

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

FELIPE TEIXEIRA MABILIA

DEPOSIÇÃO DE FILMES SEMICONDUTORES DE GRAFENO

SÃO PAULO

2019

FELIPE TEIXEIRA MABILIA

DEPOSIÇÃO DE FILMES SEMICONDUTORES DE GRAFENO

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do Título de
Engenheiro.

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientadora: Prof^a Dr^a Wang Shu Hui

SÃO PAULO
2019

Autorizo a reprodução total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação na publicação

Mabilia, Felipe

Deposição de filmes semicondutores de grafeno / F. Mabilia -- São Paulo,
2019.
81 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Eletrodos transparentes 2.Grafeno 3.Filmes finos 4.Optoeletrônica
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família, em especial à minha mãe, Andreia, meu pai, Mauricio, e minha irmã, Isabella, por todo o apoio desde sempre, e mais ainda à minha mãe, pela paciência, apoio e conselhos nos últimos meses. À Fernanda, minha parceira em todos os momentos, por tudo. Ao meu padrasto, Sandro, e à minha madrasta Érika, por todas as caronas e outras ajudas.

Agradeço a todos os amigos e colegas de curso, que contribuíram de uma maneira ou de outra na minha vida acadêmica e nesse trabalho, em especial aos amigos de Restaurante Universitário, da Equipe PoliMilhagem de Eficiência Energética e do Instituto Superior Técnico, sem os quais eu não teria chegado até aqui. Ao amigo Fernando, grande incentivador, sem o qual esse trabalho sequer teria onde ser escrito.

Obrigado aos membros do Grupo da Profª Drª Wang Shu Hui por cada ajuda nos experimentos, informações e conselhos, especialmente ao Dr. Emerson Roberto Santos, pelo auxílio com o Espectrofotômetro e a construção das trilhas condutoras e dispositivos e a Jéssica Santos, pelas informações e pela dispersão de grafeno que deu início a esse trabalho.

Ao Dr. Daniel Luiz Rodrigues Júnior, pelo auxílio com o Microscópio Eletrônico de Varredura.

Um agradecimento especial à Profª Drª Wang Shu Hui, por toda a orientação, paciência, ajuda, ideias, artigos, sugestões, conversas, correções e incentivo ao longo desse ano.

RESUMO

Este trabalho visou verificar a capacidade de cinco dispersões diferentes a base de grafeno de formarem filmes com o objetivo de aplicá-los como eletrodos transparentes e trilhas condutoras. Foram preparadas três dispersões em isopropanol, com diferentes concentrações de grafeno e de polietilenimina, com a função de auxiliar a dispersão do nanomaterial de carbono, e duas dispersões contendo também PEDOT:PSS, emulsão polimérica semicondutora dopada com dimetilsulfóxido (DMSO). Filmes finos a partir das dispersões foram depositados sobre lâminas de vidro em um *spin-coater*, que em seguida foram tratados termicamente para evaporação dos solventes. Os filmes sólidos foram caracterizados por espectroscopia no UV-Visível entre 300nm e 800nm e foram medidas suas resistências elétricas por método adaptado de quatro-pontas. Também foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura para avaliar a distribuição de grafeno nos filmes. Os filmes com PEDOT:PSS apresentaram transmitâncias elevadas, mesmo aqueles com maior número de camadas, permanecendo superior a 85% para filmes com três camadas. Por outro lado, o melhor resultado dos filmes em isopropanol ficou levemente acima de 84%, mesmo com uma única camada. Foram obtidos resultados de resistência de folha compatíveis com a construção de OLEDs e OPVs. A Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que, em geral, os filmes são uniformes e o grafeno apresenta-se bem disperso, com a ressalva de que, em alguns casos, algumas folhas estão mal aderidas ao filme depositado. Por fim, foi possível construir trilhas condutoras capazes de acender LEDs, mostrando uma das possíveis aplicações dos materiais aqui testados.

Palavras-chave: Eletrodos transparentes, grafeno, filmes finos, optoeletrônica

ABSTRACT

This work aimed to verify the ability of five different graphene dispersions to form films to be applied as transparent electrodes and conductive trails. Three dispersions were prepared in isopropanol, with different concentrations of graphene and polyethyleneimine, to assist the dispersion of the carbon nanomaterial, and two dispersions in PEDOT:PSS, dimethylsulfoxide (DMSO) doped semiconductor polymeric emulsion. In a spin-coater, thin films from the dispersions were deposited on glass slides, which were then thermally treated to evaporate the solvents. UV-Visible Spectroscopy characterized the films between 300nm and 800nm and a method analogous to the Four-Probe Method measured their resistances. Scanning Electron Microscopy was also performed to evaluate the distribution of graphene in the films. Films based on PEDOT:PSS showed high transmittances, even those with more layers, upholding more than 85% for three-layer films. On the other hand, the best result for films from graphene dispersed in isopropanol was slightly above 84%, even with a single layer. The sheet resistance results obtained show that the films developed in this work can be used to produce OLEDs and OPVs. Scanning Electron Microscopy has shown that films are generally uniform and the graphene is well dispersed, although in some cases the platelets appear to be standing apart from the film. Finally, it was possible to build conductive tracks capable of lighting LEDs, showing one of the possible applications of the materials tested here.

Key-words: Transparent electrodes, graphene, thin films, optoelectronics

Sumário

Agradecimentos	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
Sumário.....	vii
1 INTRODUÇÃO	ix
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Células Solares	3
2.2 Eletrodos transparentes	4
2.3 Eletrodos transparentes de Grafeno	5
2.4 Grafeno	6
2.5 Eletrodos transparentes de PEDOT/PSS.....	10
2.6 Polietilenoimina (PEI).....	11
3 OBJETIVOS	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS	14
4.1 Preparo das dispersões de Grafeno	14
4.2 Deposição de filmes finos	16
4.3 Medidas de resistência.....	20
4.4 Microscopia eletrônica de varredura	24
4.5 Transmitância e absorbância	25
4.6 Construção de dispositivos	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 Formação de filmes.....	28
5.2 Resistência de folha.....	36
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	48
5.4 Transmitância e absorbância	55
5.4.1 Transmitância	55
5.4.2 Absorbância.....	58
5.5 Construção de Dispositivos.....	61

6	CONCLUSÃO	65
7	REFERÊNCIAS.....	66

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição da matriz energética renovável mundial em 2017 e em 2023 e crescimento previsto entre 2018 e 2023 [1]	1
Figura 2 - Adições à capacidade de geração de energia por meio de fontes renováveis [1]	2
Figura 3 - Esquema de célula fotovoltaica do tipo junção p-n [7]	3
Figura 4 - Aplicações do grafeno em célula solar inorgânica (a) e em célula solar orgânica (b) [21]	9
Figura 5: Estrutura química do PEDOT:PSS [22].....	10
Figura 6: Conformação do PEDOT:PSS [22]	11
Figura 7 - Estrutura química de segmento da polietilenoimina (PEI) protonado [24]	12
Figura 8 - Interações intra e entre cadeias para o PEI de acordo com as características da solução [24]	13
Figura 9 - Resultados da dispersão de grafeno. (a)Espectro Raman de uma camada depositada sobre vidro; (b) detalhe do espectro Raman com a absorção atribuída a 2D, faixa 2300-3200 cm ⁻¹ ; e (c) foto da dispersão de grafeno que originou o filme. [25]	15
Figura 10 - Limpeza das lâminas para depositar os filmes [Autoral]	17
Figura 11 - <i>Spin-coater</i> usado para depositar os filmes [Autoral].....	18
Figura 12 - Placa de aquecimento utilizada para o tratamento térmico [Autoral]	19
Figura 13 - Esquema da montagem para medir a resistividade de uma amostra por meio do método das quatro pontas. [27].....	21
Figura 14 - Dispositivo utilizado para medir resistência de folha. a) Vista superior. Ao centro, os contatos planos. b) Dispositivo montado para realizar as medições [Autoral]	22

Figura 15 - Dimensões e distâncias entre os contatos [23]	23
Figura 16 - Multímetro e garras-jacaré utilizados na medição das resistências [Autoral]	24
Figura 17 - Espectrofotômetro utilizado para medir a transmitância dos filmes [Autoral]	25
Figura 18 - Lâminas escolhidas para a Espectroscopia [Autoral].....	26
Figura 19 - Preparo das trilhas condutoras [Autoral].....	27
Figura 20 - Lâminas sem filme depositado [Autoral]	28
Figura 21 - Filmes com uma camada depositados na Sequência 1 [Autoral].....	29
Figura 22 - Filmes com duas camadas depositados na Sequência 1. [Autoral].....	29
Figura 23 - Filmes com três camadas depositados na Sequência 1. [Autoral].....	29
Figura 24 - Filmes com uma (primeira linha), duas (segunda linha) e três (terceira linha) camadas depositados na Sequência 2. [Autoral].....	30
Figura 25 - Filmes com uma camada depositados na Sequência 3. [Autoral].....	31
Figura 26 - Filmes com uma camada depositados na Sequência 4. [Autoral].....	31
Figura 27 - Filmes com uma camada depositados na 5 ^a Sequência. A lâmina 4 (ausente) foi utilizada na Microscopia Eletrônica de Varredura [Autoral]	32
Figura 28 - Filmes depositados na 10 ^a sequência [Autoral]	32
Figura 29 - Filmes com uma camada (exceto 7, com duas) depositados na Sequência 6. [Autoral].....	33
Figura 30 - Filmes com uma camada depositados na Sequência 7. [Autoral].....	34
Figura 31 - Detalhe das lâminas 1 e 2 da 7 ^a Sequência. Alguns dos pontos escuros citados estão destacados por círculos vermelhos [Autoral].....	34
Figura 32 - Filmes com uma (lâminas 1, 2, 3 e 8), duas (lâminas 4, 6 e 7) e três (lâmina 5) camadas depositados na Sequência 8. [Autoral].....	35

Figura 33 - Filmes com duas (lâminas 2 e 4) e com três (lâminas 1, 3 e 5) camadas depositados na Sequência 9 [Autoral].....	36
Figura 34 - Comparação entre as Dispersões 2 e 3.....	42
Figura 35 - Comparação entre as Dispersões 4 e 5.....	44
Figura 36 - Resistências de Folha da Dispersão 5.....	46
Figura 37 - À esquerda, a lâmina de silício que recebeu a Dispersão 5. À direita, a lâmina de mica (disco) que recebeu a mesma dispersão e uma das lâminas que recebeu a dispersão 3, após serem ambas recobertas por uma fina camada de ouro. [Autoral].....	48
Figura 38 - Micrografia da Lâmina de vidro com Dispersão 3. Aumento de 5000 vezes [Autoral].....	49
Figura 39 - Micrografia da Lâmina de vidro com a Dispersão 3. Aumento de 25000 vezes [Autoral]	50
Figura 40 - Micrografia da Lâmina de vidro com a dispersão 3. Aumento de 50000 vezes [Autoral]	50
Figura 41 - Micrografia da Lâmina de silício com a Dispersão 5. Aumento de 2500 vezes. [Autoral]	51
Figura 42 - Micrografia da Lâmina de silício com a Dispersão 5. Aumento de 25000 vezes [Autoral]	52
Figura 43 - Micrografia da Lâmina de silício com a Dispersão 5. Aumento de 50000 vezes [Autoral]	52
Figura 44 - Micrografia da Lâmina de mica com a dispersão 5. Aumento de 5000 vezes [Autoral].....	53
Figura 45 - Micrografia da Lâmina de mica com a dispersão 5. Aumento de 25000 vezes [Autoral]	54

Figura 46 - Micrografia da Lâmina de mica com a dispersão 5. Aumento de 50000 vezes [Autoral]	54
Figura 47 - Medidas de transmitância no espectro da luz visível [Autoral].....	56
Figura 48 - Medidas de transmitância no espectro da luz visível para as Dispersões 2 e 3. [Autoral].....	57
Figura 49 - Medidas de transmitância no espectro da luz visível para as dispersões 4 e 5. [Autoral].....	57
Figura 50 - Medidas de absorbância no espectro da luz visível. [Autoral].....	58
Figura 51 - Medidas de absorbância no espectro da luz visível para as Dispersões 2 e 3 [Autoral].....	59
Figura 52 - Medidas de absorbância no espectro da luz visível das Dispersões 4 e 5 [Autoral].....	59
Figura 53 - Resistência de Folha x Absorbância - Dispersão 3.....	60
Figura 54 - Resistência de Folha x Absorbância - Dispersão 5.....	61
Figura 55 - Dispositivo formado por trilha na lâmina 1 e LED aceso com aplicação de tensão, mostrando também a corrente desenvolvida (1,2 mA) sob 10V. [Autoral]..	62
Figura 56 - Dispositivo formado por trilha na lâmina 3 e LED aceso com aplicação de tensão, mostrando também a corrente desenvolvida (4,5 mA) sob 10V [Autoral]....	63
Figura 57 - Dispositivo formado por trilha na lâmina 2 e LED aceso com aplicação de tensão, mostrando também a corrente desenvolvida (4 mA) sob 10V. [Autoral].....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo dos resultados obtidos de resistência de folha para cada sequência de deposições. O resultado “Overflow*” indica que a maioria das lâminas dessa sequência apresentou resultado “Overflow”. [Autoral]	36
Tabela 2 - Medidas de resistência da primeira sequência de deposições. [Autoral]	38
Tabela 3 - Medidas de resistência da segunda sequência de deposições. [Autoral]	39
Tabela 4 - Medidas de resistência da terceira sequência de deposições. [Autoral]	. 39
Tabela 5 - Medidas de resistência da quarta sequência de deposições. [Autoral] ...	40
Tabela 6 - Medidas de resistência da quinta sequência de deposições. [Autoral] ...	40
Tabela 7 - Medidas de resistência da décima sequência de deposições. [Autoral] .	41
Tabela 8 - Medidas de resistência da sexta sequência de deposições. [Autoral]	43
Tabela 9 - Medidas de resistência da sétima sequência de deposições. [Autoral] ..	43
Tabela 10 - Medidas de resistência da oitava sequência de deposições. [Autoral] .	45
Tabela 11 - Medidas de resistência da nona sequência de deposições. [Autoral] ...	45
Tabela 12 - Resultados de transmitância [Autoral].....	55

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), a parcela de energia mundial fornecida por fontes renováveis deve crescer 1 TW, equivalente a 46%, entre 2018 e 2023, atingindo 12,3% em 2023. A energia fornecida por células fotovoltaicas deve ser responsável por mais da metade desse crescimento, o que é ilustrado na Figura 1, impulsionada por políticas públicas de incentivo e por melhorias no mercado na maioria das regiões do mundo. O maior crescimento deve ocorrer no fornecimento de energia elétrica, onde cerca de 70% da energia elétrica do planeta deve ser gerada por fontes renováveis. O maior crescimento entre as renováveis deve ser justamente da energia solar fotovoltaica, que deve atingir a marca de 4% do fornecimento mundial. Apesar de possuir a maior parcela de energia gerada por meios renováveis, que deve chegar a 45% em 2023, o Brasil ainda tem números poucos expressivos na geração de energia por meio de células solares.

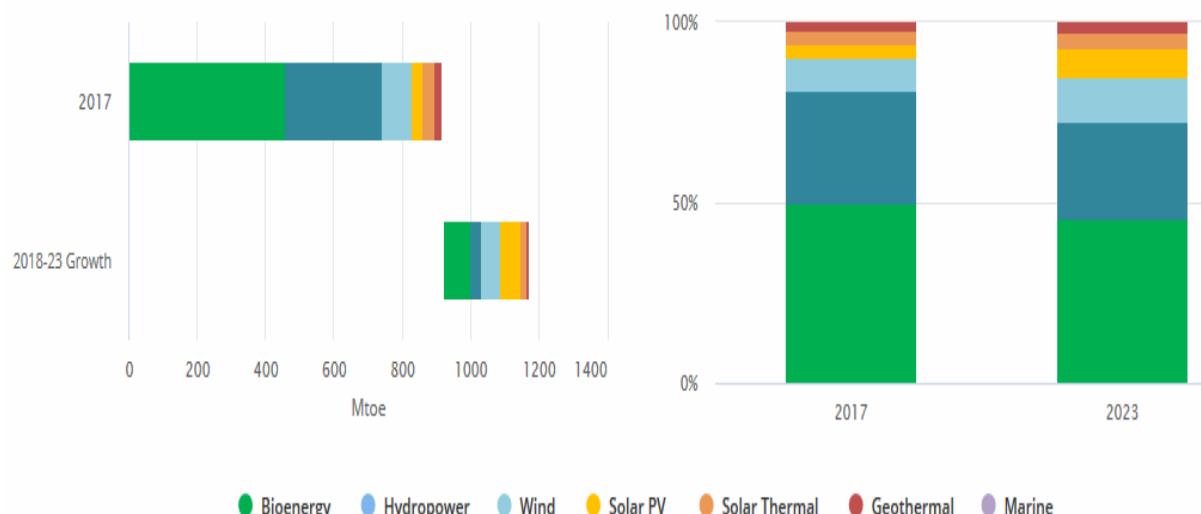


Figura 1 - Distribuição da matriz energética renovável mundial em 2017 e em 2023 e crescimento previsto entre 2018 e 2023 [1]

Em 2017, 178 GW de capacidade foram acrescentados à geração de energia mundial por fontes renováveis, sendo que destes, 97 GW vieram da geração fotovoltaica, dos quais metade foram acrescentados na China. Entre 2018 e 2023, a capacidade de geração fornecida por células solares deve crescer 575 GW, com a expectativa de queda nos preços dos módulos solares. A Figura 2 mostra as adições

à capacidade de geração de energia por meio da luz solar em comparação à outras energias renováveis. [1]

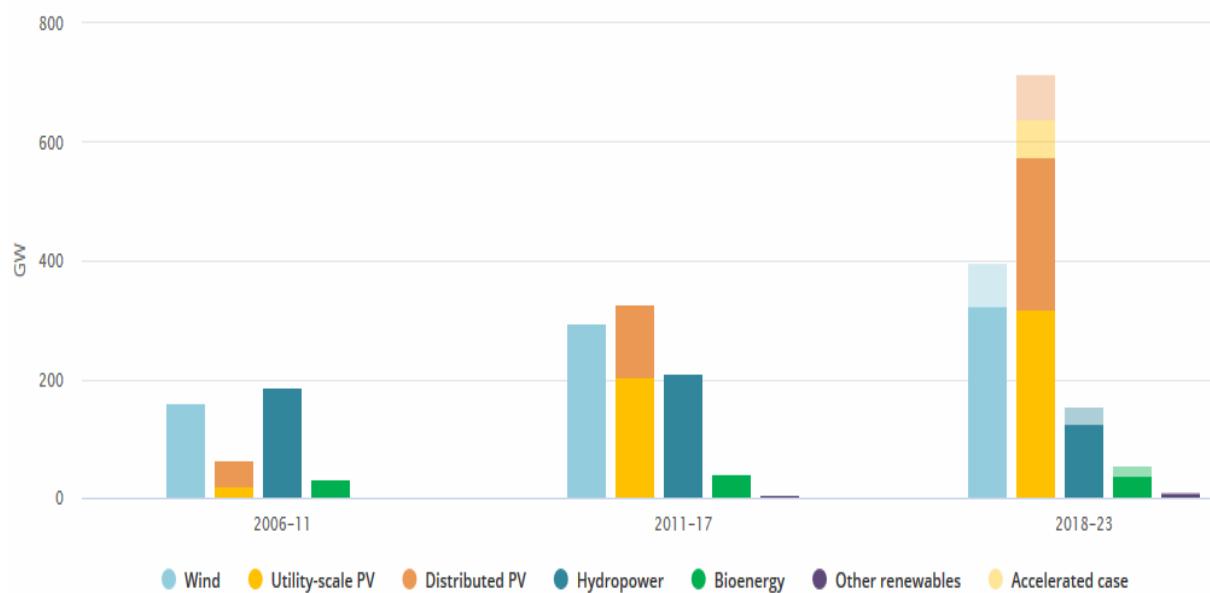


Figura 2 - Adições à capacidade de geração de energia por meio de fontes renováveis [1]

A esfoliação em fase líquida do grafeno, também chamada de esfoliação em solução, baseia-se no fato da grafite ser um empilhamento de várias placas de grafeno. Na esfoliação em solução, os cristais de grafite sofrem impactos mecânicos por tensão de cisalhamento e por uso de ultrassom, podendo ocorrer em diversas soluções, como água, solventes e surfactantes [2]. Apresenta-se como uma possibilidade de baixo custo para produzir filmes finos condutores a partir das soluções de grafeno que podem ser usados na fabricação de eletrodos transparentes. O preço reduzido da grafite é uma vantagem a ser explorada. [3-5] Ao longo dos anos, um dos desafios que se apresenta é aumentar a concentração de grafeno em dispersões estáveis para preparar filmes com qualidade cada vez mais elevada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células Solares

Uma célula solar é composta por uma interface (ou junção) entre dois materiais que possuem portadores de carga diferentes (elétrons ou vacâncias), que permite uma separação eficiente de pares elétron-vacância fotogerados na interface, de forma a induzir o chamado Efeito Fotovoltaico (PV - *photovoltaic*). [6] O par elétron-vacância é separado por um campo elétrico, produzindo corrente elétrica. As células fotovoltaicas são conectadas para formar os chamados módulos fotovoltaicos, com capacidades de até centenas de Watts. Por fim, os módulos são combinados para formar os sistemas fotovoltaicos. Um esquema de funcionamento de uma célula fotovoltaica é mostrado na Figura 3.

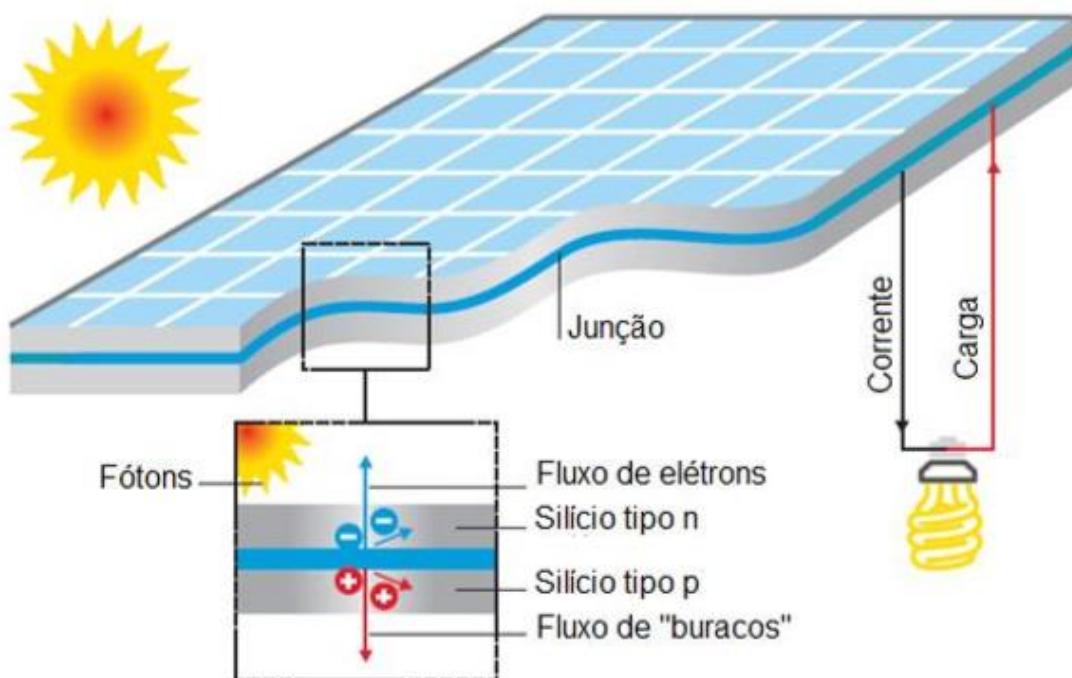


Figura 3 - Esquema de célula fotovoltaica do tipo junção p-n [7]

Os sistemas fotovoltaicos podem ser utilizados on-grid (conectados à rede elétrica) ou off-grid. Geralmente utiliza-se um inversor para transformar a corrente

contínua dos módulos em corrente alternada. As células, os módulos e os sistemas fotovoltaicos vêm sofrendo sucessivas reduções de custo, o que facilita a ampliação de seu uso.

