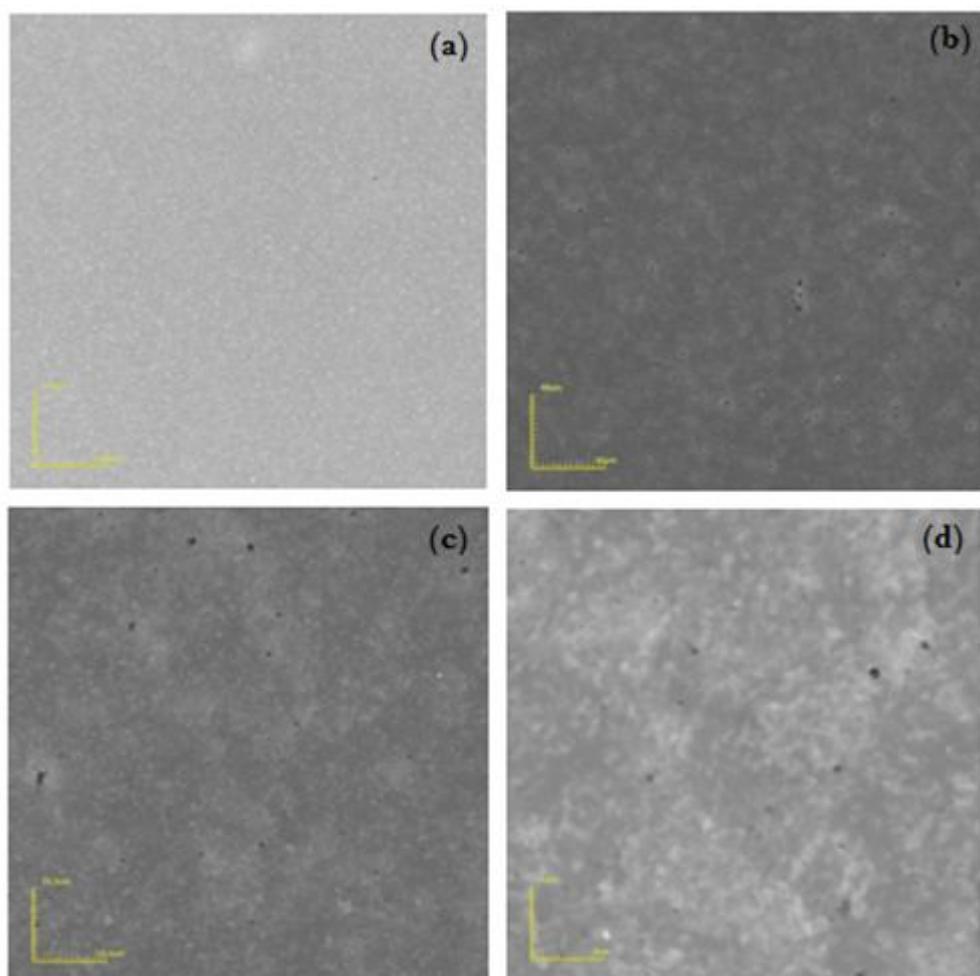


Figura 44 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das Figuras 45-52 pode ser observada a morfologia das amostras com aspecto menos rugoso e sem trincas na superfície dos filmes de grafeno, tal característica acredita-se está relacionada à diminuição do fluxo da solução. Para estas amostras foram mantidos tempo de deposição 10 minutos, temperaturas de substrato 250, 300, 350 e 400 °C e fluxo da solução precursora 1 mL/min. Verifica-se também que a morfologia apresenta aspecto liso e mais uniforme para a temperatura de deposição a 400 °C devido ao aumento da decomposição térmica das gotículas da solução precursora.

Os filmes apresentam ainda pequenos pontos escuros espalhados uniformemente pela superfície das amostras que são observados em todas as amostras e que podem ser atribuídos a incompleta decomposição da solução. Também são observados pequenos pontos brancos na superfície dos filmes depositados por spray-pirólise. Deve-se resaltar, que característica semelhante foi relatada por Pham e seus colaboradores (2010), associando que estes pequenos pontos brancos são formados a partir de subprodutos gasosos durante a redução do OG. As micrografias indicam que filmes de grafeno depositados em temperaturas mais elevadas apresentam menos pontos brancos, ou seja, a temperatura de substrato influencia o aspecto da morfologia das superfícies dos filmes, fato também relatado por Pham e seus colaboradores (2010).

Em geral todas as micrografias de superfície das amostras apresentam-se sem trincas e com aspectos regulares, porém o aumento da temperatura de deposição proporciona a obtenção de filmes mais homogêneos.

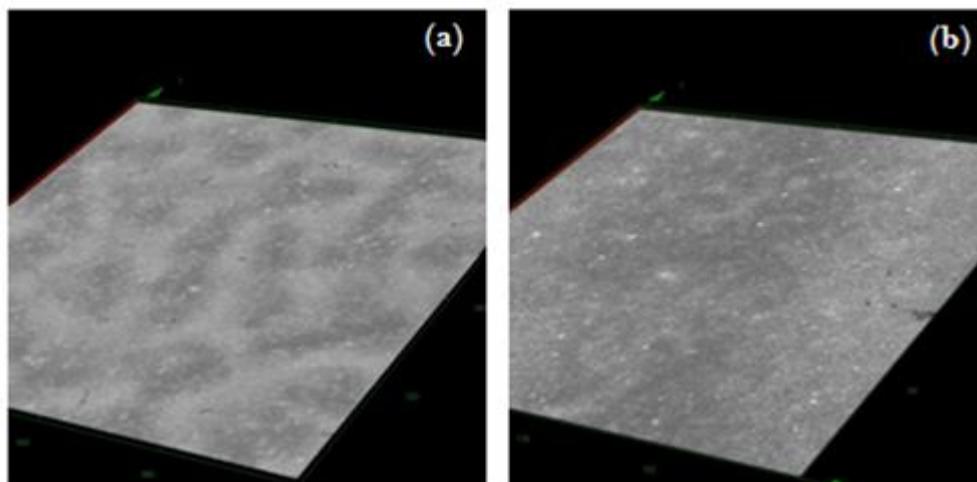


Figura 45 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de 216X e 1075X, respectivamente.

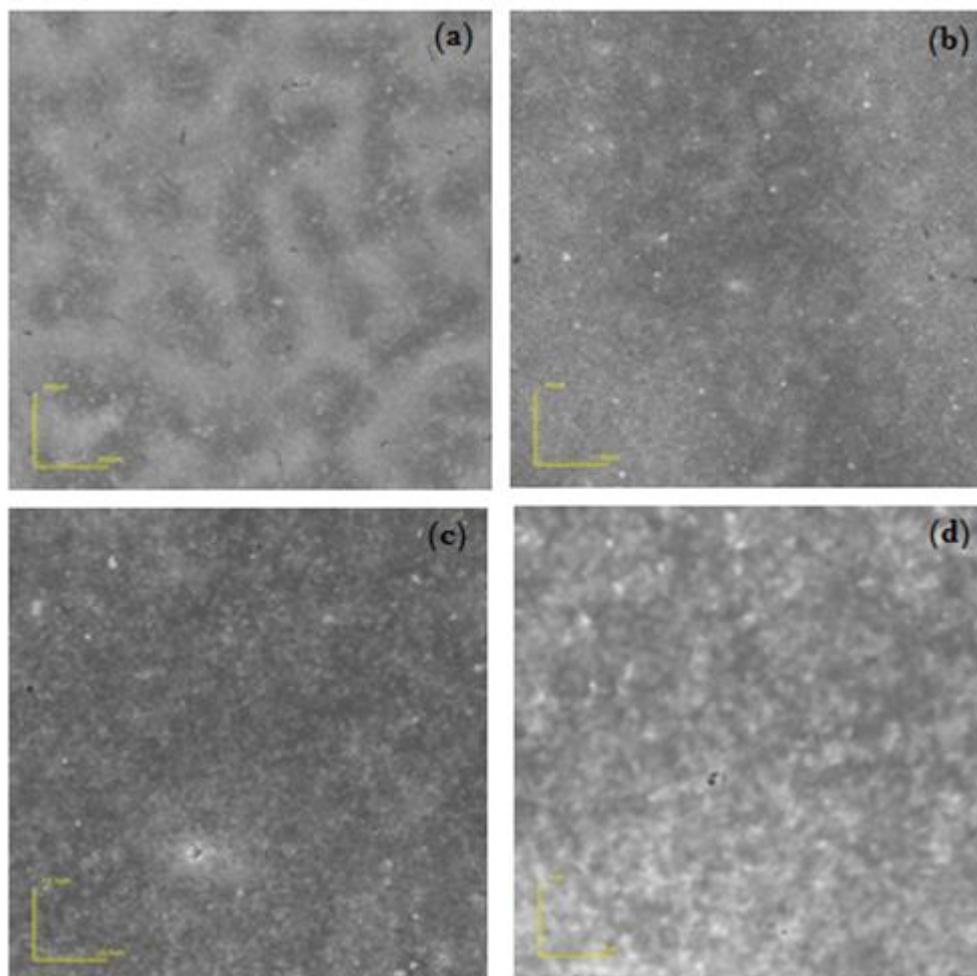


Figura 46 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 250 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

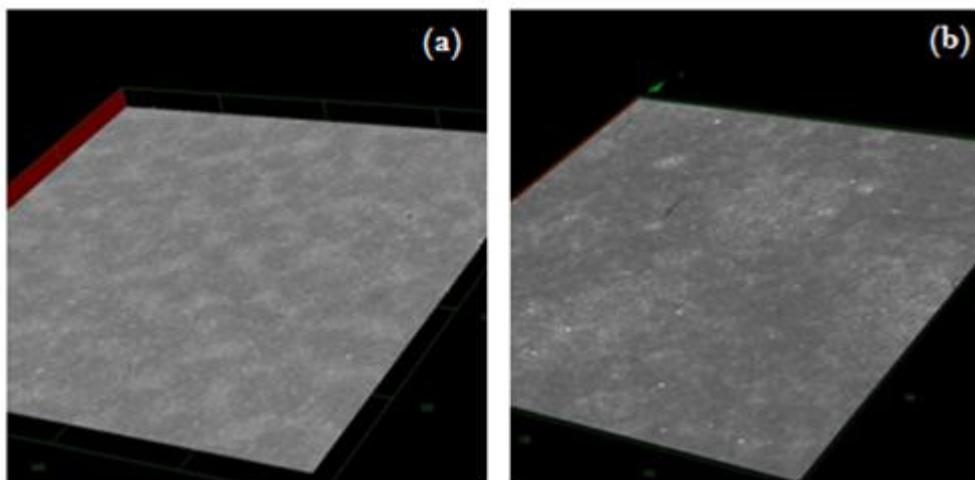


Figura 47 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de 216X e 1075X, respectivamente.

