

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Alex Ricardo de Oliveira

Obtenção de filmes de multicamadas de grafeno utilizando Dip-Coating

Uberaba

2014

Alex Ricardo de Oliveira

Obtenção de filmes de multicamadas de grafeno utilizando Dip-Coating

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica, área de concentração Desenvolvimento e aplicação de novos materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo

Uberaba

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

O45o Oliveira, Alex Ricardo de
Obtenção de filmes de multicamadas de grafeno utilizando Dip-Coating / Alex Ricardo de Oliveira. -- 2014.
51 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2014
Orientador: Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo
Coorientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

1. Condutores elétricos. 2. Calor - Condução. 3. Filmes finos. 4. Grafeno. 5. Dip-coating. I. Gelamo, Rogério Valentim. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 621.315

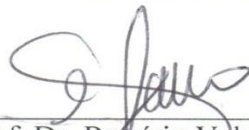
ALEX RICARDO DE OLIVEIRA

OBTENÇÃO DE FILMES DE MULTICAMADAS DE GRAFENO
UTILIZANDO DIP-COATING

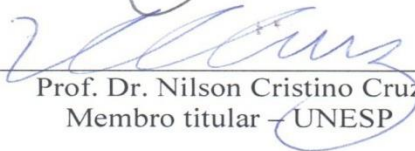
Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro, como requisito
para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 28 de agosto de 2014

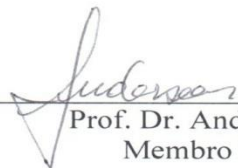
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo[®]
Orientador – PMPIT - UFTM



Prof. Dr. Nilson Cristino Cruz
Membro titular – UNESP



Prof. Dr. Anderson Barbosa Lima
Membro Titular – UFTM

AGRADECIMENTO

Agradeço a minha mãe Maria Jacinta com quem aprendi a ter gosto pelo conhecimento e à minha esposa Neliane Moreira pelo constante apoio nos momentos mais complicados bem como pela revisão da dissertação. Agradeço aos meus filhos Vitor e Miguel por serem meu constante estímulo a buscar novas conquistas.

Ao CNPq pelo apoio na aquisição de materiais.

Ao Murilo Henrique Moreira Facure e Renan Hermógenes Furlan pelo apoio e dicas, a Talita Perez pelo grande apoio na aquisição de dados e a Luis Gustavo Baptista Machuno pela grande colaboração no desenvolvimento de equipamentos que auxiliaram neste trabalho.

Aos professores Anderson Barbosa Lima e Daniel Alves Cerqueira pelas valorosas correções e contribuições ao projeto. Ao meu coorientador professor Luís Carlos de Moraes por inúmeras contribuições, dicas e esclarecimentos que foram de grande importância para a conclusão deste trabalho.

E principalmente ao meu orientador professor Rogério Valentim Gelamo pela constante presença; apoiando, tirando dúvidas, dando sugestões e guiando o andamento, durante a execução deste projeto e pelo apoio fundamental à conclusão do trabalho.

RESUMO

Neste trabalho filmes finos de multicamada de grafeno foram obtidos através do processo de dip-coating, utilizando um equipamento construído no próprio laboratório, e caracterizados por microscopia ótica, espectroscopia UV-vis, microscopia de força atômica (AFM) e medidas elétricas de duas pontas e método de Van der Pauw.

Foram feitas três dispersões de 0,002 g de grafeno diluído em 10 ml de isopropanol e cada uma foi submetida a um tempo diferente em um banho no ultrassom sendo estes tempos de 30, 60 e 90 minutos. Cada dispersão foi utilizada na confecção de 6 filmes com diferentes números de imersões, sendo estes de 10, 15, 20, 25, 30 e 35 imersões.

Os resultados mostraram a relação entre a espessura do filme e o número de imersões e a consequente diminuição da transmitância com o aumento das imersões. Com relação ao banho de ultrassom um maior tempo de tratamento resultou em filmes mais uniformes formados por flocos mais finos compostos por menos camadas de grafeno.

As medidas elétricas dos filmes mostraram uma resistência elétrica da ordem de $10^3 \Omega$ para os filmes mais depositados e uma resistência de folha para o filme de 35 deposições e 90 minutos da ordem de 10^2 Ohms/quadrado.

Por fim o trabalho mostra um método alternativo de baixo custo, com poucos procedimentos laboratoriais para a obtenção de filmes condutores de multicamadas de grafeno de forma reprodutível, que pode ser usado em larga escala para a indústria eletrônica e de telas de LCD, LED e plasma.

ABSTRACT

In the present work, thin films of multilayer graphene have been obtained by dip-coating, using an equipment built in our own laboratory. The films were characterized by optical microscopy, UV-vis spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and electrical measurement of two-point technique and by the Van der Pauw method.

Three dispersions of 0.002g of graphene diluted in 10 ml of isopropanol have been prepared and each one has undergone a different time of ultrasound exposure, namely 30, 60 and 90 minutes. Each dispersion has been used for the making of 6 films with different numbers of immersion, specifically 10, 15, 20, 25, 30 and 35 immersions. The results have shown the relation between the thickness of the film and the number of immersions and the resulting decrease in transmittance as immersions increase. Regarding the ultrasound exposure, longer treatments have resulted in more uniform films formed by thinner flakes composed of fewer graphene layers.

The electrical measurements of the films have revealed an electrical resistance at a rate of 10^3 for the 35-deposition film and 90 minutes at a rate of $10^2 \Omega$ for the most deposited films and a 10^2 Ohms/square sheet resistance.

Lastly, the present work demonstrates an alternative low-cost method with few laboratorial procedures for the attainment of conductive films of multilayer graphene in a reproducible fashion, which can be largely applied to the electronic and LCD, LED and plasma screen industries.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do grafite	11
Figura 2 – Estrutura do grafeno	12
Figura 3 – Esquema hibridização sp^2	13
Figura 4 - Clivagem micromecânica	14
Figura 5 - Microesfoliação química	15
Figura 6 - Processo de Dip-coating	16
Figura 7 - Esquema do fluxo da solução na superfície	17
Figura 8 - Grafite cedido pela Companhia nacional de Grafite e utilizado como material de partida para este trabalho	19
Figura 9 - Equipamento para realização de Dip-coating	21
Figura 10 - Decantação do grafeno na dispersão	22
Figura 11 - Esquema da posição dos terminais em uma amostra	25
Figura 12 - Montagem para medida pelo método de Van der Pauw	26
Figura 13 - Figura ilustrativa de um AFM	27
Figura 14 - Forças entre agulha e amostra de acordo com a distância	28
Figura 15 - Microscópio de Força Atômica	29
Figura 16 - Foto dos filmes de grafeno	30
Figura 17 - Imagem de microscopia ótica dos filmes grafeno	31
Figura 18 - Diferença de deposição nas regiões dos filmes de grafeno	32
Figura 19 - Diferença dos filmes por tempo de ultrassom	33
Figura 20 - Espectro de absorção do substrato.	34
Figura 21 - Espectro UV-vis para filmes de 35 e 10 deposições	35

Figura 22 – Espectro de transmitância comparativo entre diferentes números de deposição	36
Figura 23 - Relação da transmitância em 550 nm e o número de deposições	37
Figura 24 - Curva corrente em função da tensão, para o filme de 35 deposições e 90 minutos, obtido pelo método de duas pontas	39
Figura 25 - Curva tensão em função da corrente, para filme de 35 deposições e 90 minutos, obtido pelo método de Van der Pauw	40
Figura 26 - Imagem AFM do filme obtido com a dispersão 90 minutos	42
Figura 27 - Imagem AFM de filme obtido com a dispersão 60 minutos	43
Figura 28 – Imagem AFM do filme obtido com a dispersão 30 minutos	44

LISTA DE ABREVIACOES

AFM – atomic force microscopy – microscopia de força atômica

C – Celsius

cm – centímetro

CVD – chemical vapor deposition – deposição química na fase vapor

DC – direct current – corrente contínua

ITO – indium tin oxide – xido de ndio e estanho

LCD – liquid-crystal display – tela de cristal líquido

LED – light-emitting diode – diodo emissor de luz

μm – micrometro

mg – miligrama

ml – mililitro

nm – nanmetro

PET – politereftalato de etileno

UV – ultravioleta

vis - visível

SÚMARIO

1.	Introdução	10
2.	Revisão de literatura	11
	2.1 Grafite	11
	2.2 Grafeno	12
	2.3 Deposição por Dip – coating	15
	2.4 Filmes condutores de grafeno	17
3	Materiais e métodos	19
	3.1 Preparação da dispersão de multicamadas de grafeno e substrato . . .	19
	3.2 Deposição	20
4	Técnicas de análise	23
	4.1 Espectroscopia UV-vis	23
	4.2 Medidas de resistência elétrica	24
	4.2.1 Método de duas pontas	24
	4.2.2 Método de Van Der Pauw	24
	4.3 Microscópio de força atômica	26
5	Resultados e discussões	30
	5.1 Características óticas	30
	5.2 Características elétricas	38
	5.3 Características morfológicas	40
6	Conclusão	45
7	Referência Bibliográfica.	47

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais e suas aplicações é uma área de grande importância para o desenvolvimento tecnológico sendo um impulsionador de novas revoluções. A descoberta destes materiais juntamente com o esforço para desenvolvê-los e entender suas propriedades tem sido o motor de grandes mudanças no cotidiano da população.

Apesar de ser conhecido há muito tempo o grafeno pode ser enquadrado como um novo material, pois apenas recentemente, em 2004, foi pela primeira vez isolado e observado através de microscopia eletrônica de transmissão (1). Mas rapidamente foi alçado a uma posição de destaque devido a suas excelentes características elétricas, térmicas e mecânicas que possibilitam uma grande gama de aplicações. Outro fator que o torna importante são suas características que possibilitam estudar fenômenos de estruturas nanoscópicas mesmo em um material de dimensões razoáveis. A importância do grafeno pode ser medida pelo número de artigos e patentes que o envolvem que tem aumentado rapidamente nos últimos anos.

Devido a sua baixa resistividade e boa transmitância os filmes finos de Grafeno despontam como possibilidade para serem condutores transparentes, possibilitando seu uso em telas sensíveis ao toque, células fotovoltaicas e telas flexíveis.

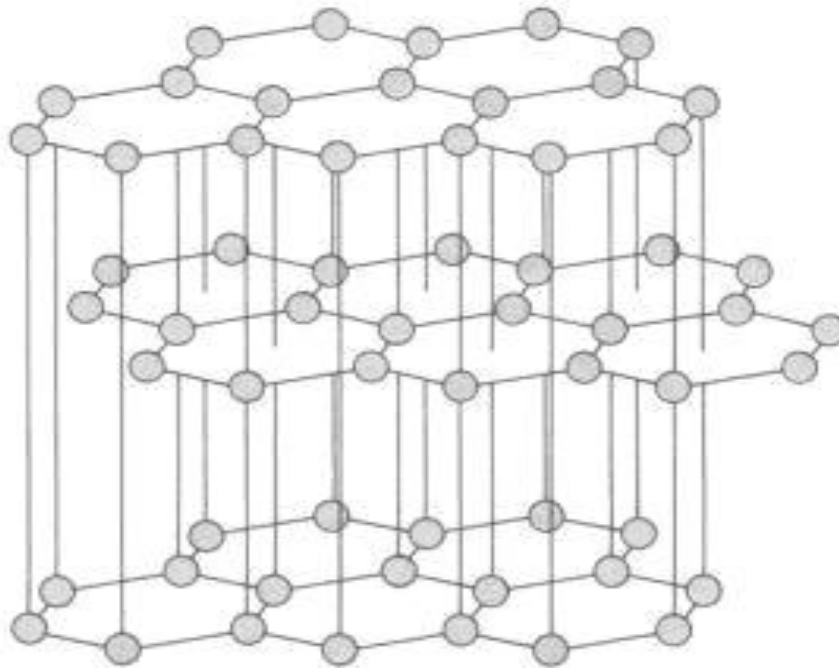
O trabalho aqui descrito mostra resultados de obtenção de filmes condutores de multicamadas de grafeno sobre vidro, de forma reprodutível e com baixo custo, propiciando uma alternativa viável a médio prazo para a indústria de telas de TV, celulares e eletrônica.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 GRAFITE

A grafite é um mineral sendo um dos alótropos do carbono, assim como o diamante, o fulereno e o grafeno. É formado pela superposição de lâminas planas formadas por átomos de carbono dispostos na forma de hexágonos (figura 1). A distância entre as lâminas é de 0,335 nm as quais estão unidas por forças de Van der Waals (2). Os átomos de carbono das lâminas estão ligados entre si por forte ligação covalente.

Figura 1 - Estrutura do grafite.



Fonte: Mota, 2003

Nos átomos de carbono o pequeno gap de energia entre os orbitais eletrônicos 2s e 2p facilitam a ocorrência de hibridização para as configurações sp , sp^2 e sp^3 , sendo que na grafite a hibridização sp^2 resulta em ligações π deslocalizadas, o que confere a esta boa condutividade térmica e elétrica (3), sendo a grafite o elemento não

metálico com maior valor de condutividade térmica e elétrica. Já a anisotropia lhe confere uma boa condução no sentido paralelo ao plano das lâminas e 5 ordens de grandeza menor no plano perpendicular a estas.

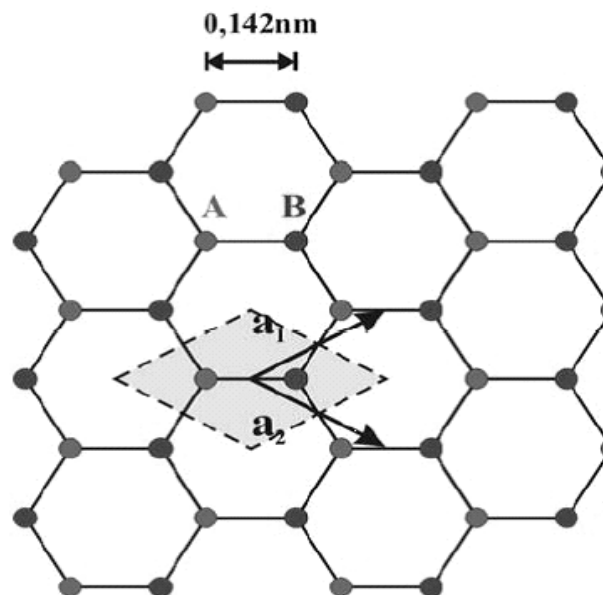
As fracas ligações de Van der Waals entre as lâminas são as responsáveis pela maciez e lubrificidade da grafite, pois permitem o deslizamento das lâminas sobre as outras.