A tecnologia comercial para geração de energia elétrica por meio da luz solar, baseia-se em silício cristalino na forma de wafers e filmes finos, sendo que a primeira representa 85% do mercado. Para obter uma célula de silício cristalino, utiliza-se silício dopado positiva e negativamente de maneira intercalada, produzindo a já citada junção. Por fim, é adicionado um filme anti-reflexivo, seguido pelos contatos elétricos. Então ocorre o agrupamento em módulos e a instalação de um vidro transparente na frente, um material a prova de água atrás e, muitas vezes, uma moldura ao redor. Um módulo costuma durar entre 25 e 30 anos com eficiência das células entre 14% e 22% para silício monocristalino e entre 12% e 19% para o policristalino. [7]

2.2 Eletrodos transparentes

Eletrodos transparentes são utilizados em aplicações optoeletrônicas que requerem elevada transparência e condutividade, como displays e células solares. Em geral, a procura é por materiais de baixo custo de produção e, dependendo da aplicação, flexíveis. Adicionalmente, recebem preferência os materiais atóxicos. [8]

Para células solares, há ainda a possibilidade de utilização de filmes finos feitos de materiais semicondutores depositados sobre um substrato. Os filmes podem ser de silício amorfo, de silício amorfo com camadas adicionais de silício micro-cristalino, de cádmio-telúrio, de cobre-índio-(di)selênio e de cobre-índio-gálio-(di)selênio, sendo que os dois últimos podem atingir eficiências de até 12%. No geral, a eficiência dos filmes finos é menor, de forma que é necessária uma área maior para gerar a mesma quantidade energia, em comparação com as células tradicionais. Uma vantagem dessa tecnologia é a manutenção da eficiência em temperaturas mais elevadas que as células comerciais atuais. Os módulos de filmes finos podem ser flexíveis, com grande variedade de tamanhos, formas e cores, ampliando sua versatilidade. [7]

2.3 Eletrodos transparentes de Grafeno

Devido às extraordinárias propriedades do grafeno e ao aumento da utilização da energia solar, já há algum tempo há a tentativa de produzir eletrodos transparentes utilizando esse material, por meio de diversas técnicas.

Um exemplo é a produção de filmes finos de óxido de grafeno (GO) e sua posterior redução por meio químico ou térmico para obter filmes de grafeno condutores. Há registro de resultados com resistência de folha entre 100 e 1000 Ω/\square e 80% de transmitância. [9]

A deposição de filmes de grafeno processados em solução em substratos de quartzo, demonstrou-se adequada para a fabricação de ânodos em OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz) e OPVs (células fotovoltaicas orgânicas), com desempenho similar às tecnologias utilizadas atualmente para os fins citados. [10] Ainda utilizando grafeno processado em solução, por meio da esfoliação de grafite e redução química *in situ*, foi produzido um eletrodo transparente compósito com condutividade e transparência no mesmo nível do óxido de índio-estanho (ITO), além de elevada estabilidade elétrica e mecânica. A utilização do método de *spin-coating* possibilita a produção em larga escala com economia de custo e energia para a produção de dispositivos optoeletrônicos. [11] O método de *spin-coating* também pode ser utilizado para produzir eletrodos transparentes condutores de grafeno para substituir eletrodos de ITO em células fotovoltaicas orgânicas de polímero, tanto para utilização em células solares quanto para uso em outros dispositivos optoeletrônicos como displays e OLEDs. [12]

A utilização de filmes produzidos por CVD também pode ser utilizada. Filmes condutores de grafeno foram depositados com sucesso em substratos de polietileno tereftalato (PET) para a produção de células solares orgânicas flexíveis, obtendo bons resultados de eficiência. [13]

Há ainda a possibilidade de utilizar revestimentos anti-reflexão em células de grafeno e silício para aumentar sua eficiência. [14] O grafeno em si também pode ser utilizado para aumentar a eficiência de ânodos de óxido de titânio por meio de *spin-coating*. [15]

2.4 Grafeno

O grafeno consiste em uma folha bidimensional de carbono com hibridização sp^2 . A conjugação de ligações π proporciona propriedades térmicas, mecânicas e elétricas que se destacam, provocando grande interesse e, desta forma, se tornando objeto de estudos teóricos e experimentais. Essas propriedades e seu subsequente estudo tornaram o grafeno um material com grande potencial de utilização em dispositivos em áreas variadas, como compósitos condutores de calor e eletricidade, sensores e eletrodos transparentes para displays e células solares. [16]

Em laboratórios de pesquisa, as propriedades medidas são tão superiores a outros materiais que conferiram ao grafeno o apelido de "material milagre". Podemos citar a mobilidades dos elétrons a temperatura ambiente de $2,5 \times 10^5$ cm 2 /Vs, o módulo de Young de 1 TPa, a resistência intrínseca de 130 GPa, a condutividade térmica superior a 3000 W/mK, a absorção óptica de 2,3%, a impermeabilidade a gases, a capacidade de sustentar densidades de corrente elétrica um milhão de vezes maior que a do cobre e a possibilidade de ser quimicamente funcionalizado. O problema é que muitas dessas propriedades foram conseguidas apenas nas amostras de maior qualidade, esfoliadas mecanicamente, e para grafeno depositado em nitreto de boro hexagonal. A tendência é que o interesse por esse material fique ainda maior com a possibilidade de sua produção em massa. [17]

Apesar disso, seu uso de maneira mais generalizada ainda não acontece. Isso se dá devido à dificuldade de produzir amostras de qualidade de maneira confiável e em larga escala. A abordagem *top-down* de esfoliação mecânica de grafite têm produzido as melhores amostras, porém não possui alta produtividade. Para esfoliar uma única folha de grafeno, é necessário vencer as forças de van der Waals entre a primeira e a segunda folha sem perturbar as demais. Assim, abordagens alternativas como métodos químicos para esfoliar e estabilizar as folhas em solução, métodos *bottom-up* para obter o grafeno diretamente de precursores orgânicos e métodos para catalisar o crescimento *in situ* em um substrato vêm sendo testados. Cada um desses métodos tem suas vantagens e desvantagens.[16]

Há diversos métodos para produzir grafeno em diversas dimensões, formas e qualidade. Eles podem ser categorizados de acordo com a qualidade e, consequentemente, as aplicações para o grafeno produzido. Há flocos de grafeno ou

óxido de grafeno para produção de materiais compósitos, tintas condutoras, entre outros; grafeno planar para dispositivos ativos e não-ativos de baixa performance; e grafeno planar para dispositivos eletrônicos de alta performance. As propriedades individuais de amostras de grafeno dependem da qualidade do material, dos tipos de defeitos presentes e do substrato, sendo extremamente afetado pelo método de produção. [17]

Mesmo com o grande progresso na obtenção de grafeno por meio de métodos alternativos, a esfoliação mecânica utilizando fitas de celofane ainda produz o grafeno de melhor qualidade. Os anos de pesquisa com nanotubos de carbono e fulereno, outros alótropos do carbono em escala nanométrica, produziram diversas maneiras de modificar as estruturas sp^2 de carbono, o que pode ser adaptado para o grafeno e o consequente aperfeiçoamento das técnicas disponíveis atualmente. [16]

A produção de grafeno de qualidade é uma das maiores dificuldades de aumentar o uso desse material. Isso pode ser ilustrado pelo estudo de Kauling et al. que avaliou o grafeno produzido por cerca de 60 empresas. De acordo com o padrão ISO, grafeno é um material com uma única camada de carbono. Há ainda o grafeno bicamada (duas camadas bem definidas empilhadas), grafeno de poucas camadas (entre 3 e 10 camadas) e nanoplaças de grafeno, com espessura entre 1 e 3 nm. A maioria das amostras avaliadas, encontra-se entre 3 e 10 camadas, tendo sido produzidas por métodos top-down [18].

Uma das técnicas alternativas se utiliza de plataformas específicas, substratos, para facilitar o crescimento de grafeno de qualidade. A Deposição Química de Vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapour Deposition*) ocorre em filmes de metais de transição. O processo consiste da saturação de carbono em um metal de transição exposto a um hidrocarboneto a altas temperaturas. Comumente, são utilizados filmes de níquel e gás metano. Ao resfriar o substrato, a solubilidade do carbono no metal de transição diminui e um filme fino de carbono precipita na superfície.

Uma das maiores vantagens dessa técnica é sua compatibilidade com tecnologias “*Complementary Metal Oxide Semiconductor*” (CMOS). A ideia de produzir uma única folha de grafeno sobre toda a superfície de um *wafer* é uma maneira simples e atraente de integrar o grafeno aos materiais semicondutores e dispositivos em questão.

O desafio é controlar a espessura do filme e prevenir o crescimento de cristais secundários. Dispositivos de efeito de campo fabricados com grafeno depositado por CVD possuem mobilidade de portadores de carga acima de $1000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

O grafeno depositado por CVD pode ser transportado a outros substratos por meio da retirada da camada de metal (*etching*) onde ocorreu a deposição. Somado às grandes áreas de deposição, esse processo mostra-se promissor para aplicações condutoras onde a transparência é um requisito.

Uma outra opção é a obtenção de grafeno derivado quimicamente de óxido de grafite. Em 2006, foi demonstrado um processo em solução para obter uma única camada de grafeno pela modificação química de grafite, produzindo um intermediário dispersável na água, o óxido de grafite (GO). O GO encontra-se disposto em empilhamento e pode ser separado pela adição de energia mecânica. O GO não é condutor, mas é possível recuperar a rede grafítica por recozimento ou por tratamento com agentes químicos redutores. Há ainda uma questão quanto à hidrofobicidade das folhas, que pode levar à agregação das mesmas na solução. As maiores vantagens do método são o baixo custo e a elevada escalabilidade. Outro ponto de destaque é a versatilidade desse método no que tange à deposição dos filmes sobre substratos para a produção de dispositivos. [16] Por outro lado, o processo de redução não remove defeitos estruturais causados pelo processo de oxidação e responsáveis por degradar as propriedades eletrônicas do grafeno.

A dispersão e esfoliação do grafeno em solução surgem como mais uma alternativa na qual não há oxidação ou formação de defeitos. Um exemplo é esfoliação do grafeno usando N-metilpirrolidona (NMP) como solvente e dispersando com auxílio de ultrassom, produzindo material bem esfoliado que pode ser utilizado para fabricação de filmes finos. O processo tem baixo custo e pode ser usado em larga escala. [19] Clorofórmio, Isopropanol, Dimetilformamida (DMF) e Polivinilpirrolidona (PVP) são outras opções de solvente para dispersar as folhas de grafeno. É importante mencionar que tanto NMP quanto DMF não apresentam grande volatilidade e a presença de polímeros na dispersão tende a prejudicar as propriedades do produto. Além disso, ao utilizar o ultrassom, forças muito elevadas podem destruir a estrutura do grafeno. Assim, o ideal é utilizar a menor força e a menor quantidade de solvente possível para obter o material de melhor qualidade possível. [20]

Filmes de grafeno têm propriedades eletrônicas e ópticas adequadas para fotônica e optoeletrônica, de forma que são um substituto interessante para o ITO e outros condutores transparentes. Em diversos casos, há maior flexibilidade e vantagens econômicas. Novos eletrodos transparentes baseados em grafeno depositado em substratos flexíveis podem facilitar a aplicação desses eletrodos. Os progressos recentes no crescimento e na dispersão do grafeno reforçam essas ideias. A Figura 4 ilustra algumas das aplicações do grafeno nessa área. [21] No campo das energias renováveis, a principal intenção é utilizar o grafeno em células solares. Nessas, o material pode ser o meio ativo ou um eletrodo transparente ou distribuído, sendo a utilização como eletrodo transparente a mais frequente. É possível variar o Nível de Fermi por meio de dopagem, de forma que os eletrodos podem ser usados como meio condutor de elétrons ou vacâncias. [2]

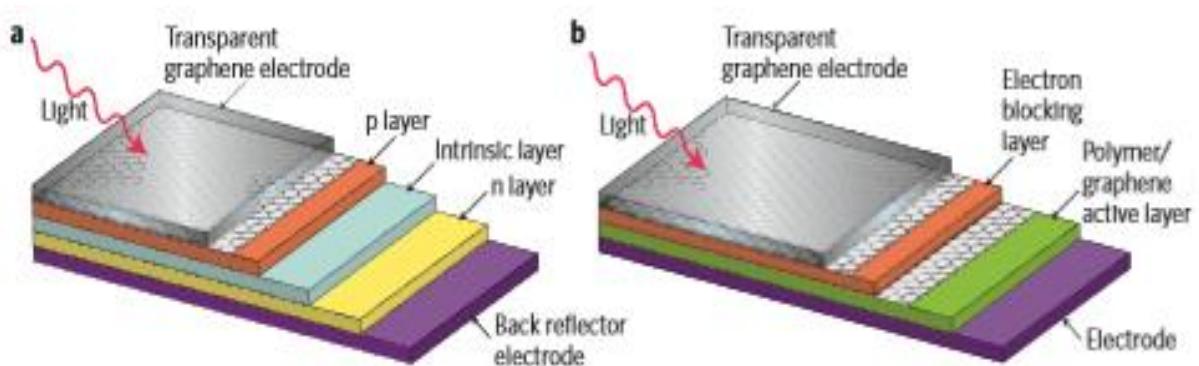


Figura 4 - Aplicações do grafeno em célula solar inorgânica (a) e em célula solar orgânica (b) [21]

2.5 Eletrodos transparentes de PEDOT/PSS

A crescente necessidade por materiais que possam substituir o ITO como eletrodo transparente para dispositivos optoeletrônicos, como células solares, tem provocado um aumento no interesse por polímeros condutores. O poli(3,4 etilenodioxitiofeno)/poli(estirenosulfonato de sódio) (PEDOT:PSS) destaca-se por suas propriedades: pode ser dispersado em água e em alguns solventes orgânicos e tem a capacidade de formar filmes altamente transparentes à luz visível, flexíveis e estáveis termicamente. Sua condutividade, entretanto, apresenta valores muito inferiores aos do ITO, de forma que diversas técnicas têm sido utilizadas para elevar essa propriedade, como a adição de solventes como o dimetilssulfóxido (DMSO) e a DMF [22] e adição de precursores de prata (tinta reativa de prata) para aumentar a densidade dos portadores de carga. [23] A estrutura química do PEDOT:PSS é mostrada na Figura 5.

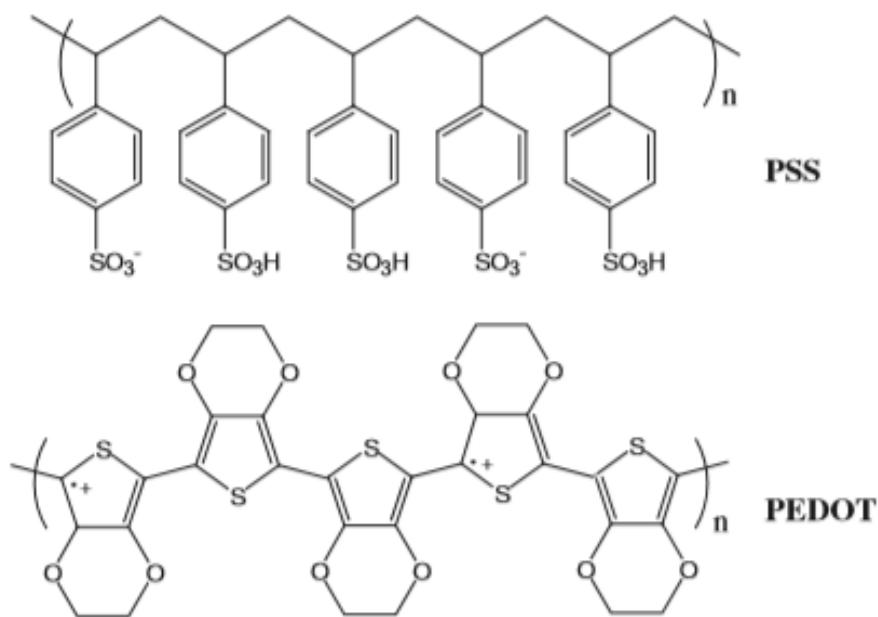


Figura 5: Estrutura química do PEDOT:PSS [22]

As cadeias de PEDOT são estabilizadas pelas de PSS em solventes. As cadeias de PEDOT têm peso molecular muitas vezes menor que as de PSS, possuindo cadeias mais curtas que se ligam às cadeias de PSS devido à atração coulombiana.

Dessa forma o PEDOT:PSS é um polieletrólico onde o PEDOT é a parte hidrofóbica e o PSS a hidrofílica, formando uma estrutura de “colar” quando dissolvido em água. As interações coulombianas entre os ânions do PSS e os segmentos de PSS ligados ao PEDOT sofrem o efeito das cargas positivas do PEDOT, levando à conformação mostrada na Figura 6, onde os segmentos mais espessos representam o PEDOT e os mais finos, o PSS.



Figura 6: Conformação do PEDOT:PSS [22]

Como pode ser observado na Figura 6, o PSS envolve o PEDOT, de forma a impedir que o mesmo fique em contato com a água. O PSS restante se dissocia em ânions e cátions, com conformação linear, de forma a minimizar a interação entre os ânions de PSS. É essa estrutura, responsável pela possibilidade de dispersão da mistura em água, que estará presente nos filmes formados por essa combinação de materiais. O PSS atua como surfactante, mas, por ser isolante, atua como barreira de energia para o transporte de cargas realizado nas cadeias de PEDOT, reduzindo a condutividade do material. [22,23]

2.6 Polietilenoimina (PEI)

A polietilenoimina (PEI) linear, é um polímero formado por aminas separadas por grupos etileno. É utilizado para transformar DNA com cargas negativas em partículas nanométricas para transporte celular. Sua cadeia está representada na Figura 7:



Figura 7 - Estrutura química de segmento da polietilenoimina (PEI) protonado [24]

Devido aos grupos amina presentes em sua cadeira, o PEI pode ser protonado, com sua cadeia tornando-se carregada positivamente. Esse efeito ocorre em ambientes ácidos e, por poder aceitar íons H⁺, apresenta efeito tampão. Por causa dos grupos etileno ao longo de sua cadeia, esse polímero possui comportamento hidrofóbico, ou seja, em ambiente aquoso, tem a tendência de permanecer agregado. Assim, sua conformação quando carregado depende fortemente das condições da solução e a extensão de suas cadeias depende das interações entre as diferentes cadeias e dentro de cada uma delas individualmente. A repulsão das cargas positivas entre os grupos amina de uma cadeia, favorecem sua extensão, enquanto essa mesma interação entre grupos de cadeias diferentes, levam o polímero a colapsar. Desta forma, a adição de ácidos, que aumentam a presença de cargas nas cadeias, por consequência, aumenta a repulsão dentro de uma mesma cadeia. Por outro lado, ao aumentar a concentração de PEI em uma solução, a interação entre cadeiras diferentes aumenta. Outro efeito relevante é o da adição de sais, que diminuem a repulsão eletrostática. Essas interações e o comportamento do polímero encontram-se resumidos de maneira esquemática na Figura 8. [24]

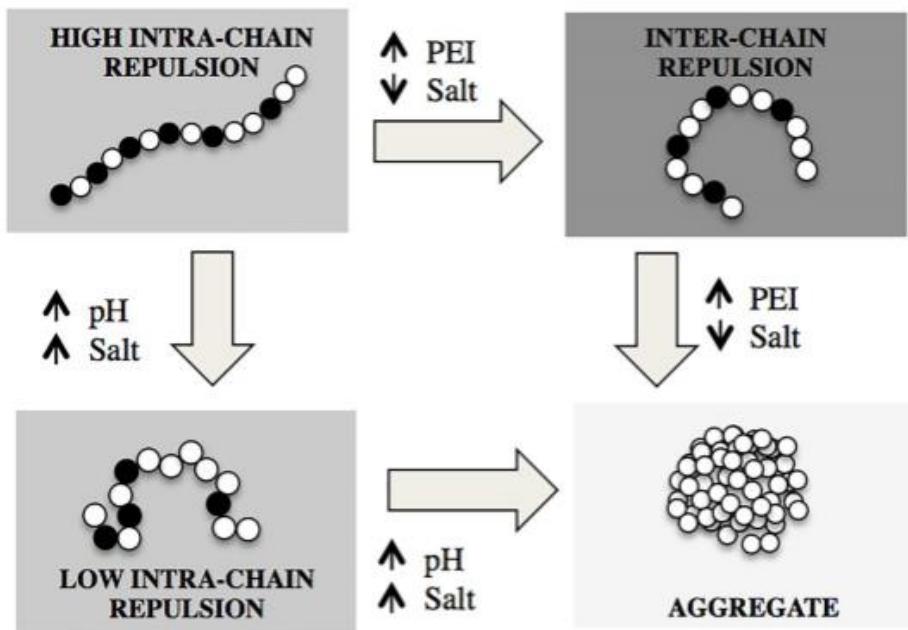


Figura 8 - Interações intra e entre cadeias para o PEI de acordo com as características da solução [24]

3 OBJETIVOS

Neste trabalho foram desenvolvidos novos métodos para a preparação de dispersões estáveis semicondutoras a base de grafeno que originaram filmes finos por deposição em solução. Os filmes finos foram caracterizados quanto à sua transmitância e condutividade elétrica e as suas propriedades foram correlacionadas com a composição e morfologia presente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo das dispersões de Grafeno

Foram preparadas e testadas dispersões com diferentes concentrações de grafeno, água deionizada, isopropanol (iPOH), N-Metilpirrolidona (NMP), PEI, HAc (Ácido acético) e PEDOT:PSS. A dispersão inicial que deu origem àquelas utilizadas no presente trabalho possui concentração de grafeno de 5,3mg/mL, denominada mG_NMP [25], e foi preparada por Jéssica Santos, integrante do laboratório da Profª Dra. Wang Shu Hui.

mG_NMP - Para preparar a dispersão inicial tratou-se termicamente grafite, fornecido pela Empresa Nacional Grafite LTDA, contendo 99,6% de carbono. O material é então esfoliado e sonificado em um solvente orgânico usando banho de ultrassom. Neste caso, o grafeno foi dispersado em NMP. A concentração inicial de grafeno era de 20mg/mL e foi suspenso com auxílio do agitador orbital (vortex, 2800 rpm) durante 15 minutos. A solução foi então colocada no banho de ultrassom, pré-aquecido a 60°C, por uma hora, sendo retirada a cada 10 minutos para avaliar se ocorreu deposição. Para o caso de haver deposição, utilizou-se o agitador orbital por mais 5 minutos. Ao fim desta etapa, a solução permaneceu no banho de ultrassom por mais de 220 horas para garantir sua suspensão. Após esta etapa, a mistura foi centrifugada a 3500 rpm/20min e o sobrenadante filtrado através de membrana de vidro (0,7 µm). Desde o preparo, a dispersão se mantém estável, sem depositar, indicando o sucesso do processo [25]. A dispersão pode ser vista na Figura 9 junto com o espectro Raman de filme de uma camada obtido.