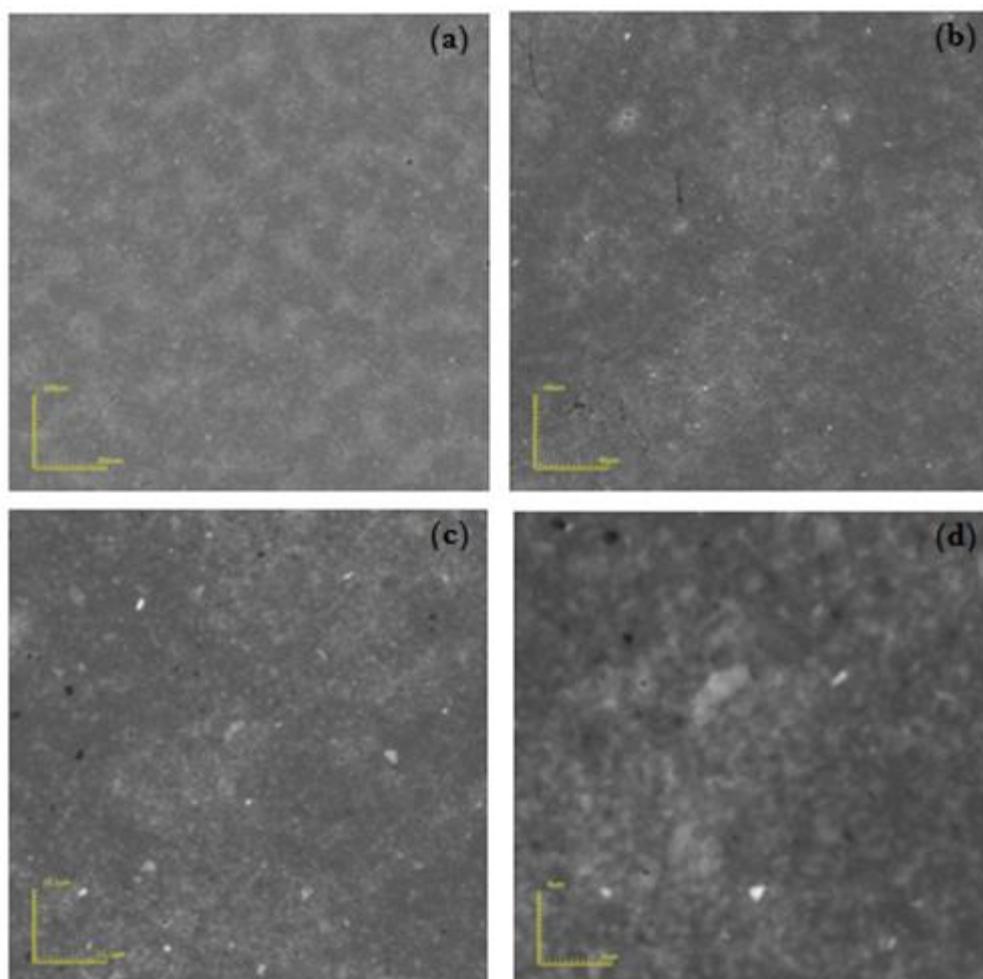


Figura 48 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 300 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

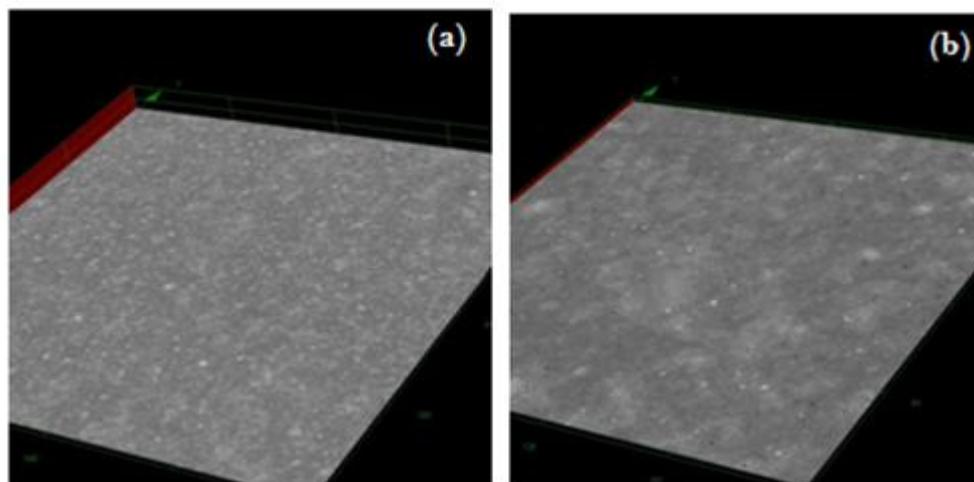


Figura 49 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 350 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de 216X e 1075X, respectivamente.

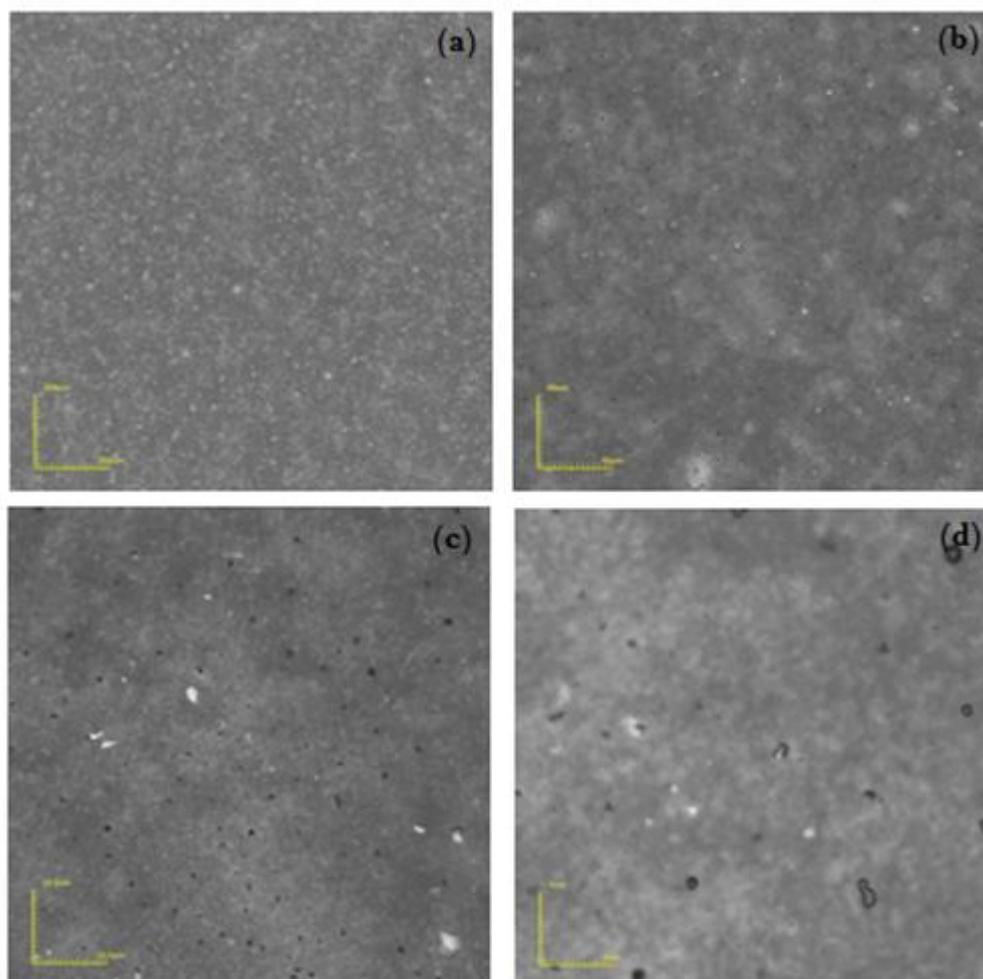


Figura 50 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 350 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

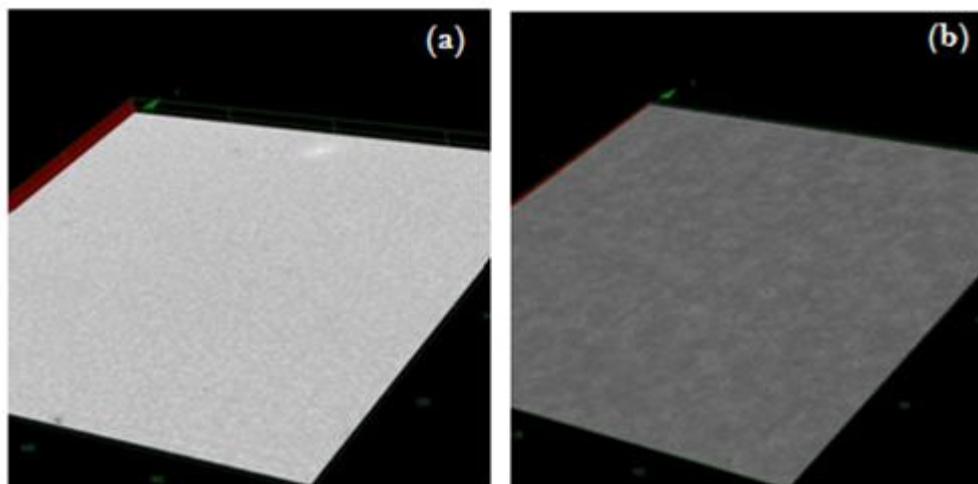


Figura 51 – Micrografias 3D obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de 216X e 1075X, respectivamente.