Devido a estas características a grafite pode ter varias aplicações tais como a construção de cadinhos para a siderurgia, utilização em componentes eletrônicos, baterias, células de combustíveis, escovas de contato em motores elétricos, revestimento de pastilhas de freio, lubrificantes e minas de lápis.

2.2 GRAFENO

Grafeno é uma monocamada planar de átomos de carbono ordenados na forma hexagonal (1,4) com distância de ligação carbono-carbono de 0,142 nm (5). Sua estrutura cristalina é uma rede de Bravais com dois átomos de carbono por células unitárias (5) (fig 2).

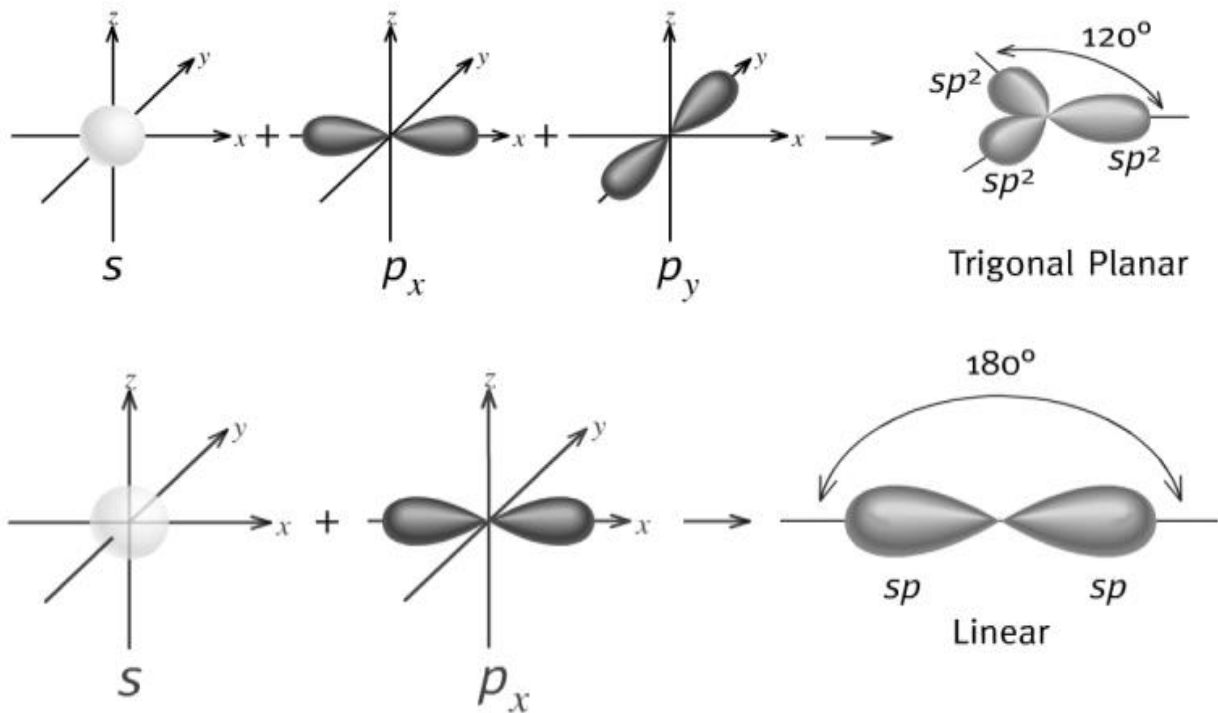
Figura 2 – Estrutura do grafeno.



Fonte: BRANT, 2011.

A ligação entre os carbonos no grafeno apresentam o estado de hibridização sp^2 (6) onde o orbital S se combina com as configurações p_x e p_y para dar origem a três orbitais sp^2 co-planares (figura 3). Nestes orbitais os elétrons fazem ligações σ no plano da lâmina.

Figura 3 - Hibridização sp^2 .



Fonte: Fonseca, 2014

O quarto elétron de ligação do orbital p_z forma uma ligação π fora do plano, perpendicular à lâmina, sendo esta ligação uma ligação fraca. Estes elétrons π podem se deslocar pela rede cristalina (7) do grafeno devido ao pequeno gap ente a banda de condução e de valência do grafeno. Os elétrons π do grafeno são os responsáveis pelas suas principais características eletrônicas (8).

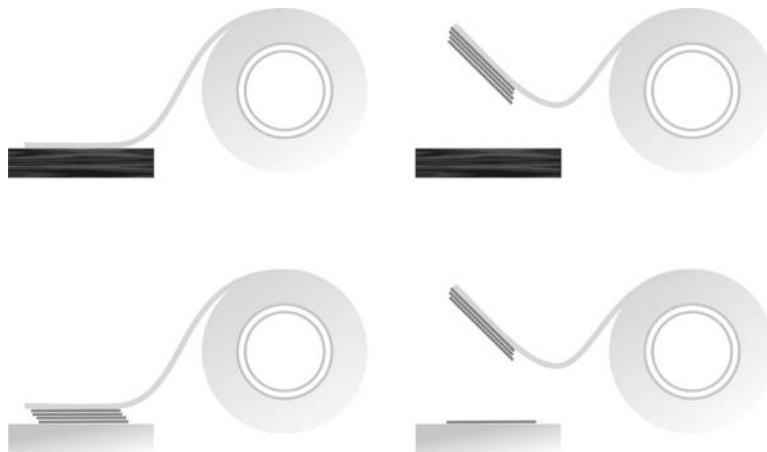
Há relatos de tentativas de estudos esporádicos do grafeno desde 1859 (8,9), mas apenas em 2004 Andre Geim e Konstantin Novoselov conseguiram isolar amostras relativamente grandes de grafeno pelo método de clivagem micromecânica. Este feito possibilitou grandes avanços no estudo do grafeno sendo que o número de

publicações sobre o assunto pulou de poucas centenas em 2004 para aproximadamente 3500 em 2010 (6). Este grande interesse no grafeno se deve as muitas possibilidades de aplicação para o grafeno descritas em vários trabalhos, pelas características únicas de estudo que o grafeno possibilitou ao ser o primeiro material bidimensional a ser isolado (3,8) e devido ao fato de ser uma estrutura macroscópica que reflete as propriedades das nanoestruturas que a compõe (8).

A grande gama de aplicações se deve às excelentes características do grafeno. Sua grande resistência mecânica e baixa densidade o classifica como candidato para compósitos de grande resistência; suas propriedades térmicas, dinâmicas e alta condutividade o potencia como alternativa ao silício (9,10), sua condutividade aliada à sua transmitância possibilitam a confecção de filmes condutores transparentes que podem ser empregados como telas sensíveis ao toque(6,9,11,12) e estudos são feitos para aplicações em biotecnologia (4) entre outras.

A obtenção do grafeno pode ocorrer através da clivagem micromecânica, que consiste em retirar a camada superior do grafite com uma fita adesiva e depois é pressionado sobre o substrato (figura 4), se a aderência do grafeno com o substrato for maior que a ente as camadas haverá deposição deste no substrato (5,9).

Figura 4 - Clivagem micromecânica.

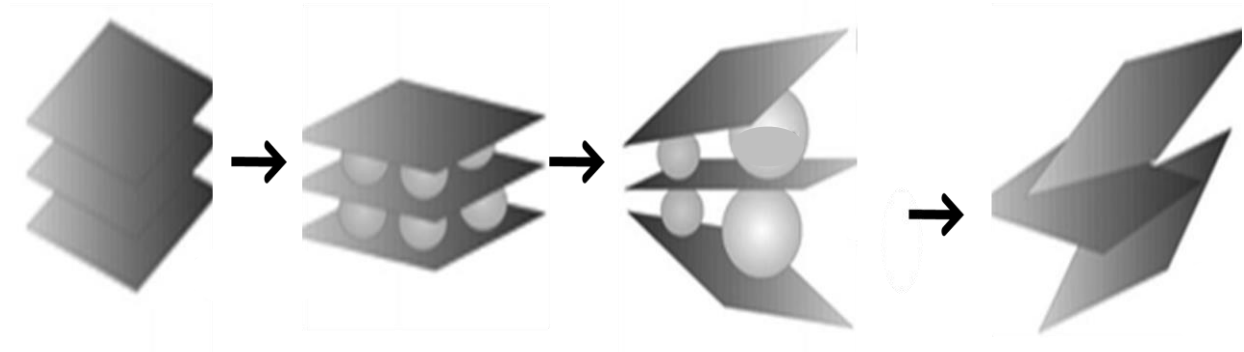


Fonte: Novoselov, 2011

Outra técnica é a microesfoliação química que consiste na inserção de reagentes entre as camadas de grafeno para romper as ligações de Van der Waals e

causar a esfoliação destas camadas (figura 5). Este efeito pode ser aumentada com a aplicação de um banho ultrassônico.

Figura 5 - Microesfoliação química.



Fonte: Allen, 2010

Pode ser também obtido por deposição química a vapor (CVD) diretamente sobre um substrato sólido ou por decomposição térmica de carbeto ou por crescimento por deposição química a vapor (10).

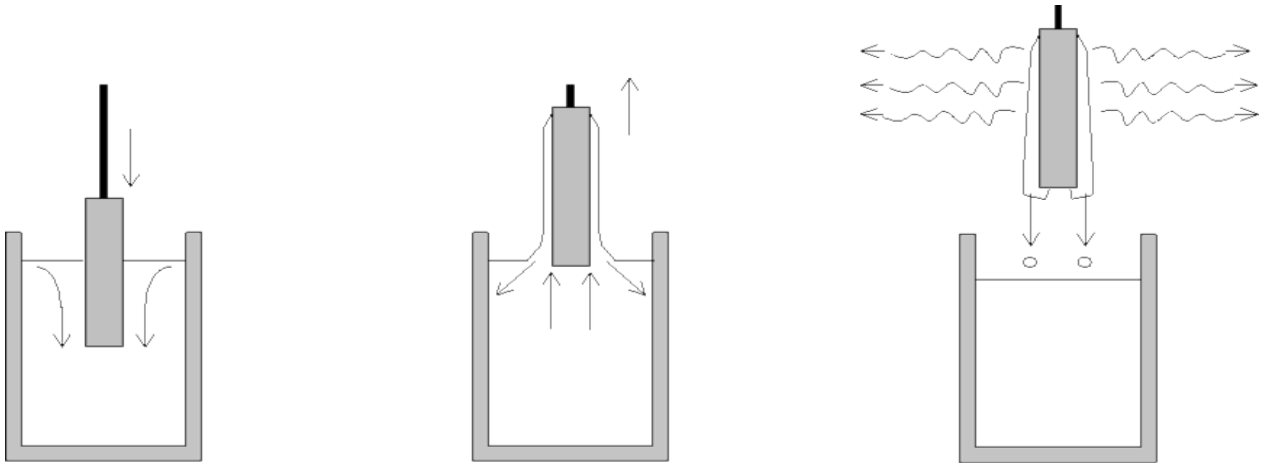
2.3 DEPOSIÇÃO POR DIP-COATING

O Dip-coating é uma técnica deposição de camadas de filmes finos a partir de soluções em fase líquida (14). Esta técnica possui vantagens tais como grande homogeneidade, baixo custo, simplicidade e controle de parâmetros (14-16).

Este processo é utilizado na indústria há muitos anos e ainda hoje tem importância na produção de alguns artefatos cerâmicos, em processos de galvanização e em processos de pintura e envernização (17).

Consiste de cinco etapas: a imersão do substrato na dispersão; a emersão do substrato; a deposição e drenagem do material sobre o substrato; escoamento do material em excesso devido à gravidade; evaporação do solvente conforme mostrado na figura 6.

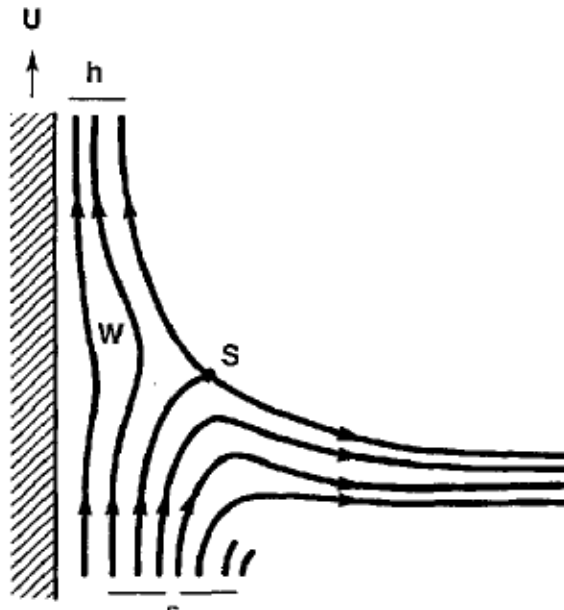
Figura 6 - Processo de Dip-coating. 1- imersão; 2 – emersão e drenagem; 3 – escoamento e vaporização.



Fonte: SCHMIDT; MENNIG, 2000.

Para a obtenção do filme o substrato é imerso na dispersão, e quando começa a retirada, ele arrasta o líquido de forma a separá-lo em duas camadas, a interna tem movimento para cima juntamente com o substrato, devido a forças de tensão, já a parte externa escorre voltando para a dispersão. A figura 7 demonstra este comportamento, sendo o ponto S o ponto que determina esta separação (17,18). Após a saída total da dispersão começa a etapa em que ocorre o escoamento da dispersão em excesso, ocasionando um aumento em sua concentração, e com evaporação do solvente começa a ocorrer a formação do revestimento.

Figura 7 - Esquema do fluxo da dispersão na superfície.



Fonte: Brinker, 1991.

A espessura do filme depende da velocidade de retirada, da viscosidade da solução (19) e de forças que atuam na região como o arraste realizado pelo substrato na solução, a força gravitacional, a tensão superficial da solução. Por isso o controle de velocidade de imersão e emersão é importante para a qualidade do filme produzido (17,18). Outra forma de controlar a espessura é aumentando o número de repetições do processo (16,17).

2.4 FILMES CONDUTORES DE GRAFENO

Os filmes condutores transparentes tem se tornado elementos fundamentais para os novos dispositivos eletrônicos (11, 20) tais como telas sensíveis ao toque, diodos emissores de luz orgânicos e células solares (21, 22). Eles precisam ter baixa resistência de folha e alta transmitância ótica.

O material mais empregado atualmente é o óxido de índio e estanho (ITO) que possui as características citadas, mas possui desvantagens como o alto custo devido aos constantes aumentos no preço do índio, a sua fragilidade que não permite a

aplicação em telas flexíveis (11, 20, 21). Por isto novas alternativas tem sido investigadas de modo a substituí-lo por outro material compatível, com menor custo de produção e alta reprodutibilidade na sua obtenção.