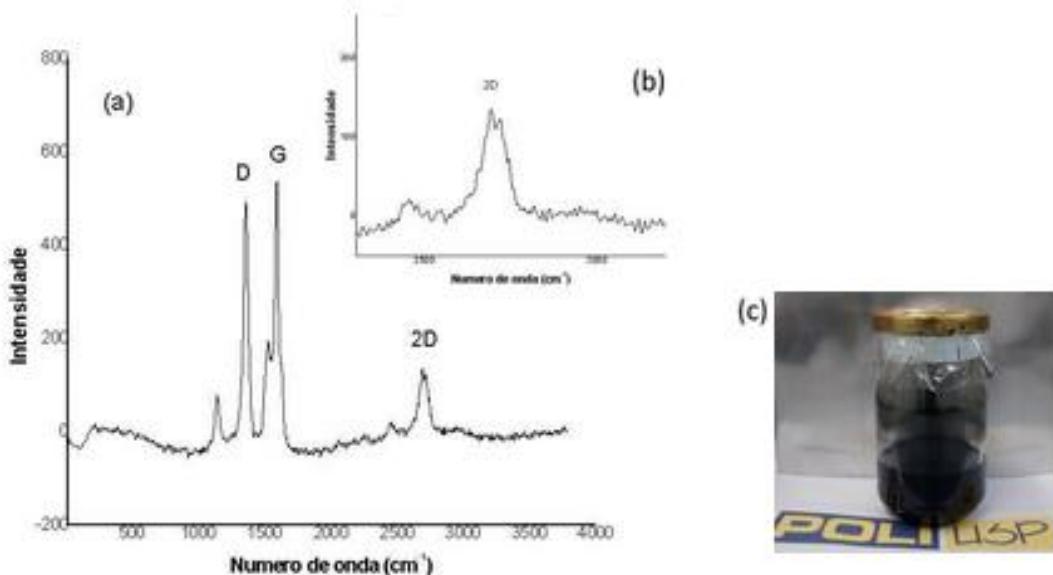


Figura 9 - Resultados da dispersão de grafeno. (a)Espectro Raman de uma camada depositada sobre vidro; (b) detalhe do espectro Raman com a absorção atribuída a 2D, faixa 2300-3200 cm⁻¹; e (c) foto da dispersão de grafeno que originou o filme. [25]

Dispersão 1 - A primeira redispersão foi preparada a partir de 10mL de mG_NMP, onde foi adicionado 1mL de solução aquosa de PEI a 20mg/mL. A adição ocorreu sob agitação. Removeu-se o sobrenadante e a solução precipitada foi lavada com água três vezes, obtendo-se 3mL de dispersão em água. Adicionou-se então HAc até completa dispersão. Apresentou concentração final de grafeno de 17,7mg/mL e de PEI de 6,7mg/mL.

Dispersão 2 - A Dispersão 2 também foi iniciada com 10mL de mG_NMP, adicionando-se então 200µL de PEI em solução de Isopropanol 1mg/mL. Ocorre separação de fases após centrifugação realizada a 3500 rpm por 10 minutos. O precipitado foi lavado em água e o processo repetido, mas com a centrifugação ocorrendo a 2000rpm por 10 minutos, três vezes. O precipitado é então redisperso em solução 1M de HAc em Isopropanol. Adicionou-se 900µL de solução de PEI em Isopropanol 1mg/mL e HAc até a formação de uma dispersão homogênea. O volume é ajustado para 5mL. A Dispersão 2 tem concentração de grafeno de 10,6mg/mL e concentração de PEI de 0,22mg/mL.

Dispersão 3 - Para o preparo da Dispersão 3, adicionou-se 300µL de solução de PEI em Isopropanol A 10mL de mG_NMP. Após a separação de fases, removeu-se o

sobrenadante posteriormente à centrifugação feita à 2500 rpm por 10 minutos. O precipitado foi lavado com 3mL de Isopropanol. O procedimento foi então repetido três vezes. O precipitado resultante foi redisperso em 5mL de solução 1M de HAc em Isopropanol. Adicionou-se 40 μ L de solução de PEI em Isopropanol 1mg/mL para auxiliar na redispersão. Essa etapa ocorreu três vezes, totalizando 120 μ L. Também foram adicionados 40 μ L de HAc, seguidos por mais 20 μ L, totalizando 60 μ L. A concentração final de grafeno da Dispersão 3 foi de 10,6mg/mL e a concentração final de PEI foi de 0,084mg/mL.

As dispersões 4 e 5 foram preparadas a partir da Dispersão 3, com o objetivo de diminuir a Resistência de Folha dos filmes depositados.

Dispersão 4 - Para isso, foi adicionado PEDOT, polímero semicondutor, em emulsão de PEDOT/PSS (11mg/mL). A 0,42mL da Dispersão 3 foram adicionados 0,4mL da solução PEDOT/PSS e 0,1mL de DMSO, produzindo-se então a Dispersão 4, com 50,29% de mG em porcentagem de sólidos, sendo o restante de PEDOT/PSS).

Dispersão 5 - Para preparar a Dispersão 5, o procedimento foi o mesmo, alterando os volumes para 0,095mL, 0,8mL e 0,2mL, para Dispersão 3, solução de PEDOT/PSS e DMSO, com 10,27% de grafeno em sólidos, respectivamente. As proporções foram mantidas para produzir volumes de Dispersão 5 que permitissem realizar as deposições necessárias. As dispersões foram então deixadas no banho de ultrassom por cerca de 5 horas.

4.2 Deposição de filmes finos

As dispersões preparadas de acordo com o que foi descrito acima foram depositadas em lâminas de vidro para avaliar sua capacidade de formar filmes que possam ser utilizados em aplicações práticas.

Utiliza-se um *Spin-Coater* produzido pela Swin 4" Table Top Economic Coater, modelo, EC4 SYN 3S102-0902 para realizar a deposição dos filmes. Primeiro é necessário garantir que a solução está corretamente dispersa. Para isso, cada dispersão deve ser colocada por pelo menos 15 minutos no banho de Ultrassom

(fabricante Quimis, Modelo Q335D). Os filmes são depositados sobre lâminas de vidro cortadas a partir de lâminas de microscópio que devem ser esterilizadas e livres de impurezas. O procedimento de limpeza se dá utilizando o Restaurador de Superfícies Aquabrilho da Adespec que é depositado sobre o vidro com auxílio de uma haste flexível, esfregando a superfície do vidro que receberá o filme com algodão. Parte do processo de limpeza pode ser visto na Figura 10 abaixo:

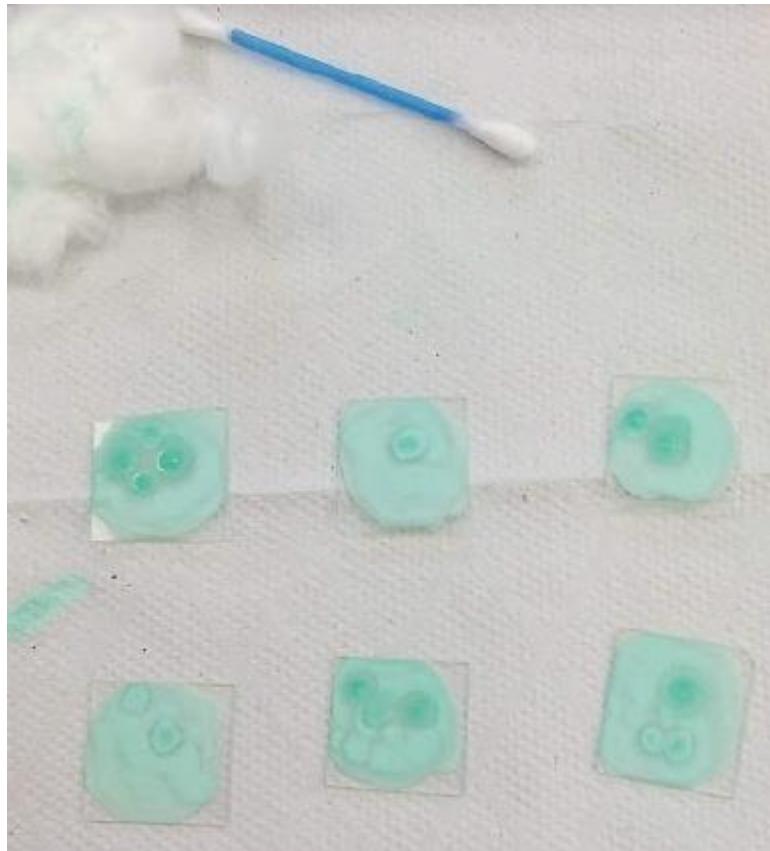


Figura 10 - Limpeza das lâminas para depositar os filmes [Autoral]

Esse procedimento de limpeza alternativo tem por objetivo simplificar essa etapa que costuma ser demorada e utiliza equipamentos de ultrassom, detergente, reagentes químicos como acetona, metanol, hidróxido de amônio, entre outros, e até irradiação de UV-Ozônio. [23, 26]

Cada lâmina é colocada no *Spin-coater*, que pode ser visto na Figura 11, e está acoplado a uma bomba de vácuo (marca Yung-I Co. Ltd., modelo T-33), que mantém a mesma na base do equipamento. 70 μ L de dispersão são coletados utilizando uma micropipeta e depositados sobre a lâmina. O processo pode ocorrer dividido em um ciclo de baixa rotação e em um ciclo de alta rotação. Foram realizadas

várias sequências de deposição, considerando as diferentes soluções e variáveis do processo de *spin-coating*. Para cada conjunto de variáveis englobando uma das dispersões, foram realizadas algumas deposições, de forma que podemos dividir o procedimento em “sequências de deposição”. Em cada uma delas, as lâminas foram identificadas com marcador permanente na parte de trás, ou seja, na parte oposta àquela onde foram realizadas as deposições.

A 1^a sequência de deposições foi realizada utilizando a Dispersão 1 em um ciclo de 20s em baixa rotação (500rpm) e um ciclo de 30s em alta rotação (2000rpm). A bomba de vácuo é desligada e a lâmina é colocada sobre uma placa de aquecimento (Figura 12) do fabricante Yotec, modelo YS-200S, a 120°C para tratar termicamente o filme, de forma a evaporar o solvente, por 20 minutos. Para depositar mais camadas de filme, basta repetir as etapas de *spin-coating* e tratamento térmico. Foram realizadas deposições com uma, duas e três camadas.



Figura 11 - *Spin-coater* usado para depositar os filmes [Aitoral]

A 2^a, a 3^a e a 4^a sequência de deposições, foram realizadas utilizando a Dispersão 2. Após observar os resultados da 1^a sequência, também foram alteradas

variáveis do processo de *spin-coating*. A 2^a sequência utilizou um único ciclo de 500 rpm por 30s e um tratamento térmico alternativo, realizado com auxílio de um secador de cabelos da marca Gama Italy Professional, modelo H Eleganza Plus Ion 110, onde a lâmina permanece no *spin-coater* com a bomba de vácuo ligada e o secador de cabelos é ligado na potência máxima (2000 W) por 60s perpendicularmente, visando evaporar o solvente. Foram realizadas deposições com uma, duas e três camadas. A 4^a sequência utilizou as mesmas variáveis do *spin-coater*, mas com o tratamento térmico sendo realizado na placa de aquecimento a 120°C por 20 minutos. Nessa sequência as deposições foram feitas com uma única camada.



Figura 12 - Placa de aquecimento utilizada para o tratamento térmico [Aitoral]

A 3^a sequência utilizou rotação de apenas 200rpm e tempos variados de ciclo, entre 20s e 60s. Apenas uma camada foi depositada.

A 5^a sequência de deposições utilizou a Dispersão 3 a 500 rpm em tempos entre 20s e 50s, produzindo filmes com uma camada. Algumas lâminas foram tratadas termicamente na placa de aquecimento a 120°C por 20 minutos, enquanto outras foram tratadas utilizando o secador de cabelos da mesma forma que na 2^a sequência de deposições. A 10^a sequência de deposições baseou-se nos resultados da 5^a sequência, mantendo as variáveis que obtiveram os melhores resultados: 500 rpm

por 20 segundos e tratamento térmico na placa de aquecimento a 120ºC por 20 minutos. Foram depositados filmes com três camadas.

As deposições restantes foram realizadas utilizando as Dispersões 4 e 5 e o mesmo tratamento térmico com 20 minutos de duração a 120ºC. Para a 6^a sequência foram utilizadas ambas as dispersões com 500 rpm e 30 segundos de ciclo, sendo que apenas a Dispersão 5 teve um filme depositado com duas camadas. Na 7^a sequência, a velocidade de rotação foi alterada para 1000 rpm e apenas filmes com uma única camada das Dispersões 4 e 5 foram depositados. As 8^a e 9^a sequências mantiveram as variáveis do *spin-coater* e do tratamento térmico, mas nelas foram depositados apenas filmes da Dispersão 5. Na 8^a sequência, foram obtidos filmes de uma, duas e três camadas e na 9^a apenas filmes de duas e três camadas.

4.3 Medidas de resistência

O Método da Sonda quatro pontas (ou de quatro terminais) é o método mais utilizado para determinar a resistividade elétrica de condutores metálicos e semicondutores em diversos tipos e formas de amostra, como filmes finos depositados em substrato condutor ou, como no presente trabalho, isolante. A figura 13 ilustra a aparelhagem para realizar a medição de acordo esse método. A letra x indica a distância entre as pontas, que deve ser igual e conhecida, V representa um voltímetro e A um amperímetro. [27]

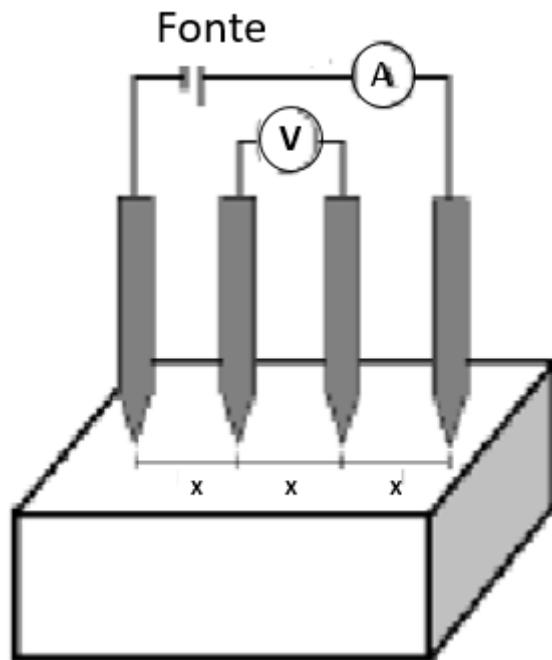


Figura 13 - Esquema da montagem para medir a resistividade de uma amostra por meio do método das quatro pontas. [27, adaptado]

Para medir a resistência de folha dos filmes depositados foi utilizado um método semelhante ao de quatro pontas, a partir de um dispositivo construído pelo doutorando Satoru Yoshida, também integrante do Laboratório. Utiliza-se um multímetro de bancada Keithley 2400 (Figura 16) para obter os valores de resistência. A lâmina com o filme é colocada sobre um dispositivo, mostrado na Figura 14, que possui quatro contatos elétricos planos que possibilitam a realização de medições com uma chance menor de danificar o filme. Sobre a lâmina com o filme é colocada outra lâmina de vidro e uma chapa de alumínio, que têm a função de distribuir melhor a força usada para prender a lâmina, e uma chapa com molas, que auxiliarão na medida da força para manter a lâmina no lugar e hastes rosadas, onde serão fixadas porcas. É colocada por fim uma chapa com furos por onde passam as hastes e as porcas são apertadas, com auxílio de um torquímetro, com torque de 4 Ncm. A resistência é medida selecionando a programação correta no equipamento e utilizando “garras-jacaré” em dois dos quatro contatos disponíveis, registrando então o valor fornecido no visor.

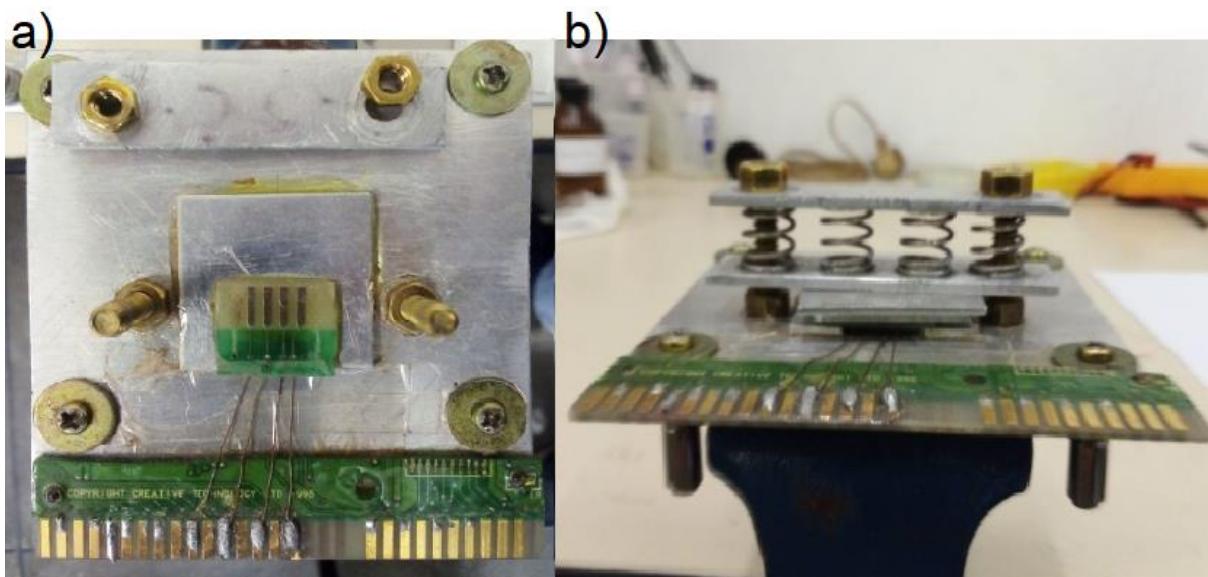


Figura 14 - Dispositivo utilizado para medir resistência de folha. a) Vista superior. Ao centro, os contatos planos. b) Dispositivo montado para realizar as medições [Autoral]

Devido à planicidade dos contatos, há uma maior área de filme que os toca sem ocorrer perfuração, uma vantagem em relação a contatos pontuais, aumentando a estabilidade e diminuindo a dispersão do fluxo de corrente elétrica entre os eletrodos. [23]

São testadas todas as combinações de contatos possíveis e medidas diferentes regiões da lâmina, para aferir os valores medidos. Antes de se iniciar um ciclo de medições, é registrado o valor de um filme de ITO com resistência já conhecida, cerca de 6Ω nas condições aplicadas, para verificar se o equipamento e a aparelhagem estão funcionando de maneira correta e validar os resultados que serão obtidos nas medições subsequentes. A resistência medida deve então ser utilizada para calcular a resistividade, a condutividade e finalmente a resistência de folha. A resistência elétrica R pode ser calculada pela Lei de Ohm, sendo igual a razão entre tensão elétrica V e a corrente elétrica I . A mesma relação também pode ser igualada a resistividade elétrica ρ , multiplicada pela distância entre os dois pontos de medição l sobre área s de um corte transversal no filme, dada pela multiplicação da largura transversal w do filme, tomando como referencial o sentido da corrente, e a espessura t do filme. A Equação (1) sintetiza essas relações. Os valores l e w são obtidos do tamanho e distância entre os contatos. Como a aparelhagem utilizada foi a mesma desenvolvida por Satoru Yoshida, como já citado anteriormente, foram consideradas as mesmas medidas fornecidas em seu trabalho, que podem ser vistas na Figura 15.

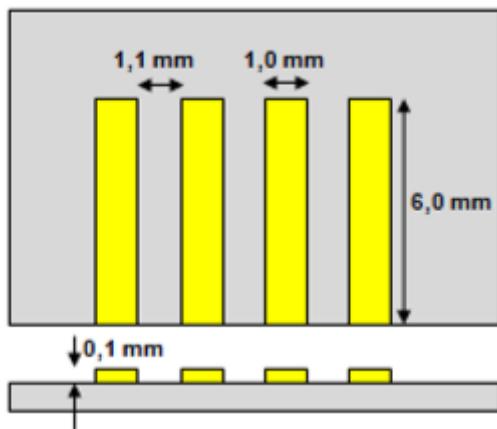


Figura 15 - Dimensões e distâncias entre os contatos [23]

Medindo a resistência elétrica, pode-se obter a resistividade elétrica substituindo os valores geométricos do dispositivo em (1). Sabendo a resistividade elétrica, pode-se calcular a condutividade elétrica σ , que nada mais é que o inverso da resistividade, como em (2).

$$R = \left(\frac{V}{I} \right) = \frac{\rho l}{S} \quad (1)$$

$$\sigma = \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (2)$$

Como os filmes produzidos têm a espessura t muito pequena, deve-se avaliar a chamada Resistência de Folha R_F , que consiste em um elemento resistivo por uma unidade de comprimento e largura padrão, conhecido como Ohm por quadrado (Ω/\square) e pode ser encontrado a partir de (3). Em resumo, a Resistência de folha é obtida dividindo a resistividade elétrica, pela espessura t do filme [23]. Não foi possível medir a espessura dos filmes depositados, de forma que os valores calculados utilizam a hipótese de que cada camada de filme tem 30 nm de espessura, exceto para casos especiais. Devido as deposições com velocidade menor, as lâminas da 3^a Sequência foram consideradas com 45 nm de espessura, assim como as lâminas 8 e 9 da 6^a sequência, onde a solução não foi bem distribuída. Para a lâmina 7 dessa mesma sequência, considerou-se 75nm para duas camadas.

$$R_F = \left(\frac{\rho}{t} \right) \quad (3)$$



Figura 16 - Multímetro e garras-jacaré utilizados na medição das resistências [Autoral]

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para realizar a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada a Dispersão 5, com 10,27% de grafeno. A deposição foi realizada no *spin-coater*, de maneira semelhante às deposições já descritas. Como substrato, foi utilizada uma lâmina de mica e uma lâmina de silício. Utilizou-se 100 μ L da dispersão e velocidade de rotação de 500 rpm para a lâmina de silício. O tempo de ciclo foi de 30s. As lâminas foram submetidas ao tratamento térmico na placa de aquecimento a 120°C por 20 minutos, sendo então mantidas em uma placa de Petri até a realização da microscopia. A lâmina de mica recebeu apenas algumas gotas de solução.

Também foi escolhida uma das lâminas sobre a qual foi depositada a Dispersão 2, como mais uma opção para tentar caracterizar as folhas de grafeno. Assim, havia um substrato de vidro, um de mica e um de silício.

As imagens foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP utilizando o microscópio eletrônico de varredura de marca FEI, modelo Inspect F50.

Para as lâminas de mica e vidro, substratos não condutores, foi necessário depositar uma fina camada de ouro sobre a superfície antes de proceder com a microscopia, tornando-as efetivamente condutoras.