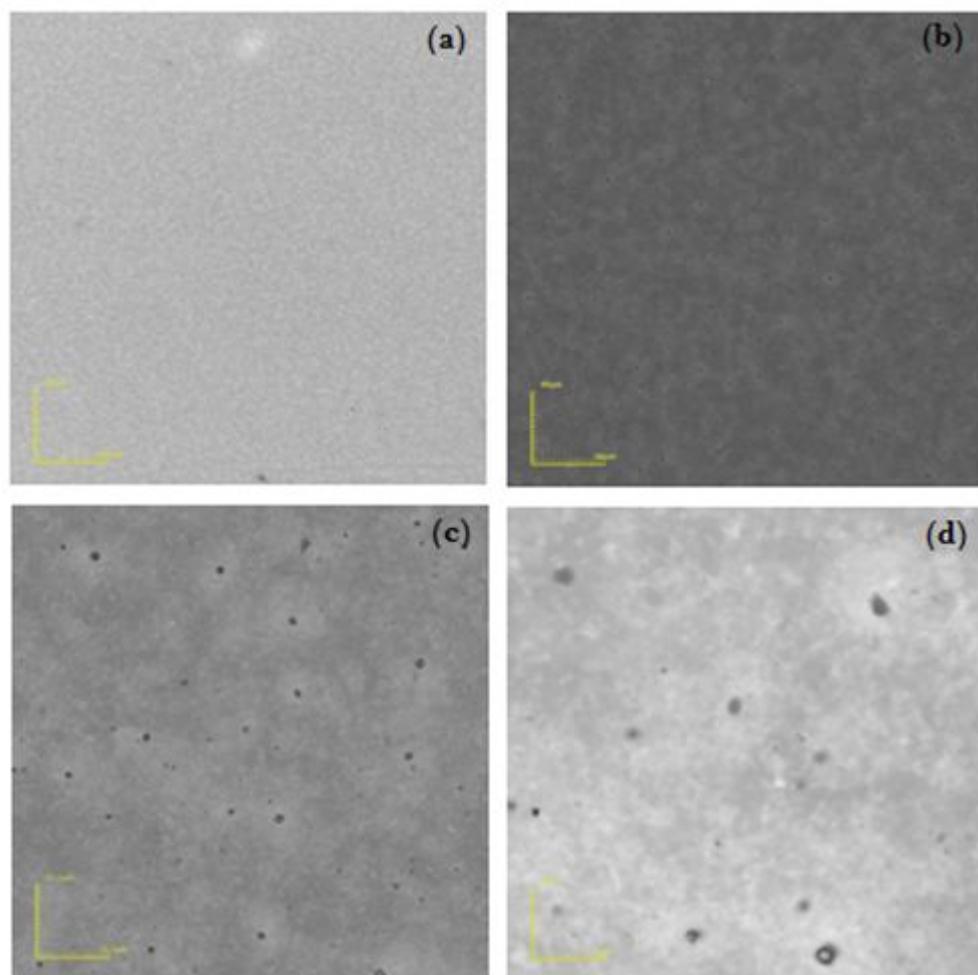


Figura 52 – Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de grafeno depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 min, com aumento de (a) 216X, (b) 1075X, (c) 4059X e (d) 10682X.

4.2.1 – Efeito da temperatura e tempo de deposição, e fluxo da solução precursora na espessura dos filmes de grafeno

Para medir a espessura dos filmes de grafeno foram realizadas micrografias da secção transversal das amostras com a utilização do microscópio Confocal. Podem-se observar exemplos dessas imagens nas Figuras 53-55 dos filmes depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, com tempo de deposição 10 e 20 minutos e fluxo da solução precursora 1 e 2 mL/min. Dois filmes depositados a 250 °C, ambos deposição em 10 minutos, porém um com fluxo da solução 1 mL/min e o outro com fluxo 2 mL/min obtiveram valores semelhantes, embora se esperasse que o filme depositado com fluxo 2 mL/min apresentasse um valor de espessura maior. Todas as espessuras das amostras determinadas por meio das micrografias da secção transversal dos filmes estão relacionadas na Tabela 3.

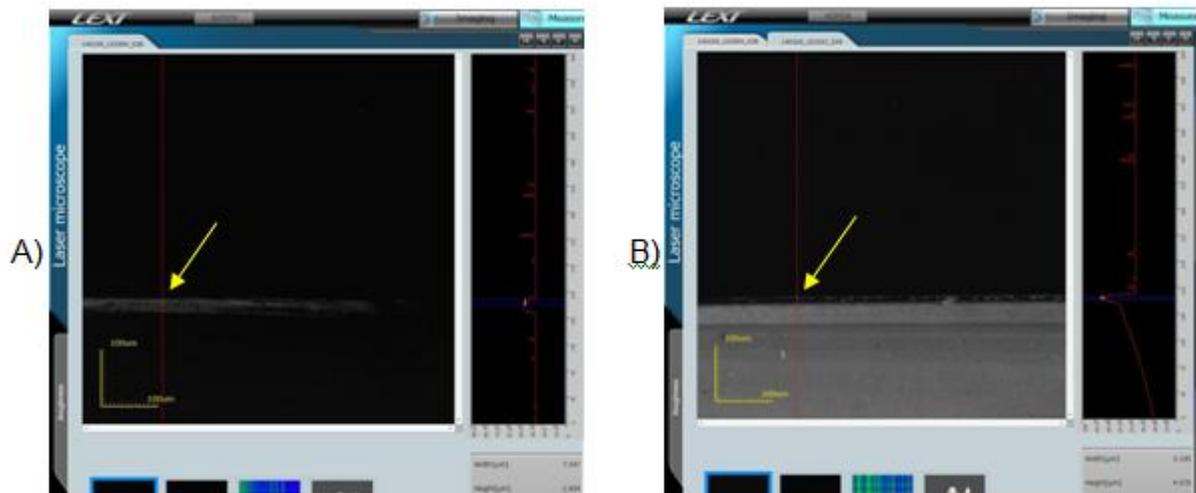


Figura 53 – Micrografias obtidas por microscopia confocal da secção transversal de filmes de grafeno depositados a: (A) 250 °C e (B) 300 °C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos.

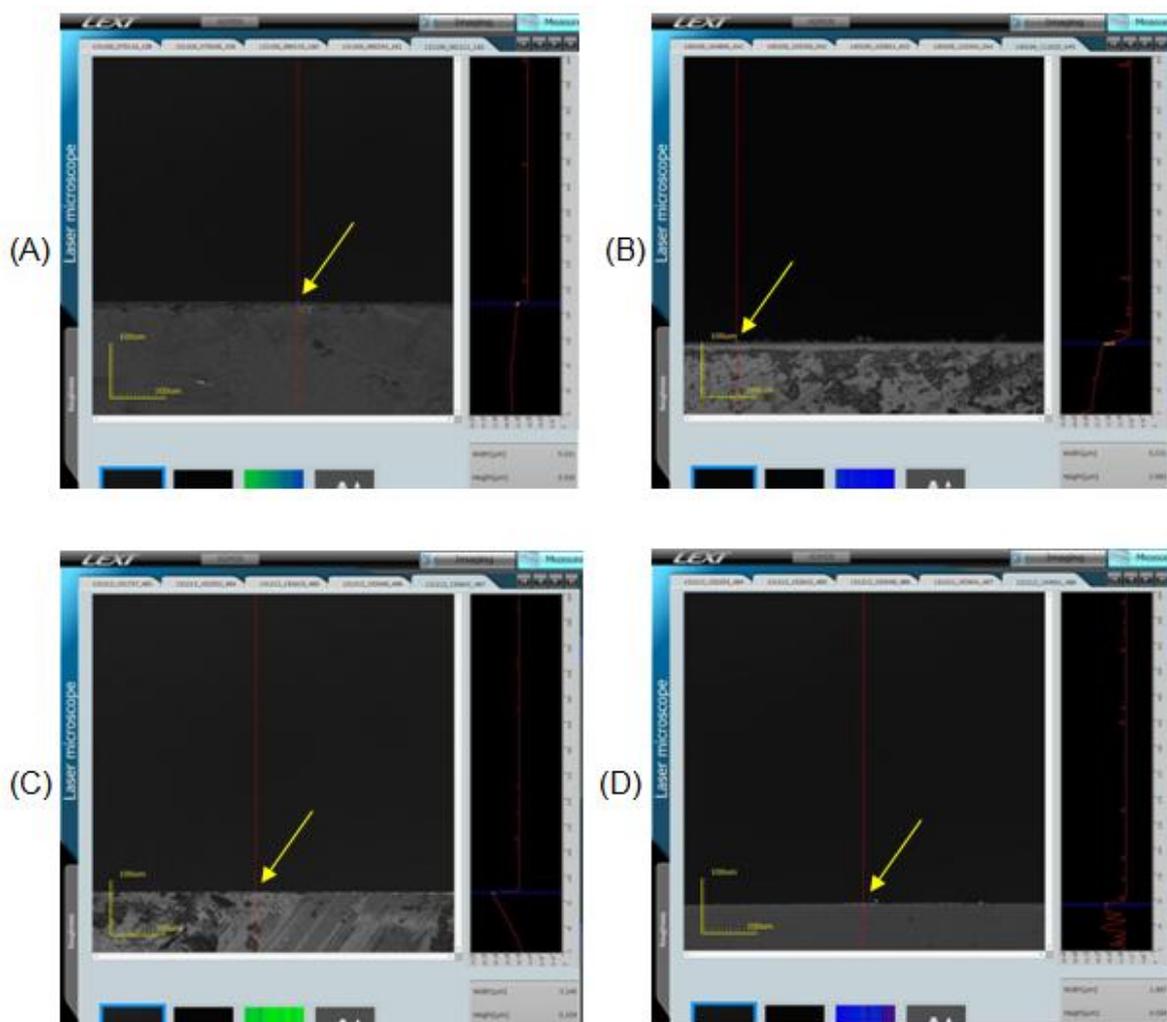


Figura 54 – Micrografias obtidas por microscopia Confocal da secção transversal de filmes de grafeno depositados a: (A) 250 °C, (B) 300 °C, (C) 350 °C e (D) 400 °C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 10 minutos.

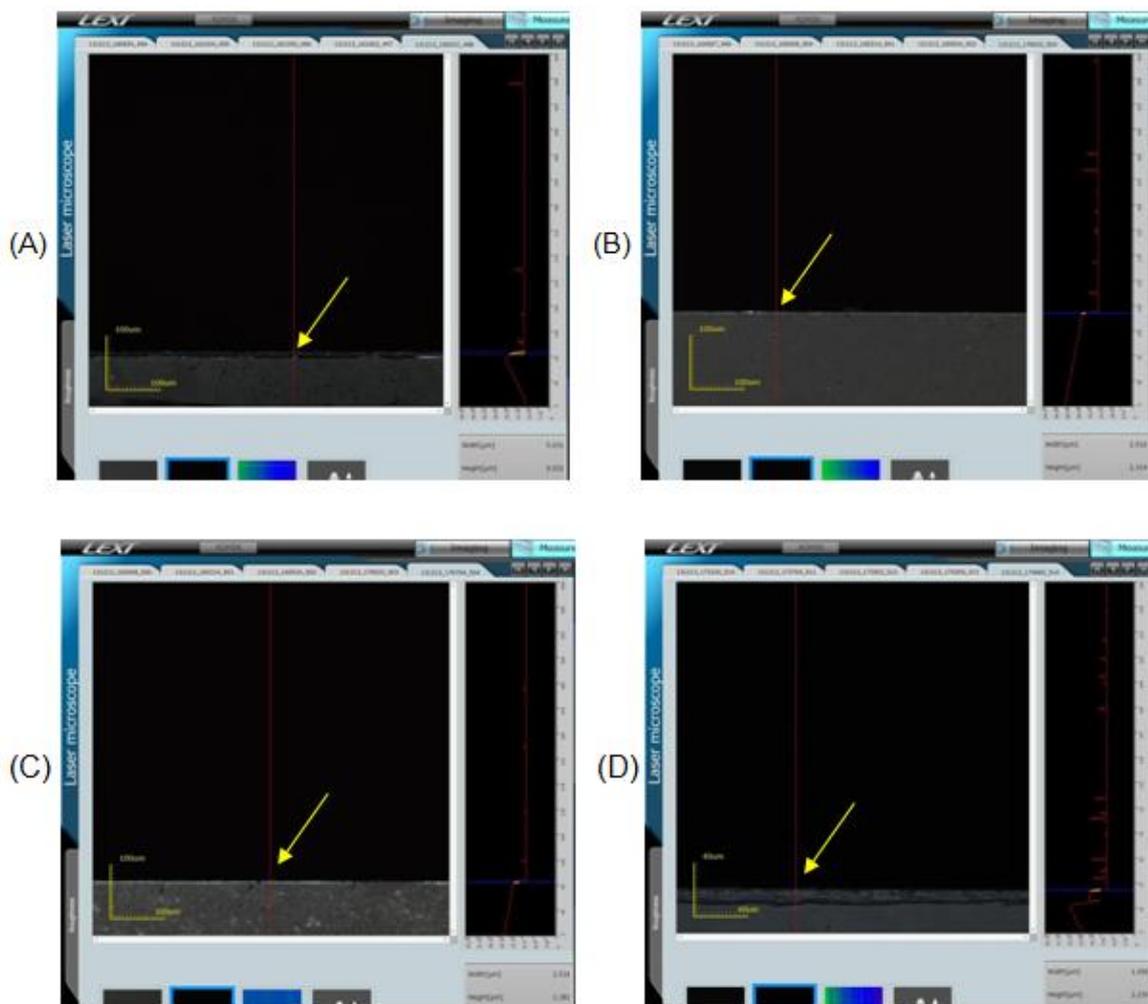


Figura 55 – Micrografia obtida por microscopia Confocal da secção transversal do filme de grafeno depositado a: (A) 250 °C, (B) 300 °C, (C) 350 °C e (D) 400 °C, com fluxo de 1 mL/mim e tempo de deposição 10 minutos.