As nanofolhas, também chamadas de multicamadas de grafeno (23) surgem como alternativa devido a sua baixa resistância elétrica, boa transmitância e grande resistância mecânica (21) o que permite sua aplicação em telas sensíveis ao toque e flexíveis. Uma monocamada de grafeno possui transmitância 97.7 % no comprimento de onda de 550 nm (9, 13, 22). Filmes transparentes de grafeno foram obtidos com resistância de folha que varia da ordem de 10^3 a 10^{10} Ohms por área quadrada (6).

Alguns estudos demonstram uma relação inversa entre a condutividade e a transmitância nos filmes condutores transparentes (11, 12). Sendo que um candidato a ser bom filme condutor transparente deve ter grande condutividade elétrica mantendo também uma boa condutividade ótica (21, 24).

3 MATERIAIS E METODOS

3.1 PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE MULTICAMADAS DE GRAFENO E SUBSTRATO

Para o preparo da dispersão de multicamadas de grafeno utilizada nas deposições, 2 mg de grafite tratado em ácido sulfúrico a 1000° C (Companhia Nacional de Grafite) (Fig. 8) foram colocadas em um tubo de Falcon e o volume foi completado até 10 ml com álcool isopropanol 99,5% (Sigma-Aldrich).

Figura 8: Grafite cedido pela Companhia nacional de Grafite e utilizado como material de partida para este trabalho.



As soluções foram levadas a um banho em ultrassom (Ultracleaner 1400 – Unique 40 Khz) onde foram divididas pela diferença no tempo no ultrassom que foram

de 30, 60 e 90 minutos de forma a permitir avaliar a influência deste parâmetro nos filmes depositados.

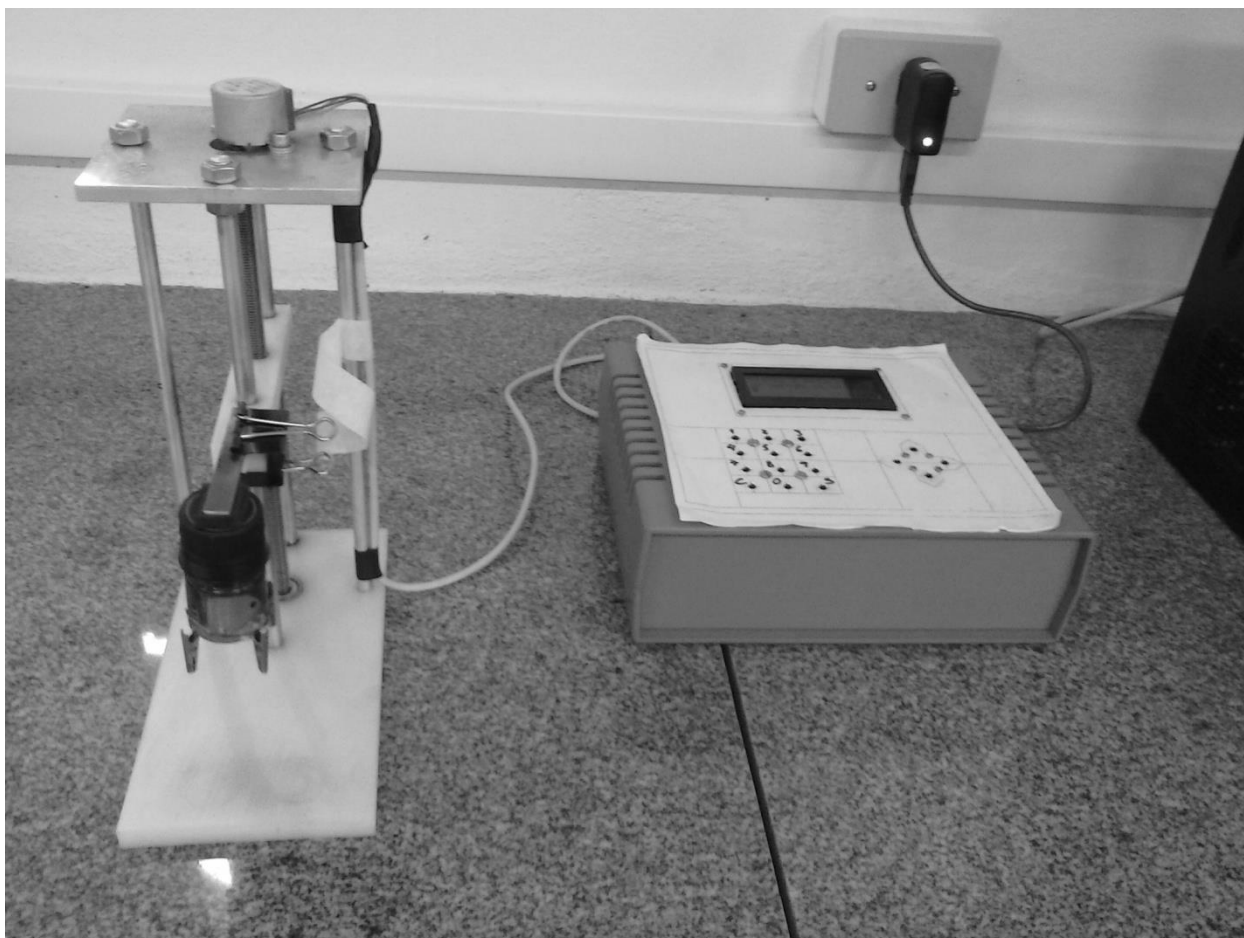
Os vidros utilizados como substrato foram cortados de laminas de microscópio (Solidor) 25,4 x 76,2 mm. Estes foram limpos em um processo que consiste em água e detergente sob calor por 30 minutos, depois álcool isopropílico sob calor por 30 minutos, acetona por 30 minutos e finalizando com água destilada. Foram posteriormente submetidos a um banho com 210 ml de água oxigenada (10 volumes) onde foram sendo adicionados 90 ml de ácido sulfúrico (98 %) e mantido aquecido nesta solução por 30 minutos. Após o processo os vidros foram armazenados em água destilada até utilização no processo de deposição, sendo o processo de secagem feito com jato de nitrogênio.

3.2 DEPOSIÇÃO

No processo de deposição por dip-coating foi utilizado um equipamento, construído no próprio laboratório (Fig. 9), possibilitando assim uma melhor uniformidade no processo. Este consiste de um motor de passo, controlado por uma placa micro processada, ligado a um eixo com rosca sem fim. Este equipamento permite controlar os parâmetros como tempo de imersão e emersão, tempo de espera dentro e fora da dispersão e número de imersões.

Para cada ciclo foram mantidos constantes a velocidade de descida do substrato (0,81 cm/minuto), o tempo dentro da dispersão (1 minuto), a velocidade de subida (0,29 cm/minuto) e o tempo fora da dispersão (1 minuto) durando em média 10 minutos e 45 segundos cada ciclo.

Figura 9 - Equipamento para realização de dip-coating.



Fonte: Do autor, 2014.

As deposições foram realizadas em temperatura ambiente sendo realizados 6 procedimentos de deposição variando o número de imersões que foram de 10, 15, 20, 25, 30 e 35 vezes.

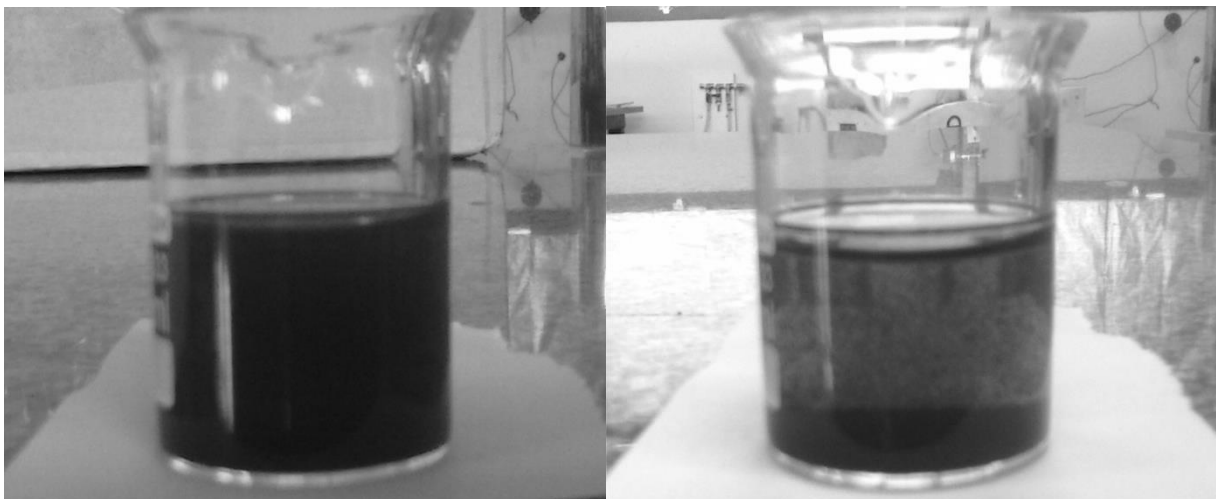
A cada procedimento três substratos eram fixados ao aparelho, permitindo a deposição simultânea de três filmes, sendo um filme para a imersão na dispersão de 30 minutos no ultrassom, outro na de 60 minutos e um na de 90 minutos.

Nas concentrações utilizadas neste trabalho observou-se nas deposições piloto que o grafeno se decantava no fundo do becker com o passar do tempo (Fig. 10), por isto durante o tempo de espera do substrato fora da dispersão esta era agitada de forma a manter o grafeno em suspensão.

Figura 10 – Fotografia mostrando a decantação do grafeno na dispersão

1 hora após ultrassom

2 horas após ultrassom



Fonte: Do autor, 2014.

Os filmes obtidos foram fotografados com o auxílio de uma máquina fotográfica portátil e um microscópio ótico (Reichert) e analisados por espectroscopia de UV-vis (Espectrofotômetro CIRRUS 80) para estudo de suas características óticas. Para a espectroscopia UV-vis foi confeccionado um suporte para o substrato, e este era posicionado de forma que o feixe atravessasse uma região definida padronizando assim a área a ser analisada.

Sua caracterização elétrica foi feita com medidas de corrente em função da tensão para obter a resistência elétrica pela método de 2 pontas e medidas pelo método de Van Der Pauw para obter a resistividade de folha. Suas características morfológicas foram estudadas com um microscópio de força atômica (AFM) Shimadzu SPM – 9700 no modo contato.

4 TÉCNICAS DE ANÁLISE

4.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

A espectroscopia UV-vis é uma técnica empregada para caracterizar as propriedades óticas dos materiais (25) através da transmissão de luz no comprimento de onda do ultravioleta e da luz visível. A absorção da luz incidente nesta região esta relacionada à estrutura eletrônica do material, pois se devem as transições dos elétrons de valência e ocorrem quando este elétron absorve a energia e passa a ocupar um orbital de energia mais elevada (26).

A energia absorvida pelo elétron esta relacionada ao comprimento de onda pela relação

$$\Delta E = hc/\lambda \quad (1)$$

onde ΔE é a energia absorvida, h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda da radiação.

A medida é realizada com a incidência de um feixe de luz com intensidade I_0 sobre a amostra. Parte da intensidade deste feixe será absorvida por esta amostra e uma intensidade I a atravessará sendo detectada pelo aparelho. A relação entre as intensidades da luz incidente e transmitida é dada pela Lei de Lambert-Beer (26)

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (2)$$

onde I_0 é a intensidade incidente, I é a intensidade transmitida, α é o coeficiente de absorção e t a espessura da amostra.

A porcentagem de luz transmitida (T), valor medido pelo equipamento, esta relacionada pela intensidade da luz incidente e transmitida pela relação

$$T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

4.2 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

Entre as propriedades de um novo material suas propriedades elétricas estão entre as mais importantes (28). Por isto determinar sua resistividade elétrica é de grande valor para caracterizar este material e se pensar em possíveis aplicações.

A resistividade elétrica de um material pode ser obtida de varias formas, sendo duas delas a medida de duas pontas e o método de Van der Pauw.

4.2.1 Método de duas pontas

Neste método utiliza-se uma fonte de tensão DC para induzir a corrente, um voltímetro para monitorar a tensão e amperímetro para monitorar a corrente, de forma que através destes dois parâmetros e da geometria das medidas é possível calcular a resistência da amostra. É a forma mais simples de obter este parâmetro, porém os equipamentos de medida têm que possuir boa precisão.

4.2.2 Método de Van Der Pauw

Este método é utilizado para medir a resistividade de amostras que possuam as seguintes características: ter forma plana e espessura uniforme; não deve conter buracos em seu interior; os contatos devem estar nas bordas da amostra (27).

Ele se baseia na utilização de quatro pontas para medir a resistividade σ de uma amostra de espessura h pela relação

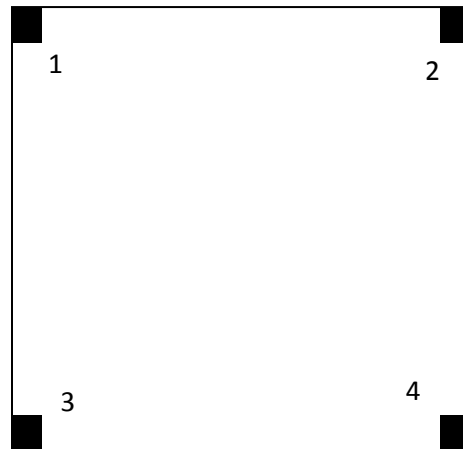
$$\exp(-\pi R_{12,34}/R_s) + \exp(-\pi R_{31,42}/R_s) = 1 \quad (4)$$

onde $R_{12,34} = \frac{U_{3,4}}{I_{1,2}}$ e $R_{31,42} = \frac{U_{4,2}}{I_{3,1}}$ e R_s é a resistividade de folha dada por $R_s = (\sigma h)^{-1}$.

Estes valores são denominados de resistência de transferência e são dados pela razão entre a medida de potencial entre duas pontas e a de corrente entre as outras duas pontas (27) (fig. 11).