4.5 Transmitância e absorbância

Para medir a transmitância dos filmes, utiliza-se um espectrofotômetro UV-Vis *Spectrophotometer*, modelo Cary 50 Conc, que pode ser visto na Figura 17. A primeira medida a ser obtida é a do próprio ar, que deve ter 100% de transmitância e 0% de absorbância. Para cada lâmina, é necessária uma linha de base que será subtraída dos espectros medidos. Essa linha de base deve conter os valores medidos para o vidro em uma região sem filme. Para retirar o filme utiliza-se uma haste flexível que pode ser umedecida em água destilada, prosseguindo com a limpeza de um dos vértices de maneira cuidadosa. Foi assumido que o vidro possuía a mesma transmitância em todas as lâminas, de forma que o procedimento da linha de base foi feito apenas para a primeira lâmina medida. As lâminas são presas a um porta-amostra próprio para o equipamento.



Figura 17 - Espectrofotômetro utilizado para medir a transmitância dos filmes [Autoral]

Para obter as medidas do filme em si, são escolhidas as regiões mais uniformes possíveis, sem pontos pretos (aglomerados) ou descontinuidades no filme. São registradas quatro medidas de transmitância para cada lâmina, de forma a avaliar a uniformidade do filme. O feixe de luz percorre os comprimentos de onda entre 200 e 800 nm. Foram escolhidas lâminas de várias das deposições, de forma a comparar a transparência dos filmes nas diversas situações, tanto em relação às diferenças das soluções quanto aos parâmetros do processo de *spin-coating*. O critério utilizado para

escolher a lâmina de cada deposição buscou conciliar uniformidade e baixo valor de resistência para cada filme a ser avaliado. Devido à menor qualidade dos filmes, nenhuma lâmina da primeira, terceira e da quarta sequência de deposições foi avaliada, pela irregularidade da deposição e elevada resistência de folha, respectivamente. As lâminas escolhidas para realizar a espectroscopia são mostradas na Figura 18. Na primeira fileira, da esquerda para a direita, temos: lâmina 2 da 5^a sequência de deposições, lâmina 7 da 2^a sequência, lâmina 7 da 6^a sequência e a lâmina 1 da 9^a sequência. Abaixo, na mesma ordem: lâmina 1 da 7^a sequência, lâminas 3 e 5 da 8^a sequência e lâmina 10 da 10^a sequência. Assim foram cobertos os resultados mais relevantes obtidos no restante dos experimentos.

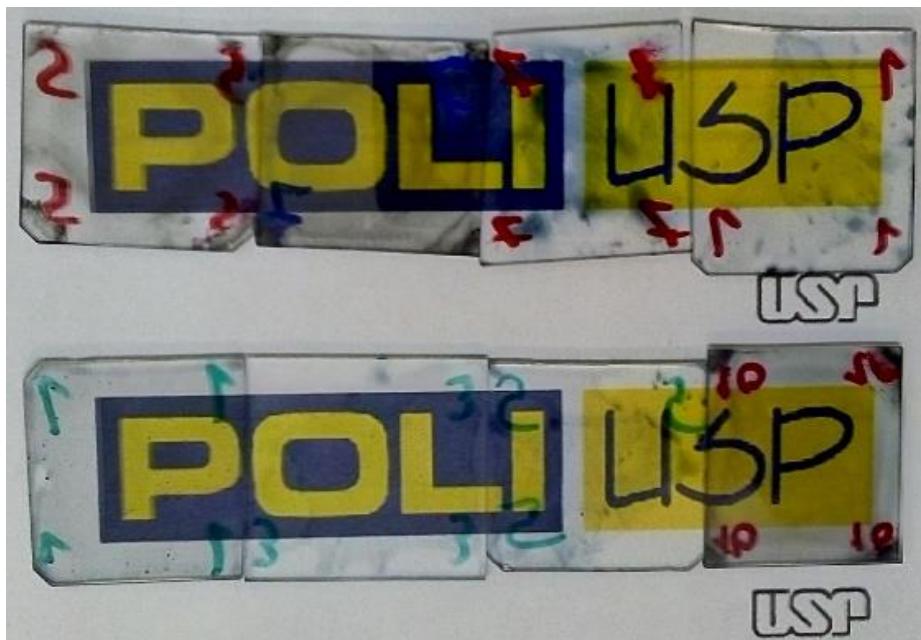


Figura 18 - Lâminas escolhidas para a Espectroscopia [Autoral]

Da literatura, sabe-se que a absorbância A pode ser encontrada tomando menos o logaritmo na base 10 da transmitância T, como pode ser visto em (4). [28] De posse dos valores de absorbância, é possível relacionar às resistências de folha, de forma a inferir qual a influência da espessura nos resultados.

$$A = -\log_{10}(T) \quad (4)$$

4.6 Construção de dispositivos

Ao fim dos experimentos descritos anteriormente, foram depositadas trilhas formadas pelas Dispersão 5 a fim de verificar se a mesma seria capaz de funcionar como meio condutor para acender um LED (diodo emissor de luz) vermelho de 1,8 V nominais.

Em uma lâmina de microscópio foram colocados pedaços de fita adesiva nas laterais, com 3mm de largura cada. Demarcou-se em uma folha de papel sulfite as regiões onde haveria fita adesiva e uma região central também de 3mm, como ilustrado na Figura 19.

A região entre as fitas recebeu uma camada de filme aplicada com o auxílio de um pincel e a solução foi levada à placa de aquecimento por 20 minutos a 120°C. Após o tratamento térmico a placa foi posicionada sobre a folha de papel e a região central hachurada teve a camada de filme retirada por uma haste flexível umedecida com água, formando então duas trilhas paralelas. Foram preparadas duas lâminas com uma camada e uma lâminas com duas camadas.

Para verificar se o LED acenderia, uma garra-jacaré era ligada em cada polo de um multímetro de bancada de marca Tektronix, modelo DMM 4020 e aos terminais do LED. Outro par de garras era então ligado ao LED, com as extremidades opostas sendo colocadas em contato com a trilha. A voltagem foi variada entre 3 V e 10 V e foi avaliado se o LED acenderia, qual a intensidade da luz (apenas visualmente) e qual a corrente registrada pelo multímetro.

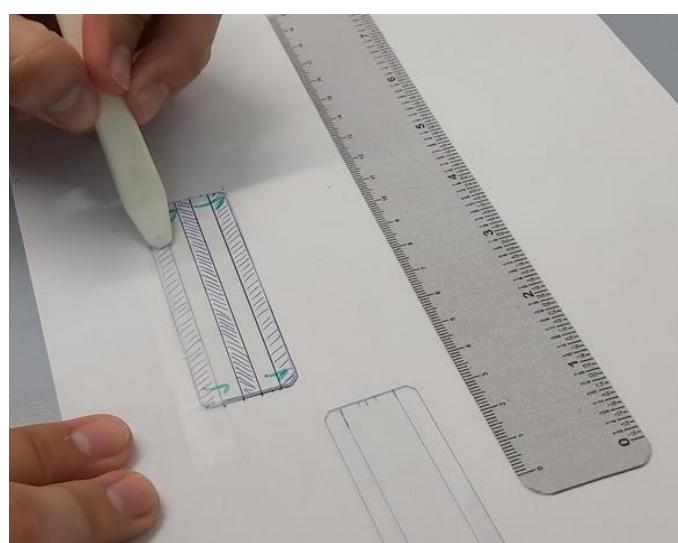


Figura 19 - Preparo das trilhas condutoras [Autoral]

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Formação de filmes

A primeira avaliação dos filmes depositados se deu quase imediatamente após o término das deposições. O aspecto visual dos filmes forneceu importantes informações para realizar alterações nas dispersões e no processo de deposição. É importante lembrar que a transparência, quantificada no Espectrofotômetro, é uma propriedade importante para a aplicação prática dos filmes depositados no presente trabalho. Além disso, a uniformidade dos filmes influencia na resistência de folha e a presença de pontos pretos correspondem a aglomerados de grafeno, mostrando uma solução mal dispersa. As lâminas foram fotografadas sobre folha de papel sulfite para facilitar a percepção dos filmes. A Figura 20 apresenta lâminas sem filme depositado, servindo como referência para comparações.



Figura 20 - Lâminas sem filme depositado [Aitoral]

A Dispersão 1 foi usada apenas na 1^a Sequência de deposições devido à grande quantidade de pontos pretos presentes nos filmes. Nas Figuras 21 a 23 podemos notar que quanto mais camadas, maior a presença de aglomerados. Esse fato também sofre influência das interações entre as camadas: quando uma camada era depositada sobre uma camada já seca de filme, não ocorria bom molhamento, levando a um espalhamento de má qualidade.

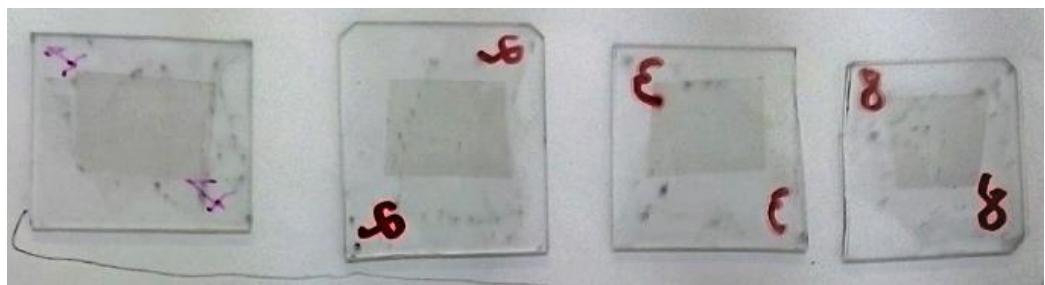


Figura 21 - Filmes com uma camada depositados na Sequência 1 [Autoral]

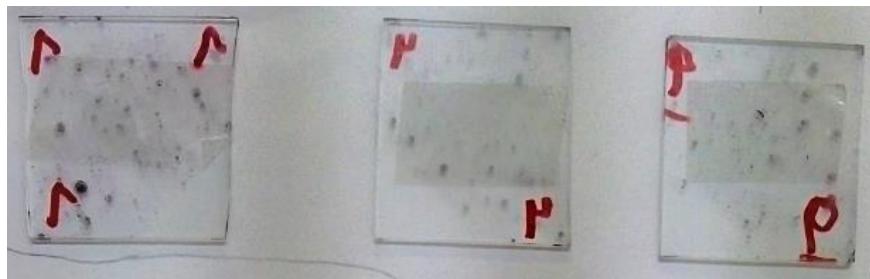


Figura 22 - Filmes com duas camadas depositados na Sequência 1. [Autoral]

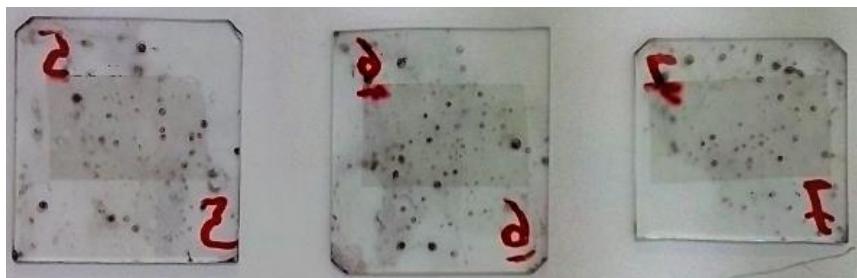


Figura 23 - Filmes com três camadas depositados na Sequência 1. [Autoral]

A adição de HAc e a utilização de concentrações menores de PEI e grafeno, aumentaram muito a qualidade dos filmes. Ainda assim, é possível perceber que há grandes variações ao longo das lâminas, devido a variáveis como o tratamento térmico e tempo e velocidade de ciclo. O tratamento térmico com o secador de cabelos, utilizado na 2^a sequência, mostrou-se interessante, mas foi abandonado devido à dificuldade em manter o tratamento uniforme para todas as lâminas, já que exigia segurar o aparelho em uma mesma posição durante determinado período de tempo, controlar a direção do fluxo de ar, entre outros fatores. A tentativa de reduzir a rotação para 200 rpm na 3^a Sequência e, consequentemente, aumentar a espessura dos filmes, mostrou-se falha no espalhamento, produzindo filmes extremamente irregulares e com grandes variações entre lâminas diferentes e mesmo numa única lâmina. A 4^a Sequência teve as mesmas variáveis da 2^a, exceto pelo tratamento térmico. A piora nos resultados pode ser explicada por uma evaporação mais rápida

do solvente e por fatores como a limpeza das lâminas e uma má dispersão da solução antes do uso. Os resultados dessas deposições podem ser vistos nas Figuras 24 a 26.



Figura 24 - Filmes com uma (primeira linha), duas (segunda linha) e três (terceira linha) camadas depositados na Sequência 2. [Autoral]

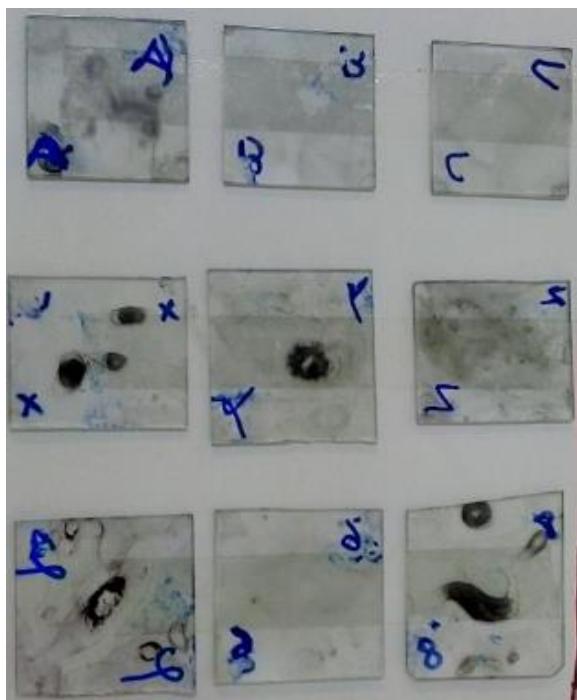


Figura 25 - Filmes com uma camada depositados na Sequência 3. [Autoral]

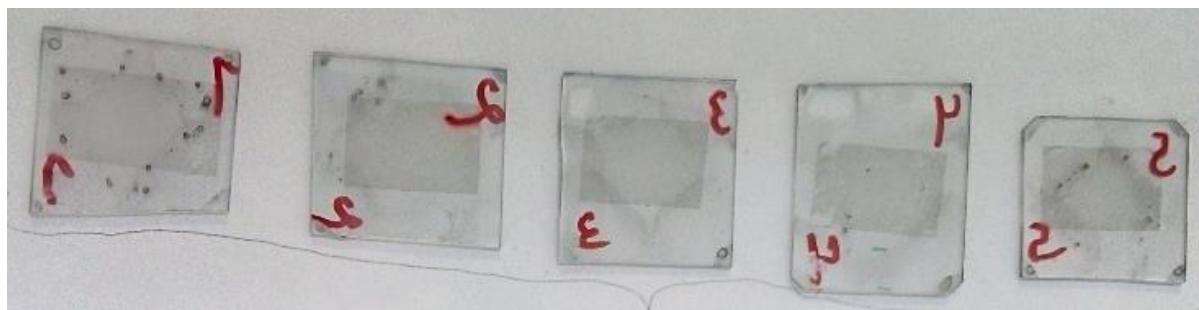


Figura 26 - Filmes com uma camada depositados na Sequência 4. [Autoral]

A Dispersão 3, com HAc e menos PEI, apresentou os resultados mais interessantes visualmente, com filmes uniformes mesmo para a deposição com três camadas. O ponto negativo é a resistência relativamente alta, como será discutido posteriormente. Entretanto, vale ressaltar que isso poderia ser alterado com a adição de mais camadas, ao custo de uma menor transparência. No que tange à dispersão do grafeno e deposição do filme, a Dispersão 3 e as variáveis escolhidas para a 10^a sequência, mostraram-se superiores às outras combinações realizadas, com bom molhamento mesmo sobre camadas de filme depositado, mostrando que mesmo pequenas concentrações de PEI são capazes de dispersar o grafeno, inclusive melhor que concentrações superiores, quando auxiliadas pelo ambiente ácido proporcionado pelo HAc, com a repulsão entre as cargas positivas entre grupos de uma mesma

cadeia e a diluição do polímero. É interessante notar que o efeito da interação entre cadeias diferentes, o colapso, é perceptível nas deposições apresentadas, com a uniformidade dos filmes e a estabilização da dispersão de grafeno proporcionada pelo PEI ocorrendo com eficácia inversamente proporcional à concentração do polímero. Nas Figuras 27 e 28 as lâminas dessas deposições podem ser observadas.



Figura 27 - Filmes com uma camada depositados na 5^a Sequência. A lâmina 4 (ausente) foi utilizada na Microscopia Eletrônica de Varredura [Autoral]



Figura 28 - Filmes depositados na 10^a sequência [Autoral]

Apesar de apresentar resultados muito bons de resistência de folha, incluindo a melhor média obtida no presente trabalho (Lâmina 7, única dessa deposição com

duas camadas), os filmes da 6^a sequência apresentam aspecto visual extremamente não uniforme, se assemelhando a manchas. A rotação de 500rpm não foi suficiente para espalhar as dispersões 4 e 5 sobre o vidro. O molhamento é mais difícil, comparado às outras dispersões, devido à presença do PEDOT/PSS. Assim, nas dispersões seguintes a velocidade de rotação foi dobrada. Os filmes obtidos apresentaram resistência de folha mais elevada em troca de maior uniformidade e transparência, como pode ser visto comparando as Figuras 29 e 30. Entretanto, para os filmes depositados utilizando a Dispersão 4, pontos escuros ainda se fizeram presentes em todas a extensão do filme, o que leva a acreditar que a concentração dessa dispersão é elevada demais para o grafeno ser dispersado nessas condições. Uma outra possibilidade é que ocorra agregação do próprio polímero. Os pontos citados podem ser observados na Figura 31.

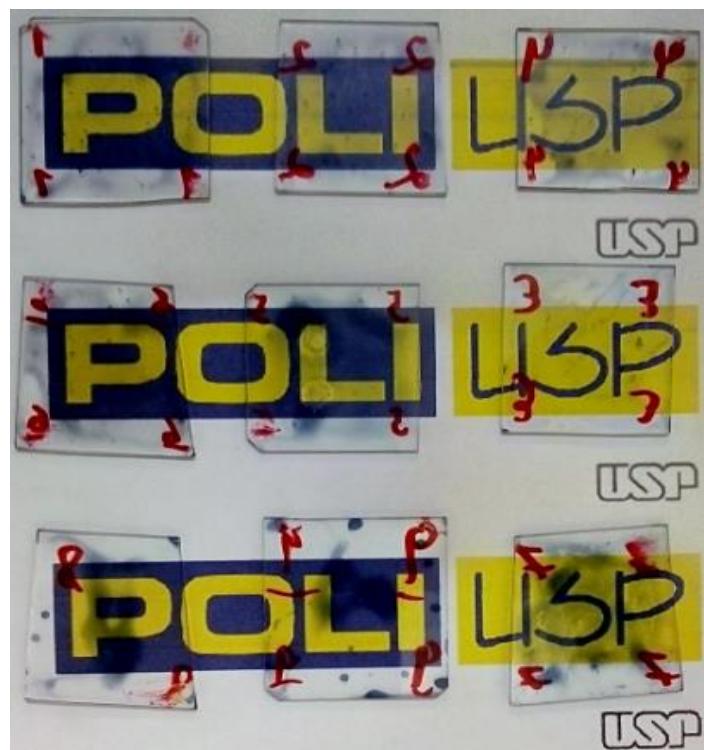


Figura 29 - Filmes com uma camada (exceto 7, com duas) depositados na Sequência 6.
[Autoral]



Figura 30 - Filmes com uma camada depositados na Sequência 7. [Autoral]



Figura 31 - Detalhe das lâminas 1 e 2 da 7ª Sequência. Alguns dos pontos escuros citados estão destacados por círculos vermelhos [Autoral]

Por essa razão, as deposições seguintes utilizaram apenas a Dispersão 5. Como já havia sido verificada a eficácia de deposição dos filmes com uma camada, optou-se por depositar apenas filmes com duas e três camadas. Ao depositar uma camada de dispersão sobre uma camada de filme, o molhamento, mais uma vez, não ocorre de maneira adequada, prejudicando a adesão e a distribuição da solução sobre a lâmina, fornecendo filmes não uniformes, apesar de eletricamente interessantes, o que será discutido posteriormente. Vale ressaltar que apesar da baixa uniformidade dos filmes, ainda há elevada transparência destes, sendo possível enxergar através deles sem dificuldade, conforme as Figuras 32 e 33. Acredita-se que o molhamento ruim seja devido às interações entre as camadas de PEDOT:PSS do filme depositado e da Dispersão 5 que ainda está em processo de deposição. Outro fator a ser

destacado é que era possível espalhar a solução sobre a lâmina sem filme com auxílio da ponteira da micropipeta, o que não pode ser feito para depositar as camadas subsequentes por causar danos às camadas que já foram depositadas.



Figura 32 - Filmes com uma (lâminas 1, 2, 3 e 8), duas (lâminas 4, 6 e 7) e três (lâmina 5) camadas depositados na Sequência 8. [Autoral]

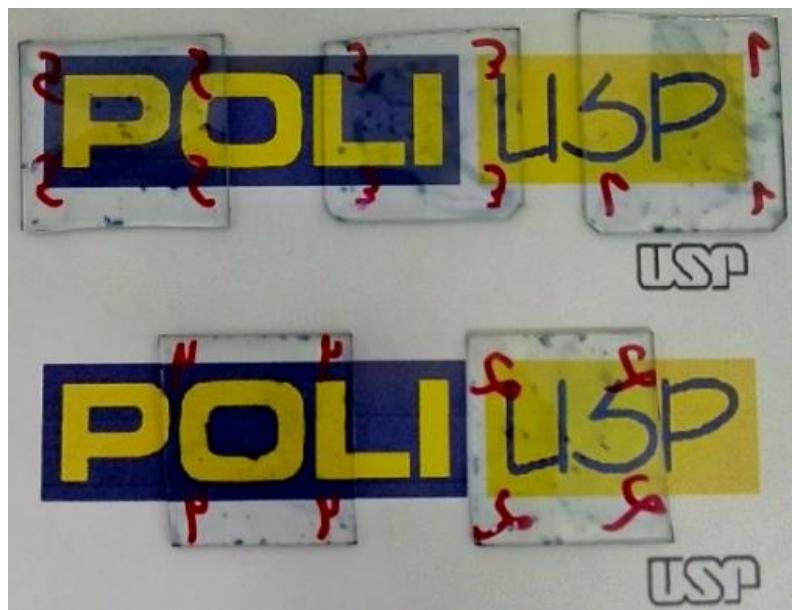


Figura 33 - Filmes com duas (lâminas 2 e 4) e com três (lâminas 1, 3 e 5) camadas depositados na Sequência 9 [Autoral]

5.2 Resistência de folha

Os resultados para as medidas de resistência de folha estão contidos nas Tabelas 1 a 11, apresentadas abaixo. É importante ressaltar que algumas sequências de deposição tiveram apenas uma camada devidos aos resultados visualmente ruins (aspecto do filme, aderência, capacidade de formar filme). Os resultados de resistência de folha foram determinantes para realizar alterações no processo de deposição dos filmes, tanto no que tange às variáveis do *spin-coater*, quanto às alterações nas dispersões (mudanças de concentração, adição de HAc, entre outras). A Tabela 1 apresenta um resumo dos resultados, contendo a média de resistência de folha medida para cada sequência de deposições. O número de camadas de cada deposição variou entre 1 e 3, de acordo com os resultados obtidos, tanto visual quanto eletricamente. As sequências 1, 2, 3, 4, 5 e 10 são de filmes formadas apenas pelas dispersões de grafeno, sem a presença de PEDOT/PSS e por essa razão estão agrupadas na Tabela 1 e na discussão que será apresentada a seguir. Os resultados de cada sequência serão detalhados ao longo da discussão.