Tabela 3 – Espessura dos filmes de grafeno em função da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição.

Temperatura de Substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Espessura do Filme (µm)	
		Fluxo da Solução	
		2 mL/min	1 mL/min
250	20	7,547	-----
	10	5,031	5,031
300	20	4,070	-----
	10	3,983	2,314
350	10	3,145	1,383
400	10	1,887	1,006

A taxa de deposição dos filmes obtidos pela técnica spray-pirólise, bem como a microestrutura é muito sensível às condições de deposição, portanto ocorre uma variação na espessura dos filmes. Por isso é possível averiguar uma diminuição da espessura com o aumento da temperatura de substrato, com a redução do fluxo da solução precursora, e do tempo de deposição propiciando uma tendência adequada nas medidas. Considerando as características da técnica de deposição por spray-pirólise, tal comportamento pode ser visualizado na Figura 56, onde é apresentado o gráfico da variação da espessura dos filmes de grafeno em função da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição.

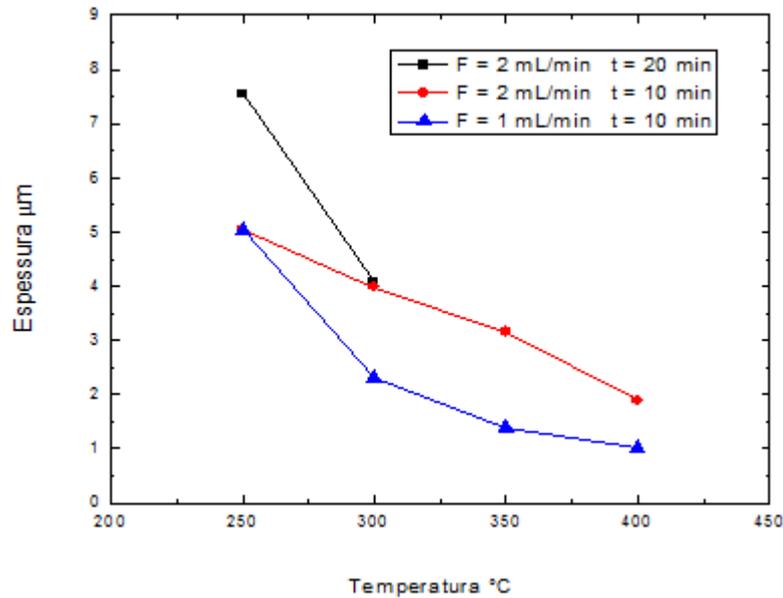


Figura 56 – Gráfico da espessura dos filmes de grafeno em função da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição.

4.3 – Caracterização elétrica

Com o objetivo de medir a condutividade elétrica e determinar a energia de ativação do processo de condução, foram produzidos filmes de grafeno depositados sobre substrato de vidro, variando a temperatura de substrato, tempo de deposição e fluxo da solução precursora.

Os filmes de grafeno foram depositados com fluxo da solução precursora de 1 e 2 mL/min nas temperaturas de substrato de 250, 300, 350 e 400 °C, e tempo de deposição 10 e 20 minutos. Através das Figuras 57-59 apresentam-se as curvas de representação linear da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura.

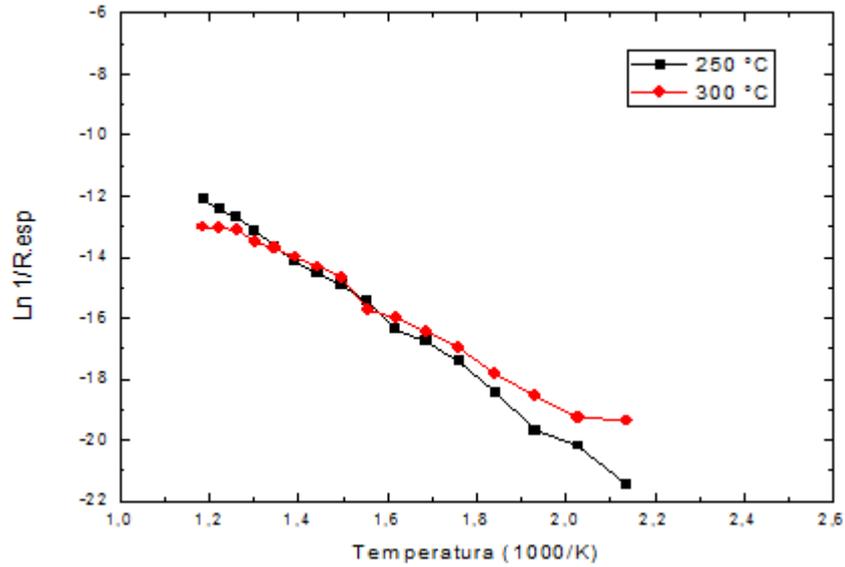


Figura 57 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tempo de deposição 20 minutos nas temperaturas de substrato de 250 e 300 °C.

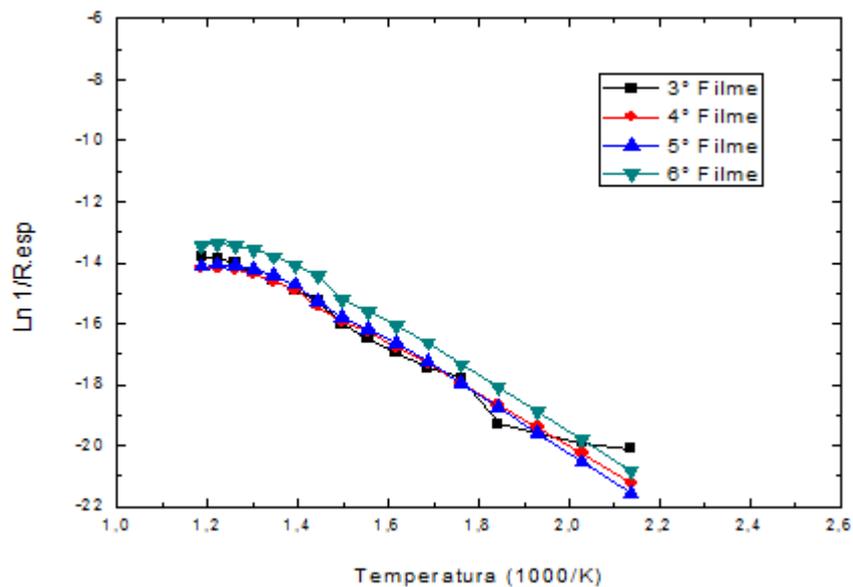


Figura 58 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tempo de deposição 10 minutos nas temperaturas de substrato de 250, 300, 350 e 400 °C.

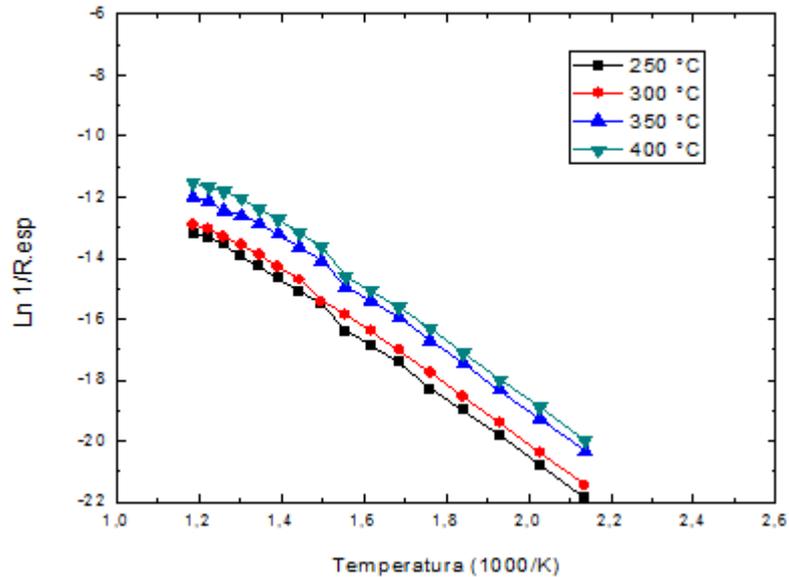


Figura 59 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução precursora de 1 mL/min, tempo de deposição 10 minutos nas temperaturas de substrato de 250, 300, 350 e 400 °C.

Pode-se observar a partir dos resultados destas figuras, que em geral, os filmes de grafeno apresentam características de semicondutor devido o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura.

Nota-se também que todos os filmes depositados apresentam características similares na condutividade elétrica, ou seja, a condutividade variou muito pouco com o aumento da temperatura de deposição dos mesmos. Observa-se também que mesmo modificando os parâmetros de deposição citados anteriormente, quando comparados entre si e/ou em conjugação com os outros parâmetros apresentam diferenças quase mínimas. Porém, os filmes depositados na temperatura mais elevada – 400 °C – apresentam maior condutividade elétrica, ver figuras 58 e 59.

Os filmes de grafeno depositados com fluxo da solução de 1 mL/min e tempo de deposição 10 minutos obtiveram uma condutividade elétrica maior do que os filmes depositados com fluxo da solução de 2mL/min mantendo o mesmo tempo. Os filmes depositados a 400 °C com fluxo 1 e 2 mL/min, são homogêneos e livres de trincas e apresentam maior condutividade elétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor da energia de ativação do processo de condução elétrica dos filmes foi obtido a partir da variação da condutividade elétrica em função da temperatura para os filmes de grafeno.