As medidas são realizadas de acordo com esquema abaixo

Figura 11 - esquema da posição dos terminais em uma amostra

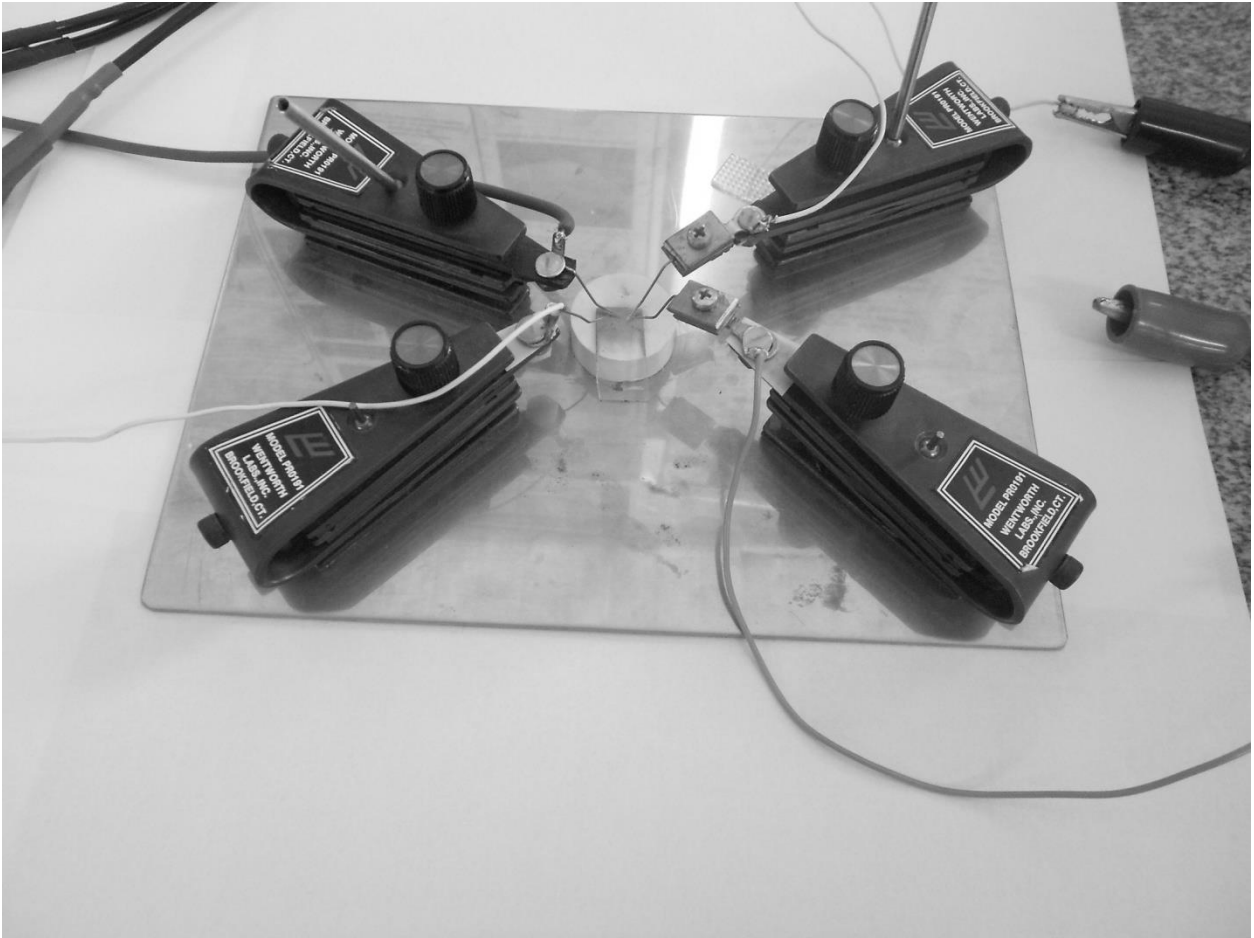


Fonte: Do autor, 2014.

As medidas são feitas de forma que a medida de corrente é realizada ao longo de uma borda (por exemplo 1-2) e tensão é obtida pela borda oposta (3-4), conforme o esquema da figura 11. Desta forma utilizando a relação para $R_{12,34}$ acima e repetindo o processo variando as bordas pode-se calcular a resistividade de folha do filme, cuja unidade é $\Omega/\text{quadrado}$.

As medidas foram realizadas em um eletrômetro Keithley 2635 que faz a função da fonte de corrente bem como dos medidores de corrente e diferença de potencial apresentando as medidas na forma de um gráfico $I \times V$. Desta forma foi calculado a resistência elétrica do filme pelo método de duas pontas e da resistividade de folha pelo método de Van der Pauw.

Figura 12: Montagem para medida pelo método de Van der Pauw.



Fonte: Do autor, 2014

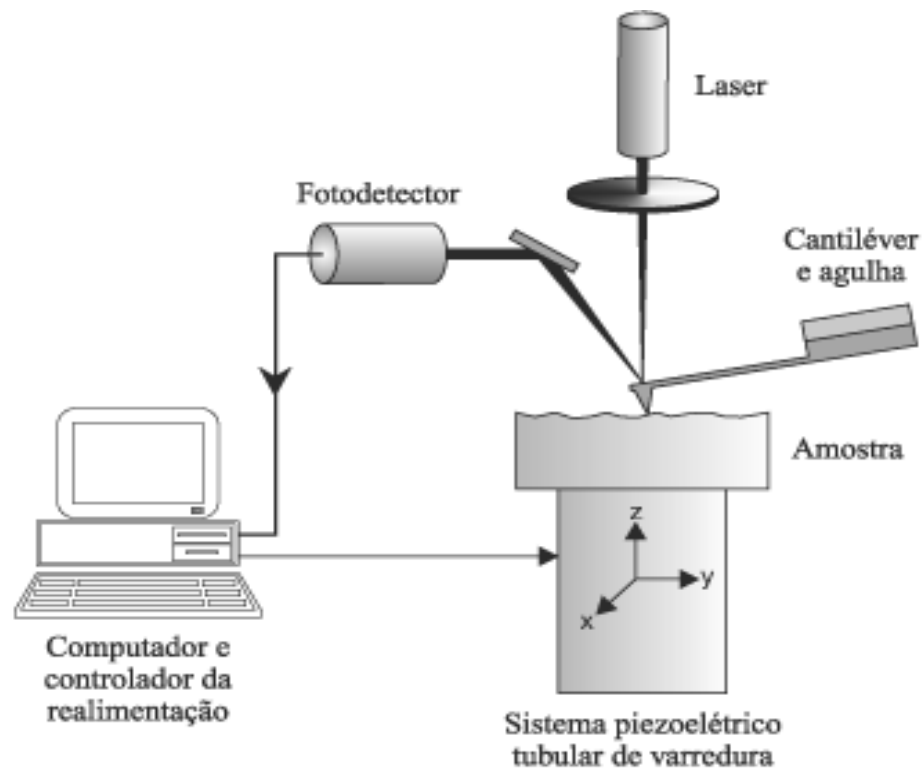
4.3 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA

O microscópio de força atômica tem seu fundamento baseado na deflexão de um suporte que possui uma sonda em sua extremidade (figura 13). Esta deflexão ocorre devido a forças de interação entre a sonda e a amostra estudada.

Ela permite a análise morfológica e estrutural da amostra e propicia a observação do material na escala nanométrica (29). Possui vantagens sobre a microscopia eletrônica de varredura tais como a possibilidade de obtenção do valor da

rugosidade do material, perfil do filme, menor custo, definição em três dimensões, não demandar preparo prévio da amostra entre outros. Porém cada imagem demanda tempo maior de medida, o que é uma desvantagem. Além disso, as ponteiros constantemente devem ser trocadas para manter a qualidade das imagens.

Figura 13 – Figura ilustrativa de um AFM.



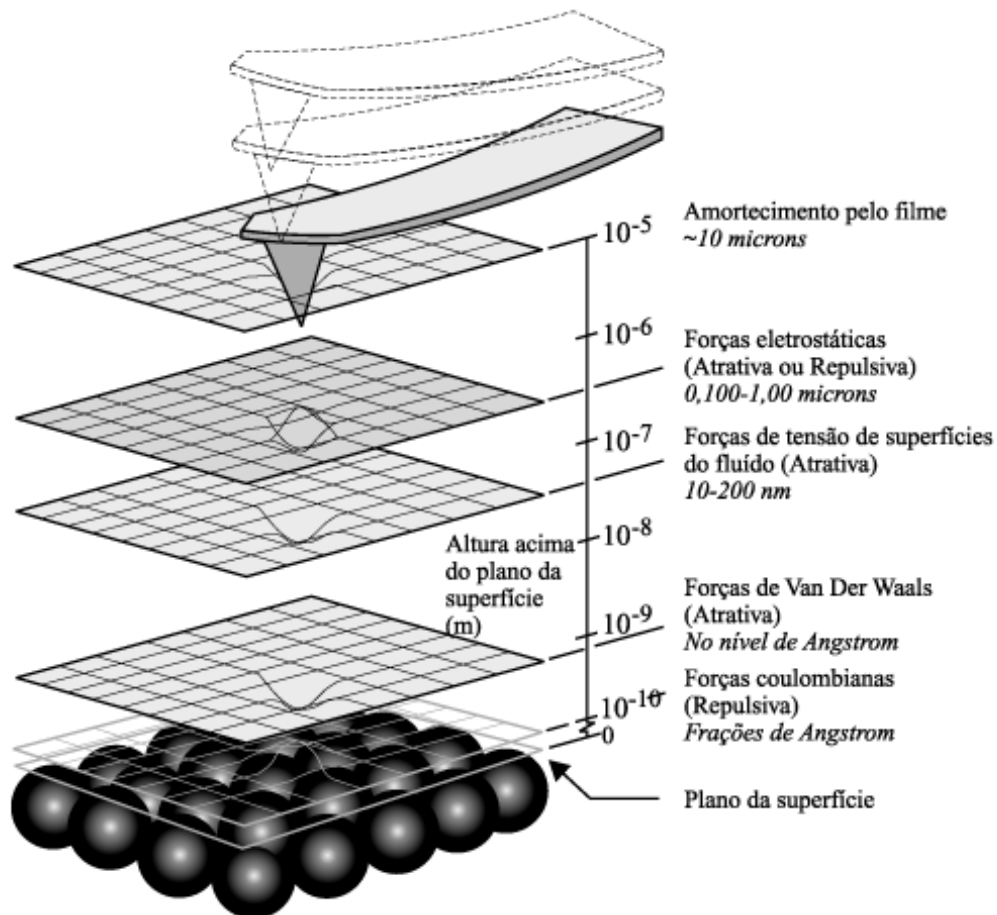
Fonte: Herrmann et al, 2007.

A imagem é formada pela movimentação do cantilever (suporte) sobre a amostra, e a análise da deflexão deste devido às forças de interação, atrativas e repulsivas, entre a agulha e a amostra. Este cantilever possui deslocamento de grande precisão nos eixos x, y e z . Devido a topografia da amostra o cantilever sofre deflexão no eixo z e esta deflexão é captada por um sistema ótico composto por um feixe a laser

que incide sobre o cantilever e é detectado por um fotodetector, permitindo a formação da imagem.

As forças entre a agulha e a amostra variam de acordo com a distância entre elas, para distâncias da ordem de alguns Ângstroms a força de Van Der Waals predomina, mas para distâncias menores que 1 Ângstrom forças Coulombianas passa a prevalecer. Esta variação da origem aos dois modos de operação do aparelho (29).

Figura 14 – Representação das forças entre agulha e amostra de acordo com a distância.



Fonte: Herrmann et al, 2007

No modo contato a agulha se encontra o mais próximo possível da amostra sendo a interação coulombiana a responsável pela formação da imagem. Neste modo a resolução da imagem é melhor, mas devido a grande proximidade o risco de danificar

a amostra ou a agulha é grande, por isto, este modo deve ser utilizado em amostras mais uniformes.

No modo não contato a interação entre agulha e amostra ocorre com uma força menor que no modo contato dando mais segurança contra danos. O cantilever é colocado em vibração com uma frequência característica sendo que a imagem é formada pela mudança nesta vibração que ocorre em decorrência da interação com a amostra.

Devido a sua grande sensibilidade o microscópio de força atômica é muito suscetível a ruídos na imagem em decorrência de vibrações em sua proximidade durante as aquisições, por isto faz-se necessário sua instalação em bancada específica de forma a minimizar este risco.

Nesta análise foi utilizado o Microscópio de Força Atômica Shimadzu SPM – 9700 no modo contato cuja foto segue abaixo.

Figura 15 - Microscópio de Força Atômica Shimadzu SPM – 9700



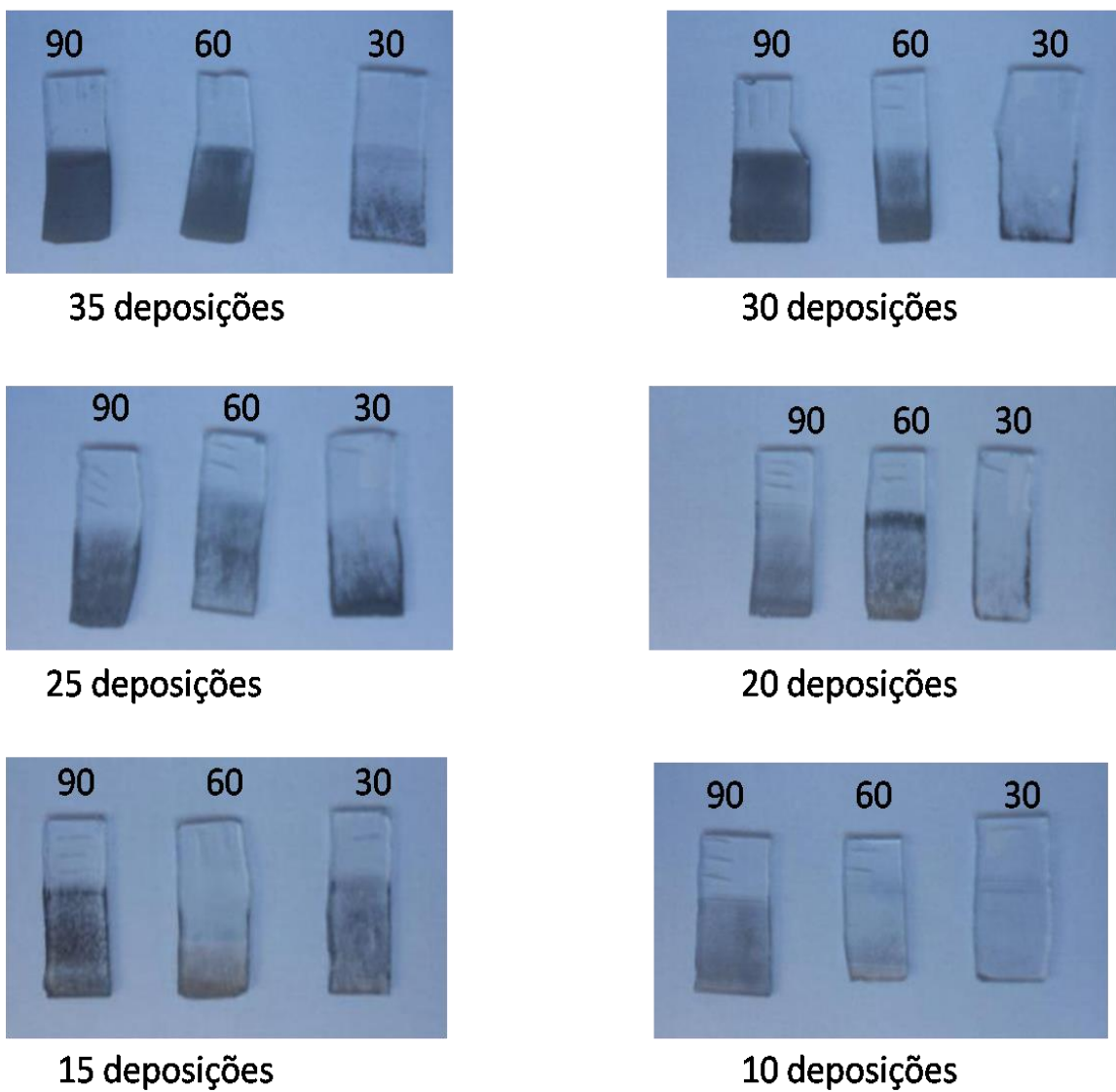
Fonte: Shimadzu

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERÍSTICAS ÓTICA

Os filmes obtidos foram separados em 6 grupos que diferem pelo número de imersões, e cada grupo é composto pelos filmes obtidos das dispersões de 30, 60 e 90 minutos no ultrassom. Os filmes obtidos são mostrados na figura 16.