Tabela 1 - Resumo dos resultados obtidos de resistência de folha para cada sequência de deposições. O resultado “Overflow” indica que a maioria das lâminas dessa sequência apresentou resultado “Overflow”. [Autoral]

	1 ^a Sequência	2 ^a Sequência (MΩ/◻)
Dispersão	6,7 mg/mL PEI; 17,7mg/mL G	0,22 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G
1 camada	Overflow	342,17

2 camadas	<i>Overflow</i>	$140,87 \pm 74,41$
3 camadas	<i>Overflow</i>	$5,19 \pm 5,87$
	3 ^a Sequência ($M\Omega/\square$)	4 ^a Sequência
Dispersão	0,22 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G	0,22 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G
1 camada	$15,29 \pm 20,86$	<i>Overflow*</i>
2 camadas	-	-
3 camadas	-	-
	5 ^a Sequência ($M\Omega/\square$)	10 ^a Sequência ($M\Omega/\square$)
Dispersão	0,084 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G	0,084 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G
1 camada	$188,26 \pm 162,84$	-
2 camadas	-	-
3 camadas	-	$177,88 \pm 48,84$
	6 ^a Sequência ($K\Omega/\square$)	
Dispersão	PEDOT/PSS (11 mg/ml) 50,29%G	PEDOT/PSS (11 mg/ml) 10,27%G
1 camada	$2,34 \pm 2,70$	$1,59 \pm 0,47$
2 camadas	-	$0,25 \pm 0,27$
3 camadas	-	-
	7 ^a Sequência ($K\Omega/\square$)	
Dispersão	PEDOT/PSS (11 mg/ml) 50,29%G	PEDOT/PSS (11 mg/ml) 10,27%G
1 camada	$1,46 \pm 0,37$	$1,07 \pm 0,08$
2 camadas	-	-
3 camadas	-	-
	8 ^a Sequência ($K\Omega/\square$)	
Dispersão	PEDOT/PSS (11 mg/ml) 10,27%G	PEDOT/PSS (11 mg/ml) 10,27%G
1 camada	$2,24 \pm 1,04$	-
2 camadas	$0,75 \pm 0,11$	$1,14 \pm 0,01$
3 camadas	$0,41 \pm 0,10$	$0,99 \pm 0,38$

As medidas *Overflow* indicam que a resistência medida está acima da capacidade de medida do equipamento (211MΩ) e medidas sem desvio padrão significam que houve uma única região da lâmina onde foi possível efetuar a medição com algum valor diferente de *Overflow*. Para as demais lâminas, foram efetuadas diferentes medidas em diferentes pontos visando a obtenção de resultados mais representativos para cada lâmina. Para o caso de lâminas com desvio padrão muito elevado, pode-se concluir que o filme depositado não é uniforme, havendo descontinuidades (resistência maior ou mesmo *Overflow*) ou regiões mais espessas ou mesmo ambos os defeitos.

É possível observar que mesmo para lâminas da mesma sequência de deposição, podem ocorrer variações nos resultados. Essas variações podem existir devido a imperícia ao longo do processo ou mesmo pequenas variações (por exemplo, um tempo maior ou menor entre a deposição da solução na lâmina e o início do funcionamento do *spin-coater*).

No que tange aos valores das resistências de folha, podemos notar grandes variações nos resultados, conforme são alteradas as variáveis das soluções (concentração de grafeno e concentração de PEI) e do processo de deposição (velocidade de rotação, tempo de ciclo, tipo de tratamento térmico). A primeira solução, apesar de possuir uma concentração de grafeno bastante elevada, contém grande quantidade de PEI, o que pode ser a causa da deterioração das propriedades elétricas do filme. Entretanto, é importante ressaltar que o aspecto visual dos filmes estava muito ruim, com pontos pretos, o que indica que o grafeno não estava bem disperso. Todas as medidas de resistência para os filmes da primeira sequência de deposições resultaram em *overflow*, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 - Medidas de resistência da primeira sequência de deposições. [Autoral]

1ª Sequência	
6,7 mg/mL PEI; 17,7mg/mL G	
1 camada	
1*, 2, 3 e 8	<i>Overflow</i>
2 camadas	
1, 4 e 9	<i>Overflow</i>
3 camadas	
5, 6 e 7	<i>Overflow</i>

Por essa razão, as dispersões 2 e 3 receberam adições de HAc, que age sobre o PEI, facilitando a dispersão das partículas. Conforme explicado anteriormente, o pH ácido leva à protonação das cadeias do polímero, ocasionando repulsão entre eles e o consequente estiramento das cadeias. A hipótese aqui apresentada é que as cadeias de PEI atuam de forma a impedir a agregação do grafeno, aumentando a estabilidade da dispersão. Além disso, maiores concentrações do polímero aumentam a interação entre as cadeias, levando ao colapso das cadeias, atrapalhando o efeito de dispersão do PEI. Isto pode justificar os resultados ruins da Dispersão 1, somado

à característica isolante do PEI, que pode atrapalhar a condução dos portadores de carga ao longo dos filmes.

Desta forma, as sequências seguintes produziram filmes melhores, com resistências capazes de serem mensuradas pelo equipamento utilizado, como pode ser visto nas Tabelas 3 e 4. A segunda sequência obteve os melhores resultados absolutos para as dispersões sem PEDOT/PSS, com média de $5,19 \text{ M}\Omega/\square$ para 3 camadas de filme.

Tabela 3 - Medidas de resistência da segunda sequência de deposições. [Autoral]

2ª Sequência	
0,22 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G	
1 camada	
Lâmina	$R_F (\text{M}\Omega/\square)$
1	Overflow
2	399,55
3	$284,80 \pm 193,04$
Média	$342,17 \pm 81,14$
2 camadas	
Lâmina	$R_F (\text{M}\Omega/\square)$
4	$407,45 \pm 135,22$
5	$4,96 \pm 5,10$
6	$10,2 \pm 7,63$
Média	$140,87 \pm 74,41$
3 camadas	
Lâmina	$R_F (\text{M}\Omega/\square)$
7	$1,46 \pm 0,56$
8	$2,14 \pm 0,87$
9	$11,96 \pm 4,40$
Média	$5,19 \pm 5,87$

Na sequência seguinte, reduziu-se a rotação de forma a obter camadas mais espessas e, apesar do aspecto visual ruim e da grande variação entre as deposições, a resistência dos filmes foi 96% menor que para os filmes de uma camada da segunda sequência de deposições, conforme os dados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Medidas de resistência da terceira sequência de deposições. [Autoral]

3ª Sequência
0,22 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G
1 camada

Lâmina	R_F ($M\Omega/\square$)
2	$4,99 \pm 4,86$
6	<i>Overflow</i>
8	$3,66 \pm 3,57$
A	$52,39 \pm 52,43$
B	<i>Overflow</i>
C	<i>Overflow</i>
X	$9,55 \pm 3,14$
Y	$5,86 \pm 0,19$
Z	<i>Overflow</i>
Média	$15,29 \pm 20,86$

Para tentar refinar os resultados da segunda sequência, foram usados os mesmos parâmetros, alterando apenas o tratamento térmico, para a quarta sequência. Os filmes depositados foram extremamente irregulares, com uma única lâmina obtendo algum valor de resistência de folha diferente de *overflow*, apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Medidas de resistência da quarta sequência de deposições. [Autoral]

4 ^a Sequência	
0,22 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G	
1 camada	
Lâmina	R_F ($M\Omega/\square$)
1	<i>Overflow</i>
2	79,64
3	<i>Overflow</i>
4	<i>Overflow</i>
5	<i>Overflow</i>

A 5^a sequência de deposições testou parâmetros de deposição como a velocidade de rotação do *spin-coater* e o tempo de ciclo, além de variar o tratamento térmico, de forma a encontrar uma maneira ótima de depositar a mesma. Os filmes foram relativamente uniformes, para deposições com ciclos de 30s a 500rpm, mas, a princípio, a resistência de folha apresentou grande variação entre as lâminas, inclusive com resultados *overflow*, como pode ser constatado nos dados mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Medidas de resistência da quinta sequência de deposições. [Autoral]

5 ^a Sequência	
0,084 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G	

1 camada	
Lâmina	R_F ($M\Omega/\square$)
1 (20s)	1,42
2 (50s)	$263,35 \pm 159,89$
3 (30s)	<i>Overflow</i>
4 (30s)	<i>Overflow</i>
5 (30s)	300
6 (30s)	<i>Overflow</i>
Média	$188,26 \pm 162,84$

Assim, essa dispersão foi retomada na décima sequência de deposições, onde foram depositadas três camadas, para obter melhor condutividade. Os filmes obtidos apresentaram resistências ligeiramente inferiores à algumas das deposições anteriores, como está descrito na Tabela 7. Entretanto, visualmente, a qualidade dos filmes da décima sequência é muito superior às outras deposições com as dispersões 1, 2 ou 3.

Tabela 7 - Medidas de resistência da décima sequência de deposições. [Autoral]

10 ^a Sequência	
0,084 mg/mL PEI; 10,6mg/mL G	
3 camadas	
Lâmina	R_F ($M\Omega/\square$)
9	$212,41 \pm 58,86$
10	$143,34 \pm 43,85$
Média	$177,88 \pm 48,84$

É interessante ressaltar que as resistências medidas nas lâminas que receberam a Dispersão 2 foram menores (mais condutoras) que as dos filmes formados pela Dispersão 3. Devido ao fato do PEI ser um material isolante, é razoável supor que uma diminuição de sua concentração na solução, levaria a resistências menores. Entretanto, concentrações muito pequenas podem ser insuficientes para impedir a agregação do grafeno, o que pode explicar os resultados inferiores da Dispersão 3. A Figura 34 ilustra essa situação, com os resultados da Dispersão 2 sendo superiores na maioria dos casos. Também é possível que mesmo com três camadas, não ocorre grande alteração nos valores de resistência de folha para a Dispersão 3. Também é importante salientar que há diferenças relevantes nos ciclos de deposição. A velocidade de rotação na 3^a Sequência foi de apenas 200 rpm e o tempo de ciclo na 2^a Sequência de apenas 20 segundos. Assim, é esperado que os

filmes sejam mais espessos que na 10^a Sequência (500 rpm por 30 segundos). A questão da espessura voltará a ser discutida em conjunto com os resultados de transmitância e absorbância.

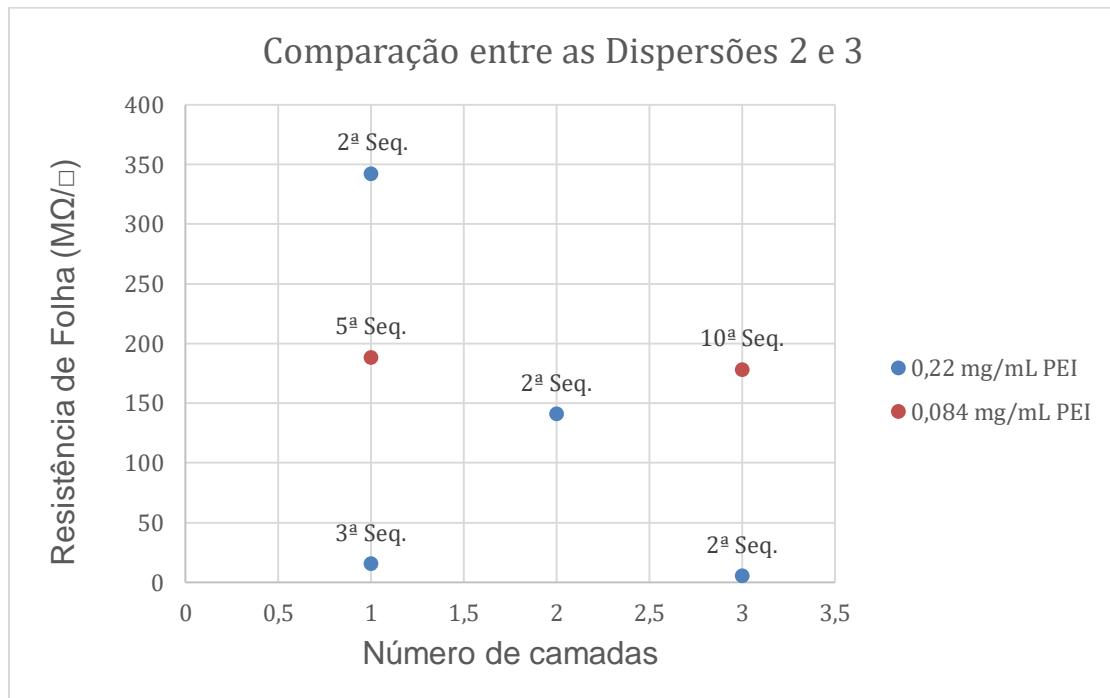


Figura 34 - Comparação entre as Dispersões 2 e 3

Os resultados de resistência de folha encontrados para os filmes utilizando as dispersões 1, 2 e 3, apesar das tentativas das variações e consequente melhora, ainda se encontravam muito elevados. Por essa razão, foram preparadas as soluções com PEDOT:PSS, blenda polimérica semicondutora. Ao ocorrerem as deposições é formado um filme compósito com propriedades elétricas mais interessantes.

Na sexta sequência, os resultados de resistência de folha caíram drasticamente, devido à presença do PEDOT, como é observado na Tabela 8. Todavia, é importante ressaltar que para ambas as concentrações testadas, havia a presença de pontos pretos, indicando grafeno aglomerado. Além disso, as dispersões não molharam bem o vidro, levando à grande irregularidade na deposição e, consequentemente, nos valores de resistência de folha. Por essa razão, apenas uma das lâminas, aquela com a primeira camada mais uniforme, recebeu uma segunda camada de filme, atingindo os menores valores de resistência de folha. Isso pode ser explicado pela maior espessura dos filmes produzidos devido ao pequeno espalhamento das soluções nas lâminas. Para tentar contornar esse problema, nas

depois de 6 sequências foi utilizada uma velocidade de rotação maior, além de distribuir a camada inicial com o auxílio da micropipeta antes do ciclo do *spin-coater*.

Tabela 8 - Medidas de resistência da sexta sequência de deposições. [Autoral]

6ª Sequência			
PEDOT/PSS (11 mg/ml) 50,29%G		PEDOT/PSS (11 mg/ml) 10,27%G	
1 camada		1 camada	
Lâmina	R _F (KΩ/□)	Lâmina	R _F (KΩ/□)
1	0,68 ± 0,24	3	1,49 ± 0,51
2	0,56 ± 0,21	8	2,10 ± 3,01
4	2,89 ± 4,31	9	1,18 ± 0,47
5	6,85 ± 7,07	Média	1,59 ± 0,47
6	0,70 ± 0,23	2 camadas	
Média	2,34 ± 2,70	Lâmina	R _F (KΩ/□)
		7	0,25 ± 0,27

Na sétima sequência foi possível constatar, como esperado, que com camadas mais finas de filme, a resistência de folha se tornava maior. Porém, devido a maior uniformidade da camada inicial, foi possível depositar mais camadas para tentar refinar os resultados, sintetizados na Tabela 9. Apesar da resistência de folha relativamente baixa, a Dispersão 4 não foi utilizada na sequência seguinte devido à persistência dos aglomerados de grafeno, mesmo com a utilização do banho de ultrassom antes das deposições.

Tabela 9 - Medidas de resistência da sétima sequência de deposições. [Autoral]

7ª Sequência			
PEDOT/PSS (11 mg/ml) 50,29%G		PEDOT/PSS (11 mg/ml) 10,27%G	
1 camada		1 camada	
Lâmina	R _F (KΩ/□)	Lâmina	R _F (KΩ/□)
1	1,20 ± 0,27	3	1,13 ± 0,06
2	1,73 ± 1,55	4	1,01 ± 0,25
Média	1,46 ± 0,37	Média	1,07 ± 0,08

A Figura 35 sintetiza e compara os resultados das Sequências 6 e 7. Os filmes de cada sequência foram depositados da mesma maneira independentemente da dispersão utilizada, ou seja, dentro das sequências a única diferença, teoricamente, é a concentração de grafeno. Esperava-se que com uma maior quantidade de nanocarbono, a condutividade seria maior. Entretanto, os resultados de resistência

de folha são próximos, com ligeira vantagem (menor resistência de folha) dos filmes da Dispersão, que possui uma concentração de grafeno muito inferior à da Dispersão 4. Como já citado anteriormente, ambas as dispersões apresentam pontos pretos, possivelmente aglomerados de grafeno. Nos filmes da Dispersão 4 isso é mais nítido, com os pontos aparecendo em tamanhos maiores e em maior quantidade, indicando, provavelmente, grafeno mal disperso. Acredita-se que isso atrapalha a uniformidade do filme e diminui sua condutividade, já que a mesma existiria principalmente entre as folhas de grafeno. Assim, se as folhas não estiverem distribuídas de maneira uniforme pelo filme, a tendência é que haja regiões sem grafeno, aumentando a resistência do filme.

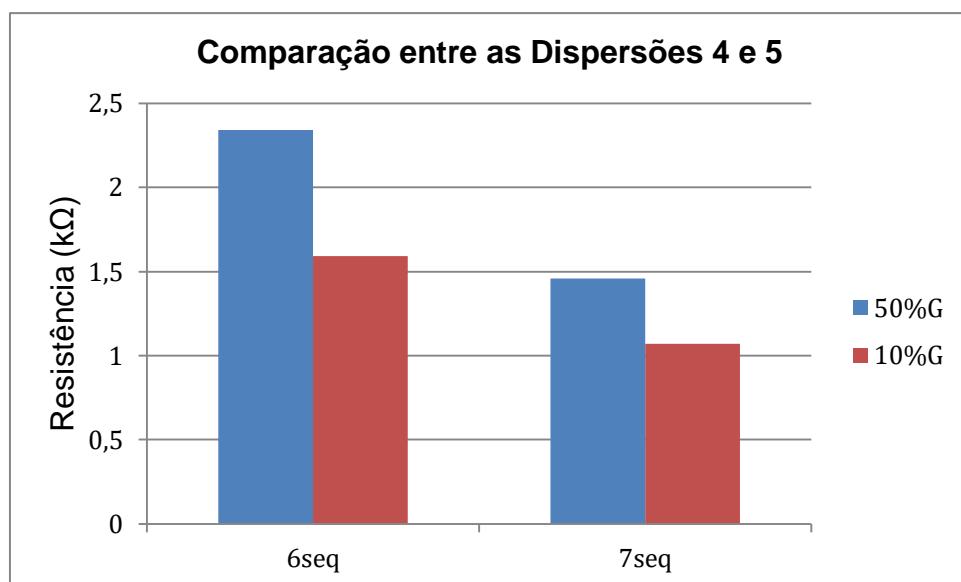


Figura 35 - Comparação entre as Dispersões 4 e 5

Na oitava e nona sequência, a resistência de folha oscilou bastante, tanto para os filmes com duas camadas quanto para aqueles com três. Por vezes, os resultados de filmes com três camadas, mostraram-se piores que os daqueles com duas camadas, como é possível observar ao comparar as Tabelas 10 e 11. Há algumas explicações possíveis para isso. Os aglomerados de grafeno muitas vezes se fizeram presentes, o que pode indicar que a solução estava acima do limite capaz de manter o nanocarbono suspenso, prejudicando a qualidade dos filmes. Além disso, ao depositar camadas das Dispersões 4 e 5 sobre camadas de filme já depositado, o molhamento não ocorreu da maneira adequada, não havendo deposição uniforme, de forma que os filmes com duas e, principalmente, os com três camadas, eram muito menos uniformes e contínuos que os filmes com uma única camada, apresentando

regiões com espessuras diferentes, justificando os elevados valores de desvio-padrão.

Tabela 10 - Medidas de resistência da oitava sequência de deposições. [Autoral]

8ª Sequência	
PEDOT/PSS (11 mg/ml) 10,27%G	
1 camada	
Lâmina	R _F (KΩ/□)
1	1,54 ± 0,48
2	2,41 ± 1,79
3	1,36 ± 0,41
8	3,64 ± 6,50
Média	2,24 ± 1,04
2 camadas	
Lâmina	R _F (KΩ/□)
4	0,68 ± 0,18
6	0,68 ± 0,17
7	0,87 ± 0,22
Média	0,75 ± 0,11
3 camadas	
Lâmina	R _F (KΩ/□)
5	0,41 ± 0,10

Tabela 11 - Medidas de resistência da nona sequência de deposições. [Autoral]

9ª Sequência	
PEDOT/PSS (11 mg/ml) 10,27%G	
2 camadas	
Lâmina	R _F (KΩ/□)
4	1,15 ± 1,37
2	1,13 ± 1,02
Média	1,14 ± 0,01
3 camadas	
Lâmina	R _F (KΩ/□)
1	0,61 ± 0,21
3	1,38 ± 1,46
5	0,97 ± 0,37
Média	0,99 ± 0,38

A Figura 36 apresenta a comparação entre os resultados da Dispersão 5. A 6ª Sequência foi a única do grupo a usar uma rotação menor (500rpm), com as outras sequências utilizando as mesmas variáveis. Assim, podemos ver que realmente há

uma tendência de diminuição da resistência de folha conforme aumenta o número de camadas. O resultado intermediário de uma camada na 6^a Sequência pode ser associado à falta de uniformidade do filme, enquanto o resultado com duas camadas, o melhor desse estudo no que diz respeito à resistência de folha, é, provavelmente, devido à uma espessura maior do filme, hipótese corroborada pelo elevado valor de absorbância, apresentado na Seção 5.4.2. As diferenças entre as 8^a e 9^a Sequências, devem ter sido causadas por outros fatores, como a limpeza da superfície da lâmina, erros de medição, imperícia na deposição, entre outros.

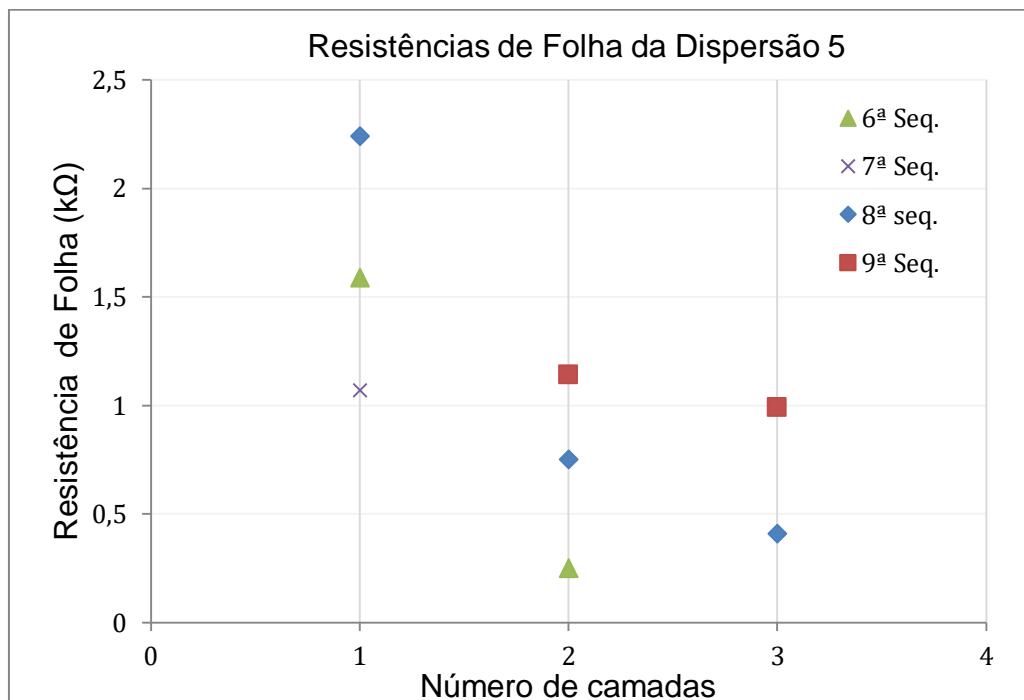


Figura 36 - Resistências de Folha da Dispersão 5

É importante lembrar que alguns fatores além das dispersões e das variáveis do processo de *spin-coating* podem interferir nos resultados. A limpeza dos vidros é feita manualmente e pode haver variação, com lâminas contendo impurezas que prejudiquem a primeira camada; as lâminas podem apresentar diferenças de superfície entre si, gerando variações na primeira camada; apesar das lâminas serem mantidas em recipientes fechados, como Placas de Petri, em alguns momentos do processo de deposição e posterior caracterização dos filmes, pode haver contato com partículas presentes no ar que alteram a qualidade de uma ou mais camadas e da própria medição da resistência de folha; houve variações entre as deposições, mesmo numa mesma sequência de filmes, causadas por imperícia, com variações no tempo entre depositar a solução na lâmina e acionar o *spin-coater* ou desligar o equipamento

e proceder com o tratamento térmico: por exemplo, no primeiro caso, o filme começava a depositar sem a rotação, tornando-se mais espesso, efeito visível principalmente na primeira camada depositada.