Na Figura 60 está mostrado um exemplo do ajuste linear utilizado para conseguir determinar as energias de ativação calculadas pela equação de Arrhenius.

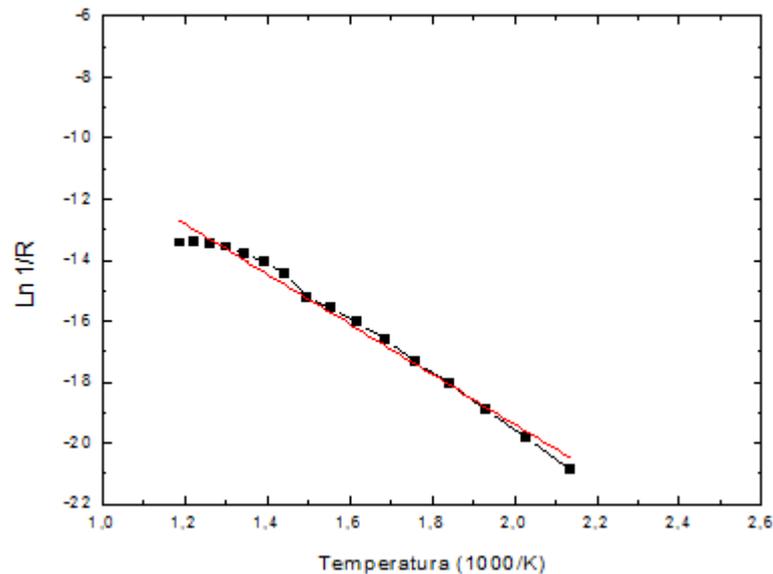


Figura 60 – Gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução precursora de 2 mL/min, tempo de deposição 10 minutos nas temperaturas de substrato de 400 °C.

Na Tabela 4 são mostrados os valores encontrados das energias de ativação para os filmes de grafeno como depositados, nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C, com fluxo da solução precursora de 1 e 2 mL/min e tempo de deposição 10 e 20 minutos.

Tabela 4 – Energias de ativação para filmes de grafeno depositados com fluxo da solução 1 e 2 mL/min, tempo de deposição 10 e 20 min em função da temperatura de substrato.

Temperatura de substrato (°C)	Fluxo da solução (mL/min)	Tempo de deposição (min)	Energia de ativação (eV)
250	2	20	0,86
300			0,60
250	2	10	0,71
300			0,72
350			0,78
400			0,78
250	1	10	0,84
300			0,83
350			0,82
400			0,83

A energia de ativação dos filmes também variou pouco com o aumento da temperatura de deposição, obtendo resultados bem próximos para cada amostra como depositado. Os valores médios encontrados para a energia de ativação dos filmes como depositados com fluxo 1 e 2 mL/min e tempo de deposição 10 e 20 minutos são: 0,73 eV ± 0,13; 0,75 eV ± 0,03 e 0,83 eV ± 0,01, respectivamente. Esses valores são calculados para se determinar a energia de ativação do elétron para que ocorra uma transição entre o estado que o portador ocupa e a banda de condução.

4.3.1 – Resistência de Folha

Na Figura 61 estão apresentados os valores da resistência de folha (R_{sh}) dos filmes de grafeno como depositados. Neste gráfico é possível visualizar a variação nos valores de resistência de folha quando em função dos parâmetros de deposição, como a temperatura de substrato, tempo de deposição e fluxo da solução precursora, sendo possível identificar uma elevada variação nos valores de

resistência de folha. Verifica-se que os valores de resistência de folha dos filmes aumentam com a elevação da temperatura de deposição.

Nas altas temperaturas de deposição uma maior quantidade de solvente pode evaporar rapidamente antes de atingir a superfície do substrato fazendo com que haja menor quantidade de solução no substrato.

A resistência de folha está relacionada com a temperatura de deposição, assim como o fluxo da solução precursora, ou seja, observa-se que quando diminui o fluxo e se eleva a temperatura aumenta a resistência de folha. A Tabela 5 apresenta os valores de resistência de folha dos filmes de grafeno como depositados.

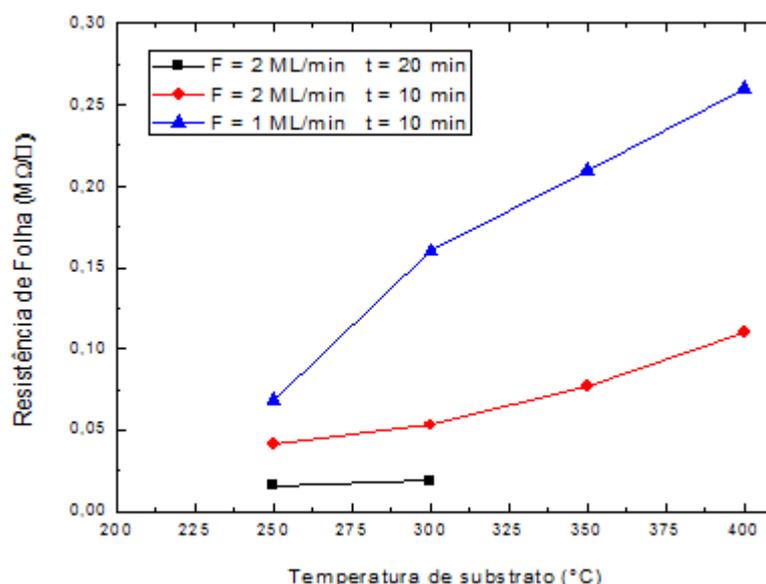


Figura 61 – Gráfico de valores de resistência de folha (Rsh) para filmes de grafeno depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, fluxo da solução precursora de 1 e 2 mL/min e tempo de deposição 10 e 20 minutos.

Tabela 5 – Resistência de folha dos filmes de grafeno em função da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição.

Temperatura de Substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Resistência de Folha ($M\Omega/\square$)	
		Fluxo da Solução	
		2 mL/min	1 mL/min
250	20	0,016	-----
	10	0,041	0,068
300	20	0,019	-----
	10	0,053	0,160
350	10	0,077	0,210
400	10	0,110	0,260

4.4 – Caracterização ótica

A propriedade ótica medida nos filmes de grafeno foi à transmitância. Na região do espectro visível posicionada aproximadamente na faixa de comprimentos de onda entre 400 a 700 nm. Para análise, serão considerados, valores de transmitância ótica para um valor intermediário na região do espectro do visível, com comprimento de onda de 550 nm.

Na figura 62 pode ser observada a influência da temperatura de deposição na variação da transmitância ótica dos filmes de grafeno. Nas temperaturas mais elevadas a quantidade de material que chega e se desprende do substrato, por dessorção, torna-se maior. Devido a isto haverá uma diminuição na espessura do filme. Por isso, o resultado demonstra que a transmitância ótica dos filmes depositados a 250 e 300 °C eleva-se um pouco, com o aumento da temperatura de substrato (temperatura de deposição) onde os filmes foram depositados durante 20 minutos e com fluxo da solução precursora 2 mL/min.

O filme de grafeno depositado a 250 °C apresentou transmitância mais baixa em relação ao de 300 °C, em torno de 38%, enquanto que o depositado a 300 °C apresentou valor um pouco mais elevado, 48%, para comprimento de onda a 550 nm.

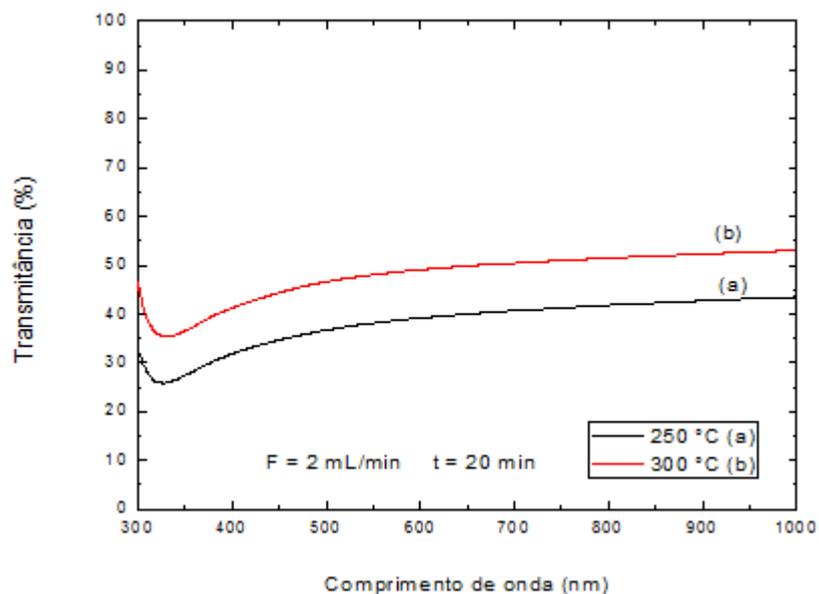


Figura 62 – Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de grafeno depositados em função da temperatura de deposição. Os filmes foram depositados durante 20 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.

A Figura 63 apresenta o efeito da redução do tempo de deposição para 10 minutos nos espectros de transmitância ótica dos filmes de grafeno para as temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C e fluxo de solução de 2 mL/min. Pode ser observado nesta figura que os filmes depositados a 250 e 300 °C apresentam como característica geral uma menor transmitância ótica, comparado aos filmes depositados a 350 e 400 °C, e valores de transmitância próximos, em torno de 63%.

Para os filmes depositados a 350 e 400 °C a transmitância se elevou mais encontrando valores em torno 77% e 80%, respectivamente. A diminuição do tempo e aumento da temperatura de deposição implica em valores de transmitância mais elevados, isso é perceptível quando se faz uma análise em relação aos filmes depositados, por exemplo, a 250 e 300 °C (Figura 62) com fluxo de solução de 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos, ainda para comprimentos de onda de 550 nm.

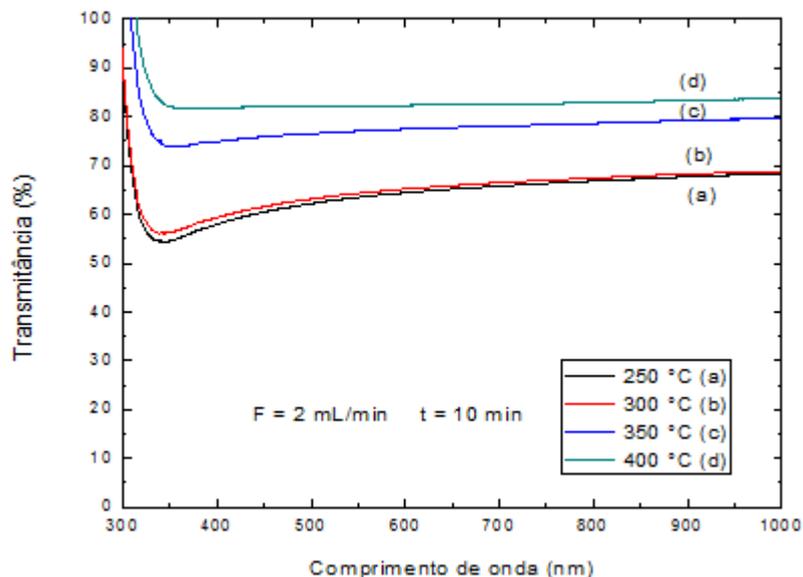


Figura 63 – Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de grafeno depositados em função da temperatura de deposição. Os filmes foram depositados durante 10 minutos e fluxo de solução de 2 mL/min.