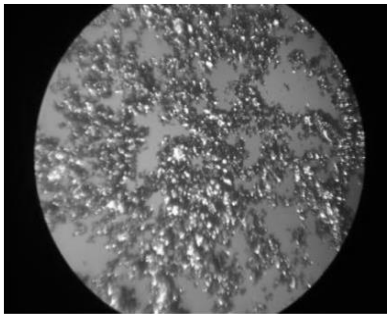
Figura 16 - Foto dos filmes de grafeno depositados sobre vidro.



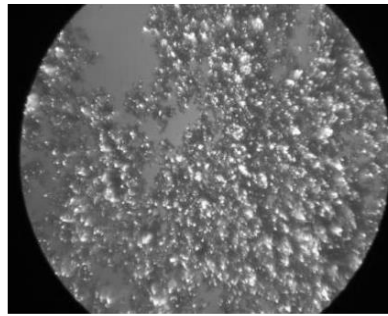
Fonte: Do autor, 2014.

Os filmes obtidos, com tamanho aproximado de 2 X 2,5 cm, foram observados ao microscópio ótico com aumento de 100 vezes e fotografados neste com um aumento da máquina fotográfica de 1,5 vezes (Fig 17).

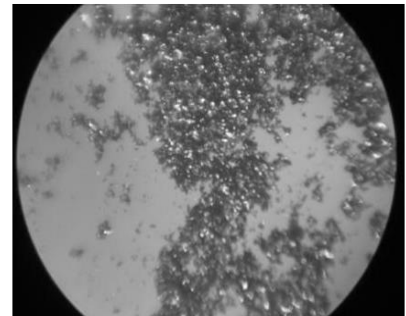
Figura 17 - Imagens de microscopia ótica dos filmes grafeno.



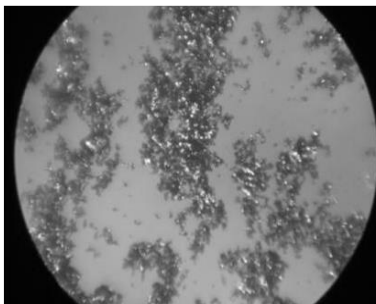
35 deposições



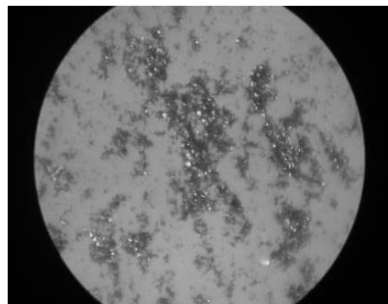
30 deposições



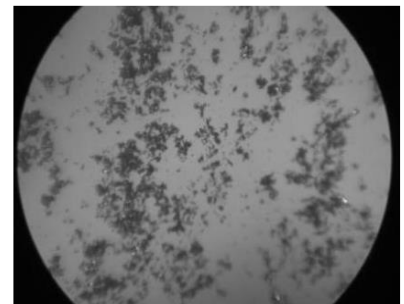
25 deposições



20 deposições



15 deposições



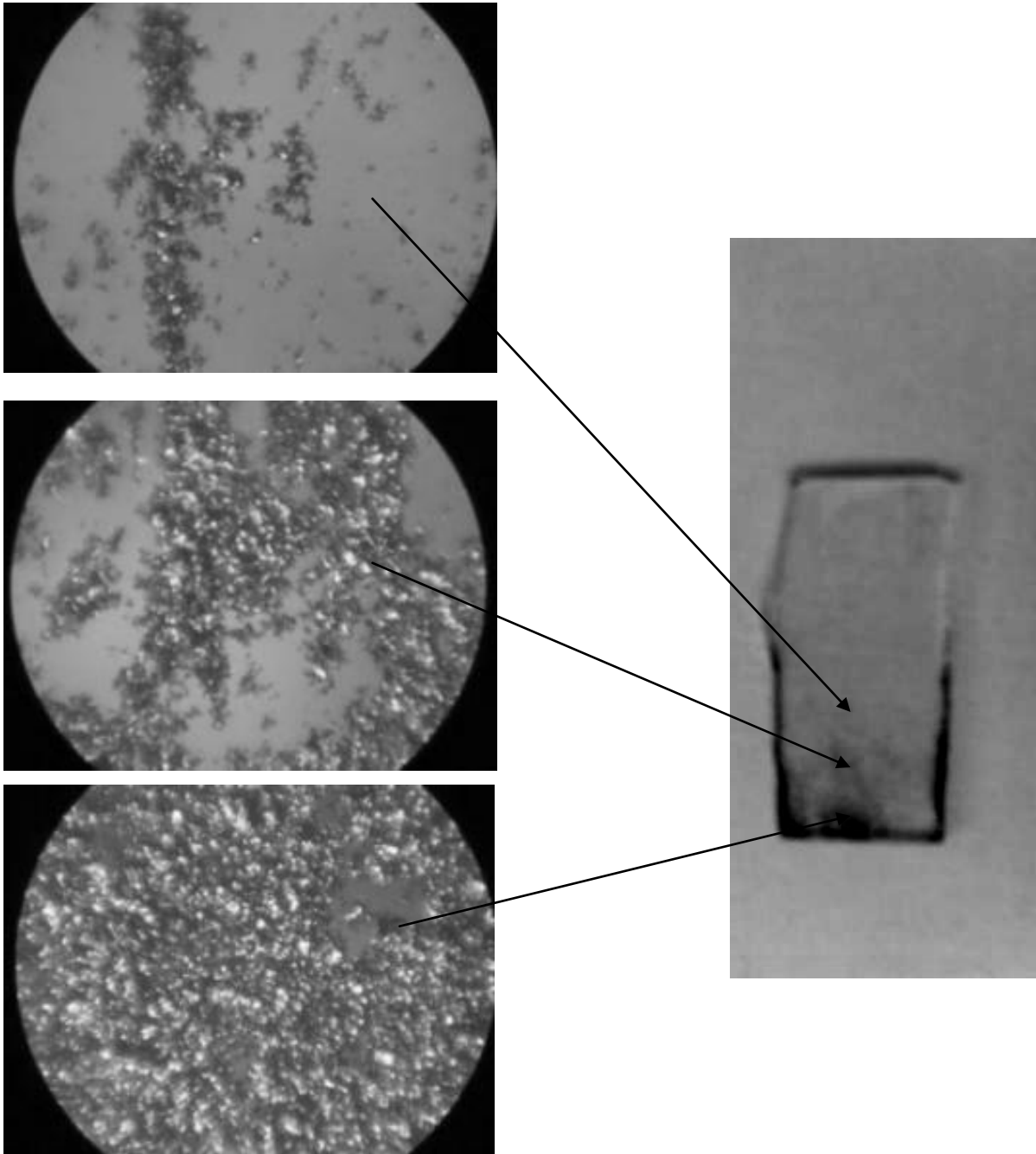
10 deposições

Fonte: Do autor, 2014.

A imagem foi obtida com ampliação de 100 X microscópio ótico x 1,5 máquina fotográfica

Utilizando um microscópio ótico observou-se descontinuidade na deposição, ao nível ótico. No substrato foi possível ver várias “ilhas” de multicamadas de grafeno. Observou-se também uma variação na deposição em relação a região do substrato, sendo que na porção mais alta (que ficava menos tempo em imersão) formou-se ilhas mais espaçadas, indicando que este parâmetro influencia na qualidade do filme obtido (Fig. 18).

Figura 18 - Diferença de deposição nas regiões dos filmes de grafeno.



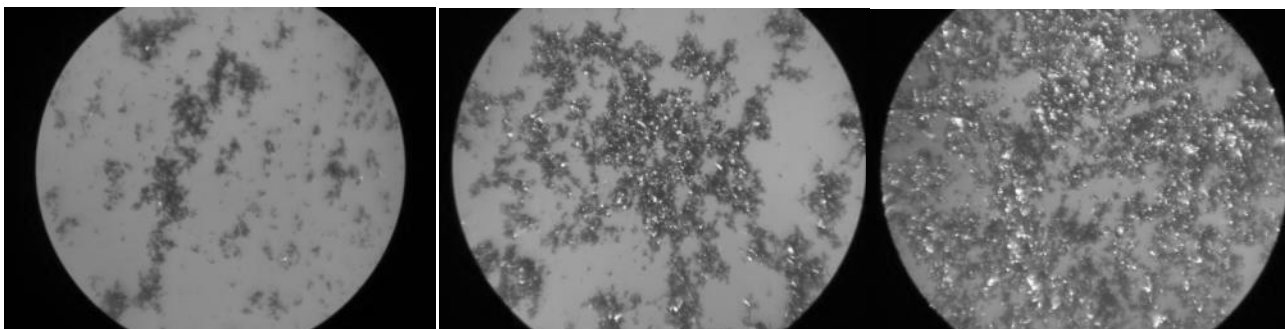
Fonte: Do autor, 2014.

Diferença de deposição de acordo com a posição no filme. Na região inferior observa-se um filme mais contínuo. Filme obtido com 30 imersões e 30 minutos de Ultrassom.

Possíveis explicações para este fato são o maior tempo que esta região ficou na dispersão durante o processo de imersão e emersão e o gradiente de concentração do grafeno devido a sua decantação. A boa adesão do grafeno foi observada ao utilizar outros materiais como substrato (PET, plástico) e também pelos utensílios utilizados (pipetas e becquer).

Quanto aos filmes formados pelas diferentes dispersões pode-se notar um aumento na continuidade do filme em relação ao aumento no tempo do banho de ultrassom, possivelmente devido a maior esfoliação da grafite neste processo, resultando em flocos menores e mais finos de grafeno (Fig. 19).

Figura 19 – Diferença dos filmes por tempo de ultrassom.



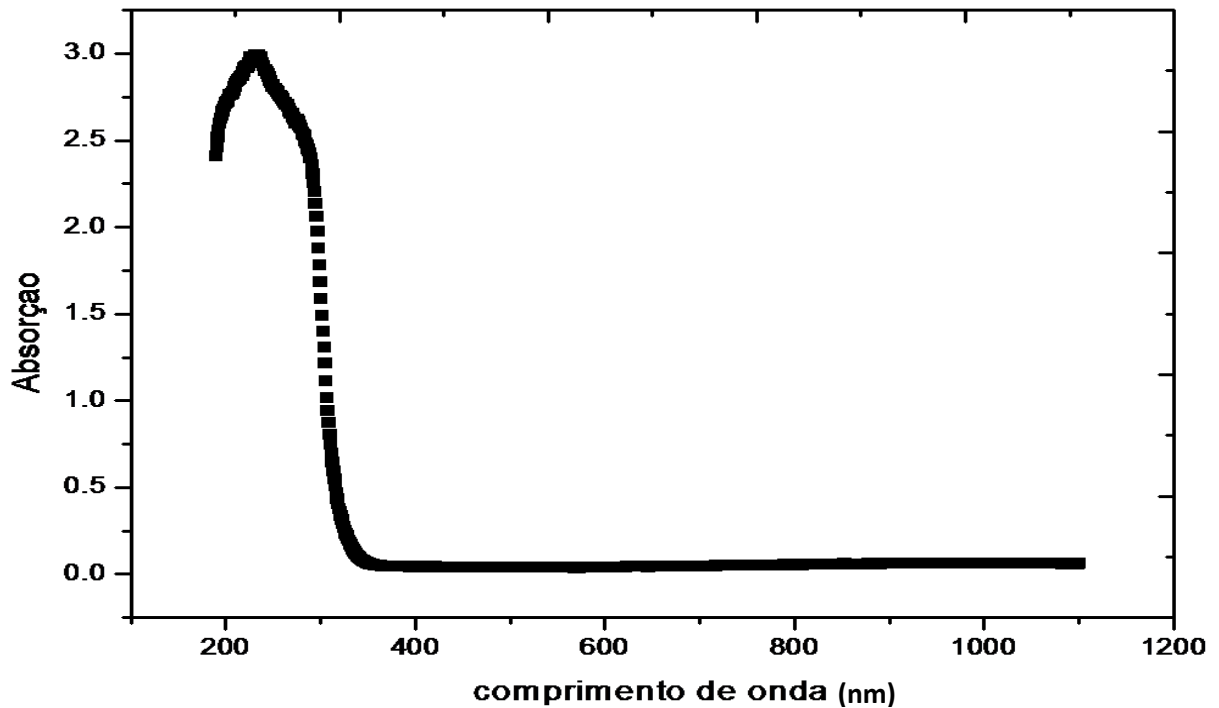
Fonte: Do autor, 2014.