As medidas obtidas também apresentaram grande variação ao longo do processo, demorando para estabilizar, indicando a falta de uniformidade em alguns dos filmes e, possivelmente, variações causadas pelos próprios dispositivos de medição (fonte, garras-jacaré, contatos, aperto nos parafusos, posicionamento da lâmina, queda de partículas nos contatos ou nas lâminas ao longo das medições).

Ao comparar os resultados obtidos no presente trabalho com alguns resultados da literatura, podemos propor a utilização dos filmes aqui obtidos para a fabricação de OLEDs e OPVs. Xu et al. produziram filmes de grafeno a partir da redução de óxido de grafeno, atingindo resistências de folha entre $17,9 \text{ K}\Omega/\square$ e $1,8 \times 10^7 \text{ K}\Omega/\square$. Foi possível construir OPVs com eficiência de conversão de 0,13% utilizando o grafeno como ânodo transparente. É importante salientar que a camada de grafeno foi depositada sobre uma camada de PEDOT:PSS, não ocorrendo boa molhabilidade, de forma que os resultados poderiam ser melhorados. Os autores ainda propõem a aplicação em displays e OLEDs. [12] Eda et al. obtiveram resultados semelhantes, depositando filmes de grafeno obtidos também do óxido de grafeno reduzido, inclusive com a construção de OPV com eficiência de conversão de 0,1% [29]. Wu et al. depositaram filmes de grafeno com resistências de folha entre $100 \text{ }\Omega/\square$ e $1000 \text{ }\Omega/\square$, construindo ao fim do trabalho OLEDs com desempenho elétrico e óptico comparáveis a dispositivos que utilizam ITO. [10]

Os filmes compósitos de PEDOT:PSS e grafeno mostraram resultados comparáveis aos citados, o que nos leva à proposta citada acima. Acredita-se que o grafeno está dopando a blenda polimérica alterando a mobilidade e, possivelmente, a concentração de cargas. É interessante a comparação com filmes de PEDOT:PSS tratados com ácidos orgânicos no trabalho desenvolvido por Blackaby, no qual os resultados de resistência elétrica ficaram muito acima, na ordem de centenas de $\text{K}\Omega$ [26]. Os filmes depositados por Yoshida, que contam com adição de Tinta Reativa de Prata, apresentaram resultados de resistência de folha mais próximos, mas ainda mais elevados que parte dos resultados aqui apresentados [23], de forma que os filmes compósitos aqui apresentados são uma alternativa interessante para melhorar o desempenho do PEDOT:PSS.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas figuras abaixo é possível observar os resultados obtidos na microscopia eletrônica de varredura para os diferentes substratos, mica, vidro e silício, e para diferentes aumentos. Pode-se notar que nas imagens da lâmina de silício os contornos das folhas de grafeno são bem definidos, as folhas estão bem dispersas e o material tem dimensões que, de fato, são nanométricas, como era objetivado no presente trabalho.

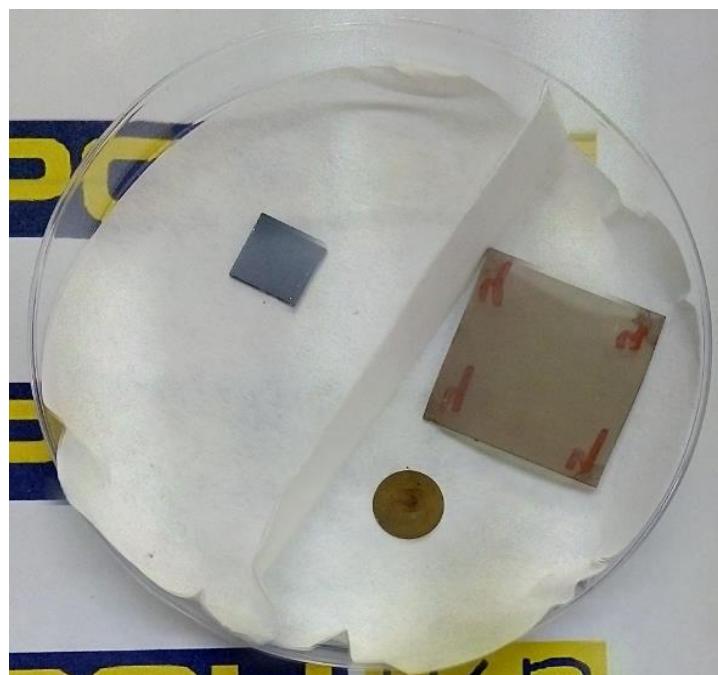


Figura 37 - À esquerda, a lâmina de silício que recebeu a Dispersão 5. À direita, a lâmina de mica (disco) que recebeu a mesma dispersão e uma das lâminas que recebeu a dispersão 3, após serem ambas recobertas por uma fina camada de ouro. [Autoral]

Nas lâminas de vidro e de mica, as folhas parecem mais próximas, mas ainda têm as dimensões desejáveis. As partes mais claras indicam regiões que estão se “descolando” do substrato, o que pode ser um indicativo da aderência do filme ao substrato. Se a maioria do grafeno estiver se “descolando”, o filme não está bem aderido. É importante ressaltar que o próprio processo de deposição pode ter influência no que é observado na microscopia.

Destaca-se também a semelhança entre os resultados obtidos na lâmina de mica e na lâmina de vidro, considerando que foram usadas dispersões de diferentes concentrações de grafeno (Dispersão 3 para o vidro, Dispersão 5 para a mica), mostrando a uniformidade e estabilidade do grafeno obtido inicialmente.

Nas Figuras 38 a 40, pode-se observar a deposição na lâmina de vidro. O filme mostra-se com aspecto geral uniforme, não havendo grande diferença entre as áreas exibidas. Ao visualizar a imagem com um maior aumento, as placas de grafeno podem ser observadas. Há variação no tamanho das placas, mas a maioria apresenta dimensões nanométricas. As partes claras são minoria, indicando uma boa deposição do filme sobre o vidro. Recordando os resultados visuais obtidos com a Dispersão 3, reafirma-se a qualidade das deposições realizadas utilizando essa dispersão, apesar dos resultados elétricos terem sido superados por todas as deposições contendo PEDOT:PSS.

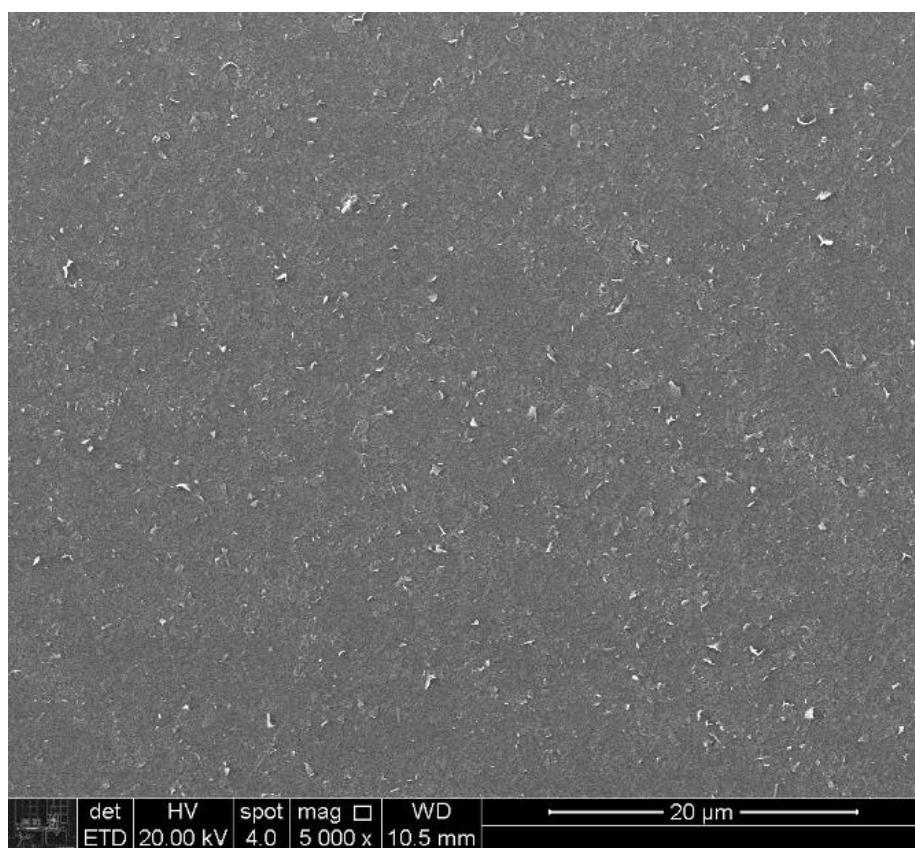


Figura 38 - Micrografia da Lâmina de vidro com Dispersão 3. Aumento de 5000 vezes [Autoral]

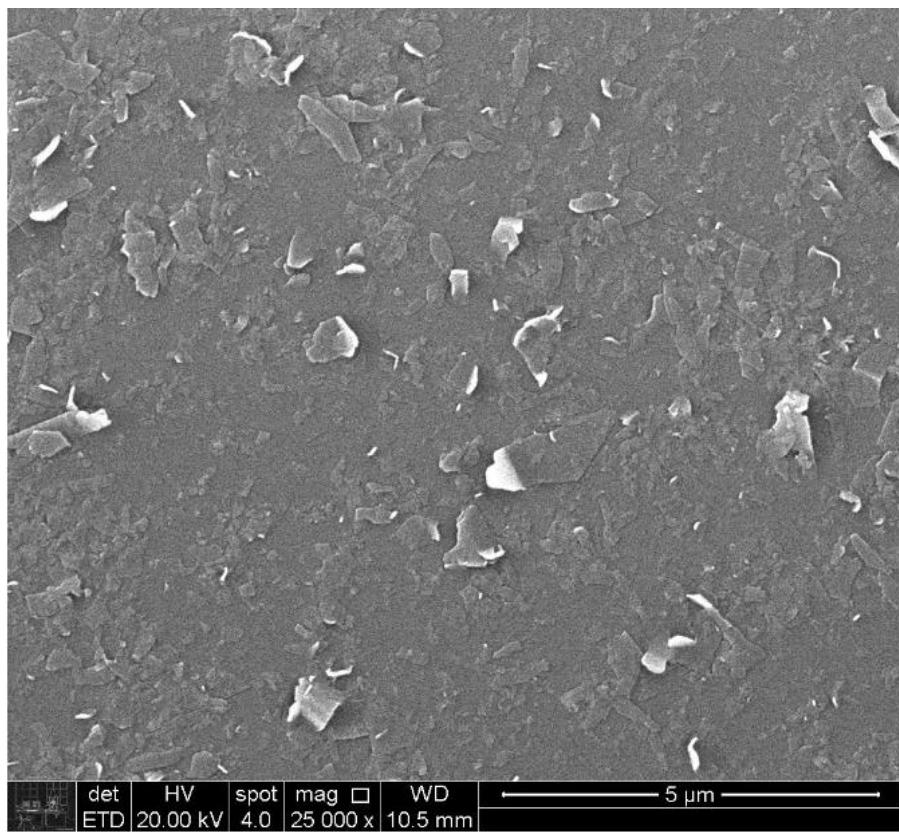


Figura 39 - Micrografia da Lâmina de vidro com a Dispersão 3. Aumento de 25000 vezes
[Autoral]

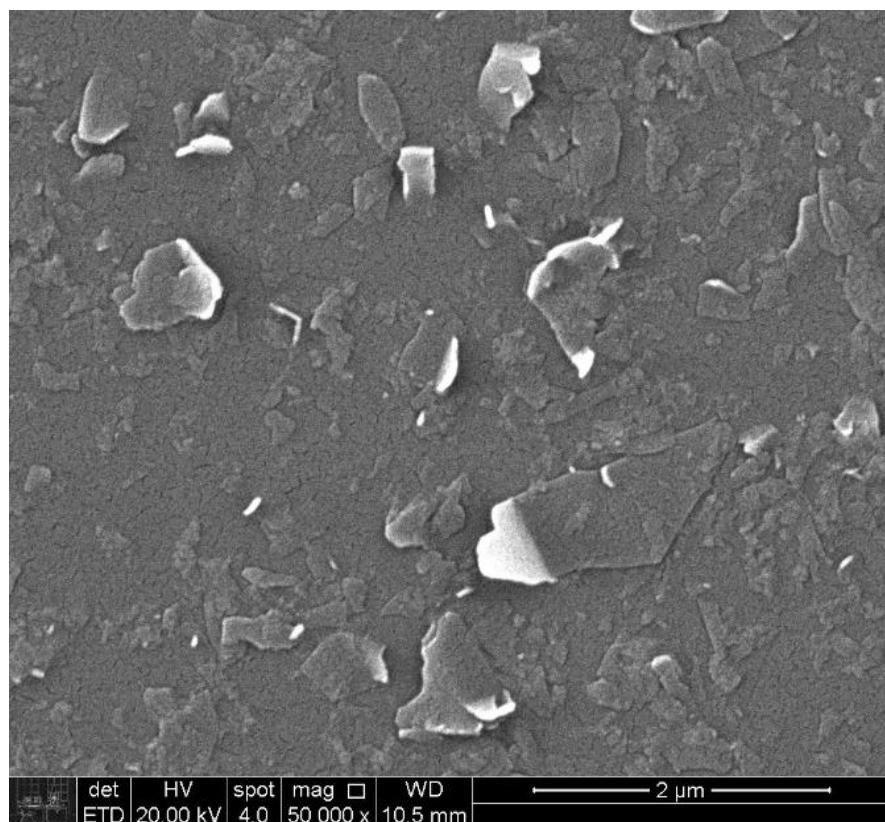
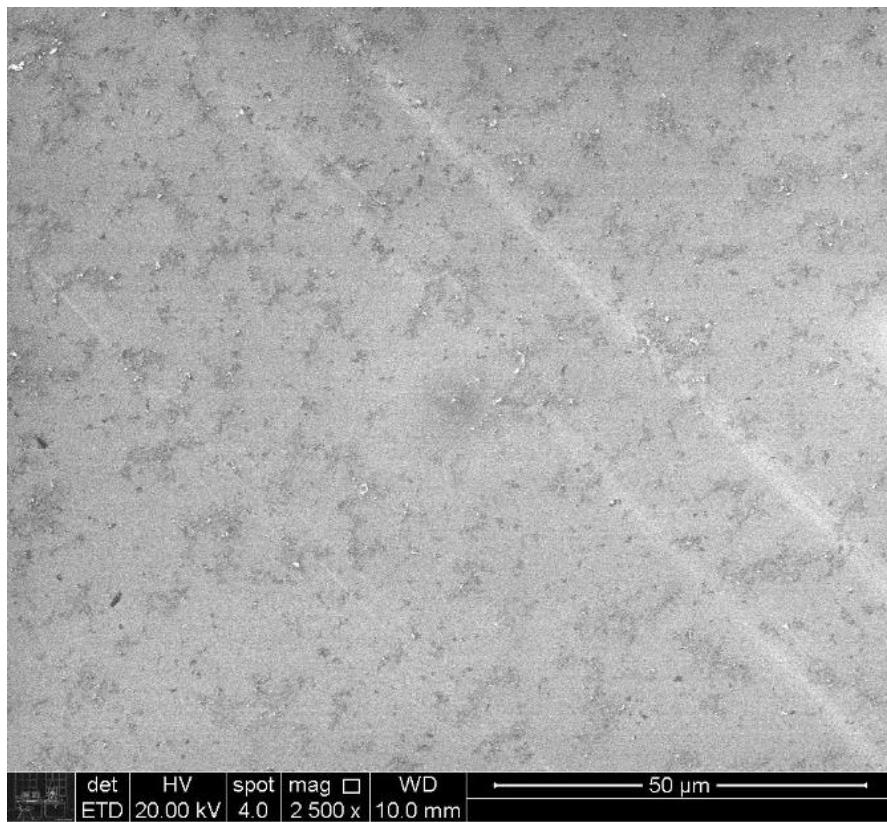


Figura 40 - Micrografia da Lâmina de vidro com a dispersão 3. Aumento de 50000 vezes
[Autoral]

As lâminas de silício também se mostraram uniformes, apresentando menor quantidade de regiões claras e regiões que aparentam ser lisas, o que pode indicar uma superfície tão uniforme e bem depositada, que não é possível discernir as placas de grafeno. As que podem ser observadas, apresentam contornos bem definidos, sem aglomerações e de dimensões nanométricas. A Figura 43, com aumento de 50000 vezes apresenta uma dessas placas, destacada em vermelho.



**Figura 41 - Micrografia da Lâmina de silício com a Dispersão 5. Aumento de 2500 vezes.
[Autoral]**

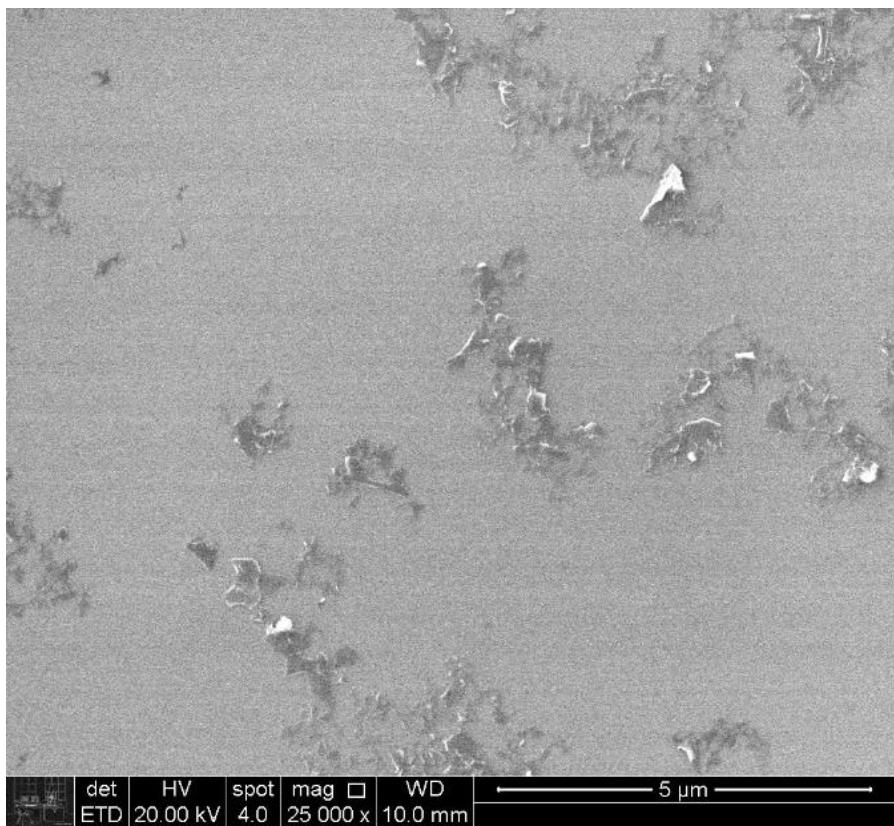


Figura 42 - Micrografia da Lâmina de silício com a Dispersão 5. Aumento de 25000 vezes [Autoral]

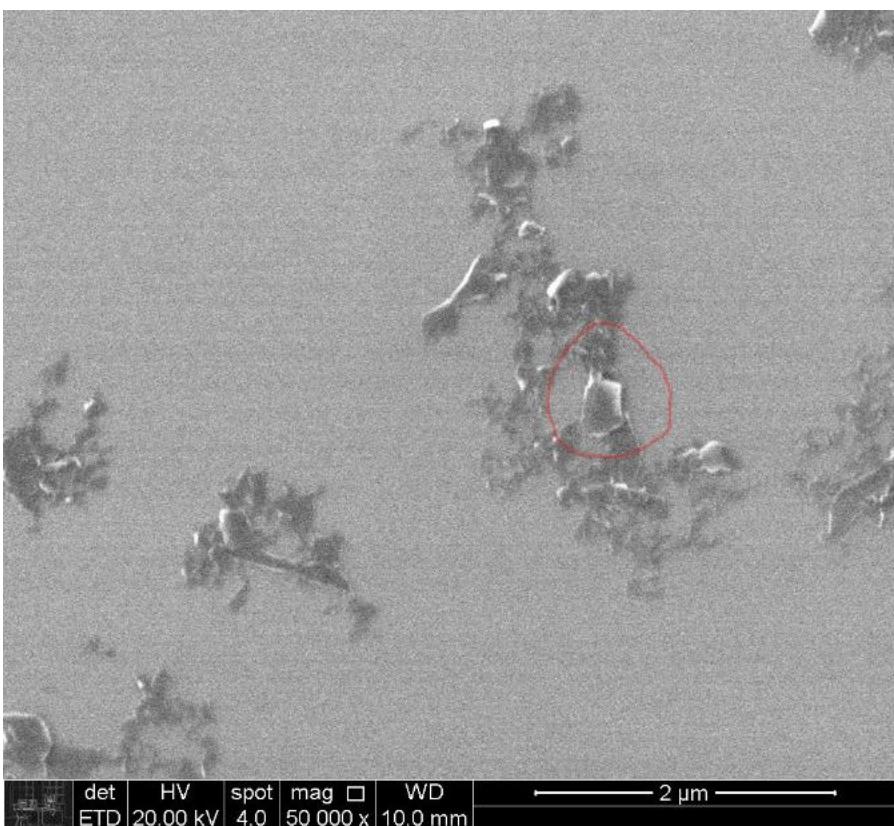


Figura 43 - Micrografia da Lâmina de silício com a Dispersão 5. Aumento de 50000 vezes [Autoral]

As figuras 44 a 46 apresentam a lâmina de mica. Apesar da superfície uniforme como nos casos anteriores, é nítido que há uma quantidade muito maior de regiões claras, ou seja, a adesão do grafeno à mica não ocorreu de maneira adequada. É importante ressaltar que isso pode ser devido inclusive ao processo de deposição e ao fato de que foi a única lâmina de mica utilizada no presente trabalho.