Modificando o parâmetro de deposição, fluxo da solução precursora para 1 mL/min e permanecendo com tempo de deposição 10 minutos para os filmes de grafeno depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, observa-se na Figura 64 um aumento na transmitância ótica para os filmes depositados a 250 e 300 °C, sendo 70% e 77%, respectivamente. Para os filmes depositados a 350 e 400 °C, valores de transmitância próximos em torno de 78 % e 80%.

Observa-se que ao modificar o fluxo da solução precursora para 1 mL/min e permanecendo com o tempo de deposição 10 minutos, os filmes que obtiveram modificação na transmitância foram os filmes depositados a 250 e 300 °C em comparação com os filmes depositados na mesma temperatura, porém com fluxo 2 mL/min, e tempo de deposição 10 e 20 min.

Já os filmes depositados a 350 e 400 °C, com fluxo 1 mL/min e tempo de deposição 10 minutos obtiveram valores semelhantes aos filmes depositados com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 10 min, ou seja, ao diminuir o fluxo para 1 mL/min e aumentar a temperatura de deposição, não há modificação na transmitância ótica dos filmes, encontrando valores similares a 78% e 80% para estes filmes depositados nestas temperaturas. E como foi relatado, em temperatura mais alta a quantidade de solução que chega ao substrato e se desprende do

RESULTADOS E DISCUSSÃO

material por evaporação é maior podendo originar defeitos na formação dos filmes ocasionando que os valores de transmitância pouco se modificam para os filmes depositados em 350 e 400 °C.

A transmitância ótica está relacionada à espessura do filme, com a diminuição do fluxo da solução precursora para 1 mL/min, a transmitância ótica do filme no comprimento de onda a 550 nm aumentou para os filmes depositados a 250 e 300 °C.

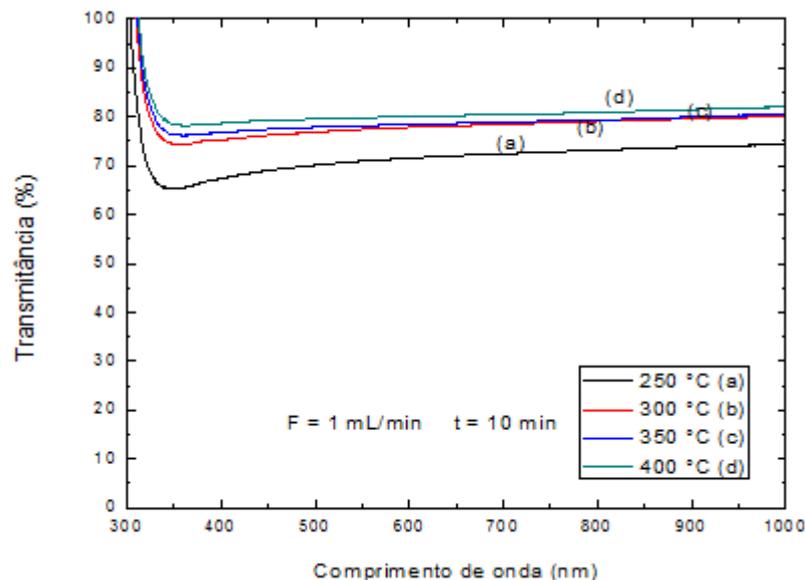


Figura 64 – Variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de grafeno depositados em função da temperatura de deposição. Os filmes foram depositados durante 10 minutos e fluxo de solução de 1 mL/min.

Como esperado, a variação da temperatura de deposição assim como a diminuição do tempo de deposição e fluxo da solução precursora tem forte influência na transmitância ótica dos filmes de grafeno propiciando um aumento na transmitância ótica para a faixa de comprimentos de onda de 550 nm, conforme pode ser visto nas Figuras 62-64.

Para todos os filmes depositados pode-se observar que a transmitância dos filmes continuou a aumentar com o aumento da temperatura de deposição, mesmo, para filmes depositados em intervalos de tempo de deposição e fluxo da solução precursora menores, como os filmes depositados durante 10 e 20 minutos, fluxo 1 e 2 mL/min a 250 e 300 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes depositados a 250 e 300 °C observa-se um aumento na transmitância em torno de 38%-70% e 48%-77%, respectivamente. Já os filmes depositados a 350 e 400 °C percebe pouco aumento na transmitância, sendo em média de 80%. Ou seja, os filmes depositados a 250 e 300 °C obtiveram maior modificação na transmitância em relação aos filmes depositados a 350 e 400 °C, mesmo estes transmitindo em valores mais elevados. Tal particularidade pode estar relacionada a não uniformidade dos filmes. A Tabela 6 apresenta os valores de transmitância ótica dos filmes de grafeno como depositados.

Tabela 6 – Transmitância ótica dos filmes de grafeno em função da temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e tempo de deposição.

Temperatura de Substrato (°C)	Tempo de Deposição (min)	Transmitância (%)	
		Fluxo da Solução	
		2 mL/min	1 mL/min
250	20	38	-----
	10	63	70
300	20	48	-----
	10	64	77
350	10	77	78
400	10	80	80

Kymakis e seus colaboradores (2011) utilizando a técnica spin-coating produziram filmes de grafeno reduzidos com hidrazina e tratados a 400 °C, com espessura de 20 nm, resistência de folha $0,60 \times 10^6 \Omega/\square$ e transmitância ótica em torno de 83% para comprimento de onda a 520 nm. No presente trabalho, filmes depositados a 400 °C também reduzidos com hidrazina, com fluxo 1 e 2 mL/min e tempo de deposição 10 e 20 minutos, obtiveram valores médios de transmitância ótica em torno de 80%, para o mesmo comprimento de onda, porém com valores de resistência de folhas mais baixos comparados ao de Kymakis e seus colaboradores (2011), sendo $0,11 \times 10^6 \Omega/\square$ e $0,26 \times 10^6 \Omega/\square$, respectivamente.

O gráfico da Figura 65 mostra o efeito da temperatura de deposição do substrato, assim como o tempo de deposição e fluxo da solução precursora sobre a

transmitância ótica e espessura dos filmes. A espessura dos filmes é reduzida quando diminui o tempo de deposição, fluxo da solução precursora e aumenta a temperatura de substrato e em contra partida a transmitância ótica dos filmes tem variação oposta.

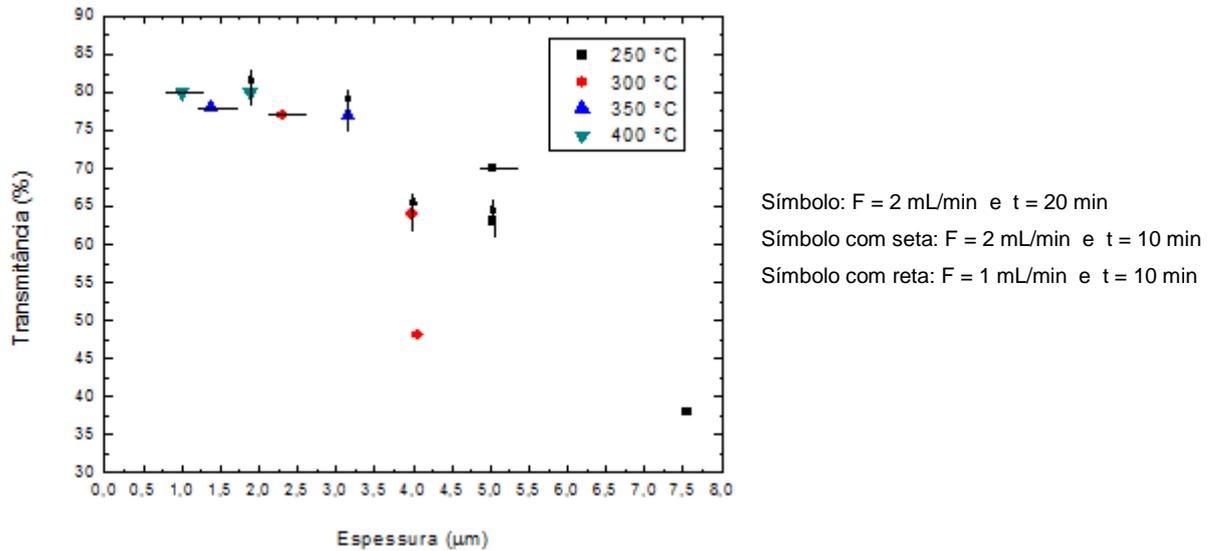


Figura 65 – Gráfico da variação da transmitância ótica no comprimento de onda a 550 nm dos filmes de grafeno em função da espessura, depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, fluxo da solução precursora 1 e 2 mL/min e tempo de deposição 10 e 20 min.

4.4.1 – Figura de mérito

Para análise da figura de mérito foi utilizada a equação mais encontrada na literatura consultada (Eigler, 2001):

$$F_{tc} = \frac{1}{-R_{sh} \cdot \ln T} \quad (\text{equação 9})$$

Com a modificação dos parâmetros de deposição (temperatura, tempo e fluxo), ocorreu variação nos valores de resistência de folha. Assim sendo, para discussão serão utilizados os melhores valores encontrados em função dos parâmetros de deposição. As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam os valores encontrados para a figura de mérito (F_{tc}) dos filmes de grafeno como depositados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 7 – Figura de mérito dos filmes de grafeno depositados com fluxo 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos.

Filmes	R_{sh} (Ω/\square)	T (%)	F_{tc}
250 °C	16315	38	$6,34 \times 10^{-5}$
300 °C	18581	48	$7,33 \times 10^{-5}$

Tabela 8 – Figura de mérito dos filmes de grafeno depositados com fluxo 2 mL/min e tempo de deposição 10 minutos.

Filmes	R_{sh} (Ω/\square)	T (%)	F_{tc}
250 °C	40788	63	$5,31 \times 10^{-5}$
300 °C	52571	64	$4,26 \times 10^{-5}$
350 °C	77044	77	$4,97 \times 10^{-5}$
400 °C	108768	80	$4,12 \times 10^{-5}$

Tabela 9 – Figura de mérito dos filmes de grafeno depositados com fluxo 1 mL/min e tempo de deposição 10 minutos.