Filme 1- dispersão 30 minutos US; 2 - dispersão 60 minutos US; 3 - dispersão 90 minutos US
Melhor continuidade do filme com o aumento do tempo do banho de ultrassom. Filme de 30 deposições

No estudo com espectroscopia UV-vis não foi possível detectar os picos característicos do grafeno em 280 a 310 nm (30,31) devido a características de absorção do substrato (Fig. 20), entre 190 e 320 nm, característica dos vidros comerciais. Foi observado em alguns filmes um pico em torno de 580 nm que pode ser atribuído ao fato do grafeno de partida ser ligeiramente oxidado (6%) por ser tratado em ácido ou uma interação do grafeno com o isopropanol.

Observou-se uma diminuição na transmitância com o aumento do tempo do banho de ultrassom, que pode ser observado no espectro da figura 21. Isto se deve ao melhor recobrimento obtido ao utilizar as dispersões de maior tempo.

Figura 20: Espectro de absorção do vidro utilizado como substrato.

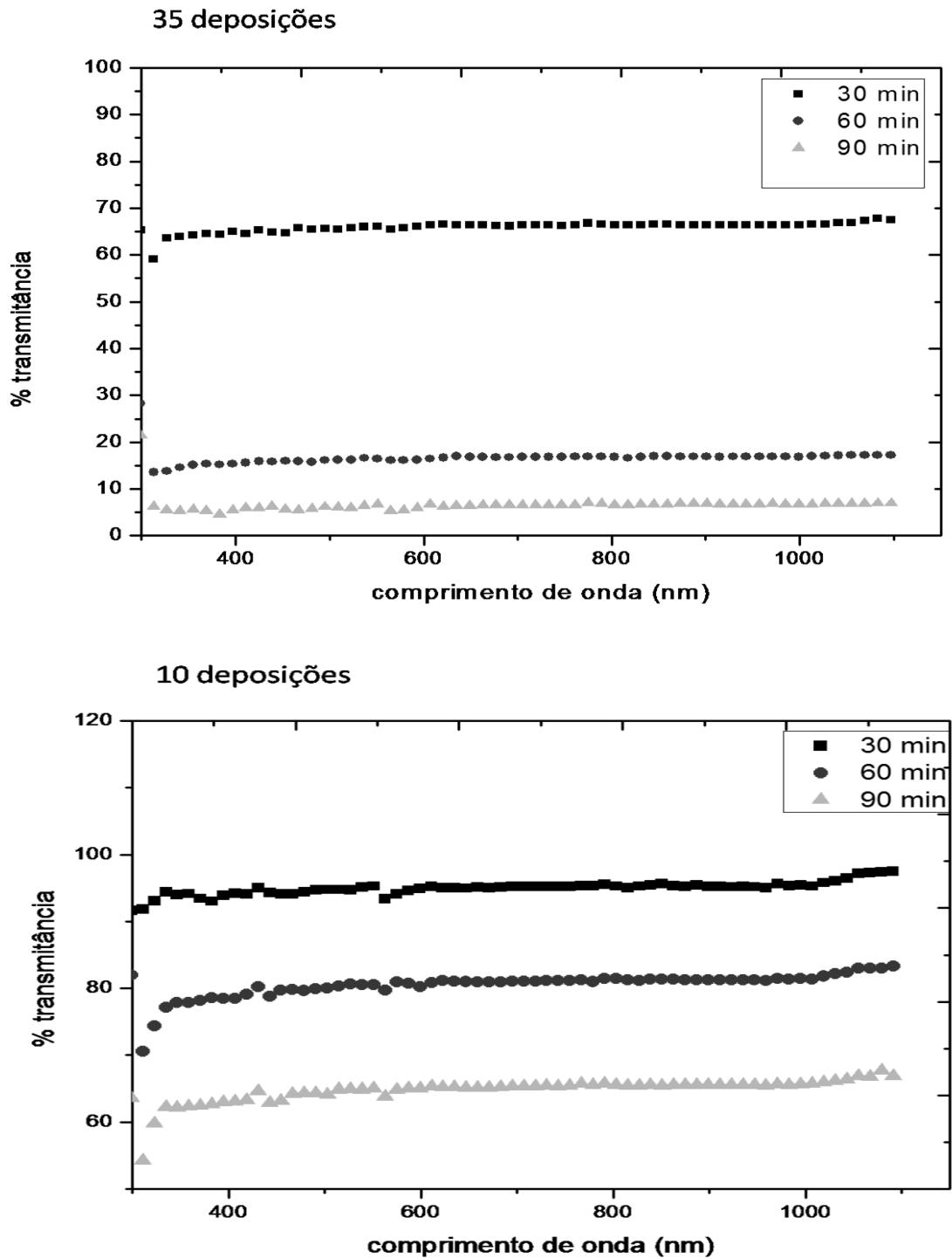


Fonte: Do autor.

O espectro de absorção do vidro mostra grande absorção até próximo ao 300 nm, impedindo a caracterização dos filmes neste faixa.

O espectro da figura 22 mostra a relação entre o número de imersões e a diminuição na transmitância do filme, isto se deve ao aumento da espessura do filme com o acréscimo de imersões, fato observado também nas imagens de microscopia ótica. Esta relação já era esperada pelo que foi citado na literatura (17- 20).

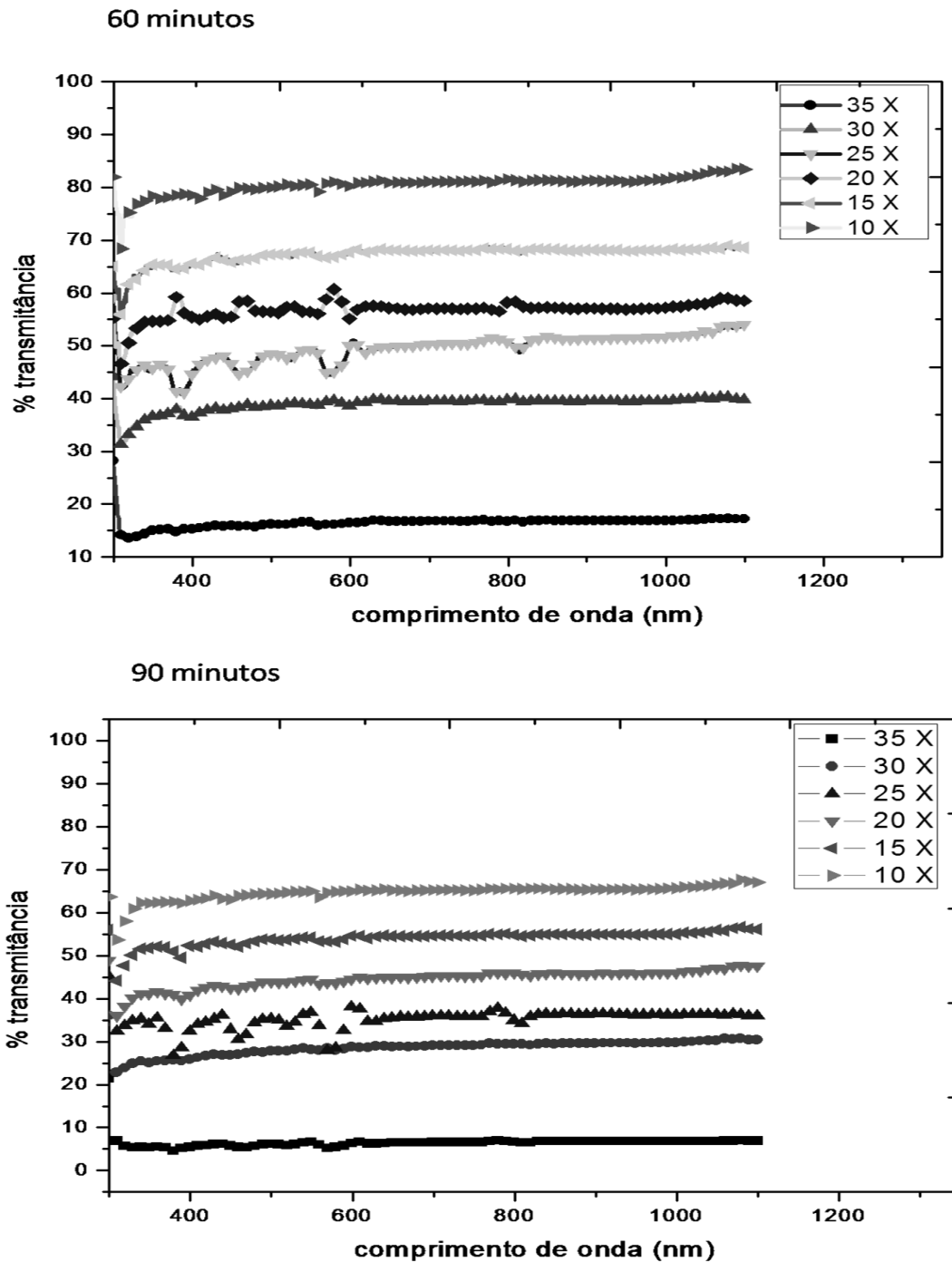
Figura 21 – Espectro UV-vis para filmes de 35 e 10 deposições



Fonte: Do autor, 2014.

Espectroscopia UV-vis demonstrando a diminuição da transmitância com o aumento do tempo no banho ultrassônico. Filmes com 35 e 10 deposições.

Figura 22 - Espectro de transmitância comparativo entre diferentes números de deposição.

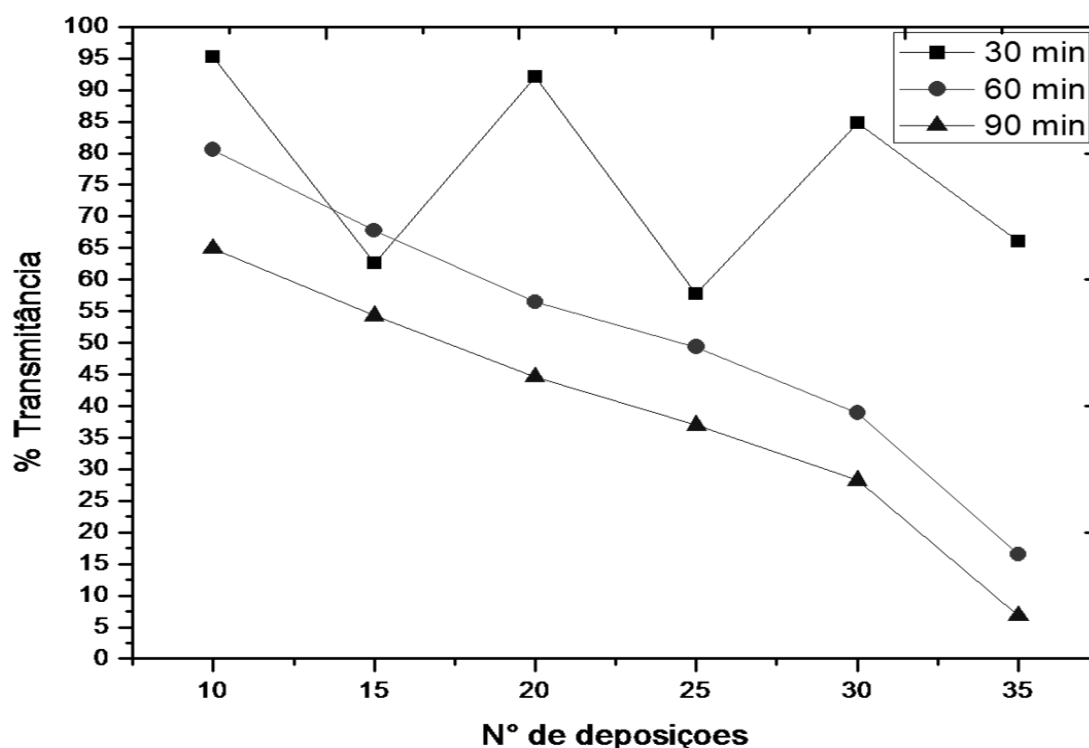


Fonte: Do autor, 2014.

Espectro UV-vis demonstrando que a transmitância cai com o aumento no número de deposições, sugerindo uma maior espessura.

Sendo o comprimento de onda 550 nm definido para indicar a transparência dos condutores transparentes (11,22) construiu-se um gráfico que mostra a transmitância neste comprimento de onda pelo número de imersões na dispersão. Nas dispersões de 60 e 90 minutos pode-se observar claramente a relação inversa entre a transmitância e a quantidade de imersões, mas na dispersão de 30 minutos isto não é demonstrado, possivelmente devido a interferência de outros fatores que se sobrepõe a fraca deposição decorrente desta dispersão.

Figura 23 - Relação entre a transmitância em 550 nm e o número de deposições.



Fonte: Do autor, 2014.

As linhas que ligam os pontos foram colocadas apenas como guia para os olhos.

Do ponto de vista de caracterizações óticas observou-se que na maior parte dos filmes obtidos não há continuidade dos flocos de grafeno nas superfícies dos substratos, ou seja, o depósito de grafeno forma ilhas de material. Com relação às transmitâncias na região do visível obteve-se filmes muito absorvedores de luz na

região estudada, o que para alguns casos atrapalharia sua aplicação como condutores transparentes em telas de celulares e TV. Parte desta grande absorção ótica se deve ao fato do filme ter sido depositado nas duas superfícies do substrato, o que não é necessário no caso das aplicações acima citadas. Uma das maneiras de contornar este problema seria a limpeza mecânica de um dos lados do substrato diminuindo desta forma o percentual de luz absorvido pelo material, o que não era um dos objetivos do presente trabalho.

5.2 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

Foram feitas medidas em 3 regiões distintas de cada filme, e a resistência obtida foi da ordem de 10^3 Ohms para os filmes de 35, 30 e 25 deposições e 60 e 90 minutos de ultrassom, para os demais filmes ela foi acima de 10^9 Ohms, sendo estes considerados circuito não fechados.

Não foi observada diferença considerável na resistência dos filmes condutores citados acima, possivelmente pelo fato de todos terem formado filme contínuo. Quanto aos outros que não conduziram, o resultado se deve a descontinuidade dos filmes obtidos com um número menor de deposição e menor tempo de ultrassom.