Observa-se que para aumentos maiores, as placas de grafeno podem ser visualizadas com maior clareza e, devido às regiões mais claras, é possível observar seus contornos sem grande dificuldade. Há pequena presença de aglomerados, mas, comparando com as deposições anteriores, acredita-se que há influência do substrato ou do processo de deposição, já que eles não foram encontrados nas lâminas de vidro e de silício, sendo que nesta última foi utilizada a Dispersão 5, assim como na lâmina de mica.

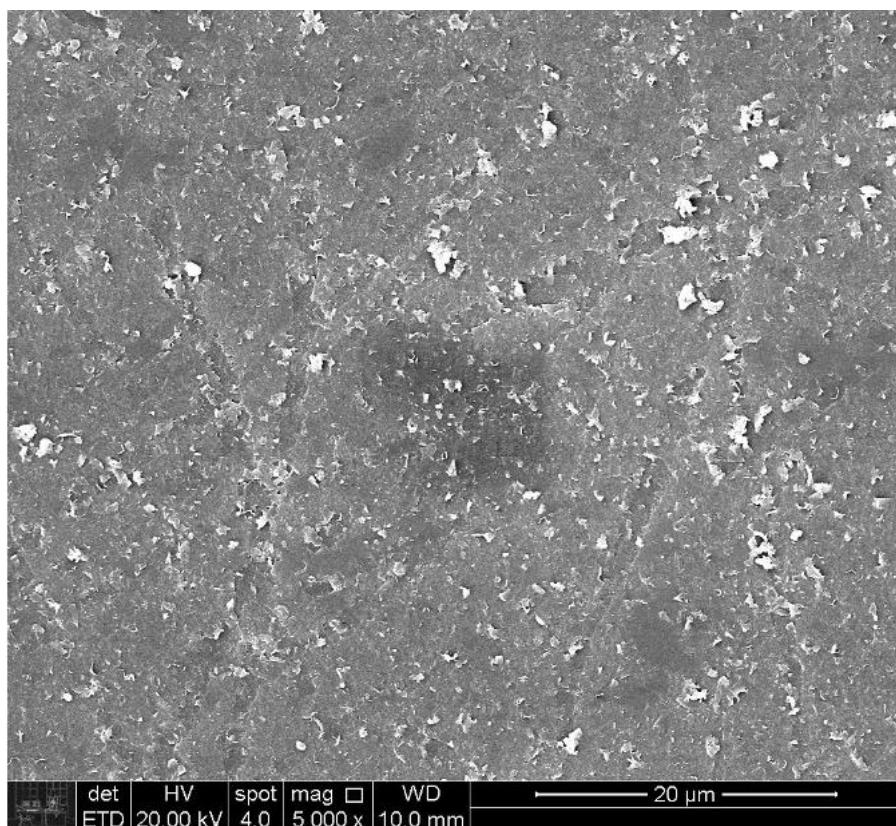


Figura 44 - Micrografia da Lâmina de mica com a dispersão 5. Aumento de 5000 vezes [Autoral]

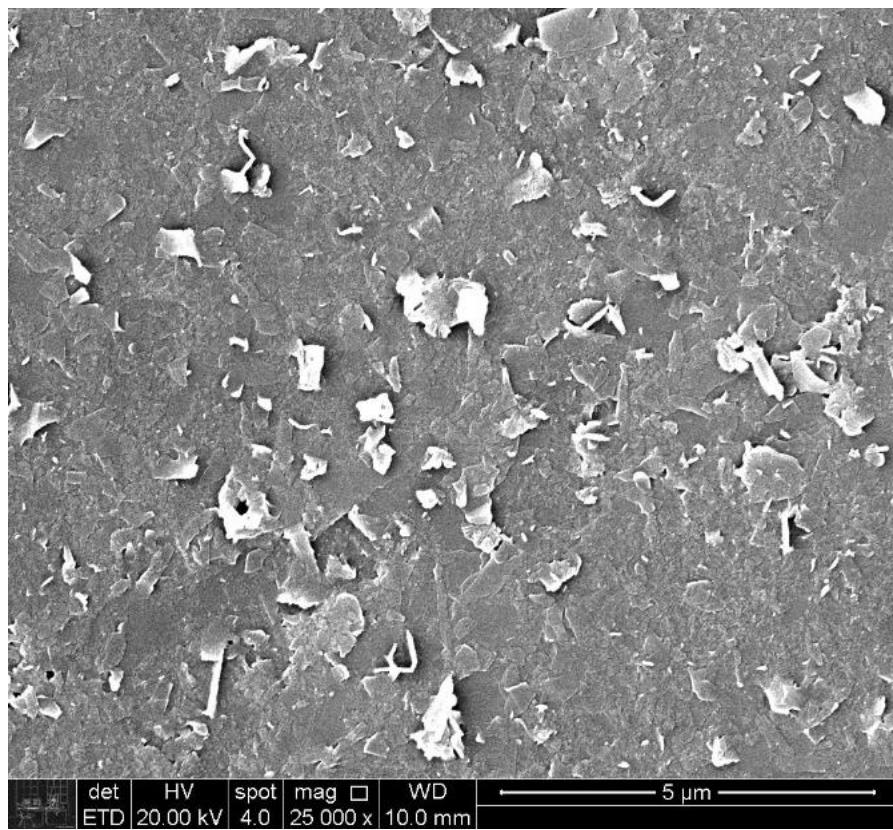


Figura 45 - Micrografia da Lâmina de mica com a dispersão 5. Aumento de 25000 vezes
[Autoral]

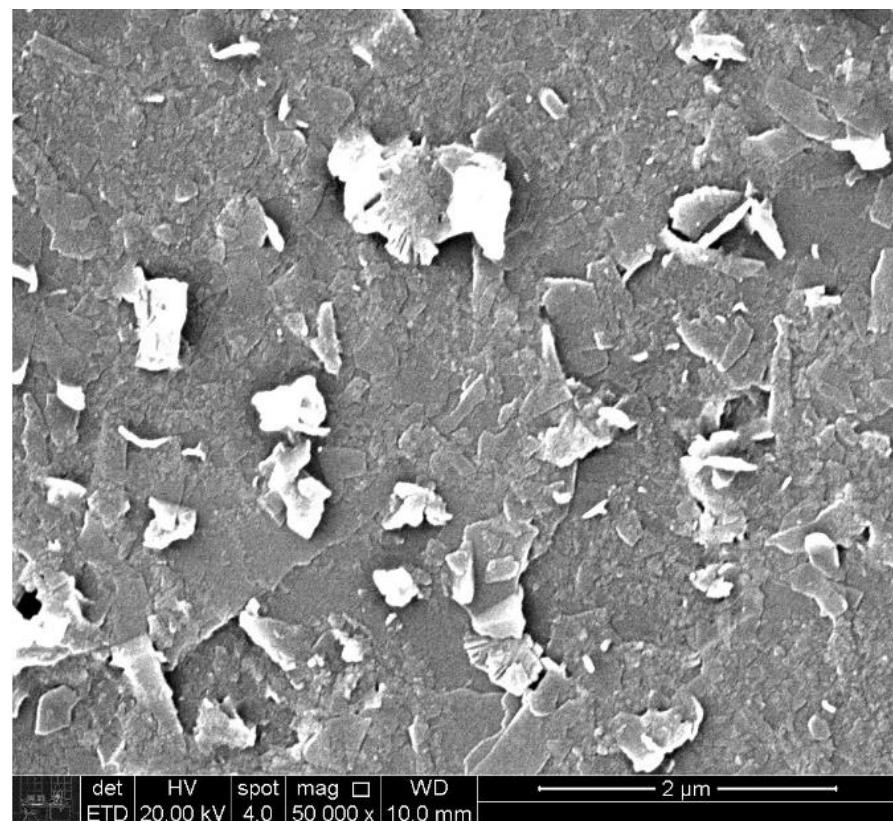


Figura 46 - Micrografia da Lâmina de mica com a dispersão 5. Aumento de 50000 vezes
[Autoral]

Foram realizadas análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para tentar identificar os elementos presentes e avaliar a composição química dos filmes, porém, devido à sua pequena espessura, foram detectados os elementos dos substratos (vidro, silício e mica). Por essa razão, esses resultados foram suprimidos.

5.4 Transmitância e absorbância

5.4.1 Transmitância

Os resultados de transmitância obtidos no espectrofotômetro estão resumidos na Tabela abaixo. As dispersões 2 e 3 apresentam, em geral, uma transmitância menor que as dispersões 4 e 5. É possível notar que mesmo para três camadas, as lâminas com filmes da Dispersão 5 ainda apresentam valores superiores a 85%.

Tabela 12 - Resultados de transmitância [Autoral]

Lâmina	Dispersão	Nº Camadas	%Tmédia	Desvio padrão
7 - 2 ^a Seq.	2	3	74,54	4,21
5 - 5 ^a Seq.	3	1	84,83	2,96
10 - 10 ^a Seq.	3	3	64,23	9,92
1 - 7 ^a Seq.	4	1	86,71	0,91
3 - 8 ^a Seq.	5	1	92,47	9,53
7 - 6 ^a Seq.	5	2	60,16	9,36
5 - 8 ^a Seq.	5	3	87,44	2,39
1 - 9 ^a Seq.	5	3	85,37	2,08

Nas Figuras 47 a 49, a comparação entre as diferentes lâminas torna-se mais evidente, com a superioridade das lâminas contendo filmes com PEDOT:PSS. A exceção é a lâmina 7 da sequência 6, que possui a melhor resistência dentre todas as lâminas, mas ao custo de uma transmitância menor. Isso se deve ao fato de que suas duas camadas são mais espessas que as de outras lâminas.

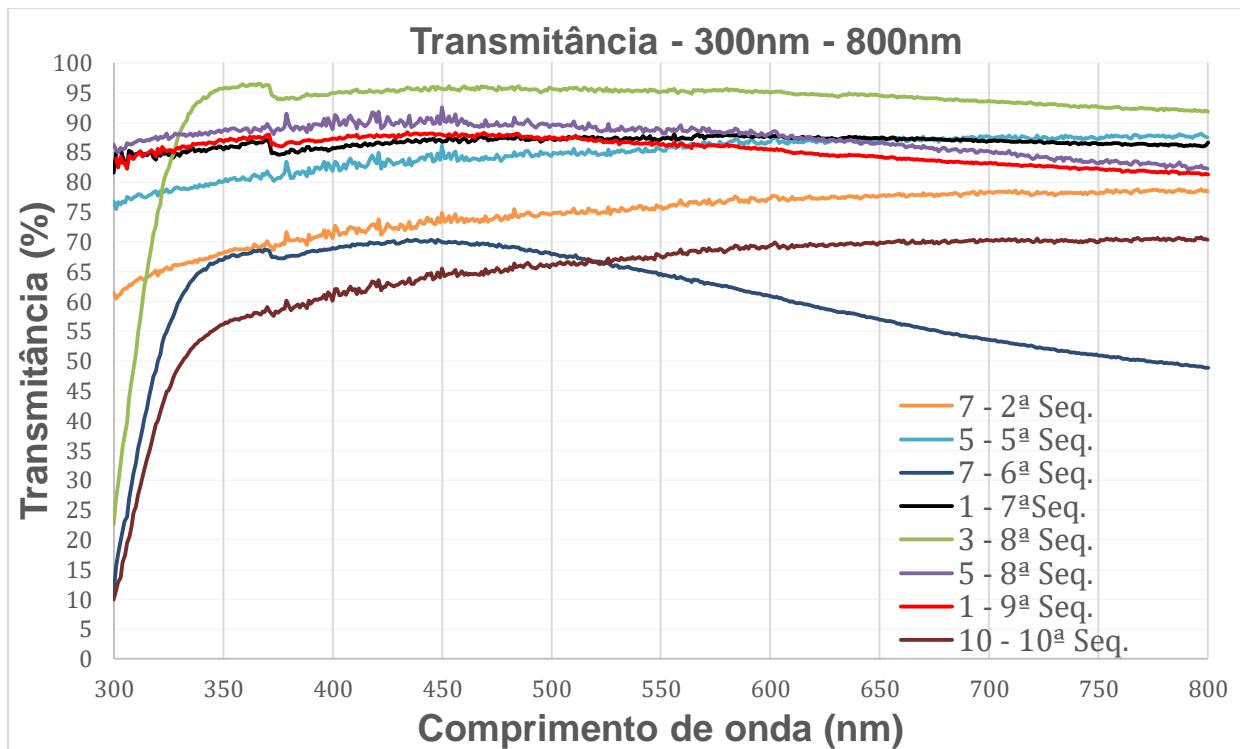


Figura 47 - Medidas de transmitância no espectro da luz visível [Autoral]

Ainda é possível relacionar a transmitância com a resistência de folha, ilustrando que, mesmo para resistências mais baixas, ainda é possível ter transmitâncias satisfatórias, especialmente no caso das Dispersões 4 e 5. Outro fato que chama a atenção é a uniformidade e baixa variação da transmitância ao longo do espectro visível das lâminas contendo as Dispersões 4 e 5.

A menor transmitância média obtida foi de 60,16% para a Lâmina 7 da 6ª sequência, que inclusive obteve o melhor resultado de resistência de folha. Para as outras lâminas que utilizaram a Dispersão 5 a menor média foi de 85,37%, sendo que todas tiveram resultados interessantes de resistência de folha. Tendo em mente esses valores, pode ser feita a comparação com outros trabalhos, pensando no compromisso entre resistência de folha e transmitância. Os filmes depositados por Xu et al. tiveram resultados de transmitância semelhantes, mas com resistência de folha maior. Para o já citado valor de $17,9 \text{ K}\Omega/\square$, a transmitância foi de cerca de 69%. [12] No caso de Eda et al., para $70 \text{ K}\Omega/\square$ a transmitância foi de 65%. [29] Wu et al. apresentaram resultados semelhantes aos aqui obtidos, com $0,8 \text{ K}\Omega/\square$ e 82% de transmitância. [10] Os resultados de Blackaby ficaram entre 80% e 90% de transmitância, assim como a maior parte dos resultados de Yoshida. [23, 26] Assim,

os resultados aqui obtidos mostram-se promissores também no que tange à transparência dos filmes.

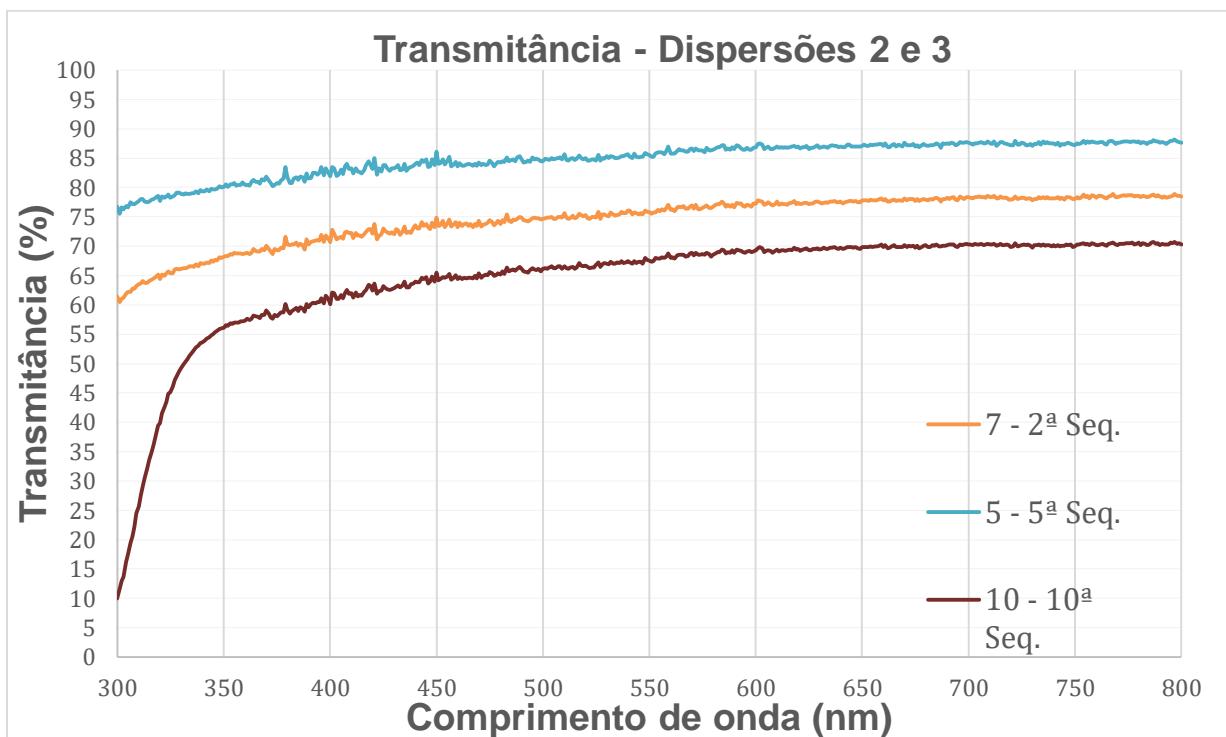


Figura 48 - Medidas de transmitância no espectro da luz visível para as Dispersões 2 e 3. [Autoral]

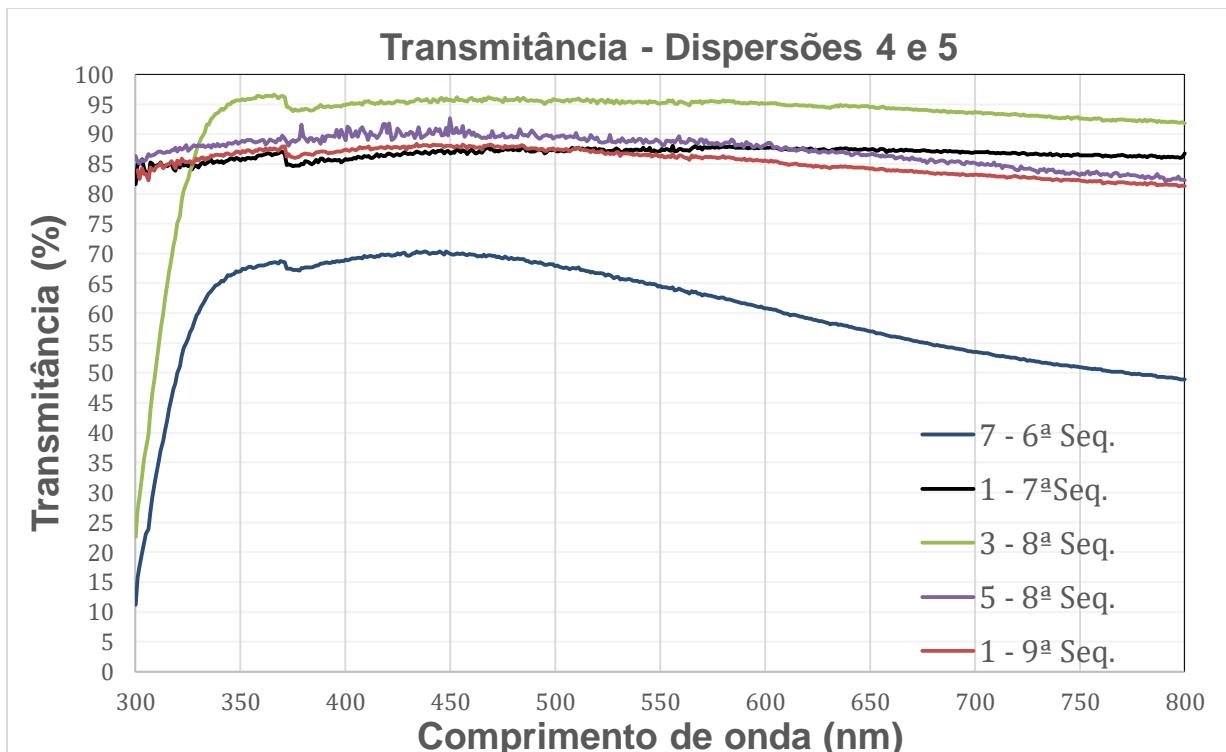


Figura 49 - Medidas de transmitância no espectro da luz visível para as dispersões 4 e 5. [Autoral]

5.4.2 Absorbância

Os valores calculados de absorbância a partir dos resultados de transmitância fornecidos pelo espectrofotômetro encontram-se nas Figuras 50 a 52. Como esperado, os valores são condizentes com as medidas de transmitância, respeitando a mesma ordem dos resultados, com a Lâmina 3 da 8^a Sequência tendo o menor valor de absorbância e as Lâminas 7 da 6^a Sequência e 10 da 10^a Sequência alternando para o maior valor, dependendo da região do espectro.

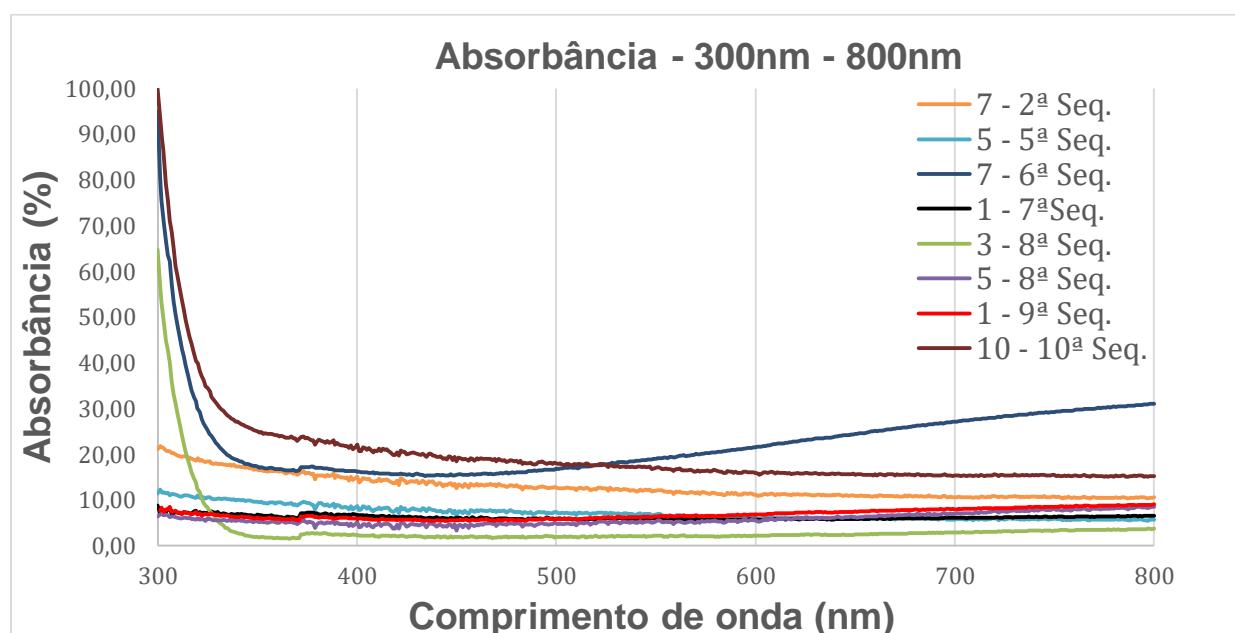


Figura 50 - Medidas de absorbância no espectro da luz visível. [Autoral]

Ao compararmos lâminas que têm as mesmas dispersões depositadas, podemos avaliar a influência da espessura nos valores de Resistência de Folha, assumindo que filmes das mesmas dispersões só teriam absorbâncias consideravelmente diferentes, se houvessem diferenças de espessura entre eles.