Filmes	R_{sh} (Ω/\square)	T (%)	F_{tc}
250 °C	67527	70	$4,15 \times 10^{-5}$
300 °C	158620	77	$2,41 \times 10^{-5}$
350 °C	208472	78	$1,93 \times 10^{-5}$
400 °C	258324	80	$1,73 \times 10^{-5}$

Nas Tabelas 7, 8 e 9 são apresentados os valores encontrados de resistência de folha em função dos valores de transmitância ótica dos filmes de grafeno, assim como os da figura de mérito. Os resultados serão discutidos, entretanto, será apresentado o melhor filme depositado pela técnica spray-pirólise dentro do esperado, em comparação com a literatura para o filme como depositado.

Para filmes depositados a 250 e 300 °C, com fluxo 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos (Tabela 7) são encontrados valores de resistência de folha mais baixos, o que é ideal, porém a transmitância ótica é afetada, encontrando

valores abaixo do esperado, o que não é ideal para filmes óxidos condutores transparentes. Estes filmes também possuem maiores espessuras, o que também afeta a transmitância ótica.

Os filmes depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, com fluxo 2 mL/min e tempo de deposição 10 minutos (Tabela 8) são encontrados valores de resistência de folha mais elevados, assim como, valores de transmitância ótica maiores, comparados, por exemplo, aos filmes depositados a 250 e 300 °C, com fluxo 2 mL/min e tempo de deposição 20 minutos. Com a diminuição do tempo para 10 minutos nota-se que tanto a resistência de folha, quanto a transmitância ótica tem seus valores elevados, ou seja, o tempo de deposição afeta melhorando a transmitância ótica dos filmes e em consequência eleva a resistência de folha. Dentro deste intervalo de deposição (fluxo, tempo e temperatura) é encontrado o melhor filme, sendo este depositado a 250 °C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 10 minutos, definido a partir do cálculo da figura de mérito.

Para os filmes depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, com fluxo 1 mL/min e tempo de deposição 10 minutos (Tabela 9) são encontrados valores mais elevados para a transmitância ótica, do mesmo modo, para a resistência de folha. Para esta faixa de deposição é observado que o aumento da temperatura e a diminuição do fluxo e do tempo, afetam de modo considerável a resistência de folha e transmitância ótica dos filmes, obtendo valores mais altos. Diante dos cálculos feitos para a figura de mérito, os valores encontrados são os mais baixos para esta faixa de deposição. Fazendo uma comparação a partir dos valores encontrados para a figura de mérito dos filmes depositados com mesmas temperaturas e tempo, porém com fluxo de 2 mL/min (Tabela 8) observam-se valores mais elevados.

Na Figura 66 é possível visualizar os efeitos da temperatura de deposição sobre a resistência de folha e transmitância de todos os filmes de grafeno produzidos. Como se pode ver as resistências de folha dos filmes aumentam em excesso quando a temperatura é elevada de 250 para 400 °C, em consequência a transmitância ótica dos filmes também aumenta com a temperatura. A transmitância também aumenta com a temperatura de deposição pelo fato da diminuição da espessura do filme, o que pode afetar a resistência de folha.

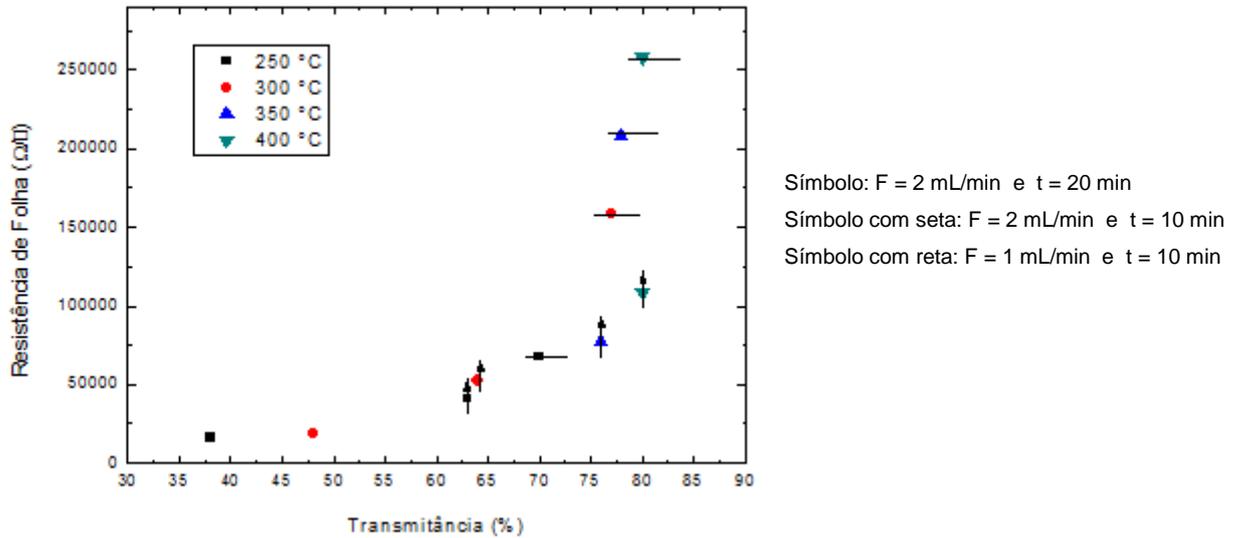


Figura 66 – Gráfico da resistência de folha e da transmitância ótica no comprimento de onda de 550 nm dos filmes de grafeno depositados a 250, 300, 350 e 400 °C, fluxo da solução precursora 1 e 2 mL/min e tempo de deposição 10 e 20 min.

Uma comparação da resistência de folha com a transmitância ótica de filmes de grafeno foi relatada por Pham e seus colaboradores (2010), que obtiveram valores de resistência de folha de $2,2 \times 10^3 \Omega/\square$ e transmitância ótica de 84%, respectivamente para a faixa de comprimento de onda de 550 nm. Os valores relatados para transmitância e resistência de folha variam de acordo com a técnica de deposição utilizada. A tabela 11 apresenta alguns valores encontrados na literatura para comparação com o presente trabalho.

Tabela 10 – Transmitância e resistência de folha de filmes grafeno quimicamente convertido e eletrodos transparentes convencionais preparados por vários processos. (Adaptado de Pham et. al. 2010).

Autor	Transmitância (550 nm %)	Resistência de folha (Ω/\square)	Processos
Gilje et al		4×10^6	Spray-coated
Becerril et al.	85	$2,3 \times 10^3$	Spin-coated
Eda et al	98 - 60	$10^5 - 43 \times 10^3$	Suspensão OG
Li et al	96	2×10^7	Spray-coated
Wang et al	< 70	$1,8 \times 10^3$	Dip-coated
ITO	90	15	Produto comercial
Pham et al.	84	$2,2 \times 10^3$	Spray-pirólise
Presente trabalho	63	$4,08 \times 10^4$	Spray-pirólise

Os filmes de grafeno relatados na literatura apresentaram valores de resistência de folha variados. Dentro do objetivo proposto pelo presente trabalho que foi produzir e caracterizar filmes de grafeno a partir da técnica spray-pirólise, a proposta foi alcançada, porém os resultados obtidos por Pham e seus colaboradores (2011) demonstram resultados superiores em comparação aos conseguidos neste trabalho.

Pode-se destacar que o filme depositado a 250 °C, com fluxo de 2 mL/min e tempo de deposição 10 minutos apresenta bons resultados em relação a técnica spray-pirólise, situado em uma região intermediária em comparação aos resultados relatados na literatura. Sendo que este filme em relação à figura de mérito apresentou resultado mais favorável aos relatados por Gilje *et. al.*, e Li *et. al.*, (Tabela 10).

Os valores da resistência de folha para os filmes de grafeno produzidos neste trabalho encontram-se em um nível qualitativo abaixo do esperado e indicam a necessidade de busca de um conjunto de parâmetros de deposição mais adequados. Comparando os resultados obtidos no presente trabalho com os da literatura, obtiveram-se resultados similares, por exemplo, ao de Eda *et. al.*, (Tabela 10).

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho demonstram que é possível por meio da técnica spray-pirólise produzir filmes de grafeno usando uma solução de óxido de grafeno misturado com hidrazina para reduzi-lo. Ainda devem ser destacadas a simplicidade e eficiência da técnica.

Com base nos resultados, a escolha dos parâmetros de deposição, como fluxo da solução precursora, tempo de deposição e temperatura de substrato são fatores que influenciam as propriedades estrutural, morfológica, elétrica e ótica dos filmes de grafeno.

O pico de maior intensidade indexado com orientação preferencial foi o (101) referente ao carbono hexagonal com estrutura de diamante. A intensidade dos picos apresentados pelos difratogramas diminui com o aumento da temperatura de deposição dos filmes. Isso provavelmente ocorre devido a uma diminuição na espessura dos mesmos.

As micrografias obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície dos filmes de grafeno apresentam aspecto contínuo, homogêneo e sem trincas em todas as temperaturas de deposição – 250, 300, 350 e 400 °C, mesmo havendo variação do fluxo da solução precursora e no tempo de deposição. Nota-se também que todos os filmes depositados apresentam características similares na condutividade elétrica, e com energia de ativação variando entre 0,73 e 0,83 eV.

Na faixa de valores investigados para temperatura de substrato e fluxo da solução, uma temperatura de substrato menor e um fluxo da solução precursora maior propiciaram filmes mais espessos, resultado que vai de acordo com as características da técnica de deposição de filmes por spray-pirólise.

A transmitância ótica dos filmes é afetada pela temperatura, fluxo da solução precursora e tempo de deposição. Com o aumento da temperatura e diminuição do fluxo da solução e tempo de deposição a transmitância ótica dos filmes aumenta. Podendo-se concluir, assim, que até mesmo filmes depositados em temperaturas menos elevadas podem apresentar valores de transmitância mais elevados, desde que sejam depositados em menor intervalo de tempo e fluxo da solução.

A resistência de folha dos filmes também é afetada pela temperatura de deposição e fluxo da solução precursora. Aumentando a temperatura e diminuindo o fluxo da solução obtêm filmes com maior resistência de folha.

CONCLUSÕES

O filme depositado a 250 °C com fluxo da solução precursora 2 mL/min e tempo de deposição 10 minutos tem aspecto contínuo e sem trincas esta é a condição mais propícia obtida neste trabalho para a deposição de filmes de grafeno sobre substrato de vidro utilizando a técnica spray-pirólise, resultando em uma transmitância ótica em torno de 63% e resistência de folha de 0,0408 MΩ/□.

Os resultados apresentados nesta dissertação demonstram que é possível produzir e caracterizar filmes tendo o OG como material precursor. Assim confirma o potencial da técnica spray-pirólise para deposição de filmes de grafeno para aplicação como óxido condutor transparente.

SUGESTÕES

- Realizar um estudo utilizando novos reagentes como solução precursora e/ou fazendo modificações na concentração usada como solução precursora para a produção dos filmes de grafeno. Identificando assim a melhor concentração para otimização das propriedades óticas e elétricas.
- Depositar e caracterizar filmes de grafeno utilizando substrato de quartzo, visando melhor resposta quanto à caracterização ótica.
- Realizar análises comparativas através de mudança da solução e parâmetros de deposição com a transmitância ótica e a espessura dos filmes de grafeno, visando melhorar a figura de mérito entre transmitância e resistência de folha.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B. (2010) Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*. **110**:132-145.