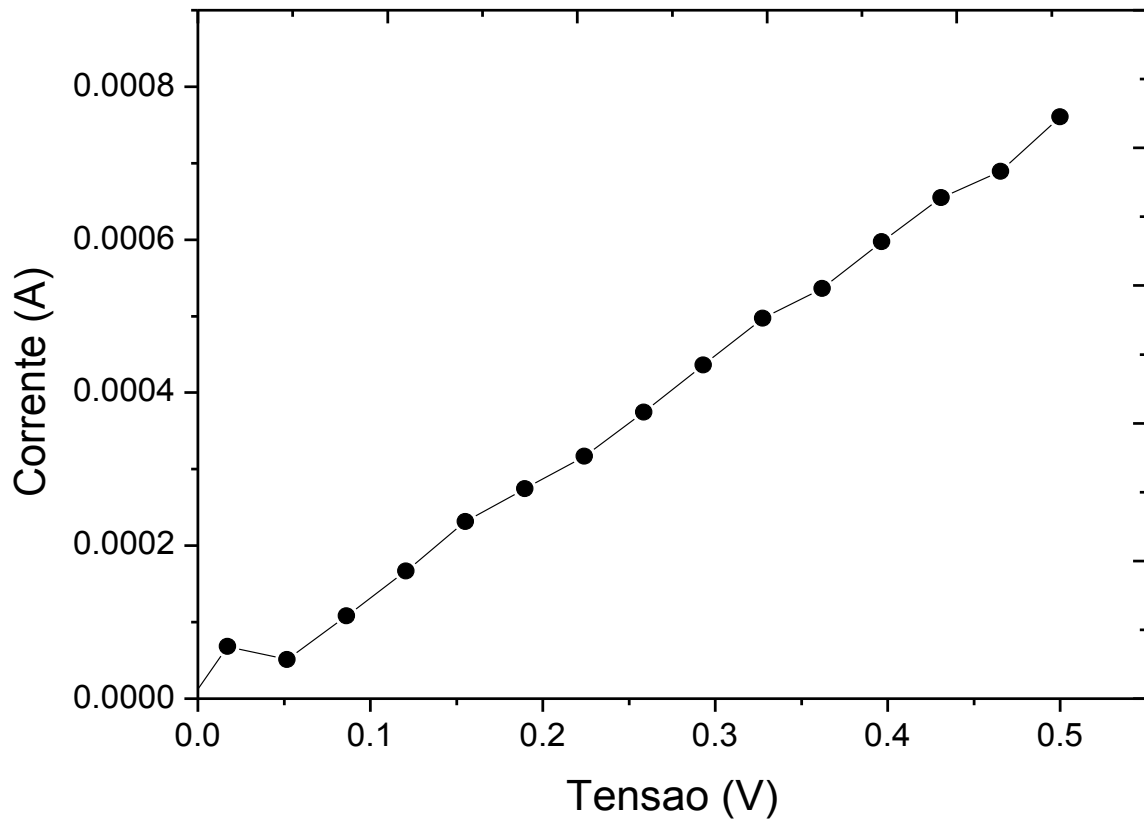
A resistência de folha do filme de 35 deposições e 90 minutos é da ordem de 10^2 Ohms/quadrado o que está próximo dos valores medidos em filmes obtidos em outros trabalhos utilizando outras técnicas (11,12), indicando que os resultados obtidos são de fato interessantes do ponto de vista de aplicações em filmes condutores transparentes ou semi-transparentes para indústria optoeletrônica.

A figura 24 mostra a curva corrente em função da tensão para o método de duas pontas, onde se pode observar o comportamento ôhmico na faixa de corrente e tensão estudadas (-0,5 a 0,5 V). A resistência é dada pelo inverso do coeficiente angular.

A figura 25 mostra a curva tensão em função da corrente para o método de Van der Pauw, sendo a resistência de folha dada pela relação

$$R_s = \pi * \text{coeficiente angular} / \ln 2 \quad (5)$$

Figura 24 - Curva corrente em função da tensão, para o filme de 35 deposições e 90 minutos, obtido pelo método de duas pontas.

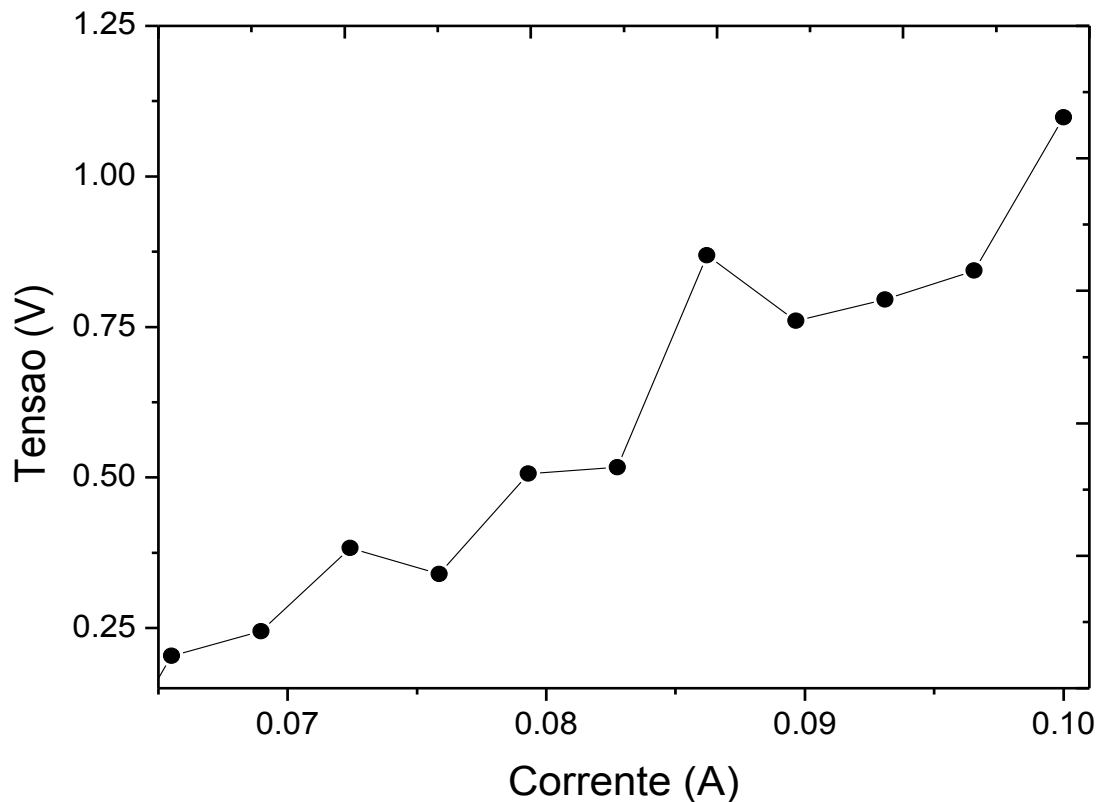


Fonte: Do autor, 2014.

Método de duas pontas para o cálculo da resistência elétrica do filme de grafeno. O inverso do coeficiente angular obtido fornece a resistência do filme, neste caso de 667 Ohms.

As linhas que ligam os pontos foram colocadas apenas como guia para os olhos.

Figura 25 - Curva tensão em função da corrente, para filme de 35 deposições e 90 minutos, obtido pelo método de Van der Pauw.



Fonte: Do autor, 2014.

Método de Van der Pauw para o cálculo da resistência de folha. O valor é obtido pela relação $R_s = \pi * R / \ln 2$.

As linhas que ligam os pontos foram colocadas apenas como guia para os olhos.

5.3 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS

As imagens de AFM foram adquiridas de forma a observar a influência do tempo de ultrassom nos flocos de grafeno e o resultado deste fator na formação dos filmes. Elas foram feitas em 3 regiões distintas dos filmes de forma a observar as diferentes regiões de deposição conforme observada anteriormente e mostrado na figura 18. As imagens são compostas pela imagem de varredura (à esquerda) e uma perfilometria (indicada na varredura pela linha branca que corta a imagem) da região analisada (à direita).

Foi escolhido o filme de 10 deposições por ser um filme descontínuo e possuir flocos bem espaçados, permitindo uma avaliação destes de forma isolada.

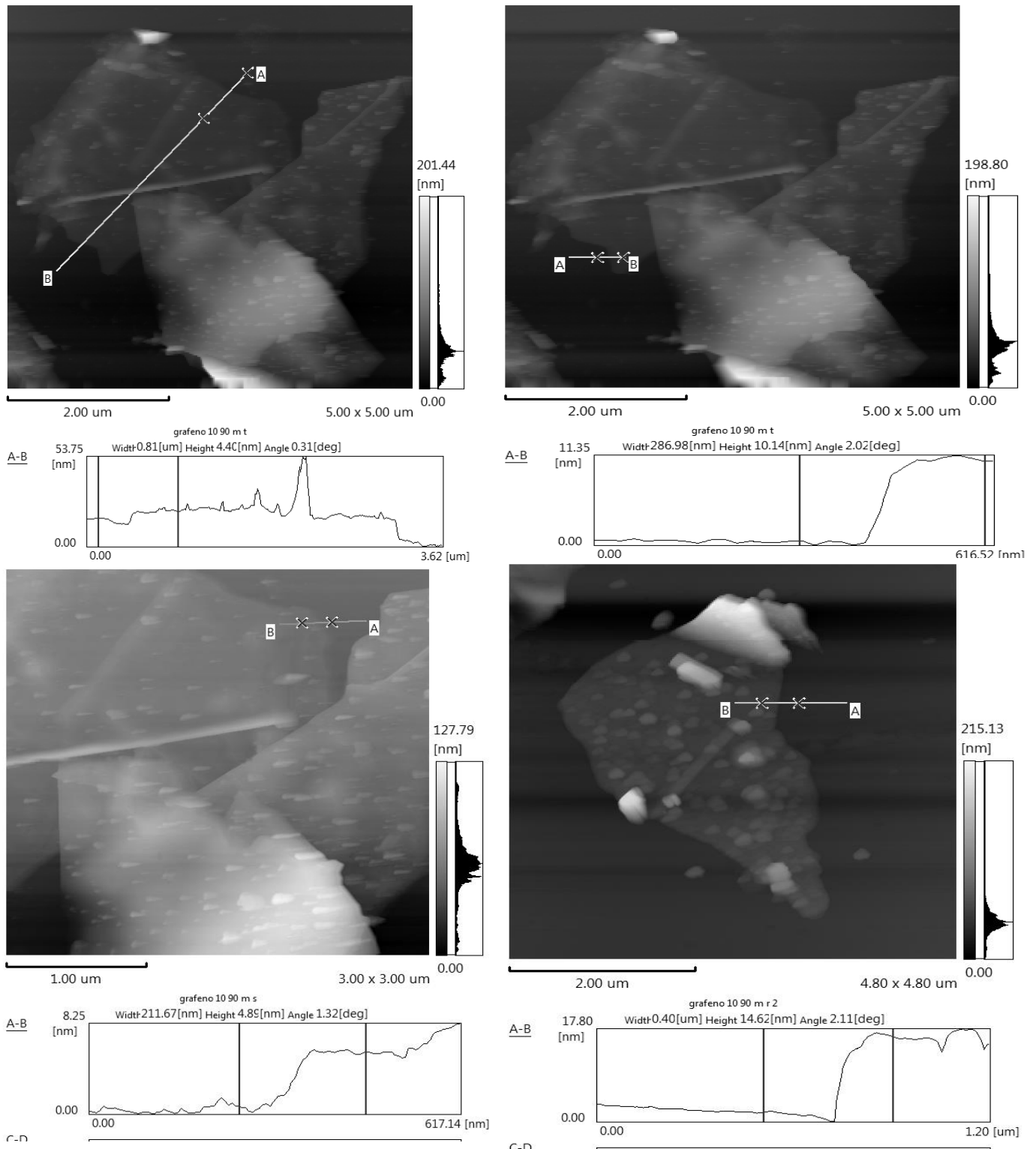
Observa-se que no filme da dispersão de 90 minutos há um melhor recobrimento do substrato (Fig. 26) por flocos constituídos de várias camadas finas de grafeno superpostas. Em dezessete medidas foi encontrada uma espessura média de 12 nm sendo observadas espessuras de 10 nm (Fig. 27) que corresponde a aproximadamente 30 camadas de grafeno (33).

Nos filmes da dispersão de 60 minutos foi encontrado uma menor área coberta na maioria das regiões, sendo que a espessura é praticamente a mesma encontradas na dispersão de 90 minutos (fig 28).

A dispersão de 30 minutos resultou em filmes nos quais os flocos estão muito espalhados no substrato e possuem grande altura, com picos acima de 1 μm (fig. 29).

A utilização da AFM foi de grande importância, pois ajudou a desvendar detalhes da estrutura morfológica, aos níveis nano e micrométricos, que ajudam explicar características elétricas e óticas dos filmes. Os flocos da dispersão de 90 minutos resultaram em filmes mais contínuos e por consequência de menor resistência elétrica e resistividade de folha, mas também de menor transmitância ótica quando comparados ao mesmo número de imersões, porém nas dispersões tratadas a 60 e 30 minutos de ultrassom, devido ao melhor recobrimento de área.

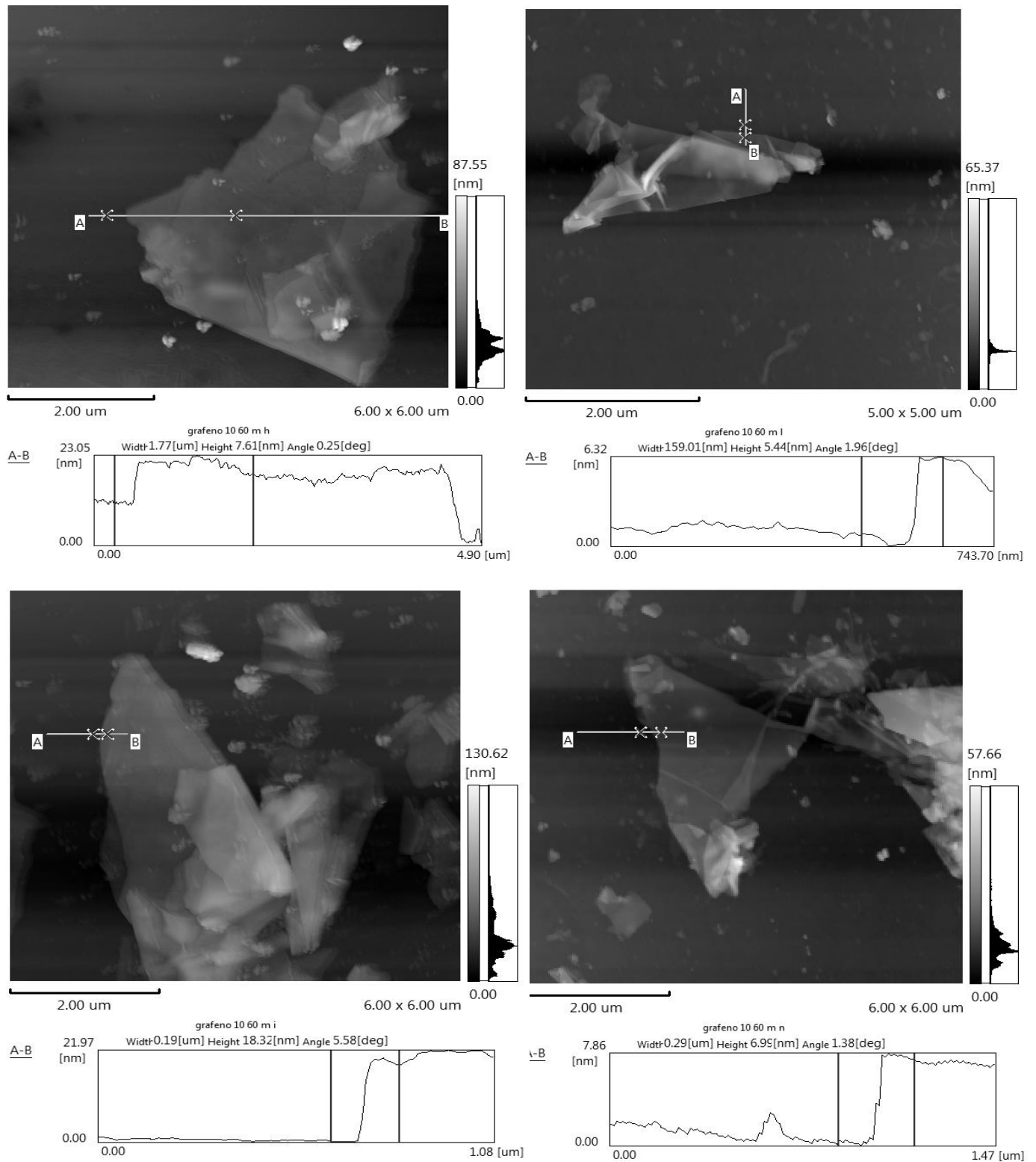
Figura 26 – Imagem AFM do filme obtido com a dispersão 90 minutos.



Fonte: Próprio autor.

Imagem de AFM de filme com 10 deposições e dispersão de 90 minutos. Área da imagem quase toda recoberta pelo filme

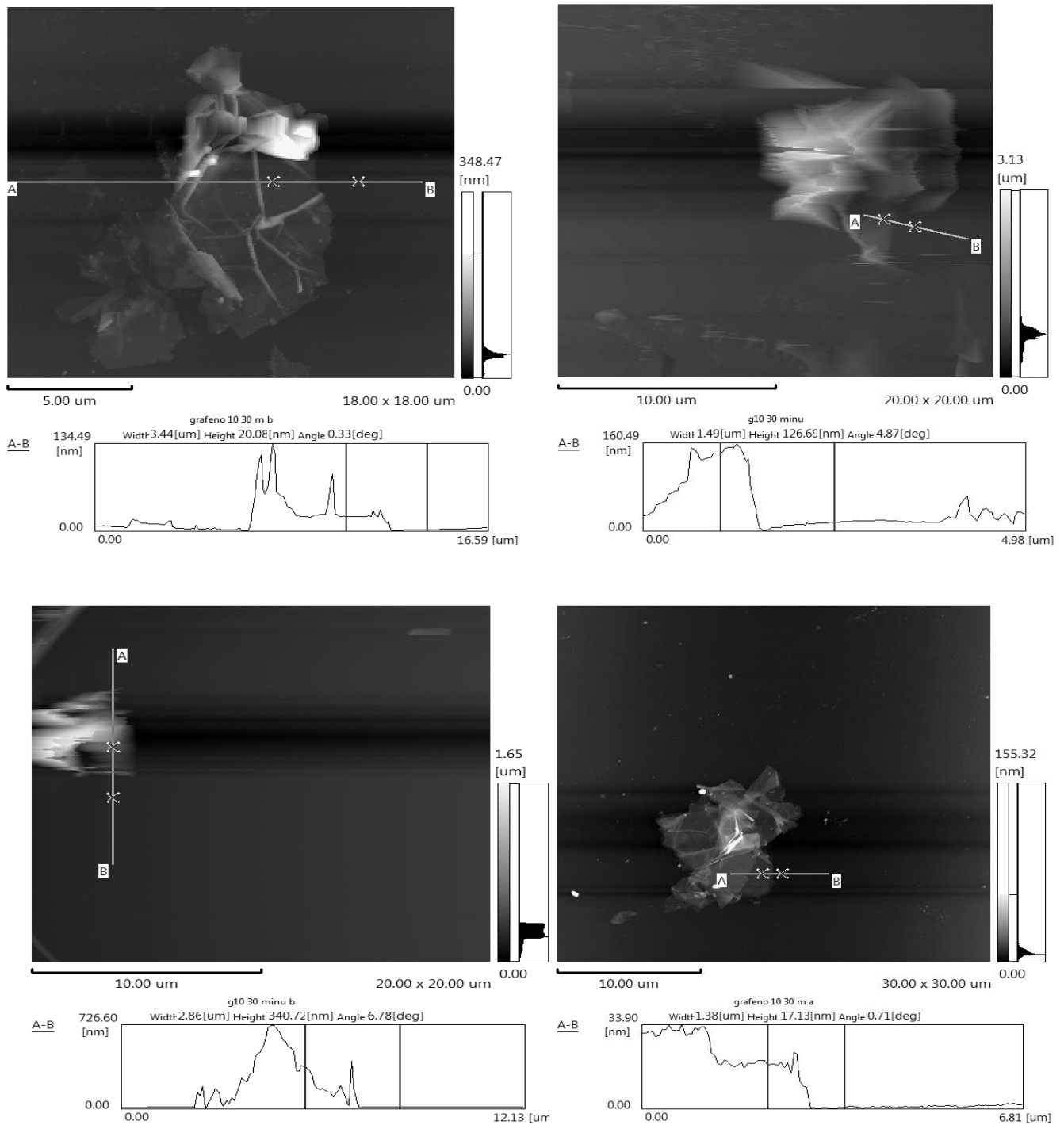
Figura 27 – Imagem AFM filme dispersão 60 min.



Fonte: Do autor, 2014.

Imagem de AFM de filme com 10 deposições e dispersão de 60 minutos. Algumas poucas áreas estão muito recobertas, mas a maioria possui pouco filme depositado.

Figura 28 – Imagem AFM filme dispersão 30 minutos.



Fonte: Do autor, 2014.

Imagem de AFM de filme com 10 deposições e dispersão de 30 minutos. A imagem apresenta flocos isolados e picos com altura acima de 1 μm .

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho demonstram que mesmo sendo uma técnica de simples aplicação e baixo custo o processo de dip-coating é eficiente na obtenção de filmes finos de multicamadas de grafeno. O aumento no número de ciclos do processo de dip-coating resultou em filmes com menor transmitância e menor resistência elétrica, ou seja, filmes mais espessos, de acordo com resultados de outros trabalhos.

As imagens de AFM e microscopia ótica mostram que os filmes resultantes da dispersão de 90 minutos no ultrassom possuem maior cobertura do filme, formando filmes contínuos com flocos de espessura média de aproximadamente 30 camadas de grafeno. A dispersão de 60 minutos resultou em flocos mais espaçados com espessura média sem diferença considerável com relação aos flocos da dispersão de 90 minutos. Na dispersão de 30 minutos observou-se flocos muito espaçados no substrato, não formando um filme contínuo, sendo que estes possuíam regiões de espessura em torno de algumas dezenas de nanômetros mas com picos acima de micrometros. Disto conclui-se que o maior tempo no ultrassom resultou em melhor clivagem dos flocos de grafeno original, propiciando filmes mais contínuos e com menor resistência elétrica.

Os filmes possuem baixa resistência de folha, próxima a obtida em outros trabalhos que utilizaram procedimentos mais complexos (11,12). Mas estes filmes de boa condutividade elétrica possuem baixa transmitância ótica, abaixo de 40 %, não os capacitando para serem utilizados em filmes condutores transparentes, indicando que mais estudos devem ser feitos no sentido de diminuir ainda mais o número de camadas de grafeno.

Devido aos resultados obtidos e a simplicidade da técnica novos estudos com alterações em parâmetros tais como o solvente utilizado, a concentração de grafeno na dispersão e os tempos de deposição podem ser aplicados na tentativa de obtenção de filmes com melhores características. Porém, para a obtenção de filmes condutores de grafeno, onde a transmitância ótica não seja um fator primordial, as amostras aqui obtidas são interessantes. Um exemplo de aplicação seria como sensores de gases, substâncias químicas e biológicas, devido a alta razão área/volume do grafeno que propicia uma maior sensibilidade na detecção destas substâncias quando alguma

propriedade química ou física do grafeno é utilizada (33). Outro exemplo de aplicação seria como condutores em circuitos elétricos uma vez que a microeletrônica atual caminha no sentido do uso de materiais orgânicos em sua composição e, portanto a interconexão do silício com o grafeno surge como uma alternativa cada vez mais desejada na indústria.

7 REFERÊNCIAS

1. GEIM Andre K.; NOVOSELOV Konstantin, S. The rise of graphene. **Nature materials**. VOL 6. Março. 2007.
2. MOTA, Ronaldo. Nanotubos de Carbono: história. Propriedades, dopagem, nanocones, aplicações e desafios. In: Santos, Coura, Dantas (Org). Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. Juiz de Fora, Livraria da Física, 2003. Pag 224 a 237
3. FIM, Fabiana Carvalho **Síntese e propriedade de nanocompósitos de polietileno/ nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização *in situ***. 2012. 90 f. Tese (Doutorado em Ciência dos materiais). Universidade Federal do Rio Grande do sul. Porto Alegre. 2012
4. HAKIMI, Mohammad; ALIMARD, Paransa. Graphene: Synthesis and Applications in Biotechnology - A Review. **World Applied Programming**. Vol (2), No (6), Junho 2012.
5. BRANT, Juliana Caldeira. **Transporte elétrico em nanoestrutura de grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato**. 2011. 95 f. Tese (Doutorado em Ciência). Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2011.
6. YANG, Zhi et al. The Prospective Two-Dimensional Graphene Nanosheets: Preparation, Functionalization, and Applications. **Nano-Micro Lett**. Vol 4, No 1, 2012.
7. SOLON, Flávia de Araujo. **PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DA BICAMADA DO GRAFENO ADSORVIDA COM POTÁSSIO**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá. 2012.
8. FONSECA, Alexandre Fontes. **Mini-Curso: Introdução às propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos nanotubos de carbono**. Rio de Janeiro 2011.
9. NOVOSELOV Konstantin, S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. **REVIEWS OF MODERN PHYSICS**, V 83, N 3, p 837-849 JULY–SEPTEMBER 2011.

10. JESUS, Karla Acemano; FREIRE, Estevão; GUIMARÃES Maria José. Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas. **Revista de Química Industrial**. Rio de Janeiro. N 737. P 14-19. 2012.
11. Wang, Shu Jun et al. Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. **Carbon**. V 48. N 6. p 1815–1823. Maio, 2010.
12. ZHU, Yanwu et al. Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. **APPLIED PHYSICS LETTERS**. V 95. N 1, 103104. Julho, 2009
13. ALLEN, Matthew J.; TUNG, Vincent C.; KANER, Richard B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**. Vol 110. N 1. P 132-145. 2010.
14. SIMÊNCIO, Éder Cícero. Preparação e caracterização de filmes finos de Nb₂O₅:Zr obtidos pelo processo sol-gel. 2009. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Interunidades em Ciência e Engenharia de materiais. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2009.
15. SONG, Young Il et al. Fabrication of Carbon Nanotube Field Emitters Using a Dip-Coating Method. **Chem. Vap. Deposition**. Weinheim. V12. N 6. p 375–379. Junho 2006.
16. MELO, Luciana de Oliveira. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de materiais). Interunidades em Ciência e Engenharia de materiais. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2001.
17. SÁNCHEZ, Felipe Antonio Lucca. Produção por dip coating e caracterização de revestimentos compósitos de poliuretano/alumina sobre fibras de poliamida 6. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.
18. BRINKER, C. Jeffrey et al. Fundamentals of sol-gel Dip-Coating. **Thin Solid Films**. V 201. N 1.p 97-108. (1991).

19. SCHMIDT, H; MENNIG, Martin. Wet Coating Technologies for Glass. **The Sol-Gel Gateway**. 2000. Disponível em: <http://www.solgel.com/articles/nov00/mennig.htm>. Acessado em: 19/05/2014.
20. HUANG, Yuan-Li et al. Self-assembly of silver-graphene hybrid on electrospun polyurethane nanofibers as flexible transparent conductive thin films. **CARBON**. V 50. N 10. P 3473-3481. 2012.
21. YUN, Young Soo et al. Transparent conducting films based on graphene oxide/silver nanowire hybrids with high flexibility. **Synthetic Metals**. V 162, n 15-16, p 1364-1368. Setembro 2012.
22. NAITO, Katsuyuki et al. Transparent conducting film composed of graphene and silver nanowire stacked layers. **Synthetic Metals**. V 175. N 1. P 42-46. Julho 2013.
23. ROUXINOL, Francisco et al. Low contact resistivity and strain in suspended multilayer graphene. **APPLIED PHYSICS LETTERS**. V 97. N 25. 253104. 2010.
24. TIEN, Hsi-Wen et al. Using self-assembly to prepare a graphene-silver nanowire hybrid film that is transparent and electrically conductive. **CARBON**. V 58. P 198 – 207. Julho 2013.
25. BARCELOS, Ingrid David. Crescimento de grafeno por CVD em folhas de cobre. 81 f. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2010.
26. GELAMO, Rogério Valentim. Modificações Induzidas por Íons de Alta Energia em Filmes Finos de Organossilicones Sintetizados por PECVD. 103 f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física Gleb Wataghin. UNICAMP. Campinas. 2007.
27. SANTOS, Erick Santana. Medida de condutividade de semicondutores à baixa temperatura. 123 f. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física. Universidade Federal da Bahia. Salvador. 2009.
28. GIROTTO, Emerson M.; SANTOS, Ivair A.. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**. V 25. n. 4, July 2002 .

29. HERRMANN, Paulo S. P et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**. v 7. n 4. 1997.
30. LAI, Qi et al. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. **AIP Advances**. V 2 . n 3. 2012.
31. YANG, Yang; LIU, Tianxi. Fabrication and characterization of graphene oxide/zinc oxide nanorods hybrid. **Applied Surface Science**. V 257. n 21. p 8950-8954. Agosto 2011.
32. XU, Zhanwei et al. Large-scale production of graphene by microwave synthesis and rapid cooling. **Chemical Communications**. V 47. N 4. P 1166-1168. 2011.
33. Gelamo, R. V. et al. Gas and pressure sensors based on multi-wall carbon nanotubes: Study of sensing mechanism. **Sensor letters**. V 8. N 3. F 488-492. Junho 2010.