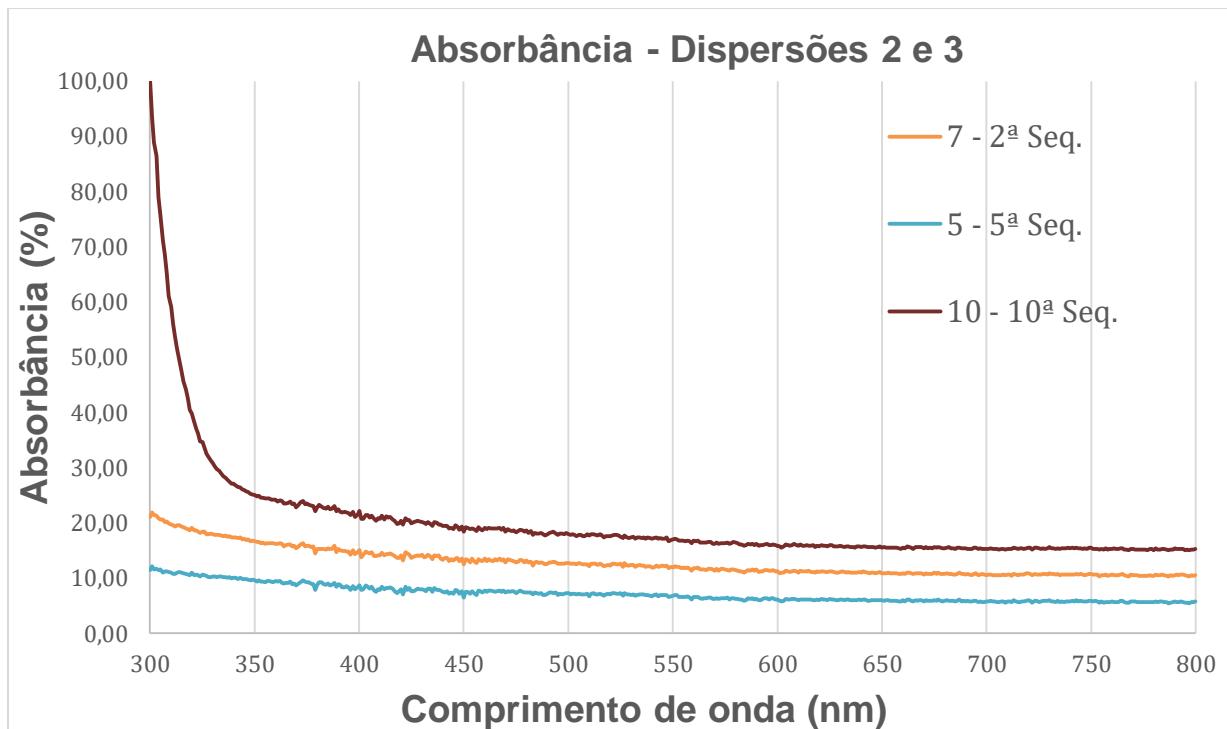


Figura 51 - Medidas de absorbância no espectro da luz visível para as Dispersões 2 e 3 [Autoral]

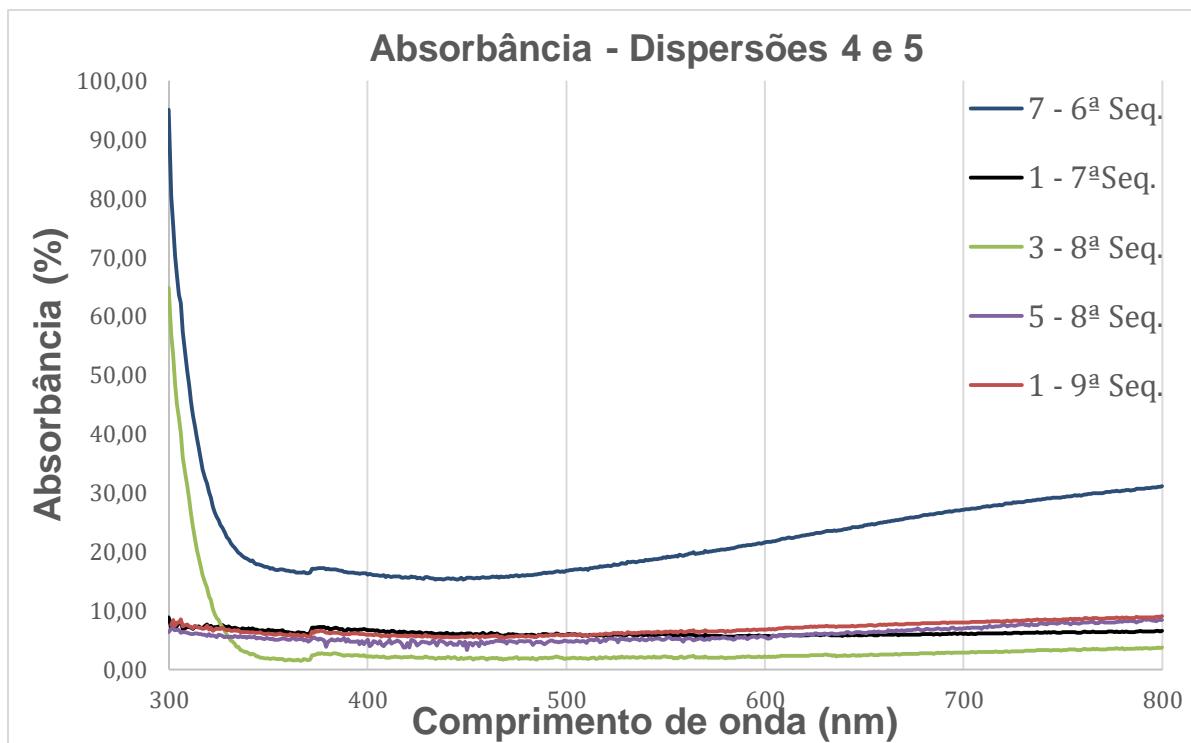


Figura 52 - Medidas de absorbância no espectro da luz visível das Dispersões 4 e 5 [Autoral]

Nas Figuras 53 e 54, podemos ver um resumo dos resultados de absorbância, incluindo os valores de Resistência de Folha apresentados anteriormente, para as Dispersões 3 e 5. O valor de absorbância nos gráficos é o valor médio encontrado para o espectro em questão. Pode-se perceber que, em geral, para uma menor

transmitância, maior a Resistência de Folha, para uma mesma dispersão. Assim, podemos inferir que filmes mais espessos têm resistências menores e que o número de camadas é uma variável importante do processo de deposição, especialmente devido às dificuldades encontradas anteriormente. No caso da Dispersão 5, há um pequeno desvio, com a Lâmina 5 da 8^a Sequência apresentando tanto absorbância quanto resistência de folha menores que os valores da Lâmina 1 da 9^a Sequência. É importante lembrar que, apesar das variáveis do ciclo de deposição serem as mesmas, ainda podem ocorrer diferenças na limpeza das lâminas, diferenças no tempo entre depositar a solução com a micropipeta e ligar o equipamento e imprecisões nas medidas de resistência, por exemplo, que podem explicar esse comportamento.

Resumindo, quanto mais espesso o filme, menor sua Resistência de Folha e maior sua absorbância (consequentemente, menor a transmitância). Para aplicações práticas, deve haver um compromisso entre essas variáveis, para adequá-las a cada situação.

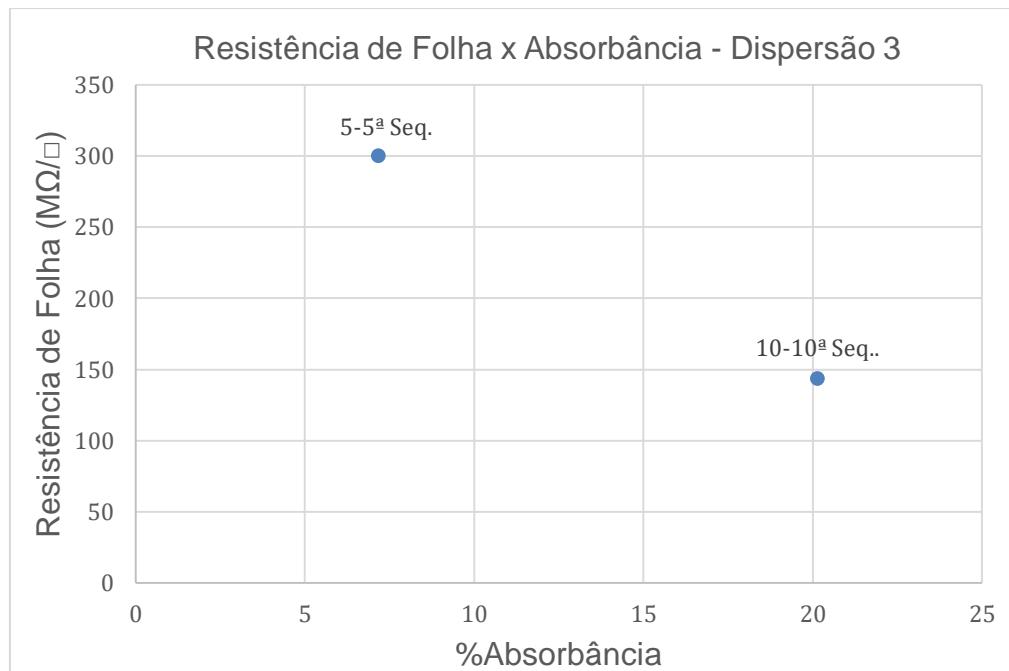


Figura 53 - Resistência de Folha x Absorbância - Dispersão 3

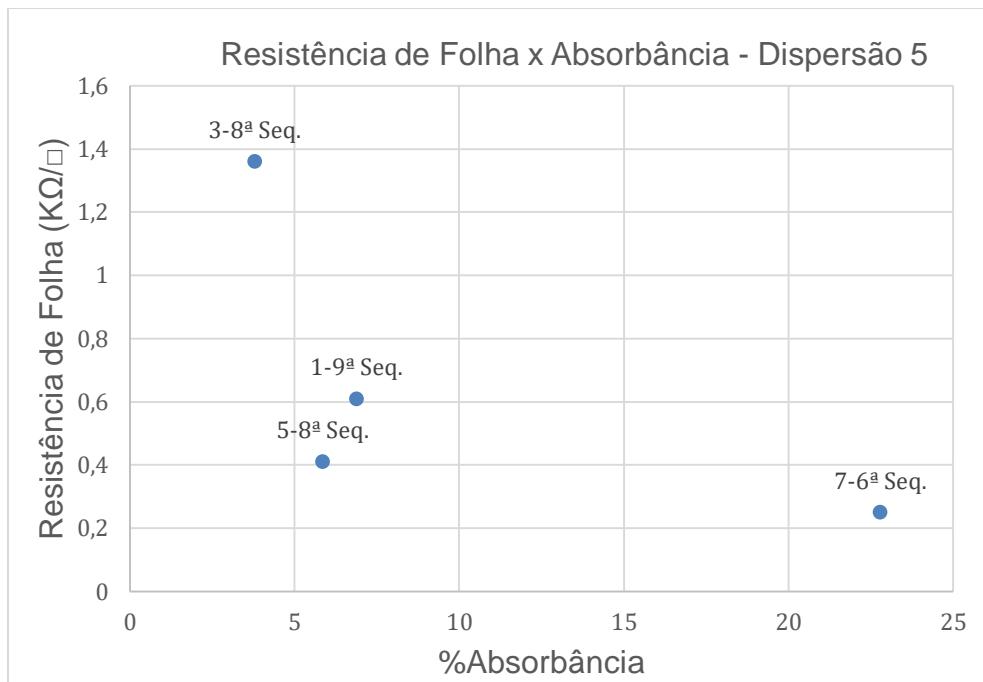


Figura 54 - Resistência de Folha x Absorbância - Dispersão 5

5.5 Construção de Dispositivos

As lâminas com uma única camada de filme nas trilhas apresentaram filmes mais uniformes e contínuos. Ao contrário da deposição com o *spin-coater*, no método utilizando o pincel, não foi possível depositar uma segunda camada de filme sobre uma camada já seca. Na Lâmina 2, na qual foi feito isso, a primeira camada foi danificada e o filme final apresentou-se descontínuo e com algumas regiões muitos espessas e outras sem filme. Ainda assim, todas as trilhas depositadas foram capazes de acender o LED, como é possível observar nas Figuras 55 a 57.



Figura 55 - Dispositivo formado por trilha na lâmina 1 e LED aceso com aplicação de tensão, mostrando também a corrente desenvolvida (1,2 mA) sob 10V. [Autoral]

A expectativa era que a corrente diminuísse ao posicionar as garras-jacaré a distâncias maiores entre si, mas nem sempre isso foi observado. Acredita-se que este fato ocorra devido a irregularidades no filme, indicando que as trilhas têm possibilidade de um melhor desempenho, sendo necessária uma voltagem menor para acender o LED. A própria dispersão pode estar influenciando nos resultados pelos fatores já comentados anteriormente, como aglomerados de grafeno e a presença do PSS não-condutor.

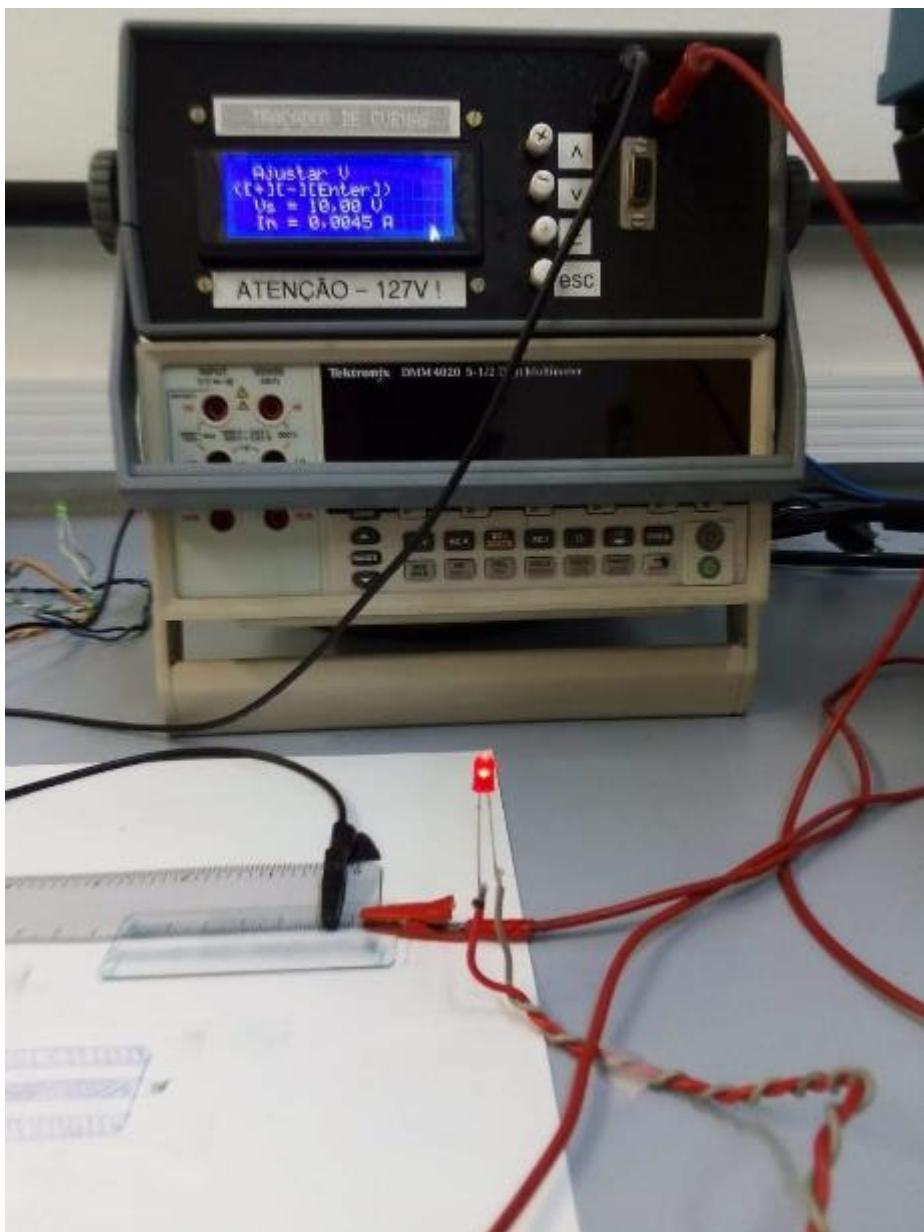


Figura 56 - Dispositivo formado por trilha na lâmina 3 e LED aceso com aplicação de tensão, mostrando também a corrente desenvolvida (4,5 mA) sob 10V [Autoral]

Ao comparar a Lâmina 3 com a Lâmina 2, mostrada na Figura 57, pode-se perceber a importância da uniformidade e continuidade do filme. Mesmo o filme possuindo uma espessura teoricamente maior, a Lâmina 2 apresenta menor corrente. Também é importante lembrar que o método de deposição nesse caso foi artesanal, ou seja, é maior a probabilidade de que tenham ocorrido imprecisões que poderiam levar um filme de uma camada ser mais espesso que um de duas, por exemplo. Além disso, como já foi citado anteriormente, a deposição da segunda camada provocou uma retirada do filme e consequentes alterações na lâmina, mesmo após o tratamento térmico.



Figura 57 - Dispositivo formado por trilha na lâmina 2 e LED aceso com aplicação de tensão, mostrando também a corrente desenvolvida (4 mA) sob 10V. [Autoral]

Uz et al. demonstraram a construção de filmes flexíveis e a construção de dispositivos eletrônicos, inclusive acendendo um LED como apresentado aqui. Os autores sugerem a construção de eletrodos flexíveis, até mesmo com aplicações biomédicas. A resistência de folha obtida no trabalho em questão foi de $0,2 \text{ K}\Omega/\square$, mostrando mais possibilidades para os filmes aqui apresentados. [30]

6 CONCLUSÃO

Ao longo do trabalho aqui apresentado foram depositados filmes de dispersões de grafeno em isopropanol e em PEDOT:PSS. Ambos os tipos de dispersão apresentaram capacidade de formar filmes, mas aqueles formados pelas Dispersões 2 e 3 foram mais uniformes e regulares, inclusive quando houve deposição de mais de uma camada. No caso das Dispersões 4 e 5, filmes com mais de uma camada apresentaram defeitos e irregularidades ao longo da superfície, o que influencia negativamente nas propriedades ópticas e elétricas. Apesar disso, em geral, as transmitâncias encontradas foram elevadas, com boa parte dos valores acima de 85%.

Combinando os resultados de transmitância e de resistência de folha, concluiu-se que filmes mais espessos têm menor resistência de folha, apesar da diminuição na transmitância. Essa combinação é tal que, comparando com informações obtidas da literatura, conclui-se que é possível utilizar os filmes aqui depositados para construção de dispositivos como OPVs e OLEDs. Foi demonstrada uma das possibilidades de aplicação, como trilha condutora, mesmo com uma única camada de filme.

Destaca-se a grande evolução nos valores de resistência de folha, que partiram da ordem de centenas de $M\Omega/\square$ e atingiram décimos de $K\Omega/\square$, representando uma melhora da ordem de $10^6 \Omega/\square$.

Em trabalhos futuros, será possível verificar se menores quantidades de grafeno em dispersão já são capazes de produzir resultados interessantes no compósito com o PEDOT:PSS, já que foi mostrado que a Dispersão 4, com quase 5 vezes mais grafeno que a Dispersão 5, obteve resultados piores que a última. A possibilidade de melhorar a interação entre as camadas de filme da Dispersão 5 também pode ser explorada. Por fim, a construção de mais dispositivos, visando o uso prático do material aqui estudado.

7 REFERÊNCIAS

1. IEA, Renewables 2018, 2018
2. KAULING, A. P. et al. "The Worldwide Graphene Flake Production". Advanced Materials, V. 30, p. 1-6, 2018, p. 611-622, 2010
3. GUARDIA, L. et al. "High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants". Carbon, V.49, p.1653-1662, 2011
4. HECHT, D. S. et al. "Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures". Advanced Materials, V. 23, p.1482-1513, 2011
5. O'NEILL, A. et al. "Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents". The Journal of Physical Chemistry, V. 115, p.5422-5428, 2011.
6. LI, Y. et al. "Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications". Materials Today, V.19, p.322-335, 2016
7. OLIVEIRA, M. C. P. "Deposição e caracterização de filmes de óxido de grafeno reduzido puro e dopado com prata para produção de células fotovoltaicas", Trabalho de Conclusão de Curso. Depto. Eng. Metal. Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2013.
8. ELLMER, K. "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes" Nature Photonics, V. 6, p.809-817, 2012
9. BECERRIL, H. A. et al. "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors". ACSNano, V. 2, p.463-470, 2008
10. WU, J. et al. "Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes". ACSNano, V. 4, p.43-48, 2009
11. CHANG, H. et al. "A Transparent, Flexible, Low-Temperature and Solution-Processible Graphene Composite Electrode". Adv. Funct. Mater., V. 20, p. 2893-2902, 2010
12. XU, Y. et al. "Polymer photovoltaic devices with transparent graphene electrodes produced by spin-casting". Carbon, V.48, p.3293-3311, 2010
13. KIM, H. et al. "Organic solar cells using CVD-Grown graphene electrodes". Nanotechnology, V. 25, 2014

14. SHI, E. et al. "Colloidal Antireflection Coating Improves Graphene-Silicon Solar Cells". *Nano Lett.*, V.13, p.1776-1781, 2013
15. TSAI, T. "Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells by using Graphene Ti-O₂ Composites as Photoelectrochemical Working Electrode". *Int. J. Electrochem. Sci.* V. 6, p. 3333-3343, 2011.
16. ALLEN, M. J. et al. "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene". *Chem. Rev.* V. 110, p.132-145, 2010.
17. NOVOSELOV, K. S. et al. "A roadmap for graphene". *Nature*, V. 490, p. 192-200, 2012
18. KIM, K.S. et al. "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes". *Nature*, V. 457, p.706-710, 2009.
19. LOTYA, M. et al. "High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions". *ACS NANO*, V. 6, p.3155-3162, 2010.
20. YOU, Xiao et al. "Preparation of high concentration graphene dispersion with low boiling point solvents". *J Nanopart Res*, 2019
21. BONACCORSO, F. et al. "Graphene photonics and optoelectronics". *Nature Photonics*, V. 4
22. OUYANG, J. ""Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices". *Displays*, V. 34, p.423-436, 2013
23. YOSHIDA, S. "Sistemas poliméricos à base de PEDOT:PSS para aplicação como circuitos e eletrodos de dispositivos", 2015
24. CURTIS, K. A. et al. "Unusual Salt and pH Induced Changes in Polyethylenimine Solutions". *PLoS ONE*, V. 11, 2016
25. SANTOS, J. "Preparação de grafeno através de esfoliação em fase líquida e de filmes finos semicondutores nanocompósitos". Trabalho de Conclusão de Curso. Depto. Eng. Metal. Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2019.
26. BLACKABY, S. T. "Efeito do tratamento de filmes finos de PEDOT:PSS com ácidos orgânicos na sua resistência elétrica". Trabalho de Conclusão de Curso. Depto. Eng. Metal. Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2014.

27. GIROTTTO, E. M. "Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente". Quim. Nova,V.25, p.639-647, 2002
28. Sousa, R. Espectrofotometria no UV-Vis - Parte I, Aula 4, Analítica V, 2012
29. EDA, G. et al. "Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide", Applied Physics Letters, V.92, p.233305, 2008.
30. UZ, M. et al. "Fabrication of High-resolution Graphene-based Flexible Electronics via Polymer Casting", Scientific Reports, V. 9, p.10595, 2019