Bagri, A., Mattevi, C., Acik, M., Chabal, Y. J., Chhowalla, M., Shenoy, V.B. (2010) Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chemistry*. **2**:581-587.

Blake, P., Hill, E. W., Castro Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T. J., Geim, A. K. (2007) Making graphene visible. *Applied Physics Letters*. **91**:1-3.

Blake, P., Brimicombe, P. D., Nair, R. R., Booth, T. J., Jiang, D., Schedin, F., Ponomarenko, L. A., Morozov, S. V., Gleeson, H. F., Hill, E. W., Geim, A. K., Novoselov, K. S. (2008) Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Lett.* **8**:1704–1708.

Cuong, T. V., Pham, V. H., Tran, Q. T., Chung, J. S., Shin, E. W., Kim, J. S., Kim, E. J. (2010) Optoelectronic properties of graphene thin films prepared by thermal reduction of graphene oxide. *Materials Letters*. **64**:765-767.

Dias, C. A. C. M. (2005) *Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro*. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 113p.

Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. (2010) The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*. **39**:228-240.

Eigler, S. (2001) Transparent and Electrically Conductive Films from Chemically Derived Graphene. In: Dr. Mikhailov, S. (Ed.), *Physics and Applications of Graphene – Experiments*. 1. ed. Croácia: InTech Europe, p. 109-135.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Elias, D. C. (2009) *Estudo das propriedades de transporte elétrico de grafeno e de grafeno hidrogenado*. Tese (Doutorado em Física) – Belo Horizonte – MG, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, 90p.

Ferreira, N. S. (2008) *Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio*. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Rio de Janeiro – RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 89p.

Fim, F. C., Basso, N. R. S., Maraschin, T., Galland, G. B. (2012) Obtenção de grafeno a partir do óxido de grafite: estudo comparativo de rotas de preparação e redução térmica. 20° CBECIMat.

Fonseca, J. M., Moura Melo, W. A., Pereira, A. R. (2010) Scattering of charge carriers in graphene induced by topological defects. *Physical Letters*. 374: 4359.

Geim, A. K., Novoselov, K. S. (2007) The rise of graphene. *Nature Materials*. 6:183-191.

Giroto, E.M., Santos, I.A. (2003) Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*. 25:632–647.

Guimarães, V. F. (2009) *Preparação e caracterização de catodos de cobaltita férrica de lantânio dopada com estrôncio (LSCF) para pilhas PaCOS-TI*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 99p.

Holz, T. H. V. (2012) *Síntese de Grafeno por HFCVD*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Aveiro – Portugal, Universidade de Aveiro – 6p.

Kymakis, E., Stratakis, E., Stylianakis, M. M., Koudoumas, E., Fotakis, C. (2011) Spincoated graphene films as the transparent electrode in organic photovoltaic devices. *Thin Solid Films*. 520:1238-1241.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Lee, J. H., Shin, D. W., Makotchenko, V. G., Nazarov, A. S., Fedorov, V. E., Kim, Y. H., Choi, J-Y., Kim, J. M., Yoo, J-B (2009) One-step exfoliation synthesis of easily soluble graphite and transparent conducting graphene sheets. *Advanced Materials*. **21**:1-5.

Manifacier, J. C., Gasiot, J., Fillard, J. P., (1976) A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. Volume 9 Printed in Great.Britain. **9**:1002-1004.

Muñoz, W. A. (2010) *Efeitos de Desordem e Localização Eletrônica em Bicamada de Grafeno*. Dissertação (Mestrado em Física) – Campinas – SP, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin” – USC, 4p.

Nassar, E. J., Ciuffi, K. J. (2003) Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. *Química Nova*. **26**:674–677.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., 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., Firsov, A. A. (2005) Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. **438**:197-200.

Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K. (2005) Two-dimensional atomic crystal. *Proceedings National Academy Sciences U.S.A.* **102**:10451.

Novoselov, K. S., McCann, E., Morozov, S. V., Fal'ko, V. I., Katsnelson, M. I., Zeitler, U., Jiang, D., Schedin, F., Geim, A. K. (2006) Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene. *Nature Physical*. **2**:177-180.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ohring, M. (1991) *The Materials Science of Thin Films. Academic Press, Inc*, 3 and 4:79–177 and 195–243.

Park, S.; Ruoff, R. S. (2009) Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*. **4**:217-224.

Patil, B. B., Pawar, S. H. (2007) Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) films for solid oxide fuel cell applications. *Applied Surface Science*. **253**:4994–5002.

Pham, V. H., Cuong, T. V., Hur, S. H., Shin, E. W., Kim, J. S., Chung, J. S., Kim, E. J. (2010) Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating. *Carbon*. **48**:1945-1951.

Schniepp, H. C., Li, J-L., Mcallister, M. J., Sai, H., Herrera-alonso, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D. A., Aksay, I. A. (2006) Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *Journal of Physical Chemistry B*. **110**:8535-8539.

Silva, D. D. (2011) *Produção de grafeno a partir do óxido de grafite e sua aplicação em nanocompósitos de matriz epoxídica*. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Joinville – SC, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, 119p.

Silva, R. F. (2001) *Filmes de óxido de zinco dopados com alumínio ou európio: preparação e caracterização*. Tese de doutorado – Área: Química. Universidade de São Paulo – USP, 127p.

Souza, J. (2005) *Filmes finos de óxido de cério depositados por spray-pirólise*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 69p.

Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E. (2010) Production, properties and potential of graphene. *Carbon*. **48**:2127-2150.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Srinivas, G., Zhu, Y., Piner, R., Skipper, N., Ellerby, M., Ruoff, R. (2010) Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon*. **48**:630-635.

Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S. (2006b) Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*. **16**:155-158.

Viana, C. C. B. (2001) *Caracterização estrutural e ótica de filmes finos de Alumina dopados com Cério depositados por Spray-pirólise*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, 71p.

Wang G. X., Yang, J., Park, J., Gou, X. L., Wang, B., Liu, H. (2008) Chemical self assembly of graphene sheets. *Journal of Physical Chemistry C*. **112**:8192-8195.

Wassei, J.K., Kaner, R. B. (2010) Graphene, a promising transparent conductor. *Materialstoday*. **13**:52-59.

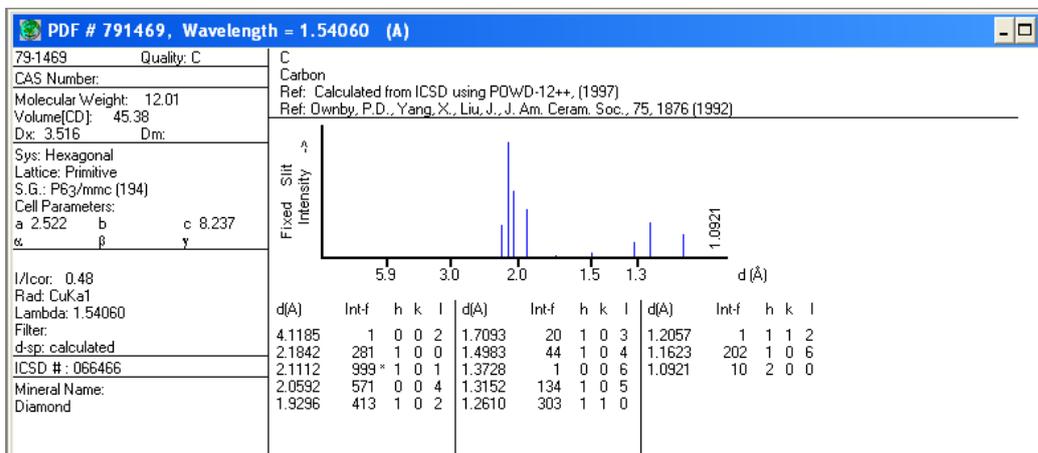
Wu, Z-S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., Cheng, H-M. (2009) Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*. **47**:493-499.

Zhao, Z., Vinson, M., Neumuller, T., Mcentyre, J. E. E., Ganguly, H. G. (2002) Transparent Conducting ZnO: Al films via CCVD for amorphous silicon solar cells. *Presented at 29th IEEE PVSC New Orleans 20-24th May*. 1282-1285.

Zhu, Y., Cai, W., Piner, R. D., Velamakanni, A., Ruoff, R. S., (2009) Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. *Applied Physics Letters*. **95**:103104.

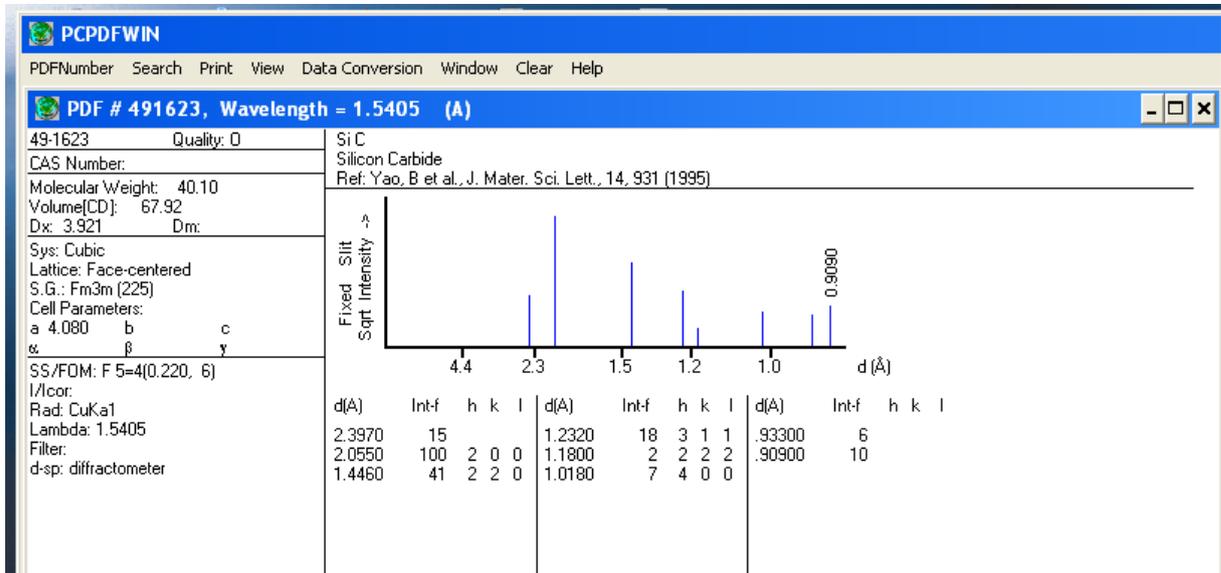
ANEXO I

Padrão de difratograma da estrutura do Carbono referente ao pico indexado para (101):



ANEXO II

Padrão de difratograma da estrutura do Carbeto de Silício:



ANEXO III

Padrão de difratograma da estrutura do Carbono e do Carbeto de Silício:

